

칼럼을 이용한 토양에서 As(III)와 As(V)의 흡착 및 탈착에 관한 연구

김명진* · 김태석

한국해양대학교 토목환경공학과

A Study on Adsorption and Desorption of As(III) and As(V) on Soil using a Column

Myoung-Jin Kim* · Taesuk Kim

Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University

ABSTRACT

Adsorption is a major process causing the accumulation of arsenic onto soil. Therefore, further understanding of the adsorption/desorption characteristics of arsenic species on soil is essential for predicting their fate and preparing appropriate remediation strategy to remove arsenic from soil. In this study, the column adsorption/desorption experiment has been performed with As(III) and As(V) on soil. Experiment with As(III) was conducted under reducing condition, whereas that with As(V) was under oxidizing condition. Most of As(III) was remained on the oxidation state during the experiment. The results showed that the adsorption/desorption rate of As(III) was higher than that of As(V). Adsorption and desorption of arsenic species were not completely reversible in the column experiment. It was also found that As(V) in the column experiment was adsorbed more rapidly on soil than in the batch experiment.

Key word : Arsenic species, Adsorption, Desorption, Soil, Column

요 약 문

흡착은 비소가 토양에 축적되는 주요 과정이다. 그러므로 토양에서 비소종의 흡착 및 탈착 특성을 이해하는 것은 비소종의 거동을 예측하고 토양으로부터 비소를 제거하는 적절한 정화방법을 수립하기 위해 필수적이다. 본 연구에서는 칼럼을 이용하여 토양에서 As(III)와 As(V)의 흡착 및 탈착실험을 수행하였다. As(III)에 대한 실험은 환원환경에서, 그리고 As(V)에 대한 실험은 산화환경에서 실시했다. 실험이 진행되는 동안 대부분의 As(III)는 그 산화상태를 유지하였다. As(III)의 흡착 및 탈착속도는 As(V)보다 빨랐다. 칼럼실험에서 비소종의 흡착 및 탈착반응은 완전히 가역적은 아니었다. 또한 As(V)는 회분식실험에서보다 칼럼실험에서 더 빠르게 토양에 흡착되었다.

주제어 : 비소 종, 흡착, 탈착, 토양, 칼럼

1. 서 론

비소는 자연발생적으로 혹은 인간의 활동을 통해서 물과 토양에 존재하는데, 자연발생적인 요인이 대부분을 차지한다. 방글라데시, 인도, 대만, 몽고, 베트남, 아르헨티나, 칠레, 멕시코, 가나, 미국 등 전 세계적으로 지하수와 지

표수에서 비소문제가 심각하다(Stollenwerk, 2003). 이 오염물질로 인해 세계 곳곳에서 공중보건 문제가 발생하였고, 현재 많은 연구자들이 비소에 관한 연구를 하고 있다. 미국에서는 방광암 및 기타 암 유발과 관련된 비소의 독성 때문에 음용수의 비소 기준이 2006년 1월부터 50 µg/L에서 10 µg/L로 낮춰졌으며, WHO의 기준도 10 µg/L이다.

*Corresponding author : kimmj@hhu.ac.kr

원고접수일 : 2007. 11. 9 게재승인일 : 2008. 2. 19
질의 및 토의 : 2008. 4. 30 까지

지표수보다는 지하수에서 비소오염이 더 심각하므로 지하수에서 비소의 거동에 영향을 미치는 지화화학적 과정을 연구하는 것은 비소문제 해결을 위해 매우 중요하다. 지하수에서 비소의 지화학은 매우 복잡하며, 비소가 물과 토양에 분배되는 것을 조절하는 과정으로는 미네랄의 침전/용해, 흡착/탈착, 산화/환원, 생물화학적 변환 등이 있다. 이 중에서 흡착/탈착은 지하수의 비소농도를 제어하는 가장 중요한 과정이다(Stollenwerk, 2003).

비소는 자연계에서 다양한 산화상태로 존재하는데, 음용수를 포함한 물에서 발견되는 주요 비소종은 3가 비소 [As(III)]와 5가 비소 [As(V)]이다. 자연계에서 비소의 거동은 비소의 산화상태, 용액의 pH, 이온구성, 토양특성, 산화환원작용 등에 의해 영향을 받는다. 산화환경에서는 주요 화학종이 As(V)이며, arsenic acid의 산화음이온(oxyanion)으로 존재한다. pH가 2.2-7.0이면 $H_2AsO_4^-$, pH가 7 이상이면 $HAsO_4^{2-}$ 의 형태를 띤다. 환원환경에서는 As(III)가 주요 화학종이며 pH 9.2 이하에서 H_3AsO_3 로 존재한다. As(III)는 As(V)보다 60배 정도 독성이 더 강하고, 용해도가 크며 대부분의 미네랄 표면에 As(V)보다 약하게 결합하기 때문에 자연계에서 이동성이 더 크다고 알려져 있다(Manning and Goldberg, 1997; Goldberg, 2002). 또한 중성의 pH에서 As(III)는 정전기적인 인력이 약해서 흡착이나 공침(coprecipitation)에 의해 제거하기가 어렵다. 일반적으로 비소로 오염된 대부분의 지하수에서 As(III)가 주요 화학종이므로 음용수에서 As(V) 뿐만 아니라 As(III)를 제거하는 것은 중요한 일이며, 이것은 현재 많은 정수장과 정부기관의 주요 관심사이다.

흡착은 비소와 토양이 상호작용할 때 일반적으로 일어나는 반응이다. 비소가 토양에 흡착하는 과정은 비소의 거동을 조절할 뿐만 아니라 생체이용률(bioavailability)과 독성에 영향을 미친다. 또한 물속의 비소농도를 희석하는 중요한 과정이다. As(III)와 As(V)가 토양에 흡착 및 탈착하는 정도는 다르다. 비소종이 토양에 흡착하는 정도는 토양 자체에 포함된 철산화물, 알루미늄 산화물, phyllosilicate, carbonate, 점토성분 등과 밀접한 관련이 있다(Livesey and Huang, 1981; Goldberg, 2002). 또한 비소흡착은 주변 환경의 다음과 같은 물리화학적 요인에 의해 영향을 받는다: pH(Manning and Goldberg, 1997; Goldberg, 2002), 산화환원전위, 반응시간(O'Reilly et al., 2001), 경쟁이온의 존재유무 등.

지금까지 비소가 토양의 주요 성분인 순수한 금속산화물(수산화물)에 흡착 혹은 탈착하는 반응에 대한 연구 결과는 많이 발표되었다(Pierce and Moore, 1982; Fuller

et al., 1993; Raven et al., 1998; Chiu and Hering, 2000; Langner and Inskeep, 2000; Grafé et al., 2001; Manning et al., 2002). 그러나 토양에 비소가 흡착하는 것을 연구한 기존의 연구결과는 많지 않다(Livesey and Huang, 1981; Elkhatib et al., 1984; Manning and Goldberg, 1997). 토양 표면에는 다양한 금속산화물과 점토 미네랄이 포함되어 있는데, 비소의 흡착정도는 이 성분들과 양의 상관관계가 있음이 밝혀졌다(Livesey and Huang, 1981; Elkhatib et al., 1984). 또한 무기오염물질이 토양에 흡착 및 탈착하는 과정은 완전히 가역적은 아니며, 흡착시간이 길어지면 비가역의 정도는 커진다고 알려져 있다(Allen et al., 1995).

오염물질이 토양에 흡착 및 탈착하는 연구는 일반적으로 플리스크에서 회분식(batch)으로 진행되는 경우가 많았으나, 이 실험조건은 실제 움직임이 없는 토양의 조건과 크게 다르다. 회분식실험은 좀더 간편하고 재현성이 있기 때문에 흡착/탈착실험에 가장 많이 사용되고 있으나 칼럼 실험은 현장조건에 더 가깝게 모의실험할 수 있는 장점이 있다. 그러나 토양에 의한 유기물질과 무기물질의 흡착/탈착실험에서 회분식과 칼럼실험은 큰 차이를 보이지 않는다는 보고가 있다(Allen et al., 1995).

지금까지의 많은 연구는 토양에 포함된 단일 미네랄에 비소가 흡착하는데 있어서 반응시간, pH, 경쟁 음이온 등의 영향을 연구하는데 주력해왔다. 다양한 미네랄로 구성된 토양 자체를 대상으로 비소흡착을 연구한 경우는 많지 않았다. 또한 토양에서 비소의 흡착과 관련된 연구를 진행하였다 하더라도 다양한 산화환원환경에서 각 비소종을 흡착시킨 다음 탈착시키는 실험을 진행한 경우는 거의 없었다. 비소흡착에 대해 열역학적 평형을 알아보기 위해서 실시하는 회분식실험과 현장에서 실제로 일어나는 상황을 모의실험하는 칼럼실험을 비교한 연구도 거의 없었다. 그러나 자연환경에서 비소의 거동을 예측하기 위해서는 실제 토양에 비소를 흡착시킨 후에 강수나 지하수에 의해 탈착되는 과정을 모의실험하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 자연계에서 일어나는 비소의 흡착 및 탈착을 모의실험하기 위해 토양을 칼럼에 충전해서 사용했고, 비소의 산화상태와 주변의 산화환원환경이 흡착/탈착에 미치는 영향을 알아보았다. 산화환경에서 As(V)를 토양에 흡착시킨 다음 물을 가지고 탈착시키는 실험을 진행했고, 환원환경에서 As(III)를 가지고 동일한 실험을 실시했다.

2. 실험 방법

비소의 흡착 및 탈착 실험을 위해서 경북 봉화의 진곡 광산으로부터 약 1 km 떨어진 지점에서 깨끗한 토양을 채취하였다. 채취한 시료의 지질학적 특성이 같은 지역 내에 있는 비소로 오염된 광미의 특성과 비슷하며, 광미로부터 충분히 떨어진 지점에서 채취하여 오염되지 않았다고 가정했다. 약 50 cm 깊이로부터 35 kg 정도의 토양 시료를 채취하여 비닐봉투에 담았다. 시료를 3-4일 동안 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 상온 건조하여 2 mm 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화하였다.

2.1. 토양의 물리화학적 특성

토양의 pH와 전기전도도(conductivity)를 측정하기 위해 시료를 다음과 같이 준비했다. 토양과 초순수의 비율이 1 : 10(질량 : 질량)이 되도록 혼합하여 1시간동안 진탕해서 원심분리(10,000 rpm)했다. 상등액을 0.45 μ m membrane filter로 거른 다음 그 값들을 측정하였다. 양이온 교환능력(cation exchange capacity, CEC)은 unbuffered salt extraction 방법으로 측정하였다(Sumner and Miller, 1996). 또한 pH(Orion, 250A)를 측정하였다. 음이온(F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-})은 IC(Dionex DX-120)를 이용하여 분석하였다. 광미의 표면분석은 X-ray diffraction(XRD, Mac Science Co. M03XHF22)과 scanning electron microscopy(SEM, JEOL Co. JSM-5310LV)을 이용하였다.

총용존탄소(dissolved total carbon, TC)와 총용존무기탄소(dissolved total inorganic carbon, TIC) 함량은 SIEVERS 800 portable total organic carbon analyzer를 이용해서 측정했다. 광미시료에 함유된 총 유기물질 함량은 작열감량법으로 측정했다.

토양시료의 pH_{pzc} 는 potentiometric titration 방법으로 측정했고, 실험 과정은 다음과 같다(Zelazny et al., 1996). 토양시료 2.5 g을 pH 및 이온강도를 조절한 용액 25 mL와 함께 50 mL 원심분리관에 넣어 4시간 동안 진탕하고, 원심분리하여 상등액의 pH를 측정하였다. 용액의 pH는 0.005 M HCl이나 0.005 M NaOH로 조절하였으며, 이온강도는 0.005 M, 0.01 M, 0.05 M NaCl 용액을 만들어서 조절하였다. 토양시료를 첨가하지 않은 바탕시료(blank solution)에 대해서도 위 과정을 반복했다. 이산화탄소의 영향을 배제하기 위하여 용액에 질소를 계속 주입(bubbling)하였다.

토양 중의 총 중금속(Fe, Mn, Al) 함량 분석에는 EPA

6010 방법을 이용하였다. 이 방법은 $HNO_3/H_2O_2/HCl$ 을 이용한 강산 분해방법이다. 시료와 동일한 방법으로 바탕분석(blank analysis)과 표준물질(Standard Reference Material, 2711, Montana Soil Moderately Elevated Traces) 분석을 동시에 실시했다. 중금속의 농도를 Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS, PerkinElmer AAnalyst 200)로 측정하였다.

2.2. 칼럼을 이용한 As(III)와 As(V)의 흡착 및 탈착

토양(< 2 mm) 약 73 g을 유리칼럼(직경 : 2.5 cm, 길이 : 10 cm)에 균질하게 채웠을 때 칼럼의 충전부피(bed volume)는 40 mL이었다. 토양시료가 상승하는 것을 방지하기 위하여 칼럼 상층부에 유리솜과 유리구슬(Glastechnique MFg, number 3)을 2 cm 높이로 채웠다.

칼럼에 주입될 As(V) 용액은 $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Aldrich)를 가지고 만들었으며, 비소의 농도는 31.23 mg/L (0.42 mmol/L as As)로 하였다. 주입되는 용액의 온도는 $20.0 \pm 1.4^\circ C$ 이었다. 공기 중에서 Fig. 1과 같은 장치를 통해 As(V) 용액이 칼럼의 아래에서 위로 연속적으로 통과하도록 했는데, 이는 유입되는 용액이 토양에 접촉하는 시간을 극대화하기 위해서였다. As(V)의 흡착/탈착실험에서 주입되는 비소 용액 및 초순수의 유속은 매우 느리게 (1.00-1.87 mL/min) 유지되었다. 칼럼을 통과해서 나오는 용액 30 mL씩을 일정시간 간격으로 채취하였다(0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48시간 후). 각 용액의 pH, 전기전도도, 용존산소(DO)를 측정한 후, 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 0.2% HNO_3 를 첨가하였다. 용액 중 비소농도는 AAS를 사용하여 측정하였다.

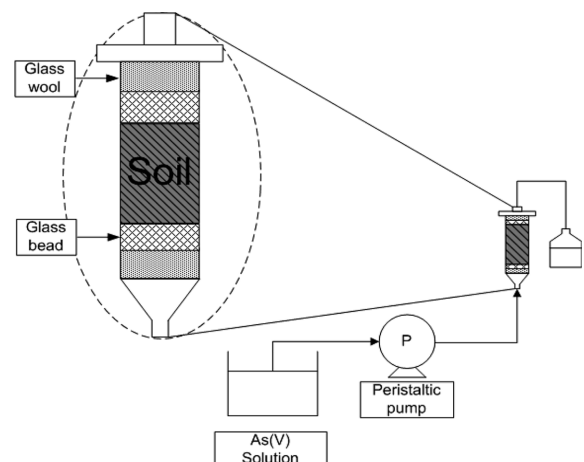


Fig. 1. Schematic diagram of As(V) adsorption-desorption experiment.

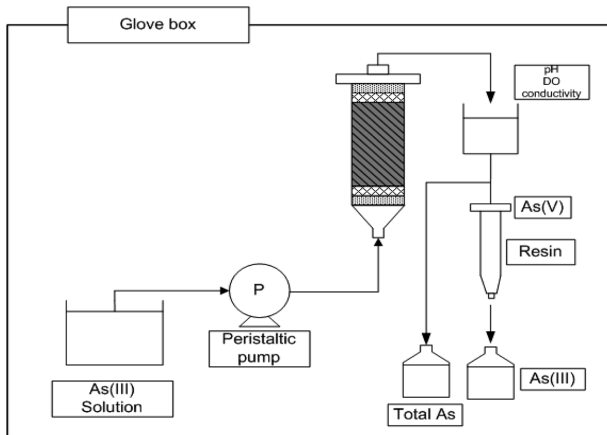


Fig. 2. Schematic diagram of As(III) adsorption-desorption experiment.

비소 흡착이 평형상태에 이르렀을 때 As(V) 용액을 초순수로 바꾸어서 비소 탈착 실험을 실시하였다. 초순수의 온도는 $20.2 \pm 1.7^\circ\text{C}$ 이었다. 칼럼을 통과해서 나오는 용액 30 mL씩을 일정시간 간격으로 채취하였다(0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48, 51시간 후). 채취한 용액의 처리 및 분석은 As(V) 흡착 실험에서와 동일하게 수행하였다.

As(III) 용액의 흡착 및 탈착 실험은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 glove box 내부의 환원환경에서 수행하였고, As(V)에 대한 실험에서와 동일한 양의 토양을 칼럼에 넣어서 사용하였다. 칼럼 내의 공기를 제거하기 위해 토양을 칼럼에 채운 후 질소기체를 3시간 동안 통과시켰다. As(III) 용액은 NaAsO_2 (Aldrich)를 가지고 만들었으며, 비소 농도는 29.34 mg/L ($0.39 \text{ mmol/L as As}$)이었다. 용액 제조 과정에서 As(III)가 산화되지 않도록 하기 위해서 초순수를 질소기체로 6시간 동안 bubbling시킨 후 As(III) 용액을 만들었다. As(III) 흡착 실험에서 주입되는 용액의 온도는 $18.6 \pm 2.3^\circ\text{C}$ 이었다. 주입되는 As(III)용액과 초순수의 유속은 $1.00\text{-}2.88 \text{ mL/min}$ 로 유지되었다. 칼럼을 통과해서 나오는 용액 40 mL씩을 일정시간 간격으로 채취한 후(0, 0.38, 0.75, 1.33, 1.77, 2.18, 2.67, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48시간 후), pH, 전기전도도, 용존산소(DO)를 측정하였다. 채취한 용액 40 mL 중 10 mL는 총 비소 농도를 측정하기 위해 두고, 나머지 30 mL를 가지고 비소의 종 분리(speciation)를 했다. 용액의 pH(4-7)를 조절하고, 음이온 교환수지(AG1-X8, 100 to 200 mesh chloride form)를 이용하여 As(III)와 As(V)를 분리하였다. 총 비소 농도와 종 분리한 As(III), As(V)의 농도는 각 용액을 0.2% HNO_3 로 산처리

Table 1. Physical and chemical properties of soil sample

Property	Unit	Value
Soil size distribution		
Clay (< 2 μm)	%	0.16
Silt (< 53 μm)	%	1.7
Sand (< 2 mm)	%	52.1
Gravel (> 2 mm)	%	46.04
Water content	%	4.9
Major minerals ^a		Qz, Mo, Ka, Ah, Ih, Ca
pH ^b		5.04
Conductivity ^b	$\mu\text{S/cm}$	43.1
CEC	cmol/kg	8.93
pH _{pzc}		4.4-4.7
TC ^b	mg/L	9.47
TOC ^b	mg/L	5.84
LOI ^c	%	2.84
Major anions ^b		
F ⁻	mg/L	0.17
Cl ⁻	mg/L	0.81
NO ₃ ⁻	mg/L	5.07
PO ₄ ³⁻	mg/L	1.69
SO ₄ ²⁻	mg/L	8.18
Major cations ^b		
Ca ²⁺	mg/L	0.79
Mg ²⁺	mg/L	0.85
Na ⁺	mg/L	0.47
K ⁺	mg/L	6.15
Metal content ^d		
Fe	$\text{wt.}\%$	3.05
Mn	mg/kg	295
Al	$\text{wt.}\%$	3.46

a: Qz: quartz, Mo: montmorillonite, Ka: kaolinite, Ah: aluminum hydroxide, Ih: iron hydroxide Ca: calcite,

b: measured in supernatant of soil suspension (soil:solution = 1 : 10 by mass)

c: Loss On Ignition

d: by total digestion

리한 후 AAS로 측정했다.

As(III) 흡착이 평형상태에 이르렀을 때 주입되던 As(III) 용액을 초순수로 바꾸어 비소 탈착 실험을 실시하였다. 칼럼을 통과해서 나오는 용액 40 mL씩을 일정시간 간격으로 채취하였다(0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48시간). As(III) 탈착 실험에서 주입되는 용액의 온도는 $20.0 \pm 2.6^\circ\text{C}$ 이었다. 채취한 용액의 처리 및 분석은 As(III) 흡착 실험에서와 동일하게 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 물리화학적 특성

토양시료 중에 함유되어있는 비소의 농도($0.08 \text{ mmol}_{\text{As}} \text{ kg}_{\text{soil}}^{-1}$)는 인위적으로 첨가한 비소의 농도와 비교할 때 무시할 정도로 매우 낮았다. 토양의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 대부분의 입자크기는 $53 \mu\text{m}$ 이상이었으며, 2% 정도의 토양 크기가 이보다 작았다. 점토가 차지하는 비율은 0.16%로 매우 낮았다. XRD 결과에 따르면 주요 광물 성분은 quartz, montmorillonite, kaolinite, aluminum hydroxide, iron hydroxide, calcite 이었다. 토양 현탁액(soil solution)의 pH는 5.04로 약산성을 띠었다. pH_{PZC} 는 4.4-4.7이었는데, 이 값은 kaolinite의 값(4.6-4.8)에 가까운 수치이다. 일반적으로 비소의 흡착과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려진 철(3.05 wt.%)과 알루미늄(3.46 wt.%) 함량이 상당히 높았다.

실험이 수행되는 동안 As(III)와 As(V)가 토양에 흡착 및 탈착되는 정도에 영향을 줄 수 있는 인자들을 계속 측정했으며, 그 결과 값을 Fig. 3에 나타내었다. 전기전도도는 As(III)와 As(V) 모두에서 흡착 실험 시작 후 주입 용액 부피가 600 mL(6시간)가 될 때까지 급격히 감소하다가 이후 일정해졌다(Fig. 3a). 이것은 반응초기에 토양 표면에 있던 성분이 비소용액에 의해 씻겨나온 것으로 여겨지며, As(III)와 As(V)에서 비슷한 경향을 보인다. 이는 사용한 토양이 균질화되었음을 의미하며, As(III)와 As(V)의 흡착 및 탈착 실험에 다른 이온의 영향이 같거나 배제될 수 있음을 의미한다. 기존 연구에 의하면 여러 가지 무기 및 유기성분이 비소의 흡착에 영향을 미친다. 이온 성분은 흡착지점을 두고 비소와 직접 경쟁하기도하고, 고

체표면의 정전기적인 전하를 바꾸어서 간접적으로 영향을 미칠 수도 있다. 두 과정 모두 pH, 용질의 농도, 내부 결합력에 의해 영향을 받는다(Davis and Kent, 1990). 본 연구에서는 앞서 언급한 것처럼 두 가지 비소종에서 전기전도도가 반응초기에 급격히 감소하고 대부분의 실험 과정에서 무시할 정도로 낮은 값이므로 비소종의 흡착에 영향을 미치지 않고, As(III)와 As(V)의 흡착성능 비교에 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

pH의 경우 흡착 및 탈착 실험 초기에 8.41-9.17이었다가 급격히 감소해서 계속 6-7 정도를 유지했다(Fig. 3b). 두 가지 비소종의 흡착 및 탈착실험에서 pH 변화가 비슷하게 나타나므로 As(III)와 As(V)의 실험 결과의 차이는 해당시점의 각 pH에서 As(III)와 As(V)의 흡착특성의 차이로 인한 것임을 알 수 있다. 기존 연구결과에 의하면 비소의 흡착탈착 정도는 pH에 의해 많은 영향을 받는데, As(III)와 As(V)는 pH 변화에 따른 흡착유형이 다르다(Stollenwerk, 2003). As(V)는 낮은 pH에서 흡착이 더 잘되고, pH가 7 이상이 되면 고체표면과 As(V) 화학종의 음전하가 증가하여 흡착이 덜 일어난다. As(III)는 높은 pH에서 흡착이 증가하여 pH 8-9에서 최고에 이른다.

DO는 As(V) 실험에서 7.00-8.20 mg/L, As(III) 실험에서 1.72-2.99 mg/L이었는데 이는 실험이 각각 산화환경과 환원환경에서 진행되었음을 의미한다.

3.2. 칼럼을 이용한 As(III)와 As(V)의 흡착 및 탈착

Fig. 4는 As(III)와 As(V)의 흡착과 탈착이 진행되는 동안 칼럼을 통과한 용액 중의 비소 농도와 초기 비소농도의 비(C/C_0)를 유입수의 부피에 따라 나타낸 것이다. As(III)와 As(V)의 실험결과는 차이가 있었는데, 구체적인

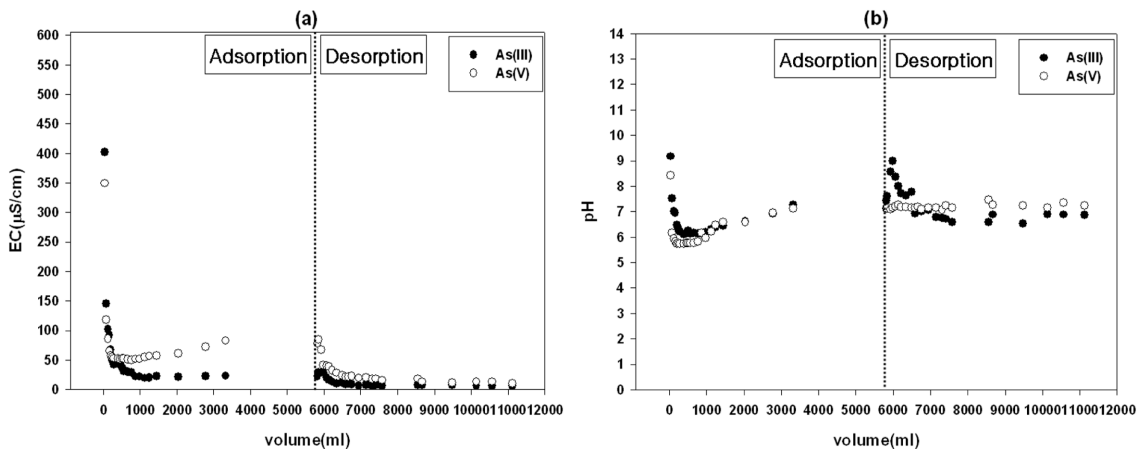


Fig. 3. Conductivity and pH in pass-through solution during the adsorption-desorption of As(III) and As(V).

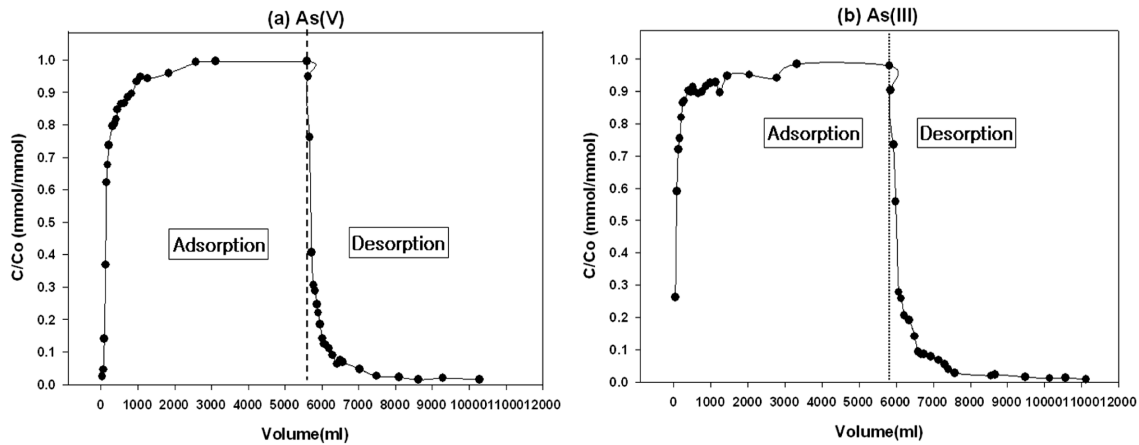


Fig. 4. Ratio of arsenic concentration in pass-through solution to its initial concentration during the adsorption-desorption of As(III) and As(V).

결과설명은 다음과 같다.

Fig. 4a의 As(V) 흡착 실험결과는 평형에 도달할 때까지 몇 단계로 나누어진다. 비소용액이 칼럼에 들어가기 시작하면서부터 주입한 용액의 부피가 370 mL(4시간)가 될 때까지 농도비가 급격히 증가하였다. 이는 반응초기에 비소흡착 가능 지점이 많이 있는 깨끗한 토양에 다량의 비소가 흡착됨을 의미한다. 약 900 mL(9시간) 이후부터 준평형상태에 도달하였고, 이후 5600 mL(48시간)까지 서서히 평형상태에 이르렀다. 주입수를 초순수로 바꾼 탈착과정은 2단계 곡선을 보여준다. 첫 번째 단계에서는 공극수에 남아있는 비소 유출수가 씻겨나가기 때문에 비소의 유출농도가 가파르게 감소한다. 두 번째 단계에서는 토양으로부터 비소가 탈착되는 것이기 때문에 비소의 유출농도가 느리게 감소한다. Fig. 4a에서 보는 바와 같이 5630 mL(30분) 이후부터 농도비가 급격히 감소하다가 6100 mL(6시간) 이후 서서히 평형상태에 도달하였다. 이 실험을 통해 As(V)가 토양에 흡착 및 탈착하는 과정이 6-9시간 내에 완결되며, 다른 흡착반응에 비해 느린 반응임을 알 수 있다.

토양에 흡착한 비소가 탈착하는 과정은 부분적으로 비가역적이었다. 기존논문에서도 무기오염물질이 토양에 흡착 및 탈착하는 과정은 완전히 가역적은 아니라고 알려져 있다(Allen et al., 1995). 흡착시간이 길어지면 비가역의 정도는 커지는데, 본 연구에서는 총 흡착시간이 48시간 정도로 비교적 짧으며 흡착 후 탈착과정이 곧바로 진행되어서 비교적 가역적인 반응에 가까운 결과를 얻었다.

As(III)의 경우, 흡착 및 탈착 실험 전 과정에서 대부분 (85%-88%)의 비소종이 As(III)로 존재하였으며, 이는 실험이 환원환경에서 안정적으로 수행되었음을 의미한다. 흡

착실험에서는 As(III) 용액이 주입된 후 240 mL(2.2시간)까지 농도비가 급격히 증가하였으며, 약 390 mL(3.5시간) 이후부터 준평형상태에 도달하였다(Fig. 4b). 이후 5800 mL(48시간)까지 평형상태에 도달하였다. 주입수를 초순수로 바꾼 As(III) 탈착과정도 As(V)에서와 같이 2단계 곡선을 그렸다. 5800 mL(30분) 이후부터 농도비가 급격히 감소하다가 6200 mL(2.5시간) 이후 서서히 평형상태에 도달하였다.

본 연구결과에 의하면 As(III)와 As(V) 두 가지의 흡착 반응 모두 속도가 매우 느렸다. 이전 연구결과에 의하면, 흡착반응이 정전기적인 인력에 의해서 일어나는 경우 반응속도가 매우 빠르다(초 혹은 분 단위)(Pierce and Moore, 1982). 본 실험에서 비소의 흡착 반응속도는 시간 단위인데, 이것은 비소와 토양표면 사이의 흡착반응이 정전기적인 인력에 의해서보다는 선택적(specific) 흡착 혹은 화학적인 결합에 의한 것임을 의미한다(Pierce and Moore, 1982). 토양용액의 pH가 토양의 pH_{PZC} 보다 더 높다는 사실이 이 결과를 뒷받침한다. 이 조건에서 토양 표면은 음전하를 띠고 음이온으로 존재하는 비소와의 사이에 반발력이 생긴다. 이때 비소 흡착반응은 주로 리간드 교환과 새로운 착물 형성으로 일어난다.

As(III)와 As(V)의 흡착 및 탈착반응 결과를 비교해 보면, As(V)가 토양에 흡착되어 평형상태에 도달하는데 걸리는 시간이 As(III)에 비해 더 길었다. 즉, 반응이 더 느리게 일어났다. 탈착 과정에서도 같은 경향을 나타냈는데, 이는 pH를 포함한 물리화학적 조건에 따라 비소종의 상태가 달라지고, As(III)와 As(V)가 토양에 결합하는 메커니즘과 결합력에 차이가 있기 때문이다.

본 연구실에서는 이전에 토양에서 As(V) 흡착을 회분

식실험으로 수행하였다. 본 연구에서와 동일한 토양으로 비소의 농도를 같게 해서 실험했을 때 초기 8시간 이내에 대부분의 As(V)가 흡착되었으며, 이후 서서히 평형에 이르렀다(김명진 외, 2003). 그 결과는 본 연구에서 수행한 칼럼실험 결과와 유사하나 회분식에서의 흡착속도가 다소 느렸다.

이전의 연구결과에 의하면 금속 수산화물에 As(III)와 As(V)가 흡착하는 반응의 90% 정도가 몇 시간 내에 일어나고, 평형에 도달하는데는 며칠이 걸릴 정도로 느리게 반응이 일어난다(Elkhatib et al., 1984; Darland and Inskeep, 1997). 평형에 도달하는 속도가 느리다는 것은 미네랄 내부의 흡착지점에 비소가 확산에 의해 전달되는 과정이 속도결정단계임을 의미한다(Fuller et al., 1993). 칼럼을 이용한 실험의 누출곡선(breakthrough curve)은 흡착의 속도결정단계가 확산임을 입증한다. Darland and Inskeep(1997)가 철산화물로 피복된 모래를 가지고 실시한 회분식실험에서 As(V)의 흡착 속도상수는 칼럼을 이용한 흡착실험에서보다 작았다. 또한 Puls and Powell(1992)도 흡착지점까지 확산하는데 필요한 충분한 시간이 있는 느린 유속에서 As(V)의 반응이 지연되고 속도상수가 작아지는 것을 보고했다.

4. 결 론

본 연구결과 환원환경의 토양에 As(III)가 흡착 및 탈착하는 반응은 산화환경의 토양에 As(V)가 동일 반응을 하는 것과 차이가 있음을 알아냈다. 흡착 및 탈착 두 가지 반응 모두에 대해 As(III)의 반응은 As(V)보다 빨랐다. 이는 사용한 토양의 pH를 포함한 물리화학적 조건에 따라 비소종의 상태와 반응 메커니즘이 달라지기 때문이다. 또한 As(V)를 가지고 수행한 칼럼과 회분식 흡착실험 결과는 유사하지만, 칼럼실험에서의 속도가 약간 빨랐다. 이 결과는 향후 토양에서의 반응을 모의실험할 때 좀더 정확한 결과를 얻기 위해 현장조건과 비슷한 칼럼실험을 하는 것이 좋겠지만 간편한 회분식실험도 사용할 수 있음을 의미한다. 향후 본 연구결과가 자연계의 다양한 산화환원환경에서 비소종의 거동을 예측하고 더 나아가 비소를 정화하는데 기여하기를 기대한다.

참 고 문 헌

김명진, 안규홍, 정예진, 2003, 토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형, *대한환경공학회지*, **25**(4), 407-414.

Allen, H.E., Chen, Y.T., Li, Y., Huang, C.P., and Sanders, P.F., 1995, Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1887-1891.

Chiu, V.Q. and Hering, J.G., 2000, Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2029-2034.

Darland, J.E. and Inskeep, W.P., 1997, Effects of pore water velocity on the transport of arsenate, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 704-709.

Davis, J.A. and Kent, D.B., 1990, Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, in Hochella, M.F., and White A.F., eds., *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., p. 177-248.

Elkhatib, E.A., Bennett, O.L., and Wright, R.J., 1984, Kinetics of arsenite sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 758-762.

Fuller, C.C., Davis, J.A., and Waychunas, G.A., 1993, Surface-chemistry of ferrihydrite. 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2271-2282.

Goldberg, S., 2002, Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 413-421.

Grafe, M., Eick, M.J., and Grossl, P.R., 2001, Adsorption of arsenate(V) and arsenite(III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 1680-1687.

Langner, H.W. and Inskeep, W.P., 2000, Microbial reduction of arsenate in the presence of ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3131-3136.

Livesey, N.T. and Huang, P.M., 1981, Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions, *Soil Science*, **131**, 88-94.

Manning, B.A., Fendorf, S., Bostick, B., and Suarez, D.L., 2002, Arsenic(III) oxidation and As(V) adsorption reactions on synthetic birnessite, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 976-981.

Manning, B.A. and Goldberg, S., 1997, Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils, *Soil Science*, **162**, 886-895.

O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., and Sparks, D.L., 2001, Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanism on goethite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 67-77.

Pierce, M.L. and Moore, C.M., 1982, Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.*, **16**, 1247-1253.

Puls, R.W. and Powell, R.M., 1992, Transport of inorganic colloids through natural aquifer material: Implications for contam-

inant transport, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 614-621.

Raven, L., Jain, A., and Loeppert, R., 1998, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 344-349.

Stollenwerk, K.G., 2003, Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption in Welch, A.H. and Stollenwerk, K.G., eds., *Arsenic in Groundwater*, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, p. 67-100.

Sumner, M.E. and Miller, W.P., 1996, Cation exchange capacity and exchange coefficients, *Methods of Soil Analysis. Part3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Inc. p. 1201-1229.

Zelazny, L.W., He, L., and Vanwormhoudt, A., 1996, Charge analysis of soils and anion exchange, *Methods of Soil Analysis. Part3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Inc., p. 1244-1248.