

밤 부산물의 수용액 중 중금속 흡착 특성

이현용 · 홍기찬 · 임정은 · 주진호 · 양재의 · 옥용식*

강원대학교 자원생물환경학과
(2009년 3월 18일 접수, 2009년 3월 25일 수리)

Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Chestnut Shell

Hyeon Yong Lee, Ki Chan Hong, Jung-Eun Lim, Jin Ho Joo, Jae E Yang, and Yong Sik Ok* (Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

ABSTRACT: In Korea, large amounts of chestnut shell as by-products are produced from food industries. However, most of the by-products exist with no disposal options. Biosorption uses biomass that are either abundant or wastes from industrial operations to remove toxic metals from water. Objective of this research was to evaluate the feasibility of using chestnut shell as by-products for removal of metal ions (Pb, Cu and Cd) from aqueous solution. The chestnut shell was tested for its efficiency for metal removal by adopting batch-type adsorption experiments. The adsorption selectivity of chestnut shell for metals was $Pb > Cu > Cd$ at solution pH 5.5. The Langmuir isotherm adequately described the adsorption of chestnut shell for each metal. Using The maximum adsorption capacity predicted using Langmuir equation was 31.25 mg g^{-1} , 7.87 mg g^{-1} and 6.85 mg g^{-1} for Pb, Cu and Cd, respectively. Surface morphology, functional group and existence of metals on chestnut shell surface was confirmed by FT-IR, SEM and EDX analysis. The chestnut shell showed an outstanding removal capability for Pb compared to various adsorbents reported in the literatures. The overall results suggested that chestnut shell might can be used for biosorption of Pb from industrial wastewater.

Key Words: Adsorption, Biosorption, Heavy metals, Biosorbent, Chestnut shell

서 론

환경 중에서 중금속은 생물권을 순환하며 먹이연쇄를 통해 인간에게 이동하는 것으로 알려져 있다. 중금속은 유기오염물질과 달리 생분해성이 없어 인체에 미량이라도 축적되는 경우에는 장기간에 걸쳐 부작용을 유발하게 된다.

최근 급속한 산업발달로 인해 수환경으로 유입되는 중금속의 양이 증가하는 추세에 있어 중금속 처리기술에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다¹⁾. 현재까지 수질 중 중금속을 제거하기 위한 방법으로는 침전, 이온교환, 역삼투, 전기분해, 전기투석 등이 제안되었으나 대부분의 공정은 비용이 많이 소요되거나 수처리 과정에서 각종 폐기물 또는 슬러지가 발생하는 등 2차 오염을 유발하며 저농도의 중금속에 대한 제거효율이 낮은 문제점을 지니고 있다²⁾. 이에 따라 기존의 물

리화학적 수처리 공정에 대한 문제점을 보완하기 위해 최근 생물흡착제(biosorbent)를 이용한 중금속 제거 연구가 활발히 진행되고 있다³⁾. 특히 생물흡착제를 이용한 중금속 폐수 처리 공정은 수십 ppm 이하의 저농도로 용존하는 중금속을 효율적으로 제거할 수 있으며^{4,5)}, 폐미역 등 각종 폐자원을 재이용하기 때문에 비용면에서 경제적이고 2차 오염이 발생될 우려가 없어 친환경적 기술로 각광을 받고 있다⁶⁾. 또한 생물흡착공정(biosorption process)은 pH에 대한 사용범위가 넓고 중금속에 대한 선택성이 높아 다양한 형태의 흡착공정에 적용할 수 있다는 장점이 있다³⁾. 국외에서는 미국과 캐나다를 중심으로 생물흡착제를 이용한 중금속 제거 연구가 실용화 수준까지 진행되어 캐나다의 B. V. SORBEX 사 및 미국의 Bio-Recovery System 사 등에서는 현장규모에서 조류, 미생물 등을 이용한 중금속 생물흡착공정을 개발하였다⁷⁾. 국내에서도 서 등(2006)을 비롯한 일부 연구자들이 생물흡착공정을 연구하여 왔으나 지속적인 연구가 이어지지 못하고 있어 다양한 폐자원으로부터 특정 중금속에 대한 선택성이

*연락처:

Tel: +82-33-250-6443 Fax: +82-33-241-6640
E-mail: soilok@kangwon.ac.kr

높은 생물흡착제를 탐색하는 기초연구가 꾸준히 수행될 필요성이 있다.

우리나라는 밤 생산량이 연간 120,000톤에 달하는 세계 제1의 밤 생산 국가이며(FAO, 2002) 이 중 약 50%에 해당하는 60,000톤은 밤알맹이(전분)로써 식품 및 일부 공업용으로 이용되거나 나머지 50%에 해당하는 밤껍질은 특별한 재활용 없이 폐기되고 있는 것으로 보고되고 있다⁸⁾. 최근 Yoshio 등(2001)은 다수의 페놀성 수산기(hydroxyl group)를 지닌 화합물인 탄닌(tannin) 성분이 중금속 중 크롬에 대한 흡착능이 매우 높음을 보고한 바 있고⁹⁾, 특히 전(1998)은 폐기되는 밤껍질 중 속껍질인 율피에서 평균 25%가 탄닌 성분임을 보고한 바 있어 밤 부산물을 이용한 생물흡착제의 개발이 가능함을 판단할 수 있었다^{8,10)}.

이에 본 연구는 국내 발생량이 많은 폐자원으로 밤 부산물(율피)을 선정하고 이를 중금속 제거용 생물흡착제로 적용하고자 대표적인 중금속(Cu, Pb, Cd)에 대한 흡착특성을 평가하였으며 기기분석을 통해 주요 흡착 메커니즘을 규명함으로써 향후 생물흡착공정 개발의 기초자료로 활용하고자 수행되었다.

재료 및 방법

시료조제

본 연구에 사용된 밤 부산물은 밤 가공 공정에서 밤알맹이(전분)를 제외한 부산물을 수거한 후 탄닌 함량이 상대적으로 높은 것으로 보고된 속껍질인 율피만을 수거하여 이용하였다. 흡착실험에 이용할 율피는 불순물을 제거한 후 분쇄기를 이용하여 파쇄 후 건조기에서 60°C로 3일간 건조 후 데시케이터에 보관하고 사용하였다.

흡착실험

공시 생물흡착제를 이용한 중금속 흡착실험은 단일 중금속 시스템에서 각 중금속 종류별로 수행하여 등온흡착특성을 평가하였다. 중금속 흡착실험에 사용한 시약은 Cd, Cu, Pb에 대해 각각 Sigma-Aldrich 사의 AR급 cadmium nitrate tetrahydrate($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), copper(II) nitratehydrate($Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$), lead(II)nitrate($Pb(NO_3)_2$)를 사용하였으며 중금속 농도는 0~200 ppm으로 조절된 인공폐수를 이용하였다. 등온흡착실험은 생물흡착제와 인공폐수의 비율을 1:200으로 설정하고 항온수조에서 20°C, 120rpm의 조건으로 평형시간인 24시간 동안 반응하였다. 이때 반응과정 중 중금속의 침전을 방지하기 위하여 용액의 평형 pH는 0.01M HCl 및 0.01M NaOH를 이용하여 pH 5.5를 유지하였다. 반응 후 상등액은 Whatman No. 42 여과지를 통과 후 ICP-AES(Perkin-Elmer, Optima 3100XL)를 이용하여 Cd, Pb, Cu의 농도를 측정하였다. 중금속 흡착량(q)은 초기 인공폐수에 함유된 중금속 농도를 C_i 로 평형 후의 농도를 C_e 로 정의

한 후 식 (1)에 의해 산출하였다.

$$q = V \times (C_i - C_e) \div S \quad (1)$$

여기서, q: 흡착량($mg\ g^{-1}$)

C_i : 초기농도($mg\ L^{-1}$),

C_e : 평형농도($mg\ L^{-1}$)

V: 인공폐수 부피(L)

S: 생물흡착제 질량(g)

중금속 흡착 전후 생물흡착제의 표면변화를 관찰하고 표면의 무기원소 함량과 조성 변화를 관찰하기 위하여 흡착 전 시료와 흡착 후 여지에 남은 시료를 수거하여 건조한 후 시료의 표면 형상과 화학적 정보는 SEM-EDS(JEOL, JSM-5410)를 관능기의 분석은 FT-IR(Bio-Rad, FTS 3000MX)을 이용하여 각각 측정하였다.

흡착모델

흡착모델은 율피 0.2 g에 단일 중금속 농도를 10, 20, 40, 60, 100, 150, 200 ppm으로 조절된 용액 40 ml를 20°C 항온수조에서 120 rpm으로 교반 24시간 후 측정된 중금속 잔존농도를 이용 식 (2)와 (3)에 제시된 Freundlich 모델 및 Langmuir 모델에 적용하여 r^2 값이 높은 것으로 평가된 모델을 최적의 모델로 선정하였다. Freundlich 모델은 식 (2)와 같이 표현된다.

$$q = K \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

식 (2)에서 q는 생물흡착제 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량($mg\ g^{-1}\ biomass$), C_e 는 잔류 중금속 이온의 평형농도($mg\ L^{-1}$) 그리고 K 및 $1/n$ 은 Freundlich 상수로서 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개 변수로 정의할 수 있다¹¹⁾.

Langmuir 모델은 식 (3)과 같이 표현된다.

$$q \div q_m = b \times C_e \div (1 + b \times C_e) \quad (3)$$

이때 식 (3)에서 q는 생물흡착소재 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량($mg\ g^{-1}\ biomass$), q_m 은 단분자층을 형성하는 포화흡착량, b는 흡착 parameters, C_e 는 잔류 중금속 농도($mg\ L^{-1}$)를 의미한다¹¹⁾.

결과 및 고찰

중금속 농도변화에 따른 율피의 흡착량을 알아보기 위해 초기 중금속 농도를 10-200 $mg\ L^{-1}$ 까지 변화시키면서 등온흡착실험을 수행하였다. 실험 결과 3가지 중금속(Cd, Pb, Cu) 모두 초기 중금속의 농도 증가에 따라 흡착량이 증가하

지만 이후 일정한 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 이러한 결과는 생물흡착소재의 표면이 점차 피 흡착물질인 중금속으로 채워져 유효한 흡착영역이 감소하기 때문인 것으로 판단된다¹²⁾. 배 등(2003)은 등온흡착선이 비선형으로 나타나는 원인이 용질에 의해 흡착부위가 많이 포화된 상태에서는 흡착부위의 에너지가 균일하지 않고 용질-용질간의 정전기적 상호반발작용 때문인 것으로 보고하였으며 흡착부위의 이질성으로 인해 흡착량의 증가율이 감소한다고 보고하였다¹³⁾. 이러한 경향은 이온교환반응이 주가 되는 흡착반응에서 자주 나타나는 것으로 흡착부위에 대해 용질 간에 경쟁적인 흡착이 일어나고 반대로 흡착이 선형으로 이루어지는 경우는 비경쟁적인 흡착이 일어나는 것으로 알려져 있다^{13,14)}. 등온흡착선이 일정 수준까지 선형으로 나타나는 경향과 관련해 배 등(2003)은 음전하를 띤 흡착제의 표면에 양전하를 띤 중금속의 농도가 증가함에 따라 전기 이중층 구조에서 확산층의 두께가 얇아져 중금속 이온들이 helmholtz 면에 가까이 접근할 수 있게 되어 흡착이 용이해지기 때문에 흡착량이 일정 수준까지 증가한다고 보고한 바 있다¹³⁾. Helmholtz 면은 양자역학적 교환력으로 결합하고 있는 1Å의 두께의 inner helmholtz plane과 쿨롱의 힘으로 형성된 3Å의 두께의 outer helmholtz plane으로 구분되며 용액의 유동에 의해 전혀 영향을 받지 않는 특이 흡착분자가 금속표면에 정렬하게 되면서 형성되는 것으로 알려져 있다.

울피의 중금속 흡착이 평형상태에 도달하면 흡착제인 울피의 단위 무게당 흡착량은 잔류 중금속 이온의 평형농도 상수로서 Freundlich 또는 Langmuir 등온흡착모델을 따르는 것이 일반적이다^{5,11)}. Freundlich 등온흡착식의 적용은 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포하고 있는 경우 적합한 식으로 알려져 있다¹⁵⁾. Freundlich 모델에서 K 값은 흡착능과 관련된 함수이고 1/n은 입자와 오염물질간의 흡착강도의 함수를 의미하는 것으로, 1/n값이 낮을수록 흡착에 의한 결합은 더 크다. 대부분의 흡착제에 있어서 Pb의 경우 낮은 1/n값을 가지는데 이는 다른 중금속에 비해 Pb의

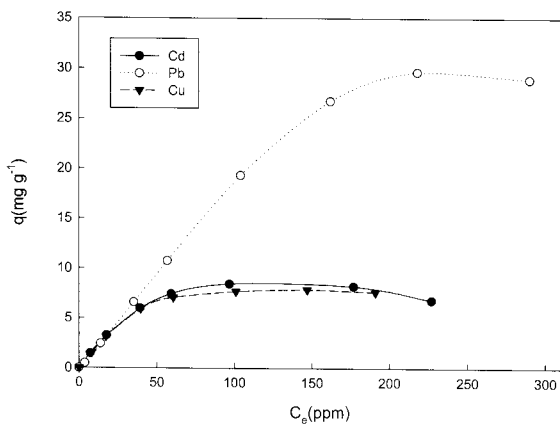


Fig. 1. Adsorption properties of metal ions(Cd, Pb and Cu) from aqueous solution by chestnut shell.

흡착강도가 높은 것을 의미하므로 흡착제로부터 Pb 이온의 탈착은 상대적으로 적게 발생할 것으로 예상된다. 일반적으로 1/n의 값이 0.1-0.5 사이에 존재할 때 피 흡착제는 흡착이 용이한 것으로 알려져 있고 흡착상수 K의 값이 크면 클수록 흡착제의 흡착능이 증가하는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 본 실험결과를 Freundlich 모델에 적용한 결과 상관관계수(r²) 값이 0.72, 0.73, 0.87 등으로 Langmuir 모델에 비해 상대적으로 낮아 상기 내용에 부합하지는 않는 것으로 판단되었다(Table 1). 한편 Langmuir 등온흡착식의 적용은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착제에 의한 흡착의 경우가 가장 적절하다고 알려져 있다⁶⁾. Langmuir 모델에서 q_m 값은 흡착 친화도를 나타내며 이 값이 클수록 흡착 친화도가 크다는 것을 의미한다. 상기 연구 결과를 Langmuir 모델로 나타낸 결과 Pb, Cu, Cd 3가지 중금속에서 모두 상관관계수(r²) 값이 0.99 이상으로 매우 높게 나타나 모델 적용이 바람직한 것으로 판단된다(Fig. 2, Table 2). 이상의 결과로부터 울피의 흡착은 Langmuir 등온흡착식에 적합하여 단분자층에서 발생하는 화학흡착으로 결론지을 수 있었으며¹⁵⁾ 각 중금속에 대한 울피의 최대흡착량(q_m)은 Pb 31.25 mg g⁻¹, Cu 7.87 mg g⁻¹, Cd 6.85 mg g⁻¹으로 산출되었다(Table 2). 이러한 흡착량의 차이는 중금속 이온의 분자크기, 친화력 및 전기음성도 차이에 기인한다고 보고되었는데^{17,18)} 조 등(2004)은 생물흡착소재의 중금속 흡착이 생물흡착소재가 지닌 관능기의 중금속 선택성에 기인하기 때문에 특정 중금속을 효율적으로 제거할 수 있는 것으로 보고한 바 있다¹⁹⁾. 본 연구 결과와 지금까지 보고된 생물흡착소재들의 중금속 최대흡착량을 비교해 보았을 때(Table 3) 울피는 중금속 중에서도 Pb의 흡착에 있어 뛰어난 경쟁력을 가진 소재로 판단된다. 이밖에도 홍 등(2008)의 연구에서는 울피가 귀금속 중금(Au)에 대해서도 매우 뛰어난 흡착능을 가지는 것으로 보고된 바 있다^{10,20)}.

울피의 FT-IR 분석결과 스펙트럼상에서 중금속 이온과 치환이나 결합이 될 것으로 판단되는 관능기들을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 이 중 3400 cm⁻¹에서의 hydroxyl group은 중금속의 FT-IR 분석결과 나타나는 수분에 의한 관능기이며 이에 따라 울피의 스펙트럼 결과를 해석함에 있어 제외하였다. 울피는 기본적으로 1080 cm⁻¹에서 carbonyl group,

Table 1. Freundlich model parameters for adsorption of metal ions(Cd, Pb and Cu) from aqueous solution by chestnut shell

	Cd	Pb	Cu
R ²	0.72	0.73	0.87
1/n	0.163	0.648	0.278
K	3.72	2.16	2.35

K: indicator of sorption capacity

1/n: adsorption intensity

r: particle radius(cm)

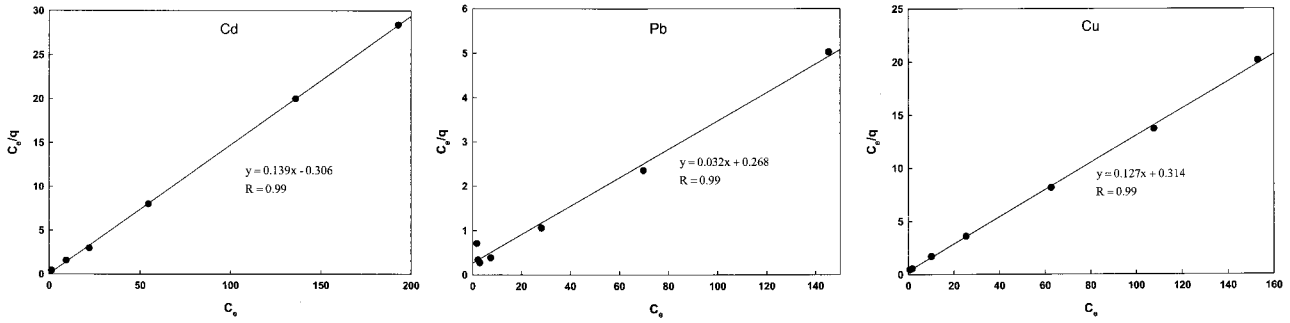


Fig. 2. Langmuir model fittings for adsorption of metal ions(Cd, Pb and Cu) from aqueous solution by chestnut shell.

Table 2. Langmuir model parameters for adsorption of metal ions(Cd, Pb and Cu) from aqueous solution by chestnut shell

	Cd	Pb	Cu
R ²	0.99	0.99	0.99
q _m	6.85	31.25	7.87
b	3.04	0.15	0.40

q_m: amount of heavy metals adsorbed per unit weight of adsorbent(mg g⁻¹)

b : constant related to the energy of net enthalpy of adsorption

r : particle radius(cm)

Table 3. The maximum adsorption capacities of biosorbents for metal ions(Cd, Pb and Cu) reported in the literature

Adsorbent	Heavy metal	q _m (mg g ⁻¹)	Source
Rice husk	Cd(II)	8.58	Kumar et al (2006)
Sawdust (poplar tree)	Cu(II)	6.92	Šćibanetal(2006)
Sawdust(oak tree)	Cu(II)	3.60	Argun et al (2007)
Sawdust (<i>Pinus sylvestris</i>)	Pb(II)	9.78	Taty-Costodes et al (2003)
Sawdust(walnut)	Cd(II)	4.51	Bulut and Tez (2003)
	Pb(II)	4.48	
Peanut husk	Cu(II)	10.15	Li et al (2006)
Jute fibres	Cu(II)	8.40	Shukla and Pai (2005)
Banana pith	Cu(II)	13.46	Low et al (1995)
Groundnut shell	Cu(II)	7.60	Shukla and Pai (2005)
	Cu(II)	7.87	
Chestnut shell	Pb(II)	31.25	This study
	Cd(II)	6.85	

hydroxyl group, carboxyl group 그리고 1200 cm⁻¹와 1700 cm⁻¹사이에서 carboxylate group, carboxyl group,

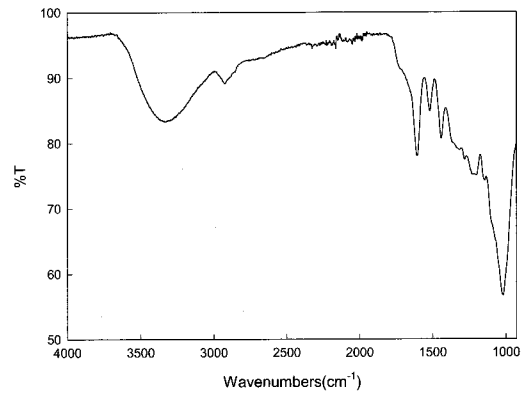


Fig. 3. FT-IR spectrum of chestnut shell used in the batch-type adsorption experiments.

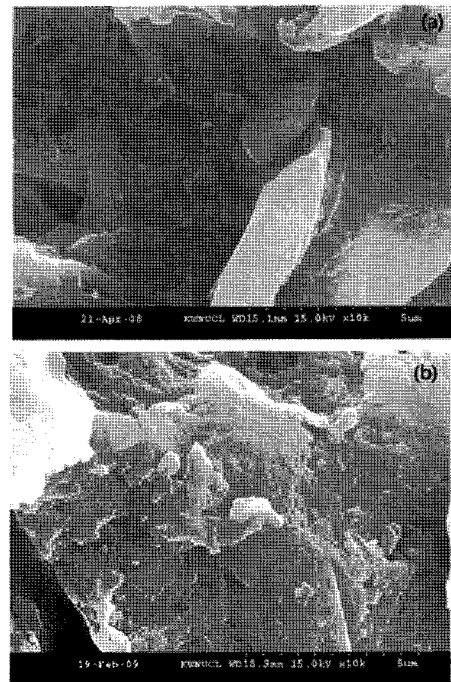


Fig. 4. Scanning electron microscope of chestnut shell before(a) and after(b) metal ion adsorption.

methylene group, ester group 등을 지니는 것으로 나타났다. Yoshio Nakano 등(2001)은 울피의 탄닌성분이 다수

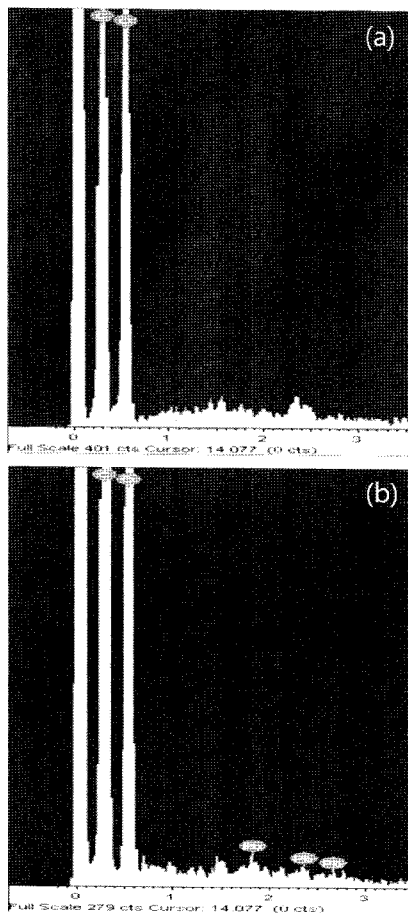


Fig. 5. The SEM-EDS spectrum of chestnut shell before(a) and after(b) metal ion adsorption.

의 페놀성 수산기(hydroxyl group, -OH)를 가지는 화합물로서 Cr 흡착능을 가진다고 보고하였고 Shukla 등(2002)은 톱밥의 주 흡착 관능기를 carboxylate group 과 hydroxyl group으로 판단하여 이를 토대로 중금속의 흡착 메커니즘을 제한한 바 있다²¹⁾. 일반적으로 중금속 흡착능이 가장 뛰어난 관능기는 carboxyl group 이라고 알려져 있는데 carboxyl group은 수용액 속에서 -COO⁻와 H⁺로 해리되며, 일정 pK 값 이상에서 대부분 -COO⁻형태가 되어 양이온성 중금속이 효율적으로 흡착되는 것으로 보고된 바 있다^{7,22)}. 율피의 표면에서 중금속 이온의 흡착 유, 무 상태를 확인하기 위해 SEM-EDS 분석을 실시한 결과 중금속 이온 흡착 전에는 표면이 매끄럽게 안정된 모습이 관찰되었으나 흡착 후에는 전자밀도가 높을 것으로 판단되는 부분이 나타났다(Fig. 4). 이러한 변화가 중금속 이온의 흡착으로 인한 것인지를 확인하기 위해 EDS 분석을 수행한 결과 중금속 이온의 흡착 전에는 중금속 이온의 피크가 나타나지 않았으나 흡착 후에는 납 이온의 피크가 나타나 율피에 중금속 이온이 흡착됨을 직접적으로 확인할 수 있었다. 구리와 카드뮴의 경우 납과 비교하여 흡착량이 낮았기 때문에 EDS 분석결과 상에 이온 피크가

나타나지 않은 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 율피에 의한 중금속 이온 흡착은 물리적인 흡착보다는 관능기에 의한 화학적 흡착일 것으로 판단되었다²²⁾.

요 약

본 연구는 탄닌 성분이 다량 함유된 율피를 사용하여 폐수 중 중금속 3종(Cd, Pb, Cu)에 대한 흡착특성을 알아보고 향후 폐수처리공정에서 생물흡착소재의 적용가능성을 평가하고자 수행하였다. 실험에 사용한 인공폐수에는 Cu, Pb, Cd을 첨가하여 10, 20, 40, 60, 100, 150, 200 mg L⁻¹으로 오염시켰으며 pH 5.5에서 흡착실험을 진행하였다. 율피의 중금속 흡착량은 중금속 유형별로 차이를 나타내었으며 중금속 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하다가 점차 증가율이 감소하여 일정한 평형에 도달하는 경향을 나타내었는데 이는 율피의 표면이 피흡착물질로 채워져 비어있는 흡착가능 영역이 감소하기 때문인 것으로 판단되었다. 상기 연구 결과를 Freundlich 및 Langmuir 모델에 적용한 결과 r²값은 Langmuir 모델에서 Pb, Cu, Cd 3가지 중금속 모두 0.99 이상으로 높게 나타났으며 각 중금속에 대한 율피의 흡착친화도는 Pb>Cu>Cd 순으로 최대흡착량(q_m)은 Pb 31.25 mg g⁻¹, Cu 7.87 mg g⁻¹, Cd 6.85 mg g⁻¹로 조사되었다. FT-IR 분석결과 율피는 1080 cm⁻¹에서 carbonyl group, hydroxyl group, carboxyl group과 1200 cm⁻¹에서 1700 cm⁻¹ 사이의 carboxylate group, carboxyl group, methylene group, ester group 등이 존재하는 것으로 조사되었다. SEM 분석 결과 중금속 이온 흡착 전에는 표면이 매끄럽게 안정된 모습이 관찰되었지만 중금속 흡착 반응 후 전자밀도가 높은 부분이 관찰되어 중금속 이온이 흡착되었을 것으로 판단되었고 EDS 분석을 수행한 결과 중금속 이온의 흡착 후 표면의 납 이온 피크가 관찰되었다. 이상의 결과로부터 율피에 의한 중금속 이온의 흡착은 물리적인 흡착보다는 관능기에 의한 화학적 흡착일 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 2007년도 강원대학교 학술연구조성비로 수행되었으며 일부 시료의 기기분석은 강원대학교 농업생명과학연구원 및 강원대학교 공동실험실습관의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J. and Chung, D. Y. (2007) Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *J. Hazard. Mat.* 147, 91-96.

2. Seo, Y. C., Lee, H. J. and Kim, D. W. (2006) Characteristics of heavy metals bio-sorption by *Penicillium* biomass. *KSFEA*. 9, 49-54.
3. Lee, H. Y., Lim, J. E., Hong, K. C., Yang, J. E. and Ok, Y. S. (2008) Biosorption technology for removal of heavy metals from wastewater : a literature review. *TALS*. 6, 15-24.
4. Brierley, C. L., Brierley, J.A. and Davidson, M.S. (1989) Applied microbial processes for metals recovery and removal from wastewater. In *Metals Ions and Bacteria*(Edited by Beveridge, T. J. and Doyle, R. J.) John Wiley, NewYork, p.359-382.
5. Volesky, B. (1990) Biosorption of heavy metals. CRC Press.
6. Volesky, B. (2007) Biosorption and me, *Water Res.* 41, 4017-4029.
7. Jeon, C. and Choi, S. S. (2007) A study on heavy metal removal using alginic acid. *KORRA*. 15, 107-114.
8. Jeon, B. G. (1998) A Study on the production of chestnut powder in the inner shell(endo carp) of a chestnut from its treatment plant - A basic study on the recycling process design of wasted inner shell. *Waste Recycling and Management Research*. 15, 57-65.
9. Yoshio, N., Kenji, T., and Toshiro, T. (2001) Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel, *Water Res.* 35, 496-500.
10. Hong, K. C., Lee, H. Y., Lim, J. E., Choi, B. S., Yang, J. E. and Ok, Y. S. (2008) Development of precious metal recovery process using agricultural by-product : Gold adsorption in aqueous solution by chestnut shell. *Journal of Agriculture and Life Science*. 19, 105-113.
11. Suh, K. H., Ahn, K. H., Cho, M. C., Cho, J. K., Jin, H. J. and Hong, Y. K. (2001) *Sargassum confusum* for biosorption of Pb and Cr. *J. Korean Fish. Soc.* 34, 1-6.
12. Jeon, D. Y., Lee, K. S., Shin, H. M. and Oh, K. J. (2006) Adsorption characteristics of heavy metals for waste sludge and oyster shell. *KENSS*. 15, 1053-1059.
13. Bae, J. S., Park, C. K., Sung, K. C., Lee, S. W. and Hwang, Y. H. (2003) A study on the adsorption of heavy metals in waste water using domestic clays. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* 21, 124-131.
14. Kim, I. B. (2002) A study on the removal of heavy metals by biomass(I). *J. Korean Society of Environmental Administration*. 8, 223-229.
15. Choi, I. W., Kim, S. U., Seo, D. C., Kang, B. H., Sohn, B. K., Rim, Y. S., Heo, J. S. and Cho, J. S. (2005) Biosorption of heavy metals by biomass of Seaweeds, *Laminaria species, Ecklonia stolonifera, Gelidium amansii and Undaria pinnatifida*. *Kor. J. Environ. Agric.* 24, 370-378.
16. Ruthven, D. W. (1984) Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons, U.S.A.
17. Lee, M. G., Lim, J. H., Hyun, S. S. and Kam, S. K. (2002) Adsorption characteristics of copper ion by jeju scoria. *J. Kor. Soc. of Environ. Eng.* 40, 252-258.
18. Fourest, E. and Volesky, B. (1996) Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.* 30, 277-282.
19. Cho, J. S., Park, I. N., Heo, J. S. and Lee, Y. S. (2004) Biosorption and desorption of heavy metals using *Undaria sp.* *Kor. J. Environ. Agric.* 23, 92-98.
20. Ok, Y. S., Hong, K. C., Yang, J. E. and Joo, J. H. (2009) Gold recovering method in solution by chestnut shell. Korea Patent 10-2009-0006248.
21. Shukla, S. S., Shukla, A., Zhang, Y. H., Dubey, P. and Margrave, J. L. (2002) The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mat.* 95, 137-152.
22. Jeon, C. and Kim, J. H. (2007) Heavy metal removal using sawdust. *KORRA*. 15, 81-88.