

*Aspergillus niger*의 생물 흡착제를 이용한 납이온의 흡착

김병하* · 김장억* · 문성훈 · 김희식 · 오희목 · 윤병대 · 권기석

경북대학교 농화학과* · 한국과학기술연구원 생명공학연구소 환경미생물전문연구Unit

Adsorption of lead ion by using biomass of *Aspergillus niger*

Byung-Ha Kim, Jang-Eok Kim, Seong-Hoon Moon, Hee-Sik Kim,
Hee-Mock Oh, Byung-Dae Yoon, Gi-Seok Kwon

Dept. of Agricultural chemistry, Kyungpook National University*, Environmental Microbiology Research
Unit, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, KIST

ABSTRACT

The adsorption characteristics of lead(II) ions on *Aspergillus niger* and *Rhizopus arrhizus* were investigated. Adsorption amount of *A. niger* and *R. arrhizus* was about 95 mg/g and 25 mg/g, respectively. These biomass was approached to adsorption equilibrium within reaction time of 1hr because of their high reactivity. The uptake of lead ion by *A. niger* was less sensitivity than it by *R. arrhizus* on the inhibition effect of alkali metals and the decreasing ratio of uptake of lead ion of *A. niger* and *R. arrhizus* by inhibition effect of alkali metals was 37% and 50%, respectively. In pre-treatment on these biomass, NaOH treatment was contributed high adsorption capacity to these biomass. Then, adsorption amount of *A. niger* and *R. arrhizus* was increased about 25 mg/g and 10 mg/g, respectively. In isotherm for the adsorption of lead ion based on Freundlich equation, 1/n value of *A. niger* and *R. arrhizus* was calculated the range of 0.28-0.56 and 0.44-0.67, respectively.

Key word : *Aspergillus niger*, Absorption equilibrium, Adsorption capacity, Freundlich equation

요약문

*Aspergillus niger*와 *Rhizopus arrhizus*를 이용한 납이온 흡착능을 조사하였다. *A. niger*의 흡착량은

약 95 mg/g 이었고, *R. arrhizus*는 25 mg/g 이었다. 이들 생물 흡착제가 반응 1시간 내에 흡착 평형에 도달한 것은 이들의 높은 반응성 때문이다. 알칼리 금속에 대한 생물 흡착제의 납이온 흡착능을 조사한 결과, *A. niger*에 대한 저해효과는 37%, *R. arrhizus*에 대한 저해효과는 50%를 나타내어 *A. niger*가 알칼리 금속에 의한 납이온 흡착에 저해효과가 적음을 알았다. 생물 흡착제를 NaOH로 전처리한 결과, 생물 흡착제의 납이온 흡착능이 증가하여 *A. niger*는 약 25 mg/g, *R. arrhizus*는 약 10 mg/g 정도로 흡착량이 증가하였다. Freundlich equation에 근거한 흡착 등온식에서 *A. niger*의 $1/n$ 값은 0.28~0.56으로, *R. arrhizus*의 $1/n$ 값은 0.44~0.67의 범위로 계산되었다.

주제어 : *Aspergillus niger*, 흡착평형, 흡착능, Freundlich equation

1. 서 론

최근 미생물에 의한 중금속 흡착에 관한 연구는 유가 혹은 전략적으로 중요한 금속의 회수 및 환경보호에 있어서 생물 흡착제의 잠재능 때문에 상당한 관심을 갖게 되었다⁽¹⁾. 산업폐수에서 중금속제거용으로 이용될 미생물 균체가 흡착제로서 갖추어야 할 조건은 1) 효율적이고 빠른 금속의 흡착과 탈리, 2) 생물 흡착제의 낮은 생산성과 재사용의 가능성, 3) 금속 용액으로부터 생물 흡착제의 분리가 효율적이며, 빠르고, 간단할 것, 4) 금속 흡착과 탈리의 높은 선택성 등에 적합하여야 한다⁽²⁾. 곰팡이를 이용한 금속 제거에 대해 가장 많이 연구된 것은 생체흡착(biosorption)이다. 생체흡착이란 생물 흡착제에 결합하는 금속(other solutes, colloids, suspensions)의 흡착 과정이 살아있는 생물 흡착제에 동시에 일어나는 metabolic energy, transport와 같은 과정을 말하는 것이 아니라, 살아있는 생물 흡착제 혹은 죽은 생물 흡착제 모두에서 일어나는 현상으로 여기에는 몇가지 화학적인 과정을 포함한다. 이러한 화학적인 과정은 흡착, 이온교환, co-ordination 그리고 covalent bonding을 말하며, 이런 과정을 통하여 생물 흡착제가 금속을 흡착하는 것을 생체흡착이라고 한다. 흡착과정에는 한가지 이상의 화학적인 과정이 관여하며, 생물 흡착제가 생체흡착을 할 수

있는 주된 화학적인 기능기로는 electronegative groups (hydroxyl 또는 sulfhydryl groups), anionic groups (carboxyl 또는 phosphate groups) 그리고 nitrogen-containing groups (amino groups)들에 의해서 가능하다⁽³⁾.

이러한 기능을 갖는 생물 흡착제를 이용하여 산업폐수에 함유된 중금속을 제거하기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히, 다양한 독성 중금속들 중에서 납은 건전지 제조, lead smelting 그리고 mining processes에서 다른 중금속보다 큰 비중을 차지한다⁽⁴⁾. 산업폐수에 존재하는 납은 우선적으로 가수분해 생성물로서 $PbOH^+$ 형태와 organic complexes인 lead tetraacetyl의 납 2가이온 형태로 존재한다. 매년 10만 톤의 납이 leaded petroleum을 이용한 내연 기관 에너지원으로 이용되어 가스상태로 대기에 배출된 후, 대기중의 대부분 산화물 그리고 염들로 존재하는 금속들은 비로 인하여 지구의 표면으로 떨어진다⁽⁵⁾. 광산, 금속, 염색, 전기, 그리고 석유 산업에서 발생하는 산업폐수는 예측할 수 없는 많은 양의 납이온을 다양하게 함유하고 있다. 산업폐수 내의 납이온의 농도는 약 200-250 mg/l 정도이며, 이런 고농도의 납이온을 용수 수질기준에 근거하여 약 0.1-0.05 mg/l 정도로 감소시켜야 되는 문제점을 야기하고 있다⁽⁶⁾.

이 논문에서는 생물 흡착제로 광범위하게 알려진 *Rhizopus arrhizus*를 대조구로 사용하여 납

이온에 대한 흡착능이 잘 알려져 있지 않은 완전 국균(Eurotiales)목의 일종인 *Aspergillus niger*의 납 이온 흡착양상을 비교함으로써 새로운 생물 흡착제로의 가능성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 Microorganisms

본 실험에 사용한 *Aspergillus niger* KCTC 2119는 KCTC (Korea Collection for Type Cultures)에서, *Rhizopus arrhizus* KCCM 35224는 KCCM (Korea Culture Center of Microorganisms)에서 분양 받아 생육배지인 PDB (Potato Dextrose Broth) 고체배지를 이용하여 1개월마다 균주를 계대하여 4℃에 보관하면서 사용하였다.

*A. niger*는 5 l PDB solution을 포함한 7 l fermentor (KF-7, Korea Fermentation Co. Ltd., Korea)를 사용하여 30℃에서 1 vvm aeration, 200 rpm agitation으로 배양하였다. 생물 흡착제로 이용될 균체는 9,268 xg로 15분 동안 원심 분리하여 균사체의 배지성분을 제거하기 위해 3차 증류수로 두번 세척한 다음, 균사체를 동결건조하여 homogenizer로 균일한 분말상으로 만든 다음, mesh size가 100인 sieve로 걸러진 분말을 이용하여 실험에 사용하였다. *R. arrhizus*는 *A. niger*와 달리 25℃에서 배양하여 얻은 균사체를 앞에 기술한 과정과 동일하게 수행하여 얻은 분말을 이용하였다.

2.2 흡착실험

원하는 농도의 납이온 용액은 3차 증류수에 분석용 납염인 $Pb(NO_3)_2$ (Junsei chemical Co.)를 농도 100 mg/l 되게 녹여서 사용하였다. 납이온 용액의 초기 pH는 1N HNO_3 와 1N $NaOH$ 를 사용하여 pH 5로 조정하였다. 모든 흡착실험은 분말의 균사체 0.1 g을 100 mg/l 인 납이온 농도

100ml을 포함한 250ml Erlenmeyer flask에 첨가하여 완전히 현탁한 다음, multistirrer (PMC industries Inc.)를 이용하여 adsorption equilibrium에 도달하기 위해 6시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 생물 흡착제는 GF/C filter (47mm ϕ circles, Whatman Co.)를 사용하여 제거하였다. 납이온의 흡착량은 반응초기의 납이온의 농도와 평형에 도달 한 후 잔류한 납이온의 농도로서 구하였으며, 흡착량은 아래 식에 근거하여 계산하였다.

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

U : 흡착량(mg lead/ g biomass)

C_i : 납이온의 초기농도(mg/l)

C_f : 납이온의 잔류농도(mg/l)

V : volume of sample solution(ml)

M : 첨가된 균사체의 건조량(g).

균사체에 흡착되지 않고 반응용액내에 잔류한 납이온은 atomic-adsorption spectrophotometer (AAS, Smith-Hieftje 4000, Thermo Jarrell Ash Co. USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 생물 흡착제의 농도에 따른 납이온의 흡착

납이온의 흡착실험에 사용된 *A. niger*는 배양 시간 96시간에서 최대의 흡착량인 88.96 mg/g을 보였으며, *R. arrhizus*는 배양시간 120시간에서 22.59 mg/g의 최대 흡착량을 나타내었다(data not shown). 따라서 납이온의 흡착 실험은 *A. niger*의 경우 96시간 그리고 *R. arrhizus*의 경우 120시간으로 배양한 균사체를 이용하여 실험에 사용하였다.

생물 흡착제의 농도에 따른 납이온의 흡착은 최대흡착량을 나타내는 생물 흡착제의 적절한

농도를 조사함으로써 생물 흡착제의 낭비를 줄이는데 목적이 있다. Fig. 1은 생물 흡착제의 농도 증가에 따른 납이온의 흡착량은 나타낸 것으로 생물 흡착제의 농도가 증가하면 단위 생물 흡착제당 납이온의 흡착량은 감소함을 보여준다. 이러한 현상은 용액내 생물 흡착제의 농도가 높아짐에 따라 중금속이 대부분 흡착되어 미 흡착된 부위가 남아 있기 때문이라는 Eric 등⁽⁷⁾의 보고와 일치하였다. 생물 흡착제의 투입량이 증가함에 따라 제거되는 총 납이온의 양은 많아진다. 그러나 이것을 단위 흡착제의 질량으로 나누어서 계산해 보면 반드시 생물 흡착제의 양이 증가한다고 해서 흡착량이 증가하는 것이 아님을 알 수 있다. 즉 *A. niger*의 경우, 생물 흡착제 1g/l 일 때 흡착량이 약 95 mg/g이고, 2 g/l 일 때는 약 55 mg/g의 흡착량을 나타내었다. 그러나 이것을 역으로 환산하면 생물 흡착제 2 g/l 일 때 실제적으로 제거된 흡착량은 110 mg/g이 된다. 본 실험에서 *A. niger*의 감소 기율이 *R. arrhizus*

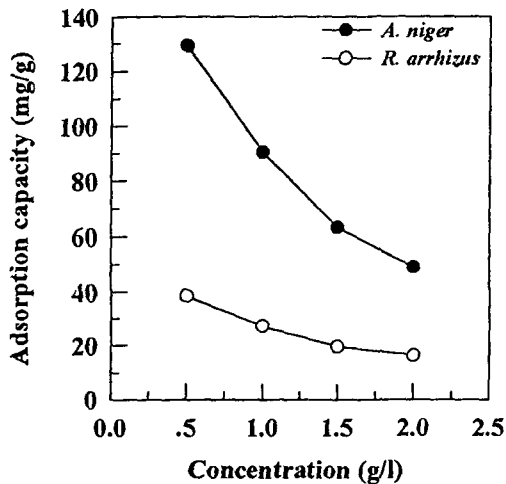


Fig. 1. Effect of biomass concentration on the lead ion adsorption.

0.5~0.2g/l of freeze-dried biomass was added to 100ml of aqueous solution containing 100mg/l lead ion at pH5.

After reaction for 6hr on the multistirrer with 300rpm, biomass was filtered with CFC filter and residual lead ion was measured with AAS.

의 감소 기율기보다 훨씬 큰 것으로 보아 *A. niger*에 미 흡착부위가 많이 남아 있으므로 *R. arrhizus*보다는 납이온의 흡착능이 훨씬 뛰어난 것으로 생각된다.

3.2 반응시간에 따른 납이온의 흡착

생물 흡착제를 이용한 중금속 흡착에 있어서 흡착평형에 도달하기 위해 어느 정도의 시간을 분명히 요구한다. 중금속에 대한 생물 흡착제의 반응시간이 짧을수록 반응성이 크다. 그래서 짧은 반응시간내에 평형에 도달하기 때문에 적당한 반응시간을 조사할 필요성이 있다. 그래서 평형에 도달하기 위한 충분한 접촉시간을 제공하기 위해 반응시간에 따른 납이온의 흡착 실험을 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. *A. niger*와 *R.*

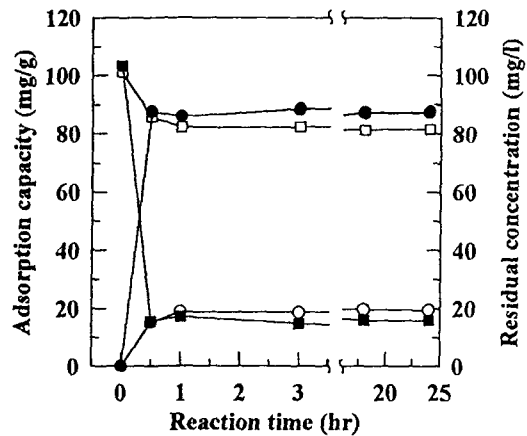


Fig. 2. Effect of reaction time on the lead ion adsorption by using biomass of *A. niger* and *R. arrhizus*.

- Adsorption capacity of *R. arrhizus*
- Residual concentration of *R. arrhizus*
- Adsorption capacity of *A. niger*
- Residual concentration of *A. niger*

1.0g/l of freeze-dried biomass was added to 100ml of aqueous solution containing 100mg/l lead ion at pH 5.

After reaction for 24hr on the multistirrer with 300rpm, filtered with CFC filter and residual lead ion was measured with AAS.

*arrhizus*의 생물 흡착제를 1 g/l 씩 첨가하였을

때 반응시간 60분 이내에서 평형상태에 도달함에 따라 두 생물 흡착제의 반응성은 월등히 뛰어난 흡착제임을 알 수 있었다. *A. niger*는 약 98 mg/g, *R. arrhizus*는 약 20 mg/g 정도의 흡착량을 나타내었다. *A. niger*가 5배 정도로 높은 흡착량을 보이므로 *R. arrhizus*보다는 생물 흡착제로써 더 유용한 흡착제임을 알 수 있다.

3.3 타 금속에 의한 납이온의 흡착

이온교환수지와는 달리 생물 흡착제의 가장 큰 장점 중의 하나는 대부분의 생물 흡착제가 이온의 영향을 덜 받는 것으로 알려져 있다. 각종 산업폐수 및 하천수에 다량으로 존재하는 알칼리 금속을 대상으로 납이온이 이들 금속(최종농도 100 mg/l)과 혼재하여 있을 때 생물 흡착제가 납이온을 흡착하는데 어느 정도의 간섭을 받는지를 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. *A. niger*는 *R. arrhizus* 보다 알칼리 금속에 대해 덜 민감하여 경쟁적인 저해효과가 작음을 알 수 있었다. 즉 *A. niger*의 경우는 약 95 mg/g의 흡착량에서 약 60 mg/g까지 감소하여 약 37%의 감소율을 나타낸 반면에, *R. arrhizus*의 경우는 약 20 mg/g에서 약 10 mg/g까지 감소하여 약 50%의 감소율을 나타내었다. 그러므로 *A. niger*가 *R. arrhizus*보다 납이온에 대한 선택성이 높음을 알 수 있었다. 그결과 두 생물 흡착제는 알칼리 금속과 경쟁적 관계로 인하여 납이온의 흡착에 저해효과를 나타내으며, 또한 두 생물 흡착제는 1가 이온보다는 2가 이온, 2가 이온보다는 1가와 2가 이온 mixture에 대한 저해 효과가 큼을 알 수 있었다. K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mixture에 대한 저해효과는 *A. niger*의 경우, 약 8.19% (-7.38 mg/g), 약 11.84% (-10.67 mg/g), 약 19.67% (-17.72 mg/g), 약 25.17% (-22.68 mg/g), 약 34.83% (-31.35 mg/g)정도이고, *R. arrhizus*의 경우, 약 10.59% (-2.14 mg/g), 약 28.86% (-5.83 mg/g), 약 24.70% (-4.99 mg/g), 약 50.99% (-10.3 mg/g), 약 43.

96% (-8.88 mg/g)정도로 각각 감소율을 나타내었다. 이러한 다른 양이온에 의한 다양한 저해효과는 전기음성도에 의존하여 전자를 끌어들이는 능력과 ionic radius에 근거하는 것으로 설명될 수 있다고 보고한 것과 일치하였다⁽⁶⁾. 그래서 납이온의 흡착부위에 1가, 2가 양이온이 납이온과 같이 경쟁적으로 흡착되어 납이온의 흡착량이 감소한 것으로 사료된다.

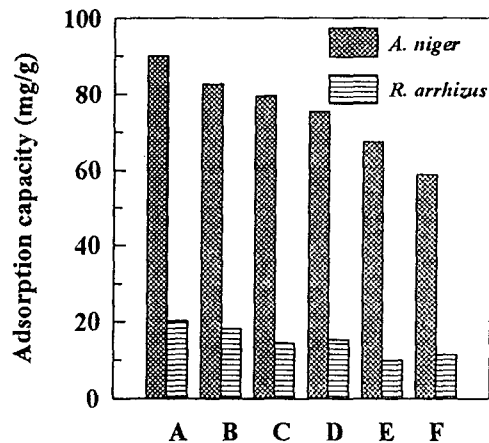


Fig. 3. Effect of alkaline metals on the lead ion adsorption by using biomass of *A. niger* and *R. arrhizus*.

A: Only Pb^{2+} , B: $Pb^{2+}+K^+$,
C: $Pb^{2+}+Na^+$, D: $Pb^{2+}+Mg^{2+}$,
E: $Pb^{2+}+Ca^{2+}$, F: $Pb^{2+}+K^++Na^++Mg^{2+}+Ca^{2+}$

1.0g/l of freeze-dried biomass was added to 100ml of aqueous solution containing 100mg/l lead ion at pH 5. After reaction for 24hr on the multistirrer with 300rpm, filtered with CFC filter and residual lead ion was measured with AAS.

3.4 생물 흡착제의 전처리에 따른 납이온의 흡착

납이온의 흡착량을 증가시키기 위해 생물 흡착제를 물리적인 처리와 화학적인 처리를 하였다. 물리적인 처리로는 80°C에서 10시간 동안 건조하였고, 화학적인 처리는 0.1M NaOH를 첨가하여 2시간 동안 boiling한 다음, 3차 증류수로 여러 번 세척하여 3차 증류수의 초기 pH와 동일한 pH가 나올 때까지 세척하여 회수한 다음, 동결 건조한 후 흡착실험에 사용하였다. 그 결과는

Fig. 4에 나타난 바와 같이 두 생물 흡착제 모두 NaOH 처리한 생물 흡착제가 가장 높은 흡착량을 나타냈으며, 열 처리한 것은 동결 건조한 것보다 오히려 흡착량이 감소하였다. *A. niger*의 경우 납이온 100 mg/l 농도에서 동결 건조한 것보다 NaOH처리한 것이 약 25 mg/g 정도, *R. arrhizus*의 경우는 약 10 mg/g 정도 더 많은 흡착이 일어났다. Eric 등⁹⁾도 NaOH로 전처리하였을 때 OH⁻이온의 영향으로 흡착량이 증가하였다고 보고하였다. 열처리에 의한 흡착량의 감소는 납이온의 흡착부위가 열에 의해 구조적 혹은 화학적 변화에 기인한 것으로 사료된다.

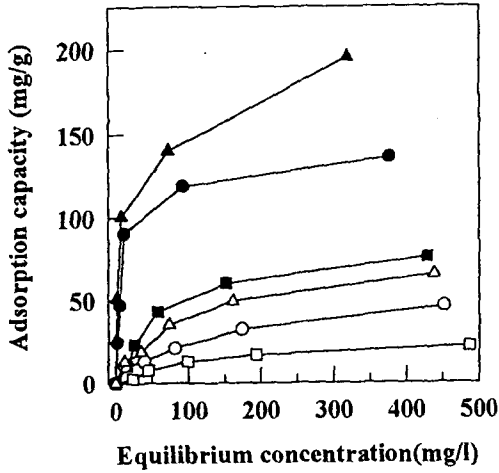


Fig. 4. Sorption isotherms of lead ion by using biomass of *A.niger* and *R. arrhizus*.

<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizopus arrhizus</i>
●:Freeze-dried biomass	○:Freeze-dried biomass
■:Oven-dried biomass	□:Oven-dried biomass
▲:NaOH-treated biomass	△:NaOH-treated biomass

3.5 흡착 등온식

중금속 이온이 흡착평형에 도달하면 흡착제 단위 무게당 흡착량은 잔류 중금속 이온의 평형 농도 함수로써 Freundlich 흡착 등온식을 이용하였고 실험식으로는 다음과 같이 표현된다.

$$q = K \cdot C_{eq}^{1/n}$$

이 식의 양변에 자연대수를 취해서 선형화하여 아래와 같은 직선식을 구하였다.

$$\ln q = \ln K + 1/n \ln C_{eq}$$

여기서 q는 흡착제 무게당 흡착된 중금속 이온의 흡착량(mg/g), C_{eq}는 잔류 중금속 이온의 평형농도(mg/l), K와 1/n은 Freundlich상수로써 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개변수 K는 생물 흡착제의 흡착능을 나타내고, 1/n은 흡착강도를 나타낸다¹⁰⁾.

전처리한 생물 흡착제를 이용한 흡착 동온식을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 두 생물 흡착제 모두 직선식을 얻었으며, 그 결과는 Table 1과 같다. 일반적으로 흡착강도

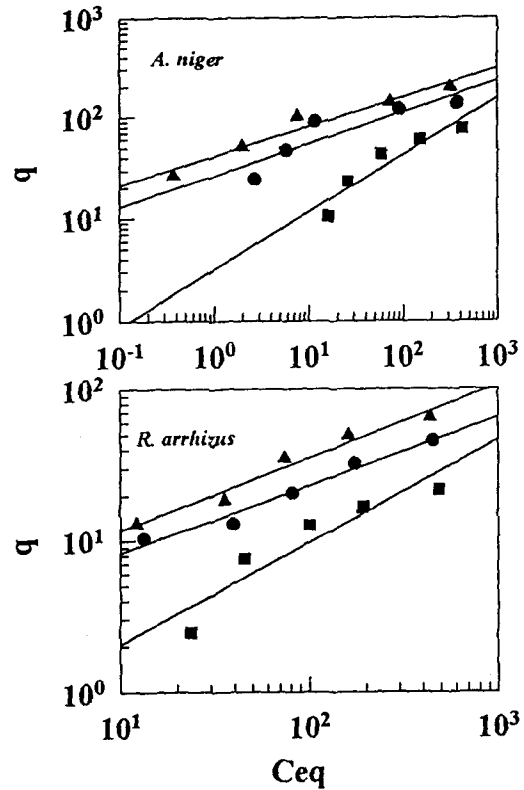


Fig. 5. Freundlich sorption isotherms of lead ion by using biomass of *A.niger* and *R. arrhizus*.

●:Freeze-dried biomass
■:Oven-dried biomass
▲:NaOH-treated biomass

인 $1/n$ 의 값이 0.1~0.5 범위이면 흡착제로서의 성능이 우수하다고 보고되고 있다⁽¹¹⁾. Table 1에서 보는 바와 같이 전처리한 생물 흡착제의 $1/n$ 값은 *A. niger*의 경우 0.28~0.56, *R. arrhizus*의 경우 0.44~0.67을 나타내어 *A. niger*가 *R. arrhizus* 보다 납이온에 대한 생물 흡착제로 사용할 때 효과적임을 알 수 있었다. NaOH 처리한 것과 동결 건조한 것의 $1/n$ 값이 두 균주 모두 0.1~0.5이므로 중금속 흡착제로 사용가능하나, 열 처리한 경우에서의 $1/n$ 값이 0.1~0.5범위를 벗어나므로 흡착제 사용으로는 미흡한 것으로 추정된다. 흡착능인 K 값의 비교에 있어서 *A. niger*가 *R. arrhizus* 보다 훨씬 높았다. 두 생물 흡착제에 대한 NaOH 처리한 경우에서의 비교를 보면 *A. niger*의 흡착능이 *R. arrhizus*의 흡착능보다 약 10배 정도로 높으므로, 생물 흡착제로서는 *R. arrhizus* 보다는 *A. niger*가 유용한 흡착제로서의 사용 가능성을 보임에 따라, 보다 효율적으로 납이온의 흡착제거를 위해 *A. niger*를 이용하여 생물 흡착제로의 사용을 위한 반응공정의 최적화와 반응기 제조 등의 연구에 따른 중금속 오염지의 환경정화, 즉 *in situ* bioremediation 기술개발에 대한 응용연구가 필요하다.

Table 1. Lead adsorption and several parameters using different biomass types derived from the Freundlich sorption equation

Parameters	Biomass types of <i>A. niger</i>			Biomass types of <i>R. arrhizus</i>		
	Freeze dried	Oven dried	NaOH treated	Freeze dried	Oven dried	NaOH treated
K	26.43	3.17	41.61	2.95	0.43	3.91
$1/n$	0.31	0.56	0.28	0.44	0.67	0.47
r^2	0.80	0.87	0.95	0.97	0.87	0.97

r^2 : correlation coefficient.

4. 결론

1. *A. niger*와 *R. arrhizus*를 이용한 납이온 흡착능 조사에서 *A. niger*의 흡착량은 약 95mg/g이었고, *R. arrhizus*은 25 mg/g 이었다.
2. 생물흡착제를 NaOH로 전처리한 결과, 납이온의 흡착능이 증가하여 *A. niger*는약 25 mg/g, *R. arrhizus*는 약 10 mg/g 정도로 흡착량이 증가하였다.
3. Freundlich equation에 근거한 흡착 등온식에서 *A. niger*의 $1/n$ 값은 0.28~0.56, *R. arrhizus*의 $1/n$ 값은 0.44~0.67범위로 *A. niger*가 납이온 흡착제로써 더 효과적임을 알 수 있었다.
4. 두 생물 흡착제는 알칼리 금속과 경쟁적 관계로 인하여 납이온의 흡착에 저해효과를 나타내며, 또한 두 생물 흡착제는 1가 이온보다는 2가 이온, 2가 이온보다는 1가와 2가 이온 mixture에 대한 저해 효과가 큼을 알 수 있었다.
5. *A. niger*균사체를 이용한 생물반응기를 제조하여 납이온이 함유된 하천수, 산업폐수 그리고 납오염 토양에 대한 생물학적인 방법에 의한 중금속오염현장의 환경정화에 유용하게 이용될 수 있는 기술개발이 가능하다.

참고문헌

1. Tsezos M. "The selective extraction of metals from solutions by microorganisms", A brief overview. *Can Metal Q.*, 24. pp.141~144 (1985).
2. Al-Ash, S., and Duvujak, Z. "Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius*", *Biotechnol. Prog.*, 11. pp.638~642 (1995).
3. Tobin, J.M., White, C. and Gadd, G.M. "Metal accumulation by fungi : application in environmental biotechnology", *J. Ind. Microbiol.*, 13. pp.126~130 (1994).
4. Kim, Y.H., Yoo. Y.J. and Lee, H.Y. "Characteristics of lead adsorption by *Undaria pinnatifida*", *Biotechnol. Review*, 17. pp.345~350 (1995).
5. Baldes, M.S. and Lewin, R.A. "Lead uptake in two marine phytoplankton organisms", *Biol. Bull.*, 150. pp.118~127 (1976).
6. Sag, Y. Ozer, D. and Kutsal, T. "A comparative study of the biosorption of lead (II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*", *Process Biochem.*, 30. pp.169~174 (1995).
7. Eric, F., Catherine, C. and Roux, J.C. "Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomass(*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*) : pH control and cationic activation", *FEMS Microbiol. Reviews*, 14. pp.325~332 (1994).
8. Zhou, J.L. and Kiff, R.J. "The uptake of copper from aqueous solution by immobilized Fungal biomass", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 52. pp.317~330 (1991).
9. Eric, F. and Roux, J.C. "Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-product : mechanisms and influence of pH", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37. pp.399~403 (1992).
10. 정윤철외 5명. "미생물을 이용한 중금속 제거/ 회수 기술 개발". 제 2차년도 보고서, 한국 과학 기술연구원, 과학기술처, pp.63~70 (1992).
11. 안갑환, 서근학. "*Saccharomyces cerevisiae*에 의한 Pb 생체흡착", *한국생물공학회지*, 11. pp. 173~180 (1996).