

휴믹산이 black shale과 오염물질의 분포에 미치는 영향에 대한 연구

민지은 · 박재우[†]

한양대학교 토목공학과

Effect of Humic acid on the Distribution of the Contaminants with Black Shale

Jee-Eun Min · Jae-Woo Park[†]

Department of Civil Engineering, Hanyang University
(Received 15 September 2004, Accepted 21 October 2004)

Abstract : Humic acids are macromolecules originated from natural water, soil, and sediment. The characteristics of humic acid enable it to change the distribution of metals as well as many kinds of organic contaminants and to determine the sorption of them from soil solution. To see the effect of humic acid on the removal rate of organic contaminants and heavy metals, batch-scale experiments were performed. As a natural geosorbent, black shale was used as a sorbent media, which showed high sorption capacity of trichloroethylene (TCE), lead, cadmium and chromium. The effect of sorption-desorption, pH, ionic strength and the concentration of humic acid was taken into consideration. TCE sorption capacity by black shale was compared to natural bentonite and hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) modified bentonite. The removal rate was good and humic acid also sorbed onto black shale very well. The organic part of humic acid could effectively enhance the partition of TCE and it act as an electron donor to reduce Cr(VI) to Cr(III). Cationic metal of Pb(II) and Cd(II) also removed from the water by black shale. With 3 mg/L of humic acid, both Pb(II) and Cd(II) were removed more than without humic acid. That could be explained by sorption and complexation with humic acid and that was possible when humic acid could change the hydrophobicity and solubility of heavy metals. Humic acid exhibited desorption-resistivity with black shale, which implied that black shale could be an alternative sorbent or material for remediation of organic contaminants and heavy metals.

keywords : Sorption, Humic acid, Black shale, Reduction, Trichloroethylene, Chromate, Lead, Cadmium

1. 서론

물이나 동식물의 사체가 토양 내에서 휴믹화라는 생화학적 과정으로 변성된 고분자 휴믹 물질(humic substance)은 산, 염기에 대한 용해도에 따라 휴믹산(humic acid), 펄빅산(fulvic acid) 그리고 휴민(humin)으로 구분된다. 이 중 휴믹산과 펄빅산은 자연계 용존유기물질의 50% 이상을 차지하며 이들의 용해도에 따라 많은 토양용액 내 물질의 분포에 영향을 미치며 이들의 용해도는 이온강도와 pH에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Liu *et al.*, 2000). 특히 휴믹산의 카르복실기와 페놀기, 에놀기 등의 다양한 작용기들은 소수성, 친수성 물질들의 흡착뿐 아니라 산화 환원 반응 등 화학적으로 가장 큰 활성을 갖는다 (Lovgren *et al.*, 1989; Kerndorff *et al.*, 1980; Cho *et al.*, 2002a, 2002b).

또한 휴믹산은 평균 0.1-200 mg/L의 농도로 자연수계에 존재하는데 이들은 자연에서 발생한 분해반응의 최종산물이므로 생물학적으로도 더 이상 분해되기 힘들며 주위에 존재하는 중금속과 상호결합이 강해 착화합물을 형성해 지표수 뿐 아니라 지하수를 오염시키는 요인이 되고 있다.

이러한 휴믹-중금속 착물은 수용성, 불용성이 모두 존재하는데 최근의 토양의 산성화문제와 결부되어 기존 중금속으로 오염된 지역에서 중금속 원소의 용출과 거동에 영향을 미친다. 착물은 생화학적 이용이 용이하며 불용성인 금속 착물은 가용성인 것보다 토양 내에 많이 존재한다. 이 두 가지 상은 명확히 분리되기 어려우며 불용성인 착물은 토양에 그대로 침적되어 상대적인 이동성이 많이 감소하게 된다. 이렇게 토양과 수체 내에서 발견될 수 있는 고분자인 휴믹산은 다양한 특성으로 인하여 토양이나 식물의 개량제 뿐만 아니라 수처리 등의 분야 등에서 다양하게 이용되고 있고 동시에 음용수 등에 잔존하는 휴믹은 염소처리 시 발암물질을 유발할 수 있는 처리 대상물질로서 다양한 조건에서의 제거가 가능하도록 그 특성이 계속 연구중이다 (Alvarez-Puebla *et al.*, 2004; Paciolla *et al.*, 2000).

따라서 자연계에서의 미량 중금속 이온 및 유해 유기물질의 거동을 추적하기 위한 모델링 연구에 있어서도 중요도가 높은 자연적 유기물질의 대표격으로 볼 수 있는 휴믹 물질과의 상호작용을 파악하는 것이 필수적이다. 특히 휴믹산은 광범위하게 자연 광물 표면에 주로 흡착하여 존재하며 흡착된 휴믹물질은 광물과 inner-sphere complex를 형성하여 광물의 전기적 성격을 바꾸기도 한다(Nachtegaal *et al.*, 2003). 특히 Cr(VI)에 대해서는 휴믹산이 전자공여체

[†] To whom correspondence should be addressed.
jaewoopark@hanyang.ac.kr

(electron donor)로 작용하여 그 환원에 영향을 미친다는 보고도 있다(Wittbrodth et al., 1995).

토양과 지하수의 대표적 유기 오염물질로서 발암성이며 수용해도가 큰 trichloroethylene (TCE)와 Pb(II), Cd(II) 그리고 Cr(VI)을 지중에서 흡착하여 제거하고자 할 때 휴믹산 존재시 이들의 거동에 미치는 영향과 또한 휴믹산과 토양 또는 흡착제와의 평형관계 역시 고려되어야 할 것이다. 선정된 오염물질을 흡착으로 제거하고자 할 때 본 연구에서는 black shale이라는 광물을 사용하였고 여기에 휴믹산과의 반응 여부를 또한 실험하였다.

Black shale은 퇴적암으로서 zeolite, montmorillonite 등과 같은 광물이며 국내에 다량 존재하지만 오염물질의 제거를 위한 흡착제로서는 사용된 예가 없으며, 다양한 물질을 함유하고 퇴적·변성한 암석이라는 점에서 탄소의 함유량이 높아 유기물질의 흡착에 특히 뛰어난 효과를 갖는다.

따라서 본 연구는 수중에서 black shale을 이용하여 오염물질을 제거하는 과정에서, 공존하는 휴믹산이 미치는 영향을 고찰하는 것이다. 제거 대상 물질로서는 유기물질인 TCE과 중금속인 Cr(VI), Pb(II)과 Cd(II)등을 대상으로 하였고, 이들의 black shale로의 흡착량과 탈착저항성을 실험하고 휴믹과 반응 후 이들 화학종의 분포를 나타낸 제거 효율을 중심으로 고찰하였다.

2. 실험 방법 및 분석

2.1. 실험 재료

흡착제로 사용된 black shale은 강원도 정선 고생대 퇴적암 층에서 암석의 형태로 채취하여 분쇄되었으며 분쇄 후 입경이 75 μm 이하의 것을 증류수에 세척 후 흡착제로 사용하였다. Black shale에서 용출될 수 있는 중금속은 EPA Test Method를 이용하여 산에서 용출하고 그 농도를 AAS (atomic absorption spectroscopy)로 농도를 측정하였다.

양수성 물질로는 토양 휴믹물질 중 하나인 Aldrich Co.의 휴믹산(humic acid sodium salt, 99.9%)을 탈이온 증류수에 용해하여 stock solution으로 이용하였다. 중금속과 TCE의 흡착제로서 성능을 비교하기 위하여 상업용의 Na-bentonite와 이를 다시 hexadecyltrimethylammonium bromide(HDTMA, Aldrich Co.)로 표면을 개량한 유기점토를 비교대상 흡착제로 선정하였다.

소수성 유기화합물로는 Fisher-Aldrich Co.의 TCE (99.9%)를, 중금속으로서 Cr(VI)은 Aldrich Co.의 K_2CrO_4 (99.9%), Pb(II)은 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Cd(II)은 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 를 1000 mg/L로 증류수에 용해하여 stock solution으로 하여 흡착제거실험에 이용하였다.

2.2. 실험내용 및 분석

2.2.1. 휴믹산이 TCE의 제거에 미치는 영향

예비실험 결과에 따라 25 mL Corex centrifuge glass vial

에 0.2 g의 black shale과 TCE stock solution을 농도별로 주입하였다. 실험중 TCE의 손실을 최소화 하기 위해 teflon septa를 사용하여 2중으로 밀봉하고 rotary shaker를 이용하여 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 흡착 평형에 도달하도록 3일간 교반하였다. 평형농도에 도달 후 TCE의 농도는 원심분리 후 상등액을 hexane으로 추출하여 GC-FID로 분석하였다. 제거된 TCE의 양은 바탕용액의 TCE농도와 시료의 검출된 TCE 농도의 차이로 계산하였다.

휴믹산의 black shale에 대한 흡착실험은 0.2 g의 black shale과 100 mg/L의 휴믹산 용액을 단계별로 희석하여 48 시간 동안 배치로 반응시키고 마찬가지로 흡착 후 상등액의 휴믹산 농도를 총 유기탄소 분석기(Shimadzu, TOC Analyzer 5000-A)를 해 수용액 중의 총 유기탄소로서 분석하였다. 탈착저항성을 측정하기 위해 흡착실험 후 증류수와 0.1 mM NaNO_3 용액을 이용하여 각각 흡착실험과 동일한 조건에서 탈착된 휴믹산을 분석하였다. 휴믹산이 TCE의 흡착 제거에 미치는 영향은 TCE의 흡착 실험과 동일한 조건으로 하였으며 일정 농도의 TCE와 휴믹산 용액을 동시에 주입하여 평형 농도 도달 후 TCE의 농도를 계산하였다. 모든 실험은 22°C 에서 세 번씩 반복하였다.

2.2.2. 휴믹산이 Cr(VI), Pb(II) 그리고 Cd(II)의 제거에 미치는 영향

40mL Oak Ridge centrifuge tube에 0.5 g의 분쇄한 black shale을 넣은 후 Cr(VI)의 농도가 1-50 mg/L가 되도록 주입하고 공기와의 접촉을 최소화하였다. 2-3일간의 반응평형 시간이 지난 후 상등액 내의 Cr(VI)의 농도를 1,5-diphenylcarbazine을 이용한 발색법으로 분석하였다. Cr(VI)의 제거에 대한 휴믹산의 영향은 Oak Ridge centrifuge tube에 black shale을 1 g주입하고 Cr(VI)의 초기 농도별 휴믹산의 농도가 10 mg/L가 되도록 주입 후 Cr(VI)의 제거량을 시간에 따라 측정하였다.

Pb(II)과 Cd(II)의 흡착 실험 역시 동일한 방법으로 수행하였으며 초기 휴믹산의 농도가 3 mg/L, 20 mg/L가 되도록 하였다. Pb(II)과 Cd(II)의 농도는 AAS(Flash EA 1112 series, AnalytikJena)를 이용하여 분석하였고 휴믹산의 농도는 HPLC를 이용하였다. 컬럼은 Superdex HR 10/30 Peptide이고 mobile phase는 증류수를 이용하였으며 flow rate는 0.7 mL/min, injection volume는 100 μL , 검출기 파장은 254 nm로 하였다. 반응 후 용액의 pH와 oxidation-reduction potential(ORP)는 pH meter (Thermo electron Co., Orion 420A⁺)를 이용하여 측정하였다. 모든 시료는 분석상의 방해물 제거하기 위하여 0.2 μm membrane syringe filter로 여과 후 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

흡착제로 이용된 black shale은 양수성 물질인 휴믹산과 소수성 유기물인 TCE에 대해 모두 우수한 흡착능력이 있음을 흡착 실험을 통하여 알 수 있다(Fig. 1). 휴믹산 흡착

실험의 경우 휴믹산의 용액 중 초기농도에 비례하여 흡착량이 비교적 선형으로 증가하였고 TCE는 그 수용해도의 범위 내에서 비선형적인 흡착곡선을 나타냈다. 휴믹산의 탈착실험은 증류수와 0.1mM NaNO₃로 이온강도를 조절한 용액으로 모두 실행하였고 Fig. 1(a)에서 보는 바와 마찬가지로 공존 이온의 농도가 높을 때 그렇지 않은 경우보다 탈착량이 더 큰 것을 알 수 있었으며 기타 연구의 결과와 유사하지만(Zachara et al., 1994) 이온강도의 영향이 크지는 않았다. 각 경우에서의 최대 탈착 저항 농도는 0.1mM NaNO₃용액에서 38294 mg/kg이고 증류수에서는 68750 mg/kg으로 계산되었다.

Fig. 1(b)는 소수성 물질인 TCE의 등온 흡착곡선이다. 흡착제 black shale의 흡착능을 비교하기 위해 사용한 2가지 흡착제와의 결과를 비교하면 유기물질의 수착을 유리한 유기점토보다는 작은 효율을, 유기물질의 함량이 작고 표면적이 큰 벤토나이트보다 우세하다는 것을 알 수 있다. TCE 평형농도가 100 mg/L이하의 범위에서 black shale의 흡착능이 우세하였으며 이 후 고농도의 범위에서는 치환된 벤토나이트가 더 우수하였다. 벤토나이트를 제외한 두 흡착제에 대하여 TCE의 흡착곡선은 비선형적인 수착이 되었는데 계면활성제로 치환된 유기점토에 대해 TCE가 수착질로 작용하는 것이 밝혀진 바 있으므로(Lee et al., 2002) black

Table 1. Freundlich 경험식에 따른 TCE, Cr(VI), Pb(II)과 Cd(II)의 흡착계수

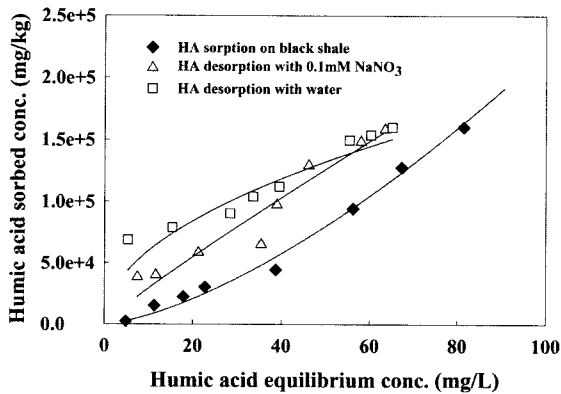
	K_f	n	r^2
TCE on Black shale	1.224×10^2	1.14	0.999
TCE on HDTMA-clay	0.95×10	0.74	0.998
TCE on Na-bentonite	1.82×10^2	1.7	0.95
TCE desorption (water)	1.23×10^4	2.04	0.9
TCE desorption (0.1mM NaNO ₃)	3.64×10^3	1.11	0.961
TCE + 5 mg/L HA	10.01	0.80	0.867
TCE + 30 mg/L HA	24.29	0.64	0.963
TCE + 100 mg/L HA	49.96	0.72	0.961
Cr(VI)	0.35×10	0.829	0.994
Cr(VI) + 10 mg/L HA	1.44×10^{-1}	0.418	0.999
Pb	6.78×10^{-3}	0.452	0.973
Pb desorption	1.19×10^4	6.944	0.895
Pb + 3 mg/L HA	6×10^{-9}	0.291	0.966
Pb + 20 mg/L HA	4.49×10^{-1}	0.314	0.983
Cd	2.24×10^{-5}	0.293	0.985
Cd desorption	1.76×10^2	1.587	0.9
Cd + 3 mg/L HA	0.23×10	0.473	0.975
Cd + 20 mg/L HA	3.42×10^{-4}	0.229	0.999

$$(q = K_f C^{1/n})$$

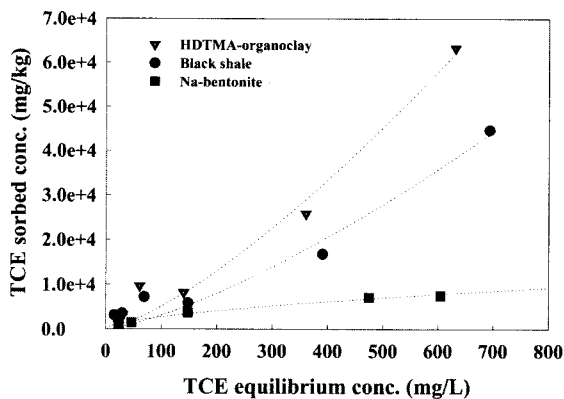
shale에서도 그 제거 기작을 수착이라고 할 수 있다. 그리고 이와 동일한 형태의 등온 흡착곡선은 소수성 물질인 TCE가 흡착 제거되는 것은 유기물질을 흡수하는 흡착제의 종류보다는 물분자와의 반발에 의해 흡착제로 흡착되는 TCE의 특징이 나타남을 확인하였다. 이상 휴믹산과 TCE의 흡착곡선 결과를 경험식인 Freundlich equation ($q = K_f C^{1/n}$)으로 표현하고 그 계수를 Table 1에 정리하였다.

이를 바탕으로 TCE가 black shale에 의해 제거되는 데 휴믹산의 농도가 미치는 영향을 휴믹산의 초기 농도를 달리하여 실험하였다(Fig. 2(a)). 곡선의 형태로 판단할 때 휴믹산의 유무가 흡착 경쟁등으로 인하여 black shale에 의한 TCE의 제거 기작을 변화시키지 않았다. 오히려 휴믹산은 그 농도가 진할수록 TCE의 수착을 증가시켰으며 이를 표 1에 나타내었다. 이를 소수성 유기물질인 TCE의 휴믹산으로의 용해로 볼 수 있고 또는 물리적으로 TCE분자가 복잡한 휴믹산 구조상 내부의 pore network로 포획되었다고 볼 수 있다(Laor et al., 2002). 초기에 휴믹산의 농도를 TOC로 분석하였기 때문에 흡착 실험 후 상등액의 TCE농도는 측정할 수 있었지만 휴믹산과 TCE를 분리하지 못하였다.

또한 휴믹산은 수용해도가 pH와 이온강도의 영향을 크게 받기 때문에 휴믹산이 공존할 때 일정 농도의 TCE의 제거 효율을 pH 별로 실험한 결과는 Fig. 2(b)와 같다. 휴믹산의 초기 농도가 35 mg/L을 넘어서면서 pH 3부근에서 휴믹

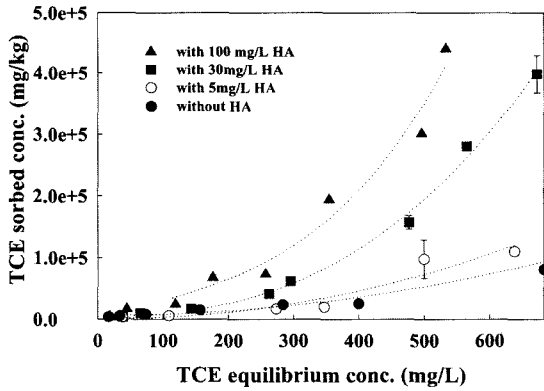


(a)

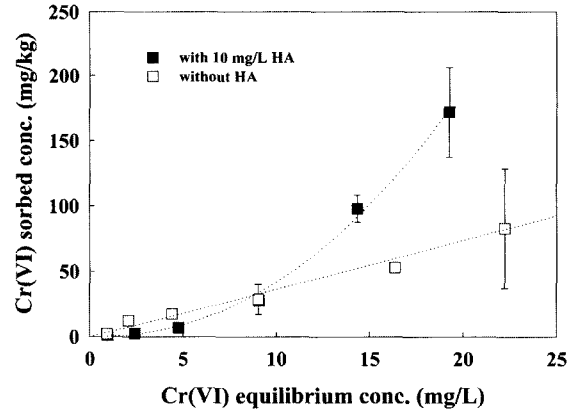


(b)

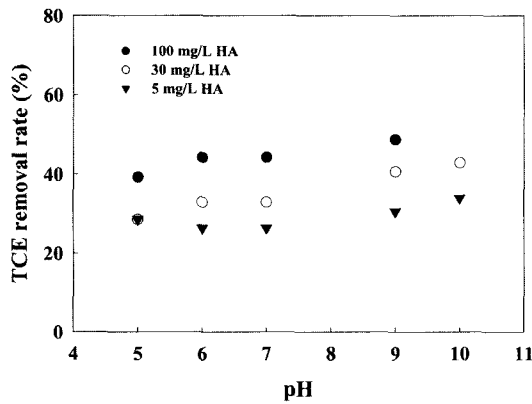
Fig. 1. (a) 휴믹산의 등온흡착곡선과 탈착곡선 (b) 흡착제에 따른 TCE의 등온흡착곡선.



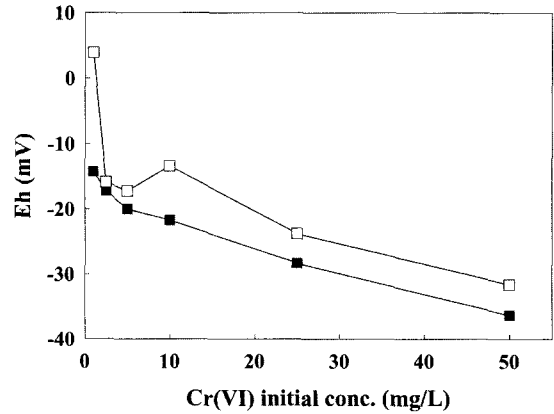
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 2. (a) 휴믹산의 공존시 TCE의 등온흡착곡선 (b) TCE 제거에 휴믹산의 농도와 pH가 미치는 영향.

Fig. 3. (a) Cr(VI)의 등온흡착곡선 (b) 반응 후 용액의 산화 환원전위.

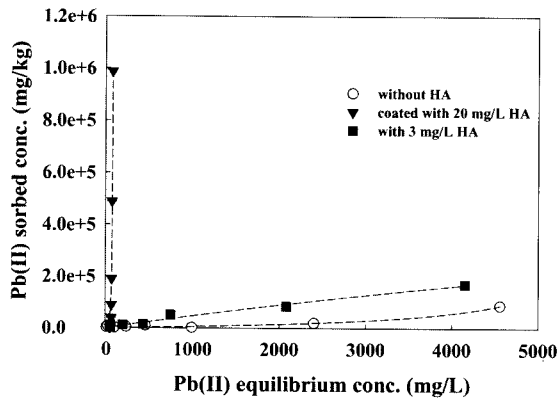
의 침전물이 관찰되어 TCE의 농도를 분석하지 않았다. 휴믹산은 염기에서 잘 용해되기 때문에 TCE의 제거효율 역시 염기성에서 약간씩 증가하는 것이 확인되었으나 TCE의 제거효율은 10% 증가한 pH 보다는 23%이상 증가시킨 휴믹산의 농도가 더 많이 좌우하는 것을 알 수 있었다.

중금속의 종류별, 농도별 흡착능력에 대한 예비실험 결과 양이온인 Pb(II)와 Cd(II)이 Cu나(II) Al(III)보다 빠르게 제거되는 것을 확인하였다. 따라서 Pb(II), Cd(II) 그리고 음이온성 중금속인 Cr(VI)의 제거를 실험하고 역시 휴믹산의 공존에 따른 영향과 차이점을 보았다. 일반적으로 금속은 inner-sphere complex를 형성하여 clay로 인하여 잘 제거된다는 연구가 있고 휴믹산이 공존할 경우 중금속과 착물을 형성하며 또한 존재하는 흡착제의 다양한 성질에 따라 이들의 분포가 달라지게 된다.

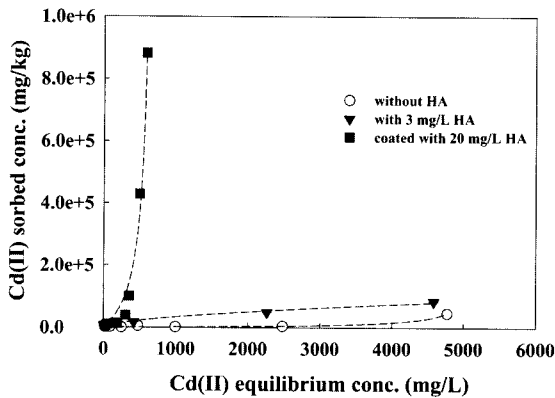
Cr(VI)이 black shale에 흡착되는 등온곡선과 10 mg/L의 휴믹산이 첨가된 경우의 등온흡착곡선을 Fig. 3(a)에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 제거된 q 값이 작은 이유는 음전하를 띤 광물의 표면에 음전하를 갖는 Cr(VI)이 흡착 제거되는 양이 작기 때문이다. 따라서 Cr(VI)에 대해서는 등온흡착곡선 보다는 시간 별 제거량으로 더 많이 나타내기도 한다. 본 논문에서는 표현의 일관성을 유지하고자 등온흡착곡선을 사용하였으며 수용액상 검출되지 않은 Cr(VI)의 양을

모두 흡착 제거량(q)으로 표현하였다. 휴믹산이 공존하는 경우 q 는 휴믹산의 작용기에 의하여 환원된 Cr(III)가 포함된 계산이지만 환원된 Cr(III)은 흡착제가 존재할 경우 쉽게 침전으로 제거되는 경향이 있으므로 (Loyaux-Lawniczak *et al.*, 2001) 이들을 모두 q 로 나타내었다. Cr(VI)의 평형 농도가 1-10 mg/L인 부분의 결과는 발색법에 의한 분석상의 오차로 생각되며 휴믹산이 있을때 많은 양이 제거된 부분은 휴믹산-Cr(VI)의 상호작용에 의해서이다. 거대분자인 휴믹산과 CrO_4^{2-} 이 complex를 형성하며 이 부분 중 일부는 휴믹산의 작용기에 의해 환원된다. 이는 Fig. 3(b)에 나타난 ORP에 의해 산화환원 상태가 휴믹산의 첨가로 인하여 변화된 것을 확인할 수 있으며 Cr(VI)은 휴믹산과 black shale로 인한 흡착 뿐 아니라 환원으로 6가의 농도가 저감된 것을 보여준다.

Pb(II)와 Cd(II)은 다가의 양이온이지만 산화환원 전위보다 pH에 따른 이온의 존재형태가 더 중요하고 모두 pH 8 이하에서 2가의 양이온으로 우세하므로 pH 8 이하의 범위에서 실험을 수행하였으며 초기의 pH가 6.0 이었을 때 반응 전 후의 pH와 산화환원전위는 변화가 없었다. Fig. 4(a)는 Pb(II), Fig. 4(b)는 Cd(II)의 흡착곡선이며 그 결과는 TCE와 마찬가지로 3 mg/L의 휴믹산의 공존 시 많은 양이



(a)



(b)

Fig. 4. 중금속의 등온흡착곡선과 휴믹산의 영향 (a) Pb(II) (b) Cd(II).

제거되었다. 또한 20 mg/L의 휴믹산을 black shale과 먼저 반응시킨 후의 증류수로 흡착제를 세척한 다음 휴믹산이 없는 중금속 용액을 이용하여 흡착하는 방법을 이용하였다. 그 결과 Pb(II), Cd(II) 모두 초기농도 20 mg/L로부터 black shale에 흡착되어있는 휴믹산에 의해 제거량이 증가하였다.

휴믹물질에 대한 중금속 친화력은 Pb(II)가 Cd(II)보다 우월하다는 것이 기타의 중금속과 함께 이미 서열화되어 있다(Evangelou et al., 2001). 금속-휴믹과의 착물 형성의 차이는 역으로 금속과 휴믹산의 소수성으로 설명될 수 있다. 즉 휴믹-중금속 착물은 결합 후에 소수성이 커진다(Turner et al., 2004). Pb(II)의 소수성이 Cd(II)보다 크므로 흡착되어있는 휴믹산에 잘 결합할 수 있는 것이다. 따라서 pH가 증가하면 black shale에 대한 휴믹산의 흡착이 증가되고 여기에 흡착되는 Pb(II), Cd(II)의 농도도 함께 증가하게 된다.

20 mg/L의 휴믹산과 black shale이 먼저 반응한 경우 중금속의 흡착량이 증가한 것은 휴믹산이 black shale에 대한 친화력이 크고 흡착되어 소수성이 우세한 휴믹산이 금속이온에 대한 결합능력을 보유했기 때문에 가능하며(Sposito, 1989) 광물의 휴믹물질 코팅에 의해 금속의 제거가 저해될 수 있다는 기존의 연구 결과와는 배치되었다(Nachtegaal et al., 2003).

이를 바탕으로 3 mg/L의 휴믹산이 공존할 때 Pb(II)의

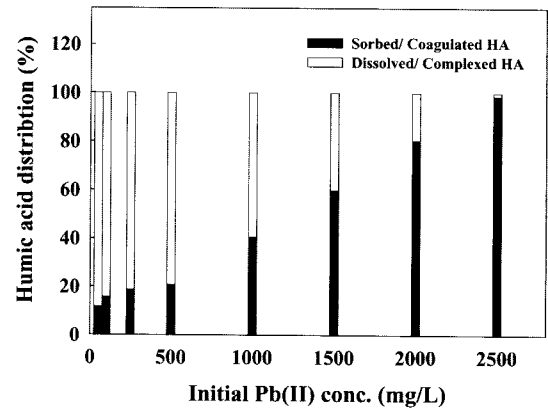


Fig. 5. 흡착 후 Pb(II)의 초기농도에 따른 휴믹산의 분포.

제거실험에서 휴믹산은 용해되어 잔존하거나 가용성 착물을 형성하여 그 농도가 검출될 수 있으며 Pb(II)의 제거실험에서 휴믹산의 농도분포를 나타낸 것이 Fig. 5이다. 금속의 농도가 1500 mg/L를 초과하면서 동일한 휴믹산 초기농도에 대하여 침전이 발생하여 이를 감안하면 휴믹산의 평균 회수율은 86.9%이고 이를 기준으로 나타내었다.

휴믹-중금속 착물 중 침전되는 것은 휴믹산과 이온의 전하관계로 설명된다. 휴믹산이 용해될 때 공존하는 양이온이 적으면 용해도가 커진다. 그리고 주변의 전기장이 약해 휴믹산 분자는 덜 확장된 구조를 갖기 때문에 작용기들의 음전하간의 상호반발이 커지고 분자가 확장되면서 친수성이 커진다. 주변에 금속과 같은 양이온이 존재하면 양이온과 결합한 휴믹들은 상호반발력이 약해져 분자가 덜 확장하게 되며 소수성이 더 커지며 염을 형성하면서 계속되면 용해도가 감소한다. 따라서 초기 Pb(II)의 농도가 크면 클수록 금속-휴믹산 착물의 응집, 침전의 양이 많아지게 되며 (Kaneco et al., 2003) 금속의 농도가 고농도로서 동일하더라도 휴믹산이 없을 때는 이러한 침전이 관찰되지 않은 것도 또한 설명된다.

또한 Pb(II)나 Cd(II)등 다가의 금속양이온은 이러한 각각의 휴믹 분자를 연결하여 chain을 형성하는 능력을 갖는다. Stevenson(1982)은 휴믹-중금속의 착물은 저농도에서는 물에 대한 용해도가 있지만 그 사슬형태의 분자 크기가 커질수록 침전이 증가하며 이를 통해 반응성의 카르복실기가 중화된다고 하였다. 이러한 이유로 저농도나 고농도 모두 휴믹산이 공존하게 되면 금속이온의 용해도가 감소하거나 black shale에 흡착된 휴믹산과의 결합을 통하여 중금속의 수중 농도가 현저하게 저감되었다.

4. 결론

오염된 지하 환경에는 TCE 등의 유기오염물질과 Pb(II), Cd(II) 혹은 Cr(VI) 등의 중금속 물질이 혼합되어 존재할 가능성이 크다. 또한 이러한 오염물질로부터 오염원의 확산을 방지하고자 지중에서 흡착을 통하여 농도를 저감하고자 하는 노력이 계속되었으며 이 때 자연유기물질의 존재가 이러한 제거 현상에 미치는 영향이 고려되어야 한다. 본

연구에서 실험된 black shale은 단일 화합물인 TCE에 대하여 높은 제거율을 보여주었으며 또한 휴믹산에 대해서도 높은 탈착저항성을 보여주었고 탈착의 경우 이온강도가 큰 영향을 미치지 않았다. 휴믹산과 TCE가 공존할 경우 두 물질은 black shale에 대하여 흡착에 대한 경쟁이 없었으며 오염물질의 제어 측면에서 볼 때 저농도의 휴믹산으로도 TCE의 제거가 크게 향상됨을 알 수 있었다. 일반적인 Cr(VI)의 경우 음이온으로 존재하므로 음전하를 띠는 광물에 흡착으로 제거되는 효과가 미약하지만 휴믹산의 첨가시 제거량이 컸으며 이는 휴믹산의 작용기와의 산화·환원 반응에 따라 Cr(VI)가 Cr(III)으로 제거되었을 가능성이 있다. 양이온성 중금속인 Pb(II)와 Cd(II)는 역시 휴믹산 공존시 휴믹산-금속의 착물 형성 및 black shale에 흡착된 휴믹산의 영향으로 인하여 수중의 농도가 크게 감소함을 알 수 있었다. 특히 두 양이온의 경우는 휴믹산과의 친화도가 직접 black shale에 흡착되는 것 보다 크기 때문에 자연적으로 유기물질이 다량 존재하는 토양 환경에서도 다양한 기작으로 효과적인 저감이 가능함을 보여주었다. 따라서 본 연구에서 휴믹산으로 대표한 자연 용존 유기물질이 존재할 경우에도 black shale은 TCE와 같은 유기오염물질과 다양한 중금속의 단일, 혹은 복합 오염으로부터 효과적인 제어가 가능할 것으로 예상된다.

참고문헌

Alvarez-Puebla, R. A., Valenzuela-Calahorra, C. and Garrido, J. J., Retention of Co(II), Ni(II), and Cu(II) on a purified brown humic acid. modeling and characterization of the sorption process, *Langmuir*, **20**(9), pp. 3657-3664 (2004).

Cho, H.-H., Choi, J.-Y., Goltz, M. N., and Park, J.-W., Combined effect of natural organic matter and surfactants on the apparent solubility of PAHs, *Journal of Environmental Quality*, **31**, pp. 275-280 (2002).

Cho, H.-H. and Park, J.-W., Reductive dechlorination of tetrachloroethylene using zero-valent iron with surfactant, In *Chlorinated Solvent and DNAPL Remediation: Innovative Strategies for Subsurface Cleanup*, 2002 ACS symposium series 837 (2002).

Evangelou, V. P., Moris, M., Composition and metal ion complexation behaviour of humic fractions derived from corn tissue, *Plant Soil*, **229**, pp. 13-24 (2002).

Kaneco, S., Ito, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Masuyama, K.,

Funasaka, K., Hatano, K. and Ohta, K., Removal of natural organic polyelectrolytes by adsorption onto tobermite, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(7), pp. 1448-1451 (2003).

Kerndorff, H. and Schnizer, M., Sorption of metals on humic acid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**(11), pp. 1701-1708 (1980).

Laor, Y., Zolkov, Ch. and Armon, R., Immobilizing humic acid in a sol-gel matrix: a new tool to study humic-contaminants sorption interactions, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(5), pp. 1054-1060 (2002).

Lee, J.-J., Choi, J., and Park, J.-W., Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite, *Chemosphere*, **49**(3), pp. 1309-1315 (2002).

Liu A. and Gonzalez R. D., Modeling adsorption of copper(II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid, *Langmuir*, **16**(8), pp. 3902-3909 (2002).

Loyaux-Lawniczak, S., Lecomte, P. and Ehrhardt, J.-J., Behavior of hexavalent chromium in a polluted ground-water: redox processes and immobilization in soils, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(7), pp. 1350-1357 (2001).

Nachtegaal, M. and Sparks, D. L., Nicke sequestration in a kaolinite-humic acid complex, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(7), pp. 529-533 (2003).

Nishio, T. and Minakata, A., Effects of ion size and valence on ion distribution in mixed counterion systems of a rodlike polyelectrolyte solution. 2. mixed valence counterion systems, *J. Phys. Chem. B.*, **107**(32), pp. 8140-8145 (2003).

Paciolla, M. D., Ghabbour, E. A., Davies, G. and Jansen, S. A., Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(4), pp. 728-728 (2000).

Sposito, G., *The chemistry of soils*, Oxford university press, pp. 101-151 (1989).

Stevenson, F. J., Reactive functional groups of humic substances. In: *Humus chemistry*; John Wiley & Sons, New York, pp. 221-239 (1982).

Turner, A. and Mawji, E., Hydrophobicity and octanol-water partitioning of trace metals in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(11), pp. 3081-3091 (2004).

Wittbrodth, P. R. and Palmer, C. D., Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(1), pp. 255-263 (1995).

Zachara, J. M., Resch, C. T. and Smith, S. C., Influence of humic substances on Co²⁺ sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(2), pp. 553-556 (1994).