한국환경과학회지 제7권(제5호), 653~658, 1998
J. of the Korean Environmental Sciences Society

개다시마를 이용한 Pb 및 Cu 흡착

안 갑 환 · 서 근 학 · 오 창 섭*
지산대학 환경관리과 · 부경대학교 화학공학과 · *한국에너지 기술연구소
(1998년 1월 22일 접수)

Biosorption of Pb and Cu by *Kjellmaniella crassifolia*

Kab-Hwan Ahn, Kuen-Hack Suh, and Chang-Sup Oh*
Dept. of Environmental Science & Technology, Jisan College, Pusan 609-323, Korea
Dept. of Chemical Engineering, Pukyong University, Pusan, 608-737, Korea
**Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea*
(Manuscript received 22 January 1998)

Marine algaes are capable of binding a large quantity of heavy metals. We have investigated the uptake capacity of Pb and Cu by using 22 species of marine algae, collected from Korean coast. Among a variety of different marine algae types for biosorbent potential, *Kjellmaniella crassifolia* showed the highest uptake capacity of Pb. Metal uptake of Pb and Cu by *Kjellmaniella crassifolia* increase as the initial concentration rises, as long as binding sites are remained. The metal uptake parameters for Pb and Cu had been determined according to Langmuir and Freundlich model. By increasing pH, Pb uptake was increased and Cu uptake was constant. The maximum uptake capacity of Pb and Cu by *Kjellmaniella crassifolia* was 437 mg/g and 129 mg/g, respectively.

Key words : biosorption, *Kjellmaniella crassifolia*, Lead, uptake

1. 서 론

최근 각종 산업의 발달로 인하여 중금속에 의한 수질 오염이 사회문제화 되고 있다. 특히 광산업이나 도금산업, 반도체산업 및 금속제련공업 등에서 유출되는 중금속은 먹이 연쇄를 통해 체내에 축적되므로 폐수에 함유된 중금속이 제거되지 않은 채 수계에 방류되면 생태계에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 여러 가지 중금속 중에서도 Pb는 용융점이 낮아 가공하기 쉽고 부식이 잘 되지 않는 특성이 있어 기원전 3000년경부터 상용되어 왔으며, 산업혁명과 더불어 사용량이 매년 증가하여 대기중의 Pb 함량도 1년에 5%이상의 증가를 나타낸다. Pb가 체내로 들어오면 90% 정도가 뼈에 강력하게 결합하여 발암물질의 작용을 촉진할 뿐만 아니라 인체의 모든 부분에서 치명적인 영향을 미친다(이영환과 정문호, 1993). 폐수내의 중금속을 제거공정으로는 이온교환법, 전기 분해법, membrane 법, 침전법, 활성탄 흡착법 및 계면활성제 등의 응집제를 사용한 부상분리법등이 있다(Stephen과 Normal, 1980). 이온교환법은 이온교환수지를 이용하여 폐수내 이온으로 존재하는 오염물을 제거하는 방법으로, 단일 이온성분만 존재할 때는 농축과 회수를 함께 행할 수 있어 유리하지만, 실제 폐수 속에는 여러 종류의 이온성분이 용해되어 있으므로 비효율적이다. 최근 일부 특정 중금속 이온만을 선택적으로 제거하는 이온교환수지가 개발되었으나, 경도에 대한 선택성이 미비하고 이온교환수지의 가격이 고가여서 다른 처리법보다 비경제적이다. 침전법은 현재 널리 사용되고 있는 방법으로 화학응집제를 사용하여 중금속을 수산화물, 황화물, 탄산염 혹은 기타 불용성염 등으로 만들어 분리 처리하므로 처리비용은 비싸지만 특별한 시설을 필요로 하지 않기 때문에 시설비가 상대적으로 낮다. 그러나 Volesky(1990)는 응집제 투여로 생성된 침전 슬러지는 2차적인 공해 문제가 유발되는 문제점이 있다고 보고하였다.

Martin과 Robert(1989)는 생물체의 세포벽에는 carboxylate나 sulphate같은 리간드가 존재하는데 이들은 음전하를 띠며 중금속 양이온과 물리-화학적으로 흡착이 되는데, 그 형태가 이온교환법이나 활성탄 흡착과 유사하여 생물체를 이용한 중금속 제거 방법이 최근 각광을 받고 있다고 하였다. 생체흡착에 사용되는 미생물과 해조류중 미생물은 살아있는 것을 바로 사용할 수도 있고, 죽은 것을 사용할 수도 있다. 살아있는 상태로 사용하면 미생물 자체의 대사작용에 의해 흡착량이 다소 증가할 수도 있지만 중금속이 미생물에 미치는 독성을 고려해야 하고 성장에 필요한 기질의 제공도 해야 하는 반면, 죽어있는 미생물을 사용하면 독성 및 기질공급의 문

Table 1. Uptake capacity of Pb and Cu by marine algae

Marine algae	†q_{Pb}	†q_{Cu}
Chondrus ocellatus	190.7	129.6
Codium fragile	192.1	40.2
Colpomenia bullosa	149.1	42.3
Colpomenia sinuosa	131.5	29.2
Ecklonia cava	49.1	80.7
Enteromorpha linza	-	33.4
Gigartina intermedia	197.5	45.3
Grateloupia prolongata	187.9	41.2
Grateloupia yezoensis	37.8	103.3
Ishige foliacea	80.3	-
Kjellmaniella crassifolia	232.5	49.3
Monostroma nitidum	87.1	80.3
Pachymeniopsis elliptica	16.5	98.7
Porphyra yezoensis	185.1	-
Sargassum confusum	75.5	74.7
Sargassum horneri	196.9	41.9
Sargassum sagamianum	107.5	39.0
Sargassum thunbergii	115.7	54.4
Scytosiphon lomentaria	123.3	32.8
Symphyocladia latiuscula	166.5	19.6
Ulva pertusa	53.5	55.9
Undaria pinnatifide	136.9	35.7

† $q = V(C_i-C_f)/M$, mg /g Dry Wt.

제점이 없어 실제 공정에 적용시 응용의 폭이 넓으므로 광범위하게 사용되고 있다.

생체흡착 물질은 중금속 흡착시 흡착능이 높고, 제거하고자 하는 중금속을 선택적으로 흡착할 수 있어야 하며, 가격이 저렴하고 그 양도 풍부하여 구하기 쉬워야 한다. 바다에서 채취한 해조류는 그 양이 풍부하고 가격이 저렴하며 높은 흡착능을 가지고 있기 때문에 최근 생체흡착제로 많이 사용되고 있다. Kuyucak과 Volesky (1988) 등은 *Sargassum nartans*을 단지 건조시킨 것만으로 흡착 실험을 수행한 결과 금에 대하여 아주 선택성이 높은 것으로 나타났으며, Kim 외(1995)는 *Undaria pinnatifida*를 이용하여 Pb를 흡착시켰을 때 흡착제 건조무게의 30%이상 흡착이 되었다고 발표하였다. 해조류 중에서도 종류에 따라 흡착성능이 다양하게 나타나며 중금속을 선택적으로 흡착하는 정도도 달라 원하는 중금속을 선택적으로 많이 흡착하는 종을 선택하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 근교의 해안에 서식하고 있는 여러종류의 흔한 해조류를 채취하여 Pb 및 Cu에 대해 흡착성능을 비교하였다. 이들 해조류 중에서 Pb에 우수한 흡착 성능을 나타낸 개다시마 (*Kjellmaniella crassifolia*)를 이용하여 농도에 따른 Pb 및 Cu의 평형흡착량, pH 변화에 따른 흡착량 변화, 여러 혼합 중금속에 대한 선택성 등을 조사 하고자 하였으며, 이들 결과를 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 생체흡착에 대한 기본적인 설계자료를 얻고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 해조류와 중금속

생체흡착실험에 사용된 22종의 해조류들은 우리 나라 인근 해안에서 용이하게 채취할 수 있는 해조류이다. 채취한 조류는 증류수로 2번 세척한 후, 진공 건조시켰다. 건조된 해조류는 막자사발로 분쇄한 후 체를 이용하여 적정 크기만을 선별하여 데시게이트에 보관하여 사용하였다. 중금속 시약들은 모두 특급 시약으로, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 3H_2O$, $Cr(NO_3)_2 9H_2O$, $Cd(NO_3)_2 4H_2O$ 및 $CaCl_2$로 중금속 표준원액 농도를 1000 ~ 2500 mg/L로 제조하여 실험시 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2 생체흡착실험

해안에서 채취한 해조류 가운데 흡착성능이 우수한 종을 선별하기 위해 Pb 및 Cu의 용액(초기농도 500mg/L) 50 mL와 건조된 해조류를 혼합하여 해조류 농도가 1g/L되게하여 500mL의 삼각 플라스크에 넣고 30℃, 150rpm에서 18시간 동안 흡착실험을 수행하였다. 흡착 종료후 3mL의 시료를 취해서 10,000rpm에서 10분간 원심분리시켜 상등액을 희석하여 원자흡광광도계(Shimadzu AA-670)로 분석하였다.

Pb흡착성능이 우수한 *Kjellmaniella crassifolia*의 Pb와 Cu에 대한 흡착등온선 실험의 농도 범위는 500 ~ 2500mg/L이었다.

*K. crassifolia*에 의한 Pb, Cu, Cr 및 Cd 혼합용액에서 중금속의 선택성 실험은 흡착성능이 우수한 종의 선별 실험과 동일한 방법으로 수행하였으며, 혼합중금속 용액의 농도는 Pb, Cu, Cr 및 Cd를 각각 1000mg/L씩 제조하여 혼합 사용하였다.

pH에 따른 흡착특성 실험에서는 *K. crassifolia*와 2000mg/L Pb용액을 부피비로 1:1로 섞은 후 pH meter(Orion 710A)를 이용하여 0.1M HCl과 0.1M NaOH로서 pH 2 ~ 5까지 조절한 후 흡착시켰다.

반복 흡착량 실험에서는 35mL의 원심분리관에 *K. crassifolia*를 증류수에 혼합하여 건조된 해조류 농도가 1g/L 되게 하여 24시간 이상 팽윤 한 후 중금속 농도가 2000mg/L인 용액을 17.5mL 넣고 4시간동안 shaking incubator에서 150rpm에서 반응시켰다. 그 후에 원심분리관을 원심분리기에 넣고 10,000rpm에서 20분간 원심분리하여 *K. crassifolia*를 완전히 가라앉힌 다음 상등액을 완전히 제거하고 새로이 1000mg/L 금속용액 35mL를 다시 채워서 4시간 동안 흡착시켰다. 제거한 상등액중 3mL를 적당히 희석하여 원자흡광광도계로서 중금속농도를 분석하였다. 이상의 과정을 더 이상 *K. crassifolia*에 흡착이 이루어지지 않음을 확인할 때까지 5~6회 정도 행하였으며, 반복적으로 흡착된 총 중금속양을 모두 합하여 반복 흡착량으로 계산하였다.

3.결과 및 고찰

Table 2. Uptake capacity of various biosorbents (Kim, 1995)

Biosorbents	Pb uptake capacity(mg/g)
Agrobacterium rhizogenes	55
Bacillus subyilis	70
Alcaligenes eutrophus	100
Citrobacter sp.	65
Zoogloea sp.	150
Pseudomonas putida	68
Rhizopus arrhizus	45
Aspergillus niger	30
Saccharomyces cerevisiae	55
Neurospora crassa	60
Kjellmaniella crassifolia	437(this work)

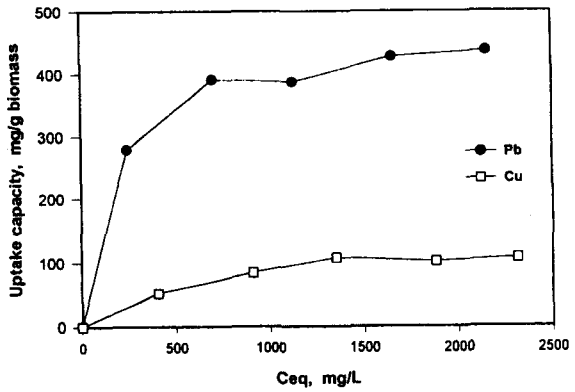

Fig. 1. Uptake capacity of Pb and Cu by *Kjellmaniella crassifolia*.

3.1 해조류의 Pb 및 Cu 흡착성능

국내 해안에서 수집한 해조류를 이용하여 Pb 및 Cu의 흡착능력이 우수한 종을 선별하기 위해 초기 중금속 농도 500mg/L, 해조류 농도 1g/L(건조밀도 기준)로 흡착실험을 수행하여 Pb 및 Cu의 흡착량을 Table 1에 나타내었다.

이들 중금속의 흡착량 계산은 $q = V(C_i - C_f)/M$ 으로 하였다. 여기서 q는 건조된 해조류 단위질량당 중금속 이온의 흡착량(mg/g marine algae dry weight), V는 중금속 용액의 부피(mL), C_i는 초기 중금속 농도(mg/L), C_f는 잔류 중금속이온의 농도(mg/L), M는 해조류의 건조무게(g marine algae dry weight)이다.

Table 1에서 해조류들이 Pb를 비교적 많이 흡착한다는 것을 알 수 있었으며, Pb를 190 mg/L 이상 제거 할 수 있는 능력을 가진 종은 5종이나 되었다. 이와 같이 해조류 및 중금속의 종류에 따라 중금속 흡착량이 다양하고 선택적으로 나타나는 것에 대하여 Martin과 Robert(1989)는 흡착에 관여하는 해조류의 세포벽 성분들이 COOH, NH_3, PO_4 및 OH기 등의 다양한 성분과 구조로 되어 있기 때문으로 보고하였다.

해조류나 미생물을 이용한 생체흡착에서 다른 중금속에 비하여 Pb 흡착량이 비교적 우수한 것으로 발표되고 있는데(Fost, 1976: Leusch, 1995)), Table 1을 보면,

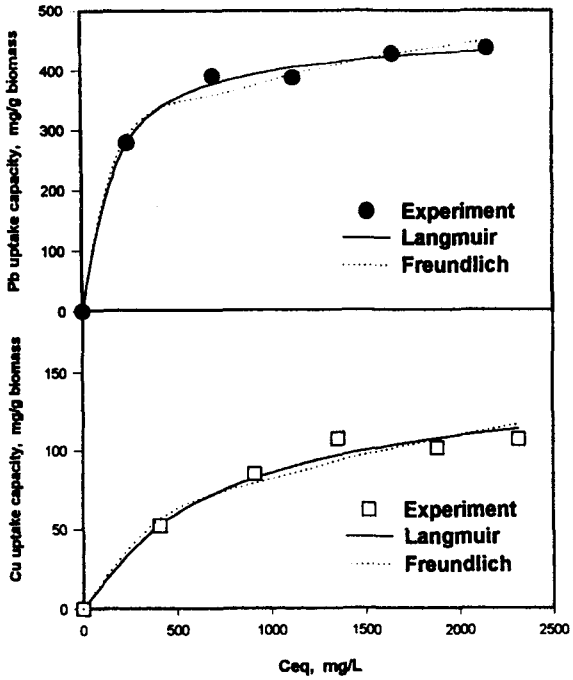

Fig. 2. Langmuir and Freundlich model fitting of Pb and Cu uptake capacity by *Kjellmaniella crassifolia*.

*Kjellmaniella crassifolia*는 Pb를 232.5 mg/g으로 가장 많이 흡착하였고, *Chondrus ocellatus*는 Pb(190.7 mg/g)와 Cu(129.6 mg/g)에 우수한 흡착량을 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 Pb에 우수한 흡착성능을 나타낸 *K. crassifolia*를 이용하여 초기 Pb 및 Cu 중금속농도 변화(500 ~ 2500 mg/L)에 따른 흡착량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 Pb와 Cu의 초기 농도, 1000 mg/L 이하에서는 농도 증가에 따라 흡착량도 급격히 증가하였으나 1000 mg/L 이상의 농도에서는 흡착이 거의 평형에 도달되어 평형농도 증가에 따른 Pb와 Cu의 흡착량의 증가는 둔화되어졌다. 본 실험에서 Pb와 Cu의 최대 흡착량은 437mg/g 및 129mg/g 였다. Table 2에 여러 가지 생체흡착제 종류에 대한 Pb흡착량을 비교하였는데 *K. crassifolia*의 Pb흡착능력은 초기 Pb농도 2592 mg/L에서 437 mg/g으로 생체흡착제로 많이 사용되고 있는 *S. cerevisiae* 보다는 약 8배, *Zoogloea* sp. 보다는 약 3배 더 우수한 것으로 조사되어 *K. crassifolia*는 Pb 흡착능력이 매우 큰 생체흡착제로 판단되었다.

3.2 흡착등온식

흡착등온식은 흡착제의 중금속 흡착특성으로부터 *K. crassifolia*의 흡착상태를 정량화하여 흡착제로써의 성능을 알 수가 있다. 본 연구에서는 여러가지 흡착등온 모델 중에서 Freundlich등온식과 Langmuir등온식을 흡착실험 자료에 적용하였다. Freundlich등온식은

Table 3. Freundlich isotherm constants of Pb and Cu by *K. crassifolia*

	1/n	K	r^2
Pb	0.2014	95.8898	0.9211
Cu	0.4161	4.6288	0.8863

Table 4. Langmuir isotherm constants of Pb and Cu by *K. crassifolia*

	b	Q	r^2
Pb	0.0062	464.68	0.978
Cu	0.0013	150.26	0.973

$q=KC_{eq}^{1/n}$으로 나타낸다. 여기서, K와 1/n은 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개변수로써, 1/n은 흡착강도, K값은 특정 중금속에 대한 흡착제의 상대적인 흡착용량을 나타낸다. Freundlich등온식으로부터 구한 K 및 1/n의 상수를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 흡착용량, K를 보면 Pb가 Cu에 비해 약 24배 높았으나 흡착강도, 1/n은 약 2배 정도 낮게 나타났다.

흡착제의 표면이 균일한 경우에 적용되는 Langmuir 등온식은 $q=\frac{Q_{max}bC_{eq}}{1+bC_{eq}}$로 표현되며, 여기서 Q_{max}는 흡착제에 의한 이론적 최대 흡착량이며, b는 흡착에너지와 관계있는 상수로써 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. Table 4는 Langmuir등온식을 실험자료에 적용시켜 흡착량, Q_{max}와 흡착상수, b를 계산하여 Table 4에 나타내었다. 표에서 Pb의 최대 이론적 흡착량은 465 mg/g으로 Cu의 최대 이론적 흡착량, 150mg/g보다 약 3배 더 높게 나타났다. Table 3과 4의 상수를 사용하여 계산한 계산치와 실험으로부터 구한 실험치를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2와 Table 3 및 Table 4의 상관계수에서 Freundlich등온식보다 Langmuir등온식에 실험치가 더 잘 부합됨을 알수 있었다. 이는 *K. crassifolia*의 표면에 흡착되는 중금속이 단분자층으로 균일하게 흡착이 되고 있음을 알수가 있었다.

3.3 선택적 흡착

Fig. 1을 보면 *K. crassifolia*의 Pb 흡착량은 Cu에 비해 약 4배정도 일정한 비율로 높게 나타나 *K. crassifolia*가 Cu와 Pb에 대해 선택적 흡착능력이 있음을 알 수 있다. 다양한 종류의 중금속을 함유하고 있는 산업폐수의 중금속 제거시 생체흡착제의 선택적 흡착특성은 실제 공정화에 많은 장점을 가질 수 있다. 여러 종류의 중금속이온들이 용해되어 있는 경우의 흡착성능을 알아보기 위해 Pb, Cu, Cr 및 Cd를 각각 500mg/L씩 넣은 혼합 용액에 24시간 이상 팽윤시킨 *K. crassifolia*의 건조된 농도가 1g/L되게 하여 혼합 중금속 용액에서 *K. crassifolia*의 선택적 흡착정도를 Fig. 3에 도시하였다.

초기 농도, 500mg/L인 단일용액에서의 Pb는 Table 1에서 보여주는 바와 같이 232.5mg/g을 흡착하였지만, 혼합용액(Pb, Cu, Cr 및 Cd)에서의 Pb흡착량은 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 129mg/g으로 약 반정도가 줄었으나 선택성에 있어서는 다른 금속과 비교하여 매우 높은 것으로 나타났다. Cu는 단일 용액에서보다 약 5배정도 감소하여 다른 중금속의 존재시 흡착량이 크게 감소되었다.

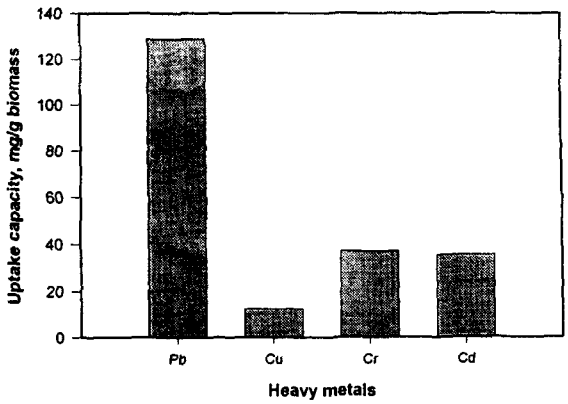

Fig. 3. Selective uptake capacity of heavy metals by *Kjellmaniella crassifolia*.

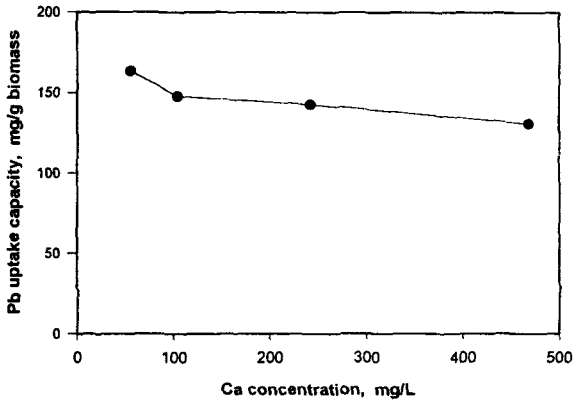

Fig. 4. Effect of Ca on uptake capacity of Pb by *Kjellmaniella crassifolia*.

Ca 이온 존재에 따른 Pb 흡착량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 용액중에 Ca 이온이 존재하면 Pb의 흡착량이 Ca 이온이 없을때보다 60%정도 큰 폭으로 감소하였지만 Ca는 전혀 흡착하지 않는 결과를 나타내었는데, 이는 Ca 이온이 존재하여도 *K. crassifolia*를 이용한 중금속 흡착에는 비록 그 효율은 낮아지더라도 선택적 흡착능이 있음을 알 수 있었다.

3.4 pH 영향

생체흡착제를 이용한 중금속 흡착에서 pH는 흡착량에 중요한 인자로 작용한다고 보고되고 있다(Guibal *et al*, 19922: Crist *et al*, 1990). *K. crassifolia*의 pH변화에 따른 Pb와 Cu의 흡착량에 미치는 영향을 조사하기 위해 Pb와 Cu의 초기농도 1000mg/L에서 0.1M HCl과 0.1M NaOH로서 pH를 조절하여 흡착실험을 수행하였다. pH 5이상에서는 Pb가 수산화물 형태의 흰색 침전이 형성되어 그 이상의 pH 에서는 흡착과 침전의 구분이 어려워 실험이 불가능 하였다. Fig. 5에서 Pb의 경우 pH가 높을수록 흡착량이 증가하여 pH 4.4~5에서 최대 흡착량을 나타내었고 pH 2.2에서는 최대 흡착

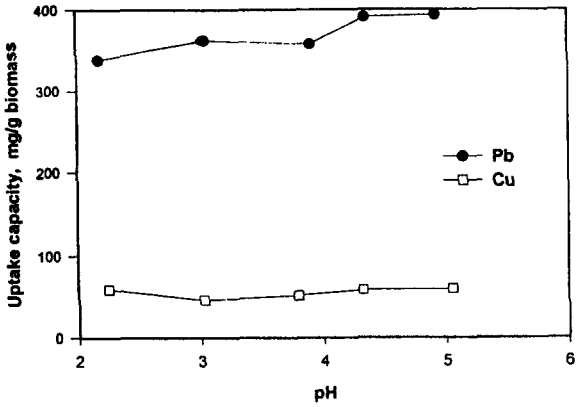

Fig. 5. Effect of pH variation on uptake capacity of Pb and Cu by *Kjellmaniella crassifolia*.

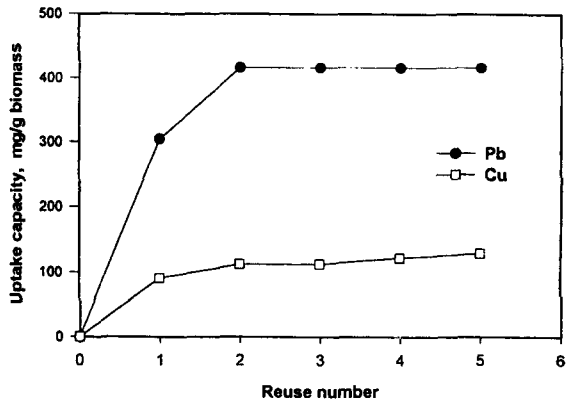

Fig. 6. Maximum uptake capacity of Pb and Cu by *Kjellmaniella crassifolia*. (Adsorption period : 4 hours)

량에 비해 약 1.2배 정도 감소하였다. 이와 같은 감소 현상에 대하여 서정호(1997)는 등전점(isoelectric) 이상의 pH에서는 해조류의 표면에 존재하는 여러 종류의 ligand들이 음전하를 띄게되어 Pb와의 흡착반응이 촉진되며, 낮은 pH에서는 세포벽의 전체 표면전하가 양으로 하전되어 양이온인 Pb이온의 접근을 저해하기 때문으로 흡착량이 낮아진다고 하였다. 그러나 Pb와는 달리 Cu는 pH에 대한 영향이 비교적 덜 민감하여 pH 2~5구간에서 거의 일정한 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Cu가 Pb와는 달리 수소이온과 경쟁적 흡착관계에 있지 않기 때문에 다른 영향을 못 미쳤기 때문으로 사료되었다.

3.6 반복 흡착량

Fig. 6은 *K. crassifolia*에 Pb와 Cu(초기농도 1000mg/L)에 대한 반복 흡착량(repeatedly uptake)을 조사하기 위해 4시간 간격으로 *K. crassifolia*를 탈착과정 없이 반복 흡착실험을 수행하였다. Fig. 6에서 탈착없이 *K. crassifolia*를 2회 반복 사용한 후에는 더 이상 Pb의 흡착량이 증가하지 않아 2회 동안의 흡착량을 합하여 본 결과 416mg Pb/g biomass를 흡착하였으며, Cu 역시 2회 반복 흡착 후에 흡착량은 129mg Cu/g biomass에 도달하였고, 이는 Fig 1의 최대 평형흡착량과 비슷한 결과를 나타내었다. 탈착 과정없이 동일 흡착제를 금속용액에 반복적으로 사용했을 때 흡착량은 1번 사용하였을 때 보다 Pb는 1.4배, Cu는 1.25배 증가하였다. 그러나 Mattuschka 등(1993)은 효모를 이용한 중금속 흡착에서 평형 흡착량에 비해 Ag는 약 2배, Pb는 약 6배 정도까지 증가한다고 발표하였다.

4. 결 론

국내 해안에서 수집한 22종의 해조류를 이용하여 Pb 및 Cu의 흡착능력을 비교하였다. 이들 중 Pb에 우수한 흡착성능을 나타낸 *K. crassifolia*의 Pb흡착량은 437 mg/g으로 생체흡착제로 많이 사용되고 있는 *S. cerevisiae*보다 약 8배, *Zoogloea sp.* 보다는 약 3배 더 우수한 것으로 조사되었다. 흡착평형 실험 결과를 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식에 적용한 결과, Pb 및 Cu 둘 다 Langmuir 흡착등온식에 비교적 잘 적용되었다(r^2=0.98). Pb, Cu, Cr 및 Cd 혼합용액에서 Pb의 흡착량은 절반 정도 줄어 들었으나 선택성에 있어서는 다른 금속에 비해 매우 높은 것으로 나타났다. Pb의 경우 pH가 높을수록 흡착량이 증가하여 pH 4.4~5에서 최대 흡착량을 나타내었고 pH 2.2에서는 최대 흡착량에 비해 약 1.2배 정도 감소하였다. Pb의 반복 흡착량은 416mg/g, Cu는 129mg/g으로 나타났으며, 이는 앞에서 흡착등온선의 최종 평형농도에서 흡착량과 비슷한 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부지원 생물화학공학 학술연구 조성비(97-F-22)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

서정호, 1997, *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans*의 납 흡착 특성, 부산대학교 박사학위 논문, 47-49

이영환, 정문호, 1993, 금속과 사람, 신광출판사

Crist, R. H. J. R. Martin, P. W. Guptill and J. M. Eslinger, 1990, Interaction of Metals and Protons with Algae. 2. Ion Exchange in Adsorption. and Metal Displacement by Protons, *Environ. Sci. Technol*, 24, 337-342

Foster P., 1976, Concentrations and concentration factors of heavy metals in brown algae, *Environ. Pollut.*, 10, 45

Guibal E., C. Roulph and P. Le Cloirec, 1992, Uranium Biosorption by a Filamentous Fungus *Mucor Miehei* pH Effect on Mechanisms and Performances of Uptake, *Wat. Res.* 26(8), 1139-1145

Kim Y.H., Y.J. Yoo and H.Y Lee., 1995, Charac-

teristics of lead adsorption by *Undaria pinnatifida*, *Biotech. Lett.*, 17(3), 345-350

Kuyucak N., B. Volesky, 1998, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotech. Lett.*, 10(2)

Leusch A., Z. R. Holan and B. Volesky, 1995, Biosorption of Heavy Metals(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 62, 279-288

Martin N. H. and Robert K. P., 1989, Metals and Micro-organsims, Chapman and Hall, 252-301

Mattuschka B. and G. Straube, 1993, Biosorption of Metals by a Waste Biomass, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58, 57-63

Stephen B. and Normal S. Wei, 1980, Removal of Heavy Metals from Wastewaters, B & L Information Service

Volesky B., 1990, Biosorption of Heavy metals, CRC Press, 174-195