

비소의 적철석 표면 흡착에 토양유기물이 미치는 영향: 화학종 모델링과 흡착 기작

고일원¹ · 김주용¹ · 김경웅^{1*} · 안주성² · Davis, A.P.³

¹평주과학기술원 환경공학과 지질비소제어 국가지정연구소

²한국지질자원연구원 지하수지열연구부

³Department of Civil and Environmental Engineering and Maryland Water Resources Research Center, University of Maryland

Effect of Soil Organic Matter on Arsenic Adsorption in the Hematite-Water Interface: Chemical Speciation Modeling and Adsorption Mechanism

Hwon Ko¹, Ju-Yong Kim¹, Kyoung-Woong Kim^{1*}, Joo Sung Ahn² and Allen P. Davis³

¹Arsenic Geoenvironment Laboratory (NRL), Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 500-712, Korea

²Groundwater and Geothermal Resource Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

³Department of Civil and Environmental Engineering and Maryland Water Resources Research Center, University of Maryland

This study was performed to investigate the effect of humic acid on the adsorption of arsenic onto hematite and its binding mechanism through the chemical speciation modeling in the binary system and the adsorption modeling in the ternary system. The complexation modeling of arsenic and humic acid was suitable for the binding model with the basis of the electrostatic repulsion and the effect of bridging metal. In comparison with the experimental adsorption data in the ternary system, the competitive adsorption model from the binary intrinsic equilibrium constants was consistent with the amount of arsenic adsorption. However, the additive rule showed the deviation of model in the opposite way of cationic heavy metals, because the reduced organic complexation of arsenic and the enhanced oxyanionic competition diminished the adsorption of arsenic. In terms of the reaction mechanism, the organic complex of arsenic, neutral As(III) and oxyanionic As(V) species were transported and adsorbed competitively to the hematite surface forming the inner-sphere complex in the presence of humic acid.

Key words : Arsenic, Humic acid, Hematite, Chemical speciation, Adsorption

본 연구는 이성분계의 화학종 모델링과 삼성분계의 흡착 모델링으로부터 As(III)와 As(V)의 적철석 표면 흡착에 휴믹산의 영향과 그 결합기작을 고찰하였다. 비소와 휴믹산의 유기 결합의 모델링은 음이온 사이의 정전기적인 반발력과 비소의 유기 결합을 위한 결합금속의 영향을 고려한 결합 모델이 적합하였다. 삼성분계의 흡착 실험 자료와 비교할 때 이성분계의 고유상수를 사용한 음이온 경쟁 모델이 음이온 경쟁에 따른 비소의 흡착량과 일치하였다. 반면, 비소의 유기 결합량의 감소와 휴믹산과의 음이온 흡착경쟁이 흡착량을 감소시키기 때문에 단순함모델은 양이온 중금속과는 반대로 모델의 편차를 보였다. 반응 기작의 관점에서 휴믹산의 공존하에 비소 유기결합 화학종과 중성화화종의 As(III) 및 음이온의 As(V)가 속착물을 형성하며, 경쟁적으로 적철석 표면으로 이동하여 흡착하게 된다.

주요어 : 비소, 휴믹산, 적철석, 화학종, 흡착

*Corresponding author: kwkim@gist.ac.kr

1. 서 론

자연유기물(NOM; Natural Organic Matter) 중 토양유기물(SOM; Soil Organic Matter)은 토양내 자연적인 유기체의 분해에 의해서 생성되어 휴믹화 과정(humidication process)을 통해서 생성된 휴믹계통의 유기물이며, 이는 수계로 유입되고 지상으로 재순환하게 된다(Stevenson, 1994). 토양유기물은 지구화학 및 공학적인 관점에서 중요성을 갖는다. 즉, 지구화학적 측면에서 미량금속과 유기오염물들과의 상호반응관계를 통해 화학종의 변화와 이동도를 좌우하는 기본 인자가 될 수 있고, 환경공학적인 측면에서 정수장내 발암물질의 생성과 심미적인 수질과 밀접하게 관계한다. 특히, 지구화학적인 환경에서 유기물은 광물 표면에 흡착하거나 용존된 상태로 광물 표면의 전하와 금속화학종을 변화시킨다. 토양 유기물은 소수성의 휴믹 유기산으로써 음이온의 고분자 전해질로 광물 표면 전하를 음의 전하로 전이시켜서 용존 금속화학종의 거동과 이동에 직접적으로 영향을 준다(Christl and Kretzschmar, 1999). 즉, 양이온 중금속의 휴믹산과 흡착산화물과의 삼성분계에서 상호반응관계는 양이온 중금속의 유기물과 산화물로의 흡착량을 증가시킨다. 반면, 비소와 같은 음이온 무기화학종과 유기물 및 흡착산화물의 삼성분계에서는 유기물과 음이온 무기화학종간의 흡착 반응의 감소로 산화물에 전체 음이온 흡착량은 감소하게 된다(Ko *et al.*, 2004a). 일반적으로 유기물의 존재 하에서 미량금속의 화학종의 변화와 이동현상에 대한 이해를 위해서 미량금속 성분의 화학적인 반응모델링을 행한다. 미량 금속의 유기 결합의 화학종 및 흡착 모델링은 양이온과 음이온의 금속(metal) 내지 반쪽금속(metalloid)의 결합 특성에 따라 구분된다. 이성분계에서 양이온 중금속 혹은 휴믹물질들은 각각 표면결합모델내지 NICA 모델(Non-Ideal Competitive Adsorption Donnan Model)에 의해서 묘사된다(Kinniburgh *et al.*, 1996). 그러나, 이성분계의 평형자료를 사용하여 휴믹물질이 존재하는 삼성분계의 금속 흡착은 단지 단순합모델에 의한 흡착량 증가의 설명외에 잘 맞지 않는다. 더욱이, 비소와 같은 음이온은 공존 음이온에 의한 경쟁 흡착이 크고 결합 기작이 규명되지 않았기 때문에 적절한 설명 모델이 없다.

본 연구는 As(III)와 As(V)의 적철석 표면 흡착에 휴믹산의 영향을 표면 결합 화학종 모델링과 삼성분계에서의 흡착 모델링과 그 기작을 고찰하는데 있다. 표면 결합 모델링을 위한 평형 상수는 문헌자료와 실험

에서 측정된 값을 사용하였고, 삼성분계에서 결합기작을 설명하기 위해서 음이온 경쟁 모델(oxyanion competitive model)과 단순합모델(additive rule)과 함께 비교 대조하였다. 또한, 분광학적인 분석을 통한 결합 가능한 모델을 제시하고자 한다.

2. 실험방법 및 재료

휴믹산은 전라남도 장성군의 침엽수림일대 비오염 산림토양으로부터 IHSS(International Humic Substance Society) 표준 추출 방법으로 추출하였다. 산화철로써 적철석($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)은 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 젤졸상태(gel-sol)를 100°C 에서 8일간 숙성후 3일동안 서냉시켜서 $760 \pm 110 \text{ nm}$ 의 크기의 입자를 얻었다(Sugimoto *et al.*, 1992). 흡착 실험은 As(III) 혹은 As(V)와 휴믹산의 이성분계와 As(III) 혹은 As(V)과 적철석 및 휴믹산으로 구성되는 삼성분계로 구성되었다. 비소의 농도는 $13.35 \mu\text{M}$ (1.0 mg/L)수준으로 첨가하였고, 휴믹산은 10 mg/C 으로 고정하였다. 이때, 비소와 휴믹산의 농도는 사전 실험을 통해서 결정하여 휴믹산의 흡착 가능한 농도가 비소의 흡착 농도보다 높게 유지하여 경쟁 흡착반응을 행하였다. 이온강도는 10 mM NaNO_3 로 유지했고, pH에 따른 흡착영향을 알아보기 위해서 HNO_3 와 NaOH 로 pH 2~12 범위 이내로 조절한 후 흡착 반응의 평형 pH를 측정하였다. 흡착 실험을 위한 총 용액의 부피는 1.0 L로 제조하여 유리플라스틱에서 200 rpm의 혼합속도로 24 시간동안 평형에 이르게 했다. 이때, 모든 실험은 중복 실험을 통해서 오차를 줄였다. 그리고, 비소의 화학종은 양이온(SCX)과 음이온(SAX) 카트리지(Supelco.)로 분리하여 환원기화장치가 연결된 원소분석기(HG-AAS; Hydride-Generator Atomic Absorption Spectrometer, Perkin Elmer ZL 5100)로 분석하였다.

As(III) 혹은 As(V) 및 휴믹산과 적철석으로 구성된 이성분계 및 삼성분계에서의 흡착 특성을 고찰하기 위해서 ATR-FT-IR(Attenuated Total Reflective Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, Perkin Elmer IR 2000 series) 분광 분석이 행해졌다. 분석시료 준비를 위해서 KBr 미세분말($200 \mu\text{m}$) 100 mg과 대상 시료 1 mg을 균질하게 혼합한 후 가압하여 시료의 분광을 4 cm^{-1} 의 해상도로 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 이하의 범위에서 측정하였다. 이때, 대상시료는 As(III)와 As(V)에 대해서 각각 비소-적철석, 휴믹산-적철석, 비소-휴믹산-적철석의 흡착 조합으로 준비하였다.

3. 모델링 방법

화학종 모델링은 MINEQL+(ver. 4.5; 지질비소제어 국가지정연구실, GIST licence)를 사용하여 표면결합모델과 평형상수를 설정하고 흡착모델링을 행하였다. 비소 흡착은 부분적으로 바깥착물(outer-sphere complex)로 표면 결합하는 알루미늄 산화물에서는 TLM 모델(triple layer model)과 CCM 모델(constant capacitance model)로 설명이 될 수 있다(Hsia *et al.*, 1992; Goldberg and Johnston, 2001). 또한, 높은 흡착량을 갖는 흡착산화물의 양과 이온강도의 세기에 의해서 부분적으로 TLM과 CCM 모델로 설명된다(Goldberg and Johnston, 2001). 그러나, 본 연구와 같이 비소가 강하게 속착물(inner-sphere complex)을 형성하는 철산화물의 경우 Dzombak and Morel(1990)의 DLM 모델(diffuse two layer model)의 표면결합 평형상수로부터 더 잘 설명된다. 그래서, As(III)와 As(V)의 철산화물에 속착물 흡착기작에 따라 DLM 모델이 더 적합하기 때문에 본 연구의 화학종 흡착모델로 설정하였다. DLM 모델의 산화철의 흡착 표면의 강한 결합 자리(strong binding site)와 약한 결합 자리(weak binding site)의 비율은 Dzombak and Morel(1990)의 설정에

Table 1. Surface parameters for hematite used in this study.

Parameter	Unit	Values
Solid concentration	g/L	10×10^{-2}
Surface area	m ² /g	17
Surface site density	moles/g sites/nm ²	2.30×10^{-3}
Total surface area	m ² /L	1.70×10^{-1}

Table 2. Surface complexation reactions and equilibrium constants in the ternary systems of As(III)-hematite-HA and As(V)-hematite-HA.

Reactions	Constants (Log K)	Derivation
$3H(+) + AsO_4(3-) + FeOH = H_2O + FeH_2AsO_4$	29.31	Dzombak and Morel (1990)
$2H(+) + AsO_4(3-) + FeOH = H_2O + FeHASO_4(1-)$	23.51	Dzombak and Morel (1990)
$AsO_4(3-) + FeOH = FeOH-AsO_4(3-)$	10.58	Dzombak and Morel (1990)
$3H(+) + AsO_3(3-) + FeOH = H_2O + FeH_2AsO_3$	5.41	Dzombak and Morel (1990)
$H(+) + RCOO(2-) = RCOO-H(1-)$	3.4	Ko <i>et al.</i> (2004a)
$2H(+) + RCOO(2-) = RCOO-H_2$	6.8	Ko <i>et al.</i> (2004a)
$FeOH + RCOO(2-) = RCOO = FeOH(2-)$	8.7	Ko <i>et al.</i> (2004b)
$FeOH + H(+) + RCOO(2-) = RCOO = FeOH_2(1-)$	12.5	Ko <i>et al.</i> (2004b)
$RCOO(2-) + H_3AsO_3 = RCOO = H_3AsO_3(2-)$	37.2	This study
$RCOO(2-) + HAsO_4(2-) = RCOO = HAsO_4(4-)$	12.2	This study

*Charge of each species in paranthesis

따랐다. 사용된 적철석의 표면특성인자는 Table 1에 나타나고, 측정된 평형상수 및 문헌의 평형상수(Table 2)는 비소와 적철석 및 휴믹산의 이성분계 평형 상수와 반응식으로 구성된다.

비소와 휴믹산 및 적철석이 첨가된 삼성분계에서 pH에 따른 비소의 실험적인 흡착량을 음이온 경쟁 모델과 단순합모델과 비교 대조하였다. 양이온 금속의 경우 유기 결합량이 모두 적철석으로 흡착하기 때문에 유기 결합량과 적철석 흡착량의 합으로 총 흡착량을 계산하는 단순합모델이 적합한 모델이다. 비소와 같은 음이온 흡착반응에서 양이온 흡착 모델의 적용성을 알아보기 위해서 본 모델을 선택하였다. 반면에, 음이온 경쟁 모델은 흡착을 위한 각 화학종의 흡착 세기를 반영한 모델이다. 그래서 동일한 비율의 화학종이 존재할 때, 각각의 흡착을 위한 화학종들의 총 흡착량의 감소율을 pH 영역에 반영한 모델을 적용하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 이성분계 화학종 및 흡착 반응

비소와 적철석의 이성분계에서 적철석 표면의 As(III)와 As(V)의 화학종과 흡착량을 DLM 모델의 흡착 평형 상수(Table 2)를 이용해서 모델링 하였다. 중성 및 약알칼리성 pH 영역에서 적철석의 표면 흡착 자리중 약 65%를 흡착된 자리로 차지하였다(Fig. 1). 이때, As(III)와 As(V)의 흡착은 각각 중성화학종(Fig. 1a)과 3가지 음이온 화학종(Fig. 1b)의 흡착량에 의해서 결정되었다. 즉, As(III)는 $pK_1=9.20$ 이하에서 H_3AsO_3 의 중성화학종으로 흡착반응을 하고, As(V)는

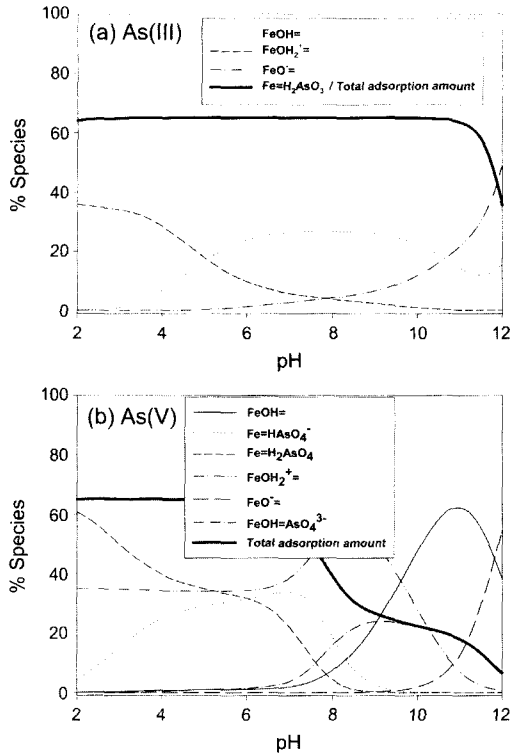


Fig. 1. Hematite surface speciation for the adsorption of (a) 13.35 μM As(III) and (b) As(V) onto hematite at ionic strength = 10 mM.

H_2AsO_4^- ($\text{pK}_1=2.20$)와 HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_2=6.97$) 및 AsO_4^{3-} ($\text{pK}_3=11.53$) 화학종으로 흡착반응을 한다(Table 2). 따라서, As(III)는 적철석 표면에서 중성의 화합물을 형성하며 철수산화기를 소모한다. 반면, As(V)는 음의 표면 전하를 갖는 결합 화합물을 형성하기 때문에 음의 표면 전하를 강하게 띠게 된다.

휴믹산의 평형상수는 Ko *et al.* (2004b)에서 결정된 값을 이용하여 휴믹산의 평형화학종(Fig. 2a)과 적철석과의 표면 결합 화학종(Fig. 2b)을 모델링 하였다. 휴믹산은 음이온의 고분자 전해질 유기물이며 다양한 결합기(functional group)를 갖는다. 이때, 휴믹산의 카르복실기(carboxyl group)가 주로 금속과의 결합기로 작용하는 다가의 음이온 전해질이기에 때문에 2가의 음이온으로 단순 가정하였다(Oliver *et al.*, 1983). 즉, 휴믹산은 카르복실기와 벤젠기로 구성된 H_2RCOO^- 의 이중해리특성(diprotic dissociation)을 갖는다. 휴믹산은 pH 5 이상에서 2가의 음이온 형태($\text{pK}_2=6.8$)로 주로 존재하며, pH 4 근처에서 1가의 음이온 형태($\text{pK}_1=3.4$)가 부분적으로 공존하게 된다. 1가와 2가 음이온인 휴믹산의

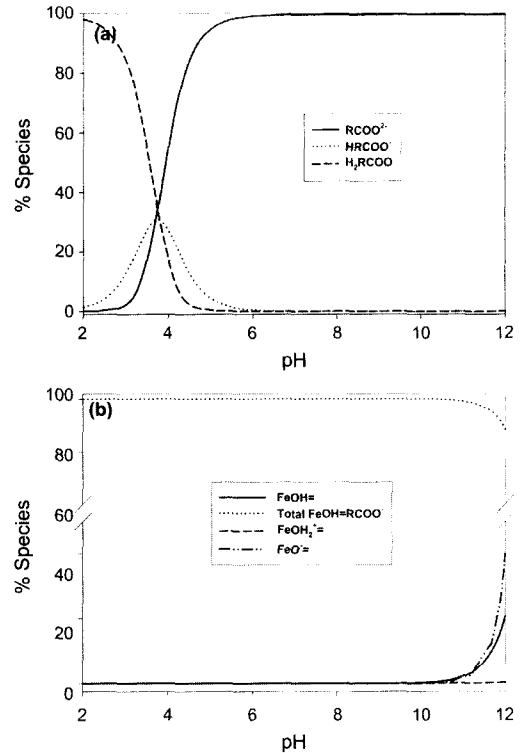


Fig. 2. (a) Dissociation of HA used in this study and (b) hematite surface speciation for the adsorption of 10 mg C/L HA onto hematite at ionic strength = 10 mM.

적철석 표면과의 결합 평형 상수가 각각 12.5와 8.7이고(Table 2), 휴믹산의 총 흡착량은 넓은 pH 영역에서 높은 흡착률(>98%)을 보였다. 휴믹산과 적철석의 정전기적인 반발력 때문에 적철석의 PZC(point of zero charge) 9.2 이상에서 흡착량의 감소를 보였다.

본 연구의 pH 범위(pH 2~12)에서 비소의 휴믹산과 결합을 화학종 모델링하기 위해서 휴믹산의 다양한 결합기중 비소와의 결합 가능한 화학종을 결정해야 한다. 비소와 유기결합기와의 결합은 리간드교환(ligand exchange)이나 결합금속(bridging metal)의 기작으로 결합하기 때문에 관심있는 pH값에서 휴믹산의 주요 화학종인 RCOO²⁻와의 결합으로 단순 가정되었다(Fig. 3). 결과적으로, Table 2의 비소와 휴믹산의 결합 반응은 중성화학종(H_3AsO_3) 및 중성 내지 알칼리성의 음이온 비소 화학종(HAsO_4^{2-})과 휴믹산 화학종(RCOO²⁻)으로 구성될 수 있다. 특히, 실험 자료로부터 As(V)는 산성 환경으로 갈수록 유기 결합량이 감소하기 때문에 중성 및 알칼리성 환경의 유기 화학결합을 모델에 반영하였다. 그래서, 평형상수는 단순회귀분석을 위해서

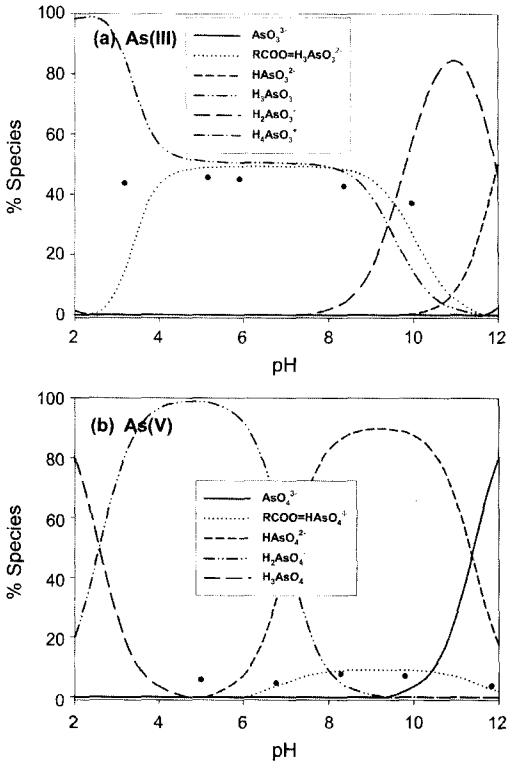


Fig. 3. Chemical speciation for the complexation of (a) 13.35 μM As(III) and (b) As(V) with 10 mg C/L HA at ionic strength = 10 mM (dot point represents the experimental data of the organically complexed As).

비정전기적인 모델(non-electrostatic model)의 결합 반응으로 가정하여 구하였다. 이 평형 상수를 이용해서 구한 결합량을 살펴보면, As(III)의 중성화화종이 As(V)의 음이온 화학종보다 더 큰 평형상수를 갖기 때문에 더 안정한 결합을 하는 것으로 평가되었다(Table 2). 또한, 비소와 휴믹산의 이성분계에서 As(III) (Fig. 3a)와 As(V) (Fig. 3b)의 총 흡착량은 각각 pH 4~9에서 6.5 mM과 pH 8~11의 알칼리성 환경에서 1.3 mM의 유기물 최대 결합량을 보였다. 이것은 화학종 모델링에서 비소의 결합 화학종을 As(III)의 중성화화종과 As(V)의 주요한 화학종인 HAsO_4^{2-} 과의 결합을 가정했기 때문이다. 따라서, As(III)가 As(V)보다 휴믹산과 많은 결합량을 보인 것은 비소의 화학종에 따른 휴믹산의 결합기와의 반응이 정전기적인 상태와 밀접하게 관계함을 지시한다. 즉, As(III)의 경우 정전기적인 반발력이 작은 전하를 띠는 화학종을 화학종 모델링에 제한하는 것이 타당했다. 또한, As(V)의 유기 결합량은 결합금속의 영향이 크기 때문에 음이온 As(V)의 유기

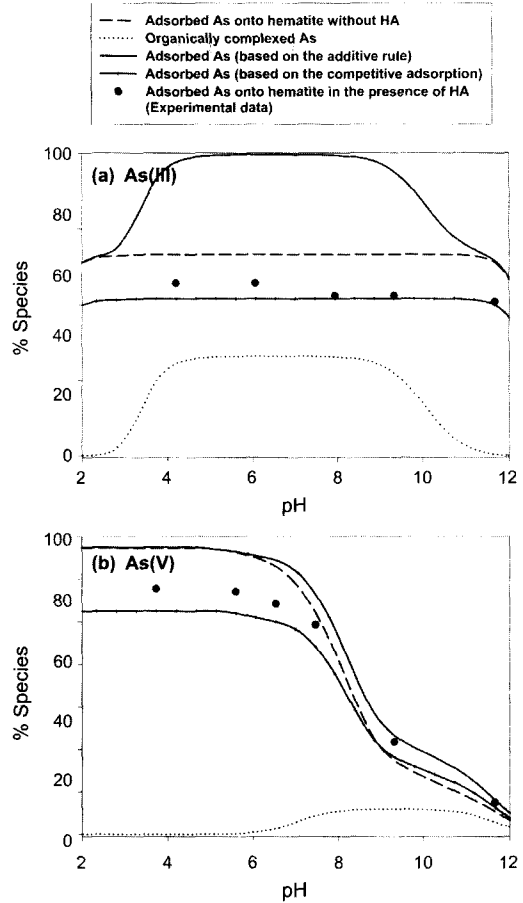


Fig. 4. (a) As(III) and (b) As(V) adsorption onto hematite in the presence of HA.

결합이 가능하게 묘사되었다(Ko *et al.*, 2004a).

4.2. 삼성분계 흡착 반응 모델링

휴믹산의 존재하에 pH에 따른 As(III)와 As(V)의 적철석에 흡착량은 Fig. 4에 나타난다. As(III)의 적철석 흡착은 $\text{pK}_1=9.2$ 이하의 pH에서는 거의 일정한 흡착량을 갖고, 그 이상의 pH에서 다소 감소된 흡착량을 보인다. 반면에 As(V)의 적철석 흡착량은 $\text{pK}_2=6.97$ 이상의 pH에서 흡착량의 급격한 감소를 보인다. 또한, As(V)(11.5 $\mu\text{g/L}$ 흡착)가 As(III)(11 $\mu\text{g/L}$ 흡착)보다 다소 높은 흡착량을 보여준다. 동일한 적철석 표면에 대해서 As(V)는 $\text{pK}_2=6.97$ 이하에서 음이온의 형태로 존재하기 때문에 강한 흡착경향을 보이지만, pH 증가에 따라 알칼리성 환경에서 수산화기(OH⁻)와의 강한 음이온 흡착경쟁 때문에 급격한 흡착량의 감소를 보인다. 삼성분계의 흡착 실험은 과량의 휴믹산 농도(10 mg C/

L)와 적철석 표면의 약 65%의 최대 흡착자리를 차지하는 As(III) 혹은 As(V)로 구성된다(Fig. 1 and 2). 따라서, 휴믹산과 비소화합물간의 한정된 적철석 표면 흡착자리에서 경쟁 흡착이 주요하게 일어날 수 있다. 그리고 As(III)는 $pK_1=9.2$ 이상의 pH에서는 음이온의 화학종으로 전이되고, 높은 pH의 조건에서 As(V)와 같은 방식으로 수산화기(OH⁻)와 강한 경쟁 흡착을 하기 때문에 흡착량이 감소된다.

이성분계에서 비소의 적철석에 대한 흡착량과 비소와 유기물 결합량의 합은 중성의 pH에서 As(III)의 흡착량 증가와 알칼리성 pH에서 As(V)의 흡착량 증가를 보여준다. As(III)의 흡착량이 As(V)보다 높은 것은 As(III)가 중성 pH 범위에서 중성화합종의 강한 결합특성을 갖고, As(V)는 유기결합기와의 반발력이 커서 낮은 결합 특성을 갖기 때문이다. 그러나, 높은 pH에서 결합양이온이 용해되지 않고 강한 유기결합을 하기 때문에 As(V)와 유기물의 결합을 강하게 유지할 수 있다

(Redman *et al.*, 2002). 결국, As(III)와 As(V)의 총 흡착량은 유기 결합량의 변화에 크게 영향을 받았다.

비소 화학종과 비소와 유기물 결합 화학종의 상대적인 흡착량을 고찰하기 위해서 단순합모델의 흡착량과 비교했을때, 단순합모델에서 As(III)는 As(V)보다 큰 흡착량의 차이를 보여준다. 단순합모델은 비소의 유기물 결합량과 적철석 흡착량의 총 합을 나타낸다. 일반적으로 양이온 금속의 흡착은 강한 유기 결합과 그 유기 화학종의 강한 적철석 흡착 때문에 다소 높은 총 흡착량을 나타낸다(Christl and Kretzschmar, 1999). 그러나 비소의 경우 음이온 경쟁 모델이 단순합모델보다 실험값을 더 잘 반영하였다. 이것은 비소와 휴믹산의 결합반응이 약하고, 적철석에 유기 결합 화학종의 흡착량이 감소되었고, 휴믹산과 비소의 경쟁흡착반응 때문에 비소 자체의 흡착량이 제한 받았기 때문이다. 또한, 음이온 경쟁 모델은 휴믹산이 없을때 적철석 흡착량과 단순흡착모델에서 As(III)와 As(V)의 특징적인

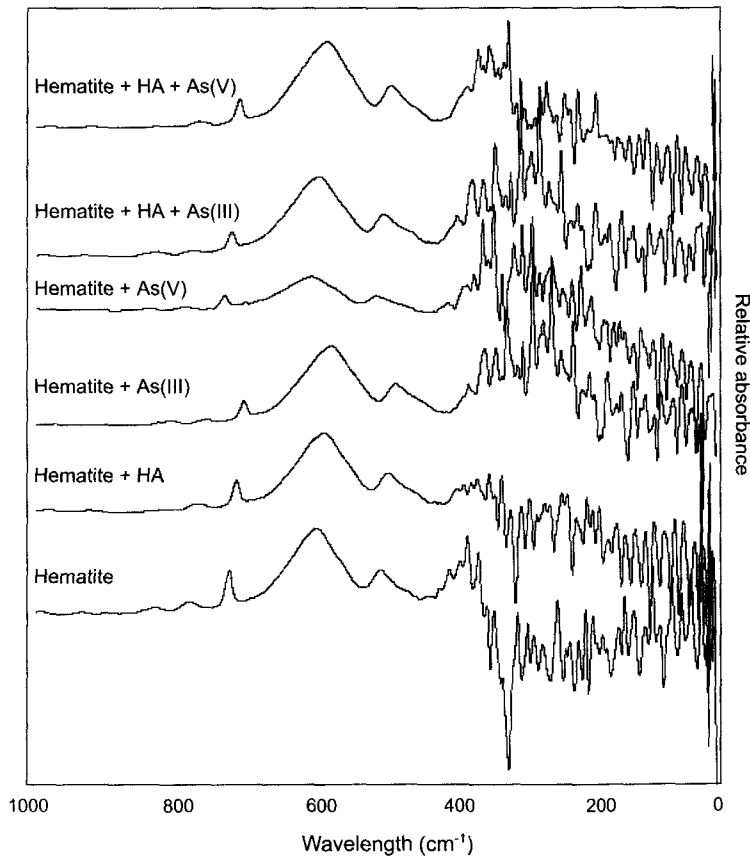


Fig. 5. ATR-FT-IR analysis of ternary and binary system including As(III) or As(V) ($13.35 \mu\text{M}$), hematite ($1.0 \times 10^{-2} \text{ g/L}$) and HA (10 mg C/L).

차이를 보여준다. pH 영역에서 As(III)는 적철석 흡착과의 차이가 비교적 평행하게 감소했다. 그러나, 높은 pH에서 As(V)는 유기물 결합량이 증가됨에 따라 총 흡착량이 순수한 적철석의 흡착량보다 높은 특징을 잘 반영하였다.

4.3. 비소의 반응 기작과 지구화학적 의미

Fig. 5는 비소의 적철석으로의 흡착에 휴믹산의 결합 특성을 고찰하기 위해서 ATR-FT-IR 분석을 행한 결과이다. 1,000~600 cm⁻¹에서 적철석 표면 수산화기의 변형된 파장대역(characteristic band)을 반영하고, 500~200 cm⁻¹에서 적철석 표면의 강한 반응의 영향을 보여준다. 500~200 cm⁻¹에서 순수한 적철석과 휴믹산이 흡착된 적철석의 파장에 따른 흡수도(absorbance)와 대조적으로 휴믹산의 존재하에 비소의 흡착에 따라 증감과 변형을 보여주는 흡수도와 특성파장대역들은 적철석 표면의 음이온 리간드 반응의 강한 영향을 보여준다. 비록 IR분석의 수백 cm⁻¹에서 수산화기의 직접적인 반응과 관련된 파장들의 밀집된 결합파장의 해리는 어렵지만, 강한 강도와 파장대역의 변형은 적철석 표면의 강한 반응의 영향을 지시한다. 특히, 비소의 적철석과 흡착반응은 리간드 교환형태의 강한 표면 결합 반응이다. 적철석 표면에서 비소의 결합은 한자리 결합화합물(monodentate complex) (Fig. 6a)과 단일내지

복합 두자리 결합화합물(mononuclear or binuclear bidentate complex) (Fig. 6b와 Fig. 6c)을 형성할 수 있다(Waychunas *et al.*, 1993; Fendorf *et al.*, 1997; O'Reilly *et al.*, 2001). 또한, 휴믹산과 적철석의 반응은 특정 리간드와의 교환반응과 소수성 결합(hydrophobic interaction) 내지 정전기적인 결합으로 설명된다(Tipping, 1981; Vermeer *et al.*, 1998). 더욱이, 비소와 휴믹산의 유기 결합기와의 반응은 부분적인 리간드 교환과 결합금속에 의한 화합물 형성으로 설명될 수 있다. 따라서, 본 연구의 IR분석에 따르면, 비소와 휴믹산의 유기 화합물의 결합과 비소의 직접적인 표면 결합이 가능할 것으로 판단되며, 휴믹산의 직접적인 적철석 흡착은 비소의 결합금속 혹은 리간드결합을 통한 단일(Fig. 6d) 내지 복합 결합(Fig. 6e)을 가능하게 할 수 있다. 비록 비소의 단일내지 복합 결합은 분광학적으로 더 증명이 필요하지만, 결합금속이 비소와 휴믹산 결합을 가능하게 하기 때문에 반응기작으로 제시하였다.

음이온과 양이온인 반쪽금속과 금속들은 토양 및 수계 환경의 자연유기물과 상호반응을 하고 그 거동과 생물흡수도(bioavailability)에 영향을 줄 수 있다. 양이온 중금속들은 유기물과의 강한 결합반응을 하기 때문에 지구화학적인 환경에서 자연저감(natural attenuation) 내지 이동 제한을 위한 지질매체로의 흡착 반응도

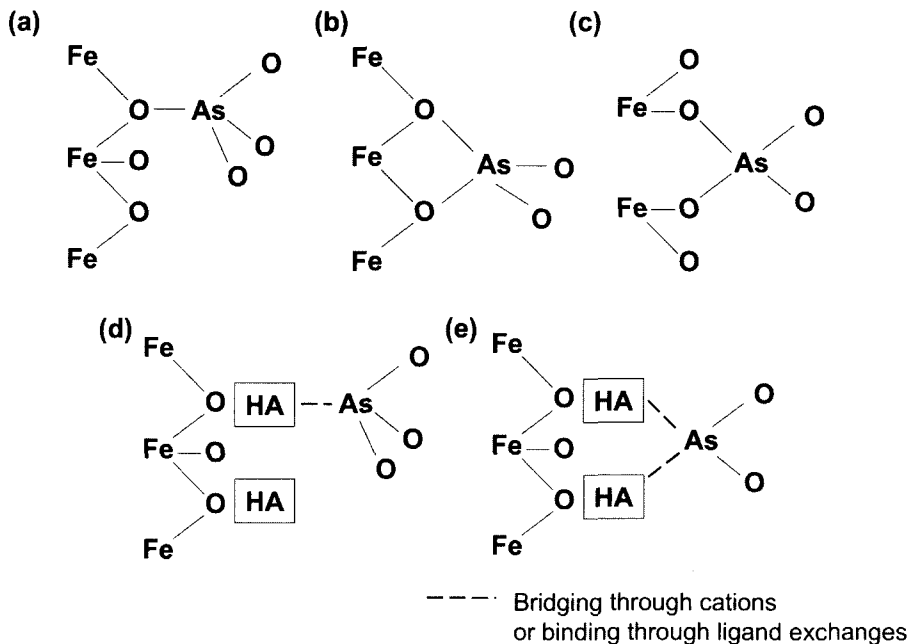


Fig. 6. Mechanism of arsenic adsorption onto hematite.

가 높다(Christl and Kretzschmar, 2001). 이는 유기결합 양이온 금속 형태가 양이온 금속 자체보다 흡착력이 높기 때문에 유기 결합 화학종의 비율이 높을수록 총 흡착량이 증가되어 자연저감능력이 커질 수 있다. 그러나, 중성 내지 음이온 화학종의 비소는 유기물과의 결합 정도가 약하기 때문에 지질매체의 전체 흡착량 감소를 야기한다. 특히, 지구화학환경의 pH와 Eh 영역에서 As(III)는 중성화학종으로 존재하고, As(V)는 음이온 화학종으로 존재하기 때문에 유기물과의 정전기적인 반발력이 적은 As(III)가 높은 결합강도를 보여준다. 또한, As(III)와 같이 반쪽금속인 붕소(B)도 중성화학종으로 존재하고 유기물과의 결합이 강한 세기를 나타낸다(Stevenson, 1994). 따라서 자연유기물의 무기 원소와의 결합력에 따른 지질매체상의 흡착에 의한 거동 제한은 자연저감 능력을 나타내는 지표 및 영향인자로 고려될 수 있다. 또한, 유기 결합 화학종은 무기원소 자체의 화학종 보다 독성이 낮더라도, 용존량이 증가되면 생물흡수도는 증가되기 때문에 생태계의 위해도(hazard index)도 증가된다. 그리고, 환경복원의 관점에서 낮은 농도의 비소와 같은 오염물질을 제거할 때 흡착 제거효율의 감소로 저해인자(inhibitor)로도 작용할 수 있다(고일원 등, 2004). 따라서 용존 금속화학종 및 양을 평가할 때 유기 화학종을 반드시 고려해야 한다.

5. 결 론

1. 비소와 휴믹산의 이성분계 모델링을 위해서 휴믹산을 2가의 이중해리특성을 갖는 유기산으로 가정하였고, 휴믹산과의 결합형태로서 As(III)와 As(V)의 주요한 존재 화학종인 중성화학종과 2가 음이온(HAsO_4^{2-})을 각각 설정하였다. 이것은 As(III)와 As(V)의 각각 정전기적인 반발력과 결합금속의 영향을 고려한 유기 결합 모델이었고, 얻어진 고유한 결합반응 상수는 실험 자료를 반영할 수 있었다.

2. 이성분계의 고유상수를 사용한 음이온 경쟁 모델이 삼성분계에서의 음이온 경쟁에 따른 비소의 흡착량을 더 정확히 묘사하였다. 반면, 단순합모델은 비소의 유기 결합량의 감소와 휴믹산과의 음이온 흡착경쟁에 의한 흡착량 감소의 영향으로 양이온 중금속과는 달리 음이온의 비소 흡착 실험 자료의 특성을 반영하지 못했다. 따라서, 휴믹산 공존시 음이온 경쟁에 의한 비소 흡착반응모델이 비소의 거동을 묘사하는데 더 적합한 것으로 판단되었다.

3. 지표상의 지구화학환경에서 중성화학종의 As(III)

및 음이온의 As(V)가 강한 수산화기와의 리간드 교환 반응에 의해 속착물을 형성한다. 이와 같은 방식으로 휴믹산이 존재할 때, 비소의 직접적인 결합외에 휴믹산 혹은 비소 유기결합 화학종이 As(III) 나 As(V)와 경쟁적으로 흡착하게 된다. 이때, 비소는 휴믹산과 리간드 교환 내지 결합금속에 의해서 유기 화합물을 형성하고, 표면 흡착 형태를 이룰 수 있다.

사 사

본 연구는 과학기술부가 지원하는 광주과학기술원 환경공학과 지질비소제어 국가지정연구실에 의해서 수행되었다. 그리고, 건설적인 지적을 해주신 익명의 심사위원들에게 감사드린다.

참고문헌

- 고일원, 이상우, 김주용, 김경용, 이철호 (2004) 나노크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거. 지구수토양환경학회지, 9권, p. 63-69.
- Christl, I. and Kretzschmar, R. (1999) Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 63, p. 2929-2938.
- Christl, I. and Kretzschmar, R. (2001) Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 65, p. 3435-3442.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990) Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. John Wiley and Sons, New York.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D.L. (1997) Arsenate and chromate retention on goethite: I. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 315-320.
- Goldberg, S. and Johnston, C.T. (2001) Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 234, p. 204-216.
- Hsia, T.H., Lo, S.L. and Lin, C.F. (1992) As(V) adsorption on amorphous iron oxide: Triple layer modelling. *Chemosphere*, v. 25, p. 1825-1837.
- Kinniburgh, D.G., Milne, C.J., Benedetti, N.F., Pinheiro, J.P., Filius, J., Koopal, L.K. and Van Riemsdijk, W.H. (1996) Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, p. 1687-1698.
- Ko, I.W., Kim, J.Y. and Kim, K.W. (2004a) Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, v. 234, p. 43-50.
- Ko, I.W., Kim, J.Y. and Kim, K.W. (2004b) Adsorption properties of soil humic and fulvic acid onto hematite. *Chem. Spe. Bioavail.*, (in review)
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G. and Sparks, D.L. (2001) Res-

- idence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 65, p. 67-77.
- Oliver, B.G., Beck, K.C. and Reuter, J.H. (1983) The contribution of humic substances to acidity of colored natural waters. *Geochem. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 2031-2035.
- Redman, A.D., Macalady, D.L. and Ahmann, D. (2002) Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, p. 2889-2896.
- Stevenson, F.J. (1994) *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. Wiley.
- Sugimoto, T., Sakata, K. and Muramatsu, A. (1992) Formation mechanism of monodisperse pseudo-hematite particles from condensed ferric hydroxide gel. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 159, p. 372-382.
- Tipping, E. (1981) The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 45, p. 191-199.
- Vermeer, A.W.P., W.H. van Riemsdijk, and L.K. Koopal. (1998) Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*, v. 14, p. 2810-2819.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 2251-2269.

2004년 10월 14일 원고접수, 2005년 1월 11일 게재승인.