

해조류를 이용한 Pb 및 Cu의 흡착

†서근학 · ¹안갑환 · 조문철 · 김병진 · ²진형주 · ²홍용기
부경대학교 화학공학과, ¹지산대학 환경관리과, ²부경대학교 생물공학과
(접수 : 1998. 3. 27., 게재승인 : 1998. 6. 15.)

Biosorption of Pb and Cu by Marine Algae

Kuen-Hack Suh†, Kab Hwan Ahn¹, Moon-Chul Cho, Byong-Jin Kim, Hyung-Joo Jin², and Yong-Ki Hong²
Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan, 608-739, Korea
¹Dept. of Environmental Science & Technology, Jisan College, Pusan, 609-323 Korea
²Dept. of Biotechnology, Pukyong National University, Pusan, 608-737, Korea
(Received : 1998. 3. 27., Accepted : 1998. 6. 15.)

Biosorption of Pb and Cu was evaluated for 23 species of marine algae collected from a Korean coast. Among a variety of species for biosorbent potential, *Hypnea charoides* showed the highest capacity for Pb. An adsorption equilibrium was reached in about 2 hr for Pb and 30 min for Cu. The uptake capacity was 192.8 mg Pb/g biomass and 256 mg Cu/g biomass, respectively. The adsorption parameters for Pb and Cu were determined according to Langmuir model. With an increase in pH value, more negative sites are becoming available for adsorption of Pb and Cu, thus the removal of Pb and Cu increases at alkaline conditions. The selectivity of mixture solution shows the uptake order of Pb>Cu>Cr>Cd. When Ca concentration increases in Pb solution, Pb was selectively adsorbed.

Key Words : biosorption, *Hypnea charoides*, heavy metal, marine algae, selectivity

서론

각종 산업 발달에 따라 중금속물질이 날로 다양해져 환경의 오염은 날로 심각해져 가고 있다. 특히 도금산업이나 광산업, 염색공업 등 여러 분야에서 배출되는 중금속은 생태계를 파괴시키고 인체에 치명적인 영향을 미치므로 사회적인 문제가 되고 있다.

중금속 제거 방법으로 증발법, 화학적 침전법, 막분리법 및 이온교환처리법등 여러 가지가 개발되어지고 있다. 자연증발법과 화학적 침전법은 장치가 간단하여 운전이 쉽지만 넓은 부지가 필요하고 시간이 많이 소모되며, 특히 침전법의 경우에는 다량의 화학응집제 사용으로 인하여 폐수처리 후 발생하는 다량의 슬러지는 2차적인 오염문제가 발생하는 단점이 있다. 막분리법은 중금속 제거율이 높고 중금속의 선택적 제거가 가능하지만 중금속의 농도가 높은 경우 막이 막히거나 분리능이 낮아지고 높은 에너지를 필요로 한다. 이온교환처리법은 단일 중금속 경우에는 농축과 회수를 함께 행할 수 있어 효과적이지만, 여러 금속 이온들이 들어있는 폐수에서는 독성 중금속만 선택적으로 분리할 수 없고 이온교환수지가 고가이므로 비경제적이다(1).

최근 폐수내의 중금속 제거 방법으로 생체흡착법이 많은 관심을 모으고 있다(2). 생체흡착법이란 해조류나 미생물 같은 생체 물질의 cell 표면이나 내부로 중금속을 흡착 또는 축적시키는 방법으로, 그 형태가 활성탄 흡착이나 이온교환과 유사하다. 중금속이 흡착되는 경로를 살펴보면, 생체물질들은 대부분 carboxyl, amino, phosphate, sulfate 및 hydroxyl 등의 작용기를 가지고 있는 alginic acid나 단백질 등으로 구성되어 있는데 이런 작용기에 중금속이 흡착된다(3). 또한 생체물질 자체가 가지고 있던 Ca, Mg, K 및 Na 등의 금속 이온 등과 중금속이 이온 교환되기도 하며(4), 살아있는 생체물질을 이용하였을 경우에는 대사작용에 의해 cell 내부로 축적되기도 한다. 생체물질 중에서 특히 해조류는 종류가 다양하고 양이 풍부하여 구하기가 쉽고 가격이 저렴하며, 각 종(species)들은 중금속의 흡착성능이나 선택성이 모두 달라(5) 특정 중금속의 제거 또는 회수가 가능하여 생체흡착제로의 연구가 많이 이루어지고 있다(6).

본 연구에서는 우리 나라 인근의 해안에서 쉽게 채취할 수 있는 해조류 23종에 대하여 Pb 및 Cu에 대한 흡착성능을 규명하였고, 그 중에서 Pb 흡착량이 높은 가시우무(*Hypnea charoides*)를 이용하여 Pb 및 Cu에 대한 흡착실험을 수행하였다. Pb 및 Cu의 평형흡착량을 조사하여 Langmuir 모델에 적용시켜 보았고, pH변화에 따른 흡착성능도 조사하였다. 또한 실제 폐수로의 적용가능성과 중금속의 선택적 흡착성능을 판단하기 위해 Pb, Cu, Cr 및 Cd 혼합용액과 Pb와 Ca 혼합용액에서 흡착실험을 수행하였으며, 가시우무를 0.1M NaOH 및 formaldehyde로 처리한

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan, 608-739, Korea
Tel : 051-620-1467, Fax : 051-620-1467
e-mail : khsuh@dolphin.pknu.ac.kr

가시우무와 진처리를 하지 않은 가시우무와의 흡착량을 비교하였다.

재료 및 방법

생체흡착제와 금속 시약

본 연구에 사용한 생체흡착제는 우리나라 인근 해안에서 쉽게 채취할 수 있는 해조류 중에서 23종을 선별하였으며, 실험에는 증류수로 세척후 건조시킨 다음 분쇄하여 사용하였다.

중금속 시약들은 모두 특급시약으로 Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, Cd(NO₃)₂ · 4H₂O 및 CaCl₂를 사용하여 실험시 필요한 농도로 제조하였으며, 원자흡수 분광계 (Shimadzu AA-670)를 이용하여 중금속 농도를 분석하기 위한 검량선 작성시 AA용 표준용액을 사용하였다.

실험 방법

여러 해조류에 대한 Pb 및 Cu의 흡착 성능을 판별하기 위해 중금속 농도가 500 mg/L인 중금속 용액에 해조류가 1 g/L 되도록 넣고 shaking incubator에서 30°C, 150 rpm으로 18시간 동안 교반시켰다. 그 후에 3 mL의 시료를 취하여 10,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 적절히 희석하여 원자흡수 분광계로 중금속 농도를 측정하였다.

23종의 해조류 중에서 Pb에 대한 흡착성능이 우수한 가시우무(*Hypnea charoides*)를 이용하여 Pb 및 Cu에 대한 흡착 실험을 수행하였다. 초기농도 변화에 따른 흡착등온선, pH 변화에 따른 흡착량, 혼합 중금속 용액에서의 선택성 및 NaOH와 formaldehyde를 이용한 생체 흡착제의 전처리 등 모든 실험은 위의 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. pH의 조절에는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하였으며, NaOH를 이용하여 전처리할때는 분쇄한 가시우무를 0.1 M NaOH 용액에 하루동안 방치한 후 다시 증류수로 3회 세척하여 잔류 NaOH를 씻어내었다. 또한 formaldehyde 전처리는 Bullock의 방법(7)을 사용하였는데, 0.7 g의 가시우무를 36% formaldehyde 4.76 mL와 희석 염산(0.1 M) 9.24 mL의 혼합용액에 넣어서 1시간 동안 교반하고 여과시켜 증류수로 세척하였다. 그 후에 0.2 mol/L의 sodium carbonate로 씻은 후 다시 증류수로 세척하여 60-80°C로 밤새워 건조시킨 다음 최종적으로 2시간 동안 110°C로 건조시켰다.

중금속의 흡착량은 $q = \frac{V(C_i - C_f)}{M}$ 를 이용하여 나타내었으며, 여기서 q는 중금속의 흡착량(mg/g biomass), V는 용액의 부피(L), C_i와 C_f는 각각 초기와 최종 중금속 농도(mg/L), M은 해조류의 건조 무게(g biomass)이다.

결과 및 고찰

중금속 흡착량과 흡착 평형 도달 시간

Pb 및 Cu의 흡착능력이 우수한 해조류를 선정하기 위해 초기 중금속 농도 500 mg/L, 해조류 농도, 1 g/L(건조밀도 기준)로 회분식 흡착실험을 수행하여 해조류의 중금속 흡착성능을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 일반적으로 해조류들이 Pb 및 Cu를 비교적 많

이 흡착한다는 것을 알 수 있었다. 해조류 중 Pb의 흡착성능이 뛰어난 가시우무(*Hypnea charoides*)는 일본, 중국, 인도네시아 등 여러나라에서 자생하고 있으며, 우리나라에서도 부산, 구룡포, 여수 및 제주도 등 여러곳에서 다량 서식하고 있는 종으로, 몸은 가지가 엉켜서 큰 덩어리를 이루고 있고, 크기가 20 cm이상의 대형이므로 손쉽게 채취가 가능하고 가격이 저렴하여 생체흡

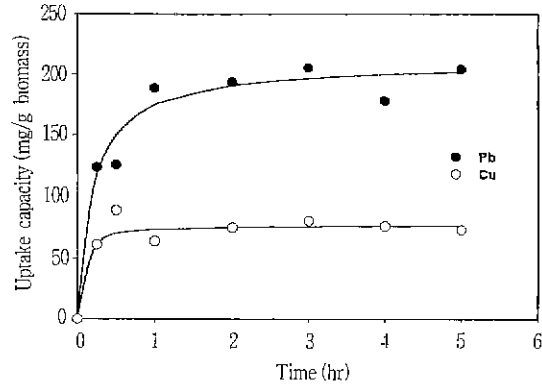


Figure 1. Time course of the uptake capacity of *Hypnea charoides* for Pb and Cu (Initial metal conc. : 1000 mg/L).

Table 1. Uptake capacity of marine algae for Pb and Cu. (Initial metal conc. : 500 mg/L)

| Marine algae | Q _{Pb} | Q _{Cu} |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| <i>Chondrus ocellatus</i> | 190.7 | 129.6 |
| <i>Codium fragile</i> | 192.1 | 40.2 |
| <i>Colpomenia bullosa</i> | 149.1 | 42.3 |
| <i>Colpomenia sinuosa</i> | 131.5 | 29.2 |
| <i>Ecklonia cava</i> | 49.1 | 80.7 |
| <i>Enteromorpha linza</i> | - | 33.4 |
| <i>Galgartina intermedia</i> | 197.5 | 45.3 |
| <i>Grateloupia prolongata</i> | 187.9 | 41.2 |
| <i>Grateloupia yezoensis</i> | 37.8 | 103.3 |
| <i>Hypnea charoides</i> | 234.2 | 52.8 |
| <i>Ishige foliacea</i> | 80.3 | - |
| <i>Kjellmaniella crassifolia</i> | 232.5 | 49.3 |
| <i>Monostroma nitidum</i> | 87.1 | 80.3 |
| <i>Pachymeniopsis elliptica</i> | 16.5 | 98.7 |
| <i>Porphyra yezoensis</i> | 185.1 | - |
| <i>Sargassum confusum</i> | 75.5 | 74.7 |
| <i>Sargassum horneri</i> | 196.9 | 41.9 |
| <i>Sargassum sagamianum</i> | 107.5 | 39 |
| <i>Sargassum thunbergii</i> | 115.7 | 54.4 |
| <i>Scytosiphon lomentaria</i> | 123.3 | 32.8 |
| <i>Symphocladia latiuscula</i> | 166.5 | 19.6 |
| <i>Ulva pertusa</i> | 53.5 | 55.9 |
| <i>Undaria pinnatifide</i> | 136.9 | 35.7 |

착제로의 경제적 이점을 가지고 있다. Pb 및 Cu에 비교적 우수한 흡착성능을 나타낸 가시우무를 이용하여 초기 중금속 농도 1000 mg/L에서 Pb와 Cu의 흡착시간에 따른 흡착량(q)의 변화를 Figure 1에 도시하였다. Figure 1에서 Pb의 흡착 평형 도달시간은 1시간 정도였으나 Cu의 흡착 평형 도달시간은 약 30분으로 Pb보다 빨랐다. 그러나 흡착량은 Pb가 193.4 mg/g biomass로 Cu의 74.9 mg/g biomass보다 약 2.6배가 높게 나타났다.

흡착평형과 Langmuir 모델 적용

가시우무의 농도변화에 따른 흡착량을 알아보기 위해 Pb와 Cu의 초기 농도를 Pb 200~1000 mg/L, Cu 500~3500 mg/L로 변화시키면서 흡착실험을 수행하였는데, Figure 2 (a)와 (b)에서 보듯이 가시우무가 Pb 및 Cu를 흡착할 때 나타나는 특성은 매우 달랐다. 그림에서 알 수 있듯이 Pb는 초기농도가 500 mg/L이하인 비교적 저농도에서 흡착평형에 도달하여 최대 192.8 mg Pb/g biomass의 흡착량을 나타낸 반면, Cu는 저농도에서 흡착량이 계속 증가하다가 2500 mg/L이상의 고농도에서 흡착평형에 도달하여 최대 256 mg Cu/g biomass의 흡착량을 나타내어 초기 농도에 따라 Pb 및 Cu의 흡착 특성이 달라짐을 알 수 있었다. 이로써 가시우무를 이용한 중금속 생체흡착시 중금속의 농도가 500 mg/L이하에서는 Pb를 제거하는데 사용하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 이렇게 중금속의 농도가 증가할 때 흡착량이 더 이상 증가하지 않고 흡착평형에 도달하는 것은 Langmuir 모델의 전형적인 형태이다(8). Langmuir 모델은 $q = \frac{bQ_{max}C}{1 + bC}$ 로 나타내며, 여기서 q는 흡착용량 (mg/g biomass), b는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수, Q_{max} 는 최대 흡착량(mg/g biomass), C는 용액의 평형 농도(mg/L)이다. 이 식을 선형화시켜 보면 $\frac{1}{q} = \frac{1}{bQ_{max}} \frac{1}{C} + \frac{1}{Q_{max}}$ 로 나타난다. 본 연구의

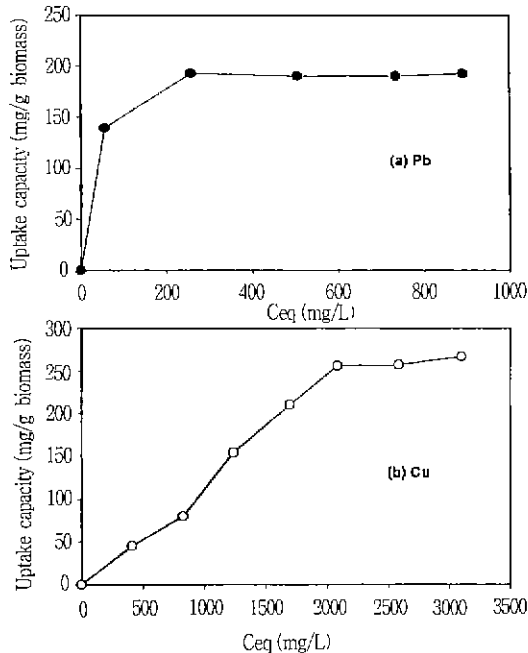


Figure 2. Uptake capacity of *Hypnea charoides* for Pb and Cu.

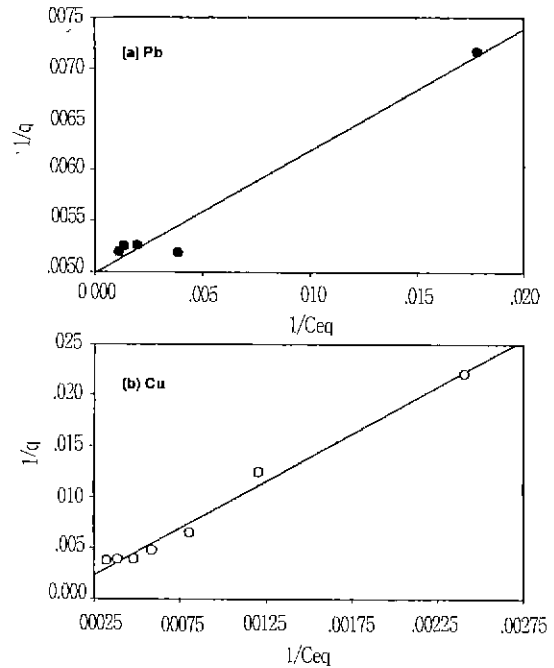


Figure 3. Langmuir model fitting of *Hypnea charoides* for Pb and Cu.

Table 2. Langmuir model parameters for the uptake capacity of *Hypnea charoides* for Pb and Cu.

| metals | Q_{max} | b | r^2 |
|--------|-------------------|----------------------|-------|
| Pb | 200.6 | 0.0414 | 0.97 |
| Cu | 1.3×10^5 | 8.3×10^{-7} | 0.99 |

결과를 Langmuir 모델에 적용하여 Figure 3 (a)와 (b)에 나타내었으며, 각 상수값은 Table 2와 같다.

위의 결과에서와 같이 가시우무의 Pb 및 Cu 생체흡착은 상관 계수, r^2 값이 Pb는 0.97, Cu는 0.99로서 Langmuir 모델에 잘 적용이 됨을 알 수 있었다. Langmuir 모델로서 계산한 최대흡착량 Q_{max} 를 보면 Pb는 200.6 mg/g biomass로서 실험치와 비슷하였지만 Cu는 1.3×10^5 mg/g biomass로서 실험치인 256 mg/g biomass와는 상당한 차이를 보였다.

pH 변화에 따른 흡착 특성

중금속 용액내의 수소이온 농도가 증가하면 평형작용에 의해 용액내의 중금속 이온의 흡착량이 감소한다. 따라서 pH의 변화에 따른 흡착량의 변화를 알아보기위해서 초기농도 1000 mg/L의 Pb 및 Cu의 용액을 0.1M HCl과 0.1M NaOH로 pH를 변화시켜 흡착실험을 수행한 결과를 Figure 4에 도시하였다. 본 실험에서 pH 5 이상에서는 Pb가 흰색의 수산화물 침전이 생겼기 때문에 실험을 하지 않았다. Pb의 경우 pH 5에서는 261.9 mg/g biomass, pH 2.3에서는 33.4 mg/g biomass로 pH의 변화에 따라 흡착량의 변화가 심했으나 Cu는 pH 5에서 131.6 mg/g biomass, pH 2.2에서 81.7 mg/g biomass로서 흡착량의 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 두 금속 모두 pH가 낮을 때

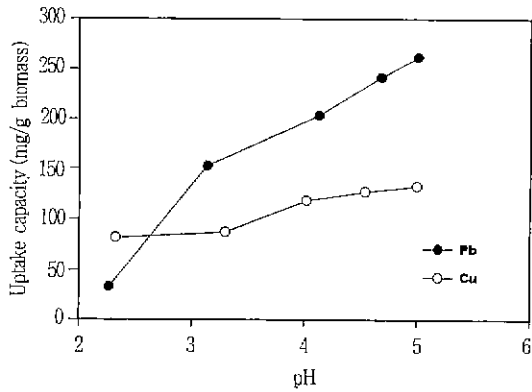


Figure 4. Effect of pH variation on uptake capacity of *Hypnea charoides* for Pb and Cu (Initial metal conc. : 1000 mg/L).

흡착량이 작았고 pH가 증가할수록 흡착량도 증가함을 알 수 있었다. 이렇게 pH가 낮을 때 흡착량이 감소하는 것은 낮은 pH에서 많은 수소 이온들이 중금속 이온들과 경쟁흡착관계에 있기 때문이다(8).

혼합 중금속 용액에서 선택적 흡착 특성

실제 산업폐수 속에는 여러 가지 중금속들이 공존하기 때문에 혼합중금속 용액에서 어떤 중금속에 대해 가시우무가 선택적으로 흡착을 하는지 조사해 볼 필요가 있다. Figure 5는 혼합용액에서 가시우무의 흡착특성과 특정 중금속에 대한 선택성을 알아보기 위하여 Pb, Cu, Cr 및 Cd가 각각 500 mg/L씩 들어있는 혼합용액에서 흡착능을 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 이들 중금속 중에서 Pb>Cu>Cr>Cd 순으로 선택적으로 흡착되었으나 그 흡착량은 단일 용액으로 존재할때보다 많이 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 이들 중금속들의 전체 흡착량을 합해보면 180.4 mg/g biomass로 단일용액에서의 Pb 흡착량과 비슷하다는 것을 알 수 있었다. Figure 6은 Pb용액(1000 mg/L)에 Ca를 50~500 mg/L씩 각각 혼합하여 흡착 실험을 수행한 결과이다. 용액중에 Ca가 100 mg/L 이상 존재할 때 Pb의 흡착량은 약 20%정도 감소는 하였지만 Ca는 흡착이 전혀 되지 않는 결과를 나타내었는데, 이로서 폐수 중에 상존하는 알칼리금속인 Ca가 500 mg/L 이상 존재하여도 독성 중금속인 Pb만을 선택적으로 흡착하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

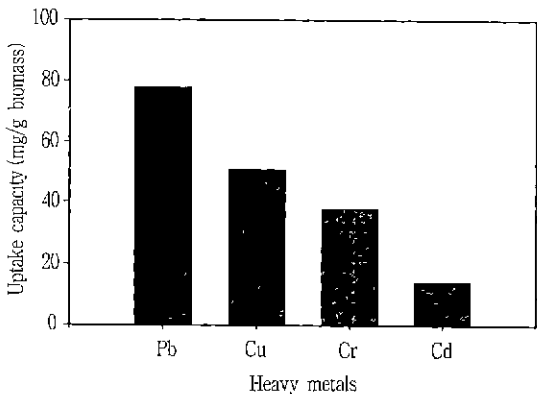


Figure 5. Selective uptake capacity of *Hypnea charoides* for heavy metals. (Initial metal conc. : 500 mg/L)

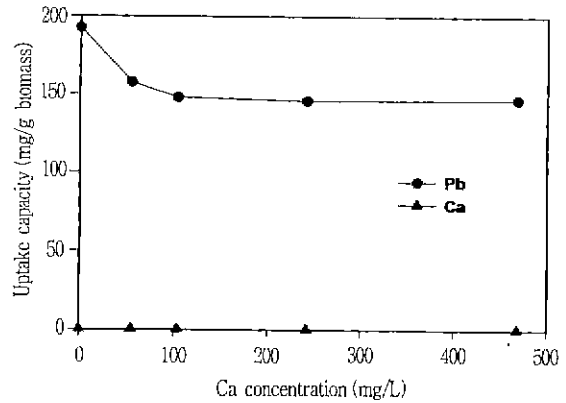


Figure 6. Effect of Ca on uptake capacity of *Hypnea charoides* for Pb and Ca (Initial Pb conc. : 1000 mg/L).

NaOH 및 formaldehyde 전처리 효과

생체흡착제의 중금속 흡착성능을 향상시키기 위하여 0.1M NaOH 용액에 하루동안 방치한 가시우무와 Bullock법으로 formaldehyde 전처리한 가시우무를 이용하여 Pb 흡착실험을 수행하여 Figure 7에 도시하였다. 그림에서와 같이 formaldehyde 처리한 경우에는 전처리하지 않은 것보다 Pb 흡착량이 40% 감소하여 115.6 mg/g biomass 였으나, NaOH 전처리한 경우에는 40% 정도 증가해 272.0 mg/g biomass를 흡착하였다. Eric(9) 등도 미생물을 이용한 Zn의 흡착시에 NaOH로 전처리한 경우 그 흡착량이 증가한다고 발표하였고, 안(10) 등 또한 *S. cerevisiae*의 Pb 흡착시 NaOH 전처리후에 흡착량이 1.5배 증가한다고 발표하였다. 이는 중금속 흡착에 있어 중요한 작용기의 하나인 히드록시기 NaOH 처리로 인해 생체흡착제에 첨가되었기 때문이라고 사료되었다. 생체흡착제를 formaldehyde 처리하면 formaldehyde가 cell 벽의 hydroxyl group과 화학적으로 결합하여 흡착제의 강도를 향상시키는 반면, 중금속을 흡착할 수 있는 site가 상대적으로 감소하게 되어 Pb 흡착시 전처리를 하지 않은 경우보다 흡착량이 감소하였다(11).

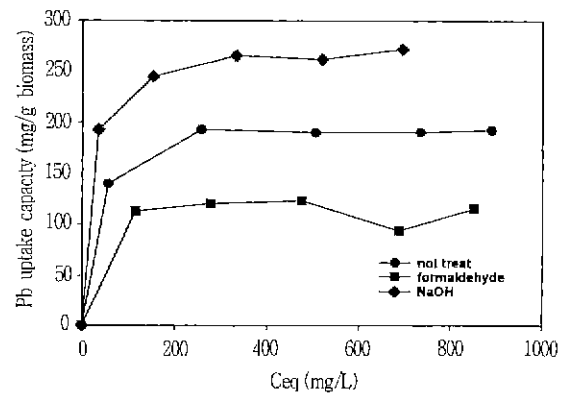


Figure 7. Uptake capacity of chemical modified *Hypnea charoides* for Pb.

요 약

우리나라 인근 해안에 다량 서식하고있는 해조류 중에서 23종을 선별하여 Pb 및 Cu의 흡착성능을 조사하였는데, 각 종에 따

른 중금속의 흡착성능은 다양하게 나타났고, 대부분의 종이 Pb에 대한 흡착량이 높은 것으로 나타났다. 이 중에서 Pb의 흡착량이 가장 높은 종인 가시우무를 이용하여 Pb 및 Cu의 생체흡착실험을 수행하였다. 흡착평형에는 Pb 2시간, Cu 30분이 소요되었으며, 최대 흡착량은 각각 192.8 mg Pb/g biomass, 256 mg Cu/g biomass이고 Langmuir 모델에 잘 적용되었다. 또한 pH가 낮을수록 중금속의 흡착량은 감소하였으며, 특히 Pb는 pH의 변화에 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. 혼합중금속 용액에서의 선택성은 $Pb > Cu > Cr > Cd$ 의 순이었으며, Ca 존재하에서도 Ca는 흡착하지 않고 Pb만을 선택적으로 흡착하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 하루동안 0.1M NaOH용액에서 전처리한 가시우무는 전처리하지 않은 것보다 Pb의 흡착량이 40% 증가하여 272.0 mg/g biomass를 흡착하였다.

감 사

본 연구는 1997년도 교육부지원 생물화학공학 학술 연구 조성비(97-F-22)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Suh, J. H. (1997), Biosorption of Lead to *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*. Ph. D. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat. Univ., Pusan.
2. Volesky, B. (1990), Biosorption of Heavy metals, CRC Press.
3. Kiefer, E., L. Sigg. and P. Schosseler (1997), Chemical and Spectroscopic Characterization of Algae Surfaces, *Environmental Science & Technology*, 31(3), 759-764.
4. Kuyucak, N., and B. Volesky (1989), The mechanism of Cobalt Biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 823-831.
5. 박광하, 전방욱, 김한수, 김영하 (1996), 해조류를 이용한 Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 흡착 및 회수, *Analytical Science & Technology*, 9(4), 373-381.
6. Kuyucak, N., and B. Volesky (1989), Accumulation of Cobalt by Marine Alga, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 809-814.
7. Bullock, A. L. (1965), DEAE cellulose, Methods in Carbohydrate Chemistry, R. H. Whistler ed., p.409-411, Academic Press, New York.
8. Guibal, E., C. Roulph, and P. L. Cloirec (1992), Uranium Biosorption by a Filamentous Fungus *Mucor Miehei* pH Effect on Mechanisms and Performances of Uptake, *Wat. Res.* 26(8), 1139-1145.
9. Fourest, E., and J. C. Roux (1992), Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products : mechanisms and influence of pH, *Appl. Microbiol Biotechnol*, 37, 399-403.
10. 안갑환, 서근학 (1996), *Saccharomyces cerevisiae*에 의한 Pb 생체흡착, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 11(2), 173-180.
11. Leusch, A., Z. R. Holan and B. Volesky (1995), Biosorption of Heavy Metals(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 279-288.