

수피조성분에 의한 중금속 흡착^{*1}

백기현^{*2} · 최인규^{*3} · 신금^{*2}

Adsorption of Heavy Metal Ions by Constituents of Bark^{*1}

Ki-Hyon Paik^{*2} · In-Gyu Choi^{*3} · Keum Shin^{*2}

ABSTRACT

The Bark lignin(alkali- and acid lignin), bark extractives(hot water-and Na₂SO₃ extractives) of *Quercus acutissima* and *Pinus densiflora*, and flavonoids were used to detect heavy metal adsorption.

The adsorption ratio of heavy metals by lignin was assigned for 40 to 50%, but was not dependent on lignin kinds. However, in case of the addition of light metals such as Ca⁺⁺ and Mg⁺⁺ to lignin, the adsorption ratio was increased by 20 to 40%, and Pb⁺⁺ was almost completely adsorbed.

On hot water extractives, the adsorption ratio was very low because the substrate was water-soluble, so the substrate should be water-insoluble to adsorb the heavy metals. However, the adsorption ratios of Cd⁺⁺ and Pb⁺⁺ on Na₂SO₃ extractives were significantly increased, while those of Zn⁺⁺ and Cu⁺⁺ were similar to lignin. When four kinds of heavy metals were treated to Na₂SO₃ extractives together, more than 97% of Pb⁺⁺ and Cu⁺⁺ was adsorbed, and Zn⁺⁺ was more adsorbed by 40%, and Cd⁺⁺ was not changed, comparing with the case that on kind of heavy metal was treated.

There were differences between adsorption ratio of the kinds of flavonoids and heavy metals, and the adsorption ratio of heavy metals was assigned to 20 to 45% per 0.1g flavonoid.

Keywords : Bark lignin, extractives, adsorption, heavy metals, flavonoids

1. 서론

폐목질자원인 수피를 이용하여 폐·하수 중의 중금속을 제거하므로써 토양 및 하천의 오염 물질을 제거하고 이와 아울러 산림생물자원을 환경재로서의 이용을 증가

시키는 매우 중요하다고 본다.

수피에 의한 중금속 흡착은 이미 70년대 중반부터 시도되어 왔다. 특히 담체의 종류, 중금속 종류, 흡착 인자 및 방법에 따른 중금속 제거 효율에 관한 연구가 주종을 이루고 있다(Kumar & Dara, 1981 · 1982; Randall

*1 접수 1996년 4월 26일 Received April 26, 1996

*2 고려대학교 자연자원대학 College of Natural Resources, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

*3 임업연구원 Forestry Research Institute, Seoul, 136-701, Korea

etal., 1974a; Paik et al., 1996a). 이들 결과에 따르면 담체와 중금속 종류에 따라 중금속 흡착량의 차이가 있다. 담체크기는 60~80mesh 정도가 적당하며, 중금속 용액의 pH는 5~7 범위, 최대 평형흡착량은 3~20 시간 이내에 최고 평형 상태에 달한다. 또한 질산염 형태의 중금속이 다른 형태의 중금속보다 더 잘 흡착된다.

한편 중금속 흡착메카니즘에 관한 연구는 매우 빈약한 실정이다. 일반적으로 수피에 의한 중금속 흡착은 수피에 함유된 타닌, 후라보노이드류 및 리그닌 같은 조성분에 존재하는 多價수산기에 의해 일어난다고 추측되고 있다(Randall et al., 1974b; Randall, 1977; Young et al., 1975; Arika & Takashi, 1990; Yamaguchi et al., 1992).

그러므로 본 연구에서는 흡착메카니즘 구명의 일환으로서 수피를 구성하고 있는 조성분들에 의한 중금속 흡착량을 조사하고자 한다. 즉 온수와 Na₂SO₃에 의한 수피 추출물들, 수피로부터 제조한 리그닌 종류 및 후라보노이드류에 의한 중금속 흡착량을 비교·검토하여 중금속 흡착메카니즘 설명에 기여코자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 재료로는 소나무(*Pinus densiflora*), 상수리나무(*Quercus acutis*)의 수피리그닌, 온수추출물, Na₂SO₃ 추출물 및 6종의 후라보노이드(flavonoid)류가 이용되었다. 채취된 수피를 약 50℃에서 48시간 동안 건조시킨 후 마쇄하여 40~60mesh로 선별하고 리그닌과 추출물을 생산하기 전까지 밀봉 보관하였다. 후라보노이드류로는 quercetin dihydrate, (+)catechin hydrate, (+)catechin, (-)epicatechin, rutin, flavone과 mimosin이 이용되었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 리그닌과 수피추출물

알칼리리그닌은 칩 혹은 수피를 각각 크라프트펄핑하여 그 폐액으로부터 리그닌을 회수하였다. 산성리그닌은 수피를 72% H₂SO₄로 가수분해시켜 탄수화물을 용해시키고 잔사리그닌을 회수하였다. 온수 추출물은 수피를 끓는 물에서 2시간동안 추출하여 용출된 추출물을 여과시켜 건조·회수하였다. 그리고 Na₂SO₃ 추출물은 5% Na₂SO₃ 용액으로 80℃에서 1.5시간 동안 추출하여 추출물을 여과 후 건조시켜 회수하였다.

2.2.2 전처리

후라보노이드류를 제외한 모든 공시 재료를 황산과 포름알데히드로 전처리하였다. 즉 수피(2part)를 30% HCHO(5part)와 0.2N H₂SO₄(20part)를 50℃에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 리그닌과 추출물들을 물과 증류수로 pH 5가 될 때까지 세척하고 50℃에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였다.

2.2.3 흡착능 조사이온

실험에 사용된 중금속 이온 용액은 Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ 및 Pb(NO₃)₂로부터 조제되었다. 이들 시약으로 1000ppm용액을 제조하고 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 경금속은 Ca(OH)₂와 Mg(OH)₂로부터 제조하였다. Ca와 Mg 이온농도는 각각 25ppm 그리고 15ppm으로 하였다.

2.2.4 중금속 흡착방법

중금속 이온은 평형시험(Equilibrium test=one hour batch test)에 의해 흡착되었다. 전 처리된 담체 일정량을 300ml 삼각 플라스크에 넣고 100ppm 중금속 이온 100ml를 가한 후, 25℃에서 1시간동안 진탕 후 여과지(No. 2)에 걸러 여과액을 받아 중금속을 정량하였다. 최고평형 상태는 중금속과 담체 종류에 따라 다르지만 일반적으로 3~20시간 이내에 달성된다. 그러나 1시간 이내에도 최고 평형 상태의 80~90%가 달성되므로 본 연구에서는 산업적인 측면을 고려하여 후자의 경우를 선택하였다(Kim & Paik, 1986; Seki et al., 1992; Fujii & Shioya, 1985).

2.2.5 중금속 정량

여과액의 중금속은 Portable Digital Voltmeter인 Atomic Trace Analyzer (호주 Chemtronics社 PDV 2000)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 리그닌에 의한 중금속 흡착능

3.1.1 리그닌 종류에 따른 중금속 흡착능

공업용 리그닌 종류에 따른 중금속 흡착량은 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는 바와 같이 공업용 리그닌은 종류, 부위 및 수종에 큰 차이 없이 약 40~50%의 중금속을 흡착 제거한다. 이것은 리그닌이 수종, 수피, 목부에 관계 없이 리그닌이면 모두 흡착량이 서로 비슷하다는 것을 의미한다. 본 실험에서 제조된 공업용 리그닌의 화학적 특성에 따른 중금속 흡착능의 차이는 현재 연구 중이다. Randall(1977)에 따르면 중금속 흡착이 가능한 방향족

Table 1. Heavy metal adsorption by isolated lignins(based on 0.25g).

Kind of lignin	Part	Species	Heavy metal removal ratio(%)			
			Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺
Alkali lignin	Woody	<i>Pinus densiflora</i>	43.9	51.9	51.9	42.1
		<i>Quercus acutissima</i>	44.6	50.4	52.4	43.7
Alkali lignin	Bark	<i>Pinus densiflora</i>	41.0	48.9	45.6	45.4
		<i>Quercus acutissima</i>	42.6	50.1	43.5	44.9
Acid lignin	Bark	<i>Pinus densiflora</i>	46.7	52.7	49.0	42.8
		<i>Quercus acutissima</i>	45.8	51.4	42.0	45.1

화합물 중에서는 수산기의 량에 따른 중금속 흡착능의 차이가 있다고 한다. 한편 수피 자체의 결과와 비교하면 (Paik *et al.*, 1996a) 수피리그닌에 의한 중금속 흡착이 수피의 흡착보다 약 5% 정도 낮다. 특히 Pb⁺⁺의 경우 40~45% 정도 더 낮은데 이것은 Pb⁺⁺이 수피 전체의 공간에 물리적으로 흡착되기 때문이다(Freer *et al.*, 1989).

Fig. 1은 소나무재 알칼리리그닌 량을 증가시키면서 중금속 흡착량을 조사한 것이다. 알칼리 리그닌량을 1.0g 까지 증가할 경우 Cu⁺⁺와 Zn⁺⁺의 흡착율은 큰 변화가 없으나 Pb⁺⁺와 Cd⁺⁺의 흡착율은 현저하게 증가된다. 특히 Pb⁺⁺의 경우 담체량에 따라 거의 직선상으로 증가된다. 즉 Pb⁺⁺흡착은 담체량에 좌우된다는 것을 의미한다. Randall 등(1974b, 1977)과 Freer 등(1989)도 Pb⁺⁺는 물리적 흡착에 좌우되며 Cu⁺⁺은 이온교환 방법에 의해 흡착될 것이라고 추정한 바 있다.

3. 1. 2 중금속 흡착에 미치는 경금속의 영향

공업용 리그닌의 중금속 흡착에 미치는 경금속의 영향은 Fig. 2와 같다. 리그닌 0.25g에 경금속 Ca⁺⁺ 25ppm

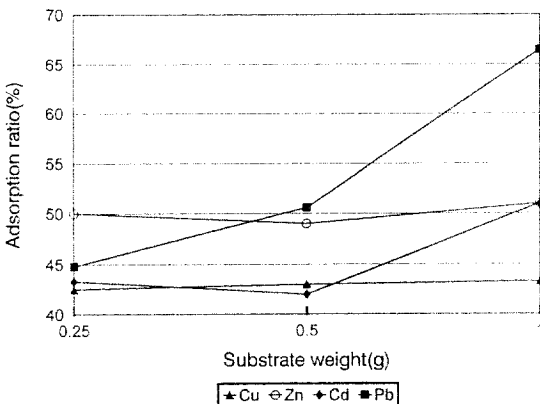


Fig. 1. Adsorption ratio depending on alkali lignin amount.

과 Mg⁺⁺ 15ppm을 넣고 실험을 하였다. 중금속 용액에 경금속을 혼합시키면 리그닌의 중금속 흡착량은 변화된다. 특히 Pb⁺⁺는 거의 완전히 흡착되며 Cu⁺⁺흡착율도 20~40% 더 증가된다. 특히 알칼리 리그닌에서는 Pb⁺⁺와 Cu⁺⁺ 흡착능이 증가되나 Zn⁺⁺과 Cd⁺⁺은 수종과 리그닌 종류에 관계 없이 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 한편 산성리그닌에서는 Zn⁺⁺과 Cd⁺⁺의 흡착도 미량이나마 증가되었다.

Young 등(1975)에 따르면 중금속 용액에 경금속을 넣고 팜공 겹질로 중금속을 처리할 경우 Zn>Cd>Cu>Pb 순으로 중금속 흡착 효율이 크게 낮아지며, 물푸레나무나 단풍나무수피를 사용할 경우는 Pb⁺⁺와 Cu⁺⁺은 경금속 Ca⁺⁺에 관계없이 동일한 흡착율을 나타내고 Zn⁺⁺과 Cd⁺⁺는 낮은 흡착율이 얻어진다고 보고하였다. 즉 중금속 종류, 흡착 재료에 따라 흡착 결과가 달라진다고 본다. 그러므로 담체 종류에 따른 리그닌과 중금속 각각의 특성에 따라 중금속 흡착이 좌우된다고 사료된다.

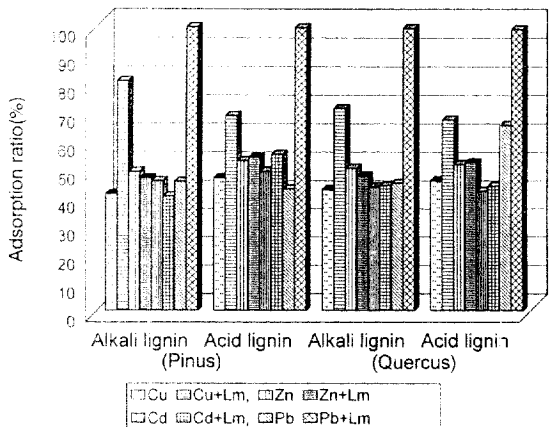


Fig. 2. The effect of light metals on heavy metal adsorption by alkali and acid lignins (Lm : Light metals).

Table 2. Heavy metal removal by various bark extractives(based on 100mg)

Extraction	Species	Heavy metal removal ratio(%)			
		Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺
Hot-water	<i>Pinus densiflora</i>	31.4	43.8	19.4	24.2
	<i>Quercus acutissima</i>	36.3	64.1	24.9	59.9
Na ₂ SO ₃	<i>Pinus densiflora</i>	48.3	40.8	92.3	78.1
	<i>Quercus acutissima</i>	36.5	36.7	83.6	58.5

3.2 추출물에 의한 중금속 흡착

3.2.1 온수 및 Na₂SO₃ 추출물에 의한 중금속 흡착능

온수 및 Na₂SO₃ 추출물에 의한 중금속 흡착능은 Table 2와 같다.

Table 2에서 보는 바와 같이 온수 추출물에 의한 중금속 흡착량은 Zn⁺⁺을 제외하고는 기대 이하로 저조한 결과를 나타내고 있다. Seki 등(1992)도 일본가문비나무 수피와 수피 온수추출물의 흡착을 비교한 바 후자의 경우 Cd⁺⁺와 Zn⁺⁺의 흡착에 미미하게 감소됨을 확인한 바 있다. 건조된 온수 추출물로 실험할 경우 추출물이 거의 완전히 용해되어 중금속과의 화학적인 결합 이외에는 흡착 방법이 없으므로 흡착이 저조한 것으로 추정된다. 상수리나무 온수추출물에서 Zn⁺⁺의 흡착이 증가된 것은 수피의 수용성 성분 중에서 Zn⁺⁺과 친화성이 높은 물질이 존재할 수도 있다는 가능성을 보여준다. 한편 온수 추출물에는 타닌성분이 다량 함유되어 있을 것이므로 이것은 불용해성 담체로 전환시킨 후 중금속 흡착용으로 사용할 수 있다고 본다.

Na₂SO₃ 추출물은 온수추출물보다 흡착능이 높으며 특히 Cd⁺⁺와 Pb⁺⁺을 우수하게 흡착한다. Cu⁺⁺와 Zn⁺⁺은 리그닌의 흡착 수준에 지나지 않는다. 특이한 것은 Cd⁺⁺이 89~92%까지 흡착되는데 이것은 아마도 Na₂SO₃ 추출로 인한 담체내의 목재 조성분 변화에 기인할 것으로 추측된다. Na₂SO₃는 약 알칼리이므로 이 약품에 의해 추

출된 추출물은 반응액과 활성이 높기 때문에 추출약품으로 자주 이용되고 있다. 그러므로 Na₂SO₃추출물을 타닌 접착제로 전환시켜 중금속 흡착에 이용하는 연구가 필요하다고 본다. 한편 이 경우에는 수피에서 용탈되는 색소를 제거하기 위해 산과 포르말린으로 반응시키는 전처리 과정이 생략되어 수질오염 문제를 더욱 감소시킬 수 있다 (Seki *et al.*, 1992).

Na₂SO₃추출물량을 증가시키면서 Cu⁺⁺와 Pb⁺⁺ 흡착율을 조사한 바 Fig. 3에서와 같이 담체량을 증가시키면 거의 일정한 비율로 흡착율이 미미하게 증가하고 있다. Cu⁺⁺에서는 그 차이는 10%, Pb⁺⁺는 약 5% 범위에 지나지 않는다.

3.2.2 복합 중금속 용액에서 각개 중금속 흡착능

4종류의 중금속을 혼합시켜 추출물에 흡착시킬 경우 각개 중금속의 흡착량은 Table 3과 같다.

온수 추출물에 중금속 혼합용액을 흡착시킬 경우 흡착량이 일반적으로 개선되었다. 특히 Zn⁺⁺이 가장 높게 98% 이상 흡착되었다. 복합 중금속 용액에서 소나무 온수추출물의 경우 상수리 온수추출보다 중금속 흡착이 더 높다. Sabadell과 Krack(1975)도 Pb⁺⁺, Cu⁺⁺ 및 Cd⁺⁺ 혼합 용액에서 본 실험에서와 같이 Pb⁺⁺는 본래 양호한 결과를 나타내지만, Cd⁺⁺는 단독시 보다 낮게 나타났다는 결과를 보고한 바 있다. 또한 본 연구실에서도 소나무, 리기다소나무, 상수리나무 및 아까시나무 수피로 실험한 바 온수추출물 결과와 마찬가지로 Zn⁺⁺흡착은 현저히 증

Table 3. Heavy metal removal by various extractives in the mixture of four heavy metals.

Extraction	Species	Heavy metal removal ratio (%)			
		Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺
Hot-water	<i>Pinus densiflora</i>	52.5	99.0	66.7	64.6
	<i>Quercus acutissima</i>	20.1	97.9	47.3	52.2
Na ₂ SO ₃	<i>Pinus densiflora</i>	98.4	82.4	74.4	98.6
	<i>Quercus acutissima</i>	96.8	77.6	80.9	97.4

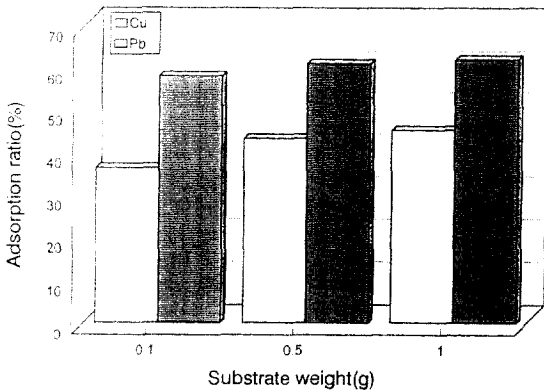


Fig. 3. Variation in adsorption ratio depending on Na₂SO₃ extractives amount.

가되고 Pb²⁺와 Cu²⁺는 흡착이 감소됨을 확인한 바 있다 (Paik *et al.*, 1996b).

한편 Na₂SO₃추출물에서는 Cu²⁺와 Pb²⁺가 거의 전부 흡착되며 Zn²⁺도 40% 더 향상되었다. 그러나 Cd²⁺는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 여러 종류의 중금속을 혼합할 경우 선택적인 흡착이 일어나는 것이 일반적 경향이다. Na₂SO₃ 추출물은 반응성이 높으므로 온수 추출물보다 중금속 흡착량이 높고 중금속간의 경쟁은 다른 양상을 나타낸다고 사료된다.

3.2.3 복합중금속의 흡착에 미치는 경금속의 영향

Fig. 4에서 보는 바와 같이 복합 중금속 용액에 경금속을 가할 경우 각개 중금속의 흡착에 변화가 일어났다. 복합 중금속에 경금속을 첨가함으로써 Na₂SO₃ 추출물에서는 큰 변화가 없고 오히려 5% 정도 증가하는 경향이 있지만 온수 추출물에서는 적은 양이나마 감소하는 추세를 나타내고 있다. 온수 추출물의 Zn²⁺과 Na₂SO₃ 추출물에 대한 Pb²⁺와 Cu²⁺은 경금속에 영향없이 거의 전

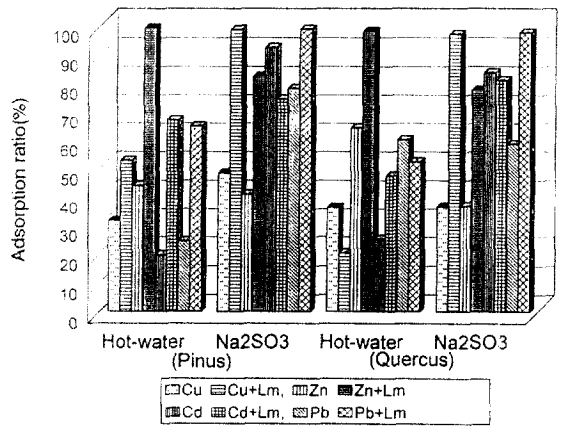


Fig. 4. The effect of light metals on heavy metal adsorption by hot-water and Na₂SO₃ extractives (Lm : light metals).

량 흡착되고 있다. 그러나 다른 조건에서는 경금속 첨가로 흡착량이 오히려 감소하는 경우도 있다. 즉 복합 중금속의 흡착은 경금속에 의해 별로 영향을 받지 않는다고 사료된다.

3.3 후라보노이드류에 의한 중금속 흡착능

6종류의 후라보노이드류에 의한 중금속의 흡착능은 Table 4와 같다.

Table 4에서와 같이 후라보노이드 종류와 금속 종류에 따라 흡착량이 다르게 나타나고 있다. Cu²⁺는 epicatechin에, Zn²⁺은 rutin에, Pb²⁺는 quercetin dihydrate에 각각 가장 높게 흡착되었다. 일반적으로 quercetin dihydrate에서 4종류의 금속 모두의 흡착이 양호하게 나타났다. Flavonoids의 경우 -C=O기와 수산기가 여러 곳에 위치하고 있어 중금속의 흡착량이 높으리라고 예측되었으나 공업용 알칼리 리그닌 보다 낮게 나타났다. 이러한 현상은 담체인 리그닌량이 250mg으로 후라보노이드보다 많은데 근본적인 이유가 있다.

Table 4. Heavy metal removal by flavonoids (based on 100mg).

Flavonoids	Heavy metal removal ratio(%)			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Mimosa tannin ¹	29.6	31.5	19.2	39.4
Quercetin dihydrate	32.5	23.9	27.1	41.5
(+) Catechin hydrate	31.6	33.0	26.4	12.9
(+) Catechin	37.7	36.1	25.7	27.9
(-) Epicatechin	44.0	31.2	25.7	27.3
Rutin	34.7	40.0	20.0	21.0
Flavone	34.8	38.4	24.6	20.4

¹Pre-treated with sulfuric acid and formaldehyde.

4. 결 론

소나무와 상수리나무의 수피리그닌(알칼리, 산성리그닌), 수피추출물(온수추출물, Na₂SO₃추출물) 및 후라보노이드류에 의한 중금속(Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) 흡착능을 조사한 바 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 리그닌의 종류, 수종, 부위에 관계없이 리그닌의 중금속 흡착능은 40~50% 수준이다. 리그닌 담체량

을 1g까지 증가시킨 경우 Pb²⁺ 흡착량이 직선적으로 급격히 증가된다. 또한 알칼리 리그닌에서 경금속(Ca+Mg)첨가로 Cu²⁺ 흡착률이 20~40% 증가되며, Pb²⁺은 거의 전량 흡착된다. 그러나 Zn²⁺과 Cd²⁺의 흡착량은 미미하게 감소된다.

2. 온수추출물은 담체가 수용성인 관계로 중금속 흡착능이 저조하다. 그러므로 중금속 흡착을 위해서는 불용성인 담체로 고정시켜야 한다. Na₂SO₃ 추출물에서는 Cd²⁺와 Pb²⁺ 흡착률이 현저히 증가되나, Zn²⁺과 Cu²⁺는 흡착율이 리그닌 수준이다.
3. 복합이온을 Na₂SO₃ 추출물에 흡착시킨 결과 Cu²⁺와 Pb²⁺은 97% 이상 흡착되었다. Zn²⁺도 단독시 보다 40%정도 더 흡착되었으나, Cd²⁺은 거의 변화가 없다. 복합 혼합 이온에 경금속을 첨가하여도 중금속 흡착에는 큰 변화가 없다.
4. 시험된 6종의 후라보노이드와 중금속 종류에 따라 중금속 흡착능에 차이가 있다. 중금속 흡착능은 담체 0.1g에서 20~45%이다.

참 고 문 헌

1. Arika, N., and S. Takashi. 1990. Recovery of uranium by tannin immobilized on matrices which have amino group. *J. Chem. Tech. Biotech.* 47 : 31~38
2. Freer, J., T. Baeza, H. Maturara, and G. Palma. 1989. Removal and recovery of uranium by modified *Pinus radiata* D. Don Bark. *J. Chem. Tech. Biotechnical.* 46 : 41~48
3. Fujii, M., and S. Z. Shioya. 1985. Nitric acid formaldehyde treated coniferous barks as recovering agents of uranium from sea water. ISWPC : 97~98
4. Kim, K. J., and K. H. Paik. 1986. The effect of bark on heavy metal absorption. *Korean J. Environ. Agri.* 5(1) : 55~60
5. Kumar, P., and S. S. Dara. 1981. Binding heavy metal ions with polymerised onion skin. *J. Polym. Sci.* 19 : 397~402
6. Kumar, P., and S. S. Dara. 1982. Utilization of agriculture wastes for decontaminating industrial domestic wastewaters from toxic

metals. *Agric. Wastes* 4 : 213~223

7. Paik, K. H., D. H. Kim, and S. L. Yoon. 1996a. Adsorption of heavy metal ions by barks(I). *Korean J. Environ. Agri.* : In Press.
8. Paik, K. H., D. H. Kim, and D. H. Choi. 1996b. Adsorption of heavy metal ions by barks(II) - Effect of lightness metal ions and composition among heavy metal ions-. *Korean J. Environ. Agri.* : In Press
9. Randall, J. M., R. L. Bermann, and A. C. Waiss Jr. 1974a. Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. *Forest Prod. J.* 24(9) : 80~84
10. Randall, J. M., E. Hautala, and A. C. Waiss Jr. 1974b. Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural by-products. Proc. Miner Waste Util. Symp. 4th : 329~334
11. Randall, J. M. 1977. Variations in effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions. *Forest Prod. J.* 27(11) : 51~56
12. Sabadell, J. E., and R. J. Krack. 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
13. Seki, K., N. Saito, K. Yoshida, and M. Aoyama. 1992. Adsorption of heavy metal ions by coniferous barks. *J. Hokkaido Forest Prod. Res. Inst.* 6(5) : 10~15
14. Yamaguchi, H., R. Higashida, M. Higuchi, and I. Sakata. 1992. Adsorption mechanism of heavy-metal ion by microspherical tannin resin. *J. Appl. Polymer Sci.* 45 : 1463~1472
15. Young, R. N., G. McDonald, and J. M. Randall. 1975. Effect of light metal ion on the sorption of heavy metal ions on natural polymer. *J. Appl. Polymer Sci.* 23 : 1027~1035