

모자반(*Sargassum thunbergii*)을 이용한 Pb 및 Cr 제거

조문철 · 안갑환¹ · 서근학*

부경대학교 화학공학과, ¹부산가톨릭대학교 환경과학부

Biosorption of Pb and Cr by Using *Sargassum thunbergii*

Moon-Chul CHO, Kab-Hwan AHN¹ and Kuen-Hack SUH*

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹School of Environmental Science, Catholic University of Pusan, Busan, 609-757, Korea

The biosorption of Pb and Cr by *Sargassum thunbergii* was investigated in a batch conditions. The Pb and Cr uptake capacity of *Sargassum thunbergii* was 232.5 mg Pb/g biomass and 91.6 mg Cr/g biomass, respectively. An adsorption equilibria was reached within about 0.5 hr for both the Pb and the Cr. The adsorption parameters for both the Pb and the Cr were determined according to the Langmuir and Freundlich model. With increasing pH values, more negative sites are becoming available for the adsorption of Pb and Cr. The selectivity of mixture solution showed an uptake order of Pb>Cu>Cr>Cd. Pb and Cr adsorbed by *S. thunbergii* could be recovered from 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃ and 0.1M EDTA by a desorption process, and the efficiency of Pb desorption was above 95.8%, whereas the efficiency of the Cr desorption was below 50.7%.

Key words: Biosorption, *Sargassum thunbergii*, Heavy metal, Heavy metal selectivity

서 론

최근에는 해조류나 미생물 등의 생물체에 중금속을 흡착 또는 축적시켜 제거해 내는 생물학적 흡착(Biosorption) 기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다(Suh et al., 1999; Volesky, 2001). 생물학적 흡착법은 생물학적 흡착제 표면의 음전하로 인하여 중금속에 대한 높은 흡착 능력을 보유하고 있고, 중금속의 선택적인 제거가 가능하며, pH에 대한 사용범위가 넓고 상온에서 조작되므로 비용이 절감된다. 또한 2차 오염을 발생시키지 않고, 기존의 다른 공정보다 중금속 제거 속도가 빠르며, 생물학적 흡착제의 활성화에 관계없이 다양한 형태의 흡착 공정에 적용 가능한 장점이 있다.

생물학적 흡착에 사용하는 생물학적 흡착제는 중금속 흡착 성능이 우수해야 하고 독성 중금속에 대한 선택성이 있어야 하며, 다른 유기물에 방해받지 않아야 한다. 또한 양이 풍부하여 구하기가 쉽고 가격이 저렴해야 하며, 흡착 후에 탈착을 통한 재생이 가능하여 연속적으로 사용 가능하여야 하는데, 해조류는 이런 조건들을 모두 구비하고 있어 해조류를 이용한 중금속의 생물학적 흡착에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며(Volesky, 2001), 특히 해조류 중 *Sargassum* species에 대한 연구가 활발하다(Holan et al., 1993; Volesky, 1994; Chong and Volesky, 1995; Fourest and Volesky, 1996). 본 연구는 우리나라 전역에 폭넓게 자생하고 있는 갈조류인 *Sargassum thunbergii*를 이용하여 독성 중금속인 Pb 및 Cr의 생물학적 흡착 실험을 수행하였다. 흡착 시간 및 중금속 농도에 따른 흡착 평형을 조사하였고, *S. thunbergii*의 중금속 흡착

시 pH 및 흡착제 크기에 대한 영향 및 혼합 용액에서의 중금속 선택성을 검토하였다. 또한 Pb 및 Cr 회수 가능성을 알아보기 위해 HCl, HNO₃ 및 EDTA를 탈착 용액으로 하여 Pb 및 Cr의 탈착 실험을 수행하여 *S. thunbergii*의 재생성을 검토하였다.

재료 및 방법

본 연구에 사용한 생체흡착제는 해조류 중에서도 갈조류에 속하는 *Sargassum thunbergii*로서, 뿌리가 소반상이고 줄기는 매우 짧으며 체형의 변화가 많은 종이다. 또한 충분히 성장한 것의 길이가 0.3-1.0 m이고 중심까지의 굵기는 2-3 mm이다. *S. thunbergii*는 일본 및 중국에 분포하고 있으며, 우리나라에는 전 연안에 폭넓게 분포하고 있다(Kang, 1970). 중금속 흡탈착 실험에 사용할 때는 건조 후에 분쇄하여 표준체로 0.355 mm 이하의 크기만을 사용하였으나, 흡착제 크기영향 실험 시 0.35 mm 미만, 0.35-0.60 mm 및 0.6 mm 이상의 입자크기 3종류를 분류하여 사용하였다.

본 연구에 사용한 중금속 시약들은 모두 특급시약으로 Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O 및 Cd(NO₃)₂·4H₂O를 사용하였으며, 실험 시 탈 이온수에 녹여 필요한 농도로 제조하였다. 중금속의 농도 분석에는 원자흡수 분광계(Shimadzu AA-670)를 사용하였고, 중금속 농도를 분석하기 위한 검량선 작성시에는 AA용 표준용액(1,000 mg/L)을 사용하였다.

*S. thunbergii*를 이용한 Pb 및 Cr 흡착 시 흡착에 필요한 시간을 결정하기 위해 초기 중금속 농도, 1,000 mg/L 인 Pb 및 Cr 용액 100 mL와 *S. thunbergii* 0.1 g을 300 mL 삼각 플라스크

*Corresponding author: khsuh@pknu.ac.kr

크에 넣고 shaking incubator에서 30°C, 150 rpm으로 교반시키면서 일정 시간마다 1 mL의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 10,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 상등액을 적절히 희석한 후 원자흡수 분광계로 그 농도를 측정하였다. 중금속 농도 변화에 따른 흡착량, pH 영향, 흡착제 크기 영향 및 혼합 중금속 용액에서의 선택성 등의 실험은 상기 실험 방법과 동일하게 수행하였으며, pH 조절에는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하였다.

*S. thunbergii*에 흡착된 Pb 및 Cr의 탈착을 통한 회수 가능성과 *S. thunbergii*의 재생성을 알아보기 위해 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃ 및 0.1 M EDTA를 이용한 탈착 실험을 수행하였다. 1,000 mg/L Pb 및 Cr 용액에 *S. thunbergii*를 1 g/L가 되도록 하여 50 mL 원심 분리관에 넣고 30°C에서 1시간 동안 흡착시킨 후 10,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 흡착제와 Pb 및 Cr 용액을 완전히 분리하였다. 상등액 농도를 분석하여 중금속 흡착량을 결정하였고, 중금속 용액으로부터 분리된 흡착제는 여러 종류의 탈착 용액으로 30분간 30°C, 150 rpm에서 탈착시켜 각 용액에 따른 탈착율을 비교하였다.

중금속의 흡착량은 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \dots\dots\dots (1)$$

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

결과 및 고찰

Pb 및 Cr 흡착 평형

*S. thunbergii*를 이용하여 초기 중금속 농도 1,000 mg/L에서 흡착시간에 따른 중금속 흡착량의 변화를 Fig. 1에 도시하였는데, 30분 정도의 비교적 빠른 시간 내에 흡착 평형에 도달하였다. 이러한 현상은 다른 연구자(Kaewsam, 2002)의 연구결과와 유사하였다. 따라서 이후의 흡착 실험에서는 실험의 재현성을 위해 흡착 실험을 1시간 동안 수행하였다. 중금속 농도 변화에 따른 *S. thunbergii*의 흡착량을 알아보기 위해 초기 중금속 농도를 변화시키면서 흡착실험을 수행하였는데, Fig. 2에서 보듯이 두 중금속 모두 1,000 mg/L 이상에서 흡착 평형에 도달하여 각각 232.5 mg Pb/g biomass 및 91.6 mg Cr/g biomass를 흡착하여, Pb의 흡착량이 Cr보다는 약 2.5배 정도 높았다.

*S. thunbergii*에 Pb 및 Cr을 흡착시켜 흡착 평형에 도달하면 흡착제 단위 무게 당 흡착량은 잔류 중금속이온의 평형농도 함수로서 Freundlich 또는 Langmuir 흡착등온식을 따르는 것이 보통이다(Volesky, 1990). Langmuir 흡착등온식은 단분자 흡착을 전제하여 얻어진 식으로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \frac{bQ_{max}C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 q는 흡착용량(mg/g biomass), b는 흡착으로 인한

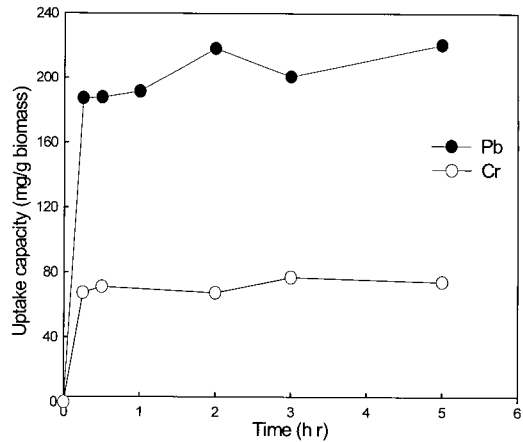


Fig. 1. Time course of uptake capacity of Pb and Cr by *thunbergii* (initial metal conc.: 1,000 mg/L).

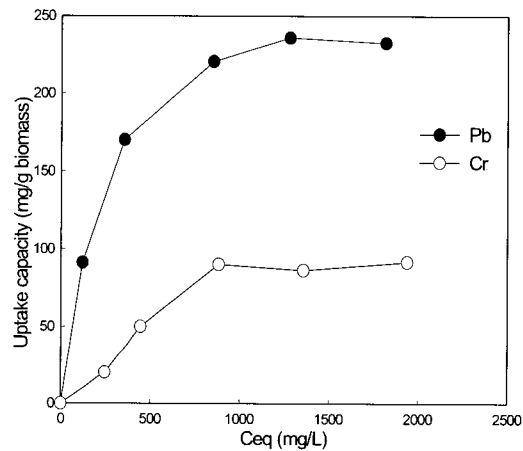


Fig. 2. Biosorption isotherm of Pb and Cr by *thunbergii*.

자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수, Q_{max}는 최대 흡착량(mg/g biomass), C_{eq}는 용액의 평형 농도(mg/L)이다. 이 식을 Hanes-Woolf 도표로 선형화시켜 보면 아래식과 같다.

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{Q_{max}} C_{eq} + \frac{1}{bQ_{max}} \dots\dots\dots (3)$$

Freundlich 흡착등온식은 실험식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q = K \cdot C_{eq}^{1/n} \dots\dots\dots (4)$$

여기서 q는 흡착제 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량(mg/g biomass), C_{eq}는 잔류 중금속 이온의 평형농도(mg/L), 흡착용량 K와 흡착강도 1/n은 Freundlich 상수로서 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개 변수이다. 매개 변수를 구하기 위하여 상기식을 선형화시키면 아래와 같이 선형화 할 수 있다.

$$\ln q = (1/n) \ln C_{eq} + \ln K \dots\dots\dots (5)$$

상기 연구의 결과를 Langmuir 및 Freundlich 모델에 적용하여 구한 상수값을 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1. Langmuir model parameters on uptake capacity of Pb and Cr by *thunbergii*

Heavy metals	Q_{max}	b	r^2
Pb	270.3	0.00461	0.99
Cr	137.1	0.00130	0.93

Table 2. Freundlich model parameters on uptake capacity of Pb and Cr by *thunbergii*

Heavy metals	k	1/n	r^2
Pb	27.84	0.2939	0.96
Cr	2.42	0.4936	0.89

Table 1에서 Pb의 이론적 최대 흡착량 Q_{max} 는 270.3 mg/g biomass로서 Cr의 이론적 최대 흡착량 137.1 mg/g biomass보다 약 2배 정도 높게 나타났으며, 실험치의 Pb 및 Cr 흡착량인 232.5와 91.6 mg/g biomass보다 높게 나타내었다. Table 2에서 흡착용량 K를 보면 Pb가 Cr에 비해 높았으나 흡착강도 1/n은 낮게 나타났다. Table 1과 Table 2에서와 같이 Pb 및 Cr 흡착시 Langmuir 모델에 의한 상관계수, r^2 의 값이 0.99 및 0.93로서, Freundlich 모델에 대한 상관 계수, r^2 의 값인 0.96 및 0.89보다 약간 높아, 생물학적 흡착은 Langmuir 모델에 적용이 잘 되는 것을 알 수 있었다. 이는 *S. thunbergii*의 표면에 흡착되는 중금속이 단분자층으로 균일하게 흡착이 되고 있음을 알 수가 이었다.

pH의 영향

중금속 용액내의 수소이온 농도가 증가하면 평형작용에 의해 용액내의 중금속 이온의 흡착량이 감소한다. 따라서 pH의 변화에 따른 흡착량의 변화를 알아보기 위해서 초기농도 1,000 mg/L의 중금속 용액을 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH로 pH를 2.2에서 5로 변화시켜 흡착실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 본 실험에서 pH 5.5 이상에서는 Pb가 흰색의 수산화물 침전이 형성되어 그 이상의 pH에서는 침전과 흡착의 구별이 어려워 실험이 불가능하였다. Fig. 3에서 두 중금속 모두 pH가 낮을 때 흡착량이 감소하였고 pH가 증가할수록 흡착량도 증가함을 알 수 있었다. Pb의 경우 pH가 증가할수록 흡착량이 증대하여 pH가 5에서 최대 흡착량을 나타내었고, pH가 2.2에서는 흡착량이 최대 흡착량의 1/3로 감소하였으나, Cr의 경우 pH가 증가할수록 흡착량 증가가 낮아 pH가 2.2-5구간에서 pH의 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 이렇게 pH가 낮을 때 흡착량이 감소하는 것은 등전점(isoelectric point) 이상의 pH에서는 해조류의 표면에 존재하는 여러 종류의 ligand들이 음전하를 띄게 되어 중금속의 흡착반응이 촉진되며, 낮은 pH에서는 세포벽의 전체 표면전하가 양으로 하전 되어 양이온인 중금속 이온의 접근을 저해하기 때문이며, 또한 낮은 pH에서 많은 수소 이온들이 중금속 이온들과 경쟁흡착 관계

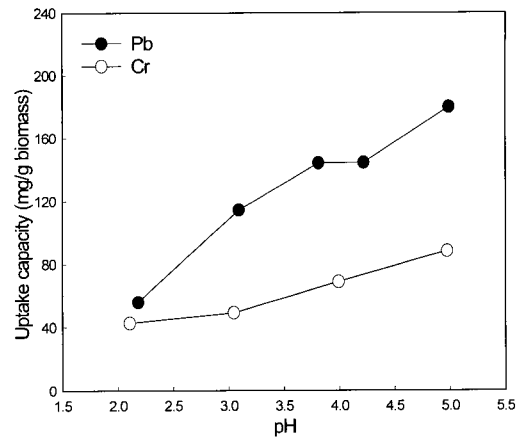


Fig. 3. Effect of pH on uptake capacity of Pb and Cr by *thunbergii*.

에 있기 때문이다(Fourest and Roux, 1992; Kaewsarn and Yu, 2001).

흡착제 크기 영향

생물학적 흡착제의 크기에 따른 Pb 및 Cr 중금속 흡착 성능의 변화를 알아보기 위하여 *S. thunbergii*의 입경을 0.355 mm 미만, 0.355 mm-0.6 mm 및 0.6 mm 이상으로 구분하여 1,000 mg/L의 Pb 및 Cr 용액에서 흡착실험을 수행하여 Fig. 4에 도시하였다. 본 실험에서 생물학적 흡착제의 입경이 0.6mm 이상에서 0.355 mm 미만으로 작을수록 Pb 및 Cr의 중금속 흡착량이 증가함을 알 수 있었다. 생물학적 흡착제의 입경이 0.6 mm 이상에서 0.355 mm 이하로 감소할 경우 Pb의 흡착량은 182.5 mg/g biomass에서 232.5 mg/g biomass로 27% 정도 증가하였고, Cr의 흡착량은 62.7 mg/g biomass에서 91.6 mg/g biomass로 46% 정도 증가하여, Pb에 비하여 Cr의 흡착량에 대한 입자크기 영향이 크다. 이러한 실험 결과는 생물학적 흡착제의 입경이 작으면 흡착제 표면적이 증가하여 중금속 용액과 접촉할 수 있는 자리 많아지기 때문에 Pb 및 Cr의 흡착량이 증가한 것으로 사료되었으나, Leusch et. al(1996)이 발표한 *S. fluitans* 및 *A. nodosum*을 이용한 중금속 흡착에서 큰 입경을 가지는 입자들의 흡착량이 작은 입경의 입자보다 높다는 결과와는 상반되게 나타났다.

선택적 중금속 흡착

실제 산업폐수 속에는 여러 가지 중금속들이 공존하기 때문에 혼합 중금속 용액에서 어떤 중금속에 대해 *S. thunbergii*가 선택적으로 흡착을 하는지 조사해 볼 필요가 있다. Fig. 5은 혼합 용액에서 *S. thunbergii*의 흡착 특성과 특정 중금속에 대한 선택성을 알아보기 위하여 Pb, Cu, Cr 및 Cd가 각각 500 mg/L씩 들어있는 혼합 용액에서 흡착 성능을 비교한 것이다. Fig.5에서 보듯이 *S. thunbergii*는 Pb>Cu>Cr>Cd 순으로 선택적으로 흡착되어, Pb에 대한 선택성이 매우 높은 것으로 나타났다. 혼합용액에서 Pb 및 Cr의 흡착량은 단일 용액으로

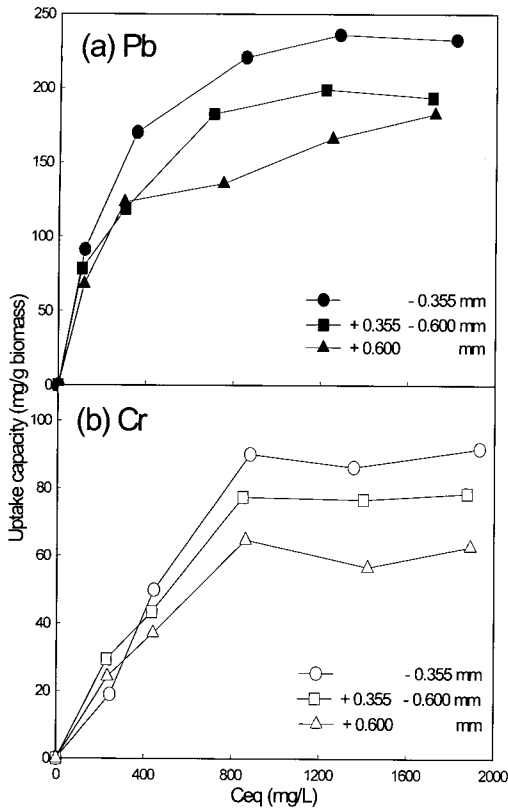


Fig. 4. Effect of biomass size on uptake capacity of Pb(a) and Cr(b) by *thunbergii*.

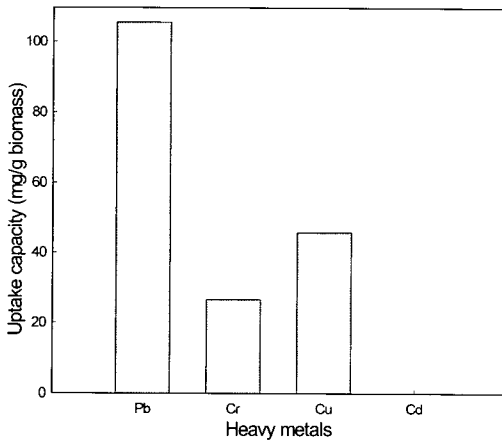


Fig. 5. Selective uptake capacity of heavy metals by *thunbergii*.

존재할 때 각 중금속 흡착량 232.5 mg Pb/g biomass 및 91.6 mg Cr/g biomass보다 56-73% 감소하였고, 혼합 용액에서 Cd를 전혀 흡착하지 못하는 것으로 나타났다.

Sheng et al.(2004)도 *Sargassum* sp. 는 Pb, Cu, Cd, Zn 및 Ni 혼합용액에서 흡착실험을 통하여 Pb에 대한 선택성이 우수하다고 하였다.

Fig. 6은 Pb 및 Cr 혼합 용액에서 *S. thunbergii*의 선택성을 판단하기 위해 Pb 및 Cr 이온(mole)수를 일정하게 하여 실험한

결과인데, Pb의 초기 농도를 2.4 mM로 일정하게 하고 Cr의 농도를 변화시킨 경우(a)와 Cr의 초기 농도를 2.2 mM로 일정하게 하고 Pb의 농도를 변화시킨 경우(b)를 도시하였다. Pb와 Cr 혼합 용액에서 두 금속의 농도가 비슷할 때는 두 중금속의 흡착량 또한 비슷하여 *S. thunbergii*에 흡착되는 Pb와 Cr의 수가 거의 같은 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 6 (a)에서와 같이 Pb가 2.4 mM의 고농도로 존재할 때 Cr의 농도를 증가시켰을 경우 Cr의 흡착량이 서서히 증가하였고, Fig. 6 (b)에서 Cr이 2.2 mM로 존재할 때 Pb의 농도를 증가시키면 저농도의 Pb만 존재하여도 Pb의 흡착량은 전체 흡착량의 반 정도까지 흡착되어, Cr보다는 Pb에 대한 선택성이 높은 것으로 사료되었다.

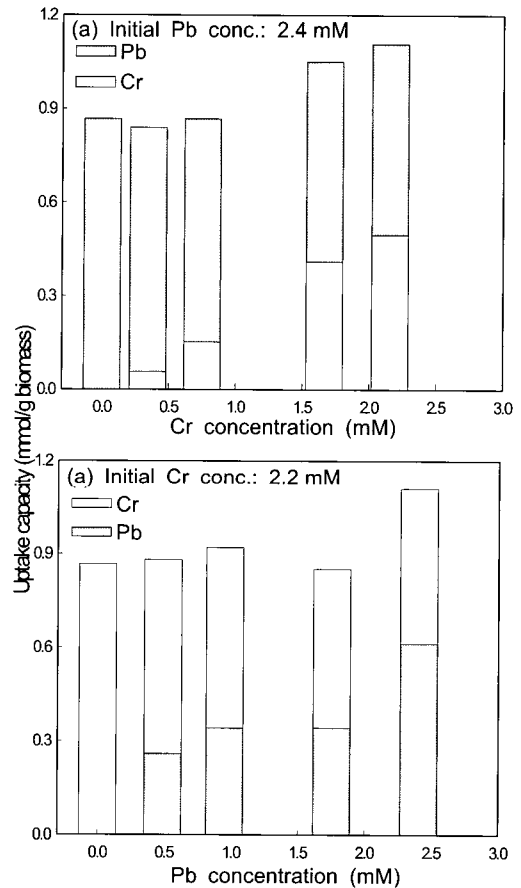


Fig. 6. Selective uptake capacity of Pb(a) and Cr(b) by *thunbergii*.

Pb 및 Cr의 회수

Pb 및 Cr가 흡착된 *S. thunbergii*를 3종류의 탈착 용액으로 회수 실험을 수행하여 *S. thunbergii*의 흡착 및 탈착능 정도를 확인하였다. 먼저 Pb 및 Cr이 흡착된 *S. thunbergii* 회수율을 알아보기 위하여 1,000 mg/L Pb 및 Cr 용액으로 흡착시킨 팽생이 모자반에 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃ 및 0.1 M EDTA를 이용하여 탈착 실험을 수행한 결과는 Fig. 7과 같다. 흡착된 Pb는 180.4-189.7 mg/g biomass 였다. *S. thunbergii*의 Pb 탈착율은

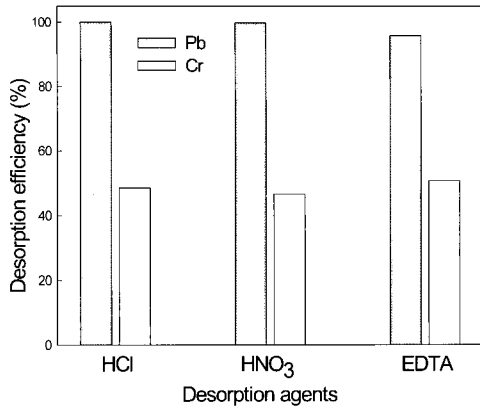


Fig. 7. Desorption efficiency of Pb and Cr by *thunbergii*.

EDTA를 이용하였을 때 95.8%였고, HCl 및 HNO₃의 산으로 탈착시켰을 때 100.0% 및 99.8%로 매우 높은 탈착율을 나타내었다. EDTA를 이용한 탈착에서는 EDTA가 강한 착물을 형성하기 때문에 흡착되어 있는 Pb와 착물을 형성하여 *S. thunbergii*으로부터 탈착시키는 것으로 사료되었으며, HCl 및 HNO₃ 등의 산으로 탈착시켰을 때 탈착율이 높은 것은 수소 양이온의 농도가 높아져 생체흡착제 표면의 수산화기, 카르복시기 및 인산기 등의 작용기에 흡착되어 있는 Pb 이온을 떼어내기 때문인 것으로 사료되었다(Fourest and Roux, 1992).

Fig. 7에서 흡착된 Cr는 69.6-77.9 mg/g biomass였다. *S. thunbergii*의 Cr 탈착율은 EDTA를 이용하였을 때 50.7%였고, HCl 및 HNO₃의 산으로 탈착시켰을 때 48.6% 및 46.7%로 Pb에 비하여 매우 낮은 탈착율을 나타내었다. 이러한 현상은 Cr의 경우에는 *S. thunbergii*과의 결합력이 매우 강하기 때문에 강산의 조건에서도 Pb보다 영향을 작게 받아 흡착이 계속되어 탈착율이 적은 것으로 생각되며, 이러한 현상은 pH 영향 실험에서 Cr의 경우 *S. thunbergii*과의 결합력이 강하여 흡착량에 대한 pH 영향을 Pb에 비하여 적게 받는 것과 일치하였다.

사 사

이 논문은 2003학년도 부경대학교 발전기금재단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 포함합니다.

참 고 문 헌

Chong, K.H. and B. Volesky, 1995. Desorption of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type

models. *Biotechnol. Bioeng.*, 47, 451-460.
 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.
 Fourest, E. and B. Volesky. 1996. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 277-282.
 Holan, Z.R., B. Volesky and I. Prasetyo. 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, 41, 819-825.
 Kaewsarn, P. 2002. Biosorption of Copper from aqueous solution by pretreated biomass of marine algae *Padina* sp., *Chemosphere*, 47, 1081-1085.
 Kaewsarn, P. and Q. Yu. 2001. Cadmium removal from aqueous solutions by prtreated biomass of marine algae *Padina* sp., *Environm. Pol.*, 112, 209-213.
 Kang, J.W. 1970. *Illustrated Encyclopedia of Fauna and Flora of Korea-Vol. 7 Seawater Algae*. Ministry of Education and Human Resources Development, Samhwa Press, Seoul. 60-61.
 Leusch, A., Z.R. Holan and B. Volesky. 1996. Solution and particle effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass. *App. Biochem. Biotechnol.*, 61, 231-248.
 Seng, P.X., Y.P. Ting, J.P. Chen. and L. Hong. 2004. Sorption of Lead, Copper, cadmium, Zinc and Nickel by marine algal biomass. *J. Coll. Interf. Sci.*, 275, 131-141.
 Suh, K.H., K.H. Ahn, B.J. Kim, J.K. Cho, H.J. Jin and Y.K. Hong. 1999. Biosorption and desorption of Pb by using *Sargassum horneri*. *J. Kor. Fish. Soc.*, 32, 333-337.
 Volesky, B. 1994. Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. *FEMS Microbiol. Rev.*, 14, 291-302.
 Volesky, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents; biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.

2005년 2월 28일 접수
 2005년 6월 15일 수리