

수피에 의한 중금속 흡착(I)

백기현* · 김동호* · 윤승락**

Adsorption of Heavy Metal Ions on Bark(I)

Ki-Hyon Paik*, Dong-Ho Kim* and Seung-Lak Yoon**

Abstract

The pretreatment of bark powder with sodium hydroxide and formalin showed the most excellent adsorption ratio, but this method could not practically be used because of the occurrence of dark-colored pigments in filtrates during pretreatment. Instead, acid and formalin were the most affirmative and effective among the pretreatment methods tested, and could be used for this purpose.

Among tested species, *Quercus acutissima* and *Robinia pseudo-acacia* showed the largest amount of metal adsorption, and Pb^{2+} was the best(83 to 96%) among the four heavy metals tested. The order of adsorption ratios other metals was as follows; $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, and the ratio was approximately 45 to 55%. In addition, as the substrate amount increased, the amount of adsorbed heavy metals in substrates gradually increased, but the adsorbed amount was not proportional to the substrate amount. The order of heavy metal adsorption was as follows; $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Depending on flow rate and column size, pine bark powder adsorbed more heavy metals in the 5ml/min flow rate and 3.5cm column size rather than the 10ml/min and 2.0cm. However, oak bark powder showed contrary results compared with pine bark powder. The adsorption of Pb^{2+} occurred rapidly in the incipient stage.

Even though bark powders were repeatedly used three times, there was no change in the adsorption ratio(45%), but after four times, the adsorption ratio was significantly reduced to 35%.

*고려대학교 자연자원대학(College of National Resources, Korea University, Seoul, 136-701, Korea)

**임업연구원(Forestry Restry Institute, Seoul, 136-701, Korea)

서 론

농업 부산물 및 목질계 자원으로 폐수 중의 중금속을 흡착, 제거시킬 수 있다는 가능성이 보고¹⁾된 후 여러 실험실에서 이에 관한 연구를 진행시켜 왔다. 특히 목질계 자원은 저렴하며 재 이용이 가능하고 흡착된 중금속을 회수하여 재 사용할 수 있는 장점이 있다.^{2,10)}

목질계 자원으로는 침·활엽수 수피^{5,10)}, 잎¹¹⁾ 및 목분¹²⁾ 등이 이용되고 있으며 농업 부산물로는 옥수수대^{2,5)}, 땅콩 껍질^{3,4)}, 양파 껍질^{2,5)} 등이 사용되고 있다. 그 외에도 왕겨, 밤송이 및 굴껍질도 유용한 자원으로 고려되고 있다.⁷⁾

수피가 중금속을 흡착하는데 주요한 인자로는 수종, 중금속 오염수의 pH, 용액의 중금속 농도, 처리 시간, 수피의 입자 크기 및 중금속 종류 등이 거론되고 있으며 이에 관한 많은 논문들이 보고되고 있다.^{5,9)} 본 연구실에서도 소나무와 신갈나무 수피에 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} 를 흡착시킨바 pH 5-6, 입자 크기 60~80 mesh에서 그리고 반응시간은 1 hr.이내로도 최고 흡착에 도달된다는 결과를 얻었다.) 또한 중금속 농도에 의한 영향과 담체 g당 중금속 흡착량도 발표한 바 있다.^{7,13,14)} 현재 여러 연구실에서 중금속 흡착에 관한 연구가 진행되고 있다.

본 연구는 폐목질 자원인 수피를 광산과 폐·하수중의 중금속과 부유성 유기물을 제거하는 환경재로서의 이용도를 증진시키는데 있다. 그 구체적인 목적은 현재까지의 연구가 미진한 전 처리 방법간의 비교, 유속 및 칼럼의 크기 등에 따른 중금속 흡착의 영향을 구명하고자 한다.

재료 및 방법

1. 공시재료

본 연구에 사용된 시료는 소나무(*Pinus densiflora*

Sieb.et ZUCC), 리기다소나무(*Pinus rigida* MILL), 상수리나무(*Quercus acutissima* CARRUTH), 및 아까시나무(*Robinia pseudo-acacia* LINN)의 수피로서 각 임목을 별채하여 채취하였다.

채취된 수피를 약 50°C에서 48 hr.동안 건조시킨 후 마쇄기에서 분쇄하였다. 분쇄된 수피를 40~60 mesh체로 걸러서 비닐봉투(f 0.5 mm)에 넣어 밀봉 보관하였다. 사용시 마다 수분 함량을 측정 계산하였다.

2. 실험방법

2.1 수피 전처리

$HNO_3 + HCHO$ 전처리 : 3% NH_3 , 750ml에 35% $HCHO$ 1.25 ml를 가하고 100°C 수조에서 잘 혼합하였다. 그 다음 수피를 50 g을 넣고 15분간 반응시켰다. 반응후 pH 5까지 세척하고 50°C에서 건조하였다.

H_2SO_4 (20 part)로 50°C에서 24hr. 반응시켰다. 반응후 수피를 물과 증류수로 pH 4-5가 될 때까지 세척하고 50°C에서 24 hr. 동안 건조시켰다.

$NaOH + HCHO$ 전처리 : 수피를 8% $NaOH$ 로 실온에서 30분간 저어주면서 반응시켰다. 반응 후 물, 아세톤 및 에틸렌 순으로 세척시키고 진공 건조기에서 건조시켰다.

2.2 흡착능 조사 이온

Cu , Zn , Cd 및 Pb 이온의 흡착이 실험되었으며, 이들 이온은 $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ 및 $Pb(NO_3)_2$ 로 조제되었다. 이들 시약으로 1000ppm용액을 제조하고 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 일부는 1000ppm으로 조제되어 시판되고 있는 표준물질도 사용하였다.

2.3 중금속 흡착방법

평형 시험(Equilibrium test=one hour batch test) : 전처리된 수피 0.5~1.5g을 300ml 삼각플라스크에 넣고 100ppm 중금속 이온 100ml을 가한 후, 30°C에서 1hr. 동안 진탕 후 여과지(No.2)에 걸러 여과액을 받아 중금속을 정량하였다.

칼럼 시험(coulmn test) : 유속의 영향과 칼럼 크기에 따른 영향을 조사하기 위하여 칼럼 시험을 행하였다. 전 처리 수피 15g을 칼럼(직경 : 2.5cm, 3.5 cm)에 넣고 3l의 중금속 용액을 5ml/min와 10ml/min로 통과시키면서 칼럼을 빠져나오는 여과액을 받아 중금속을 정량하였다.

2.4 중금속 정량 방법

여과액을 여과지(No. 2)에 걸러 측정기인 Atomic Trace Analyzer(Chemtronics사)를 이용 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 수종 및 전 처리 수피 분말의 중금속 이온 흡착능

전 처리 방법과 수종에 따른 중금속 이온 흡착능은 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는 바와 같이 전처리 방법에 다른 중금속 흡착은 수종과 중금속 이온의 종류에 관계없이 NaOH+HCHO로 전 처리 한 수피분말에서 중금속 흡착력이 가장 높다. 4수종 모두 90% 이상의 중금속을 흡착시킨다. 그러나 알칼리 조건에서 전처리할 경우 처리된 수피로부터 색소물질이 유출되어 또 다른 오염을 야기시킨다. 산성역에서 수피 성분을 추출시킨 결과 HNO₃처리수피가 H₂SO₄ 처리한 경우보다 흡착율이 높다. HNO₃+HCHO로 전처리된 수피는 커다란 구멍이 형성되며 다공성 표면을 지니지만 H₂SO₄로 처리할 경우는 구멍의 크기가 전자보다 작으며 표면이 평활하므로¹⁵⁾ 중금속

흡착율이 HNO₃+HCHO 전처리된 수피에서 높다.

HNO₃+HCHO처리 수피를 기준으로 할 경우 수종에 관계없이 Pb이온이 가장 높게 흡착되며 Cu, Zn 및 Cd 순으로 흡착율이 낮아진다. 즉 Cu와 Zn 이온은 약 50% 정도되며, Cd 이온은 약 45% 정도 흡착된다. Pb이온이 90%이상 높게 흡착되는 경향은 다른 연구에서도 증명되고 있다.^{8,16)} 이러한 이유는 Pb이온이 Hg이온과 마찬가지로 물리적인 흡착(adsorption) 메카니즘에 의해 직접 수피 속에 부착되기 때문이다.¹⁴⁾

수종별 중금속 흡착은 일반적으로 침엽수 수피가 활엽수 수피보다 높으며 탄닌 함유량이 높을수록 중금속 흡착량이 증가된다고 한다.¹⁾ 그러나 본 결과에서는 소나무와 리기다 소나무 수피보다 활엽수인 상수리 나무와 아까시아나무 수피 분말에서 중금속 이온 흡착이 높게 나타났다. 침엽수와 활엽수 수피를 비교한 바 오히려 참나무, 호도나무속, 박나무속, 느릅나무속의 수피는 소나무, 낙엽송, 가문비나무 수피보다 Cd, Cu 및 Zn 이온을 보다 더 양호하게 흡착한다고 보고한 바도 있다.¹⁾ 이상의 결과로 미루어 보면 중금속 흡착에는 수피에 함유된 탄닌 함유량이 더 큰 인자로 작용한다고 사료된다.

전처리 여과액의 색은 Table 2와 같다. 이미 언급한 바와 같이 NaOH+HCHO 전처리 수피의 경우 중금속 흡착율이 가장 높으나 추출액의 유출로 문제가 되고 있다.

Table 2에서와 같이 미처리한 수피로 흡착시키면 노란 갈색의 여과액이 유출된다. 또한 NaOH+HCHO 전처리에서도 황적 내지 암적색의 여과액이 유출되어 중금속 흡착재로는 부적당하다. 그러나 산성에서 HCHO로 전처리한 수피에서는 여과액 중에 색이 유출되지 않는다. 그러나 알칼리에서 펄프와 같이 백색의 재료를 HCHO로 전처리 하여 중금속 흡착에 이용하면 역시 색의 유출없이 양호한 결과를 얻을 수 있다.¹⁷⁾

Randell 등²⁾은 수피를 산성에서 HCHO로 전처리

Table 1. Heavy metal adsorption depending on bark pre-treatment methods and species.

treatment	species	heavy metals(ppm)			
		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
nitric acid + formalin	<i>Pinus densiflora</i>	48.8	46.3	33.0	82.9
	<i>Pinus rigida</i>	56.7	56.0	46.8	96.4
	<i>Quercus acutissima</i>	50.6	46.5	43.2	93.5
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	51.7	54.1	49.3	95.4
sulphuric acid + formalin	<i>Pinus densiflora</i>	48.8	42.8	24.9	80.6
	<i>Pinus rigida</i>	42.6	43.9	36.9	86.6
	<i>Quercus acutissima</i>	53.5	49.1	42.9	96.1
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	52.1	54.2	49.1	95.8
sodium hydroxide + formalin	<i>Pinus densiflora</i>	92.5	97.7	99.2	97.3
	<i>Pinus rigida</i>	89.3	96.5	97.5	95.8
	<i>Quercus acutissima</i>	91.8	96.0	97.4	94.1
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	93.5	96.4	95.5	96.1

Table 2. Color of filtrates after pre-treatment of barks.

treatment	species	filtrates color	absorbance(500nm)
non-treatment	<i>Pinus densiflora</i>	yellow	0.022
	<i>Pinus rigida</i>	yellow	0.023
	<i>Quercus acutissima</i>	yellow	0.010
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	yellow	0.040
nitric acid + formalin	<i>Pinus densiflora</i>	white yellow	0.001
	<i>Pinus rifida</i>	white yellow	0.001
	<i>Quercus acutissima</i>	white yellow	0.001
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	white yellow	0.001
sulphuric acid + formalin	<i>Pinus densiflora</i>	white yellow	0.001
	<i>Pinus riguda</i>	white yellow	0.001
	<i>Quercus acutissima</i>	white yellow	0.001
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	white yellow	0.001
sodium hydroxide + formalin	<i>Pinus densiflora</i>	dark brown	0.102
	<i>Pinus rigida</i>	dark red	0.199
	<i>Quercus acutissima</i>	brown red	0.045
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	brown red	0.058

하면 중금속 용액과 처리 후 여과액의 색이 미색 (most very light yellow)을 나타내며 500nm에서 흡수치도 미처리 수피에 비하여 23~61배 적다고 보고한 바 있다. 수피를 산성에서 처리함에 따라 tannins, flavonal 유도체 및 리그닌의 방향족의 ortho 위치에 메톡실기가 탈리되며 새로운 catechol기가 형성되거나 또는 ortho 위치에 새로운 쿼논구조가 생성된 후 방향족이 개열되며, 동시에 측쇄도 산화 반응으로 단리되어 양부위에 새로운 카르복실기 (-COOH)가 형성된다. 한편 전처리의 큰 효과는 HCHO 처리로서 수피에 함유된 페놀성 폴리머들이 유출됨이 없이 그대로 수피에 고정(immobilization) 되는 것이다.⁴⁾

이상의 이론과 실험 결과로 미루어 볼 때 수피를 산성에서 HCHO로 전처리하는 것은 필수적이다. 그러나 전처리 후에 물에 충분히 수세하여 전처리된 수피의 pH를 5 이상은 유지시켜야 한다.

2. 수피량, 유속 및 칼럼직경에 따른 중금속 흡착능

2.1 수피량에 따른 중금속 흡착능

수피량이 증가됨에 따라 Fig. 1에서 보는 바와 같이 중금속 흡착량이 증가된다. Fig. 1에서 상수리 수피가 소나무 수피보다 동일 조건에서 더 많은 중금속을 흡착한다. 중금속 간에는 수종과 관계없이 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ 순으로 흡착량이 감소된다.

수피량이 증가함에 따라 중금속 흡착능이 비례적으로 증가되지는 않는다. 0.5g의 수피량에서도 1.5g 수피량 적용 시의 흡착량의 거의 80%가 흡착된다. 즉 수피량을 1.0g 증가시켜도 단지 약 20% 내에서의 증가만이 일어난다. 수피량이 0.5g에서 1.5g으로 증가에 따른 중금속 흡착량은 Pb^{2+} 와 Cd^{2+} 에서 현저히 증가된다.

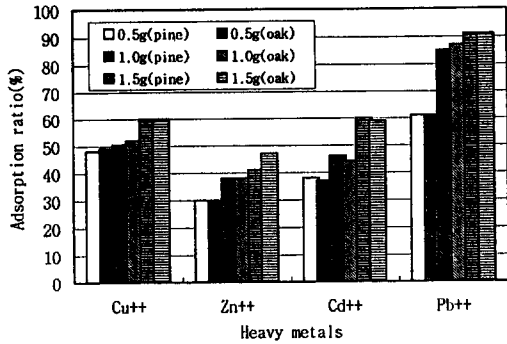


Fig. 1. The amount of heavy metals adsorbed by pine and oak barks depending on bark amount.

2.2 유속에 따른 중금속 흡착능

유속에 따른 중금속 흡착 시험을 칼럼에서 행하였다. 칼럼상에서 수피에 의한 중금속 흡착은 Fig. 2, 3과 같다. Fig. 2에서와 같이 소나무 수피의 경우 유속이 느릴수록, 즉 10ml/min보다 5ml/min에서 흡착능이 높았다. Cu^{2+} 의 흡착은 전자의 속도에서 72%의 흡착율을 그리고 후자의 속도에선, % 44%를 나타내었으나, Pb^{2+} 는 높은 유속에서 63.4%, 그리고 낮은 유속에서 78%를 나타내고 있다. Cu^{2+} 보다 Pb^{2+} 가 보다 더 흡착되었다.

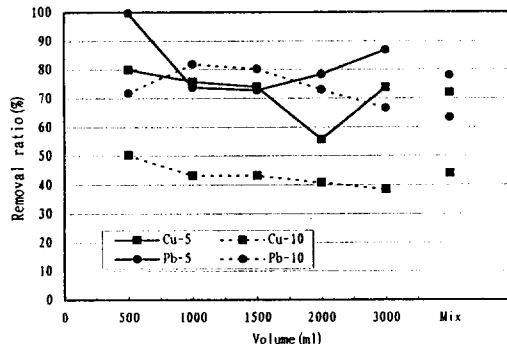


Fig. 2. The influence of flow velocity on heavy metal adsorption by oak barks.

Fig. 3은 유속에 따른 상수리나무 수피에 흡착된 중금속 용액의 양상을 나타내고 있다. Cu^{2+} 보다 Pb^{2+} 흡착율이 높으나 소나무 수피에서와는 다르게 상수리 수피에서는 유속이 빠른 10ml/min에서 5 ml/min보다 Cu^{2+} 흡착량이 높다. Pb^{2+} 에서는 유속에 따른 큰 차이가 없다. 이러한 차이는 아마도 소나무 수피와 상수리 수피 간의 밀도 차이와 칼럼액 충전 시에 공극 차이에 기인한다고 사료된다. 5ml/min의 유속에서 Cu^{2+} 는 51.5%, Pb^{2+} 는 94.6% 흡착되었다. 10ml/min에서는 전자가 79.1% 그리고 후자가 95.4% 흡착되었다.

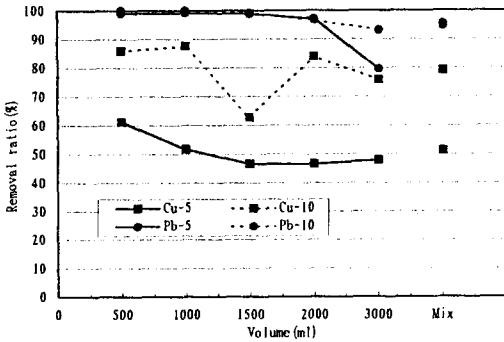


Fig. 3. The influence of flow velocity on heavy metal adsorption by oak barks.

Pb^{2+} 는 초기부터 높은 흡착을 나타내며 말기에는 약간 감소된다. 그러나 Cu^{2+} 는 흡착 초기부터 말기까지 완만하게 감소하고 있다. Randall 등¹⁶⁾도 칼럼 부분을 분석한 바 Pb^{2+} 는 칼럼 상부에 그리고 Cu^{2+} 는 칼럼 중간부에서 흡착되는 것을 확인하였다. Kumar와 Daea^{5,17)}의 결과에서는 방법을 달리하였으나, 본 결과와 동일하게 Pb^{2+} 의 초기 흡착 그리고 Cu^{2+} 가 완만하게 흡착되는 것으로 보아 이들 이온들은 서로 다른 흡착메카니즘에 따라 흡착된다고 사료된다.

2.3 칼럼직경 크기에 따른 중금속 흡착량

Fig. 4와 5는 칼럼 직경을 2.5cm와 3.5cm로 조절하여 유속 5ml/min으로 중금속 용액을 흘려 내려 보낼 경우의 중금속 흡착 정도를 나타내고 있다. 소나무 수피를 사용할 경우 Fig. 4에서와 같이 3.5 cm칼럼에서 2.5cm보다 중금속 흡착량이 높다. 동일 칼럼 직경에서 Cu^{2+} 와 Pu^{2+} 간의 차이는 크지 않다. 최종흡착결과는 3.5cm칼럼에서 Cu^{2+} 가 81.9%, Pb^{2+} 가 78.0% 흡착되었으며, 3.0cm 칼럼에서는 전자가 66.8%, 후자가 57.8% 흡착되었다. 흡착 경향은 Fig. 5에서와 같이 Pb^{2+} 가 초기에 급속하게 흡착되며, Cu^{2+} 의 흡착은 처음부터 완만하게 감소되고 있다.

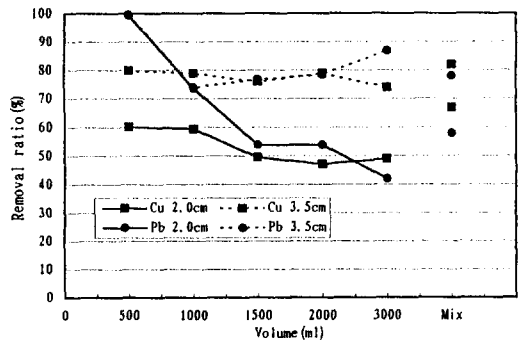


Fig. 4. The influence of column size on heavy metal adsorption by oak barks.

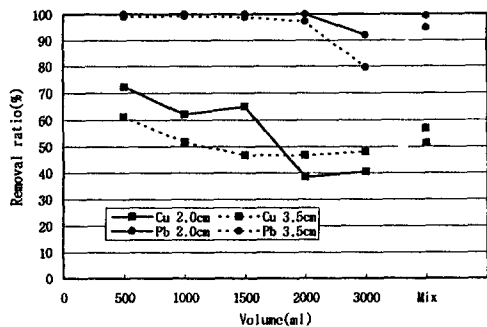


Fig. 5. The influence of column size on heavy metal adsorption by barks.

상수리 수피에서는 칼럼 직경이 작은 경우에 중금속 흡착량이 높다. 그러나 그 차이는 Fig. 4에서와 같이 미미하다. 그러나 Pb^{2+} 이 Cu^{2+} 보다 현저히 높게 흡착되는 것은 이전의 실험¹⁴⁾에서와 같이 일반적인 경향이다. 또한 중금속 흡착양상도 Fig. 5와 동일한 경향을 나타내고 있다. 유속의 차이에서와 마찬가지로 칼럼크기의 차이에서도 소나무 수피와 상수리나무 수피의 결과가 각각 동일한데 이에 대한 설명은 앞으로 더 많은 연구가 필요하다고 본다.

3.4 수피 재사용시 중금속 흡착능

수피를 몇회까지 재사용할 수 있는가를 구명하기 위하여 중금속이 흡착된 수피를 HCl로 처리하여

중금속을 탈리시킨 후 물로 세척하고 새로운 중금속 용액 흡착 시험에 재차 이용하였다. 본 실험에서는 $H_2SO_4 + HCHO$ 로 전처리된 수피를 사용하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다.

소나무와 상수리나무 수피를 3회 반복 사용할 경우 중금속 흡착율이 45% 수준으로 1회 사용시와 큰 차이가 없다. 그러나 4회 사용시에는 Cu^{2+} 와 Cd^{2+} 이온 모두 흡착율이 30~35% 수준으로 급격히 하락한다. 본 결과로 미루어 보아 상수리나무나 소나무 수피를 Cu^{2+} 나 Cd^{2+} 이온 흡착에 사용할 경우는 3회까지는 재사용이 무난하다고 사료된다. Fujii 등¹⁵⁾은 침엽수 수피 $HNO_3 - HCHO$ 전처리를 중금속 이온(10ppm)으로 재흡착 시험한 결과 4회 반복도 가능하다고 보고한 바 있다. 그러나 이 경우는 저농도의 중금속 용액이므로 본 결과보다 사용 횟수가 증가된 것이며 실제로 여러회 반복 사용하면 수피내에 미생물의 번식 영향으로 또 다른 문제점이 야기될 수 있다.

결론

소나무, 리기다소나무, 상수리나무 및 아까시나무 수피 분말을 전처리하여 중금속(Cu, Zn, Cd, Pb)이온 흡착을 시험한 결과는 아래와 같다.

1. 전처리 방법으로 가성소다+포르마린으로 처리된 수피가 중금속 흡착에서 가장 우수하나 여과액이 어두운 추출 색으로 유출시키므로 실제 이용에는 부적합하다. 산성액에서 포르마린으로 전처리한 수피가 중금속 흡착율에 보다 효과적이다.
2. 활엽수인 상수리 나무와 아까시 나무에서 중금속 흡착량이 우수하고, 이온별로는 Pb이온이 가장 잘 흡착되고 Cu, Zn, Cd이온 순서로 흡착율이 감소한다. Cu, Zn 및 Cd이온은 약 45~55% 흡착되었으며 Pb는 83~96%까지 흡착된다.
3. 담체량의 증가에 따라 중금속 흡착량도 증가된다. 그러나 이들의 흡착량은 담체량과 정비례하

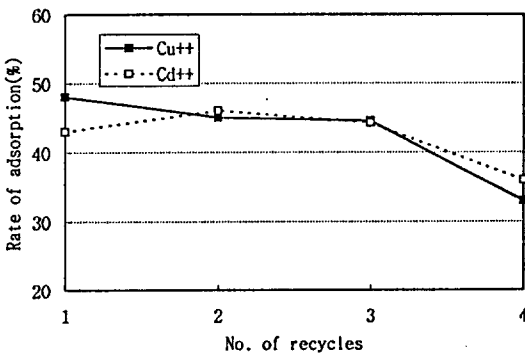
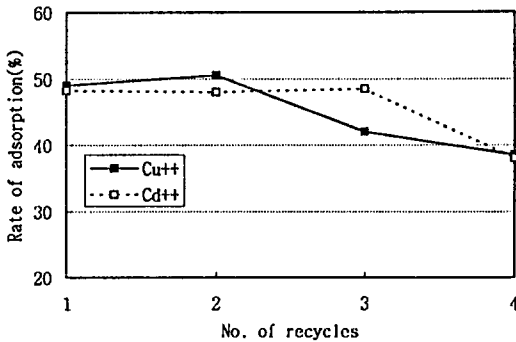


Fig. 6. The amount of adsorbed heavy metal in case of bark reusage.

지는 않는다. 중금속 별로는 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ 순으로 흡착량이 감소한다.

4. 소나무 수피는 유속이 10ml/min에서 보다 5ml/min에서, 그리고 칼럼 직경은 2.0cm보다 3.5cm에서 더 많은 중금속을 흡착한다. 그러나 상수리 나무 수피는 이와 반대의 결과를 나타내고 있다. Pb^{2+} 의 흡착은 초기에 급격하게 일어난다.
5. 수피는 3회까지 재사용하여도 중금속 흡착량(45% 수준)에는 큰 변화가 없으나 4회시에는 흡착량(35%)이 일부 감소한다. 그러므로 3회 재사용은 충분하다.

참고문헌

1. Randall J.M., Bermann R.L. and Waiss Jr. A.C. 1974; Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions for. *Prod. J.*, **24**(9), 80-84.
2. Randall J.M., Hautala E. and Waiss Jr. A.C. 1974; Removal and recycling of heavy ions from mining and industrial waste streams with agricultural by-products. Proc. Miner Waste Util. Symp., 4th, 329-334.
3. Randall J.M., Reuter F.W. and Waiss Jr. A.C. 1975; Removal of cupric ion from solution by contact with peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 1563-1571.
4. Randall J.M., Hautala E. and McDonald G. 1978; Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 379-387.
5. Kumar P. and Dara S.S. 1982; Utilization of agriculture wastes for decontaminating industrial domestic wastewaters from toxic metals. *Agric. Wastes*, **4**, 213-223.
6. Fujii M. and Shioya S.Z. 1985; Nitric acid formaldehyde treated coniferous barks as recovering agents of uranium from sea water. IS-WPC, 97-98.
7. Kim, K.J. and Paik, K.H. 1986; The effect of bark on heavy metal absorption. Korean Jour. Environ. Agri. **5**(1), 55-60.
8. Sabasell J.E. and Krack R.J. 1975; Adsorption of heavy metals from wastewater and sludge on forest residuals and forest produce wastes. Proc. 2nd National Conf. on Complete Water Reuse, Chicago, May 4-8, 234-240.
9. Susumu J. and Hirotsugu O. 1978; Adsorption of heavy metal by bark. (II). Mechanism of adsorption of heavy metal by bark. Shimane Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku, **12**, 109-113.
10. Susumu J. and Hirotsugu O. 1978; Adsorption of heavy metal by bark(III). Removal of copper(II) from a pollute river. Shimane Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku, **12**, 114-116.
11. Aoyama M., Honma S. and Kasai A. 1991; Uranium uptake by conifer leaves. *Holzforschung*, **45**(1), 75-77.
12. Saito N. and Aoyama M. 1991; Adsorption of heavy metal ions by phosphorylated woods. *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.* **5**(6), 15-18.
13. Seki K., Saito N., Yohida K. and Aoyama M. 1992; Adsorption of heavy metal ions by coniferous barks. *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.* **6**(5), 10-15.
14. Paik K. H., Kim K.J. 1986; Effect of bark on the adsorption of heavy metal ions (2)-Effect of *Pinus* and *Quercus mongolica* barks on the adsorption of Cu and Cd ions-. *Wood Sci. & Tech.* **14**(4), 1-7.
15. Freer, J., Baeza, T., Maturara, H., Plma, G., 1989; Removal and recovery of uranium by modified *Pinus radiata* D. Don bark. *J. Chem. Tech. Biotech.* **46**, 41-48.
16. Poonnawals N. A., Lightsey G. R., and Henderson R. W. 1975; Removal of heavy metals from wastewater and sludge by absorption onto solid wastes. Proc. 2nd National. Complete Water Reuse, Chicago, May **48**, 241-154.
17. Kumar P. and Dara S.S. 1981; Binding heavy metal ions with polymerised onion skin. *J. Polym. Sci.* **19**, 297-402.
18. Randall J.M., Hautala E., and Waiss Jr. A. A. 1976; Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *For. Prod. J.*, **26**(8), 46-50.