Ecology and Resilient Infrastructure (2018) 5(1): 19-24
https://doi.org/10.17820/eri.2018.5.1.019

http://www.kseie.or.kr/
Online ISSN: 2288-8527

ORIGINAL ARTICLE

pH, 이온종류 및 농도, 퇴적물의 성분에 따른 하천 내 불소의 거동특성

Behavior Characteristics of Fluoride with pH, Ion Type and Concentration, and Sediment Characteristics in River

이동민[1] · 주광진[1] · 최이송[2] · 장광현[2] · 오종민[2]*

[1]경희대학교 환경응용과학과, [2]경희대학교 환경학 및 환경공학과

Dong Min LEE[1], Kwang Jin Joo[1], ISong Choi[2], Kwang Hyeon Chang[2] and Jong Min Oh[2]*
[1]Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, Yongin 1732, Korea
[2]Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin 1732, Korea

Received 15 January 2018, revised 2 February 2018, accepted 5 February 2018, published online 31 March 2018

ABSTRACT: Water quality is affected by the pollutants flowing into rivers since the interaction between water bodies and sediments in various environmental conditions. Especially, accumulation of sediments increases in the stagnant water areas due to a relative long hydrological retention time in the water bodies. Therefore, it is an important factor of water quality to understand characterization of the material behavior in water bodies and sediments. In this study, the objective of the conditional experiments was small and medium sized streams located in Gyeonggi-do. To estimate how the changes of fluoride behavior, depending on the pH, ion type, concentration, and clay contents. The pH results showed a trend that adsorption amount of fluorine decreased and the dissolution of fluorine increased following by pH increasing. The concentration and type of ions results showed that Cl^- and SO_4^{2-} ions had no significant effect on the adsorption ability of fluorine, the amount of dissolution was increased because OH^- ion had active competition with fluorine in the reaction. The ingredient of sediment results showed that the amounts of fluoride adsorption and dissolution were reduced in samples, which contain relatively large amounts of Silt and Clay components. This means that the environmental conditions of water bodies greatly affect the adsorption and dissolution of fluoride in the sediments, so that proper management of fluoride in the sediments must precede an understanding of the environmental conditions of the water bodies.

KEYWORDS: Behavior of fluoride, Ion concentration and type, pH, River sediment, Sediment Characteristics, Stagnant waters

요 약: 하천에 유입된 오염물질은 다양한 환경 조건에 의하여 수체 및 퇴적물의 상호작용에 따라 수체의 수질에 영향을 미친다. 특히 최근 수체의 수리학적 체류시간이 상대적으로 긴 정체수역 내에서는 퇴적물의 축적량이 증가하고 있어 퇴적물과 수체 내에서의 물질적 거동특성 파악은 중요한 수질적 관점 요소이다. 본 연구에서는 하천 내 pH, 이온종류 및 농도, 퇴적물의 점토함량에 따라 불소의 거동이 어떻게 변화하는지 검토하기 위하여 경기도에 위치한 중소하천을 대상으로 조건별 실험을 실시하였다. pH에 따른 흡착 및 용출특성 실험결과, pH가 높을수록 불소의 흡착량이 감소하였고, 용출되는 불소량은 증가하는 경향을 나타냈다. 이온농도 및 종류에 따른 흡착 및 용출특성 실험결과, Cl^-, SO_4^{2-} 이온은 불소의 흡착능에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났으나, 불소와의 활발한 이온경쟁효과를 지닌 OH^-와의 반응에서는 흡착량이 줄고, 용출량이 늘었음을 알 수 있었다. 퇴적물의 성분에 따른 흡착 및 용출특성 실험 결과 상대적으로 입경이 작은 Silt와 Clay 성분이 많이 포함된 시료에서 불소의 흡착량이 많고 용출되는 불소량이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 수체의 환경조건이 퇴적물 내 불소의 흡착 및 용출에 크게 영향을 미치기 때문에, 퇴적물 내 불소를 적절하게 관리하기 위해서는 수체의 환경조건에 대한 이해가 선행되어야 한다는 것을 의미한다.

핵심어: 정체수역, 하상퇴적물, 불소 거동, pH, 이온농도 및 종류, 퇴적물의 성분

***Corresponding author:** jmoh@khu.ac.kr, ORCID 0000-0002-1104-5867

ⓒ Korean Society of Ecology and Infrastructure Engineering. All rights reserved.
This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

급속한 산업발전을 통해 하천으로 다양한 오염물질들이 유입되고 있다. 하천의 주 오염원인 생활하수, 공장폐수, 축산폐수 등은 영양염류인 질소와 인뿐만 아니라 생태계에 영향을 미칠만한 오염물질이 다량 포함되어 있다. 오염물질이 유입되고 난 후 이들 중 일부는 수중에서 용존상태 또는 입자상태의 물질로 변하여 수체의 바닥에 퇴적된다. 퇴적물에 퇴적된 오염물질은 일정기간 축적되어있다가 주변 환경조건에 따라 분해, 확산, 재부유, 생물교란 등의 물리, 화학, 생물학적 과정에 의해 다시 수중으로 용출되어 수질 및 수생태계에 영향을 미친다 (Lee et al. 2000).

최근에는 환경적인 측면에서 퇴적물관리의 필요성이 크게 대두되고 있다. 이는 하상퇴적물이 수체와 함께 수생태계를 구성하는 기본적인 요소로 저서생물의 서식지를 제공하는 동시에 수체와 유기적으로 연결되어 있어 퇴적물에 축적된 각종 오염물질이 수생태계의 자연적인 순환과정을 통해 직·간접적으로 수질, 저서생물 및 야생생물에 여러 가지 악영향을 미치고 있다는 사실이 밝혀지고 있기 때문이다 (Lee et al. 2000).

하천의 수질은 오염물질의 유입에 따라 단기간에 변하는 반면, 퇴적물은 장기간에 걸쳐 대기, 토양, 수체 중의 오염물질을 최종적으로 축적하는 특징을 가지고 있다 (Lee et al. 1997). 특히 정체성 수역에서는 물의 자연적인 흐름이 차단됨으로써 상대적으로 퇴적되는 오염물질의 양이 많고, 단위 면적당 수용량이 적기 때문에 하상퇴적물로부터 용출되는 오염물질이 수질변화에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Kim 2002). 그에 따라 하천의 수질뿐만 아니라 수생태계의 건강성 유지를 위해서는 하상퇴적물의 관리가 필요하다고 판단된다.

이미 정체수역 내 질소와 인과 같은 유기물, 중금속에 대한 거동 또는 매카니즘에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나, 불소와 같이 수생태계에 영향을 줄 수 있는 오염물질에 대한 거동특성 및 위해성에 관한 연구는 미비한 실정이다 (Kim 2017). 일반적으로 불화수소는 물에 잘 용해되어 불소이온을 생성하게 되며, 이는 지표로 강하되어 토양 및 지하수에 풍부하게 존재하는 마그네슘, 알루미늄, 칼슘 등의 성분들과 매우 강한 반응을 일으켜 안정한 화합물 형태로 변하게 된다 (Ahn et al. 2015). 불소화합물은 하천환경에 따라 하상 퇴적물에 퇴적되기도 하고 다시 용해되어 하천 주변환경에 영향을 미칠 수 있다.

일반적으로 불소화합물은 에어컨 냉매, 금속 세척제와 유리 가공, 충치 치료, 농약, 의약품 등 다양한 곳에서 사용되며 특히, 반도체 제조공장에서 불산을 많이 사용하고 그에 따라 주변 하천으로 많은 양의 불소가 유입되고 있다 (Na 2015). 인간이 소량의 불소가 존재하는 음용수나 음식물을 섭취하는 경우에는 치아우식증 (dental caries)을 예방할 수 있지만, 다량의 불소 섭취는 간과 신장의 기능장애와 뼈, 치아에 불소침착증 (fluorosis)을 유발할 수 있다 (Horowitz 2000; Xiong 2007; Ayoob 2006).

따라서 본 연구에서는 하천퇴적물 내 불소의 거동특성을 파악하고자 흡착 및 용출특성실험을 회분식 조건에서 수행하였다. 이를 통해 향후 수체 및 퇴적 특성에 따른 불소의 관리에 기여 할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료 채취

시료 채취는 경기도 화성시에 위치한 원천리천 중·하류에서 채취하였으며, 하천 주변에는 크고 작은 공장들이 위치하므로 다량의 방류수가 하천으로 유입되고 있다. 입경이 다른 하상퇴적물을 채취하기 위하여 방류수가 유입되는 곳에서부터 하류방향으로 1.5 km에 걸쳐서 유속이 달라 퇴적물 특성에 차이를 보이는 3개 지점에서 시료를 채취하였으며 상류부터 채취한 지점을 Site A, Site B, Site C로 하여 각 채취된 시료를 Sample A, Sample B, Sample C로 하였다. 채취해 온 시료는 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 약 1주일 상온 건조 시킨 후 2.00 mm 체로 거른 후 균질화 하여 실험에 사용하였다. 퇴적물 시료의 특성을 파악하기 위해 입도분석, 함수율, 강열감량, pH, 퇴적물 내 불소농도를 분석하였다.

2.2 pH 변화 조건에 따른 실험

pH에 따라 불소의 거동특성을 파악하기 위해 흡착실험과 용출실험을 진행하였다. 흡착실험은 각 Sample 2 g에 불소농도가 10 mg L인 용액 30 ml를 Conical tube에 넣고 pH를 1, 4, 7, 10으로 조절하여 진행하였다.

용출실험은 퇴적물 시료 Sample을 인공적으로 고농도 불소용액으로 오염시킨 후 인공오염된 Sample 2 g에 3차 증류수 30 ml를 Conical tube에 넣고 pH를 1, 4, 7, 10으로 조절하였다. pH 조절은 HCl과 NaOH를 이용하여 조절하였으며, 흡착실험과 용출실험 모두 6시간동안 교반시킨 후 현탁액을 원심분리하여 상층액의 불소농도를 측정하였다.

2.3 이온농도 및 종류 변화 조건에 따른 실험

이온농도 및 종류에 따라 불소의 거동특성을 파악하기 위해 흡착실험과 용출실험을 진행하였다. 흡착실험은 각 Sample 2 g에 불소농도를 10 mg/L를 유지한 채 각기 다른 이온용액 30 ml를 Conical tube에 넣어 실험을 진행하였다. 용출실험은 인공오염된 Sample 2 g에 각기 다른 이온용액 30 ml를 Conical tube에 넣고 실험을 진행하였다. 흡착실험과 용출실험 시 사용된 이온의 종류는 NaOH, $NaHCO_3$, NaCl, Na_2SO_4이었고 각각 0.01 M, 0.1 M, 1 M로 이온농도를 달리하여 실험에 사용하였다 두 실험 모두 6시간 동안 교반시킨 후 현탁액을 원심분리하여 상층액의 불소농도를 측정하였다.

2.4 퇴적물의 성분 변화 조건에 따른 실험

퇴적물의 성분에 따라 불소의 거동특성을 파악하기 위해 흡착실험과 용출실험을 진행하였다. 흡착실험은 성분이 다른 각 Sample 2 g에 불소농도가 10 mg L인 용액 30 ml를 Conical tube에 넣어 실험을 진행하였다. 용출실험은 인공오염된 Sample을 사용하였고 입경이 다른 각 Sample 2 g에 3차 증류수 30 ml를 Conical tube에 넣어 실험을 진행하였다. 흡착실험과 용출실험 모두 6시간 동안 교반시킨 후 현탁액을 원심분리하여 상층액의 불소농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 현장 퇴적물 시료의 특성

경기도 중소 하천에서 채취한 시료의 기본적인 특성을 파악하기 위해 입도분석, 함수율, 강열감량 (LOI), pH, 퇴적물 내 불소농도를 측정하였고 아래 Table 1에 나타내었다. Sample 3이 Sample 1, 2에 비해 Silt와 Clay 성분이 상대적으로 많이 포함되어 있었고, 함수율과 강열감량 역시 Sample 3이 가장 높은 수치로 나타났다. pH는 거의 비슷한 약산성으로 나타났고 각 하상퇴적물 내 포함되어있는 불소 농도는 Sample 1이 가장 낮고 Sample 2, 3은 유사한 농도 값을 나타냈다.

3.2 pH에 따른 불소의 거동특성

pH에 따라 불소의 거동특성이 어떻게 변화하는지 알아보기 위해 pH에 따른 흡착실험과 용출실험을 진행하였고 그 결과를 Figs. 1 and 2에 나타냈다. Fig. 1에 따르면 흡착실험결과 pH가 높아질수록 불소의 흡착량이

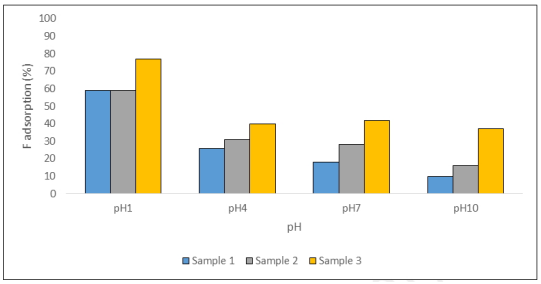

Fig. 1. Fluorine concentration and adsorption amount in water according to pH.

Table 1. Results of analysis

Property	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Grain size analysis			
Sand (<2 mm)	99.0%	97.5%	82.5%
Silt (<20 μm)	0.9%	2.0%	10.0%
Clay (<2 μm)	0.1%	0.5%	7.5%
Water contents	0.038%	0.104%	1.126%
LOI	0.55%	0.99%	5.55%
pH (H_2O)	6.41	6.45	6.50
F concentration in sediment	190 mg kg	390 mg kg	360 mg kg

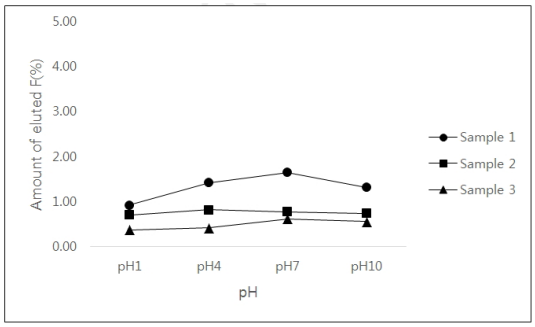

Fig. 2. The amount of eluted fluorine upon pH.

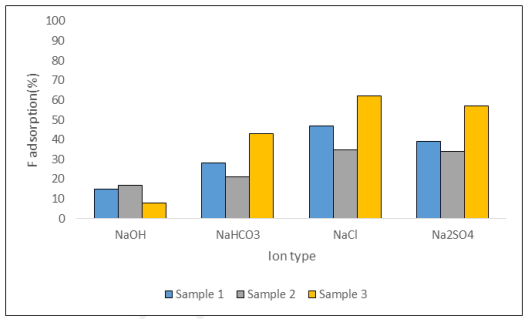

Fig. 3. Fluorine adsorption amount according to ion type.

줄어드는 경향이 나타났다. Sample 3의 경우 pH 1 일 때 흡착량이 77%로 가장 높게 나타났고 Sample 1의 경우 pH 10 일 때 흡착량이 10%로 가장 낮게 나타났다. Sample 2의 경우 pH 1 일 때 흡착량이 59%, pH 10 일 때 흡착량이 16%로 Sample 1, 3의 중간 값에 위치하였다.

Fig. 2에 따르면 용출실험 결과 pH가 높을수록 용출된 불소량이 증가하는 경향을보였다. pH 7을 기점으로 염기성 환경으로 변화할 때는 용출된 불소량의 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. Sample 1의 경우 pH 7 일 때 용출된 불소량이 1.64%로 가장 높게 나타났고 Sample 3의 경우 pH 1 일 때 용출된 불소량이 0.36 %로 가장 낮게 나타났다.

일반적으로 pH의 변화에 따라 토양의 표면전하가 변하게 되며, 이는 이온들의 이동성 및 용출성에 영향을 미친다 (Bolan et al. 2003; Kaasalainen et al. 2003). 수산화기와 불소는 전하가 같고 이온반경이 매우 비슷하다 (Choo et al. 2008). 또한 pH가 높아질수록 수산화기 이온이 증가하고 불소와 수산화기 이온과의 경쟁효과로 인해 치환이 쉽게 일어나게 되어 불소의 흡착량이 줄어든다는 것을 알 수 있다.

3.3 이온농도 및 종류에 따른 불소의 거동특성

이온농도 및 종류에 따라 불소의 거동특성이 어떻게 변화하는지 알아보기 위해 이온농도 및 종류에 따른 흡착실험과 용출실험을 진행하였고 그 결과를 Figs. 3 and 4, Tables 2 and 3에 나타냈다. 흡착실험결과 Fig. 3에 따르면 이온 종류에 따라 불소의 흡착량이 달라지고 NaCl > Na_2SO_4 > $NaHCO_3$ > NaOH 순으로 흡착량이 많은 것으로 나타났다. Sample 3의 경우 NaCl과의 반응에서 흡착량이 약 62%로 가장 높게 나타났고, NaOH와의 반응에서 흡착량이 약 8%로 가장 낮게 나타났다. Table 2에 따르면 이온 농도에 따라 불소의 흡착량이 달라지고 이온농도가 세질수록 NaOH와 반응하는 경우 흡착량이 줄어들고 NaCl과 반응하는 경우 흡착량이 늘어 났음을 알 수 있었다.

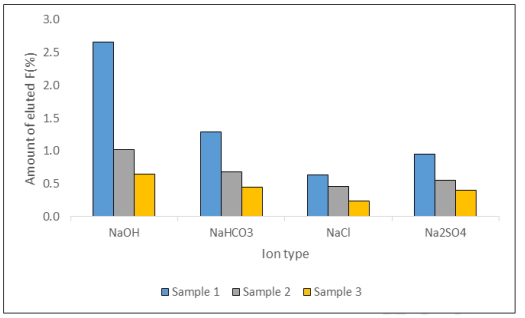

Fig. 4. The amount of eluted fluorine by ion type.

용출실험결과 Fig. 4에 따르면 이온 종류에 따라 용출된 불소량이 달라지고 NaOH > $NaHCO_3$ > Na_2SO_4 > NaCl 순으로 용출된 불소량이 많은 것으로 나타났다.

Table 2. The adsorption amount of fluorine according to the ion concentration

Concentration \ Type	NaOH	$NaHCO_3$	NaCl	Na_2SO_4
0.01 M	3.4%	3.2%	3.9%	4.1%
0.1 M	3.3%	2.7%	4.4%	4.2%
1 M	-2.7%	3.3%	6.1%	4.7%

Table 3. The amount of eluted fluorine by ion concentration

Concentration \ Type	NaOH	$NaHCO_3$	NaCl	Na_2SO_4
0.01 M	1.1%	0.7%	0.6%	0.7%
0.1 M	1.1%	0.9%	0.5%	0.6%
1 M	2.2%	0.8%	0.3%	0.6%

Sample 1의 경우 NaOH와의 반응에서 용출된 불소량이 약 2.7%로 가장 높게 나타났고, Sample 3에서 NaCl과의 반응에서 용출된 불소량이 약 0.2%로 가장 낮게 나타났다. Table 3에 따르면 이온농도에 따라 용출된 불소량이 변화하고 이온농도가 세질수록 NaOH와 반응하는 경우 용출된 불소량이 늘어나고 NaCl과 반응하는 경우 용출된 불소량이 줄어들었음을 알 수 있었다.

전체적으로 이온 농도에 비해 이온 종류에 따라 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. Moon et al. (2005)는 '점토광물에 의한 음이온 화학종 흡착특성' 연구에서 점토광물에 의한 음이온 흡착 효율 평가 실험결과 Cl^-은 전반적으로 낮은 흡착효율을 나타냈다고 제시하였다. Gu et al. (2015)은 '폐콘크리트를 이용한 수중 불소의 제거 및 흡착 특성' 연구에서 pH, 경쟁 음이온, 흡착제 주입량에 따른 흡착특성 실험결과 SO_4^{2-}이온 존재 시 불소 흡착량 변화는 미미하였다는 결과를 발표했다. 그 근거로 불소는 다른 할로겐족 음이온과 달리 흡착제 표면에 inner-sphere complex 형태의 강한 흡착을 형성하지만, SO_4^{2-}는 outer-sphere complex를 형성하기 때문이다 (Gu 2015).

Cl^-, SO_4^{2-} 이온은 불소의 흡착능에 큰 영향을 주지 않으므로 흡착량에 영향을 미치지 못하였다고 판단하였다. OH^- 이온과의 반응에서는 불소와 이온경쟁효과로 인해 이온농도가 높을수록 흡착량이 상대적으로 낮게 나타났다.

3.4 퇴적물 성분에 따른 불소의 거동특성

퇴적물의 성분에 따라 불소의 거동특성이 어떻게 변화하는지 알아보기 위해 Silt와 Clay 함량이 다른 시료로 흡착실험과 용출실험을 진행하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 흡착실험결과 Fig. 5에 따르면 퇴적물의 성분에 따라 불소의 흡착량이 달라지고 Silt와 Clay 성분이 많이 포함될수록 불소의 흡착량이 증가하는 경향을 나타냈다. Silt와 Clay의 함량이 1% 미만인 Sample 1에 비해 Silt와 Clay의 함량이 약 17.5%인 Sample 3은

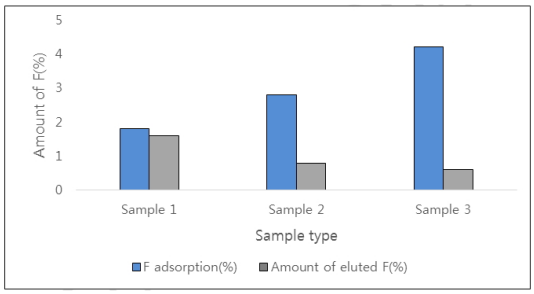

Fig. 5. The absorption and elution of fluoride according to ingredient of sediment.

약 2.3배 이상 흡착량이 증가하였다.

용출실험결과 Fig. 5에 따르면 Silt와 Clay 성분이 많이 포함될수록 용출된 불소량이 감소하는 경향이 나타났다. Sample 3에 비해 Sample 1에서 최대 2.6배 이상 용출되는 불소량이 많은 것으로 나타났다.

하천에서 하상성분은 유속, 하폭, 수심, 수생생물군 등에 따라 달라질 수 있고 그에 따라 구간별로 불소의 거동 특성이 달라질 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 하천에서 pH, 이온농도 및 종류에 따라 불소의 거동이 어떻게 변화하는지에 대해 확인하였다. 이를 위하여 각 환경변수를 달리하여 흡착실험과 용출실험을 진행하였다. pH에 따른 불소의 거동특성 실험 결과 수산화기 이온과 불소와의 경쟁효과로 인해 pH가 높을수록 불소의 흡착량이 줄어들고 용출되는 불소량이 늘어남을 알 수 있었다. 이온농도 및 종류에 따른 불소의 거동특성 실험 결과 Cl^-, SO_4^{2-} 이온은 불소의 흡착능에 큰 영향을 주지 않았고 OH^- 이온과의 반응에서는 불소와 경쟁효과로 인해 흡착량이 상대적으로 낮게 나타났다. 이를 통해 정체수역 및 하천에서 구간별 특성을 파악하여 불소의 흡착 및 용출을 이용하여 효과적으로 불소 농도를 조절 할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 물관리연구사업, 자연과 인간이 공존하는 생태하천 조성기술개발 연구단 (GREEN RIVER) (12기술혁신C02)의 연구비 지원 (17CCTI-B063263-06)에 의해 수행되었습니다.

References

Ahn, J.S., Lee, H.A., Lee, J.S. and Yoon, H.O. 2015. Fluorine distribution in soil in the vicinity of an accidental spillage of hydrofluoric acid in Korea. Chemosphere 199: 588-582.

Ayoob, S. and Gupta. A.K. 2006. Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol 35: 433-487.

Bolan, N.S. and Duraisamy, V.P. 2003. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. Soil Research 41(3): 533-555.

Choo, C.H., Kim, N.W. and Jeong, G.C. 2008. Geochemical Aspects of Groundwater in Granite Area and Origin of Fluoride with emphasis on Water-Rock Interaction. Journal Engineering Geology 18(1): 103-115.

Gu, B.W., Kang, G. and Park, S.J. 2015. Removal and adsorption characteristics of fluorine in wastewater using waste concrete, Anseong, Korea. (in Korean).

Horowitz, H.S. 2000. Decision-making for national programs of community fluoride use, Commun. Dent. Oral Epidemiol 28(5): 321-329.

Kaasalainen, M. and Yli-Halla, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. Environmental Pollution 126(2): 225-233.

Kim, C.L. 2017. Effect of particle size sediment on th adsorption of Fluride, Yongin, Korea. (in Korean)

Kim D.H. 2002. A study on the measurement of nutrients release from sediment, Journal of Environmental Science International 11(12): 1333-1337. (in Korean)

Lee, C.H. and Yoo, H.J. 2000. A study on development of sediment sediment environment standards. Korea Environment Institute, Korea. (in Korean)

Lee, I.S., Park, S.G., Shin, C.K., Yoo, J.K., Heo, I.A., Ryu, D.H., Shin, D.S., Hong, K.H. and Park W.C. 1997. Investigation of appeal and river sediments, National Institute for Environmental Studies, Korea. (in Korean)

Lee, Y.S. and Lee, K.S. 2000. A study on release characteristics of sediment and its impacts on water quality in Daechung Dam Reservoir, Korean Society Environmental Impact Assessment 9(2): 99-107. (in Korean)

Moon, J.H., Kim, T.J., Choi, C.H. and Kim, C.K. 2006. Adsorption characteristics of heavy metals by clay minerals, International Journal of the Korean Society of Environmental Engineers 28: 704-712. (in Korean)

Na, K.H. 2015. Fluorine analysis technology in soil, Konetic Report pp. 2015-40. (in Korean)

Xiong, X., Liu, J., He, W., Xia, T., He, P., Chen, X. and Wang, A. 2005. Dose-effect relationship between drinking water fluoride levels and damage to liver and kidney functions in Children, Environ. Res. J. 103: 112-116.