

엽록체를 이용한 수중에서의 중금속 흡착 및 탈착 특성

연익준 · 신택수 · 이명선 · 주소영 · 김광렬

충북대학교 환경공학과

Biosorption and Desorption Characteristics of Heavy Metal ion in Aqueous Solution by Chlorophyll

Ik-Jun Yeon, Taek-Soo Shin, Myoung-Sun Yi, So-Young Ju, Kwang-Yul Kim

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract

According to the fact that algae, which is usually used as a biosorbent, contains chlorophyll, we used the chlorophyll as an adsorbent. In this study, chlorophyll is immobilized by agar, which was made of platan, oak, ginkgo and pine.

We investigated the removing capacity of biosorbents to toxic heavy metals(Pb, Cu, Cd, Zn) in the single ion solution. Then the experimental parameters were pH, reaction time and concentration of heavy metal ions.

The optimum conditions for the adsorption of heavy metals were as follows : pH range was 4~5, reaction time was 40 min, and the highest ratio of the removing rate was 50~70 ppm. The order of the amount of Pb, Cu and Cd removed was specified as oak > ginkgo > pine > platan in these conditions, and as pine > ginkgo > oak > platan at Zn.

From the results of the desorption experiments, we found that the heavy metal with the highest ratio of desorption in the single ion adsorbent was Cu.

I. 서 론

수질환경에 있어서 중금속의 영향은 수생생물과
먹이사슬을 통하여 축적됨으로써 인체에 커다란
해를 끼쳐 공해병을 초래하고 있고 중금속에 의한
환경오염은 산업활동에 의해 배출되고 있으며 수
역의 생물학적인 조건의 변화, 강우의 pH 변화 및
다양한 원자들에 의해 영향을 받는 것으로 알려져
있다.¹⁾ 이러한 중금속은 급속표면 처리공정이나 화
학공정, 중화학공업의 공장에서 배출되는 폐수속에
다량 함유되어 있으며, 화학침전법, 이파법, 증발

법, 흡착 및 이온교환법 등의 처리공정을 거쳐 재
활용되기도 한다.²⁾

그러나 이러한 방법들은 많은 시설비와 처리비
용이 요구되며 중금속염이나 화합물의 용해도 범
위 이하로는 치과가 불가능하여 저농도의 중금속
용액의 경우 비효율적인 단점들이 있다. 최근 중금
속의 제거방법으로 생물학적 물질을 이용하는 여
러 방법과 연구들이 수행되고 있는데 가장에서 차
를 끓여 식수로 사용하는 경우가 들어감에 따라
이에 대한 중금속 제거능에 대한 연구결과 보리차
나 녹차, 감잎차 등이 중금속 제거에 좋은 흡착제

라는 연구 결과가 있다^{9,10}.

또한, 미생물을 흡착제로 사용하여 중금속을 제거하는 방법은 산업폐수의 새로운 처리 방법으로 인구의 대상¹¹이 되고 있으나 이러한 물질들은 적당한 단체에 고정시켜 흡착제로서 사용하여야 하다는 단점이 있다. 진조시킨 미생물을 분말로 하여 실리카겔 등에 고정시켜 흡착제를 제조하거나, 적당한 Binding agent와 혼합한 후 압착 성형하여 사용하는 방법들이 시도되어 왔다¹². 이러한 방법은 용액중에서 흡착제 대부분이 중금속의 침투가 완전하지 못한 뿐만 아니라 공업적으로 사용하는데 많은 문제점들이 있다.

따라서 본 연구에서는 염복체를 가지고 있는 일이나 조류가 생물 흡착제로 많이 사용되고 있는 점에 차안하여 폐수중에서 안정한 뿐만 아니라 중금속 이온들의 내부 침투가 용이한 Agar를 단체로 이용하고 생물학적 물질로 쉽게 구할 수 있는 식물의 염복체를 이용하여 중금속 이온에 대한 흡착제를 제조하고 이에 대한 흡착 실험을 하여 효율이 높을 경우, 보다 값싸고 효율적인 중금속이온 제거용 흡착제의 개발이 가능할 것으로 생각되어 연구를 수행하였다.

II. 이론적 고찰

1. 염복체의 구조와 금속이온과의 결합

염복소개 색소는 광합성의 주 색소로서 식물계에 가장 광범위하게 분포되어 있으며 a, b, c 및 d 가 있다. 독일의 Willstaetter와 Stoll에 의하여 치유으로 화학적 구조식이 밝혀진 염복소 a ($C_{55}H_{72}MgN_4O_6$)는 모든 광합성 생물에, 염복소 b ($C_{55}H_{70}MgN_4O_6$)는 고등식물 및 동물에 주로 들이 있다¹³.

염복소는 많은 종류의 단백질을 포함하여 Carboxyl, Hydroxyl 그룹들을 함유하고 있어 음전하를 다량 가지고 있는 특성이 있다. 이러한 음전하에 의해 수용액중에서 중금속 양이온들이 유인되어 양분적으로 반응하게 되며, 이 때 음전하를 가지고 있는 화학 그룹들은 리간드로서 작용하게 된다. 금속 양이온과의 결합은 주로 Carboxyl, Hydroxyl, Amino 그룹 등에 의해 일어난다^{9,10}. 따라서 단백질의 구성 물질에 따라 금속 이온들과 결합시

아온 선택성을 갖게 된다. 생물 흡착에서 염복소에 대한 중금속 이온들의 친화도는 Pearson에 의한 금속 이온들의 분류 기준에 따라 같은 이온들, 부른 이온들, 중간 이온들 등 세 가지로 나뉘어지는대 Na, Mg, Ca 등 같은 이온들은 염복체에 들어 있는 R=CH₃, R=CHO 등과 안정한 이온 결합을 생성하고, Hg, Cd, Pb 등 부른 이온들은 주로 두성 중금속 이온들로서 염복소 중의 NH₂ 등과 강한 공유 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다¹¹.

III. 실험 방법

1. 나뭇잎의 채취와 생물흡착제의 제조

흡착제를 제조하기 위한 식물의 염복체로서는 플라타나스와 상수리나무, 운행나무와 소나무의 잎을 사용하였고, 이들을 각각 나무에서 채취하여 그늘에서 3일간 건조시킨 후, 다시 60°C 항온으로 공기건조기에서 48시간 이상 건조시켜 향량이 되도록 하였다. 건조시킨 염복체는 100mesh로 분쇄한 후 사용하였다.

염복체 분말을 혼합 고정시키기 위하여 단체로 사용한 agar는 무정형 해변성 물질로 수용액의 완전한 내부 침투가 가능한 뿐만 아니라 중금속 흡착시 안정한 상태를 유지한다. 본 실험에서는 DIFCO 사의 BACTO AGAR[®]를 사용하여 지름이 5mm 정도의 초록색 구형 입자의 bead 형태로 biosorbent를 제조하였으며 제조과정은 다음과 같다.

- 1) 90°C 증류수에 3.0wt.%가 되도록 agar powder를 넣고 교반하여 수용액을 제조한다.
- 2) 제조된 agar 수용액을 60°C로 석힌 다음 3.0 wt.%가 되도록 염복체 분말을 가하여 균일한 농도가 되도록 교반하여 혼탁시킨다.
- 3) 혼탁용액을 0~3°C의 오일 속에 적하시켜 agar bead를 만든다.
- 4) Agar bead를 회수하여 증류수로 10여 회 세척한 후 냉장고에 보관하면서 흡착제로 사용한다.

2. 중금속 용액의 제조

중금속 함유시료는 $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 시약을 사용하여

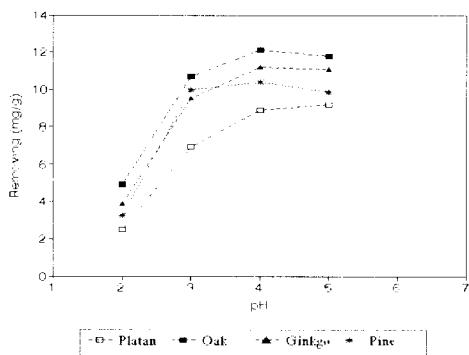


Fig. 1. The effect of pH on the removal of Pb by various chlorophyll in 100ppm solution.

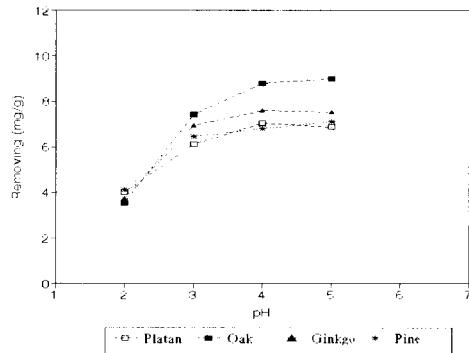


Fig. 2. The effect of pH on the removal of Cu by various chlorophyll in 100ppm solution.

Pb, Cu, Cd, Zn 이온의 농도가 각각 100ppm인 단일 용액을 만들었을 때 10, 30, 50, 70ppm인 경우 이를 희석하여 사용하였고 pH는 0.1N HCl과 NaOH 용액을 사용하여 조절하였다.

3. 실험 방법

3.1 흡착실험

중금속 흡착실험은 각각의 중금속용액 50mL 씩에 대하여, 4가지 다른 종류의 나뭇잎을 고정시킨 agar bead 10g씩을 넣고 pH의 변화, 중금속 농도의 변화, 흡착 반응 시간의 변화 등에 따른 흡착 특성을 조사하였다. 이때 반응은 자석교반기를 이용하여 60rpm으로 교반하면서 수행하였고, 반응온도는 20°C로 고정시켰으며, 반응이 끝난 용액은 여과후 원자흡광광도계(Atomic Adsorption Spectro-

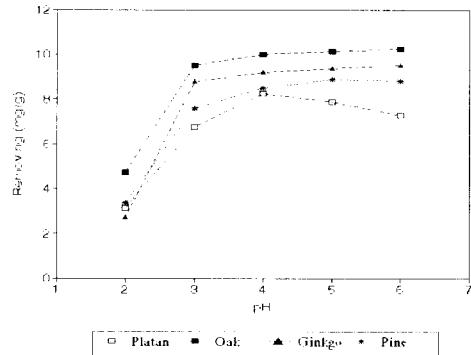


Fig. 3. The effect of pH on the removal of Cd by various chlorophyll in 100ppm solution.

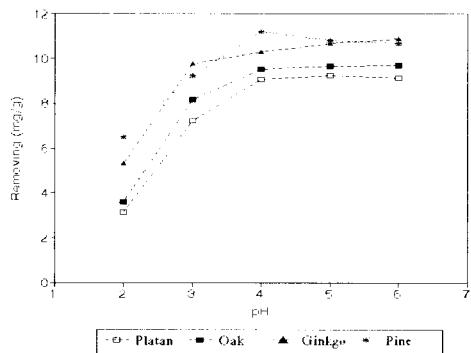


Fig. 4. The effect of pH on the removal of Zn by various chlorophyll in 100ppm solution.

photometer, PERKIN-ELMER 3100)로 분석하여 중금속 제거량을 계산하였다. 이때 사용된 계산식은 (3-1)과 (3-2)식으로 나타내었다.

① pH나 reaction time이 변수일 때

$$U = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \quad (3-1)$$

② 중금속의 농도가 변수일 때

$$UR (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3-2)$$

3.2 탈착실험

중금속 탈착 실험은 0.1N HCl과 NaOH 용액을 사용하여 pH를 2로 일정하게 조절한 중류수 50mL

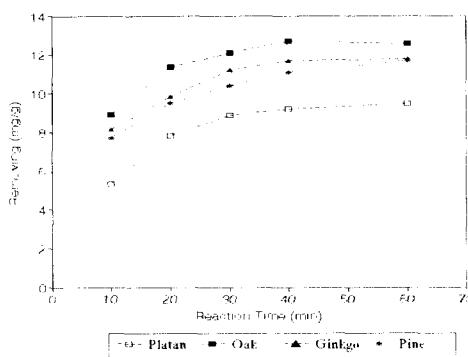


Fig. 5. The removal of Pb according to time in 100ppm solution at pH 4.

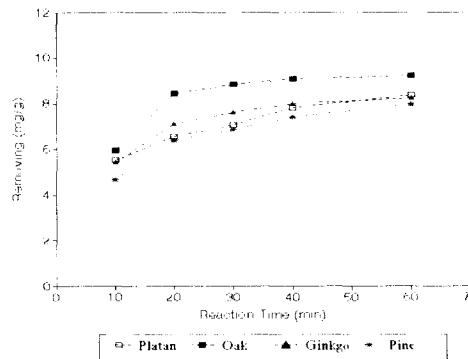


Fig. 6. The removal of Cu according to time in 100ppm solution at pH 4.

에 대하여, 각각의 중금속을 흡착시킨 bead를 넣고 반응시켜 탈착 특성을 조사하였다. 이 때 반응은 흡착실험과 마찬가지로 자석 교반기를 이용하여 60rpm으로 교반하면서 수행하였고, 반응온도는 20°C 정도로 고정시켰으며, 반응이 끝난 용액은 다시 여과후 원자흡광광도계로 분석하여 중금속 털착량을 계산하였다. 이때 사용된 계산식은 (3-3)과 (3-4)식으로 나타내었다.

$$D = -\frac{V(C_{ie} - C_{fw})}{M} \quad (3-3)$$

$$DR(\%) = \frac{D}{U} \times 100 \quad (3-4)$$

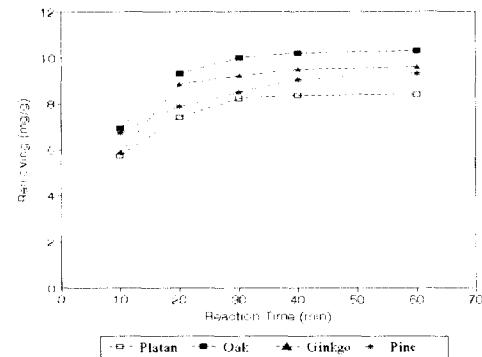


Fig. 7. The removal of Cd according to time in 100ppm solution at pH 4.

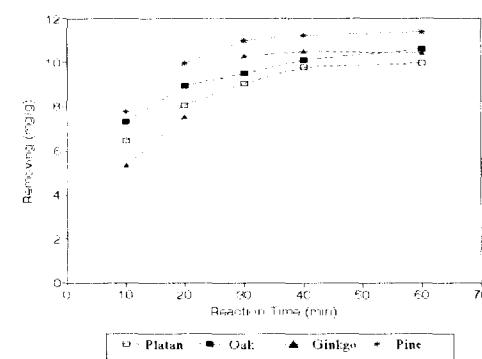


Fig. 8. The removal of Zn according to time in 100ppm solution at pH 4.

IV. 결과 및 고찰

1. 단일 중금속 성분의 흡착 특성

풀라타나스, 상수리, 은행, 소나무 각각의 나뭇잎에 들어있는 염록체에 의해서 각각의 중금속 흡착이 pH에 의한 영향을 조사하기 위해 중금속 이온의 농도가 100ppm인 반응용액의 pH를 2에서 5나 6까지 변화시키면서 30min 동안 반응시킨 결과 Fig. 1~4와 같이 나타났다.

Pb의 경우 풀라타나스를 제외하고 모두 pH 4일 때 가장 높은 흡착량을 나타내었으며, 이 때 흡착량은 나뭇잎의 단위무게 g당 상수리가 가장 높은 12.1mg 이었고, 풀라타나스가 가장 낮은 8.9mg 이

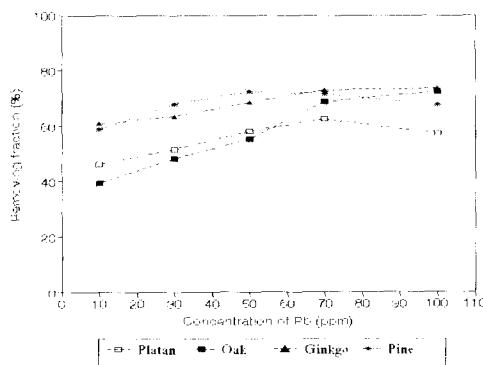


Fig. 9. The removal of Pb according to concentration by chlorophyll at pH 4.

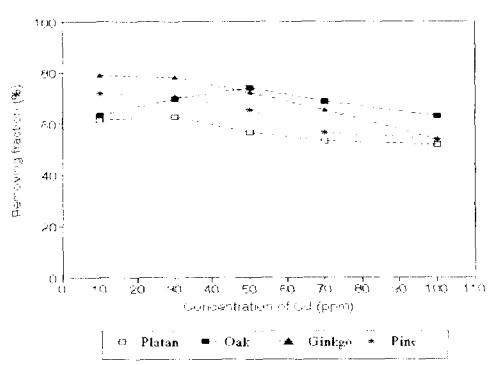


Fig. 11. The removal of Cd according to concentration by chlorophyll at pH 4.

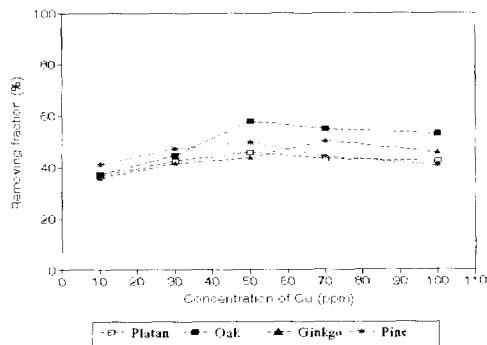


Fig. 10. The removal of Cu according to concentration by chlorophyll at pH 4.

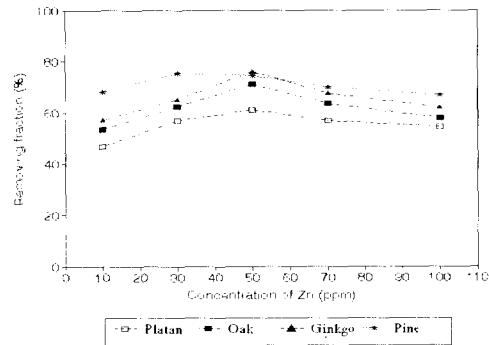


Fig. 12. The removal of Zn according to concentration by chlorophyll at pH 4.

었다. 그러나 풀라타너스는 pH 5일 때 9.2mg으로 약간 흡착량이 증가하는 경향을 보았다. Cu의 흡착시에는 풀라타너스와 은행의 경우 pH 4에서 7.1, 7.6mg의 흡착량을 나타낸 반면 상수리와 소나무는 pH 5에서 9.0, 7.1mg의 흡착량을 나타내어 최적 pH가 4~5 범위임을 알 수 있다. 은행잎을 제외한 나머지 염록체들의 Cu 제거량은 Pb 보다 작은 값을 보임으로서 Pb의 흡착이 더 잘 되는 것으로 밝혀졌다. Cd의 흡착시 pH가 미치는 영향은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 풀라타너스의 경우에 pH 4에서 가장 큰 흡착량을 나타내었고 pH가 높아질수록 흡착량은 감소하였다. 소나무는 pH 5에서 그리고 은행의 경우와 상수리는 pH 6에서 가장 흡착이 잘 되는 것으로 나타났으나 pH 5에서의 흡착량과 비교시 0.2mg 이하로 차이가 크지 않았다. 따라

서 풀라타너스를 제외한 경우 pH 5 정도가 최적조건으로 생각되었다. Zn에 대한 염록체들의 흡착 특성은 Fig. 4에 나타내었는데 소나무는 pH 4일 때 가장 큰 값을 나타내었고 나머지 염록체들은 pH 5를 정점으로 증가율이 둔화되어 상수리와 은행은 pH 6일 때 그리고 풀라타너스는 pH 5일 때 가장 높은 값을 보임을 알 수 있다. 또한, 앞서 Pb, Cu, Cd의 경우와는 달리 Zn은 소나무 일의 경우가 단위부자 g당 Zn 11.2mg으로 최고의 흡착량을 나타내었으며 은행, 상수리, 풀라타너스의 순으로 작은 값을 나타내었다. 이러한 차이는 종금속 이온과 식물 염록체 구성성분과의 반응시 이온 선택성 또는 반응성의 결과로 생각되며 염록체의 구성성분이나 구조적인 특성에 기인하는 것으로 보여진다.

반응시간이 종금속 흡착에 미치는 영향을 조사

Table 1. The amount of heavy metal adsorbed by pure agar bead.

Unit : mg of heavy metal / g of agar bead

Type of Heavy metal ion	Pb	Cu	Cd	Zn
Uptake (mg of HM / g of agar bead)	0.063	0.059	0.084	0.040

하기 위하여 각각의 중금속 농도가 100ppm인 시료용액을 pH 4로 조절하여 고정시키고 실험한 결과를 Fig. 5~8에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 Pb의 경우 반응시간이 걸어짐에 따라 흡착량은 증가하나 40min 이후부터는 커다란 차이를 보이지 않았으며 소나무 염록체만이 40min 이후에도 약간 증가하였다. 따라서 이를 염록체에 의한 Pb 흡착반응은 40min정도이면 충분할 것으로 보인다. Cu의 흡착시 반응시간의 영향은 Fig. 6과 같이 40min 이후부터는 모두 완만한 증가를 보이고 있으나, 40min와 60min에서 흡착량의 차이가 상수리와 은행 염록체의 경우 0.1~0.2mg정도, 그리고 플라타나스와 소나무 잎의 경우에는 0.5mg정도가 증가하는 것으로 나타났다. Cd 흡착시에도 역시 반응시간 40min일 때 보는 염록체가 충분한 흡착능을 보였다.

중금속 이온의 농도가 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각의 중금속에 대하여 10, 30, 50, 70, 100ppm의 중금속 농도를 갖는 시료용액 50mL씩에 biosorbent를 10g 씩 넣고 pH 4에서 30min간 반응 시간 후 각 농도별로 상태적인 세기율을 측정하여 계산한 결과 Fig. 9~12에서와 같이 나타났다.

Fig. 9의 Pb 흡착의 경우 농도에 따라 염록체들간에 세기율의 차이를 나타내고 있는데 소나무, 은행잎의 경우 전농도에 걸쳐 60%이상의 세기율을 보인 반면 상수리 잎은 70~100ppm인 때 높은 세기율을 보이고 있어 농도와 세기율간에 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다. Fig. 10은 Cu 용액에서 중금속의 농도에 따른 흡착세기율을 비교한 것으로 Cu의 경우에도 50~70ppm 범위인 때 흡착세기율(%)이 대체로 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. Cd의 경우에는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 상수리의 경우에만 50ppm인 때 가장 높은 세기율을 보이고 나머지 염록체들의 경우에는 전농도에

서 상태적으로 높은 세기율을 나타내고 농도가 증가함에 따라 세기율이 감소하여 전농도 용액에서 좋은 세기율을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 앞서 고찰한 Pb나 Cd와는 다른 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. Fig. 12는 Zn 농도의 변화에 따른 흡착세기율의 관계를 나타낸 것으로 각 농도별로 50ppm의 경우를 제외하고 모두 플라타나스, 상수리, 은행, 소나무 염록체 순으로 세기율이 증가하였으며 소나무의 경우 30~50 ppm일 때, 상수리와 은행은 50 ppm인 때 70% 이상의 높은 상태적 세기율(%)을 나타내었다.

이상의 결과 촉적 반응시간은 40min정도가 적당하며 pH 4~5가 가장 좋았고 Pb, Cu 그리고 Cd의 경우 상수리 > 은행 > 소나무 > 플라타나스 순으로 흡착능의 차이를 나타낸다면, Zn의 경우 소나무 > 은행 > 상수리 > 플라타나스의 순으로 흡착능이 높게 나타나, 중금속 이온의 종류에 따라 선택성을 갖는 경향을 보았다. 또한 중금속의 농도에 따른 상태적 세기율은 대체적으로 50~70ppm에서 좋은 것으로 나타났다.

2. Agar Bead에 대한 중금속 흡착량

단체로 사용한 agar bead에 의한 중금속 흡착량을 조사하기 위하여 순수한 3.0wt%의 agar bead만으로 공시험을 한 결과를 Table 1에 나타내었다. Agar g당 각 중금속 이온들의 평균 흡착량은 무시할 정도로 작은 양이었으며 이로써 본 실험에서 흡착 세기된 중금속의 양은 중금속의 종류에 관계없이 대부분 나뭇잎의 염록체에 의한 것으로 간주할 수 있었다.

3. 중금속 탈착 특성

중금속의 흡착실험이 끝난 bead를 pH 2로 조절한 50mL의 중류수에서 30분간 반응시켜 그 탈착

Table 2. The efficiency of desorption by biosorbent of single heavy metal ion.

Unit : %

Type of HM	Pb		Cu		Cd		Zn	
Type of Tree	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Platan	51.7~83.2	67.4	64.5~77.5	75.8	61.8~77.0	69.8	57.8~72.2	63.4
Oak	68.1~83.2	72.6	70.8~83.9	77.8	47.9~77.8	66.2	55.3~73.7	63.0
Ginkgo	50.6~66.6	56.7	66.3~78.1	71.9	61.8~74.9	66.1	45.1~64.0	55.4
Pine	67.7~85.1	74.7	58.8~81.1	70.8	63.8~71.5	67.4	48.1~63.1	55.8

특성을 관찰한 결과 중금속의 종류와 흡착된 양에 따라서 상대적인 탈착율(%)이 조금씩 달라짐을 알 수 있었으나 어떤 일정한 경향성을 찾기는 어려웠다.

Pb의 경우 플라타너스로 만든 biosorbent의 중금속 탈착실험을 한 결과 51%이상 83% 까지(평균 67.4%) 가능하였으며 상수리나무 일의 경우에는 평균 72.6% 탈착 되었다. 또한 은행의 경우에는 60.2%였으며 소나무의 경우에는 74.7%정도가 탈착이 되는 것으로 나타나 소나무나 상수리 엽록체의 경우가 플라타너스나 은행의 경우보다 탈착이 더 잘되는 것으로 나타났다. Cu의 경우에는 플라타너스일 때 평균 75.8%의 탈착율을 보였고 상수리인 경우 77.8%, 은행 엽록체를 사용했을 경우 71.9%, 소나무인 경우에는 70.8%가 탈착되어 모든 종류의 엽록체에서 70% 이상의 높은 탈착율을 보임으로써 다른 중금속의 경우보다도 높은 탈착율을 얻을 수 있었다. Cd의 경우 모든 엽록체에서 66%에서 69%정도의 비교적 일정한 탈착량을 보였으며, Zn의 경우에는 플라타너스나 상수리 엽록체를 사용하였을때는 63%정도를 보였으며, 은행이나 소나무의 경우에는 55%의 탈착율을 보여 대조를 이루었다.

이상의 탈착실험 결과, 탈착율의 범위와 그 평균값을 정리하여 Table 2에 나타내었다. 결과에서 보듯이 각 경우에 모두 55%이상의 높은 탈착율을 보이고 있어 탈착시 최적조건에 대한 연구가 계속된다면 충분히 높은 탈착 효율을 얻을 수 있으며 흡착제를 재생하여 사용함이 가능할 것으로 사료된다.

V. 결 론

엽록체를 이용하여 수증의 중금속을 흡착 처리하기 위하여 플라타너스, 상수리, 은행, 소나무 일을 agar에 고정시켜 흡착제를 만들고 중금속 Pb, Cu, Cd, Zn 각각의 용액에 대하여 흡착 및 탈착실험을 하여 일은 중금속 흡착 연구의 결과는 다음과 같다.

1. Pb, Cu, Cd의 단일 중금속 용액에서의 중금속 흡착효율은 상수리, 은행, 소나무, 플라타너스 일의 순으로 높게 나타났으며, Zn의 경우에는 소나무나 은행나무의 경우가 상수리나 플라타너스보다 중금속 제거량이 높게 나타났다.
2. pH에 따른 중금속의 흡착특성은 pH가 점차 증가함에 따라 흡착되는 양도 증가하여 대체적 으로 pH 4~5에서 최적조건을 나타내었고, 흡착 반응시간은 40분 정도이면 충분하였으며 그 이후의 흡착량 증가는 미미하였다.
3. 중금속 농도가 증가할 수록 엽록체 단위 무게당 제거량은 증가하나 각 농도에 대한 상대적 제거율은 50~70ppm일때 대체적으로 가장 높게 나타났다.
4. 엽록체 g당 중금속 제거량은 pH 4, 반응시간이 60min일 경우 상수리 일이 9.2~12.6mg, 은행일 8.2~11.8mg, 소나무의 경우 7.9~11.7mg정도로 나타났으며 Pb > Zn > Cd > Cu의 순으로 제거량의 차이를 나타낸 반면, 플라타너스 일의 경우에는 8.3~9.8mg 정도로 Zn > Pb > Cd > Cu의 순으로 흡착이 잘되는 것으로 나타났다.

5. 중금속을 흡착한 흡착재의 중금속 탈착은 Cu의 경우가 탈착이 가장 양호하였으며 Pb>Cd>Zn의 순으로 탈착이 잘 되었다. 업록체 별로 비슷한 탈착 효율을 보이고 있으며 다만 Pb의 경우 은행잎의 탈착이 상대적으로 작았고 Zn의 경우에는 은행과 소나무의 경우 풀라티너스와 상수리의 경우보다 적게 탈착되었다.

본 연구 결과 흡착제로 사용된 나뭇잎과 이를 고정시킨 agar bead는 친연 물질로 생분해성이 우수하여 농성이나 다른 2차 오염 물체가 적으며, 100ppm 이하의 농도를 갖는 수중의 중금속 처리를 위하여 석물 업록체를 생물 흡착제로 사용할 경우 충분한 효율과 이용 가치가 있을 것으로 판단된다.

Nomenclature

C_f : Final heavy metal concentration (ppm)

C_{fw} : Final heavy metal concentration in distilled water after desorption reaction

C_i : Initial heavy metal concentration (ppm)

C_{iw} : Initial heavy metal concentration in distilled water

D : Amount of desorption of heavy metal ion (mg of heavy metal/g of dry leaves)

DR : Desorption ratio (%)

HM : Heavy metal ion

M : Weight of dry leaves (g) = injection of bead (g) × leaves % of bead

U : Uptake of heavy metal ion (mg of heavy metal / g of dry leaves)

UR : Uptake ratio of heavy metal ion (%)

V : Volume of heavy metal bearing solution (mL)

참 고 문 헌

1. 김요식 : 환경독성학, 동화기술, 1990.
2. 박방우, 장준영 : 환경관리(수질분야), 성안당, 5, 127, 1980.
3. 권이현, 김미경, 전미희 : 수중에서 갑원의 Cu(II), Pb(II) 이온에 대한 흡착능, 환양대학원 환경과학연구소, 14, 1993.
4. 木村優 : 생물질 재료에 의한 수중의 중금속群의 흡착제거, 분석화학, 1981.
5. 木村優, 駒田順子, 川端英律子 : 수용액중의 녹차암자 표면에 의한 금(II), 플리보텐(VI) 및 바나디움(V)의 흡착특성, 분석화학, 35, 400, 1986.
6. Jennett, J. C., Hassett, J. M. and Smith, J. E. : Proc. Int. Conf. Management and Control of Heavy Metals in the Environment, London, 1979.
7. Dennis, W. D. : Technical Completion Report, NM WRR1, 1986.
8. 김병희 : 成文 理化學辭典, 教育書館, pp.859, 1993.
9. Passow, H., Rothstein, A., and Clarkson, T. W. : Pharmacol. Rev., 13, 185, 1961.
10. Anderson, D. M., Guillard, R. R. L., Morel, F. M. M., and Rueter, J. G. : J. Phycol., 15, 135, 1978.
11. Pearson, R. G. : Surv. Prog. Chem., 5, 1, 1969.