

Research Article



CrossMark

Open Access

층층나무와 신갈나무 폐바이오매스를 활용한 수용액 중 납 제거 효율 및 기작

최시영¹, 정석순¹, 양재의¹, 김혁수¹, 조준형^{2*}

¹강원대학교 농업생명과학대학 바이오자원환경학과, ²강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과

Efficiency and Mechanism of Pb(II) Removal from Aqueous Solutions Using *Cornus controversa* and *Quercus mongolica* Biomass Waste

Si Young Choi¹, Seok Soon Jeong¹, Jae E. Yang¹, Hyuck Soo Kim¹ and Jun Hyung Cho^{2*} (¹Department of Biological Environment, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea, ²Department of Pulp & Paper Making and Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea)

Received: 27 September 2021/ Revised: 8 October 2021/ Accepted: 12 October 2021

Copyright © 2021 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Si Young Choi
<https://orcid.org/0000-0001-6894-3580>

Seok Soon Jeong
<https://orcid.org/0000-0003-2311-8784>

Jae E. Yang
<https://orcid.org/0000-0001-8641-6442>

Hyuck Soo Kim
<https://orcid.org/0000-0001-9944-6245>

Jun Hyung Cho
<https://orcid.org/0000-0001-5446-8141>

Abstract

BACKGROUND: Enormous amounts of the wood biomass wastes have been produced through various wood processing. This study characterizes the surface characteristics of biomass powders of *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) and investigates their removal efficiency and mechanism for Pb (II) in aqueous solution on which to base potential recycling alternative of the wood biomass.

METHODS AND RESULTS: Batch experiments were conducted under different conditions of Pb concentrations, temperatures, time and solid/solution ratios. Adsorption isotherm of Pb by CC and QM biomass was explained significantly by the Langmuir model, indicating Pb was likely

adsorbed on the monolayer of the surfaces. The adsorption kinetics were fitted significantly to the double first-order model consisting of rapid and slow steps. The respective rate constants (k_1) of CC and QM for the rapid adsorption kinetic steps were 0.051 and 0.177 min⁻¹, and most of the sorption reactions proceeded rapidly within 6-20 minutes. The maximum adsorption quantities (q_{max}) of Pb were 17.25 and 23.47 mg/g for CC and QM, respectively. Thermodynamic parameters revealed that adsorption of Pb on the biomass of CC and QM was a spontaneous endothermic reaction.

CONCLUSION(S): Results demonstrate that biomass wastes of CC and QM can be used as Pb adsorbents judging from adsorption isotherm, kinetics, and thermodynamic parameters.

Key words: Adsorption, *Cornus controversa*, Isotherm, Pb(II), *Quercus mongolica*

*Corresponding author: Jun Hyung Cho
Phone: +82-10-9159-1947, Fax: +82-33-259-5621;
E-mail: jhcho@kangwon.ac.kr

서론

우리나라는 국토면적의 63%가 산림으로 이루어져 있다. 이로 인해 다양한 종류의 목재 부산물이 다량 발생되고 있다. 한국환경공단에서 발표한 2019년도 「생활계폐기물 발생 및 처리현황」에 따르면 전국적으로 폐목재 발생량은 2,110톤/일이지만 재활용되는 양은 발생량의 약 50%에 해당되는 1,128.5톤/일 수준이다. 신갈나무는 우리나라에서 소나무(36.7%) 다음으로 넓은 분포 면적 비율(27.4%)을 가지고 있는 수종이며 [1], 층층나무는 우리나라뿐만 아니라 일본, 대만, 중국 및 히말라야 지역까지 널리 분포하는 수종이다[2]. 이들 나무의 가공으로 다량의 폐목재가 발생되며, 발생하는 폐목재들을 재활용하는 것은 환경 및 경제적으로 가치가 있다고 사료된다.

다양한 산업이 발달하면서 이에 따라 발생하는 산업 폐수에 다양한 오염물질들이 존재한다. 이러한 오염물질 중 중금속은 인체에 생체 축적이 가능한 물질로 미량으로도 인체에 치명적인 독성을 유발할 수 있다. 특히 납은 배터리 제조업, 광산, 페인트 산업, 유리 산업 등에서 발생하며 뇌와 신경계에 치명적인 독성을 보이는 것으로 알려져 있다[3]. 우리나라에서는 「지하수의 수질보전 등에 관한 규칙」에 따라 지하수를 생활용수, 농·어업용수, 공업용수로 이용하는 경우 납의 허용치를 0.1-0.2 mg/L로 제한하고 있다. 또한 물환경보전법 시행규칙의 「수질오염물질의 배출허용기준」(환경부령 제 34조 제921호 제 2호 가목)에 따라 청정지역에는 납 배출 허용기준이 0.1 mg/L 이하, 가나특례지역은 0.5 mg/L 이하로 제한되어 있다.

폐수 등 물에 함유된 납을 처리할 수 있는 기술에는 흡착, 이온교환, 화학적 침전, 응집, 전기적 처리, 막 여과 등이 존재한다[4,5]. 이 중 흡착 공정은 중금속을 함유한 폐수처리에 가장 널리 쓰이는 방법 중 하나이며, 처리의 효율이 높고, 탈착공정을 통해 흡착제의 재생이 가능하고, 피흡착물질의 회수가 가능하다는 장점이 있다. 흡착제로 널리 사용되는 활성탄은 흡착능은 우수하지만 고가이어서 경제성이 낮으며, 생산 과정에서 소모되는 많은 에너지로 인해 환경에 미치는 악영향이 큰 편이다. 따라서 폐자원 바이오매스 흡착제를 중금속 제거에 활용할 경우 이는 경제적이고 환경친화적인 처리 방법인 것으로 보고되고 있으며[6], Park 등은 커피부산물을 이용한 바이오차를 제조하여 아연에 대한 흡착특성을 연구한 바 있다[7].

목질계 바이오매스에는 리그닌, 셀룰로오스가 존재함에 따라 이들의 표면에는 R-COOH, R-C=O, phenolic OH 등 다양한 화학적 작용기들이 많이 존재하여 납을 포함한 중금속 흡착제로 활용될 수 있다[8]. 해외의 경우 아카시아(*Acacia leucocephala*), 유칼립투스(*Eucalyptus spp*), 님나무(*Azadirachta indica*), 소나무(*Pinus elliotii*) 등의 목질계 바이오매스에 의한 중금속 흡착능에 관한 연구가 진행되어 왔으며[9,10] 이들 연구에 따르면 Neem bark, *Pinus Elliottii*의 Pb에 대한 최대 흡착량은 각각 83.33 mg/g, 12.422 mg/g으로 밝혀졌다[11,12]. 하지만 국내에 널리 서식하는 층층나무

와 신갈나무의 바이오매스에 대해서 중금속 흡착능에 대한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구의 목적은 층층나무와 신갈나무의 폐바이오매스를 이용하여 수용액에 존재하는 Pb를 흡착, 제거하는 효율과 흡착에 관한 기작을 kinetics 및 열역학 변수를 통해 평가하여 폐바이오매스의 재활용방안에 대한 기초자료를 제공하는 것이다.

재료 및 방법

목재 바이오매스 시료

층층나무(*Cornus controversa*, CC)와 신갈나무(*Quercus mongolica*, QM) 폐 바이오매스 시료는 모두 강원도 춘천시 봉명리 소재의 강원대학교 학술림에서 채취된 수종을 각각 수피와 내심을 혼합 및 분쇄하여 실온에서 건조한 후 10 mesh로 체거름 한 후 사용하였다.

목재 바이오매스의 표면 특성

목재 폐바이오매스 시료의 표면 특성은 양이온성 중금속인 납 흡착에 중요한 영향을 미치는 인자로서 비표면적, 작용기 및 표면의 형태학적 특성을 분석하였다. 공시 시료 표면의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적 분석기 (Micromeritics, ASAP 2020, AutoChem II, GA), 작용기는 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR: PerkinElmer, Frontier, USA), 표면의 구조적 특성은 FE-SEM-EDS (JEOL, JSM-6701F, Japan / Oxford, X-Max, England)을 사용하여 조사하였다.

흡착 동역학 실험

목재 시료와 납 수용액을 일정 비율로 혼합한 후 항온교반기(JEIO TECH, SI-600R, Korea: 25°C, 180 rpm)에서 5분 - 24시간동안 교반하였다. 납 수용액은 Pb(NO₃)₂(Wako, Osaka, Japan)를 사용하였다. 교반 후에는 0.45 μm filter paper로 여과하고 여액의 납 농도를 ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP6300 Duo, England)으로 측정하였다. 폐목재 바이오매스에 의한 Pb 흡착 양상에 관하여 다양한 kinetic models (zero-ordered, single first-ordered, second-ordered, parabolic diffusion, Elovich 및 power function 모델 등)을 적용하여 평가하였으나, 이 중 가장 유의성($P < 0.01$) 있게 설명하는 모델은 Double first-order model(Eq. 1)이었다. 최적의 kinetic model은 높은 결정 계수(coefficient of determination: R²)와 낮은 표준 오차(standard error)를 갖는 모델로 간주하였다.

$$C_t = C_0 g e^{-k_1 t} + C_0 (1 - g) e^{-k_2 t} \quad (1)$$

여기서, C_t는 특정 시간의 수용액 중 중금속 농도이고, C₀는 수용액 중 중금속 초기 농도이며, g는 rapid step에 적용된 C₀의 비율, k₁과 k₂는 각각 rapid step, slow step의 반응속도상수이다.

흡착 등온식 실험

목재 바이오매스 시료와 50, 100, 200, 400, 800 mg/L 의 납 수용액을 일정 비율로 혼합하고, 항온교반기 (JEIO TECH, SI-600R, Korea; 25°C, 180 rpm)에서 24시간동안 교반하였다. 교반 후에는 0.45 μm filter paper로 여과하고 여액의 납 농도를 ICP-OES(Thermo Scientific, iCAP6300 Duo, England) 으로 측정하였다. 폐목재에 의한 수용액 내 납의 흡착 제거는 Freundlich 모델(Eq. 2)과 Langmuir 모델(Eq. 3)을 적용하여 평가하였다[13,14].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3)$$

여기서, K_F 는 흡착제의 흡착능을 나타내는 Freundlich 상수, n 은 흡착강도를 나타내는 상수, q_e 는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착질의 양, C_e 는 흡착질의 평형농도, q_{\max} 는 이론상의 최대흡착용량, K_L 은 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다.

흡착 열역학 실험

목재 바이오매스 시료와 200 mg/L의 납 수용액을 일정 비율로 혼합한 후 항온교반기 (JEIO TECH, SI-600R, Korea)에서 각각 15, 25, 35°C, 180 rpm 조건으로 5분 - 24시간동안 교반하였다. 교반 후에는 0.45 μm filter paper로 여과하고 여액의 납 농도를 ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP6300 Duo, England) 으로 측정하였다. 이후 흡착 데이터를 Langmuir 흡착등온식 및 double first order kinetic model에 적용하여 필요한 변수들을 산출한 후 이를 열역학 변수 계산에 활용하였다. 이 때, 반응속도상수는 rapid step의 반응속도상수 k_1 값을 이용하였다. 열역학적 변수는 Eq. 4-6를 활용하여 산출하였다.

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

여기서, Arrhenius 식(Eq. 4)의 E_a 는 반응이 일어나기 위

한 필요한 최소한의 에너지인 활성화에너지, A 값은 원자의 충돌의 빈도를 나타내는 Arrhenius 상수, R 은 기체상수 (8.314 J/K·mol), T 는 반응 시의 온도(K)이다. Gibbs free energy 식(Eq. 5)에서 K_d 값은 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착질의 농도(C_{ad})를 흡착질의 평형농도(C_e)로 나눈 분배계수이다. 또한 Eq. 6을 이용하여 $\ln K_d$ 와 ($1/T$)와의 상관관계식으로부터 엔탈피의 변화량(ΔH^0)과 엔트로피의 변화량(ΔS^0)을 구했다.

결과 및 고찰

폐목재 바이오매스 시료 표면 특성

실험에 사용한 층층나무와 신갈나무 폐바이오매스 시료의 BET 표면적 측정 결과(Table 1), 층층나무는 0.255 m^2/g , 신갈나무는 0.428 m^2/g 의 표면적이었고, 신갈나무의 표면적이 약 1.7배 큰 값을 보였다. 기존에 보고된 중금속 흡착에 활용되었던 다른 목재들의 경우, *Acacia leucocephala*의 표면적은 0.27 m^2/g , *Robinia pseudoacacia*의 표면적은 2.663 m^2/g , *Eucalyptus sheathiana*의 표면적은 6.55 m^2/g 이었다[15-17]. 신갈나무 시료의 총 공극 부피는 2.996 cm^3/g 로 층층나무 시료보다 컸다. 반면 공극의 크기를 비교하였을 때는 평균 공극 지름이 층층나무 시료가 37.179 nm로 신갈나무 시료에 비해 더 컸음을 확인하였다. 일반적으로 흡착제의 표면적이 클수록 중금속 최대 흡착량이 증가하기 때문에[18], 신갈나무 폐바이오매스의 최대 흡착량이 더 클 것으로 예상되었다. 목재 바이오매스의 표면적은 이들의 분쇄 입자가 작을수록 커질 수 있으나 이 경우 별도의 설비와 처리 단계가 필요하므로, 본 실험에서는 편리성을 위해 일반적인 공정에서 얻을 수 있는 입자의 크기를 활용하였다.

층층나무와 신갈나무 공시 시료 표면의 작용기 특성 결과는 Fig. 1과 같다. 두 목재 시료는 비슷한 파장대에서 검출된 피크가 많았다. 층층나무와 신갈나무 모두 3339-3340 cm^{-1} 에서 흡수 파장이 나타났고, 이는 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 O-H Stretching에 해당하는 파장으로 알려져 있다. 또한 2897-2920 cm^{-1} 부근에서의 파장은 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 C-H Stretching에 해당한다[19]. 1731-1735 cm^{-1} 부근에서의 파장으로 헤미셀룰로오스의 케톤, 알데하이드기의 C=O vibration이 나타났고, 1592-1594 cm^{-1} 에서는 리그닌의 방향족 고리 중 syringyl unit의 aromatic skeletal vibration과 C=O stretch가 나타났으며, 1503 cm^{-1} 에서는 방향족 고리 guaiacyl ring의 vibration이 측정되었다. 1420-1421 cm^{-1} 부근에서는 리그닌과 셀룰로오스에서의 C-H deforma-

Table 1. Surface area, total pore volume and average pore diameter of the *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes

Adsorbents	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume $\times 10^3$ (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
CC	0.255	2.369	37.179
QM	0.428	2.996	28.016

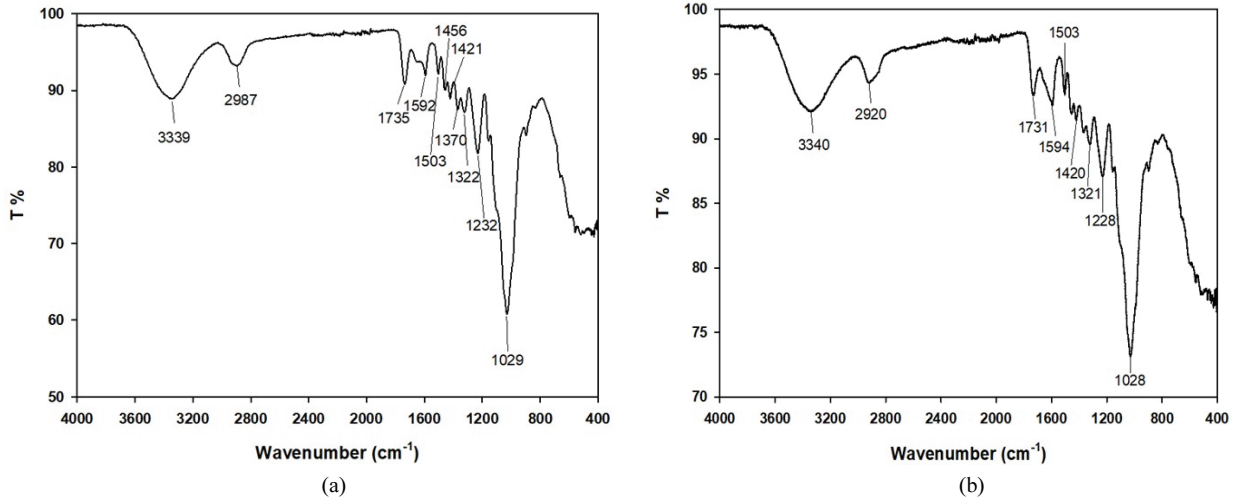


Fig. 1. FTIR spectra of (a) *Cornus controversa* (CC) and (b) *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes.

tion, 1321-1322 cm^{-1} 에서는 리그닌의 syringyl, guaiacyl ring의 C-O vibration, 셀룰로오스의 C-H 결합이 측정되었다[20]. 또한 1228-1232 cm^{-1} 에서는 리그닌 guaiacyl unit의 C-O stretching이 나타났으며, 1028-1029 cm^{-1} 의 셀룰로오스와 리그닌의 C-O stretching이 나타났다. 또한 층층나무에서는 1456 cm^{-1} 에서 변형된 C-H 결합이 나타났으며, 1370 cm^{-1} 에서 셀룰로오스와 리그닌, 헤미셀룰로오스의 C-H 결합과 CH_3 의 C-H stretching이 확인되었다[19].

층층나무와 신갈나무의 표면에서 확인된 O-H 기와 C=O 기는 표면에 가변적 음전하를 띄게 하여 중금속과 결합할 수 있는 대표적인 작용기로 알려져 있어 납과의 흡착반응에 기여한 것으로 판단된다[9].

Pb 흡착 Kinetics

반응 시간에 따른 목재 바이오매스와 납의 흡착 반응은 Double first-order 모델에 의해 유의성 있게($P < 0.01$) 설명되었다. 즉 반응 시간에 따른 흡착 반응은 초기에 목재 시료에 빠르게 흡착되는 단계(rapid step)와 그 후 매우 느리게 흡착되는 단계(slow step)로 구분되었다(Fig. 2). 납 흡착 kinetics에 관여하는 인자는 Table 2에 나타내었다. 층층나무 시료의 경우 rapid step의 반응속도상수 k_1 값이 0.051 min^{-1} 이었고, 신갈나무 시료는 k_1 값이 0.177 min^{-1} 이었다. 따라서 k_1 값의 역수인 흡착 반응의 rapid step은 약 6분에서 20분 사이의 범위이며, 이 범위에서 흡착 반응의 50% 가량이 목재에 빠르게 흡

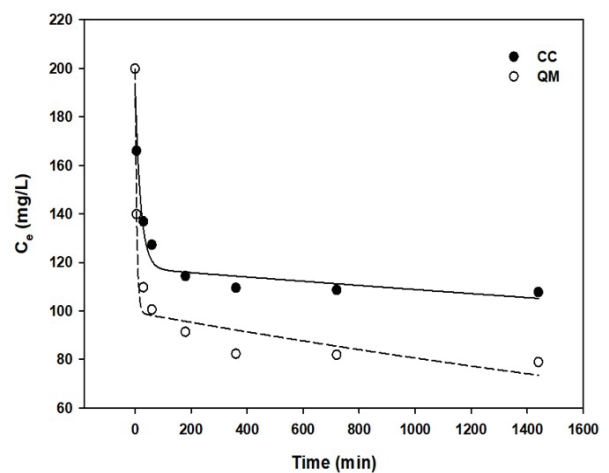


Fig. 2. The rate curves of the double first-order kinetic model for Pb(II) adsorption onto *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes.

착됨을 확인할 수 있었다. 또한 slow step의 반응속도상수 k_2 값은 층층나무와 신갈나무에서 각각 0.00007 min^{-1} , 0.0002 min^{-1} 로 나머지 흡착 반응이 천천히 진행되었다.

Pb의 등온 흡착식

목재 시료와 50-800 mg/L 납 수용액의 흡착 반응 결과는 Fig. 3과 같다. 흡착 양상은 Freundlich와 Langmuir 모

Table 2. The double first-order kinetic parameters for Pb(II) adsorption by the *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes

Kinetic parameters	Adsorbents	
	CC	QM
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	5.07×10^{-2}	17.67×10^{-2}
$k_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.80×10^{-4}	2.0×10^{-4}
R^2	0.97**	0.98**

** Significant at $P < 0.01$

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Pb(II) adsorption by the *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes

Adsorbents	Type of Isotherm					
	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$	n^{-1}	R^2
CC	0.02	17.25	0.94**	3.78	0.23	0.94**
QM	0.04	23.47	0.99**	4.24	0.28	0.91**

** Significant at $P < 0.01$

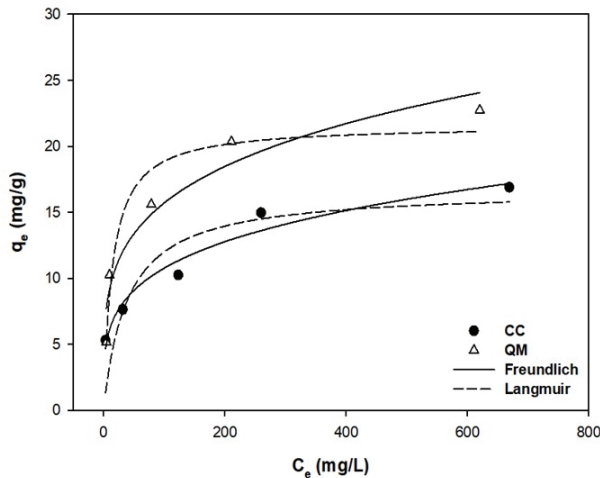


Fig. 3. The Freundlich and Langmuir isotherms for Pb(II) adsorption onto *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes.

델 중 Langmuir 모델에 더 유의성이 있는 것으로 확인되었다 (Table 3). 따라서 이 흡착 공정은 다중 흡착이 아닌 목재 표면의 단일 층에 흡착되어 포화되는 현상으로 해석될 수 있다. 신갈나무의 Langmuir 상수 K_L 값은 0.04 L/mg 로 층층나무의 K_L 값인 0.02 L/mg 보다 두 배 컸다. 이는 신갈나무에 의한 흡착 반응의 속도가 층층나무보다 더 빨랐음을 의미한다. 층층나무와 신갈나무는 기존 연구에서 조사된 *Ailanthus*

excelsa tree bark, Neem bark의 K_L 값이 각각 0.018 L/mg, 0.023 L/mg 수준인 것으로 보았을 때 납에 대한 흡착 속도가 우수하거나 비슷한 수준으로 나타났다[12,21].

흡착능을 기준으로 보면 층층나무가 17.25 mg/g, 신갈나무가 23.47 mg/g 로 신갈나무의 납 흡착능이 더 우수하였다. Table 4에 나타난 다양한 목재 바이오매스 흡착제들의 납에 대한 최대 흡착량과 비교하면 층층나무와 신갈나무 모두 Apple pomace, Peanut hulls, Hazelnut husks 등에 비해 높은 값을 나타냈다. 또한 Freundlich 모델을 적용시켰을 때에도 n^{-1} 값이 층층나무와 신갈나무에 대하여 각각 0.23, 0.28 로 우수한 흡착강도의 범주로 알려진 0.1-0.5에 속하였다[22]. 흡착능과 관련있는 K_F 값은 신갈나무가 4.24 (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ 으로 층층나무의 K_F 값 3.78 (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ 보다 높은 것으로 나타났다.

Pb 흡착 열역학

층층나무와 신갈나무 바이오매스의 납 흡착에 관한 활성화 에너지(E_a)는 각각 13.76, 16.15 kJ/mol로 비교적 낮은 값을 나타냈는데, 이는 납의 흡착 반응이 낮은 에너지를 필요로 하는 물리적 흡착에 가까웠다[33]. 층층나무와 신갈나무 바이오매스에 의한 납의 반응은 모든 온도 조건에서 ΔG^0 이 음(-)의 값을 나타내었고, 온도가 증가할수록 ΔG^0 값이 감소하여 흡착 반응이 자발적으로 진행됨을 확인하였다. 층층나무와 신갈나무 바이오매스에 의한 납 흡착의 엔탈피(ΔH^0)

Table 4. Comparisons of Pb(II) adsorption capacities by various wood biosorbents between those available in references and this study

Adsorbents	Langmuir q_{max} (mg/g)	References
Hazelnut husks	13.05	[23]
Van apple pulp	15.96	[24]
Walnut shell	31.23	[25]
Almond shells	8.13	[26]
Rice husk ash	12.61	[27]
Apple pomace	16.39	[28]
Cedar leaf ash	7.23	[29]
<i>S. Olesea bark</i>	69.40	[30]
Raw maize	19.65	[31]
Peanut hulls	14.13	[32]
<i>Cornus controversa</i>	17.25	This study
<i>Quercus mongolica</i>	23.47	This study

Table 5. Thermodynamic parameters for Pb(II) adsorption by the *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes

Adsorbent	Thermodynamic parameters					
	Temperature(K)	K_d	E_a (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
CC	288	0.094		-0.30		
	298	0.100	13.76	-0.57	7.4	26.71
	308	0.111		-0.84		
QM	288	0.173		-0.66		
	298	0.224	16.15	-1.47	22.67	80.98
	308	0.321		-2.28		

값은 각각 7.4 kJ/mol와 22.67 kJ/mol로 양(+)의 값을 나타내어 반응이 흡열 반응임을 나타냈다. 흡착 반응의 무질서도를 나타내는 척도인 엔트로피 (ΔS^0)값의 경우 층층나무와 신갈나무 바이오 매스의 경우 각각 26.71 J/mol·K와 80.98 J/mol·K로 양의 값을 나타내어 반응의 무질서도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 대부분의 목재 바이오매스가 납과의 반응에서 보여준 열역학적 결과와 비슷하였다[34-36].

Pb 흡착 후 목재 표면 특성

Fig. 4는 층층나무와 신갈나무 바이오매스가 납과 반응 전후 표면의 특성 변화를 보여주는 전자현미경사진이다. 납과의 반응 전 층층나무와 신갈나무의 표면을 비교할 때 신갈나무의 표면이 층층나무의 표면보다 다공성의 형태를 지니고 있음을 알 수 있었다. 이는 신갈나무 바이오매스의 표면적이 층

층나무의 것보다 큰 결과(Table 1)와 연계됨을 보여주고 있다. 또한 층층나무와 신갈나무 바이오매스는 납과 반응한 후의 표면이 반응 전보다 더 매끄러워진 것을 확인할 수 있었으며, 층층나무 바이오매스와 납이 반응한 표면[Fig. 4-(c)]과 신갈나무 바이오매스와의 반응한 표면[Fig. 4-(f)]을 비교했을 때, [Fig. 4-(f)]의 납 밀도(형광색 점)가 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 신갈나무 바이오매스의 납 최대흡착량이 층층나무보다 더 높은 결과와 일치하였다.

층층나무와 신갈나무 바이오매스의 납 흡착 전후 표면 작용기의 변화는 Table 6과 같다. 층층나무 바이오매스는 납과의 반응 후에 2897, 1593, 1503, 1457, 1421, 1370, 1323 cm^{-1} 파수(wavenumber)에서의 피크의 감소가 나타났으며, 신갈나무 바이오매스는 2920, 1594, 1321, 1228 cm^{-1} 파수에서의 피크의 감소가 나타났다. 따라서 층층나무 바이오매스와

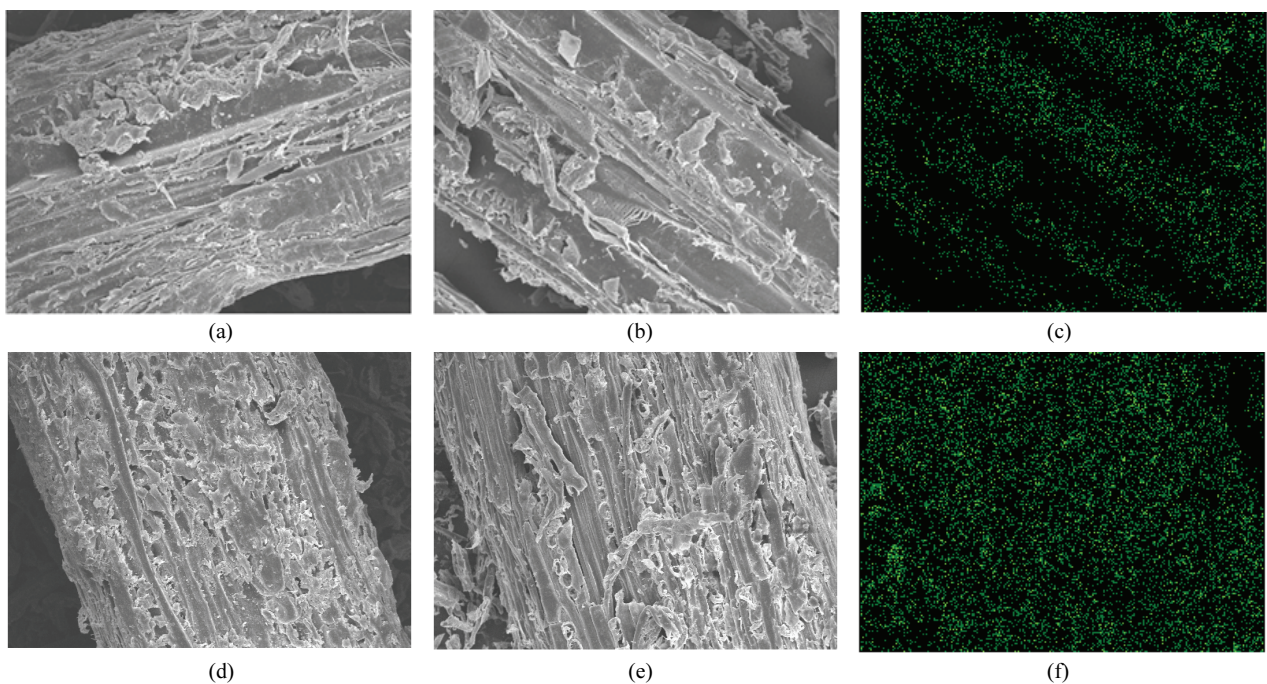


Fig. 4. FE-SEM micrographs of *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes: (a) CC before Pb adsorption, (b) CC after Pb adsorption, (c) CC after Pb adsorption(color), (d) QM before Pb adsorption, (e) QM after Pb adsorption and (f) QM after Pb adsorption(color) (250x).

Table 6. Changes of the FTIR spectra wavenumbers before and after Pb (II) adsorption by the *Cornus controversa* (CC) and *Quercus mongolica* (QM) biomass wastes

CC			QM		
Wavenumbers, cm ⁻¹			Wavenumbers, cm ⁻¹		
Before adsorption	After adsorption	Differences	Before adsorption	After adsorption	Differences
3339	3340	+1	3340	3351	+11
2897	2894	-3	2920	2915	-5
1735	1735	0	1731	1732	+1
1593	1592	-1	1594	1592	-2
1503	1502	-1	1503	1504	+1
1457	disappear	unknown	1420	1421	+1
1421	1420	-1	1321	1320	-1
1370	disappear	unknown	1228	1227	-1
1323	1320	-3	1028	1030	+2
1029	1032	+3	-	-	-

납과의 반응에 C-H stretching, C=O stretch, aromatic skeletal vibration, C-H deformation, C-O vibration이 관여하였고 신갈나무 바이오매스와 납과의 반응에서는 C-H stretching, C=O stretch, C-O vibration, C-O stretching이 관여하였음을 확인하였다.

결론

본 연구는 우리나라에 널리 서식하고 있는 층층나무와 신갈나무의 폐목재에 대한 납 제거 효율을 알아보기 위해 수행되었다. 이들 폐목재 바이오매스에 의한 납 흡착은 표면에서의 단일 층 흡착반응으로 매우 빠르게(6-20분) 진행되며 활성화에너지가 낮은 자발적 흡열반응이었다. 층층나무와 신갈나무 폐바이오매스의 최대 흡착량은 각각 17.25, 23.47 mg/g으로 기존의 조사된 다른 목재계열 바이오매스 흡착제들에 흡착 효율이 비슷하거나 우수하였다. 따라서 층층나무와 신갈나무 폐목재는 납 제거 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 사료되며, 특히 신갈나무는 비표면적이 층층나무보다 넓어 흡착능이 더 크기 때문에 더욱 효과적인 납 제거 흡착제가 될 것으로 사료된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study has been worked with the support of a research grant of Kangwon National University in 2020. Also this research was supported in part by the Korea Ministry of Environment, with the strategic EcoSSoil Project, KEITI (Korea Environmental Industry and 368 Technology Institute), Korea (Grant No. 2019002820004).

References

- Ban SH, Oh CH (2011) Characteristics of communities Structure of the *Quercus mongolica* forests in the Baekdu Daegan - A case of the trail from Hyangro-bong to Guryong-ryung. Korean Society of Environment & Ecology, 21(2), 30-33.
- Jang SS, Hong KN, Lee SW, Kim HE (2004) Spatial distribution of genetic variation of *Cornus controversa* growing in a *Larix kaempferi* stand in Mt. Odae, Korea. Journal of Korean Forest Society, 93(1), 16-25.
- Özer A (2007) Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. Journal of Hazardous Materials, 141(3), 753-761. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.040>.
- Soliman AM, Elwy HM, Thiemann T, Majedi Y, Labata FT, Al-Rawashdeh NAF (2016) Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 58, 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.035>.
- Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q (2012) Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. Journal of Hazardous Materials, 211-331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>.
- Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S (2003) Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bioresource Technology, 87(1), 129-132. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)

- 00201-8.
7. Park JH, Kim HC, Kim SH, Kim YJ, Kang SW, Cho JS, Seo DC (2019) Zinc adsorption characteristics by biochar derived from spent coffee grounds. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 52(1), 29-39. <http://doi.org/10.7745/KJSSF.2019.52.1.029>.
 8. Salim RD, Asik J, Sarjadi MS (2021) Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark. *Wood Science and Technology*, 55, 295-313. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01258-2>.
 9. Munagapati VS, Yarramuthi V, Nadavala SK, Alla SR, Abburi K (2010) Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 357-365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.015>.
 10. Ighalo JO, Adeniyi AG (2020) Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101228. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101228>.
 11. Junior ACG, Strey L, Lindino CA, Nacke H, Schwantes D, Seidel EP (2012) Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions, *Acta Scientiarum. Technology*, 34(1), 79-87. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v34i1.9585>.
 12. Naiya TK, Bhattacharya AK, Das SK (2008) Adsorption of Pb (II) by sawdust and neem bark from aqueous solutions. *Environmental Progress*, 27(3), 313-328. <https://doi.org/10.1002/ep.10280>.
 13. Essaadaoui Y, Lebkiri A, Rifi EH, Kadiri L, Ouass A (2018) Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto Bark of Eucalyptus. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 7(2), 145-155. <https://doi.org/10.13171/mj.c72/01808150945-essaadaoui>.
 14. Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
 15. Kumar NS, Min K (2011) Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by biosorption onto *Acacia leucocephala* bark powder: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 56, 539-545. <http://doi.org/10.4067/S0717-97072011000100004>.
 16. Kim MJ, Choi SS, Rallapalli PBS, Ha JH, Lee SM, Lee YS (2019) Nitrate removal from water phase using *Robinia pseudoacacia* bark for solving eutrophication. *Environmental Engineering*, 36, 1450-1454. <http://doi.org/10.1007/s11814-019-0331-x>.
 17. Afroze S, Sen TK, Ang HM (2016) Adsorption removal of Zinc (II) from Aqueous Phase by Raw and Base Modified *Eucalyptus sheathiana* Bark: kinetics, mechanism and equilibrium study. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 336-352. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.04.009>.
 18. Zhang J, Shao J, Jin Q, Li Z, Zhang X, Chen Y, Zhang S, Chen H (2019) Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption. *Fuel*, 252, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.096>.
 19. Zhuang J, Li M, Pu Y, Ragauskas AJ, Yoo CG (2020) Observation of potential contaminants in processed biomass using fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Sciences*, 10(12), 4345. <https://doi.org/10.3390/app10124345>.
 20. Traore M, Kaal J, Cortizas AM (2016) Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archaeological wood. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.108>.
 21. Waghmare VH, Chaudhari UE (2013) Adsorption of Pb(II) from aqueous solution on *Ailanthus excelsa* tree bark, *Current World Environment*, 8(3), 489-492. <http://doi.org/10.12944/CWE.8.3.21>.
 22. Ghaedi M, Hossainian H, Montazerzohori M, Shokrollahi A, Shojaipour F, Soylak M, Purkait MK (2011) A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281, 226-233. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.068>.
 23. Imamoglu M, Tekir O (2008) Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228(1-3), 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.011>.
 24. Depci T, Kul AR, Önal Y (2012) Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems. *Chemical Engineering Journal*, 200-236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.077>.
 25. Almasi A, Omidi M, Khodadadian M, Khamutian R, Gholivand MB (2012) Lead(II) and cadmium(II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: kinetic and equilibrium study. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94(4), 660-671. <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.671328>.
 26. Mehrasbi MR, Farahmandkia Z, Taghibeigloo B,

- Taromi A (2009) Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells. *Water, Air, and Soil Pollution*, 199, 343-351. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9883-9>.
27. Feng Q, Lin Q, Gong F, Sugita S, Shoya M (2004) Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.030>.
28. Chand P, Pakade YB (2013) Removal of Pb from water by adsorption on apple pomace: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *Journal of Chemistry*, 2013, 164575. <https://doi.org/10.1155/2013/164575>.
29. Hafshejani LD, Nasab SB, Gholami RM, Moradzadeh M, Izadpanah Z, Hafshejani SB, Bhatnagar A (2015) Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 448-456. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.044>.
30. Khatoon A, KashifUddin M, Rao RAK (2018) Adsorptive remediation of Pb(II) from aqueous media using *Schleichera oleosa* bark. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.004>.
31. Guyo U, Mhonyera J, Moyo M (2015) Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover – A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.06.009>.
32. Oliveira FD, Paula JH, Freitas OM, Figueiredo SA (2009) Copper and lead removal by peanut hulls: Equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, 248, 931-940. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.10.013>.
33. Nollet H, Roels M, Lutgen P, Van der Meeren, Verstraete W (2003) Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00517-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00517-4).
34. Argun ME, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M (2007) Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>.
35. Fauzia S, Aziz H, Dahlan D, Zein R (2018) kinetic and thermodynamic for removal of Pb(II) in aqueous solution using Sago bark (*Metroxylon Sago*). *AIP Conference Proceedings*, 020081. <https://doi.org/10.1063/1.5064078>.
36. Gundogdu A, Ozdes D, Duran C, Bulut VN, Soylak M, Senturk HB (2009) Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.017>.