J. Korean Fish. Soc. 32(3), 333~337, 1999 한수지, 32(3), 333~337, 1999

괭생이모자반, *Sargassum horneri*를 이용한 Pb 흡착 및 탈착

서근학 · 안갑환* · 김병진 · 조진구 · 진형주** · 홍용기**
부경대학교 화학공학과, *지산대학 환경공학과, **부경대학교 생물공학과

Biosorption and Desorption of Pb by using *Sargassum horneri*

Kuen-Hack SUH, Kab-Hwan AHN*, Byong-Jin KIM, Jin-Koo CHO, Hyung-Joo JIN and Yong-Ki HONG****
Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
**Dept. of Environmental Engineering, Jisan College, Pusan 607-323, Korea*
***Dept. of Biotechnology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea*

Biosorption of Pb to *Sargassum horneri* was evaluated. An adsorption equilibrium was reached in about 15 min. for Pb and Pb uptake was 185.5 mg Pb/g biomass. When Ca and Mg concentration increases in Pb solution, Pb was selectively adsorbed. The Pb adsorbed by *S. horneri* could be recovered by desorption process, and the desorption efficiency of Pb by 0.1 M HCl, 0.1 M HNO_3, and 0.1 M EDTA was above 95%, whereas the elution by 0.1 M NaOH was less efficient in the desorption of Pb. *S. horneri* was reused 6 cycle repeatedly after adsorption/desorption and the sum of uptake was 636.6 mg Pb/g biomass.

Key words: biosorption, desorption, *Sargassum horneri*, Pb

서 론

각종 산업체에서 발생되는 중금속 함유 폐수에서 중금속을 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 환경오염 방지와 부존 자원을 재활용한다는 견지에서 절실히 요구되고 있다.

폐수 내 중금속을 제거하는 방법으로, 해조류나 미생물 등의 생물체의 표면이나 내부로 물리적, 화학적 및 생물학적 상호 작용에 의해 중금속을 흡착시켜 제거해내는 생체흡착법 (biosorption)에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다 (Leusch et al., 1996 ; Suh, 1997). 생체흡착은 생체흡착제 표면에 존재하는 carboxyl, amino, phosphate, sulfate 및 hydroxyl 등의 작용기에 중금속이 흡착되는 현상 (Volesky, 1990)을 말하며, 100 mg/L이하의 낮은 농도의 중금속을 처리하는데 매우 효과적이다. 생체흡착은 Na, K, Ca 및 Mg 등의 경금속들이 함께 존재하여도 중금속만을 선택적으로 제거하는 것이 가능하며, 넓은 범위의 pH에서도 사용 가능하여 기존의 중금속 제거 방법인 침전법이나 이온교환 처리법의 대체 기술로 많은 각광을 받고 있다 (Volesky, 1990 ; Park et al., 1996).

생물흡착제로 해조류는 미생물류 보다는 취급이 용이하고 많은 종들이 다량 자생하고 있어 가격이 저렴할 뿐 아니라, 각 종 (species)들은 중금속의 흡착 성능이나 선택성이 모두 달라 (Park et al., 1996) 특정 중금속의 제거 또는 회수가 가능한 장점이 있어 생체흡착제로의 연구가 많이 이루어지고 있다 (Kuyucak, and Volesky, 1989).

본 연구에서는 우리 나라 전역에 폭넓게 자생하고 있는 해조류인 *Sargassum horneri* (괭생이모자반)를 이용하여 독성 중금속인 Pb 의 생체 흡착 실험을 수행하였다. 흡착 시간 및 중금속 농도에 따른 흡착 평형을 조사하였고, *S. horneri*의 중금속 흡착시 pH 의 영향 및 Ca 및 Mg 등의 경금속이 Pb의 흡착 성능에 미치는 영향 등을 조사하였다. 연속공정에서 Pb의 회수 가능성을 알아보기 위해 0.1 M HCl, HNO_3, EDTA 및 NaOH를 탈착 용액으로 하여 Pb 탈착 실험을 수행하였으며, 흡착과 탈착 실험을 6회 반복 수행하여 *S. horneri*의 재생성을 검토하였다.

재료 및 방법

생체흡착제 및 금속 시약

본 연구에 사용한 생체흡착제는 해조류 중에서도 갈조류에 속하는 *Sargassum horneri* (괭생이모자반)로서 몸은 보통 3~5 m 이고, 줄기의 중앙부와 상부는 원주상이다 (강, 1970). 상기 해조류는 부산 용호동 백운포에서 98년 1월 시료를 채취하였다. *S. horneri*를 실험에 사용할 때는 건조 후에 분쇄하여 표준채를 이용하여 0.355 mm이하의 크기만을 사용하였다.

본 연구에 사용한 중금속 시약들은 모두 특급시약으로 Pb $(NO_3)_2$, $CaCl_2$ 및 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$를 사용하였으며, 실험시 탈이온수에 녹여 필요한 농도로 제조하였다. 중금속의 농도 분석에는 원자흡수 분광광도계 (Shimadzu AA-670)를 사용하였고, 중금속 농도를 분석하기 위한 검량선 작성시에는 표준용액 (1000 mg/L)을 사용하였다.

실험 방법

*S. horneri*를 이용한 Pb 흡착시 흡착에 필요한 시간을 결정하기 위해 초기 중금속 농도, 1000 mg/L 인 Pb 용액 100 mL와 *S. horneri* 0.1 g을 300 mL 삼각 플라스크에 넣고 shaking incubator에서 30℃, 150 rpm으로 교반시키면서 일정 시간마다 1 mL의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액을 적절히 희석한 후 원자흡수 분광광도계로 그 농도를 측정하였다. pH 영향 및 Ca 및 Mg 혼합 중금속 용액에서의 선택성 등의 실험은 상기 실험 방법과 동일하게 수행하였으며, pH 조절에는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하였다.

*S. horneri*에 흡착된 Pb의 탈착을 통한 회수 가능성과 *S. horneri*의 재생성을 알아보기 위해 0.1 M HCl, 0.1 M HNO_3, 0.1 M EDTA 및 0.1 M NaOH를 이용한 탈착 실험을 수행하였다. 1,000 mg/L Pb 용액에 *S. horneri*를 1 g/L가 되도록 하여 50 mL 원심분리관에 넣고 30℃에서 1시간 동안 흡착시킨 후 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 흡착제와 Pb 용액을 완전히 분리하였다.

상등액 농도를 분석하여 중금속 흡착량을 결정하였고, 중금속 용액으로부터 분리된 흡착제는 여러 종류의 탈착 용액으로 30분간 30℃, 150 rpm에서 탈착시켜 각 용액에 따른 탈착율을 비교하였다. 상기 과정을 6회 반복 수행하여 *S. horneri*의 재생성 및 전체 흡착량을 확인하고 가장 효과적인 탈착 용액도 선별하였다.

중금속의 흡착량은 아래식을 이용하여 계산하였다.

$$q=\frac{V(C_i-C_f)}{M}$$

여기서 q는 중금속의 흡착량 (mg/g biomass), V는 용액의 부피 (L), Ci와 Cf는 각각 초기와 최종 중금속 농도 (mg/L), M은 해조류의 건조 무게 (g biomass)이다.

결과 및 고찰

Pb 흡착 평형

*S. horneri*의 Pb 흡착 평형 도달 시간을 알아보기 위해 초기 중금속 농도 1,000 mg/L에서 시간에 따른 중금속 흡착량을 측정하여 Fig. 1에 도시하였는데, Pb의 경우에는 15분 정도의 비교적 빠른 시간내에 흡착 평형에 도달하였으며 이때 Pb의 흡착량은 159.6 mg/L였다. 따라서 이후의 흡착 실험에서는 흡착을 1시간 동안 수행하여 흡착특성 실험을 하였다.

중금속 농도에 따른 *S. horneri*의 흡착량을 알아보기 위해 초기 Pb의 중금속 농도를 변화시키면서 흡착실험을 수행하였는데, Fig. 2에서 보듯이 Pb 중금속 농도 1,000 mg/L 이상에서 흡착 평형에 도달하여 185.5 mg Pb/g biomass 를 흡착하여 Pb흡착능력은 미생물 생체흡착제로 많이 사용되고 있는 *Sacchromyces cerevisiae* 보다는 3배, *Zooglea* sp.보다 약 1.3배 더 우수한 것으로 조사되었다 (Ahn and Suh, 1998, 1996).

중금속 이온이 흡착평형에 도달하면 흡착제 단위 무게당 흡착량은 잔류 중금속이온의 평형농도 함수로서 Freundlich 또는 Langmuir 모델을 따르는 것이 보통이다. Freundlich 모델은 실험식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q=K.\ Ceq^{1/n}$$

여기서 q는 흡착제 무게당 흡착된 중금속이온의 질량 (mg/g biomass.), Ceq는 잔류 중금속 이온의 평형농도 (mg/L), K와 1/n은 Freundlich 상수로서 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개변수이다. 매개변수를 구하기 위하여 상기식을 아래와 같이 선형화 할 수 있다.

$$\ln q=(1/n)\ln Ceq+\ln K$$

Langmuir 흡착등온식은 단분자층 흡착의 가정하에 얻어진 식으로

$$q=\frac{bQ_{max}Ceq}{1+bCeq}$$

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), Ceq.는 용액의 평형 농도 (mg/L)이다. 이 식을 선형화시켜 보면 아래식과 같이 나타난다.

$$\frac{1}{q}=\frac{1}{bQ_{max}}\frac{1}{Ceq}+\frac{1}{Q_{max}}$$

본 연구의 결과를 Langmuir 및 Freundlich 모델에 적용하기 위하여 Fig. 3 (a)와 (b)에 나타내었다. 그림으로 부터 Freundlich 및 Langmuir 모델 둘다 비슷한 직선관계가 얻어 졌다.

상기 실험 결과를 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 적용시켜 구한 상수값을 Table 1과 Table 2에 각각 도시하였다.

Table 1과 Table 2에서 보듯이 Pb는 두 모델에 대해 상관 계수 r^2값이 0.94로 같게 나타나 두 식 모두 적용 가능하였다. Pb의

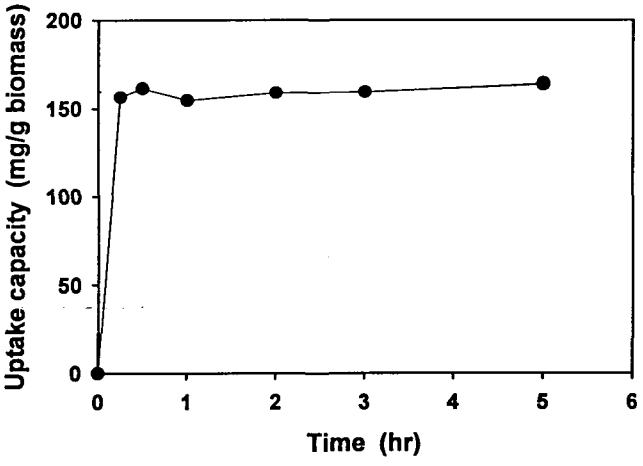

Fig. 1. Time course of uptake capacity of Pb by *S. horneri* (initial metal conc. : 1000 mg/L).

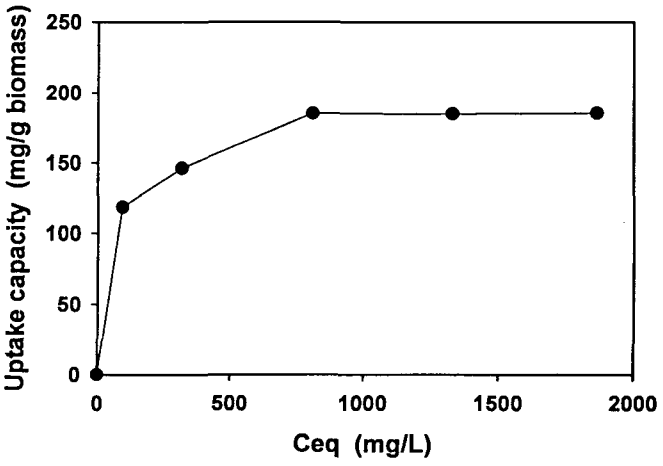

Fig. 2. Biosorption isotherm of Pb by *S. horneri*.

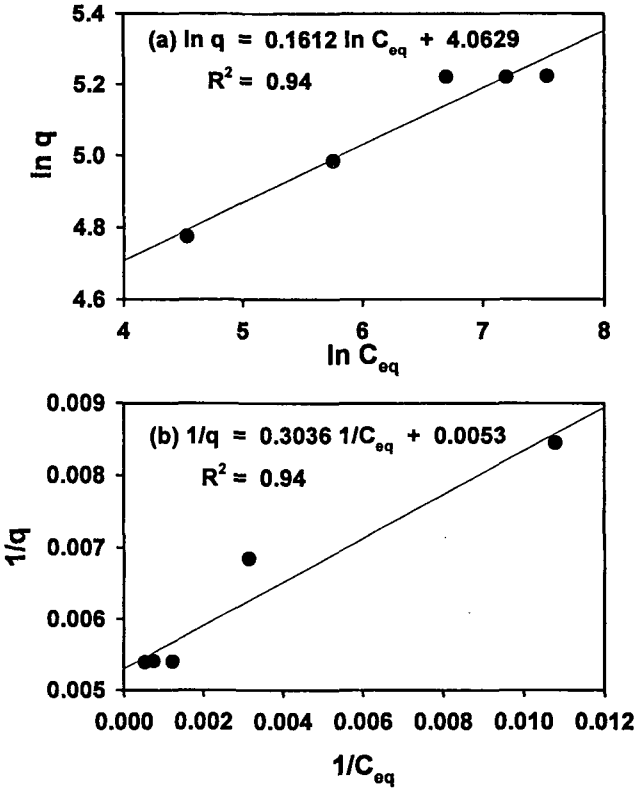

Fig. 3. Langmuir and Freundlich model fitting of Pb uptake by *S. horneri*.

Table 1. Langmuir model parameters on uptake capacity of Pb by *S. horneri*

Heavy metals	Q_{max}	b	r^2
Pb	188.7	0.01700	0.94

Table 2. Freundlich model parameters on uptake capacity of Pb by *S. horneri*

Heavy metal	K	1/n	r^2
Pb	58.14	0.1612	0.94

경우 Langmuir 모델에서 Q_{max}를 보면 Pb는 188.7 mg/g biomass로서 실험치인 185.5 mg/L 와 비슷한 값을 나타내었다.

pH 영향

*S. horneri*의 Pb 흡착시에 pH의 변화에 따른 흡착량의 변화를 알아보기 위해서 초기 농도 1,000 mg/L의 중금속 용액을 0.1 M HCl과 0.1M NaOH로 pH 2~5까지 변화시켜 흡착실험을 수행하여 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 본 실험에서 pH 5 이상에서는 Pb가 흰색의 수산화물 침전이 형성되어 그 이상의 pH에서는 침전과 흡착의 구별이 어려워 실험을 수행하지 않았다. 그림에서 보듯이 Pb의 경우 pH가 낮을 때 흡착량이 감소하였고 pH가 증가할수록 흡착량도 증가하여 pH 4이상인 경우 흡착량은 최대가 되었다. pH가 낮을 경우 Pb의 흡착량이 감소하는 것은 용액 내 존재하는 다량의 수소 이온 때문에 중금속 흡착시 저해 작용을 일으키고, 강산의 조건에서 중금속이 흡착할 수 있는 작용기가 파괴되어 흡착량이 감소하기 때문으로 사료된다 (Guibal et al., 1992).

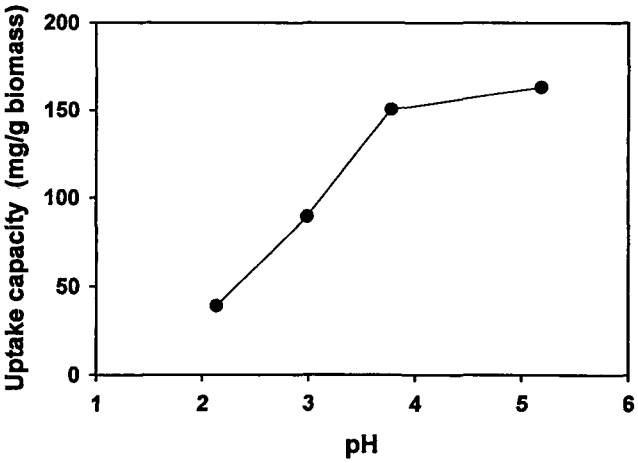

Fig. 4. Effect of pH on uptake capacity of Pb by *S. horneri*.

선택적 중금속 흡착

중금속이 포함된 폐수에는 Ca나 Mg 등의 경금속들이 존재하는데, 중금속 제거 공정에서 중금속만을 선택적으로 제거하지 못하고 경금속들이 함께 제거가 된다면 효율이 급격히 감소하게 되는 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 경금속 존재시에 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있는지를 확인할 필요가 있는데, 이를 위해 Ca 및 Mg가 각각 0~500 mg/L 범위에서 공존하는 500 mg/L Pb용액에서 *S. horneri*의 흡착 실험을 수행하였는데, 그 결과를 Fig. 5 (a) 및 (b)에 도시하였다. 그림에서 보듯이 용액속에 Ca 및 Mg 이온이 500 mg/L 까지 존재하여도 경금속은 전혀 흡착되지 않고 Pb만을 선택적으로 제거하는 것이 가능하였으나 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다. Pb 용액중에 Ca 가 500 mg/L 존재하였을 때 Pb의 흡착량은 Pb단독흡착의 경우보다 약 50% 감소하였으며, Mg가 500 mg/L존재시 Pb의 흡착량은 약 15 % 감소하였으나 Pb흡착의 선택성은 매우 높았다. 이러한 결과로 미루어 고농도로 존재하는 경금속들이 Pb의 흡착을 방해하는 inhibitor 작용을 하는 것으로 사료되었다.

생체흡착제의 Pb 탈착 및 재사용

*S. horneri*에 Pb가 흡착되어 제거된 후 이를 탈착시켜 회수할 수 있는지를 검토해 보기 위해 4종류의 탈착 용액을 선정하여 이를 이용한 Pb 탈착실험을 수행하였다. 1,000 mg/L Pb 용액으로 1시간 동안 흡착시킨 *S. horneri*에 0.1 M HCl, 0.1 M HNO_3, 0.1 M EDTA 및 0.1 M NaOH를 이용하여 탈착 실험을 수행한 후 얻어진 탈착율을 Fig. 6에 도시하였다. 이때 흡착된 Pb는 140 ± 20 mg/g biomass 정도 였다. Fig. 6에서 *S. horneri*의 탈착율은 HCl과 HNO_3등의 산을 이용하였을 때 99%이상 이였고, EDTA의 경우도 93%로 높은 탈착율을 나타내었으나, NaOH로 탈착시켰을때는 77%의 탈착율을 나타내 다른 탈착용액에 비해 효과가 떨어지는 것을 알 수 있었다. HCl 및 HNO_3 등의 산으로 탈착을 시켰을 때 탈착율이 높은 것은 수소 양이온의 농도가 높아져 생체흡착제 표면의 수산화기, 카르복시기 및 인산기 등의 작용기에 흡착되어 있는 Pb 이온을 떼어내기 때문이며, EDTA는 강한 착물을 형성하기 때문에 흡착되어 있는 Pb와 착물을 형성하여 *S. horneri*로부터 Pb를 탈착시키는 것으로 사료되었다 (Kuyucak and Volesky 1989).

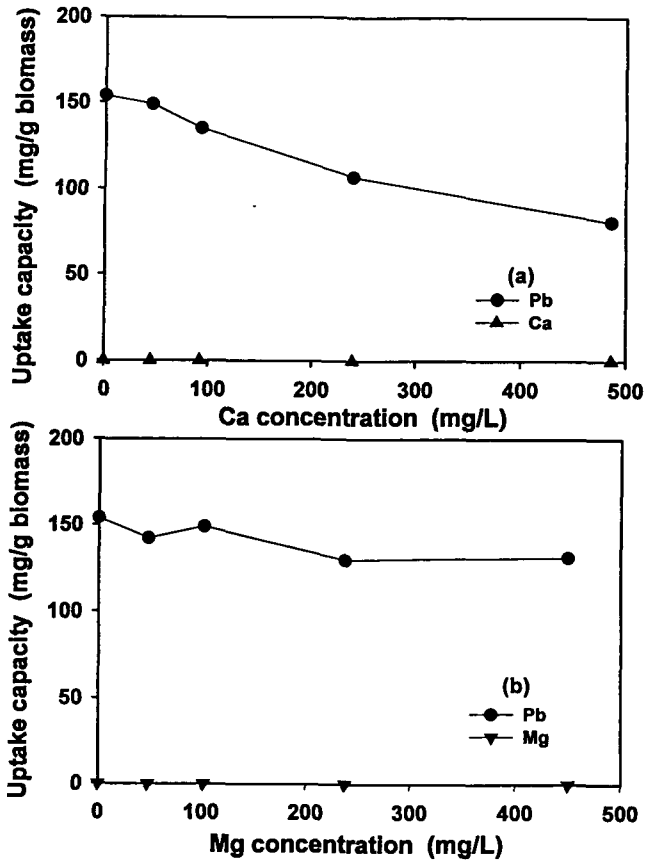

Fig. 5. Effect of light metals on uptake capacity of Pb by *S. horneri*.

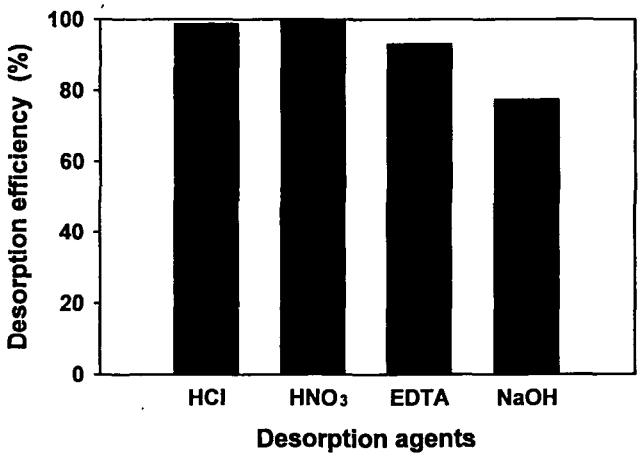

Fig. 6. Desorption efficiency of Pb by *S. horneri*.

흡착된 Pb를 탈착시킨 후 다시 재흡착시켰을 경우 *S. horneri*는 재사용이 가능한지 또한 이때의 흡착량은 어느 정도되는지를 알아보기 위해 Pb의 흡착과 탈착과정을 6회 반복 수행하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다.

Fig. 7에서 HCl과 HNO_3 등의 산으로 탈착시킨 경우 6회까지 흡착과 탈착과정을 반복하였을때 Pb 흡착량은 1회때 보다는 약간 감소하였지만 2회 이상 계속 사용하여도 거의 일정하게 유지되었고 탈착 또한 완전히 이루어져 *S. horneri*의 재생성이 매우 좋은 것으로 나타났다. 그러나 EDTA는 6회까지 탈착율은 높게 유지되었으나 흡착량의 현저한 감소가 일어났으며, NaOH를 이용한 탈착에서는 흡착량도 감소하였고 탈착 또한 완전히 이루어지지 않았다.

흡착과 탈착의 반복에 따른 흡착량과 탈착율을 보다 명확하게 나타내기 위해 Fig. 8에 Pb의 흡착제로 *S. horneri*를 재사용할 때 0.1 M HCl, 0.1 M HNO_3, 0.1 M EDTA 및 0.1 M NaOH로 탈착시킨 경우의 전체 흡착량을 누적으로 적산하여 비교하였고, Fig. 9에는 각 탈착 용액에서 흡착과 탈착 과정의 반복에 따른 누적 탈착율을 나타내었다. Fig. 8에서 도시된대로 HCl 및 HNO_3를 이용하였을 때 탈착을 통한 재흡착시 흡착량이 거의 선형적으로 증가하였고, HCl 및 HNO3를 이용하였을 때 Pb의 누적흡착량

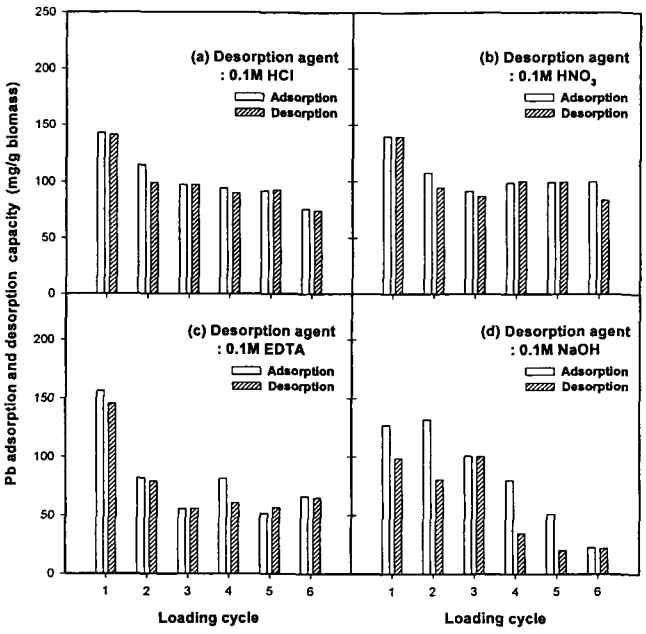

Fig. 7. Adsorption and desorption of Pb by *S. horneri*.

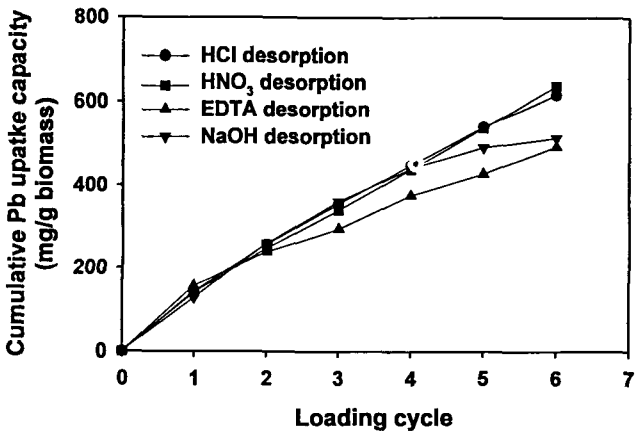

Fig. 8. Effect of desorption agents on cumulative uptake capacity of Pb in reused *S. horneri*.

이 615.2 및 636.6 mg/g biomass로서 매우 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 가시우무를 5회 재사용하여 구한 Pb의 누적흡착량 481.2 mg/g biomass (Cho, 1999)보다 높고, 6회 재사용시 흡착량 및 탈착량이 거의 일정하여 *S. honeri* 은 우수한 생체흡착제로 연속공정에 사용이 가능할 것으로 사료된다. 탈착용액으로 EDTA를 사용한 경우는 NaOH를 사용한 경우보다 오히려 흡착량이 낮아 *S. horneri* 재생의 측면에서 볼 때 나쁜 영향을 주는 것으로 나타났다. 이는 탈착 과정 중에 *S. horneri*의 표면에 남아 있는 EDTA가 Pb의 흡착부위를 막고 있어 재흡착시 Pb의 흡착량이 크게 감소하는 것으로 사료되었다. Fig. 9에서 흡착과 탈착의 반복에 따른 누적 탈착율을 도시한 결과를 보면, 6회까지 흡착과 탈착을 반복하였을 때 HCl, HNO_3 및 EDTA는 90%이상의 높은 탈착율을 나타내었으며, 특히 HCl를 이용한 경우에는 95% 이상 유지 가능하였다. 그러나 NaOH를 이용한 탈착시에는 약 70%정도의 낮은 탈착율을 보여 흡착된 Pb의 회수를 위해서는 효과적이지 않는 것을 알 수 있었다.

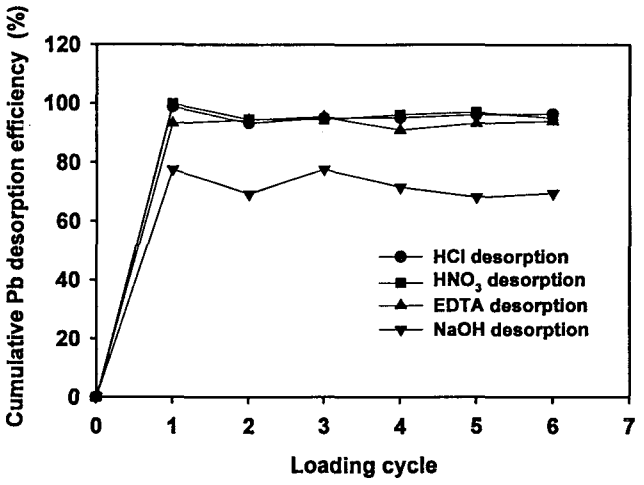

Fig. 9. Effect of desorption agents on cumulative Pb desorption efficiency in reused *S. horneri*.

이로써 *S. horneri*를 이용하여 Pb 흡착과 탈착과정을 반복 수행하였을 때 Pb 흡착량 및 탈착율을 고려하였을 때 HCl 및 HNO_3이 우수하다는 것을 알 수 있었으며, 흡착과 탈착 과정의 반복을 통한 흡착제의 재생성 또한 우수한 것으로 나타났다.

요 약

우리 나라 인근 해역에서 가장 쉽게 채취할 수 있는 해조류 중의 하나인 *S. horneri*을 이용한 Pb 의 생체흡착 실험을 수행하였다. 흡착 평형에는 15분 안에 도달하였으며, 평형흡착량은 185.5 mg Pb/g biomass 이었다. pH가 감소할수록 Pb는 흡착량이 현저히 감소하였다. 또한 Pb 흡착시에 Ca 및 Mg가 500 mg/L 존재하여도 Ca 및 Mg 등의 경금속은 전혀 흡착되지 않고 Pb만을 선택적으로 제거하는 것이 가능하였으나, 고농도로 존재하는 경금속들이 inhibotor 작용을 하여 Pb의 흡착량은 다소 감소하였다. Pb 흡착 및 탈착 과정을 6회 반복한 결과, HCl 및 HNO_3 이용한 경우에 흡착된 Pb의 회수 및 *S. horneri*의 재생에 있어 매우 효과적인 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

Ahn, K.H and K.H. Suh. 1996. Pb biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, Korean J. Biotechnol. Bioeng., 11 (2), 173~180 (in korean).

Ahn, K.H and K.H. Suh. 1998. Removal of Lead by *Arthrobacter* sp., J. Korean Environ. Sci. Soc., 7, 57~61 (in korean).

Cho, M.C. 1999. Removal and Recovery of Heavy Metals using Marine Algae as Biosorbent, Ph. M. thesis, Pukyong Natl. Univ. Pusan (in Korean).

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, 11 39~1145.

Kuyucak, N. and Volesky, B. 1989.Accumulation of Cobalt by Marine Alga. Biotechnology and Bioengineering, 33, 809~814.

Kuyucak, N., and B. Volesky. 1989. Desorption of Cobalt-laden Algal Biosorbent. Biotechnology and Bioengineering, 33, 823~831.

Leusch, A., Holan, Z. and Volesky, B. 1996. Solution and particles effects on the Biosorption of Heavy Metals by Seaweed Biomass. Applied Biochem. & Biotech., 61, 231~249.

Park, K.H., Jun. B.O., Kim, H.S. and Kim, Y.H. 1996. Adsorption and Recovery of Cu (II) and Zn (II) Ions by Algal Biomass. Analytical Science & Technology, 9 (4), 373~381 (in Korean).

Suh, J.H. 1997. Biosorption of Lead to Saccharomyces cerevisiae and *Aureobasidium pullulans*. Ph. D. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat. Univ., Pusan. (in Korean).

Volesky, B. 1990. Biosorption of Heavy metals. CRC Press.

강제원. 1970. 한국 동식물 도감 제 7권 - 식물편 (해조류), 문교부, 삼화출판사, 서울.

1999년 3월 17일 접수
1999년 5월 10일 수리