

## Characteristics of phosphorus containing waste-bones

황안나<sup>1</sup> · 이수형<sup>2</sup> · 김지형<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 사회환경시스템공학과

<sup>2</sup>한국철도기술연구원

Corresponding author : hyeong@korea.ac.kr

### 요 약 문

오염된 토양이나 지하수에 존재하는 중금속을 고정화시키기 위한 소스로 세 가지 종류의 뼈를 검토해보았다. 뼈 속에 있는 여러 종류의 calcium phosphate를 XPS로 분석한 결과,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (octa-calcium phosphate)가 공통적으로 들어 있었고, 참치 뼈에는 유일하게 유기물 형태의 인이 들어 있었다. 증류수를 이용한 실험에서 뼈 속의 인산염은 액상에 쉽게 용출되기 때문에 중금속 고정화에 중요한 소스가 될 수 있다는 것을 알았다.

### 1. 서론

중금속 고정화 매커니즘 중의 하나는 애퍼타이트가 용해되어 중금속과 결합하여 낮은 용해도를 갖게 되어 침전된다는 것이다. 인산염 점토, 인회암, 뼈 등과 같이 인산염을 갖고 있는 다양한 물질들은 토양이나 지하수, 침전물 속에 존재하는 중금속들을 고정화시키는데 연구되어왔다[1-5].

인산염이 시간당 빠져 나오는 속도는 중금속에 고정화에 중요한 지표가 된다[1,12]. 특히 PRB(Permeable Reactive Barrier)와 같은 원위치 처리 시스템에 적용하기 위해서는 이것이 아주 중요하다. 그러나 뼈들을 재활용하여 중금속 고정화에 이용한 연구들을 보면 인산염의 총량과 시간 당 인산염이 빠져 나오는 농도는 나타나 있지 않았다.

본 연구에서 인산염을 존재하고 있는 세 가지 종류의 뼈를 이용하여 다양한 calcium phosphate의 종류를 알아냈고, 인산염의 총량과 뼈에서 용출되어 나오는 인산염의 농도를 측정하였다.

### 2. 본론

실험에 사용된 참치, 소, 돼지 등은 유기물을 제거하여 100℃ 에서 24시간 건조시키고, 잘게 부수어 60~100 $\mu\text{m}$  크기의 파우더를 사용하였다.

인산염을 포함한 화학적 조성은 XPS(XPS; Physical Electronics PHI 5800 ESCA System with monochromatic Al K $\alpha$  X-rays (1486.6 eV))로 측정하였다.

인의 5가지 종류별 분류는 CRM-BCR 684 William procedure에 바탕을 둔 추출방법을 사용하였다[10,11]. 이 결과 각각의 농도는 ICP-AES (Jobin Yvon 138 Ultima 2C)로 측정하였다.

마지막으로 뼈에서 액상으로 빠져 나온 인산염의 농도는 IC(Dionex LC20, USA)로 측정하였다.

### 3. 결론

XPS를 이용하여 인을 포함하고 있는 뼈의 화학적 조성을 분석한 결과를 그림 1과 표 1에 나타내었다. 세 가지 뼈에는  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  가 공통적으로 들어 있었고, 참치 뼈에만 OP(Organic phosphorus)가 들어 있었다.

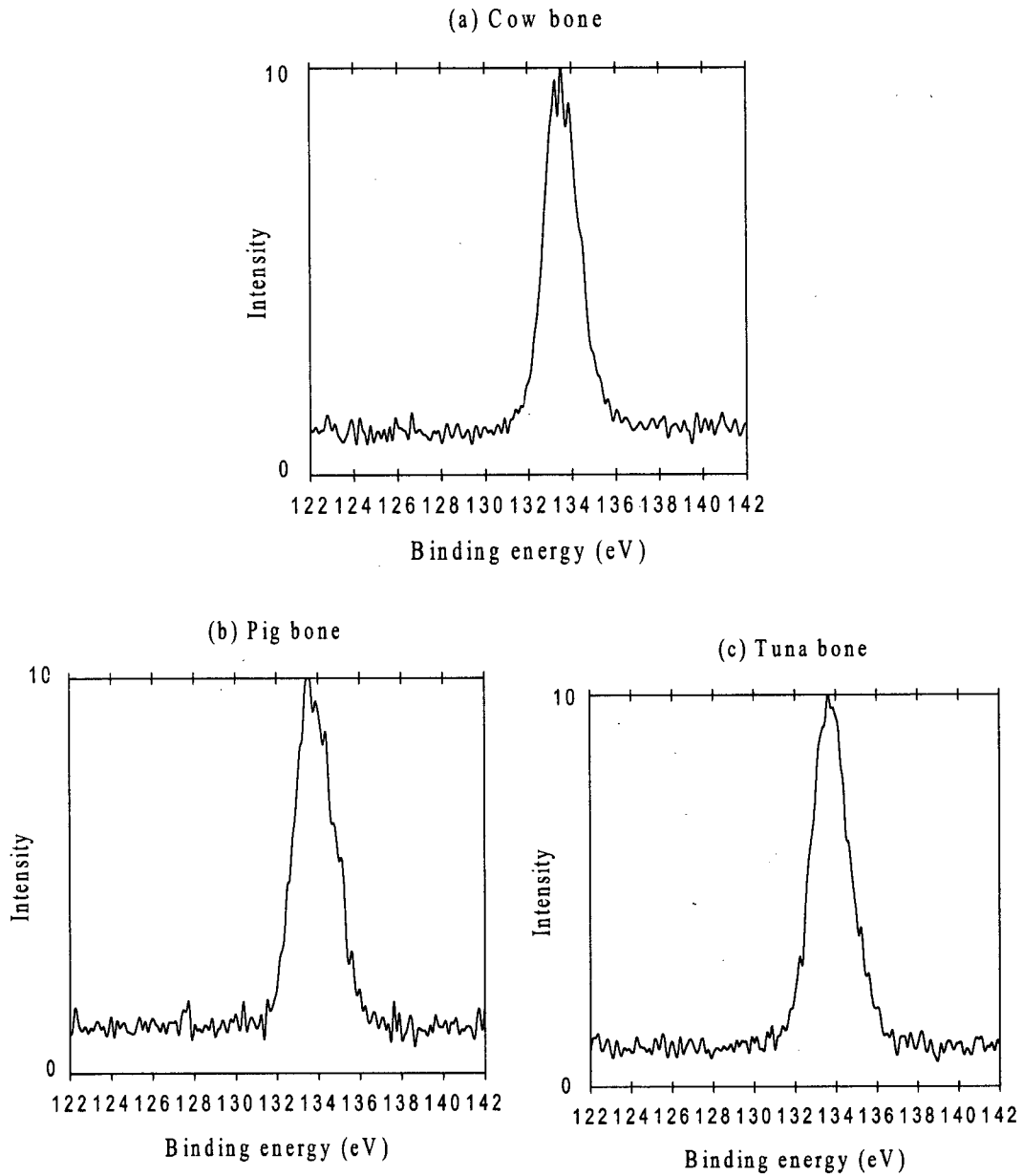


Figure 1. XPS spectra of bone powders

Table 1. The chemical composition of phosphorus containing materials in the bones

Binding energy (eV)	Formula	Bone
132.3	$\text{PO}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	tuna
132.9	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	cow
133.2	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	cow, pig, tuna
133.8	$\text{CaHPO}_4, \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	cow, pig
134.3	$\text{H}_3\text{PO}_4$	pig
135	$\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	tuna

Table 2. The fractions of phosphorus from the CRM BCR-684 protocol [mg /kg]

Fraction	Cow bone	Pig bone	Tuna bone
TP	1190.6	925.1	873.0
AP	962.7	775.8	546.5
NAIP	61.3	62.5	34.3
IP	1072.2	856.5	689.2
OP	83.3	55.8	153.8

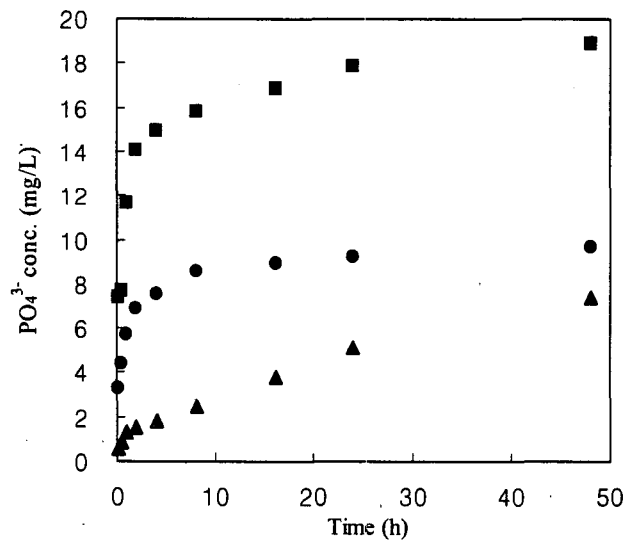


Figure 2. Variation of  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration in de-ionized water with leaching time (■-cow bone, ●-pig bone, ▲-tuna bone)

Calcium phosphate가 중금속과 결합하여 침전될 때 용해도가 낮아지지만, 특히 hydroxyapatite를 보면 납과 결합하여 hydroxy-phyromorphite라는 새로운 광물질을 형성할 때 25°C 에서 용해도가  $92.13 \times 10^{-59}$  으로 매우 낮은 것을 알 수 있다[13].

CRM-BCR 684 방법을 이용한 다섯 가지 인의 형태별 분석 결과는 표 2에 나타내었다.

뼈 속의 AP(Apatite-phosphorus)는 총 인의 62.6% ~ 83.9% 으로 중금속 고정화를 위한 중요한 소스가 된다는 것을 알 수 있었다.

증류수를 이용하여 용출 실험한 결과 뼈 속의 인산염이 시간 당 빠져 나오는 농도는 그림 2와 같았다. 8시간 후 41.8%, 29.6%, 9.2% 였고, 48시간 이후에는 50%, 33.5%, 27.5% 였다. 이 실험을 통해 뼈 속의 인산염은 액상이나 슬러리 상태에 있는 중금속 고정화에 중요한 소스가 된다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 참고문헌

- [1] Qi Ying Ma et al., "Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks" , Environ. Sci. Technol., 29 , 1118, (1995)
- [2] S. P. Singh et al., "Heavy metal interactions with phosphatic clay: sorption and desorption behavior" J. Environ. Qual., 30, 1961, (2001)
- [3] Merike Peld et al., "sorption and desorption of  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions in apatite-aqueous system" , Environ. Sci. Technol., 38 , 5626, (2004)
- [4] Jhon Yang et al., "Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil" Environ. Sci. Technol., 35, 3553, (2001)
- [5] Wudneh Admassu et al., "Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals" , J. Hazardous materials, B69, 187, (1999)
- [6] M. Ozawa et al., "Removal of aqueous lead using fish bone hydroxyapatite powder" , J. Mater. Sci. Lett., 40, 1037, (2005)
- [7] M. Ozawa, et al., "Removal of aqueous chromium by fish bone waste originated hydroxyapatite " J. Mater. Sci. Lett., 22 , 513, (2003)
- [8] M. Ozawa, et al., "Removal of aqueous manganese using fish bone hydroxyapatite " , J. Mater. Sci. Lett., 22, 136, (2003)
- [9] Y. W. Gu et al., "Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering(SPS) Biomaterials, 25 , 4127, (2004)
- [10] P. Pardo et al., "Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonized extraction procedure" , Anal. Bioanal. Chem., 376, 248, (2003)
- [11] J. J. Gonzalez Medeiros et al., "Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples" , Anal. Bioanal. Chem., 381, 875, (2005)
- [12] Qi Ying Ma et al., "In situ lead immobilization by apatite" , Environ. Sci. Technol., 27, 1803, (1993)
- [13] L. Montastruc et al., "A thermodynamic approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor" , Chemical Engineering Journal, 94, 41, (2003)