

식물 잎을 이용한 중금속 이온의 제거에 관한 연구

김종규¹ · 이장훈² · 이수영² · 나경원² · 나규환³ · 최한영⁴

가천의과대학교 보건행정학과¹, 호서대학교 환경공학과², 연세대학교 환경과학과³,
울지대학교 보건환경과학부⁴

Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Leaves
Jong-geu Kim¹ · Jang-hoon Lee² · Su-yong Lee² · Kyung-won Na² · Kyu-hwan Ra³ ·
Han-young Choi⁴

¹Department of Health Administration, Gachon University of Medicine and Science

²Department of Environmental Engineering, Graduate School Hoseo University, Asan

³Department of Environmental Science, Yonsei University

⁴School of Human & Environmental Science, Eulji University

Abstract

In this research, I carried out the adsorption and removal test of Pb, Ni, Co and Cu ions using organic substances spread out any where in the nature which can be obtained easily from our neighbor—such as *Paulownia coreana*, *Pinus densiflora*, *Juniperus chinensis*, *Quercus dentata*, *Magnolia kobus*, *Platanus occidentalis*, *Gingko biloba*, *Diospyros kaki* leaves.

As the result of the research to find the best optional condition for the adsorption and removal, shows that the adsorption and removal ratio of Pb ion by a *Paulownia coreana* raw leaves is 99% at 70°C, those of Ni ion and Co ion by *Magnolia kobus* formalin treatment leaves are 79% at 70°C, 97% at 40°C respectively. And that of Cu ion by *Platanus occidentalis* treatment leaves is 97% at 50°C in mixed solution. As the result of comparing the removal ratio by raw leaves and formalin treatment leaves, the removal ratio of treatment is 30~90% more effective than raw leaves in most cases.

And I concluded Pb > Cu > Co > Ni ion in multiple solution and Co > Ni > Cu > Pb ion in single solution after testing adsorption and removal ratio of mixed solution separately as time goes by.

In general, the reactions were completed within first 5 minutes. The test result of measuring the hydrolysable tannin content of each leaf shows that an overcup *Quercus dentata* is 11.36%, a *Diospyros kaki* is 10.81% and the rest of them are 2.49~4.12% in raw leaves cases.

In treatment leaves cases, an overcup *Quercus dentata* is 3.23% and the others are less than 1%.

Key words : Leaves, Adsorption and Removal, Heavy metal ion, Tannin

*Corresponding author E-mail : choihan@eulji.ac.kr

I. 서론

환경오염 중에서 큰 비중을 차지하고 있는 수질오염은 날로 늘어나고 있는 추세이다. 특히 폐수 중의 중금속 성분은 안정된 화합물 형태로 또는 chelate 물질을 형성하며 먹이사슬을 통해 생물체내에 농축되는 경향이 있다. 또한 생체 내에 들어가면 잘 배설되지 않아 인간에게는 급만성의 중독을 일으키게 되어 치명적인 건강 피해까지도 주게 된다.

이와 같은 유해 중금속을 처리 제거하기 위해 경제적이고 효율적인 방법의 개발을 위하여 많은 노력을 하여왔다. 즉 활성탄흡착법, 중화침전법, 이온교환법, 전기화학법, 막분리법 및 역삼투압법 등이 이용되어 왔다. 이중 흡착법의 경우에는 광범위하게 응용되며 보통 활성탄이 많이 사용되고 있다. 그러나 경제적 면이나 흡착제의 사용 후 재처리에 있어서 비환경적이며 경제적 문제점 등이 지적되었다. 이러한 점을 해결하기 위하여 최근에는 버려지는 동식물의 생물질 재료를 흡착제로 이용하여 수중 중금속류의 제거 방법이 시행되고 있다¹⁻¹¹⁾.

특히 식물체의 잎에는 금속이온과 결합하는 polyphenol 계의 tannin 성분에 의해 중금속을 제거하는 능력이 알려지고 있다. 이 물질은 식물체내에서 조직을 보호하는 방어 작용을 갖는 한편 중금속이나 알칼로이드 등 독성물질과 결합하여 해독 내지는 제거시키는 효과를 기대할 수 있다^{12,13,14)}.

이에 연구자 등은 자연에 산재하는 생물질 중 쉽게 구할 수 있는 나뭇잎을 이용하여 몇종의 중금속이온에 대한 흡착제거시 조건 등을 검토하였다. 또한 잎의 중금속 흡착 제거율과 tannin 성분과의 상관성 및 잎의 formalin 전처리에 따른 흡착율의 영향 등을 연구 검토하였다.

II. 시험 재료 및 방법

1. 시약 및 기기

표준 중금속 용액의 조제에는 $Pb(NO_3)_2$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 와 tannin 정량에 사용된 stock solution에는 $C_{14}H_{10}O_9 \cdot xH_2O$ 및 측정방법(Prussian blue법) 등의 모든 시약은 G.R, Junsei chemical 또는 화광(和光)순약공업제품을 사용하였다.

중금속 분석은 PERKIN-ELMER 2380 atomic absorption spectrophotometer를 사용하였다.

2. 재료

흡착제질로는 오동나무, 소나무, 향나무, 떡갈나무, 목련나무, 양버즘나무, 은행나무 및 감나무 등 8종의 나뭇잎을 사용하였다. 재료채취는 강원도 원주시 Y대학교 원주캠퍼스 주위의 숲에서 오염되지 않은 것을 택하였다. 채취한 검체는 정제수로 수회 세척, 건조하여 45~150 μm 크기로 분쇄하여 밀봉 보관하였다.

3. formalin 처리 재료

건조한 검체 재료 1g당 formalin 5ml와 0.1M H_2SO_4 20ml를 가한 후 60°C에서 2시간 침적한 다음 여과하여 정제수로 수회 세척, 건조하였다. 여기에 0.02M NaOH 20ml를 넣고 실온에서 1시간 혼합한 다음 여과 후 정제수로 수회 세척하였다. 이를 약 110°C에서 6~8시간 건조하여 밀봉 보관하였다.

4. 시험방법

1) 중금속 용액 ; 중금속 검체 용액은 $Pb(NO_3)_2$ 31.972mg, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 89.579mg, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 80.75mg 및 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 78.577mg을 정밀하게 취하여 각각 1l로 희석하여 20ppm의 용액을 조제하였다.

2) 혼합용액 ; 중금속 혼합용액은 4종의 중금속을 1)과 같이 1l로 희석한 후 각각

20ppm의 중금속 혼합 용액을 조제하였다 (pH5.06).

3) 온도 변화에 따른 제거능 시험 ; 원잎과 formalin 처리한 잎을 각각 0.1g씩을 취하여 Pb, Ni, Co, Cu 이온이 각각 20ppm을 함유한 검액 15ml에 넣은 후 각각 30℃, 40℃, 50℃, 60℃ 및 70℃에서 1시간 동안 반응하였다.

4) 반응시간에 따른 제거능 시험 ; 중금속 단일 및 혼합 용액을 사용하여 3전자의 시험 결과를 기초로 하여 제거능이 우수한 오동나무 잎을 택하였다. 지적온도인 70℃에서 각각 0.1g씩 취한 후 3)의 조건에서 5분, 10분, 15분, 30분 및 50분씩 반응하였다.

5) Hydrolysable tannin 함량 측정 ; 각 나뭇잎 0.5g에 50% methanol 50ml씩을 가하고 90℃에서 30분간 반응하였다. 반응액을 여과한 후 여액을 각각 100배, 200배, 500배 및 1000배로 희석한 다음 Prussian blue법에 준하여 가용성 tannin을 측정하였다. 즉 각각 추출액 10ml에 0.1M FeCl₃ 용액 0.3ml 와 0.008M K₃Fe(CN)₆용액 0.3ml를 가하여 10분간 발색시킨 후 730nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 tannic acid 1.0g을 1l로 희석 조제한 stock solution을 0.5ppm, 1.0ppm, 3.0ppm, 및 5.0ppm으로 희석한 다음 측정 계산하였다. 종류수로 대조시험을 하였다.

III 결과 및 고찰

1. 온도에 따른 제거능

각 온도에서 1시간 반응한 후 각 중금속 이온의 제거능을 측정한 결과는 Table 1~5와 같다. Pb이온은 각 온도 변화와 잎의 종류에 무관하게 전반적으로 높은 제거율을 나타냈다. 특히 오동나무의 원잎과 목련나무의 formalin 처리 잎의 경우 99%의 제거율을 보였으며 반응온도는 70℃이었다. Ni이온의 제거율은 전반적으로 높지 않았다. 그러나 반응온도가 높을수록 제거율은 향상되는 경향을 보였으며 원

잎보다는 처리잎의 제거율이 일반적으로 높았다. Co이온은 원잎에서 제거율이 높지 않았으나 처리잎의 경우에는 일반적으로 높았다. 특히 40℃의 경우에 보다 높은 경향성을 나타냈다. Cu이온의 제거율은 전반적으로 높게 나타났으며 반응온도 50℃에서 가장 높았다.

2. 나뭇잎에 따른 제거능

나뭇잎의 종류별 중금속 이온의 흡착능은 오동나무의 경우 원잎에서 Pb이온, Cu이온이 월등히 높았다. 소나무의 경우 처리잎이 모든 금속이온에서 원잎보다 높은 경향성을 나타냈다. 향나무의 경우 원잎에서 Ni이온을 제외한 다른 금속이온의 제거능이 높았으며 처리잎에서는 오히려 제거율이 낮았다. 떡갈나무 원잎의 경우 오동나무와 같이 Pb이온과 Cu이온의 제거율이 높았다. 목련나무 잎의 경우 원잎은 Ni이온과 Cu이온의 제거율은 낮았으나 처리잎에서는 모든 금속이온의 제거능이 높았다. 양버즘나무의 처리한 잎의 경우 목련나무잎과 같이 제거율이 높았다. 원잎의 경우에는 Pb이온을 제외한 다른 금속이온에서는 비교적 낮은 경향이었다. 은행나무와 감나무의 경우 처리잎이 원잎에 비해 모든 금속이온에서 높은 제거율을 나타내었다. 전반적으로 Pb이온은 오동나무 원잎의 경우 70℃에서 99%, Ni이온과 Co이온은 목련나무 처리잎의 경우 70℃와 40℃에서 각각 79% 및 97%의 제거율을 나타냈다. Cu이온은 양버즘나무 처리잎의 경우 50℃에서 97%의 흡착 제거율을 나타내어 가장 적합한 온도 조건임을 알 수 있다.

formalin으로 처리한 잎의 경우 제거율이 대체적으로 높은 경향성을 나타내어 이는 Gangsun¹¹⁾ 등 및 Vinoid K⁹⁾ 등의 결과와 같다. 또한 formalin 처리 시 hydrolysable tannin을 중합시켜 condensed tannin이 형성되어^{15,16)} hydrolysable tannin이 금속이온과 결합한 후 다시용액으로 용출되는 것을 억제하는 것으로 사료된다.

Table 1. Removal rate of Pb ion by temperature using leaves (%)

Leaves		30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
<i>Paulownia coreana</i> UYEKI	a	86	79	90	92	99
	b	78	58	66	78	93
<i>Pinus densiflora</i> ZUCC	a	57	62	53	56	60
	b	76	76	74	70	93
<i>Juniperus chinensis</i> LINNE	a	89	79	59	60	83
	b	11	41	43	45	80
<i>Quercus dentata</i> THUMB	a	68	89	70	81	77
	b	7	41	47	78	80
<i>Magnolia kobus</i> DC	a	75	89	78	85	97
	b	82	89	66	81	99
<i>Platanus occidentalis</i> LINNE	a	71	89	78	83	98
	b	78	86	74	81	90
<i>Gingko biloba</i> LINNE	a	71	79	74	70	83
	b	14	62	59	81	89
<i>Diospyros kaki</i> THUMB	a	75	79	74	70	70
	b	86	82	74	74	89

a : Raw b : Treatment

Table 2. Removal rate of Ni ion by temperature using leaves (%)

Leaves		30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
<i>Paulownia coreana</i> UYEKI	a	12	5	17	29	17
	b	26	32	35	36	26
<i>Pinus densiflora</i> ZUCC	a	0	4	9	21	17
	b	48	56	48	52	66
<i>Juniperus chinensis</i> LINNE	a	37	30	31	43	37
	b	21	33	30	37	36
<i>Quercus dentata</i> THUMB	a	25	25	26	37	52
	b	37	26	30	42	40
<i>Magnolia kobus</i> DC	a	9	12	7	23	18
	b	66	72	62	79	79
<i>Platanus occidentalis</i> LINNE	a	8	11	9	28	23
	b	60	64	49	63	66
<i>Gingko biloba</i> LINNE	a	8	11	18	26	23
	b	61	50	58	57	54
<i>Diospyros kaki</i> THUMB	a	26	30	30	30	17
	b	54	67	71	58	66

a : Raw b : Treatment

Table 3. Removal rate of Co ion by temperature using leaves (%)

Leaves		30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
<i>Paulownia coreana</i> UYEKI	a	4	19	24	22	20
	b	17	39	31	24	22
<i>Pinus densiflora</i> ZUCC	a	2	4	9	5	2
	b	50	89	54	46	67
<i>Juniperus chinensis</i> LINNE	a	68	64	43	36	38
	b	33	59	38	33	38
<i>Quercus dentata</i> THUMB	a	17	49	42	48	67
	b	26	39	44	33	45
<i>Magnolia kobus</i> DC	a	6	34	24	21	40
	b	56	99	95	70	79
<i>Platanus occidentalis</i> LINNE	a	6	14	18	26	39
	b	45	89	49	54	66
<i>Gingko biloba</i> LINNE	a	0	14	17	42	20
	b	49	74	56	50	70
<i>Diospyros kaki</i> THUMB	a	39	34	35	30	47
	b	48	94	65	50	72

a : Raw b : Treatment

Table 4. Removal rate of Cu ion by temperature using leaves (%)

Leaves		30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
<i>Paulownia coreana</i> UYEKI	a	45	50	67	69	73
	b	56	61	81	67	63
<i>Pinus densiflora</i> ZUCC	a	25	30	39	35	32
	b	76	72	94	79	80
<i>Juniperus chinensis</i> LINNE	a	76	63	75	66	63
	b	37	50	64	51	52
<i>Quercus dentata</i> THUMB	a	65	75	85	77	80
	b	61	55	78	75	70
<i>Magnolia kobus</i> DC	a	26	48	48	56	50
	b	77	81	94	85	84
<i>Platanus occidentalis</i> LINNE	a	31	47	48	50	50
	b	83	87	97	86	85
<i>Gingko biloba</i> LINNE	a	37	47	55	45	43
	b	66	65	84	75	74
<i>Diospyros kaki</i> THUMB	a	19	21	28	26	17
	b	74	78	93	77	83

a : Raw b : Treatment

Table 5. Removal rate of Pb, Ni, Co, Cu ions by temperature using leaves in mixed solution(%)

H.M	Leaves	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
Pb	<i>Magnolia kobus</i> DC ^b	82	89	66	81	99
	<i>Paulownia coreana</i> UYEKI ^a	86	79	90	92	99
Ni	<i>Magnolia kobus</i> DC ^b	66	72	62	79	79
	<i>Quercus dentata</i> THUMB ^a	25	25	26	37	52
Co	<i>Magnolia kobus</i> DC ^b	56	99	95	70	79
	<i>Juniperus chinensis</i> LINNE ^a	68	64	43	36	38
Cu	<i>Platanus occidentalis</i> LINNE ^b	83	87	97	86	85
	<i>Quercus dentata</i> THUMB ^a	65	75	85	77	80

a : Raw b : Treatment

3. 흡착제 양에 따른 제거능

흡착제인 나뭇잎의 양을 각각 0.03g, 0.07g, 0.1g, 0.13g 및 0.18g으로 변화시켜 실험한 결과에서 일반적으로 잎의 양이 많을수록 제거율을 상승하였다. 흡착 제거능은 Pb > Cu > Co > Ni 이온 순으로 나타났으나 등온식에는 거의 적합하지 않았다.

4. 반응시간에 따른 제거능

원잎의 반응시간 변화에 따른 중금속이온의 제거능 시험은 Pb이온과 Ni이온은 70℃, Co이온은 40℃ 및 Cu이온은 50℃의 최적 조건에서 실험하였다.

중금속 혼합용액과 단일용액에서의 흡착 제거율을 Fig1에 나타내었다.

대부분의 경우 반응 초기 5분 이내에 흡착이

거의 완료되는 것으로 사료된다. 이는 peanut skin에 의한 Cu이온 처리시 1분 안에 70~80%가 제거된다는 보고²⁾와 같은 경향이 다. 혼합용액에서의 최고 흡착 제거율은 Pb이온(99%) > Cu이온(85%) > Co이온(80%) = Ni이온(80%) 순이었다. 단일용액 최고 흡착 제거율은 Co이온(98%) > Ni이온(95%) > Cu이온(92%) > Pb이온(91%) 으로 나타났다.

일반적으로 단일용액의 금속이온의 흡착 제거율은 90%이상으로 혼합용액의 경우보다 높았다. 이는 단일용액에서 흡착시킬 경우 다른 금속이 존재하지 않으므로 흡착 가능한 site수가 많기 때문이다. 또한 흡착과정에서 다른 금속의 방해 작용이나 경쟁이 없기 때문에 흡착율이 증가한 것이라 사료된다.

특히 혼합용액에서는 Pb이온이, 단일용액에서는 Co 이온이 가장 빨리 흡착되었다.

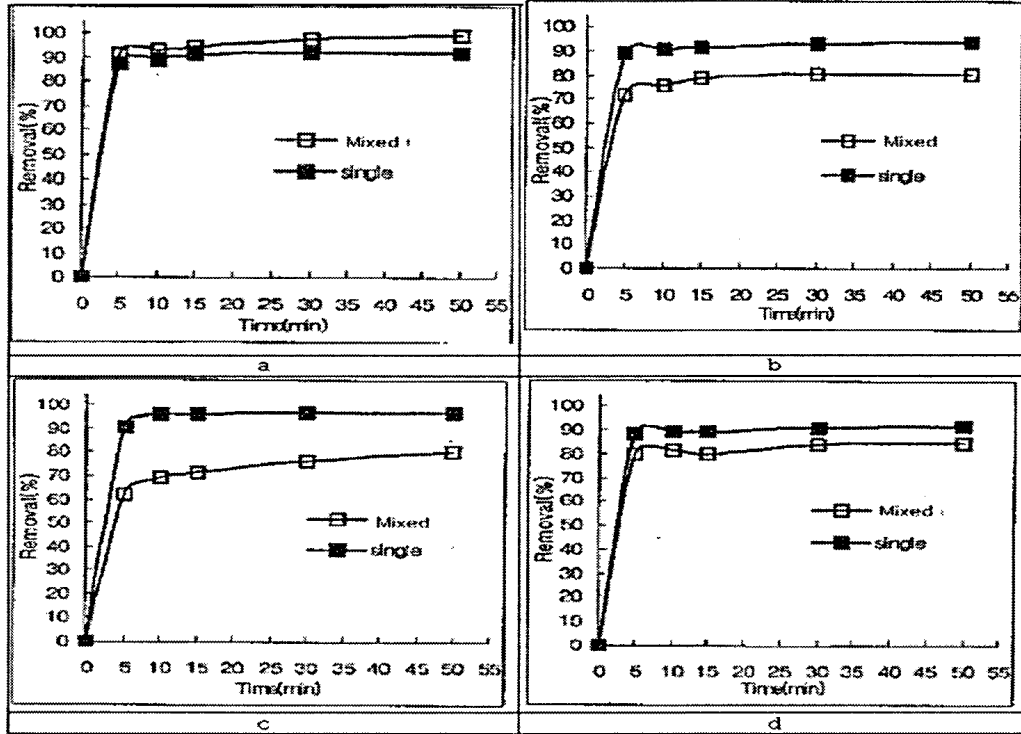


Fig. 1. Removal rate of Pb(a), Ni(b), Co(c) and Cu(d) ions in mixed & single solution on paulownia coreana raw leaves at different time (%) (70°C).

5. 나무의 원잎과 처리잎의 제거능

각종나무의 원잎과 formalin 처리잎의 중금속 제거능 비교는 Table1~5에서 보는 바와 같다. 오동나무의 경우에는 Pb이온을 제외하고는 처리잎에서 일반적으로 제거능이 높았다. 이는 변형된 tannin 성분이 금속이온과의 결합이 용이하기 때문이라고 사료된다. 또한 반응온도가 일반적으로 높을수록 제거율이 상승하였다. 이는 온도가 높을수록 결합능이 커진다는 이론에 부합된다고 사료된다.⁹⁾ 소나무 잎의 경우 처리잎에서 제거율이 크게 나타났으며 이는 소나무 처리잎에서 생성된 tannin이 중금속과 결합능이 용이하게 변한 것으로 사료된다. 향나무 잎에서 오히려 원잎이 처리잎보다 처리능이 높았다.

이는 처리한 잎에서 hydrolysable tannin 함량이 적은 것과 상관성이 있다고 사료된다. 처리잎에서 제거능이 상승된 경우 대체로 원잎

보다 30~90%이상의 제거율을 나타내었다.

6. Hydrolysable tannin의 함량

tannin은 구조상 이온교환을 통해 금속이온과 결합하여 금속이온의 제거에 효과적인 성분이라 할 수 있다. tannin은 hydrolysable과 condensed tannin으로 구분된다.

hydrolysable tannin은 쉽게 가수분해되어 물로 용출된다. 이를 억제하기위해 formalin 처리에 의해 구조가 복잡한 condensed tannin으로 변형시켰다. 이로 인해 금속이온이 흡착될 수 있는 가능성이 더욱 커지리라 사료된다.

Table 6에서 보는 바와 같이 hydrolysable tannin 함량이 원잎보다 처리잎에서 상당히 적었음을 알 수 있다. hydrolysable tannin 함량이 많은 잎은 떡갈나무 원잎의 11.36%, 감나무잎의 10.81%이었다. 떡갈나무의 경우는 처리잎에서도 3.23%로 다른 처리잎의 0.51~0.91%보다 높았다. hydrolysable tannin 함량

만으로 평가할 경우 떡갈나무 잎과 감나무 잎의 경우 제거율이 높음을 알 수 있다.

한편 tannin의 종류 및 특성, 구조가 달라

처리함으로써 더욱 복잡한 특성을 갖게 되어 금속의 흡착 제거율의 효율이 결정된다고 사료된다.

Table 6. Content of Hydrolysable tannin in leaves(%)

Leaves	Hydrolysable tannin (%)	
	Raw	Treatment
<i>Paulownia coreana</i> UYEKI	2.49	0.63
<i>Pinus densiflora</i> ZUCC	2.98	0.61
<i>Juniperus chinensis</i> LINNE	3.17	0.51
<i>Quercus dentata</i> THUMB	11.36	3.23
<i>Magnolia kobus</i> DC	3.03	0.58
<i>Platanus occidentalis</i> LINNE	4.12	0.81
<i>Gingko biloba</i> LINNE	3.19	0.68
<i>Diospyros kaki</i> THUMB	10.81	0.91

IV 결론

흡착제로 사용된 나뭇잎은 오동나무, 소나무, 향나무, 떡갈나무, 목련나무, 양버즘나무 및 감나무 잎을 택하였다. 원잎과 formalin으로 처리한 잎을 사용하여 중금속인 Pb, Ni, Co, Cu이온의 흡착 제거능을 단순용액과 혼합용액의 검액에 대하여 시험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

혼합용액에서 Pb이온은 오동나무 원잎의 70℃에서 99%, 목련나무의 처리잎은 70℃에서 Ni이온은 79%, Co이온은 40℃에서 97% 제거되었다. Cu이온은 양버즘나무 처리잎의 50℃에서 97% 제거되었다.

원잎과 formalin 처리잎과의 제거율 비교에서는 일반적으로 처리잎에서 제거율이 30~90%이상 높았다.

반응시간에 따른 흡착 제거율은 혼합용액에서는 Pb>Cu>Co>Ni 이온 순이었으며 단일용액에서는 Co>Ni>Cu>Pb 이온 순으로 나타났다. 전체적으로 반응시간은 5분정도에서 거의 완료되었다.

각 잎의 Hydrolysable tannin 함량은 원잎

의 경우 떡갈나무 잎이 11.36%, 감나무 잎이 10.81%이었으며 기타 잎은 2.49~4.12%이었다. 처리잎의 경우에는 떡갈나무 잎의 3.23%를 제외하고는 1%미만이었다.

참고문헌

1. Randall J. M., R. L. Bermann, V. Garrett and A. C. Waiss, Jr.; Use of Bark to remove heavy metal ions from waste solution, For. Prod. J., Vol. 24, No. 9, pp.80~84, 1974
2. John M. Randall, F. William Reuter and Anthony C. Waiss ; Removal of cupric ion from solution by contact with Peanut skins, Journal of Applied Polymer Science, vol. 19, pp.1563~1571, 1975
3. Randall J. M. ; Variation in diffectiveness of Bark as scavengers for heavy metal ions. For. Prod. J. Vol. 27, No.11, pp.51~56, 1977
4. V. J. Larsen and Hans-Henrik schierup

- ; The use of straw for removal of heavy metals from waste water, *J. Environ. Qual.* Vol. 10, No. 2, pp.188~193, 1981
5. Radi Salin ; Removal of Nickel from water using Decaying Leaves, *J. Environ. Sci. Health*, A23(3), pp.183~197, 1988
 6. Radi Salin ; Removal of Lead from polluted water using Decaying Leaves, *J. Environ. Sci. Health*, A29(10), pp.2087~2114, 1994
 7. Karuppana Periasamy and Chinnaiya Namasivayam ; Process Development for Removal and Recovery of Cadmium from Wastewater by a Low Cost Adsorbent ; Adsorption Rates and Equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 33, pp.317~320, 1984
 8. K. K. Pandary, Gur Prasad and V. N. Singh ; Copper Removal Aqueous solutions by Fly Ash, *Water Res.*, Vol. 13, No. 7, pp.363~873, 1985
 9. Vinoid. K. Gupta ; Equilibrium uptake, Sorption Dynamics, Process Development and Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater using Activated Slag, a Low-Cost Adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp.192~202, 1998
 10. Sung Ho Lee, Chong Hun Jung, Hon Suk Chung, Moo Yeal Lee and Ji-won Yang ; Removal of Heavy Metals from Aqueous solution by Apple Residues, *Process Biochemistry*, Vol. 33, No. 2 pp.205~211, 1998
 11. Gang sun and Weixing Shi ; Sunflower stalks as Adsorbents for the Removal of Metal ions from Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp.1324~1328, 1998
 12. H. Y. Choi, J. S. Shin, K. H. Ra ; Studies on Adsorption of Organo-Mineral ions using *Eucommia ulmoides* Leaves. *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, Vol. 24, No. 4, pp.166~171, 1998
 13. William D. InsKeep ; Adsorption of Sulfate by Kaolite and Amorphous Iron Oxide in the Presence of Organic Ligands, *J. Environ. Qual.*, Vol. 18, pp.379~385, 1989
 14. Taeko Matsuzaki and Yukihiko Hara ; *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, Vol. 59, 129, 1985
 15. Vincent Gloaguen and Henri Morvan ; Removal of Heavy metal ions from Aqueous Solution by Modified Barks, *J. Environ. Sci. Health*, A32(4), pp.901~912, 1997
 16. Weiss A, C., Wiley M. E., Kuhle J. A., Potter A. L., McGready R, M., ; Adsorption of mercuric ion by tannins in agricultural residues, *J. Environ. Quality*. Vol. 3, pp.369~371, 1973