

토양 유기물과 산화철의 흡착 반응 및 특성

고일원¹⁾ · 김주용¹⁾ · 김광구²⁾ · 김경웅^{1)*}

1. 서론

토양 및 수질 유기물질과 금속 산화물사이의 상호 반응관계는 환경지구화학적으로 중요하게 다루어진다 (Sposito, 1984). 토양내 광물들의 표면은 토양 유기물질의 주요한 부분을 차지하는 휴믹물질, 즉 휴믹산과 펠빅산에 의해서 이온강도와 산도에 따라 피복하는 현상을 일으킨다. 특히, 휴믹산과 펠빅산은 토양 및 수질내 주요한 구성 유기물로 존재하며 다양한 유기화합물과 분자량을 갖으며, 중금속들의 유출에 의한 오염 환경에서 그 화학종과 이동도에 영향을 주게된다 (Thurman, 1985).

최근의 연구들에 의하면, 유기물에 의한 금속산화물로의 흡착 반응은 유기물질의 소수성과 큰 분자량에 의해서 반응성이 증가한다 (Au et al., 1999; Gu et al., 1997). 특히, 음표면 전하를 띠는 휴믹물질과 양향성의 금속산화물 (amphoteric metal oxide) 과의 반응은 정전기적인 전하의 중화와 리간드 교환반응으로 설명된다. 그러나, 산도의 변화에 따른 금속산화물의 표면 전하의 변화가 흡착량에 미치는 영향은 잘 알려져 있으나, 흡착 유기 분자량의 변화는 보고되지 않았다. 또한, 토양 유기물에서 휴믹산과 펠빅산이 주요한 구성물임에도 불구하고, 적철석의 산화철상에서 직접적인 흡착반응의 비교는 이뤄지지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 휴믹산과 펠빅산의 적철석으로의 흡착반응에 미치는 주요한 인자인 산도에 따른 흡착량과 흡착 유기 분자량의 변화를 고찰하고자 한다.

2. 연구 방법

적철석은 Sugimoto 외 (1992) 의 FeCl₃와 NaOH의 혼합 반응과 100 °C에서 숙성과정을 거쳐서 gel-sol method에 의해서 콜로이드 형태로 제조했다. 제조된 적철석은 XRD에 의해서 비정질의 산화철의 적철석으로의 변태 (transformation)를 확인했고, N₂-BET method에 의해서 17 m²/g의 표면적 측정과 적정에 의해서 9.2의 PZC (point of zero charge) 그리고 Electrophoresis 분석으로 765 ± 100 nm의 입자크기를 측정했다.

주요어 : 휴믹산, 펠빅산, 적철석, 흡착, 분자량 분별화 (molecular size fractionation)

1) 광주과학기술원 환경공학과 (*e-mail : kwkim@kjist.ac.kr)

2) 산업기술시험원

휴믹물질은 전라남도 장성에서 채취한 비오염 토양으로부터 International Humic Substances Society의 추출 과정에 따라 휴믹산과 펠빅산을 얻었다 (Stevenson, 1994). 0.5 M NaOH로 토양에서 유기물질을 추출후 산도 1.5에서 휴믹산을 추출하고 DAX-8 Resin을 사용하여 펠빅산을 얻었다.

흡착반응을 위해서 적철석에서 측정된 PZC에 따라 양/중성/음의 표면전하를 얻기 위해서 각각의 산도 7, 9.2, 11에서 적철석과 각각 휴믹산 및 펠빅산 혼합 용액을 제조하였다. 모든 반응은 광반응을 막기위해서 은박지로 차단하여 25 ± 0.2 °C의 상온에서 모든 시료는 중복 시료로 실시하였다. 이온강도는 10 mM NaCl의 농도로 하였고, 0.5, 0.7, 1.0, 2.5, 5., 10.0, 30.0, 50.0 g C/l의 각각의 휴믹산과 펠빅산을 100 mg/l의 농도의 적철석과 혼합하였다. 각 배치실험은 24시간의 평형을 이룬후 4000 rpm에서 적철석을 제거후 용해된 탄소의 양을 TOC (PPM Lab Co.)로 분석하고, 흡착량을 전체 양으로부터 계산하였다. 그리고, 흡착전후 용액내 잔류하는 휴믹산과 펠빅산의 분자량 측정을 위해서 high pressure size exclusion chromatography (protein-pak 125, Waters, Milford, USA) 를 사용해서 분석하였다. 또한, 흡착전후의 방향족 화합물의 정성적인 양을 280 nm에서 UV-VIS spectrophotometer (Perkin Elmer lamda 12)로 측정하였다.

3. 본 론

휴믹산과 펠빅산의 흡착량

각각의 휴믹산과 펠빅산의 적철석과의 산도 7, 9.2, 11에서 흡착곡선은 Langmuir 형태를 따랐으며, 휴믹산이 펠빅산보다 더 많은 흡착량을 보였다. 그리고, 산도의 증가에 따라 휴믹산과 펠빅산의 흡착량은 감소하는 형태를 보였다. 산도의 증가는 적철석의 표면 전하를 양에서 음으로 변화시키기 때문에 휴믹물질과 적철석 사이의 정전기적인 반발력의 증가로 흡착량의 감소하는 경향을 나타낸다. 그리고 흡착전후의 산도 변화를 측정한 결과는 산도의 약한 증가를 보였으며 이는 리간드 교환반응에 의해서 적철석으로 부터의 H₂O와 OH⁻의 용해 때문이다. 한편, 휴믹산은 펠빅산보다 소수성의 정도(hydrophobicity)가 커서 적철석으로의 흡착이 용이하다. 이는 휴믹산이 높은 방향족 화합물의 양을 갖기 때문에 휴믹산의 소수성이 증가하기 때문이다. 그리고, 휴믹산의 분자량이 커서 적철석의 표면전하를 정전기적으로 중화시키는 반응성이 크기 때문에 작은 분자량을 가지는 펠빅산의 흡착보다 용이하다.

흡착 유기 분자량의 변화

흡착전후의 유기분자량의 변화를 조사하기 위해서 Mn(numbered molecular weight) 과 Mw(weighted molecular weight) 및 분산정도 (polydispersity)를 얻었다. 본 연구에서 사용한 토양에서 추출한 휴믹산의 분자량 분포는 200 과 25,000 dalton의 두 개의 특성 피크를 보이고, 펠빅산은 2,000 dalton의 단일 특성 피크를 보여준다 (그림 1). 흡착량의 따른 분자

량의 변화는 특징적으로 작은 분자량이 용액내 잔류하고 큰 분자량의 흡착을 보여준다. 특히, 휴믹산과 펠빅산의 작은 크기의 유기분자들이 흡착되는 양상을 보여준다. 이는 높은 이동도를 갖기 때문에 흡착 표면으로 빠르게 이동한 작은 유기분자들의 큰 분자들로의 치환반응이 늦기 때문이다. 그리고, 적철석의 표면전하의 변화에도 불구하고 휴믹물질의 흡착 분자량의 큰 변화를 거의 보이지 않았다. 그러나, 특징적으로 분자량의 분포를 나타내는 분산도의 증가의 경향은 흡착 유기물과 적철석사이의 정전기적 반발과 유기분자의 분산된 형태에 의한 영향으로 보인다.

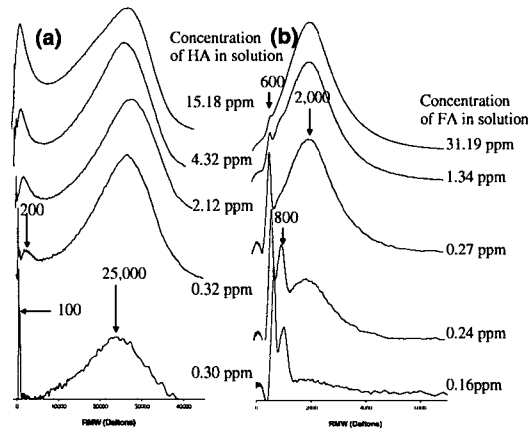


그림 1. 휴믹산 (a)과 펠빅산 (b)의 적철석으로의 흡착후 용액내 잔류한 유기분자량의 특성

4. 참고 문헌

- Sposito G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press.
- Stevenson F.J. (1994) *Humus Chemistry—Genesis, Composition, Reactions*. Wiley.
- Sugimoto T., Sakata K., Muramatsu A. (1992) *J. Colloid Interface Sci.* 159:372.
- Thurman E.M. (1985) *Organic geochemistry of natural waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers.
- Au, K.K., Penisson A.C., Yang S., O'Melia C.R.(1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* 63:2903
- Gu B., Mehlhorn T.L., Liang L., McCarchy J.F. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60:1943

5. 사사

본 연구는 2003년도 광주과학기술원 기관고유사업 (연구과제명: 폐광지역 오염토양 및 광산폐수 처리기술개발)에 의해 지원되었습니다.