

Feasibility Study of Different Biochars as Adsorbent for Cadmium and Lead

In Ja Kim, Rog-Young Kim, Ji In Kim, Hyoung Seop Kim, Hoe-Jung Noh, Tae Seung Kim,
Jeong-Ki Yoon*, Gyoung-Hun Park, Yong Sik Ok¹, and Hyun-Sung Jung²

Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Republic of Korea

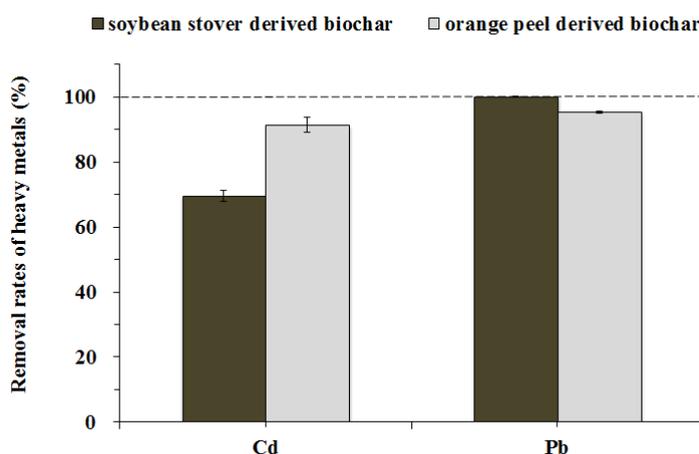
¹Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Republic of Korea

²Indoor Environment and Noise Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Republic of Korea

(Received: November 26 2014, Revised: October 1 2015, Accepted: October 5 2015)

The objective of this study was to evaluate the effectiveness of different biochars on the removal of heavy metals from aqueous media. The experiment was carried out in aqueous solutions containing 200 mg CdL⁻¹ or 200 mg PbL⁻¹ using two different biochars derived from soybean stover and orange peel (20 mg Cd or Pb g⁻¹ biochar). After shaking for 24 hours, biochars were filtered out, and Cd and Pb in the filtrate were analyzed by flame atomic absorption spectrophotometer (FAAS). In order to provide information regarding metal binding strength on biochars, sequential extraction was performed by modified SM&T (formerly BCR). The results showed that 70~100% of initially added Cd and Pb was adsorbed on biochars and removed from aqueous solution. The removal rate of Pb (95%, 100%) was higher than that of Cd (70%, 91%). In the case of Cd, orange peel derived biochar (91%) showed higher adsorption rate than soybean stover derived biochar (70%). Cd was adsorbed on the biochar mainly in exchangeable and carbonates fraction (1st phase). In contrast, Pb was adsorbed on it mainly in the form of Fe-Mn oxides and residual fraction (2nd and 4th phase). The existence of Cd and Pb as a form of surface-precipitated complex was also observed on the surfaces of biochars detected by field emission scanning electron microscope (FESEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDAX).

Key words: Biochar, Heavy metals, Adsorption, Sequential extraction, SEM



Removal rates of Cd and Pb from aqueous solution by two different biochars derived from soybean stover and orange peel. Initial concentrations of Cd and Pb are 200 mg/L or 20 mg/g biochar (20 mg Cd or Pb/g biochar).

Introduction

중금속은 현대 사회의 활발한 광산개발, 산업 및 농업활동, 폐기물매립 등의 다양한 경로를 통하여 토양생태계에 점점 더 많이 노출되어왔다. 토양으로 유입되는 오염물질 중 중금속들은 토양 중에서 자연적으로 생분해 (biodegradation)되어 소멸되지 않고, 먹이사슬을 통해 생태계 내에서 순환하는 특성들을 가지고 있어 심각한 생태계 파괴를 가져올 수 있다 (Lee et al., 2008; Peters, 1999). 특히 토양오염의 경우 단일 오염물질에 의한 오염보다는 2종 이상의 복합 오염물질로 오염되어 있어 세척제를 선별하는데 어려움이 있고, 세척 후 발생하는 오염 미세토양 및 처리수의 후처리에 대한 2차비용 발생의 문제도 있다 (KoSSGE, 2001; Lee et al., 2008). 따라서 경제적이고 환경 친화적인 중금속 처리 기술들에 대한 요구가 증대되고 있는 실정이다 (Anthemidis and Ioannou, 2009; Ednilton et al., 2006; Fábio et al., 2008; Shahryar et al., 2011).

최근 임지잔재, 농수산물, 축산물 또는 음식물 폐기물 등과 같은 다양한 바이오매스를 재료로 열분해 (Pyrolysis)하여 제조된 바이오차에 대한 연구가 알려지면서 바이오차의 중금속 흡착에 관한 연구가 다수 보고되고 있다 (Bae and Koh, 2011; Cao et al., 2009; Choi et al., 2013; Jiang et al., 2012). 바이오차 제조방법으로는 크게 고온 열분해법 (일반적으로 >500°C, 예: 600~700°C), 저온 열분해법 (일반적으로 <500°C, 예: 300°C) 및 열수탄화법 (HTC, hydrothermal carbonization, 예: 180°C/20 bar) 등이 있다 (Ahmad et al., 2012). 바이오차 제조를 위한 바이오매스의 일반적인 조건은 먼저 그 자체가 오염원이 되어서는 안되며, 오염원과 반응하여 유해한 화학적 반응이나 부산물을 생성해서는 안된다. 또한 물에 쉽게 녹거나 반응성이 쉽게 고갈되어서도 안되며, 재료는 경제적이고 쉽게 구할 수 있는 것을 원칙으로 한다 (Gillham and Burris, 1992).

바이오차는 열분해방법과 사용한 원재료의 특성에 따라 다양한 공극성 (porosity), 전기적 활성화도 (electrical activation) 및 표면특성 (surface area with functional groups)을 나타낸다. 표면특성은 주로 산소를 포함하는 카르복실 (carboxyl), 카르보닐 (carbonyl), 페놀 (phenol), 하이드록실 (hydroxyl) 그룹들에 의해 영향을 받는다. 이들 기능성 그룹들이 바이오차로 하여금 이온성 물질들에 대한 흡착능력을 갖게 하며, 정전기적 인력 (electrostatic attraction)에 의해 수질 또는 토양으로부터 중금속을 제거한다 (Lehmann and Joseph, 2009). 따라서 본 연구에서는 원재료가 다른 두 종류의 바이오차 (콩줄기 바이오차와 오렌지껍질 바이오차)를 이용하여 수용액 상태에서 중금속 (Cd와 Pb) 흡착특성, 흡착반응 전후의 수용액 pH 변화, 흡착반응 전후의 바이오차 표면변화를 조사하여, 중금속 제거제로서의 바이오차의 이용가능

성을 비교, 평가하고자 하였다.

Materials and Methods

바이오차 제조와 중금속 용액 조제 바이오차는 콩줄기와 오렌지껍질을 상온에서 건조시킨 후, 산소가 없는 상태를 유지하며 700°C에서 가열하여 제조한 것으로 (가열속도 7°C/min), 강원대학교 바이오차 리서치센터에서 제공 받았다. 제조된 바이오차는 0.15 mm (100 mesh) 크기로 분쇄하여 공시재료로 사용하였다. 공시재료로 사용한 바이오차의 이화학적 특성은 Table 1에 정리하였다 (참고: Ahmad et al., 2012, 2014; Chen and Chen, 2009). 바이오차 흡착실험에 사용된 Cd와 Pb 용액은 Cd(NO₃)₂와 Pb(NO₃)₂ 표준용액 (Accustandard, 1000 mg/L)을 각각 3차 증류수로 희석하여 초기농도가 200 mg/L가 되게 조제하였다. 콩줄기와 오렌지껍질 바이오차의 pH (H₂O, 1:5)는 각각 10.6과 10.3으로 비슷한 수준이었고, 강알칼리성을 나타내었다. Cd와 Pb 용액 초기 pH는 모두 0.8로 극산성을 띠었으나, 5% NaOH를 사용하여 우리나라 농경지 및 하천의 일반적인 pH 범위인 6.0~6.2 (RDA, 2009)으로 조정하였다.

바이오차의 중금속 흡착실험 바이오차의 중금속 흡착제거율을 비교하기 위하여, 250 mL 삼각플라스크에 Cd와 Pb 용액 50 mL를 넣고, 콩줄기와 오렌지껍질 바이오차를 각각 0.5 g 넣은 직후, 반응용액의 pH를 측정하였다. 콩줄기 바이오차 반응용액의 pH는 Cd, Pb 용액 모두 9.7이었고, 오렌지껍질 바이오차 반응용액의 pH는 Cd 8.4, Pb 9.1로 Cd이 Pb 보다 낮았으며, 오렌지껍질이 콩줄기 보다 낮았다. 이러한 바이오차의 높은 pH는 바이오차가 환경 중에서 강알칼리반응을 일으킬 수 있다는 것을 보여준다. 중금속의

Table 1. Characteristics of two biochars derived from different feedstocks.

	Soybean stover derived biochar	Orange peel derived biochar
Pyrolysis temperature (°C)	700	700
Heating rate (°C/min)	7.0	7.0
Yield (%)	21.6	22.2
pH	10.6	10.3
C (%)	67.8	71.6
H (%)	1.1	1.8
O (%)	12.8	22.2
N (%)	1.1	1.7
Ash (%)	17.2	2.7
Surface area (m ² /g)	420.3	201.0
Pore volume (cm ³ /g)	0.190	0.035

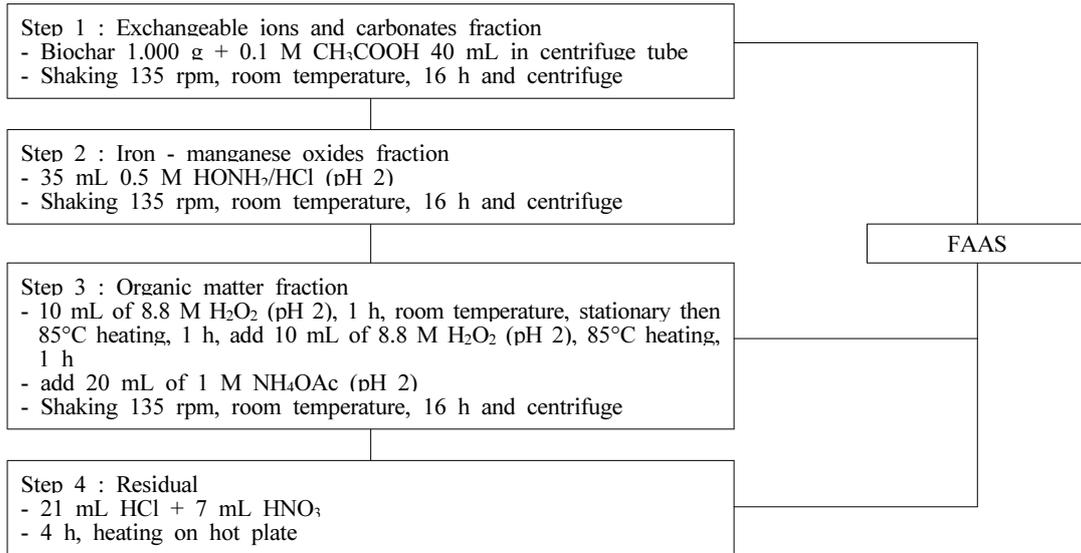


Fig. 1. Modified SM&T (formerly BCR) sequential extraction method (NIER, 2008).

침전을 방지하고, 일반적인 환경 조건의 pH를 만들어 주기 위하여, 반응용액의 pH를 다시 6.1~6.2로 조정하 후, 상온에서 100 rpm으로 24시간동안 교반하고, 교반액을 0.45 μm 막여과지로 여과한 다음, 0.05 M 질산 약 1 mL를 여과액에 주입한 후, 여과액의 Cd, Pb 농도를 FAAS (flame atomic absorption spectrometry; Varian, AA280FS)로 측정하고, pH를 측정하였다. 모든 실험은 3반복으로 진행되었다. 바이오차 단위질량당 흡착된 중금속량은 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$S = V(C_i - C_e) / M \quad (\text{Eq. 1})$$

- S = 바이오차 단위질량 당 흡착된 중금속 량 (mg/g)
- V = 반응용액의 용량 (L)
- C_i = 반응용액의 초기농도 (mg/L)
- C_e = 반응용액의 흡착 후 농도 (mg/L)
- M = 바이오차의 질량 (g)

바이오차에 흡착된 중금속 흡착강도 바이오차에 흡착된 중금속의 흡착강도를 알아보기 위하여 SM&T (formerly BCR; Mester et al., 1998) 방법을 일부 수정하여 이용하였다. 흡착실험 후 건조시킨 바이오차를 각각 1.0 g씩 취하여 Fig. 1에 정리되어 있는 각 단계별 분석방법에 따라 Cd, Pb를 바이오차로부터 순차적으로 용출한 후 FAAS로 측정하여, 바이오차에 흡착되어 있는 Cd와 Pb의 결합강도를 유추하였다.

중금속 흡착 전·후의 바이오차 표면 변화 바이오차에 흡착된 중금속의 흡착형태를 관찰하기 위하여 전자현미경 (FESEM, Quanta FEG 250, USA)을 사용하였고, 흡착

전·후 바이오차 표면의 무기원소는 energy dispersive X-ray spectrometer (EDAX, Genesis, USA)로 분석하였다.

Results and Discussion

바이오차의 중금속(Cd, Pb) 흡착제거율 재료의 성질이 상이한 바이오차의 Cd, Pb 흡착제거율은 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 두 개의 바이오차 모두 Cd, Pb에 대해 높은 흡착제거율을 보여주었다. 오렌지껍질로 제조한 바이오차의 중금속 흡착제거율은 Cd 91.4% (±2.3), Pb 95.3% (±0.29)로 Pb의 흡착제거율이 조금 높긴 했으나, 중금속 종류에 관계없이 높은 흡착제거율을 보였다. 반면, 콩줄기로 제조한 바이오차의 흡착제거율은 Cd 69.7% (±1.6), Pb 99.9% (±0.01)로 Pb는 오렌지껍질 바이오차와 비슷했으나, Cd는 21.7% 낮았다 (유의수준: p<0.01). 이것은 오렌지껍질 바이오차가 콩줄기 바이오차에 비해 표면흡착의 주 원인이 되는 기능성 그룹의 산소함량이 더 높은 것에 기인하는 것으로 유추된다 (Table 1, Fig. 4; Uchimiya et al., 2011).

일반적으로 중금속의 표면 흡착 매커니즘은 반응매질의 pH, 흡착제의 표면특성 및 중금속 고유의 특성에 의해 영향을 받는다. Pb는 중성의 pH 조건에서 Cd 보다 더 강하게 금속 수산화물 (metal hydroxide, MeOH⁺)을 형성하며, 이들 수산화물은 바이오차 표면의 기능성 그룹들과 강한 공유결합을 한다. 공유결합에 의한 흡착은 단순 정전기적 인력에 의한 흡착보다 더 강한 것으로 알려져 있으며, 이러한 이유로 Pb가 Cd 보다 더 강하게 토양 점토광물이나 산화물 표면에 흡착하는 것으로 알려져 있다 (Swiatkowski et al., 2004).

Choi et al. (2013)의 참깨부산물 바이오차에 의한 중금속 제거능 연구와 Jeon et al. (2006)의 폐슬러지와 폐굴껍질

Table 2. Amount of Cd and Pb adsorbed on biochars. Each value represents the mean of three replicates. Initial concentrations of Cd and Pb solution are 20 mg/g, respectively.

	Soybean stover derived biochar	Orange peel derived biochar
	(mg/g)	
Cd	13.9 ± 0.33	18.3 ± 0.47
Pb	20.0 ± 0.00	19.1 ± 0.06

Table 3. Changes in pH before and after adsorption reaction by biochars.

	Soybean stover derived biochar		Orange peel derived biochar	
	before	after	before	after
Cd	6.2 ± 0.01	6.0 ± 0.06	6.1 ± 0.02	6.9 ± 0.07
Pb	6.1 ± 0.01	7.8 ± 0.01	6.0 ± 0.02	7.9 ± 0.13

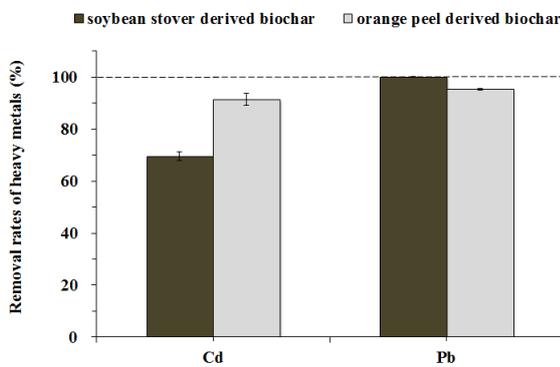


Fig. 2. Removal rates of Cd and Pb from aqueous solution by two different biochars derived from soybean stover and orange peel. Initial concentrations of Cd and Pb are 200 mg/L or 20 mg/g biochar. Each value represents the mean of three replicates with the standard deviation shown by error bars.

바이오차를 이용한 중금속 흡착능 연구에서도 Pb가 Cd 보다 더 높은 흡착능을 보여 주었고, Kunwar (2014)도 소나무 칩을 원료로 한 바이오차 흡착능 실험에서 Pb가 95%까지 흡착, 제거되는 유사한 결과를 보여 주었다. Park et al. (2013)도 다양한 바이오차를 활용한 Cd, Pb의 흡착실험에서 바이오차의 종류에 관계없이 Pb가 Cd에 비해 제거능이 큰 것으로 나타났다. 이는 중금속 화학종에 대한 친화도, Pb의 수산화물, 인산염, 황산염 등과의 복합체 형성에 따른 영향인 것으로 보고된 바 있다.

일반적으로 중금속은 수용액 중에서 수산화물을 형성하여 $Cd(OH)^+$, $Pb(OH)^+$ 의 형태로 존재하며, 중성 또는 알칼리성에서 $CdCO_3$, $PbCO_3$, $Cd(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ 등의 형태로 침전된다. Choi et al. (2013)의 연구에 따르면 Pb 반응용액의 초기 pH는 6.1이었고, 흡착 후 pH가 7.2로 상승되긴 했으나, pH 상승에 따른 수산화물의 침전은 낮다고 평가하였다. 본 연구에서는 반응 초기 pH는 6.0~6.1 이었으며, 흡착실험 후 콩줄기 바이오차의 Cd 용액은 pH 6.0로 변화가 없었으나, Pb 용액은 pH 7.8로 상승하였다 (Table 3). 오렌지껍

질 바이오차의 경우, Cd 용액은 pH 6.9, Pb 용액은 pH 7.9로 상승하여, 침전물 형성을 완전히 배제할 수는 없었으나, 영향은 낮은 것으로 판단되었다 (Table 4 참고).

연속추출을 활용한 바이오차에 흡착한 중금속(Cd, Pb)의 결합형태

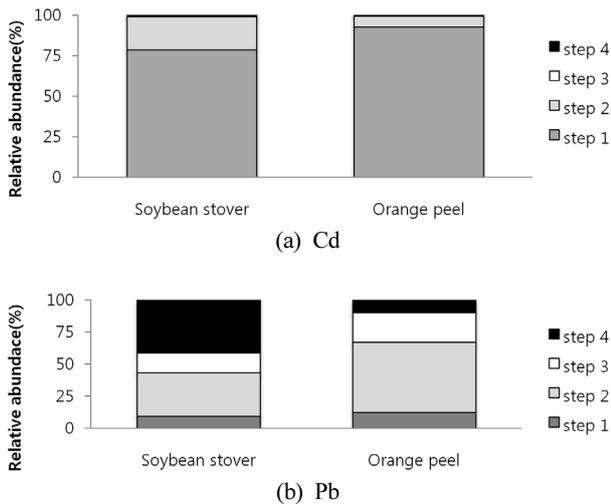
흡착실험 후 바이오차에 흡착된 Cd, Pb의 흡착강도를 파악하기 위하여 4단계 연속추출을 수행한 결과를 Fig. 3과 Table 4에 나타내었다. 연속추출법은 각 단계별로 용출조건을 다르게 설정하여 토양 내 중금속의 존재 형태를 파악하기 위해 활용하는 분석방법으로, 주로 토양 내 미량원소의 존재형태를 파악하는데 이용된다. 바이오차는 유기물질이 열분해하여 생성된 탄소화합물로서 비록 토양과 같은 광물질은 아니지만, 중금속이 바이오차에 결합하고 있는 결합강도, 상대적 안정성 등에 대한 정보를 추측하기 위하여 연속추출법을 적용하였다. 1단계인 exchangeable and carbonates fraction (치환성 또는 산 용출성)은 약하게 흡착되어 있거나 탄산염과 결합되어 있는 강도를 의미하며, 2단계인 Fe and Mn oxides fraction (환원성)은 철 혹은 망간 산화물과 결합되어 있는 강도를 의미한다. 그리고 3단계인 organic matter fraction (산화성)은 황화물이나 유기물과 결합되어 있는 강도를 의미하며, 마지막 4단계인 residual fraction (잔류성)은 결정 구조 내에 중금속이 결합되어 있는 것을 의미한다 (Usero et al., 1998).

본 실험 결과, Fig. 3과 Table 4에서 보는 바와 같이 Cd의 경우, 두 바이오차에서 1단계인 치환성이온 및 탄산염 형태의 강도로 흡착되어 있는 것으로 나타났다. 반면, Pb의 경우, 콩줄기 바이오차는 4단계인 잔류성 형태와 2단계인 철-망간 산화물 형태로, 오렌지껍질 바이오차는 2단계인 철-망간 산화물 형태의 강도로 결합되어 있어, Cd 보다 더 강한 결합력을 보여 주었다.

Ramos et al. (1994)는 토양 내 Cd는 식물에 흡수 이행될 수 있는 유효태가 높고 토양 내의 이동성은 $Cd > Zn > Pb > Cu$ 순으로 낮다고 보고하였다. 또한 Pueyo et al. (2003)과

Table 4. Fraction of Cd and Pb adsorbed on biochars and their recoveries compared to their removal rates from solutions.

		Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Sum	Total adsorbed	Recovery
		(mg/g)						(%)
Cd	soybean stover derived biochar	8.28	2.18	0.07	0.01	10.5	13.9	75.8
	orange peel derived biochar	13.9	1.06	0.03	0.01	15.0	18.3	82.0
Pb	soybean stover derived biochar	1.32	4.83	2.20	5.88	14.2	20.0	71.2
	orange peel derived biochar	1.40	6.20	2.64	1.12	11.4	19.1	59.5

**Fig. 3. Percentage distribution of (a) Cd and (b) Pb fraction adsorbed on biochar after 24 h reaction time extracted by modified SM&T (formerly BCR) sequential extraction method.**

Ullrich et al. (2003)은 Pb-Zn 광산 인근 및 중금속이 함유된 폐기물이 처리된 오염토양 내 총 함량에 대한 치환성 형태의 분포비율은 Cd > Zn > Pb 순으로 높다고 보고하였으며, Yun et al. (2011)은 비소 및 중금속으로 오염된 농경지 토양 내의 치환성 및 탄산염 형태 중금속 분포 비율이 Cd > Zn > Pb 순으로 낮게 분포한다고 보고하였다. 이러한 연구결과와 마찬가지로 본 연구에서 실시된 연속추출법 결과에서 바이오차에 흡착된 중금속의 존재형태 중 이동성이 높은 치환성 및 탄산염 형태의 분포비율이 Pb 보다 Cd가 높게 분포하는 것으로 나타나 Pb의 바이오차에 대한 결합력이 Cd 보다 크다고 판단되었다.

Lu et al. (2015)은 슬러지를 원료로 제조한 바이오차의 중금속별 연속추출실험 결과, Cd와 Pb의 경우 4단계인 잔류성 형태가 대부분으로 생태독성 (eco-toxicity) 및 생물이용성 (bioavailability)의 가능성이 거의 없는 것을 보고한 바 있다. Ma et al. (2011)의 하수슬러지 바이오차의 BCR 연속추출방법을 이용한 중금속 분포형태 연구에서도 As, Cu, Cr 및 Pb의 존재형태가 바이오차 제조과정에서 잔류성 형태로 다소 증가하는 것을 보고한 바 있다. 또한, Lee et al. (2011)은 Pb 오염토양에 바이오차를 처리하여 연속추출 실험

을 한 결과, 바이오차를 처리하지 않은 토양에 비해 4단계인 잔류성 형태가 증가하였다고 보고한 바 있다. 이는 바이오차를 중금속 오염토양에 적용 할 경우 중금속의 잔류성 형태의 비율을 증가시켜 이동성 및 생물이용성을 제한하는 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다. Table 4는 흡착실험과 연속추출에 의한 탈착에 따른 물질수지를 계산한 결과로 연속추출에 의한 회수율은 Cd의 경우 75.8~82.0%, Pb는 59.5~71.2%로 나타났다.

바이오차의 표면분석 비표면적 (surface area)은 흡착제의 성능을 평가하는 방법 중 하나로서 흡착제 1 g 당 내부의 세공표면적의 총합을 구하여 흡착이 실제로 이루어질 수 있는 공간을 나타내는 지표이다. 따라서 표면적이 클수록 흡착량도 늘어나는 것은 일반적이다 (Park et al., 2012). 전자현미경을 이용한 표면 분석 결과는 바이오차에 흡착된 중금속의 작은 입자를 확대해서 분석해야 하므로 2D-map이 부적합하다고 판단되어 target-EDS 분석을 실시하였으며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. 중금속을 흡착하지 않은 바이오차는 무정형으로 표면은 매끈하며 미세 기공들이 관찰되었다. Bae and Koh (2011), Choi et al. (2013), Kim et al. (2013)의 연구결과에 의하면, 기공으로 인한 상대적으로 넓은 표면적이 바이오차의 중금속 흡착능력에 영향을 준 것으로 나타난다. 이 때 기공 크기는 오염물질의 흡-탈착 속도 등에 영향을 주며, 미세기공이 많을수록 비표면적이 늘어나 흡착량은 증가하지만, 기공이 너무 작을 경우 피흡착물질이 기공을 통해 흡착제 내부까지 침입이 어려우므로 이용 가능한 기공은 줄어든다. 따라서 단일물질을 흡착 제거시에는 기공분포가 특정 기공에 편중되는 것이 좋으나 수처리에서처럼 다양한 물질을 제거해야 하는 경우에는 기공분포가 다양한 쪽이 유리할 수 있다 (Park et al., 2012).

Fig. 4에서 보는 것처럼, Cd와 Pb를 흡착시킨 바이오차의 표면은 서로 흡착형태가 상이하였다. Cd의 경우 바이오차 표면에 작은 입자 크기로 넓게 분포하는 반면 Pb는 다발성으로 뭉쳐서 드문드문 존재하였다. 또한 바이오차 표면의 구성성분들을 확인하기 위하여 전자현미경에 부착된 EDS를 이용한 결과 Cd와 Pb가 바이오차 표면에 결합되어 있는 것을 알 수 있었고, 특징적인 것은 흡착 전 바이오차의 표면

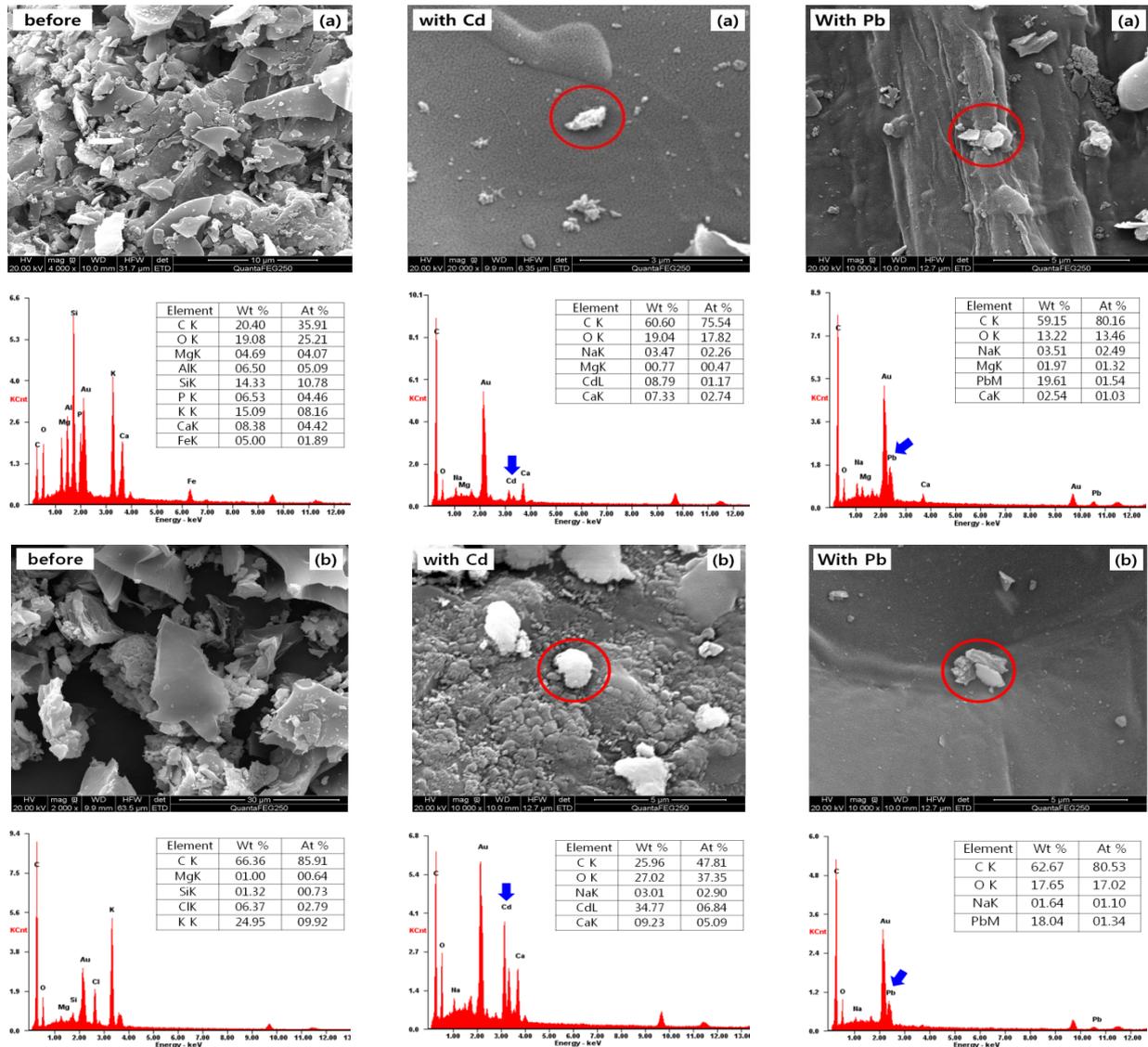


Fig. 4. Scanning electron microphotographs and X-ray energy dispersion spectra of (a) soybean stover derived biochar and (b) orange peel derived biochar before and after heavy metals adsorption.

구성성분을 비교해본 결과, 바이오차에 따라 구성 원소에 차이가 있었다. 콩줄기, 오렌지 껍질 바이오차는 탄소 외에 마그네슘, 규소, 염소, 칼슘, 칼륨 및 알루미늄 등으로 구성되어 있었다. 따라서 바이오차의 원재료에 따라 표면 구성 성분이 다르게 나타나는 점과 중금속의 특성을 이용한다면 오염토양 및 오염물질에 따른 적합한 바이오차를 선택하는데 도움이 될 것으로 판단된다.

Conclusion

다양한 원료로 제조된 바이오차 (콩줄기, 오렌지껍질)의 중금속 흡착제로서의 이용가능성을 평가하기 위하여 수용액 상에서 중금속 (Cd, Pb) 흡착실험을 수행하였으며, 이에 따른 중금속의 흡착특성 및 바이오차의 중금속 흡착 전·후 표면 변화를 검토하였다. 바이오차를 이용한 중금속 (Cd,

Pb)의 흡착실험 결과, 두 종류의 바이오차 (콩줄기, 오렌지 껍질)의 Cd와 Pb 흡착제거율은 70~100%로 나타났다. 중금속별로는 Pb의 흡착제거율이 95%, 100%로 Cd 흡착제거율 70%, 91% 보다 높았다. 두 종류의 바이오차 모두 Pb에 대해서 높은 효율성을 보여주었으나, Cd에 대해서는 오렌지껍질 (91%)이 콩줄기 (70%)에 비해 높은 선택성을 보여주었다. 연속추출방법을 통하여 바이오차에 흡착한 Cd와 Pb의 결합강도를 분석한 결과, Cd는 대부분 치환성 및 탄산염 형태로 존재하였으며, Pb의 경우 2단계인 철-망간 산화물형태 또는 4단계인 잔류성 형태로 존재하였다. 전자현미경을 이용하여 중금속 흡착 전·후의 바이오차 표면을 관찰한 결과, 중금속을 흡착하지 않은 바이오차의 경우 무정형으로 매끈한 표면과 미세기공을 가지고 있었으며, 중금속을 흡착시킨 바이오차 표면에 중금속 이온 (Cd, Pb)이 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로 미루어 볼 때 바

이오차에 의한 중금속 흡착력은 흡착되는 중금속의 특성뿐만 아니라 흡착제 표면의 작용기, 성분함량 (특히 산소), 표면적 등이 영향을 주는 것으로 판단되었다. 따라서 바이오차 원재료에 따른 표면특성이 다르다는 점과 흡착되는 중금속의 특성을 이용한다면 오염토양 및 오염물질에 따른 적합한 바이오차를 선택하는데 도움이 될 것으로 판단된다.

References

- Ahmad, M., S.S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J.-K. Sung, J.E. Yang, and Y.S. Ok. 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118: 536-544.
- Ahmad, M., A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, and Y.S. Ok. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere.* 99:19-33.
- Anthemidis, A.N. and K.-I.G. Ioannou. 2009. Development of a sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for electrothermal atomic absorption spectrometry by using a hydrophobic sorbent material: Determination of lead and cadmium in natural waters. *Anal. Chimi. Acta.* 668: 35-40.
- Bae, S.Y. and E.S. Koh. 2011. Lead and zinc sorption on biochar of cabbage using hydrothermal carbonization. *J. Korean Soc. Environ. Anal.* 14(4):228-233.
- Cao, X., L. Ma, B. Gao, and W. Harris. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 43:3285-3291.
- Chen, B. and Z. Chen. 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere.* 76:127-133.
- Choi, I.W., D.C. Seo, S.W. Kang, S.G. Lee, Y.J. Seo, B.J. Lim, J.S. Heo, and J.S. Cho. 2013. Adsorption characteristics of heavy metals using sesame waste biochar. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 46(1):8-15.
- Ednilton, M.G, da S.L. Adriana, and A.L. Valfredo. 2006. Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. *J. Hazard. Mater.* B136:757-762.
- Fábio, K., F.S. Fábio, K. Rúbia, L.S. Alexandre, and V.O. Pedro. 2008. Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure. *Talanta.* 75:246-252.
- Gillham, R.W. and D.R. Burris. 1992. In situ treatment walls: chemical dehalogenation, denitrification, and bioaugmentation. *Proceedings. Subsurface Restoration Conference Dallas, Texas, USA, June 21-24, Houston: Rice University, Department of Environmental Science and Engineering.* p.66-68.
- Jiang, T.Y., J. Jiang, R.K. Xu, and Z. Li. 2012. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere.* 89:249-256.
- Jeon, D.Y., K.S. Lee, H.M. Shin, and K.J. Oh. 2006. Adsorption characteristics of heavy metals for waste sludge and oyster Shell. *J. Environ. Sci.* 15(11):1053-1059.
- Kim, H.W., S.Y. Bae, and J.Y. Lee. 2013. A study on the removal of heavy metals in soil by sludge biochar. *J. Soil. Groundw. Environ.* 18(3):58-64.
- KoSSGE (Korean Society of Soil and Groundwater Environment). 2001. *Soil environment engineering.* Hyangmun Publishing Company. The Korea. p.211-222.
- Kunwar, B. 2014. Biochars from pyrolysis and gasification for the removal of Cr(VI) and Pb(II) from aqueous solutions. *Mississippi state university.* p.17.
- Lee, S.H., E.Y. Kim, S.K. Seo, G.B. Kim, J.H. Kim, and J.K. Lee. 2008. Remediation of heavy metal contamination in OBOD site with soil washing: selection of extractants. *J. Soil. Groundw. Environ.* 13(2):44-53.
- Lee, S.E., M. Ahmad, A.R.A. Usman, Yasser M. Award, S.H. Min, J.E. Yang, S.S. Lee, and Y.S. Ok. 2011. Effects of biochar on soil quality and heavy metal availability in a military shooting range soil in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(1):67-77.
- Lehmann, J. and S. Joseph. 2009. *Biochar for environmental management: science and technology.* London: Earthscan, LTd. p.416.
- Ma, T., Y. Song, X. Zhao, G. Li, and Q. Lin. 2011. The changes of heavy metals in sewage sludge following pyrolysis treatment. *International Symposium on Biochar Research, Development and Application.* Nanjing China.
- Mester, Z., C. Cremisini, E. Ghiara, and R. Morabito. 1998. Comparison of two sequential procedures for metal fractionation in sediment samples. *Anal. Chem. Acta.* 359(1-2): 133-142.
- NIER. 2008. *Assessment of soil contamination by new soil contaminants.*
- Park, Y.K., J.K. Yang, J.K. Na, J.A. Jung, H.J. Jung, C.H. Kang, K.M. Ko, W.H. Kim, and Y.Y. Chang. 2012. Physicochemical properties and Cu sorption of the biochar derived from woody biomass. *J. Soil. Groundw. Environ.* 17(2):54-61.
- Park, J.H, G. Choppala, S.J. Lee, N. Bolan, J.W. Chung, and M. Edraki. 2013. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soils. *Water Air Soil Pollut.* 224:1711, DOI 10.1007/s11270-013-1711-1.
- Peters, W.R. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 66:151-210.
- Pueyo, M., J. Sastre, E. Hernandez, M. Vidal, J. F. Lopez-Sanchez, and G. Rauret. 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.* 32:2054-2066.

- Ramos, L., L.M. Hernandez, and M. J. Gonzalez. 1994. Sequential fraction of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Donana Nation Park. *J. Environ. Qual.* 23: 50-57.
- RDA. 2009. Monitoring project on agri-environment quality in Korea: Final report for 10 years ('99~'08). National Academy of Agricultural Science (NAAS). Korea.
- Shahryar, A., K. Kobra, and A. Freshteh. 2011. Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chem.* 128:254-257.
- Swiatkowski, A., M. Pakula, S. Biniak, and M. Walczyk. 2004. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions. *Carbon.* 42:3057-3069.
- Lu, T., H. Yuan, Y. Wang, H. Huang, and W. Chen. 2015. Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge. *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.* DOI 10.1007/s10163-015-0366-y.
- Uchimiya, M., S. Chang, and K.T. Klasson. 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *J. Hazard. Mater.* 190:432-441.
- Usero, J., M. Gamero, J. Morillo, and I. Gracia. 1998. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environ Int.* 24(4):487-496.
- Ullrich, S.M., M.H. Ramsey, and E. Helios-Rybicka. 2003. Total and exchangeable of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in upper Silesia, Poland. *Appl. Geochem.* 14:187-196.
- Yun, S.W., S.I. Kang, H.G. Jin, H.J. Kim, and C. Yu. 2011. Leaching characteristics of arsenic and heavy metals and stabilization effects of limestone and steel refining slag in a reducing environment of flooded paddy soil. *J. Agric. Life Sci.* 45(6):251-263.