

## 비소의 Two-Line Ferrihydrite에 대한 흡착반응

### Adsorption of Arsenic onto Two-Line Ferrihydrite

정 영 일(Young-Il Jung)<sup>1</sup> · 이 우 춘(Woo Chun Lee)<sup>1</sup> · 조 현 구(Hyen Goo Cho)<sup>1</sup> ·  
윤 성 택(Seong-Taek Yun)<sup>2</sup> · 김 순 오(Soon-Oh Kim)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

<sup>2</sup>고려대학교 이과대학 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-704, Korea)

요약 : 최근 들어 비소오염에 대한 환경적 관심이 증대되면서, 세계적으로 비소에 대한 음용수 기준이 강화되고 있으며, 국내적으로도 비소로 오염된 지하수 및 토양의 출현 빈도가 높아지면서 비소 오염과 그에 대한 처리 및 대책이 주요한 환경적 관심사로 대두되고 있다. 지중에서 비소의 거동은 주로 산화물들과 점토광물에 의하여 제어되는데, 특히 철(산)수산화물이 가장 효과적으로 비소를 제어하는 것으로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 다양한 철(산)수산화물들 중 2-line ferrihydrite가 비소의 거동에 어떠한 영향을 미치는가를 파악하기 위하여 수행되어졌다. 다양한 비소 화학종들 중 자연 상에서 발현 빈도수가 가장 큰 3가 비소(아비산염)와 5가 비소(비산염)가 2-line ferrihydrite와 어떠한 흡착 특성을 갖는지 비교하여 연구하였다. 비소의 흡착제로 실험실에서 제조되어 이용된 2-line ferrihydrite는 10~200 nm의 작은 나노 크기, 247 m<sup>2</sup>/g의 비교적 큰 비표면적, 다른 철(산)수산화물보다 높은 8.2의 영전하 pH 등을 갖는 것으로 나타났는데, 이러한 2-line ferrihydrite의 대표적인 물리화학적 특성들은 비소의 흡착제로서 매우 적합한 것으로 조사되었다. 평형흡착 실험결과, 3가 비소가 5가 비소보다 월등히 높은 흡착력을 보였으며, 3가 비소는 pH 7.0, 5가 비소는 pH 2.0에서 가장 높은 흡착력을 보이는 것으로 나타났다. 3가 비소는 pH 12.2를 제외하고는 pH에 따른 흡착량이 크게 차이를 보이지 않은 반면, 5가 비소는 pH가 증가함에 따라 흡착량이 현격하게 감소하는 것으로 나타났다. pH에 따른 비소의 흡착특성을 보다 더 자세하게 고찰한 결과, 3가 비소는 pH 8.0까지는 흡착량이 증가하다가 pH 9.2 이상에서는 흡착량이 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 5가 비소의 경우에는 pH가 증가할수록 비교적 일정하게 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이렇게 비소 화학종에 따라서 상이한 흡착특성을 보이는 이유는 pH에 따른 각 비소 화학종의 화학적 존재 형태(chemical speciation)와 2-line ferrihydrite의 표면전하의 변화 등이 복합적으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다. 각 비소 화학종과 2-line ferrihydrite와의 흡착특성을 반응속도론적 관점에서 고찰한 결과, 대부분의 비소종들이 2시간 이내에 흡착이 거의 완료되는 것으로 나타났으며, 두 종류의 비소 화학종과 2-line ferrihydrite의 흡착 반응속도를 가장 잘 모사하는 반응속도 모델은 power function과 elovich model인 것으로 조사되었다.

주요어 : 3가 비소(아비산염), 5가 비소(비산염), 2-line ferrihydrite, 흡착반응, 흡착등온선, 흡착반응속도론

\*교신저자: sokim@gnu.ac.kr

**ABSTRACT:** Arsenic has recently become of the most serious environmental concerns, and the worldwide regulation of arsenic for drinking water has been reinforced. Arsenic contaminated groundwater and soil have been frequently revealed as well, and arsenic contamination and its treatment and measures have been domestically raised as one of the most important environmental issues. Arsenic behavior in geo-environment is principally affected by oxides and clay minerals, and particularly iron (oxy)hydroxides have been well known to be most effective in controlling arsenic. Among a number of iron (oxy)hydroxides, for this reason, 2-line ferrihydrite was selected in this study to investigate its effect on arsenic behavior. Adsorption of 2-line ferrihydrite was characterized and compared between As(III) and As(V) which are known to be the most ubiquitous species among arsenic forms in natural environment. Two-line ferrihydrite synthesized in the lab as the adsorbent of arsenic had 10~200 nm for diameter, 247 m<sup>2</sup>/g for specific surface area, and 8.2 for pH of zero charge, and those representative properties of 2-line ferrihydrite appeared to be greatly suitable to be used as adsorbent of arsenic. The experimental results on equilibrium adsorption indicate that As(III) showed much stronger adsorption affinity onto 2-line ferrihydrite than As(V). In addition, the maximum adsorptions of As(III) and As(V) were observed at pH 7.0 and 2.0, respectively. In particular, the adsorption of As(III) did not show any difference between pH conditions, except for pH 12.2. On the contrary, the As(V) adsorption was remarkably decreased with increase in pH. The results obtained from the detailed experiments investigating pH effect on arsenic adsorption show that As(III) adsorption increased up to pH 8.0 and dramatically decreased above pH 9.2. In case of As(V), its adsorption steadily decreased with increase in pH. The reason the adsorption characteristics became totally different depending on arsenic species is attributed to the fact that chemical speciation of arsenic and surface charge of 2-line ferrihydrite are significantly affected by pH, and it is speculated that those composite phenomena cause the difference in adsorption between As(III) and As(V). From the view point of adsorption kinetics, adsorption of arsenic species onto 2-line ferrihydrite was investigated to be mostly completed within the duration of 2 hours. Among the kinetic models proposed so far, power function and elovich model were evaluated to be the most suitable ones which can simulate adsorption kinetics of two kinds of arsenic species onto 2-line ferrihydrite.

**Key words:** As(III) (arsenite), As(V) (arsenate), 2-line ferrihydrite, adsorption, adsorption isotherm, adsorption kinetics

## 서 론

비소는 고대로부터 독극물로 이용될 정도로 인체에 치명적일 뿐만 아니라, 독성을 지닌 원소들이나 화합물들 중에서 인간의 역사에 가장 많은 영향을 끼친 ‘최악의 독극물(the king of poisons)’로서 알려져 있다(Nriagu, 2002). 미국 환경청(USEPA)의 종합 위해성 정보 시스템(Integrated Risk Information System; IRIS)은 무기 비소를 발암 물질인 A 등급으로 분류하고 있으며(USEPA, 2006), 급성 및 만성 중독에 의해 간, 신장, 피부 등에서 암을 유발하는 물질로 알려져 있다. 현재까지 다양한 비소오염에 대한 국내외 사례들이 보고되어 오고 있다. 먼저 국외 사례들을 살펴보면, 아르헨티나, 일본, 뉴질랜드, 칠레, 미국 등지에서 지열수에 기원한 비소오염이 보고되고 있으며, 방글라데시, 인도 서벵갈, 중국, 내몽골, 미국 등지에서는 함비소광물을 다량 포함

하는 층적 대수층 내에서 지하수가 다량의 비소로 오염된 것으로 나타났다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 특히 방글라데시와 인도 서벵갈 지역은 ‘비소 대재앙(Arsenic Disaster)’으로 명명될 만큼 심각한 비소오염이 나타나고 있으며 방글라데시 인구 1억 2천만명 중 3천 5백만명이 50 ppb 이상의 비소를 함유하는 지하수를 음용수 및 생활용수로 사용하여 비소오염에 노출되어 있고 이중 250만명 이상은 피부 흑색증, 피부암 등의 심각한 비소 중독 증상을 보이고 있다. 국내에서도 비소에 의한 환경 오염사례가 꾸준히 보고되어 오고 있다. 금은 및 중석을 생산한 폐광지역, 흑색세일 분포 지역, 부산 등지의 층적대수층 지역에서 토양 및 지하수의 비소오염이 보고되었고, 또한 지하수 및 먹는 물에서 허용기준치(50 ppb)를 초과하는 사례가 수질조사 과정에 보고되어지고 있으며(안주성 외, 2005), 다년간의 토양오염실태 조사결과에 의하면 일부 농경지, 체련소, 광산지역에서 기

준치(6 mg/kg)를 초과하여 나타나고 있다(환경부, 2007). 특히 우리나라에서 과거에 많이 개발된 금은광상을 포함한 금속광상에서는 비소를 함유한 유비철석이 다량 산출되어 이의 산화에 의한 비소의 용출현상으로 주변 환경의 오염이 초래되는 것으로 보고되고 있다(안주성 외, 2003).

비소는 토양 및 자연수 등의 자연환경에서 +3, +5, 0, -3 등의 매우 다양한 산화가로 나타나는데, 0가 비소는 자연 상에서 산출빈도가 매우 낮고 -3가 비소는 극도의 환원환경에서만 산출되기 때문에 자연환경에서 가장 산출빈도가 높은 아비산이온(+3가)과 비산이온(+5가)에 대하여 대부분의 연구가 집중되어 왔다(Williams and Silver, 1984; Inskeep *et al.*, 2002). 비소의 독성은 산화상태와 유기, 무기 형태에 따라서 달라지는데 일반적으로 환원, 무기형태가 산화, 유기형태보다 독성이 크고, 아비산이온(+3가) 형태의 비소가 비산이온(+5가)보다 용해도 및 이동도가 높다고 알려져 있다(Raven *et al.*, 1998). 반면에 비산이온의 이동도가 아비산이온보다 낮은 이유는 비산이온이 지중에 다량 존재하는 철, 망간, 알루미늄 산화물에 흡착되거나 공침됨으로써 토양이나 퇴적물의 입자에 의해 쉽게 고정되기 때문이다(Mok and Wai, 1994). 이 두 종의 비소는 산화음이온(oxyanion) 형태로 존재하며 일반적으로 자연환경에서 비산이온(+5가)이 열역학적으로 더 안정된 형태로 알려져 있으나, 최근 연구결과들에 의하면 미생물들에 의하여 두 종이 화학적으로 비평형 상태로 존재 가능하다(Sohrin *et al.*, 1997; Newman *et al.*, 1998). 비소는 자연환경에서 음이온 형태로 존재함으로써 일반적으로 양이온 형태로 존재하는 다른 중금속 오염물질과 상이한 거동 특성을 보이는데, 특히 보통의 중금속 오염물질들이 지중에서 pH가 증가하면 이동도가 감소하는 반면에 비소는 이와 반대로 pH가 증가함에 따라서 탈착 또는 용출되어져 이동도가 증가한다. 따라서 일반적인 중금속 오염물질들을 제거하기 위하여 pH를 증가시키면 오히려 비소의 이동도를 증가시키는 결과를 초래해 주변 환경으로 비소 오염의 확산을 유발할 수 있다. 요컨대, 비소는 지질환경 내 산화환원 조건에 민감한 원소로서 기타 중금속 원소와는 상이한 지구 화학적 거동을 나타내기 때문에 정확한 비소 오염조사, 비소 오염의 잠재성 평가, 그에 대한 처리 및 관리에 있어서 지질학적, 지구화학적 지식

을 바탕으로 한 접근이 요구된다.

최근 전 세계적으로 비소제거를 위한 대표적인 연구 목적으로 떠오르는 것은 방글라데시와 같은 저개발 국가에서 비소에 오염된 지하수나 우물물을 가정에서 이용할 때 간편하게 음용수로 적합하게 할 수 있는 방법들을 강구하는 것이다. 국내적으로는 폐광산 지역에서 비소로 오염된 토양이나 지하수 복원을 위한 한 가지 방법으로 투수성 반응벽체를 통한 비소오염 확산방지가 주요한 연구 개발의 주제가 되어 있다. 현재까지 국내외적으로 비소오염을 제어하기 위하여 역삼투, 이온교환, 석회 연수화, 흡착 등의 다양한 방법들이 연구되고 개발되어 왔는데, 그 중에서도 흡착을 통한 비소 제거 방법이 높은 제거효율과 작업의 간편성 등과 같은 많은 장점으로 가장 주목받는 비소 처리방법으로 활발하게 연구되어지고 있다. 활성 알루미늄, 킵사이트, 비산재, 각종 철, 망간 코팅 물질 등이 대표적으로 이용되는 비소 흡착제라 할 수 있는데, 이 중에서도 영가철(zero-valent iron)과 철(산)수산화물(iron (oxy)hydroxides)을 이용한 비소흡착 방법이 비소제거 효과가 가장 뛰어난 것으로 입증되었다(Fuller *et al.*, 1993; Wilkie and Hering, 1996; Raven *et al.*, 1998; Dixit *et al.*, 2003; Masue *et al.*, 2007). 영가철과 철(산)수산화물은 비소에 대해서 매우 강한 흡착력을 가지고 있어서 국내에서도 최근 이들을 이용한 비소 제거 방법들이 활발하게 연구되어지고 있다(고일원 외, 2004; 2005; 고경석 외, 2006; 정영일 외, 2006; 2007; 김순오 외, 2007; Jung *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007).

본 연구에서는 비소의 효과적인 제거 방법을 위한 기초연구를 수행하였다. 이를 위해 다양한 철(산)수산화물 중에서 비표면적과 흡착력이 상대적으로 크다고 알려진 ferrihydrite에 대한 비소의 흡착반응에 대하여 고찰하였다. 인위적으로 제조한 2-line ferrihydrite를 이용하여 비소의 화학종에 따른 흡착특성을 밝히고, 이들 흡착에 대한 반응속도론(kinetics)에 대하여 조사하였다.

## 실험방법

### Two-Line Ferrihydrite의 제조 및 특성 분석

본 연구에서 흡착제(adsorbent)로 사용된 2-line ferrihydrite ( $5\text{FeOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )는 Schwertmann과

Cornell (2000)이 제안한 방법을 이용하여 실험실에서 제조하였다. 먼저 500 mL의 증류수에  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  40 g을 용해시킨 후 pH를 7~8로 조절하기 위하여 1 M KOH 310 mL를 첨가하였다. 그리고 1 M KOH 20 mL를 pH가 일정하게 되도록 소량씩 첨가하였다. 이렇게 만들어진 용액을 교반하여 완전히 혼합시킨 후 상등액을 제거하고 원심분리기를 이용하여 고형물만 취하였다. 고형물은 경상대학교 공동실험실습관에 비치된 대용량 냉동 건조기(PVTFD50A 모델, 일신, 한국)를 이용하여 건조시킨 후 흡착실험 전까지 항온항습기에 보관하였다.

흡착제로 사용된 2-line ferrihydrite의 기본 특성을 조사하기 위하여 X선 회절분석, 비표면적 측정, 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산분광기 분석 등을 수행하였다. 기본특성은 건조된 시료를 200 mesh체로 진처리한 후 얻은 분말시료를 이용하여 조사하였다. X선 회절분석은 경상대학교 지구환경과학과가 보유한 Siemens D5005 X-ray Diffractometer (40 kV, 35 mA, 주사속도: 0.4°/min, 주사시간: 3 h 30 min)를 이용하였다. 일반적으로 사용되는  $\text{CuK}\alpha$ 에 의한 주사선은 철 산화물에 강하게 흡수되기 때문에 본 연구에서는  $\text{CoK}\alpha$  주사선을 이용하였다. 제조된 2-line ferrihydrite의 조직 특성과 화학 조성을 분석하기 위하여 경상대학교 공동실험실습관이 보유한 SEM (Philips XL30S FEG, Netherlands)과 EDS (Jeol JSM-6380LV, Japan)를 이용하였다. 그리고 2-line ferrihydrite 분말 시료의 비표면적은 경상대학교 공동실험실습관에서 미세 기공 물리흡착 분석기(micro pore physisorption analyzer, ASAP-2020M 모델, Micromeritics사, 미국)를 이용하여 분석하였다.

#### Two-Line Ferrihydrite의 영전하점(point of zero charge) 측정

본 연구에 사용된 2-line ferrihydrite의 표면전하를 측정하기 위하여 전위차 적정법(potentiometric titration)을 이용하였다. 전위차 적정법은 간접적인 표면전하 측정 방법으로 상이한 이온강도 하에서 pH변화에 따른  $\text{H}^+$ 나  $\text{OH}^-$  이온의 흡착량을 측정하는 방법이다. 상이한 이온강도 하에서 pH-표면전하량 곡선들은 한 점에서 교차하게 되며 이점에서  $\text{H}^+$ 와  $\text{OH}^-$  이온의 흡착이 이온강도의 영향을

받지 않게 되는데 이때의 pH를 PZSE (point of zero salt effect)라 한다(Stumm, 1992; Kraepiel *et al.*, 1998; Singh and Uehara, 1998; Jain *et al.*, 1999; 이상은 외, 1994).

실험방법은 먼저 제조된 2-line ferrihydrite 2 g을 이온강도 0.1, 0.01, 0.001 M의 NaCl 용액 100 mL과 혼합하였다. 여기에 일정량의 0.1 M 염산(HCl)과 수산화나트륨(NaOH) 용액을 가하여 평형에 도달하도록 실내에서 교반 후 pH를 측정하였으며 pH의 범위는 3에서 11 내에서 실험하였다. 용액의 pH를 측정하고 다음 식에 의하여 표면 전하를 계산하였다.

$$\sigma_0 = (C_A - C_B) - (H^+ - OH^-)$$

여기서,  $\sigma_0$  = 표면전하(mmol/g adsorbent)

A = 적정에 이용된 산(HCl),

B = 적정에 이용된 염기(NaOH)

$C_A - C_B$  = 전위차 분석에서 투여된 산이나 알칼리 량(mol)

= (HCl)투여량 - (NaOH)투여량

$(H^+) = 10^{\text{pH}}$ ,  $(OH^-) = 10^{-(\text{pK}_w - \text{pH})}$

#### 흡착실험

흡착실험은 목적에 따라 크게 세 가지 종류로 수행되었다. 먼저 흡착 등온식(adsorption isotherms)을 얻기 위해서 평형실험(equilibrium experiments)이 수행되었고, pH에 따른 흡착특성을 고찰하기 위하여 pH-edge (adsorption envelopes) 실험이 진행되었다. 마지막으로 반응속도론적 관점에서 흡착반응을 해석하기 위하여 kinetic 실험이 이루어졌다. 세 가지 종류의 모든 실험들에 적용된 공통조건들로는 우선 200번체로 진처리된 2-line ferrihydrite 시료를 흡착제로 이용하였으며, 비소를 함유한 모든 용액은 0.01 M NaCl의 배경용액을 이용하여 제조하였다. 그리고 3가와 5가 비소의 흡착실험은 각각  $\text{NaAsO}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 제조한 용액을 이용하였다. 비소 용액의 pH 조절은 0.01, 0.1, 1 M의 염산(HCl) 또는 수산화나트륨(NaOH) 용액을 이용하여 이루어졌다. 실험의 정확도를 높이기 위하여 모든 시약은 Sigma사에서 분석용 등급들이었으며, 3차 초순수(18 M $\Omega$ )를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 그리고 모든 실험에서 비소의 농도는

경상대학교 공동실험실습관의 유도결합플라스마 분광기(ICP, OPTIMA 5300DV 모델, Perkin Elmer사, 미국)와 흑연로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu사, 일본)를 이용하여 분석하였다.

흡착등온선(adsorption isotherm)을 얻기 위하여 수행된 평형실험은 3가와 5가 비소의 농도를 0.133, 0.400, 0.667, 1.068, 1.335, 4.004, 6.674, 13.35, 40.04, 66.74, 133.47, 266.95, 400.4, 533.90, 667.4 mM 등을 이용하여 염산과 수산화나트륨 용액으로 pH를 2.0, 4.0, 7.0, 9.2, 12.2로 조절한 후 수행하였다. 50 mL의 튜브에 2-line ferrihydrite 0.5 g과 비소를 함유한 용액 20 mL를 혼합하여 24시간 동안 200 rpm으로 교반 후 7000 rpm의 고속 원심분리기를 이용하여 1차 고액 분리 후 기기분석용 시료를 제조하기 위하여 0.45  $\mu\text{m}$  필터를 이용하여 다시 여과하여 용액 내 비소의 농도를 분석하여 흡착된 양을 산정하였다. pH에 따른 흡착 특성을 고찰하기 위하여 준비된 pH-edge 실험은 앞서 설명한 평형실험의 결과를 바탕으로 하여 저농도(13.35 mM)와 고농도(133.5 mM)의 비소 용액을 이용하여 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.2, 10.0, 11.0, 12.2 등으로 pH를 조절한 후 수행하였다. 그 외 고액비와 교반 속도 및 시간 등의 실험조건은 평형실험과 동일하였다. 마지막으로 흡착 반응속도 실험은 pH-edge 실험결과를 바탕으로 하여 3가 비소는 pH 8.0, 5가 비소는 pH 4.0에서 수행하였다. 이때 비소의 농도가 133.5 mM인 용액을 이용하여 4 시간 동안 진행하였다. 시간에 따른 비소의 농도를 측정하기 위하여 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240분 등 총 15 시점에서 용액 내 비소의 농도를 분석하였다. 그 외 실험조건은 앞서 설명한 평형실험과 pH-edge 실험들에서 이용한 것들과 동일하였다.

## 결과 및 토의

### Two-Line Ferrihydrite의 특성 분석 결과

본 실험에 흡착제로 사용하기 위하여 제조된 2-line ferrihydrite 시료에 대한 X선 회절분석 결과를 그림 1에 도시하였다. 분석 결과, 비결정질 상으로 관찰되며, 두 개의 매우 넓은 X선 회절 패턴을 보여주고 있는데, Schwertmann과 Cornell

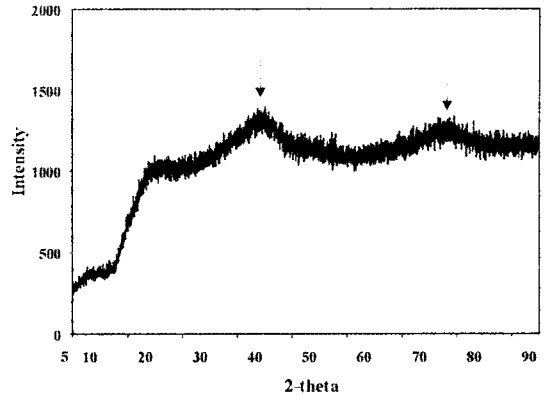


Fig. 1. X-ray diffractogram of 2-line ferrihydrite synthesized in the laboratory.

(2000)이 제시한 결과와 일치한다. 이러한 비정질의 특성은 반응성이 매우 크기 때문에 본 연구에서와 같이 흡착제로 사용될 때 중요한 요소이다. 그림 2에 SEM/EDS 분석 결과를 나타내었다. SEM 분석결과 본 연구에서 흡착제로 사용되기 위해서 제조된 2-line ferrihydrite 시료의 평균 입경은 약 10~200 nm로 나노크기로 존재하고 있었으며, 각 날개 입자들이 응집된 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다(그림 2-A). 흡착전후의 SEM 분석결과들을 비교하였을 때 특별한 차이점을 찾을 수 없었다. EDS 분석결과, 흡착실험 전에는 철에 대한 피크만이 보이다가(그림 2-B), 비소를 흡착한 후에는 미세하지만 비소 피크를 관찰할 수 있었다(그림 2-C). 또한 본 연구에서 측정된 2-line ferrihydrite 흡착제의 비표면적을 다른 대표적인 철(산)수산화물의 비표면적들과 비교하였다(표 1). 본 연구에서 사용된 2-line ferrihydrite는 247  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 goethite나 lepidocrocite보다 약 3배에서 12배 가량 높은 비표면적을 가지고 있다. 비표면적이 크다고 해서 반드시 흡착반응이 잘 일어난다고 단언할 수는 없지만, 일반적으로 비표면적이 증가함으로써 흡착 사이트(adsorption sites)가 증가하기 때문에 본 연구에서 사용된 2-line ferrihydrite는 기타 철(산)수산화물에 비해서 흡착반응에 유리한 비표면적을 가지고 있다고 할 수 있다.

### 영전하점(PZC) 측정 결과

영전하점은 광물표면의 전하가 0인 지점의 pH 값으로 광물표면과 수용액 사이의 지화학적 반응

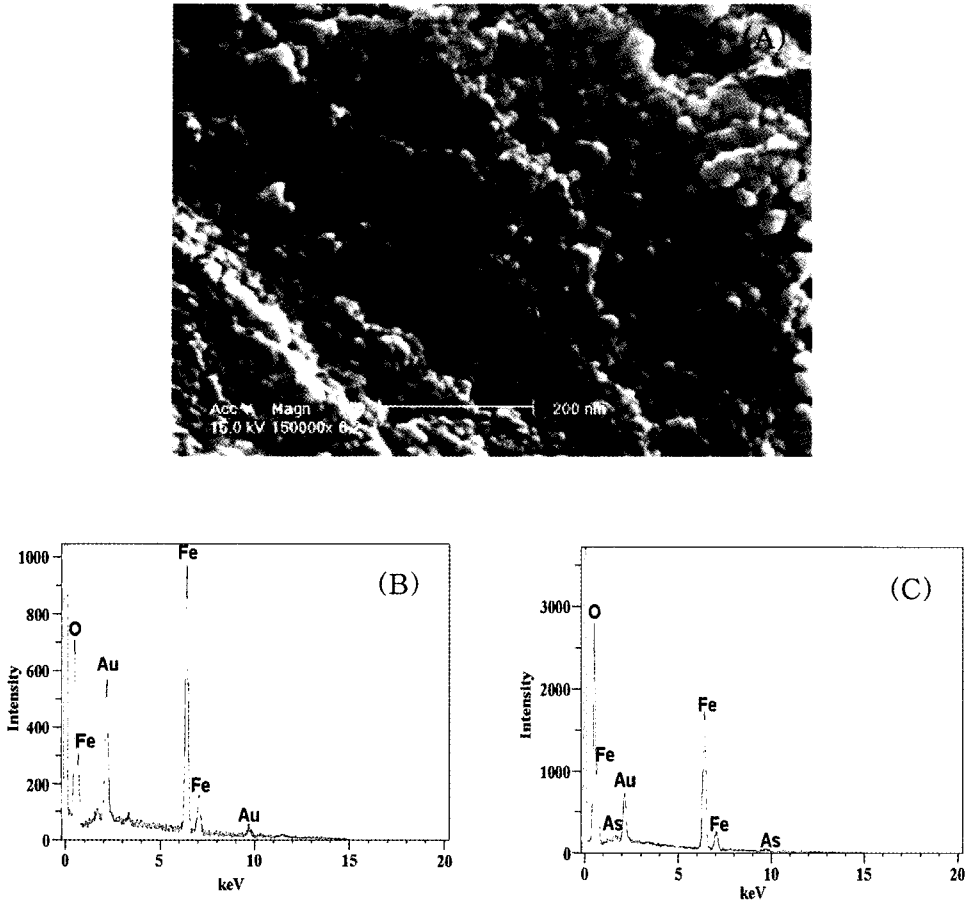


Fig. 2. (A) Characterizations of 2-line ferrihydrite by SEM image (A) and EDS analyses before (B) and after (C) adsorption of arsenic.

Table 1. Specific surface area ( $m^2/g$ ) of synthesized 2-line ferrihydrite and other representative iron (oxy) hydroxides

	2-Line ferrihydrite ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ )	Goethite ( $\alpha$ - $FeOOH$ )	Lepidocrocite $\gamma$ - $FeOOH$	ZVI ( $Fe^0$ )
	Schwertmann and Cornell (2000)	Schwertmann and Cornell (2000)	Schwertmann and Cornell (2000)	Lowry and Johnson (2004)
this work	247.4 $\pm$ 10.9	20	70 ~ 80	36.5

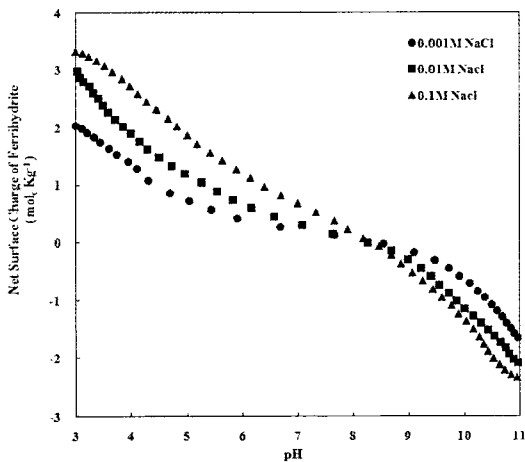
을 이해하는데 아주 중요하다. 광물 표면의 pH가 PZC보다 작으면 표면은 양전하를 띄며, pH가 PZC보다 크면 표면은 음전하를 띤다. 대체적으로 음이온의 흡착은 흡착제의 영전하점보다 낮은 pH에서 일어난다. 철(수)산화물의 영전하점은 일반적으로 pH 6.4~9.3 사이에서 존재한다고 보고되고 있다. 표 2에 자연에서 흔히 존재하는 철(수)산

화물과 점토광물의 PZC 값을 요약하였다.

본 연구에 사용된 2-line ferrihydrite의 PZC는 8.2로 나타났다(그림 3). Jain *et al.* (1999)이 본 연구와 동일한 방법으로 합성한 2-line ferrihydrite의 PZC를 측정한 값인 8.5와 유사한 결과이다. 철(수)산화물은 점토광물에 비해 2배 이상 높은 PZC 값을 가지고 있으며 일반적인 pH 조건에서

**Table 2.** Point of zero charge (PZC) of iron (oxy) hydroxides and minerals in nature

Mineral	PZC	Reference
Two-line ferrihydrite	8.2	this work
Two-line ferrihydrite	8.5	Jain <i>et al.</i> , 1999
Hematite	6.4~7.2	Hesleitner <i>et al.</i> , 1987 Bai <i>et al.</i> , 2004
Goethite	7.2~9.3	Rietra <i>et al.</i> , 2001 Nielsen <i>et al.</i> , 2005 Carrasco <i>et al.</i> , 2007 Jonsson <i>et al.</i> , 2008
Kaolinite	4.5~6.0	
Illite	3.16	Du <i>et al.</i> , 1997
SiO <sub>2</sub>	2.9~3.0	



**Fig. 3.** Net surface charge of 2-line ferrihydrite at three ionic strengths as determined by the PZC titration procedures.

음이온 형태로 거동하는 5가 비소는 광물표면이 양전하일수록 흡착에 유리하므로, 2-line ferrihydrite는 다른 광물에 비하여 비소의 흡착에 아주 유리한 PZC 값을 가지고 있다고 할 수 있다.

평형 흡착실험 결과

평형실험의 결과를 그림 4에 나타내었다. 3가 비소(arsenite)는 pH 7.0에서 가장 많이 흡착되었으며, pH 12.2에서 가장 낮은 흡착농도를 보였다

(그림 4-A). 또한 pH 12.2을 제외하고는 큰 흡착량의 차이를 보이지 않았다. 5가 비소(arsenate)는 pH 2.0에서 흡착량이 가장 높았으며, pH가 증가할수록 흡착농도가 감소하였다(그림 4-B). 또한 3가 비소는 5가 비소보다 같은 pH 조건에서 높은 흡착량을 보여주고 있다. 이러한 이유는 pH가 증가할수록 2-line ferrihydrite의 표면은 음전하를 띠는 부분이 증가하기 때문에 음이온의 형태로 존재하는 5가 비소는 2-line ferrihydrite의 표면과 전기적인 반발력에 의해 흡착량이 감소하게 된다. 반면에 3가 비소는 pH 9.2 이하에서는 대부분 중성의 전하를 띠기 때문에 전기적인 반발력의 영향이 작고, 루이스 산-염기 반응에 의해 흡착이 일어난 것으로 판단된다.

비소 흡착에 대한 pH 영향

pH에 따른 비소와 2-line ferrihydrite와의 흡착 특성을 보다 자세히 고찰하기 위한 pH-Edge 실험의 결과를 그림 5에 나타내었다. 또한 그림 6에 pH에 따른 비소의 화학적 형태(chemical speciation)와 각 비소종의 흡착 특성을 함께 도시하였다. 3가 비소는 저농도와 고농도 모두 pH 8.0 까지 비소 흡착량이 증가하고 있으며, pH 9.2 이상에서는 비소 흡착량이 감소하고 있다(그림 5-A). 저농도(13.35 mM)와 고농도(133.5 mM) 모두 pH 8.0에서 최대흡착을 하였으며 흡착량은 각각 0.523 mmol/g, 1.871 mmol/g이었다. 3가 비소는 pH 9.22 이하에서는 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>의 중성이온 형태로, pH 9.22에서 12.13 사이에서는 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-1</sup>가 음이온 형태로, pH 13.4 이상에서는 HAsO<sub>3</sub><sup>-2</sup>의 -2가 음이온 형태로 거동하고, pH 8.2 이상에서 pH가 증가할수록 흡착제인 2-line ferrihydrite의 표면 음전하는 증가하기 때문에 3가 비소가 음이온 형태로 존재하는 pH 9.2 이상부터는 전기적인 반발력에 의해 흡착량이 급격히 감소하게 된다(그림 6-A). 5가 비소는 저농도와 고농도 모두 pH가 증가할수록 흡착량이 감소하고 있다(그림 5-B). 5가 비소는 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-1</sup>(pK<sub>1</sub>=2.20)와 HAsO<sub>4</sub><sup>-2</sup>(pK<sub>2</sub>=6.97) 및 AsO<sub>4</sub><sup>-3</sup>(pK<sub>3</sub>=11.53)의 형태로 거동하기 때문에 pH가 증가할수록 전기적인 반발력에 의해 비소의 흡착량이 감소하게 된다(그림 6-B). 5가 비소의 최대흡착은 pH 2.0에서 이루어졌으며, 이 때 저농도(13.35 mM)와 고농도(133.5 mM)의 흡착량이 각각 0.513 mmol/g와 1.670

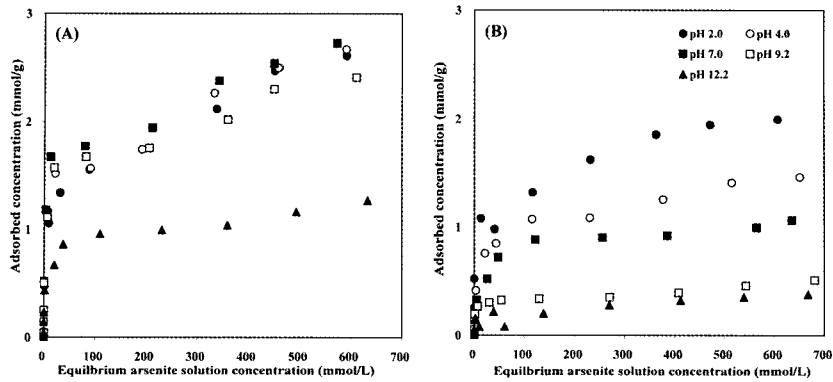


Fig. 4. Adsorption isotherms for As(III) (arsenite) (A) and As(V) (arsenate) (B) onto 2-line ferrihydrite at pH 2.0, 4.0, 7.0, 9.2, and 12.2.

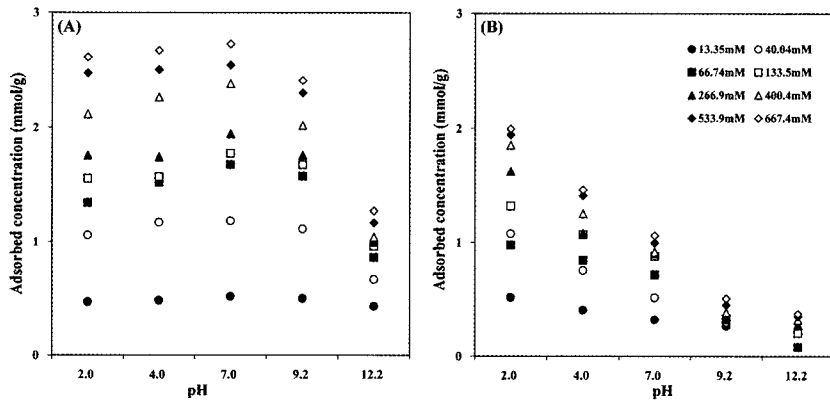


Fig. 5. Adsorption envelopes of As(III) (arsenite) (A) and As(V) (arsenate) (B) onto 2-line ferrihydrite at their different concentrations.

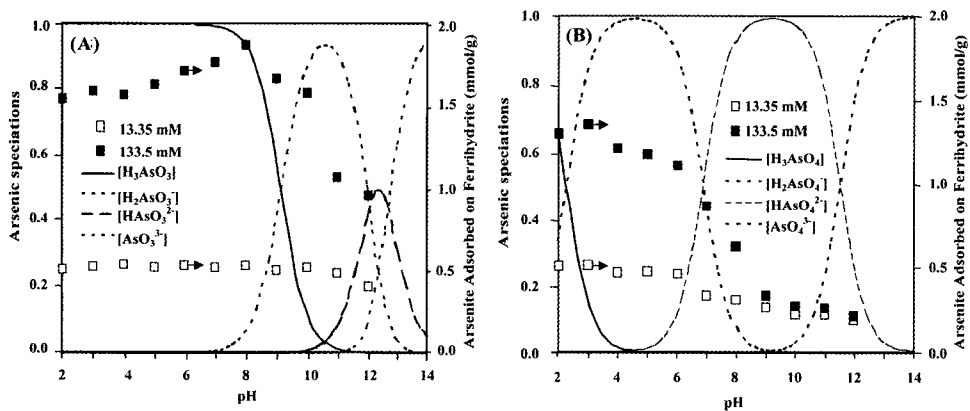
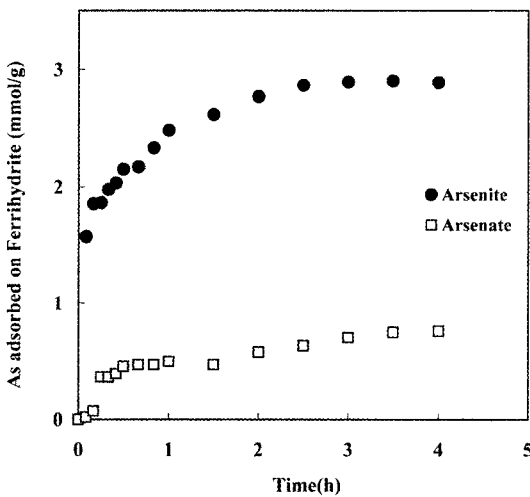


Fig. 6. Adsorption envelopes of As(III) (arsenite) (A) and As(V) (arsenate) (B) onto 2-line ferrihydrite at their concentrations of 13.35 mM and 133.5 mM together with chemical speciation of each arsenic species depending on pH (solid lines: arsenic speciations depending on pH and open or solid squares: experimental data).



**Table 3.** Correlation coefficients ( $R^2$ ) of kinetic models proposed for adsorption of arsenite at pH 8.0 and arsenate at pH 4.0 onto 2-line ferrihydrite (Sparks, 1986; 양재의 외, 1995)

Model	Equation	Arsenite at pH 8.0	Arsenate at pH 4.0
Zero order kinetics	$[C]_t = [C]_0 - kt$	0.5085	0.7410
First order kinetics	$\ln[C]_t = \ln[C]_0 - kt$	0.5269	0.7450
Second order kinetics	$1/[C]_t = 1/[C]_0 + kt$	0.5453	0.7194
Power Function	$\ln[C]_t = \ln[C]_0 + k \ln t$	<b>0.9683</b>	<b>0.9164</b>
Parabolic	$[C]_t = [C]_0 - kt^{1/2}$	0.7197	0.8737
Elovich	$[C]_t = [C]_0 - k \ln t$	<b>0.9694</b>	<b>0.9158</b>



**Fig. 7.** Adsorption kinetics of As(III) (arsenite) at pH 8.0 and As(V) (arsenate) at pH 4.0 onto 2-line ferrihydrite at their concentrations of 133.5 mM.

mmol/g이었다.

흡착 반응속도론

Two-line ferrihydrite의 표면에서 비소의 화학 종에 따른 상대적인 흡착경향을 조사하기 위하여 3가 비소와 5가 비소의 흡착속도를 고찰하였다. pH-edge 실험결과로부터 각 비소종이 최대 흡착되는 pH를 알 수 있었기 때문에 133.5 mM의 농도에서 3가 비소는 pH 8.0에서 5가 비소는 pH 4.0에서 실험하였다. 5가 비소는 pH 2.0에서 최대 흡착이 일어나지만, 실제 자연 상태에서 너무 낮은 pH이기 때문에 본 연구에서는 pH 4.0에서 5가 비소의 흡착 반응속도를 조사하였다. 3가 비

소와 5가 비소 모두 거의 평형상태에 도달하였으며 흡착반응은 2시간 이내에 거의 완료되어지는 것으로 나타났다(그림 7). 앞의 흡착실험 결과와 마찬가지로 3가 비소는 5가 비소보다 흡착량이 훨씬 높았으나, 평형에 도달하는 시간은 5가 비소가 3가 비소보다 더 빠른 것으로 관찰되었다.

시간에 따른 비소의 흡착 양상을 평가하기 위해서 지금까지 널리 알려진 6가지 반응속도 모델들을 표 3에 정리하였다. 표 3에 제시된 0차, 1차, 2차 반응속도 모델들은 시간에 따른 비소의 흡착농도 변화를 나타낸 기본 모델들로서 이로부터 반응상수, 반감기 등을 구할 수 있는 실험식들이다. 그리고 power function, elovich, parabolic model은 앞에서 언급한 기본 모델들을 변형시킨 모델들로서 시간과 종속변수(흡착농도) 사이의 관계를 실험결과로부터 회귀하여 얻은 경험식들이다. 특히 parabolic과 elovich 모델들은 초기시간(t=0)의 변형에 문제가 있으므로 곡선맞춤(회귀법) 이외의 목적으로 사용할 때는 주의가 필요하다. 제시된 6가지 반응속도 모델들 중 실험 결과와 가장 큰 상관관계수( $R^2$ )를 갖는 모델은 3가와 5가 비소 모두 power function과 elovich model인 것으로 나타났다.

결론

본 연구에서는 지중에서 비소의 거동에 가장 크게 영향을 미치는 철(수)산화물 중 2-line ferrihydrite를 실험실에서 제조하여 비소와의 흡착 반응 특성을 조사하였다. 특히 비소의 화학적 형태에 따른 2-line ferrihydrite와의 반응특성을 규명하기 위하여 3가 비소(아비산염)와 5가 비소(비산염)를 비교하여 연구하였다. 제조된 2-line fer-

rihydrite의 입자들은 10~200 nm의 나노크기로 응집되어서 존재하는 것으로 관찰되었으며, 비표면적은 247 m<sup>2</sup>/g로 다른 철(수)산화물보다 크게 나타나 흡착에 유리한 것으로 나타났다. 그리고 영전하 pH는 8.2로 다른 흡착제보다 비교적 높은 영전하 pH를 갖는 것으로 측정되어졌는데 이러한 높은 영전하 pH는 일반적으로 음이온 형태로 거동하는 비소의 흡착제로 적합한 것으로 생각된다. 두 가지 비소종과 2-line ferrihydrite의 흡착 실험결과, 3가 비소는 pH 8.0에서 가장 많이 흡착되었으며, pH 12.0에서 가장 낮은 흡착농도를 보였다. pH 12.0을 제외하고는 pH 변화에 따라서 흡착량의 차이가 크지 않았다. 반면에 5가 비소는 pH 2.0에서 흡착량이 가장 높았으며, pH가 증가할수록 흡착농도가 감소하였다. 그리고 전반적으로 3가 비소는 5가 비소보다 높은 흡착량을 보였다. 이렇게 비소의 화학종에 따라서 흡착특성이 다르게 나타나는 것은 pH에 따른 각 비소 화학종의 화학적 존재 형태(chemical speciation)와 2-line ferrihydrite의 표면전하 변화 등이 복합적으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다. 비소와 2-line ferrihydrite와의 흡착특성에 대한 반응속도론적 연구결과는 대부분의 비소 종들이 2시간 이내에 흡착이 거의 완료되는 것으로 나타났으며, 3가 비소와 5가 비소 모두 power function과 elovich model이 2-line ferrihydrite와의 흡착 반응속도를 잘 묘사하는 반응속도 모델로 평가되었다.

## 사 사

본 논문은 2007년 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-313-C00755)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다. 아울러 부족한 본 논문을 심사하고 건설적이고 유익한 의견을 주신 정영욱 박사님과 이승엽 박사님께 심심한 감사를 드립니다.

## 참고문헌

고경석, 오인숙, 김재곤, 안주성, 김형수, 석희준 (2006) 황산염처리 산화철피복모래의 비소 흡착능 평가 연구. 2006년 자원환경지질학회 춘계 학술발표회 (초록), 제주도 4월 19일, 445-448p.  
 고일원, 이상우, 김주용, 김경용, 이철효 (2004) 나노

크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거. 지하수토양환경, 9, 63-69.  
 고일원, 김주용, 김경용, 안주성 (2005) 비소의 적철석 표면 흡착에 토양 유기물이 미치는 영향: 화학종 모델링과 흡착 기작. 자원환경지질, 38, 23-31.  
 김순오, 정영일, 조현구, 최선희, 이현휘 (2007) 비소와 영가철 및 철(수)산화물과의 표면반응에 대한 X선 흡수분광 예비연구. 2007년 한국광물학회·한국암석학회 공동학술발표회(초록), 안동대학교 5월 31일, 131-134p.  
 안주성, 김주용, 전철민, 문희수 (2003) 풍화 광미 내 고상 비소의 광물학적·화학적 특성 및 용출 가능성 평가. 자원환경지질, 36, 27-38.  
 안주성, 고경석, 이진수, 김주용 (2005) 자연적 지하수 비소오염의 국내의 산출특성. 자원환경지질, 38, 547-561.  
 양재의, 박동식, 한재성 (1995) 포장조건에서 Kinetic models로부터 산출한 Benfuresate 및 Oxolinic Acids의 토양 중 반감기 비교 평가. 한국환경농학회지, 14, 302-311.  
 이상은, Heins Ulitz Neue, 박준규, 임수길 (1994) Ultisol과 Alfisol 및 inceptisol 토양에서 토양표면전하 측정에 사용된 이온흡착법, 전위차 적정법 및 역정정법의 비교. 1994년 한국토양비료학회, 26, 160-171.  
 정영일, 김인선, 김순오 (2006) 영가철을 이용한 광미 용출액으로부터 비소 제거에 관한 연구. 2006년 대한지질학회 추계학술회(초록), 한국지질자원연구원 10월 26일, 149p.  
 정영일, 김순오, 김인선, 조현구 (2007) Long-term evaluation of the feasibility of zerovalent iron for the removal of arsenic and heavy metals from tailing-leachate. 2007년 춘계 지질과학기술 공동학술대회(초록), 경주 4월 25일, 382-384p.  
 환경부 (2007) 2006년도 토양 측정망 및 실태조사 결과. Bai, B., Hankins, N.P., Hey, M.J., and Kingman, S.W. (2004) In situ mechanistic study of SDS adsorption on hematite for optimized froth flotation. Industrial Engineering and Chemistry Research, 43, 5326-5338.  
 Carrasco, N., Kretzchmar, R., Pesch, M.-L., and Kraemer, S.M. (2007) Low concentrations of surfactants enhanced siderophore-promoted dissolution of goethite. Environmental Science and Technology, 37, 3633-3638.  
 Dixit, S. and Hering, J.G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. Environmental Science and Technology, 37, 4182-4189.  
 Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 187, 221-231.

- Fuller, C.C., Davis, J.A., and Waychunas, G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2271-2282.
- Inskip, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. In: Frankenberger, W.T., Jr. (ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, 183-215.
- Jain, A., Raven, K.P., and Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science and Technology*, 33, 1179-1184.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., and Loring, J.S. (2008) Adsorption of glyphosate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. *Environmental Science and Technology*, 42, 2464-2469.
- Jung, Y.I., Cho, H.G., Kim, I.S., and Kim, S.O. (2007) Application of zerovalent iron for the removal of arsenic from leachate of tailing. The 60th anniversary of geological society of Korea (Abstracts for the international symposium on global environmental change), Seoul April 12-13, 52p.
- Kim, S.O., Jung, Y.I., Cho, H.G. Park., W.J., and Kim, I.S. (2007) Removal of arsenic from leachate of tailing using laboratory-synthesized zerovalent iron. *Journal of Applied and Biological Chemistry*, 50, 6-12.
- Kraepiel, A.M., Keller, K., and Morel F.M.M. (1998) On the acid-base chemistry of permanently charged minerals. *Environmental Science and Technology*, 32, 2829-2838.
- Lowry, G.V. and Johnson, K.M. (2004) Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environmental Science and Technology*, 38, 5208- 5216.
- Masue, Y., Loeppert, R.H., and Kramer, T.A. (2007) Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 41, 837-842.
- Mok, W.M. and Wai, C.M. (1994) Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In: Nriagu, J.O. (ed.), *Arsenic in the Environment*, Wiley, New York, 99-117.
- Newman, D.K., Ahmann, D., and Morel, F.M.M. (1998) A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiology Journal*, 15, 255-268.
- Nielsen, U.G., Paik, Y., Julmis, K., Schoonen, M.A.A., Reeder, R.J., and Grey, C.P. (2005) Investigating sorption on iron-oxyhydroxide soil minerals by solid -state NMR spectroscopy: A <sup>6</sup>Li MAS NMR study of adsorption and absorption on goethite. *Journal of Physical Chemistry B.*, 109, 18310-18315.
- Nriagu, J.O. (2002) Arsenic poisoning through the ages. In: Frankenberger, Jr. W.T. (ed.), *Environmental chemistry of arsenic*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1-26.
- Hesleitner, P., Babic, D., Kallay, N., and Matijevic, E. (1987) Adsorption at solid/solution interfaces, 3. Surface charge and potential of colloidal hematite. *Langmuir*, 3, 815-820.
- Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology*, 32, 344-349.
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T., and van Riemsdijk, W.H. (2001) Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environmental Science and Technology*, 35, 3369-3374.
- Schwertmann U. and Cornell R.M. (2000) *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Wiley-VCH Publishers, New York, USA. 103-112.
- Singh, U. and Uehara, G. (1998) Electrochemistry of the double layer: Principles and applications to soils. In: Sparks, D.L. (ed.), *Soil physical chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1-56.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Sohrin, Y., Matsui, M., Kawashima, M., Hojo, M., and Hasegawa H. (1997) Arsenic biogeochemistry affected by eutrophication in Lake Biwa, Japan. *Environmental Science and Technology*, 31, 2712-2720.
- Sparks, D.L. (1986) *Soil physical chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- USEPA (2006) *Integrated Risk Information System*, CASRN 7440-38-2.
- Wilkie, J.A. and Hering, J.G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid Surface A*, 107, 97-110.
- Williams, J.W. and Silver, S. (1984) Bacterial resistance and detoxification of heavy metals. *Enzyme and Microbial Technology*, 6, 530-537.

접수일(2008년 7월 28일), 수정일(1차 : 2008년 8월 19일), 게재확정일(2008년 8월 19일)