

게껍질에 의한 수중의 납 이온 제거

김 동 석

대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공
(2000년 10월 5일 접수; 2002년 4월 19일 채택)

The removal of lead ion by crab shell from aqueous solution

Dong-Seog Kim

Dept. of Env. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
(Manuscript received 5 October, 2000; accepted 19 April, 2002)

Several effects on Pb^{2+} removal by crab shell from aqueous solution were investigated. As the increase of initial Pb^{2+} concentration and decrease of initial crab shell concentration, the time required to reach an equilibrium state and the residual Pb^{2+} concentration increased. In our experimental ranges, the optimum initial Pb^{2+} concentration and crab shell concentration were below 103 mg/l and over 0.5 mg/l, respectively. Also, in order to investigate the mechanism of Pb^{2+} removal by crab shell in aqueous solution, the crab shell was compared with chitosan and chitin on aspects of Pb^{2+} removal capacity and Pb^{2+} removal rate. The Pb^{2+} removal by crab shell was greater than that by chitin and chitosan. The role of chitin was not so great in Pb^{2+} removal by crab shell. The Pb^{2+} removal by chitosan was not exactly correlated to the molecular weight of chitosan.

Key words: biosorption, crab shell, chitin, chitosan, lead

1. 서 론

증발법, 화학적 침전법, 산화-환원법, 전기분해법, 막 분리법, 용매 추출법, 이온교환법 등과 같은 기존의 중금속 처리방법에 대한 대안으로 지난 20~30년 동안 생물체를 이용한 수중의 중금속 제거(biosorption/bioaccumulation)에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 생물흡착(biosorption)과 생물축적(bioaccumulation)을 명확하게 구분하지는 않으나, 대체적으로 생물축적은 활성을 가지고 있는 생물체에 의한 중금속 제거를 의미하는 반면, 생물흡착이란 활성이 없는 생물체나 생물체를 구성하는 물질(세포막, 세포벽, 세포의 고분자물질 등)을 이용하여 흡착 메커니즘에 의해 수용액으로부터 중금속, 난분해성 물질이나 방사성 물질 등을 제거하는 공정을 의미한다. 그러나 살아있는 생물체를 이용

하는 생물축적에 의해 중금속을 제거하더라도 중금속 제거과정 중에 생물체는 대부분 사멸하게 되므로¹⁾ 생물축적과 생물흡착을 구분하는 것은 그다지 큰 의미가 없을 것으로 판단된다. 이러한 생물흡착과 생물축적 재료로는 여러 종류의 균류,^{2,3)} 조류,^{4,5)} 세균^{6,7)} 등이 연구되고 있으나, 살아있는 생물체료를 다루는 것보다는 활성이 없는 생물체를 다루는 것이 편리한 점이 많아 생물축적에 비해 생물흡착을 이용한 중금속 제거 공정이 활발히 연구되고 있는 실정이다. 수처리 공정에 이용되는 생물흡착제는 제거효능이 뛰어나고, 값이 싸고 운전비가 적게 들며, 처리가 용이해야 한다. 또한 생물체의 대사나 활성에 관계없이 이용이 가능해야 한다.

현재 많은 연구자들에 의해 개발되고 있는 생물흡착 방법은 효율성 면에서나 경제성 면에서 유용할 뿐만 아니라, 2차 오염의 우려가 없다. 그러나 이들 미생물들을 이용하기 위해서는 여과나 침전을 통한 생물흡착재료의 분리에 관한 여러 문제점들을 우선적으로 해결할 수 있는 방안이 모색되어야 하며, 이에 대한 방안으로 균집 형성이 용이한 미생

Corresponding Author ; Dong-Seog Kim, Dept. of Env. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
Phone : +82-53-850-3250
E-mail : kimds@cataegu.ac.kr

물을 이용하거나⁸⁾ 미생물을 입자상으로 만들기 위한 미생물 고정화 조작이 시도되고 있으나,^{5,9)} 미생물 군집의 장기적이고 안정적인 유지의 어려움이나 탈착 공정에 의한 고정화 해체 및 유지의 어려움 등과 같은 부수적인 단점들이 있다.

이러한 흡착재료의 분리에 관한 문제를 해결하기 위한 방안으로 중금속 제거능력이 뛰어난 것으로 알려진 게껍질을 이용한 연구가 이루어지고 있으나,^{10,11)} 국내외적으로 키틴과 키토산에 관한 연구는 다수 있으나 게껍질을 이용한 연구성과는 미흡한 실정이다.

새우, 조개, 게 등의 갑각류 껍질에서 얻어지는 키틴은 *N*-acetyl-*D*-glucosamine 잔기가 5,000개 이상으로 결합한 분자량이 100만 이상의 탄수화물로서 키토산과 함께 중금속 흡착력이 우수한 것으로 알려져 왔다. 특히 키틴의 탈아세틸화 과정에서 얻어진 키토산은 그 구성 물질로서 아미노 그룹을 다량 함유하고 있으며 중금속 흡착력이 키틴에 비해 뛰어난 것으로 알려져 있으며,¹²⁾ 착화와 흡착에 의한 중금속 제거능력은 아미노 그룹에 기인하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ Guibal 등¹⁴⁾은 키토산을 흡착제로 이용하여 우라늄과 바나듐의 흡착연구를 통하여 그 효능의 우수성에 대해 보고한 바 있다.

본 연구에서는 게껍질에 의한 중금속 제거 메커니즘을 규명하기 위한 연구의 일환으로 게껍질의 일정 부분을 차지하는 키틴과 키토산의 탈아세틸화에 의해 형성되는 키토산의 중금속 제거능력을 게껍질의 제거능력과 비교해 보고자 한다. 또한 게껍질에 의한 납 이온 제거과정에서 초기 납 이온 농도 및 초기 게껍질 농도가 납 이온 제거에 미치는 영향에 대해 고찰해 보고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험재료로는 게껍질, 키틴 및 키토산을 사용하였다. 게껍질은 동해에서 다량으로 포획되는 홍게 (*Chinocetes opilio*)를 식품가공 처리하여 발생하는 부산물로서, 게 다리만을 선별한 다음 삶는 공정을 통해 육질을 분리하고 상온에서 건조시킨 후, 20~40 mesh (420~841 μm)의 입자 크기로 분쇄하여 상온에서 보관하였다. 게껍질의 비표면적과 평균공극직경은 각각 13.35 m²/g과 368.58 Å이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준으로 단백질(29.19%), 재(40.60%), 지질(1.35%), 키틴(26.65%), 기타(2.21%) 이었다.

키틴과 키토산은 분말상으로 되어 있으며, 키틴은 게껍질을 입자상으로 분쇄한 뒤 NaOH 용액(3

%) 과 반응시켜 단백질 성분을 제거하고 충분히 세척한 뒤 다시 HCl 용액 (5 %)으로 산처리하여 무기질을 제거하는 공정을 통해 얻었다.

키토산은 키틴을 다시 NaOH 용액(40 %)로 처리하여 탈아세틸화 과정을 거친 뒤 세척·건조시켜 사용되며, 우수한 키토산은 탈아세틸화가 80 % 이상 이루어진 것이어야 한다. 본 실험에 이용된 키토산은 80 % 이상 탈아세틸화된 것으로 상업적으로 많이 사용되는 키토산이며 원료는 게껍질로부터 제조된 것을 사용하였다. 또한 키토산의 분자량에 따른 중금속 제거능력을 살펴보기 위하여 분자량에 따라 분류하였다 (Table 1). 키토산 분자량의 측정에는 0.1 M CH₃COOH - 0.2 M NaCl 용매를 이용하여 automated solution viscometer (Model Y501, Viscotek Corp., Houston, TX, USA)를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Average molecular weight of chitosan

Materials	Water-soluble	Powdered type	Average molecular weight	Moisture content (%)
Chitosan-1	No	Yes	224,298	9.07
Chitosan-2	No	Yes	470,539	9.76
Chitosan-3	No	Yes	745,860	5.11
Chitosan-4	No	Yes	1,105,940	6.28
Chitosan-5	No	Yes	1,187,250	7.32
Chitosan-6	No	Yes	1,670,949	4.58

실험에 사용된 중금속은 납[Pb(NO₃)₂]이며, 1.0 M의 모액을 제조한 다음 필요에 따라 일정한 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

납 이온 제거실험은 150 rpm의 진탕 배양기 내에서 회분식으로 하였으며, 온도는 30 °C로 고정하였다. 0.01 N HCl 용액을 이용하여 초기 납 이온 용액의 pH는 5.0으로 일정하게 유지하였으나, 실험 중간에 pH를 임의로 조절하지는 않았다.

농도별로 준비된 각각의 납 이온 용액 250 ml에 흡착제(게껍질, 키틴, 키토산) 0.25 g을 넣고 진탕 배양기에서 24시간 동안 반응시켰다. 일정한 시간 간격으로 1.8 ml의 시료를 채취하여 10분동안 원심 분리(7,200×g)시킨 다음 상등수만을 회석하여 각각의 납 이온 농도를 측정하였다. 수중의 납 이온 농도의 측정은 원자흡광분광광도계(Perkin Elmer 3300)를 이용하여 이루어졌다. 모든 실험은 2회 또는 3회 반복하였으며, 이들의 평균치를 실험결과에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 납 이온 농도의 영향

초기 게껍질의 농도를 1.0 g/l로 균일하게 유지한 상태에서 초기 납 이온 용액 농도를 31, 58, 92, 103, 200, 460, 490, 590 mg/l로 증가시키면서 시간에 따라 변화하는 수용액상의 잔존 납 이온 농도 변화를 관찰하였다(Fig. 1).

초기 납 이온 농도를 31, 58, 92, 103, 200 mg/l로 증가시킬수록 평형에 도달하는 데 소요되는 시간은 약 0.67, 1.5, 4.0, 10, 20 시간으로 길어지는 것으로 나타났으며, 보다 높은 460, 490, 590 mg/l 농도 범위에서는 평형에 도달하기 위해서는 20 시간 이상의 긴 시간이 요구되는 것으로 본 실험의 측정 시간 내에서는 완전한 평형에 도달하지는 못하였다.

Suh 등¹⁵⁾은 *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans* 2종류의 미생물을 이용하여 납 이온을 제거하는 실험을 통해, 미생물의 종류에 따라 평형에 도달하는 시간에 많은 차이가 있고 이는 미생물에 대한 납 이온 제거 특성의 차이로 설명할 수 있다고 하였다. *S. cerevisiae*의 경우, 초기 납 이온 농도를 증가시킬수록 평형에 도달하는 시간은 길게 소요되었으며, 이는 납 이온이 미생물의 체내로 유입되는 데 기인한다고 하였다. 반면, *A. pullulans*의 경우에는 초기 납 이온의 농도 변화에 관계없이 항상 일정한 평형도달시간을 가졌는데, 그 이유는 세포표면에 존재하는 세포외고분자물질에 의해 납 이온이 미생물 체내로 침투하지 못하였기 때문이라고 설명하고 있다.

게껍질의 경우 초기 납 이온의 증가에 따라 평형 도달시간이 길어지는 것으로 보아, 전체적인 납 이온 제거는 *S. cerevisiae*와 비슷한 형태로 생각할 수 있으나, 게껍질 내부로 납 이온이 침투되었는지에 대한 부분은 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

20 시간이 경과된 잔존 납 이온 농도에 있어서도, 초기 납 이온 농도를 31, 58, 92, 103 mg/l로 낮게 유지시켰을 경우에는 2.0~8.0 mg/l의 매우 낮은 잔존 납 이온 농도를 나타내었다. 그러나 초기 납 이온 농도를 200, 460, 490, 590 mg/l로 증가시켰을 경우에 잔존 납 이온 농도도 각각 20, 170, 260, 380 mg/l로 급격하게 증가하는 것으로 나타났다.

그러므로 본 실험 범위 내에서는 초기 납 이온 농도를 103 mg/l 이하로 유지할 경우 92 % 이상의 납 이온 제거효율을 얻을 수 있어 제거효율적인 측면에서 가장 효과적임으로 판단되었다. 또한, 대부분의 생물흡착이 100 mg/l 이하의 중금속 농도

범위에서 이용되는 것을 고려해 볼 때, 게껍질은 생물흡착제로 효과가 높은 것으로 생각되었다.

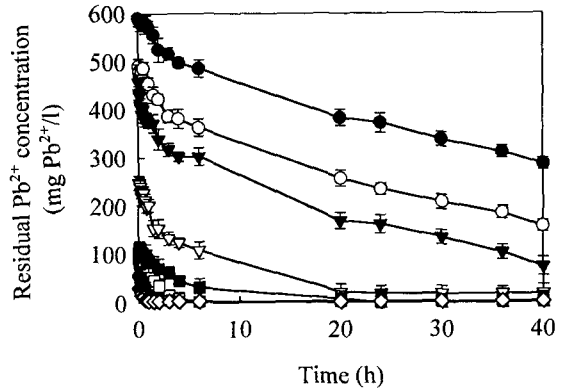


Fig. 1. Time courses of Pb^{2+} removal by crab shell according to the variation of initial Pb^{2+} concentrations;

- ◇ 31 mg/l, ◆ 38 mg/l, □ 92 mg/l,
- 103 mg/l, ▽ 200 mg/l, ▼ 460 mg/l,
- 490 mg/l, ● 590 mg/l.

3.2. 초기 게껍질 농도의 영향

초기 납 이온 농도를 약 120 mg/l 정도로 일정하게 유지한 상태에서 초기 게껍질의 농도를 각각 0.10, 0.20, 0.35, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 g/l로 유지시키면서 시간에 따른 수용액상의 잔존 납 이온 농도의 변화를 관찰하였다(Fig. 2).

초기 게껍질의 농도를 0.20, 0.35, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 g/l로 증가시킬수록 평형에 도달하는 시간이 94, 30, 22, 16, 10, 4, 3 시간 정도로 단축되는 것으로 나타났다. 앞의 초기 납 이온 농도를 변화시킨 경우(Fig. 1)와 마찬가지로 단위 게껍질 질량에 대한 중금속 농도의 부하가 증가될수록 평형에 도달하는 시간은 길어지고 단위 게껍질 질량당 제거되는 납 이온의 양은 증가되는 것으로 관찰되었다. 이는 초기 납 이온 농도의 영향을 살펴보았을 때와 마찬가지로 게껍질 내부로의 납 이온 침투여부를 살펴보아야 정확한 원인을 밝힐 수 있을 것으로 판단된다. 초기 게껍질 농도를 0.10 mg/l로 하였을 경우, 본 실험 범위 내에서는 완전한 평형에 도달하지는 못하였다. 초기 게껍질의 농도를 감소시킬수록 평형에 도달하는 시간이 많이 소요되기는 하였으나, 초기 게껍질 농도를 0.10 g/l로 한 경우를 제외할 때 일단 평형에 도달한 잔존 납 이온 농도는 10 mg/l 이하로 92 % 이상의 납 이온 제거효율을 나타내어 비교적 만족할 만한 정도로 제거되었다.

10 시간이 경과된 시점에서 수용액상의 잔존 납 이온 농도의 변화를 살펴보았을 때, 초기 게껍질 농도를 1.50, 1.25, 1.00 g/l로 높은 경우에는 각각 0.5, 1.5, 3.0 mg/l의 매우 낮은 잔존 납 이온 농도를 나타내었다. 그러나 초기 게껍질 농도를 0.75, 0.50, 0.35, 0.20, 0.10 mg/l로 비교적 낮게 유지한 상태에서는 잔존 납 이온 농도가 10.7, 33.2, 63.0, 91.4, 107.8 mg/l로 높게 나타났다.

전체적으로 볼 때, 초기 납 이온 농도를 120 mg/l 정도로 일정하게 유지한 상태에서는 초기 게껍질의 농도를 0.5 g/l 이상으로 유지하는 것이 납 이온의 제거효율적인 측면이나 제거속도적인 측면에서도 유리한 것으로 판단되었다.

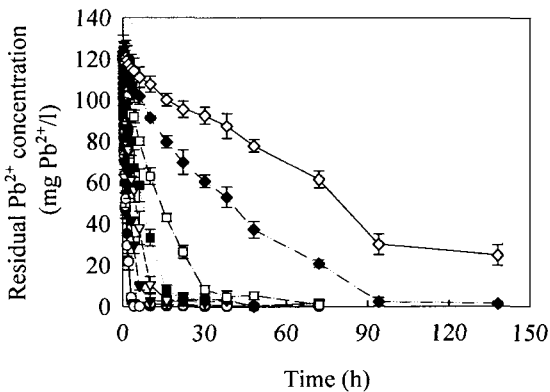


Fig. 2. Time courses of Pb^{2+} removal by crab shell according to the variation of initial crab shell concentration:

- ◇ 0.10 g/l, ◆ 0.20 g/l, □ 0.35 g/l,
- 0.50 g/l, ▽ 0.75 g/l, ▼ 1.00 g/l,
- 1.25 g/l, ● 1.50 g/l.

3.3. 게껍질, 키틴, 키토산에 의한 납 이온 제거

게껍질에 의한 납 이온 제거 메커니즘을 규명하기 위한 연구의 일환으로 게껍질, 키틴, 키토산의 납 이온 제거능력을 비교해 보았다. 특히, 키틴은 게껍질의 15% 이상을 구성하고 있는 물질로서 중금속 제거능력이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 균류인 *Rhizopus arrhizus*를 이용하여 우라늄과 휴믹산을 제거하는 데 있어 키틴과 키토산은 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며,^{16,17)} 균류의 세포벽에 포함되어 있는 키틴의 질소성분이 착물을 형성하여 우라늄을 제거하는 것으로 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 또한 새우 껍질중에 함유되어 있는 키틴이 구리를 제거하는 데 유용하다는 발표도 있었다.¹⁸⁾

게껍질, 키틴 및 키토산의 각 초기 농도를 1.0 g/l로 하고 초기 납 이온 농도를 103 mg/l로 일정

하게 유지한 상태에서, 시간에 따라 변화하는 수용액상의 잔존 납 이온 농도를 측정하여 비교하였다 (Fig. 3). 게껍질의 경우에는 10 시간 정도 경과한 후 잔존 납 이온 농도는 90% 이상이 제거되어 1.0 mg/l 이하로 유지되었으나, 키틴과 키토산의 경우에는 뚜렷한 잔존 납 이온 농도의 감소를 관찰할 수 없었다. Zhang 등¹⁹⁾의 연구결과에 의하면 사멸된 *Rhizopus nigricans*를 이용한 납 이온 제거실험에서 본 실험과 유사한 결과를 살펴볼 수 있었는데, *R. nigricans*내에서 키틴은 건조질량비로 58% 정도를 차지하고 전체 납 이온 제거량은 74 mg/g 정도 였으나, 순수한 키틴에 의한 납 이온 제거량은 18% 정도에 불과한 13 mg/g으로 나타났다. 그러므로 키틴과 착화에 의해 제거되는 납 이온의 양은 전체 납 이온 제거량에 비해 아주 작은 것으로 생각되었다.

게껍질을 이용한 납 이온 제거에 있어 게껍질내 함유되어 있는 키틴의 영향은 거의 없고 다른 물질(단백질, 재, 지질 등)에 의한 영향이 크거나 다른 여러 기작들(이온교환, 흡착, 미세 침전 등)에 의한 영향이 크게 작용하는 것으로 판단되었으며, 이러한 여러 세부 기작들에 대한 규명은 앞으로 계속 이루어져야 할 것이다.

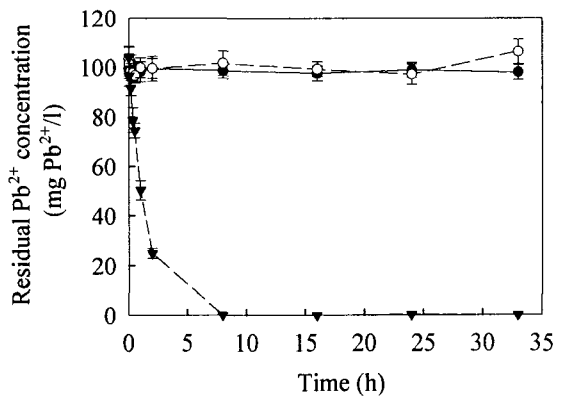


Fig. 3. Time courses of Pb^{2+} removal by crab shell, chitin and chitosan when the initial Pb^{2+} concentration was 103 mg/l and the initial crab shell, chitin and chitosan concentrations were 1.0 mg/l:
○ chitin, ● chitosan, ▼ crab shell.

3.4. 키토산의 분자량에 따른 영향

Zhang 등¹⁹⁾의 결과에 의하면 키토산에 의한 납 이온 제거량은 키틴에 의한 제거량에 비해 월등히 높은 것으로 나타나 본 실험의 결과와는 상이하였

다. 그러므로 이러한 차이점은 키토산의 분자량에 기인하는 것으로 보고 키토산의 분자량에 따른 수중의 잔존 납 이온 농도의 변화를 관찰하였다 (Fig. 4). 키토산의 농도를 1.0 g/l로 하고 초기 납 이온 농도를 103 mg/l로 일정하게 한 상태에서, 키토산 분자량을 Table 1과 같이 이십만, 오십만, 칠십만, 백십만, 백칠십만 정도의 6가지 키토산을 선정하였다. 선정된 키토산은 모두 분말형태로 물에 용해되지 않는 것으로 실험시에는 수분함량을 고려하였다. 키토산-2(분자량 470,539)에서는 거의 납 이온의 제거가 발생하지 않았으며, 키토산-1(분자량 224,298), 키토산-3(분자량 745,860), 키토산-4(분자량 1,105,940)에서는 평형상태에서의 잔존 납 이온 농도가 95~98 mg/l 정도로 약 5~7 %의 제거효율을 나타내었다. 한편, 키토산-5(분자량 1,187,250)와 키토산-6(분자량 1,670,949)에서는 잔존 납 이온 농도가 78~79 mg/l로 약 24~25 %의 납 이온 제거효율을 나타내어 다른 키토산에 비해 약간 높은 납 이온 제거효율을 나타내었다. 그러므로 위의 결과들을 볼 때 키토산의 분자량이 증가할수록 납 이온 제거효율이 대체적으로 증가하는 경향은 있으나, 분자량과 납 이온 제거량이 반드시 정량적으로 일치하지는 않는 것으로 판단되었다.

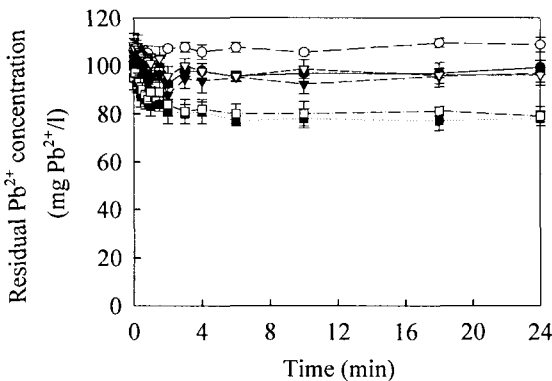


Fig. 4. Effect of molecular weight on Pb²⁺ removal by chitosan;

● chitosan-1, ○ chitosan-2, ▼ chitosan-3,
▽ chitosan-4, ■ chitosan-5, □ chitosan-6.

4. 결 론

계껍질에 의한 납 이온 제거 메커니즘을 규명하기 위하여, 초기 납 이온 농도와 초기 계껍질 농도의 변화에 따른 납 이온의 제거 특성을 살펴보고, 계껍질, 키틴, 키토산의 납 이온 제거를 비교해 보았다.

1) 초기 납 이온 농도를 31, 58, 92, 103, 200

mg/l로 증가시킬수록 평형에 도달하는 데 소요되는 시간은 약 0.67, 1.5, 4.0, 10, 20 시간으로 길어지는 것으로 나타났으며, 보다 높은 460, 490, 590 mg/l 농도 범위에서는 평형에 도달하기 위해서는 20 시간 이상의 긴 시간이 요구되는 것으로 본 실험의 측정시간 내에서는 완전한 평형에 도달하지는 못하였다.

2) 초기 계껍질의 농도를 0.20, 0.35, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 g/l로 증가시킬수록 평형에 도달하는 시간이 94, 30, 22, 16, 10, 4, 3 시간 정도로 단축되는 것으로 나타났다. 초기 계껍질 농도를 0.10 g/l로 하였을 경우, 본 실험 범위 내에서는 완전한 평형에 도달하지는 못하였다.

3) 계껍질, 키틴 및 키토산의 각 초기 농도를 1.0 g/l로 하고 초기 납 이온 농도를 103 mg/l로 일정하게 유지한 상태에서, 시간에 따라 변화하는 수용액상의 잔존 납 이온 농도를 측정하여 비교하였다. 계껍질의 경우에는 10 시간 정도 경과한 후 잔존 납 이온 농도는 90 % 이상이 제거되어 1.0 mg/l 이하로 유지되었으나, 키틴과 키토산의 경우에는 뚜렷한 잔존 납 이온 농도의 감소를 관찰할 수 없었다.

4) 키토산의 분자량이 증가할수록 납 이온 제거효율이 대체적으로 증가하는 경향은 있으나, 분자량과 납 이온 제거량이 뚜렷한 상관관계를 가지는 것은 아니었다.

감사의 글

이 논문은 2001학년도 대구가톨릭대학교 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Suh, J.H., D.S. Kim, J.W. Yun and S.K. Song, 1998, Process of Pb²⁺ accumulation in *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotechnol. Lett.*, 20, 153-156.
- 2) Akthar, N.Md., S.K. Sastry and M.P., 1993, Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass, *Biotechnol. Lett.*, 17, 551-556.
- 3) Karavaiko, G.I., A.S. Kareva, Z.A. Avakian, V.I. Zakharaova and A.A. Korenevsky, 1996, Biosorption of scandium and yttrium from solutions, *Biotechnol. Lett.*, 18, 1291-1296.
- 4) Kratochvil, D., E. Fourest and B. Volesky, 1995, Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column, *Biotechnol., Lett.*,

- 17, 777-782.
- 5) Leusch, A., Z.R. Holan and B. Volesky, 1995, Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 279-288.
 - 6) Norberg, A.B., and H. Persson, 1984, Accumulation heavy-metal ions by *Zoogloea ramigera*, *Biotechnol. Bioeng.*, 26, 239-246.
 - 7) Young, P., and L.E. Macaskie, 1997, Removal of lanthanum, uranium and thorium from the citrate complexes by immobilized cells of *Citrobacter* sp. in a flow-through reactor: implications for the decontamination of solutions containing plutonium, *Biotechnol. Lett.*, 19, 251-255.
 - 8) Hunag, C., and C.P. Huang, 1996, Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal, *Wat. Res.*, 30(9), 1985-1990.
 - 9) Chang, J.S., and J.C. Huang, 1998, Selective adsorption/recovery of Pb, Cu and Cd with multiple fixed beds containing immobilized bacterial biomass, *Biotechnol. Prog.*, 14, 735-741.
 - 10) Lee, M.Y., J.M. Park and J.W. Yang, 1997, Micro-precipitation of lead on the surface of crab shell particles, *Process Biochemistry*, 32, 671-677.
 - 11) 안희경, 박병윤, 김동석, 2000, 게 껍질을 이용한 수중의 중금속 제거, *한국환경과학회지*, 9(4), 409-414.
 - 12) Yang, T.C., and R.R. Zall, 1984, Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 168-172.
 - 13) Coughlin, R.W., M.R. Deshaies and E.M. Davies, 1990, Chitosan in crab shell wastes purifies electroplating wastewater, *Environ. Prog.*, 9, 35-39.
 - 14) Guibal, E., I. Saucedo, M. Jansson-Charrier, B. Delanghe and P. Le Cloirec, 1994, Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives, *Wat. Sci. Tech.*, 30(9), 183-190.
 - 15) Suh, J.H., J.W. Yun, D.S. Kim and S.K. Song, 1999, A comparative study on Pb²⁺ accumulation between *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans* by SEM (scanning electron microscopy) and EDX (energy dispersive X-ray) analyses, *J. Biosci. Bioeng.*, 87, 112-115.
 - 16) Tsezos, M., and B. Volesky, 1982, The mechanism of uranium biosorption, *Biotechnol. Bioeng.*, 24, 385-401.
 - 17) Zhou, J.L., and C.J. Banks, 1993, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, *Chemosphere*, 27, 607-620.
 - 18) Chui, V.W.D., and M.W. Wong, 1995, The recovery of copper from aqueous solutions using shrimp shells, tea leaves and seaweed fronds, *Chitosan and Chitosan* (edited by Zakaria, M.B., W.M.W. Muda and Md.P. Abdullah), Penerbit Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, 283-288.
 - 19) Zhang, L., L. Zhao, Y. Yu and C. Chen, 1998, Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*, *Wat. Res.*, 32, 1437-1444.