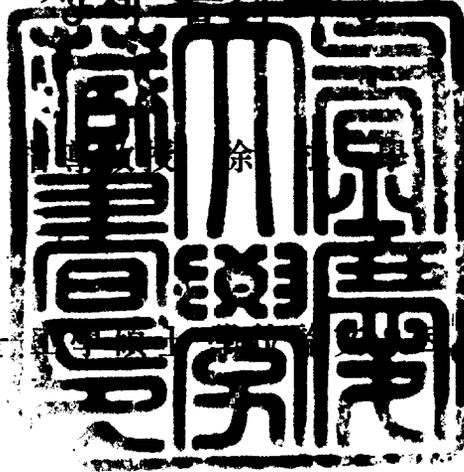


工學碩士學位論文

해조류 *Sargassum* sp.를 이용한  
중금속 Pb, Cu, 및 Cd의

새채 흡착트서



이 論文을

提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

鄭 鎬 守

# 鄭鎬守의 工學碩士學位論文을 認准함

2005年 12月 日

主 審 工學博士 任 俊 嫻 

委 員 工學博士 李 慶 範 

委 員 工學博士 徐 根 學 

# 목 차

목 차	i
Lists of Table	iii
Lists of Figure	iv
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 이 론	4
2.1 기존의 중금속 처리법 및 생체흡착법	4
2.2 생체흡착 메카니즘	10
2.3 단일성분 흡착 모델	12
2.3.1 Langmuir model	12
2.3.2 Freundlich model	13
2.4 이성분계 흡착 모델	14
2.4.1 이성분계 Langmuir model	14
3. 실험 재료 및 방법	17
3.1 실험 재료	17
3.1.1 생체흡착제	17
3.1.2 중금속 시약	17

3.2 실험 방법 .....	19
3.2.1 단일성분계 회분식 흡착 .....	19
3.2.2 이성분계 회분식 흡착 .....	20
3.2.3 Pb의 연속식 흡·탈착 .....	20
4. 결과 및 고찰 .....	24
4.1 단일성분계 회분식 흡착 특성 .....	24
4.1.1 흡착 평형 도달 시간 .....	24
4.1.2 흡착 평형 농도 및 흡착 모델 적용 .....	25
4.1.3 pH 영향 .....	30
4.2 이성분계 회분식 흡착 특성 .....	39
4.2.1 이성분계(Pb-Cd) 흡착 .....	43
4.2.2 이성분계(Pb-Cu) 흡착 .....	48
4.2.3 이성분계(Cd-Cu) 흡착 .....	50
4.3 Pb의 연속식 흡·탈착 특성 .....	55
4.3.1 HRT(수력학적체류시간) 4.1분일 때 흡·탈착 .....	55
4.3.2 HRT(수력학적체류시간) 6.2분일 때 흡·탈착 .....	62
5. 결 론 .....	67
참고문헌 .....	69

## Lists of Table

Table 1. Treatment Technologies for Heavy Metals. ....	8
Table 2. Comparison of Metal Treatment Technologies. ....	9
Table 3. Langmuir model parameters on uptake capacity of heavy metals by <i>Sargassum</i> species. ....	37
Table 4. Freundlich model parameters on uptake capacity of heavy metals by <i>Sargassum</i> species. ....	38

## Lists of Figure

Fig. 1. Photograph of <i>Sargassum</i> species. ....	18
Fig. 2. Schematic diagram of batch adsorption process. ....	22
Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for continuous Pb removal and recovery process. ....	23
Fig. 4. Time course of Pb biosorption on a different <i>Sargassum</i> species (initial Pb concentration; 5mmol/L). ....	26
Fig. 5. Time course of Cu biosorption on a different <i>Sargassum</i> species (initial Cu concentration; 5mmol/L). ....	27
Fig. 6. Time course of Cd biosorption on a different <i>Sargassum</i> species (initial Cd concentration: 5mmol/L). ....	28
Fig. 7. The change of pb uptake with respect to equilibrium concentration on a various <i>Sargassum</i> species. ....	31
Fig. 8. The change of Cu uptake with respect to equilibrium concentration on a various <i>Sargassum</i> species. ....	32
Fig. 9. The change of Cd uptake with respect to equilibrium concentration on a various <i>Sargassum</i> species. ....	33
Fig. 10. The Langmuir and Freundlich regression on a various <i>Sargassum</i> species. ....	34
Fig. 11. The Langmuir and Freundlich regression on a various <i>Sargassum</i> species. ....	35
Fig. 12. The Langmuir and Freundlich regression on a various <i>Sargassum</i> species. ....	36

Fig. 13. Effect of pH on uptake capacity of Pb by <i>Sargassum</i> species (initial Pb concentration: 5mmol/L; biomass dose: 1g/L). ....	40
Fig. 14. Effect of pH on uptake capacity of Cu by <i>Sargassum</i> species (initial Cu concentration: 5mmol/L; biomass dose: 1g/L). ....	41
Fig. 15. Effect of pH on uptake capacity of Cd by <i>Sargassum</i> species (initial Cd concentration: 5mmol/L; biomass dose: 1g/L). ....	42
Fig. 16. Selective uptake capacity of Pb and Cd by <i>Sargassum</i> <i>confusum</i> ( pH 5.0 ). .....	46
Fig. 17. Two-metal sorption isotherm surfaces for Ca-loaded <i>Sargassum</i> <i>confusum</i> at pH 5.0 on Pb-Cd. ....	47
Fig. 18. Selective uptake capacity of Pb and Cu by <i>Sargassum</i> <i>confusum</i> ( pH 5.0 ). .....	51
Fig. 19. Two-metal sorption isotherm surfaces for Ca-loaded <i>Sargassum</i> <i>confusum</i> at pH 5.0 on Pb-Cu. ....	52
Fig. 20. Selective uptake capacity of Cd and Cu by <i>Sargassum</i> <i>confusum</i> ( pH 5.0 ). .....	56
Fig. 21. Two-metal sorption isotherm surfaces for Ca-loaded <i>Sargassum</i> <i>confusum</i> at pH 5.0 on Cd-Cu. ....	57
Fig. 22. Continuous process of the removal of Pb by <i>S. horneri</i> in packed bed column. ....	59
Fig. 23. Time course of effluent Pb on desorption step by <i>S. horneri</i> in packed bed column. ....	60

Fig. 24. Total uptake capacity of Pb by <i>S. horneri</i> in packed bed column (HRT = 4.1 min). .....	61
Fig. 25. Continuous process of the removal of Pb by <i>S. horneri</i> in packed bed column. ....	64
Fig. 26. Time course of effluent Pb on desorption step by <i>S. horneri</i> in packed bed column. ....	65
Fig. 27. Total uptake capacity of Pb by <i>S. horneri</i> in packed bed column (HRT = 6.2 min). ....	66

**Biosorption of Pb, Cu and Cd by the marine algae,  
*Sargassum* sp.**

**ho-su Jeong**

*Department of Chemical Engineering Graduate School  
Pukyong National University*

**Abstract**

The biosorption of Pb, Cu and Cd by using the marine algae, *Sargassum* species was investigated in a batch reactor. The *Sargassum* species showed the highest adsorption capacity for heavy metals.

The adsorption equilibrium was reached about 1 hr and the uptake capacity amounted to 1.20 mmol Pb/g biomass, 0.80 mmol Cd/g biomass, and 0.60 mmol Cu/g biomass.

Langmuir and Freundlich sorption models were tested to correlate the equilibrium data. The Langmuir model was more suitable than Freundlich model.

As pH value increase, more negative sites become available for heavy metals, and thus the biosorption prefers alkaline conditions.

The selectivity of mixture solution showed the uptake order of Pb>Cd>Cu.

Adsorption/desorption experiment were carried on the continuous

fixed bed column reactor. breakthrough curves in the fixed-bed column were obtained with a flow rate of 2.0 and 3.0 ml/min and feed concentration of 100 mg Pb/L. The 3 cycles of adsorption/desorption process were conducted with 4.1 and 6.2 min. of hydraulic residence time(HRT). The Pb uptake capacity of continuous process was more than 100 mg Pb/g biomass and the recovery efficiency in the column was increased up to more than 70%.

# 1. 서론

우리 몸의 70%를 차지하는 물에 대한 오염문제가 심각해져 가고 있다. 따라서 수질오염은 사람의 건강에 많은 문제를 일으킬 수 있기 때문에 가장 중요한 관심분야이다. 수질 오염원 중에서 중금속은 인체에 심각한 영향을 미치므로 중금속의 처리가 철저히 요구되고 있다. 중금속이란 비중이 물에 비하여 약 4~5 배 큰 금속을 말하는데, 이는 저농도에서도 먹이사슬을 거치면서 고농축 되므로 최종소비자인 사람에게 미치는 심각한 유해성 때문에 우려의 대상이 되고 있으며 방류수의 규제치가 점차 강화되고 있는 실정이다. 따라서 폐수 내 중금속을 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 수질오염 방지와 부족한 자원을 재활용한다는 관점에서 절실하게 요구되고 있다. 본 연구에서는 여러 가지 중금속중에서 Pb, Cu 및 Cd를 대상으로 하였다. 이 금속들을 선택한 이유는 산업현장에서 배출량이 많을 뿐만 아니라 인체에 유입되면 치명적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있기 때문이다. 선택한 중금속들을 살펴보면, Pb는 용융점이 낮아 가공이 쉽고 잘 부식되지 않아 우리 생활 속에 널리 사용되고 있는데 납 축전지내 극판, 안료, 합성수지 공업, 전자제조업, 요업, 납 합금제조업 등에 이용되고 있다. 납 중독 현상은 대부분 만성적으로 나타나며 피로, 두통, 수면장애, 식욕부진, 근육 및 관절통 등이 나타난다[1]. 그리고 Cu는 높은 전도도와 열전도도를 갖고 있으며 주조하기 쉽고 다른 금속과의 합금력이 좋으며 부식이 적고 광택이 좋아 옛부터 많이 사용되어 왔다. 구리는 다른 금속에 비해 비교적 독성이 적고 또 동식물의 성장에 필수적인 미량금속 성분중의 하나로서 부족하면 빈혈 같은 병이 생기기도 하지만 인체에 10~20g정도 축적이 되면 생명에 치

명적인 영향을 미칠 수도 있다. Cd는 은백색의 광택이 나는 금속으로서 산에 의해서 전혀 침식되지 않으므로 철이나 강철의 침식방지용으로 많이 사용되고 합성수지, 도료용 색소, 축전지 및 저용점 합금제조 등에 사용된다. Cd에 중독이 되면 기침만 해도 뼈가 부스러지며 사지에 큰 통증을 느끼고 골격의 현저한 변형이 일어나며 말초신경장애, 빈혈, 임파구감소 및 당뇨 등의 증상이 나타난다. 이처럼 중금속들은 인체에 많은 영향을 주며 금속을 사용하는 산업현장에서는 환경규제의 강화로 인해 중금속 처리가 중요시되고 있다. 현재 중금속처리를 위한 기술에는 이온교환수지, 화학적 침전법, 막분리, 전기투석 및 흡착법 등의 다양한 방법을 사용해 왔으나 경제적, 재활용 및 2차오염의 발생 등의 단점이 있다. 최근에 들어 바이오매스를 이용한 수용액상에서 금속이온을 처리할 수 있는 새로운 기술의 개발에 많은 관심을 가지게 하였다. 생체흡착법(biosorption)이란 바이오매스를 사용하여 중금속을 흡착하는 독립적인 물리화학적 작용으로 알려져 있다. 바이오매스로 사용되는 생체흡착제에는 박테리아, 곰팡이 및 해조류 등이 있으며, 이 중에서 해조류에 의한 방법이 가장 경제적이고 효율적인 것으로 알려져 있다.

지금까지의 생체흡착법에 대한 연구는 주로 단일성분 중금속에 대한 것과 회분식(batch) 평형연구에 대해서 연구가 많이 진행되었다[27~29]. 산업폐수 중에는 여러 가지 금속이 동시에 존재하는 경우가 있기 때문에 이성분 금속에 대한 연구가 필요하고 회분식 연구는 흡착 메카니즘에 대한 대략적인 해석에 대한 실마리를 제공하고, 최적 바이오매스의 선택, 용액의 최적 pH 및 온도의 최적화 등에 필요하지만, 실제 산업현장에 적용하기 위해서는 연속적인 공정(continuous process)의 연구가 필요하다.

이성분금속의 평형 흡착계에서 두 가지 금속의 영향은 단지 초기농도의 용

액에서만 알려져 있다. 그러나 이것은 바이오매스가 초기농도에서는 아주 짧은 시간에만 존재하기 때문에 실제로는 부정당하다. 정상 상태에서의 흡착제는 초기농도와 관계있는 것이 아니고 평형(최종)농도와 관계가 있다. 이것이 평형상태가 되었을 때 최종농도를 알아야 하는 이유이다. 가장 효과적인 흡착 공정을 설계하기 위하여 다른 금속이 있을 때 한 금속의 흡착용량을 알아야 한다. 평형금속용액의 농도를 제어 할 수 없기 때문에 평형상태에서 흡착계를 연구하는 것은 매우 어렵다. 최근에는 실질적인 평형농도를 이용하여 3차원 흡착등온선으로 두 가지 금속용액의 거동을 조사하였다. 하지만 그 등온선의 표면이 일정하지 않고 매끄럽지 않으므로 Langmuir 모델을 기초로 하여 다성분계 모델로 나타낼 수 있다. 이 모델의 결과를 이용하여 이성분 흡착에 대한 연구를 하였다.

본 연구에서는 우리나라 인근 해역에서 쉽게 채취할 수 있는 *Sargassum species*들에 대한 흡착특성 및 실제 산업폐수의 적용 가능성을 검토하였다.

단일성분 흡착에서는 4종의 *Sargassum species*들을 이용하여 유해중금속인 Pb, Cu 및 Cd의 흡착 평형 도달 시간과 초기 중금속들의 농도 변화에 따른 흡착량 및 pH 변화에 따른 흡착량을 조사하였다.

이성분계 흡착에서는 *Sargassum confusum*을 이용하여 중금속 (Pb-Cd), (Pb-Cu) 및 (Cd-Cu)에서의 중금속의 선택성을 알아보기 위해 각각의 초기중금속 농도변화에 따른 흡착량을 조사하였다.

충전층 반응기에서는 *Sargassum horneri*를 이용한 Pb의 연속식 흡·탈착 실험을 수력학적 체류시간을 4.1분 및 6.2분으로 하여 연속적으로 3회 반복하여 Pb의 연속적제거와 회수 및 흡착제의 재생성을 검토하였다.

## 2. 이론

### 2.1. 기존의 중금속 처리법 및 생체흡착법

기존의 중금속 처리법에 대해 살펴보면, 화학적 침전법은 용해상태의 금속을 수산화물(hydroxide), 황화물(sulfide) 및 아철산염(ferrite) 등을 이용하여 불용성 상태로 변환시킨 후 응집, 침전 과정을 거쳐 용액으로부터 분리하는 방법이다. 화학적 침전법을 효과적으로 이용하기 위해서는 각 금속에 따른 용해도적과 최적 pH 선정이 필요하다. 수산화침전법은 석회 또는 가성소다를 주로 사용하는데 이 방법은 운전이 쉽고 경제적이거나 제거효율에 제한이 있다. 황화물 침전은 수산화물 침전과 유사하며, 생성되는 슬러지가 수산화물에 의한 슬러지보다 높은 pH에서 용해가 잘 되지 않는 특징이 있으며 FeS 및 Na<sub>2</sub>S가 석회 및 가성소다보다 비싸고 산성 폐수에서는 H<sub>2</sub>S가 생성되는 단점이 있기 때문에 수산화물 침전이 더 많이 사용된다. 아철산염 침전은 Zn, Cd, Cu, Ni, Pb 및 산성용액에서 Cr 등을 제거시키는데 사용 할 수 있는데 안정한 슬러지가 형성된다. 그러나 화학적침전법은 중금속의 종류와 농도, 총 용존 고형물의 농도, 폐수의 pH 및 폐수의 성상에 많은 영향을 받으며, 침전제(석회, 가성소다, 생석회, 황산제1철, 황산나트륨, 소다회 및 인산나트륨 등)로 사용되는 화학물질의 재사용이 불가능하고 처리가 난해한 화학 슬러지를 다량으로 발생한다는 단점이 있다. 또한 시안이 함유된 도금폐수의 경우 처리효율이 대단히 저조한 것으로 알려져 있다.

이온교환수지법은 중금속이 폐수 내에 이온의 형태로 용해되어 있는 경우에만 사용 가능하며, halide, sulfate 및 cyanide 등과 같은 비금속 음이온이나 용존 이온성 유기화합물의 처리에도 사용할 수 있다. 이온교환수지법은 Ba,

Cd, Cu, Pb, Hg, Ni 및 Ag 등에 대한 처리효율이 높아 많이 사용되고 있지만 수중에 존재하는 여러 금속 이온들을 선택적으로 분리할 수 없으며, 이온교환수지가 고가이고 화학약품에 의한 산화 효과와 열이나 삼투압의 충격에 약한 단점이 있다.

용매추출법은 유기 용매를 중금속 함유 폐수와 접촉시켜 금속을 추출해 내는 방법으로, 여러 종류의 추출제를 사용하므로 중금속의 선택적인 분리가 가능하여 고가 금속의 회수에 효과적이거나, 후처리 공정인 침출과 여과 공정이 반드시 필요한 단점이 있다.

증발법은 슬러지 공정에서만 응용할 수 있는 중금속 회수 기술로 특별한 장치가 필요 없고 운전이 간단하며 슬러지 중에 충분한 양의 금속이 포함되어 있을 경우 현장에서 금속을 재순환하는데 경제적으로 이용가능하다. 그러나 공정상 증발을 위한 못(lagoon)이 필요하므로 못을 조성하기 위한 부지가 필요하고 증발하는데 많은 시간이 소모되며 여러 종류의 금속들을 개별적으로 처리할 수 없는 단점이 있다. 특히 고온 증발법의 경우에는 휘발성이 있는 금속과 금속농도에 따른 끓는점 및 폐기물의 열전도도 등을 고려한 전처리가 필요하다.

막 분리법은 화학처리나 전기를 이용한 공정과 병행하여 실시되고 있는데, 중금속 제거율이 높고 중금속의 선택적 제거가 가능한 장점이 있다. 그러나 중금속의 농도가 높은 경우 막이 막히거나 분리능력이 낮아지고 높은 에너지가 필요하다. 또한 비교적 짧은 수명에 비해 상당히 고가이며 다양한 화학약품이나 pH에 대해 저항성이 떨어지고, 기름이나 윤활유가 존재할 경우 전처리가 반드시 필요한 단점이 있다.

전기분해 회수법은 전기를 이용하여 산업폐수 중의 중금속을 회수하는 방

법으로서 전해질 속에 담긴 양극과 음극에 전류를 공급하던 중금속은 환원되어 음극에 쌓이게 된다. 폐수에서 회수된 중금속은 다시 재사용가능하고, 이온은 선택적 이동의 막을 사용하는 이 공정을 전기투석(electrodialysis)이라 한다. 일반적으로 이 전기분해 회수법은 Au 및 Ag와 같은 유가 금속의 회수에 많이 이용되지만, Cd, Cu, Pb, Sn, Cr 및 Zn 등과 같은 중금속도 많은 양의 전류만 공급하면 가능하다. 그러나 폐수의 pH가 중금속 특성에 많은 영향을 미치므로 전처리 과정으로 pH 조절이 필요하며 설치가 고가인 단점이 있다.

앞에서 제시한 여러 종류의 중금속을 처리하는 일반적인 방법들을 <Table 1>에 나타내었다[2]. <Table 1>의 대부분의 중금속 제거 공정들은 전처리가 필요하고 2 차적인 오염문제가 발생할 뿐 아니라 중금속이 저농도(1 ~ 100 mg/L)로 존재할 경우 비효율적이거나 비용이 비싼 단점을 가지고 있다[3]. 최근에는 바이오매스를 이용하여 중금속을 제거하는 생체흡착법(biosorption)이 제안되어 세계적으로 활발히 연구 개발되고 있으며 일부 상용화 사례가 알려지고 있다[4].

생체흡착법이란 해조류나 미생물 같은 생체물질의 표면이나 내부로 물리적, 화학적 및 생물학적인 상호작용을 통해 중금속을 흡착 또는 축적시키는 방법으로 그 형태가 활성탄 흡착이나 이온교환과 유사하다. 생체흡착법은 생체흡착제 표면의 음전하로 인하여 중금속에 대한 높은 흡착능력을 보유하고 있으며, 중금속의 선택적인 제거가 가능하고, pH에 대한 사용범위가 넓으며 상온에서 조작되므로 비용이 절감되는 장점이 있다. 또한 2 차 오염을 발생시키지 않고, 기존의 공정보다 흡착속도가 빠르며 생체흡착제의 활성(viability)에 관계없이 다양한 형태의 흡착 공정에 적용 가능하다.

생체흡착법과 기존의 중금속처리법을 항목별로 비교한 것을 <Table

2>에 나타내었다[5]. 생체흡착법을 여러 중금속처리법과 항목별로 비교할 경우에도 그 경쟁력을 볼 수 있다. 즉 생체흡착법은 이온교환이나 막 분리법과 대등한 수질을 만족할 수 있으며 우수한 선택성을 보여주고 있다. 또한 이온교환수지나 분리막이 화학적 내성이 약한 반면 생체흡착제의 경우 대단히 안정적이며 재생이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있다. 특히 비용면에서는 여러 기존기술에 비하여 경쟁력이 있음을 알 수 있다. 따라서 생체흡착법은 중금속을 제거하는 기술로써 충분히 대체할 수 있을 것으로 본다.

생체흡착법의 중요한 부분을 차지하는 생체흡착제들의 조건들을 살펴보면 첫째 중금속 흡착 성능이 우수해야 하고, 둘째 독성 중금속에 대한 선택성이 있어야 하며, 셋째 다른 유기물에 방해를 받지 않아야 하며, 넷째 양이 풍부하여 구하기가 쉽고 가격이 저렴해야 하며, 다섯째 흡착 후에 재생이 가능하여 연속적으로 운전할 수 있어야 한다. 현재 연구되어지고 있는 생체흡착제로는 박테리아, 균류 및 해조류 등이 많이 사용되고 있다[6 ~ 8]. 박테리아나 균류의 경우 생육과정에 금속 이온이 영양원으로 필요하여 생물체의 수동적인(passive) 흡착과 착화합물 형성 등의 과정을 통해 금속이온 제거가 가능하다. 그러나 이들 미생물은 생물체가 유독한 중금속에 직접적으로 노출이 되어 독성 범위보다 낮은 농도의 금속 이온 농도에서만 제한적으로 적용할 수 있으므로 현장적용 시 운전범위가 협소하며 미생물의 성장에 필요한 영양분이 필요하므로 유지비용이 높은 단점이 있다. 그러나 해조류는 종류가 다양하고 양이 풍부하여 구하기가 쉽고 가격이 저렴하며, 각 종(species)들은 중금속의 흡착성능이나 선택성이 모두 달라[9] 특정 중금속의 제거 또는 회수가 가능한 장점이 있어 생체흡착제로의 연구가 많이 이루어지고 있다[10,11]. 상기의 여러 조건을 만

**Table 1. Treatment Technologies for Heavy Metals.**

Heavy metals	Treatment Technologies Available
Al	Chemical precipitation, ion exchange
As	Chemical precipitation, adsorption, ion exchange
Cd	Chemical precipitation, ion exchange, evaporative recovery, electro dialysis
Cr	Chemical precipitation, ion exchange
Cu	Chemical precipitation, evaporative recovery, ion exchange, electrolytic recovery, electro dialysis, granular activated carbon
Fe	Oxidation-precipitation, deep-well disposal
Pb	Chemical precipitation, coagulation, ion exchange
Mg	Aeration, chemical oxidation, ozone, ion exchange
Ni	Chemical precipitation, ion exchange, evaporative recovery
Se	Sedimentation, filtration, anion exchange
Ag	Chemical precipitation, ion exchange, reductive exchange, electrolytic recovery
Zn	Chemical precipitation, ion exchange, evaporative treatment

**Table 2. Comparison of Metal Treatment Technologies.**

(Source: Volesky, 1990)

Properties	Biosorption	Precipitation	Exchange	Activated Carbon	Membrane	Evaporation
Concentration Dependence	OK	NO	OK	OK	NO	OK
Effluent Quality	<1	2-5	<1	NO*	1-5	1-5
pH Adjustment	OK*	NO	Some	Some	Some	OK
Selectivity	OK*	NO**	OK*	NO	NO	NO
Efficiency	OK	NO	OK	NO	NO	NO
Versatility	OK	NO	OK	OK	OK	NO
Organic Tolerance	OK	OK	NO	OK	NO	OK
Regeneration	OK	NO	OK	OK**	NO	NO
Cost	OK	NO	Some	Some	NO	NO

Note: OK= not required, good; NO= no, required, not good; OK\*= sometimes required for specific application; OK\*\*= regeneration of granular activated carbon possible; NO\*= good in some applications, e.g., gold uptake; NO\*\*= sulfide precipitation can be selective

족 시키는 생체흡착제라 하더라도 확보비용이 많이 소요될 경우 전체적인 처리공정은 비경제적일 수 있다. 따라서 바닷가에서 손쉽게 구할 수 있는 해조류나 발효산업의 고형 폐기물인 부생 바이오매스 등이 매력적인 생체흡착제가 될 수 있으므로 현재 연구재료로서 활발히 사용되고 있다.[12]

연속적 생체흡착공정으로는 연속 흐름 교반 반응기(continuous-flow stirred tank reactor), 유동층 반응기(fluidized bed reactor) 및 충전층 반응기(packed bed reactor) 등이 있다[4]. 이론적으로는 하향식 충전층 반응기가 가장 경제성이 있는 것으로 평가되고 있지만, 충전층의 수축으로 인한 압력 두의 증가문제가 제기되고 있다. 반응기의 형태뿐만 아니라 운전방식도 처리용량 및 폐수의 발생주기 등을 고려하여 결정해야 한다. 주로 대량의 폐수가 연속적으로 발생하는 경우에는 연속운전이 경제적이지만 공정의 변화(예, 도금 및 세척)에 따라 발생폐수의 양과 중금속의 농도가 크게 변화하는 경우에는 회분식 또는 반연속식 운전방법이 효과적인 것으로 생각할 수 있을 것이다. 따라서 생체흡착특성을 잘 고려하여 경제적이고 효율적인 운전방법을 선택해야 할 것이다.

## 2.2. 생체흡착 메커니즘

생체흡착은 ion exchange, complexation, adsorption, microprecipitation 등 다양한 메커니즘에 의하여 폐수중의 금속이온이 바이오매스에 결합함으로써 금속이온을 제거하는 현상 혹은 기술을 말한다. 관여하는 메커니즘은 바이오매스의 종류와 중금속에 의하여 다른 것으로 알려져 있는데 가장 흔히 사용되는 해조류 바이오매스의 경우 대부분 이온교환 메커니즘을 따르는 것

으로 밝혀지고 있다. 이때 양이온 형태의 중금속은 바이오매스의 음이온 자리(active site)에 결합하므로 electronegativity가 큰 바이오매스는 중금속 이온과의 친화성이 높은 경향이 있다. 갈조류의 경우 중금속과 결합하는 물질로는 알긴산인데 이때 음이온으로 존재할 수 있는 대표적인 약산성 작용기로는 carboxyl group ( $pK_a = 3.5\sim 5.5$ )을 들 수 있는데 생체 흡착되는 약 90 %의 중금속이 이 작용기에 결합하는 것으로 알려지고 있다[13].

생체흡착법은 생체흡착제에 따라서 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 살아있는 흡착제를 이용하는 것을 대사 의존형(metabolism-dependent)이라고 하며 죽은 흡착제를 이용하는 것을 대사 비의존형(metabolism-independent)이라고 한다.

대사 의존형은 살아있는 생체물질을 이용한 경우에 나타나는 현상으로 전자전달계(electron transport system), 효소 및 에너지 소비와 같은 특수화된 세포기능이 개입하여 중금속이 세포막을 거쳐 세포 내로 유입되는 것이다[14]. 이는 세포 내로 중금속이 전달되어야 하므로 제거 속도가 느리고, 낮은 온도, 대사독(metabolic poisons) 또는 에너지 고갈 등에 의해 저해를 받는다.

대사 비의존형은 생체흡착제의 세포벽에 중금속이 물리, 화학적으로 흡착되는 현상을 말하며, 생체흡착제의 생존 유무와는 관계없이 일어난다. 미생물이나 해조류를 비롯한 대부분 생체물질들의 세포벽은 carboxyl, amino, phosphate, sulfate 및 hydroxyl 등의 작용기를 가지고 있는 다당류나 단백질 등으로 구성되어 있는데 이런 작용기에 중금속이 흡착된다[15]. 특히 해조류는 Na, K,  $NH_4^+$ ,  $NH_4^+-Ca$  및 Na-Ca염 형태로 이루어져 있는 다당류인 alginate가 많은 부분을 차지하고 있는데[16],

alginate의 구성성분인 uronic acid의 carboxyl group사이에 금속 이온이 결합하여 3차원적인 망상구조의 gel을 형성하여 중금속을 흡착하기 때문에[17], 일반적으로 중금속 흡착 성능이 우수하다. 또한 생체물질 자체가 가지고 있던 Ca, Mg, K 및 Na 등의 금속이온과 중금속의 이온교환에 의해 중금속이 제거된다[18].

### 2.3. 단일성분 흡착 모델

중금속 이온이 흡착평형에 도달하면 중금속 흡착량은 잔류 중금속 이온의 평형농도 함수로서 흡착 등온식으로 표현할 수 있다. 흡착 등온식은 흡착제와 중금속 이온간의 흡착특성에 의해 결정되므로 흡착등온 관계로부터 흡착제의 흡착상태를 정량화하여 흡착제로써의 성능을 평가할 수 있다.

흡착등온 모델에는 여러 가지가 있으나 여기서는 가장 광범위하게 사용되고 있는 Langmuir와 Freundlich모델식에 실험결과를 적용해 보았다.

#### 2.3.1. Langmuir model

Langmuir model은 화학적 흡착으로서 흡착제의 표면이 균일한 경우에 적합하고 단분자층으로만 이루어진다는 이론으로써 흡착제 표면에는 정해진 site가 있어서 일정량 만큼만의 중금속이 붙을 수 있고 각 site들은 주위의 다른 site들에 아무런 영향도 미치지 않는다는 이론이다. 따라서 일정한 시간이 경과하면 흡착량은 더 이상 증가하지 않고 평형농도에 도달하게 된다. 이를 수학적으로 표현해 보면 다음과 같다.[19].

$$q = \frac{q_{\max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (2.1)$$

여기서,  $q$  : 중금속 흡착량 (mg metal/g biomass)

$q_{\max}$  : 최대 중금속 흡착량 (mg metal/g biomass)

$b$  : 흡착 에너지와 관계되는 상수

$C_{eq}$  : 중금속 용액의 최종 농도 (mg/L)

(2.1)식을 선형화시키기 위해 역수를 취하면 (2.2)식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{q} = \left( \frac{1}{q_{\max} b} \right) \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2.2)$$

(2.2)식의  $\frac{1}{q}$  과  $\frac{1}{C_{eq}}$ 를 선형으로 도시한 그래프에서 기울기와 절편으로

$q_{\max}$ 와  $b$ 를 구할 수 있다.

### 2.3.2. Freundlich model

Freundlich model은 물리적 흡착으로서 흡착제의 표면이 불균일한 경우에 적합하고 흡착제 표면에 다분자층으로 이루어진다는 이론으로써 시간이 흐를수록 흡착량이 평형에 도달하지 않고 계속해서 흡착이 이루어진다는 이론이다. 따라서 계속해서 흡착량이 증가하게 된다. 이를 수학적으로 표현해 보면 다음과 같다.

$$q = k C_{eq}^n \quad (2.3)$$

여기서,  $q$  : 중금속 흡착량(mg metal/g biomass)

$k$  : 흡착 능력의 정도를 나타내는 상수

$\frac{1}{n}$  : 흡착의 세기를 나타내는 상수

$C_{eq}$  : 중금속 용액의 최종 농도(mg/L)

(2.3)식을 선형화시키기 위해 양변에 로그를 취하면 (2.4)식을 얻을 수 있다.

$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (2.4)$$

(2.4)식의  $\ln q$ 와  $\ln C_{eq}$ 를 선형으로 도시한 그래프에서  $k$ 와  $n$ 을 구할 수 있다.

## 2.4. 이성분계 흡착 모델

### 2.4.1. 이성분계 Langmuir model

이성분계를 표현하는 모델들은 몇 가지가 있다[20]. 본 논문에서는 Langmuir model을 사용하여 이성분계 실험결과들을 표현하였다.

Langmuir model은 3차원 공간에 표시된 실험결과들을 나타낼 수 있으며, 원자가가 같은 금속의 흡착모델로서 3개의 매개변수를 가진 식으로 유도된다. 그리고 3차원 그래프는 Sigma Plot 프로그램을 이용하였다.

이성분계 Langmuir model 식은 다음과 같이 유도되었으며, 금속이온 용액

이 평형상태에 도달하면 아래와 같이 나타낼 수 있다.



여기서, [B] : 흡착제에 비어있는 결합위치(binding site)의 농도

[B<sub>0</sub>] : 흡착제 결합위치(binding site)의 총 농도

[M<sub>1</sub>] : 금속이온 1 농도

[M<sub>2</sub>] : 금속이온 2 농도

K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> : Langmuir 상수

평형상태에서  $d[B - M_1] / dt = 0$  및  $d[B - M_2] / dt = 0$ 이다. 즉, 시간변화에 따른 [B - M<sub>1</sub>] 및 [B - M<sub>2</sub>]의 순(net) 변화량은 없다. 따라서,

$$[B_0] = [B] + [B - M_1] + [B - M_2] = \frac{[B - M_1]}{K_1[M_1]} + [B - M_1] + K_2[B][M_2]$$

$$= \frac{[B - M_1]}{K_1[M_1]} + [B - M_1] + K_2[M_2] \frac{[B - M_1]}{K_1[M_1]}$$

$$= [B - M_1] \left( \frac{1}{K_1[M_1]} + 1 + \frac{K_2[M_2]}{K_1[M_1]} \right)$$

$$= [B - M_1] \frac{1}{[M_1]} \left( \frac{1}{K_1} + [M_1] + \frac{K_2}{K_1} [M_2] \right)$$

$$\therefore [B - M_1] = \frac{[B_0][M_1]}{\frac{1}{K_1} + [M_1] + \frac{K_2}{K_1} [M_2]} = \frac{K_1[B_0][M_1]}{1 + K_1[M_1] + K_2[M_2]}$$

여기서, [B-M<sub>1</sub>]은 흡착제와 M<sub>1</sub>에 의해 결합된 결합농도이며, 상기식의 양변을 조류의 농도로 나눈다면, 조류 g 당 흡착된 금속의 mole 수 또는 무게를 얻을 수 있다.

$$q_{M1} = \frac{q_{\max M1} \times K_1 [M_1]}{1 + K_1 [M_1] + K_2 [M_2]} \quad (2.5)$$

(2.5)식과 동일한 방법으로 q<sub>M2</sub> 를 유도하면 (2.6)식이 된다.

$$q_{M2} = \frac{q_{\max M2} \times K_2 [M_2]}{1 + K_1 [M_1] + K_2 [M_2]} \quad (2.6)$$

### 3. 실험 재료 및 방법

#### 3.1. 실험재료

##### 3.1.1. 생체흡착제

본 연구에 사용한 생체흡착제는 해조류 중에서도 흡착능력이 뛰어난 갈색 해조류 *Sargassum species*(*S. confusum*, *S. potens*, *S. horneri* 및 *S. thunbergii*)들을 사용하였다. 이 종(species)은 우리나라 인근해역에서 쉽게 채취할 수 있어 생체흡착제로서의 많은 장점들을 가지고 있다. 실험에 사용하기 전에 채취한 흡착제를 건조하여 증류수로 3 번 세척하여 냉동건조 시킨 후 분쇄하여 표준체를 이용하여 0.355 mm이하의 크기를 회분식 흡착 실험에 사용하였고, 충전반응기에서의 연속식 흡·탈착 실험에서는 반응기내 압력을 줄이기 위해서 0.355 mm이상의 크기로 실험에 사용하였다. 중금속 흡착실험에 사용한 *Sargassum species*들의 형태를 나타내었다(Fig. 1). 이 종(species)들은 흡착 성능이 우수한 것으로 발표되어지고 있으며 구하기가 쉽고 가격이 저렴하여 생체흡착제로서의 이점들을 가지고 있어 많은 연구가 진행되어지고 있다 [21].

##### 3.1.2. 중금속 시약

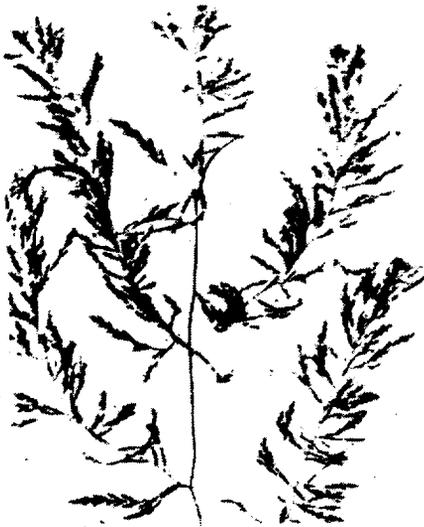
본 연구에 사용한 중금속 시약들은 모두 특급시약으로  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  및  $CaCl_2$ 를 사용하였으며, 실험에 사용하기 위해서 탈 이온수에 녹여 필요한 농도로 제조하였다. 중금속의 농도 분석에는 원자흡수 분광계(Shimadzu AA-670)를 사용하였고, 중금속 농도를 분석하기 위한 검량선 작성시에는 AA용 표준용액(1000mg/L)을 사용하였다.



(a) *Sargassum confusum*



(b) *Sargassum potens*



(c) *Sargassum horneri*



(d) *Sargassum thunbergii*

**Fig. 1. Photograph of *Sargassum* species.**

## 3.2. 실험 방법

### 3.2.1. 단일성분계 회분식 흡착

중금속 Pb, Cu 및 Cd를 탈 이온수로 5 mmol/L 제조하여 중금속 용액에 흡착제가 1 g/L 되도록 넣고, shaking incubator에서 pH 5, 25 °C 및 150 rpm으로 일정시간( 0.17, 0.33, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 및 3시간)동안 교반시켰다. 그 후에 1 mL의 시료를 취하여 원심분리기에 넣고 10000 rpm에서 10분간 원심분리 후 상등액을 일정비율로 희석하여 AAS 로 중금속 농도를 측정하였다(Fig. 2). 위의 과정과 동일한 과정으로 초기 중금속 농도 변화에 따른 흡착량 및 pH 변화에 따른 흡착량을 알아보았다. pH는 0.1M NaOH 또는 0.1M HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 조정하였다. 흡착제에 흡착된 중금속량은 분석 결과로부터 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V(C_o - C_{eq})}{M} \quad (2.5)$$

여기서,  $q$  : 중금속 흡착량 (mg metal/g biomass)

$V$  : 중금속 용액의 부피 (L)

$C_o$  : 초기 중금속 농도 (mg/L)

$C_{eq}$  : 최종 중금속 농도 (mg/L)

$M$  : 흡착제의 건조 무게 (g biomass)

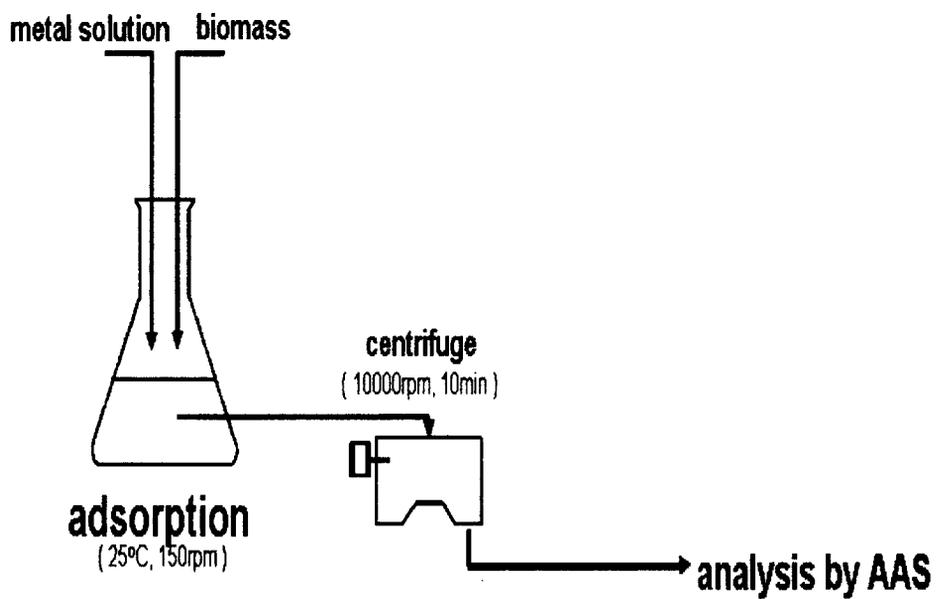
### 3.2.2. 이성분계 회분식 흡착

이성분계 흡착실험은 중금속용액의 초기농도를 변화시키면서 실험을 수행하였다.  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  및  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 탈 이온수로 각각의 중금속농도(0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0 mmol/L)를 제조하여 두 중금속중에서 한 중금속은 고정시키고 다른 중금속은 농도를 변화시키면서 이성분계 회분식 흡착 실험을 하였다. 흡착제는 *Sargassum species*중에서 *Sargassum confusum*을 사용하였으며, 실험 전에 흡착제를 2%  $CaCl_2$  수용액에 12시간동안 교반시키고 여과 후 탈 이온수로 세척하여 60℃에서 24시간 건조한 후에 사용하였다. 제조된 각각의 중금속용액 100 ml와 흡착제 0.1 g을 삼각플라스크(250ml)에 넣고, shaking incubator에서 25℃, 150 rpm으로 2시간 동안 교반 시켰다. 그 후에 1 mL의 시료를 취하여 원심분리기에 넣고 10000 rpm에서 10분간 원심분리 후 상등액을 일정 비율로 희석하여 AAS로 중금속 농도를 측정하였다. pH는 0.1M NaOH 또는 0.1M  $HNO_3$  용액을 사용하여 pH 5로 조정하였다.

### 3.2.3 Pb의 연속식 흡·탈착

연속식 실험 전에 흡착제를 2%  $CaCl_2$  수용액에 12시간동안 교반시키고 여과 후 탈 이온수로 세척하여 60℃에서 24시간 건조한 후에 사용하였다. 반응기의 압력 강하를 위해서 흡착제의 크기를 0.355 mm이상으로 사용하였으며, 충전층 반응기의 크기는 높이 130 mm, 내경 11 mm의 아크릴 관을 사용하였으며 흡착제 2.38 g (건조무게)을 3 시간동안 팽윤시킨 다음 반응기에 자유낙하로 충전하고 100 mg/L 중금속 Pb 용액을 일정하게 공급하여 연속적인 흡·탈착 실험을 수행하였다(Fig. 3). 충전된 흡착제의 표면에

묻어있는  $\text{CaCl}_2$ 의 영향을 제거하기 위해서 탈 이온수로 유출수의 색깔이  
갈아질 때까지 흘려보내었다. 그리고 흡착제의 유출을 막기 위해서 반응기  
의 양쪽 끝에 스테인레스채로 막았으며 중금속 Pb 용액은 정량 펌프를 이  
용하여 반응기의 하부로부터 공급하였다. 유출액은 시료수집기(GILSON  
FC204)를 이용하여 일정시간 간격으로 취하여 Pb 농도를 분석하였다. 흡착  
의 종료는 유출수의 농도가 유입수의 농도보다 높은 시점으로 생각하고 흡  
착된 Pb의 탈착실험을 수행하였다. 탈착실험은 0.1 M HCl을 흘려보냈고 탈  
착종료는 유출액에 Pb가 검출되지 않으면 탈착실험을 끝내고 탈 이온수를  
5시간정도 흘려보낸 후 다시 반복하여 흡·탈착 실험을 하였다. 흡착제는  
*Sargassum horneri*를 사용하였고, 유입액의 수력학적체류시간을 4.1분과 6.2  
분으로 각각의 조건으로 3회 반복하여 연속적인 Pb의 흡·탈착 실험의 가  
능성을 검토하였다. 중금속 Pb 용액의 농도 분석은 원자흡수분광계  
(Shimadzu AA-670)를 사용하였다.



**Fig. 2. Schematic diagram of batch adsorption process.**

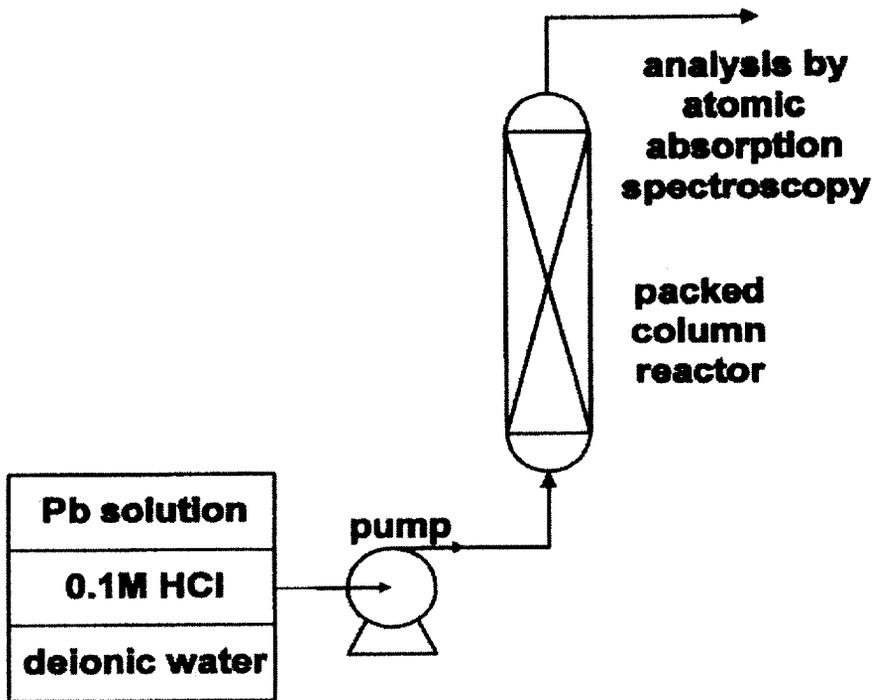


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for continuous Pb removal and recovery process.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 단일성분계 회분식 흡착 특성

#### 4.1.1 흡착 평형 도달 시간

해조류 *Sargassum* species 4 종류 (*S. confusum*, *S. potens*, *S. horneri* 및 *S. thunbergii*)를 이용하여 Pb, Cu 및 Cd의 흡착시간에 따른 중금속 흡착량을 Fig. 4 ~ 6에 도시하였다. 중금속 각각의 초기 농도 및 pH는 5 mmol/L 및 pH 5로 하였으며, 흡착시간 10분에서 90%정도 흡착되었으며, 흡착시간 30분부터 흡착량의 변화는 거의 일어나지 않았으며 흡착 평형 도달시간은 약 1시간 정도인 것으로 나타났다. 그리고 흡착평형에서 중금속과 흡착제에 따라 평형 흡착량이 다르게 나타났는데, Pb의 평형 흡착량은 *S. confusum* (1.30 mmol/g), *S. potens* (1.71 mmol/g), *S. horneri* (1.56 mmol/g) 및 *S. thunbergii* (1.91 mmol/g) 으로 나타났으며, *S. thunbergii* 이 가장 많이 흡착되었고, Cu의 평형 흡착량은 *S. confusum* (0.51 mmol/g), *S. potens* (0.61 mmol/g), *S. horneri* (0.68 mmol/g) 및 *S. thunbergii* (0.73 mmol/g) 으로 나타났으며, Cu에서도 *S. thunbergii* 이 가장 많이 흡착되었고, Cd의 평형 흡착량은 *S. confusum* (1.05 mmol/g), *S. potens* (1.24 mmol/g), *S. horneri* (1.14 mmol/g) 및 *S. thunbergii* (1.43 mmol/g) 으로 나타났는데, Cd에서도 *S. thunbergii*이 가장 많이 흡착되었다. 따라서 *Sargassum* species들은 중금속 Pb,Cu 및 Cd 중에서 Pb의 흡착량이 가장 높게 나타났으며, 생체 흡착제 중에서는 *S. thunbergii*의 흡착능력이 가장 높게 나타났다. 그리고 중금속들의 흡착량을 *S. thunbergii*에 대해서 비교해 보면 Pb가 Cu보다는 약 2.6 배 정도 많이 흡착되었고, Cd보다는 약 1.3 배 정도 많이 흡착됨을 알 수 있었다. Volesky(1995) 등은 해조류

*Sargassum fluitans*를 이용하여 중금속 Pb, Cd, Cu, Ni 및 Zn의 흡착실험을 하였는데, Pb의 흡착량이 가장 높게 나타났으며[22], Suh(2000) 등은 해조류 *Sargassum species*를 이용하여 Pb와 Cr의 흡착실험을 하였는데, Pb의 흡착량이 Cr에 비해 높게 나타났다[23]. Pb의 흡착량이 다른 중금속에 비하여 높게 발표된 다른 문헌과 일치하였다[24 ~ 27]. 이후의 실험은 충분한 흡착 평형 도달 시간을 고려하여 흡착시간을 2시간으로 하여 실험을 수행하였다.

#### 4.1.2 흡착 평형 농도 및 흡착 모델 적용

중금속 Pb, Cu 및 Cd의 초기농도를 0.5 mmol/L ~ 8 mmol/L의 범위에서 변화시키면서 흡착실험을 수행하여 Fig. 7 ~ 9에 도시하였다. 중금속 농도 증가 시 흡착량도 증가하였는데, 중금속 Pb 경우 3 ~ 4 mmol/L, Cu의 경우 초기농도가 4 mmol/L 정도에서 최대 흡착량을 보였으며, Cd의 경우 초기농도가 6 mmol/L 정도에서 최대 흡착량을 보였다. 각각의 초기농도 변화에 따른 Pb 최대 흡착량은 *S. potens* (1.31 mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (1.19 mmol/g biomass) > *S. confusum* (1.15 mmol/g biomass) > *S. horneri* (1.08 mmol/g biomass) 순으로 나타났으며, Cd의 최대 흡착량은 *S. confusum* (0.87 mmol/g biomass) > *S. horneri* (0.83 mmol/g biomass) > *S. potens* (0.83 mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (0.74 mmol/g biomass) 순으로 나타났으며, Cu의 최대 흡착량은 *S. confusum* (0.68 mmol/g biomass) > *S. horneri* (0.66 mmol/g biomass) > *S. potens* (0.62 mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (0.62 mmol/g biomass) 순으로 나타났다. *Sargassum species*들을 이용한 생체 흡착 시 중금속들에 대한 최대 흡착량은  $\pm 10\%$ 로 유사하게 나타났으며, *S. potens*는 Pb 흡착능력이 우수하였고, *S. confusum*는 Cd 및 Cu 흡착능력이 우

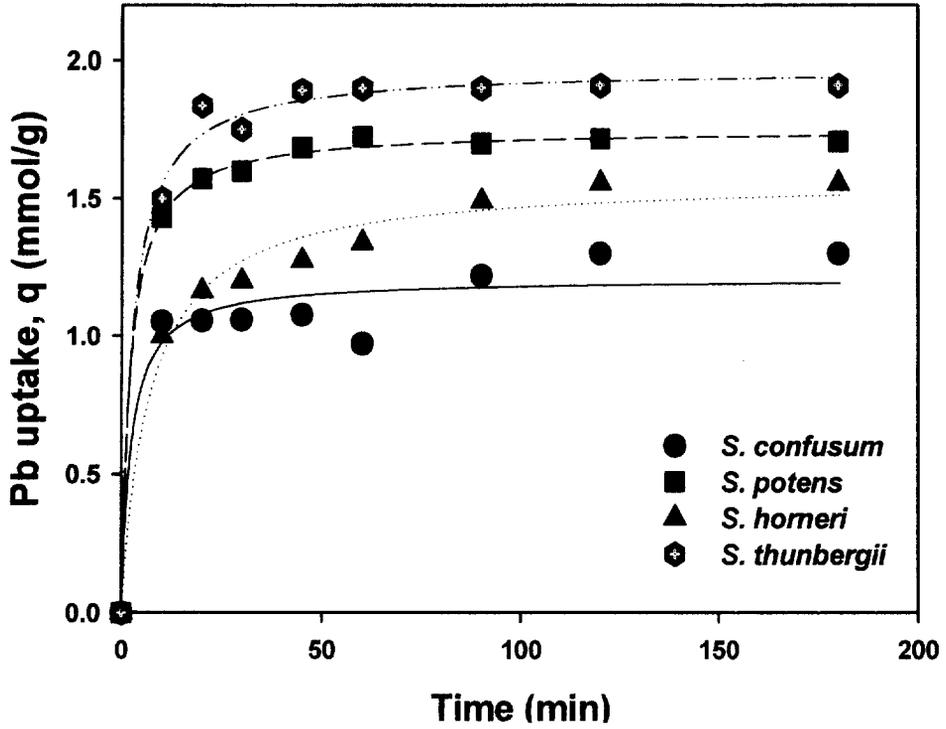


Fig. 4. Time course of Pb biosorption on a different *Sargassum* species (initial Pb concentration: 5 mmol/L ; biomass dose: 1 g/L ; pH 5.0).

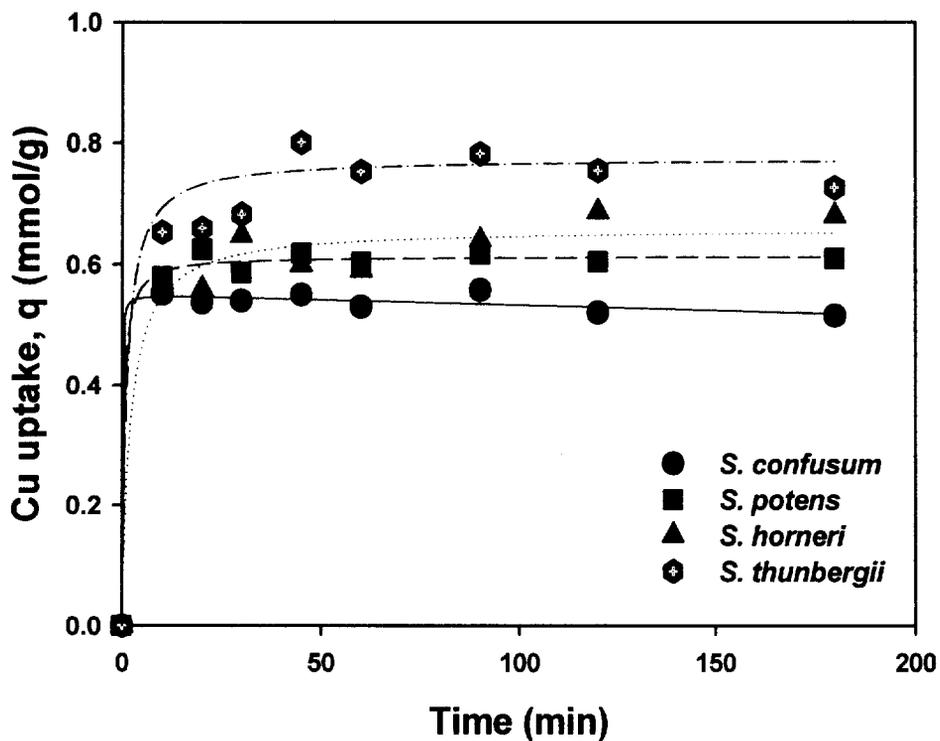


Fig. 5. Time course of Cu biosorption on a different *Sargassum* species (initial Cu concentration: 5 mmol/L ; biomass dose: 1 g/L ; pH 5.0).

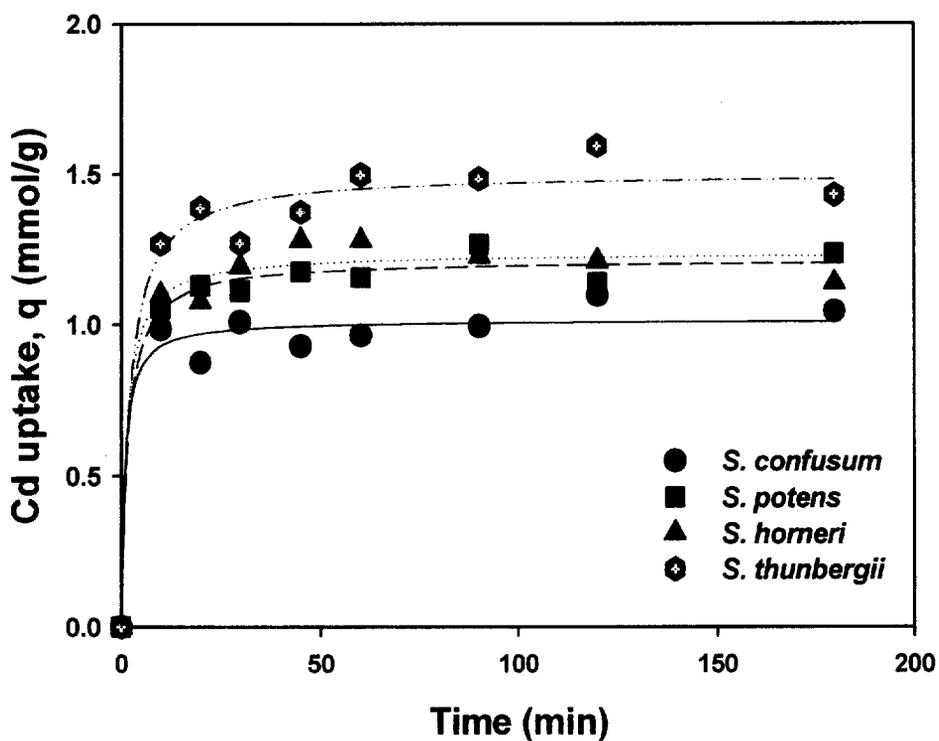


Fig. 6. Time course of Cd biosorption on a different *Sargassum* species (initial Cd concentration: 5 mmol/L ; biomass dose: 1 g/L ; pH 5.0).

수한 것으로 나타났다. 이 실험 결과를 Langmuir와 Freundlich 흡착 등은 모델식에 적용하여 각각의 중금속과 흡착제에 대해서 Fig. 10 ~ 12에 도시하였다. Table 3에는 Langmuir 모델을 실험 자료에 적용하여 이론적 최대 흡착량  $q_{max}$ 와 상수  $b$ 를 계산하여 나타내었고, <Table 4>에는 Freundlich 모델을 실험 자료에 적용하여 흡착용량  $k$ 와 흡착세기  $1/n$ 을 계산하여 수록하였다. Langmuir 모델로 계산한 최대 흡착량  $q_{max}$ 를 보면, Pb의 경우 *S. potens* (1.35 mmol/g biomass) > *S. confusum* (1.30 mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (1.28 mmol/g biomass) > *S. horneri* (1.19 mmol/g biomass)순으로 나타났으며, Cd의 경우 *S. confusum* (1.24 mmol/g biomass) > *S. potens* (1.23 mmol/g biomass) > *S. horneri* (1.20 mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (1.00 mmol/g biomass) 순으로 나타났으며, Cu의 경우 *S. confusum* (0.83 mmol/g biomass) > *S. potens* (0.69 mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (0.68 mmol/g biomass) > *S. horneri* (0.65 mmol/g biomass)순으로 나타났으며, 이론적 최대흡착량에서 Pb는 Cd보다 약 1.1 배 높게 나타났으며, Cu보다는 약 2.0 배 정도 높게 나타났다. 그리고 실험결과 보다는 약간 높은 흡착량을 나타냈다. <Table 4>에서 흡착용량  $k$ 를 보면 Pb가 Cd나 Cu에 비하여 약 2 배 정도 높게 나타났으며 흡착세기  $1/n$  은 Cd가 Pb나 Cu에 비해서 약 2.0 배 정도 높게 나타났다. 모델식들의 상관계수  $r^2$  값을 비교하였는데, Pb의 경우 Langmuir 모델에서의 값은 *S. potens*가 0.95이며 나머지 3 종(species)들은 0.97이상으로 매우 높게 나타났으며, Freundlich 모델에서는 *S. horneri*가 0.98로 상대적으로 높게 나타났으며, 나머지 3 종들은 0.94로 나타났다. Cu의 경우 Langmuir 모델에서의 값은 *S. horneri*가 0.94이며 나머지 3 종들은 0.96으로 나타났으며, Freundlich 모델에서는 *S. horneri*가 0.95이며 나머지 3 종들은 0.92로 나타났다. Cd의 경

우 Langmuir 모델에서의 값은 *S. thunbergii*가 0.93이며 나머지 3 종들은 0.97 이상으로 나타났으며 Freundlich 모델에서는 *S. thunbergii*가 0.93이며 나머지 3 종들은 0.97이상으로 Langmuir 모델과 비슷한 값을 나타냈었다. Cd를 제외한 나머지 중금속과 흡착제들의  $r^2$  값이 대부분 Freundlich 모델 보다는 Langmuir 모델에서의 값이 조금 크다는 것을 알 수 있었고, 상관계수  $r^2$  값이 0.9이상으로 흡착 모델들이 적합하였다. 따라서 *Sargassum species*에는 중금속 Pb 및 Cu가 정해진 site에 단분자층으로 흡착이 이루어지는 것으로 생각되었으며, 생체흡착에서는 Langmuir 모델이 더 잘 부합됨을 알 수 있었다.

#### 4.1.3. pH 영향

생체흡착법에서 pH는 흡착량을 결정하는데 중요한 변수인데 중금속 용액내의 pH가 증가하면 수소이온 농도가 감소하고 그에 따라 중금속 이온의 흡착량은 증가하게 된다. 따라서 pH의 변화에 따른 흡착제 *Sargassum species*들의 흡착량의 변화를 알아보기 위해서 중금속 용액의 초기농도를 5 mmol/L로 하여 pH를 변화시키면서 흡착실험을 수행한 결과를 Fig. 13 ~ 15에 도시하였다. pH 조절은 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH로 변화시켰다. 중금속 Pb 및 Cu의 경우 pH 6이상에서 흰색의 수산화물 침전이 형성되었고 중금속 Cd는 pH 8이상에서 수산화물 침전이 형성되어 그 이상의 pH에서는 흡착과 침전의 구별이 어려워 실험을 하지 않았다. 본 실험결과에서는 pH가 낮을 때 흡착량이 감소하였고, pH가 증가할수록 흡착량도 증가하는 것으로 나타났고 pH 5이상부터는 흡착량이 증가하는 하지만 크게 변화지는 않았다. Palmieri and Volesky 등(2002)은 해조류 *Sargassum fluitans*를 이용하여 La(lanthanum)의 흡착

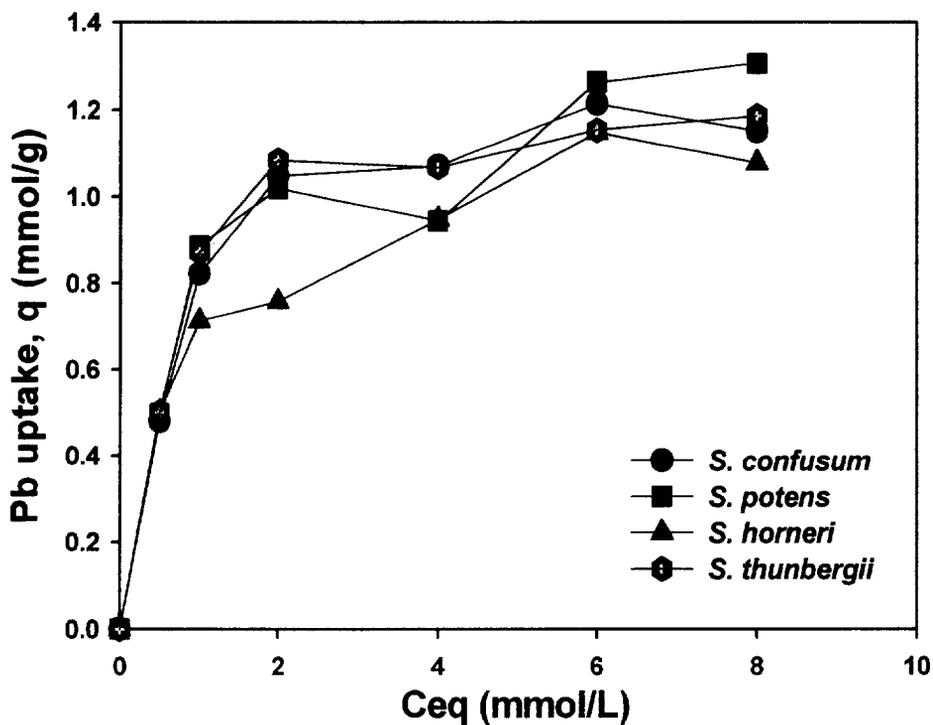


Fig. 7. The change of Pb uptake with respect to equilibrium concentration on a various *Sargassum* species (contact time: 120 min ; pH 5.0).

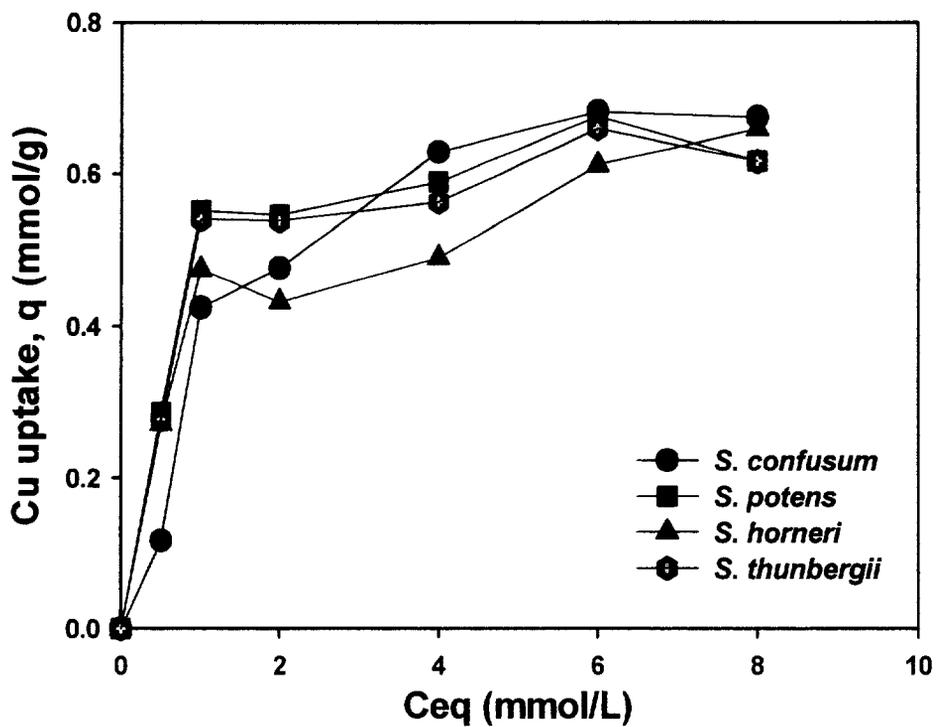


Fig. 8. The change of Cu uptake with respect to equilibrium concentration on a various *Sargassum* species (contact time: 120 min ; pH 5.0).

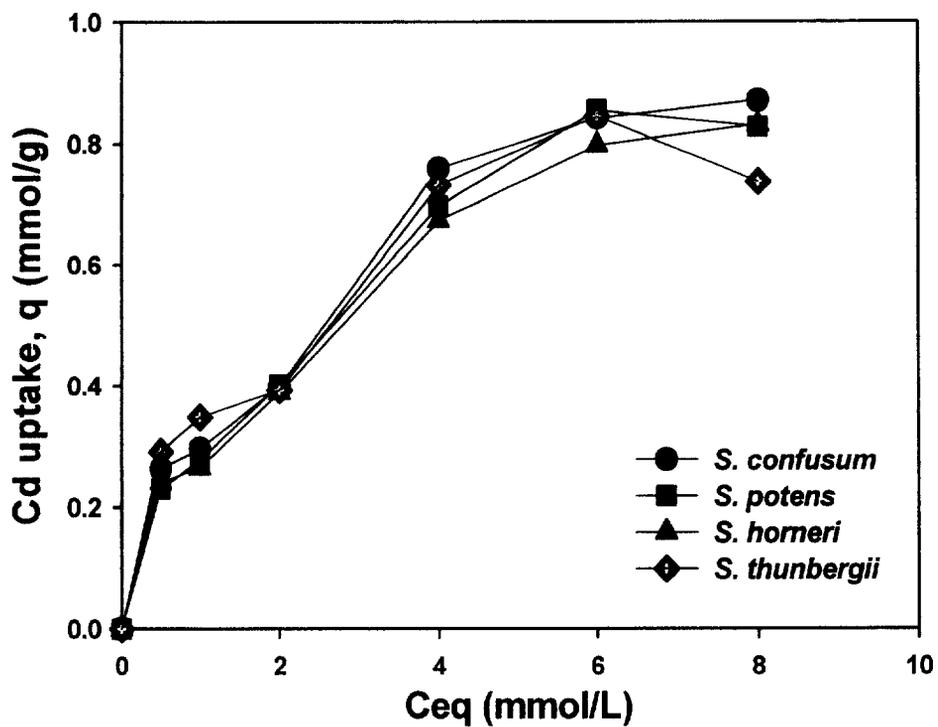


Fig. 9. The change of Cd uptake with respect to equilibrium concentration on a various *Sargassum* species (contact time: 120 min ; pH 5.0).

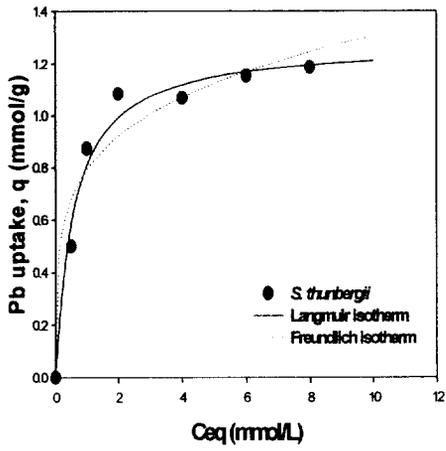
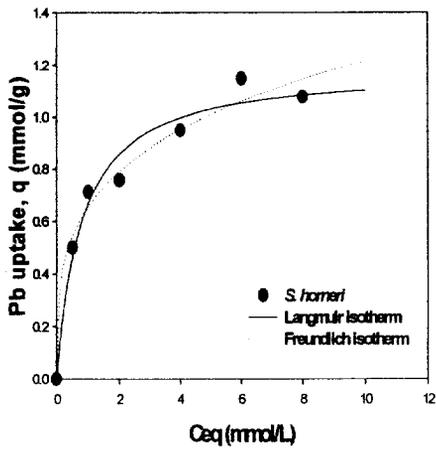
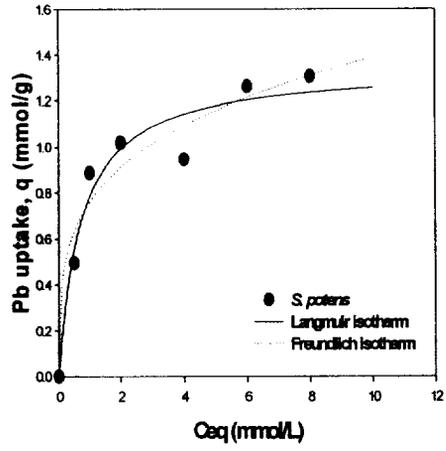
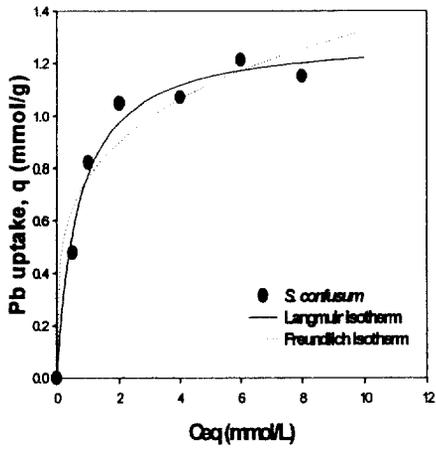


Fig. 10. The Langmuir and Freundlich regression on a various *Sargassum* species.

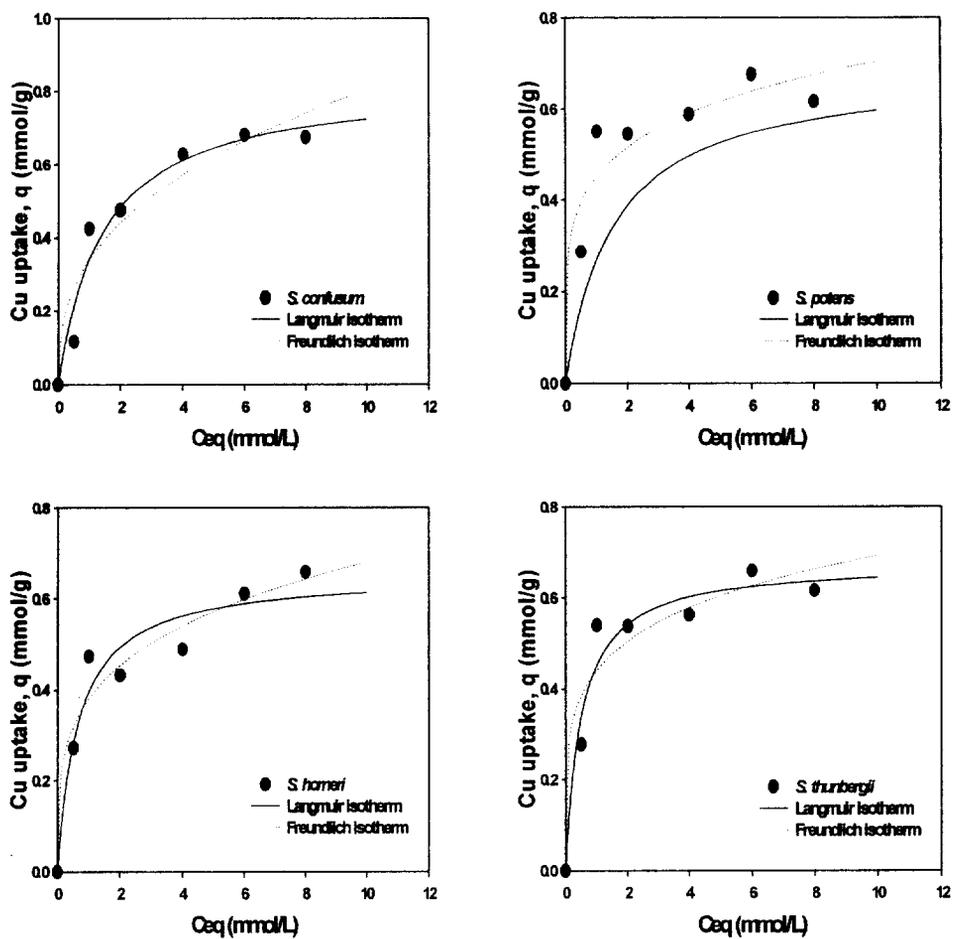


Fig. 11. The Langmuir and Freundlich regression on a various *Sargassum* species.

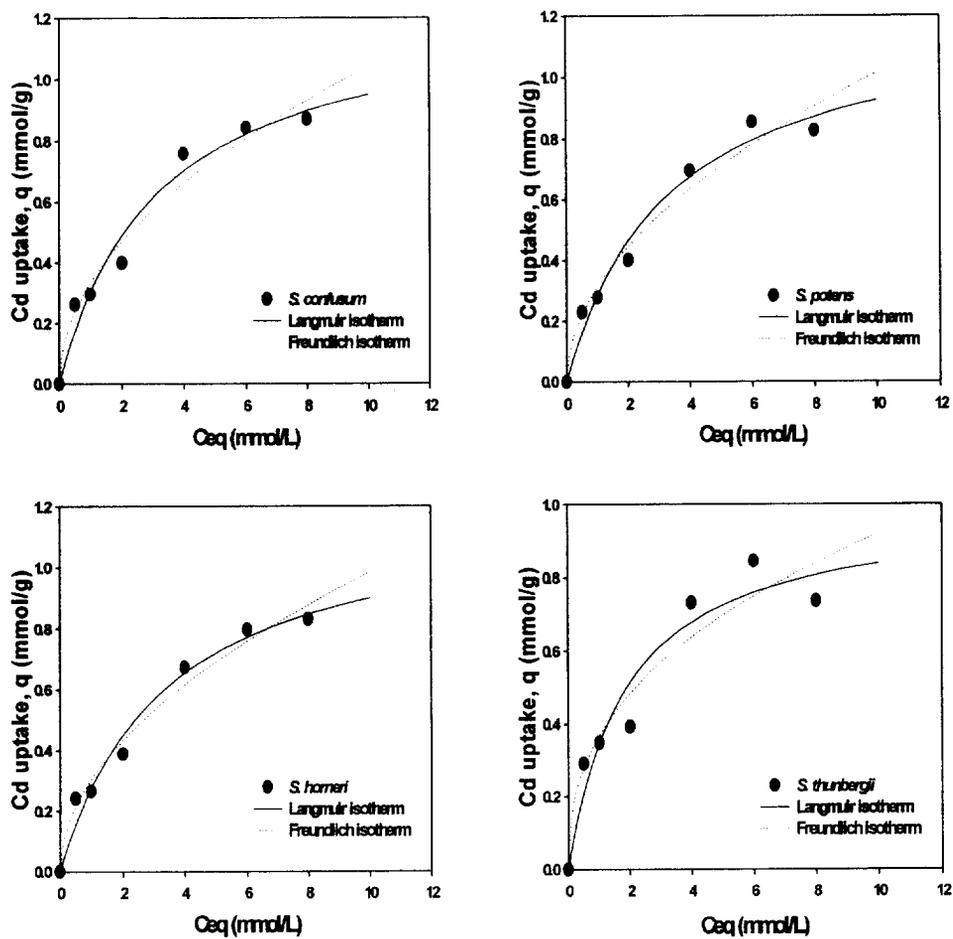


Fig. 12. The Langmuir and Freundlich regression on a various *Sargassum* species.

**Table 3. Langmuir model parameters on uptake capacity of heavy metals by *Sargassum* species.**

Heavy metals	marine algae	b	q <sub>max</sub> (mmol/g)	r <sup>2</sup>
Pb	<i>S. confusum</i>	1.488	1.303	0.98
	<i>S. potens</i>	1.407	1.346	0.95
	<i>S. horneri</i>	1.298	1.189	0.97
	<i>S. thunbergii</i>	1.717	1.282	0.98
Cu	<i>S. confusum</i>	0.704	0.829	0.96
	<i>S. potens</i>	2.075	0.689	0.96
	<i>S. horneri</i>	1.565	0.652	0.94
	<i>S. thunbergii</i>	2.038	0.676	0.96
Cd	<i>S. confusum</i>	0.327	1.241	0.97
	<i>S. potens</i>	0.306	1.229	0.98
	<i>S. horneri</i>	0.300	1.200	0.98
	<i>S. thunbergii</i>	0.533	0.997	0.93

**Table 4. Freundlich model parameters on uptake capacity of heavy metals by *Sargassum* species.**

Heavy metals	marine algae	1/n	k	r <sup>2</sup>
Pb	<i>S. confusum</i>	0.239	0.763	0.94
	<i>S. potens</i>	0.262	0.760	0.94
	<i>S. horneri</i>	0.268	0.656	0.98
	<i>S. thunbergii</i>	0.218	0.790	0.94
Cu	<i>S. confusum</i>	0.374	0.341	0.92
	<i>S. potens</i>	0.192	0.453	0.92
	<i>S. horneri</i>	0.252	0.381	0.95
	<i>S. thunbergii</i>	0.196	0.441	0.92
Cd	<i>S. confusum</i>	0.495	0.333	0.97
	<i>S. potens</i>	0.511	0.313	0.97
	<i>S. horneri</i>	0.512	0.303	0.98
	<i>S. thunbergii</i>	0.400	0.366	0.93

실험을 하였는데, pH가 증가할수록 흡착량도 증가하는 것으로 발표하였다[28]. 그리고 중금속 종류에 따라 흡착량이 급격하게 변화하는 pH 범위가 달랐는데 중금속 Pb의 경우 pH 증가에 따라 흡착량이 직선적으로 증가 하는데 Cu 및 Cd의 경우에는 pH 3.5 ~ 4.5에서 급격하게 흡착량이 증가하는 현상을 보였다. 이렇게 pH가 증가할수록 흡착량이 증가하는 것은 해조류의 표면에 존재하는 여러 종류의 작용기들이 음전하를 띠게 되어 양이온인 중금속들과의 흡착반응이 촉진되며 낮은 pH에서는 세포벽의 전체 표면전하가 양으로 하전 되어 중금속들의 접근을 저해하고 [29], 많은 수소 이온들이 중금속 이온들과 경쟁흡착 관계에 있기 때문이다[30].

## 4.2 이성분계 회분식 흡착

산업폐수 속에는 중금속들이 다성분계로 존재하는데, 두 종 이상의 금속이 용액 중에 존재하게 되면 각각의 금속은 서로 방해 작용을 일으키므로, 본 연구에서는 Pb, Cd, 및 Cu에 의한 이성분계에서의 흡착 특성에 대해 알아보았다. 총 흡착량은 3차원 그래프로 흡착등온 표면을 나타내었다. 또한 두 금속의 흡착량을 2차원 누적막대그래프로 표시하여 선택도의 차이를 가시적으로 표현하였으며, 다른 금속이온의 농도에 따른 영향을 조사하였다. 정확한 실험 결과를 나타내기 위해서는 수많은 실험 결과 자료들을 내삽하여 완만한 흡착등온평면을 얻어야 한다. 이러한 수많은 실험 자료의 내삽을 피하기 위해서는 적당한 모델을 선정하여 실험 결과 자료들을 최적화 할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 Langmuir 이성분계 모델을 기초로 하였다.

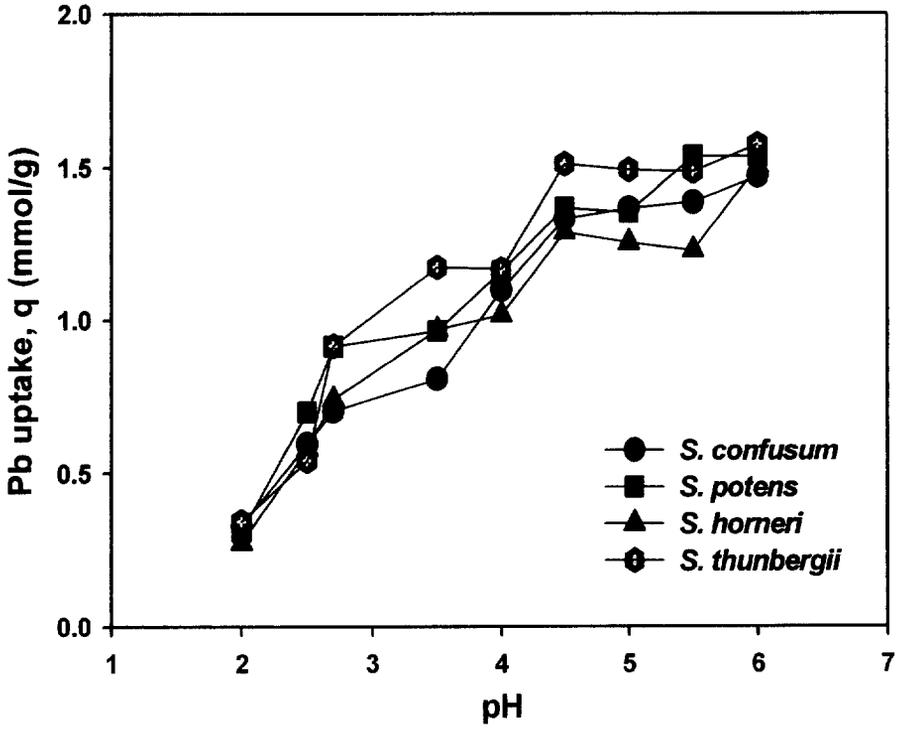


Fig. 13. Effect of pH on uptake capacity of Pb by *Sargassum* species (initial Pb concentration: 5 mmol/L ; biomass dose: 1 g/L).

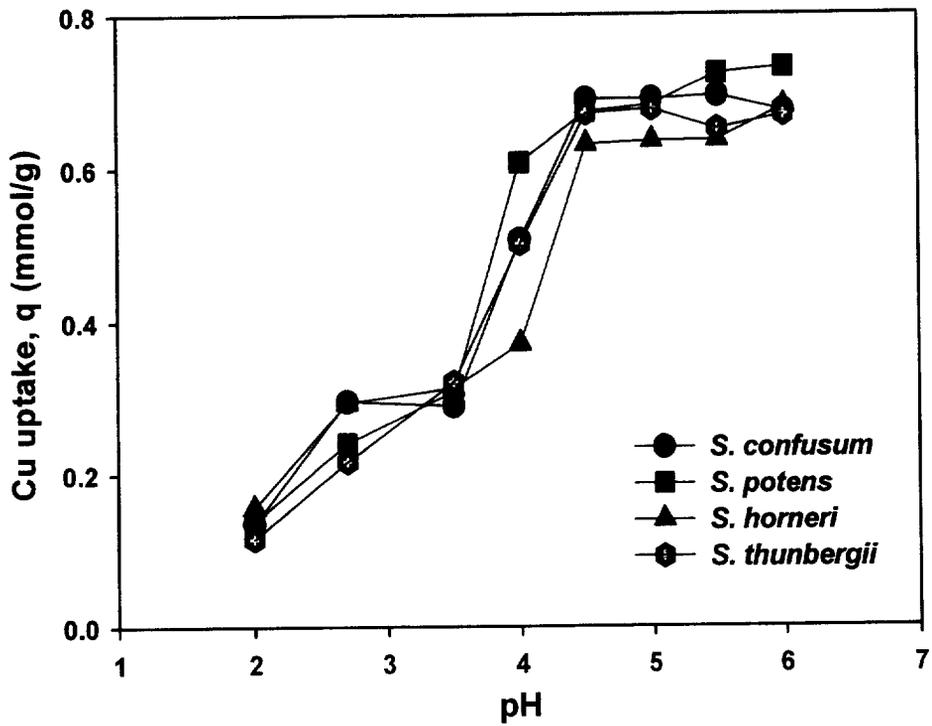


Fig. 14. Effect of pH on uptake capacity of Cu by *Sargassum* species (initial Cu concentration: 5 mmol/L ; biomass dose: 1 g/L).

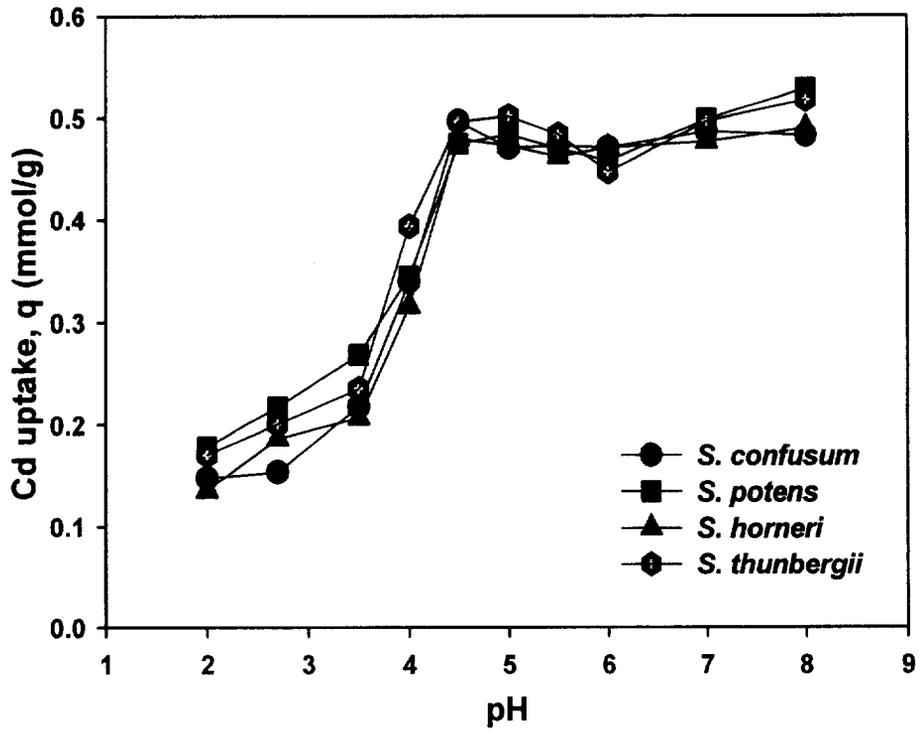


Fig. 15. Effect of pH on uptake capacity of Cd by *Sargassum* species (initial Cd concentration: 5 mmol/L ; biomass dose: 1 g/L).

$$q_{M1} = \frac{q_{\max M1} \times K_1 [M_1]}{1 + K_1 [M_1] + K_2 [M_2]} \quad (2.5)$$

$$q_{M2} = \frac{q_{\max M2} \times K_2 [M_2]}{1 + K_1 [M_1] + K_2 [M_2]} \quad (2.6)$$

#### 4.2.1. 이성분계 (Pb - Cd) 흡착

금속용액 Pb의 농도를 고정시키고 금속용액 Cd의 농도(0 ~ 5 mmol/L)를 증가시킨 이성분계 혼합용액에서 중금속 흡착시 Pb 및 Cd 흡착량과 (Pb+Cd) 흡착량을 Fig. 16. (a) 나타내었고, 금속용액 Cd의 농도를 고정시키고 금속용액 Pb의 농도 (0 ~ 5 mmol/L)를 증가시키면서 중금속 흡착시 Cd 및 Pb 흡착량과 (Cd+Pb) 전체 흡착량을 Fig. 16. (b) 나타내었다. Fig. 16에 나타난 바와 같이 고정된 금속용액에 첨가하는 다른 금속농도가 증가하면 고정 금속의 흡착량은 감소하는 경향을 보였으며, 두 금속용액의 전체 흡착량은 비슷한 결과를 보였다. 그리고 Cd의 흡착량은 용액중에 공존하는 Pb의 농도에 많은 영향을 받았지만, Pb의 흡착량은 공존하는 Cd의 농도에 영향을 적게 받았다. 따라서 (Pb - Cd) 용액에서 두 금속의 농도가 각각 5 mmol/L일때, Pb 흡착량은 Cd보다 큰 1.10 mmol/g이므로, Pb의 선택적 흡착성이 크다는 것을 알 수 있었고, 흡착량은 Pb의 농도가 많은 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다. Fig. 16. (a)에서 Pb 및 Cd의 농도가 각각 5 mmol일때, Pb, Cd 및 (Pb+Cd)의 흡착량은 0.98 mmol/g, 0.56 mmol/g 및 1.54 mmol/g이었고, Fig. 16. (b)에서 Cd 및 Pb의 농도가 각각 5 mmol일때, Pb, Cd 및

(Pb+Cd)의 흡착량은 1.10 mmol/g, 0.54 mmol/g 및 1.63 mmol/g이었다. 이성분계 3 차원 흡착등온표면은 평형농도와 흡착량 사이의 관계를 나타내며, 이성분계 Langmuir 모델로부터 (Pb - Cd) 용액에 대한 흡착 결과로부터 얻어진 3 차원 흡착등온표면을 Fig. 17에 나타내었다. 이때 Langmuir 상수는  $K_{Pb} = 1450829$ ,  $K_{Cd} = 212338$  및  $q_{max,Pb} = 1.21$  mmol/g이었다. (Pb - Cd) 용액계에서 바이오매스와 금속사이의 친화력 상수는  $K_{Pb}$  이  $K_{Cd}$ 보다 약 7 배 큰 값을 나타내어, Pb의 흡착성이 큰 것을 알 수 있었다. 그리고  $q_{max,Pb}$ 는 단일금속에서 구한 값 1.15 mmol/g보다 조금 큰 값을 나타내었다. Lee(2004) 등은 *L. japonica*를 이용하여 중금속 Al, Pb, Zn, Cd, Cu 및 Cr에 대한 단일금속일때와 이성분계에서의 흡착실험을 하였는데 Pb의 경우 단일금속일때의 최대흡착량  $q_{max,Pb} = 1.68$  mmol/g이었으며, 이성분계(Al+Pb)일때 최대흡착량  $q_{max,Pb} = 2.44$  mmol/g으로 단일금속일때 보다 높게 나타났다[31]. 이로써 최대흡착량은 단일금속일때보다 이성분계일때 더 높은 최대흡착량을 나타나는 것으로 사료된다. Fig. 17은 각 금속에 대한 sorption surface와 total sorption surface를 실험 데이터를 사용하여 나타낸 것이다. 원형의 symbol이 실험 데이터들이며 그물형 표면이 실험 데이터를 최적화한 흡착표면이다. Fig. 17. (a)는 Pb와 Cd의 평형농도를 변수로 하여 Pb 흡착량에 대한 흡착표면을 나타낸 것이다. Fig. 17. (a)에 대한 상관계수는 0.97로서 실험 데이터를 잘 나타냈으며, 이 값은 1에 근접할수록 좋다. Fig. 17. (a)에서 나타난 것처럼 Cd의 농도가 0 일 때가 Pb의 흡착량이 최고를 나타내며, Cd가 용액 중에 존재하게 되면 Pb의 흡착량은 감소하는 흡착표면을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 Pb의 평형농도가 증가할수록 Pb의 흡착량

이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 Pb의 흡착량은 공존하는 Cd 이온의 농도에 크게 영향을 받지 않으며, Pb의 평형농도가 증가하면 흡착량도 증가한다는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 17. (b)는 Cd와 Pb의 평형농도를 변수로 하여 Cd 흡착량에 대한 흡착표면을 나타낸 것이다. Fig. 17. (b)에 대한 상관계수는 0.91이었다. Fig. 17. (b)에서 볼 수 있듯이 Pb의 농도가 0 일 때가 Cd의 흡착량이 최고를 나타내며, Pb가 용액 중에 존재하게 되면 Cd의 흡착량은 급격하게 감소하는 흡착표면을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 Cd의 평형농도가 증가할수록 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Cd의 흡착량은 공존하는 Pb 이온의 농도가 작을수록, Cd의 평형농도가 클수록 흡착량이 증가한다는 것을 알 수 있다. Fig. 17. (a)와 (b)에서 두 금속의 친화력을 비교해보면 Pb가 Cd에 비해 큰 친화력을 갖는다는 것을 알 수 있다. Fig. 17. (c)는 전체 흡착량을 Pb와 Cd의 평형농도를 변수로 하여 흡착표면으로 나타낸 것이다. Fig. 17. (c)에 대한 상관계수는 0.99로 나타났다. 여기에서 (Pb+Cd)의 흡착량은 낮은 농도범위에서 최대 흡착량 1.58 mmol/g로 가파르게 증가하는 경향을 보이는데, 이것은 *S. confusum*이 두 금속에 대해 높은 친화력을 가진다는 것을 나타낸다. Fig. 17. (c)에서 알 수 있듯이 전체 흡착량은 Pb의 농도가 증가할수록 커지며 Cd의 흡착량은 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 그리고 전체 흡착량은 거의 일정한 것을 알 수 있는데 이것은 Cd의 흡착량이 감소하면서 Pb의 흡착량이 증가하여 전체 흡착량을 보상해 주기 때문이다.

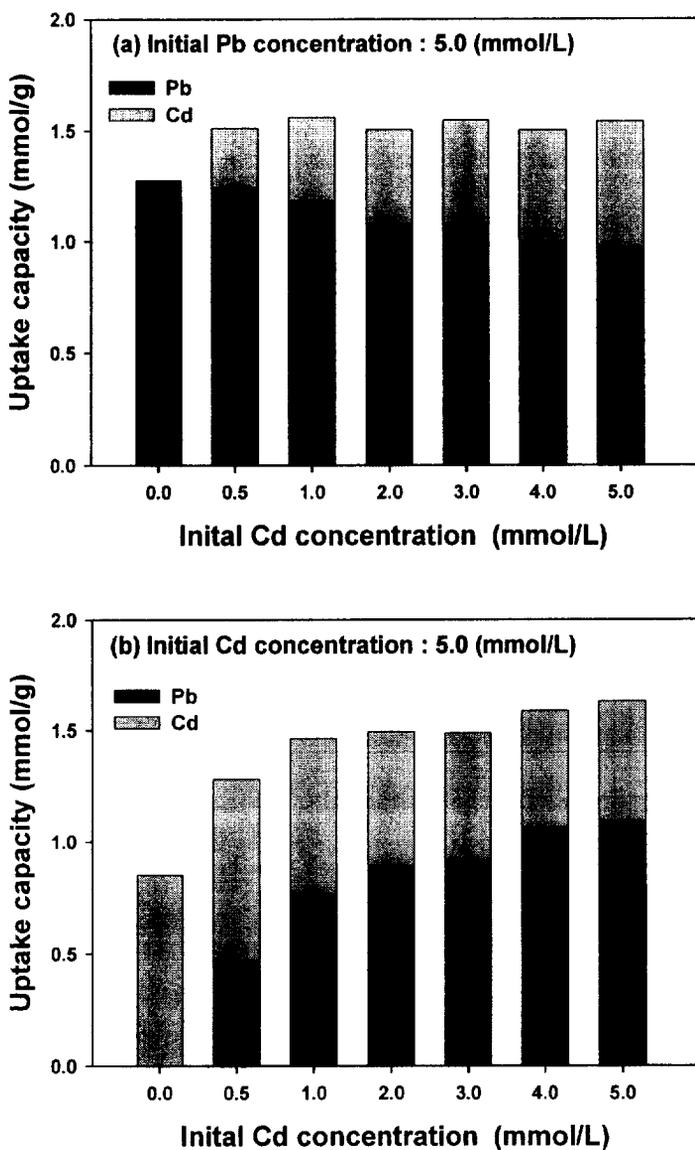


Fig. 16. Selective uptake capacity of Pb and Cd by *Sargassum confusum*.

(a) Fixed initial Pb concentration.

(b) Fixed initial Cd concentration.

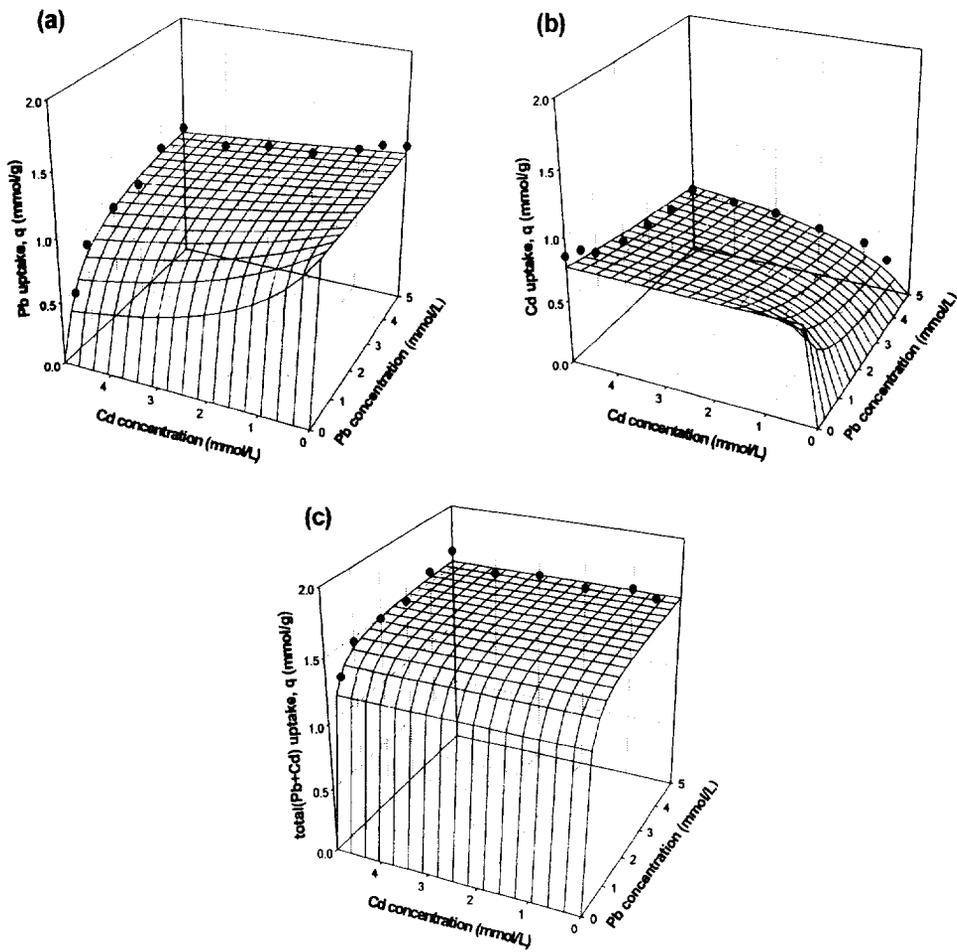


Fig. 17. Two-metal sorption isotherm surfaces for Ca-loaded *Sargassum confusum* at pH 5.0.

- (a) A three-dimensional sorption surface for Pb uptake.
- (b) A three-dimensional sorption surface for Cd uptake.
- (c) A three-dimensional sorption surface for total (Pb+Cd) uptake.

#### 4.2.2 이성분계 (Pb - Cu) 흡착

금속용액 Pb의 농도를 고정시키고 금속용액 Cu의 농도(0 ~ 5 mmol/L)를 증가시킨 이성분계 혼합용액에서 중금속 흡착시 Pb 및 Cu 흡착량과 (Pb+Cu) 흡착량을 Fig. 18. (a) 나타내었고, 금속용액 Cu의 농도를 고정시키고 금속용액 Pb의 농도(0 ~ 5 mmol/L)를 증가시키면서 중금속 흡착시 Cd 및 Pb 흡착량과 (Cd+Pb) 전체 흡착량을 Fig. 18. (b) 나타내었다. Fig. 18에 나타난 바와 같이 고정된 금속용액에 첨가하는 다른 금속농도가 증가하면 고정 금속의 흡착량은 감소하는 경향을 보였으며, 두 금속용액의 전체 흡착량은 비슷한 결과를 보였다. 그리고 Cu의 흡착량은 용액중에 공존하는 Pb의 농도에 많은 영향을 받았지만, Pb의 흡착량은 공존하는 Cu의 농도에 영향을 적게 받았다. 결과적으로 (Pb - Cu) 용액에서는 두 금속의 농도가 각각 5 mmol/L일 때 Pb 흡착량은 Cu보다 큰 1.04 mmol/g이므로 Pb의 선택적 흡착성이 크다는 것을 알 수 있었고, 흡착량은 Pb의 농도가 많은 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다. Fig. 18. (a)에서 Pb 및 Cu의 농도가 각각 5 mmol일 때, Pb, Cu 및 (Pb+Cu)의 흡착량은 0.99 mmol/g, 0.47 mmol/g 및 1.46 mmol/g이었고, Fig. 18. (b)에서 Cu 및 Pb의 농도가 각각 5 mmol일 때, Pb, Cu 및 (Pb+Cu)의 흡착량은 1.04 mmol/g, 0.40 mmol/g 및 1.44 mmol/g이었다. 이성분계 Langmuir 모델로부터 (Pb - Cu) 용액에 대한 흡착 결과로부터 얻어진 3 차원 흡착등온표면을 Fig. 19에 나타내었다. 이때 Langmuir 상수는  $K_{Pb} = 708711$ ,  $K_{Cu} = 101276$  및  $q_{max,Pb} = 1.17$  mmol/g이었다. (Pb - Cu) 용액에서 바이오매스와 금속사이의 친화력 상수는  $K_{Pb}$ 가  $K_{Cu}$ 보다 약 7 배 큰 값을 나타내어, Pb의 흡착성이 큰 것을

알 수 있었다. Lee(1998)는 *L. Japonica*를 이용하여 Pb가 Cu보다 약 20 배 정도 흡착성이 크다고 보고하였으며, 이는 본 연구의 결과보다 다소 높은 값이었다[32]. 그리고  $q_{max}$ 는 단일금속에서 구한 값 1.15 mmol/g 보다 조금 큰 값을 나타내었다. 이 값은 (Pb - Cd) 용액에서의 수치와 비슷한 값으로 나타났으며, 이 결과로 Pb에 대해서 Cd와 Cu의 친화력은 비슷하다는 것을 알 수 있다. Fig. 19은 각 금속에 대한 sorption surface와 total sorption surface를 실험 데이터를 사용하여 나타낸 것이다. 원형의 symbol이 실험 데이터들이며 그물형 표면이 실험 데이터를 최적화한 흡착표면이다. 또한 Fig. 19. (a)는 Pb와 Cu의 평형농도를 변수로 하여 Pb 흡착량에 대한 흡착표면을 나타낸 것이다. Fig. 19. (a)에 대한 상관계수는 0.97로서 실험 데이터를 잘 나타내었다. Fig. 19. (a)에서 나타난 것처럼 Cu의 농도가 0 일 때가 Pb의 흡착량이 최고를 나타내며, Cu가 용액 중에 존재하게 되면 Pb의 흡착량은 감소하는 흡착표면을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 Pb의 평형농도가 증가할수록 Pb의 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 Pb의 흡착량은 공존하는 Cu 이온의 농도에 크게 영향을 받지 않으며 다만 Pb의 평형농도가 증가하면 흡착량도 증가한다는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 19. (b)는 Cu와 Pb의 평형농도를 변수로 하여 Cu 흡착량에 대한 흡착표면을 나타낸 것이다. Fig. 19. (b)에 대한 상관계수는 0.83이었다. Fig. 19. (b)에서 볼 수 있듯이 Pb의 농도가 0 일 때가 Cu의 흡착량이 최고를 나타내며, Pb가 용액 중에 존재하게 되면 Cu의 흡착량은 급격하게 감소하는 흡착표면을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 Cu의 평형농도가 증가할수록 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Cu의 흡착량은 공존하는 Pb 이온의 농

도가 작을수록, Cu의 평형농도가 클수록 흡착량이 증가한다는 것을 알 수 있다. Fig. 19. (a)와 (b)에서 두 금속의 친화력을 비교해보면 Pb가 Cu에 비해 큰 친화력을 갖는다는 것을 알 수 있다. Fig. 19. (c)는 전체 흡착량을 Pb와 Cu의 평형농도를 변수로 하여 흡착표면으로 나타낸 것이다. Fig. 19. (c)의 상관계수는 0.99로 나타났다. 여기에서 (Pb+Cu)의 흡착량은 낮은 농도범위에서 최대 흡착량 1.50 mmol/g로 가파르게 증가하는 경향을 보이는데, 이것은 *S. confusum*이 두 금속에 대해 높은 친화력을 가진다는 것을 나타낸다. 이 결과는 앞의 (Pb - Cd) 용액계에서의 결과와 비슷한 현상을 보였다. Fig. 19. (c)에서 알 수 있듯이 전체 흡착량은 Pb의 농도가 증가할수록 커지며 Cu의 흡착량은 크게 영향을 가하지 못함을 알 수 있었다. 그리고 전체 흡착량은 거의 일정한 것을 알 수 있는데 이것은 Cu의 흡착량이 감소하면서 Pb의 흡착량이 증가하여 전체 흡착량을 보상해 주기 때문이다.

#### 4.2.3 이성분계 (Cd - Cu) 흡착

금속용액 Cd의 농도를 고정시키고 금속용액 Cu의 농도(0 ~5 mmol/L)를 증가시킨 이성분계 혼합용액에서 중금속 흡착시 Cd 및 Cu 흡착량과 (Cd+Cu) 흡착량을 Fig. 20. (a) 나타내었고, 금속용액 Cu의 농도를 고정시키고 금속용액 Cd의 농도(0 ~5 mmol/L)를 증가시키면서 중금속 흡착시 Cu 및 Cd 흡착량과 (Cu+Cd) 전체 흡착량을 Fig. 20. (b) 나타내었다. Fig. 20에 나타난 바와 같이 두 금속용액의 전체 흡착량은 비슷한 결과를 보였으며, Cd와 Cu의 흡착량 감소는 거의 비슷한 값을 나타내었다. Fig. 20. (a)에서 Cd 및 Cu의 농도가 각각 5 mmol 일 때,

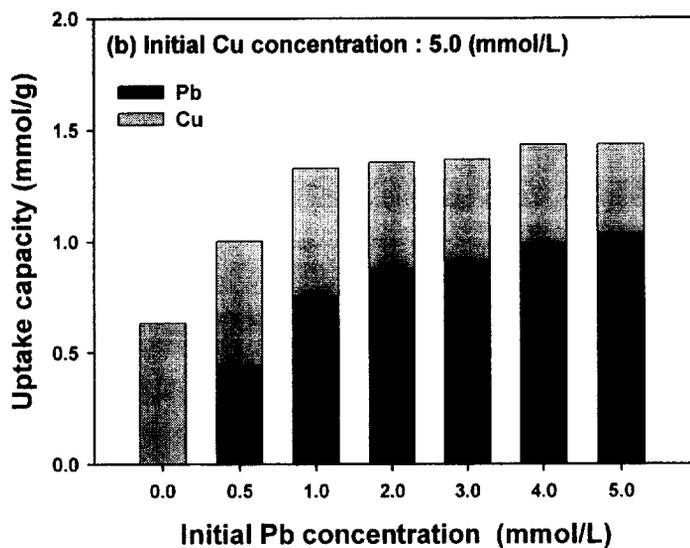
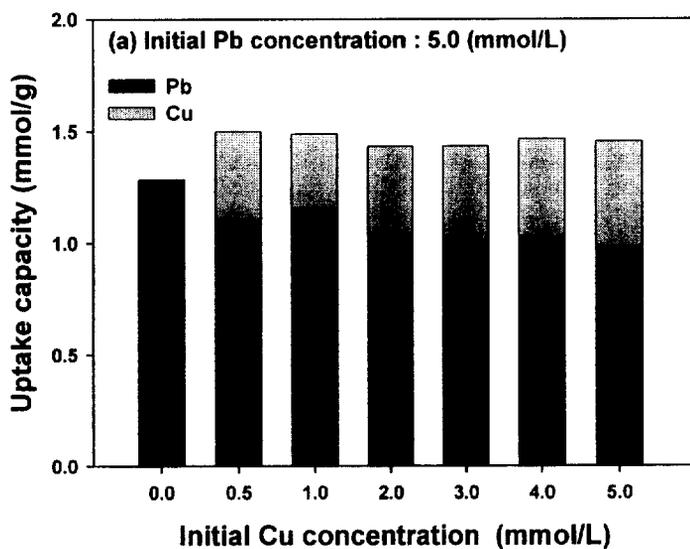


Fig. 18. Selective uptake capacity of Pb and Cu by *Sargassum confusum*.

(a) Fixed initial Pb concentration.

(b) Fixed initial Cu concentration.

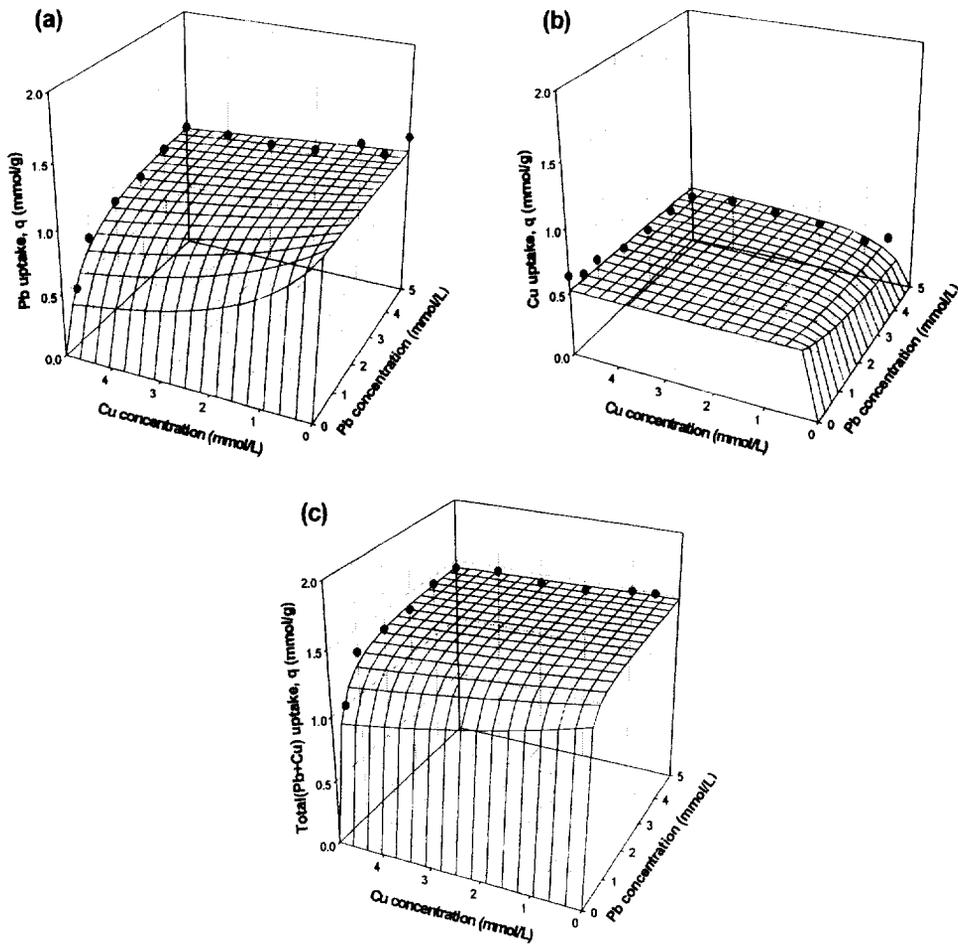


Fig. 19. Two-metal sorption isotherm surfaces for Ca-loaded *Sargassum confusum* at pH 5.0.

- (a) A three-dimensional sorption surface for Pb uptake.
- (b) A three-dimensional sorption surface for Cu uptake.
- (c) A three-dimensional sorption surface for total (Pb+Cu) uptake.

Cd, Cu 및 (Cd+Cu)의 흡착량은 0.58 mmol/g, 0.62 mmol/g 및 1.20 mmol/g이었고, Fig. 20. (b)에서 Cu 및 Cd의 농도가 각각 5 mmol 일 때, Cd, Cu 및 (Cd+Cu)의 흡착량은 0.47 mmol/g, 0.68 mmol/g 및 1.15 mmol/g이었다. 이성분계 Langmuir 모델로부터 (Cd - Cu) 용액에 대한 흡착 결과를 Fig. 21에 나타내었다. 이때 Langmuir 상수는  $K_{Cd} = 8669$ ,  $K_{Cu} = 4411$  및  $q_{max,Cd} = 0.92$  mmol/g이었다. (Cd - Cu) 용액에서 바이오매스와 금속사이의 친화력 상수는  $K_{Cd}$ 가  $K_{Cu}$ 보다 약 2 배 큰 값을 나타내어, Cd의 흡착성이 큰 것을 알 수 있었다. 그리고  $q_{max}$ 는 단일 금속에서 구한 값 0.87 mmol/g과 잘 일치하였다. Fig. 21은 각 금속에 대한 sorption surface와 total sorption surface를 실험 데이터를 사용하여 나타낸 것이다. Fig. 21. (a)는 Cd와 Cu의 평형농도를 변수로 하여 Cd 흡착량에 대한 흡착표면을 나타낸 것이다. Fig. 21. (a)에 대한 상관계수는 0.92로서 실험 데이터를 잘 나타내었다. Fig. 21. (a)에서 나타난 것처럼 Cu의 농도가 0 일 때가 Cd의 흡착량이 최고를 나타내며, Cu가 용액 중에 존재하게 되면 Cd의 흡착량은 감소하는 흡착표면을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 Cd의 평형농도가 증가할수록 Cd의 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 Cd의 흡착량은 공존하는 Cu 이온의 농도에 크게 영향을 받지 않으며 다만 Cd의 평형농도가 증가하면 흡착량도 증가한다는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 21. (b)는 Cu와 Cd의 평형농도를 변수로 하여 Cu 흡착량에 대한 흡착표면을 나타낸 것이다. Fig. 21. (b)에 대한 상관계수는 0.96이었다. Fig. 20. (b)에서 볼 수 있듯이 Cd의 농도가 0 일 때가 Cu의 흡착량이 최고를 나타내며, Cd가 용액 중에 존재하게 되면 Cu의 흡착량은 감소하는 흡착표면을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 Cu

의 평형농도가 증가할수록 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Cu의 흡착량은 공존하는 Cd 이온의 농도가 작을수록, Cu 의 평형 농도가 클수록 흡착량이 증가한다는 것을 알 수 있다. Fig. 21. (a)와 (b)에서 두 금속의 친화력을 비교해보면 Cd가 Cu에 비해 큰 친화력을 갖는다는 것을 알 수 있다. Fig. 21. (c)는 전체 흡착량을 Cd와 Cu의 평형 농도를 변수로 하여 흡착표면으로 나타낸 것이다. Fig. 21. (c)에 대한 상관계수는 0.95으로 나타났다. 여기에서 (Cd+Cu) 흡착량은 낮은 농도범위에서 최대 흡착량 1.05 mmol/g로 증가하는 경향을 보이는데, 이것은 *S. confusum*이 두 금속에 대해 높은 친화력을 가진다는 것을 나타낸다. Fig. 21. (c)에서 알 수 있듯이 전체 흡착량은 Cd의 농도가 증가할수록 커지며 Cu의 흡착량은 크게 영향을 가하지 못함을 알 수 있었다. 그리고 전체 흡착량은 거의 일정한 것을 알 수 있는데 이것은 Cu의 흡착량이 감소하면서 전체 흡착량이 감소하는 것이 아니라 Cd의 흡착량이 증가하여 전체 흡착량을 보상해 주기 때문이다. 이러한 결과들은 앞서 제시한 바이오매스와 금속사이의 친화력상수에 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 이로써 이성분 혼합용액계에서 각 금속에 대한 친화력상수 K 값은  $K_{Pb} > K_{Cd} > K_{Cu}$ 의 순으로 나타났다. 이러한 사실로부터 흡착선택성은 Pb가 가장 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 최대 흡착량을 살펴보면 (Pb-Cd), (Pb-Cu) 및 (Cd-Cu)가 1.58, 1.50 및 1.05 mmol/g으로 볼 수 있듯이 Pb를 포함하는 이성분계용액에 대한 흡착실험 결과가 대체적으로 높은 최대 흡착량을 가지는 것으로 나타났다. 이 결과는 다른 두 가지 금속보다 높은 친화력을 가지는 Pb가 이성분계 금속용액에 대한 흡착에 있어서 전체 흡착량을 결정한다는 것을 알 수 있었고, 이성분계

Langmuir 모델을 이용하여 3 차원 흡착등온표면을 나타내었는데, 대부분 상관계수가 0.90 이상으로 실험데이터에 잘 적용되었다. Lee 등(2004)은 *L. Japonica*를 이용하여 Pb, Cu 및 Cd 등에 대한 이성분계에서의 흡착실험을 수행하여 Pb의 평형흡착량이 가장 높다는 결과를 얻었는데, 이는 본 연구의 결과와도 일치하는 것이었다. 또한 Cu와 Cd의 평형흡착량은 본 연구의 결과와 다소 차이가 있는 것으로 나타났다.

### 4.3 Pb의 연속식 흡·탈착 특성

회분식 실험의 흡착결과를 토대로 최대 흡착시간과 흡착제 단위무게당 흡착량을 계산하여 연속식 흡·탈착 실험을 수행하였다. 산업현장에서는 연속식 공정이 필요하므로 적용 가능성을 검토하였다. 본 연구에서는 회분식 실험에서 사용한 해조류 *Sargassum horneri*종을 이용하여 HRT(수력학적체류시간)을 4.1분 및 6.2분으로 하여 Pb를 연속적으로 흡·탈착 실험을 수행하여 HRT 변화에 따른 흡착 특성을 비교하였다.

#### 4.3.1 HRT(수력학적체류시간) 4.1분일 때 흡·탈착

생체흡착제 *Sargassum horneri*를 충전층 반응기에 충전 후 중금속 Pb 용액 100 mg/L를 수력학적 체류시간을 4.1분으로 하여 연속적으로 공급하여 흡·탈착량, breakthrough curve 및 탈착실험 결과를 Fig. 22 ~ 24에 도시하였다.

Fig. 22는 흡착 시 breakthrough curve를 나타낸 것이다. 1, 2 및 3 회일 때의 breakthrough point는 각각 20, 16 및 15 시간인 것으로 나타났다. 이처럼 흡착제의 사용횟수가 증가함에 따라 breakthrough point가

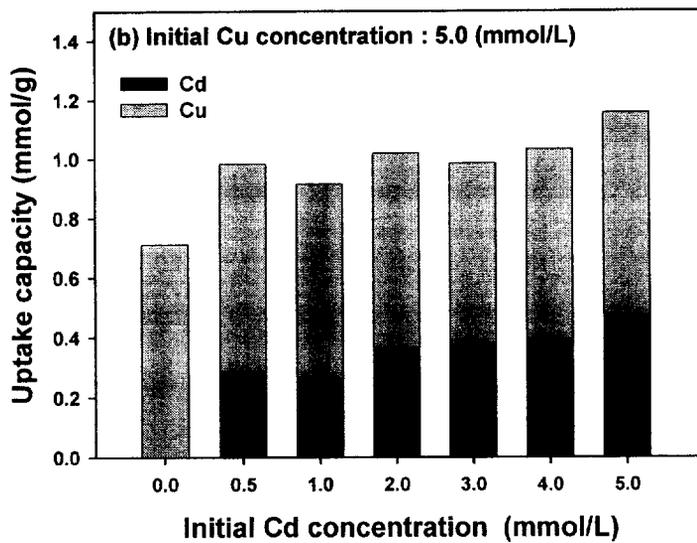
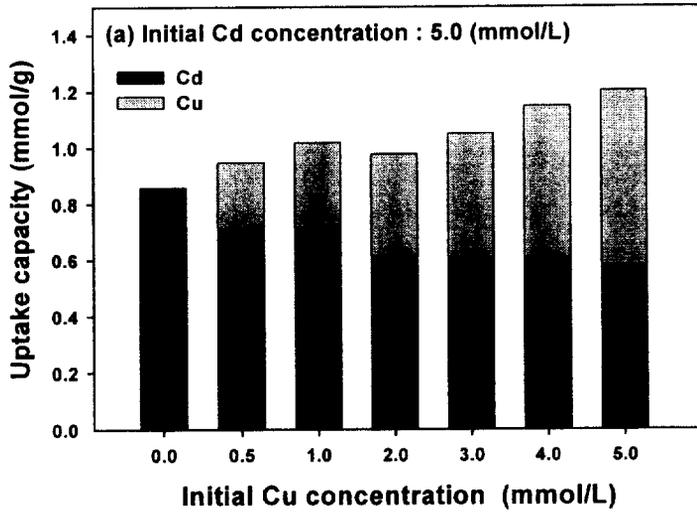


Fig. 20. Selective uptake capacity of Cd and Cu by *Sargassum confusum*.

(a) Fixed initial Cd concentration.

(b) Fixed initial Cu concentration.

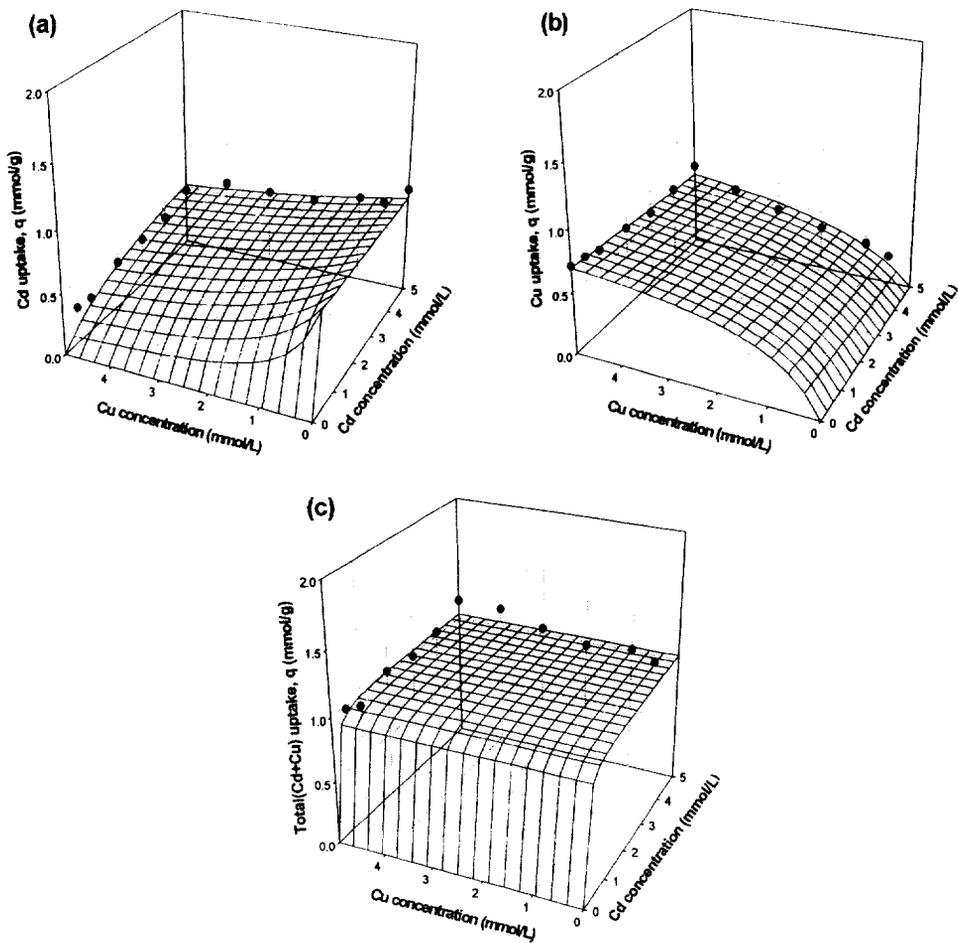


Fig. 21. Two-metal sorption isotherm surfaces for Ca-loaded *Sargassum confusum* at pH 5.0.

- (a) A three-dimensional sorption surface for Cd uptake.
- (b) A three-dimensional sorption surface for Cu uptake.
- (c) A three-dimensional sorption surface for total (Cd+Cu) uptake.

감소하는 이유는 흡·탈착의 반복에 따른 흡착제의 흡착용량이 줄어들기 때문인 것으로 생각되었다.

Fig. 23은 탈착 시 시간에 따른 유출수의 농도변화를 나타낸 것이다. 흡착이 완결된 후 탈착실험을 0.1 M HCl을 이용하여 수행하였는데 1, 2 및 3 회에서 탈착에 걸리는 시간은 비슷한 것으로 나타났다. 또한 1, 2 및 3 회에서의 탈착율은 각각 71.08, 95.91 및 89.35%인 것으로 나타났다. 이처럼 1 회에서 흡착량에 비해 탈착량이 저조한 이유는 흡착제 표면에 있는 functional groups (-COOH, -OH, -SO<sub>4</sub>, -PO<sub>4</sub>) 의 작용기와 Pb 가 강하게 결합하여 표면에 묻어있는 것으로 생각되며 강산을 이용한 탈착과정을 거치면서 chemical stress로 인해 작용기가 손상을 입게 되어 2 회 때부터는 탈착율이 높은 것으로 사료되었다. 그리고 탈착 시 유출수의 최대 Pb 농도가 1600mg/L정도인데 흡착 때의 Pb 농도인 100mg/L 보다 16 배정도 농축이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 24에서 보는 바와 같이 흡착량은 1 회에서 155.04 mg Pb/g biomass, 2 회에서 124.78 mg Pb/g biomass, 3 회에서 117.23 mg Pb/g biomass이었으며, 탈착량은 1, 2 및 3 회에서 각각 110.21, 119.68 및 104.74 mg Pb/g biomass이었으며, 흡착량은 감소하는 반면 탈착량은 비슷한 결과를 보였다. 이는 탈착과정을 거치면서 강산에 의해 흡착제의 표면이 손상을 입게되어 흡착량이 감소하는 것으로 생각되었다. 그리고 연속식일 때 Pb의 평균 흡착량은 회분식일 때의 Pb 흡착량인 228 mg Pb/g biomass의 약 50%정도인 것으로 나타났다. 이는 수력학적체류시간이 4.1분으로 매우 짧라 흡착이 이루어질 시간이 충분하지 않았기 때문인 것으로 사료되었다.

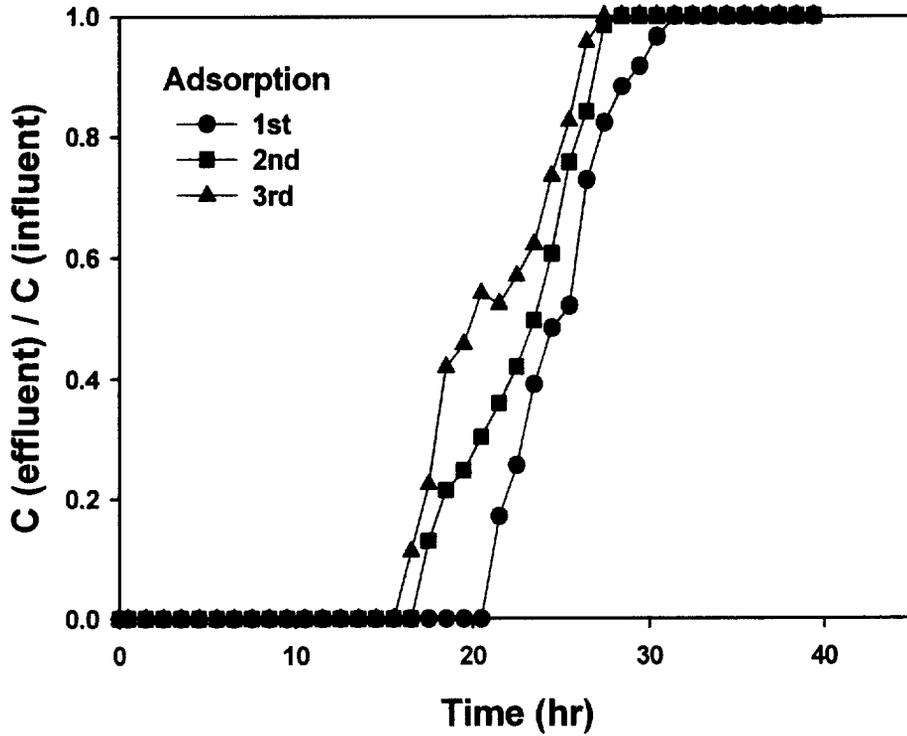


Fig. 22. Continuous process of the removal of Pb by *S. horneri* in packed bed column.

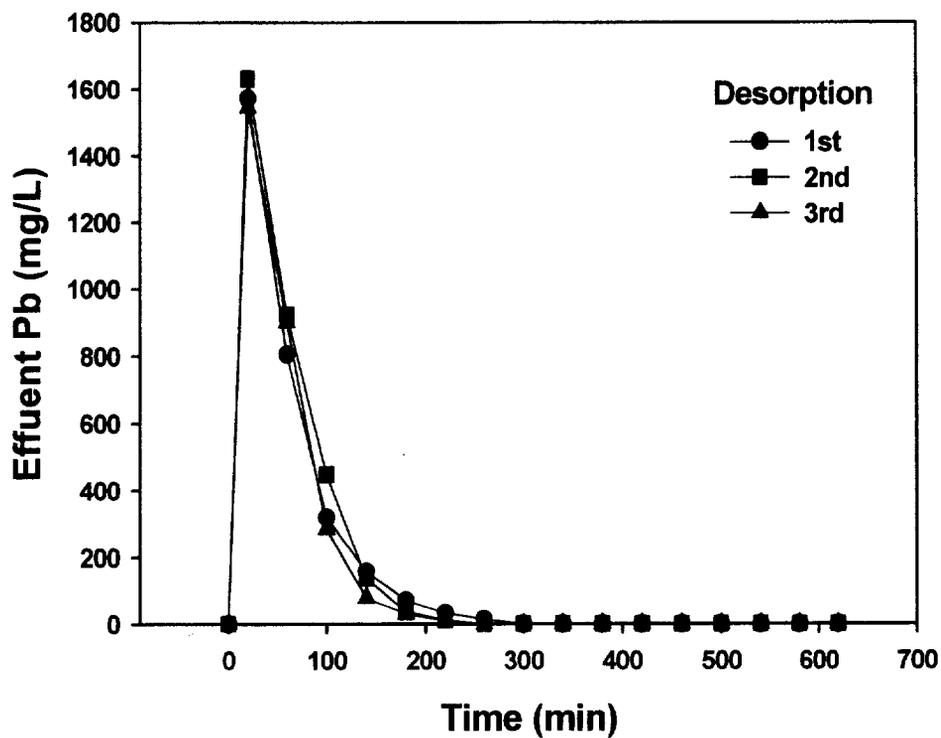


Fig. 23. Time course of effluent Pb on desorption step by *S. horneri* in packed bed column.

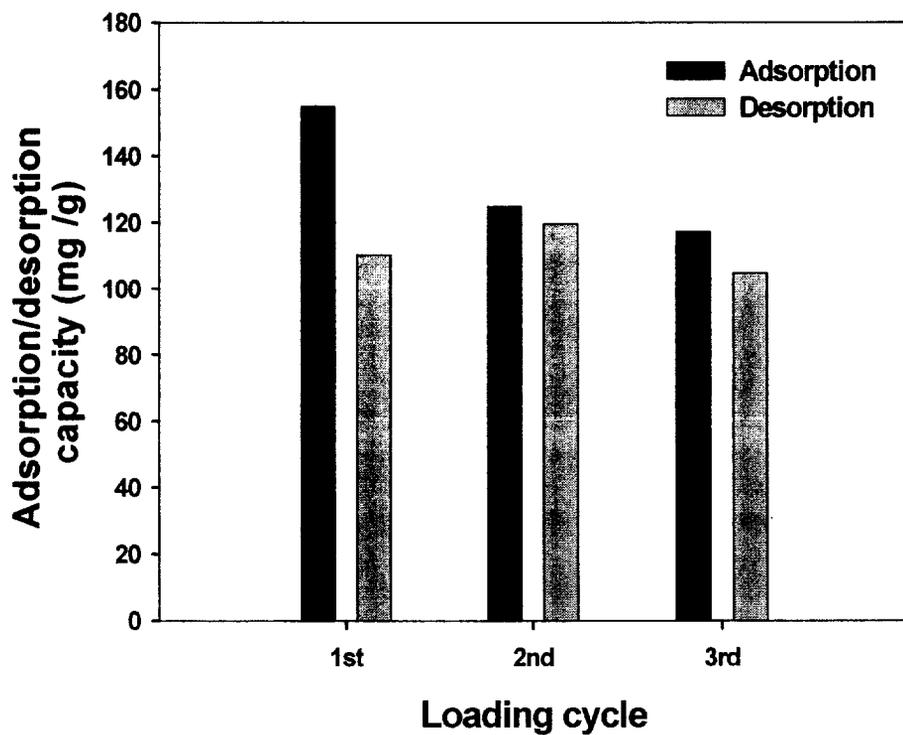


Fig. 24. Total uptake capacity of Pb by *S. horneri* in packed bed column (HRT = 4.1min).

#### 4.3.2 HRT(수력학적체류시간) 6.2분일 때 흡·탈착

수력학적체류시간을 6.2분으로 조절하여 충전층 반응기에서 연속적인 흡·탈착실험을 3번 반복하여 앞의 실험과 같은 방법으로 수행하여 그 결과를 Fig. 25 ~ 27에 나타내었다.

Fig. 25은 흡착 시 breakthrough curve를 나타낸 것이다. 1, 2 및 3 회일 때의 breakthrough point는 각각 31, 26 및 21 시간인 것으로 나타났다. 이처럼 흡착제의 사용횟수가 증가함에 따라 breakthrough point가 감소하는 이유는 흡·탈착의 반복에 따른 흡착제의 표면의 손상에 의해 흡착용량이 줄어들기 때문인 것으로 생각되었다.

Fig. 26은 탈착 시 시간에 따른 유출수의 농도변화를 나타낸 것이다. 흡착이 완결된 후 탈착실험을 0.1M HCl을 이용하여 수행하였는데 1, 2 및 3 회에서 탈착에 걸리는 시간은 비슷한 것으로 나타났으며, 탈착율은 각각 72.62, 74.03 및 87.96%인 것으로 나타났다. 탈착율은 회수를 반복할수록 증가하는 현상을 보였는데 이것은 강산을 이용한 탈착과정을 거치면서 chemical stress로 인해 작용기가 손상을 입게 되어 조금씩 탈착율이 증가하는 것으로 사료되었다. 그리고 탈착 시 유출수의 최대 Pb 농도가 1300 mg/L로서 13 배정도 농축이 되었다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 27는 흡·탈착량을 나타낸 그림이다. 1, 2 및 3 회에서의 흡착량은 각각 157.98, 131.09 및 117.65 mg Pb/g biomass이었다. 또한 탈착량은 각각 114.72, 97.05 및 103.48 mg Pb/g biomass이었다. 수력학적 체류시간이 4.1분에서 6.2분으로 증가함에 따라 Pb의 흡착량은 증가한 것으로 나타났는데, 각각의 1회일 때의 흡·탈착량을 살펴보면, HRT 4.1분일 때 흡착량 155.04 mg Pb/g biomass, 탈착량 110.21 mg Pb/g

biomass으로 HRT 6.2분일 때의 흡착량 157.98 mg Pb/g biomass, 탈착량 114.72 mg Pb/g biomass로서 흡착량과 탈착량이 조금씩 높은 결과를 보였다. 이는 수력학적 체류시간이 증가하면 반응기 내 bed volume이 증가하게되고[23] 이에 따라 Pb와 흡착제의 접촉시간이 증가하게 되어 흡착량도 증가하는 것으로 사료되었다. 또한 탈착양에 대한 결과도 Suh 등(2000)의 연구 결과와 거의 비슷한 것으로 나타났는데, 이로 보아 *S. horneri*를 이용한 연속적인 Pb의 제거가 가능함을 알 수 있었다.

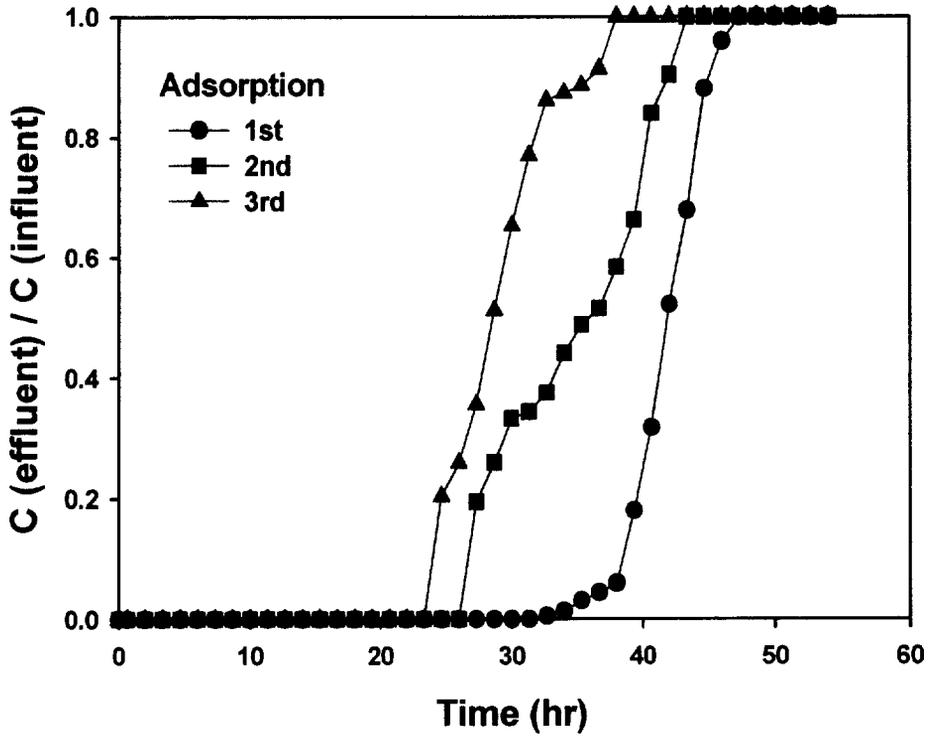


Fig. 25. Continuous process of the removal of Pb by *S. horneri* in packed bed column.

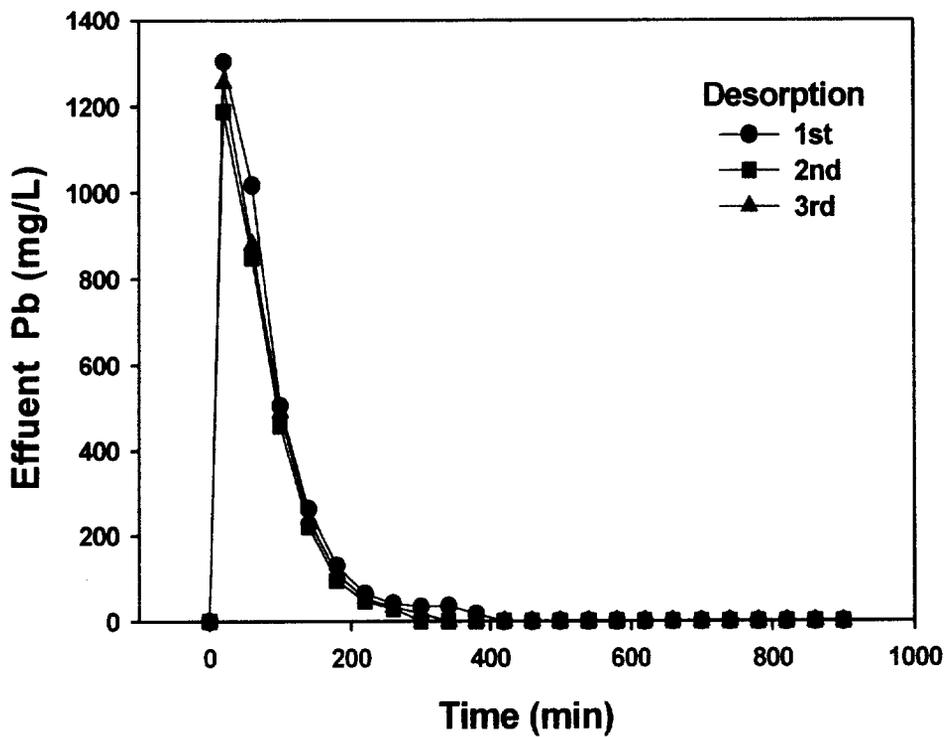


Fig. 26. Time course of effluent Pb on desorption step by *S. horneri* in packed bed column.

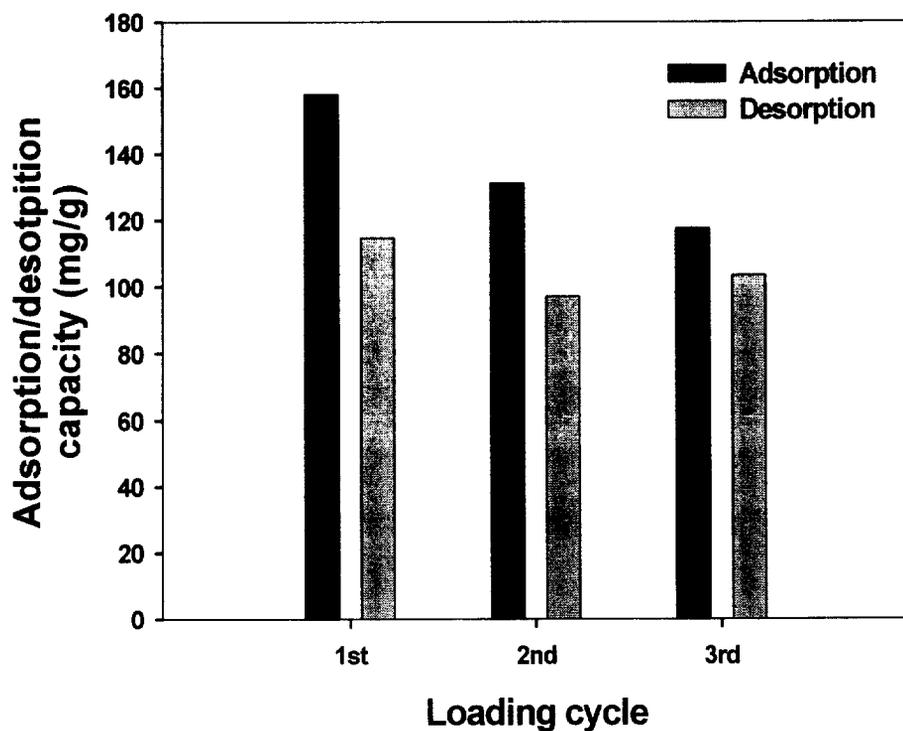


Fig. 27. Total uptake capacity of Pb by *S. horneri* in packed bed column (HRT = 6.2 min).

## 5. 결 론

해조류 중에서 흡착능력이 뛰어난 *Sargassum species*을 이용하여 Pb (납), Cu(구리) 및 Cd(카드뮴)의 흡착 특성 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 해조류 *Sargassum species* 4 종류 (*S. confusum*, *S. potens*, *S. horneri* 및 *S. thunbergii*)를 이용하여 shaking incubator(25 °C, 150rpm, pH 5)에서 Pb, Cu 및 Cd의 흡착평형 도달 시간은 약 1 시간으로 나타났다.

2. 중금속 Pb 평형 흡착량은 *S. potens* (1.31mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (1.19mmol/g biomass) > *S. confusum* (1.15mmol/g biomass) > *S. horneri* (1.08mmol/g biomass) 순으로 나타났으며, Cd의 평형 흡착량은 *S. confusum* (0.87mmol/g biomass) > *S. horneri* (0.83mmol/g biomass) > *S. potens* (0.83mmol/g biomass) > *S. thunbergii* (0.74mmol/g biomass) 순으로 나타났으며, Cu의 평형 흡착량은 *S. confusum* (0.68mmol/g biomass) > *S. horneri* (0.66mmol/g biomass) > *S. potens* (0.62mmol/g biomass) > *S. thunbergii*(0.62mmol/g biomass) 순으로 나타났다. 전체적으로 *Sargassum species* 들의 흡착량은 Pb > Cd > Cu 순으로 나타났다.

3. 실험 결과를 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온 모델식에 적용시켜 본 결과 대부분 Freundlich 모델 보다는 Langmuir 모델에서의 상관계수( $r^2$ ) 값이 조금 크다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 생체흡착에서는 Langmuir 모델이 적합

하다는 것으로 나타났다. 그리고 pH의 영향에서는 pH가 증가할수록 흡착량이 증가하였다.

4. 중금속 Pb-Cd, Pb-Cu 및 Cd-Cu의 혼합용액에서의 흡착 선택성(selectivity) 실험에서 Pb의 선택성이 가장 높았으며 전체 결과로 보면, 해조류 *Sargassum confusum*의 경우 Pb > Cd > Cu의 순으로 선택성이 있다는 것을 알 수 있었다.

5. 해조류 *Sargassum horneri*를 충전층 반응기에 충전 후 수력학적 체류시간(HRT)을 4.1분 및 6.2분으로 하여 중금속 Pb의 연속식 흡·탈착 실험을 수행한 결과 HRT 4.1분일 때 흡착량은 1, 2 및 3회에서 각각 155.04, 124.78 및 117.23 mg Pb/g biomass이었고, 흡착 종료 후 탈착실험을 0.1M HCl을 이용하여 수행하였는데 1회, 2회 및 3회에서 탈착에 걸리는 시간은 비슷한 결과를 보였으며, 1회 탈착율은 71.08%, 2회에서는 95.91%, 3회에서는 89.35%의 탈착율을 보였다. HRT 6.2분일 때 흡·탈착 실험결과 흡착량은 1, 2 및 3회에서 각각 157.98, 131.09 및 117.65 mg Pb/g biomass이었다. HRT 4.1분과 6.2분에서 흡착량은 회수를 반복할수록 감소하였으며, HRT 증가에 따라 흡착량과 탈착량은 조금씩 증가하는 현상을 보였는데 이것은 반응기 내에서 흡착제와 Pb 용액의 접촉시간이 길어져 증가하는 것으로 생각되었다. 탈착율은 회수를 반복할수록 증가하는 현상을 보였는데 이것은 강산을 이용한 탈착과정을 거치면서 chemical stress로 인해 작용기가 손상을 입게 되어 조금씩 탈착율이 증가하는 것으로 사료되었다.

## 참고문헌

1. 김오식, 폐기물 처리화학 - 유해물질편(2), 환경관리인, 9, pp. 21-27 (1994).
2. 조순행, 물리화학적 처리, 유해폐기물 관리기술 심포지움, 한국 과학기술원, (1988).
3. Chong, K. H. and Volesky, B., "Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models" , *Biotechnol. Bioeng.* 47(4), pp. 451-460 (1995).
4. Volesky, B., "Biosorption of Heavy metals", *CRC Press, Canada*, (1990).
5. Kuyucak, N., "Feasibility of Biosorbents Application", In: *Biosorption of Heavy metals*, Volesky, B. ed, *CRC Press, Canada*, pp. 372-375 (1990).
6. Volesky, B. and Holan, Z. R., "Biosorption of Heavy Metals", *Biotechnology Progress*, 11(3), pp. 235-250 (1995).
7. Feng, D. and Aldrich, C., "Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxama*", *Hydrometallurgy*, 73, pp. 1-10 (2004).
8. Hashim, M. A. and Chu, K. H., "Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds", *Chemical Engineering J.*, 97, pp. 249-255 (2004).
9. 박광하, 전방욱, 김한수, 김영하, "해조류를 이용한 Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 흡착 및 회수", *Analytical Science & Technology*, 9(4), pp. 373-381 (1996).
10. Kuyucak, N. and Volesky, B., "Accumulation of Cobalt by Marine Alga", *Biotechnology and Bioengineering*, 33, pp. 809-814 (1989).

11. Vijayaraghavan, K., Jefanb, J, Palanivelu, K. and Velan, M., "Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria arnata*", *Chemical Engineering J.*, 106, pp. 177-184 (2005).
12. Valdman, E., Erijman, L., Pessoa, F. L. P. and Leite, S. G. F., "Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp.", *Process Biochemistry*, 36, pp. 869-873 (2001).
13. Fourest, E. and Volesky, B., "Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*", *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), pp. 277-282 (1996).
14. 김대욱, 박성식, 서진호, "Metallothionein 유전자가 도입된 재조합 *Saccharomyces cerevisiae*의 생육과 카드뮴 제거", *한국 생물공학회지*, 11(5), pp. 543-549 (1996).
15. Kiefer, E., Sigg, L. and Schosseler, P., "Chemical and Spectroscopic Characterization of Algae Surfaces", *Environmental Science & Technology*, 31(3), pp. 759-764 (1997).
16. 유병진, 임영선, 정인학, "다시마 alginate 점도 및 금속 이온 결합능에 미치는 추출조건의 영향", *J. Korean Fish. Soc.*, 31(2), pp. 267-271 (1998).
17. King, A. H., "Brown seaweed extracts(alginate)", In: *Food Hydrocolloids*, M. Glichsmann ed., CRC press, New York, pp. 115-188 (1982).
18. Kuyucak, N., and Volesky, B., "The mechanism of Cobalt Biosorption", *Biotechnology and Bioengineering*, 33, pp. 823-831 (1989).

19. Fourest, E., Roux, J. C., "Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, pp. 399-403 (1992).
20. Pagnanelli, F., Esposito, A. and Veglio, F., "Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems", *Wat. Res.* 36, pp. 4095-4105 (2002).
21. 강제원 "한국 동식물 도감 제 7권 - 식물편(해조류)", 문교부, 삼화출판사, 서울 (1970).
22. Leusch, A., Z. R. Holan and B. Volesky, "Biosorption of Heavy Metals(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically- Reinforced Biomass of Marine Algae", *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 62, pp. 279-288 (1995).
23. 서근학, 이학성, 서정호, 해조류, "Sargassum thunbergir를 이용한 중금속의 바이오 흡착제의 개발", *J. Korean Fish. Soc.*, 33(1), pp. 60-65 (2000).
24. 서근학, 안갑환, 조문철, 김병진, 진형주, 홍용기, "해조류를 이용한 Pb 및 Cu의 흡착", *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 13(4), pp. 444-448 (1998).
25. Foster, P., "Concentrations and concentration factors of heavy metals in brown algae", *Environ. Pollut.*, 10, pp. 45 (1976).
26. 서근학, 안갑환, 이학성, 이회근, 조진구, 홍용기, "비틀대모자반, *Sargassum sagamianum*을 이용한 Pb 및 Cr 생체흡착 및 회수", *J. Korean Fish. Soc.*, 32(4), pp. 399-403 (1999).
27. Sheng, P. X., Ting, Y. -P., Chen J. P. and Hong., L., "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms", *J. Colloid interf. sci.*, 275, pp. 131-141 (2004).

28. Palmieri, M. C., Volesky, B. and Jr, O.G. "Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system", *Hydrometallurgy*, 67, pp. 31-36 (2002).
29. Suh, J. H. "Biosorption of Lead to *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*", Ph. D. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat. Univ., Pusan., (1997).
30. Guibal, E., C. Roulph, and P. L. Cloirec, "Uranium Biosorption by a Filamentous Fungus *Mucor Miehei* pH Effect on Mechanisms and Performances of Uptake", *Wat. Res.* 26(8), pp. 1139-1145 (1992).
31. Lee, H. S., Suh, J. H., Kim, I. B. and Yoon, T., "Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent", *Minerals Engineering*, 17, pp. 487-493 (2004).
32. Lee, J. S, "Two-Metal biosorption on Cu, Cd and Pb by biomass of marine algae", M. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Ulsan University, Ulsan, (1998).

## 감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활을 돌이켜 한 편의 논문으로 대신하기엔 많은 아쉬움이 남습니다. 그 동안 저에게 도움을 주신 많은 분들에게 감사의 마음을 전합니다.

먼저, 부족한 저에게 따뜻한 조언과 격려를 아끼지 않고 끝까지 논문을 지도해주시고 사랑으로 보살펴주신 서 근학 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 바쁘신 중에도 따뜻한 관심과 조언을 아끼지 않으신 임 준혁 교수님과 이 경범 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 저에게 많은 가르침을 주셨던 이 민규 교수님과 모든 화학공학과 교수님들께 감사의 마음을 전합니다.

생물반응공학연구실에서 언제나 많은 조언과 친동생과 같은 창근이와 상욱이 그리고 먼저 졸업한 정식이, 일과 공부를 병행하는 진경이와 실험실에 새로 들어온 대범이에게 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 그리고 우리연구실을 졸업한 병진형님과 정훈형님 및 여러 선배님들께 감사의 마음을 전합니다. 또한 연구실 생활을 통해서 얻은 경험과 지식으로 언제나 조언을 아끼지 않았던 중국이형과 수용이형에게 감사의 마음을 전하고, 학과사무실의 박샘(박명균, 박성준)과 김샘(김진희)에게도 감사의 마음을 전합니다.

대학원 생활을 같이한 동기들 플라워(한연희), 베프콩(김정두), 거북이(김정택), 뷁스(류영복), 싸가지(허재준), S·M(김훈성), 마징가(이소연) 및 another lake(김호수) 에게도 졸업을 축하한다는 말을 전하고 싶습니다. 그리고 학부 생활을 같이한 사랑하는 동생(북빵, 득구, 강상, 정상, 헬스보이, 싸크레인, 똥팔, 탁회장, 개구리, 투투, 가재, 못난이, 치와와, 민구, 화성인, 겹도, 안선생, 기장택, 오세발, dark yoon 기타등등 —여기에 없는 사람들은 미안하다ㅋ—)들과 영원한 라이벌 노가리에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 그리고 부산정보대학 복지학과 배 병훈 교수님과 친구 장원이와 동생(순열,성래)들에게도 감사의 마음을 전합니다.

항상 저의 모든 것을 묵묵히 성원하고 기다려주는 너무나 사랑하는 가족들 아버지, 어머니 그리고 동생과 매부에게 이루 말할 수 없는 감사의 마음을 전합니다. 그리고 재정적 지원을 해주신 외삼촌에게도 감사의 마음을 전합니다. 끝으로 내가 아는 모든 사람에게 행복이 함께하기를 기원하며 이 글을 올립니다.

2005년 12월 정 호수 드림.

