

## 연속반응기에서 Agar를 담체로 고정된 조류 *Spirulina*의 중금속 흡착특성

신태수 · 연익준 · 김재용  
충북대학교 환경공학과

### Biosorption Characteristics of Heavy Metal in the Continuous Reactor Packed with Agar Immobilized Algae, *Spirulina*

Taek-Soo Shin · Ik-Jun Yeon · Jae-Yong Kim  
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

#### Abstract

Biosorption characteristics were investigated to discuss the use of agar entrapped *Spirulina* to remove of heavy metal ions from polluted waters. Agar immobilized algae were used as bioadsorbent in continuous reactor for heavy metal ions removal. The process solution contains Pb, Cu, and Cd as single ion and binary ions.

In the adsorption of single heavy metal ions by agar immobilized *Spirulina*, the adsorption reached within 1hr and observed diffusion limitation differed from the free algal cell adsorption. The optimum pH for the adsorption of heavy metals was 4.5 but the influence of pH decreased less than that of free algal cell. Also, the adsorption characteristics of single heavy metal ions with agar immobilized *Spirulina* fitted the BET isotherm.

Both of experiments of free algal cell and agar immobilized algae showed higher removal efficiency in the single ion solutions than binary ions solutions.

The experimental results in the packed column with agar immobilized algae were over 90% of removal efficiency for the Pb, Cu, and Cd in single ion solutions.

#### I. 서 론

산업화와 더불어 이용량이 급격하게 증가하고 있는 각종 화학물질 및 에너지 자원들이 사용된 후 산업폐기물로서 자연에 부적절하게 배출됨으로써 대기 및 수질 그리고 토양오염의 주요 원인이 되고 있다.

더구나, 오늘날에는 우리가 상용하는 음료수나 식품에도 여러 가지 유해화학물질, 그 중에서도 중금속의 오염이 크게 우려되고 있으며, 1980년대에 이미 한국인은 식품에 의한 중금속의 섭취총량이 상당한 수준에 이르러 인체허용 1일 섭취량인 ADI(Acceptable Daily Intake)에 접근하고 있다는 평가<sup>1)</sup>가 나오고 있어 중금속에 의한 오염을 깊이

경계해야할 단계에 있다고 할 수 있다.

따라서, 이와같은 중금속들에 대한 환경으로의 배출과 오염을 방지하기 위하여 여러 가지 산업폐수로부터 중금속들을 제거하기 위해 이온교환법, 화학침전법, 활성탄 흡착법, 증발법 등 물리화학적 방법들이 주로 사용되어져 왔다. 그러나, 이러한 방법들은 처리비용이 많이 들고, 중금속 농도가 비교적 낮은 환경에서는 비효율적인 단점들이 있어, 최근에는 중금속 처리에 균류와 박테리아 및 조류 등을 이용하는 생물흡착법에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 지금까지는 중금속 내성 균을 분리하여 중금속의 균체내 축적특성 및 축적 기작을 밝히는 연구<sup>2-5)</sup>들이 주로 진행되어 왔으나, 미생물을 대량 생산하여 중금속오염폐수를 직접 처리할 수 있는 실용화 과정에 대한 구체적인 연구는 아직까지 미흡한 실정이다.

또한, 생물흡착제를 실용화하기 위한 중요 기술 중의 하나가 개발된 생물흡착제를 연속공정에 이용할 수 있도록 고정화 시키는 기술이다. 미생물을 적당한 담체에 고정화하여 사용하면 재사용이 가능하며, pH의 변화에 덜 민감하므로 안정성을 높일 수 있는 등 여러가지 잇점이 있는 것으로 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 그러나, 담체는 생물흡착제와의 결합이 강하여 조업시 생물흡착제가 유실되지 않아야 하며, 수용액의 내부침투가 용이하여 확산제한(diffusion limitation)이 적어야 하는 등의 제약으로 적당한 담체를 선정하는데 어려움이 있다.

본 연구에서는 비교적 낮은 농도의 중금속을 함유하는 폐수처리 방법으로서 agar를 담체로 하여 조류 *Spirulina*를 고정시켜 생물흡착법에 의한 중금속 제거 실험을 하였다. 중금속으로는 Pb, Cu 및 Cd를 시료로 사용하였으며 고정체내 중금속의 축적특성을 알아보고, agar의 담체 활용가능성을 평가하였으며, 효율적인 중금속 흡착제로서의 이용가능성을 검토하였다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 고정화(Immobilization)

생물흡착제를 고정화시키는 방법으로는 크게 물

리적인 흡착(adsorption)에 의한 방법, 포획(entrainment)에 의한 방법, 공유결합(covalent coupling)에 의한 방법, 그리고 생촉매 자체를 bi- 또는 multifunctional 시료로 가교시키는 방법 등이 있다<sup>8)</sup>. 그 중에서 포획에 의한 고정화는 미생물을 겔안에 포획시켜 고정화하는 것으로, agar나 carrageenan의 열적 겔화, alginate나 chitosan의 ionotropic gelation 등의 방법이 있다. 이 방법은 확산 제한(diffusion limitation)이 있다는 단점이 있는 반면 포획된 생물흡착제가 잘 유실되지 않는다는 장점이 있다.

### 2. 중금속 흡착에 대한 등온흡착 모델

흡착제의 흡착특성을 검토하기 위해, Langmuir, BET 그리고 Freundlich 등온흡착식으로 해석하였으며, 각각의 등온흡착식은 다음과 같다<sup>9,10)</sup>.

Langmuir 등온흡착식 :

$$q = \frac{a q_{\max} C_e}{1 + a C_e} \quad (2-1)$$

BET 등온흡착식 :

$$q = \frac{q_{\max} b C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (b-1) \cdot \frac{C_e}{C_s}]} \quad (2-2)$$

Freundlich 등온흡착식 :

$$q = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2-3)$$

## III. 실험방법

### 1. 시료

흡착제로 사용한 조류는 남조류의 일종인 *Spirulina Cyanophyceae*로 일본의 DIC (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)에서 어류의 사료용으로 생산, DIC SPIRULINA<sup>®</sup>로 판매되는 것을 그대로 사용하였다.

조류를 고정화 하기위한 고정화 담체로 bacter agar(Sigma Co.)를 사용하였으며, 흡착실험을 위한 중금속 용액은 각각 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 1급시약 (Junsei Chemical Co., Ltd. ep.)을 사용하여 각각 1000mg/L인 용액



서도 알아보았다.

### 1. 단일 성분의 중금속 흡착

Fig. 2는 반응온도 20°C, pH 4.5에서 각각의 단일중금속 용액 0.5L에 대하여 agar에 고정시킨 *Spirulina* 흡착제를 15g(*Spirulina*의 양으로 환산하면 0.45g) 투입하고 중금속의 농도별로 시간에 따른 흡착특성을 실험한 등온흡착곡선이다. Pb의 경우, 고정화 시키지않은 경우와는 달리 흡착평형에 도달하는 시간이 50~60min 정도로 길어지고 있음을 알 수 있는데, 이것은 중금속에 대한 확산 제한에 기인하는 것으로 볼 수 있다. Cu와 Cd의 경우에도 Pb의 경우와 마찬가지로 흡착평형에 도달하는 시간이 각각 40~50min 정도, 30~40min 정도로 고정화하지 않은 균체에 비해 길어짐을 알 수 있다. 그러나, 전 농도범위에서 1hr 이내의 짧은 시간안에 흡착평형에 도달하고 있어 실제 공정에서 응용하는데는 큰 어려움이 없을 것으로 생각되었다.

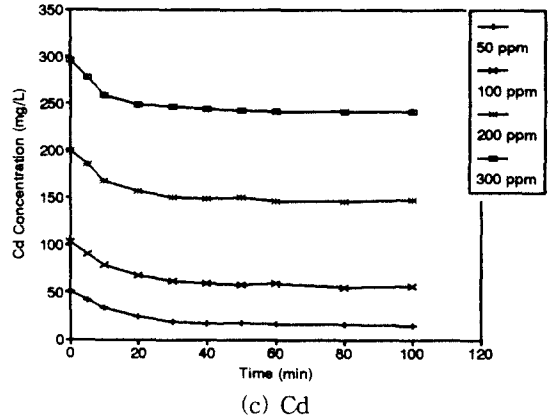
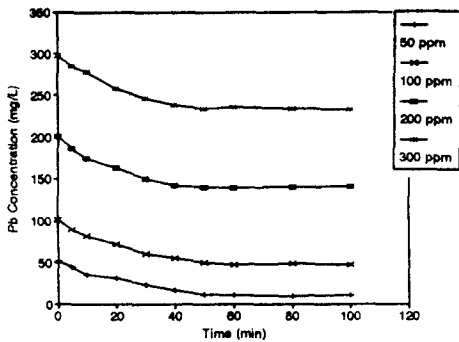


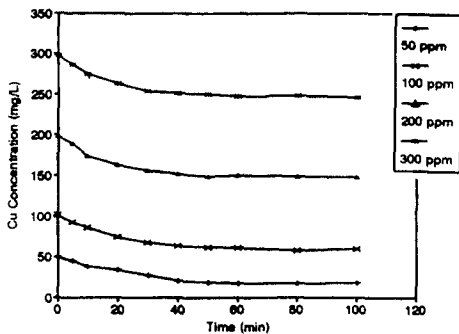
Fig. 2. The concentration profiles for adsorption by agar immobilized *Spirulina* in the various heavy metal concentration solutions.

Fig. 3은 각각의 중금속 농도가 200mg/L일 때 고정화된 흡착제의 양을 반응용액 0.5L당 5.0에서 30.0g까지 증가시킬 때 시간과 초기농도에 대한 평형농도의 비에 대한 그래프이다. 흡착제의 양을 증가시킬수록 중금속의 제거 효율은 좋아지고 있으며, 흡착제의 양과 관계없이 대략 1hr 이내에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었다. 고정화된 흡착제의 양이 30.0g일 때 Pb의 경우에는 54.0% 정도, Cu와 Cd의 경우 각각 46.2%, 45.5% 정도를 제거할 수 있었다.

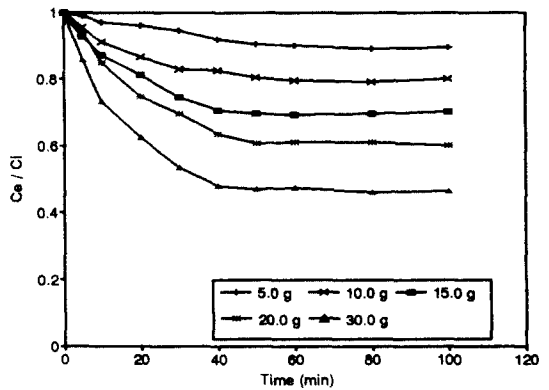
초기농도와 흡착제의 양을 변화시킬 때 단위 *Spirulina*의 양(g)당 흡착되는 중금속 양(mg)을



(a) Pb



(b) Cu



(a) Pb

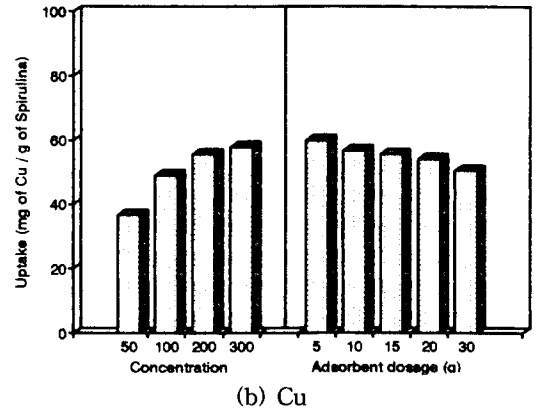
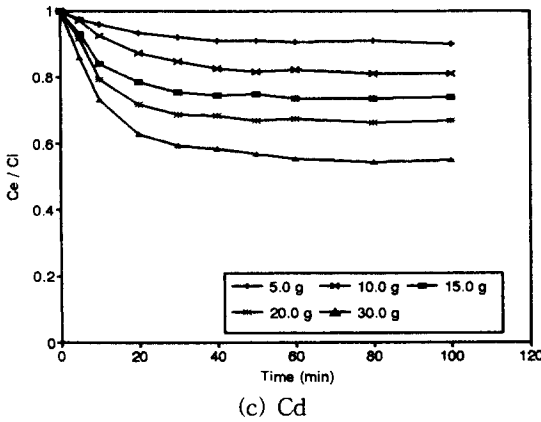
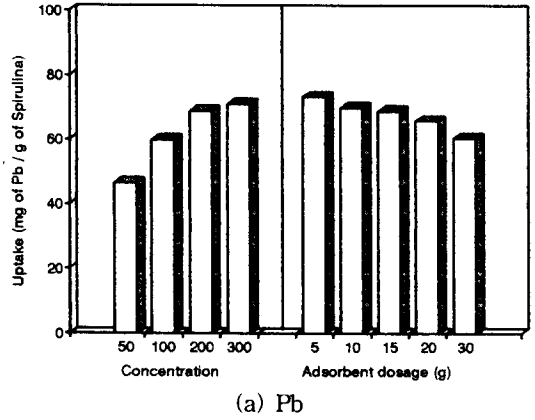
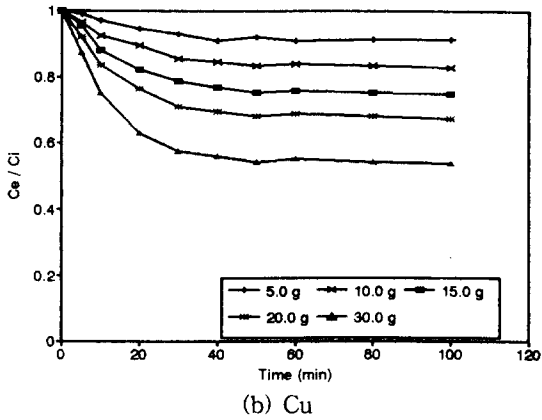


Fig. 3. The kinetics of heavy metal biosorption depend on adsorbent dosage (initial concentration : 200mg/L)

Fig. 4.에 나타내었다. 각각의 중금속 농도가 증가함에 따라 *Spirulina*의 단위 무게당 흡착된 중금속의 양도 점차 증가 하며, 고농도로 갈수록 *Spirulina*의 각 중금속에 대한 최대 흡착량에 가까워 짐에 따라 그 증가폭은 감소하고 있다.

또한, 고정화된 흡착제의 양이 증가함에 따라 처리된 중금속의 총량은 증가하였지만, *Spirulina*의 단위 g당 흡착된 중금속의 양은 감소되었는데 이는 동일한 반응용액의 용적에서 고정화된 흡착제의 양이 증가될 경우 용액내에 잔류하는 중금속의 농도가 상대적으로 낮아져서 흡착 평형이 용액쪽으로 이동하였기 때문인 것으로 생각되었으며, 이는 고정화하지 않은 *Spirulina* 균체에 의한 중금

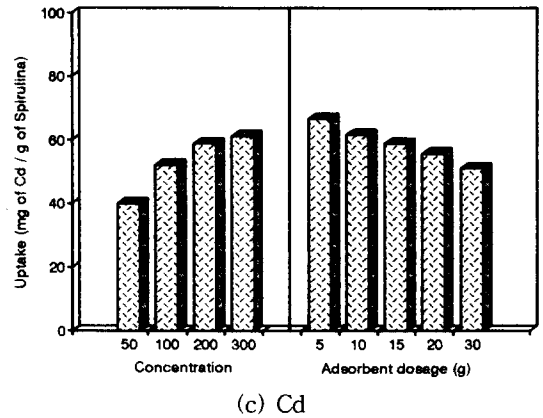


Fig. 4. Adsorption capacity of heavy metal depend on concentration and adsorbent dosage.

속의 흡착결과와도 동일한 경향으로, Tsezos 등<sup>11)</sup>이 *Rhizopus arrhizus*를 고정화시켜 중금속 제거율을 조사한 결과와 유사하였다.

또한, Pb와 Cu의 경우 전 농도범위에서 고정화시키기 전보다 각각 15~24% 정도와 12%~22% 정도 흡착량이 감소하는 것으로 나타났는데 이는 고정화시 포획에 의해서 금속이온들과 반응하는 기능기들의 일부가 반응하지 못하게 되었거나, 확산제한에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나, Cd의 경우에는 고정화 시키지 않은 *Spirulina*에 의한 흡착능과 비교할 때 전 농도범위에서 고정화한 경우가 3.23%~10.6%정도 흡착능이 오히려 증가한 것으로 나타나 Pb나 Cu와는 대조를 보였다. 이는 *Spirulina*를 고정화 하기 위해 사용한 담체인 agar가 Cd에 대한 흡착능을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다.

*Spirulina* 고정체의 단일 중금속 흡착시 pH에 대한 영향을 알아보기 위하여 pH를 2.5에서 5.5까지 변화시키면서 흡착실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. *Spirulina*를 고정하지 않은 균체흡착의 경우에는 단일 및 혼합 중금 속의 경우 모두 pH 4.5~5에서 최대의 흡착량을 나타낸것과 비교할 때, 고정체의 경우에도 pH가 증감함에 따라 흡착능도 점차 증가하여 pH4.5~5에서 가장 높은 흡착량을 나타내고 있으나, 균체흡착에 비해 전체적으로 pH의 변화에 따른 흡착량의 차이가 적어졌음을 알수 있다. 즉, 균주의 고정화는 고정화시키지

Table 1. Adsorption capacity of heavy metal by pure agar bead.

Heavy metal ions	Uptake of heavy metal (mg of heavy metal / g of agar bead)
Pb	0.3333
Cu	0.5333
Cd	0.6667

않은 경우에 비하여 pH의 변화에 덜 민감하여 안정성을 높일 수 있을 것으로 생각되었다.

다음은 조류 *Spirulina*를 고정시키기 위해 담체로 사용한 agar가 중금속 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 agar만으로 만든 bead를 가지고 blank test한 결과를 Table 1.에 나타내었다. 100mg/L의 농도를 갖는 각각의 단일 중금속용액 0.5L에 15g의 agar bead를 넣어 반응시킨 결과, 순수한 agar bead에 의한 흡착량은 적은 양이긴 하지만 Cd>Cu>Pb의 순으로 흡착이 잘 됨을 알 수 있다. 이는, Cd 흡착의 경우 고정화 하지 않은 *Spirulina*에 의한 흡착능에 비해 흡착능이 증가한 한가지 원인이 될 것으로 사료되었다.

Agar로 고정시킨 *Spirulina* 흡착체의 단일 중금속 흡착현상을 해석하기 위하여 실험자료를 세 개의 등온흡착식에 각각 적용한 결과를 Fig. 6~8과 Table 2.에 나타내었다. 세 단일 중금속에 대한 흡착현상은 BET 등온흡착식에 의해서 가장 잘

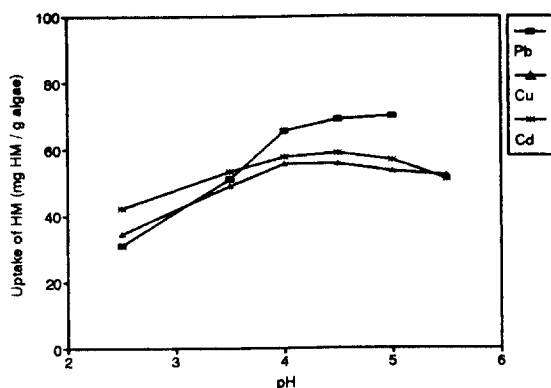


Fig. 5. The effect of pHs on the adsorption capacity of heavy metal by agar immobilized *Spirulina* in single solutions.

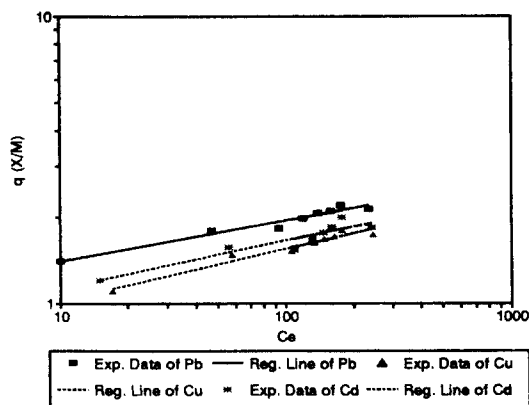


Fig. 6. Freundlich isotherms of heavy metals.

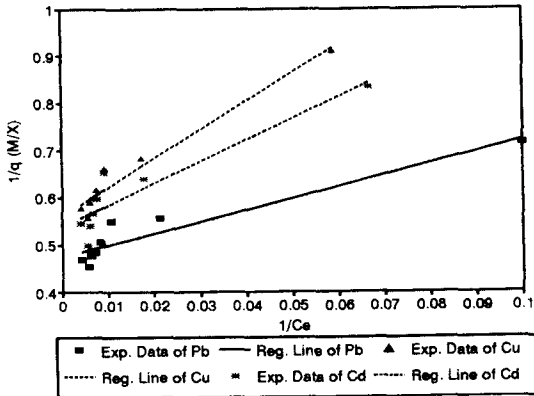


Fig. 7. Langmuir isotherms of heavy metals.

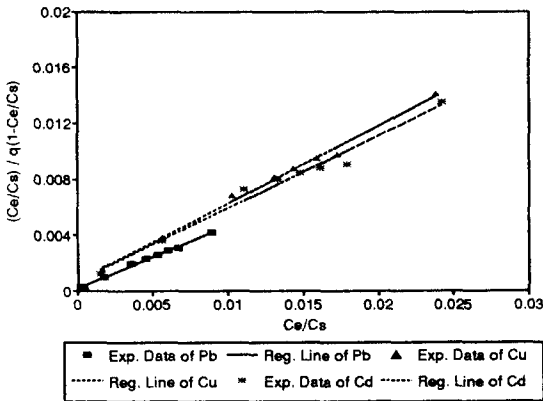


Fig. 8. BET isotherms of heavy metals.

해석할 수 있는 것으로 나타났다. 또한, Freundlich 등온흡착식에서 구한 k값, 즉 흡착능은 Pb>Cd>Cu의 순으로 높게 나타났으며, 1/n 값은 Pb, Cu, Cd 모두 0.1 이상 0.5 이하로 단일 중금속 용액에 유효한 흡착능을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 BET 등온흡착식에서 구한 고정체 단위 g당 중금속의 최대 흡착량(Q<sub>max</sub>)도 Pb>Cd>Cu의 순으로 높게 나타났다.

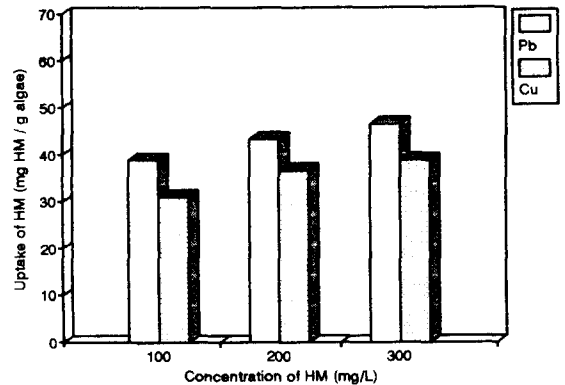
### 2. 혼합 중금속 용액에서의 흡착

두 종류의 중금속이 동일 농도로 혼합되어 있을 때 *Spirulina* 고정체에 의한 흡착의 영향을 알아보기 위하여 Pb와 Cu, Pb와 Cd, Cu와 Cd가 동일 농도로 존재하는 혼합 중금속 용액에 대한 흡착 실험

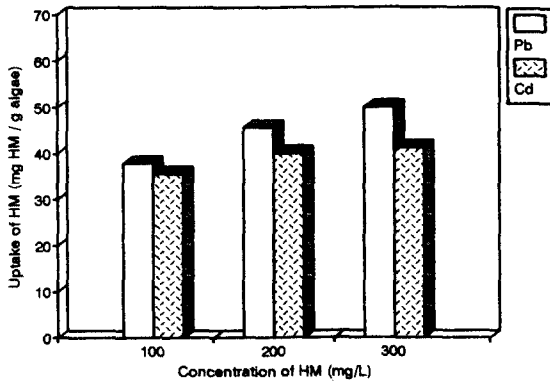
결과를 Fig. 8~9에 나타내었다.

Fig. 8은 중금속의 농도와 흡착량의 관계를 나타낸 것으로, 이 때의 흡착제(bead) 투입량은 15.0g / 0.5L이었고, pH는 4.5, 반응온도는 20℃이었다. 각각의 중금속 농도가 증가함에 따라 역시 흡착량도 증가하는 경향을 보이고 있으며, 단위 흡착제 g당 흡착된 전체 흡착량, 즉 각 중금속이 흡착된 흡착량의 합은 같은 농도의 단일 용액과 비교할 때 훨씬 더 높게 나타나지만, 각각의 중금속 별로는 단일 중금속일 경우보다 흡착량이 감소하여, Pb와 Cu가 각각 200mg/L일 때 Pb와 Cu는 각각 37.1%, 34.0% 정도 흡착량이 감소하였다. 즉, Pb와 Cu가 같은 농도로 존재할 때 Pb의 흡착이 Cu보다 더 크게 방해를 받는 것으로 나타났으나, 실제 흡착량은 여전히 Pb의 흡착이 Cu에 비해 높음을 알 수 있었다. Pb와 Cd가 그리고, Cu와 Cd가 같은 농도로 존재할 때에도 유사한 경향을 보이고 있어, Pb와 Cd가 공존할 경우에는 Pb는 약 33.9%, Cd는 32.1% 정도 흡착량이 감소하였고, Cu와 Cd가 공존할 경우 Cu는 약 30.0% 정도, Cd는 39.6% 흡착량이 감소함을 알 수 있었다.

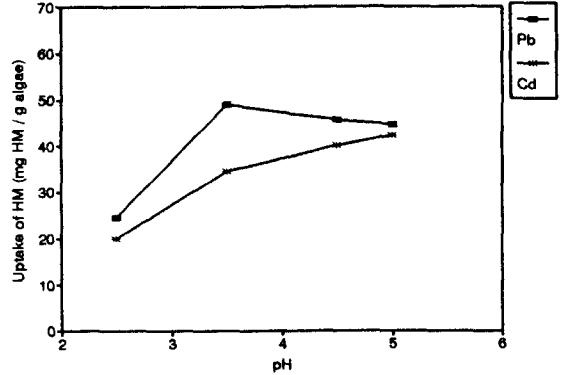
이와 같이 조류 *Spirulina* 고정체에 의한 Pb와 Cu, Cd의 이성분계 혼합 중금속의 흡착은 고정시키지 않은 *Spirulina*에 의한 흡착과 마찬가지로 단일 중금속 용액의 경우보다는 흡착능이 감소하며, 공존하는 중금속의 종류에 따라서 각각의 중금속 흡착에 미치는 영향은 서로 다르다고 할 수 있다. 그러나, 두 성분이 같은 농도로 존재할 때



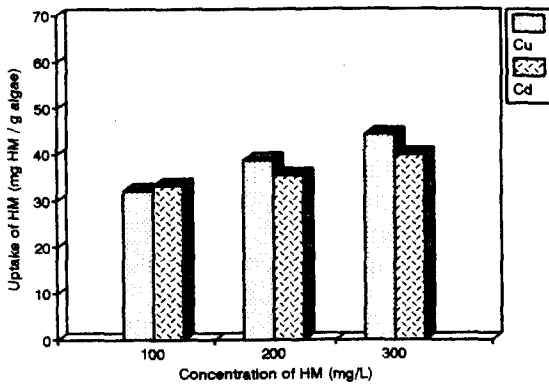
(a) Pb and Cu



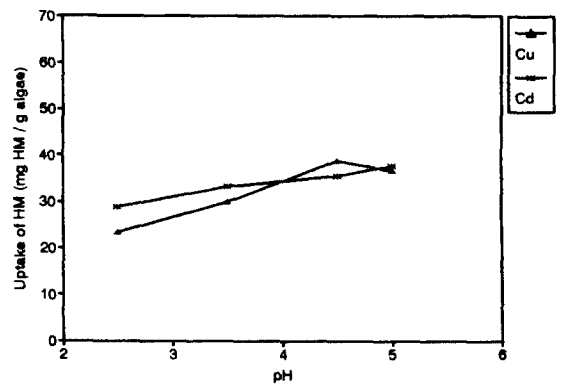
(b) Pb and Cd



(b) Pb and Cd



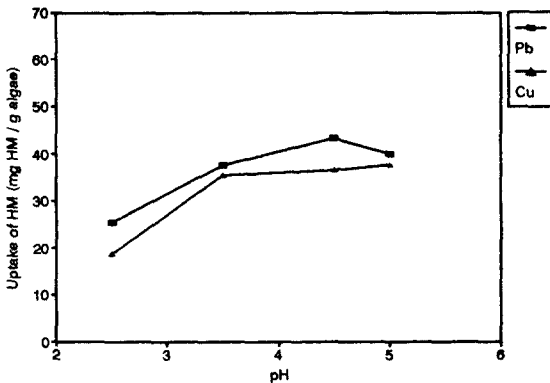
(c) Cu and Cd



(c) Cu and Cd

Fig. 9. The effects of concentrations on the adsorption capacity of heavy metal binary ion solution by agar immobilized *Spirulina*(bead injection : 15g/0.5L).

Fig. 10. The effects of pHs on the adsorption capacity of heavy metal in binary ion solution by agar immobilized *Spirulina*.



(a) Pb and Cu

전체 흡착된 양은 Pb>Cd>Cu 순으로 높게 나타나 단일 성분의 경우와 같은 경향을 보였다.

Fig. 10.는 pH의 영향에 대한 것으로 Pb와 Cd가 같은 농도로 존재할 때 Pb흡착의 경우 pH 3.5에서 최대 흡착량을 나타낸 것을 제외하고는 세 경우 모두 단일성분의 흡착과 마찬가지로 pH가 증가 할수록 흡착량도 증가하여 pH4.5~5에서 최대값을 나타내고 있으며, *Spirulina*균체에 의한 경우 pH에 따라 흡착량이 최소 2.43배까지 차이를 보인것과 비교할 때 pH에 덜 민감한 것을 알 수 있었다.



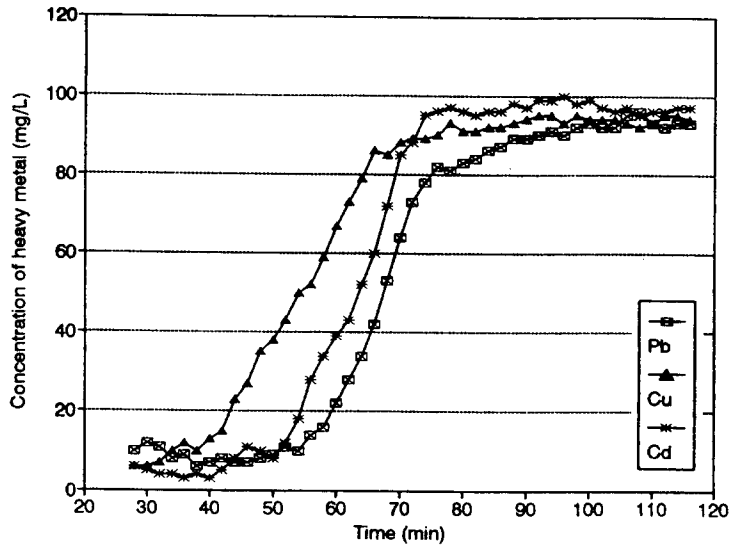


Fig. 11. Adsorption curves of heavy

### 3. 충전탑에서의 중금속 흡착

*Spirulina*를 agar에 고정시킨 고정체(bead)를 충전탑에 충전하고 중금속의 농도가 100mg/L이고 pH가 4.5인 단일 중금속 용액을 5.0mL/min의 유속으로 연속 통과시켜 *Spirulina* 고정체에 의한 Pb, Cu, Cd의 흡착능을 조사한 결과를 Fig. 11.에 나타내었다. 이때 반응시간은 중금속 용액의 충전탑내 체류시간으로 하였으며, 유입시작 25min이 경과한 후부터 유출되어 나오는 유출수를 2min 간격으로 채취하여 농도를 분석하였다.

Pb의 경우 초기에는 90% 이상의 제거효율을 보이고 있으며, 약 58min 후에 나타나는 파과점 이후에는 제거효율이 급격히 감소되었다. 또한, Cu, Cd의 경우에 비하여 유출농도가 유입농도의 90% 이상으로 일정해 질때까지 더 긴시간이 걸리는데, 이는 다른 중금속에 비해 Pb 흡착의 평형 도달 시간이 더 길기 때문이다.

Cu의 경우 반응초기에 약 92% 정도의 처리효율을 나타냈으며, 약 42min 후에 파과점이 나타났고, Cd의 경우에는 44min까지는 평균 95% 이상의 높은 중금속 제거 효율을 보였으며, 52min 정도에 파과점이 나타나 74min 부터는 농도가 거의 일정해졌다. 파과곡선의 가파른 정도(steeptness)등

곡선의 특성으로 볼 때 Cd의 경우가 흡착특성이 가장 우수한 것을 알 수 있었으며, 파과점이 나타나기까지의 처리량은 Pb>Cd>Cu의 순으로 많게 나타나, 앞의 회분식 실험을 통해 얻은 각 중금속 별 흡착능의 경향과 동일하였다.

## V. 결론

조류 *Spirulina*를 agar에 고정시킨 고정체를 이용하여 중금속의 흡착처리 가능성을 검토하기 위하여 Pb와 Cu, Cd에 대한 흡착 특성을 실험하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. *Spirulina* 고정체에 대한 등온흡착곡선에서 평형에 도달하는 시간은 균체의 경우에 비해 어느정도 확산제한이 발생하였으나, 모두 1hr 이내에 평형에 도달하는 것으로 나타나 실제 폐수에 적용하기에는 무리가 없을 것으로 생각되었다.
2. 중금속 농도에 따른 흡착경향은 농도가 증가함에 따라서 흡착량은 증가하였으나 그 증가폭은 점차 감소하였다. 흡착량은 중금속 농도300mg/L, pH 4.5일 때 *Spirulina* 단위 g당 Pb, Cu, Cd 각

각 71.1mg, 57.8mg, 61.1mg 정도로,  $Pb > Cd > Cu$  순으로 흡착량이 많았으며, 균체흡착에 비하여 Pb와 Cu는 흡착능이 감소하였으나 Cd의 경우에는 증가하였다.

3. 용액의 pH에 따른 중금속 흡착은 단일 중금속과 혼합 중금속의 경우 모두 pH가 증가함에 따라 흡착량도 증가하여 pH 4.5~5에서 최적조건을 나타내었으며, 고정화하지 않은 균체에 의한 흡착에 비해 pH의 영향이 감소하였다.
4. 단일 중금속의 흡착현상은 BET 등온흡착식에 의해서 가장 잘 해석 되었다. Freundlich 등온흡착식에 의해서 구한  $1/n$ 값은 세 중금속 모두 0.5이하로 고농도의 중금속용액에 대하여 유효한 흡착능을 가지는 것으로 나타났고, BET 등온흡착식에 적용시켜 구한 흡착제 단위 질량당 중금속의 최대 흡착량  $q_{max}$ 는 Pb와 Cu, Cd가 각각 4.45mg/g, 3.61mg/g, 3.86mg/g으로 나타났다.
5. *Spirulina* 고정체에 의한 이성분계 혼합 중금속 용액에서의 흡착은 단일 중금속의 경우보다 각각 중금속에 대한 흡착능은 감소하였으며, 공존하는 중금속에 따라서 각각의 중금속 흡착량에 미치는 영향이 달랐다.
6. *Spirulina* 고정체를 충전탑에 충전시켜 단일 중금속 용액을 연속으로 처리한 결과 Pb, Cu, Cd 모두 처리초기에 90% 이상의 높은 처리효율을 얻을 수 있었다.

본 연구결과 *Spirulina*를 agar를 담체로 고정화하였을 경우 흡착능 감소나 확산제한(diffusion limitation)이 크지 않아 좋은 고정화 방법으로 생각되었다. 또한, 고농도의 중금속 흡착처리에 적용 가능할 것으로 사료된다.

### Nomenclature

- a : constant for Langmuir isotherm
- b : constant for BET isotherm
- $C_e$  : equilibrium concentration of heavy metal (mg/L)
- $C_i$  : initial heavy metal concentration (mg/L)
- $C_s$  : saturated concentration of heavy metal (mg/L)

- HM : heavy metals
- K, n : constant for Freundlich isotherm
- M : weight of dry algae (g)
- q : amount of adsorbed heavy metals (mg of heavy metals / g of dry algae)
- $q_{max}$  : maximum amounts of adsorbed heavy metals (mg of heavy metals / g of adsorbent)
- R Sq.: a coefficient of correlation in regression line
- V : volume of heavy metal - bearing solution (L)

### 참 고 문 헌

1. 이서래 : 식품의 안전성 연구, 이화여대 출판부, 1993.
2. Doyle, R. J., T. H. Matthews, and U. N. Streips : Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall, *J. Bacteriol.*, 143(1), 471-480, 1980.
3. Nakajima, A., T. Horikoshi, and T. Sakaguchi : Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XV II. Selective accumulation of heavy metal ions by *Chorella regularis* *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 12, 76-83, 1981.
4. Tobin, J. M., D. G. Cooper and R. J. Neufeld : Uptake of metal ions by *Rhizopus arrizus* biomass, *Appl. Environ. Microbiol.*, 47(4), 821-824, 1984.
5. Mera, M V., M Kemper, R Doyle and T. J. Beveridge : The membrane - induced proton motive force influences the metal binding ability of *Bacillus subtilis* cell wall, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58(12), 3837-3844, 1992.
6. Kuhn, S. P. and R. M. Pfister : Adsorption of mixed metals and cadmium by calcium - alginate immobilized *Zoogloea ramnigera*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 31, 613-618, 1989.

7. Nakajima, A., T. Horikoshi, and T. Sakaguchi : Recovery of uranium by immobilized microorganism, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 16, 88-91, 1982.
8. Volesky, B. : Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Inc., 1990.
9. 전학제 : 촉매개론, 한림원, 1995.
10. 北川睦夫 : 활성탄 수처리 기술과 관리, 신광문화사, 1995.
11. Tsezos, M., S. H. Noh, and M. H. I. Baird, : A batch reactor mass transfer kinetic model for immobilized biomass, *Biotech Bioeng.*, 32, 545-553, 1988.
12. 신탉수, 주소영, 김재용 : 회분식 반응기에서 조류 *Spirulina* 균체내 중금속의 흡착 특성, 대한 위생학회지 투고중 논문, 1998.