

해조류를 이용한 Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 흡착 및 회수

박광하[†] · 전방욱* · 김한수 · 김영하**

강릉대학교 공업화학과

*강릉대학교 생물학과

**강릉대학교 공학연구소

(1996. 9. 19. 접수)

Adsorption and Recovery of Cu(II) and Zn(II) Ions by Algal Biomass

Kwang Ha Park[†], Bang Ook Jun*, Han Su Kim and Young Ha Kim**

Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University, Kangwon 210-702, Korea

*Department of Biology, Kangnung National University, Kangwon 210-702, Korea

**Engineering Research Institute, Kangnung National University, Kangwon 210-702, Korea

(Received Sept. 19, 1996)

요약 : 몇 가지 금속을 제거하기 위한 목적으로 건조된 해조류를 이용하였다. 금속 흡착제로 사용하기 위하여 40~60 mesh의 해조 분말을 칼럼에 충전시킨 후, 금속 용액을 1mL/min의 속도로 흘려 보내면서 금속이온을 흡착시켰다. Cu(II), Zn(II) 이온 모두 갈조류인 *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch보다 녹조류인 *Ulva pertusa* Kjellman에서 더 많은 흡착량을 보였고 두 해조류 모두 Zn(II) 이온보다 Cu(II) 이온이 더 많이 흡착하였다. 금속의 회수율은 산성 또는 중성일 경우에 컷으며 Zn(II) 이온보다 Cu(II) 이온의 회수율이 다소 높았다.

Abstract : Algal biomass was used in our study in order to remove some metals. After packing of 40~60 mesh algae powder into column for use of metal adsorbent, the metal solution of 1mL/min of flow rate was eluted to adsorb in algae. More amount of Cu(II) or Zn(II) ion in green algae, *Ulva pertusa* Kjellman than in brown algae, *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch were adsorbed and Cu(II) ion was more adsorbed in both algae than Zn(II) ion. Recovery of metal from algae is showing higher in acidic or neutral than in alkalic conditions. Cu(II) ion is recovered relatively higher than Zn(II) ion in our system.

Key words : algal biomass, biosorption, green alage, brown algae.

1. 서 론

최근 지하수를 비롯하여 각종 수자원이 급속도로 오염되고 있어 이에 대한 관리가 날로 절실해지고 있다. 농업용수나 공업용수는 물론 지하수까지도 위협을 받

고 있어 각종 오염된 수자원으로부터 금속을 제거하고 이를 회수하여 재활용하는 일은 매우 중요하다. 따라서 각종 수용액에 존재하는 금속 이온을 정량적으로 흡착, 분리 및 회수하는 연구는 식수 및 공업용수를 위한 정수법, 금속 처리 공장의 금속 회수 및 폐수 처리,

그리고 환경 오염물질 처리 등에 활용할 수 있는 매우 중요한 분야이다.

지금까지의 생물질을 이용하는 연구는 대부분 bacteria 등 살아 있는 미생물의 대사작용을 이용하는 분야가 주류를 이루고 있다.¹⁻¹⁴

수용액으로부터 금속을 제거하기 위한 생물학적 과정은 3단계로 나눌 수 있는데, 이는 1) 미생물 표면에 대한 흡착, 2) 세포 내면으로의 흡수, 3) 미생물의 대사작용에 의한 금속이온의 화학적 변화 등이다. 그러나 미생물 표면에 대한 흡착을 제외한 나머지 단계는 정수과정에서 이용될 수 있으나 살아 있는 세포가 필요하다는 어려운 점이 있다. 생물체를 사용하는 방법은 미량의 유기 독성물질을 분해시키는 데는 유용한데 반해 금속을 포함하고 있는 용액을 처리하는 데는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다. 그 이유는 금속 이온의 농도가 높을 경우 생유기체에 과량 흡수되어 생물체의 대사작용이 파괴되고 생물체가 죽기 때문이다. 이러한 이유로 최근에 사체조류(non-living algal biomass)를 이용하는 방안이 연구되고 있다.¹⁵⁻¹⁸ 사체 조류는 수처리 공정에 있어서 조류 배양 시설을 필요로 하지 않는다는 장점을 지니고 있으며, 유독성 물질이 포함되어 있더라도 영향을 받지 않는다.¹⁹

몇몇 연구자들은 사체 조류가 생 조류(living algal biomass)보다도 Zn(II), Cu(II), Cd(II), U 등에 대하여 더 좋은 흡착력을 가지고 있다고 보고하였다.¹⁵⁻¹⁷ 생체조류의 대사작용에 의해서 흡수된 금속과는 달리 사체 조류에 흡착된 금속 이온은 비교적 쉽게 회수할 수 있다고 하였다.²⁰

일부 연구자들은 여러 조류들에 의한 금속 흡착에 대해서 실험하였는데, Cossa 등은 *Phaeodactylum tricornutum*에 대한 Cd(II) 이온의 흡착 관계를 연구하였고,²¹ Cain 등은 녹조류인 *Scenedesmus obliquus*에 대한 Cd(II) 이온의 흡착 관계와 녹조류 *Chlorella homosphaera*에 의한 Zn(II), Cd(II) 이온의 흡착관계를 연구하는 등²² 주로 단세포 조류들을 재료로 하여 실험하였다. 단세포를 재료로 할 경우에는 배양이 어렵고, 배양단가가 많이 들어 산업적으로 사용하기 곤란한 점이 있다. 그에 반해 비교적 채취가 손쉬우나, 전처리가 곤란한 해조류를 재료로 한 연구는 비교적 적은 편이어서 Kuyucak 등에 의하여 수행된 녹조, 갈조, 홍조식물과 합성물질인 activated carbon, anion

exchange resin(Duolite) 등에 의한 Cr, Co, As, Ag의 흡착용량에 대한 비교 연구가 이루어진 바가 있다.²³

따라서 본 연구의 목적은 인근 동해안에서 손쉽게 얻을 수 있는 해조류인 *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch를 적당히 전처리한 후 흡착제로 사용하여 pH 변화에 따른 금속 Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 최적 흡착 조건을 조사하고 이들 금속들을 정량적으로 회수함으로써 금속 흡착제로서의 이용 가능성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 측정 기기 및 시약

금속 이온의 정량은 EG & G PARC사의 Model 384B Polarographic Analyzer를 사용하여 Ar gas 상태에서 행하였으며, 단위는 ppm 또는 mg/L로 표시하였다. pH 조절은 Fisher사의 Model 230A pH/Ion Meter를 사용하였으며, 금속 이온의 흡착 및 회수 실험에 사용한 컬럼은 다공성 유리 필터를 부착한 pyrex 유리 컬럼(20cm×15mm id)을 제작하여 사용하였다.

금속 Zn(II) 및 Cu(II) 등의 표준 용액은 Aldrich사의 특급 시약(1000ppm)을 일정 농도로 묽혀서 사용하였으며, 나머지 시약들도 특급 및 1급 시약을 그대로 사용하였다.

유기물 제거를 위해 추출 용매로서는 methylene chloride를 재증류하여 사용하였고, pH 3.5, 5.5, 7.0, 8.5, 10.5의 완충용액은 표준방법²⁴에 의해 제조하여 사용하였으며, 본 실험에서 사용된 증류수는 모두 3차 증류한 탈염수를 사용하였다.

2.2. 흡착제의 제조

흡착제로 사용한 구멍갈파래(*Ulva pertusa* Kjellman) 및 모자반(*Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch)은 동해안 근해 여러 장소에서 고루 채취하였다. 3차 증류수 및 묽은 아세트산으로 여러 번 씻어 시료 표면에 붙어 있는 미생물 및 갑각류와 염분 등을 먼저 제거한 후 분리한 다음 오븐 속에서 80°C로 72시간 건조시켰다. 건조시킨 시료를 막자사발로 분쇄한 후 표준 체로 시료의 크기를 40~60mesh로 만들어 흡착제로 사용하였다. 시료는 공기와의 접촉을 피하기 위해 진공 오븐 속에 보관하여 사용하였으며 모든 실험은 실온에서 행하

였다.

3. 결과 및 고찰

2.3. 컬럼법에 의한 용리실험

40~60mesh의 분말 흡착제를 증류수에서 먼저 90분간 팽윤시키고 미세 분말 및 염분을 재차 제거하였다. 흡착제 0.5g을 각각 취하여 pH 3.5, 5.5, 7.0, 8.5, 10.5로 조절된 완충용액이 들어 있는 5개의 100mL비커에 옮기고 충분히 침윤되도록 1시간 동안 정치하였다. pH가 조절된 흡착제를 각각의 컬럼 속에 충전시키고 최대한 안정화시킨 후 용리실험을 하였다.

2.4. 금속 이온의 흡착

완충용액 속에서 적당한 pH로 조절된 흡착 시료인 *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch 0.5g을 각각 컬럼에 충전시키고 안정화시킨 다음 일정 농도로 조제된 금속이온 용액 30mL를 1mL/min의 속도로 용리시켰다. 흡착되지 않고 컬럼 내에 있는 금속 이온을 증류수 20mL로 씻어 내린 다음 두 용액을 합하고 유출액 중에 포함된 금속의 양을 정량하였다. 유출액 중에 포함된 유기물은 methylene chloride를 사용하여 추출 제거하였으며, 흡착제로 사용된 충전제는 흡착된 금속을 회수하기 위한 실험에 사용하였다.

2.5. 금속 이온의 회수

금속이 흡착된 충전제를 100mL 비커에 다시 옮기고 컬럼 안에 붙어 있는 충전제를 0.2M HNO₃ 50mL 산성 용액으로 씻은 다음 20rpm으로 1시간 동안 진탕시켜 금속을 추출하고 유리거르개를 이용하여 거른 후 거른 액 중에 포함된 금속의 양을 Polarographic Analyzer로 정량하여 회수량을 조사하였다. 정량 조건은 Table 1.과 같다.

Table 1. Operating conditions of Polarographic Analysis

Element	Cu(II)	Zn(II)
Technique	DPP	DPP
Supporting electrolyte	1M HCl	Acetate(4.5)
Purge time(sec)	240	240
Initial E(mV)	-0.050	-0.85
Final E(mV)	-0.350	-1.10
Drop time(drop/sec)	1	1

3.1. 조류 *Ulva pertusa* Kjellman에 의한 흡착

3.1.1. Zn(II) 이온 농도 변화와 pH 변화

건조 분말 *Ulva pertusa* Kjellman 0.5g을 취하여 Zn(II) 이온의 농도를 변화시키면서 pH 변화에 따른 Zn(II) 이온의 흡착관계를 살펴 보았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Zn(II) 이온의 *Ulva pertusa* Kjellman에 의한 흡착은 Zn(II) 용액의 농도가 30ppm 이하의 경우는 pH의 영향을 받지 않으며 대부분의 Zn(II) 이온은 *Ulva pertusa* Kjellman에 흡착됨으로써 100%의 흡착률을 보였다. Zn(II) 이온의 농도가 30ppm 이상 150ppm까지는 농도 증가와 더불어 흡착량이 비례하는 경향을 보였으나 흡착률은 점점 감소하였으며, 150ppm 이상인 경우는 더 이상 증가하지 않고 거의 일정한 흡착량을 나타내었으며, 흡착률은 44.3~58.9%로 낮아졌다. 이것은 *Ulva pertusa* Kjellman 0.5g에 의해 흡착될 수 있는 최대량에 도달하였기 때문으로 판단된다. 같은 농도하에서는 산성으로 갈수록 흡착률이 감소하고 알칼리성으로 갈수록 흡착률이 증가함을 알 수

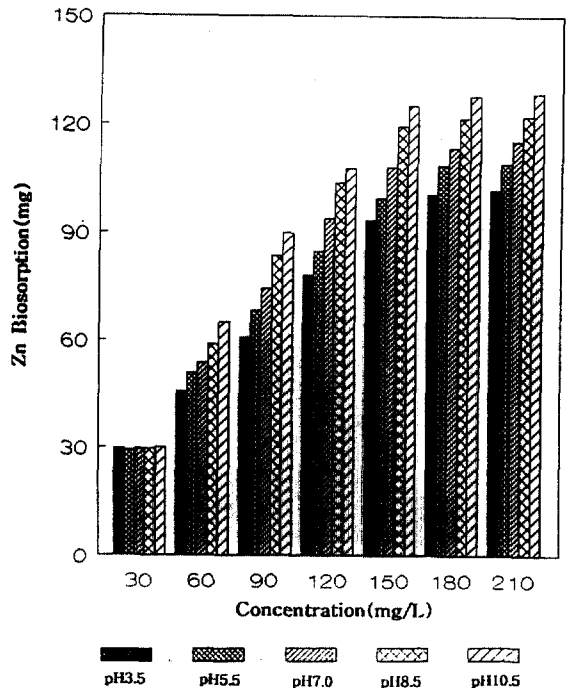


Fig. 1. Biosorption of Zn(II) by *Ulva pertusa* Kjellman.

있었다.

Ulva pertusa Kjellman g당 pH 변화에 따른 최대 흡착량은 산성인 pH 3.5 및 pH 5.5에서 203mg, 217mg이었으며, 중성인 pH 7.0에서 227mg, 그리고 알칼리성인 pH 8.5 및 pH 10.5에서는 243mg, 254mg으로 나타났다. 또한 Zn(II) 용액의 농도 범위가 90~150ppm인 경우는 pH 변화에 따른 흡착량의 차이가 크게 나타났으며, pH 10.5 > pH 8.5 > pH 7.0 > pH 5.5 > pH 3.5의 순으로 흡착량이 감소되는 것을 알 수 있다.

3.1.2. Cu(II) 이온 농도 변화와 pH 변화

Ulva pertusa Kjellman에 대한 Cu(II) 이온의 흡착량은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Cu(II) 용액의 농도가 30ppm인 경우 모든 pH에서 약 22~25ppm이 흡착되어 80~85%의 흡착률을 나타내었는데, 이것은 동일 조건하에서 Zn(II) 이온이 거의 100% 흡착된 경우와 비교해 볼 때 다소 흡착량이 감소되는 결과이다. Cu(II) 이온의 농도가 30~60ppm인 경우에는 pH의 영향을 비교적 적게 받았으나 90ppm 이상으로 농도가 높아질수록 pH의 영향을 많이 받았으며 흡착률이 감소하는 경향을 보였다. 즉 산성보다 알칼리성에서 Cu(II) 이

온의 흡착률이 커짐을 알 수 있었다. 이 결과는 Zn(II) 이온의 경우와도 일치되는 경향이었으며, *Ulva pertusa* Kjellman에 의한 금속 Zn(II), Cu(II) 이온의 흡착에 미치는 pH의 영향은 유사하다고 볼 수 있다. 그러나 흡착량은 서로 다르게 나타나 Cu(II) 이온은 90ppm 이상의 농도에서는 pH 변화에 따른 흡착량의 차이가 크게 나타나고 있는데, 이는 산성보다 알칼리성으로 완충된 *Ulva pertusa* Kjellman일수록 더 많은 Cu(II) 이온이 흡착됨을 말해 주고 있다. Cu(II) 이온의 농도가 180ppm 이상일 경우는 농도의 증가와 관계 없이 pH 변화에 따른 흡착량이 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 따라서 더 이상 흡착되지 않았으며, 흡착률도 60% 이하로 떨어졌는데, 이것은 최대 흡착량에 도달되었기 때문이라고 생각된다.

앞에서 언급한 바와 같이 *Ulva pertusa* Kjellman에 대한 Zn(II) 및 Cu(II) 이온의 흡착량과 흡착률은 농도가 클수록 pH의 영향을 많이 받으며, pH가 낮아질수록 흡착량이 감소되고 있다. 이것은 산성 용액에서 보다 알칼리 용액 중에서 Zn(II) 및 Cu(II) 이온이 더 잘 흡착됨을 보임으로써 위의 설명과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

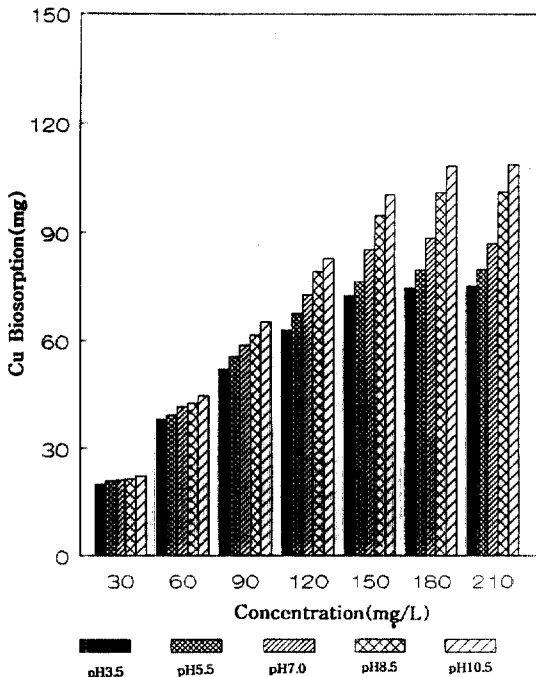


Fig. 2. Biosorption of Cu(II) by *Ulva pertusa* Kjellman.

3.2. 조류 *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch에 의한 흡착

3.2.1. Zn(II) 이온 농도 변화와 pH 변화

Sargassum horneri(Turner) C. Agarch에 대한 금속 Zn(II) 이온의 흡착관계를 살펴본 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Zn(II) 이온의 농도가 30ppm일 경우에는 거의 90% 이상의 흡착률을 보여 주었으나 Zn(II) 이온의 농도가 30ppm에서 120ppm으로 증가함에 따라 흡착량은 pH의 영향을 크게 받아 흡착률이 점점 감소하는 경향을 보였으며, 210ppm 이상의 농도에서는 60% 이하로 흡착률이 현저하게 감소되었다. 그러나 120ppm 이상의 농도일 경우는 pH값에 따라서 흡착량의 차이가 커졌으나 농도 증가와 관계 없이 일정한 흡착량을 보이고 있는데, 이는 Zn(II) 이온을 흡착할 수 있는 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch의 최대 용량이 일정함을 의미한다.

이를 *Ulva pertusa* Kjellman의 경우와 비교해 볼 때 60ppm 이하의 농도에서는 흡착률이 거의 비슷하였으나 농도 150~210ppm 범위에서의 최대 흡착량은 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch가 *Ulva pertusa*

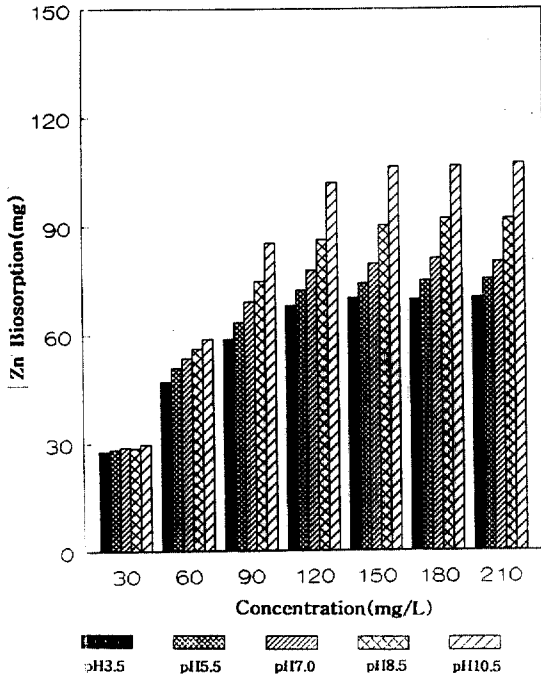


Fig. 3. Biosorption of Zn(II) by *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch

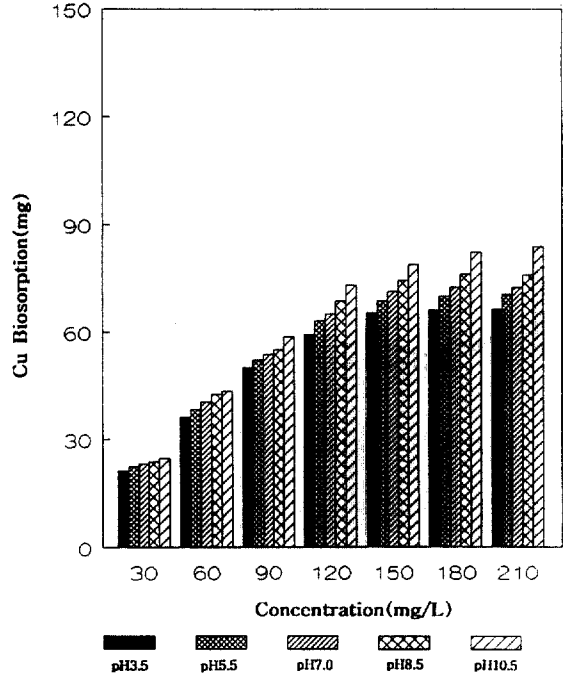


Fig. 4. Biosorption of Cu(II) by *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch

Kjellman보다 약간 감소하였다. 또한 pH 변화에 따른 흡착량을 비교해 보면 알칼리성에서 흡착량이 증가하였는데, pH 10.5인 경우가 모든 농도에서 흡착량이 가장 높았다. 그러나 산성인 pH 3.5와 pH 5.5인 경우는 흡착량이 상대적으로 감소하는 결과를 얻었다.

3.2.2. Cu(II) 이온 농도 변화와 pH 변화

Sargassum horneri(Turner) C. Agarch에 의한 Cu(II) 이온의 흡착은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 농도가 30ppm인 경우 pH 전 범위에 걸쳐 약 85% 이상의 흡착률을 나타냈으며, 150ppm 이상의 농도에서는 일정한 양만이 흡착되었다.

그리고 pH 변화가 Cu(II) 이온의 흡착량에 미치는 영향을 살펴 보면 120ppm 이하의 농도인 경우 흡착량에 대한 pH의 영향이 *Ulva pertusa* Kjellman의 경우보다 적게 나타났으며, 120ppm 이상의 농도에서는 다소 영향을 받았다. 농도 변화에 따른 흡착량의 변화는 Zn(II) 이온의 경우와 비슷하게 나타났으나, Cu(II) 이온보다는 Zn(II) 이온이 pH의 영향을 더 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

3.3. 조류별 금속 이온의 흡착 비교

Ulva pertusa Kjellman 및 *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch에서 pH 변화에 따른 중금속 흡착량을 비교하고 Fig. 5, 6에 나타내었다.

1) pH 변화에 따른 금속 이온의 흡착량 비교

Ulva pertusa Kjellman 및 *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch 각 g당 pH 변화에 따른 Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 최대 흡착량을 정리하면 Table 2 및 Fig. 5와 같다. Cu(II) 및 Zn(II)의 경우 *Ulva pertusa* Kjellman이 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch보다 더 많이 흡착됨을 알 수 있으며, 금속 이온별로 살펴보면 *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch는 모두 Cu(II) 이온보다 Zn(II) 이온을 더 많이 흡착시킴을 알 수 있었다. 또한 pH별로 살펴보면 모든 경우 pH 3.5인 산성에서 pH 10.5인 알칼리성으로 갈수록 흡착량이 증가함을 알 수 있었다.

2) 농도 변화에 따른 금속 이온의 흡착량 비교

Table 2와 Fig. 6에서 보는 바와 같이 *Ulva pertusa*

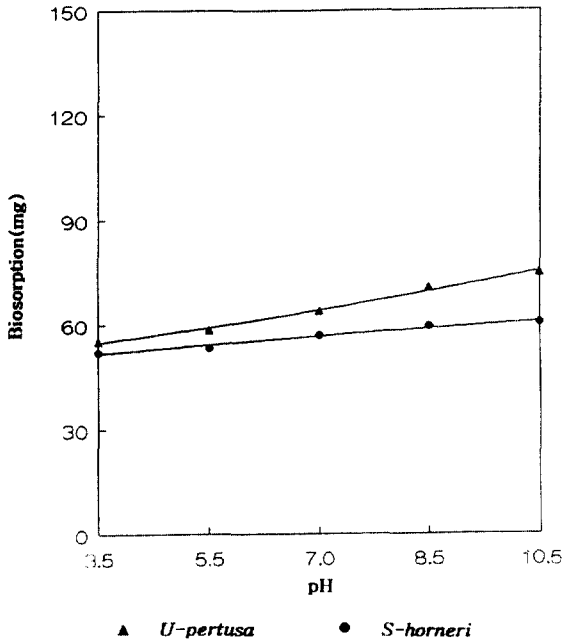


Fig. 5. The effects of pH for the Biosorption of Cu (II) by *Ulva pertusa* Kjellman and *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch.

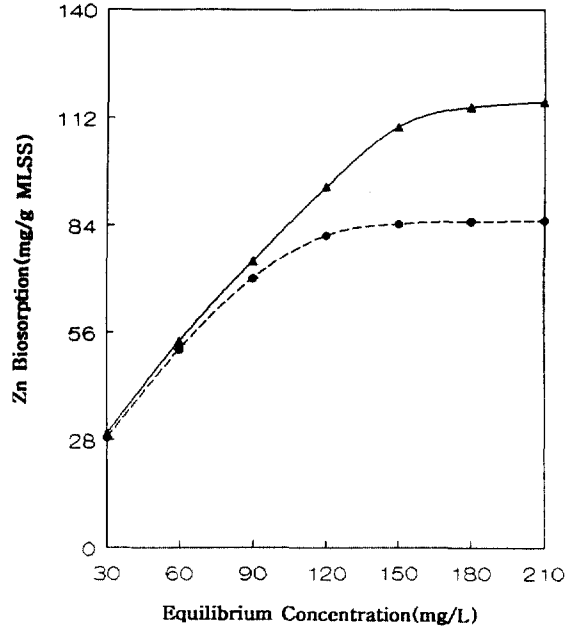


Fig. 6. Biosorption Isotherm of Zinc.

▲ *U-pertusa* ● *S-horneri*

▲ *U-pertusa* ● *S-horneri*

Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch 각 g당 Zn(II) 이온의 흡착량을 보면 용액의 농도가 30ppm일 때는 흡착량이 같았으나 농도가 커질수록 흡착량이 크게 차이남을 알 수 있었다. Cu(II) 이온의 경우도 같은 경향을 나타내었다.

이와 같이 *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch의 흡착력에 차이가 나는 것은 흡착제로 사용된 두 해조류의 매트릭스가 서로 다르기 때문으로 생각된다.

이것은 해조류의 종류나 또는 세포의 종류에 따라 금속 이온에 대한 친화력이 서로 다르며, 비록 해조류의 종류가 같더라도 금속 이온의 종류에 따라서 친화력이 크게 차이가 있다는 Damall 등의 연구 보고와 잘 일치되고 있다.²⁴⁻²⁸

해조류에 의한 금속 이온의 흡착 메커니즘이 정확히 밝혀진 문헌은 아직까지는 없으나 Cu(II) 및 Zn(II) 이온이 해조류인 *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch에 결합 또는 흡수되는 것

Table 2. Maximum Adsorbed Amount(mg) of Cu(II), Zn(II) ions for the *Ulva pertusa* Kjellman and *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch according to the pH change.

pH	<i>Ulva pertusa</i> Kjellman		<i>Sargassum horneri</i> (Turner) C. Agarch	
	Cu(II)	Zn(II)	Cu(II)	Zn(II)
3.5	132	203	104	124
5.5	139	217	106	130
7.0	151	227	123	142
8.5	190	243	132	162
10.5	212	254	153	204

은 세포조직 내외에 있는 세포를 구성하는 고분자 물질인 여러 종류의 작용기들이 금속과 배위결합하기 때문으로 생각되며^{26,30}, 이에 관여하는 작용기로서는 -COOH, NH₃⁻, -PO₄, -SO₄, C₆H₅⁻, >CO, (NH₂)₂C-NH-, 그리고 -OH기 등이 있다.^{26,28} 생체내에서 발견되는 물질 중 이러한 기를 주로 가지고 있는 것은 단백질과 탄수화물 등으로 판단된다.

녹조류 중의 하나인 *Ulva pertusa* Kjellman과 갈조류 중의 하나인 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch에 공통적으로 들어 있는 단백질은 약 20여종의 표준 아미노산으로 구성되어 있다. 중금속과의 흡착시 작용기의 역할을 할 수 있는 것으로서는 -COOH, -SH, NH₃⁻, C₆H₅⁻, >CO, (NH₂)₂C-NH-, 그리고 -OH기 등이 있다. 이들 단백질의 작용기들은 주변 pH에 따라 하전량이 달라지며 이런 특성 때문에 금속 이온의 흡착시 pH가 커다란 영향을 미치는 것으로 생각된다.

한편, *Ulva pertusa* Kjellman을 구성하는 세포벽은 cellulose, galactan 등이 주류를 이루고 있는데, galactan의 분자에 포함되어 있는 -OH, -CH₂OSO₃⁻ 등이 금속과의 배위결합에 관여하는 것으로 판단된다. 그리고 갈조류인 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch는 세포벽의 구성 성분으로 algin 및 fucinic acid를 포함하고 있는데, alginic acid는 (1-4) 연결된 D-mannuronic acid와 L-guluronic acid가 (1-4)로 연결된 직선형의 고분자 물질이다. 이 고분자 물질의 분자식을 보면 많은 양의 -COOH, -OH 등의 작용기가 포함되어 있다.³¹ 두 해조류가 서로 다른 세포벽 구성성분을 가지고 있기 때문에 중금속 흡착 특성이 다르게 나타나는 것으로 판단되나, 이에 관하여는 분리된 세포벽 성분을 가지고 더 연구가 진행되어야 하리라고 본다.

3.4. 금속이온의 흡착등온식

유기체에 대한 금속 이온의 흡착관계를 설명하기 위하여 여러 종류의 흡착 등온 모델(Adsorption isotherm models)이 보고되어 왔다. Freundlich 등온식은 유기체에 의한 금속 이온의 흡착관계를 설명하는데 사용되는 가장 일반적인 방법 중의 하나이다. Freundlich 흡착 등온식은 다음과 같다.³²

$$X_b/M = kC^{1/n}$$

여기에서

X_b/M : 흡착제 g당 중금속 흡착량(mg/g MLSS)

C : 흡착 후 금속 평형 농도(mg/L)

k : 흡착 용량상수

1/n : 중금속 친화상수

Ulva pertusa Kjellman에 대한 Zn(II) 이온의 Freundlich 흡착 등온곡선을 Fig. 7에 나타내었고, 흡착 등온상수를 Table 3에 수록하였다. 금속 용액의 농도가 150ppm 이상인 경우는 최대 흡착량에 도달하기 때문에 x축의 범위를 30~150ppm까지로 한정하였다. Fig. 7과 Table 3에서 보는 바와 같이 흡착 용량상수를

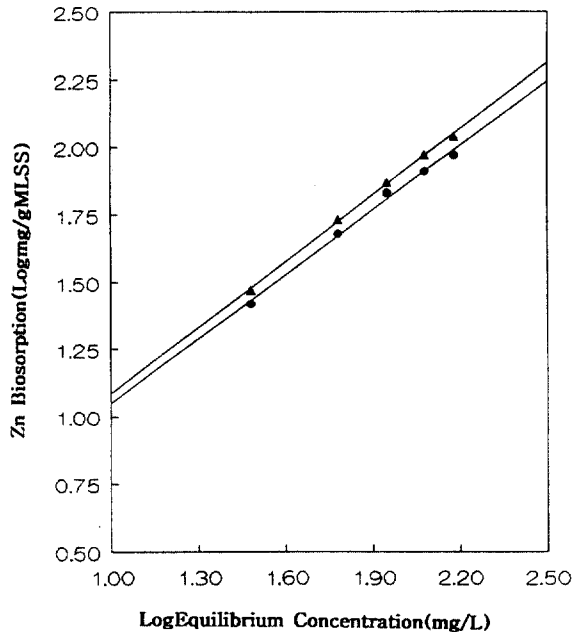


Fig. 7. Freundlich Isotherm of Zinc.

+ pH 3.5 △ pH 5.5 ○ pH 7.0 + pH 8.5 ▲ 10.5

Table 3. Freundlich Isotherm Constant for Zn(II) Biosorption by the *Ulva pertusa* Kjellman and *Sargassum horneri* (Turner) C. Agarch.

	<i>Ulva pertusa</i>	<i>Sargassum horneri</i>
K	1.843	1.800
1/n	0.819	0.795
R ²	0.998	0.994

R² : Correlation coefficient.

비교해 보면 *Ulva pertusa* Kjellman이 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch보다 2.4% 정도 큰 값을 보이고 있다. 이것은 이미 언급한 바와 같이 *Ulva pertusa* Kjellman에 대한 Zn(II) 이온의 흡착량이 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch의 경우보다 크다는 실험 결과와 잘 일치하였다. 기울기값도 *Ulva pertusa* Kjellman의 경우가 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch보다 0.024 정도 크게 나타났는데, 이것은 *Ulva pertusa* Kjellman의 Zn(II) 이온에 대한 affinity가 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch보다 더 크다는 사실을 알려 준다. 또한 상관계수에서 보는 바와 같이 99% 이상의 정밀도를 나타내고 있어 본 실험 결과는 의미가 있다고 본다.

3.5. 금속의 회수

Ulva pertusa Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch에 흡착된 금속 Zn(II) 및 Cu(II) 이온을 0.2M HNO₃ 용액으로 추출한 후 유리거르개를 이용하여 거르고 거른 액을 polarographic analyzer를 이용하여 Zn(II) 및 Cu(II) 이온의 양을 정량하였다. *Ulva pertusa* Kjellman에 흡착된 Zn(II) 이온의 분리, 회수실험을 한 결과 농도 변화에 따른 회수율을 Fig. 8에 나타내었다. 용액의 농도가 30ppm에서 210ppm까

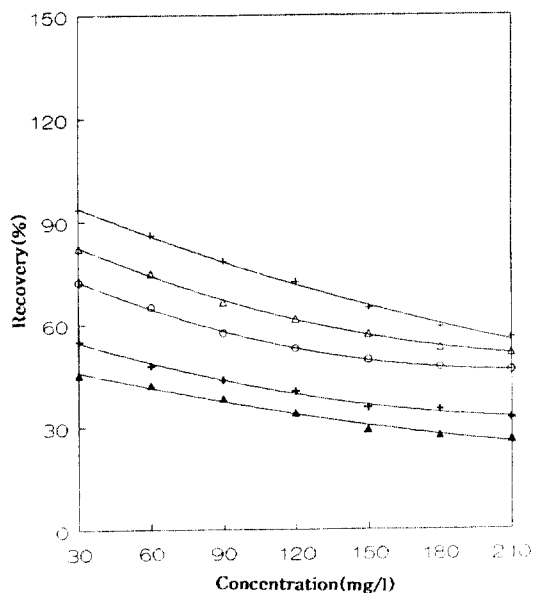


Fig. 8. Recovery percentage of Zn(II) ion from the *Ulva pertusa* Kjellman at various pH conditions.

지 증가할수록 회수율이 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 회수율과 pH와의 관계를 살펴보면 산성, 또는 중성인 pH 3.5, pH 5.5 및 pH 7.0인 경우가 회수율이 높았으며, 알칼리성인 pH 8.5, pH 10.5인 경우는 회수율이 낮게 나타났다. 이와 같은 경향은 Cu(II) 이온의 경우도 동일하였는데, 이는 흡착제의 전처리시 알칼리성화된 흡착제가 질산 처리 과정에서 중화됨으로써 금속이온이 흡착 매트릭스로부터 잘 떨어지는 조건이 조성되었기 때문으로 판단된다.

한편, Zn(II) 이온은 Cu(II) 이온보다 회수율이 약간 감소하고, 이것은 *Ulva pertusa* Kjellman에 대한 흡착량이 Zn(II) 이온이 Cu(II) 이온보다 더 크게 나타난 앞의 결과와 비교해 볼 때 Zn(II) 이온이 Cu(II) 이온보다 *Ulva pertusa* Kjellman에 대한 흡착력이 더 강하기 때문이라고 생각된다.

4. 결론

1. *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch 모두 Zn(II) 이온의 흡착량이 Cu(II) 이온보다 더 많았다.

2. 모든 pH 범위에서 Zn(II) 및 Cu(II) 이온 모두, *Ulva pertusa* Kjellman에 대한 흡착량이 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch의 경우보다 많았다.

3. *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch 모두 금속이온의 농도가 30ppm 이하인 경우, Zn(II)은 pH 변화와 관계 없이 거의 100% 흡착되었으며 Cu(II) 이온은 80~85% 흡착되었다. Zn(II) 및 Cu(II) 이온의 농도가 60~150ppm인 경우는 pH 변화에 따라 흡착량이 달라지는데, pH 3.5 < pH 5.5 < pH 7.0 < pH 8.5 < pH 10.5의 순으로 증가하였다.

4. *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch 모두 Zn(II) 및 Cu(II) 이온의 농도가 150ppm 이상인 경우는 모든 pH 범위에서 최대 흡착량을 나타냈으며, 산성에서 알칼리성으로 갈수록 흡착량이 증가하는 경향을 보이고 있다.

5. Zn(II) 및 Cu(II) 이온의 회수율은 산성에서 높았으며 그 크기 순서는 pH 3.5 > pH 5.5 > pH 7.0 > pH 8.5 > pH 10.5의 순으로 나타났다.

6. *Ulva pertusa* Kjellman 및 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch의 상관계수는 모두 99% 이상이

며 흡착용량상수는 *Ulva pertusa* Kjellman이 *Sargassum horneri*(Turner) C. Agarch보다 더 크다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 강릉대 학술진흥재단의 연구 조성비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드린다.

참고문헌

1. J. M. Wood and H. K. Wang *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 106(1984).
2. M. Tsezod and B. Volesky, *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 583(1981).
3. J. M. Wood and H. K. Wang *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 582A(1983).
4. D. Khummongkol, G. S. Canterford and C. Fryer, *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2643(1982).
5. A. B. Norberg and H. Persson, *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 239(1984).
6. A. Nakajima, T. Horikoshi and T. Sakaguchi, *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **16**, 88(1982).
7. J. M. Hassett, J. C. Jennett, J. E. Smith and R. A. Baker, Ed.: Ann Arbor Sci.: Stoneham, MA, USA, 1980.
8. M. E. Treen-Sears, B. Volesky and R. J. Neufeld, *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 1323(1984).
9. M. Galun, P. Keller, D. Malki, H. Feldstein, E. Galun, S. M. Siegel, and B. Z. Siegel, *Water Air Soil Pollut.*, **20**, 221(1983).
10. S. E. Shumate, G. W. Strandberg and J. R. Parott, Jr. *Biotech. Bioeng. Symp.*, **10**, (1980).
11. J. Ferguson and B. Bubela, *Chem. Geol.*, **13**, 163 (1974).
12. N. S. Fisher, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 579(1982).
13. W. B. Kerfoot and S. A. Jacobs., *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 662(1976).
14. B. Greene, D. W. Darnall, M. D. Alexander, M. T. Henzl, J. M. Hosea and R. A. McPherson, "190th National Meeting of the Americal Chemical Society. Geochemistry Division", Chicago, IL, Sept. 1985: Americal Chemical Society, Washington, DC: Abstr. No. 86.
15. F. E. Sami and H. J. Abdel-Shafy, *Egypt. J. Microbiol.*, **21**, 263(1983).
16. T. Skowronski and M. Przytocka-Jusiak, *Chemosphere*, **15**, 77(1986).
17. N. Kuyucak and B. Bolesky, *Water pollute. Res. J. Can.*, **23**, 424(1988).
18. EPA Report No. 540/5-90/005a, Cincinnati, OH, August 1990.
19. P. O. Harris and G. J. Ramelow, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 220(1990).
20. D. Khummongkol, G. S. Canterford and C. Freyer, *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2643(1982).
21. ACA. Costa and SGF Leite, *Biotechnology Letters*, **12**, 941(1980).
22. J. R. Cain and C. C. Paschal, *Arch. Envir. Contam. Toxicol.*, **9**, 9(1988).
23. N. Kuyucak and B. Volesky, *Water Pollut. Res. J. Can.*, **23**, 424(1988).
24. D. W. Darnall, B. Greene, M. Henzl, J. M. Hosea, R. A. McPherson, J. Sneddon and M. D. Alexander, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 206(1986).
25. P. K. Robinson, A. L. Mabe and M. D. Trevan, *A Rev. Pro. Bioch.*, **21**, 122(1986).
26. D. W. Darnall, B. Greene, M. Nosea, R. A. McPherson, M. Henzl and M. D. Alexander, Trace Metal Remove from Aquous Solution, R. Thomson ed., London: Royal Society of Chemistry, Special Publication No.61 pp.1-24(1990).
27. Green, B. and D. W. Darnall, Microbial Metal Recovery, H. Ehrlich, J. Brierley and C. Brierly, eds., New York, NY: McGraw-Hill, pp. 277-302 (1990).
28. G. W. Bedell and D. W. Darnall, Biosorbents and Biosorption Recovery of Heavy Metals., B. Volesky ed., pp. 313-326, CRC Press, Boca Raton, FL:1990.
29. R. Endress, Plant Cell Biotechnology, Springer-Verlag, Berlin, Ny, 1992.
30. R. H. Crist, K. Oherholser, N. Shank, M. Nguyen, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1212(1981).
31. E. Percival and R. H. McDowell, Algal polysaccharides. In Methods in Plant Biochemistry. Dey, P. M. and Harborne, J. B. eds. pp. 523-547. Academic Press, New York. 1990.
32. M. C. Su, Evaluation of Selector Technology for Heavy Metal Removal, M. S. IIT, 8(1993).