

갯벌과 황토에 의한 중금속 (Cu, Cd, Pb)의 흡착 kinetics

유선재 · 김종구 · 김종배*
 군산대학교 해양환경공학과
 *군산대학교 식품공학과

Adsorption Kinetics of metals (Cu, Cd, Pb) in Tidal Flat Sediments and Yellow Loesses

Sun-Jae YOU, Jong-Gu KIM, Jong-Bae KIM*

Dept of Marine Environmental Engineering, Kunsan National University,
 Kunsan 573-702, Korea

*Dept of Food Science & Technology, Kunsan National University,
 Kunsan 573-702, Korea

The purpose of this study was to investigate the adsorption kinetics of heavy metals (Cu, Cd and Pb) using three tidal flat sediments and two yellow loesses. The relationship between adsorption rate calculated by non-linear regression model and chemical parameters was estimated. The contents of ignition loss (I.L.) and Fe, Mn and Al oxides of yellow loess were higher 1.5~6 times than those of tidal flat sediments. But the contents of silt and clay of tidal flat sediment in Eueunri was higher than others. Heavy metals adsorption were occurred rapidly in the initial 30 min and the concentration of adsorbed heavy metals were 4.1~14.7 $\mu\text{g/g}$ for Cu, 2.8~16.7 $\mu\text{g/g}$ for Cd and 43.4~101.7 $\mu\text{g/g}$ for Pb, showing a high cumulative adsorption of 8~70% for Cu, 18~31% for Cd and 19~52% for Pb after 3hr. In initial concentration of $0.5 \times 10^{-5}\text{M}$, adsorption rate of heavy metals by the tidal flat sediments and yellow loesses was the sequence $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. The adsorption kinetics of Cu, Cd and Pb was found to be one-site kinetic model. Especially, in the case of Cu, there was a high negative ($R^2 = -0.88 \sim -0.99$) linear correlation between chemical parameter such as I.L., Al oxide, silt and clay, and adsorption rate coefficients (K_a) calculated by non-linear model.

Key words: Adsorption kinetics, Tidal flat sediment, Yellow loess, One-site kinetics, Non-linear regression model

서 론

갯벌은 어패류의 산란과 먹이 공급처, 홍수예방, 해안선 침식 방지, 관광자원 및 오염물질 정화기능 등에 큰 기여를 하는 것으로 알려져 있다 (You and Kim, 1999; 홍, 1998). 최근 전라북도 연안에서 시행되고 있는 새만금사업과 관련하여 갯벌의 중요성이 크게 부각되었으며, 특히 갯벌의 오염물질 정화기능과 관련한 많은 논란이 일고 있으나, 이에 대한 기초적인 연구가 부족한 실정이다.

한편, 황토는 적조 구제용 살포제로서 국립수산진흥원에서 남해 연안과 서해연안의 적조 구제를 위하여 폭 넓게 사용하고 있고, 이들의 기작에 관한 연구가 수행되어 있다 (Choi et al., 1998, Na et al.; 1996).

생물체에 독성을 띠는 중금속의 제거에 관한 연구는 많은 매체를 사용하여 수행되어져 왔으며 특히 중금속과 토양 사이의 평형 반응에 관한 연구가 많이 수행되고 있다 (Schuster, 1991; Barrow and Cox, 1992; Yin 1996). 갯벌이나 황토 역시 토양의 일종으로 이러한 연구 목적으로 이용될 수 있으나, 현재 갯벌이나 황토에 대한 중금속의 평형반응이나 반응속도를 고려한 연구는 미미한 실정이다. 반응속도에 대한 연구를 통하여 갯벌에서 중금속의 생물이용도, 이동 및 운명을 평가할 수 있으며, 황토 살포시 해수 중금속과의 결합이나 침강 정도를 밝힐 수 있다는 이점이 있다.

토양에서 중금속의 흡착과 탈착반응은 순간적 평형과정이 아닌 시간 의존적이며 토양에서 중금속은 화학적 반응과 확산에 의해 흡착되어진다. 이때 확산은 속도제한 단계 (rate-limiting step)로

알려져 있다 (Sparks, 1989). 대부분 중금속의 kinetic 연구는 batch나 miscible displacement techniques를 이용하나, 이들 방법은 앞서 언급한 확산 영향을 고려하지 않기 때문에 (Ogwada and Sparks, 1985) 정확한 흡·탈착 반응을 평가할 수 없다. 본 실험에서는 이를 보완하기 위하여 stirred-flow 반응기를 이용하였다.

본 연구의 목적은 서로 다른 특성을 가진 3곳의 갯벌과 2곳의 황토를 이용하여 금속 (Cu, Cd, Pb)의 흡착 kinetic을 밝히고, 또한 이들에서 유기물을 제거한 경우 반응속도에 토양의 조성이 미치는 영향을 조사하는데 있다. 그리고 non-linear regression model을 이용하여 흡착속도를 구해 이들과 갯벌 조성과의 상관관계를 밝히고자 한다.

재료 및 방법

1. 대상시료

본 실험에 사용한 갯벌은 조성이 서로 다른 서해안의 3 지점에서 채취하였다. 대부분 사질로 구성된 충남 서천군에 위치한 충장대 갯벌, 사질과 니질이 약 반반씩 분포하는 새만금 매립대상 지역인 부안군 계화도 갯벌 그리고 대부분 니질로 구성된 군산시 옥구군 어은리 갯벌이었다. 황토는 국립 수산 진흥원에서 적조 구제용으로 사용되고 있는 충무와 남해산을 제공받았다.

갯벌과 황토의 물리화학적 특성을 조사하기 위해 pH, 강열감량 (I.L.), COD, 중금속 (Cu, Cd, Pb), 산화 Fe, Mn, Al, 입도 등을 측정하였다. pH는 시료 일정량을 취하고 1N KCl 용액으로 1:1

되게 혼합한 후 3000 rpm에서 30분간 원심분리 시킨 후 상등액을 pH meter로 측정하였으며, I.L.은 105~110°C에서 건조한 시료를 전기로에서 600 ± 25°C로 회화한 후 중량 차이로 구한다. COD는 0.1N KMnO₄를 사용해 2시간 분해 후 소모된 KMnO₄의 양으로 구한다. 중금속은 질산-과염소산-불화수소 법에 의해 시료를 분해한 후 원자흡수분광광도계 (Shimadzu 6001 F)로 측정하였다 (해양수산부 1998, 일본수산자원 보호협회 1980).

산화 Fe, Mn과 Al은 암모늄 옥살레이트로 추출한 후 ICP (Optima 3000XL)로 측정하였다. 갯벌의 입도분석은 시료를 증류수로 탈염시키고 30% 과산화수소수로 유기물을 분해한 후 체 및 피펫 분석법으로 측정하였고, 황토는 대기중에서 건조한 후 덩어리는 손과 나무망치로 잘게 부순 후 체 분석하였다.

2. Kinetic 실험

실험에 사용한 시수는 서해해수로 농도를 Cu 0.25 mg/L, Cd 0.5 mg/L. 그리고 Pb 1.0mg/L 되게 (모든 중금속은 약 0.5×10⁻⁵M) 조절한 후 사용하였다. 본 실험에 사용한 Stirred-flow 반응기는 Fig. 1에 나타낸, Yin (1996)이 개발한 것을 사용하였다.

흡착실험을 위해 0.3 g의 시료와 stirrer를 반응기 내에 넣고 시수 유입과 동시에 뚜껑을 막고 유입용액을 약 0.5 ml/min 속도로 주입하였다. 유출수는 최초 2분 그리고 5분 간격으로 받았다. 유출수의 중금속 농도는 AAS (Shimadzu 6001 F)로 측정하였다.

중금속 흡착 kinetic에 갯벌이나 황토의 유기물이 미치는 영향을 확인하기 위해, 어은리, 춘장대갯벌과 충무산 황토의 유기물을 H₂O₂로 제거하였다. 반응기내 중금속 흡착을 고려하기 위해, 앞서 언급한 방법과 같이 반응기에 시료를 넣지 않고 공시험 흡착을 행하였다.

전체 실험을 행하는 동안 유속을 기록하였으며 유속의 변화는 5% 미만이었다. magnetic stirrer는 반응기내에서 시수와 시료의 혼합을 위해 사용하였고, 혼합속도는 시료가 반응기내 상부로 옮겨지지 않게 유지시켰다.

3. 자료 분석

흡착된 중금속의 양은 갯벌이나 황토를 반응기내에 넣은 경우와 넣지 않은 경우에 있어 유출수 농도 차이로 계산하였으며 (Sparks, 1989; Yin, 1996) 누적 흡착식은 다음과 같다.

$$Q_a(t_i) = \frac{\sum [C_{ib} - C_{is}] \Delta T_i / V + [C_b(t_i) - C_s(t_i)]}{W} \quad (1)$$

여기서 Q_a는 시간 t_i에서 누적 흡착량 (μg/g) 이고 J는 유속 (L/min)이다. ΔT_i는 시수 채취간격 (min), C_i는 i번째 유출수중 중금속 농도 (μg/L) 그리고 C(t_i)는 시간 t_i에서 반응기내 중금속 농도 (μg/L)이다. V는 반응기의 부피 (L), W는 반응기내 갯벌이나 황토의 농도 (g/L) 그리고 첨자 s와 b는 반응기에 갯벌이나 황토를 넣은 경우와 넣지 않은 경우를 각각 나타낸다.

식 (1)에서 유출수중 중금속 농도는 직접 측정하여 구했으나 반응기내 중금속 농도는 각각의 실험 후 계산으로 구하였다.

결과 및 고찰

1. 갯벌과 황토의 물리화학적 특성

갯벌과 황토 중 흡착에 영향을 주는 각 성분의 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

갯벌의 pH는 7.36~7.79로 약 염기상태이고 황토는 pH 4.73~5.52로 산성상태이었다. 갯벌과 황토의 유기물 지표인 강열감량 (I.L.)은 황토가 9.23~10.21%로 갯벌 중 가장 높은 함량을 나타내는 어은리 갯벌의 4.23%보다 2배 이상 높은 함량을 나타냈다. 중금속 중 Cu 농도는 황토가 68.1~68.6 mg/kg으로 갯벌보다 3~16배, Cd 농도는 2~7배 높았다. 하지만 Pb의 농도는 갯벌이 17.3~29.3 mg/kg으로 황토의 11.4~19.6 mg/kg보다 약간 높았는데 이는 선박등에 의한 인위적인 오염 때문인 것으로 판단된다. 갯벌과 황토의 산화철, 망간, 알루미늄의 함량은 황토가 갯벌보다 산화철이 2~4배, 산화망간 1.5~6배 그리고 산화알루미늄 1.8~3배 높게 나타났다. 갯벌과 황토의 입자 중 니사질 (Silt+Clay) 함량은 어은리 갯벌이

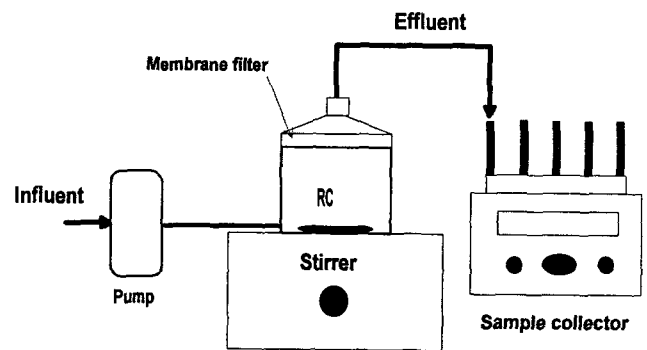


Fig. 1. Schematic of equipment for adsorption experiment. (RC : Reactor chamber)

Table 1. Physio-chemical characteristics of the tidal flat sediments and yellow loesses.

Sample Items	Tidal flat sediment			Yellow loess	
	Eueunri	Gyewhado	Chunjangdae	Namhae	Chungmu
pH	7.36	7.66	7.79	5.52	4.73
I.L. (%)	4.32	1.06	0.64	9.86	9.48
COD (mg/kg)	13,632	2,587	2,260	2,360	2,238
Cu (mg/kg)	25.8	10.3	4.3	68.1	68.6
Cd (mg/kg)	2.0	0.8	1.1	5.1	5.8
Pb (mg/kg)	29.3	17.3	22.5	11.4	19.6
Fe ₂ O ₃ (mg/kg)	5.5	2.9	2.8	11.2	11.7
MnO (mg/kg)	0.11	0.03	0.04	0.16	0.18
Al ₂ O ₃ (mg/kg)	14.7	11.1	7.8	23.6	24.4
Fine Sand (>0.125 mm)	0.2	22.2	59.3	65.8	73.6
Very Fine Sand (0.125-0.063)	1.0	62.6	38.5	26.0	15.3
Silt+Clay (0.063mm>)	98.8	15.2	2.2	18.2	15.3

98.8%로 가장 높았고 계화도 갯벌과 황토의 함량은 15.3~18.2%로 비슷한 수준이었고 춘장대 갯벌에서 2.2%로 가장 낮았다.

2. 흡착 kinetics

흡착실험을 하기 전에 Bar-Tal et al. (1990)과 Yin (1996)의 방법에 따라 반응기내에서 증금속과 갯벌이나 황토의 반응이 순간적인지 아니면 역학적으로 조절 가능한지를 알아보았다. 이 방법은 만약 반응기내에 비평형 상태가 존재한다면 반응이 완료(평형상태)되기 전 일정 시간 유입을 중단하였다가 재 유입하는 경우 유출수의 농도가 현저히 감소하게 되며, 반응이 순간적이라면 유출수의 농도는 시간에 따라 연속적이다. 본 실험에서는 계화도 시료를 대상으로 유입수 일시 중단에 따른 유출수의 농도변화를 실험한 결과, Fig. 2와 같이 30분 운전한 후 유입수를 중단함에 따라 구리의 유출수 농도가 급격히 감소하는 패턴을 보였다. 따라서 이는 반응기내에서 갯벌이나 황토에 대한 구리의 반응이 순간적이기보다는 시간에 의존한다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Yin (1996)의 수은 흡착실험과 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 3~5는 갯벌과 황토의 시간에 따른 Cu, Cd와 Pb의 흡착 kinetics를 나타낸 것이다. 흡착은 초기에 빠르게 일어났다.

Cu의 경우 30분까지 누적흡착량은 갯벌인 어은리 13.9 $\mu\text{g/g}$, 계화도 14.3 $\mu\text{g/g}$, 춘장대 14.7 $\mu\text{g/g}$ 그리고 황토인 남해 4.1 $\mu\text{g/g}$, 충무 9.8 $\mu\text{g/g}$ 으로 3시간 운전했을 때 최대 누적흡착량의 각각 25%, 58%, 70%, 8% 및 17%를 차지하였다 (Fig. 3). 이들 30분까지 누적흡착속도와 갯벌과 황토에 함유되어 있는 유기물 (I.L.)과 산화알루미늄과는 상관계수 -0.93의 높은 역상관관계를 나타내, 유기물과 산화알루미늄이 적은 시료일수록 빠르게 흡착을 하였다.

Cd의 경우 30분까지 누적흡착량은 어은리 14.9 $\mu\text{g/g}$, 계화도

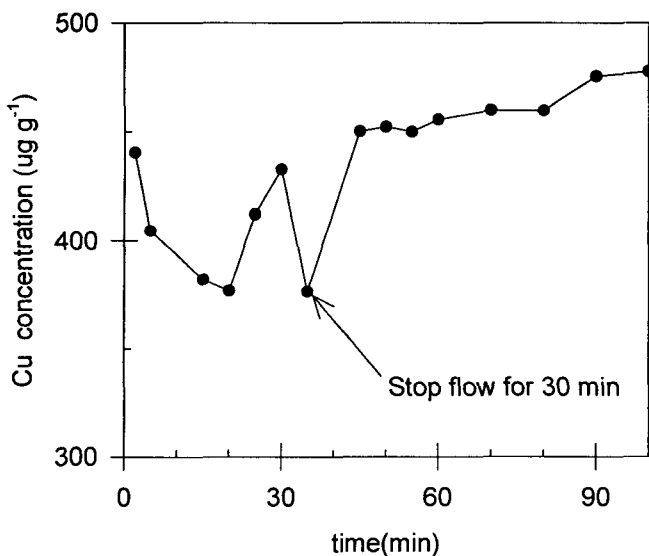


Fig. 2. Cumulative adsorption concentration of Cu at an influent concentration of 0.5 mg/L with stopping flow at 30 min.

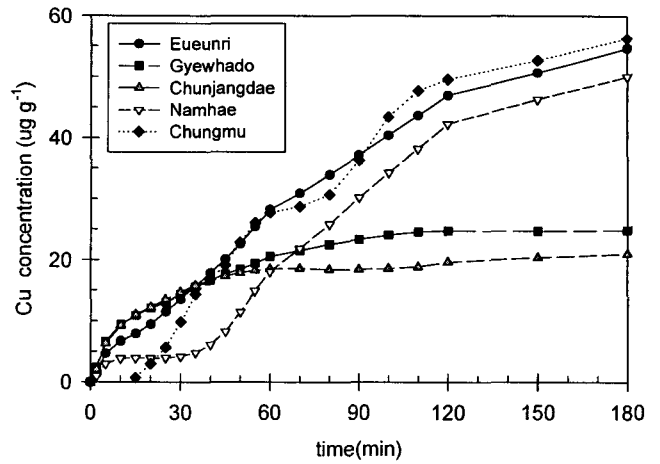


Fig. 3. Cumulative adsorption concentration of Cu on tidal flat sediments and yellow loesses at an influent concentration of 0.5 mg/L.

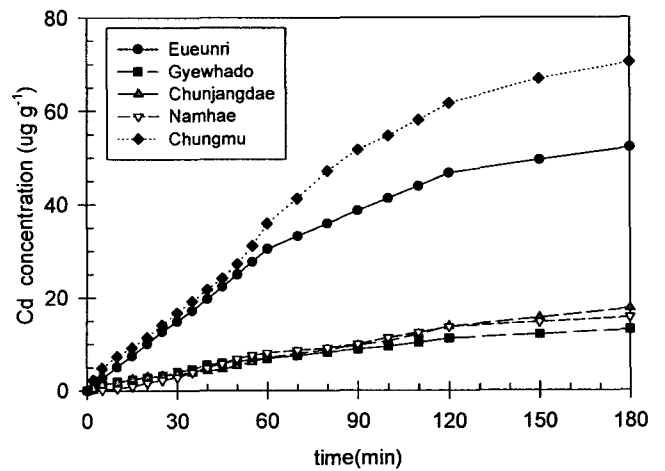


Fig. 4. Cumulative adsorption concentration of Cd on tidal flat sediments and yellow loesses at an influent concentration of 0.5 mg/L.

4 $\mu\text{g/g}$, 춘장대 3.6 $\mu\text{g/g}$, 남해 2.8 $\mu\text{g/g}$ 및 충무 16.7 $\mu\text{g/g}$ 으로 3시간 운전했을 때 최대 누적흡착량의 각각 29%, 31%, 21%, 18% 및 24%를 차지하여 (Fig. 4), Cd 초기흡착에 갯벌이나 황토의 물리화학적 조성의 영향은 나타나지 않았다.

Pb의 경우 30분까지 누적흡착량은 어은리 94.8 $\mu\text{g/g}$, 계화도 52.2 $\mu\text{g/g}$, 춘장대 85.2 $\mu\text{g/g}$, 남해 43.4 $\mu\text{g/g}$ 및 충무 101.7 $\mu\text{g/g}$ 으로 3시간 운전했을 때 누적흡착량의 각각 24%, 31%, 52%, 19% 및 25%를 차지하였고 (Fig. 5), 이들 30분까지 누적흡착속도와 갯벌과 황토의 유기물 (I.L.)과는 상관계수 -0.75 그리고 산화알루미늄과는 상관계수 -0.79의 역 상관관계를 나타내어 Cu와 같이 유기물과 산화알루미늄이 적을수록 빠르게 흡착을 하였다.

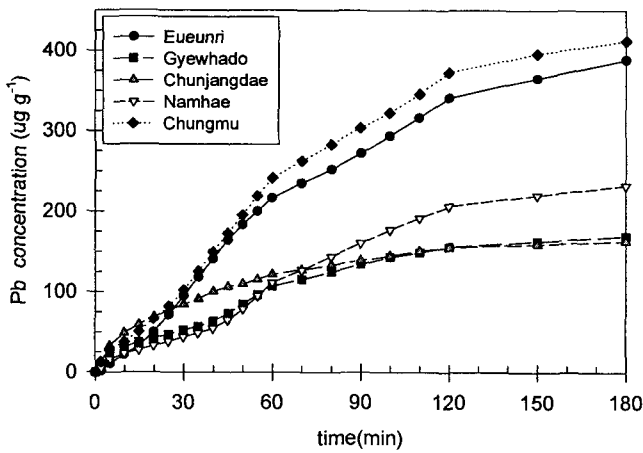


Fig. 5. Cumulative adsorption concentration of Pb on tidal flat sediments and yellow loesses at an influent concentration of 0.5 mg/L.

흡착평형에 도달하는 시간은 토양의 특성에 따라 달라진다. 일반적으로 유기물함량이 큰 시료는 유기물 함량이 적은 시료보다 평형도달 시간을 더 필요로 한다 (Yin, 1996). Fig. 3의 Cu 경우 유기물 함량이 낮은 춘장대와 계화도 갯벌은 60~90분 사이에 평형에 도달하지만 유기물 함량이 높은 나머지 3개 시료에서는 150분까지도 급격한 증가를 나타낼 뿐 아니라 실험을 끝낸 3시간까지도 평형에 도달하지 않은 것으로 판단되었다.

2가 천이 양이온 금속은 pH 변화에 따라 유사한 흡착 거동을 나타내지만, 동일한 pH에서 흡착량은 매우 다르다. Elliott et al. (1986)에 의하면 초기 금속농도 (mole/l)를 동일하게 하여 Atlantic Coastal Plain에서 채취한 산성토양으로 흡착실험을 한 결과 흡착 양은 $Pb > Cu > Zn > Cd$ 로 보고하였다. 본 실험에서도 이온 강도가 큰 해수에 동일한 중금속농도 ($2 \times 10^{-5} M$)가 되게 하여 실험한 결과, 충무황토에서 Cu와 Cd의 뒤바뀜을 제외하고, 평형 흡착 양은 $Pb > Cu > Cd$ 순으로 나타나 앞의 결과와 일치하였다.

갯벌이나 황토의 흡착반응 속도에 유기물이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이런 가설을 증명하기 위해 어은리 갯벌과 춘장대 갯벌 그리고 충무 황토를 H_2O_2 로 유기물을 분해한 후 흡착 실험한 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

Cu의 경우 갯벌에서는 평형흡착량이 급격한 감소 (어은리 $54.6 \mu g/g \rightarrow 13.7 \mu g/g$; 춘장대 $21.0 \mu g/g \rightarrow 12.8 \mu g/g$)를 나타냈지만 충무 황토 ($56.3 \mu g/g \rightarrow 48.0 \mu g/g$)에서는 그 차이가 적었다. 이는 황토에 함유되어 있는 유기물이 H_2O_2 에 잘 분해되지 않는 구성성분인 것 때문인 것으로 생각된다. Cd의 경우는 3개 시료 모두 급격한 감소 (어은리 $52.2 \mu g/g \rightarrow 19.6 \mu g/g$; 춘장대 $17.5 \mu g/g \rightarrow 3.0 \mu g/g$; 충무 $70.4 \mu g/g \rightarrow 32.2 \mu g/g$)를 나타냈는데, 유기물 함량이 높은 시료가 적은 비율로 낮아졌다. Pb의 경우 (어은리 $388.7 \mu g/g \rightarrow 139.2 \mu g/g$; 춘장대 $162.8 \mu g/g \rightarrow 23.5 \mu g/g$; 충무 $412.2 \mu g/g \rightarrow 247.3 \mu g/g$)도 Cd와 유사한 형태이었다.

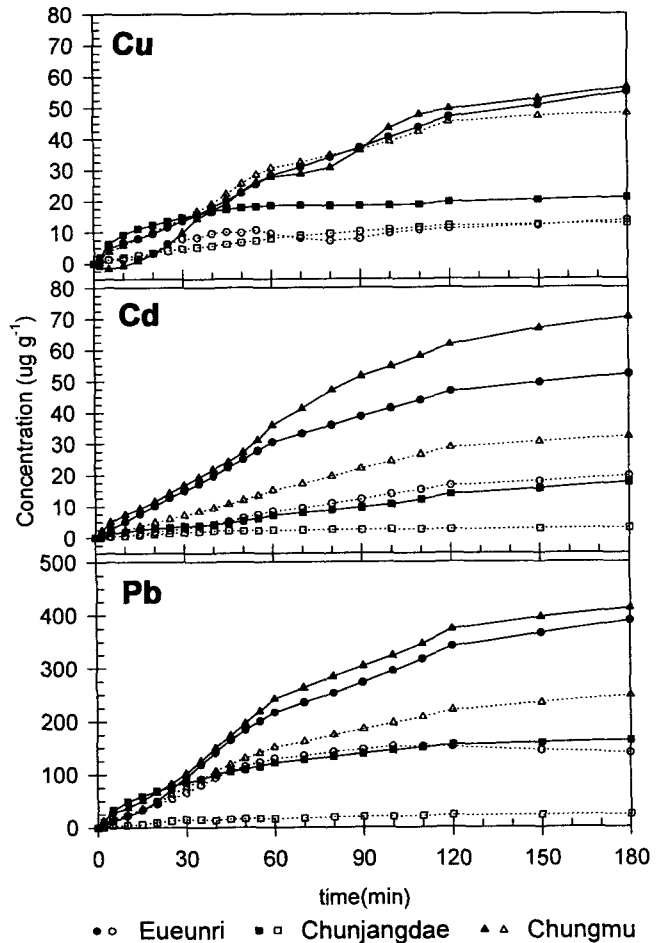


Fig. 6. Cumulative adsorption concentration of Cu, Cd and Pb in three tidal flat sediment with times. ● ■ ▲ : raw tidal flat sediment ○ □ △ : tidal flat sediments after removal of organic matter

3. 흡착 kinetic 모델

여러 가지 모델이 중금속 흡착 kinetic을 밝히기 위해 제안되어 있다. 초기에는 주로 one-site kinetic 식 (Travis and Etnier, 1981)으로 나타냈는데 이 식을 이용해 얻은 속도상수는 유입속도와 초기농도변화에 따른 겉보기 상수 값이었다. 또한 two-site 혹은 two-region model은 비평형상태 해석에 주로 이용 (Nkedi-Kizzid et al., 1989)된다. Amacher et al. (1990)은 multi-reaction model-흡착 site를 3~5 형태로 고려함-로 토양에 중금속 흡착을 밝혔지만 고려해야 할 인자가 너무 많기 때문에 널리 이용되지 않고 있다.

중금속의 반응 kinetic은 difference model (Sparks, 1989)로 해석할 수 있다. 하지만 difference model도 갯벌이나 황토가 불균질하기 때문에 간단히 중금속 흡착을 예측할 수 없다.

따라서 본 연구에서는 갯벌이나 황토가 one site인 것으로 가정하고, 겉보기 평균속도 상수를 다음의 식으로 구하였다.

$$M+S=MS \tag{2}$$

속도상수는 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq_a}{dt} = k_a (q_\infty - q) C - k_{-a} q_a \tag{3}$$

여기서 dq_a/dt 는 반응속도 ($\mu\text{g/g}\cdot\text{min}$), C 는 시간 t 에서 반응기내 중금속농도 ($\mu\text{g/L}$), k_a 는 정 반응속도상수 ($\text{L}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$), q_∞ 는 평형일 때 흡착된 중금속의 농도 ($\mu\text{g/g}$), q_a 는 시간 t 에서 흡착된 중금속의 농도 ($\mu\text{g/g}$), k_{-a} 는 역 반응속도상수 ($1/\text{min}$)이다. 식 (3)에서 q 와 C 의 양은 시간의 함수이지만, 식 (3)을 적분하기 어렵기 때문에 q 와 C 의 상관관계를 밝히기 어렵다. 따라서 (3)식을 유한차분법 (Bear and Verruijt, 1990)으로 풀어 다시 쓰면

$$\frac{q_a(t+\Delta t) - q_a(t)}{\Delta t} = k_a (q_\infty - q_a(t)) C_t - k_{-a} q_a(t) \tag{4}$$

(4)식을 정리하면

$$q_a(t+\Delta t) = k_a (q_\infty - q_a(t)) C_t \Delta t - k_{-a} q_a(t) \Delta t + q_a(t) \tag{5}$$

식 (5)를 흡착 kinetic 자료 해석에 이용하였다. 이때 각각의 인자는 non-linear regression program (SigmaPlot ver.2.0)으로 구하였다. Fitting으로 모델 인자 값을 맞추고, 시료 표면에 잔류되는 중금속의 총량이 현저하게 감소되지 않을 때까지 최적화 한다. Fitting에서 흡착과정의 역 반응속도상수는 무시할 수 있으므로 (5)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_a(t+\Delta t) = k_a (q_\infty - q_a(t)) C_t \Delta t + q_a(t) \tag{6}$$

(6)식을 이용해 중금속 흡착 과정을 밝혔다. 그 결과는 Table 2와 같다.

표준오차 (standard error)의 값이 적을수록, root mean square (RMS)의 크기가 작을수록 실험결과가 one-site 모델 결과와 잘 일치함을 의미한다. 대체적으로 사질의 구성비율이 많은 춘장대갯벌과 계화도 갯벌에서 모델 결과와 잘 일치하는 경향을 나타내었으며, 항목으로는 구리와 카드뮴이 잘 일치하는 경향을 보였다. 모델 계산치와 실험결과와의 비교 예를 Fig. 7에 나타내었다.

구리를 대상항목으로 nonlinear regression model로 계산된 흡착속도 (K_a)와 조성이 다른 3개의 갯벌에서 조사된 유기물량을 나타내는 I.L. 및 흡착관련 인자인 산화알루미늄과 그리고 silt & clay 함량과의 관계를 상관분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모든 인자가 K_a 와 $r^2 = -0.88 \sim -0.99$ 의 좋은 역상관성을 나타내었는데, 이 결과는 Cu를 대상으로 30분간의 누적흡착량과 I.L. 및 산화알루미늄과의 관계에서 나타난 -0.93 의 역상관성과 유사한 결과를 보였다.

이는 갯벌중에 유기물량이나 산화알루미늄의 양이 많이 존재할수록 또한 실트의 함량이 많을수록 구리의 흡착속도가 늦어진다는 것을 나타내며, 또한 구리의 흡착이 모래가 많이 존재하는 춘장대

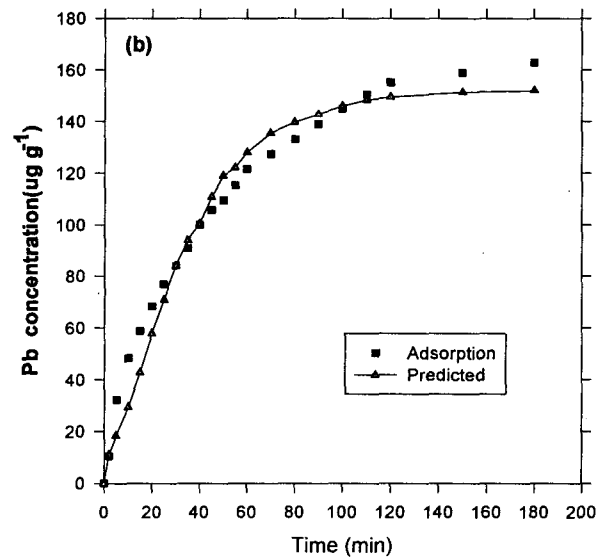
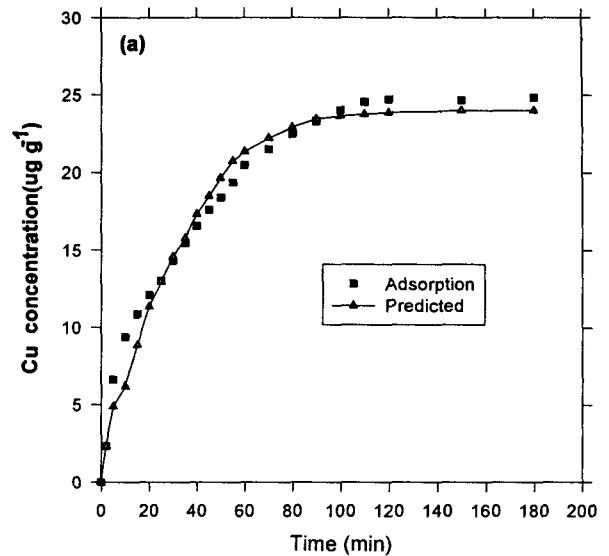


Fig. 7. Comparisons between the observed and predicted adsorption concentration of heavy metal with times.
(a) the tidal flat sediment of Gyewhado
(b) the tidal flat sediment of Chunjangdae

에서 흡착속도는 상대적으로 빠르게 일어나는 반면 최대흡착량이 가장 작은 값을 보이는 결과와 비교하면 구리는 모래입자와의 반응기작에 의해 빠르게 물리적 흡착을 일으키는 것을 알 수 있다. 그리고 동일중량에 존재 가능한 입자의 수가 적고 유기물량이 낮은 춘장대 갯벌에서 빠른 흡착속도에 비하여 낮은 최대흡착능을 보였고, 반대로 동일중량에 존재 가능한 입자수가 많으나 많은 유기물을 함유한 어은리 갯벌에서는 느린 흡착속도에 비하여 최대흡착능이 크게 나타남을 알 수 있었다.

Table 2. Model parameters for adsorption kinetics of heavy metals (Cu, Cd and Pb) on tidal flat sediments and yellow loesses

Item	Station	Influent		Adsorption			
		conc.	q_{∞}	SE	K_a	SE	RMS
		$\mu\text{g/L}^{-1}$	$\mu\text{g/g}^{-1}$		$\text{L}\mu\text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$		$\mu\text{g/g}^{-1}$
Cu	Eueunri	250	171.7	4.23E+1	4.46E-2	1.26E-2	1.61
	Gyewhado		24.0	4.69E-1	2.46E-1	1.53E-2	0.94
	Chunjangdae		19.	2.81E-1	4.09E-1	2.45E-2	0.03
	Namhae		167.9	1.83E+2	2.13E-2	2.63E-2	5.9
	Chungmu		63.1	2.60E+0	1.75E-1	2.02E-2	1.9
Cd	Eueunri	500	70.7	3.73E+0	2.31E-2	1.89E-3	1.52
	Gyewhado		16.3	6.04E-1	2.05E-2	1.22E-3	0.22
	Chunjangdae		161.0	1.35E+2	1.64E-3	1.43E-3	0.4
	Namhae		27.1	4.12E+0	1.19E-2	2.43E-3	10
	Chungmu		19.0	8.52E-1	4.34E-2	4.35E-3	1.1
Pb	Eueunri	1000	495.2	5.10E+1	3.60E-2	5.95E-3	28.98
	Gyewhado		183.9	9.10E+0	2.59E-2	2.56E-3	4.7
	Chunjangdae		152.2	4.04E+0	3.46E-2	2.72E-3	8.8
	Namhae		445.9	2.73E+2	1.73E-2	1.34E-2	4.6
	Chungmu		303.3	1.49E+1	8.29E-2	1.19E-2	19.8

*) SE is standard error of the estimated parameter.
 RMS is the root mean square which is defined by $[\text{RSS}/(n-p)]^{0.5}$, where RSS is residual sum of squares.

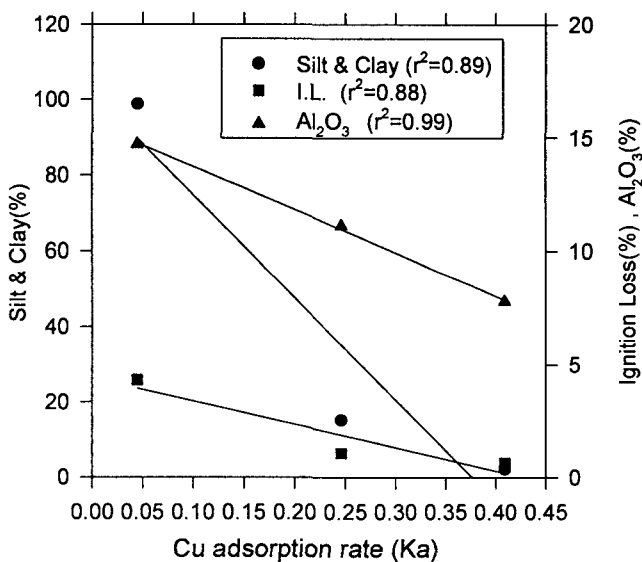


Fig. 8. The relationship between Cu adsorption rate (K_a) and chemical parameter such as silt and clay (%), I.L. (%) and Al oxide (%) in three tidal flat sediments.

요 약

조성이 다른 3곳 갯벌과 적조구조체를 위해 사용되는 2곳의 황토

를 이용해 금속 (Cu, Cd 및 Pb)의 흡착 kinetic을 밝히고, non-linear regression model을 이용하여 구한 흡착속도와 갯벌의 조성과의 관계를 평가해 보았다.

중금속흡착에 영향을 주는 갯벌이나 황토의 조성 중에서 강열감량 (I.L.), 산화철·망간·알루미늄의 함량은 황토가 갯벌보다 1.5~6배 높았다. 하지만 니질의 함량은 어은리 갯벌이 다른 시료보다 4~50배 많았다.

중금속흡착은 초기 30분 동안에 매우 빠르게 일어났다. 이때 흡착량은 Cu, Cd과 Pb이 각각 4.1~14.7 $\mu\text{g/g}$, 42.8~16.7 $\mu\text{g/g}$ 그리고 43.3~101.7 $\mu\text{g/g}$ 으로 3시간 실험 후 총 누적흡착량의 8~70%, 18~31% 그리고 19~52%이었다. 흡착실험시 초기 금속농도를 동일 (약 $0.5 \times 10^{-5}\text{M}$)하게 하여 운전한 결과 흡착량은 $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 순으로 많았다.

중금속의 흡착 kinetic은 one-site kinetic model로 표현할 수 있었다. 특히 구리의 경우 non-linear model로 계산된 흡착속도 (K_a)와 3개 갯벌의 I.L., 산화알루미늄 및 니질 함량 사이에는 $R^2 = -0.88 \sim -0.99$ 의 역 상관관계를 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 1999년도 군산대학교 수산과학연구소에서 출연한 학술연구비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Bar-Tal, A., D.L. Sparks, J.D. Pesek and S. Feigenbaum. 1990. Analyses of adsorption kinetics using a stirred-flow chamber; I. theory and critical tests. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1273~1278.
- Barrow, N.J. and V.C. Cox. 1992. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. I. By goethite. *J. Soil Sci.*, 43, 295~304.
- Bear, J. and A. Verruijt. 1990. Modeling groundwater flow and pollution (Theory and Application of transport in porous media). D. Reidel Publ., Dordrecht, Holland.
- Choi, H.G., P.J. Kim, W.C. Lee, S.J. Yun, H.G. Kim and H.J. Lee. 1998. Removal efficiency of cochlodinium polykrikoides by yellow loess. *J. Korean Fish. Soc.*, 31 (1), 109~113 (in Korean).
- Elliott, H.A., M.R. Liberati and C.P. Huang. 1986. competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.*, 15, 214~219.
- Na, G.H, W.J. Choi and Y.Y. Chun. 1996. A study on red tide control with loess suspension. *J. Aquaculture Kor.*, 9, 239~245 (in Korean).
- Nkedi-Kizza, P.L., P.S.C. Rao, M.L. Brusseau, P.S.C. Rao and A.G. Hornsby. 1989. Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and ^{45}Ca through soil columns with aqueous and mixed solvent. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 814~820.
- Ogwads, R.A. and D.L. Sparks. 1985. A critical evaluation on the use of kinetics for determining thermodynamics of ion exchange in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 300~305.
- Schuster, E. 1991. The behavior of mercury in the soil with specific emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water, Air, Soil pollution*, 56, 667~680.
- Sparks, D.L. 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic press, New York.
- Travis, C.C. and B.L. Etiner. 1981, A survey of sorption relationships for relative solutes in soil. *J. Environ. Qual.*, 10 : 8~16.
- Yin, Y. 1996. Adsorption and desorption reactions of mercury (II) and methyl mercury at the soil-solution interface. Ph.D. thesis. university of Delaware, 109~141.
- You, S.J. and J.G. Kim. 1999. Evaluation to purification capacity of pollutants in the tidal flat. *J. Korean Fish. Soc.*, 32 (4), 409~415. (in Korean)
- 홍재상. 1998, 한국의 갯벌, 대원사, 114~118.
- 海洋水産部. 1998, 海洋環境汚染公定試験法. 142~243.
- 日本水産資源保護協會. 1980. 水質汚濁調査指針. 恒星社厚生閣. 237~263.

2000년 2월 12일 접수

2000년 5월 17일 수리