

## 樹皮를 利用한 重金屬汚染除去에 關한 研究<sup>1</sup>

崔 炳 東<sup>2</sup>·田 澆<sup>2</sup>·李 華 珩<sup>2</sup>

### Study on the Removal of Heavy Metal Ion by Bark<sup>1</sup>

Byoung Dong Choi<sup>2</sup>·Yang Jun<sup>2</sup>·Hwa Hyoung Lee<sup>2</sup>

#### Summary

The removal and readsorption effects of pine and oak bark grown in Korea on water pollution caused by heavy metal ions have been investigated. Bark saturated with heavy metal ions is refreshed with 0.1N ammonium acetate and then its readsorption has been done. The results obtained are as follows: 1. Adsorption effect of pine bark is similar to that of oak bark, and 20-40 meshed bark gives the best results. 2. 0.1 N ammonium acetate of pH 7 shows more elutriative than the others such as pH 3 hydrochloric acid, pH 10 ammonium hydroxide and pH 7 water. 3 Pine bark refreshed with 0.1 N ammonium acetate gets two times as effective in adsorption as raw bark, and shows more effective than oak bark.

*Key words: heavy metal ion, pine and oak bark, water pollution, removal effect, readsorption effect.*

#### 1. 緒 論

현재 우리나라는 深刻한 水質汚染 問題를 겪고 있다. 그 중 金屬, 鍍金工場 등에서 排出되는 重金屬類는 水中生態界의 破壞는 물론, 汚染된 水産食品의 攝取에 의해 人體內에 蓄積되어 慢性中毒症狀을 招來하는 무서운 結果를 가져온다.

黃<sup>5)</sup> 등은 漢江支流의 重金屬汚染狀態를 漢江支流에 있어서는 大部分이 容수질이 초과하였고 안양천, 청계천, 전농천은 카드뮴이 수도법에 의한 수질기준을 초과하였으며, 동은 광장교 유역, 잠실교 유역, 영동교 이외에는 수산용수로 부적합하였고, 안양천은 수산용수로는 Pb, 시안 수도법으로는 Cr이 부적합하다고 報告하였다.

그리고 李<sup>10)</sup> 등은 洛東江의 重金屬含量이 매우 深刻하고 안동댐 上流와 沙上工團 下流가 높은 結果를

보였고, 그 외는 全般的으로 重金屬 濃도가 낮았다고 報告하였다.

또한 尹<sup>13)</sup> 등은 Pb, Cd, Cu, Zn, Cr의 含有量이 安養川 工場廢水가 8.2g/ton, 安養川은 1.6g/ton, 中浪川 周邊工場은 0.3g/ton, 漢江 周邊의 工場이 0.7g/ton 이라고 報告하였고 국립수산진흥원<sup>7)</sup>의 韓國沿岸 水質을 調査한 바에 의하면 겨제, 옥포, 여수항, 부산수영천 하구, 마산 수출 자유지역, 마산 한국철강앞, 진해 화학폐수구는 Cu 기준 초과지역이라고 報告하였다.

또한 李<sup>9)</sup> 등은 반월, 여천, 창원, 울산 등 근해에서 Cd, Cu, Pb, Zn 등을 1980-1981年 동안 調査하였는데 울산은 Cd와 Pb가 높았으며 反面에 창원은 Cu, Zn이 높았고 一般的으로 여천만 제외하고 Cu와 Pb, Zn의 量이 감소한다고 報告하였다.

襄<sup>11)</sup> 등은 馬山灣의 경우 1979年의 測定値가 1974年 測定値에 비해 Fe는 약 1.8 배, Pb는 약

<sup>1</sup> 接受 5月 19日 Received May 19, 1984.

<sup>2</sup> 忠南大學校 農科大學 College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 300, Korea.

22배, Cd는 약 5배, Cu는 약 14배로 增加되었다고 報告하고 都<sup>3)</sup>는 馬山嶽의 Hg, Zn, Cd, Pb 등은 해마다 增加하고 있고 Pb는 91.3 ppm, Zn은 27.3 ppm, Cr은 56.5 ppm, Hg은 0.19 ppm, Cu는 52.3 ppm 이라고 報告하였다.

이와 같이 우리나라의 重金屬汚染이 날로 增加하고 있어 이에 대한 處理가 時急한 狀況인데 그 處理方法에는 Zeolite, 슬래거여재, 活性炭, 沈澱處理, 藥品處理等 여러가지가 있지만 그 效果는 좋다 할지라도 大部分 값이 비싸기 때문에 좀더 經濟的인 處理材의 開發이 必要하다.

最近, 農業副産物로서 重金屬 ion을 除去하는데 커다란 興味를 일으켜 왔으며, 그 중 木材副産物인 樹皮는 이러한 重金屬 ion을 除去하는데 選擇의 으로 使用해 왔다.<sup>15)</sup>

樹皮는 樹木體積의 9-15%를 차지하고 있지만는 大部分 廢棄物로 放置되어 왔다. 最近에 와서 樹皮의 用途에 따라 활발한 研究가 進行됨에 따라 物理的 利用으로는 燃料, 建材, 化粧材 및 工場材 農業利用, cork, 下水道 沈澱槽 및 重金屬 濾過, 纖維, 粉末, 家畜用 깔개 등이 있고 化學的 利用으로는 板狀製品類, 乾類製品類 및 製炭, 農業利用, tannin, 기타 등으로 利用하고 있다.<sup>4,10)</sup>

李<sup>11,12)</sup>는 韓國産 소나무, 참나무 樹皮의 化學的 造成에 대하여 소나무는 灰分 2.26%, 冷水抽出物이 6.38%, 温水抽出物이 12.79%, 1% NaOH 抽出物이 43.8%, alcohol-benzene 抽出物이 5.65%, lignin 이 51.7%이고 참나무는 灰分이 5.76%, 冷水抽出物이 6.3%, 温水抽出物이 10.5%, 1% NaOH 抽出物이 38.9%, alcohol-benzene 抽出物이 5.2%, lignin 이 50.6%이라고 報告하였고 木材의는 木質 lignin 과 前記한 여러가지 抽出物이 主가 되고 灰分含量이 높고 抽出物은 木材에 비해 5-10배에 達하고 있다고 하였으며 또한 참나무, 소나무의 C, E, C 는 소나무가 45.7 meg/100g·m, 참나무는 37.8 meg/100g·m 이라고 報告하였다.

Randall<sup>10,11)</sup> 등은 coastal redwood 의 樹皮는 重金屬을 置換하는데 有用하였으며 red alder, black cherry, southern wisconsin red maple, sugar maple, lodgepole pine, red wood, silver fir and stika spruce 등 여러 種類의 樹皮가 重金屬 ion 除去에 有用하고, 더우기 stika spruce는 거의 完全한 吸着效果를 나타낸다고 發表하였다.

따라서 本 研究의 目的은 重金屬除去에 있어 값 비싼 合成이온交換樹脂 대신 값싸고 쉽게 얻을 수 있는 韓國産 소나무와 참나무 두 樹種의 수피를 利用하여 重金屬除去의 效果를 알아보고 完全히 飽和되어 그 吸着能力이 喪失되어 있을 때, 그 樹皮를 洗滌하여 再使用 할 수 있는 再吸着效果를 아울러 究明하고자 하였으며 몇가지 結果를 얻었기에 報告하고자 한다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1. 材 料

#### 2.1.1. 樹 皮

영동의 chip 工場에서 소나무, 참나무 두 樹種의 樹皮를 購入하여 서울 林業試驗場의 refiner로 粉碎하여 5-10 mesh, 10-20 mesh, 20-40 mesh로 選別하여 含水率을 測定하고 乾量 30g씩 使用하였다.

#### 2.1.2. Column

높이 1.5m의 內徑 20mm glass column을 使用하였다.

#### 2.1.3. 分 析

日本 Shimadzu社의 atomic absorption spectrophotometer를 使用하였으며 gas 壓力은 1.5kg/cm<sup>2</sup>, air 壓力은 1.5kg/cm<sup>2</sup>, wave length는 3247.5 Å, lamp current는 10mA로 하였고 gas는 acetylene을 使用하였다.

### 2.2. 方 法

吸着實驗은 glass column에 樹皮乾量 30g을 채우고 물로 2時間 평형시킨 다음 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O를 使用하여 75 ppm으로 測定한 다음 48時間동안 125 ml/hr의 流速으로 여과시켰다. 樹皮와 汚染水의 比率은 樹皮 1g당 물 100ml로 하였다.

溶出의 경우는 完全히 飽和된 乾量 5g의 樹皮를 column에 채우고 pH 3의 hydrochloric acid, pH 10의 ammonium hydroxide, 中性의 물과 ammonium acetate를 使用하여 5ml, 10ml, 20ml, 30ml, 50ml, 75ml, 100ml의 순으로 溶出水溶液을 받아 分析하였다.

再吸着實驗은 48時間 여과시킨 후 完全히 飽和된 樹皮를 0.1N ammonium acetate 溶液 400ml를 使用하여 洗滌한 후 다시 48時間 여과시켰다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1. 原樹皮의 吸着效果

소나무, 참나무의 原樹皮를 粒度에 따라 bulk density를 調査한 結果는 Table 1과 같다. 우선 소나무에서는 粒度가 커짐에 따라 bulk density가 커짐을 알 수 있고 참나무의 경우도 같은 現象을 보였다. 소나무와 참나무를 比較해 볼 때, 참나무의 bulk density가 소나무보다 크게 나타났다.

Table 1. Bulk density of pine and oak bark

mesh \ bark	pine	oak
5-10 mesh	21.7g/100 ml	28.5g/100 ml
10-20 mesh	22.2g/100 ml	34.9g/100 ml
20-40 mesh	22.6g/10ml	39.3g/100 ml

소나무, 참나무 두 樹種의 樹皮를 Cu 汚染수로 48時間 filtering 시킨 結果는 Fig. 1, Fig. 2와 같다. 소나무의 경우 34-36時間만에 完全히 飽和되어 더 이상의 效果가 없어졌고 참나무는 32-34時間만에 그 效果가 없어졌다. 粒子에 따른 效果는 Fig. 1, 2에서 보는 바와 같이 가장 고운 粒子, 즉 20-40 mesh의 樹皮가 가장 效果가 좋았다.

두 樹種간에 吸着된 Cu 量은 Table 2와 같다. 吸着된 Cu 量에 있어서도 가장 고운 粒子의 樹皮가 效果가 좋았음을 보여주고 있다.

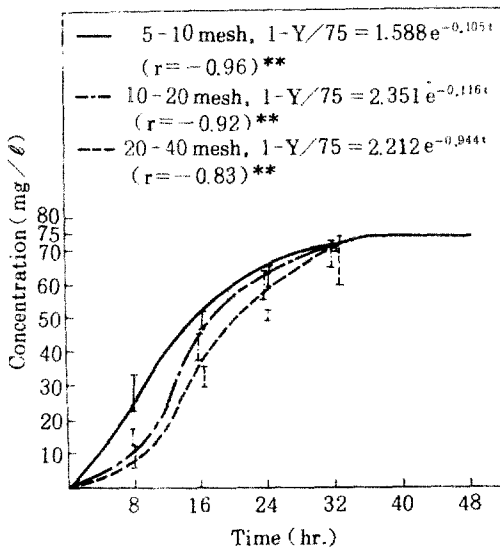


Fig. 1. Adsorption of pine bark.

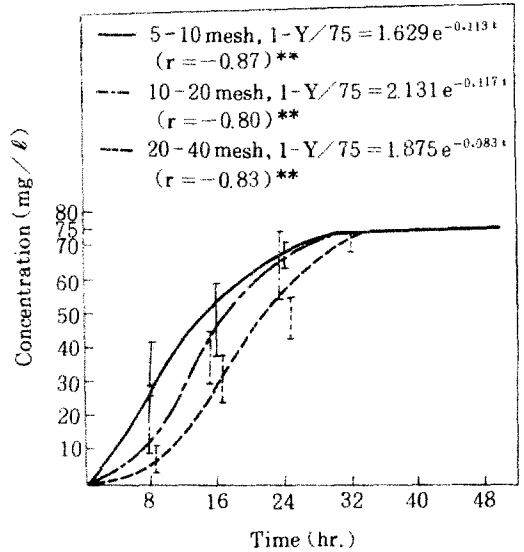


Fig. 2. Adsorption of oak bark.

Table 2. Amount of copper on adsorption in pine and oak bark

mesh \ bark	pine (g/30g)	oak (g/30g)
5-10 mesh	0.120	0.118
10-20 mesh	0.153	0.140
20-40 mesh	0.158	0.155

위의 圖表들을 살펴보면 소나무, 참나무 두 樹種間의 吸着效果는 비슷한 傾向을 보여 주었다.

趙<sup>2)</sup> 등은 Zeolite를 利用하여 그 吸着效果를 보고한 바에 의하면 Cu ion은 溶液中에  $Cu^{2+}$ ,  $CuO_2$ ,  $HCuO_2^-$ 로 存在하며 Zeolite의 粒子에 關係없이 吸着效果를 나타낸다고 하였으며 이런 現象은 Zeolite中の Na 등이 알칼리 金屬과 重金屬 ion의 交換 吸着 때문이라고 報告하였다. 그러나 樹皮에 있어서는 Randall 등에 의하면 重金屬이 樹皮의 polyphenol과 化學적으로 反應한다고 推定하였고 李<sup>1)</sup>에 의하면 樹皮의 C.E.C.가 소나무, 참나무의 경우 粒子가 적어질수록 C.E.C.가 높아진다고 報告하였다.

따라서 接觸表面積이 크면 吸着할 수 있는 면이 넓어져 樹皮 粒子의 陰荷電量이 크기가 커지는 것도 하나의 要因이라고 看做될 수도 있을 것이며 Table 1에서 나타난 바와 같이 고운 粒子일수록 bulk density가 크기 때문에 強한 化學的인 反應이라기 보다는 物理的인 吸着(physical adsorption)보다 크게 作用한다고 생각된다.

3. 2. 용 출

原樹皮가 完全히 飽和되어 더 이상의 效果가 없어진 경우 이것을 再使用하기 위해 pH 3의 hydrochloric acid, pH 10의 ammonium hydroxide, 中性의 물과 0.1N ammonium acetate 로 소나무 20-40 mesh의 樹皮를 溶出시킨 結果는 Fig. 3과 같다.

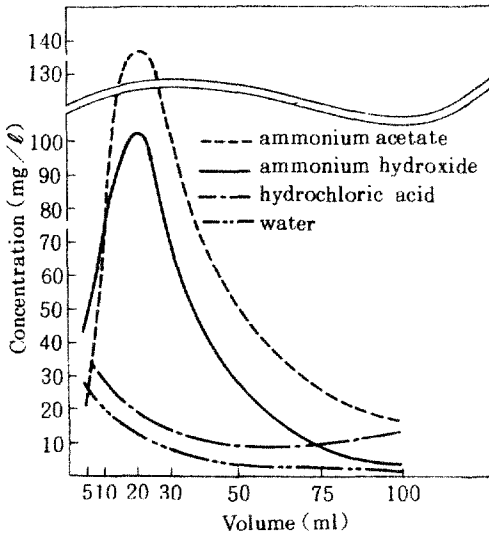


Fig. 3. Desorption of copper saturated pine bark with various treatment.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 溶出效果가 가장 좋은 것은 0.1N ammonium acetate 였다. 그리고 그 다음이 ammonium hydroxide, hydrochloric acid, 물의 順으로 溶出效果를 나타내었다.

Table 3. Amount of copper on desorption in pine bark

treatment	bark	pine (g/30g)
hydrochloric acid		0.00873
ammonium hydroxide		0.01963
water		0.00339
ammonium acetate		0.03010

溶出된 Cu 량은 Table 3과 같다. 溶出된 Cu 량에 있어서도 ammonium acetate가 가장 많았고 ammonium hydroxide, hydrochloric acid, 물의 順으로 溶出量을 나타내었다.

물로 洗滌한 경우에 가장 낮은 脱着效率를 보인 것은 단순히 物理的으로 吸着된  $Cu^{2+}$  들만이 洗滌되어 溶出됨으로서 나타난 現象으로 보며, hydro-

xide acid의 경우에는  $Cl^-$  ion의 濃도가  $10^{-3}$  mole/g 정도이므로  $CuCl_2$ 의 結合이 微量으로 일어나서 낮은 脱着率을 나타낸 것으로 본다. 그러나 濃鹽酸을 使用하면  $CuCl_2$ 의 形成量이 많아질 것으로 생각되며 그 경우 溶解度가 커지므로 많은 量의  $Cu^{2+}$ 가 脱着될 것으로 보이나 再吸着時에는  $H^+$  ion의 量이 많음으로 해서 再吸着效率도 낮아질 것으로 豫想된다. 또 ammonium hydroxide를 使用하여 脱着시킨 경우에는  $Cu(OH)_2$ 가 生成되어 질 수 있으나 이 化合物은 물에 少量만이 溶解됨으로서 hydrochloric acid의 脱着보다는 다소 높은 脱着率을 나타내는 것으로 볼 수 있으며 ammonium acetate에 의해 脱着하는 경우  $Cu^{2+}$ 와  $CH_3COO^-$  ion이 結合하여 二量體의  $[Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$ 의 아세트酸 구리를 形成하여 溶出됨으로서 脱着效率이 다른 것에 비해 높은 것으로 생각된다.

3. 3. 再吸着效果

完全히 飽和된 樹皮를 0.1N ammonium acetate로 洗滌해 준 結果는 Fig. 4, 5와 같다.

소나무는 5-10 mesh의 경우 14時間까지 10-20 mesh, 20-40 mesh는 22時間까지 完全히 吸着이 되었고 36-38時間까지 吸着이 되었다. 참나무의 경우는 5-10 mesh는 8時間까지, 10-20 mesh는 12時間까지, 20-40 mesh는 14時間까지 完全히 吸着이 되었고 24-26時間에 가서는 完全히 飽和되어 더 이상의 吸着效果가 없어졌다.

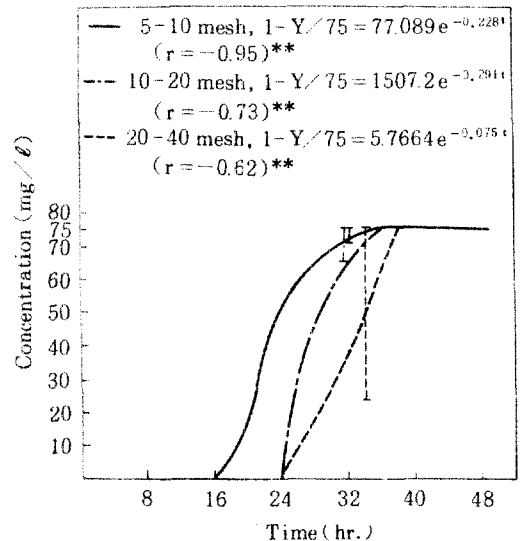


Fig. 4. Readsorption of pine bark.

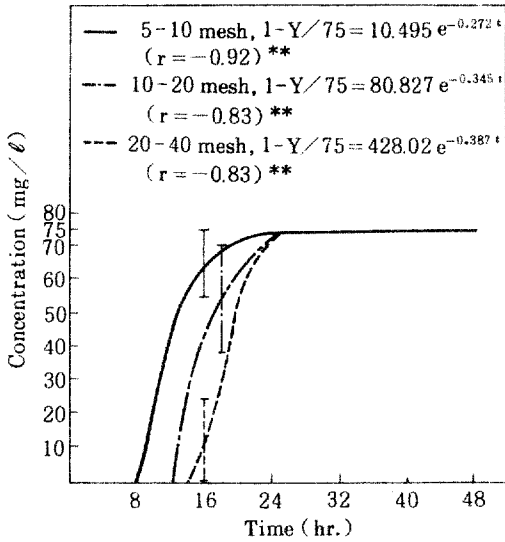


Fig. 5. Readsorption of oak bark.

두 樹種間의 再吸着效果를 살펴보면 Fig. 4, Fig. 5에서 나타난 것과 같이 소나무의 再吸着效果가 참나무보다 훨씬 좋았다.

再吸着된 Cu량은 Table 4와 같이 소나무의 경우 再吸着된 總 Cu량이 原樹皮보다 훨씬 많아 우수한 結果를 보여주고 있다. 참나무의 경우는 Cu의 總량이 原樹皮와 비슷하지만 어느 一定한 時間까지 完全히 吸着되어졌다는 데서 큰 意義를 찾을 수 있다.

Table 4. Amount of copper on readsorption in pine and oak bark

mesh	bark	pine (g/30g)	oak (g/30g)
5-10 mesh		0.195	0.109
10-20 mesh		0.266	0.147
20-40 mesh		0.283	0.168

金<sup>6)</sup> 등은 슬래거여재를 再使用하기 위한 方法으로 吸着되어 있는 floc를 酸으로 溶解시켜 吸着能力을 再生시킬 수 있는 再生方法이 研究되어야 한다고 報告하였고, 李<sup>7)</sup> 등은 각종 水溶液에 存在하는 重金屬 ion 중 Cu(II), Fe(II), Fe(III), Hg(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) ion을 定量的으로 分離 吸着시키며 定量的으로 回收하기 위해 DBHQ(5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline)를 Amberlite XAD-7 수지에 침윤시켜 그 吸着된 金屬 ion을 HCl로 溶出시켜 回收할 수 있다고 했으며 DBHQ-XAD-7 수지는 5회 이상 계속 再使用이 가능하다고

했다. 또한 Randall<sup>15)</sup> 등은 樹皮를 0.1 N HCl (pH 1-3)로 重金屬 양 ion을 거의 完全히 溶出시키며 이것을 물로 洗滌하면 fresh material로서의 같은 能力을 얻을 수 있다고 하였다. 그러나 本實驗에서는 0.1 N ammonium acetate로 洗滌하여 原樹皮와 같은 效果뿐만 아니라 소나무의 경우는 2배의 效果를 나타냈다. 그리고 물로 세척하지 않고 그대로 再使用 할 수 있는 效果도 있었다.

洗滌한 후 소나무의 경우 原樹皮보다 더 效果가 좋은 이유는 前述한 바와 같이 吸着된 Cu<sup>2+</sup>가 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ion과 結合하여 [CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]의 二量體分子가 形成된 후 다시 물에 溶解되어 溶出됨으로서 생기는 部分에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 Cu<sup>2+</sup>와 置換되어 자리잡으며 여기에 다시 Cu<sup>2+</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 사이에 다시 한 번 置換이 일어나므로 생기는 現象이라고 본다.

#### 4. 結 論

값싸고 쉽게 얻을 수 있는 國産 소나무, 참나무 樹皮를 利用하여 0.1 N ammonium acetate로 洗滌한 후 그에 대한 再吸着的 效果를 實驗한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 소나무, 참나무의 原樹皮의 吸着效果는 비슷하였고 두 樹種 다 20-40 mesh의 樹皮가 가장 效果가 좋았다.
2. 重金屬除去를 위해 樹皮 再使用을 위한 溶出效果는 물, hydrochloric acid, ammonium hydroxide, ammonium acetate 중 ammonium acetate가 가장 좋았다.
3. 0.1 N ammonium acetate로 세척한 경우 再使用할 수 있으며 소나무의 再吸着效果가 참나무보다 좋았고 소나무는 原樹皮보다 2배의 效果를 나타냈다. 洗滌했을 때도 20-40 mesh의 樹皮가 가장 效果가 있었다.

#### 參 考 文 獻

1. 裴俊雄, 都吉明, 洪錫. 1980. 馬山灣의 水質 調查에 關한 研究. 慶南大學校附設 環境研究所報 2: 67-68.
2. 植統來, 李芝英. 1983. 제오라이트 礦物을 利用한 廢水中의 重金屬除去에 關한 研究. 忠南大學校 環境問題研究所 1(1).

3. 都吉明. 1981. 馬山灣 汚染의 綜合的 調査. 慶南大學校附設 環境研究所 3.
4. Sjostorm, E. 1981. Wood Chemistry. Academic press. : 98 - 100.
5. 황영식, 김정현, 백남훈, 심영섭, 김종택, 이유원. 1974. 水質汚染에 關한 研究(漢江水의 有害成分에 대하여). 국립보건의연구원보 11 : 191 - 201.
6. 김동민, 안승구, 이동훈. 1981. 슬래거 여재에 의한  $Cr^{3+}$  이온의 제거효율, 흡착량 및 pH 상승 효과에 관한 실험적 연구. 대한환경공학회지 3 (1) : 39.
7. 국립수산진흥원. 1979. 韓國沿岸 水質汚染調査. 사업보고 47 호.
8. 이대운 외 3명. 1982. 이온交換樹脂에 依한 重金屬이온의 吸着 및 回收에 關한 研究(1): 폴리우레탄樹脂를 利用한 Cd, Hg 및 Pb의 吸着. 자연과학연구소 학술논문집(연세대) 9.
9. 李光雨, 李壽珩, 洪基勳, 吳在龍. 1981. Heavy metals in coastal waters near four industrial complex areas in Korea. 해양연구소소보. (2) : 87 - 96.
10. 李光雨, 郭熙想, 李壽珩, 李東株, 林成國, 金根株, 崔義昭. 1978. 漢江 및 洛東江의 基礎水質, 流量 및 流域別 汚染原에 關한 調査研究. 해양연구보고서.
11. 李華珩. 1979. 韓國產 主要樹皮의 pH와 C.E. C. 木材工學 Vol. 7 No. 1 : 3 - 7.
12. 李華珩. 1978. 韓國產 主要樹種 樹皮의 化學的 性質. 韓國林學會誌 40 : 63 - 69.
13. 玉致完, 金東君, 李寅善, 宋普永, 吳在基, 金在映, 蘇會敏. 1979. 工場廢水中의 重金屬成分에 關한 研究. 國立環境研究所報 1 : 123 - 140.
14. Randall, J. M. 1977. Variations in effectiveness of bark as scavengers for heavy metal ions. For. Prod. J. 27(11) : 51 - 56.
15. Randall, J. M., R. L. Bermann, V. Garrett and A. C. Waiss, Jr. 1974. Use of bark to remove heavy metal ions from waste solution. For. Prod. J. 24(9) : 80 - 84.
16. 辛東韶 外. 1983. 林産化學. 鄉文社. : 409 - 428.