

수용액상에서 클로렐라와 녹차의 염소 제거 효과 비교

조인경 · 김선희 · 김동청* · 채희정** · 오남순*** · 김동호**** · 인만진†

청운대학교 식품영양학과, *순천제일대학 식생활과,
호서대학교 식품가공학 전공, *공주대학교 식품공학과, ****헬퍼㈜

Comparison on Chlorine Removal Characteristics of *Chlorella vulgaris* and Green Tea in Aqueous Solution

In-Kyung Cho, Sun-Hee Kim, Dong Chung Kim*, Hee Jeong Chae**,
Nam-Soon Oh***, Dong-Ho Kim**** and Man-Jin In†

Dept. of Human Nutrition and Food Science, Chungwoon University, Hongsung 350-701, Korea

*Dept. of Food Science, Suncheon First College, Suncheon 540-744, Korea

**Dept. of Food Technology, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

***Dept. of Food Science and Technology, Kongju National University, Yesan 340-800, Korea

****Helper Co., Ltd., Seoul 133-170, Korea

Abstract

The removal of chlorine from aqueous solutions on dried *Chlorella vulgaris* (DCV) and green tea powder (GTP) were investigated as a function of contact time, pH and initial chlorine concentration. Removal by DCV and GTP reached equilibrium after 3 hrs and 0.5 hr, respectively. Optimum removal pH values of DCV and GTP were determined as above 10. Both Langmuir and Freundlich adsorption models were suitable for describing the short-term removal of chlorine by DCV and GTP. According to Langmuir adsorption isotherms the maximum removal capacity of DCV (2.75 mg Cl₂/mg) was nearly two times greater than those of GTP (1.53 mg Cl₂/mg) and activated carbon (1.47 mg Cl₂/mg). These results suggested that *Chlorella vulgaris* biomass might potentially be used as an alternative to traditional water treatment materials for removal of residual chlorine in drinking water or process waste-water.

Key words: *Chlorella vulgaris*, green tea, chlorine, removal, adsorption isotherm

서 론

물에 염소의 잔류는 폐수처리, 제지 등 다양한 분야에서 문제가 된다. 특히 수도물의 정수과정에서 병원성 균을 죽이고, 송수과정에서 세균의 침입을 방지하기 위하여 염소를 사용한다. 일반적으로 수도물 속에 염소의 잔류량이 많으면 물의 기호성을 나쁘게 할 뿐만 아니라 유기물과 반응하여 발암성 물질인 THMS를 생산할 수 있는 것으로 알려져 있다(1). 잔류 염소량이 높은 오염된 물의 염소 제거를 위하여 activated carbon, H₂O₂, NH₃, Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, FeSO₄, metallic iron 등을 사용하는 방법이 보고되어 있으며(2-4), 최근에는 생물학적으로 activated sludge를 사용하는 방법(5), 한외여과(membrane filtration)나 미세여과(nanofiltration)막을 이용하는 방법(6), 전기화학적 방법(7), biosorption(8) 등도 연구, 보고되었다. Biosorption은 유기물을 사용하여 수용액상의 오염물질의 농도를 유기물에 흡착 혹은 흡수시켜 낮추는 방법

으로 잔류 염소 뿐만 아니라 중금속을 제거하는 분야에서 유망한 처리법이다(9). 사용하는 유기물로는 동, 식물체 뿐만 아니라 미생물 군체가 있으며, 특히 수용액 환경에서 조류(algae)를 이용한 biosorption은 많은 장점이 있다. 녹조류의 일종인 클로렐라(*Chlorella* sp.)는 건강식품 뿐만 아니라 biosorption으로 Cu, Fe, Pb, Cr, Ni, Cd 등의 중금속을 효율적으로 제거하는 것으로 보고(10-14)되어 있다.

Biosorption과정에서 수용액상의 흡착되지 않은 성분(C_{eq})과 흡착제에 흡착된 성분(C_r)간에는 평형 관계에 있다. 이러한 평형관계는 Langmuir 혹은 Freundlich 등 흡착으로 나타낼 수 있다(15). Langmuir 식은 식(1)과 같다.

$$C_r = \frac{Q^0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

여기서 Q⁰는 높은 C_{eq}에서 흡착제의 표면에 완전히 단일층으로 흡착될 수 있는 최대 흡착량이며, b값은 흡착부위의 친화도를 나타낸다. Q⁰와 b값은 C_{eq}/C_r과 C_{eq}의 직선관계

†Corresponding author. E-mail: manjin@www.cwunet.ac.kr
Phone: 82-41-630-3278, Fax: 82-41-634-8740

식으로부터 구할 수 있다. 또한 Freundlich의 실험식은 식(2)와 같다.

$$C_r = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

여기서 K_F 는 흡착용량을, n 은 흡착강도를 나타내는 상수이다. 식(2)는 양변에 상용대수를 취하여 직선식으로 변환시키고 K_F 와 n 값을 구할 수 있다.

본 연구에서는 건강식품으로 뿐만 아니라 수용액상에서 중금속의 biosorption에 이용되는 클로렐라와 미생물의 증식 억제, 항암, 항allergy, 항산화 등과 같은 기능성을 갖는 성분들이 규명(16-19)되어 기호성 건강식품으로 선호되고 있으며 다이옥신의 영향을 감소시킬 수 있다는 녹차의 염소 제거 효능을 조사, 비교하였다. Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 클로렐라와 녹차의 염소 제거효능을 정량화하였으며 또한 정수용으로 많이 사용하는 activated carbon과 제거효능을 비교하였다. 이를 바탕으로 클로렐라가 오염된 물의 정수과정에서 중금속 뿐만 아니라 잔류하는 염소의 제거에도 사용될 수 있는 가능성을 제시하고자 하였다

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 클로렐라는 *Chlorella vulgaris*의 변종으로 대성㈜(서울, 한국)에서 생산한 것을 제공 받아 이용하였으며, 녹차가루는 전남 보성에서 생산된 것으로 녹차원㈜(서울, 한국)의 제품을 구입하였다. 염소용액으로는 시약 sodium hypochlorite 용액을, activated carbon은 시약등급의 것을 사용하였다

염소제거

다양한 농도(0.2~1.6 g Cl_2/L)로 희석한 sodium hypochlorite 용액 50 mL를 클로렐라 분말 혹은 녹차가루 20 mg이 들어있는 250 mL 삼각 플라스크에 넣고 37°C의 항온진탕조에서 100 rpm으로 0.5~3시간 진탕하여 반응시켰다. 반응 후 반응액을 aspirator로 신속하게 여과하여 클로렐라 혹은 녹차가루를 제거하고 여과액의 잔존 염소량을 분석하여 염소의 제거율(removal yield, RY)과 클로렐라 혹은 녹차의 단위 무게당 제거량(C_r)을 다음의 (3)과 (4)식에 따라 계산하였다.

$RY(\%) =$

$$\frac{\text{초기 염소 농도}(C_0) - \text{잔존 염소 농도}(C_{eq})}{\text{초기 염소 농도}(C_0)} \times 100 \quad (3)$$

$C_i(\text{mg/mg solid}) =$

$$\frac{\text{초기 염소 농도}(C_0) - \text{잔존 염소 농도}(C_{eq})}{\text{클로렐라 혹은 녹차의 농도}(C_s)} \times 100 \quad (4)$$

분석

클로렐라에 의하여 제거되지 않고 잔존하는 염소량은 염소가 산성조건에서 KI용액으로부터 요오드를 유리시키는 특

성을 이용하여 분석하였다. 반응액에 초산 5 mL와 KI 1 g을 가하여 혼합한 후 0.5% 전분용액을 지시약으로 1 mL 첨가하고 0.1 N $Na_2S_2O_3$ 표준용액으로 적정하여 잔존 염소량을 계산하였다(20).

결과 및 고찰

수용액상에서 녹차와 클로렐라의 염소제거 효능을 접촉시간, 초기 pH 그리고 염소의 초기 농도에 따라서 제거율(RY)과 제거량(C_i)으로 비교하였다. 또한 흡착으로 불순물의 제거에 많이 사용되는 activated carbon과도 효능을 비교하였다.

접촉시간과 pH의 영향

클로렐라와 녹차가 수용액상의 염소와 접촉하여 수용액상의 염소 잔존농도가 일정하게 유지되어 평형에 도달하는 시간을 측정하고자 37°C접촉시간에 따른 잔존 염소량을 측정하여 제거율을 계산한 결과(Fig. 1) 클로렐라와 녹차가 다른 양상을 보였다. 녹차는 매우 빠른 시간(10분 이내)에 평형에 이르는 반면, 클로렐라는 3시간 이상 경과되어야 수용액의 염소과 평형에 도달하였다. 클로렐라를 이용하여 Cd, Cu, Ni, Pb 등의 중금속을 흡착 제거하는 경우 80~120분이 경과하여야 평형에 도달하는 것으로 보고(11)되어 있어 본 연구와 큰 차이는 없었다. 녹차가 매우 빠르게 염소와 평형에 이르는 것은 녹차에 염소와 신속하게 반응할 수 있는 성분이 더 많이 함유되어 있기 때문일 것으로 사료된다. 향후의 실험에서 클로렐라와 염소 용액의 접촉시간은 3시간, 녹차는 30분으로 하였다

클로렐라와 녹차의 구성 성분들은 수용액상에서 pH에 따라 전하와 구조가 달라지므로 용액의 pH가 염소의 제거정도에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 염소 제거의 최적 pH를 찾기 위하여 0.5 g/L로 염소 용액을 제조하고 pH를 2~12로 조

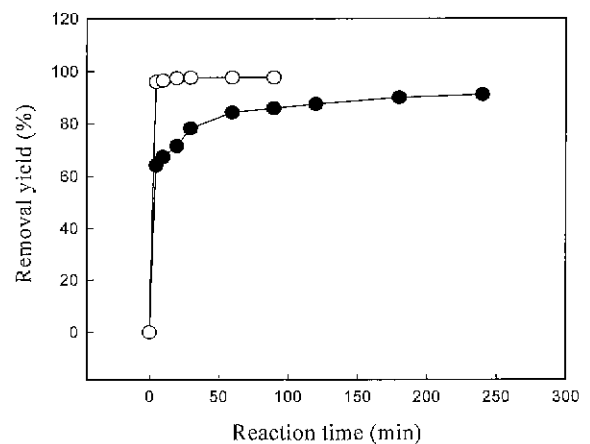


Fig. 1. Time course of chlorine removal by dried chlorella (●) and green tea powder (○).

Chlorine (0.15 g Cl_2/L) 100 mL was mixed with dried chlorella/green tea powder (40 mg) and incubated with shaking (100 rpm) at 37°C.

정한 후 클로렐라 혹은 녹차를 넣고 반응시킨 다음 여과액의 잔존 염소를 분석하여 클로렐라와 녹차를 가하지 않은 대조구의 제거율로 비교하였다(Fig. 2). 클로렐라와 녹차 공히 pH 10부근에서 최대의 염소 제거율을 보였으나 pH에 의한 제거 양상은 차이가 있었다. 클로렐라의 경우에는 pH가 증가함에 따라 제거율이 약 2배 증가하였으나, 녹차의 경우 염소의 제거율은 pH 2~12의 범위에서 크게 차이가 없어 클로렐라와는 다른 경향을 보였다. 일반적으로 algae 균체의 등전점이 3.0으로 보고(21)되어 있는 바, 등전점 이상의 pH에서 클로렐라는 carboxyl기, phosphate기 등이 해리되어 클로렐라 표면의 net charge는 음전하를 갖게 되므로 구리, 철, 니켈 등의 중금속 양이온을 정전기적으로 흡착하는 것은 매우 효과적일 것이다. 실제로 Cu^{2+} , Ni^{2+} 등은 pH 4~8에서 클로렐라에 최대 흡착되는 것으로 보고되었다(10,22). 본 연구에서 염소로 사용된 sodium hypochlorite ($NaClO$)는 중성 이상의 pH조건에서는 Na^+ 와 ClO^- 로 해리되므로 클로렐라가 음이온인 ClO^- 를 제거하는 것이며, 산성조건에서는 해리되지 않은 형태의 $NaClO$ 분자를 제거하는 것이다. 대부분의 염소가 음이온으로 존재하는 염기성 조건에서 염소의 제거율이 최대인 것은 클로렐라와 녹차의 염소 제거 기작이 단순한 이온 흡착뿐만 아니라 또 다른 기작이 존재함을 시사하는 것이다. 이러한 결과는 음이온인 iron(III)-cyanide 복합체가 강염기성 조건인 pH 13에서 클로렐라에 최대로 흡착되는 것(23)과 유사한 결과이다.

초기 염소농도의 영향

염소의 초기 농도 0.2~1.6 g/L의 범위에서 클로렐라 혹은 녹차의 고형분 mg당 제거량의 변화를 측정하였다. 그 결과(Fig. 3), 클로렐라와 녹차의 제거량은 초기 염소의 농도에 큰 영향을 받았으며, 초기농도가 높아지면 제거량도 증가하

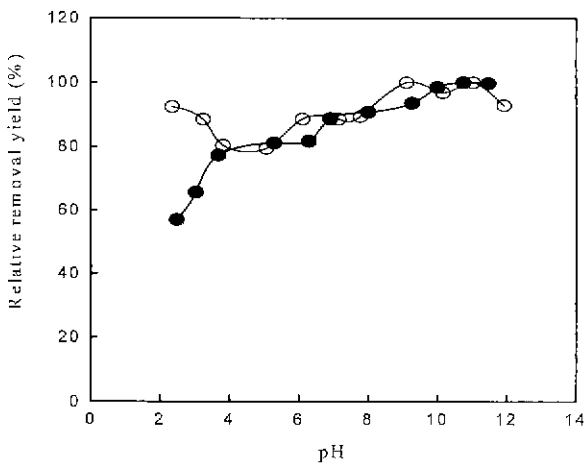


Fig. 2. Effect of initial pH on the removal yield of dried chlorella (●) and green tea powder (○). Chlorine concentration: 0.2 g Cl_2/L , dried chlorella or green tea powder concentration 0.2 g/L, shaking rate 100 rpm, shaking time 3 hrs (dried chlorella)/0.5 hr (green tea powder).

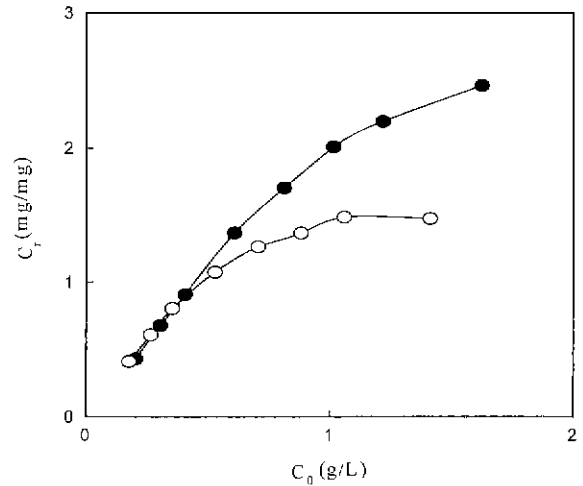


Fig. 3. Equilibrium isotherm for chlorine removal by dried chlorella (●) and green tea powder (○).

였다. 초기 염소의 농도가 0.20 g/L에서 1.62 g/L로 증가하면 클로렐라의 제거량은 0.43 mg/mg-solid에서 2.46 mg/mg-solid까지 증가하였으며, 녹차의 경우는 0.18 g/L에서 1.41 g/L로 초기농도가 증가하면 제거량은 0.41 mg/mg-solid에서 1.47 mg/mg-solid까지 증가하였다. 녹차의 경우에는 초기 염소의 농도가 약 1 g/L 이상이 되면 제거량은 포화되는 양상을 보였으며, 클로렐라는 높은 농도범위에서 녹차보다 제거량이 약 2배정도 높았다. 또한 제거율은 초기 염소의 농도가 낮은 경우가 가장 높은 값을 보였으며 농도가 높아질수록 낮아져서, 클로렐라의 경우는 98.3%(초기농도 0.20 g/L → 잔존농도 0.0034 g/L)에서 62.9%(1.60 g/L → 0.60 g/L)로 녹차의 경우는 99.5%(0.18 g/L → 0.0009 g/L)에서 33.2%(1.41 g/L → 0.94 g/L)로 감소하였다. 제거율 측면에서도 클로렐라가 녹차보다 우수한 것을 알 수 있다. 녹차와 클로렐라의 일반 성분 중 조단백질 함량을 semimicro-Kjeldahl법(24)으로 분석한 결과 클로렐라는 60.7%이었으며, 녹차는 21.3%로 약 3배의 차이가 있었다. 클로렐라와 녹차의 염소 제거능력의 차이는 두 원료간의 구성성분의 차이 뿐만 아니라 세포구조, functional group, 표면적의 차이 등과 같은 구조적인 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

등온흡착(adsorption isotherm)

등온흡착은 흡착제와 흡착 성분간의 친화도와 흡착제의 최대 흡착량 등을 상수로 표현할 수 있는 방법이다. 여러 가지 흡착식이 중에서 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식이 많이 응용되고 있다(25,26). 본 연구에서도 클로렐라와 녹차의 염소에 대한 제거특성을 정량화하기 위하여 등온흡착식을 이용하였다. 37°C에서 녹차와 클로렐라의 염소에 대한 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 Fig. 4와 Fig. 5에, 또한 선형화한 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식으로부터 Langmuir와 Freundlich 상수를 계산하여 Table 1과 Table 2에 나

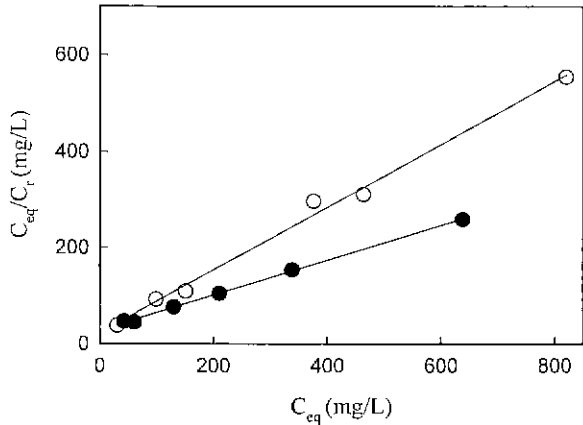


Fig. 4. The Langmuir adsorption isotherms of chlorine by dried chlorella (●) and green tea powder (○) at 37°C. Initial pH value : 10.0, dried chlorella or green tea powder concentration : 0.4 g/L, shaking rate : 100 rpm.

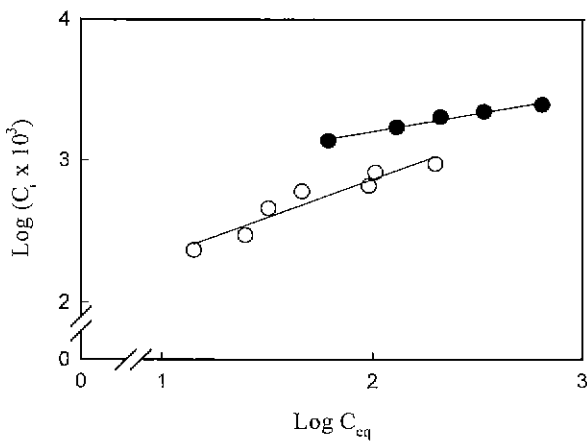


Fig. 5. The Freundlich adsorption isotherms of chlorine by dried chlorella (●) and green tea powder (○) at 37°C. Initial pH value : 10.0, dried chlorella or green tea powder concentration : 0.4 g/L, shaking rate : 100 rpm.

타내었다. 녹차 혹은 클로렐라와 염소간의 회귀상관계수(R^2)는 매우 높은 값을 보여 클로렐라와 녹차의 염소 제거특성을 비교함에 있어 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 이용하는 것이 적절한 것으로 판단되었다. Langmuir 등온흡착식 [식(1)]에서 Q^0 는 최대 제거량을 나타내는 값으로 클로렐라는 2.75 mg/mg, 녹차는 1.53 mg/mg으로 Fig. 3에서 예상한 바와 같이 클로렐라의 최대 제거량이 녹차의 약 2배로 월등히 우수하였다. 흡착제와 흡착성분의 친화도를 의미하는 b값은 녹차가 클로렐라보다 2배 이상으로 염소에 높은 친화도를 갖는 것을 의미한다. Fig. 1의 결과는 이러한 친화도의 차이에 기인하는 것으로 추정된다. Freundlich 등온흡착식[식(2)]에서 Freundlich 상수(K_F)는 제거능력을 의미하는 값으로 Langmuir 흡착식의 Q^0 와 동일한 양상으로 클로렐라의 제거능력이 녹차보다 약 2배 우수하였다. 흡착제와 흡착성분의 흡착강도를 암시하는 n값은 Langmuir 흡착식의 b값과는 다르게 유사한 값으로 계산되었다. 수돗물에서 염소의 제거에 많이

Table 1. A comparison of the Langmuir adsorption constants obtained from Langmuir adsorption isotherms for chlorine

	<i>Chlorella vulgaris</i>	Green tea powder	Activated carbon
Q^0 (mg Cl ₂ /mg solid)	2.75	1.53	1.47
b	0.0130	0.0288	0.00575
R^2	0.999	0.995	0.995

Table 2. A comparison of the Freundlich adsorption constants obtained from Freundlich adsorption isotherms for chlorine

	<i>Chlorella vulgaris</i>	Green tea powder	Activated carbon
K_F	0.493	0.261	0.156
n	3.928	3.539	3.301
R^2	0.981	0.874	0.997

사용되는 activated carbon을 염소에 대하여 동일하게 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 적용하여 구한 Langmuir와 Freundlich 상수를 Table 1과 Table 2에서 비교하였다. 클로렐라의 최대 제거량(Q^0)과 염소에 대한 친화도(b값)는 activated carbon의 약 2배로 대단히 우수하였다. Freundlich 상수(K_F)는 클로렐라가 activated carbon의 3배 이상, 흡착강도(n값)는 유사한 염소 제거 특성을 갖는 것으로 나타났다.

클로렐라를 이용하여 오염성분을 흡착시켜 제거하는 기존의 보고로부터 Table 3에 클로렐라의 오염성분 제거능력을 모아 정리하여 염소의 제거능력과 비교하였다. 본 연구에서는 이미 보고된 중금속 제거연구에 비하여 클로렐라의 사용농도(C_0)가 매우 낮음에도 불구하고 염소의 제거량(C_r)은 월등히 높은 값을 보였다.

건강식품으로 많이 이용되는 클로렐라는 통상 사용되는 activated carbon에 비하여 수도물의 정수과정에서 병원성 세균을 억제하고, 송수과정에서 세균의 침입을 방지하기 위하여 사용되는 염소를 매우 효율적으로 제거할 수 있으며, 불순물을 흡착하는 능력이 우수한 것으로 알려진 녹차보다 염소의 최대 흡착량이 높았다. 그러므로 향후 클로렐라는 식용으

Table 3. Comparison of removal capacity of *Chlorella vulgaris* for some pollutants

Pollutant	Reaction conditions				C_r (mg/g)	Ref.
	pH	T (°C)	C_0 (mg/L)	C_s (g/L)		
Copper (II)	4	25	100	0.75	37.6	28
Copper (II)	5	25	5	1.0	1.8	27
Copper (II)	4.5	25	100	1.0	40.0	10
Nickel (II)	5	25	100	1.0	42.3	10
Chromium (VI)	2	25	100	0.75	23.6	28
Chromium (VI)	2	25	100	1.0	23.0	10
Iron (III)	2	25	150	1.0	24.5	29
Iron (III)-cyanide	13	25	845.4	1.0	387.0	23
Chlorine	10	37	1623.6	0.4	2464.0	this work

로 지금까지 보고되었던 생리활성뿐만 아니라 섭취시 몸 속의 불순물을 제거하는 활성에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 또한 activated carbon을 사용하는 고전적인 방법과 더불어 클로렐라는 수도물, 폐수, 해수 등을 정화하는 용도로 사용할 수 있을 것이다.

요 약

클로렐라는 건강보조식품으로 이용될 뿐만 아니라 수용액상에서 중금속 제거를 위한 흡착제로 많이 연구되고 있다. 본 연구에서는 클로렐라를 이용하여 수도물의 소독제로 사용되는 염소의 제거 효과를 확인하였으며 그 결과를 녹차, activated carbon과 비교하였다. 수용액상에서 pH와 초기 염소의 농도가 염소의 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 최적의 제거 pH는 10이었으며, 염소의 제거량은 초기 염소의 농도가 1.62 g/L까지 증가함에 따라 2.46 mg/mg까지 증가하였다. 녹차의 경우 초기 염소의 농도가 1.0 g/L 이상으로 증가하여도 제거량은 약 1.5 mg/mg 정도에 더 이상 증가하지 않았다. 클로렐라와 녹차에 의한 염소의 제거 결과는 Langmuir 흡착모델과 Freundlich 흡착모델에 대단히 잘 맞았으며 Langmuir 흡착모델에 의한 클로렐라의 최대 흡착량은 녹차와 activated carbon의 최대 흡착량에 비하여 약 2배로 나타나 클로렐라의 염소의 제거효능이 매우 우수한 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 공주대학교 자원재활용 신소재 연구센터(RRC/NMR)의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Kato, M., Sato, H., Isoda, S. and Nagaoka, N.: Mutagenic activity of chlorinated tap water. *Mutation Res./Fundamental and Molecular Mechanism of Mutagenesis*, **379** (Suppl. 1), S119 (1997)
- Helz, G.R. and Channing, L.K.: Dechlorination of wastewater and cooling water. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 48A-55A (1984)
- Martin, R.J. and Shackleton, R.C.: Comparison of two partially activated carbon fabrics for the removal of chlorine and other impurities from water. *Wat. Res.*, **24**, 477-484 (1990)
- Ózdemir, M. and Tfekci, M.: Removal of chlorine residues in aqueous media by metallic iron. *Wat. Res.*, **31**, 343-345 (1997)
- Ellis, T.G., Smets, B.F. and Grady, C.P.L. Jr.: Effect of simultaneous biodegradation of multiple substrates on the extant biodegradation kinetics of individual substrates. *Wat. Environ. Res.*, **71**, 27-38 (1998)
- Rosa, M.J. and Pinho, M.N.: The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents. *J. Mem. Sci.*, **102**, 155-161 (1995)
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F.: Electrochemical treatment of textile wastewater. *Wat. Sci. Technol.*, **34**, 17-24 (1996)
- Gloria, Y. and Grant A.D.: Biosorption of high molecular weight organochlorines in pulp mill effluent. *Wat. Res.*, **28**, 1933-1941 (1994)
- Kratochvil, D. and Volesky, B.: Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH*, **16**, 391-300 (1998)
- Dnmez, G., Aksu, Z., Öztrk, A. and Kutsal, T.: A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochem.*, **34**, 885-892 (1999)
- Pascucci, P.R. and Kowalak, A.D.: Metal distributions in complexes with *Chlorella vulgaris* in seawater and wastewater. *Wat. Environ. Res.*, **71**, 1165-1170 (1999)
- Aksu, Z., Acikel, U. and Kutsal, T.: Investigation of simultaneous biosorption of copper (II) and chromium (VI) on dried *Chlorella vulgaris* from binary metal mixtures: Application of multicomponent adsorption isotherms. *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 501-524 (1999)
- Matheickal, J.T. and Yu, Q.: Biosorption of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technol.*, **69**, 223-229 (1999)
- Matsunaga, T., Takayama, H., Nakao, T. and Yamazawa, A.: Screening of marine microalgae for bioremediation of cadmium-polluted seawater. *J. Biotechnol.*, **70**, 33-38 (1999)
- Wehrheim, B. and Wettern, M.: Biosorption of cadmium, copper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **41**, 725-728 (1994)
- Hamilton-Miller, J.M.T.: Antimicrobial properties of tea (*Camellia sinensis* L.) *Antimicrob. Agents Chemother.*, **39**, 2375-2377 (1995)
- Benzie, I.F.F. and Szeto, Y.T.: Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assay. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 633-636 (1999)
- Bushman, J.L.: Green tea and cancer in humans: A review of the literature. *Nutr. Cancer*, **31**, 151-159 (1998)
- Sano, M., Suzuki, M., Miyase, T., Yoshino, K. and Maeda-Yamamoto, M.: Novel antiallergic catechin derivatives isolated from oolong tea. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1906-1910 (1999)
- APHA/AWWA/WEF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed., Am. Pub. Health Assoc., Washington D.C., p 4/36-4/39 (1995)
- Crist, H.R., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M.: Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1212-1217 (1981)
- López-Suárez, C.E., Castro-Romero, J.M., González-Rodríguez, M.V., González-Soto, E., Pérez-Iglesias, J., Seco-Lago, H.M. and Fernández-Solís, J.M.: Study of the parameters affecting the binding of metals in solution by *Chlorella vulgaris*. *Talanta*, **50**, 1313-1318 (2000)
- Aksu, Z. and Çalik, A.: Comparative study of the biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus* and *Chlorella vulgaris*. *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 817-832 (1999)
- Hjalmarsson, S. and Akesson, R.: Modern Kjeidahl procedure. *Int. Laboratory*, **3**, 70-76 (1983)
- Özer, A., Özer, D. and Ekiz, H.I.: Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*.

- Process Biochem*, 34, 919-927 (1999)
- 26 Low, K.S., Lee, C.K. and Liew, S.C. : Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochem.*, 36, 59-64 (2000)
- 27 Harris, P.O. and Ramelow, G.J. : Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 220-228 (1990)
- 28 Aksu, Z. and Kutsal, T. : A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. *Environ. Technol.*, 11, 979-987 (1990)
- 29 Aksu, Z. and Aikel, U. : Modelling of a single-staged bio-separation process for simultaneous removal of iron (III) and chromium (VI) by using *Chlorella vulgaris*. *Biochem. Eng J*, 4, 229-238 (2000)

(2000년 12월 15일 접수)