

해양 퇴적물 내 납의 흡/탈착 기동

곽문용, 박준형*, 신원식

경북대학교 환경공학과, *금오공과대학교 환경공학과 (wshin@knu.ac.kr)

<요약문>

일반적으로 유기오염 물질의 경우 sequestration 또는 aging 현상에 의해 탈착저항성을 띠게 되는 것으로 알려져 있다. 그러나 중금속의 경우 흡/탈착반응은 탈착저항성이 없는 가역적 반응이라는 보고가 있는 반면 흡/탈착 반응은 비가역적이며 탈착저항성이 존재한다는 보고도 있다. 본 연구에서는 해양 연안 퇴적물에 대한 납의 흡/탈착 실험을 통하여 탈착 저항성을 확인하고 연속추출 실험을 수행함으로써 탈착 저항성 부분의 크기를 규명하고자 하였다. 그리고 각기 다른 pH(4, 6)에서 흡착 실험을 수행함으로써 pH에 따른 흡착친화도를 규명하였다. 그 결과 퇴적물에 대한 납의 흡착량은 높은 pH(6)에서 더 많았고, 각 pH 범위에서 납은 탈착저항성을 가지는 것으로 나타났으며, 연속추출결과 Organic Material bound부분에 66% 정도가 흡착되어 있음을 알 수 있었다

Key words : sorption/desorption, sea sediment, lead, sequential desorption, sequential extraction

1. 서론

장기적인 오염물질의 배출에 의하여 하상 및 연안 퇴적물은 심각한 오염도를 보이고 있으며, 이에 따라 생활 및 자연환경의 복원을 위하여 오염퇴적물의 처리 대책이 수립되어야 한다. 그러나 기존 연구에 있어서 퇴적물내에 오염물의 거동과 장기적인 환경 위해성에 대한 체계적인 연구가 미흡하여 보다 새로운 개념의 연구가 필요하다. 그중 퇴적물내에 중금속의 탈착저항성은 장기적인 환경위해성을 미친다는 점에서 심도있는 연구가 필요하다. 퇴적물에 대한 중금속의 탈착저항성은 흡착(adsorption), 흡수(absorption), 이온교환, surface complexation, surface precipitation 등 매우 복잡한 반응들이 복합적으로 관여되는 것으로 설명되어지고 있으며, 이와 관련하여 중금속의 거동 및 탈착저항성 부분의 물리화학적 특성과 생이용성의 정확한 예측은 퇴적물의 복원 예측에 매우 중요하다. 본 연구에서는 퇴적물에 대한 중금속(lead)의 흡/탈착 거동을 연구하고 탈착저항성 부분을 구체적으로 조사하기 위해서 연속탈착과 연속추출 방법을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 흡착제/흡착질

본 연구에서 사용한 흡착제는 전북 부안 연안에서 채취한 sea sediment를 자연 건조한 후 표준 200 mesh 체로 걸러서 사용하였다. 흡착질은 PbCl₂(Shinyo Pure Chemicals Co., assay=98%)를 사용하여 최초 50, 100, 300, 500, 700, 1,000(mg as Pb/L)로 각각 제조하여 실험을 수행 하였으며, 0.01M의 NaNO₃를 전해질 용액으로 사용하였다. 흡착실험에 있어서 pH는 0.5M의 sodium acetate buffer를 사용하여 각각 pH 4와 pH

6으로 흡착제의 pH를 조절하였으며, 0.05M의 NaCl로 한번 세척한 후 실험을 수행하였다.

2.2 실험 방법

1) 흡/탈착 실험

흡/탈착 실험은 회분식으로 수행하였다. 흡착실험은 50ml의 polycarbonate centrifuge tube(Nalgene Co.)에 sediment 2g을 넣고 초기농도가 각각 50, 100, 300, 500, 700, 1000(mg as Pb/L)인 Pb용액을 head space가 없이 채운 다음 23°C, 200rpm의 shaker에서 24hr 동안 충분히 흡착 시킨 후, 2,000 rpm에서 20분간 원심 분리하여 상등액을 Cellulose Nitrate Membrane Filter(Whatman, 0.2 μ m)로 filtering한 다음 AAs(Varian, AA-250)를 사용하여 수용액상의 평형농도를 측정하였다. 각 pH에서 흡착된 토양을 전해질 용액(0.01M NaNO₃)을 이용해서 24hr 동안 탈착실험을 수행하였으며, 한번의 탈착실험 후에는 하나의 흡착평형점(700ppm)에서 다섯 번에 걸쳐 순차적으로 탈착실험을 수행하였다.

2) 연속추출 실험(Tessier et al., 1979)

- Exchangeable bound : 1M MgCl₂ 8 ml을 투입하여 23°C에서 1시간 동안 추출
 - Carbonate bound : pH 5로 조절한 1M NaOAc를 넣어 상온에서 3시간 동안 추출
 - Reducible(Iron and Manganese Oxide) bound : 20ml의 0.04M NH₂OH · HCl을 넣은후 96°C에서 6시간 동안 추출한다.
 - Organic Material bound : 0.02M HNO₃ 3ml과 H₂O₂(30%) 8ml을 넣은 후 95°C에서 3시간동안 추출한다. 그리고 시료를 식힌 후 10ml 3.2M NH₄OAC(20% HNO₃)을 넣고, 상온에서 200rpm으로 30분간 교반하여 추출한다.
 - Residual Residue bound : 20ml HF(40%)와 4ml의 HClO₄(70%)를 넣고 85°C에서 10시간 추출한다.
- 모든 시료는 2,000 rpm에서 20분간 원심 분리하여 상등액을 Cellulose Nitrate Membrane Filter(Whatman, 0.2 μ m)에 여과한 후 AAs(Varian, AA-250)를 이용해 수용액상의 평형농도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

그림 1은 pH에 따른 납의 흡/탈착 실험 결과를 나타내었다. 최대 흡착량을 보면 pH 4(0.0284mmol/g)보다 pH 6(0.0344mmol/g)에서 더 많은 흡착량을 나타내었다. 이것은 낮은 pH에서 납의 용해도가 높기 때문에 고체상으로의 흡착보다 수용액 상으로 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 흡착 평형은 Langmuir model에서 높은 R²값을 보였으며, 이는 퇴적물의 흡착 메커니즘이 Freundlich model보다 Langmuir model로 더 잘 표현됨을 알 수 있다.

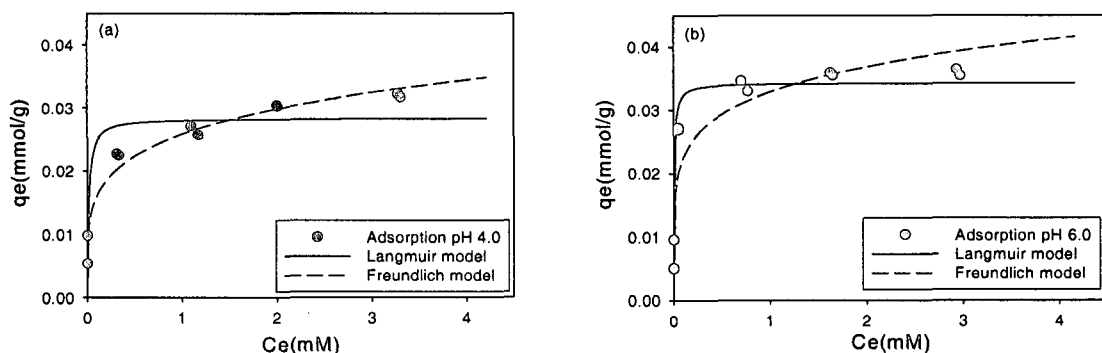


그림 1. Sorption and desorption of lead in sea sediment at pH 4.0 and 6.0
(a) pH 4.0 and (b) pH 6.0, Lines represent Langmuir and Freundlich isotherms.

전 범위의 pH에서 수용액 상의 납의 형태와 침전여부를 확인하기위해 침전실험과 MINEQL(Version 2.1, 1991)을 사용하여 fitting한 결과 pH 6보다 높은 영역에서는 흡착보다 침전이 일어나기 때문에 pH 6을 기준으로 하여 이보다 낮은 pH에서 실험을 수행하였다.

표 1. Langmuir and Freundlich sorption model parameters for Pb

	Langmuir Model			Freundlich Model		
	b (L/mmol)	Q^u (mmol/g)	R^2	K_F (mmol/g)	N (L/mmol)	R^2
pH 4.0	65.0081 (± 21.5125)	0.0284 (± 0.0012)	0.907	0.0258 (± 0.0007)	0.2084 (± 0.0177)	0.967
pH 6.0	148.2533 (± 33.0007)	0.0344 (± 0.0009)	0.971	0.0329 (± 0.0015)	0.1659 (± 0.0247)	0.898

그림 2와 3은 탈착실험의 결과를 나타내었다. 그림 2는 흡착 후 각각의 흡착평형점에서 한번씩 탈착한 것이며 평균 7% 정도가 탈착 되었다. 그림 3은 5회에 걸쳐서 순차적으로 탈착실험한 결과를 나타내었다. pH 4의 경우 20%, pH 6의 경우 19%까지 탈착되었으며, 탈착되지 않은 80%의 납은 생이용성이 없는 것으로 간주되며, 탈착 저항성을 나타내었다.

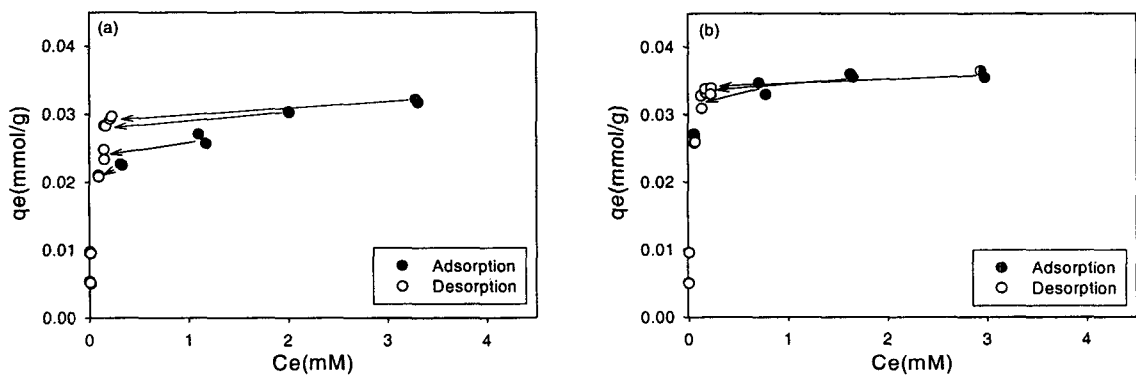


그림 2. Desorption of lead in sea sediment at pH 4.0 and 6.0.
(a) pH 4.0 and (b) pH 6.0

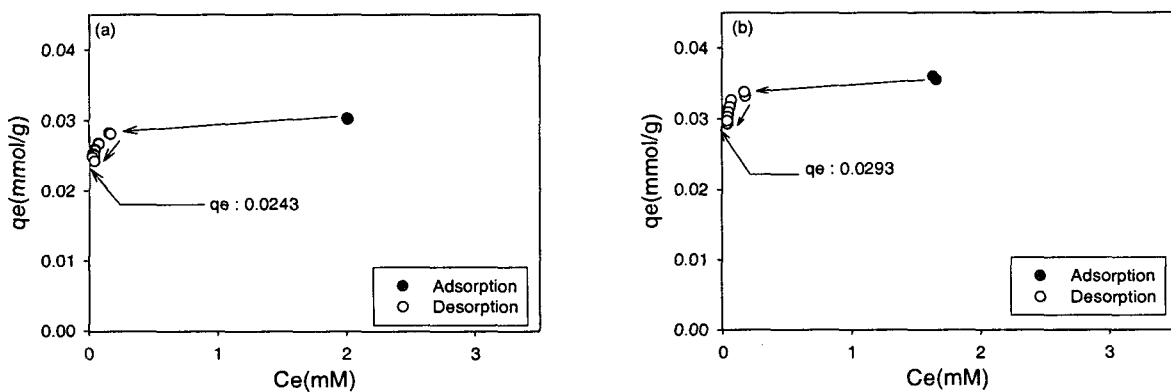


그림 3. Sequential desorption of lead in sea sediment after sorption at $C_0=700\text{ppm}$
(a) pH 4.0 and (b) pH 6.0

그림 4는 납으로 오염된 퇴적물을 연속 추출법으로 추출한 결과를 나타내었다. 그림 2, 3과 비교해석해보면 한번의 탈착으로 exchangeable bound와 결합된 납은 모두 탈착되었으며, 나머지 boundary에서 조금씩 탈착된 것으로 간주된다. 탈착저항성을 띠는 부분과 각각의 boundary에 결합하고 있는 납의 상관관계를 검증하기 위해서 aging된 퇴적물에 대한 연구가 필요하다.

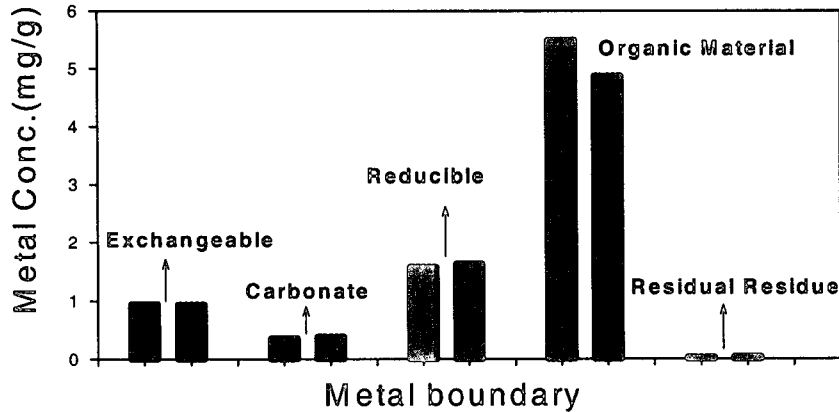


그림 4. Sequential extraction of lead in sea sediment after sorption at $C_0=700\text{ppm}$

사사

본 연구는 한국과학재단 “특정기초연구”의 일환으로 수행되고 있으며, 이에 감사드립니다.

4. 참고문헌

- 1) J. Y. Yang, X. E. Yang, Z. L. He, G. C. Chen, J. L. Shentu, and T. Q. Li, Adsorption-Desorption Characteristics of Lead in Variable Charge Soils, *J. Env. Sci. Health Part A*, 39(8), 1967-1967, 2004.
- 2) D. Dong, Y. M. Nelson, L. W. Lion, M. L. Shuler and W. C. Ghiorse, Adsorption of Pb and Cd Onto Metal Oxides and Organic material in Natural Surface Coatings as Determined By Selective Extractions : New Evidence for the Importance of Mn and Fe Oxides, *Wat. Res.*, 34(2), 427-436, 2000.
- 3) N. T. Basta and S. L. McGowen, Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil, *Envi. Poll.*, 127, 73-82, 2004.
- 4) Y. B. Ma and N. C. Uren, Transformation of heavy metals added to soil-application of a new sequential extraction procedure, *Geoderma*, 84, 157-168, 1998
- 5) A. Kard and M. Tomson, Critical Evaluation of Desorption Phenomena of Heavy Metals from Natural Sediments, *Evrion. Sci. Technol*, 37, 5566-5573, 2003