

## 인산화 처리 목분과 수피에 의한 중금속 흡착<sup>\*1</sup>

백기현<sup>\*2</sup> · 김동호<sup>\*2</sup> · 이동흡<sup>\*3</sup>

# Heavy Metals Adsorption by Phosphorylated Wood and Bark<sup>\*1</sup>

Ki-Hyon Paik<sup>\*2</sup> · Dong-Ho Kim<sup>\*2</sup> · Dong-Heub Lee<sup>\*3</sup>

### ABSTRACT

To improve the adsorption of heavy metal ions in aqueous solutions, sawdust and bark of pine (*Pinus densiflora*) and oak (*Quercus acutissima*) were phosphorylated. The phosphorylated sawdust and bark contained phosphorous of 1.2~1.3% in the treatment for 1 hr and 1.4~1.7% for 2 hrs regardless of species and tree segments. The sawdust indicated considerable increase in the adsorption ratio of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ , however the adsorption of  $Pb^{2+}$  was a little increased. The pine sawdust was more effective in the adsorption of heavy metal ions than that of oak. While the bark indicated little adsorption efficiency of heavy metal ions.

**Keywords** : phosphorylated sawdust, phosphorylated bark, heavy metal ion, *Pinus densiflora*, *Quercus acutissima*

### - 요약 -

소나무와 상수리나무 목분과 수피에 의한 용액 중의 중금속( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  및  $Pb^{2+}$ )의 흡착을 증가시키기 위하여 목분과 수피가 인산화 처리되었다.

인산화 처리된 목분과 수피는 수종과 부위에 관계없이 1 hr처리 시에는 1.2~1.3%, 그리고 2 hr처리 시에는 1.4~1.7%의 인산기를 함유하였다. 목분에 인산화 처리를 함으로써  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  및  $Cd^{2+}$ 의 흡착율이 현저히 증가되었으나,  $Pb^{2+}$ 의 흡착율은 미미하게 증가되었다. 소나무 인산화 목분의 경우, 상수리나무 인산화 목분보다 중금속 흡착효과가 더 높았다. 한편, 수피에 인산화처리는 중금속 흡착율의 증가에 거의 효과가 없었다.

\*1 접수 2000년 3월 15일. Received March 15, 2000

이 논문은 농림수산부에서 시행한 농림수산 특정사업의 연구결과입니다.

\*2 고려대학교 산림자원환경학과 Department of Forest Resources and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea.

\*3 임업연구원 임산공학부 Forestry Research Institute, Forest Products Technology Div. 207 Cheongnyangri Dong Dongdaemoon Gu, Seoul 130-012, Korea.

## 1. 서 론

농업 부산물 및 목질계 자원을 이용하여 폐수 중의 중금속을 흡착·제거시킬 수 있다는 사실은 이미 오래 전부터 보고되어 왔다(Friedman과 Waiss, 1972; Randall 등, 1974; Davis와 Leckie, 1978). 특히 목질계 자원으로는 침·활엽수의 수피, 잎, 목분 등이 이용되고 있다(Randall, 1977; Randall 등, 1978; Aoyama 등, 1991; Paik 등, 1996). 이들 담체 중에서 수피는 목분 보다 중금속 흡착율이 높다. 이러한 이유는 중금속 흡착을 주로 이온 흡착 메커니즘과 물리적 흡착에 기인하는데 수피는 목분보다 다가 수산기가 더 많은 추출물을 다량 함유하고 있기 때문이다(Randall 등, 1974).

중금속 흡착의 이온 메커니즘에 따르면 목질계 담체도 성능은 낮으나 이온 교환 수지에 해당된다. 그러므로 불용성인 목질계 담체(셀룰로오스)에 카복실기, 아민기, 황닐성 수산기 및 인산기와 같은 관능기를 도입하면 그 담체의 중금속 흡착능을 향상시킬 수 있다(Terada 등, 1972. Kobayashi 등 1973). 이러한 방법의 일환으로서 이미 aminoethylcellulose, aminodeoxycellulose, celluloseisocyanate 및 cellulose phosphate가 중금속 흡착제로 연구된 바 있으며 중금속인  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  및  $U^{2+}$ 의 흡착이 현저히 증가되었다고 보고되었다(Sakaguchi 등, 1979a,b, Morita 등, 1983).

특히 목분에 인산기를 도입함에 따라 중금속의 흡착이 현저히 향상된다. Levison(1993) 등은 cellulose phosphate를 담체로 이용할 경우  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 의 흡착량이 중금속 종류에 따라 조금의 차이는 있지만 흡착량이 현저히 증가된다고 보고하였다. 또한 Saito와 Aoyama(1991)도 전나무, 낙엽송, 피나무 및 자작나무 목분을 인산화하여 중금속 흡착을 시도한 바  $Cd^{2+}$ 과  $Cu^{2+}$ 의 흡착이 무처리 목분에 비하여 수중에 따라 20~50배 증가됨을 밝혔다.

그러므로 본 연구는 목분과 수피에 인산기를 도입시킬 경우 인산화 정도 및 중금속 종류와 농도에 따른 인산화 담체의 중금속 흡착능을 무처리 담체와 비교하고자 수행되었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

소나무(*Pinus densiflora*)와 상수리나무(*Quercus acutiscima*)를 경기도 양평소재 고려대학교 연습림에서 벌채하여 수피를 채취하고 박피된 목질부로부터 칩을 제조하였다. 소나무와 상수리나무의 수령은 각각 31년(DBH: 26cm)생, 그리고 25년(DBH: 21cm)생이었다. 수피와 칩을 50℃에서 48hr 건조시킨 후 마쇄기에서 분쇄하였다. 제조된 각각의 수피와 목분을 40~60 mesh 채로 걸러서 비닐 봉투에 넣어 밀봉 보관하였다. 재료를 사용하기 직전에 수분함량을 측정하였다.

### 2.2 인산화 및 인 분석

인산, DMF(dimethylamide) 및 요소를 플라스크에 넣어 가용화 시킨 후에 시료 10g을 넣고 150℃에서 일정시간 반응시켰다. 반응물질을 글라스 필터(1G3)에 여과시킨 후 온수 및 아세톤으로 충분히 세정하여 50℃에서 감압시키면서 16 hr 동안 건조시켰다. 인의 정량은 처리된 시료를 농질산과 과염소산(1:1)을 혼합하여 사용하는 혼식법으로 분해시키고, 그 다음 중화시킨 후 흡광 광도법으로 인을 정량하였다(Saito와 Aoyama, 1991).

### 2.3 중금속 흡착

중금속 흡착 시험은  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$  및  $Pb(NO_3)_2$ 로 실험 설계에 따라 중금속 농도의 용액 25, 50 ppm을 제조하여 평형시험법에 준하여 실시하였다. 즉 300 ml 플라스크에 중금속 용액 100 ml과 시료 1 g(전건기준)을 넣고 1 hr 동안 진탕 후에 여과지(No. 2)에 걸러 여과액을 받아 원자흡광광도계(SONIC Co.)를 이용하여 중금속을 정량 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 인산화 목분에 의한 중금속 흡착

인산화처리한 후 목분에 함유된 인의 함량은 Fig. 1과 같다. 인산화처리 시간이 길면 목분에 함유된 인의 함량은 약간 증가하였다. 그러나 수종간에는 차이가 없이 거의 비슷한 수준이었다. 1 hr 동안 인산화시킨 목분과 2 hr 처리한 것과 인함량에 큰 차이가

인산화 처리 목분과 수피에 의한 중금속 흡착

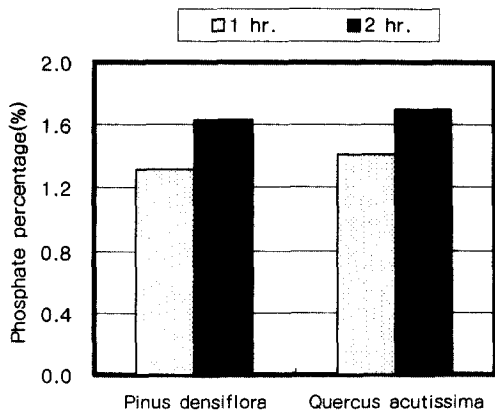


Fig. 1. Phosphate percentage in two kinds of phosphorylated sawdust.

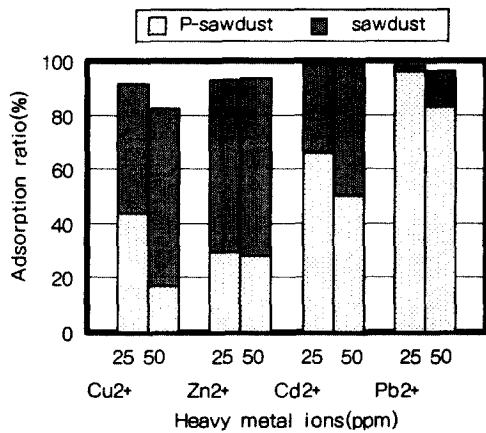


Fig. 2. Adsorption of heavy metal ions by phosphorylated sawdust and sawdust of *Pinus densiflora*

없으므로 중금속 흡착 실험도 1 hr 처리 목분으로만 고정시켰다. 이러한 결과는 셀룰로오스, 낙엽송, 피나무, 자작나무의 목분으로 실험한 Saito와 Aoyama (1991)의 결과와 유사하였다.

인산화 처리된 목분에 의한 중금속의 흡착능은 Fig. 2, 3와 같다.

Fig. 2에서와 같이 소나무 목분의 경우 인산화 처리로서 25 ppm과 50 ppm중금속 용액에서 Cu<sup>2+</sup>는 47.6 ~ 65.4%, Zn<sup>2+</sup>는 53.6 ~ 65.6%, Cd<sup>2+</sup>는 32.5 ~ 48.5% 그리고 Pb<sup>2+</sup> 1.8 ~ 3.0% 더 흡착되었다. 중금속의 이온형태에 영향을 받는 것으로 사료된다

이러한 중금속간의 흡착량의 차이는 담체와 결합하는 (Levison 등, 1993). 특히, 인산화처리로 Zn<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>가 무처리 시보다 2배 이상 더 흡착되었으며 Cd<sup>2+</sup>는 거의 전부 흡착되었다. 이러한 흡착 증가는 목분에 인산기가 도입되므로 중금속 용액과 접촉 시 인산기의 수소이온이 탈리되면서 그 위치에 중금속이 흡착되기 때문이다(Terada 등, 1972; Sakaguchi 등, 1979a). 그러나 Pb<sup>2+</sup>의 흡착은 인산화 처리로 큰 효과가 없었다. 이러한 현상은 Pb<sup>2+</sup>는 미처리 목분에도 이미 90%이상이 흡착되었기 때문이다. 한편 상수리 나무 목분의 경우는 소나무 인산화처리 목분과 거의 비슷한 경향을 나타내었으나 중금속 흡착량은 후자보

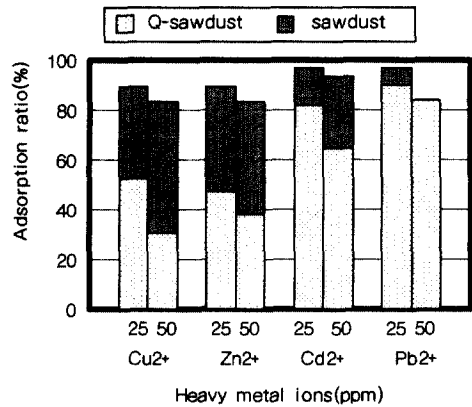


Fig. 3. Adsorption of heavy metal ions by phosphorylated sawdust and sawdust of *Quercus acutissima*.

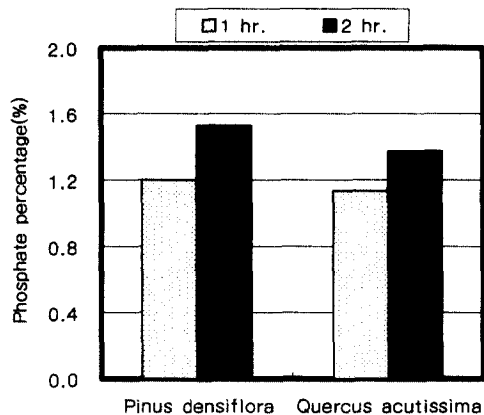


Fig. 4. Phosphate percentage in two kinds of phosphorylated bark.

다 낮았다. 이러한 이유는 무처리 목분의 경우 상수리나무 목분이 소나무 목분보다 중금속 흡착량이 높으므로 이에 따라 상대적으로 인산화처리 목분에서 흡착량이 상수리나무 인산화처리 목분보다 낮은 것으로 사료된다.

### 3.2 인산화처리 수피에 의한 중금속 흡착

소나무와 상수리나무 수피를 인산화처리를 한 결과 Fig. 4에서와 같이 소나무 톱밥의 경우 인산화처리 시간에 관계없이 거의 1.5~1.55%의 인이 함유되었고 상수리나무 수피는 처리시간에 따라 인 함유량이 증가되었으나 어느 경우든지 인산화처리된 목분에

비하여서는 인 함유량이 낮았다. 이러한 현상은 인산화처리는 담체 내에 함유된 셀룰로오스에서 일어나는 반응으로서(Sakaguchi 등, 1979a,b) 수피의 경우 목분에 비하여 셀룰로오스 함량이 낮기 때문으로 사료된다.

Fig. 5, 6은 무처리 수피와 인산화처리 수피의 중금속 흡착능을 나타내고 있다. 수중에 관계없이  $Zn^{2+}$ 과  $Cd^{2+}$ 의 경우 인산화처리로서 흡착능이 14.4~35.6% 그리고 6.4~12.1%로 각각 더 증가되었다.  $Cu^{2+}$ 와  $Pb^{2+}$ 는 인산화처리 효과가 미미하였다.  $Cu^{2+}$ 와  $Zn^{2+}$ 는 50 ppm에서만 3~6%정도 흡착능이 증가되었고  $Pb^{2+}$ 는 인산화처리가 거의 효과가 없었다.

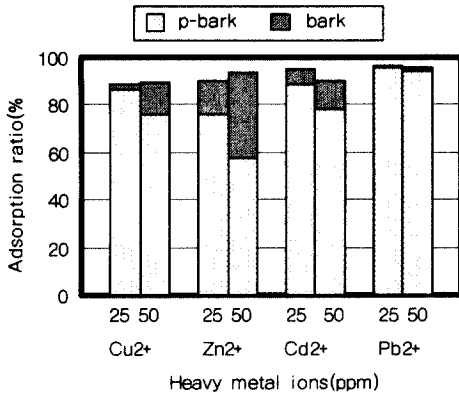


Fig. 5. Adsorption of heavy metal ions by phosphorylated bark and bark of *Pinus densiflora*.

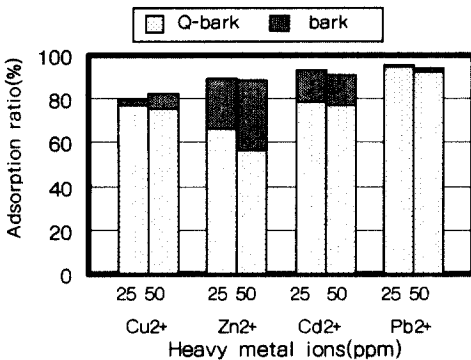


Fig. 6. Adsorption of heavy metal ions by phosphorylated bark and bark of *Quercus acutissima*.

## 4. 결론

목분과 수피에 인산화처리를 할 경우 처리시간이 연장됨에 따라 인산기 도입량이 증가하였다. 그러나 동일시간 처리시 수종과 부위에 관계없이 인산기의 도입량은 서로 비슷한 수준이었다.

인산화처리 목분은 미처리 목분과 비교하여  $Cu^{2+}$ 와  $Zn^{2+}$ 은 45~65%, 그리고  $Cd^{2+}$ 은 33~49%나 흡착능을 더 향상시켰다. 증가된 흡착율은 소나무 목분이 상수리나무 목분보다 높았다. 그러나  $Pb^{2+}$ 는 미처리 목분 자체로도 중금속 흡착능이 높으므로 인산화처리에 의한 효과가 거의 적었다.

인산화처리 수피는 인산화처리 목분에 비하여 중금속 흡착 효과가 현저히 낮았다.  $Zn^{2+}$ 만이 인산화처리의 효과가 뚜렷하며  $Cu^{2+}$ 와  $Cd^{2+}$ 는 50 ppm에서만 약간의 효과가 인정되었다.

인산화처리는 목분에서만 그 효과가 크며  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  그리고  $Cd^{2+}$  흡착 증진을 위한 효과가 높았다. 한편  $Pb^{2+}$ 의 흡착 개선을 위해서는 의미가 없었다.

## 참고 문헌

1. Aoyama M., Honma S. and Kasai A. 1991; Uranium Uptake by Conifer Leaves. Holzfor-schung, vol.45. No.1. 75-77.
2. Davis J.A., and Leckie J.O. 1978; Effect of absorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol., 12: 1309-1315.

3. Friedman, M. and Waiss, A.C. 1972; Mercury uptake by selected agricultural products and byproducts. *Environ. Sci. and Technol.* 6. 457-458.
4. Kobayashi, R., S. Nishi, and Y. Horimoto. 1973. Heavy metal collectors. *Japan Ko Kai* 73 06, 993(C1,13(9)F2).
5. Levison, P. R., Pathirana, N., and Streater, M. 1993. Selective Adsorption of Metal Ions to Cellulose Phosphate. *Cellulosics*. 77-84.
6. Morita, M., M. Higuchi and I. Sakata. 1983. Chemically modified woods as scavengers for heavy metal ions. *Int. Symp. Wood Pulping Chem. Tsukuba. May 22-27. Proc.* 4. 228-233.
7. Paik K.H., Kim D.H., and Yoon S.L. 1996; Adsorption of heavy metal ions on barks (I). *Korean Jour. Environ. Agri.* 15(3): 391-398.
8. 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.
9. Randall J. M., 1977; Variations in effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions. *For Prod. J.*, 27(11): 51-56.
10. 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.
11. Saito N. and Aoyama M. 1991; Adsorption of Heavy Metal Ions by Phosphorylated Woods. *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst. Vol.5 No.6.* 15-18.
12. Sakaguchi T., T. Horikoshi, and A. Nakajima. 1979a; Adsorption of Heavy Metal Ions by Chitin Phosphate and Chitosan Phosphate. *Nippon Nôgeikagaku Kaishi.* 53(5): 149-156.
13. Sakaguchi T., A. Nakajima, and T. Horikoshi. 1979b; Adsorption of Uranium from Sea Water by Biological Substances. *Nippon Nôgeikagaku Kaishi.* 53(6): 211-217.