



자성체를 사용하는 중금속 오염토양의 새로운 복원기술

전충[†]

강릉원주대학교 생명화학공학과

(2011년 08월 29일 접수, 2011년 12월 09일 수정, 2011년 12월 13일 채택)

Novel Techniques for Remediation of Contaminated Soil with Heavy Metals Using Magnetic Substances

Choong Jeon[†]

Department of BioChemical Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung Daehangno 120, Gangneung, Gangwon-do, 210-702, KOREA

ABSTRACT

In order to remediate contaminated soils with heavy metals, many techniques have been developed and proposed. However, weakness for the various techniques has been making application for actual process difficult. They have been led to the necessity for novel techniques. Therefore, in this study, novel techniques which are developing and commercializing recently in domestic/foreign country will be introduced, especially it will be focused on remediation technique for contaminated soil with heavy metals using magnetic material.

Keywords : Contaminated soil, Remediation, Heavy metal, Magnetic material

초 록

중금속으로 오염된 토양을 복원시키기 위한 여러 가지 기술들이 개발되어지고 제안되어져 왔다. 그러나 다양한 기술들에 대한 단점은 실제공정에 대한 적용을 어렵게 했으며 새로운 기술들에 대한 필요성이 대두되어지고 있다. 그래서 본 논문에서는 최근에 새롭게 개발되어지거나 실용화되어지고 있는 국내외 기술들에 대하여 소개하고자 하며 특히, 자성체를 이용한 중금속 오염토양 복원기술에 대해 중점적으로 고찰하고자 한다.

핵심용어 : 토양오염, 복원, 중금속, 자성체

[†]Corresponding author(metaljeon@gwnu.ac.kr)

1. 서론

지금까지 중금속으로 인한 오염토양을 처리하는 방법으로는 고형화를 비롯하여 고압의 수력을 이용하는 기계적인 방법^{1),2)}, 식물을 이용하는 Phytoremediation과 같은 생물학적 처리법³⁾⁻⁶⁾, 또 직접 소각하여 산화 시키거나 다른 염으로 변화시키는 열 처리법⁷⁾ 그리고 토양세척을 기본으로 하는 화학적 처리법^{8),9)}이 있다. 고압의 수력을 이용하는 기계적인 방법에 의한 토양 중금속 처리와 생물학적 처리는 경제적이지만 효율이 낮은 반면, 열처리는 효율은 높으나 경제성이 낮은 단점이 있다. 이에 비하여 화학물질을 사용하는 토양세척법은 중금속 처리 효율이 매우 높고 비교적 경제적인 감내성도 보장될 수 있다. 그러나 강산을 이용하여 토양을 세척할 경우 토양을 중화시키는 과정에서 다량의 약품이나 물을 사용해야 하는 어려움을 갖고 있으며 토양을 불용화 시키는 단점을 가지고 있다. 또한 강산을 이용하여 토양을 처리하면 화학적으로 안정된 상태에 존재하는 토양 중금속들이 불안정한 상태로 변화되어 자연 상태에서 더욱 쉽게 용출될 수 있어 정화 후 오히려 용출 가능성이 더욱 높은 유해 폐기물이 될 위험성을 갖고 있다.

그래서 최근에는 이러한 단점들을 극복하기 위해서 국/내외적으로 새로운 기술들이 개발되고 있으며 실용화되고 있는 기술도 있다. 본 논문에서는 최근에 개발된 새로운 기술들을 중점적으로 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 국내기술소개

국내에서 적용되는 사례를 보면 중금속을 함유한 액상 폐기물을 침전, 흡착, 이온교환, 산화, 환원 등과 같이 물리화학적 방법으로 처리하는 기술은 이미 부분적으로는 실용화되고 있다. 중금속으로 오염된 토양 정화에 대해 국내에서는 중금속을 불용화 하는 기술, 중금속 용출 및 처리법 등이 적용되고 있으나, 기술수준 아직 미흡

한 상태이다. 현재 국내에서 적용되는 공정으로 고형화 관련 무기성 슬러지 및 하수 슬러지의 시멘트 고형화와 도금 공장 등의 중금속 슬러지의 고형화연구 등을 들 수 있으며 일부 도금 슬러지 처리장이나 환경관리공단이 운영하고 있는 온산 사업소, 화성사업소 및 일부 화력발전소 등에서 슬러지 처리에 고형화 기술을 적용하고 있다. 예를 들어 외국의 고화제인 DMDC를 수입하여 1m³당 시멘트 150kg 과 혼합하여 수화 반응에 의한 단순고화를 하고 있다. 수직 투수성 반응벽체(PRB) 등을 이용한 오염 지반 지하수 정화, 폐광산 폐수 정화 등도 시도되고 있으나, 전반적인 기술수준은 아직 기초적이어서 외국 기술 수준에 접근하기 위해서는 좀더 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

2.2 국외기술소개

오염토양으로부터 중금속 제거를 위한 현장 적용사례는 아직까지 많지 않으며, Superfund (공해방지 사업을 위한 대형자금) site에서 실험실 규모 및 bench scale 규모의 시도를 실시한 바 있는 정도이다. 현재 이 분야에서 앞서가고 있는 국가로는 미국, 독일 및 네덜란드로서 일부 회사에서는 상업적 공정 및 설비를 판매하기도 한다. 이들 국가에서 개발 중이거나 완료된 기술은 대부분 일차로 물리적 선별법으로 오염토양내의 중금속을 농축하거나 입도별로 분급함으로써 비오염 토양을 분리한 다음 중금속을 함유한 토양을 토양세척(soil washing) 혹은 용출법으로 처리하여 오염물질을 제거하는 공정으로 구성되어 있다. 하나의 특징으로는 미국의 오염토양 치유책이 대부분 소각 내지는 열처리에 의존하고 있는 반면 독일 등의 유럽에서는 토양세척법이 주종을 이루고 있다. 토양 세척법은 공정이 간단하고 분진 및 가스 등의 소각부산물로 인한 문제를 야기시키지 않는 장점은 있는 대신에 완전치유책이 아닌 감량법의 일종으로써 토양세척 후 따로 처리하여야 할 Residue가 발생하는 것이 일반적이다.

2.2.1 자기분리기술을 이용한 환경정화

자기 분리 기술을 사용한 환경 오염 물질의 제거 기술은 최근 연구 개발이 진척되어 와, 실용화된 것부터 연구 단계인 것까지 다양하다. 분리 대상 물질은 무기물, 유기물, 입자, 이온 등 여러 가지 형태를 취하고 있기 때문에, 가장 적당한 처리 방법은 그 대상물에 따라 크게 달라진다. 그러나 일단 물질이 자화가 되면 마그네트 기술의 발달에 따라 대단히 강력해진 자기 분리 장치에 의해 용이한 제거가 가능하다. 자기 분리의 특징은, 어떠한 환경에서도 사용할 수 있다는 것과 환경 친화라는 점이다. 자기 분리에는 몇 가지 인가의 방법이 있으나 공통적으로 자장을 인가하는 자석과 간단한 분리 기구로 구성되어 있다. 자기 분리 방법에는 크게 나누어 개방 구배형 자기 분리(Open Gradient Magnetic Separation : OGMS)와 고구배 자기 분리(High Gradient Magnetic Separation : HGMS)가 있다. 개방 구배형 자기 분리(OGMS)는 자석이 만드는 자장에 의한 자기력을 직접 사용하여 물질을 끌어 당겨 분리하는 것으로, 자석으로 사철을 모으는 방법과 완전히 같다. 고구배 자기 분리(HGMS)는 자장 구배를 크게 하여 자기력을 크게 하는 방법이다. 자기 분리하지 못하는 물질도 존재하지(예를 들면 이온 등)만, 그와 같은 경우는 대부분 화학적, 물리적 방법으로 자화가 큰 물질과 결합시키는 것에 의해 외견상의 자화를 크게 하여 자기 분리를 실시할 수가 있다. 일본에서는 이에 대한 몇가지 응용으로 환경정화기술을 발전시켰다. 비소로 오염된 지열수를 처리하는 데에 적용할 때 지열수는 전처리 전에 1기압으로 감압하여 약 100℃로 해 놓는다. 감압 후, 과산화수소수로 산화시켜 아비산 이온을 수산화철과 결합하기 쉬운 비산 이온으로 해 놓는다. 그 후 硫酸 제 2 철을 첨가, 수산화 제 2 철의 미립자가 뭉친 플록을 생성시켜 비산 이온을 흡착시킨다. 이 때에 실리카가 흡착을 방해하는 것이 알려져 있으며 그 영향을 적게 하기 위해 pH를 조정하고 있다. 완성된 플록을 침전조에 침전시킨 후, 윗 부분의 맑은 액체를 자기 분리 장치에 보내고, 남은 미세한 수산화 제 2 철 플록을 분리한다. 자기 분리

층 장치가 분리하는 수산화 제 2 철 입자는 상자성체로, 입경은 1 μ m이하이다. 이와 같은 자화가 작은 미세 입자를 제거하기 위해, 초전도 마그네트를 사용하여 2T의 자장으로 HGMS로 플록을 자기 분리하고 있다. 또한 제지폐수를 정화하는 데에도 이용하고 있다. 폐지에는 종이 외에 인쇄에 의한 염료나 응집제 등이 포함되어 있기 때문에 폐액 중에는 폐지의 펄프 외에 이들 착색 성분이나 오탁 물질이 섞여 COD를 상승시키고 있다. 西嶋(nishijima)연구실에서는 이들 배수 안의 불순물을 자기 분리에 의해 고효율적으로 분리·제거하여 재이용이 가능한 물로서 회수하는 폐수 처리 시스템을 개발하였다. 착색 성분이나 오탁 물질의 자화는 작아서 직접 자기 분리 할 수 없기 때문에 전처리로서 콜로이드법으로 강자성 미립자에 이들 COD 오탁 물질을 흡착시킨다. 이어, 일단 침전 분리로 큰 입자를 분리한 후, 그래도 분리하지 못했던 오탁 물질을 자기 분리한다. 또한, (財)Iwate 산업 진흥 센터와 (獨)물질·재료 연구 기구가 개발한 EDCs를 대상으로 한 분리·농축·제거를 위한 자기 분리 시스템을 소개하면, 이 방법은 특정 물질만을 자성 입자에 부착시키고 그 자성 입자를 자기 분리하여 특정 물질을 제거한다. 개념적으로는 자기 비즈와 유사한 방법이나 공업 응용이기 때문에 의료용과 비교하여 보면 대량 처리, 경제성이 보다 중요하게 대두된다¹⁰⁾.

2.2.2 기능성 자성체를 이용한 정화공법

위에서 소개한 공법들을 정리하여 보면 용출 흡착기능으로 중금속을 제거하는 방법인 킬레이트를 이용한 토양세정(Soil Flushing)이 정화효과나 경제성 면에서 유리한 점이 많다는 것을 알 수 있다. 그러나 문제점은 이런 화학물질들 자체가 환경오염물질로 부분적으로 토양에 남게 되면 제 2의 환경오염을 유발한다는 사실이다. 또한 이런 킬레이트들을 통해 중금속들의 유동성이 증대되어 더 쉽게 지하수로 흘러들어 가는 부작용까지 발생하게 된다^{11)~14)}. 이러한 단점들을 보완할 수 있는 기능성으로 금속 킬레이트를 포함하는 이온

교환수지 등의 입자를 이용하는 방법을 생각할 수 있다. 그러나 일반적으로 사용되는 이온교환수지는 그 입자가 너무 커서 오염토양 처리에 적용할 경우 작은 토양입자에 흡착되어 있는 중금속들이 잘 떨어지지 않아 처리효율이 떨어지게 된다. 만일 입자가 작은 이온교환성 입자나 킬레이트를 보유한 입자를 중금속 오염토양과 수용액상에서 반응시켜 토양을 중금속으로부터 정화한 후 이 입자들을 손쉽게 다시 회수할 수 있다면 이상적으로 토양정제를 수행할 수 있을 것이다. 이로써 기능성 자성체에 의한 중금속 오염 토양의 정화가 제안되었다. 이 자성체는 매우 작은 입자로 이루어져 있고 이온교환성 기나 킬레이트를 포함하고 있어 높은 효율의 정화처리가 가능하다. 처리과정은 산이나 염기가 첨가되지 않은 수용액상에서 진행되어 처리 후 토양에는 어떤 화학적인 변화도 일어나지 않아 토양 미생물 등이 보존되어 그대로 재사용 할 수 있고, 또한 처리 후에는 기능성 자성체의 자성을 이용하여 자력으로 입자를 쉽게 회수할 수 있다¹⁵⁾. 국외에서 제조된 자성체 중 기능성을 부여한 입자는 현재 주로 의료용으로 쓰이고 있으나 고가의 제품이어서 오염토양의 정화공정에 상용화된 사례는 아직 없다.

(1) 기능성 자성체

과산화철 (Magnetite, $Fe_3O_4 = FeOFe_2O_3$)은 철의 가장 안정된 구조로 검은색이며 자성을 가지고 있다. 기능성 자성체의 초기형태는 이 과산화철에 기능성 고분자를 입힘으로써 덩치가 큰 이온교환수지의 단점을 보완하기 위한 방법으로 고안되었다¹⁶⁾. 따라서 초기의 기능성 자성체는 이온교환수지의 기초 하에 표면적이 큰 미립자형태로 제조되었다^{17),18)}. 그러나 오늘날에는 화학적인 변형이 쉽고 생체친화적인 장점 때문에 PVA(Polyvinylalcohol)을 과산화철에 입힌 형태가 가장 많이 쓰이고 있다. 이런 장점에 따라 이 자성고분자는 여러 기능성 기를 결합시켜 사용할 수 있는 유리한 점이 있어서 주로 약물전달시스템(Drug Delivery System)과 같은 의료분야에 쓰여지고 있다^{19)~21)}. 제조환경을 변화시켜 주변

자성고분자 입자의 크기를 조절할 수 있다. 표면적을 가능한 한 크게 하여주기 위해 몇 년 전부터는 나노미터 크기의 자성고분자까지 제조되고 있다^{22),23)}. 고분자 표면에 기능성 기를 결합시키는 전통적인 방법으로 Bromcyan (BrCN)을 활성제로 써서 리간드를 고분자 표면의 OH기에 끌어들이는 방법이 많이 사용되어 왔다. 그러나 이 방법은 후에 개발된 다른 방법들에 비해 여러 단점이 있다. 먼저 친전자성의 Carbamide 때문에 BrCN의 결합이 약해지고, 무엇보다 연결되는 리간드의 결합이 불안정해지는 단점이 있다²⁴⁾. 또한 BrCN이 맹독성 물질이기 때문에 다루기 힘든 약점도 있다. 지금까지 대안으로 여러 활성물질이 연구되어졌는데 Sulfonyl-, Tresyl- 또는 Tosylchlorid²⁵⁾, Carbonyldiimidazol oder Triazin의 변형물^{26),27)}, Epoxide 결합물^{28),29)}, Bis(4-nitrophenyl)carbonate³⁰⁾, Diethylaminosulfurtrifluoride (DAST)³¹⁾ 그리고 2methylpyridin (FMP)³²⁾ 등을 예로 들 수 있다. 중금속 처리용으로 주로 이용되는 카르복실기를 고분자 표면에 끌어들이기 위해서는 radiation grafting법이 주로 이용되고 있다. 이때 공정중 Acrylic acid와 촉매로서 Cer(IV)-ammoniumnitrate가 사용 된다³³⁾. 그러나 상세한 공정은 특허로서 보호받고 있다.

(2) 각 중금속에 알맞은 functional group(기능성 기)의 선정

중금속을 처리하여 줄 때 일어날 수 있는 반응은 여러 가지가 있을 수 있겠으나 어떤 매체를 이용하여 일으킬 수 있는 반응은 두 가지로 요약할 수 있다. 그 하나는 금속 킬레이트를 이용하여 중금속과 배위결합을 이루도록 하는 것이고 다른 하나는 표면 흡착성을 유도하는 것이다. 이렇게 볼 때, 기능성 자성체의 제조는 화학물질을 사용하여 자성체에 기능성 기를 부여하는 것과 기존의 이온흡착성 물질을 자성체와 결합시켜 복합재료로 만드는 것 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 기능성 기를 자성체에 결합시키는 방법은 제조방법이 복잡해져 생산비가 비싸질 우려가 있

으나 중금속만을 선택적으로 처리할 수 있어 높은 정화효과를 기대할 수 있겠다. 반면 복합재료로서 복합기능성 자성체를 이용하는 방법은 기존의 값싼 이온흡착물질을 이용할 수 있어 제조단가가 싼 대신 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘등과 같은 토양의 모든 다른 금속과 반응하기 때문에 상대적으로 많은 양이 요구되는 것이 단점이 될 것이다. 기능성 자성 고분자 제조에 사용될 기능성 기의 선정에서 주의할 사항은, 각 중금속들의 성질이 다르기 때문에 모든 중금속을 한 가지 기능성기를 사용하여 효과적으로 추출하기란 거의 불가능하다는 사실이다. 특히 수은의 경우는 기능성기에 반드시 유황이 포함되어 있어야 효과적인 처리를 기대할 수 있다. 하지만 전술한 바와 같이 EDTA, IDA등과 같은 금속 킬레이트를 포함하는 화합물은 폐수나 하수의 Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr, Mn등의 처리에 높은 효율을 기대할 수 있어 흔히 폐수의 중금속 처리용으로 많이 사용되는 이온교환수지 표면에는 이런 금속 킬레이트들이 화학적으로 고정화되어 있다. So의 연구 결과를 보면 중금속 오염토양을 정화할 때에 복잡한 구조의 금속 킬레이트보다는, 이런 킬레이트들이 공통적으로 포함하고 있는, 단순한 카르복실기를 사용하여 처리하는 것이 더 효과적이었다¹⁵⁾. 특히 카르복실기는 납과 같이 독성이 강하고 토양에서 유동성이 작아 식물추출법등으로 처리하기 어려운 중금속의 처리에 매우 높은 효율을 보였다. 우리나라도 폐 광산, 군대 주둔지, 전지 공장, 주유소 등지에 납 오염이 심각해 오염토양 복원에 많은 경제적인 투자가 불가피한 상황이다.

3. 결론

기능성 자성체를 이용한 토양의 중금속 처리공법은 매우 새로운 공법의 하나로서, 자성물질에 중금속에 대한 친화도가 높은 기능성 물질을 결합시켜 중금속으로 오염된 토양 세척수 또는 물과 혼합하여 중금속을 원 매체로부터 기능성 자성체로 이전시킨 후 중금속으로 농화된 기능성 자성체를 외부 자장으로 회수하고 이를 다시 재

생시켜 사용하는 공법이다. 오염토양의 중금속 형태에 따라 적절한 세척수를 사용하여 정화할 수 있으며, 특히 유동성 중금속을 정화하여 토양 폐기물의 위해성을 제거하거나 감소시킬 수 있다. 그러므로 기능성 자성체를 이용한 토양의 중금속 처리공법은 특히 유동성 중금속으로 오염된 토양을 대상으로 적용할 경우 토양의 성질을 유지한 채 중금속 제거를 가능하게 하며 공정이 비교적 단순하여 처리 단가가 타 공정에 비하여 낮아질 수 있는 장점이 있다. 따라서 중금속으로 오염된 환경정화에 경제적인 감내성을 부여할 수 있고, 토양을 손괴시키지 않고 오염토양을 정화할 수 있는 기능성 자성체를 이용한 중금속 오염 토양 정화공법에 대한 기술의 개발이 필요하다.

참고문헌

1. Bank, M., "Basiswissen Umwelttechnik Wasser", Luft, Abfall, Lrm, Umweltrecht. 2., bearb. Aufl., Vogel Wrzburg, 757 S. (1994).
2. Schuster, M., Sandor, K. and Mller, J., "Umweltchem. Entfernung von Schwermetallen aus einem Boden mit hohem Schluffanteil", kotox., 10(2), pp. 99~106. (1998).
3. Huang, J. W., Chen, J., Berti, W. R. and Cunningham, S. D., "Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction", Environ. Sci. Technol., 31(3), pp. 800~805. (1997).
4. Wu, J., Hsu, F. C. and Cunningham, S. D., "Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constants", Environ. Sci. Technol., 33(11), pp. 1898~1904. (1999).
5. Blaylock, M. J., Salt, D. E., Dushenkov, S., Zakharova, O., Gussman, C., Bolto, B. A. and Pawlowski L., : in Wastewater treatment by Ion-exchange (1th ed.) great britain, new York, U.S.A., pp. 209~253. (1987).

6. Vassil, A. D., Kapulnik, Y., Raskin, I. and Salt, D. E., "The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian Mustard", *Plant Physiol.*, 117, pp. 447~453. (1998).
7. Roll, J., : *Entsorgungstechnik*. VCH Verlag Weinheim, S. 117~157. (1996).
8. Langen, M., : *Untersuchungen zu Grundlagen der namechanischen Bodenwsche unter besonderer Bercksichtigung der Abtrennung von Schwermetalltrgerstoffen durch Dichtesortierung und Magnetisierung*. Dissertation an der RWTH Aachen, S. pp. 1~19. (1995).
9. Steele, M. C. and Pichtel, J., "Ex-situ remediation of metal-contaminated superfund soil using selective extractants", *J. Environ. Engineering*, 7, pp. 639~645. (1998).
10. Hiroshi, H., Masanori, Abe. and Kohki, Noda., "Biomedical and environmental applications of functionalized magnetic beads", (2005).
11. Lorenz, J., : *Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Gewssersedimenten durch EDTA und NTA bei aerober und anaerober Wasserphase*. Dissertation an der TH Karlsruhe, S. 1~4. (1997).
12. Hairston, D. W., "Ring up the chelates", *Chem. Engineering*, 1, pp. 57~60. (1997).
13. Chen, S.-Y., Liou, C.-N. and Lin, J.-G., "The influence of nitrilotriacetic acid (NTA) on metal mobilization from a contaminated river sediment", *Wat. Sci. Tech.*, 37(6-7), pp. 47~54. (1998).
14. Hong, P. K. A., Li, C., Banerji, S. K. and Regmi, T., "Extraction, recovery, and biostability of EDTA for remediation of heavy metal-contaminated soil", *J. Soil Contamination*, 8(1), pp. 81~103. (1999).
15. So, H., "Einsatz von Magnetite-immobilisierten Chelatoren zur Extraktion von Schwermetallen aus Boden und Wasser", Dissertation an der RWTH Aachen, S. 21~23. (2003).
16. Bolto, B. A., "Magnetic particle technology for wastewater treatment", *Waste Management*, 10, pp. 11~21. (1990).
17. Mueller-Schulte, D., Fssl, F. and De Cuyper, M., "Novel magnetic microcarriers on the basis of poly(vinylalcohol) for biomedical analysis", In: *Scientific and Clinical Applications of magnetic carriers*, Haefeli et al. (eds.), Plenum Press New York, S. pp. 93~107. (1997).
18. Ozaki, H., Liu, Z. and Terashima, Y., 1991 "Utilization of microorganisms immobilized with magnetic particles for sewage and wastewater treatment", (1991).
19. Mueller-Schulte, D. and Brunner, H., "Novel magnetic microspheres on the basis of poly(vinylalcohol) as affinity medium for quantitative detection of glycosylated haemoglobin", *J. Chromatography A*, 711, pp. 53~60. (1995).
20. Bergemann, C., Mueller-Schulte, D., Oster, J., Brassard, L. and Lbbe, A. S., "Magnetic ion-exchange nano- and microparticles for medical, biochemical and molecular biological application", *J. Magnetism and Magnetic Mat.*, 194, pp. 45~52. (1999).
21. Parikh, I. and Cuatrecasas, P., "Affinity Chromatography. In: *Molecular Interactions in Bioseparations*, Ngo, T.N. (eds.)", Plenum Press New York, S. 3~13. (1993).
22. Dresco, P. A., Zaitsev, V. S., Gambino, R. J. and Chu, B., "Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles", *Langmuir*, 15, pp. 1945~1951. (1999).
23. Zaitsev, V. S., Filimonov, D. S., Presnyakov, I. A., Gambino, R. J. and Chu, B., "Physical

- and chemical properties of magnetite and magnetite-polymer nanoparticles and their colloidal dispersions”, *J. Colloid and Interface Sci.*, 212, pp. 49~57. (1999).
24. Lasch, J. and Koelsch, R., “Enzyme linkage and multipoint attachment of agarose bound enzyme preparation”, *Eur. J. Biochem.*, 82, pp. 181~186. (1978).
25. Nilsson, K. and Mosbach, K., “Immobilization of enzymes and affinity ligands to various hydroxyl group carrying supports using reactive sulfonyl chlorides”, *Biochem. and Biophysical Res. Communications*, 102(1), pp. 449~457. (1981).
26. Hearn, M. T. W., 1986: “Application of 1,1-carbonyldiimidazole-activated matrices for the purification of proteins”, *J. Chromatogr.*, 376, pp. 245~257. (1986).
27. Bethell, G. S., Ayers, J. S., Hearn, T. W. and Hancock, W. S., “Investigation of the activation of cross-linked agarose with carbonylating reagents and the preparation of matrices for affinity chromatography purifications”, *J. Chromatogr.*, 219, pp. 353~359. (1981).
28. Porath, J. and Axen, R., “Immobilization of enzymes to agar, agarose and Sephadex supports”, *Methods Enzymol.*, 44, pp. 19~45. (1976).
29. Morgan, P. E., Thomas, O. R., Dunnill, P., Sheppard, A. J. and Slater, N. K., “Poly(vinylalcohol)-coated perfluorocarbon supports for metal chelating affinity separation of a monoclonal antibody”, *J. Mol. Recognition*, 9(5-6), pp. 394~400. (1996).
30. Narinesingh, D. and Ngo, T. T., “Activation of supports containing hydroxyl groups using bis(4-nitrophenyl)carbonate”, *Analytical Letters*, 29(4), pp. 547~564. (1996).
31. Monthiller, S., Heck, M.-P., Mioskowski, C., Lafargue, P., Lellouche, J.-P. and Masella, M., “An efficient activation of the hydroxyl function by (diethylamino)sulfur trifluoride (DAST): preparation of chiral polyoxygenated tetrahydrofurans by stereoselective benzyloxy group participation”, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 134, pp. 145~151. (1997).
32. Ngo, T. T., “Procedure for activating polymers with primary and/or secondary hydroxyl groups”, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 17, pp. 229~239. (1988).
33. Mueller-Schulte, D., “Synergistic-radiation grafting: A novel modification technique for the preparation of biomaterials”, *Radiat. Phys. Chem.*, 42, pp. 891~896. (1993). 