

## 미역 포자엽 fucoidan의 중금속 흡착 특성

구재근  
군산대학교 식품공학과

### Biosorption of Lead and Cadmium by Fucoidan from *Undariafinnatifida*

Jae-Geun KOO

Department Science and Technology, Kunsan National University,  
Kunsan 573-702, Korea

Screening tests of different fucoidan fractions from Sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Laminaria religiosa*, *Hizikia fusiforme* and *Sagassum fulvellum* revealed that the highest biosorptive Pb and Cd uptake fraction was *Undaria finnatifida* Fr-3.0 prepared by dissolving the precipitated complex (crude fucoidan and cetylpyridinium chloride) with 3.0 M CaCl<sub>2</sub> solution. The Pb and Cd uptake by *Undaria finnatifida* Fr-3.0 was quantitatively evaluated using sorption isotherms and Langmuir sorption model. The Pb and Cd uptake by *Undaria finnatifida* Fr-3.0 increased with increasing pH values at high equilibrium residual concentration. The highest experimentally observed Pb and Cd uptake value in the sorption isotherm for pH 5.5 were 94 mg/g (at C<sub>i</sub>=164 mg/L) and 64 mg/g (at C<sub>i</sub>=197 mg/L) respectively, and q<sub>max</sub> of Pb and Cd calculated by Langmuir sorption model were 178 mg/g and 122 mg/g, respectively. In the low equilibrium concentration range, up to 20 mg/L, the Pb uptake remained unchanged in the presence of Cd, but decreased at higher equilibrium concentration range.

**Key words:** Biosorption, Lead, Cadmium, Fucoidan, Sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Laminaria religiosa*, *Hizikia fusiforme*, *Sagassum fulvellum*

#### 서 론

미역은 우리나라 연안에서 가장 많이 생산되고 있는 갈조류이다. 생산된 미역의 대부분은 염장 미역 및 건제품 등으로 가공되어 수출 및 내수시장에서 소비되고 있으나, 매년 과잉 생산되고 있다. 특히 미역포자엽은 일부 건조되어 식용으로 이용되는 이외에는 특별한 용도가 없어 새로운 이용 방안에 대한 연구가 필요한 실정이다. 갈조류의 세포간 충전 물질인 알긴산과 fucoidan은 각각 carboxyl기와 황산기를 함유한 산성다당으로 해수의 무기질과 결합하여 조체의 형태 유지 등 주요한 생리작용을 한다. 이러한 무기질과의 결합 특성으로 인하여 갈조류 조체를 이용한 중금속 흡착을 통한 환경 오염제거에 관한 연구는 국내외로 매우 활발히 연구되어 왔다 (Holan and Volesky, 1994 ; Holan et al., 1993; Leusch et al., 1995; Suh et al., 2001). 중금속 중 카드뮴은 합금 및 전기재료 소재로 널리 사용되고 있는 데, 이로 인한 식품 소재의 오염이 날로 증가하며 또한 자동차 배연 등으로 인한 납의 식품 소재 오염도 인체 건강을 위협하고 있다. 납과 카드뮴의 인체 축적은 다양한 만성병의 원인이 되고 있어 알긴산 및 녹차 등의 중금속 흡착 특성을 이용하여 체내 중금속 제거를 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다 (Tanaka et al., 1972; Tanaka and stara, 1979; Kim and Rhee, 1994). 그러나 갈조류 내에 황산기를 함유한 fucoidan의 중금속 결합 특성에 관한 연구는 알긴산에 비하여 국외 및 국내에서도 매우 부족한 실정이다.

본 연구에서는 국내산 갈조류에서 추출한 fucoidan의 이화학적 및 생리활성에 관한 일련의 연구의 일환으로 국내에서 대량 생산되고 있는 미역포자엽에서 추출한 fucoidan의 중금속 (Pb, Cd) 흡착 특성을 조사하여 국내산 갈조류의 이용성 증진에 관한 기초 자료를 얻고자 하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재 료

실험에 사용한 미역포자엽, 다시마, 툷, 모자반에서 추출한 fucoidan 분획물은 전보 (Koo et al., 2001)에서 제조한 시료를 이용하였다.

##### Fucoidan 종류별 중금속 흡착 실험

미역포자엽, 다시마, 툷, 모자반에서 crude fucoidan을 추출하여 CaCl<sub>2</sub> 농도 별로 분획한 분획물의 Pb와 Cd의 흡착능을 조사하기 위하여 pH 5.5로 조절한 200 ppm의 Pb와 Cd 용액에 1g/100 mL 농도로 각 분획물을 첨가하여 37°C에서 1시간 교반하여 흡착하였다. 흡착 후 MWCO 3,000 이하인 한외여과막으로 여과하여 잔류 중금속 농도를 원자흡광 분석기 (AA-220FS, Varian Co., Australia)로 분석하였다. Fucoidan의 중금속 흡착량은 아래의 식을 이용하여 나타내었다.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{1000 M}$$

여기서  $q$ 는 중금속 흡착량 (mg/g of fucoïdan),  $V$ 는 용액의 부피 (L),  $M$ 은 fucoïdan의 무게 (g),  $C_i$ 는 초기 중금속 농도 (mg/L),  $C_f$ 는 잔류 중금속 농도 (mg/L)이다.

#### 흡착 시간에 따른 중금속 흡착량 변화

시료와 중금속간의 흡착 시간에 따른 흡착량 및 잔류농도의 변화를 측정하기 위하여 미역포자엽 fucoïdan 분획물 (Fr-3)을 200 ppm의 Pb와 Cd 용액에 각각 1g/100 mL 농도로 첨가한 후 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 동안 흡착을 시킨 후 흡착량을 구하였다.

#### 미역포자엽 fucoïdan 분획물의 흡착 특성

미역포자엽 fucoïdan의 중금속 흡착 특성을 실험을 위하여 Cd과 Pb의 용액 (20, 50, 100, 150, 200, 300 ppm)에 0.1 N HCl 및 0.1 N NaOH 용액을 첨가하여 각각 pH를 2.0, 4.0, 5.5로 조절하였다. 또한 Pb와 Cd이 공존할 때 fucoïdan의 흡착 특성을 조사하기 위하여 Pb와 Cd 용액을 1:1로 혼합하여 Pb와 Cd의 농도가 각각 10, 25, 50; 75, 100, 150 ppm이 되게 한 후 pH를 조절하였다. pH 조절된 중금속 용액에 각 fucoïdan 분획물을 1g/100 mL로 첨가하여 37°C에서 1시간 교반한 후 MWCO 3,000 이하의 한외여과막으로 여과하여 여과액을 각각 원자흡광분석기 (AA-220FS, Varian Co., Australia)로 중금속 농도를 측정하였다. 흡착 특성을 조사하기 위하여 아래의 Langmuir 흡착 등온식을 이용하였다.

$$q = q_{\max} \cdot b \cdot C_f / (1 + bC_f)$$

여기서  $q$ 는 중금속 흡착량 (mg/g of fucoïdan),  $b$ 는 Langmuir 상수,  $C_f$ 는 잔류 중금속 농도 (mg/L),  $q_{\max}$ 는 최대 흡착량이다.

## 결과 및 고찰

#### Fucoïdan 분획물의 흡착량

국내에서 대량 생산되고 있는 갈조류인 미역포자엽, 다시마, 툯, 모자반에서 각각 추출하여  $CaCl_2$  농도에 따라 분획한 분획물의 Pb 및 Cd 흡착량을 Table 1에 나타내었다. Pb와 Cd 흡착량 모두 갈조류의 종류 및 분획물 간에 일정한 경향이 없었다. Paskins-Hurlburt et al. (1976)은 fucoïdan의 중금속 흡착의 경우 황산기의 함량 및 결합 위치가 중금속의 흡착에 중요한 역할을 하며, 또한 Ca의 존재 유무에 관계없이 Pb, Cd 순으로 fucoïdan과 강한 흡착을 한다고 보고하였다. 본 실험 결과에서는 전시료 모두 Pb이 Cd에 비하여 흡착량이 높았으나, Fr-3 (황산기의 함량이 높고 우론산의 함량이 낮은 획분)과 Fr-1 (황산기의 함량이 낮고 우론산의 함량이 높은 획분)간의 Pb와 Cd 흡착량 차이에는 일정한 경향이 없었다. 이는 본 실험에 사용한 fucoïdan 분획물에는 황산기 이외에 우론산, 단백질도 함유되어 있어, 이들 성분도 중금속의 흡착에 관여하기 때문으로 여겨진다. Holan et al. (1993)은 같은 갈조류인 *Ascophyllum nodosum*의 조체를 이용한 Cd 흡착 실험을 통하여 조체의 Cd 흡착은 단순히 세포벽 구성 성분인 알긴산 유래의 carboxyl기 뿐 아니라 ascophyllan 유래의 황산기 등도 관

Table 1. Lead and cadmium uptake by different fucoïdan fractions at pH 5.5

Fucoïdan fractions	q (mg/g)	
	Pb	Cd
<i>Undaria pinnatifida</i>		
Fr-0.5	42.0	31.2
Fr-1.5	65.0	30.1
Fr-3.0	65.2	43.5
<i>Laminaria religiosa</i>		
Fr-0.5	62.6	33.1
Fr-1.5	59.6	34.8
Fr-3.0	53.6	31.2
<i>Sagassium fulvellum</i>		
Fr-0.5	50.0	35.9
Fr-1.5	32.8	28.7
Fr-3.0	48.0	35.8
<i>Hijikia fusiformis</i>		
Fr-0.5	60.4	39.1
Fr-1.5	57.5	21.6
Fr-3.0	58.0	38.5

여할 것으로 보고하였다. 이 후 fucoïdan의 중금속 흡착 특성을 조사하기 위해서는 상대적으로 Pb 및 Cd의 흡착량이 높고 또한 전보 (Koo, 2001)에서 항혈액응고 활성이 가장 높은 미역포자엽 분획물 (Fr-3)을 시료로 하여 실험하였다.

#### 흡착특성

미역포자엽 fucoïdan 분획물 (Fr-3)의 중금속 흡착 특성을 조사하기 위하여 흡착시간에 따른 납과 카드뮴의 흡착량과 평형농도를 Fig. 1에 나타내었다. Pb와 Cd 모두 1시간까지는 급속히 흡착량이 증가하였으나 1시간 이후에는 일정하게 평행에 도달하였다. 따라서 이 후의 실험은 Pb와 Cd 모두 흡착시간을 1시간으로 고정하여 두고 실험을 하였다. 미역포자엽 fucoïdan의 흡착 특성을 조사하기 위하여 pH 및 농도 변화에 따른 Pb와 Cd의 흡착량의 변화를 Fig. 2와 3에

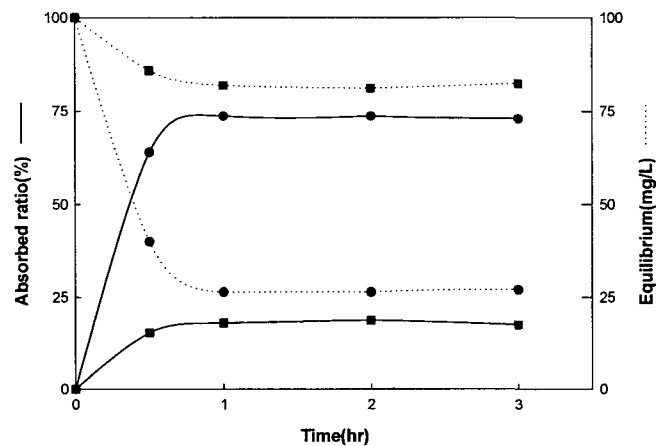


Fig. 1. Time profile of lead and cadmium sorption by fucoïdan of *Undaria pinnatifida*. ●, Pb; ■, Cd.

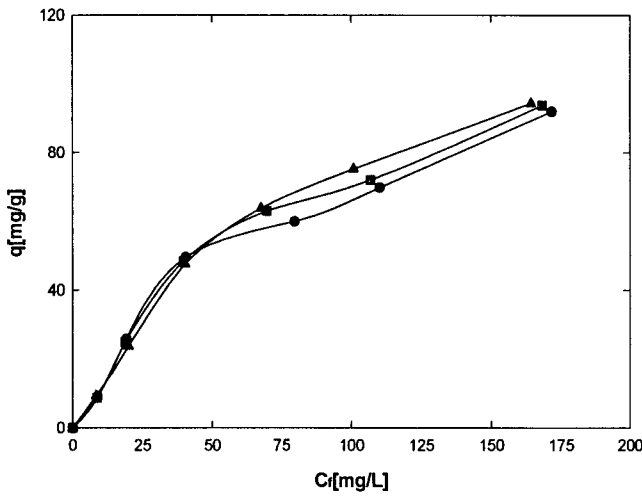


Fig. 2. Lead sorption isotherms for fucoidan fraction (Fr-3.0) of *Undaria pinnatifida* at different pH levels.  $C_r$ , Final equilibrium metal concentration;  $q$ , Uptake of metal; ●, pH 2.0; ■, pH 4.0; ▲, pH 5.5.

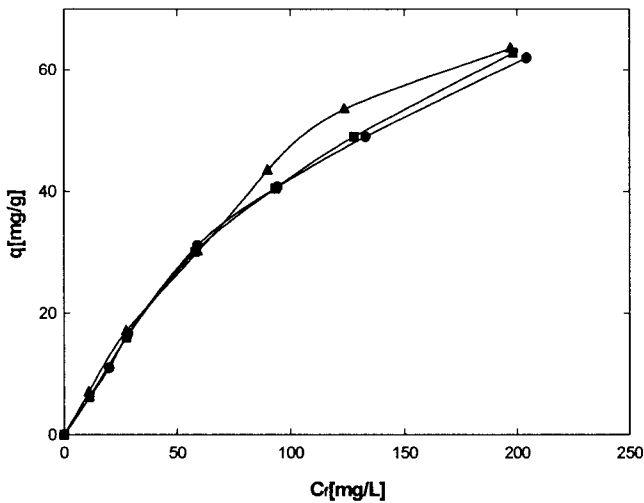


Fig. 3. Cadmium sorption isotherms for fucoidan fraction (Fr-3.0) of *Undaria pinnatifida* at different pH levels.  $C_r$  and  $q$ , refer to Fig. 2; ●, pH 2.0; ■, pH 4.0; ▲, pH 5.5.

각각 나타내었다. Pb와 Cd 모두 흡착량은  $C_r$  농도가 50 mg/L까지는 pH 간의 흡착량의 차이가 없었으나 농도가 증가함에 따라 pH 5.5 처리구가 pH 4.0, pH 2.0 처리구에 비하여 약간 높았다. 그리고 pH 6.5 이상에서는 Pb와 Cd 모두 침전이 생성되기 시작하였다 (Data not shown). Holan et al. (1993)은 *A. nodosum* 조체의 pH에 따른 Cd 흡착량을 조사하여 pH 4.9, pH 3.5, pH 2.0의 순으로 흡착량이 증가하였으며, 특히 pH 2.0는 다른 pH 처리구에 비하여 흡착량이 낮았다고 보고하였다. Niu et al. (1993)도 *Penicillium* sp. 균체를 이용한 Pb의 흡착 실험에서 pH 4~5에서 가장 흡착량이 높았고 pH 2~4.5 범위에서는 감소하였는데 이는 생체 중금속 결합 부위로 작용하는 음이온 관능기의 pK 범위에서

Pb와 수소이온이 경쟁 관계를 나타내기 때문이었다고 보고하였다. 따라서, 본 실험의 fucoidan의 Pb와 Cd 흡착에서도 황산기 이외에 pK 값이 3~4의 범위인 carboxyl기를 함유한 우론산도 흡착에 중요한 역할을 할 것으로 여겨진다. Pb와 Cd의 흡착 특성을 조사하기 위해 Langmuir sorption model을 각각 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었고, 흡착 특성값은 Table 2에 나타내었다. Langmuir sorption equation은 표면 흡착에 이용되는 식으로 본 실험에 잘 적용되었다. 실험을 통하여 얻은 Pb와 Cd의 최대 흡착량은 pH 5.5에서 각각 94 mg/g ( $C_r$  164 mg/L), 64 mg/g ( $C_r$  197 mg/L)였으며 Langmuir sorption model을 통해 구한 최대 흡착량은 pH 5.5에서 각각

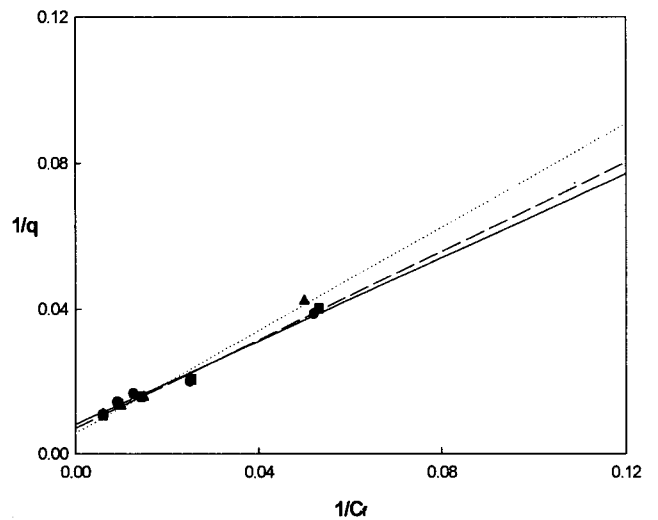


Fig. 4. Langmuir sorption models of lead for fucoidan fraction (Fr-3.0) of *Undaria pinnatifida* at different pH levels.  $1/C_r$ ,  $1/\text{Final equilibrium metal concentration}$ ;  $1/q$ ,  $1/\text{Uptake of metal}$ ; ●, pH 2.0; ■, pH 4.0; ▲, pH 5.5.

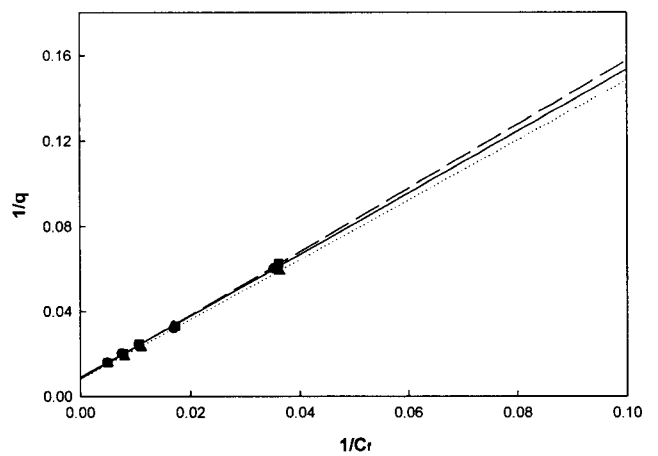


Fig. 5. Langmuir sorption models of cadmium for fucoidan fractions (Fr-3.0) of *Undaria pinnatifida* at different pH levels.  $1/C_r$  and  $1/q$ , refer to Fig. 4; ●, pH 2.0; ■, pH 4.0; ▲, pH 5.5.

Table 2. Experimental and calculated Pb and Cd uptake by *Undaria pinnatifida* fucoidan (Fr-3.0) at different pH levels

Sorbent type	Experimental <sup>1</sup>		Langmuir parameters <sup>1</sup>				Difference <sup>2</sup>		r <sup>2</sup>
	q <sub>20</sub> (mg/g)	q <sub>150</sub> (mg/g)	q <sub>20</sub> (mg/g)	q <sub>150</sub> (mg/g)	q <sub>max</sub> (mg/g)	b (×10 <sup>2</sup> )	q <sub>20</sub> (%)	q <sub>150</sub> (%)	
Lead uptake									
pH 2.0	26	84	27	84	123	1.4	-3.7	0	0.98
pH 4.0	26	86	27	90	142	1.2	-3.7	-4.4	0.99
pH 5.5	24	90	24	96	178	0.8	0	-6.3	0.99
Cadmium uptake									
pH 2.0	11	52	12	54	111	0.6	-8.3	-3.7	0.99
pH 4.0	11	54	12	55	119	0.6	-8.3	-1.8	0.99
pH 5.5	14	58	12	57	122	0.6	16.6	1.8	0.99

<sup>1</sup>, q<sub>20</sub> and q<sub>150</sub> means metal uptake at the residual concentration of 20 and 150 mg/L, respectively.

<sup>2</sup>, (q<sub>exp</sub> - q<sub>cal</sub>)100/q<sub>cal</sub>

178 mg/g, 122 mg/g이었다. 또한 저농도에서의 흡착 강도를 나타내는 b값은 Pb의 경우 pH가 낮을수록 증가하였으나, Cd의 경우는 pH 변화에 따른 차이가 없었다. Holan and Volesky (1994)는 *A. nodosum* 조체를 이용한 납 흡착 실험에서 Langmuir sorption equation으로 구한 최대 흡착량은 pH 6.0에서 600 mg/g이라고 보고하였는데 본 실험의 결과에 비하여 3.7배 흡착량이 높았다. pH 조건이 다르고 갈조류의 종류도 다르지만 *A. nodosum*에도 asco-phyllan이라는 fucoidan과 유사하게 황산기 및 우론산을 함유한 물질이 다량 함유되어 있는 점으로 미루어 볼 때 갈조류의 중금속 흡착에는 알긴산 이외에 황산기를 함유한 fucoidan도 상당 부분 관여 할 것으로 생각되었다. Pb와 Cd이 공존할 때 fucoidan의 흡착 특성을 조사하기 위해 pH에 따른 흡착량과 평형농도를 Fig. 6에 나타내었다. 앞의 Pb와 Cd의 단독 용액에서의 흡착 특성과 달리 두 중금속이 공존시에는 Pb와 Cd 모두 pH간에는 일정한 경향이 없었다. 그러나, 중금속 종류의 간에는 Pb의 흡착량이 Cd에 비하여 전체 pH 처리구에서 높았다. Pb와 Cd의 공존시 pH에 따

른 흡착 특성을 조사하기 위해 Langmuir sorption model을 Fig. 7에 나타내었고, 흡착 특성값은 Table 3에 나타내었다. Langmuir sorption equation으로 구한 최대 흡착량은 Pb의 경우 pH 2.0, 4.0, 5.5에서 각각 62, 50, 57 mg/g으로 pH 2.0에서 가장 높았고, Cd은 pH 2.0, 4.0, 5.5에서 각각 40, 38, 51 mg/g으로 pH 5.5에서 가장 높아 단독 흡착시에 비하여 감소함을 알 수 있었다. 또한 저농도에서의 흡착 강도를 나타내는 b값은 Pb와 Cd 모두 pH 4.0처리구가 다른 pH 조건에 비하여 높았다. Niu et al. (1993)은 평형 농도가 15 mg/L 이하의 저농도에 있어서는 *Penicillium*의 경우 Pb의 흡착량은 Cu와 As 공존시 흡착량의 변화가 없고, Cd 공존시 증가하며, Zn 공존시는 급격히 감소한다고 보고하였다. 본 실험의 경우 C<sub>i</sub>가 20 mg/L일 때 Cd 공존시 Pb의 흡착량은 26 mg/g으로 단독 흡착시의 Pb의 흡착량과 차이가 없었으나 농도가 증가하면 감소하였다. 따라서 공존 흡착시에는 평형농도가 높을수록 공존이온간의 흡착 방해 작용이 있을 것으로 여겨졌다.

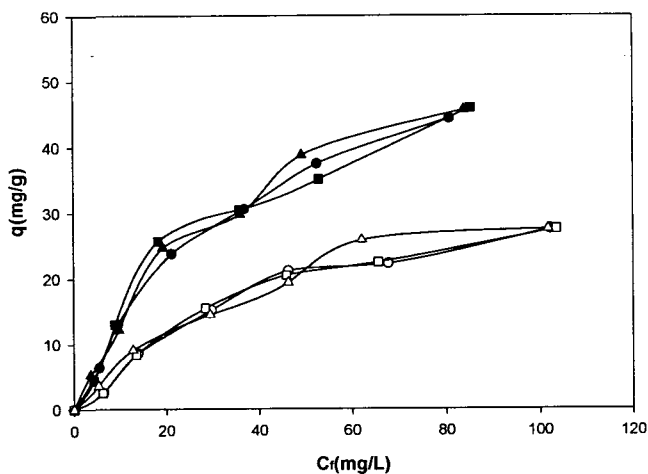


Fig. 6. Lead and cadmium sorption isotherms for fucoidan fraction (Fr-3.0) of *Undaria pinnatifida* at different pH levels. q and C<sub>i</sub> refer to Fig. 2; ●, Pb (pH 2.0); ■, Pb (pH 4.0); ▲, Pb (pH 5.5); ○, Cd (pH 2.0); □, Cd (pH 4.0); △, Cd (pH 5.5).

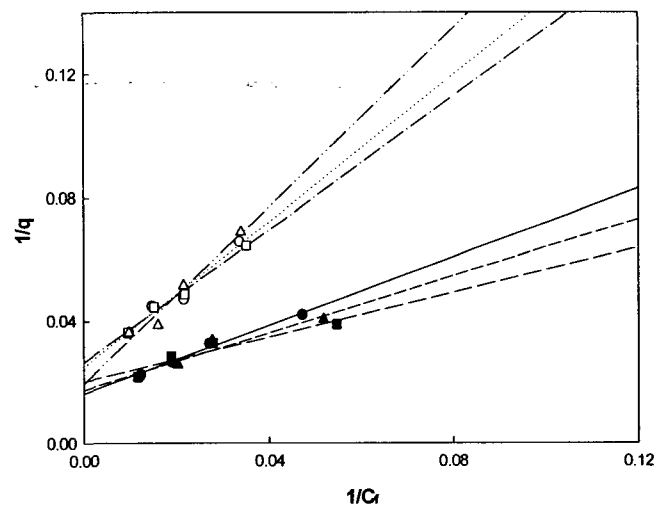


Fig. 7. Langmuir sorption models of lead and cadmium for fucoidan fraction (Fr-3.0) of *Undaria pinnatifida* at different pH levels. 1/C<sub>i</sub> and 1/q, refer to Fig. 4; ●, Pb (pH 2.0); ■, Pb (pH 4.0); ▲, Pb (pH 5.5); ○, Cd (pH 2.0); □, Cd (pH 4.0); △, Cd (pH 5.5).

Table 3. Experimental and calculated Pb and Cd uptake parameters in the two-metalbiosorption system

Sorbent type	Experimental <sup>1</sup>		Langmuir parameters <sup>1</sup>				Difference <sup>2</sup>		r <sup>2</sup>
	q <sub>20</sub> (mg/g)	q <sub>80</sub> (mg/g)	q <sub>20</sub> (mg/g)	q <sub>80</sub> (mg/g)	q <sub>max</sub> (mg/g)	b (×10 <sup>2</sup> )	q <sub>20</sub> (%)	q <sub>150</sub> (%)	
Lead uptake									
pH 2.0	24	43	23	43	62	2.9	4.3	0	0.98
pH 4.0	26	43	26	40	50	5.5	0	7.5	0.90
pH 5.5	25	44	25	43	57	3.7	0	2.3	0.93
Cadmium uptake									
pH 2.0	11	23	12	25	40	2.1	-8.3	-8.0	0.96
pH 4.0	11	23	12	25	38	2.5	-8.3	-8.0	0.99
pH 5.5	11	27	11	27	51	1.4	0	0	0.96

<sup>1</sup>, q<sub>20</sub> and q<sub>80</sub> means metal uptake at the residual concentration of 20 and 80 mg/L, respectively.

<sup>2</sup>, (q<sub>exp</sub> - q<sub>cal</sub>)100/q<sub>cal</sub>

## 요 약

국내에서 다량 생산되는 갈조류인 미역포자엽, 다시마, 툫, 모자반으로부터 fucoidan을 추출, 분획하여 Pb와 Cd의 흡착 특성을 조사하였다. 4종의 갈조류에서 추출한 fucoidan의 분획물 모두 Pb의 흡착량이 Cd 보다 높았으며, 시료간에는 미역포자엽 분획물 (Fr-3.0)이 Pb와 Cd 모두 흡착력이 상대적으로 우수하였다. pH와 농도 변화에 따른 흡착력의 변화는 C<sub>r</sub> (잔류농도)가 50 mg/L까지는 pH 간 차이가 없었으나, 농도가 증가함에 따라 pH 5.5 처리구가 다른 처리구에 비하여 흡착량이 증가하였다. 실험을 통하여 얻은 Pb와 Cd의 최대 흡착량은 pH 5.5에서 각각 94 mg/g (C<sub>r</sub> 164 mg/L), 64 mg/g (C<sub>r</sub> 197 mg/L)였으며 Langmuir sorption model을 통해 구한 최대 흡착량은 pH 5.5에서 각각 178 mg/g, 122 mg/g이었다. Cd 공존시 Pb 흡착량은 C<sub>r</sub>가 낮을 범위에서는 변화가 없었으나 C<sub>r</sub>가 증가함에 따라 공존 이온의 흡착 방해로 인하여 감소하였다.

## 감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술 연구비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Holan, Z.R. and B. Volesky. 1994. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 1001~1009.  
Holan, Z.R., B. Volesky and I. Prasetyo. 1993. Biosorption of cad-

mium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, 41, 819~825.

- Kim, M.J. and S.J. Rhee. 1994. Effect of Korean green tea, oolong tea and black tea beverage on the removal of cadmium in rat. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 23, 784~791.  
Koo, J.G., Y.S. Choi and J.K. Kwak. 2001. Blood-anticoagulant activity of fucoidans from sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Laminaria religiosa*, *Hizikia fusiforme* and *Sagassum fulvellum* in Korea. *J. Korean Fish. Soc.* (in submitted).  
Leusch, A., Z.R. Holan and B. Volesky. 1995. Solution and partial effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 61, 231~249.  
Niu, H., X.S. Xu, J.H. Wang and B. Volesky. 1993. Removal of lead from aqueous solution by *Penicillium* biomass. *Biotechnol. Bioeng.*, 42, 785~787.  
Paskins-Hurlburt, A.J., Y. Tanaka and S.C. Skoryna. 1976. Isolation and metal binding properties of fucoidan. *Botanica Marina*, 19, 327~328.  
Suh, K.H., K.H. Ahn, M.C. Cho, J.K. Cho, H.J. Jin and Y.K. Hong. 2001. *Sagassum confusum* for biosorption of Pb and Cr. *J. Korean Fish. Soc.*, 34, 1~6.  
Tanaka, Y., A.J. Hurlburt, L. Angeloff, S.C. Skoryna and J.F. Stara. 1972. Application of algal polysaccharides as *in vivo* binders of metal pollutants. *Proc. VII. International Seaweed Symp.*, Univ. Tokyo Press, pp. 602~604.  
Tanaka, Y. and J.F. Stara. 1979. Algal polysaccharides: Their potential use to prevent chronic metal poisoning. *Marine Algae in Pharm. Sci.*, 525~543.

2001년 5월 29일 접수

2001년 9월 15일 수리