

바이오매스를 이용한 6가 크롬의 제거

박동희 · 박종문[†]

포항공과대학교 환경공학부/화학공학과, 차세대바이오환경기술연구센터
790-784 포항시 남구 효자동 산31
(2006년 3월 20일 접수, 2006년 4월 14일 채택)

Removal of Hexavalent Chromium by using Biomass

Donghee Park and Jong Moon Park[†]

Advanced Environmental Biotechnology Research Center, Department of Chemical Engineering/School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, Korea
(Received 20 March 2006; accepted 14 April 2006)

요 약

6가 크롬은 매우 유독한 중금속이면서도 토양 및 지하수의 주요 오염물질 중 하나이다. 따라서 6가 크롬을 함유한 폐수는 자연계에 방류되기 전에 반드시 처리되어야 한다. 이를 위한 한 가지 방법으로 자연계에 풍부하게 존재하는 바이오매스를 이용해 6가 크롬을 제거하는 기술이 최근에 주목을 받고 있다. 즉, 이번 총론에서는 바이오매스에 의한 6가 크롬의 제거에 대한 현재까지의 연구 상황 및 향후의 연구 방향에 대해 살펴 보았다. 특히, 이 분야에서 종종 실수하고 있는 부분에 대해 상세히 다룸으로써 관련 연구자들에게 도움을 주고자 하였다.

Abstract – Not only Cr(VI) is very toxic, but also it is a major pollutant in soil and groundwater. Thus Cr(VI)-containing wastewater must be treated before being discharged into the environments. Recently, biosorption technology using abundant biomass has been considered as an innovative one for removing Cr(VI) from aqueous solution. In this review article, current research and future works on Cr(VI) biosorption were widely described. Particularly, the removal mechanism of Cr(VI) by biomass was described in detail, which has been misunderstood by many researchers until now.

Key words: Hexavalent Chromium, Biosorption, Biomass, Reduction

1. 서 론

광산 및 금속산업의 발달과 더불어 이들 산업에서 발생하는 폐수들로 인해 자연계는 수많은 중금속으로 오염되고 있다. 그 대표적인 예가 미국의 슈퍼펀드(super fund)지역으로 유류물질과 더불어 각종 중금속들로 토양과 지하수가 심각하게 오염되어 있다[1, 2]. 문제는 중금속의 경우 유류물질과는 달리 생물학적인 방법은 물론 물리·화학적 방법으로도 분해가 되지 않는다는 점이다. 즉, 토양 및 지하수가 중금속으로 오염될 경우 그 지역을 복원하는 것은 매우 어렵다. 물론, 식물정화(phytoremediation)[3, 4]라든지 토양세척(soil washing)[5] 등의 방법을 이용해 어느 정도의 복원은 가능하지만, 많은 시간과 돈이 소요되기 때문에 실제로 적용되는 사례는 극히 드물다. 따라서 중금속 자체가 자연계에 유출되기 전에 이를 제거·회수해야만 한다.

폐수에 함유된 중금속을 제거하는 대표적인 방법으로는 수산화나

트륨이나 소석회를 사용하는 화학침전법이 있다[6]. 이 방법은 공정이 매우 간단하고 처리수도 법적 규제치를 만족하기 때문에 대부분의 중금속폐수처리공정에서 사용하고 있다. 하지만, 너무 많은 양의 약품이 사용되고, 6가 크롬과 같은 중금속의 경우엔 추가 공정이 필요하며, 발생하는 중금속 슬러지 자체가 2차 오염물질이기 때문에 추가적인 처리가 필요하다는 단점이 지적되고 있다. 또한, 이 방법으로는 중금속 회수가 불가능하다. 따라서, 이러한 단점을 보완할 수 있는 기술들로 이온교환수지법[7], 활성탄법[8], 역삼투압법[9], 전기투석법[10] 등이 제안되기도 한다. 이들 방법은 화학침전법과는 달리 중금속을 회수할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 초기설치비 및 운전비가 화학침전법에 비해 너무 커서 실제 중금속 폐수처리 공정에 도입되는 사례는 극히 드물다. 또한, 폐수에 공존하는 다른 이온들의 영향을 많이 받기 때문에 중금속 폐수에 적용시 중금속 제거 성능이 급격히 떨어진다는 단점도 지적되고 있다[11].

이러한 배경하에 이온교환수지나 활성탄의 기능을 가지면서 가격이 상대적으로 저렴한 새로운 흡착제를 발굴·개발하려는 연구가 활발히 진행중이다[12-14]. 특히, 자연계에 풍부하게 존재하는 바이오

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmpark@postech.ac.kr

매스 자체를 흡착제로 이용하는 연구는 국내[15-20]는 물론이고 해외[21-27]에서도 여러 그룹에 의해 진행되고 있다. 한편, 여러 중금속 중에서도 6가 크롬은 강한 독성을 보일 뿐만 아니라, 단순히 수산화나트륨이나 소석회를 이용해 제거를 할 수 없기 때문에 주요 연구 대상이었다. 따라서, 이번 총설에서는 바이오매스를 이용해 유독한 6가 크롬을 제거하는 방법과 그 제거 기작 및 연구 방향에 대해 살펴 보았다.

2. 크롬의 성질 및 제거 방법

크롬은 자연계에서 -2가에서 +6가의 산화수를 가질 수 있으나, 대부분 +3와 +6가의 형태로 존재한다[28-30]. 특이한 점은 산화수에 따라 크롬의 이동성 및 독성이 변한다는 것이다(Fig. 1). 3가 크롬의 경우, pH 5 이하에서는 양이온인 Cr^{3+} 나 $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ 로 존재하지만, pH 5 이상에서는 수산화 침전물($\text{Cr}(\text{OH})_3$)을 형성한다. 이러한 이유로 자연계에서 3가 크롬의 이동성은 매우 낮다. 반면에 6가 크롬은 넓은 pH 영역에서 음이온(HCrO_4^- 나 CrO_4^{2-})으로 존재하기

때문에 자연계에서의 이동성이 높다. 독성적인 측면에서는 3가 크롬의 경우 생명체에 필요한 미량원소일 뿐만 아니라 고농도에서만 식물의 성장에 저해를 주는 것으로 알려져 있다[31]. 물론 일부 연구에서는 고농도의 3가 크롬에 장기간 노출될 경우 가려움 및 염증 등의 피부 손상이 일어날 수 있다고도 보고하였다[32]. 이에 반해 6가 크롬은 대표적인 환원제로 알려져 만큼 강한 산화력을 가지는 중금속이다. 즉, 세포가 6가 크롬에 노출될 경우 6가 크롬의 산화력에 의해 세포 조직이 손상되며, DNA 변이도 일어날 수 있기 때문에 발암유발물질로 규정되어 있다[33]. 즉, 3가 크롬보다는 6가 크롬이 자연계로 유출될 경우 심각한 오염을 야기시킨다[34]. 실제로 미국의 슈퍼펀드지역을 오염시킨 대표적인 중금속 중의 하나가 6가 크롬이며, 독성적인 측면에서 납이나 카드뮴보다 더욱 문제가 되고 있는 중금속이다. 이러한 이유로 미국 EPA 및 우리나라 환경부에서는 6가 크롬과 총 크롬의 방류수 기준을 0.05 ppm 이하, 2 ppm 이하로 규정하고 있다[35].

현재 우리나라에서 6가 크롬을 함유한 폐수가 주로 발생하는 곳은 크롬도금공정이며, 화학적 환원/침전법을 통해 처리하고 있다. 먼저 6가 크롬을 산성조건에서 황산 제1철(FeSO_4)과 같은 환원제를 사용해 3가 크롬으로 환원시킨 후, 알칼리조건에서 소석회 등을 사용해 수산화 침전시켜 제거하는 방법이다. 이 방법은 납이나 카드뮴 같은 중금속폐수 처리보다는 복잡하지만, 이온교환이라든지 전기투석법과 같은 기술들에 비해 훨씬 간단하고 경제적이기 때문에 실제 크롬폐수처리공정에서 선호되고 있다. 하지만, 이 방법은 사용하는 환원제 때문에 상대적으로 많은 양의 약품을 사용해야 한다는 점과 더욱 많은 양의 화학슬러지가 발생한다는 점이 단점으로 지적되고 있다. 무엇보다 발생한 화학슬러지의 해양투기가 불가능해지고, 처리수의 법적 규제치가 강화되는 현 시점에서 기존 방법을 대체할 새로운 기술이 절실히 요구되고 있다.

한편, 일부의 환경생물학자들은 물리·화학적 방법들의 단점을 극복할 수 있는 대안으로 생물학적인 방법을 제안하고 있다[36-39]. 즉, 6가 크롬을 전자수용체로 사용하는 미생물들을 이용해 6가 크롬을 3가 크롬으로 무독화시켜 제거하자는 것이다. 하지만, 특정 미생물을 특정 오염물질의 제거용으로 사용하는 이와 같은 방법은 오염물질의 처리속도가 느려 대규모의 미생물 반응조가 필요할 뿐만 아니라 미생물의 성장에 필요한 영양분을 꾸준히 공급해 주어야 한다는 단점들 때문에 실제 폐수처리공정에 도입하는 것은 불가능하다.

3. 바이오매스를 이용한 6가 크롬 제거

3-1. 생체흡착연구의 역사

1948년에 Rothstein 등이[40] 효모의 신진대사과정 중에 우라늄이 세포 표면에 복합물을 형성한다는 것을 발표한 이후로, 중금속과 세포 표면과의 반응에 대한 다각도의 연구가 진행되었다. 특히, 1980년대에 접어들어 바이오매스 자체가 중금속을 흡착할 수 있다는 사실이 밝혀지면서 바이오매스 자체를 중금속 제거용 흡착제로 사용하고자 하는 연구는 더욱 활발해졌다[41]. 또한, 바이오매스는 중금속뿐만 아니라 염료 및 각종 유기 오염물질도 흡착할 수 있음이 드러남에 따라 국내·외 수많은 연구그룹이 생체흡착(biosorption) 연구에 관심을 가지게 되었다. 대표적인 국제저널 논문검색 사이트인 Scopus(<http://www.scopus.com>)에서 'biosorption'이란 단어를 검색해 본 결과, 지난 25년 동안 약 1,500편의 논문이 발표되었

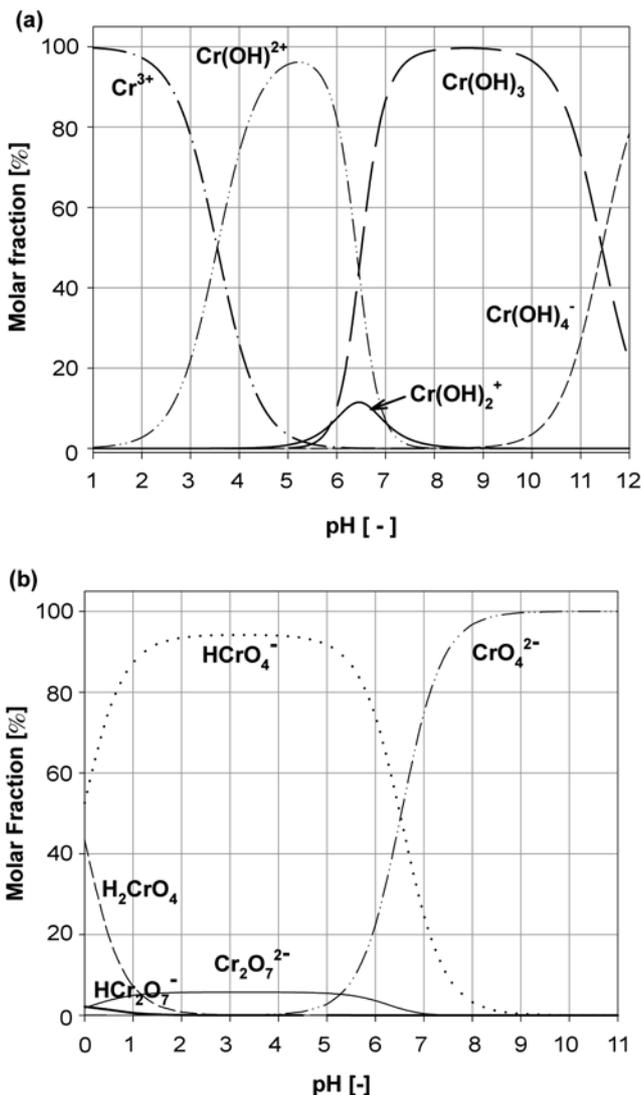


Fig. 1. Species of (a) Cr(III) and (b) Cr(VI) according to pH.

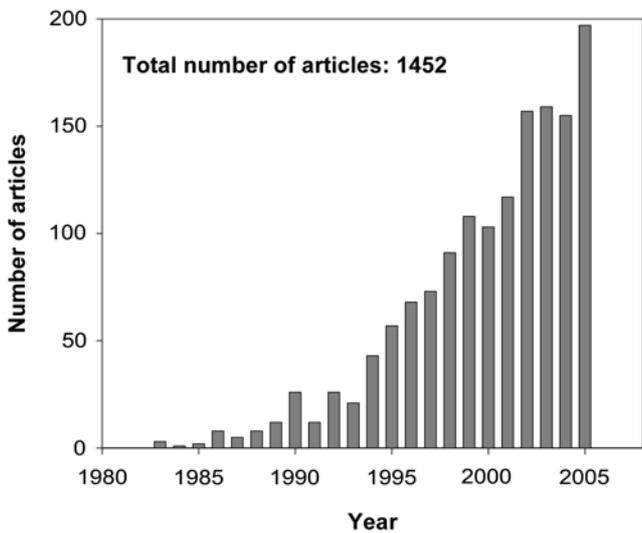


Fig. 2. Number of articles related with biosorption. This data was obtained from Scopus (<http://www.scopus.com>) by searching with key word of 'biosorption'.

다. 중요한 점은 점점 발표되는 논문 수가 기하급수적으로 증가한다는 것과 최근 5년간 발표된 양이 전체의 54%에 해당한다는 것이다(Fig. 2). 이처럼 바이오매스를 이용해 중금속 등의 오염물질을 제거하는 기술은 최근 들어 큰 주목을 받고 있다.

어느 그룹이 최초로 바이오매스 자체를 이용해 6가 크롬을 제거하는 연구를 시작하였는지는 불명확하나, 1990년대에 들어오면서 일부 연구그룹들이 기초적인 연구 결과를 발표하기 시작했다. 1990년 Aksu와 Kutsal[42]은 미세조류인 클로렐라(*Chlorella vulgaris*)를 이용해 6가 크롬이 제거되는 것에 대한 동력학적 연구를 발표하였다. 그 뒤를 이어 여러 연구자가 각종 바이오매스, 즉, 미생물[43, 44], 해조류[45], 곰팡이[46, 47] 등의 바이오매스, 농·축산 유기성 폐기물[48, 49], 산업체의 발효 슬러지[50] 및 활성오니 슬러지[51] 등을 이용해 6가 크롬을 제거했다는 연구 결과들을 발표하였다. 특히, 2000년 이후에는 매년 30여 편의 논문들이 바이오매스나 바이오매스로부터 유도된 물질에 의한 6가 크롬 제거를 다루고 있다.

3-2. 바이오매스에 의한 6가 크롬 제거에 대한 잘못된 해석

앞서 언급하였듯이 6가 크롬은 강한 산화력을 가지고 있기 때문에 바이오매스와 접촉할 경우 3가 크롬으로 환원될 수 있다. 이러한 현상은 1994년에 Sharmar와 Forster[48, 49]가 자세히 보고하였다. 이들이 사용한 바이오매스는 잎-곰팡이(leaf mould), 사탕수수 찌꺼기(sugar cane bagasse), 옥수수수삭 (maize cob), 톱밥 등으로 pH 3 이하의 산성조건에서 6가 크롬과 접촉할 경우 수계에 3가 크롬이 생성되는 것을 발견함에 따라 6가 크롬이 바이오매스에 의해 제거되는 기작은 흡착반응뿐만 아니라 환원반응도 작용함을 언급하였다. 다만, 이들은 바이오매스 표면에 흡착된 크롬의 산화수를 분석할 수 없었기 때문에 아마도 6가 크롬일 것으로 생각하였다. 특이한 점은 Sharmar와 Forster의 연구 결과에도 불구하고, 최근 2~3년 안에 발표된 대부분의 논문에서 6가 크롬이 제거되는 기작은 오직 흡착에 의해서라고 보고되고 있다는 것이다[52-82]. 이러한 잘못된 해석이 최근에 급증하고 있는 이유는 다음과 같다.

첫째, 바이오매스에 의해 6가 크롬이 제거될 때 환원현상이 일어나는지 확인하기 위해서는 수계에 존재하는 6가 크롬 뿐만 아니라 3가 크롬도 분석해야 한다. 일반적으로 사용하는 6가 크롬의 분석방법은 산성조건에서 6가 크롬이 디페닐카바자이드(diphenylcarbazide)와 결합하여 보라색을 띠는 것을 이용하는 발색법으로 분석방법이 매우 간단할 뿐만 아니라 분석상의 신뢰도도 매우 높다. 반면에 3가 크롬을 직접 분석하는 것은 어렵기 때문에 i) 고온(120~130 °C) 및 강산조건에서 과망간산칼륨(KMnO₄)을 이용해 3가 크롬을 6가 크롬으로 산화시킨 후 6가 크롬 발색법으로 총 크롬 농도를 구하거나, ii) 유도결합 플라즈마 분광기(ICP)나 iii) 원자 흡광 분석기(AAS)를 이용해 총 크롬의 농도를 구한 후, 6가 크롬 농도와의 차이를 이용해 3가 크롬의 농도를 구하는 것이다. 즉, 위의 3가지 방법 중 하나로 6가 크롬과 3가 크롬의 농도를 모두 구해야만 한다. 하지만, 이들 논문은 6가 크롬의 농도만 구하거나[52-76], 원자 흡광 분석기(AAS)로 총 크롬만 구하거나[77-79], 유도결합 플라즈마 분광기(ICP)로 총 크롬만 구하였다[80-82]. 그 결과, 6가 크롬 또는 총 크롬만의 제거 거동을 근거로 하여 6가 크롬이 제거되는 기작이 흡착이라고 잘못 해석하였던 것이다.

둘째, 바이오매스에 의해 6가 크롬이 제거되는 동안 일부의 크롬은 바이오매스 표면에 흡착된다. 문제는 이 흡착된 크롬의 산화수가 3가인지 6가인지 하는 점이다. Sharmar와 Forster[48, 49]처럼, 일부 연구자들은 수계에 존재하는 3가 크롬도 분석하여 환원현상이 일어나는 것은 확인하였으나, 바이오매스 표면에 붙은 크롬의 산화수는 분석하지 않는 잘못을 범하였다[83-86]. 바이오매스 표면에 붙은 금속의 산화수를 알 수 있는 방법은 엑스선 광전자 분광기(XPS)나 엑스선 흡수 분광기(XAS)를 사용하는 것이다. 최근에 이와 같은 분석기가 많이 보급됨에 따라 일부 연구자들은 바이오매스에 흡착된 크롬의 산화수를 분석할 수 있었고, 그 결과 다량의 3가 크롬이 6가 크롬과 함께 존재함을 확인 하였다[87-90]. 다만, 사용된 바이오매스의 종류와 실험조건에 따라 3가 크롬의 존재비율은 차이가 났다.

3-3. 바이오매스에 의한 6가 크롬의 제거 기작

대표적인 바이오매스 중 하나인 해조류에 의한 6가 크롬의 제거 기작에 대해 살펴 보았다[91-96]. Fig. 3은 갈조류인 곰피(*Ecklonia*

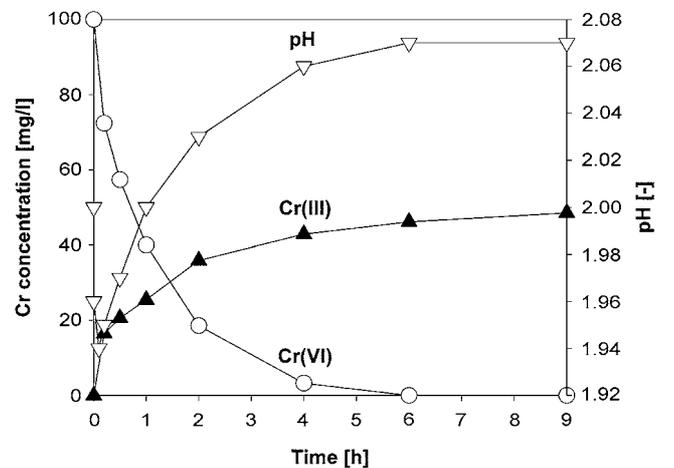


Fig. 3. Dynamics of Cr(VI) removal by protonated *Ecklonia* biomass during pH-shifting experiments [91].

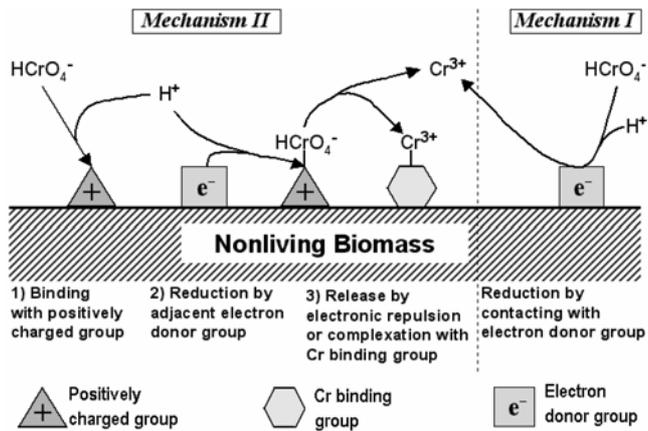


Fig. 4. Proposed mechanism of Cr(VI) biosorption by nonliving biomass [93].

sp.)에 의해 6가 크롬이 제거되는 거동을 보여준다. 초기 pH 2인 조건에서 6가 크롬은 빠르게 수계에서 제거되었고, 존재하지 않았던 3가 크롬이 형성됨을 볼 수 있다. 한편, 흡착된 크롬은 엑스선 광전자 분광기(XPS)와 엑스선 흡수 분광기(XAS)로 분석한 결과 3가 크롬의 형태였으며, pH 4의 조건에서 흡착된 크롬 역시 3가 크롬의 형태였다. 따라서 해조류 곰팡이 경우 산성조건하에서 6가 크롬을 3가 크롬으로 완전히 환원시키며, 환원된 3가 크롬은 수계에 존재하거나 바이오매스 표면에 존재하였다. 이러한 환원현상이 일어나는 동안 수계에 존재하는 수소이온이 소모가 되기 때문에, pH가 감소할수록 6가 크롬의 제거속도는 증가하였다. 또한, 산화·환원반응은 온도가 증가할수록 잘 일어나므로 온도가 높아질수록 6가 크롬의 제거속도도 증가하였다. 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되기 위해 필요한 전자는 바이오매스로부터 나온 것으로 그 결과 바이오매스는 산화가 되었다. 심지어 일부 바이오매스는 완전히 산화되어 이산화탄소로 변환되었다. 이와 같은 산화·환원현상은 곰팡이 바이오매스를 이용한 경우에도 동일하였다[97, 98].

바이오매스에 의한 6가 크롬의 제거 기작은 크게 두 가지로 설명된다(Fig. 4). 첫째는 6가 크롬이 액상에서 전자제공그룹(electron donor group)으로부터 전자를 제공받아 3가 크롬으로 환원되는 것이다. 둘째는 i) 음이온인 6가 크롬이 바이오매스 표면에 존재하는 양전기그룹(positively charged group)에 정전기적으로 결합한 후, ii) 인근에 존재하는 전자제공그룹으로부터 전자를 제공받아 3가 크롬으로 환원된 후, iii) 정전기적 인력에 의해 액상으로 떨어져 나가거나 크롬결합그룹(Cr binding group)과 결합하여 바이오매스 표면에 잔류하는 것이다. 이때, 6가 크롬의 흡착 및 환원에 수소이온이 관여하기 때문에 액상에 수소이온의 농도가 증가할수록 6가 크롬의 환원속도는 빨라지는 것이다. 한편, 수소이온의 농도가 높을수록 바이오매스 표면에 잔류한 3가 크롬은 쉽게 액상으로 떨어져 나오게 된다.

이 두 가지 환원 경로 중에서 어느 쪽이 우선이나 하는 것은 바이오매스의 성질, 6가 크롬의 농도, 수소이온의 농도, 온도 등에 따라 다르게 되며, 바이오매스에 존재하는 전자제공그룹이 적거나, 수소이온의 농도가 적을수록 바이오매스 표면에 존재하는 크롬은 6가의 형태로 존재할 가능성이 높아지게 된다.

3-4. 현재까지의 연구 진행 상황

현재까지 진행된 6가 크롬의 생체흡착연구 결과는 다음과 같다. 우선, 6가 크롬 함유폐수가 다양한 이온을 함유하고 있기 때문에 다양한 조건에서의 6가 크롬 제거 거동이 관찰되었다[94, 95]. 그 결과 실패수에 대해서도 곰팡이 바이오매스는 효과적으로 6가 크롬을 완전히 제거하였다. 또한, 6가 크롬이 제거되는 기작이 흡착이 아닌 환원임을 고려하여 세워진 식은 여러 조건하에서의 6가 크롬의 제거거동을 잘 묘사하였다[94]. 6가 크롬의 제거 성능을 향상시킬 수 있는 바이오매스의 전처리방법으로는 고온에서 건조하거나[92], 산처리를 하는 것이었다[93]. 한편, 6가 크롬은 물론이고 환원된 3가 크롬도 모두 제거할 수 있는 2단계 크롬제거공정도 개발되었으며, 이 공정을 모델링 할 수 있는 방안도 제시되었다[96].

3-5. 향후의 연구 방향

바이오매스를 이용해 6가 크롬을 제거하는 연구에 있어서 대부분의 연구자가 액상 및 고상에서의 크롬의 산화수를 고려하지 않는 실수를 했기 때문에 이 분야에서 축적된 연구 내용은 매우 빈약한 상태이다. 따라서 이러한 실수가 계속 반복되지 않게 관련 연구자들에게 정확한 정보를 제공해 주는 것은 중요하다[99-102]. 또한, 이번 총설에서는 다루지 않은 활성탄의 경우에도 바이오매스의 경우처럼 잘못된 정보가 계속 보고되고 있을 뿐만 아니라, 활성탄에 흡착된 크롬의 산화수에 대해서는 거의 연구되지 않고 있다[103-105]. 따라서 흡착제를 이용해 6가 크롬을 제거할 경우 6가 크롬의 환원현상이 어느 조건에서 일어나는지에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 한편, 이번 총론에서 언급만 되었을 뿐 구체적으로 설명되지 못한 부분 즉, 6가 크롬이 환원되는데 관여하는 그룹들(전자제공그룹 및 크롬결합그룹)에 대한 규명도 향후의 중요한 연구 부분이다. 그 이유는 이들 그룹이 무엇인지 알아내야만 6가 크롬의 제거 기작을 완벽히 이해할 수 있을 뿐만 아니라, 6가 크롬을 제거하는데 좀 더 좋은 성능을 가지는 바이오매스를 발굴하거나 개발할 수 있기 때문이다.

4. 결 론

이번 총설을 통해서 자연계에 풍부하게 존재하는 바이오매스를 이용하여 유독한 6가 크롬을 완전히 제거할 수 있음을 알게 되었다. 다만, 기존의 연구 결과로는 6가 크롬의 제거 기작을 명확히 설명할 수 없기 때문에 향후에도 이에 대한 많은 연구가 진행되어야 할 것이다. 향후 이 분야의 연구가 체계적으로 진척이 될 경우, 기존의 화학적 처리공정을 대체할 수 있을 정도의 값이 저렴한 고효율 바이오매스를 개발하는 것도 가능하리라 본다.

감 사

본 연구는 한국과학재단지정 포항공과대학교 차세대바이오환경기술연구센터(AEBRC)의 연구지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Hochella, M. F., Moore, J. N., Putnis, C. V., Putnis, A., Kasama, T. and Eberl, D. D., "Direct Observation of Heavy Metal-min-

- eral Association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for Metal Transport and Bioavailability," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**(7), 1651-1663(2005).
2. Gawel, J. E. and Hemond, H. F., "Biomonitoring for Metal Contamination Near Two Superfund Sites in Woburn, Massachusetts, Using Phytochelatin," *Environ. Pollut.*, **131**(1), 125-135(2004).
 3. Pulford, I. D. and Watson, C., "Phytoremediation of Heavy Metal-contaminated Land by Trees-a Review," *Environ. Int.*, **29**(4), 529-540(2003).
 4. Williams, J. B., "Phytoremediation in Wetland Ecosystems: Progress, Problems, and Potential," *Crit. Rev. Plant Sci.*, **21**(6), 607-635(2002).
 5. Mulligan, C. N., Yong, R. N. and Gibbs, B. F., "Surfactant-enhanced Remediation of Contaminated Soil: a Review," *Eng. Geol.*, **60**(1-4), 371-380(2001).
 6. Charemtanyarak, L., "Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation," *Water Sci. Technol.*, **39**(10-11), 135-138 (1999).
 7. Fernández, Y., Marañón, E., Castrillón, L. and Vázquez, I., "Removal of Cd and Zn from Inorganic Industrial Waste Leachate by ion Exchange," *J. Hazard. Mater.*, **126**(1-3), 169-175(2005).
 8. Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. and Namasivayam, C., "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption Onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste," *Bioresource Technol.*, **76**(1), 63-65(2001).
 9. Ozaki, H., Sharma, K. and Saktaywin, W., "Performance of an Ultra-low-pressure Reverse Osmosis Membrane (ULPROM) for Separating Heavy Metal: Effects of Interference Parameters," *Desalination*, **144**(1-3), 287-294(2002).
 10. Mohammadi, T., Moheb, A., Sadzadeh, M. and Razmi, A., "Modeling of Metal Ion Removal from Wastewater by Electrodialysis," *Sep. Purif. Technol.*, **41**(1), 73-82(2005).
 11. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H. and Babel, S., "Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals," *Chem. Eng. J.*, **118**(1-2), 83-98(2006).
 12. Babel, S. and Kurniawan, T. A., "Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review," *J. Hazard. Mater.*, **97**(1-3), 219-243(2003).
 13. Crini, G., "Non-Conventional Low-cost Adsorbents for Dye Removal: A Review," *Bioresource Technol.*, **97**(9), 1061-1085(2006).
 14. Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. and Adrian, D. D., "A Review of Potentially Low-cost Sorbents for Heavy Metals," *Water Res.*, **33**(11), 2469-2479(1999).
 15. Jeon, C., Yoo, Y. J. and Hoell, W. H., "Environmental Effects and Desorption Characteristics on Heavy Metal Removal Using Carboxylated Alginic Acid," *Bioresource Technol.*, **96**(1), 15-19 (2005).
 16. Lee, H. S., Suh, J. H., Kim, I. B. and Yoon, T., "Effect of Aluminum in Two-metal Biosorption by an Algal Biosorbent," *Miner. Eng.*, **17**(4), 487-493(2004).
 17. Choi, S. B. and Yun, Y.-S., "Lead Biosorption by Waste Biomass of *Corynebacterium glutamicum* Generated from Lysine Fermentation Process," *Biotechnol. Lett.*, **26**(4), 331-336(2004).
 18. Kim, D. S., "The Removal by Crab Shell of Mixed Heavy Metal ions in Aqueous Solution," *Bioresource Technol.*, **87**(3), 355-357 (2003).
 19. Yun, Y.-S., Park, D., Park, J. M. and Volesky, B., "Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(21), 4353-4358(2001).
 20. Lee, M. Y., Shin, H. J., Lee, S. H., Park, J. M. and Yang, J. W., "Removal of Lead in a Fixed-bed Column Packed with Activated Carbon and Crab Shell," *Sep. Sci. Technol.*, **33**(7), 1043-1056(1998).
 21. Veglio, F. and Beolchini, F., "Removal of Metals by Biosorption: A Review," *Hydrometallurgy*, **44**(3), 301-316(1997).
 22. Kapoor, A. and Viraraghavan, T., "Fungal Biosorption - An Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review," *Bioresource Technol.*, **53**(3), 195-206(1995).
 23. McHale, A. P. and McHale, S., "Microbial Biosorption of Metals: Potential in the Treatment of Metal Pollution," *Biotechnol. Adv.*, **12**(4), 647-652(1994).
 24. Wilde, E. W. and Benemann, J. R., "Bioremoval of Heavy Metals by the Use of Microalgae," *Biotechnol. Adv.*, **11**(4), 781-812(1993).
 25. Fu, Y. and Viraraghavan, T., "Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review," *Bioresource Technol.*, **79**(3), 251-262(2001).
 26. Davis, T. A., Volesky, B. and Mucci, A., "A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae," *Water Res.*, **37**(18), 4311-4330(2003).
 27. Aksu, Z., "Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review," *Process Biochem.*, **40**(3-4), 997-1026(2005).
 28. Marques, M. J., Salvador, A., Morales-Rubio, A. and de la Guardia, M., "Chromium Speciation in Liquid Matrices: A Survey of the Literature," *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**(7), 601-613(2000).
 29. Seigneur, C. and Constantinou, E., "Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(1), 222-231(1995).
 30. Barnhart, J., "Occurrences, Uses, and Properties of Chromium," *Regul. Toxicol. Pharm.*, **26**(11), S3-S7(1997).
 31. Anderson, R. A., "Chromium as an Essential Nutrient for Humans," *Regul. Toxicol. Pharm.*, **26**(11), S35-S41(1997).
 32. Rudolf, E. and Cervinka, M., "The Role of Biomembranes in Chromium(III)-Induced Toxicity in vitro," *ATLA-Altern. Lab. Anim.*, **33**(3), 249-259(2005).
 33. Costa, M., "Potential Hazards of Hexavalent Chromate in our Drinking Water," *Toxicol. Appl. Pharm.*, **188**(1), 1-5(2003).
 34. Bartlett, L. and Vesilind, P. A., "Chemistry and Controversy: the Regulation of Environmental Chromium," *Environ. Eng. Pol.*, **1**(1), 81-86(1998).
 35. Baral, A. and Engelken, R. D., "Chromium-Based Regulations and Greening in Metal Finishing Industries in the USA," *Environ. Sci. Pol.*, **5**(2), 121-133(2002).
 36. Chen, J. M. and Hao, O. J., "Microbial Chromium (VI) Reduction," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 219-251(1998).
 37. Dermou, E., Velissariou, A., Xenos, D. and Vayenas, D. V., "Biological Chromium(VI) Reduction Using a Trickling Filter," *J. Hazard. Mater.*, **126**(1-3), 78-85(2005).
 38. Cheung, K. H. and Gu, J.-D., "Reduction of Chromate (CrO₄²⁻) by an Enrichment Consortium and an Isolate of Marine Sulfate-reducing Bacteria," *Chemosphere*, **52**(9), 1523-1529(2003).
 39. Guha, H., Jayachandran, K. and Maurrasse, F., "Microbiological Reduction of Chromium(VI) in Presence of Pyrolusite-coated Sand by *Shewanella* alga Simidu ATCC 55627 in Laboratory Column Experiments," *Chemosphere*, **52**(1), 175-183(2003).
 40. Rothstein, A., Frenkel, A. and Larrabee, C., "The Relation of the Cell Surface to Metabolism, III. Certain Characteristics of the

- Uranium Complex with Cell Surface Groups of Yeast," *J. Cell. Comp. Physiol.*, **32**, 261(1948).
41. Volesky, B., "Biosorption of Heavy Metals," CRC Press, United States(1990).
 42. Aksu, Z. and Kutsal, T., "A Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metal Ions with *C. vulgaris*," *Environ. Technol.*, **11**(10), 979-987(1990).
 43. Garnham, G. W. and Green, M., "Chromate (VI) Uptake by and Interactions with Cyanobacteria," *J. Ind. Microb.*, **14**(3-4), 247-251 (1995).
 44. Churchill, S. A., Walters, J. V. and Churchill, P. F., "Sorption of Heavy Metals by Prepared Bacterial Cell Surfaces," *J. Environ. Eng.*, **121**(10), 706-711(1995).
 45. Kratochvil, D., Pimentel, P. and Volesky, B., "Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(18), 2693-2698(1998).
 46. Rapoport, A. I. and Muter, O. A., "Biosorption of Hexavalent Chromium by Yeasts," *Process Biochem.*, **30**(2), 145-149(1995).
 47. Pilllichshammer, M., Pumpel, T., Poder, R., Eller, K., Klima, J. and Schinner, F., "Biosorption of Chromium to Fungi," *BioMetals*, **8**(2), 117-121(1995).
 48. Sharma, D. C. and Forster, C. F., "A Preliminary Examination Into the Adsorption of Hexavalent Chromium Using Low-cost Adsorbents," *Bioresource Technol.*, **47**(3), 257-264(1994).
 49. Sharma, D. C. and Forster, C. F., "The Treatment of Chromium Wastewaters Using the Sorptive Potential of Leaf Mould," *Bioresource Technol.*, **49**(1), 31-40(1994).
 50. Venkobachar, C., "Metal Removal by Waste Biomass to Upgrade Wastewater Treatment Plants," *Water Sci. Technol.*, **22**(7-8), 319-320 (1990).
 51. Aksu, Z., Kutsal, T., Gun, S., Haciosmanoglu, N. and Gholaminejad, M., "Investigation of Biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) Ions to Activated Sludge Bacteria," *Environ. Technol.*, **12**(10), 915-921(1991).
 52. Chun, L., Hongzhang, C. and Zuohu, L., "Adsorptive Removal of Cr(VI) by Fe-Modified Steam Exploded Wheat Straw," *Process Biochem.*, **39**(5), 541-545(2004).
 53. Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X. and Matis, K. A., "Biosorption of Toxic Metals from Aqueous Solutions by Bacteria Strains Isolated from Metal-polluted Soils," *Process Biochem.*, **39**(8), 909-916(2004).
 54. Loukidou, M. X., Zouboulis, A. I., Karapantsios, T. D. and Matis, K. A., "Equilibrium and Kinetic Modeling of Chromium(VI) Biosorption by *Aeromonas caviae*," *Colloid Surf. A- Physicochem. Eng. Asp.*, **242**(1-3), 93-104(2004).
 55. Bajpai, J., Shrivastava, R. and Bajpai, A. K., "Dynamic and Equilibrium Studies on Adsorption of Cr(VI) Ions onto Binary Bio-polymeric Beads of Cross Linked Alginate and Gelatin," *Colloid Surf. A- Physicochem. Eng. Asp.*, **236**(1-3), 81-90(2004).
 56. Babel, S. and Kurniawan, T. A., "Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan," *Chemosphere*, **54**(7), 951-967(2004).
 57. Bishnoi, N. R., Bajaj, M., Sharma, N. and Gupta, A., "Adsorption of Cr(VI) on Activated Rice Husk Carbon and Activated Alumina," *Bioresource Technol.*, **91**(3), 305-307(2004).
 58. Kobya, M., "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies," *Bioresource Technol.*, **91**(3), 317-321(2004).
 59. Garg, V. K., Gupta, R., Kumar, R. and Gupta, R. K., "Adsorption of Chromium from Aqueous Solution on Treated Sawdust," *Bioresource Technol.*, **92**(1), 79-81(2004).
 60. Melo, J. S. and D'Souza, S. F., "Removal of Chromium by Mucilaginous Seeds of *Ocimum basilicum*," *Bioresource Technol.*, **92**(2), 151-155(2004).
 61. Acar, F. N. and Malkoc, E., "The Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by *Fagus Orientalis* L.," *Bioresource Technol.*, **94**(1), 13-15(2004).
 62. Bingol, A., Ucu, H., Bayhan, Y. K., Karagunduz, A., Cakici, A. and Keskinler, B., "Removal of Chromate Anions from Aqueous Stream by a Cationic Surfactant-modified Yeast," *Bioresource Technol.*, **94**(3), 245-249(2004).
 63. Bayramoğlu, G., Çelik, G., Yalçın, E., Yılmaz, M. and Arýca, M. Y., "Modification of Surface Properties of *Lentinus sajor-caju* Mycelia by Physical and Chemical Methods: Evaluation of Their Cr⁶⁺ Removal Efficiencies from Aqueous Medium," *J. Hazard. Mater.*, **119**(1-3), 219-229(2005).
 64. Khezami, L. and Capart, R., "Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies," *J. Hazard. Mater.*, **123**(1-3), 223-231(2005).
 65. Şahin, Y. and Öztürk, A., "Biosorption of Chromium(VI) ion from Aqueous Solution by the Bacterium *Bacillus thuringiensis*," *Process Biochem.*, **40**(5), 1895-1900(2005).
 66. Arıca, M. Y., Tüzün, İ., Yalçın, E., İnce, Ö. and Bayramoğlu, G., "Utilisation of Native, Heat and Acid-treated Microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* Preparations for Biosorption of Cr(VI) ions," *Process Biochem.*, **40**(7), 2351-2358(2005).
 67. Oguz, E., "Adsorption Characteristics and the Kinetics of the Cr(VI) on the *Thuja orientalis*," *Colloid Surf. A- Physicochem. Eng. Asp.*, **252**(2-3), 121-128(2005).
 68. Arıca, M. Y. and Bayramoğlu, G., "Cr(VI) Biosorption from Aqueous Solutions Using Free and Immobilized Biomass of *Lentinus sajor-caju*: Preparation and Kinetic Characterization," *Colloid Surf. A- Physicochem. Eng. Asp.*, **253**(1-3), 203-211(2005).
 69. Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C. and Biswas, M. N., "Removal of Chromium(VI) from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Developed from *Terminalia arjuna* Nuts Activated with Zinc Chloride," *Chem. Eng. Sci.*, **60**(11), 3049-3059(2005).
 70. Tunali, S., Kiran, I. and Akar, T., "Chromium(VI) Biosorption Characteristics of *Neurospora crassa* Fungal Biomass," *Miner. Eng.*, **18**(7), 681-689(2005).
 71. Tewari, N., Vasudevan, P. and Guha, B. K., "Study on Biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*," *Biochem. Eng. J.*, **23**(2), 185-192(2005).
 72. Seki, H., Suzuki, A. and Maruyama, H., "Biosorption of Chromium(VI) and Arsenic(V) onto Methylated Yeast Biomass," *J. Colloid Interface Sci.*, **281**(2), 261-266(2005).
 73. Sumathi, K. M. S., Mahimairaja, S. and Naidu, R., "Use of Low-cost Biological Wastes and Vermiculite for Removal of Chromium from Tannery Effluent," *Bioresource Technol.*, **96**(3), 309-316 (2005).
 74. Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L. R., "Chromium(VI) Adsorption from Aqueous Solution by *Hevea Brasiliensis* Sawdust Activated Carbon," *J. Hazard. Mater.*, **124**(1-3), 192-199

- (2005).
75. Sarin, V. and Pant, K. K., "Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark," *Bioresource Technol.*, **97**(1), 15-20(2006).
 76. Agarwal, G. S., Bhuptawat, H. K. and Chaudhari, S., "Biosorption of Aqueous Chromium(VI) by *Tamarindus indica* Seeds," *Bioresource Technol.*, **97**(7), 949-956(2006).
 77. Carmona, M. E. R., da Silva, M. A. P. and Leite, S. G. F., "Biosorption of Chromium Using Factorial Experimental Design," *Process Biochem.*, **40**(2), 779-788(2005).
 78. Romero-González, J., Peralta-Videa, J. R., Rodríguez, E., Ramirez, S. L. and Gardea-Torresdey, J. L., "Determination of Thermodynamic Parameters of Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution onto *Agave lechuguilla* Biomass," *J. Chem. Thermodyn.*, **37**(4), 347-351(2005).
 79. Oliveira, E. A., Montanher, S. F., Andrade, A. D., Nóbrega, J. A. and Rollemberg, M. C., "Equilibrium Studies for the Sorption of Chromium and Nickel From Aqueous Solutions Using Raw Rice Bran," *Process Biochem.*, **40**(11), 3485-3490(2005).
 80. Marshall, W. E. and Wartelle, L. H., "An Anion Exchange Resin from Soybean Hulls," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**(11), 1286-1292(2004).
 81. Ozdemir, G. and Baysal, S. H., "Chromium and Aluminum Biosorption on *Chryseomonas luteola* TEM05," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **64**(4), 599-603(2004).
 82. Ozdemir, G., Ceyhan, N., Ozturk, T., Akirmak, F. and Cosar, T., "Biosorption of Chromium(VI), Cadmium(II) and Copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18," *Chem. Eng. J.*, **102**(3), 249-253(2004).
 83. Aoyama, M., Kishino, M. and Jo, T. S., "Biosorption of Cr(VI) on Japanese Cedar Bark," *Sep. Sci. Technol.*, **39**(5), 1149-1162(2004).
 84. Nakajima, A. and Baba, Y., "Mechanism of Hexavalent Chromium Adsorption by Persimmon Tannin Gel," *Water Res.*, **38**(12), 2859-2864(2004).
 85. Altundogan, H. S., "Cr(VI) Removal from Aqueous Solution by Iron (III) Hydroxide-loaded Sugar Beet Pulp," *Process Biochem.*, **40**(3-4), 1443-1452(2005).
 86. Rojas, G., Silva, J., Flores, J. A., Rodriguez, A., Ly, M. and Maldonado, H., "Adsorption of Chromium onto Cross-linked Chitosan," *Sep. Purif. Technol.*, **44**(1), 31-36(2005).
 87. Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Armendariz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, R. R., Rios, J., Parsons, J. G. and Gamez, G., "Characterization of Cr(VI) Binding and Reduction to Cr(III) by the Agricultural Byproducts of *Avena monida* (oat) Biomass," *J. Hazard. Mater.*, **80**(1-3), 175-188(2000).
 88. Dambies, L., Guimon, C., Yiacoymi, S. and Guibal, E., "Characterization of Metal Ion Interactions with Chitosan by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **177**(2-3), 203-214(2001).
 89. Chun, L., Hongzhang, C. and Zuohu, L., "Adsorptive Removal of Cr(VI) by Fe-Modified Steam Exploded Wheat Straw," *Process Biochem.*, **39**(5), 541-545(2004).
 90. Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X. and Matis, K. A., "Biosorption of Toxic Metals from Aqueous Solutions by Bacteria Strains Isolated from Metal-polluted Soils," *Process Biochem.*, **39**(8), 909-916(2004).
 91. Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(18), 4860-4864(2004).
 92. Park, D., Yun, Y.-S., Cho, H. Y. and Park, J. M., "Chromium Biosorption by Thermally Treated Biomass of the Brown Seaweed, *Ecklonia* sp.," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(26), 8226-8232(2004).
 93. Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Studies on Hexavalent Chromium Biosorption by Chemically-treated Biomass of *Ecklonia* sp.," *Chemosphere*, **60**(10), 1356-1364(2005).
 94. Park, D., Yun, Y.-S., Jo, J. H. and Park, J. M., "Effects of Ionic Strength, Background Electrolytes, Heavy Metals, and Redox-active Species on the Reduction of Hexavalent Chromium by *Ecklonia* Biomass," *J. Microbiol. Biotechnol.*, **15**(4), 780-786(2005).
 95. Park, D., Yun, Y.-S., Yim, K. H. and Park, J. M., "Effect of Ni(II) on the Reduction of Cr(VI) by *Ecklonia* Biomass," *Bioresource Technol.*(in press).
 96. Park, D., Yun, Y.-S., Lee, D. S., Lim, S.-R. and Park, J. M., "Column Study on Cr(VI)-Reduction Using the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass," *J. Hazard. Mater.*(in press).
 97. Park, D., Yun, Y.-S., Jo, J. H. and Park, J. M., "Mechanism of Hexavalent Chromium Removal by Dead Fungal Biomass of *Aspergillus niger*," *Water Res.*, **39**(4), 533-540(2005).
 98. Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Use of Fungal Biomass for the Detoxification of Hexavalent Chromium: Screening and Kinetics," *Process Biochem.*, **40**(7), 2559-2565(2005).
 99. Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Comment on the Removal Mechanism of Hexavalent Chromium by Biomaterials or Biomaterial-based Activated Carbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(7), 2405-2407(2006).
 100. Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Comment on "Sorption of Cr(VI) from Dilute Solutions and Wastewater by Live and Pre-treated Biomass of *Aspergillus flavus*, by Deepa et al.," *Chemosphere*, **63**(6), 1060-1062(2006).
 101. Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Comment on Chromate ion Adsorption by Agricultural by-Products Modified with Dimethyloldihydroxyethylene Urea and Choline Chloride, by Wartelle and Marshall," *Water Res.*(in press).
 102. Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Mechanisms of the Removal of Hexavalent Chromium by Biomaterials or Biomaterial-based Activated Carbons," *J. Hazard. Mater.*(in press).
 103. Park, S.-J. and Jang, Y.-S., "Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI)," *J. Colloid Interf. Sci.*, **249**(2), 458-463(2002).
 104. Hu, Z., Lei, L., Li, Y. and Ni, Y., "Chromium Adsorption on High-performance Activated Carbons from Aqueous Solution," *Sep. Purif. Technol.*, **31**(1), 13-18(2003).
 105. Zhao, N., Wei, N., Li, J., Qiao, Z., Cui, J. and He, F., "Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Rate of Cr(VI)," *Chem. Eng. J.*, **115**(1-2), 133-138(2005).