

이성분 중금속계에서 *Chlorella* sp. HA-1을 이용한 생물학적 흡착 특성

이재영, 백기태, 권테순, 양지원

한국과학기술원 화학공학과, 생물환경연구실

전화 (042) 869-3964, FAX (042) 869-3910

Abstract

Adsorption characteristics on the biomass of *Chlorella* sp. HA-1 were investigated in binary system with Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} ions. For the adsorption tests of single metal, Langmuir model was showed good correlation for equilibrium data compared to Freundlich model. Maximum metal uptakes increased as follows: $Pb^{2+} \gg Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$, whereas the affinity showed different trends: $Cu^{2+} \gg Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$. In binary metal system, Cu^{2+} ions inhibited sharply the adsorption of other metal ions except Pb^{2+} ions because of the high biosorption affinity of Cu^{2+} ions. In the case of Cu^{2+} and Pb^{2+} system, there was no significant inhibition on metal uptakes. The results of metal adsorption in the binary system could be explained well on the basis of Langmuir parameters evaluated.

서론

폐수 속에 포함되어 있는 중금속을 처리하는 것은 중요한 환경 문제이다. 이를 위해 다양한 기술들이 개발되어 왔는데, 특히 생물학적 흡착방법인 바이오흡션은 효율적이고 경제적인 측면에서 많은 연구가 이루어지고 있다[1]. 바이오흡션에서 주된 고려사항은 중금속 이온의 평형 문제에 관한 것이다. 대부분의 연구들은 단일 성분 금속계에서의 평형에 관한 문제를 다루고 있으나, 실제 폐수 속에는 단일 금속으로 존재하는 경우는 드물다. 그래서 최근에는 다성분 금속계에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다[2, 3, 4, 5]. 본 연구에서는 국내 중금속 폐수의 구성 성분 중 가장 대표적인 중금속인 Pb, Cu, Zn, Cd을 이용하여 먼저 단일성분 금속계의 흡착 특성을 살펴보고, 이를 통해 얻어진 결과를 대표적인 두 가지 평형모델에 적용시켜 상수들을 계산하였으며, 이성분계의 흡착 평형 실험을 통해 그 특성을 살펴보았다.

재료 및 방법

본 연구에 사용된 바이오매스는 *Chlorella* sp. HA-1로 M4N배지를 사용하여 내부 조사형 광생물 반응기에서 일주일동안 배양하였다[4]. 배양 후 10000 rpm에서 배양

액을 원심 분리하여 3차 증류수로 2번 세척하였다. 얻어진 바이오매스를 상온에서 이틀 이상 건조시킨 후 불밀을 이용하여 1 mm 이하의 크기로 균일화하였다. 중금속 용액은 5000 ppm 농도의 $PbNO_3$, $CuNO_3 \cdot 3H_2O$, $CdNO_3 \cdot 4H_2O$, $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ 용액을 제조하여 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. 흡착실험은 250 mL tube에 각각의 농도에 해당하는 100 mL 중금속 용액과 0.2 g의 바이오매스를 넣은 후 25 °C, 150 rpm의 shaker에서 24시간 동안 교반하였다. 용액의 pH는 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 사용하여 Cu^{2+} 이온 함유용액만 4로 적정하고 나머지 용액은 모두 5로 조절하였다. 교반 후 용액은 20000 rpm에서 10분 동안 원심 분리하여 biomass를 제거한 상등액을 희석하여 AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer-3300)로 금속의 평형 농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

먼저 이성분 중금속계의 거동 특성을 설명하기 위하여 단일 중금속계에서의 흡착 실험을 통해 얻어진 결과를 다음의 대표적인 2가지 평형 모델식에 적용하여 상수값을 계산하였다.(data not shown)

$$\text{Langmuir} : q = b \cdot q_{\max} \cdot C_e / (1 + bC_e)$$

$$\text{Freundlich} : q = kC_e^{1/n}$$

여기서 q 는 금속흡착량, q_{\max} 는 최대 금속흡착량, C_e 는 평형 상태에서 금속 이온 농도, k 는 상수, b 와 n 은 금속과 흡착제의 친화력을 나타내는 상수를 의미한다. 각각의 금속에 두 가지 모델을 적용하여 얻은 상수의 값들은 Table 1에 정리하였다. 모든 금속의 흡착 실험 결과들은 관계상수인 R^2 의 값을 비교해 볼 때, Freundlich 모델보다는 Langmuir 모델에 더 잘 맞았다. 이에 Langmuir 모델의 상수들을 비교해 보면, 최대 금속흡착량의 경우 $Pb^{2+} \gg Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ 의 순서인 반면, 친화력 상수인 b 인자의 크기는 $Cu^{2+} \gg Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$ 의 순서였다.

이성분 중금속계에서 상대적인 흡착 특성을 살펴보기 위하여 위의 4가지 금속을 2가지씩 짝을 지어 테스트하였으며, 그 결과는 Fig. 1-6에 나타내었다. 먼저 Cu^{2+} 이온과의 혼합물들에 대한 실험 결과를 살펴보면, Pb^{2+} 이온을 제외하고는 다른 금속 이온들(Zn^{2+} , Cd^{2+})의 상대적인 흡착도의 감소가 Cu^{2+} 이온의 상대적인 흡착도의 감소의 비해 매우 큰 것을 확인할 수 있다(Fig. 2-3). 이는 앞에서 언급한 바이오매스와 금속의 친화도를 나타내는 b 값을 비교해 보면, Cu^{2+} 이온의 경우 다른 금속 이온들에 비해 현저하게 크기 때문에 이와 같은 현상이 나타나는 것으로 판단된다 (Table 1). 또한 Pb^{2+} 이온이 포함되어 있는 이성분 중금속계의 경우에서도 Cu^{2+} 이

온과의 혼합물을 제외하고는 비슷한 현상을 나타내었다(Fig. 4-5). 위에서 살펴보았듯이 금속의 흡착량에 영향을 미치는 인자는 최대금속흡착량과 친화도 상수이기 때문에 Pb^{2+} 이온의 경우, 친화도 상수는 매우 작지만 최대금속흡착량이 다른 금속에 비해 월등히 커서 상대적인 흡착도의 감소에 대한 경향성이 친화도 상수와 관계에 의해 예상되는 현상과는 다르게 나타나는 것으로 사료된다.

이에 Pb^{2+} 이온과 Cu^{2+} 이온의 혼합물인 경우, 상대적인 흡착도의 감소가 두 금속에서 모두 유사하게 나타났다(Fig. 1). 또한 Cd^{2+} 이온과 Zn^{2+} 이온의 혼합물인 경우에도 금속의 상대적인 흡착도의 감소가 비슷하게 나타났는데, 이는 두 금속의 친화도 값이 비슷하기 때문인 것으로 생각된다(Fig. 6, Table 1). 본 연구를 통해 단일 성분 금속계의 흡착 특성을 이용하여 이성분 금속계의 흡착 특성을 설명할 수 있다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단과 라파즈 한라시멘트의 청정에너지기술개발사업(과제번호 1999-C-CD02-P-01)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 본 연구를 도와주신 김호정 군과 이주형 양에게 감사드립니다.

참고문헌

1. B. Voleskey, and Z. R. Holan, Biosorption of heavy metals (Review) (1995), *Biotechnology Progress*, 11, pp. 235-250
2. Yesim Sag, Arzu Kaya, and Tulin Kutsal, Biosorption of Lead(II), Nickel(II), and Copper(II) on *Rhizopus arrhizus* from Binary and Ternary Metal Mixtures (2001), *Separation Science and Technology*, 35(16), pp. 2601-2617
3. P. R. Puranik, K. M. Paknikar, Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc a comparative evaluation in binary and multimetal systems (1999), *Bioresource Technology*, 70, pp. 269-276
4. Jo-Shu Chang, and Chia-Chi Chen, Quantitative analysis and equilibrium models of selective adsorption in multimetal systems using a bacterial biosorbent, *Separation Science and Technology*, 33(5), pp. 611-632, 1998
5. T. A. Davis, B. Volesky, and R. H. S. F. Vieira, Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals, *Water Resource*, 34(17), pp. 4270-4278. 2000
6. Jae-Young Lee, Hyunah Kang, Ji-Won Yang, The characteristics of carbon dioxide by *Chlorella* sp. HA-1 in semi-continuous operation (1999), *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, 14(6), pp 742-746

Table 1. 단일금속계의 흡착 특성에 따른 평형 모델식에서의 상수

Isotherm	Values	Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)
Langmuir	q_{\max}	162	52.63	21.74	26.32
	b	0.019	0.039	0.222	0.034
	R^2	0.9994	0.9982	0.9996	0.9850
Freundlich	n	17.95	4.12	8.34	3.41
	k	99.52	12.20	10.89	4.76
	R^2	0.9653	0.9741	0.7331	0.9709

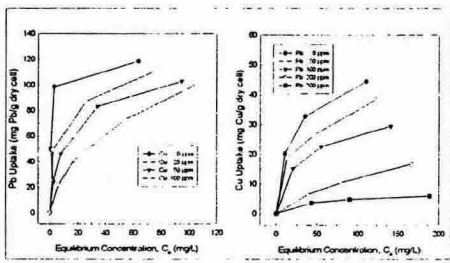


Fig. 1. Pb-Cu 혼합물에서의 흡착특성

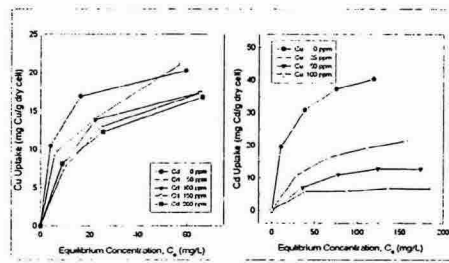


Fig. 2. Cu-Cd 혼합물에서의 흡착특성

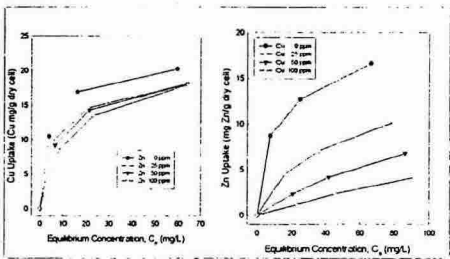


Fig. 3. Cu-Zn 혼합물의 흡착특성

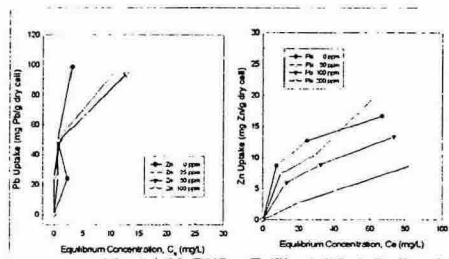


Fig. 4. Pb-Zn 혼합물의 흡착특성

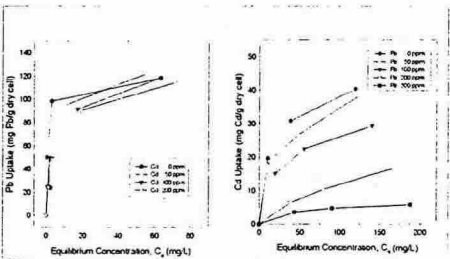


Fig. 5. Pb-Cd 혼합물의 흡착특성

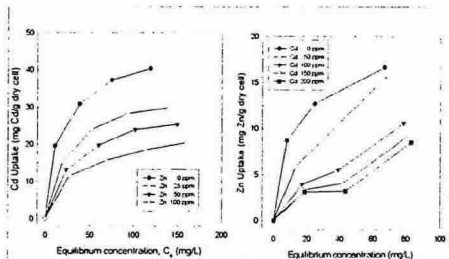


Fig. 6. Zn-Cd 혼합물의 흡착특성