

토양성분에 따른 중금속의 흡착 및 거동에 대한 연구

최재연, 박재우

이화여자 대학교 공과대학 환경공학과 국가지정 연구실
c7197@ewha.ac.kr; jaepark@ewha.ac.kr

1. 서론

토양 내에 존재하는 중금속의 거동은 토양의 환경적 요인 (pH, Eh, temperature, cations&anions, clay minerals, organic matter) 에 영향을 받는다. 대부분의 중금속은 흡착은 토양의 좁은 pH 범위 내에서 급격히 발생하며 좁은 pH-edge 의 경향을 보인다. 이러한 pH-edge는 중금속의 hydrolysis 와 acid-base 특성에 따라 크게 영향을 받는다. 더욱이 중금속의 흡착은 흡착질의 농도, 토양 표면의 특징, 중금속의 화학적 특성에 따라 흡착되는 경향의 차이를 갖는다.

이는 중금속이 토양 속에서 중금속간의 relative affinity를 보이며 다른 pH 범위와 경향을 보이며 동일한 토양 내에 동일하게 존재 할 때 흡착하는 pH 범위와 양이 달라지며, 서로간의 competition 이 발생하여 흡착의 양이 달라질 수 있다.

토양 속에서 중금속간의 relative affinity는 여러 연구자들에 따라 다른 토양 및 광물을 사용함으로써 그 순서가 다르다. 일반적으로 토양 속에서 중금속간의 relative affinity 에 영향을 미치는 요인으로서 중금속의 valence와 radius이다. 또한 토양 속에서 중금속간의 relative affinity 는 hard-soft Lewis acid-base (HSAB) 개념으로 설명될 수 있다.⁹⁾ HSAB 원칙은 hard Lewis acids 는 주로 원소 주기율표 IA, IIA 에 속하는 cation들로서 hard Lewis bases 인 F, OH, Cl, H₂O 등과 complex 를 잘 이루고 soft Lewis acids 는 주로 transition metal 들으로써 soft Lewis bases인 SH, organic matter 와 complex를 잘 이룬다는 것이다. Hard 하다는 것은 전기음성도가 높고 low polarizability하며 작은 이온크기를 갖는다. 반면에 soft 한 이온들은 반대의 특성을 갖는다.

본 연구에서는 토양내에 여러 작용기와 반응하는 흡착 및 거동을 살피고자 smectite 가 다량 함유된 Vertisol, kaolinite, 그리고 montmorillonite 에 흡착되는 여러 중금속의 selective affinity를 HSAB 원칙을 가지고 설명하며, 이를 통해 중금속의 거동에 대한 연구를 하고자 한다.

2. 실험 재료 및 분석 방법

본 연구를 위하여 미국 텍사스 남부지역에 주로 분포하는 smectite를 다량 함유한 Vertisol, kaolinite (KGa-2), Gonzales montmorillonite (STx-1), 그리고 kaolinite (KGa-1b) 가 sorbents로 사용되었다. Vertisol 은 공기 중에 4주 건조 시킨 후 전처리 하지 않고 50 mesh sieve에 거른 후 사용 하였고, smectite 는 Gonzales montmorillonite 를 pH 10 Na 치환한 다음 원심분리기를 이용 하여 0.2m 이하의 fine clay fraction 만을 사용하였다. 중금속

흡착 실험은 nalgene plastic centrifuge bottle 에 각각의 kaolinite, Vertisol 과 smectite 0.5g 을 넣은 후, background solutions 으로 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 와 NaClO_4 0.05 mol 25ml을 첨가하고 NaOH 1 mol 과 HCl 1 mol 용액을 사용하여 각 pH를 조절하였으며 각 중금속 용액 (Pb, 5 mg/L; Ni, 5 mg/L, Cd, 5 mg/L, Cu, 5 mg/L) 을 각각 넣고 24 시간 동안 shaker (200 rpm) 에서 시료들을 교반 한 후 20분간 10000 rpm 으로 원심분리 한 후 AAS (varian 200 series) 를 이용하여 그 상등액을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

전 pH 범위에서 kaolinite 내에서 발생하는 흡착의 selectivity 는 $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$ 이며, 이 순서는 이들 이온의 전기음성도가 증가하는 순서와 그리고 이온 potential ($I_p = Z/r$)이 증가하는 순서와 일치한다. 이러한 경향은 kaolinite 가 soft 한 Pb, Zn 이온을 더 선택적으로 흡착하며 hard 한 Cd, Ni 을 덜 흡착시키는 특성에서 비롯된다. Kaolinite 의 표면작용기는 주로 edge-sites 인 SiOH , AlOH 에 존재하며 soft 한 양이온들과 반응하여 complex 를 잘 이룬다.

이에 반해 reference smectite 는 흡착의 selectivity 가 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ 이며, 이 순서는 이들 이온의 전기음성도가 증가하는 순서와 일치하지 않지만 이온반경이 증가하는 순서와 일치한다. 이는 2가지 hard 한 작용기를 갖는 kaolinite 와 달리 reference smectite 는 siloxane cavity (X), AlOH , 그리고 SiOH 3가지 작용기를 갖는 데서 기인 한다. Reference smectite 의 흡착에 관여 하는 주 작용기는 pH 변화에 영향을 받지않는 permanent charge-site 인 inter-layer 에 존재하는 siloxane cavity 이며, siloxane cavity 는 ionic exchange 을 반응 메커니즘으로, 점토광물의 edge의 작용기 보다 soft 하여 soft 한 Pb 와 Cd을 더 많이 흡착한다.

Vertisol인 경우, 중금속의 selective affinity 는 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ 이며, 이는 reference smectite 와 일치한다. Vertisol 은 오염물질 흡착에 관여하는 clay mineral, organic matter, Fe & Mn oxides 가 모두 존재하며 이 때문에 HSAB 원칙으로서 설명하기 곤란하며, 일반적인 중금속의 흡착의 selectivity 가 적용된다. Vertisol 내에 존재하는 clay mineral 은 주로 smectite 이며, clay 함량이 약 60% 에 해당 할 만큼 높은 수치를 보이며, Fe & Mn oxides 가 nodule 형태로 존재하여 H_2O_2 와 격렬한 반응을 하기도 한다.

Background solution 으로 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 를 사용한 경우, NaClO_4 보다 모든 중금속의 흡착 능력이 떨어진다. 이는 Ca^{2+} 가 토양 내에서 중금속이 흡착할 자리에 competition 을 이루기 때문이다.