

노화(aging)가 연안 퇴적물 내 납과 카드뮴의 흡/탈착 거동에 미치는 영향

(Effect of aging on the sorption and desorption behaviors of Pb and Cd
in the coastal sediment)

곽 문 용·신 원 식

경북대학교 환경공학과
(E-mail: wshin@knu.ac.kr)

요 약 문

오염 퇴적물내 중금속의 방출과 이에 따른 생이용성(bioavailability)은 기존의 가역 평형관계로써 설명하기에 불충분한 것으로 알려져 있다. 최근 연구결과에 의하면 이러한 탈착 저항성을 설명하기 위한 비가역적 모델에 의해 퇴적물내 중금속의 탈착저항성 부분이 존재함이 밝혀졌다. 탈착저항성에 대해서는 아직 충분한 규명이 이루어지지 않았으나, 오염물질의 노화(aging)에 의해 일단 탈착저항성을 띠게 되면 생이용성(bioavailability)이 감소되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 노화(aging)가 연안 퇴적물 내 납과 카드뮴의 흡/탈착 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 연속 탈착실험과 biphasic 탈착모델을 적용함으로써 납과 카드뮴의 탈착저항성을 규명하고자 하였다. 그리고 연속 추출 실험을 통해서 노화(aging)에 따른 퇴적물 내 납과 카드뮴의 흡착 기작을 규명하고자 하였다. 연속탈착 실험 결과 시간이 경과함에 따라 탈착저항성부분의 크기가 증가하였으며, 연속추출 실험 결과 납의 경우 carbonate fraction에서 추출된 납이 가장 많았으며, 노화(aging) 따라 exchangeable fraction에서 추출된 납이 감소하는 반면 reducible, organic material, residual fraction에서 추출된 납의 양이 증가하였다. 카드뮴의 경우 가장 많은 양이 추출된 단계는 exchangeable fraction이었으며, organic material fraction에서는 카드뮴이 추출되지 않았다. 노화(aging) 따라 reducible fraction과 residual fraction에서의 추출량이 증가하는 경향을 보였으나 그 양은 매우 적은 것으로 나타났으며, 노화(aging)에 따른 exchangeable fraction과 carbonate fraction에서의 추출량은 큰 변화가 없었다.

Key words: aging, sorption, desorption, sea sediment, heavy metal, sequential desorption, biphasic model, sequential extraction

1. 서론

퇴적물 내 중금속의 총 농도는 중금속의 생이용성(bioavailability)에 영향을 주는 퇴적물의 특성으로 고려되기 어렵기 때문에 유기체에 대한 중금속의 독성을 예측하기에 적합하지 않다. 또한 생이용성의 변화를 무시하면 독성을 나타내는 중금속 농도의 예측을 과대평가할 수 있으므로 오염된 퇴적물의 독성 평가에 있어서 중금속의 생이용성(bioavailability)의 중요성은 널리 인지되고 있다. 생이용성(bioavailability)은 탈착저항성과 매우 밀접한 관계가 있다. 퇴적물에 대한 중금속의 탈착저항성은 흡착(adsorption), 흡수(absorption), 이온교환, surface complexation, surface precipitation 등 매우 복잡한 반응들이 복합적으로 관여되는 것으로 설명되어지고 있으며, 근래의 연구결과에 따르면 퇴적물 내 중금속의 생이용성(bioavailability)은 노화(aging)에 따

라 감소한다고 보고되고 있다. 그러므로 퇴적물 내 중금속의 노화(aging)에 따른 탈착저항성 부분과 생이용성의 정확한 예측은 퇴적물 내 중금속의 독성평가를 위해 매우 중요하다. 본 연구에서는 연안 퇴적물에 대한 중금속(납, 카드뮴)의 흡/탈착에 있어서 노화(aging)의 영향을 연구하고 탈착저항성 부분을 구체적으로 조사하기 위해서 100일 간의 흡착실험을 수행한 후 연속탈착과 연속추출 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 퇴적물은 전북 부안 연안(A)과 전남 순천만의 퇴적물(B, C)을 자연 건조한 후 표준 200 mesh 체로 걸러서 사용하였으며, 표 1에는 퇴적물의 특성을 나타내었다. 중금속은 PbNO₃(Aldrich Chemical Co.)와 CdNO₃(Kanto Chemical Co.)를 1,000 mg (as Me²⁺)/L으로 제조하여 흡착 실험을 수행하였으며, 0.01 M의 NaNO₃를 전해질 용액으로 사용하였다. 흡/탈착 실험시 0.05 M의 MES buffer를 사용해서 중금속 용액과 퇴적물의 pH를 5.5로 고정하여 수행하였다.

표. 1 퇴적물의 특성

		A	B	C
위치	북위	35° 82' 12"	34° 82' 52"	34° 87' 39"
	동경	126° 65' 63"	127° 40' 74"	127° 35' 74"
pH		8.0	7.9	7.8
Organic C(%)		0.88	0.76	0.38
Quartz(%)		52	43	47
Muscovite(%)		23	38	36
Albite(%)		22	16	13
Kaolinite(%)		3	3	3

2.2. 실험 방법

2.2.1 흡착 및 연속탈착 실험

흡/탈착 실험은 회분식으로 수행하였다. 흡착실험은 50ml의 polycarbonate centrifuge tube(Nalgene Co.)에 퇴적물 1 g을 넣고 초기농도가 1000 mg (as Me²⁺)/L인 중금속 용액을 head space가 없이 채운 다음 tumbler를 사용해서 1일, 30일, 100일 동안 흡착 시킨 후 2,800 rpm에서 20분간 원심 분리하여 상등액을 Cellulose Nitrate Membrane Filter (Whatman, 0.2 μ m)로 필터한 다음 AAs(Varian, AA-250)를 사용하여 수용액상의 평형농도를 측정하였다. 일정 기간 동안 흡착된 퇴적물을 전해질 용액(0.05 M MES + 0.01 M NaNO₃, pH 5.5)을 사용해서 24hr 동안 탈착실험을 수행하였으며, 총 10회에 걸쳐서 연속 탈착실험을 수행하였다.

2.2.2 연속추출 실험(Tessier 등, 1979)

- Exchangeable fraction : 1 M MgCl₂ 8 ml을 투입하여 23°C에서 1시간 동안 추출
- Carbonate fraction : pH 5로 조절한 1 M NaOAc를 넣어 상온에서 3시간 동안 추출
- Reducible(Iron and Manganese Oxide) fraction : 20 ml의 0.04 M NH₂OH·HCl을 넣은 후 96°C에서 6시간 동안 추출
- Organic Material fraction : 0.02 M HNO₃ 3 ml과 H₂O₂(30%) 8 ml을 넣은 후 95°C에서 3시간 동안 추출한다. 그리고 시료를 식힌 후 10 ml 3.2 M NH₄OAC(20% HNO₃)을 넣고, 상온에서 200 rpm으로 30분간 교반하여 추출
- Residual fraction : 20 ml HF(40%)와 4 ml의 HClO₄(70%)를 넣고 85°C에서 10시간 추출

모든 시료는 2,800 rpm에서 20분간 원심 분리하여 상등액을 Cellulose Nitrate Membrane Filter(Whatman, 0.2 μ m)로 여과한 후 AAs(Varian, AA-250)를 이용해 수용액상의 농도를 측정하였다.

2.3 Biphasic model

Biphasic 모델은 아래와 같이 정의 된다(Kan 등, 1998).

$$q = q^{rev} + q^{irr} = K_p C + \frac{K_p^{irr} \cdot q_{max}^{irr} \cdot C}{q_{max}^{irr} + K_p^{irr} \cdot C}$$

여기서 q (mmol/g)은 흡착된 중금속의 양, q^{rev} (mmol/g)은 가역적 탈착량, q^{irr} (mmol/g)은 비가역적 탈착량을 나타내며, K_p (mmol/g/mmol/L)는 선형분배계수, C (mmol/L)는 용액상의 평형농도를 나타낸다. 그리고 K_p^{irr} 은 탈착 저항성 부분의 분배계수이며, q_{max}^{irr} 은 탈착 저항성 부분의 최대용량을 나타낸다.

3. 결과 및 토론

그림 1과 2는 노화(aging)에 따른 납과 카드뮴의 흡/탈착 실험과 biphasic 모델로 fitting한 결과를 나타내었다. 모든 퇴적물에서 납이 카드뮴보다 더 많은 흡착량을 보였으며, 상대적으로 낮은 탈착비율을 보였다. 100일이 경과한 후 납의 경우 A, B, C 퇴적물의 탈착비율은 각각 48.8, 43.5, 65.5%로 나타났으며, 카드뮴의 경우 50.6, 56.4, 59.3%로 나타났다.

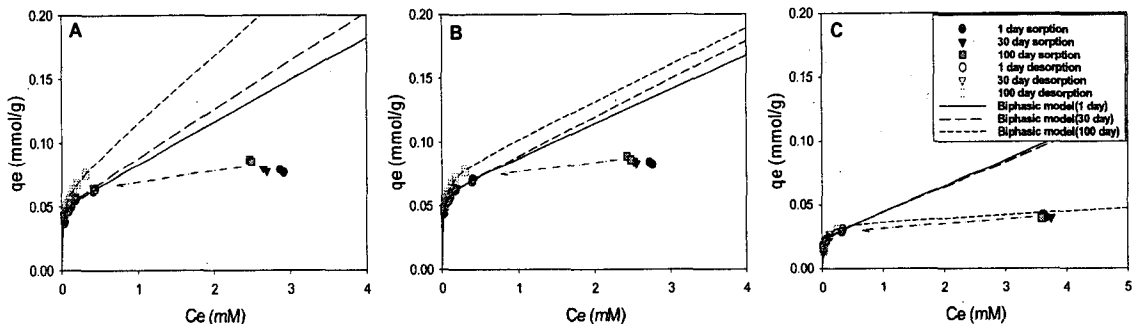


그림 1. 퇴적물에 대한 납의 시간별 흡착과 연속 탈착(10회)
퇴적물(A: 전북 부안, B: 전남 순천만-1, C: 전남 순천만-2)

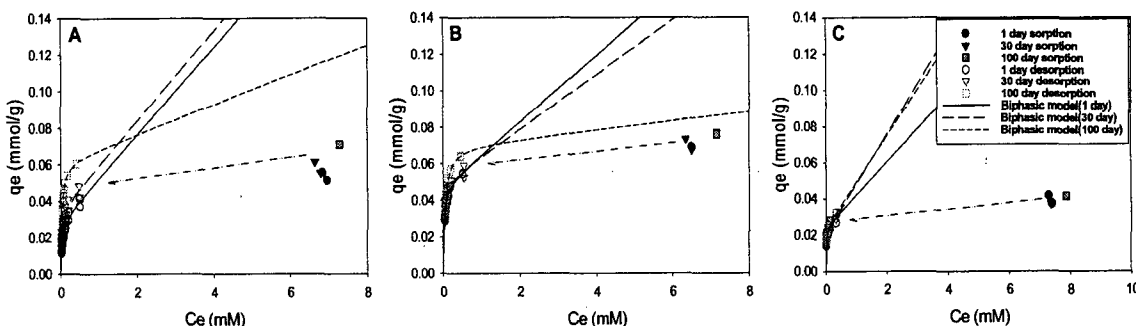


그림 2. 퇴적물에 대한 카드뮴의 시간별 흡착과 연속 탈착(10회)
퇴적물(A: 전북 부안, B: 전남 순천만-1, C: 전남 순천만-2)

표 2와 3에는 각 중금속에 대한 모델 fitting 결과를 나타내었다. 10회에 걸친 연속탈착 결과를

biphasic 모델로 fitting한 결과 모든 퇴적물에서 높은 R^2 값을 보였으며, 시간이 경과함에 따라 탈착 저항성 부분의 최대용량(q_{max}^{irr})이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 시간이 지나면서 탈착저항성이 증가하는 종래의 연구결과(Matthew 등, 2001)와 일치하는 것으로 사료되며, 퇴적물에 대한 납과 카드뮴의 탈착시 탈착저항성이 존재하는 것으로 사료된다.

표 2. 납에 대한 biphasic 모델 parameter

	A			B			C		
	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day
K_p	0.033 ±0.008	0.038 ±0.008	0.052 ±0.010	0.030 ±0.006	0.027 ±0.007	0.029 ±0.013	0.020 ±0.005	0.020 ±0.001	0.003 ±0.009
q_{max}^{irr}	0.051 ±0.003	0.051 ±0.003	0.064 ±0.004	0.060 ±0.002	0.061 ±0.003	0.074 ±0.004	0.024 ±0.001	0.025 ±0.000	0.035 ±0.003
K_P^{irr}	4.718 ±0.899	5.796 ±1.260	2.764 ±0.281	5.418 ±0.596	5.360 ±0.762	3.352 ±0.353	2.138 ±0.296	1.244 ±0.029	0.968 ±0.056
R^2	0.938	0.926	0.985	0.972	0.953	0.972	0.945	0.998	0.982

표 3. 카드뮴에 대한 biphasic 모델 parameter

	A			B			C		
	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day
K_p	0.024 ±0.009	0.024 ±0.013	0.008 ±0.006	0.018 ±0.003	0.015 ±0.008	0.002 ±0.001	0.018 ±0.011	0.027 ±0.006	0.025 ±0.005
q_{max}^{irr}	0.030 ±0.004	0.036 ±0.006	0.061 ±0.003	0.048 ±0.001	0.050 ±0.004	0.070 ±0.004	0.024 ±0.003	0.021 ±0.001	0.024 ±0.001
K_P^{irr}	0.894 ±0.167	1.571 ±0.451	2.257 ±0.157	2.266 ±0.142	2.274 ±0.385	1.456 ±0.083	3.460 ±1.109	6.772 ±2.287	3.543 ±0.631
R^2	0.914	0.815	0.977	0.985	0.895	0.983	0.734	0.826	0.929

노화(aging)에 따른 중금속의 흡착기작을 알아보기 위해 연속추출 실험을 수행하였다. 연속 추출의 각 단계중 exchangeable fraction의 중금속은 이동성과 생이용성이 가장 큰 반면에 residual fraction은 중금속이 퇴적물내 광물의 결정성 격자(crystalline lattice) 내에 존재하여 이동성이 가장 떨어지는 것으로 여겨지고 있다. 그리고 carbonate fraction의 중금속은 탄산염과 결합해서 침전된 형태이며, reducible fraction의 중금속은 금속 산화물(Fe-, Al-, Mn-oxide)과, organic fraction의 중금속은 biomass 또는 humic 물질과 결합한 형태로 설명되고 있다. carbonate, reducible, organic fraction의 중금속은 상대적으로 이동성이 크다(Anxiang 등, 2005).

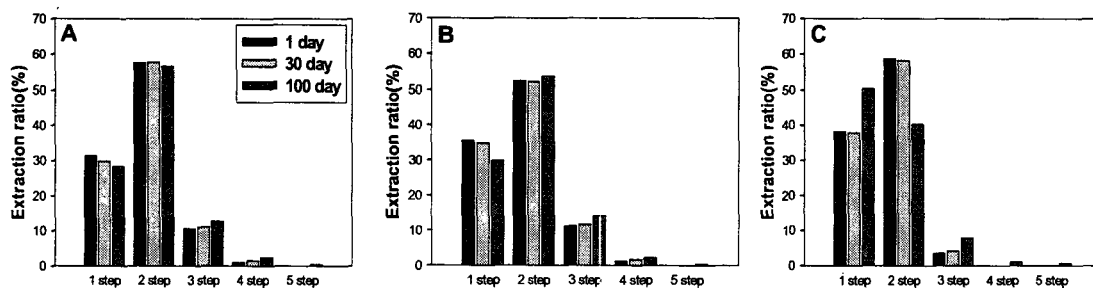


그림 3. 시간별 흡착 후 납의 연속추출 퇴적물(A: 전북 부안, B: 전남 순천만-1, C: 전남 순천만-2)

표 4. 연속추출을 통한 각 단계별 납의 탈착비율(%)

Fraction(step)	A			B			C		
	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day
Exchangeable(1)	31.2	29.8	28.3	35.4	34.8	29.9	38.0	37.8	50.4
Carbonate(2)	57.4	57.6	56.5	52.4	52.1	53.6	58.5	58.1	40.2
Reducible(3)	10.5	11.1	12.6	11.2	11.5	14.0	3.4	4.1	7.7
Organic material(4)	0.9	1.5	2.3	1.1	1.6	2.1	0.0	0.0	1.0
Residual(5)	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.6

그림 3과 표 4는 각각의 흡착 시간 동안 납을 흡착 시킨 후 연속추출 실험법으로 납을 추출한 결과를 나타내었다. A, B 퇴적물의 경우 exchangeable fraction에서 추출된 납의 양이 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 보였다. carbonate fraction에서 추출된 납의 경우 모든 퇴적물에서 가장 많은 양의 납이 추출되었으나 시간에 따른 추출량은 큰 변화가 없었다. A, B, C 퇴적물에서 reducible fraction과 organic material fraction에서 추출된 납의 양은 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 모든 퇴적물에서 residual fraction의 납은 100일간의 흡착 퇴적물에서만 추출되었다.

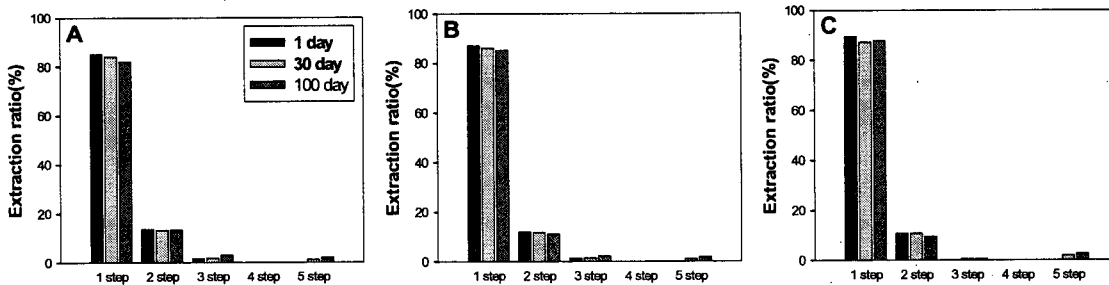


그림 4. 시간별 흡착 후 카드뮴의 연속추출 퇴적물(A: 전북 부안, B: 전남 순천만-1, C: 전남 순천만-2)

표 5. 연속추출을 통한 각 단계별 카드뮴의 탈착비율(%)

Fraction(step)	A			B			C		
	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day	1 day	30 day	100 day
Exchangeable(1)	85.1	84.1	81.9	86.9	86.1	85.1	89.3	87.2	87.7
Carbonate(2)	13.5	13.1	13.3	11.8	11.7	11.1	10.7	10.7	9.4
Reducible(3)	1.5	1.8	2.9	1.2	1.3	2.2	0.0	0.4	0.5
Organic material(4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Residual(5)	0.0	1.1	1.9	0.0	0.9	1.7	0.0	1.8	2.4

그림 4와 표 5는 각각의 흡착 시간 동안 카드뮴을 흡착 시킨 후 연속추출 실험법으로 카드뮴을 추출한 결과를 나타내었다. A, B, C 퇴적물에서 다섯 단계중 가장 많은 양의 카드뮴이 추출된 단계는 exchangeable fraction이었으며, organic material fraction에서는 카드뮴이 추출되지 않았다. McGrath와 Cegarra(1992)에 따르면 하수슬러지로 개량된 토양의 중금속을 CaCl₂로 추출하였을 때 납, 구리, 아연 보다 많은 양의 카드뮴이 추출 되었다고 보고하고 있으며, Naidu 등(1994)에 따르면 exchangeable fraction의 카드뮴은 수화되고 퇴적물의 바깥쪽 표면의 착화합물에 흡착됨으로써 exchangeable fraction에 흡착된 카드뮴의 이동을 억제한다고 보고하고 있다. 모든 퇴적물에서 시간이 경과함에 따라 reducible fraction과 residual fraction에서의 추출량이 증가하는 경향을 보였으나 그 양은 매우 적은 것으로 나타났다. exchangeable fraction과 carbonate fraction에서의 시간에 따른 추출량은 큰 변화가 없었다. 이상의 실험결과 퇴적물내 중

금속의 흡/탈착 특성은 노화(aging)에 영향을 받는 것으로 사료된다. 그러므로 퇴적물 내 중금속의 노화(aging)에 따른 탈착저항성 부분과 생이용성(bioavailability)의 정확한 예측은 퇴적물 내 중금속의 위해성평가를 위해 매우 중요한 요소로 사료된다.

사사

본 연구는 한국과학재단 “특정기초연구”의 일환으로 수행되었으며, 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) M. T. Morera, J. C. Echeverria, C. Mazkarian, J. J. Garrido, Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils, *Environmental pollution*, 113, 135-144, 2001.
- 3) S. P. McGrath, J. Cegarra, chemical extractability of heavy metals during and after long-term application of sewage to soil, *J. Soil Sci.* 43, 313-321, 1992.
- 4) R. Naidu, N. S. Bolan, R. S. Kookana, K. G. Tiller, Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils, *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419-429, 1994.