

# Laminaria japonica와 Kjellmaniella crassifolia를 이용한 Pb의 생체흡착 : 흡착속도 및 흡착평형 모델링

이창한\* · 안갑환†

\*삼영이엔테크(주) · 부산가톨릭대학교 환경과학부

(2005년 6월 3일 접수, 2005년 11월 28일 채택)

## Biosorption of Lead ions onto *Laminaria japonica* and *Kjellmaniella crassifolia* : Equilibrium and Kinetic Modelling

Chang-Han Lee\* · Kab-Hwan Ahn†

\*SamYeong Environment Technology Co, Ltd. · School of Environ. Sci., Catholic University of Pusan

**ABSTRACT** : The batch experiments of biosorption were carried out for the removal of lead ion from metal solution using *Laminaria japonica* and *Kjellmaniella crassifolia*, two species of marine algae as biosorbent. We have investigated biosorption kinetics and equilibrium of lead by using marine algae.

We observed that biosorption of lead occurred very rapidly by marine algae ; the biosorption reached equilibrium less than 2 hr. These experimental data could be accurately described by a pseudo-second-order rate equation, obtaining values between  $0.883 \times 10^{-3}$  and  $0.628 \times 10^{-3}$  g/mg/min for the biosorption rate constant  $k_{2,ad}$ . It could be described with Langmuir, Redlich-Peterson, and Koble-Corrigan(Langmuir-Freundlich) equation. The biosorption capacity by *L. japonica* and *K. crassifolia* were in the sequence of  $Pb > Cd > Cr > Cu$  and  $Pb > Cu > Cd > Cr$ , respectively. The biosorption capacity of *L. japonica* were increased with pH increasing.

**Key Words** : Biosorption, *Laminaria japonica*, *Kjellmaniella crassifolia*, Kinetic Model, Equilibrium Model

**요약** : 본 연구에서는 해안가에서 자생하는 두 종의 해조류(*Laminaria japonica*와 *Kjellmaniella crassifolia*)를 생체흡착제로 사용하여 용액중의 중금속(납) 제거 실험을 통해 생체흡착제의 납의 흡착속도와 흡착평형 특성을 연구하였다.

두 종의 해조류를 사용한 납의 생체흡착은 흡착초기 2시간 이내에 평형에 도달하였다. 흡착속도는 유사 2차 흡착속도식에 의해 거의 정확한 모사가 가능하였으며, 여기에서 산출된 속도상수,  $k_{2,ad}$ 는 각각  $0.883 \times 10^{-3}$ 와  $0.628 \times 10^{-3}$  g/mg/min이었다. 흡착평형은 Langmuir, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan (Langmuir-Freundlich) 모델식에 의해 잘 묘사되었다. 또한, *L. japonica*와 *K. crassifolia*의 4가지 중금속에 대한 선택성은  $Pb > Cd > Cr > Cu$ 와  $Pb > Cu > Cd > Cr$ 순으로 나타났다. 본 실험에 사용된 *L. japonica*는 pH의 증가에 따라 납의 흡착량도 증가되었다.

**주제어** : 생체흡착, *Laminaria japonica*, *Kjellmaniella crassifolia*, 동역학 모델, 흡착평형 모델

### 1. 서론

최근 산업활동의 증가에 따라 오염물질이 다양해지고 있으며, 특히 중금속은 인체에 쉽게 축적이 되는 오염물질로서 자연생태계에 위해성이 높은 물질이다. 중금속의 제거법은 침전법, 이온교환법, 전기화학법 및 막분리법 등이 보편적인 공정이다.<sup>1)</sup> 그러나 이 공정은 고농도의 중금속 제거에 주로 적용되고 있으며, 저농도 중금속 제거에는 공정의 효율 및 경제적인 측면에서 제약을 받고 있다.<sup>2)</sup> 저농도 중금속의 제거방법은 생체흡착법(biosorption)을 많이 이용되고 있다. 특히 이 방법은 Ca, Mg 등의 경금속이 존재하여도 중금속만

을 선택적으로 제거할 수 있다고 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 생체흡착제는 박테리아,<sup>3)</sup> 효모,<sup>4)</sup> 식물<sup>5)</sup> 및 해조류<sup>7,8)</sup> 등을 다양하게 사용되고 있으며, 생체흡착 현상은 중금속이 세포표면의 기능기에 물리·화학적 상호관계에 의해 이루어진다고 알려져 있다. 생체흡착제의 세포벽은 주로 polysaccharides, proteins 및 lipids 등으로 구성되어 있으며, 대부분의 중금속을 결합하는 기능기로는 carboxyl, hydroxyl, carbonyl, 및 amino 기 등이 있어 이온교환수지나 활성탄과 같은 화학적 특성을 나타낸다.<sup>6)</sup>

생체흡착제로 사용되는 해조류는 종류가 다양하고, 양이 풍부하여 구하기 쉽고 가격이 저렴하며, 종류에 따라 특정 중금속을 분리, 회수할 수 있는 장점을 가지고 있다. 타 생체흡착제 비해 흡착성능이 우수한 갈조류의 세포벽은 cellulose, alginic acid 및 fucoidan 등으로 구성되어 있다. 갈조류는 기

† Corresponding author  
E-mail: khahn@cup.ac.kr  
Tel: 051-510-0623

Fax: 051-510-0628

능기 중에 carboxylic이 가장 풍부하며, sulfonic, hydroxyl 기능기 순으로 존재하며, 흡착량은 이와같은 기능기가 많을수록 중금속을 많이 흡착하는 것으로 보고되고 있다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 우리나라의 해안에 서식하는 두 종의 해조류(*Laminaria japonica*와 *Kjellmaniella crassifolia*)를 채취하여 중금속의 선택성과 흡착능을 비교하였다. Pb, Cu, Cr 및 Cd 중에서 선택성을 나타내는 Pb를 두 종의 해조류를 이용하여 농도에 따른 Pb의 평형흡착량, pH 변화에 따른 흡착량 변화 등을 조사 하고자 하였으며, 이 결과를 Lagergren 1차 및 2차 속도식에 의해 생체흡착속도를 모델링하였고, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan 식을 이용하여 평형흡착량을 모델링하므로써 생체흡착 공정에 대한 기본적인 설계자료를 얻고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 해조류와 중금속

생체흡착 실험에 사용된 해조류인 *Laminaria japonica*와 *Kjellmaniella crassifolia*는 증류수로 3번 세척한 후, 자연 건조시켰다. 건조된 해조류는 막자사발로 분쇄한 후 표준체(42 mesh)를 이용하여 0.355 mm이하의 크기만을 선별하여 데씨케이터에 보관하여 사용하였다.

중금속 시약들은 모두 특급 시약으로,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  및  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 로 중금속 표준원액 농도를 500~2500 mg/L로 제조하여 실험시 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

### 2.2. 생체흡착실험

흡착시간에 따른 흡착량은 초기농도 500 mg/L의 Pb 용액 50 mL와 건조된 해조류를 혼합하여 해조류 농도가 1 g/L되게 하여 500 mL의 삼각 플라스크에 넣고 온도와 pH를 30°C와 4.5로 조절한 후 150 rpm에서 2시간 동안 흡착실험을 수행하였다. 흡착 종료 후 3 mL의 시료를 취해서 10,000 rpm에서 10분간 원심분리시켜 상등액을 회석하여 원자흡광광도계(Shimadzu AA-670)로 분석하였다.

Pb의 흡착속도 실험은 해조류 농도가 1 g/L되게 하여 500 mL의 삼각 플라스크에 넣고 30°C, 150 rpm에서 0~6시간 까지 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하며 수행하였다.

Pb에 대한 흡착등온선 실험의 농도 범위는 *L. japonica*와 *K. crassifolia*에서 농도범위를 각각 5~1000 mg/L와 500~2500 mg/L로 하였다.

여러 종류의 중금속이온들이 용해되어 있는 경우의 흡착 성능을 알아보기 위해 Pb, Cu, Cr 및 Cd를 각각 250 mg/L 농도로 조절한 혼합 용액에서 24시간 이상 평유시킨 *L. japonica*와 *K. crassifolia* 건조된 농도가 1 g/L되게 하여 4시간 동안 흡착시켜 선택적 흡착정도를 고찰하였다.

pH에 따른 흡착특성 실험에서는 두 종의 해조류(*L. japonica*와 *K. crassifolia*)와 1 g/L Pb용액을 부피비로 1:1로 섞은

후 pH meter(Orion 710A)를 이용하여 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH로서 pH 2~5까지 조절한 후 흡착시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 중금속의 선택도

중금속 선택도에 있어 흡착량 계산은  $q = V(C_i - C_f)/M$ 으로 하였다. 여기서 q는 건조된 해조류 단위질량당 중금속이온의 흡착량(mg/g marine algae dry weight), V는 중금속 용액의 부피(mL),  $C_i$ 는 초기 중금속 농도(mg/L),  $C_f$ 는 잔류 중금속이온의 농도(mg/L), M는 해조류의 건조무게(g marine algae dry weight)이다.

여러 종류의 중금속이온들이 용해되어 있는 경우의 흡착 성능을 알아보기 위해 250 mg/L의 Pb, Cu, Cr 및 Cd를 사용하여 1 g/L의 *L. japonica*와 *K. crassifolia*에 4시간 동안 흡착시켜 선택적 흡착정도를 고찰하여 Fig. 1에 나타내었다.

*L. japonica*의 중금속 흡착량은  $Pb > Cd > Cr > Cu$  순이었고, *K. crassifolia*는  $Pb > Cu > Cd > Cr$ 순이었다. 본 실험에서 사용된 *L. japonica*와 *K. crassifolia*는 Pb의 흡착량이 높게 나타나 Cd, Cr 및 Cu에 비해 Pb에 대한 선택성이 높게 나온 것을 알 수 있었다. 생체흡착시 중금속의 선택도는 중금속과 바이오매스의 친화력에 기인하며 Neufield 등<sup>8)</sup>이 제시한 바에 의하면  $Pb > Cd > Hg > Cr > Zn > Ni$ 의 순이었으며, Aldrich 등<sup>9)</sup>은  $Pb > Ni > Cu > Cd$ 라고 보고한 바 있다.

다양한 종류의 중금속을 함유하고 있는 산업폐수의 중금속 제거시 생체흡착제의 선택적 흡착특성은 실제 공정에 많은 장점을 가질 수 있다. 본 실험에서도 다른 연구자들의 결과<sup>8,9)</sup>와 유사하게 중금속에 대한 생체흡착의 선택도는 다른 중금속에 비해 Pb가 높게 나타났다.

### 3.2. 흡착속도 모델

초기 중금속 농도와 해조류 농도는 각각 500 mg/L와 1 g/L로 하여 흡착시간에 따른 흡착량(q)을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 Pb의 흡착 평형 도달시간은 두 종의 해조류에서

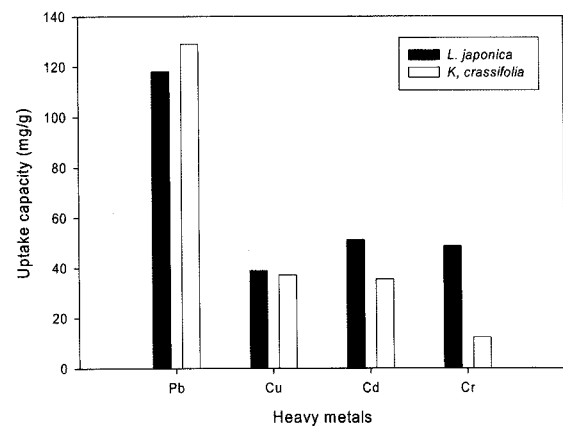


Fig. 1. Selective biosorption of heavy metals in mixed solutions by *L. japonica* and *K. crassifolia*.

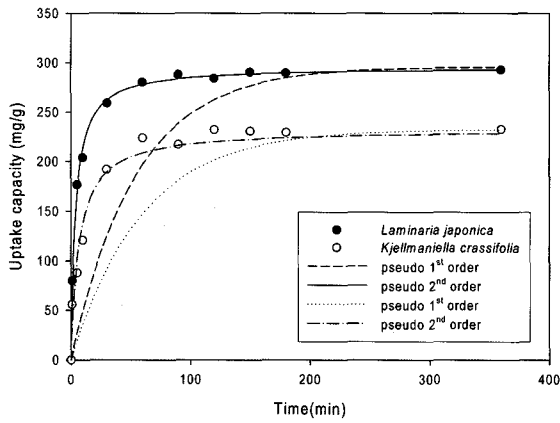


Fig. 2. Kinetics of lead uptake capacity by *L. japonica* and *K. crassifolia*. Lines represent fitting using pseudo-second equation model.

모두 약 1시간 정도였다. 또한 흡착량은 *L. japonica*에서 293.0 mg/g으로 *K. crassifolia*에서 232.5 mg/g에 비해 약간 높게 나타났다. 생체흡착속도를 파악하기 위하여 Fig. 2의 실험자료를 Lagergen 동역학적 모델에 적용하였다.

유사 1차 반응식은 시간에 따른 Pb의 흡착량과 평형흡착량을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_e - q) \tag{1}$$

경계조건을  $t=0$ 에서  $t=t$ ,  $q=0$ 에서  $q=q$ 로 하여 적분하면 식 (1)은 다음과 같이 된다.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \tag{2}$$

여기에서  $q$ 와  $k_{1,ad}$ 는 흡착시간,  $t$ 에 따른 흡착량과 1차 반응속도상수이다. 식 (2)에 제시된 모델의  $\log(q_e - q)$ 와  $t$ 의 관계로부터  $k_{1,ad}$ 를 구하였다. 식 (2)에 적용을 위한 평형흡착농도,  $q_e$ 는 실험에서 도출된 평형상태의 흡착량을 기준으로 하였다. 또한, 유사 2차 반응속도식은  $q$ 와  $t$ 의 관계로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_e - q)^2 \tag{3}$$

1차 반응과 동일한 경계조건에서 적분하면 식 (3)은 식 (4)과 같이 된다.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

동역학적 모델이 2차 반응이라면 식 (8)에  $t/q$ 와  $t$ 의 관계로부터  $q_e$ 와  $k_{2,ad}$ 를 구할 수 있다.

Table 1. Kinetic constants for Lead onto *L. japonica* and *K. crassifolia*.

| Algaes                | $q_{e,exp}$<br>(mg/g) | $k_{1,ad}$<br>(1/min) | $q_{e,cal}$<br>(mg/g) | $R^2$ | $k_{2,ad} \times 10^{-3}$<br>(g/mg/min) | $q_{e,cal}$<br>(mg/g) | $R^2$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|---|-----------------------|-------|
| <i>L. japonica</i>    | 295.930               | 0.0421                | 295.519               | 0.953 | 0.883                                   | 298.653               | 0.999 |
| <i>K. crassifolia</i> | 232.500               | 0.0338                | 231.329               | 0.841 | 0.628                                   | 237.054               | 0.994 |

Pb의 생체흡착속도는 Lagergen이 제시한 유사 1차 및 2차 반응속도식을 사용하여 나타내었으며, 실험자료를 식 (2)의  $\log(q_e - q)$  대  $t$ 의 관계로부터 기울기와 절편을 구하여 유사 1차 반응의 속도상수,  $k_{1,ad}$ 와 이론 흡착량,  $q_{e,cal}$  값을 결정하였다. 또한, 식 (4)을 이용하여  $t/q$  대  $t$ 의 관계로부터 기울기와 절편으로 유사 2차 반응의 속도상수  $k_{2,ad}$ 와 이론 흡착량,  $q_{e,cal}$  값을 결정하였다. Table 1은 생체흡착 속도상수 ( $k_{1,ad}$ 와  $k_{2,ad}$ ) 및 이론 흡착량( $q_{e,cal}$ )을 나타내었다.

*L. japonica*와 *K. crassifolia*의 유사 1차 반응에 의한 모델링은 상관계수( $R^2$ )가 각각 0.953과 0.841로서 흡착평형에 도달하는 시점에서는 실제 흡착량( $q_{e,exp}$ )과 이론 흡착량( $q_{e,cal}$ )이 거의 유사하였지만 흡착초기에는 상당한 차이를 보였다. 그러나 유사 2차 반응에 의한 모사는 두 해조류에서 모두 상관계수가 0.999로 나타났다. *L. japonica*은 실제 흡착량,  $q_{e,exp}$ 과 이론 흡착량,  $q_{e,cal}$ 이 각각 295.9 mg/g와 298.7 mg/g이었으며, *K. crassifolia*는 각각 232.5 mg/g와 237.1 mg/g로서 실제 흡착량과 이론 흡착량이 거의 일치하였다. 이와 유사한 결과는 해조류 *F. spiralis*를 이용한 Cd의 흡착실험에도 흡착평형시간에 따른 흡착량을 유사 2차 반응식에 의해 잘 묘사된다고 보고된 바 있다.<sup>10)</sup> Ho는 유사 2차 반응속도식에 의한 모사에서 실험자료와 이론적 예측치가 매우 높은 연관성을 가지는 것이 중금속이 조류에 흡착될 때 화학흡착에 의해 반응속속 단계가 결정되기 때문이라고 하였다.<sup>11)</sup>

### 3.3. 흡착등온 모델

흡착공정에서 흡착평형에 대한 예측은 다른 운전조건하에서 공정의 설계 및 운전 최적화를 위하여 중요한 문제이다. 흡착평형은 중금속 농도와 흡착제 량의 관계로부터 흡착량(capacity) 및 친화도(affinity)를 알 수 있으며 본 실험에서는 일반적으로 알려진 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, 그리고 Koble-Corrigan 모델식을 사용하여 생체흡착 공정의 기초설계 인자를 도출하고자 하였다.<sup>12)</sup> 흡착등온 실험을 위한 조건은 *L. japonica*와 *K. crassifolia*의 농도를 각각 1 g/L로 일정하게 하고 흡착평형시간( $t$ )을 2시간으로 한 상태에서 중금속 농도를 변화시켰다.

Langmuir 흡착등온식은 일정한 흡착점(site)에 단층흡착(monolayer adsorption)된다고 가정을 하여 다음 식과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \tag{5}$$

여기서  $q_{max}$ 와  $b$ 는 단층흡착시 최대흡착량과 흡착에너지를 나타내는 Langmuir 상수이다. 균일한 표면에서 단층흡착을 한다는 Langmuir 흡착등온식에 비해 Freundlich 흡착등온모델은 다양한 흡착점과 다층흡착을 가정하고 있으며, 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{6}$$

여기에서  $K_F$ 와  $1/n$ 은 흡착량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다.

Redlich-Peterson 모델은 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식을 개선한 경험식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \tag{7}$$

여기서  $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$ 와  $\beta$ 는 Redlich-Peterson 상수이다.  $\beta$ 는 0에서 1사이의 값을 가지며,  $\beta = 1$ 이면 Langmuir 흡착등온식과 동일하게 된다.

Koble-Corrigan(Langmuir-Freundlich) 모델은 고농도로 흡착된 물질(adsorbate)에서는 최대흡착량이 Freundlich 흡착등온식에 접근한다. 또한 이 모델은 균일한 표면과 흡착된 물질간의 상호작용이 발생한다는 가정을 포함하고 있으며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \tag{8}$$

여기에서  $1/n$ 은 Koble-Corrigan 상수이다.

상기의 4가지 흡착등온에 대한 모델식을 이용하여 Pb의 흡착시 *L. japonica*와 *K. crassifolia*의 흡착특성을 고찰하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 *L. japonica*와 *K. crassifolia*를 사용한 Pb의 흡착량과 4가지 모델식에 의해 모사된 결과를 비교한 것이다.

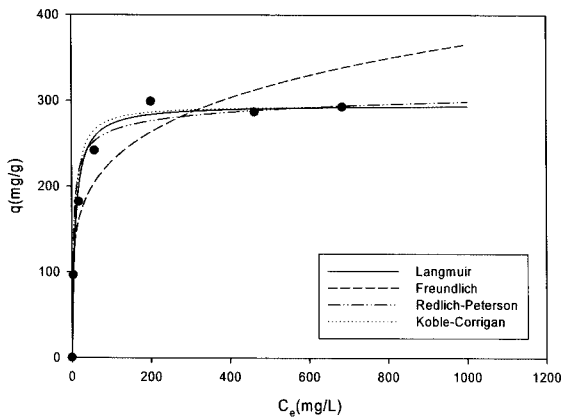


Fig. 3. Model fitting of the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson equations for lead biosorption by *L. japonica*.

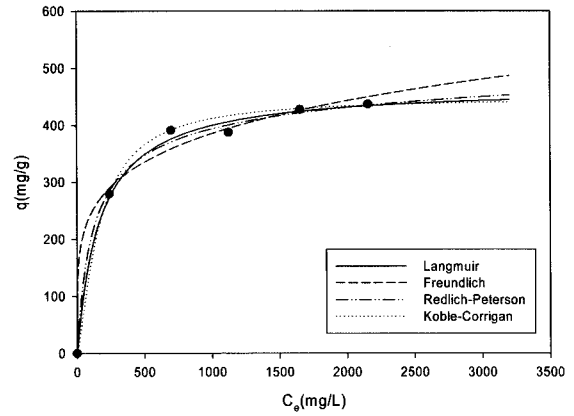


Fig. 4. Model fitting of the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson equations for lead biosorption by *K. crassifolia*.

Table 2. Equilibrium constants for lead ion onto *L. japonica* and *K. crassifolia*.

| Algae                 | Langmuir         |       |       |                | Freundlich |        |       |                |
|-----------------------|------------------|-------|-------|----------------|------------|--------|-------|----------------|
|                       | $q_{max}$ (mg/g) | b     | $R^2$ | $\epsilon$ (%) | 1/n        | $K_F$  | $R^2$ | $\epsilon$ (%) |
| <i>L. japonica</i>    | 296.063          | 0.117 | 0.999 | 5.417          | 0.204      | 89.448 | 0.875 | 13.932         |
| <i>K. crassifolia</i> | 468.749          | 0.006 | 0.998 | 1.941          | 0.201      | 95.917 | 0.731 | 2.906          |

Pb 생체흡착량의 실험치와 계산치 사이의 평균 에러율( $\epsilon$ (%))은 식 (9)를 이용하여 계산하였다.

$$\epsilon(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N |(q_{e,i,exp} - q_{e,i,cal}) / q_{e,i,exp}|}{N} \times 100 \tag{9}$$

식 (9)에서 실험치는  $q_{e,i,exp}$ 와 계산치는  $q_{e,i,cal}$ 로 표시하였고,  $N$ 은 실험치의 갯수이다.

Table 2는 Langmuir와 Freundlich 식을 실험자료에 적용시켜  $q_{max}$ , b,  $K_F$  및  $1/n$ 를 계산하여 나타내었다. Langmuir 식에 의한 *K. crassifolia*의 이론적 Pb의 최대흡착량이 468.7 mg/g으로 *L. japonica*의 이론적 최대흡착량인 296.1 mg/g보다 약 2배정도 더 높게 나타났다. *L. japonica*와 *K. crassifolia*의 Pb 흡착은 상관계수( $R^2$ )가 0.875와 0.731인 Freundlich 식보다는 상관계수가 0.999와 0.998인 Langmuir 식에 더 잘 모사됨을 알 수 있었다.

또한 Langmuir와 Freundlich 식을 개선한 경험식 Redlich-Peterson과 Koble-Corrigan 식을 사용하여 모델링한 결과를 Table 3에 나타내었다. 두 식에 필요한 파라미터 b와  $1/n$ 은 시행오차법(trial and error method)를 이용하여 계산하였다. Redlich-Peterson 식은 *L. japonica*와 *K. crassifolia*에서 상관계수가 각각 0.999와 0.998로서 실험치에 비교적 부합됨을 알 수 있었으며, Redlich-Peterson 파라미터, b값이 각각 0.960과 0.935로서  $b = 1$ 에 근접하여 Langmuir 식에 근접하는 결과를 나타내었다. Koble-Corrigan 식은 Langmuir와 Redlich-Peterson 식에 비해 상관계수가 각각 0.931과 0.928로서 약간 낮기는 했지만, 실험치와 예측치는 비슷한 결과를 나타내었

**Table 3.** Equilibrium constants for lead ion onto *L. japonica* and *K. crassifolia*.

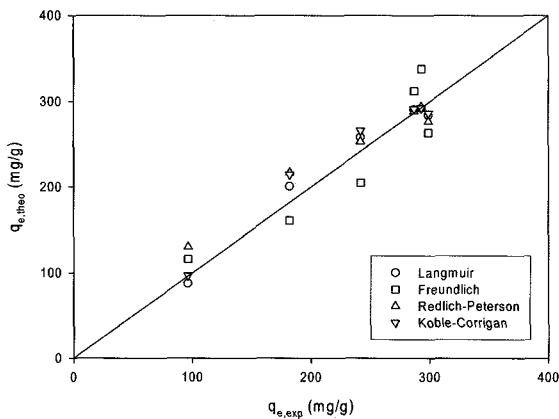
| Algae                 | Redlich-Peterson |               |         |       |                | Koble-Corrigan      |       |       |       |                |
|-----------------------|------------------|---------------|---------|-------|----------------|---------------------|-------|-------|-------|----------------|
|                       | $K_{RP}$         | $\alpha_{RP}$ | $\beta$ | $R^2$ | $\epsilon(\%)$ | $q_{max}$<br>(mg/g) | $b$   | $1/n$ | $R^2$ | $\epsilon(\%)$ |
| <i>L. japonica</i>    | 79.442           | 0.349         | 0.960   | 0.999 | 11.252         | 295.125             | 0.128 | 1.050 | 0.931 | 5.697          |
| <i>K. crassifolia</i> | 4.174            | 0.015         | 0.935   | 0.998 | 2.109          | 449.047             | 0.001 | 1.340 | 0.928 | 1.592          |

다. Koble-Corrigan 식에 의한 *K. crassifolia*와 *L. japonica*의 이론적 Pb의 최대흡착량이 447.0 mg/g와 295.1 mg/g으로 Langmuir 식으로 계산된 결과와 유사하였다.

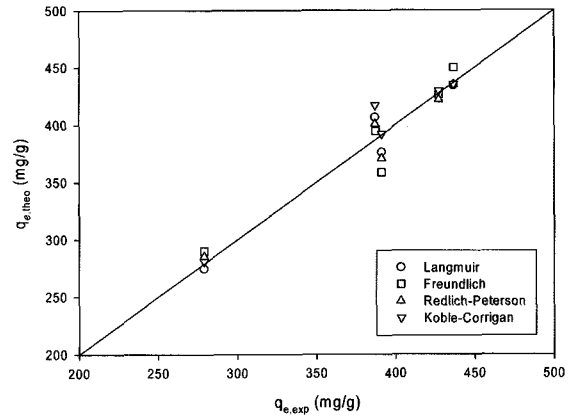
본 실험에서는 Pb가 해조류 표면에 흡착되는 현상이 단분자층 흡착을 가정한 Langmuir와 Koble-Corrigan 모델이 Freundlich와 Redlich-Peterson 모델에서 보다 더 잘 묘사되는 것으로 나타났다. 해조류 *Laminaria ochroleuca*를 이용한 Cd의 흡착에서도 Freundlich 식 보다는 Langmuir와 Koble-Corrigan 식으로서 잘 묘사된 것을 제시한 바 있다.<sup>13)</sup>

Fig. 5와 6은 *K. crassifolia*와 *L. japonica*의 생체흡착시 흡착평형 실험치를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, 그리고 Koble-Corrigan 모델에 의한 흡착평형 계산치를 비교하여 나타내었다. Table 2와 3에 나타난 것과 같이 *L. japonica*는  $\epsilon(\%)$ 가 Freundlich와 Redlich-Peterson 식에서 10%이상이었지만, Langmuir와 Koble-Corrigan 식에서 약 5%로서 비교적 낮은 값을 나타내었다. *K. crassifolia*는  $\epsilon(\%)$ 가 Freundlich를 제외한 나머지 3가지 모델식에서 약 3%이하로 실험치에 근접한 결과를 나타내었다. *K. crassifolia*와 *L. japonica*를 비교해 볼 때 Freundlich와 Redlich-Peterson 식 보다는 Langmuir와 Koble-Corrigan 식으로서 실험치와 계산치가 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

또한 두 해조류의 흡착능력은 다른 연구자가 제시한 증감속의 최대흡착량이 *Sargassum sp.*에서 120 mg/g,<sup>14)</sup> Chitin에서 15.3 mg/g,<sup>15)</sup> 그리고 *C. vularis*에서 111 mg/g<sup>16)</sup>에 비



**Fig. 5.** Comparison of the experimental,  $q_{e,exp}$  values with the theoretical,  $q_{e,cal}$  values obtained from the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Koble-Corrigan models for lead biosorption by *L. japonica*.



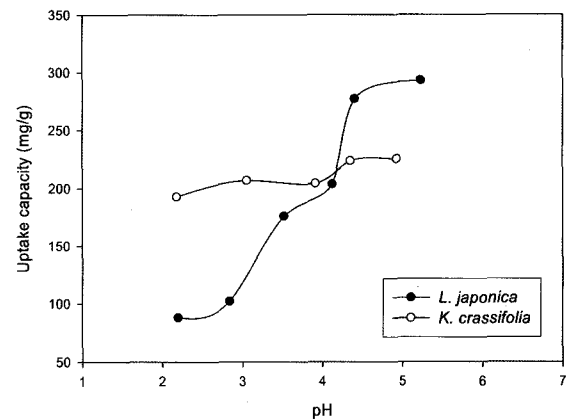
**Fig. 6.** Comparison of the experimental,  $q_{e,exp}$  values with the theoretical,  $q_{e,cal}$  values obtained from the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Koble-Corrigan adsorption models for lead biosorption by *K. crassifolia*.

해 다소 높은 결과를 나타내어 증감속의 유용한 흡착제로 사용이 가능할 것으로 사료되며 흡착제의 재생 및 회수에 대한 경제성 문제의 해결이 필요할 것이다.

### 3.4. pH 영향

*L. japonica*와 *K. crassifolia*의 초기 pH에 따른 Pb의 흡착량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Pb의 초기농도 500 mg/L에서 0.1M HCl과 0.1M NaOH로서 pH를 조절하여 흡착실험을 수행하였다. pH 5이상에서는 Pb가 수산화물 형태의 흰색 침전이 형성되어 그 이상의 pH에서는 흡착과 침전의 구분이 어려워 실험이 불가능 하였다.

Fig. 7에서 *L. japonica*의 경우 pH가 높을수록 흡착량이 증가하여 pH 4~5에서 293.0 mg/g으로서 최대 흡착량을 나타내었고 pH 2에서는 88.0 mg/g으로서 최대 흡착량에 비해 약 3배 정도 감소하였다. 이와 같은 감소 현상은 등전점(isoelectric)이상의 pH에서는 해조류의 표면에 존재하는 여러 종류의 ligand들이 음전하를 띄게 되어 Pb와의 흡착반응이 촉진되며, 낮은 pH에서는 세포벽의 전체 표면전하가 양으로 대전되어 양이온인 Pb이온의 접근을 저해하기 때문으로 흡착량



**Fig. 7.** Effect of pH on equilibrium uptake of *L. japonica* and *K. crassifolia*.

이 낮아진다고 결과<sup>17)</sup>에 기인하는 것으로 사료된다. 그러나 *L. japonica*와 달리 *K. crassifolia*는 pH에 따른 흡착량의 변화는 미미하여 pH에 따른 흡착량 변화 폭이 작았다.

#### 4. 결론

두 종의 해조류 *L. japonica*와 *K. crassifolia*를 이용하여 Pb의 흡착능력을 흡착속도(Lagergen 식)와 흡착등온(Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan 식)에 대한 다양한 모델식을 이용하여 비교하였다.

생체흡착시 중금속의 선택성은 Pb, Cu, Cr 및 Cd 혼합용액에서 중금속의 흡착량이 *L. japonica*에서 Pb > Cd > Cr > Cu 순이었고, *K. crassifolia*는 Pb > Cu > Cd > Cr 순으로서 다른 금속에 비해 흡착량이 약 4배 이상인 Pb가 높은 것으로 나타났다. Pb의 경우 pH가 높을수록 흡착량이 증가하여 pH 4.4~5에서 최대 흡착량을 나타내었고 pH 2.2에서는 감소하였으며, *K. crassifolia*에 비해 *L. japonica*가 pH에 변화가 크게 나타났다.

흡착속도는 유사 2차 반응에 의한 모사에서 두 해조류에서 모두 상관계수가 0.999로 정확한 모사가 가능하였으며, 실제 흡착량과 이론 흡착량이 거의 일치하였다. Pb의 최대흡착량은 *K. crassifolia*의 흡착량, 436.5 mg/g으로서 *L. japonica*의 흡착량 293.0 mg/g에 비해 약 2배 정도 높은 것을 알 수 있었다. 실험결과를 4가지 흡착등온식에 적용한 결과는, Freundlich 식을 제외한 Langmuir, Redlich-Peterson 및 Koble-Corrigan 식에서 거의 정확한 모사가 가능하였다.

#### 참고문헌

1. Volesky, B. and Holan, Z. R., "Biosorption of heavy metals," *Biotechnol. Prog.*, **11**, 235~250(1995).
2. Veglio, F. and Beolchini, F., "Removal of metals by biosorption : a review," *Hydrometallurgy*, **44**, 301~316(1997).
3. Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C., and Veglio, F., "Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans* : an equilibrium study at different pH and biomass concentrations," *Hydrometallurgy*, **60**, 129~141(2001).
4. Yekta, G., Sibel, Ü., and Ulgar, G., "Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass," *Bioresour. Tech.*, **96**(1), 103~109(2005).
5. Chen, J. P., Chen, W. N., and Hsu, R. C., "Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues," *J. of Ferm. & Bioeng.*, **81**(5), 458~463(1996).
6. Crist, R. H., Oberholser, K., Shank, N., and Nguyen, M., "Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls," *Environ. Sci. Technol.*, **15**(10), 1212~1217 (1981).
7. Davis, T. A., Volesky, B., and Mucci, A., "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae," *Water Res.*, **37**(18), 4311~4330(2003).
8. Neufield, R. D., and Herman E. R., "Heavy metal removal by activated sludge," *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **47**, 310~329(1975).
9. Aldrich, C. and Feng, D., "Removal of heavy metals from wastewater effluents by biosorptive flotation," *Mine. Eng.*, **13**(10-11), 1129~1138(2000).
10. Cordero, B., Lodeiro, P., Herrero, R., and Sastre M. E., "Biosorption of Cadmium by *Fucus spiralis*," *J. Chem. Tech.*, **1**, 180~187(2004).
11. Ho, Y. S., "Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern," *Water Res.*, **37**(10), 2323~2330(2003).
12. Aksu, Z. and Tezer, S., "Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*," *Process Biochemistry*, **40**(3-4), 599~613(2004).
13. Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J. L., Herrero, J. L., and Sastre, M. E., "Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae," *Bioresource Technology*, **96**(16), 1796~1803(2005).
14. Benguella, B. and Benaissa, H., "Cadmium removal from aqueous solution by chitin : kinetic and equilibrium studies," *Water Res.*, **36**(10), 2463~2474(2002).
15. Cruz, C. C. V., Costa, A. C. A., Henriques, C. A., and Luna, A. S., "Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass," *Biores. Tech.*, **91**(3), 249~257(2004).
16. Aksu, Z., "Equilibrium and kinetic modeling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system : effect of temperature," *Sep. Purif. Tech.*, **21**(3), 285~294(2001).
17. 서정호, "Saccharomyces cerevisiae와 Aureobasidium pullulans의 납 흡착 특성," 부산대학교 박사학위 논문, 47~49(1997).