

해조류, *Sargassum sagamianum*을 이용한 Pb 흡착 및 탈착

†서근학·¹안갑환·²공인수
부경대학교 화학공학과, ¹지산대학 환경관리과, ²부경대학교 생물공학과
(접수 : 1999. 9. 30., 게재승인 : 1999. 10. 21.)

Biosorption and Desorption of Pb by Using *Sargassum sagamianum*

Kuen-Hack Suh[†], Kab-Hwan Ahn¹, and In-Soo Kong²

Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

¹Dept. of Environmental Science & Technology, Jisan College, Pusan, Korea

²Dept. of Biotechnology and Bioengineering, Pukyong National University, Pusan, Korea

(Received : 1999. 9. 30., Accepted : 1999. 10. 21.)

Biosorption of Pb was evaluated for *Sargassum sagamianum*. An adsorption equilibrium was reached in about 1 hr. The uptake capacity of Pb was 224.5 mg Pb/g biomass. The adsorption parameters for Pb were determined according to Langmuir and Freundlich model. With increasing pH, more negative sites are becoming available for adsorption of Pb. When Ca and Mg concentration increases in Pb solution, Pb was selectively adsorbed. The Pb adsorbed by *S. sagamianum* could be desorbed by desorption process and the efficiency from 0.1M HCl, 0.1M HNO₃, and 0.1M EDTA was above 95%. *S. sagamianum* was reused 6 times and the total uptake was 736.8 mg Pb/g biomass.

Key Words : biosorption, desorption, *Sargassum sagamianum*, Pb

서 론

최근 산업기술의 발달에 따른 중금속의 사용량이 해마다 증가하고 있는데, 광산업, 염색공업 및 도금산업 등에서 다양 발생하는 중금속들이 폐수를 통해 수계로 배출되면 먹이 연쇄를 통해 생태계를 파괴하고 인체에 치명적인 영향을 미치는 등 이로 인한 환경오염이 날로 심각해지고 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(¹). 따라서 중금속을 제거 또는 회수하는 공정들이 많이 연구, 개발되고 있는데, 최근에는 해조류나 미생물 등 생체물질의 표면이나 내부로 물리적, 화학적 및 생물학적 상호 작용에 의해 중금속을 흡착시켜 제거해내는 생체흡착법이 많은 관심을 모으고 있다(²⁻⁴).

생체흡착은 생체흡착제 표면에 존재하는 carboxyl, amino, phosphate, sulfate 및 hydroxyl 등의 작용기에 중금속이 흡착되는

현상(⁵)을 말하며, 생체물질 자체가 가지고 있는 Ca, Mg, K 및 Na 등의 금속들과 중금속간의 이온교환에 의해서도 중금속은 제거된다(⁶). 생체흡착법은 100 mg/L 이하의 저농도로 존재하는 중금속의 제거시에 매우 효과적이며, Na, Ca, Mg 및 K 등의 경금속 존재시에도 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있고 넓은 범위의 pH에서도 사용할 수 있다. 생체흡착에 사용할 수 있는 생체흡착제로는 해조류, 바테리아 및 효모 등 여러 가지가 있다. 이 중에서도 특히 해조류는 Na, K, NH₄⁺, NH₄⁺-Ca 및 Na-Ca염 형태로 이루어져 있는 다당류인 alginic acid가 많은 부분을 차지하고 있는데(⁷), alginic acid의 구성 성분인 uronic acid의 carboxyl group 사이에 금속 이온이 결합하여 3차원적인 망상구조의 gel을 형성하여 중금속을 흡착하기 때문에(⁸) 일반적으로 타 생체흡착제에 비해 중금속 흡착 성능이 우수한 특징이 있다. 또한 Na, Ca, Mg 및 K 등이 다양 존재하는 해수에서 자생하므로 중금속 흡착시 경금속들이 존재하여도 타 생체흡착제보다 훨씬 영향을 적게 받는다.

본 연구에서는 우리나라 전역에 푹넓게 자생하고 있는 해조류인 *Sargassum sagamianum*(비틀대 모자반)을 이용하여 드성 중금속인 Pb의 생체 흡착 실험을 수행하여, 흡착 시간 및 중금속 농도에 따른 흡착 평형, Pb 흡착시 Ca 및 Mg 등의 경금속 영향 및 pH의 영향 등을 검토하고자 하였다. 또한 Pb 회수 가능성을 알아보기 위해 HCl, HNO₃, EDTA 및 NaOH를 탈착 용액으로 하여 Pb 탈착 실험을 수행하였으며, 흡착과 탈착 실험을 6회 반

[†] Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

Tel : 051-620-1467, Fax : 051-625-4055

E-mail : khsuh@dolphin.pknu.ac.kr

복수 행하여 *S. sagamianum*의 흡착에 대한 재생성을 검토하여 연속공정에 대한 예비자료를 얻고자 하였다.

재료 및 방법

생체흡착제 및 금속 시약

본 연구에 사용한 생체흡착제는 해조류 중에서도 갈조류에 속하는 *Sargassum sagamianum*(비틀대 모자반)로서 일본과 우리나라 전역에 폭넓게 자생하고 있는 종이다. *S. sagamianum*은 수개체가 반상근에서 직립하고 줄기는 원주상이고 짧으며, 중심가지는 가늘고 나선상으로 비틀어져 있고 높이는 약 30 cm 정도이다(9). 실험에 사용할 때는 해조류를 증류수로 세척후 건조 후에 분쇄하여 표준체로 0.355 mm 이하의 크기만을 사용하였다.

본 연구에 사용한 중금속 시약들은 모두 특급시약으로 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 및 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, 실험시 탈이온수에 녹여 필요한 농도로 제조하였다. 중금속 및 경금속의 농도 분석에는 원자흡수 분광계(Shimadzu AA-670)를 사용하였고, 농도를 분석하기 위한 검량선 작성시에는 표준용액(1000 mg/L)을 사용하였다.

실험 방법

*S. sagamianum*를 이용한 Pb 흡착시 흡착에 필요한 시간을 결정하기 위해 초기 중금속 농도, 1000 mg/L인 Pb 용액 100 mL와 *S. sagamianum* 0.1 g을 300 mL 삼각 플라스크에 넣고 shaking incubator에서 30°C, 150 rpm으로 교반시키면서 일정 시간마다 1 mL의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 10000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상동액을 적절히 회석한 후 원자흡수 분광계로 그 농도를 측정하였다. 중금속 농도 변화에 따른 흡착량, pH 영향 및 Ca 및 Mg 경금속 영향 등의 실험은 상기 실험 방법과 동일하게 수행하였으며, pH 조절에는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하였다.

*S. sagamianum*에 흡착된 Pb의 탈착을 통한 회수 가능성과 *S. sagamianum*의 재생성을 알아보기 위해 0.1 M HCl, 0.1 M HNO_3 , 0.1 M EDTA 및 0.1 M NaOH를 이용한 탈착 실험을 수행하였다. 1000 mg Pb/L 용액에 *S. sagamianum*를 1 g/L가 되도록 하여 50 mL 원심분리관에 넣고 30°C에서 1시간 동안 흡착시킨 후 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 흡착제와 Pb 용액을 완전히 분리하였다. 상동액 농도를 분석하여 중금속 흡착량을 결정하였고, 중금속 용액으로부터 분리된 흡착제는 여러 종류의 탈착 용액으로 30분간 shaking incubator에서 30°C, 150 rpm에서 탈착시켜 각 용액에 따른 탈착율을 비교하였다. 상기 과정을 6회 반복 수행하여 *S. sagamianum*의 재생성 및 전체 흡착량을 확인하고 가장 효과적인 탈착 용액도 선별하였다. 중금속의 흡착량은 아래식을 이용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M}$$

여기서 q는 중금속의 흡착량(mg/g biomass), V는 용액의 부피(L), C_i 와 C_f 는 각각 초기와 최종 중금속 농도(mg/L), M은 해조류의 건조 무게(g biomass)이다.

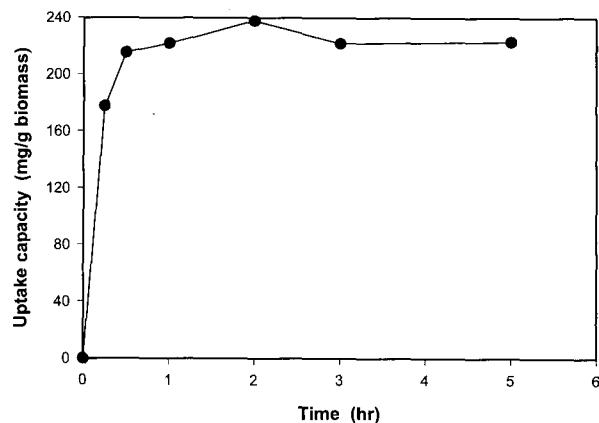


Figure 1. Time course of uptake capacity of Pb by *S. sagamianum*.

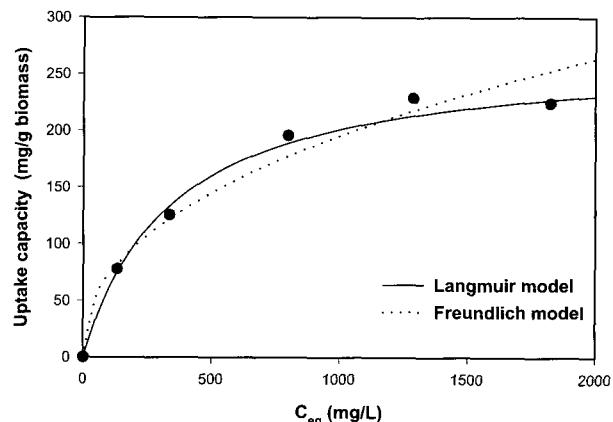


Figure 2. Biosorption isotherm of Pb by *S. sagamianum*.

결과 및 고찰

Pb 흡착 평형

*S. sagamianum*가 Pb을 흡착함에 있어 평형에 도달하기까지 걸리는 시간을 알아보기 위해 초기 중금속 농도 1000 mg/L(초기 pH : 4.4)에서 흡착을 시키고 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 결과를 Figure 1에 도시하였다. Pb는 약 1시간 후에 흡착 평형에 도달하여, 이후의 실험에서는 흡착 시간을 1시간으로 하여 실험을 수행하였다.

중금속 농도 변화에 따른 *S. sagamianum*의 흡착량을 알아보기 위해 초기 중금속 농도를 200~2000 mg/L까지 변화시키면서 흡착실험을 수행하였는데, Figure 2에서 보듯이 Pb는 1500 mg/L 이상의 농도에서 흡착 평형에 도달하여 224.5 mg Pb/g biomass을 흡착하였다. *S. sagamianum*의 Pb흡착능력은 미생물 생체흡착제로 많이 사용되고 있는 *Saccharomyces cerevisiae*보다는 4배, *Zoogloea* sp.보다 약 1.5배 더 우수한 것으로 조사되었다(10,11).

잔류 중금속이온의 평형농도 함수로서 Langmuir 또는 Freundlich 모델을 따르는 것이 보통이다. Langmuir 흡착등온식은 단분자층 흡착의 가정하에 얻어진 식으로

$$q = \frac{bQ_{\max}C_{eq}}{1 + bC_{eq}}$$

로 나타내며, 여기서 q는 흡착용량(mg/g biomass), b는 흡착으로

Table 1. Langmuir model parameters on uptake capacity of Pb by *S. sagamianum*.

Heavy metal	Q_{\max}	b	r^2
Pb	270.3	0.00297	0.99

Table 2. Freundlich model parameters on uptake capacity of Pb by *S. sagamianum*.

Heavy metal	K	1/n	r^2
Pb	9.98	0.4306	0.97

인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수, Q_{\max} 는 최대 흡착량(mg/g biomass), C_{eq} 는 용액의 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 모델은 실험식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q = KC_{eq}^{1/n}$$

여기서 q 는 흡착제 무게당 흡착된 중금속이온의 질량(mg/g biomass.), C_{eq} 는 잔류 중금속 이온의 평형농도(mg/L), K와 1/n은 Freundlich 상수로서 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개변수이다.

상기 결과를 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 적용시켜 구한 상수값을 Table 1과 Table 2에 각각 도시하였다. Table 1과 Table 2에서 보듯이 Pb의 경우 두 흡착 모델에 대해 상관계수, r^2 의 값이 0.99 및 0.97로 매우 높아 적용이 잘 되었다. Table 1과 Table 2의 상관계수를 사용하여 계산한 계산치와 실험으로부터 구한 실험치를 비교하여 Figure 2에 도시하였다. Freundlich 등온식보다 Langmuir 등온식에 실험치가 더 잘 부합됨을 알수 있었고, Langmuir 모델로 계산된 Q_{\max} 를 보면 Pb는 270.3 mg/g biomass로서 실제 실험치보다는 큰 차이를 나타내지는 않았다.

Ca 및 Mg 경금속에 대한 선택성 실험

중금속 포함된 폐수에는 Ca나 Mg 등의 경금속들이 존재하는데, 중금속 제거 공정에서 중금속만을 선택적으로 제거하지 못하고 경금속들이 함께 제거가 된다면 효율이 급격히 감소하게 되는 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 경금속 존재시에 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있는지를 확인할 필요가 있는데, 이를 위해 Ca 및 Mg가 각각 0~500 mg/L 공존하는 500 mg/L Pb-용액에서 *S. sagamianum*의 흡착 실험을 수행하였는데, 그 결과를 Figure 3(a) 및 (b)에 도시하였다. Figure 3(a)에서 Pb 용액 중에 Ca가 500 mg/L에서 Ca가 13.8 mg/g biomass까지 흡착되었고 Pb의 흡착량이 Ca가 없을 때보다 약 40% 정도 감소는 하였지만, Ca가 200 mg/L 이하에서는 Pb에 대한 선택성이 매우 높았다. Mg가 500 mg/L 존재할 때(Figure 3(b))는 Pb의 흡착량이 20% 정도 감소하였지만 Mg는 전혀 흡착되지 않고 Pb만을 선택적으로 제거하는 것이 가능하였다. Ca 및 Mg 존재시에 Pb의 흡착량이 감소하는 것은 고농도로 존재하는 경금속 이온들이 Pb 흡착에 대한 inhibitor 역할을 하기 때문인 것으로 사료되었다.

pH 영향

중금속 용액의 pH가 변하면 중금속 생체 흡착시 용존되어 있는 수소 이온과 수산화 이온의 영향으로 흡착량에 변화가 생긴

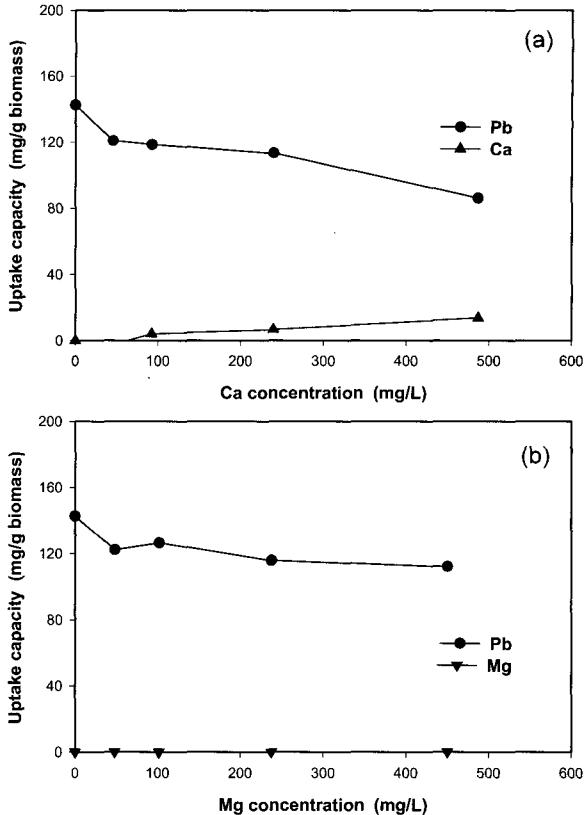


Figure 3. Effect of light metals on uptake capacity of Pb by *S. sagamianum*.

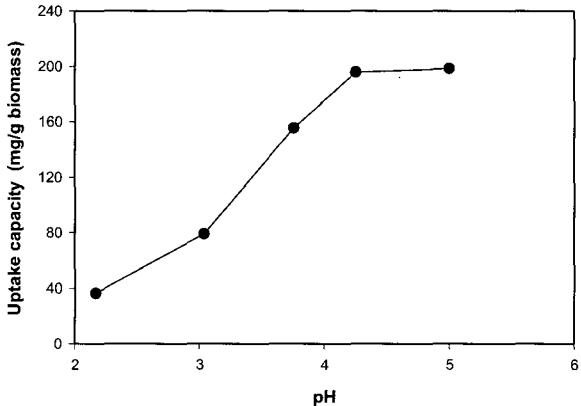


Figure 4. Effect of pH on uptake capacity of Pb by *S. sagamianum*.

다. 따라서 본 연구에서도 *S. sagamianum*의 중금속 흡착시 pH에 따른 흡착량 변화를 알아보기 위해 1000 mg/L의 Pb 용액을 0.1M HCl과 0.1M NaOH로 pH를 2~5까지 변화시켜 흡착실험을 수행하여 Figure 4에 도시하였다. 본 실험에서 pH 5 이상에서는 Pb가 흰색의 수산화물 침전이 형성되어 그 이상의 pH에서는 침전에 의한 중금속 제거와 생체 흡착에 의한 중금속 제거를 구별할 수 없기 때문에 실험을 수행하지 않았다. Pb 중금속은 pH가 높아질수록 흡착량이 증가하였고 pH 4 및 5에서 최대 흡착량을 나타내었다. 이러한 현상은 해조류의 표면에 존재하는 여러종류의 수산화기나 카르복시기 등이 pH가 낮을 때는 전체 표면전하가 양으로 하전되어 양이온인 Pb이온의 접근을 저해하기 때문으로 사료된다(12, 13).

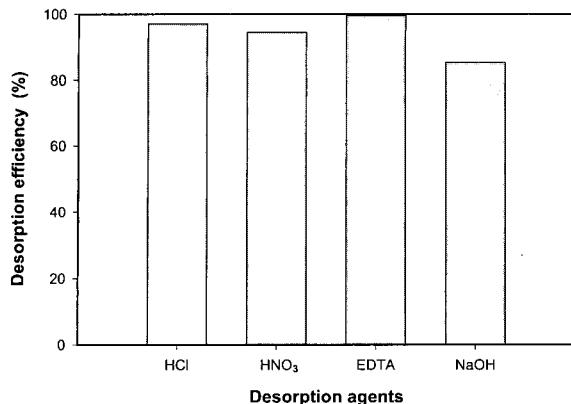


Figure 5. Desorption efficiency of Pb by *S. sagamianum*.

Pb 흡·탈착 및 흡착제 재사용

생체 흡착제로 사용하는 생체흡착제는 환경적 측면에서 2차적 오염을 유발시키지 않기 위해 흡착 후 탈착을 통한 중금속 회수가 이루어져야 하고, 경제적 측면에서 재흡착이 이루어져 흡착제 재생이 가능하여야 한다. 먼저 흡착된 Pb의 회수율을 알아보기 위하여 1000 mg Pb/L 용액으로 흡착시킨 *S. sagamianum*에 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.1 M EDTA 및 0.1 M NaOH를 이용하여 탈착 실험을 수행한 결과를 Figure 5에 도시하였다. 이때 흡착된 Pb는 160±20 mg/g biomass이다. Figure 5에서 *S. sagamianum*의 탈착율은 EDTA를 이용하였을 때 100%였고, HCl 및 HNO₃의 산으로 탈착시켰을 때는 97% 및 95%로 높은 탈착율을 나타내었으며, NaOH로 탈착시켰을 때는 85%의 탈착율을 나타내었다. EDTA를 이용한 탈착에서는 EDTA가 강한 치물을 형성하기 때문에 흡착되어 있는 Pb와 치물을 형성하여 *S. sagamianum*로부터 탈착시키는 것으로 사료되었으며, HCl 및 HNO₃ 등의 산으로 탈착시켰을 때 탈착율이 높은 것은 수소 양이온의 농도가 높아져 cell 표면의 수산화기, 카르복시기 및 인산기 등의 작용기에 흡착되어 있는 Pb 이온을 분리하기 때문인 것으로 사료되었다(6). 또한 NaOH를 이용한 탈착에서는 수산화기의 영향으로 흡착되어 있던 Pb가 일부 탈착되기는 하였지만 완전히 이루어지지 못한 것으로 사료되었다.

*S. sagamianum*를 Pb의 생체흡착제로 이용하여 연속적인 흡착과 탈착 공정의 가능성을 판단하기 위하여 흡·탈착과정을 반복하였을 때 흡착량과 탈착량 및 *S. sagamianum*의 재생 정도를 알아보기 위하여 흡착과 4종류의 탈착 용액을 이용한 탈착 과정을 6회 반복 실현하여 Figure 6에 도시하였다.

Figure 6에서 HCl과 HNO₃ 등의 산으로 탈착시킨 경우에는 6회까지 Pb 흡착량은 약간 감소하였지만 거의 일정하게 유지되었고 탈착 또한 완전히 이루어져 *S. sagamianum*의 재생성이 매우 좋은 것으로 나타났다. EDTA를 이용하여 탈착시킨 경우 6회까지 흡착과 탈착과정을 반복하였을 때 탈착은 완전히 이루어졌으나 흡착량이 크게 감소하는 것으로 나타났으며, NaOH를 이용한 탈착에서는 흡착량이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다.

흡착과 탈착의 반복에 따라 Pb의 흡착량과 탈착율의 변화를 보다 명확하게 확인하기 위해, Figure 7에는 Pb의 흡착에 *S. sagamianum*를 재사용할 때 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.1 M EDTA 및 0.1 M NaOH로 탈착시킨 경우의 누적 흡착량을 나타내고, Figure 8에는 각 탈착 용액에서 흡착과 탈착 과정의 반복

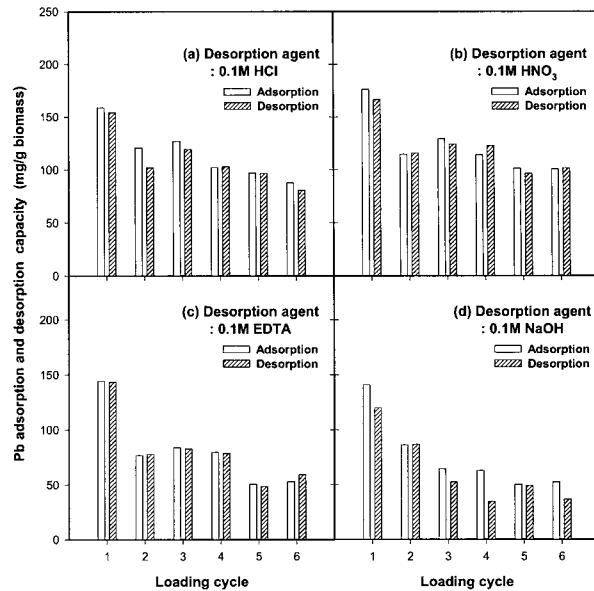


Figure 6. Adsorption and desorption of Pb by *S. sagamianum*.

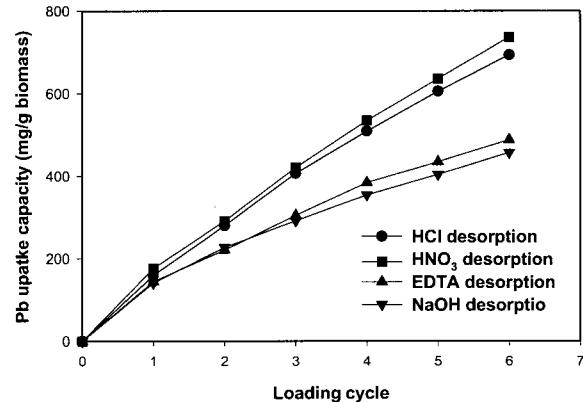


Figure 7. Effect of desorption agents on uptake capacity of Pb in reused *S. sagamianum*.

에 따른 누적 탈착율을 나타내었다. Figure 7에서 도시된 대로 HCl 및 HNO₃를 이용하였을 때 탈착을 통한 재흡착시 누적 흡착량이 거의 선형적으로 증가하였고, 특히 HNO₃를 이용하였을 때 Pb의 누적 흡착량이 736.8 mg/g biomass로서 가장 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 가시우무를 5회 재사용하여 구한 Pb의 누적 흡착량 481.2 mg/g biomass(14)보다 매우 높고, 6회 재사용시 흡착량 및 탈착량이 거의 일정하여 *S. sagamianum*은 매우 우수한 생체흡착제로 연속공정에 사용이 가능할 것으로 사료된다. EDTA와 NaOH를 이용한 탈착시에는 흡착량이 많이 증가하지 않아 재흡착을 위해서는 두 용액이 효과적이지 않음을 알 수 있었다. 흡착과 탈착의 6회 반복에 따른 전체 탈착율을 도시한 결과(Figure 8)를 보면, NaOH를 이용하였을 때 탈착율이 83%정도로 낮았지만 HCl, HNO₃ 및 EDTA 사용시에는 탈착율이 95% 이상 유지되었다. 특히 EDTA의 경우 100%로 계속 유지되어 흡착된 Pb의 회수에는 가장 효과적임을 알 수 있었다.

*S. sagamianum*를 이용하여 Pb 흡착과 탈착과정을 반복 수행하였을 때 Pb 흡착량 및 탈착율을 고려하였을 때 HNO₃ 및 HCl이 탈착제로 우수하다는 것을 알 수 있었으며, 흡착과 탈착 과정의 6번 반복을 통한 흡착제의 재생성 또한 우수한 것으로 나

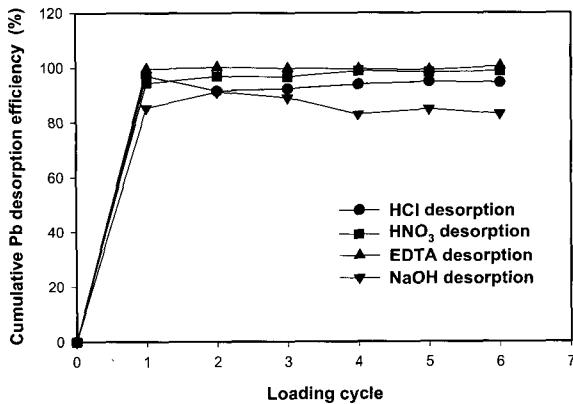


Figure 8. Effect of desorption agents on cumulative Pb desorption efficiency in reused *S. sagamianum*.

타났다. 이러한 결과로부터 *S. sagamianum*를 충진한 반응기에서 연속공정을 통한 Pb의 효과적 제거가 가능할 것으로 판단된다.

요 약

우리 나라 인근 해역에서 가장 쉽게 채취할 수 있는 해조류 중의 하나인 *S. sagamianum*을 이용한 Pb의 생체흡착 실험을 수행하였다. Pb는 1시간 내에 흡착 평형에 도달하였으며, Pb의 평형흡착량은 각각 224.5 mg Pb/g biomass 였다. Pb 흡착시에 경금속인 Ca 및 Mg가 500 mg/L 이하로 존재할 때 Ca는 약간 흡착되었으나 Mg는 전혀 흡착되지 않아 Pb만을 선택적으로 제거하는 것이 가능하였다. Pb 흡착 후에 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.1 M EDTA 및 0.1 M NaOH를 이용하여 탈착 실험을 수행하고 다시 재흡착을 시키는 과정을 6회 반복한 결과, 탈착율은 EDTA가 100%로 가장 높았으나, *S. sagamianum*의 재생성을 고려해 볼 때 HNO₃ 및 HCl가 효과적인 탈착 용액인 것으로 사료되었다. 특히 HNO₃를 이용하였을 때 Pb의 누적흡착량이 736.8 mg/g biomass로서 가장 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 *S. sagamianum*은 매우 우수한 생체흡착제로 연속공정에 사용이 가능할 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

1. 이영환, 정문호(1993), 금속과 사람, 신광출판사.
2. Ehrlich, H. L. and C. Brierley(1990), Microbial Mineral Recovery, McGraw-Hill Publishing Com.
3. Suh, K. H., K. H. Ahn, and M. C. Cho(1998), Biosorption of Pb and Cu by Marine Algae, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **13**, 444-448.
4. Volesky, B.(1990), Biosorption of Heavy metals, CRC Press.
5. Kiefer, E., L. Sigg, and P. Schosseler(1997), Chemical and Spectroscopic Characterization of Algae Surfaces, *Environ. Sci. & Technol.* **31**, 759-764.
6. Kuyucak, N. and B. Volesky (1989), Accumulation of Cobalt by Marine Algae, *Biotechnology and Bioengineering*, **33**, 809-814.
7. You, B. J., Y. S. Im, and I. H. Jeong(1998), Effect of Extracting Condition on the Viscosity and Binding Capacity of Alginate from Sea Tangle, *Laminaria sp.*, *J. Korean Fish. Soc.*, **31**, 267-271.
8. King, A. H. (1982), Brown seaweed extracts(alginate), Food Hydrocolloids, **2**, M. Glichman ed., CRC press.
9. 강제원(1970), 한국 동식물 도감 제7권 - 식물편(해조류), 문교부, 삼화출판사.
10. 안갑환, 서근학 (1996), *Saccharomyces cerevisiae*에 의한 Pb 생체흡착, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **11**, 173-180.
11. Ahn, K. H. and K. H. Suh(1998), Removal of Lead by *Artherobacter sp.*, *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **7**, 57-61.
12. Guibal, E., C. Roulph, and P. L. Cloirec (1992), Uranium Biosorption by a Filamentous Fungus *Mucor Miehei* pH Effect on Mechanisms and Performances of Uptake, *Wat. Res.* **26**, 1139-1145.
13. Fourest, E. and J. C. Roux (1992), Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products : mechanisms and influence of pH, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **37**, 399-403.
14. Cho, M. C. (1999), Removal and Recovery of Heavy Metals using Marine Algae as Biosorbent, M. S. thesis, Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University, Pusan.