

광미내 Zn의 탈착 특성과 지렁이에 대한 생이용성

오상화 · 신원식*
경북대학교 환경공학과

Desorption Characteristics and Bioavailability of Zn to Earthworm in Mine Tailings

Sanghwa Oh · Won Sik Shin*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

ABSTRACT

Sorption and sequential desorption experiments were conducted for Zn using a natural soil (NS) in background status by aging (1, 30 and 100 days). The sorption isotherm showed that Zn had high sorption capacity but low sorption affinity in NS. Sequential desorption was biphasic with appreciable amount of sorbed Zn residing in the desorption-resistant fraction after several desorption steps. The biphasic desorption behavior of Zn was characterized by a biphasic desorption model that includes a linear term to represent labile or easily-desorbing fraction and a Langmuirian-type term to represent desorption-resistant fraction. The biphasic desorption model indicated that the size of the maximum capacity of desorption-resistant fraction (q_{\max}^{irr}) increased with aging in NS. Desorption kinetics and desorption-resistance of Zn in the soils collected from mine tailings (MA, MB and MC collected from surface, subsurface soils and mine waste, respectively) were investigated and compared to the bioavailability to earthworm (*Eisenia fetida*). Desorption kinetic data of Zn were fitted to several desorption kinetic models. The ratio ($q_{e,d}/q_0$) of remaining Zn at desorption equilibrium ($q_{e,d}$) to initial sorbed concentration (q_0) was in the range of 0.53~0.90 in the mine tailings which was higher than that in NS, except MA. The sequential desorption from the mine tailings with 0.01 M NaNO₃ and 0.01 M CaCl₂ showed that appreciable amounts of Zn are resistant to desorption due to aging or sequestration. The SM&T (Standard Measurements and Testing Programme of European Union) analysis showed that the sum of oxidizable (Step III) and residual (Step IV) fractions of Zn was linearly related with its desorption-resistance (q_{\max}^{irr}) determined by the sequential desorption with 0.01M NaNO₃ ($R^2 = 0.9998$) and 0.01M CaCl₂ ($R^2 = 0.8580$). The earthworm uptake of Zn and the desorbed amount of Zn ($q_{\text{desorbed}} = q_0 - q_{e,d}$) in MB soil were also linearly related ($R^2 = 0.899$). Our results implicate that the ecological risk assessment of heavy metals would be possible considering the relation between desorption behaviors and bioavailability to earthworm.

Key words : Aging, Bioavailability, Desorption-resistance, Mine tailing, Zn

1. 서 론

지난 수십년간의 개발중심 산업활동으로 인하여 수많은 종류의 오염물질이 자연계에 배출 및 누적되어 생태계 및 국민 건강에 위협적인 요인이 되어 왔다. 그 중에서도 다양한 오염원 및 경로를 통하여 배출된 중금속이 생체축적 경로를 통하여 섭취될 경우 심각한 위해성을 가질 수 있다. 금속 폐광산의 경우 전국 900여개의 지점이 산재하고

있으며(이우춘 외, 2010), 이 주변지역의 환경문제가 사회 문제로 인식되고 있다. 폐광산으로 부터의 중금속 유출에 의한 오염은 주로 폐석 더미와 광미 침출수로부터 발생하며, 발생된 광산폐수는 대체로 낮은 pH와 높은 중금속 농도를 가지고 있어서(Lourino-Cabana et al., 2010), 인근 토양 및 지하수 오염뿐만 아니라 주변 농경지에서 경작되는 농작물에서 농축된 중금속 등으로 인한 환경적, 경제적 위협성에 대한 높은 잠재력을 가지고 있다(정명채

*Corresponding author : wshin@mail.knu.ac.kr

원고접수일 : 2011. 4. 25 심사일 : 2011. 8. 22 게재승인일 : 2011. 8. 26
질의 및 토의 : 2011. 10. 31 까지

외, 2004). 폐광산 유출수내 중금속의 토양 수착과 강우 또는 지하수로 인한 탈착이 반복적으로 발생하기 때문에 오염예측에 대한 보다 많은 정보가 요구되어 진다.

토양내 중금속의 흡-탈착 이력현상(hysteresis)의 규명은 생이용성(bioavailability), 독성 및 위해성 평가에 있어 중요한 자료가 되며, 복원의 목표치(remedial endpoint)와 복원전략 및 공법의 선정에 있어서 매우 중요한 역할을 한다(신원식, 2007). 복원 공법의 선정은 장기간(수십년)에 걸쳐 기간별 중금속의 거동과 물리-화학적 특성을 이해하는 것이 필수적이다(Sastre et al., 2004). 중금속의 토양내 수착현상은 생이용성을 감소시키기 때문에 매우 중요하며, 수착현상에 대한 연구는 단기간 거동(오염이 이루어진 직후)과 장기간 상호작용(월 또는 년 단위) 모두를 설명할 수 있는 정보를 제공한다(Sastre et al., 2004; 신원식, 2007). 수착이 진행되어진 현장토양의 생이용성을 평가할 수 있는 많은 용출방법이 연구되고 있는데, 지렁이와 같은 생체를 직접적으로 이용하는 독성평가(Conder and Lanno, 2000)과 화학적 추출법(Basta et al., 2001; Schroder et al., 2003; Pueyo et al., 2004)이 주로 적용되고 있다. 또한, 중금속의 고체상과 액체상 사이의 분배 계수(partitioning coefficient, K_d)는 탈착저항성과 더불어 생이용성에 중요한 영향을 미치는 인자이며(Sauve et al., 2000; Dawson et al., 2006), 중금속과 토양과의 결합을 결정하는 기본적인 토양특성(pH, 유기물 함량, 구조, 망간 산화물, 철 산화물)에 많은 영향을 받는다(Tipping et al., 2003; Lofts et al., 2004; Dawson et al., 2006; Kim and McBride, 2008).

오염원으로부터 유출된 중금속이 토양표면에 단일층으로 흡착된 후, 용해도가 감소하여 표면에 침전(precipitation)되는데, 이 때 중금속은 시간이 지남에 따라 점토 광물, 철 산화물, 망간 산화물, 유기물 등과 결합하여 서서히 수착된다(Kim and McBride, 2008). 중금속 종류에 따라 차이는 있으나 장기간에 걸친 aging 현상에 의해 많은 양의 중금속이 이러한 물질들과 점점 강하게 결합된다. 하지만, 불균질(heterogeneous)적인 현장 토양은 중금속과의 친화도가 각각 다른 유기성 및 비유기성 물질로 구성되어 있으며, 중금속 자체도 토양입자와 다양한 친화도를 가진다(Appel et al., 2008). 일반적으로 Zn은 대개 낮은 친화력을 가지므로 상대적으로 이동성이 높은 것으로 알려져 있다(Pueyo et al., 2004).

장기간에 걸쳐 오염이 진행되어온 현장토양에 대한 중금속의 생이용성 분석에 대한 일부 연구사례가 있다(Turpeinen et al., 2000; Jin et al., 2005). 중금속의 생

이용성은 수착/탈착, 탈착저항성(desorption-resistance), 토양 성분, pH, aging 현상 등에 따라 현저한 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있으며, 탈착저항성과의 관련성에 대한 연구결과는 아직까지 완전히 정립되지 않아 논쟁의 대상이 되고 있다(신원식, 2007). 폐광산의 경우 과거 광산 활동으로 인하여 배출된 광산폐기물(폐석, 광미, 광석폐수 등)에 의해 광산주변이 오염되어 있으며, 오염된 토양 및 지하수는 궁극적으로 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 일으킬 수 있다(정명채 외, 2004). 국내의 경우, 폐광산 주변 중금속오염 토양의 생이용성에 대한 연구가 미흡한데, 특히, 폐광산 오염토양에 대한 중금속의 생이용성과 탈착저항성의 관계에 대한 연구결과는 거의 없다. 오염토양내 중금속은 장기간의 aging 또는 sequestration 현상에 의해 탈착저항성이 증가하는 것으로 알려져 있으므로(박준형, 2005; Oh and Shin, 2010), 폐광산 토양을 대상으로 중금속의 aging이 생이용성과 탈착저항성에 미치는 영향을 규명할 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 국내에서 가장 빈번하게 토양 오염이 보고되고 있는 대표적인 중금속인 Zn에 대하여 토양내 흡/탈착 거동 특성을 조사하였다. 우선 자연토양을 대상으로 수착 및 탈착저항성 분석을 통하여 Zn에 대한 흡-탈착 거동 특성을 조사하였으며, ○○광산에서 채취한 광미시료를 대상으로 Zn의 탈착 동력학(kinetics) 및 연속탈착 실험을 수행하고, 모델링을 수행하여 탈착 특성과 탈착저항성을 분석하였다. 또한, 지렁이를 이용한 생체축적 실험 결과를 중금속의 탈착특성과 화학적 추출에 의한 간접적인 생이용성 평가와의 상관관계를 해석하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 토양시료

본 연구에서 사용한 광미 토양은 경상북도 의성군에 위치하고 있는 한 금, 은, 동, 아연 광산에서 표토(MA), 60 cm 이하의 깊이의 심토(MB), 폐석(MC)을 채취하여 사용하였으며, 대조군으로는 오염되지 않은 자연토양(NS)은 대구광역시 소재 △△ 정수장 내 야산에서 채취하여 사용하였다(Park and Shin, 2006). 채취된 토양은 65°C에서 3일 동안 건조한 다음 표준 200 mesh로 체거름한 후 플라스틱 밀폐용기에 보관하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. 토양시료의 물리화학적 특성 분석

광미 및 자연토양의 pH는 시료 5 g과 증류수 25 mL를 교반한 다음 1시간동안 방치 후, 상등액의 pH를 pH meter(Orion 290A, Thermo Electron Corp., USA)를 이용하여 측정하였다(토양오염공정시험법, 환경부, 2009). 토양내 유기탄소(organic carbon) 함량은 토양내 무기탄(carbonate)을 제거하고 원소분석기(Risons, EA 1108)를 이용하여 측정하였다(Nelson and Sommers, 1996). 토양의 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC)은 sodium acetate 방법(SW-846 Method 9081, US EPA, 2003)으로 분석하였다.

각 토양의 화학적 조성은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer, PW2400, Philips)로 분석하였으며, 토양내 결정성 물질은 XRD(High Resolution X-ray diffractometer, X'pert Pro Mrd, Philips)로 분석하였다.

자연토양과 광미내 총 Zn 농도는 Microwave Digestion(SW-846 Method 3051A, US EPA, 2003)방법으로 추출한 후 분석하였는데, 시료 0.5 g에 1:3의 HNO₃:HCl(v/v) 비율로 혼합한 용액 10 mL를 첨가하여 Microwave Digestion System(MARS5, CEM Co., USA)을 이용하여 175°C, 800psi에서 용출하여, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer(ICP-OES, Optima 2100 DV, PerkinElmer, USA)를 사용하여 Zn 농도를 측정하였다.

2.1.3. 지렁이(earthworm)

실험에 사용한 지렁이인 *Eisenia fetida*(redworm, AA-14-1650)는 OECD(1984)에서 표준화된 독성평가에 사용되는 종으로서 Carolina Biological Supply Co.(USA)로부터 구입하여 사용하였다. 지렁이는 실험에 사용하기 전 Growth Chamber(고려기) 내에서 배양(20°C, dark)하였으며, 2개월 이상 성숙하여 체중이 300~600 mg 정도로 건강하고 균일한 개체를 사용하였다. 배양기간 동안 지렁이의 성장상태를 관찰하며 수분과 먹이를 공급하여 실험 전에 최적의 성장상태가 유지되도록 하였다.

2.2. Zn에 대한 수착 및 탈착 실험

2.2.1. 등온수착 실험

자연토양(NS)에서의 Zn의 수착 경향을 평가하기 위해 등온수착 실험을 수행하였다. Zn 용액은 Zn(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich Chemical Co., 98%)를 사용하여 제조하였다. 수착실험은 50 mL의 polycarbonate centrifuge tube (Nalgene Co.)에 토양 1 g을 넣고 Zn 용액을 CO₂와 중

금속의 착화합물 형성에 의한 침전물 형성을 배제하기 위하여 head space를 최소화하여 채운 다음 tumbler에서 10 rpm의 속도로 7일간 교반하여 수행하였다. Zn 용액의 초기 농도는 0.76, 6.12, 12.23, 18.35, 24.47, 30.59 mM이었다. 시료의 pH는 0.05 M MES(2-[N-morpholino] ethane-sulfonic acid) buffer를 사용하였다. 수착 후 시료는 3,000 rpm에서 20분간 원심분리한 후 상등액을 0.2 µm syringe filter(Whatman, cellulose nitrate membrane filter, ϕ=25 mm)로 여과한 다음 ICP-OES(PerkinElmer, Optima 2100 DV)를 사용하여 상등액의 중금속 농도를 측정하였다. 모든 실험은 2회 반복 수행하였다.

2.2.2. 탈착동력학(desorption kinetics) 실험

탈착동력학 실험은 50 mL의 polycarbonate centrifuge tube(Nalgene Co.)에 광미 1 g을 넣고 pH가 5인 전해질 용액(0.05 M MES + 0.01 M NaNO₃)을 head space를 최소화하여 채운 다음 20°C, 10 rpm에서 tumbler를 사용하여 수행하였다. 일정시간(15분~120시간) 동안 혼합하여 탈착을 수행한 후 원심분리 후 상등액을 취하였다. 상등액의 중금속 분석은 등온수착 실험과 동일하게 진행되었다.

2.2.3. 연속탈착(sequential desorption) 실험

자연토양의 연속탈착실험은 수착실험을 통해 중금속을 수착시킨 후, 전해질 용액(0.05 M MES + 0.01 M NaNO₃, pH 5)을 사용해서 24시간 동안 탈착실험을 수행하였다. 중금속으로 오염된 광미의 경우, 두 가지 전해질 용액(0.05 M MES + 0.01 M NaNO₃, 0.05 M MES + 0.01 M CaCl₂, pH 5)을 사용하여 24시간 동안 20°C, 10 rpm에서 tumbler를 사용하여 탈착실험을 수행하였다. 탈착실험 후 원심분리를 통해 상등액을 제거한 다음, 다시 중금속이 포함되지 않은 새로운 전해질 용액을 채워서 반복적으로 탈착 실험을 수행하였다. 각 단계별로 제거된 상등액은 탈착동력학 실험과 같은 방법으로 탈착된 중금속 농도를 측정하였다. 연속탈착 실험은 탈착 후 상등액내 중금속의 농도가 더 이상 측정되지 않을 때까지 반복하였으며, 모든 실험은 2회 반복하였다.

2.3. 생이용성(bioavailability) 평가 실험

2.3.1. 현장토양에 대한 SM&T 분석결과와 생이용성간의 상관관계 평가

광미내 중금속의 결합상태가 중금속의 용출 또는 생이용성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 SM&T(The

Table 1. SM&T protocol for sequential extraction (Gleyzes et al., 2002; Sutherland and Tack, 2002)

Step	Operational definition	Chemical reagents and conditions
I	Acid Exchangeable	1 g soil, 40 mL of 0.11 M CH ₃ COOH, shake for 16 h at 22 ± 5°C and centrifuge at 3000 g for 20 min
II	Reducible	To step I residue, add 40 mL of 0.5 M NH ₂ OHHCl from a 1 L solution containing 25 mL of 2 M HNO ₃ , shake for 16 h at 22 ± 5°C. Centrifuge extract as per step I
III	Oxidizable	To step II residue, add 10 mL H ₂ O ₂ (pH 2-3), 1 h at room temperature, heat to 85°C for 1 h; add a further 10 mL of H ₂ O ₂ and heat to 85°C for 1 h; add 50 mL of 1 M NH ₄ OAc (pH 2) and shake for 16 h at 22 ± 5°C. Centrifuge extract as per step I
IV	Residue	To step 3 residue, add 3 mL distilled H ₂ O, 7.5 mL of 6 M HCl, and 2.5 mL of 14 M HNO ₃ ; leave overnight at 20°C, boil under reflux for 2 h, cool and filter

Standard Measurements and Testing Programme of European Union) 법으로 연속 추출(sequential extraction)을 실시하였으며, 실험방법은 Table 1에 요약하였다 (Gleyzes et al., 2002; Sutherland and Tack, 2002). SM&T는 산성 pH 상태에서 exchangeable 및 carbonate와 결합되어 있는 부분(Step I), Fe/Mn Oxide와 결합되어 있는 reducible fraction(Step II), Organic & Sulfide와 강하게 결합되어 있는 oxidizable fraction(Step III)과 추출이 이루어지지 않는 Residue(Step IV)로 구분된다 (Zembryova et al., 2006). Step I의 exchangeable과 carbonate 부분은 토양의 pH나 산성비 조건에서, 토양으로부터 중금속이 탈리되어 다른 토양이나 식물의 체내로 쉽게 이동할 수 있는 부분을 의미하며, Fe/Mn oxide 부분(Step II)은 carbonate 부분에 비하여 이동가능성은 상대적으로 작지만 환원조건에는 쉽게 용출될 수 있다. Organic & Sulfide와의 결합부분(Step III)은 중금속과 토양내 유기물 및 황화물과 강하게 결합되어 있는 부분이며 잔류부분(Residue, Step IV)은 토양광물과 결합되어 있는 부분 이므로, Step III과 Step IV 부분이 많다는 것은 토양내 유기물 및 토양광물과 안정하게 결합되어 이동 가능성이 적거나 다른 환경적 영향을 거의 받지 않는 형태로 볼 수 있다(이병규 외, 2005).

각 단계에서 추출된 시료의 중금속 분석은 등온수착 실험과 동일하게 진행되었는데, 원심분리하여 상등액을 여과한 후 ICP-OES로 측정하였다. 모든 실험은 2회 반복 수행하였다.

2.3.2. 지렁이(*Eisenia fetida*) 축적을 이용한 생이용성 분석

생체축적 실험을 통하여 시간에 따른 지렁이(*Eisenia fetida*) 체내에 축적되는 중금속의 양을 측정하였으며, 이를 탈착 동력학 실험결과와 비교하였다. 생체축적 실험을 수행하기전 전처리로써 지렁이를 오염되지 않는 자연토양

에서 10일 이상 배양한 후, 20°C의 암소내에서 적당한 수분이 공급된 filter paper(Advantec, 5B, 110 mm)에 24시간 이상 접촉시켜 장내 토양을 모두 배설하는 단계를 거쳤다(Dalby et al., 1996). 토양 배설이 이루어진 지렁이들 중 일부를 선정하여 중금속 농도를 측정하여 초기 축적량으로 하였으며, 중금속 uptake 실험은 함수율 25%의 오염토양 200 g이 함유된 플라스틱 용기에 지렁이 7마리를 투입한 후, Growth Chamber(낮/밤 주기 = 16시간/8시간, 온도 25°C, 습도 40 ± 5%)에서 5, 7, 14일 동안 수행하였다. 실험기간동안 지렁이의 생육 상태를 관찰하였으며, 물 이외의 어떤 먹이도 공급하지 않았다. 실험종료 후 다시 filter paper상에서 24시간 접촉시켜 체내 배설물을 제거한 후 동결건조기(Freeze dryer, EYELA, FDU-2100)를 이용해 -80°C에서 24시간 동안 동결건조시킨 후, Omni vessel™에 옮긴 다음 5 mL의 HNO₃ (Merck 65%)를 첨가하고, 120°C에서 10분동안 microwave digestion system을 이용하여 중금속을 추출하였다. 추출 후 3000 rpm에서 20분간 원심분리한 다음, 상등액을 취하여 ICP-OES로 분석하였다.

2.4. 수착 및 탈착모델

2.4.1. 등온수착 모델

단일 용질의 수착 평형은 일정한 온도와 압력에서 유체 상인 용질의 농도와 고체상인 용질의 농도의 균형을 나타내어 용질과 수착제 사이의 수착 친화력을 나타내는데, 이와 같이 수착친화력을 정량적으로 나타내기 위해 등온수착 모델이 이용된다. 본 연구에서 대조군으로 사용된 비오염 자연토양에 대한 Zn의 등온수착 실험결과를 Freundlich, Langmuir 모델로 해석하였다.

(1) Freundlich 모델

Freundlich model은 수착제의 성능을 비교하는데 많이 사용되는 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q = K_F C^N \quad (1)$$

여기서 $K_F[(\text{mmol/g})(\text{mmol/L})^N]$ 와 $N(-)$ 은 각각 Freundlich 모델변수이다.

(2) Langmuir 모델

Langmuir model은 고립된 수착면에서 물리적 수착현상을 설명하기 위해 사용되었으며, 수착에너지가 일정하고 표면의 범위와는 무관한 것으로 가정한다. 즉 수착은 수착질사이의 가점과 관계없이 일어나는데 수착질이 표면에 단일층으로 수착되어 있는 것으로 해석한다.

$$q = \frac{Q^0 bC}{1+bC} \quad (2)$$

여기서 $C(\text{mmol/L})$ 는 수착평형 상태에서 수용액상의 중금속 농도, $q(\text{mmol/g})$ 는 수착평형 상태에서 수착제 단위 질량당 수착된 중금속의 양이며, $Q^0(\text{mmol/g})$ 와 $b(\text{L/mmol})$ 는 각각 최대 수착용량과 수착 에너지를 나타내는 Langmuir 상수이다.

2.4.2 탈착동력학 모델

일반적으로 토양내 오염물질의 탈착동력학은 탈착 초기에는 빠르게 탈착되다가 시간이 지남에 따라 탈착속도는 급격하게 감소되며 결국 일정농도(평형)에 이르게 되는 이상 거동(biphasic behavior)을 나타낸다. 탈착동력학은 다음과 같은 모델로 해석할 수 있다.

(1) One-site mass transfer model(OSMTM)

이 모델은 Nzungung et al.(1997)에 의해 제안된 흡착 속도 모델을 수정한 것으로 탈착속도를 수용액상과 흡착된 양과의 차이에 의한 1차 함수로 나타내었다. 여기서, 토양내 초기 중금속 농도(q_0)와 탈착 실험에 사용된 탈착 용액의 초기 농도(C_0)를 고려한 탈착에서의 OSMTM은 다음과 같이 표현된다(Kim et al., 2005).

$$\frac{q(t)}{q_0} = \frac{q_e}{q_0} + \left(1 - \frac{q_e}{q_0}\right) \exp\left[-\left(\frac{q_0 k'_d}{q_e}\right)t\right] \text{ where } k'_d = k_d K_{p,d} \left(\frac{C_0}{q_0} + \frac{W}{V}\right) \quad (3)$$

여기서 $q(t)$ 는 시간 t 에서의 탈착후 토양내 중금속의 잔류량, k'_d 는 탈착에서의 겉보기 물질전달계수(apparent mass transfer coefficient of desorption, hr^{-1}), k_d 는 탈착에서의 물질전달계수(desorption mass transfer coefficient, hr^{-1})이고 $K_{p,d}$ 는 탈착에서의 분배계수(partition coefficient for desorption, L/g)를 나타낸다(Oh and Shin, 2010).

(2) Pseudo-first-order kinetic model(PFOKM)

PFOKM은 수착질(solute)이 수용액상으로부터 고체표면으로의 유사1차동력학 모델을 수정한 것으로 탈착에 대해 나타내면 다음과 같다(Oh and Shin, 2010).

$$-\frac{dq(t)}{dt} = k_{p1,d}(q(t) - q_{e,d}) \text{ with } q = q_0 \text{ at } t = 0 \quad (4)$$

여기서 $k_{1,d}$ 는 탈착에 대한 유사1차속도상수(Pseudo-first-order rate constant for desorption, hr^{-1})를 나타낸다. 식 (4)를 적분하여 정리하면, 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$\frac{q(t)}{q_0} = \frac{q_{e,d}}{q_0} + \left(1 - \frac{q_{e,d}}{q_0}\right) e^{-k_{p1,d}t} \quad (5)$$

(3) Pseudo-second-order kinetic model(PSOKM)

PSOKM은 Ho와 McKay(1999)가 제안한 유사2차수착 동력학 모델을 수정한 것으로 탈착에 대해 나타내면 다음과 같다(Oh and Shin, 2010).

$$-\frac{dq(t)}{dt} = k_{p2,d}(q(t) - q_{e,d})^2 \text{ with } q = q_0 \text{ at } t = 0 \quad (6)$$

여기서 $k_{p2,d}$ 는 탈착에 대한 유사 2차탈착속도상수(pseudo-second-order rate constant for desorption, g/mg/hr)이다. 이를 적분하면,

$$\frac{q(t)}{q_0} = \frac{1 + k_{p2,d} \left(q_{e,d} - \frac{q_{e,d}^2}{q_0} \right) t}{1 + k_{p2,d} (q_0 - q_{e,d}) t} \quad (7)$$

이 되고 $t = 0$ 일 때, 초기탈착속도 $v_0(\text{mmol/g/hr})$ 는 식 (7)을 미분하여 $t = 0$ 일 때의 값이며, $k_{p2,d}$ 와 $(q_0 - q_{e,d})^2$ 를 사용하여 표현된다.

$$v_0 = k_{p2,d} (q_0 - q_{e,d})^2 \quad (8)$$

(4) Two compartment first order kinetic model (TCFOKM)

이 모델은 탈착되어지는 부분을 각각 다른 탈착 속도를 가지는 두 부분으로 나누어 1차함수로 표현한 모델로서 다음과 같이 표현된다(Kim et al., 2005).

$$\frac{q(t)}{q_0} = f_1 e^{-k_1 t} + (1 + f_1) f_2 e^{-k_2 t} \quad (9)$$

여기서 f_1 과 $f_2 (= 1 - f_1)$ 는 각각 빠른 탈착부분(fast desorbing fraction)과 느린 탈착부분(slowly desorbing

fraction)의 분율을 나타내며, $k_1(\text{hr}^{-1})$ 과 $k_2(\text{hr}^{-1})$ 는 각각 빠른 탈착부분과 느린 탈착부분의 1차 탈착속도상수(first-order desorption rate constant)이다. 그러나 이 모델의 경우 시간(t)이 0에 접근함($t \rightarrow 0$)에 따라 $q(t)/q_0$ 값이 1이 되고, 시간(t)이 무한대(∞)에 가까워질 때($t \rightarrow \infty$) $q(t)/q_0$ 값이 0이 되는 수학적 오류를 내재하고 있다. 또한 TCFOKM은 q_e 값과 C_e 값을 예측할 수 없는 단점을 가지고 있다.

(5) Modified two compartment first-order kinetic model(MTCFOKM)

이 모델은 TCFOKM의 수학적 한계를 극복하기 위해 변형시킨 모델인데, 탈착의 경우 식 (10)과 같이 표현된다.

$$\frac{q(t)}{q_0} = \frac{q_e}{q_0} + \left(1 - \frac{q_e}{q_0}\right) \left[f_1' e^{-k_1' t} + f_2' e^{-k_2' t} \right] \quad (10)$$

여기서 f_1' 과 $f_2' (= 1 - f_1')$ 는 탈착 가능한 부분($= 1 - q_e/q_0$) 중 빠른 탈착부분과 느린 탈착부분의 분율을 나타내며, $k_1'(\text{hr}^{-1})$ 과 $k_2'(\text{hr}^{-1})$ 는 각각 빠른 탈착 부분과 느린 탈착부분의 1차 탈착속도상수이다. 식 (10)에서 시간(t)이 무한대(∞)에 접근하면($t \rightarrow \infty$), $q(t) = q_e$ 가 되며, 시간(t)이 0인 경우 $q(t) = q_0$ 가 된다. 따라서, 이 모델은 TCFOKM 모델에 비해 q_e 값의 예측이 가능하다.

2.4.3. 이상탈착 모델(biphasic desorption model)

일반적으로 수착제는 두 가지 형태의 비균질한 수착 site를 제공한다는 가정하에서 만들어진 이상탈착 모델(Kan et al., 1998)은 가역적인 부분의 선형 수착등온식과 탈착 저항성을 표현하는 Langmuir형태의 비선형 수착 등온식을 결합한 형태이다. 이 모델은 Kan et al.(1998)이 소수성 유기오염물질의 탈착거동을 설명하기 위해 제안하였으나, 본 논문에서는 중금속의 탈착 거동을 해석하기 위해 약간 수정하여 나타내면 식 (11)과 같다(Oh and Shin, 2010).

$$q = q^{rev} + q^{irr} = K_p C + \frac{K_p^{irr} q_{max}^{irr} C}{q_{max}^{irr} + K_p^{irr} C} \quad (11)$$

여기서 $q(\text{mmol/g})$ 는 탈착평형에서의 중금속의 수착량(또는 잔류량), $q^{rev}(\text{mmol/g})$ 은 가역적인 부분 또는 쉽게 탈착되는 부분(easily desorbing or labile fraction)에 수착된 중금속의 농도로서 선형 등온식으로 나타낼 수 있으며, $q^{irr}(\text{mmol/g})$ 은 비가역적 부분(또는 탈착저항성 부분)에 수착된 중금속 농도를 나타낸다. $K_p[\text{L/g}]$ 는 가역부분의 선형

분배계수, $C(\text{mmol/L})$ 는 평형에서의 수용액상의 농도를 나타낸다. 그리고 $K_p^{irr}(\text{L/g})$ 은 비가역(또는 탈착저항성) 부분에 대한 분배계수이며, $q_{max}^{irr}(\text{mmol/g})$ 은 탈착저항성 부분의 최대용량을 나타낸다. 모델매개변수인 $K_p, K_p^{irr}, q_{max}^{irr}$ 은 식 (11)을 연속 탈착실험결과에 곡선맞춤하여 결정하였다. 유기물질의 경우 탈착저항성을 설명하기 위해 비가역적 모델이 적용되었으며(Kan et al., 1998), 중금속의 경우, 흡착(adsorption), 흡수(absorption), 이온교환 등의 다양한 반응들에 의해서 발생하는 것으로 알려져 있다(신원식, 2007).

식 (11)의 비가역적인 부분은 Langmuir 모델로 표현될 수 있다:

$$q^{irr} = \frac{bQ^o C}{1 + bC} \quad (12)$$

여기서 $b = K_p^{irr}/q_{max}^{irr}$ 이며, $Q^o = q_{max}^{irr}$ 이다. 식 (12)에서 수용액상의 농도가 상대적으로 클 경우($C \rightarrow \infty$), $q^{irr} = Q^o = q_{max}^{irr}$, 즉, 상수가 된다. 반면, 수용액상의 농도가 낮을 경우($C \rightarrow 0$), $q^{irr} = bQ^o C = K_p^{irr} C$ 이 된다. 중간농도 영역에서는 쉽게 탈착되는 부분과 비가역의 탈착저항성 부분 모두 무시할 수 있다.

본 연구에서 사용된 각 모델의 매개변수들은 Table Curve 2D(Version 5.1, Systat Software Inc.)를 이용하여 결정하였다

3. 결과 및 고찰

3.1 토양 특성평가

폐광산 토양: 광미표토(MA), 광미심토(MB), 광미폐석(MC)과 대조군으로써 자연토양(NS)에 대하여 기본적인 물리화학적 성질과 중금속 배경농도를 분석하였다. pH의 경우, MB(=7.2)를 제외한 MA(=3.9), MC(=4.2) 및 NS(=4.5)는 산성을 나타내었다. 양이온 교환능(CEC)의 경우 NS(=8.41 meq/100 g) > MB(=6.96 meq/100 g) > MC(=5.72 meq/100 g) > MA(=4.71 meq/100 g) 순으로, 광미의 양이온 교환능이 자연토양(NS) 보다 낮게 나타났다. 초기 Zn 농도는 MA, MB 및 MC가 각각 9.52×10^{-2} , 6.96×10^{-2} 및 $1.42 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 으로 나타나 자연토양($1.15 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$)에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 각 토양에 대한 유기탄소함량은 MA, MB, MC, NS에서 각각 0.40, 0.14, 0.32 및 0.93%로 측정되어 광미는 자연토양에 비해 낮은 유기탄소함량을 나타내었다.

한편, 본 연구에 사용된 토양에 대한 XRD와 XRF 분

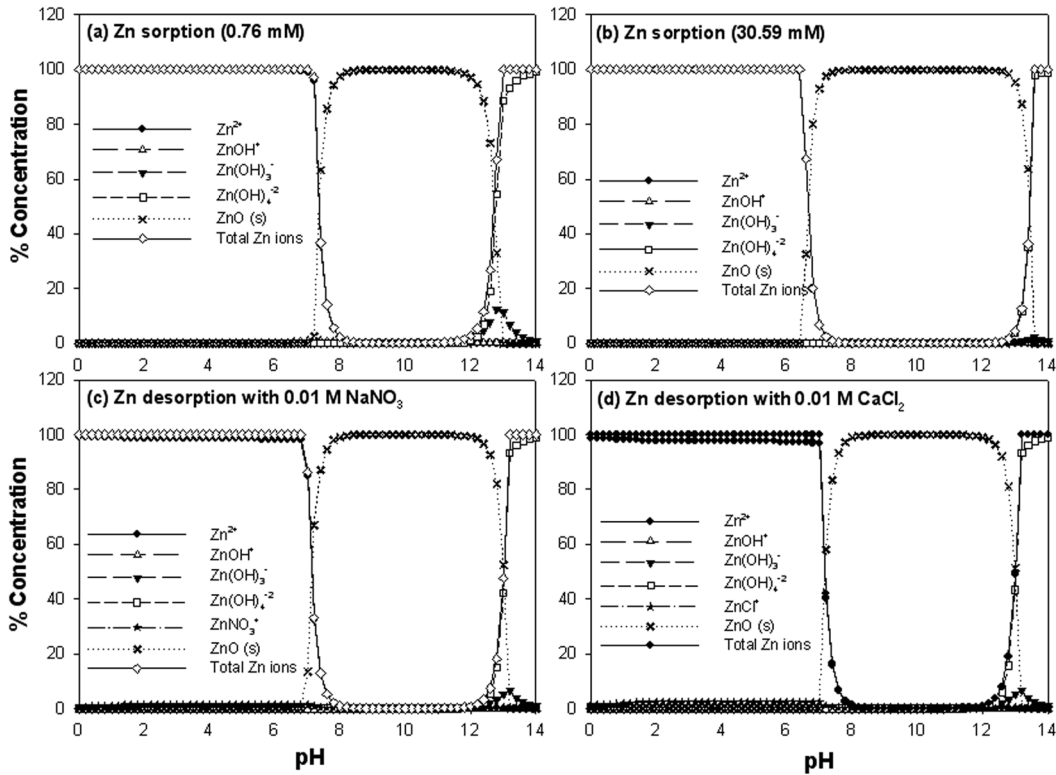


Fig. 1. Molar distribution of Zn species as a function of pH predicted by MINEQL + Version 4.5.

석한 결과(자료 미제시), 모든 토양에서 quartz가 가장 큰 부분(13.5~34.2%)을 차지하고 있었으며, Fe₂O₃는 광미가 15.6~32.0%, 자연토양은 11.2%로 높은 함량을 보였다. MB와 NS의 경우 Al₂O₃의 함량도 각각 9.5%와 8.0%로 높게 나타났다. Fe와 Al 함량은 토양 표면에서 중금속과 결합하여 표면 침전(surface precipitation)을 형성하여, 탈착저항성을 형성하는 매우 중요한 인자로 알려져 있다 (Sparks, 2008). 본 연구에 사용된 토양의 경우 광산토양에서는 Al₂O₃와 Fe₂O₃ 함량의 합계가 MA 38%, MB 30%, MC 32%로 나타나 자연토양 27%보다 높게 나타났다.

Fig. 1에는 MINEQL+4.5(Schecher and McAvoy, 2003)로 예측된 수용액상의 pH 변화에 따른 Zn의 존재형태를 나타내었다. Zn 수착의 경우 저농도와 고농도를 각각 0.76 mM(Fig. 2a)과 30.59 mM(Fig. 2b)로 하여 모의하였다. 또한, 탈착의 경우 3.0 mM의 Zn로 가정하여 모의하였는데, 탈착용액이 0.01 M NaNO₃와 0.01 M CaCl₂일 때 Zn의 모의결과를 각각 Fig. 2c와 2d에 나타내었다. ZnO와 같은 고체상은 모두 pH 6 이상에서 생성되었으며, pH 5에서 흡탈착 모두 Zn²⁺, ZnNO⁺ 또는 ZnCl⁺와 같

은 이온상태로 존재하므로 탈착실험에 적합하였다.

3.2. 자연토양에서의 Zn의 수착 및 탈착경향

폐광산 지역 오염토양은 대부분 폐광이후 장기간동안 aging된 상태이므로 광미로부터 유출되는 중금속에 대하여 단기간 토양오염에 대한 해석은 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 대조군으로서 오염되지 않은 자연토양을 대상으로 1일부터 100일까지의 aging기간에 걸쳐 Zn 수착에 의한 오염정도와 탈착저항성을 분석하였으며, aging 기간별 탈착저항성을 광미내 중금속의 탈착거동과 비교하였다.

3.2.1. 자연토양에서의 Zn의 수착량 및 수착친화도

자연토양(NS)에 노출된 Zn의 수착특성을 조사하기 위하여 1, 30, 100일의 aging 기간별 등온수착 실험을 수행하여 수착 경향을 분석하였다. Fig. 2에는 자연토양에 대하여 각 aging 기간별 Zn의 등온수착 실험결과를 나타내었으며, Table 2에는 각 실험결과에 대한 Freundlich와 Langmuir 모델의 곡선맞춤 결과 산출된 매개변수들을 요약하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 Zn 수착에 대한 Freundlich 모델의 N 값의 범위는 0.3579~0.4470으로 나

Table 2. Freundlich and Langmuir model parameters for sorption of Zn onto natural soil (NS) (aging = 1, 30 and 100 days)

Aging (days)	Freundlich				Langmuir			
	K_F [(mmol/g)/(mmol/L) ^N]	N (-)	R ²	SSE	Q^0 (mmol/g)	b (L/mmol)	R ²	SSE
1	0.0677	0.4470	0.9387	0.0064	0.3524	0.1439	0.9851	0.0015
30	0.0673	0.4425	0.9514	0.0047	0.3393	0.1525	0.9787	0.0021
100	0.0971	0.3579	0.9847	0.0017	0.3566	0.1996	0.9787	0.0023

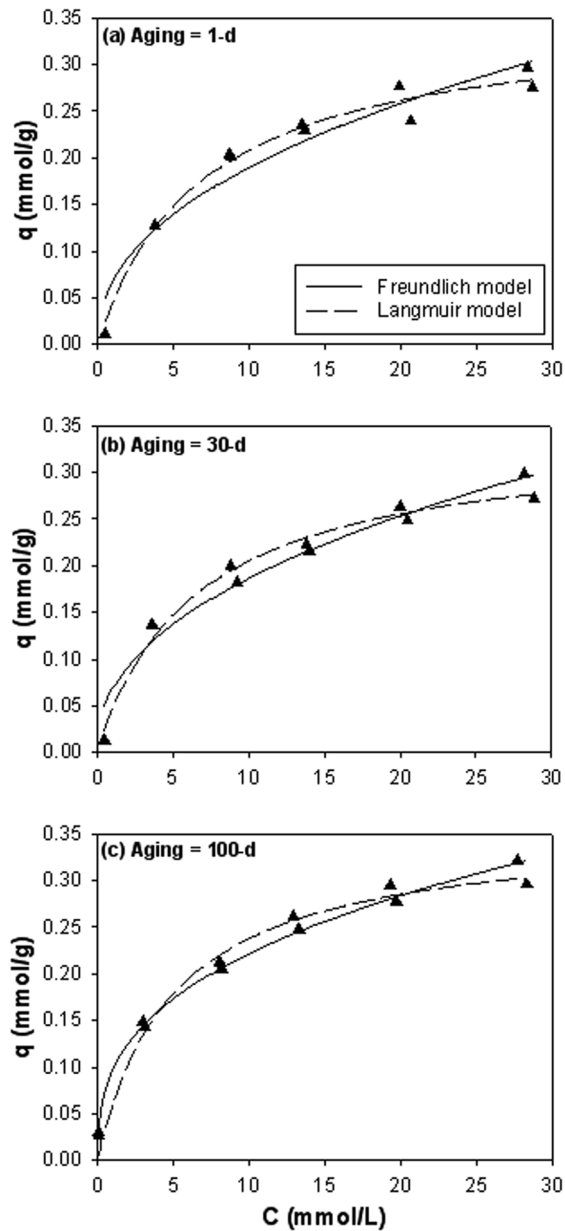


Fig. 2. Sorption isotherms of Zn onto natural soil (NS) (aging = 1, 30 and 100-d).

타나 비선형이었다. Langmuir 모델 분석결과, Zn의 최대 수착량(Q^0)은 0.339~0.357 mmol/g로 나타나 많은 양의

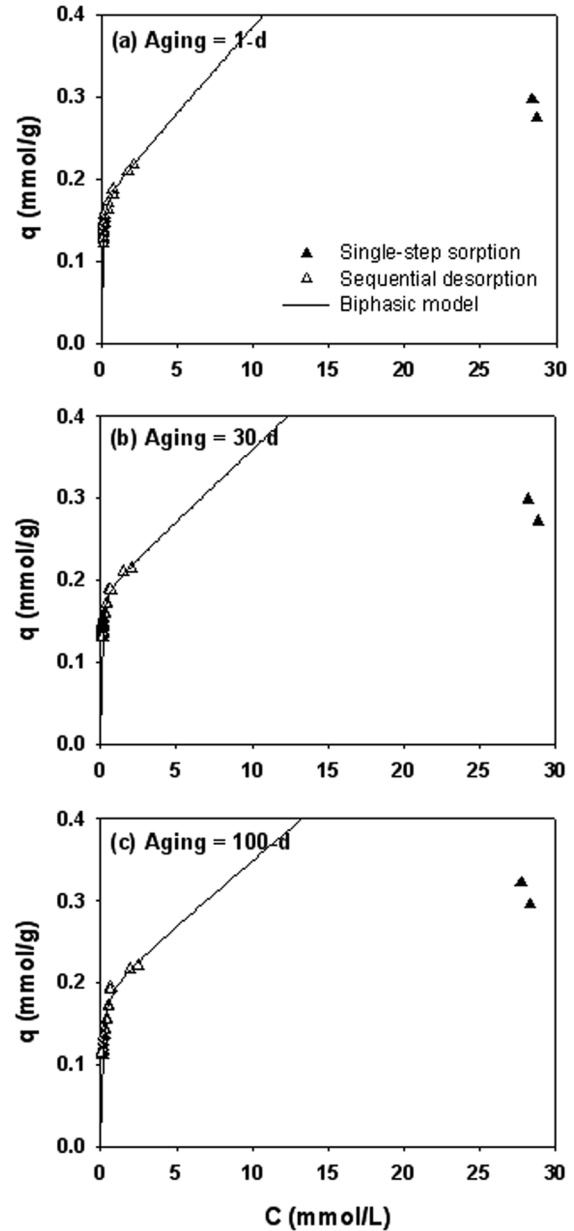


Fig. 3. Sequential desorption of Zn from natural soil using 0.01 M NaNO₃ solution at pH 5 (aging = 1, 30 and 100-d).

Zn이 수착되었다. Aging 기간이 1일, 30일, 100일에서 운전한 결과 Zn 수착량은 aging 기간에 크게 영향을 받

지 않았다. 수착친화도(sorption affinity, b)도 낮은 범위 (0.1439~0.1996 L/mmol)로 나타났으며 aging 기간과는 상관 관계를 파악할 수 없었다. 결론적으로, Zn의 경우, 자연토양에 대하여 많은 양이 수착되고, 수착친화도가 상대적으로 낮아 쉽게 탈착될 수 있으므로, Zn이 높은 생이용성을 가진다는 것을 의미한다.

3.2.2. 자연토양에서의 Zn의 탈착경향 및 탈착저항성 평가

일반적으로 토양에 수착된 중금속은 시간이 경과할수록 aging 또는 sequestration 현상에 의해 탈착저항성이 형성되어 쉽게 탈착되는 부분(labile fraction)이 감소한다(신원식, 2007; Sparks, 2008; Oh and Shin, 2010). 본 연구에서는 Zn이 토양에 수착된 후 aging 기간에 따른 탈착량 또는 탈착저항성을 평가하기 위하여 0.01 M NaNO₃ 용액을 이용하여 연속탈착 실험을 수행하였으며, 탈착실

험 결과를 이상탈착 모델(biphasic desorption model)에 곡선맞춤한 결과를 Fig. 3에 나타내었으며 매개변수를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타난 바와 같이, Zn의 경우 R² 값이 1, 30, 100일의 aging에서 0.9781~0.9942로 나타나, 이상탈착 모델에 의해 쉽게 탈착되는 부분(easily desorbing or labile fraction)과 탈착저항성 부분(desorption resistant fraction)이 명확하게 구분되는 것을 알 수 있었다. 탈착저항성 실험에서의 초기조건은 등온수착 실험시 수행된 최대수착량을 초기수착량(q_0)으로 하였다(Table 3 참조). 토양내 수착된 Zn의 최대 탈착저항성 부분의 크기(q_{max}^{irr})와 초기수착량(q_0)의 비(q_{max}^{irr}/q_0)를 1, 30, 100일의 aging 기간별로 산정하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 1, 30, 100일의 aging 기간 동안 탈착저항성 성분의 최대크기(q_{max}^{irr})는 크게 차이가 나지 않았으나, 각각 0.177, 0.185,

Table 3. Biphasic model parameters for sequential desorption of Zn from natural soil (NS) after 1, 30 and 100 days of aging

Aging (days)	q_0 (mmol/g)	K_p (L/g)	q_{max}^{irr} (mmol/g)	K_p^{irr} (L/g)	q_{max}^{irr}/q_0	R ²	SSE
1	0.2860	0.0210 ± 0.0056	0.1768 ± 0.0090	3.924 ± 0.6977	0.618	0.9781	0.0010
30	0.2855	0.0175 ± 0.0027	0.1853 ± 0.0039	4.296 ± 0.2894	0.649	0.9942	0.0002
100	0.3087	0.0157 ± 0.0044	0.1931 ± 0.0086	2.133 ± 0.1921	0.625	0.9873	0.0009

Table 4. Parameters of several desorption kinetic models for Zn from mine tailings (Number in parenthesis indicate the standard deviation)

Model	Parameter	MA	MB	MC
	q_0 , mmol/g	0.0952	0.0696	0.1419
One-site mass transfer model (OSMTM)	$q_{e,d}$, mmol/g	0.0504 (± 0.0004)	0.6416 (± 0.0002)	0.1282 (± 0.0005)
	k'_d , 1/hr	5.4800 (± 0.9308)	1.5470 (± 0.4069)	2.1630 (± 0.4176)
	$t_{eq,d}$, hr	0.6672	4.1160	2.8860
	R ²	0.9592	0.6479	0.7565
Pseudo-first-order kinetic model (PFOKM)	$q_{e,d}$, mmol/g	0.0504 (± 0.0004)	0.0642 (± 0.0002)	0.1282 (± 0.0005)
	$k_{p1,d}$, 1/hr	10.35 (± 1.727)	1.6780 (± 0.4395)	2.3960 (± 0.4590)
	R ²	0.9592	0.6479	0.7565
Pseudo-second-order kinetic model (PSOKM)	$q_{e,d}$, mmol/g	0.0498 (± 0.0004)	0.0638 (± 0.0002)	0.1278 (± 0.0004)
	$k_{p2,d}$, g/mmol/hr	714.4 (± 172.6)	325.2 (± 94.67)	277.5 (± 65.86)
	v_0 , mmol/g/hr	1.470	0.0109	0.0552
	R ²	0.9750	0.7791	0.8418
Two compartment first-order kinetic model (TCFOKM)	f_1	0.4549 (± 0.0043)	0.0605 (± 0.0029)	0.0847 (± 0.0035)
	k_1 , 1/hr	13.54 (± 2.814)	3.5010 (± 0.7831)	3.5910 (± 0.7168)
	k_2 , 1/hr	0.0007 (± 0.0001)	0.0004 (± 0.0001)	0.0003 (± 0.0001)
	R ²	0.9822	0.9030	0.8638
Modified two compartment first-order kinetic model (MTCFOKM)	$q_{e,d}$, mmol/g	—	0.0631 (± 0.0001)	0.1275 (± 0.0004)
	f'_1	—	0.5086 (± 0.0225)	0.5175 (± 0.3341)
	k'_1 , 1/hr	—	7.2290 (± 1.758)	195.4 (± 4.460)
	k'_2 , 1/hr	—	0.0486 (± 0.0082)	0.2221 (± 0.0207)
	R ²	—	0.9772	0.8658

0.193 mmol/g으로 나타나 aging 기간에 따라 증가하였다. 그러나, aging 기간(1, 30, 100일)에 따른 q_{max}^{irr}/q 비는 각각 0.618, 0.649, 0.625로 aging 기간에 따라 거의 차이가 나지 않았다. 따라서, Zn은 단기간 (100일 이내)의 aging으로도 탈착저항성이 일부 형성되나 aging에 대한 영향을 분석하기 위해서는 보다 긴 aging 기간이 요구되었다. 또한, aging 기간에 따른 K_p^{irr} 의 변동으로 미루어 보아 aging 기간이 증가함에 따라 결합력 자체가 증가하지는 않았다.

3.3. 현장 광미에서의 Zn의 탈착거동

3.3.1. 광미에서의 증금속 탈착동력학(Desorption Kinetics)

Fig. 4에는 광미(MA, MB, MC)에서 Zn의 탈착실험 결과를 탈착동력학 모델(OSMTM, PFOKM, PSOKM, TCFOKM, MTCFOKM)을 이용하여 곡선맞춤한 결과를 나타내었다. 탈착동력학 실험 결과, Zn은 MA를 제외한 광미의 경우 낮은 탈착비율을 가지며 빠른 시간내에 평형 ($t_{eq} = 0.67 \sim 4.12$ hrs)에 도달하는 것으로 나타났다.

Table 4에는 탈착동력학 모델의 곡선맞춤 결과 산정된 매개변수와 R^2 및 SSE를 나타내었는데, MA의 경우 MTCFOKM을 제외한 모든 모델에 대하여 R^2 값이 0.959 이상으로 높았으나, MB의 경우, MTCFOKM (0.977) > TCFOKM(0.903) > PSOKM(0.779) > OSMTM = PFOKM(0.648) 순으로 나타났다. MC의 경우도 R^2 값이 MB와 같은 순서를 나타내었는데, MTCFOKM(0.866) > TCFOKM(0.864) > PSOKM(0.842) > OSMTM = PFOKM (0.757)로 나타나, 전체적으로 MTCFOKM이 가장 높은 정확도를 나타내었다. 이는 MTCFOKM의 경우 매개변수가 4개로서 다른 모델보다 매개변수가 많기 때문이다. 그러나, MTCFOKM 모델은 MA에 대해서는 곡선맞춤이 제대로 이루어지지 않았다.

Table 4에 나타난 바와 같이 OSMTM의 곡선맞춤 결과, $q_{e,d}$ 와 R^2 값이 PFOKM의 결과와 일치하였다. 한편, 평형상태에 도달하는 시간($t_{eq,d}$)은 MB(4.12 hr) > MC (2.89 hr) > MA(0.67 hr) 순으로 나타나 MA가 가장 빠른 속도를 나타내었으며, 전체적으로 매우 빠른 시간(약 4시간)내에 평형에 도달하였다.

PFOKM 분석결과, 탈착평형에서의 잔류량, $q_{e,d}$ 는 MA, MB, MC에서 각각 0.0504, 0.0642, 0.1282 mmol/g로 나타나 MC > MB > MA 순이었고, 반면에 유사일차속도상수($k_{p1,d}$)는 MA, MB, MC에서 각각 10.35, 1.678, 2.396 hr⁻¹로 나타나 MA > MC > MB로 나타났다.

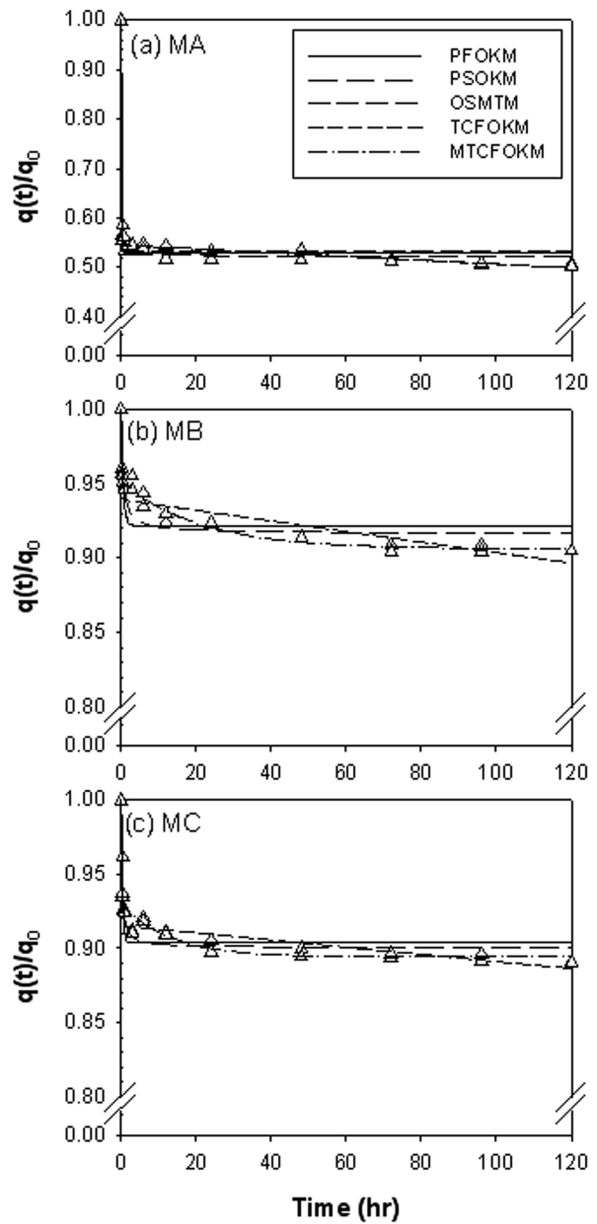


Fig. 4. Zn desorption kinetics from mine tailings.

PSOKM의 경우, R^2 값에서 알 수 있듯이 전체적으로 PFOKM 보다 더 정확한 것으로 나타났다. 초기 탈착속도 (v_0)는 MA(1.470 mmol/g/hr) > MC(0.0552 mmol/g/hr) > MB (0.0109 mmol/g/hr)로 나타났는데, 빠른 초기탈착속도(v_0)를 나타내었으며, 평형도달시간($t_{eq,d}$)은 OSMTM의 역순으로 나타났다.

광미의 탈착동력학 실험에 대한 TCFOKM의 곡선맞춤 결과, 전체적으로 R^2 가 0.86이상으로 나타나 매개변수가 2개인 OSMTM, PFOKM, PSOKM 보다 정확한 것으로 나타났다. TCFOKM의 빠른 탈착부분(rapidly desorbing

fraction)의 분율인 f_1 의 경우, MA의 경우 f_1 가 0.455로 상당부분이 빠르게 탈착되는 것으로 나타났으며, 빠른 탈착부분의 1차 탈착속도상수(k_1)도 13.54 hr⁻¹로 매우 빠르게 나타났으나, 느린 탈착부분의 1차 탈착 속도상수는 0.0007 hr⁻¹로 나타났다. 반면, MB와 MC의 경우 f_1 는 각각 0.061과 0.085로 나타나 빠르게 탈착 가능한 부분은 매우 적었으며 빠른 1차 탈착속도상수($k_1=3.50\sim3.59$ hr⁻¹)에 비해 느린 탈착부분의 1차 탈착속도상수(k_2)도 0.0003~0.0004 hr⁻¹로서 상대적으로 매우 느리게 나타났다. Table 4에 나타난 k_1 과 k_2 로부터 $1/k_1$ 과 $1/k_2$ 를 계산하면, 빠른 탈착($1/k_1$)은 10⁻¹~10⁻² hr의 범위에서 이루어지는 것으로 나타난 반면, $1/k_2$ 는 10³ hr로 나타났다. 그러나 너무 느린 탈착속도로 인한 장시간의 실험은 비현실적이므로 탈착 실험은 100 hr까지 수행하였다.

한편, MTCFOKM으로 곡선맞춤을 수행한 결과, MA 토양을 제외한 MB와 MC 토양에서 다른 모델들보다 높은 R² 값을 나타내었다. 이는 MTCFOKM의 경우 매개변수가 4개이므로 매개변수가 2개(OSMTM, PFOKM, PSOKM) 또는 3개(TCFOKM)인 타 모델에 비해 더욱 정확하게 예측할 수 있기 때문이다. 특히, MB의 Zn에 대해서는 R² 값이 0.977로 나타나, 매개변수가 2개인 모델인 OSMTM(R²=0.648), PFOKM(R²=0.648), PSOKM(R²=0.779) 및 3개인 TCFOKM(R²=0.903)에 비해 매우 정확하게 예측되었다. 탈착평형에서의 잔류량 ($q_{e,d}$)는 MB와 MC에서 각각 0.0631, 0.1275 mmol/g로 나타났다. 이를 이용하여 $q_{e,d}/q_0$ 비를 계산한 결과 MB와 MC에서 각각 0.906과 0.899로 나타나, 대부분 탈착저항성의 형태로 존재하는 것을 알 수 있다. MB와 MC에서 탈착가능한 부분 중 각각 50.9%($f_1' = 0.509$)와 51.8%($f_1' = 0.518$)가 초기에 탈착이 7.23 및 195 hr⁻¹의 속도로 빠르게 탈착이 이루어졌다. 또한, 느린부분의 1차탈착속도(k_2')는 MB와 MC의 경우 각각 0.049, 0.222 hr⁻¹로 빠른 부분의 1차탈착속도(k_1')인 7.23, 195.4 hr⁻¹에 비해 매우 느리게 나타났다.

3.3.2. 현장 광미에서의 탈착저항성(desorption-resistance)

현장 광미로부터 탈착가능한 부분과 탈착저항성을 평가하기 위하여 0.01 M NaNO₃ 및 0.01 M CaCl₂을 이용하여 연속탈착(sequential desorption) 실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 상당한 크기의 더 이상 탈착되지 않은 부분, 즉 탈착저항성이 존재하는 것으로 나타났다.

Fig. 5a에 나타낸 바와 같이 0.01 M NaNO₃로 연속탈착할 경우, MB와 MC에서만 탈착되었다. 연속탈착 등온

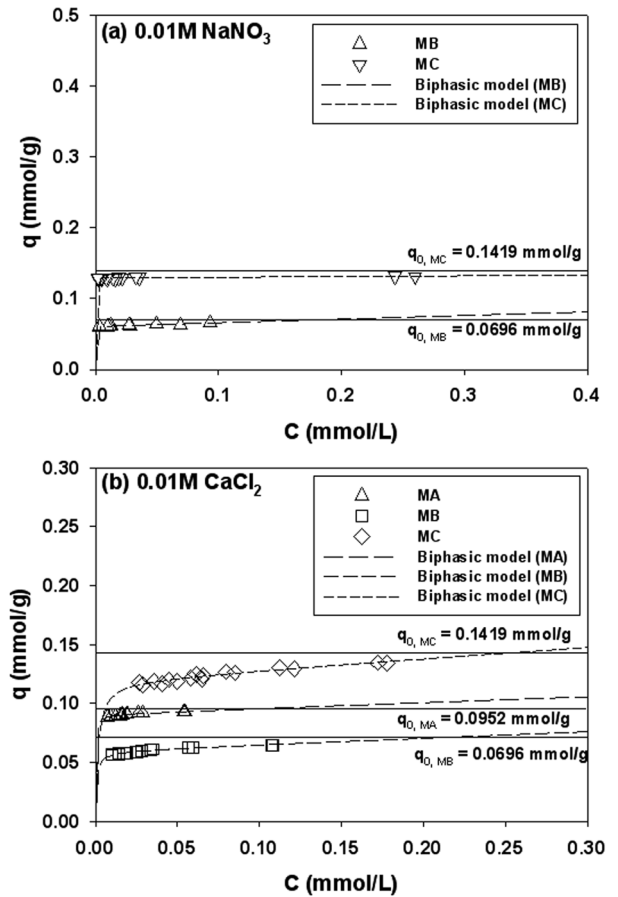


Fig. 5. Sequential desorption of Zn from mine tailings using (a) 0.01 M NaNO₃ solution and (b) 0.01M CaCl₂ solution (pH 5). Lines represent the biphasic desorption model fitting.

Table 5. Biphasic model parameters for sequential desorption of Zn from mine tailing using 0.01M NaNO₃ solution at pH 5

Electrolyte	Soil	q_0 (mmol/g)	K_p (L/g)	q_{max}^{irr} (mmol/g)	K_p^{irr} (L/g)	q_{max}^{irr}/q_0	R ²	SSE
0.01 M NaNO ₃	MA	0.0952	-	-	-	-	-	-
	MB	0.0696	0.0558 ± 0.0047	0.0607 ± 0.0003	1,834 ± 1,380	0.8721	0.9554	0.0000
	MC	0.1419	0.0096 ± 0.0023	0.1293 ± 0.0003	7,315 ± 3,285	0.9112	0.7376	0.0000
0.01 M CaCl ₂	MA	0.0952	0.0500 ± 0.0117	0.0908 ± 0.0005	393.3 ± 85.54	0.9538	0.9411	0.0000
	MB	0.0696	0.0558 ± 0.0088	0.0595 ± 0.0007	87.52 ± 21.84	0.8549	0.9515	0.0000
	MC	0.1419	0.0953 ± 0.0168	0.1196 ± 0.0027	80.82 ± 38.09	0.8428	0.9437	0.0000

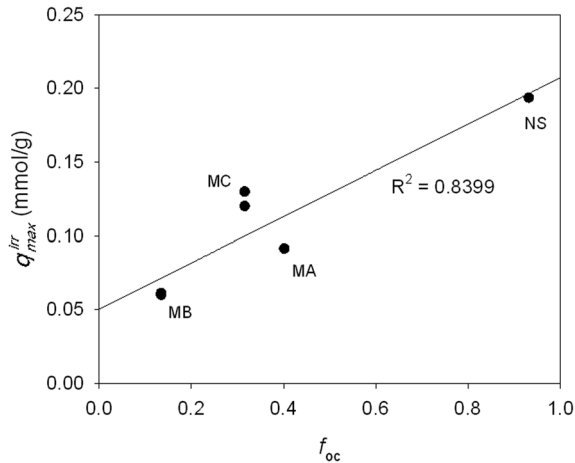


Fig. 6. Relationship between q_{max}^{irr} and organic carbon content (f_{oc}).

선에 대하여 탈착경향 및 탈착저항성을 분석하기 위하여 이상탈착 모델에 곡선맞춤한 결과 R^2 값이 0.738 이상으로 나타났다. Table 5에는 이상 탈착모델로 산정된 매개 변수를 나타내었는데, 탈착저항성 부분의 최대크기(q_{max}^{irr})는 광미내 초기 중금속 농도(q_0)와 비교하여 볼 때, q_{max}^{irr}/q_0 값이 MB와 MC에서 각각 0.872와 0.911로 나타나 Table 3의 aging 1~100일에서 NS에 대한 값(0.617~0.645) 보다 더 높은 비율을 나타내었다. 이는 현장토양의 경우 장기간(수십년) 동안의 aging에 의해 토양입자와 강하게 결합(recrystallization 또는 Ostwald ripening)되었기 때문이며(Sparks, 2008), 이동성이 강한 부분은 경우 또는 지하수에 의해 이미 자연적으로 탈착되었기 때문에 생이용성 가능한 부분(즉, labile fraction)이 매우 낮았기 때문으로 사료된다.

Fig. 5b에는 0.01 M $CaCl_2$ 를 사용하여 연속탈착 실험을 수행한 결과를 나타내었으며, 이상탈착 모델로 탈착저항성을 평가한 결과도 Table 5에 요약하였는데, R^2 값이 전체적으로 0.94 이상으로 높게 나타났다. q_{max}^{irr}/q_0 의 비도 0.01 M $NaNO_3$ 의 경우와 마찬가지로 MA, MB, MC에서 각각 0.954, 0.855, 0.843으로 높게 나타나, 대부분이 탈착저항성의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 6에는 광미 및 자연토양의 유기탄소함량(f_{oc})와 최대 탈착저항성 부분의 크기(q_{max}^{irr})와의 상관관계를 나타내었는데, f_{oc} 가 증가할수록 최대 탈착저항성(q_{max}^{irr})의 크기도 선형적으로 증가하였다($R^2 > 0.848$). 이는 유기탄소함량이 탈착저항성에 직접적으로 영향을 미침을 의미한다.

한편, CEC 값은 MB(6.96 meq/100 g) > MC(5.72 meq/100 g) > MA(4.71 meq/100 g) 순으로 나타나 q_{max}^{irr} 의 크기와 일치하지 않았는데(Table 5 참조), 이는 퇴적물내

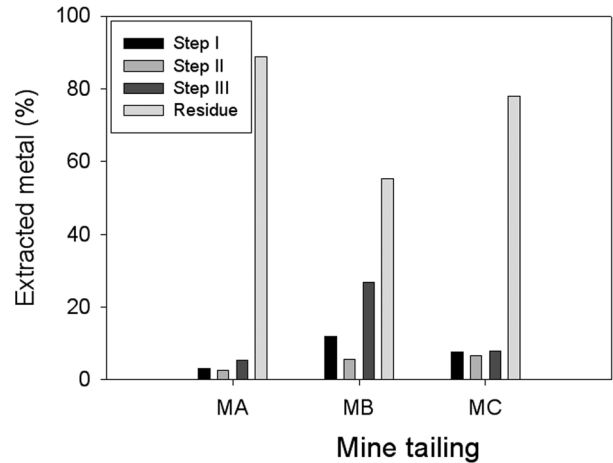


Fig. 7. SM&T analysis of Zn from the mine tailings.

중금속의 탈착저항성은 CEC의 영향을 받는다는 Oh et al.(2009)의 연구와는 일치하지 않았다.

3.4. 광미에서의 중금속의 생이용성과 탈착저항성과의 상관관계

3.4.1. 광미내 중금속의 연속추출(SM&T)

토양내 중금속의 생이용성은 용출액, pH, aging 기간 등에 따라 달라지는데, 일반적으로 aging 또는 sequestration 현상에 의해 감소하는 것으로 알려져 있다(신원식, 2007). 본 연구에서는 장기간 aging된 현장 광미에 대하여 SM&T(formerly BCR) 법으로 중금속의 결합형태를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전체적으로 residue 부분(Step IV)이 다른 부분에 비해 크게 나타나 광미내 Zn가 대부분 탈착저항성의 형태로 존재함을 간접적으로 확인할 수 있었다.

SM&T에 있어서 Step I은 용해상태 또는 탄산염 상태 및 양이온 교환가능한 부분으로써 자연계에서 쉽게 용출이 일어날 수 있으므로 생이용성과 직접적으로 관련이 있는 부분이다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 MA, MB, MC에서 Step I과 Step II 부분은 상대적으로 매우 낮게 나타났다. 광미에 대하여 Step I에서 용출되는 부분은 MA, MB, MC에서 각각 3.20, 12.1, 7.67%로 나타났다. Step II는 철 또는 망간산화물의 형태로서 환원조건에서 쉽게 용출될 수 있는 부분인데, MA, MB, MC에서 각각 2.66, 5.71, 6.62%로 나타났다. 따라서, 혐기상태와 같은 환원조건에서 또는 환원제를 투입하여도 매우 낮은 부분의 Zn이 용출될 수 있는 것으로 판단된다. Step III(oxidizable fraction)과 Step IV(residual fraction) 부분은 각각 유기물과 미네랄에 결합된 형태로 존재하여 호기성

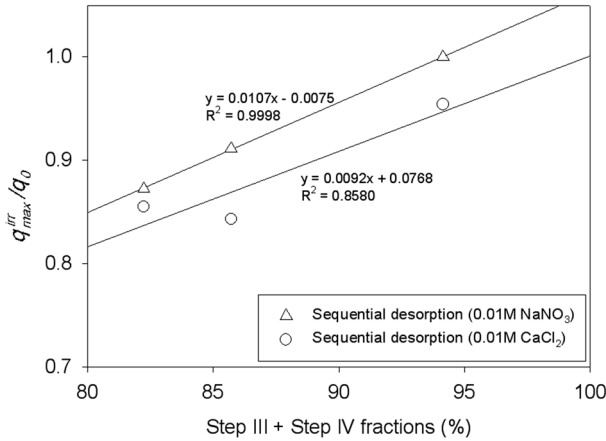


Fig. 8. Relationship between Zn concentrations of sum of Step III + Step IV fractions from SM&T and q_{max}^{irr}/q_0 ratio for mine tailings.

조건에서 용출되기 어려우므로 실질적으로 탈착저항성에 기여하는 부분이다(Zembyrova et al., 2006). 본 연구에서 Step III과 Step IV 부분의 합은 Zn의 경우 각각 94.1, 82.2, 85.7%의 높은 비율로 존재하였다. Fig. 8에는 SM&T 분석에서 Step III + Step IV의 비율(%)과 0.01M NaNO₃ 및 0.01M CaCl₂를 이용한 연속탈착시험으로부터 산정된 q_{max}^{irr}/q_0 와의 관계를 나타내었다. Fig. 8에서 0.01 M NaNO₃로 탈착할 경우 q_{max}^{irr}/q_0 와 Step III (oxidizable) + Step IV (residue) 부분의 비율(%)과의 상관관계가 매우 높게 나타나($R^2 = 0.9998$), SM&T의 Step III + Step IV 부분이 탈착저항성 또는 생이용성에 직접적으로 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

3.4.2. 지렁이(*Eisenia fetida*)내 생체축적(bioaccumulation)과 탈착특성과의 상관관계

광미로부터의 Zn 탈착과 생체의 생이용성과의 관계를 평가하기 위하여 지렁이(*Eisenia fetida*)를 이용하여 노출 시간에 대한 Zn의 생체축적량의 변화를 조사하였다. Lock and Janssen(2003)은 Zn spiking 자연토양으로부터 0.01 M CaCl₂에 의해 탈착된 Zn 양과 *Eisenia fetida* 사멸과의 관계를 분석한 결과, 200 mg Zn/kg soil이 탈착되는 경우 지렁이가 사멸하였는데, 이는 토양으로부터 탈착된 Zn이 지렁이 체내에 축적되어 독성을 나타내었기 때문으로 보고하였으며, Vijver et al.(2005) 역시 토양으로부터 탈착되는 Zn와 Cd과 지렁이 체내 축적량과 관련이 있다고 보고하였다. Fig. 9에는 MB 토양에 대하여 노출시간에 따른 *Eisenia fetida*에 축적된 Zn 농도를 나타내었는데, 약 3~4일의 지연기간(lag time) 이후 체내 Zn 농도

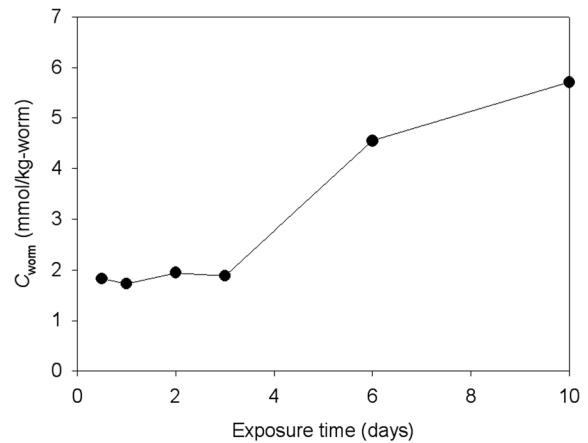


Fig. 9. Earthworm uptake (C_{worm}) of Zn with exposure time for the tailing MB.

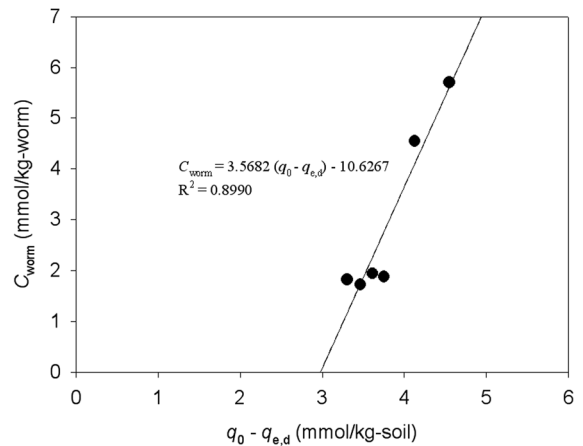


Fig. 10. Relationship between earthworm uptake (C_{worm}) of Zn and desorbed amount ($q_{desorbed} = q_0 - q_{e,d}$) for the tailing MB.

가 증가하였다.

Fig. 10에서 알 수 있듯이 MB 토양으로부터 Zn의 탈착 양($= q_0 - q_{e,d}$)과 지렁이에 대한 생체축적량은 매우 밀접한 상관관계($R^2 = 0.899$)를 가지는 것으로 나타났다. 이때 Zn 탈착량은 q_0 과 MTCFOKM에서 산정된 탈착 평형 농도($q_{e,d}$)와의 차이($= q_0 - q_{e,d}$)를 이용하여 결정하였다. 이와 같이 토양으로부터 탈착되는 Zn의 양은 생체축적에 직접적인 영향을 미치므로 탈착동력학 실험과 연속탈착 실험으로부터 각각 얻을 수 있는 탈착부분의 비율과 탈착 저항성 해석을 통하여 생이용성의 직간접적인 연관성을 비교할 수 있다. 결론적으로 현장 광미의 경우 오랜 기간에 걸친 aging 또는 sequestration 현상에 의해 탈착되는 부분의 비율이 작거나 탈착저항성이 크므로 지렁이에 대한 Zn의 생이용성이 일정 비율로 감소한다는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 광미를 대상으로 Zn의 탈착특성과 생이용성과의 상관관계를 평가하였으며, 대조군으로서 자연토양을 대상으로 Zn에 대한 흡/탈착 거동 특성을 분석하였다. 자연토양에 대한 Zn의 흡/탈착 실험결과 양호한 최대 수착량(Q^0)과 낮은 수착친화도(b)로 인하여 탈착가능성 (desorption potential)이 높았으나 100일 이내의 단기간 aging에 의한 흡/탈착 특성에 대한 변화는 크게 나타나지 않았다. 현장 광미에 대하여 Zn의 탈착속도를 분석한 결과, 광미표토(MA), 광미심토(MB), 광미폐석(MC)에 대하여 Zn의 평형 도달시간(t_{eq})과 초기탈착속도가 빨랐다. 한편, 현장 광미에 대하여 연속탈착실험에 의한 탈착저항성을 평가한 결과 최대탈착저항성 성분의 크기(q_{max}^{irr})는 총 함량(q_0)과 크게 차이가 나지 않았으며, 0.01 M NaNO₃로 탈착한 경우와 0.01 M CaCl₂로 탈착한 경우, 둘 다 높은 q_{max}^{irr}/q_0 비를 나타내었다. q_{max}^{irr} 는 토양내 유기탄소 함량(f_{oc})과 선형의 관계를 가지는 것으로 나타났으나($R^2 = 0.8399$), CEC와는 연관성이 나타나지 않았다. 한편, MB의 Zn을 대상으로 SM&T 결과와 탈착저항성과의 관계를 분석한 결과, Step III(oxidizable fraction)+ Step IV(residual fraction)의 합이 0.01M NaNO₃를 이용한 탈착저항성(q_{max}^{irr}/q_0)과 선형관계가 있는 것으로 나타났다($R^2 \approx 0.999$). 또한, 지렁이(*Eisenia fetida*)에 대한 생체축적은 광미로부터 탈착 양($= q_0 - q_{e,d}$)도 매우 밀접한 관계($R^2 \approx 0.899$)가 있었다. 본 연구결과에서 얻은 탈착 동역학, 탈착저항성, 화학적 추출 및 지렁이를 이용한 생체축적 등의 기초자료는 향후 중금속 오염 토양의 생태학적 위해성 평가(ecological risk assessment)에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2006년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2006-331-D00298).

참 고 문 헌

박준형, 2005, 인산염계 화합물과 개질점토를 이용한 중금속 오염토양의 고정화, 금오공과대학교, 석사학위논문.
신원식, 2007, "위해성" 개념을 이용한 오염지역 정화 및 관리의 과학적 타당성, 한국지하수토양환경학회지, **12**(1), 1-35.

이병규, 고일하, 김행아, 2005, 단계별추출법에 의한 울산지역 토양 중의 중금속 Partitioning 특성연구, 대한환경공학회지, **27**(1), 25-35.

이우춘, 김영호, 조현구, 김순오, 2010, 송천광산의 풍화광미 내 중금속 및 비소 거동 특성, 한국광물학회지, **23**(2), 125-139.

정명채, 정문영, 최연왕, 2004, 국내 휴/폐광 금속광산 주변의 중금속 환경오염 평가, 자원환경지질학회지, **37**(1), 21-33.

환경부, 2009, 토양오염공정시험방법, 환경부.

Basta, N.T., Gradwohl, R., Snethen, K.L., and Schroder, J.L., 2001, Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate, *J. Environ. Qual.*, **30**(4), 1222-1230.

Conder, J.M. and Lanno, R.P., 2000, Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*, *Chemosphere*, **41**(10), 1659-1668.

Dalby, P.R., Baker, G.H., and Smith, S.E., 1996, "Filter paper method" to remove soil from earthworm intestines and to standardise the water content of earthworm tissue, *Soil Biol. Biochem.*, **28**(4), 685-687.

Dawson, J.J.C., Campbell, C.D., Towers, W., Cameron, C.M., and Paton, G.I., 2006, Linking biosensor responses to Cd, Cu and Zn partitioning in soils, *Environ. Pollut.*, **142**(3), 495-500.

Gleyzes, C., Tellier, S., and Astruc, M., 2002, Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *Trac Trends Anal. Chem.*, **21**(6-7), 451-467.

Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, **34**(5), 451-65.

Jin, C.W., Zheng, S.J., He, Y.F., Zhou, G.D., and Zhou, Z.X., 2005, Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability, *Chemosphere*, **59**(8), 1151-1159.

Kan, A.T., Fu, G. Hunter, M., Chen, W., Ward, C.H. and Tomson, M.B., 1998, Irreversible adsorption of neutral organic hydrocarbons-experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.* **32**(7), 892-902.

Kim, B.J. and McBride, M.B., 2008, 토양에 유입된 카드뮴, 구리, 아연의 시간에 따른 분배 계수의 변화, 한국지하수토양환경학회지, **13**(5), 47-56.

Kim, J.-H., Shin, W.S., Kim, Y.-H., Choi, S.-J., Jo, W.-K., and Song, D.-I., 2005, Sorption and desorption kinetics of chlorophenols in hexadecyltrimethylammonium-montmorillonites and their model analysis, *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(6), 857-864.

Lock, K. and Janssen, C.R. 2003, Influence of ageing on zinc bioavailability in soils. *Environ. Pollut.*, **126**(3), 371-374.

Lofts, S., Spurgeon, D.J., Svendsen, C., and Tipping, E., 2004, Deriving soil critical limits for Cu, Zn, Cd, and Pb: a method based on free ion concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(13),

3623-3631.

Lourino-Cabana, B., Iftekhar, S., Billon, G., Mikkelsen O., and Ouddane, B., 2010, Automatic trace metal monitoring station use for early warning and short term events in polluted rivers: application to streams loaded by mining tailing, *J. Environ. Monit.*, **12**(10), 1898-1906.

Nelson, D.W. and Sommers, L.E., 1996, Total carbon, organic carbon, and organic matter, In: D. L. Sparks(ed.), *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, MD, WI, USA.

Nzengung, V.A., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R.E., and Voudrias, E.A. 1997, Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(5), 1470-1475.

OECD, 1984, Earthworm, acute toxicity tests, In: OECD Guideline for Testing of Chemicals, 207.

Oh, S., Kwak, M.Y. and Shin, W.S., 2009, Competitive sorption of lead and cadmium onto sediments, *Chem. Eng. J.*, **152**(2-3), 376-388.

Oh, S. and Shin, W.S., 2010, Effect of ageing on desorption of lead and cadmium from sediments: Kinetics and desorption-resistance, *J. Environ. Sci. Health, Pt A*, **45**(9), 1150-1168.

Park, J.H. and Shin, W.S., 2006, Immobilization of Pb contaminated soil using modified clay, *Water Prac. Technol.*, **1**(2), doi10.2166/wpt.2006.0035.

Pueyo, M., Lopez-Sanchez, J.F. and Rauret, G., 2004, Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, *Anal. Chim. Acta*, **504**(2), 217-226.

Sastre, J., Hernandez, E., Rodriguez, R., Alcobe, X., Vidal, M., and Rauret, G., 2004, Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident, *Sci. Total Environ.*, **329**(1-3), 261-281.

Sauve, S., Hendershot, W.H., and Allen, H.E., 2000, Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(7), 1125-1131.

Schroder, J.L., Basta, N.T., Si, J., Casteel, S.W., Evans, T., and Payton, M., 2003, In vitro gastrointestinal method to estimate relative bioavailable cadmium in contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(7), 1365-1370.

Schecher, W.D. and McAvoy, D.C., 2003, MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.5 for Windows, User's Manual, published by Environmental Research Software, Hallowell, Maine, USA.

Sparks, D.L., *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed. Academic Press, San Diego, CA. 2008, p. 344.

Sutherland, R.A. and Tack, F.M.G., 2002, Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta*, **454**(2), 249-257.

Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Loftis, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E. and Thornton, I., 2003, The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales, *Environ. Pollut.*, **125**(2), 213-225.

Turpeinen, R., Salminen, J. and Kairesalo, T., 2000, Mobility and bioavailability of lead in contaminated boreal forest soil, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(24), 5152-5256.

U.S. EPA., 2003, Method 9081: Cation-exchange capacity (sodium acetate), In: Test Methods for the Evaluation of Solid Waste: Laboratory Manual Physical Chemical Methods. SW-846, Washington, DC, USEPA, Office of Solid Waste.

U.S. EPA., 2003, Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, In: Test Methods for the Evaluation of Solid Waste: Laboratory Manual Physical Chemical Methods. SW-846, Washington, DC, USEPA, Office of Solid Waste.

Vijver, M.G., Vink, J.P.M., Jager, T., Wolterbeek, H.Th., van Straalen, N.M. and van Gestel, A.M., 2005, Biphasic elimination and uptake kinetics of Zn and Cd in the earthworm *Lumbricus rubellus* exposed to contaminated floodplain soil, *Soil Biol. Biochem.*, **37**(10), 1843-1851.

Zemberyova, M., Bartekova, J. and Hagarova, I., 2006, The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins, *Talanta*, **70**(5), 973-978.