

폐미역을 이용한 생물흡착 시스템별 중금속 제거 효율 평가

최익원,^{1†} 서동철,^{1†} 김성은,¹ 강세원,¹ 이준배,² 임병진,² 강석진,³ 전원태,⁴ 허종수,⁵ 조주식^{1*}

¹순천대학교 생물환경학과, ²영산강 물환경연구소, ³농촌진흥청 국립축산과학원, ⁴농촌진흥청 국립식량과학원, ⁵경상대학교 응용생명과학부

Evaluation of Removal Efficiencies of Heavy Metals Using Brown Seaweed Biosorbent Under Different Biosorption Systems

Ik-Won Choi,^{1†} Dong-Cheol Seo,^{1†} Sung-Un Kim,¹ Se-Won Kang,¹ Jun-Bae Lee,² Byung-Jin Lim,² Seok-Jin Kang,³ Weon-Tai Jeon,⁴ Jong-Soo Heo⁵ and Ju-Sik Cho^{1*} (¹Department of Bio-Environmental Sciences, Suncheon National University, ²Yeongsan River Environmental Research Center, ³National Institute of Animal Science, Rural Development Administration, ⁴National Institute of Crop Science, Rural Development Administration, ⁵Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University)

Received: 16 September 2011 / Accepted: 23 September 2011
© 2011 The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: Heavy-metal pollution represents an important environmental problem due to the toxic effects of metals, and their accumulation throughout the food chain leads to serious ecological and health problems.

METHODS AND RESULTS: Optimum conditions in continuous-flow stirred tank reactor (CSTR) and packed-bed column contactor (PBCC) using brown seaweed biosorbent were investigated. Under optimum conditions from both lab-scale biosorbent systems, removal efficiency of copper (Cu) in a large-scale PBCC system was investigated. Removal capacity of Cu using brown seaweed biosorbent in a lab-scale CSTR system was higher than that in a lab-scale PBCC system. On the other hand, over 48 L/day of flow rate in Cu solution, removal efficiency of Cu in a lab-scale PBCC system was higher than that in a lab-scale CSTR system. Optimum flow rate of Cu was 24 L/day, optimum Cu solution concentration was 100 mg/L. Removal capacity of Cu at different stages was higher in the order of double column biosorption system > single column

biosorption system. Under different heavy metals, removal capacities of heavy metal were higher in the order of Pb > Cr > Ni > Mn ≥ Cu ≥ Cd ≈ Zn ≥ Co. Removal capacity of Cu was 138 L in a large-scale PBCC system. Removal capacity of Cu a large-scale PBCC system was similar with in a lab-scale PBCC system.

CONCLUSION(s): Therefore, PBCC system using brown seaweed biosorbent was suitable for treating heavy metal wastewater.

Key Words: Biosorption, Biosorbent, Copper, Heavy metal, Breakthrough curve

서 론

산업화 도시화에 따른 생태계와 인간을 해치는 중금속 오염은 심각한 환경오염 문제를 야기 시키고 있다. 특히 도금폐수중에 존재하는 중금속 처리방법으로는 침전법, 이온교환법, 막분리법, 용매추출법, 흡착법 및 증발법 등이 있다(Stephen *et al.*, 1986; Suh *et al.*, 2001). 이러한 기존의 공정들은 전 처리가 필요하거나 2차 오염을 발생시키고(Thomas and Drew, 1989), 처리비용이 과다하여 대부분의 영세 규모인 국내 도금업체의 실정으로는 적용하기 어려운 문제점들이 있다(Ahn and Suh, 1995; Say *et al.*, 2001). 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법 중에서 친환경적인 생물흡착기술에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다(Davis *et al.*, 2003;

*교신저자(Corresponding author),
Phone: +82-61-750-3297; Fax: +82-61-752-8011;
E-mail: chojs@suncheon.ac.kr
[†]공동 제 1 저자

Choi *et al.*, 2005).

중금속 제거가 가능하다고 알려진 생물흡착제로는 균류, 박테리아 및 조류 등이 있다. 그 중에서 갈색해조류의 일종인 미역은 우리나라 해조류 생산 중 최대량을 차지하고 비교적 가격이 저렴하며 쉽게 구할 수 있고, 생산량은 2008년 기준으로 약 38만톤 이었다. 이는 2000년에 비해서 150% 증가한 양이다(Shim *et al.*, 2010). 그러나 매년 생산된 미역의 40% 이상인 14만톤에서 21만톤에 이르는 양이 식용으로 이용되지 못하고 바다에 투기되고 있는 실정이다(Cho *et al.*, 2004; Ahn *et al.*, 2004).

이에 본 연구진의 선행연구(Cho *et al.*, 2004)에 의해 개발된 미역폐기물을 이용한 생물흡착제를 이용하여 lab-scale 생물흡착시스템과 lab-scale의 최적조건을 scale-up한 Packed-bed column contactor (PBCC) 시스템을 제작하였다. Lab-scale 생물흡착시스템에서 최적조건을 구명하기 위해서 중금속 생물흡착시스템별, 유입속도별 및 농도별 중금속 제거능력을 각각 조사하였고, 최적조건인 PBCC 시스템의 처리단계별 및 중금속 종류별로 중금속 제거능력을 각각 조사하였다. 또한 상기 lab-scale 생물흡착시스템의 최적조건하에서 실제 시스템의 적용성을 검토하기 위해 PBCC 시스템을 scale-up한 다음 중금속 제거능력을 조사하였다.

재료 및 방법

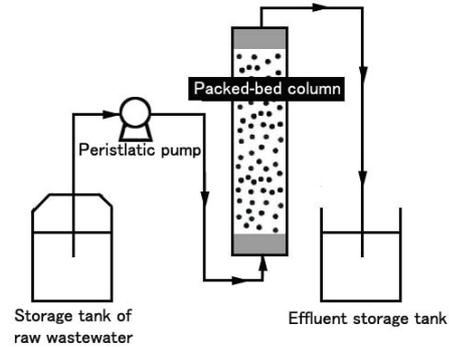
공시시료

본 연구에 사용된 중금속 시약은 Sigma-Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며, 중금속 용액은 $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $CoSO_4$, $MnSO_4$, $CrCl_3$ 및 $NiSO_4$ 를 사용하여 각 중금속 농도가 10,000 mg/L 되게 조제 한 후 일정한 농도로 희석하여 사용하였다.

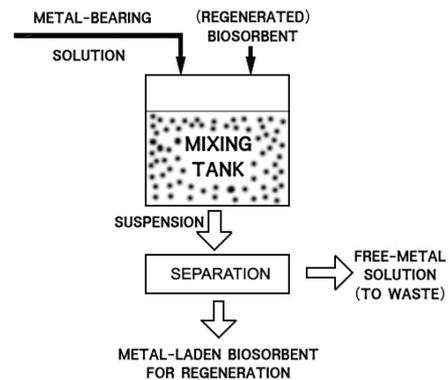
실험장치

Lab-scale 생물흡착시스템과 lab-scale의 최적조건을 scale-up한 PBCC 시스템으로 실험장치를 제작하였다.

Lab-scale 생물흡착시스템 설계 및 제작은 Fig. 1과 같은 구조의 Continuous-flow stirred-tank reactor (CSTR) 및 PBCC 두 가지 형태의 생물흡착시스템을 제작하였다. PBCC 시스템(Fig. 1A)은 고정식 흡착 시스템으로 단일컬럼 또는 연속식 결합컬럼으로 이용 가능하도록 제작하였다. PBCC 시스템의 사양은 직경이 46 mm, 충전 높이가 600 mm인 투명 아크릴(두께 10 mm)로 제작하였고, 충전된 흡착제는 670 g(수분 $96.5 \pm 0.5\%$)이었다. CSTR 시스템(Fig. 1B)은 직경이 142 mm, 높이가 125 mm인 투명 아크릴(두께 10 mm)로 제작하였으며 교반기를 부착하여 회전속도를 조절할 수 있게 하였고, 충전된 흡착제의 무게는 670 g(수분 $96.5 \pm 0.5\%$)이었으며 반응조의 유효 부피는 약 2 L이었다. CSTR 시스템의 교반속도는 반응조에 흡착제를 채운 후 생물흡착제가 파쇄 되지 않는 범위 내에서 최적의 접촉빈도를 가질 수 있도록 하기 위해 예비 실험을 거쳐 분당 회전속도(rpm)를 46 rpm으로 하였다.



(A) Packed-bed column contactor



(B) Continuous-flow stirred tank reactor

Fig. 1. Schematic diagrams of various biosorption systems using biosorbent.

Lab-scale의 최적조건하에서 실제 시스템의 적용성을 검토하기 위해 scale-up한 PBCC 시스템은 상기 Fig. 1A와 동일한 시스템으로 제작되 흡착제 용량을 27배로 증가시켰다. Scale-up한 PBCC 시스템의 크기는 직경 195 mm, 높이 900 mm로 제작하였고, column에 충전된 흡착제는 18,160 g(수분 $96.5 \pm 0.5\%$)이었고, 유효부피는 약 27 L이었다.

실험방법

Lab-scale의 생물흡착시스템에서 최적조건을 구명하기 위해서 생물흡착시스템별, 유입속도별 및 농도별 중금속 제거능력을 각각 조사하였고, 최적조건인 PBCC 시스템의 처리단계별 및 중금속 종류별로 중금속 제거능력을 각각 조사하였다. 폐미역을 이용한 생물흡착제를 제조하기 위하여 전남 완도에서 채취된 미역을 사용하였다. 채취된 미역의 중금속 함량은 약 0.1 mg/kg으로 본 연구에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다. 그리고 채취된 미역의 염분 제거를 위해 증류수로 세척한 뒤 믹서기로 균일하게 분쇄하여 시료로 사용하였다. 생물흡착제 제조는 본 연구진이 개발한 시스템(Fig. 2)을 이용하여 균일하게 분쇄한 미역을 2% $CaCl_2$ 용액에 떨어뜨려 bead 형태로 제조하였다. Cu 용액의 유입속도별 Cu 제거능력은 Cu 용액 유입속도를 각각 48 L/day, 24 L/day 및 12 L/day로 달리하고 Cu 용액을 100 mg/L로 제조하여 연속

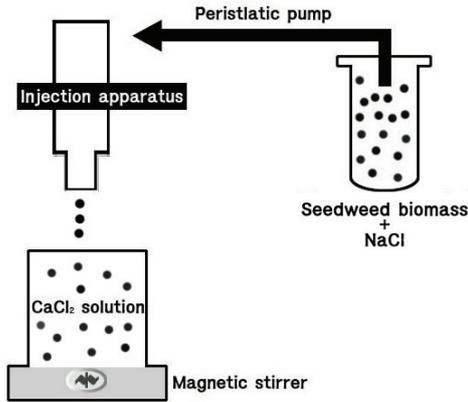


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for preparing biosorbent using brown seaweed.

적으로 처리하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다. Cu용액의 유입농도별 Cu 제거능력은 Cu용액의 농도를 각각 10, 50 및 100 mg/L로 제조하여 유입속도를 24 L/day인 조건하에서 연속적으로 처리하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다. 중금속 흡착시스템에서 처리단계별 Cu 제거능력은 PBCC 시스템을 단일컬럼 및 연속식 결합컬럼으로 설치하여 제조된 Cu용액의 농도를 100 mg/L로 하고 유입속도를 144 L/day로 처리하면서 일정한 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다. 생물흡착시스템에서 중금속 종류별 중금속 제거능력은 각각의 중금속에 대하여 100 mg/L로 제조된 용액을 144 L/day의 속도로 PBCC 시스템에 유입하여 처리후 유출수 중의 중금속(Pb, Cu, Cd, Zn, Mn, Co, Cr 및 Ni) 함량에 대해서 각각 조사하였다.

Lab-scale의 생물흡착시스템의 최적조건하에서 실제 시스템의 적용성을 검토하기 위해 scale-up한 PBCC 시스템의 Cu 제거능력은 Cu용액의 농도를 100 mg/L로 하고 유입속도를 144 L/day로 처리하면서 일정한 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다.

중금속분석방법

중금속분석은 수질오염공정시험법(Choi *et al.*, 2004) 및 APHA의 standard method(APHA, 1995)에 준하여 용액 중에 남아있는 중금속 잔존량을 플라즈마 분광광도법(ICP, Optima 3300DV, Perkin-Elmer, Waltham, MA, U.S.A.)으로 각각 분석하였다.

결과 및 고찰

Lab-scale 생물흡착시스템의 최적 조건 구명

Cu용액의 처리시스템별 Cu 제거능력

Cu용액의 농도 및 유입속도에 따른 생물흡착시스템별 파과점(C/Co=5%)은 Table 1에서 보는 바와 같다. 용액의 농도 변화에 따른 두 시스템의 Cu처리효율을 보면 두 시스템간의 파과점 차이는 크게 나타나지 않았지만, 파과점까지의 Cu

Table 1. Breakthrough point in copper solution under different flow rates and Cu concentrations

Type	Breakthrough point (mL/g-biosorbent)					
	Flow rate (L/day)			Cu concentration (mg/L)		
	48	24	12	10	50	100
Packed-bed column contactor system	41.4	58.6	68.5	>294	90.0	55.7
Continuous-flow stirred tank reactor system	35.3	70.3	106.3	>266	86.6	56.6

용액 처리량을 비교하였을 때 미세한 차이로 CSTR이 고농도 폐수를 처리하는데 적합하였다. 또한 유입속도에 따른 PBCC와 CSTR에서 Cu용액을 처리하면서 파과점을 비교한 결과 유입속도가 48 L/day로 빠른 경우는 PBCC에 비하여 CSTR의 파과점이 빨리 나타났으나 유입속도가 24 L/day 이하로 줄어들면 CSTR의 파과점이 PBCC에 비하여 늦게 나타났다. 이러한 결과는 CSTR의 규모가 작을 경우는 빠른 유입속도로 인하여 완전혼합상태를 유지하지 못하고 유입수 일부가 바이패스 되는 이상흐름이 생기기 때문에 흡착효율이 떨어진다고(Hashimoto, 1993). 따라서 실제 중금속 폐수를 처리하기 위해서는 PBCC의 경우가 적합할 것으로 판단된다.

Cu용액의 유입속도별 Cu 제거능력

PBCC에서 Cu용액 유입속도에 따른 파과곡선을 조사한 결과는 Fig. 3A에 나타내었다. 시스템의 유입속도가 12 L/day일 때 24 L/day에 비해서 Cu를 완전히 처리할 수 있는 능력이 약 15-20% 정도 향상되는 것으로 나타났었고, 48 L/day의 유속에서 Cu용액 처리량이 가장 적은 것으로 나타났다. Cu용액 처리량은 유입속도가 12 L/day일 경우가 24 L/day 및 48 L/day에 비하여 각각 약 8 L 및 30 L정도 증가하였다. CSTR에서 유입속도에 따른 파과곡선은 Fig. 3B에서 보는 바와 같다. 유입속도가 12 L/day의 경우 24 L/day에 비해서 Cu용액의 처리 능력이 약 15-20% 정도 향상되었고, 48 L/day의 유입속도에서 Cu용액 처리량이 가장 적은 것으로 나타났다. 이 결과는 PBCC의 결과(Fig. 3A)와 매우 유사하였다. Cu용액 처리량은 유입속도가 12 L/day일 경우가 24 L/day 및 48 L/day에 비하여 각각 약 12 L 및 19 L 증가하였다. 따라서 column에 충전된 생물흡착제의 최대 흡착량은 동일하지만 유입속도를 늦출 경우 흡착제의 사용가능시간이 더 연장됨을 알 수 있었다. 하지만 Cu용액의 처리능력을 완전히 상실하는 지점은 유입속도 48 L/day가 다른 폐수유입속도에 비해 가장 늦게 나타나서, 실제적인 총 처리능력은 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 본 연구결과에서 Cu용액의 유입속도가 12 L/day일 경우가 가장 유리한 것으로 나타났지만, 시간당 처리량이 너무 작아서 효율적인 면이나 경제적인 면을 고려해 본다면 24 L/day이상의 유입속도가 적합할 것으로 판단되었다.

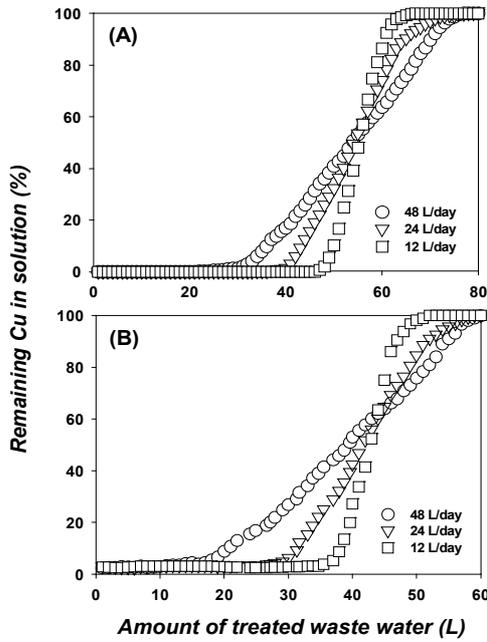


Fig. 3. Effects of flow rate on the removal (%) of Cu in PBCC (A) and CSTR (B) systems with biosorbent.

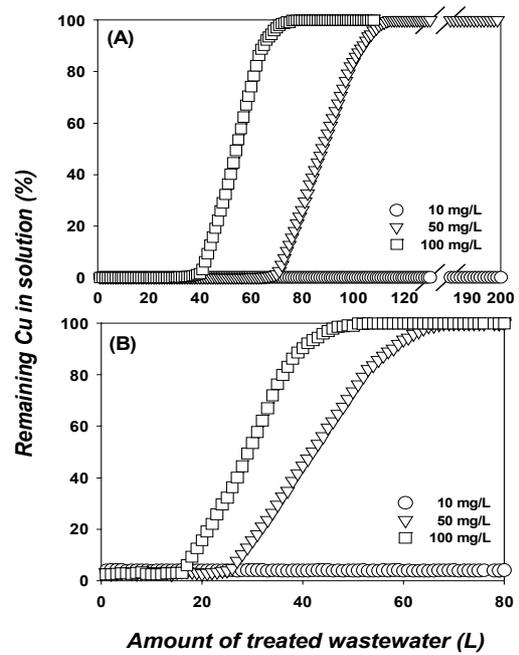


Fig. 4. Effects of Cu concentration on the removal (%) of Cu at flow rate of 24 L/day of PBCC (A) and CSTR (B) systems with biosorbent.

Cu용액의 유입농도별 Cu 제거능력

PBCC에서 Cu용액의 농도에 따른 처리효율을 조사한 결과는 Fig. 4A에 나타내었다. Cu용액의 농도가 10 > 50 > 100 mg/L순으로 Cu용액의 처리가능 용량이 큰 것을 볼 수 있었다. 그 중에서 가장 처리량이 많은 10 mg/L Cu용액은 200 L이상 처리가 가능한 것으로 나타났다. Cu용액의 농도가 50 mg/L인 경우의 처리능력은 약 70 L 이었고, Cu 농도 100 mg/L에서는 약 40 L까지 처리가 가능하였다. CSTR에서 Cu용액의 농도에 따른 처리효율을 조사한 결과는 Fig. 4B에 나타내었다. Cu용액의 농도가 50 및 100 mg/L의 경우에 비하여 10 mg/L일 경우 처리용량이 상당히 큰 것으로 나타났다. Cu용액의 농도가 10 mg/L인 경우는 80 L이상 처리가 가능한 것으로 나타났다. 이에 비해 Cu용액의 농도가 50 및 100 mg/L인 경우에는 25 L 및 18 L까지 처리되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 PBCC의 결과(Fig. 4A)와 유사한 경향이였다. 그러므로 Cu용액의 농도가 높을수록 처리용량은 상당히 낮아지는 것으로 나타났다. 그러나 처리된 Cu이온의 양으로 비교하였을 경우는 Cu폐수농도가 100 mg/L인 폐수가 Cu폐수농도 50 mg/L인 폐수에 비해서 Cu 이온의 양이 약 15-30% 가량 많은 것으로 나타났다.

PBCC와 CSTR의 Cu용액의 처리능력을 비교하면 전반적으로 PBCC 시스템의 처리능력이 CSTR 시스템의 처리능력에 비해 높았다. 이는 생물흡착제의 반응성이 높아서 PBCC에서도 충분한 흡착이 이루어진 것으로 판단되어진다. 따라서 본 생물흡착제에는 CSTR 보다 PBCC를 이용하는 것이 반응기 체적축소 및 시스템의 운영적인 면에서도 유리할 것으로 판단된다(Hashimoto, 1993).

생물흡착시스템에서 처리단계별 Cu 제거능력

단일컬럼과 연속식 결합컬럼으로 구성된 두 종류의 PBCC 시스템에서 폐수의 Cu농도를 100 mg/L으로 하고 유입속도를 144 L/day로 처리하여 비교한 결과는 Fig. 5에서 보는 바와 같다. 단일컬럼 PBCC와 결합컬럼 PBCC로 구성된 시스템의 각각의 파과곡선은 유사한 형태를 나타내었다. 유입속도를 144 L/day로 빠르게 설정하였기에 단일컬럼의 파과점은 5 L/day인데 비해서, 결합컬럼의 파과점은 38 L/day로 파과점에 이르는 시간이 단일컬럼에 비해서 상당히 늦춰졌다. 이러한 컬럼의 연속적 구성에 따른 파과곡선과 Kratochvil

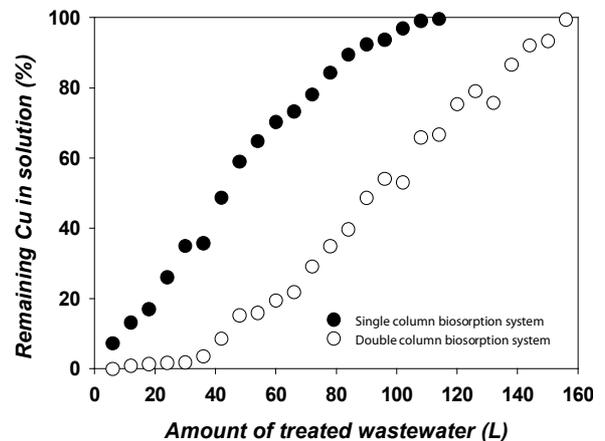


Fig. 5. Removal (%) of Cu in different stages of PBCC system. Cu concentration and its flow rate were operated at 100 mg/L and 144 L/day.

등(1997)이 보고한 생물흡착컬럼을 이용한 Cu 제거실험에서 컬럼의 길이에 따른 파과곡선은 유사한 패턴을 보여주었다. 따라서 생물흡착제의 교환주기를 늘리기 위해서는 컬럼의 길이를 길게 하거나 컬럼을 연속식으로 배열하는 결합컬럼이 유리할 것으로 판단된다.

생물흡착시스템에서 중금속종류별 중금속 제거능력

PBCC에서 중금속 용액의 성상별 처리효율은 PBCC에서 중금속 오염폐수 농도를 100 mg/L로 하고 유입속도를 144 L/day로 처리하여 유출수중의 중금속 농도에 대하여 조사한 결과를 Fig. 6에서 보는 바와 같다.

각각의 중금속은 생물흡착제와 모두 선택적인 반응을 하였고, 유입속도를 144 L/day로 빠르게 설정하였기 때문에 중금속 처리효율은 다소 떨어지는 결과를 나타내었다. PBCC에서 중금속 처리효율은 Cu용액 이외의 다른 중금속용액에서도 동등한 수준 이상의 처리효율을 나타내었다. 그 중에서도 Pb용액의 처리효율이 상당히 높게 나타났고, 그 다음으로 Cr용액의 처리효율이 높게 나타났다. 이 결과는 본 연구진이 Batch 상태에서 수행한 중금속 흡착실험의 결과(Cho *et al.*, 2004; Choi *et al.*, 2005)와 반응시간이 상대적으로 짧은 PBCC 시스템에서의 결과와 상당부분 일치하는 것은 본 연구에서 사용된 생물흡착제가 상당히 짧은 시간에 흡착이 이루어졌기 때문이다(Choi, 2004). 이상의 결과를 미루어 볼 때, 폐미역을 이용한 생물흡착제를 이용한 생물흡착시스템에 PBCC 시스템에 적용시키는 것이 적절한 것으로 판단되어 PBCC 시스템을 lab-scale의 27배로 scale-up하여 중금속 제거능력을 조사하였다.

Scale-up한 PBCC 생물흡착시스템에 의한 Cu 제거 효율 평가

Lab-scale PBCC와 large-scale PBCC에서 100 mg/L 농도의 Cu용액을 144 L/day의 유입속도로 처리한 결과는 Fig. 7과 같다. Cu용액을 처리한 lab-scale PBCC와 large-

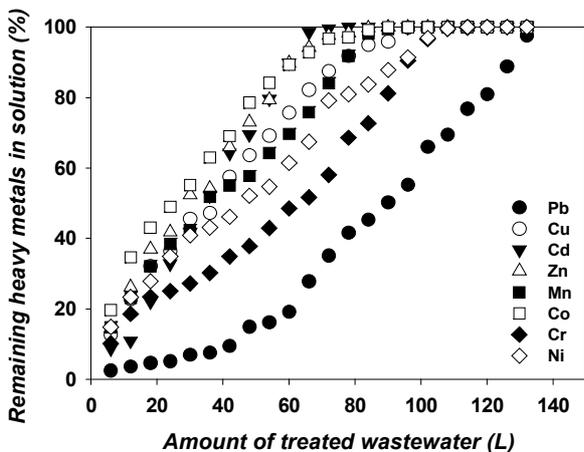


Fig. 6. Removal (%) of heavy metals in PBCC systems. Heavy metals concentrations and flow rate were operated at 100 mg/L and 144 L/day.

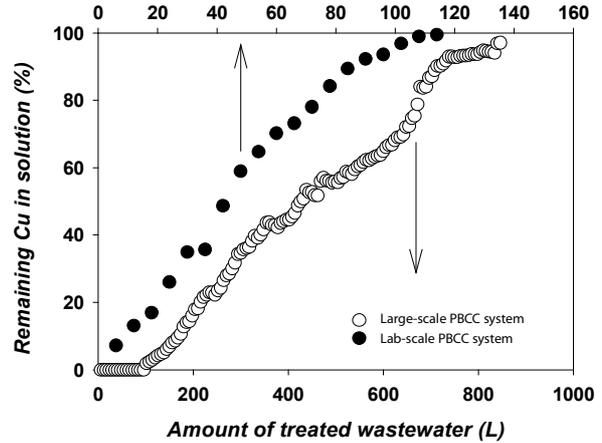


Fig. 7. Removal (%) of Cu in large-scale PBCC systems. Cu concentration and flow rate were operated at 100 mg/L and 144 L/day.

scale PBCC의 파과곡선의 유형은 거의 유사하였다. 파과점은 lab-scale PBCC의 경우는 약 5 L 이었고, large-scale PBCC의 경우는 138 L로 나타났다. lab-scale PBCC와 large-scale PBCC의 처리용량의 확대정도가 약 27배인데 파과점도 거의 같은 배수의 차이를 나타내었다. 본 연구에 사용된 PBCC은 대용량의 폐수를 대상으로 할 경우 처리효율에 유리한 것으로 알려져 있어서(Vilar *et al.*, 2008; Hashimoto, 1993), PBCC 시스템을 scale-up시 처리효율이 상승할 것으로 예상하였으나 lab-scale PBCC와 large-scale PBCC가 같은 수준의 처리효율을 보여주었다. 이 결과는 large-scale PBCC 제작시 column내의 흡착제의 표면적은 같은 비율로 확대되었지만 높이대 지름의 비가 lab-scale PBCC는 13인데 비해서 large-scale PBCC는 4.6으로 작아서 전체적인 처리효율이 상승하지 못하고 동등한 수준을 유지한 것으로 판단된다.

요 약

폐미역을 이용한 생물흡착제의 중금속 제거능력을 조사하기 위해 lab-scale의 생물흡착시스템에서 최적조건을 구명하고, lab-scale의 생물흡착시스템의 최적조건하에서 large-scale PBCC 시스템의 중금속 제거능력을 조사하였다. Lab-scale 생물흡착시스템별 중금속 제거능력은 PBCC보다 CSTR이 뛰어났지만 CSTR은 폐수유입속도가 48 L/day이상에서 완전 혼합상태를 유지하지 못하여 안정적인 운전이 가능한 PBCC가 적합하였다. Cu용액의 유입속도 및 농도별 Cu 제거능력은 유입속도 12 L/day 및 유입농도 10 mg/L일 때 Cu용액 처리량이 가장 뛰어났으나 경제적인 부분을 검토한 결과 유입속도 24 L/day 및 유입농도 100 mg/L가 적절할 것으로 판단되었다. 처리단계별 Cu 제거능력은 컬럼을 연속식으로 배열하는 것이 Cu 제거효율이 높았다. 중금속 종류별 제거능력은 Pb, Cr의 처리효율이 높았고 Cu용액 이외의 다른 중금속 용액들도 Cu와 동등한 수준 이상의 처리효율을 나타내었다. Lab-scale의 PBCC 시스템을 27배 규모로 scale-up한

large-scale PBCC 시스템의 Cu 제거능력은 138 L로 lab-scale의 5 L와 비교하였을 때 동등한 수준을 유지하였다. 따라서 중금속 처리를 위한 최적 폐미역 활용 생물흡착시스템은 PBCC 시스템인 것으로 판단되나, 실제 중금속 폐수에 본 최적시스템을 적용하기 위해서는 중금속 폐수 특성에 따른 적용성 연구가 추가로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

This paper was supported by Suncheon National University Research Fund in 2010. This research was supported by a fellowship from the Yeongsan & Sumjin River Watershed Management Fund of South Korea.

참고문헌

- Ahn, K.H., Suh, K.H., 1995. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces uvarum*, *J. Korean Environ. Sci. Soc.* 4, 527-534.
- Ahn, S.J., Kim, Y.S., Park, K.P., 2004. Storage of waste-brown seaweed and degradation of alginate using microorganism, *J. Environ. Sci.* 13, 313-318.
- APHA, AWWA, WCF, 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Cho, J.S., Park, I.N., Heo, J.S., Lee, Y.S., 2004. Biosorption and desorption of heavy metals using *Undaria sp.*, *Korean J. Environ. Agric.* 23, 92-98.
- Choi, I.W., 2004. Biosorption of heavy metals and development of biosorbent by using seaweeds. Master Science Thesis. Suncheon National University, Korea.
- Choi, I.W., Kim, S.U., Seo, D.C., Kang, B.H., Sohn, B.K., Rim, Y.S., Heo, J.S., Cho, J.S., 2005. Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria species*, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*, *Korean J. Environ. Agric.* 24, 370-378.
- Choi, K.C., Kwan, O.U., Kim, Y.D., Kim, Y.H., Lee, W.S., Lee, J.Y., Jun, S.J., Jung, S.K., 2004. *Annotation for standard methods of water quality*. printed in Dong Hwa Technology Publishing Co. Korea.
- Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research* 37, 4311-4330.
- Hashimoto, K. 1993. *Chemical reaction engineering*. Baifukan, Japan.
- Kratochvil, D., Volesky, B., Demopoulos, G., 1997. Optimizing Cu removal / recovery in a biosorption column, *Water Research*. 31, 2327-2339.
- Say, R., Denizli, A., Arica, M.Y., 2001. Biosorption of cadmium(II), lead(II), and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresour. Technol.* 76, 67-70.
- Shim, J.H., Hwang, J.R., Lee, J.S., Kim, J.H., Kim, S.S., 2010. Variations in nutrients and CO₂ uptake with growth of *Undaria pinnatifida* from the south coast of Korea, *Kor. J. Fish Aquat. Sci.* 43, 679-686.
- Stephen, B., Normal, S.W., 1986. *Removal of heavy metals from wastewaters*, B.&L. Information Service, Canada.
- Suh, K.H., Ahn, K.H., Cho, M.C., Cho, J.K., Jin, H.J., Hong, Y.K., 2001. *Sargassum Confusum* for biosorption of Pb and Cr, *J. Korean Fish. Soc.* 34, 1-6.
- Thomas, E.H., Drew. P.O., 1989. Metal finishing and processing, *WPCF* 61, 6-12.
- Vilar, V.J.P., Cidalia, B.M.S., Loureiro, J.M., Boaventura, R.A.R., 2008. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column, *Bioresource Technology* 99, 5830-5838.