

비소용출에 대한 토양의 물리화학적 특성 영향

양재규[†] · 장윤영

광운대학교 환경공학과

(2006년 5월 24일 접수, 2006년 7월 10일 채택)

Effect of the Physicochemical Properties of Soil on the Arsenic Bioaccessibility

Jae-Kyu Yang[†] · Yoon-Young Chang

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT : Four well-characterized soils collected from A- and B-horizon in the Department of Energy Oak Ridge Reservation in USA, mainly distributed with Inceptisol(Inc) and Ultisol(Ult) soils, were used in this work. The bioaccessibility of arsenic as well as oxidation phenomena of As(III) was investigated with soils spiked with As(III) and As(V) using a physiologically based extraction test(PBET) at pH 1.5 and 1:100 soil to solution ratio. Also effect of aging time on the bioaccessibility of arsenic was investigated over the 6 months. After 48 hours(fresh) contacting As(V) solution with soils, all soils rapidly and strongly sequestered As(V), especially Ult-B. However, little sequestration was observed after 3-months. When As(III) was spiked on the same soils, a great portion of As(III) was oxidized to As(V) after 48 hrs, especially Inc-A and Ult-A soils, which is strongly related with Mn content in soils. By using As(III)-spiked soils, much reduced bioaccessibility as total arsenic was observed from Inc-B and Ult-B soils over the 6 months aging time compared to that from Inc-A and Ult-A soils. This result can be explained by the continuous sequestration of As(V), produced from oxidation of As(III), onto Inc-B and Ult-B soils having much amount of iron. The trend of As(III) sequestration over six months aging time was quite similar with that of As(V) sequestration.

Key Words : Arsenic, Bioaccessibility, Oxidation, Sequestration

요약 : 미국 Oak Ridge 연구소 관리지역에서 Inceptisol(Inc) 및 Ultisol(Ult)이 지배적으로 분포된 토양층의 A- 및 B-층으로부터 채취한 물리화학적 특성이 잘 규명된 4종의 토양시료에 As(III) 및 As(V)를 흡착시킨 후 토양시료에 대한 추출용액의 비 1:100 조건에서 pH를 1.5로 고정시킨 생리학적 추출용액을 이용한 추출시험을 통하여 초기 노화조건에서의 비소의 생접근도(bioaccessibility) 및 As(III) 산화경도와 6개월간의 노화시간 경과에 따른 비소의 생접근도를 조사하였다. 토양시료에 As(V)를 주입시킨 후 48시간이 경과되었을 때 모든 토양시료에서, 특히 Ult-B, 빠르고도 강한 As(V)의 고정화(sequestration) 현상이 일어났다. 그렇지만 3개월이 지난 후에는 As(V)의 고정화에 큰 변화가 없었다. 동일한 토양시료에 As(III)를 인위적으로 오염시킨 후 48시간이 경과되었을 때 Inc-A 및 Ult-A 토양시료에서는 상당 분율의 As(III)가 As(V)로 산화되었다. 이러한 As(III)의 산화경도는 토양시료내의 망간 함량과 비례관계가 있는 것으로 나타났다. As(III)를 오염시킨 Inc-B 및 Ult-B 토양시료에서의 노화시간 경과에 따른 총비소의 생접근도 감소는 Inc-A 및 Ult-A 토양시료에서 얻어진 값보다 더 크게 나타났다. 이러한 경향은 철 함량이 풍부한 Inc-B 및 Ult-B 토양들이 As(III)로부터 산화된 As(V)를 지속적으로 고착화시킴에 따른 것으로 여겨지며 As(V)로 오염시킨 토양시료에서 얻어진 As(V) 고착화 정도와 유사한 경향을 나타내었다.

주제어 : 비소, 생접근도, 산화, 고착화

1. 서론

토양에서의 비소오염은 광산개발 후 방치된 휴·폐 금속광산 뿐 아니라, 비소함유 농약, 화학작용제, 비료, 정유제품과 그리고 토양매립 폐기물 등과 같은 인위적인 요인과 기반암과 토양 및 미생물의 활동에 의한 자연적인 요인으로서 발생한다.^{1,2)}

비소는 환경 특성에 따라 다양한 형태의 산화상태(+5, +3, 0, 그리고 -3)를 가지며 자연 환경상에서 무기비소는 대개

As(III) 및 As(V)로 존재하며 용존 As(III) 및 As(V)의 분포는 산화환원 포텐셜에 의존한다.³⁾ As(III)는 As(V)보다 독성이 크며 또한 이동성이 크기 때문에 비소로 오염된 토양복원시의 주요 선행단계로서 As(III) 및 As(V)의 상대적인 오염농도 파악은 물론 As(III)를 As(V)로 산화시킬 수 있는 적절한 사전처리 기술의 적용이 이루어져야 한다.

비소로 오염된 토양에서의 작업 및 야외활동 등에 의한 경구투입 방식에 의해 독성비소가 인체 내로 유입되는 경우 인체위해성을 야기할 수 있게 된다. 그런데 이러한 인체위해성의 경우 현재까지는 토양에 함유된 비소총량이 인체의 소화 장기 내에서 완전히 체내조적으로 흡수된다고 가정하고 100%의 생체이용률(bioavailability)을 나타내는 것으로 평가되고 있다. 그렇지만 비소를 비롯한 여러 중금속들로 오염된

[†] Corresponding author
E-mail: jkyang@kw.ac.kr
Tel: 02-940-5769

Fax: 02-917-5769

토양의 경구 투입시에 유발되는 인체위해성은 위장액 및 토양의 pH, 토양내 오염된 중금속들의 농도, 토양 및 용액의 비, 토양 내에 함유된 광물질의 종류 및 크기 등에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁷⁾ 토양복원을 결정하는 주요 인자의 하나로서 인체위해성평가 자료가 활용될 때, 만약 토양 내 오염된 중금속들이 인체의 소화기관내에서 모두 용출되지 않을 경우 과대평가된 위해성 값을 사용하게 되고 이로써 과도한 복원비용 산정을 배제할 수 없게 된다. 따라서 중금속으로 오염된 토양의 인체위해성 및 이로 인한 토양복원 결정을 위한 파라미터를 정확하게 평가하기 위해 in-vitro 방법을 사용하여 오염된 토양이 산도가 낮은 위장 내에서 체류하는 동안의 특정 중금속이온의 생접근도(bioaccessibility)를 정확하게 예측하는 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 토양내에 오염된 중금속들의 생체이용률 및 생접근도 측정은 오염된 현장토양을 직접 사용하는 방법과^{4,5)} 오염되지 않는 토양에 특정 중금속을 인위적으로 오염시켜서 측정하는 방법으로 연구되어 왔다.^{6,7)} Barnett 등은⁸⁾ 폐광산 주변의 폐석 및 광미와 같은 현장토양을 사용하여 중금속의 생체이용률을 조사하여, 광석에 존재하는 금속황화물의 낮은 용해도 특성 혹은 가용성 금속화합종들이 용해도가 적은 고형상으로 전이됨에 따라 중금속들의 생체이용률이 일반적으로 낮아지는 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 금속이온들의 초기농도 및 화학종의 조절이 용이한 환경하에서 토양자체의 물성에 의한 금속이온들의 생접근도 억제효과를 조사하기 위해, 물리화학적 특성이 잘 규명된 4개의 토양에 As(III) 및 As(V)를 인위적으로 오염시킨 후 각 토양에 의한 As(III)의 산화정도와 이로 인한 비소의 생접근도 변화를 Yang 등이⁷⁾ 보고한 방법에 따라 생리학적 용액을 이용한 추출시험법(physiologically based extraction test, PBET)으로 180일 간의 시간변화에 따라 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 모든 시약들은 1급 이상이였으며 용액들은 역삼투 및 이온교환수지를 거친 증류수(18 MΩ·cm, Model Milli-Q™)를 사용하여 제조하였다. 사용된 토양시료는 미국 에너지부(Department of Energy)의 Oak Ridge 연구소 관리 지역에서 Inceptisol(Inc) 및 Ultisol(Ult)이 지배적으로 분포된 토양층의 A- 및 B-층으로부터 4종을 각각 채취하였으며 이들 토양시료들은 공기 중에서 건조시킨 후 체거름을 하여 250 μm 이하의 분율을 사용하였다. 실험에 사용한 토양시료의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타나있다.

2.2. 비소오염

토양시료에 대한 As(III) 및 As(V)의 오염은 Yang 등이⁷⁾ 보고한 방법에 따라 실시하였다. 인위적인 오염실험을 위해 125 mL 플라스틱 병을 사용하였으며, 플라스틱 병들은 1 N 염산세척액에서 24시간 이상 방치시킨 후 증류수로 여러 번 씻어 사용하였다. 10⁻³ M CaCl₂ 용액을 사용하여 고농도의

Table 1. Some physical and chemical properties of four soils used in this study

| | Inceptisol A (0-3 cm) | Inceptisol B (3-20 cm) | Ultisol A (0-3 cm) | Ultisol B (10-50 cm) |
|-------------------------|--------------------------|---|-----------------------|--|
| pH* | 7.0 | 4.5 | 6.2 | 4.5 |
| Total Organic Carbon(%) | 4.04 | 0.73 | 2.75 | 0.20 |
| Sand(%) | 25 | 31 | 35 | 32 |
| Silt(%) | 69 | 50 | 59 | 44 |
| Clay(%) | 6 | 19 | 6 | 24 |
| Fe(g/kg)** | 10.68 | 22.07 | 7.71 | 19.55 |
| Mn(g/kg)** | 1.42 | 0.17 | 1.51 | 0.16 |
| Mineralogy*** | | I(45) IS(20) V(10) K(9) VC(6) M(5) Q(3) F(1) | | I(45) VC(20) I(9) Q(7) IS(6) V(5) G(2) F(1) |

* The pH of soil solution was measured 1:10 soil to solution ratio.
 ** Dithionite/citrate/bicarbonate extractable Fe and Mn.
 *** K = kaolinite, V = vermiculite, VC = chloritized vermiculite, I = illite, IS = interstratified 2 : 1, Q = quartz, G = gibbsite, M = montmorillonite, F = feldspar, () = (mass fraction).

As(III) 및 As(V) 저장용액을 만든 후 각 토양시료에 대한 용액의 비가 1 : 10 g/mL가 되도록 비소함유 용액을 토양시료와 함께 플라스틱 병에 가하였다. 첨가된 비소용액에 의한 각 토양시료의 초기 pH 변화를 보정하기 위해 HNO₃와 NaOH 용액을 적가하여 Table 1에 나타난 각 토양시료의 초기 pH 값에서 ±0.2 이내가 되게 유지시켰으며, Orion사의 pH meter (940 ATI)를 사용하여 pH를 측정하였다. 비소함유 토양시료가 담긴 플라스틱 병을 교반기에 넣고 흡착평형에 도달하도록 48시간 동안 교반시켰다. 이후 원심분리기를 사용하여 고액 분리를 시켰으며 상등액은 분리 저장하였다. 그리고 토양시료에 남아있는 일부 가용성 비소를 제거하기 위하여 증류수를 가하여 2회 세척을 실시하였다. 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 상등액 및 세척용액을 여과시켰으며 여액중의 비소농도를 Perkin-Elmer사의 HGA-600 Graphite Furnace를 갖춘 원자흡수분광기(Model 3110)를 사용하여 측정하였다. 초기에 주입한 비소농도와 상등액 및 세척용액에 남아있는 비소농도의 차이로부터 토양에 흡착된 비소농도를 계산하였다.

비소를 흡착시킨 토양시료를 대기 상에 노출시킨 상태에서 건조시킨 후 여러 번 섞어서 균일하게 만들었다. 그리고는 일부 시료를 분취하여 초기노화조건(t=0)에서의 생접근도 측정실험에 사용하였으며 나머지 시료들은 각각의 칭량접시에 넣고 증류수를 가하여 약 30% 정도의 수분을 함유하도록 한 후, 이들 토양시료들을 큰 저장용기에 넣고 상대습도 100%의 공기를 연속적으로 흘려줌으로서 6개월 동안 노화실험을 실시하였다. 균일한 노화조건을 유지하기 위해 모든 토양시료들에게 인위적으로 약 30%의 수분을 함유하도록 하였는데, 수분 함량이 약 30% 정도가 유지되도록 주기적으로 각 칭량접시의 무게를 측정하여 필요시 증류수를 추가적으로 가하였다. 그리고 주기적인 시간 간격으로 토양시료를 분취하여 아래와 같은 방법으로 생접근도를 측정하였다.

2.3. 추출방법

가용성 및 치환성 비소의 정량화를 위하여 플라스틱 병에 각 토양시료 일정 양을 주입한 후 5×10^{-3} M CaCl_2 용액을 토양에 대한 용액의 비가 1:2가 되도록 가한 후 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온 수조내에서 2시간 동안 방치하여 추출시켰다. 이후 각 토양시료를 원심분리기에 넣고(2,000 rpm에서 10분) 고액분리 시킨 후 $0.45 \mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 상등액을 여과시켰다. 멤브레인 필터를 이용하여 여과시킨 여액 중의 비소농도를 원자흡수분광기를 사용하여 측정하였다. 추출실험을 하는 동안 수조의 온도는 사람의 체온($37 \pm 2^\circ\text{C}$) 조건과 유사하게 유지시켰다.

Yang 등이⁷⁾ 보고한 방법에 따라서 PBET 추출을 실시하였는데, 추출용액은 30 g/L glycine(0.4 M)을 사용하여 제조하였으며 HNO_3 를 사용하여 pH를 1.5로 조정하였다. 0.1 g의 각 토양시료에 미리 37°C 로 유지한 10 mL의 PBET 용액을 가하여서 토양에 대한 추출용액의 비가 1:100이 되도록 하였다. 각 시료가 들어있는 플라스틱 병의 뚜껑을 닫은 후 이를 수조내 회전교반기에 장착하고는 30 ± 2 rpm으로 한 시간 동안 추출반응을 진행시켰으며 이후 즉시 $0.45 \mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 여과시켰다. 그리고는 여액 중의 비소농도를 원자흡수분광기를 사용하여 측정하였다.

2.4. 비소 이온(As(III), As(V)) 분리 및 측정

본 수용액 중의 비소농도 분석은 “수질공정시험법”에 의하여 채취한 시료를 $0.45 \mu\text{m}$ 멤브레인 필터(Advantec MFS Inc.)를 통과시킨 후 원자흡수분광기를 사용하여 수행하였으며, 본 연구에서 채택한 수용액 중의 As(III)와 As(V)의 분리는 As(III) 표준용액(NaAsO_2 0.05 M, Merck Co.)과 As(V) 표준 시약($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 98%+, Sigma-Aldrich Co.)을 사용하여 이온교환수지(DOWEX 1x8-100(Cl), Sigma-Aldrich Co.)가 채워진 칼럼을 통과시켜 비소이온의 분리효율을 먼저 확인한 후 반응시료의 분리측정을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 토양시료에 대한 As(III) 및 As(V) 흡착

네 종류의 ORNL 토양시료에 대해 As(III) 및 As(V)를 각각 오염시킨 후 48시간이 경과되었을 때 이들의 흡착경향은 Table 2와 같이 나타났다. Table 2에 나타난 바와 같이 네 가지 토양시료 모두에서 As(V)의 흡착은 93% 이상을 나타내어서 큰 차이를 발견할 수 없었다. Yang 등⁷⁾은 토양에 대한 As(V)의 흡착은 dithionite/citrate/bicarbonate (DCB)-추출 Fe 함량에 크게 의존하는 것으로 보고한 바 있다. 이들은 토양시료 내에 DCB-추출 Fe 함량이 5 g/kg까지는 비소의 흡착분율이 급격히 증가하지만 그 이후에는 As(V)의 흡착분율이 80% 이상으로서, DCB-추출 Fe 함량변화에 비해 As(V) 흡착량의 증가가 크지 않음을 보고하였다. 본 연구에서 사용한 네 가지 토양시료내의 DCB-추출 Fe 함량은 Table 1에 나타난 것처럼 7.71~22.07 g/kg으로 큰 차이를 보였지만 이에

Table 2. Percent adsorption of As(III) and As(V) onto four soils

| Soil | As(III) | As(V) |
|--------------|---------|-------|
| Inceptisol A | 72.6 | 93.8 |
| Inceptisol B | 24.5 | 97.4 |
| Ultisol A | 67.1 | 93.0 |
| Ultisol B | 81.7 | 99.9 |

비해 As(V)의 흡착능이 모두 93% 이상으로서 큰 차이가 없는 것은 모든 토양시료내의 DCB-추출 Fe 함량이 5 g/kg 이상인 것에 의한 것으로 여겨진다. 이러한 As(V) 흡착경향과는 달리 As(III)의 흡착은 토양의 종류에 따라 큰 차이를 보였으며 다음과 같이 나타났다: Ult-B(81.7%) > Inc-A(72.6%) > Ult-A(67.1%) >> Inc-B(24.5%). 일본 토양시료에 대한 As(III) 흡착실험을 통해 Sakata 등은⁹⁾ DCB-추출 Fe와 As(III) 흡착량 사이에는 비교적 큰 상관관계가 있음을 보고한 바 있다. 그렇지만 본 연구에서 나타난 네 종류의 토양시료에 대한 As(III)의 흡착경향은 Table 1에 나타난 각 토양시료의 DCB-추출 Fe 함량뿐 아니라 다른 물리화학적 특성들과도 의미 있는 상관관계를 찾기 어려웠다.

3.2. 노화시간 효과

네 종류의 토양시료로부터 CaCl_2 -추출용액에 의해 용출되는 가용성/치환성 As(V) 농도 및 PBET 추출용액에 의해 용출되는 As(V)의 농도를 Fig. 1(a)-(d)에 함께 나타내었다. 모든 시료들에서 CaCl_2 -추출용액에 의해 용출되는 As(V) 농도는 모든 노화시간에 걸쳐서 초기 토양에 오염시킨 비소량의 1% 이하로 나타났으며 노화시간에 따른 영향을 받지 않았다. 이러한 것은 비소가 토양내 금속(수)산화물과의 결합시 inner-sphere 형의 강한 화학결합을 하는 것에 기인한다고 여겨진다.^{10~12)}

PBET 추출실험에서는 모든 토양시료에서, 특히 Ult-B, 48 시간 이내에 As(V)가 급격하게 고착화(sequestration) 됨으로서 용출 분율이 감소하여 나타났다. Ult-B 시료에서 관측된 이러한 As(V)의 생접근도의 큰 감소는 화학적 변화를 일으키기 쉬운(labile) As(V) 화학종이 토양속의 금속(수)산화물과의 표면착물 형성에 의해 용해도가 보다 작은 광물상으로 전환된 것에 기인한 것으로 여겨진다. 철산화물과 As(V)가 내부배위(inner-sphere)형의 강한 표면착화합물을 형성한다는 것은 Barnett 등¹⁰⁾에 의한 extended X-ray absorption fine structure(EXAFS) 분석과 Lumsdon 등¹¹⁾의 적외선 분광분석을 통하여 보고되었다. 하지만 이러한 경향은 pH 및 철과 망간 함량이 유사한 Inc-B 시료에서는 관측되지 않았는데 정확한 원인규명은 노화전후 토양시료내 광물질의 결정성 변화 유무를 측정함으로써 가능할 것으로 판단된다.

Ult-B 시료를 제외한 세 토양시료들에서 확연하게 노화시간 경과에 따라 As(V)의 고착화로 인해 As(V)의 생접근도가 감소하였다. Ult-B를 제외한 세 토양시료들에서 초기노화시간 30일 이내에 고착화속도가 크게 나타났지만 3개월경과

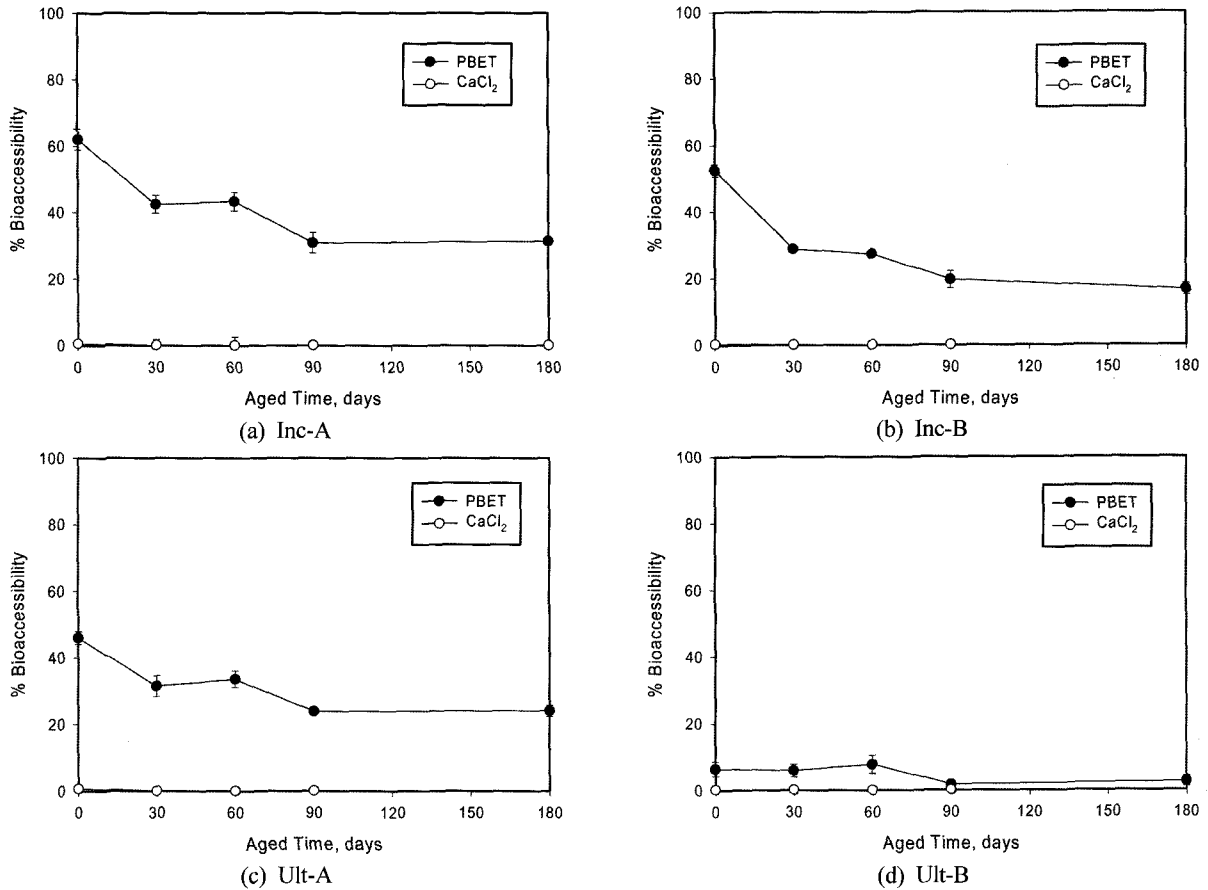


Fig. 1. Bioaccessibility of As(V) from four soils with variation of aging time.

후에는 고착화가 더 이상 진행되지 않음이 관측되었다. 6개월이 경과되었을 때 각 토양시료에서의 As(V) 고착화 정도는 다음과 같았다: Ult-B(97%) > Inc-B(83%) > Ult-A(76%) > Inc-A(69%). Vink는 철산화물에 대한 As(V)의 흡착실험을 통해 노화시간 경과에 따라 Scordite 광물($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) 형성가능성을 제시하였다.¹³⁾

이러한 PBET 실험결과들은 As(V)로 오염된 토양이 여러 경로를 통해 인체의 소화기관내에 들어오더라도 토양시료의 종류에 따라 정량적인 값은 다르지만 총 오염농도보다 훨씬 적은 분율만이 용출되는 것을 나타내며 현재의 위해성 평가는 상당히 과대평가된 값을 사용한다는 것을 제시한다.

3.3. 산화상태 효과

네 종류의 토양시료로부터 얻어진 노화초기 조건(오염시킨 후 48시간 경과)에서의 As(III) 및 As(V)의 생접근도를 Fig. 2에 비교하여 나타내었다. Inc-A, Inc-B 그리고 Ult-A 토양시료에서의 As(III)의 생접근도는 As(V)와 유사하거나 약간 상회하는 값을 보였지만 Ult-B의 경우에는 As(III) 및 As(V)의 생접근도는 매우 다르게 나타났다. Ult-B 토양시료는 As(V) 화학종에 매우 선택적이었으며 As(III)보다 10배 정도 더 큰 고착화정도를 나타내었다. 이러한 실험결과는 토양에 대한 비소의 고착화는 토양시료의 종류 및 비소의 산화상태에 따라 상당히 가변적임을 나타낸다.

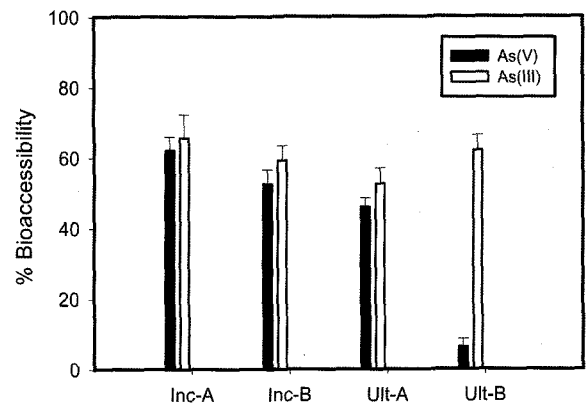


Fig. 2. Bioaccessibility of As(III) and As(V) from four ORNL soils(fresh, pH 1.5, 1:100 soil/solution ratio). Error bars mean standard deviation(n = 3).

3.4. As(III)의 산화

Fig. 3은 As(III)를 오염시킨 토양시료의 노화초기 조건에서의 PBET 추출용액내의 총 비소 및 이온교환수지를 가지고 분리한 As(III) 농도를 나타낸다. Inc-A 토양시료에서는 오염시킨 후 48시간이 경과되었을 때 대부분의(94.8%) As(III)가 As(V)로 산화되었으며 Ult-A 토양시료에서도 81%의 As(III)가 As(V)로 산화되었다. 그렇지만 Ult-B 및 Inc-A 시료에서는 산화율이 급격히 감소하였는데 Ult-B 시료에서는 As

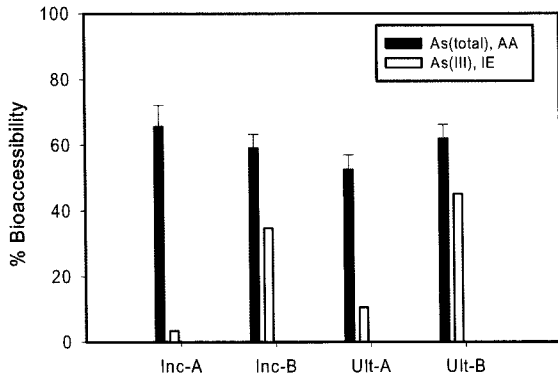


Fig. 3. Oxidation of As(III) from four fresh ORNL soils. Error bars mean standard deviation(n = 2).

(III)의 산화가 27.2%로서 아주 저조하게 나타났다. 산화방간이 코팅된 모래 및 방간산화물을 이용한 As(III) 산화반응 연구에서^{12,14)} As(III)의 산화에 큰 영향을 미치는 주요 인자로 pH 및 산화방간의 농도로 알려져 있는데, 본 연구에서 관측된 As(III) 산화정도는 각 토양시료내의 방간 함량과 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다. 즉 중성영역의 산도를 갖는 Inc-A 및 Ult-A 토양시료 내 방간함량은 1.42 및 1.51 g/kg으로서 산성영역의 Inc-B 및 Ult-B에 비해서 약 10배 정도 큰 값을 나타내었으며 높은 산화율을 보였다. 정 등은¹²⁾ 모래표면에 산화방간을 코팅시킨 방간코팅사를 이용한 3가 비소 실험을 통해, As(III)의 산화속도는 pH 6.5이상의 조건에서는 큰 차이가 없었지만 pH가 감소할수록 산화반응에 의해 증가하는 것으로 보고하였다. 이러한 경향으로 볼 때 토양내에서 As(III)의 산화는 토양의 pH 및 금속산화물 함량에 주로 영향을 받는 것으로 판단되는데 본 연구에서는, Inc-A 및 Ult-A 토양시료의 pH가 다른 두 시료를 보다 높지만 방간함량이 10배 이상 큰 영향에 의해 As(III)에 대한 큰 산화율을 보이는 것으로 여겨진다. Oscarson 등¹⁴⁾도 α -MnO₂, β -MnO₂ 및 δ -MnO₂의 세가지 형태의 MnO₂가 용액 중의 As(III)를 산화 및 흡착에 의해 효율적으로 제거시킨다고 보고하여서 방간산화물이 3가 비소산화에 관여함을 제시한다.

각 토양시료내의 방간산화물 함량에 비례하여 As(III)의 산화가 초기 48시간 이내에 빨리 진행되어서 3가 비소로 안정한 상태에서 장기적인 노화시간 경과에 따른 As(III) 산화 및 이로 인한 생접근도 변화를 측정하는 것은 힘들었지만 As(V)에 비해 독성과 이동성이 큰 As(III)가 호기조건의 토양 내에서 빠른 시간에 As(V)로 산화되어 생접근도 감소와 함께 위해성이 줄어들었다.

As(III)의 산화에는 여러 가지 원인들이 관계가 되기 때문에 As(III) 산화기작에 대한 다른 가능성의 하나로서 광촉매 반응에 의한 As(III)의 산화가능성을 조사하였다. 이를 위해 As(III)를 흡착시킨 토양시료 두 세트를 준비한 후 한 세트의 토양시료는 알루미늄 호일로 감쌌으며 다른 세트의 시료는 자연광에 노출시킨 상태에서 오염 후 48시간 동안 흡착반응을 진행시켰다. 그 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 자연광원에 노출된 상태의 토양시료에서의 As(III)의 산화정도(%)는

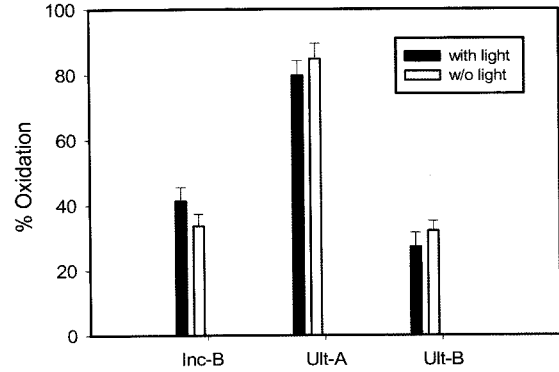


Fig. 4. Comparison of As(III) oxidation to As(V) with or without presence of light. Error bars mean standard deviation(n = 2).

광원을 차단한 토양시료에서의 As(III) 산화정도와 아주 유사하게 얻어졌다. 이러한 결과는 토양시료내의 금속(수)산화물이 촉매로 작용하는 광촉매 반응에 의해서 As(III)가 As(V)로 산화가 되는 기작은 중요하지 않음을 제시한다. As(III)가 As(V)로 산화가 되는 반응성에 영향을 미치는 인자는 토양의 pH, 토양내 광물성상, 방간산화물 및 철산화물의 함유정도에 의존하는 것으로 알려져 있다. Chiu 및 Hering은 Manganite를 사용한 실험결과에서 As(III)가 As(V)로 산화되는 정도는 pH 6.3에서보다 pH 4에서 더욱 빨리 진행된다는 것을 보고하였다.¹⁵⁾ 반면 Moore 등은¹⁶⁾ As(III)의 비균질(heterogeneous) 산화는 pH에 크게 영향을 받지 않는다고 보고한 바 있어 As(III)의 산화에 대한 pH 효과는 논쟁 중의 하나가 되고 있다. Manning과 Goldberg¹⁷⁾는 Kaolinite 및 Illite표면에서 As(III)의 비균질 산화가 크게 향상되었다는 사실을 보고하였다. De Vitre 등¹⁸⁾은 철(수)산화물에 의해서 2일 이내에 As(III)가 거의 완전히 As(V)로 산화가 된다는 것을 보고하였지만 Hug 등은¹⁹⁾ 철(수)산화물에 의해 As(III)가 거의 산화되지 않는다는 다른 실험적인 증거를 제시하여서 철(수)산화물에 의한 As(III)의 산화효과에 대해서도 여전히 논쟁이 되고 있는 부분이다. Hug 등은¹⁹⁾ 용존산소 및 마이크로몰 정도의 H₂O₂ 주입시 수시간 이내에서는 주목할 만한 As(III) 산화효과가 없었지만, Fe(II)와 함께 citrate를 주입하였을 때 As(III)가 광유발 산화반응에 의해서 As(V)로 산화됨을 보고한 바 있다.

Fig. 5(a)-(d)에는 노화시간 경과에 따른 네 종류의 토양시료로 부터의 As(III) 및 As(V)의 생접근도를 비교하여 나타내었다. Inc-A 및 Ult-A 토양시료에서는 초기반응시간대에서 As(III)가 As(V)로 빨리 산화되어서 노화시간 경과에 따라서 더 이상의 추가적인 As(III)의 산화가 관측되지 않았다. 하지만 Inc-B 및 Ult-B 토양시료에서는 노화시간 경과에 따라 지속적인 As(III)의 산화가 나타났다. As(III)를 오염시킨 모든 토양시료에서의, 특히 Ult-B, 초기 총비소의 생접근도는 As(V)를 흡착시킨 토양에서의 초기 총비소의 생접근도 보다 다소 크게 나타났다. 이러한 이유는 전반적으로 As(III)가 As(V)보다 토양과의 결합력이 약한 것에 기인하는 것으로

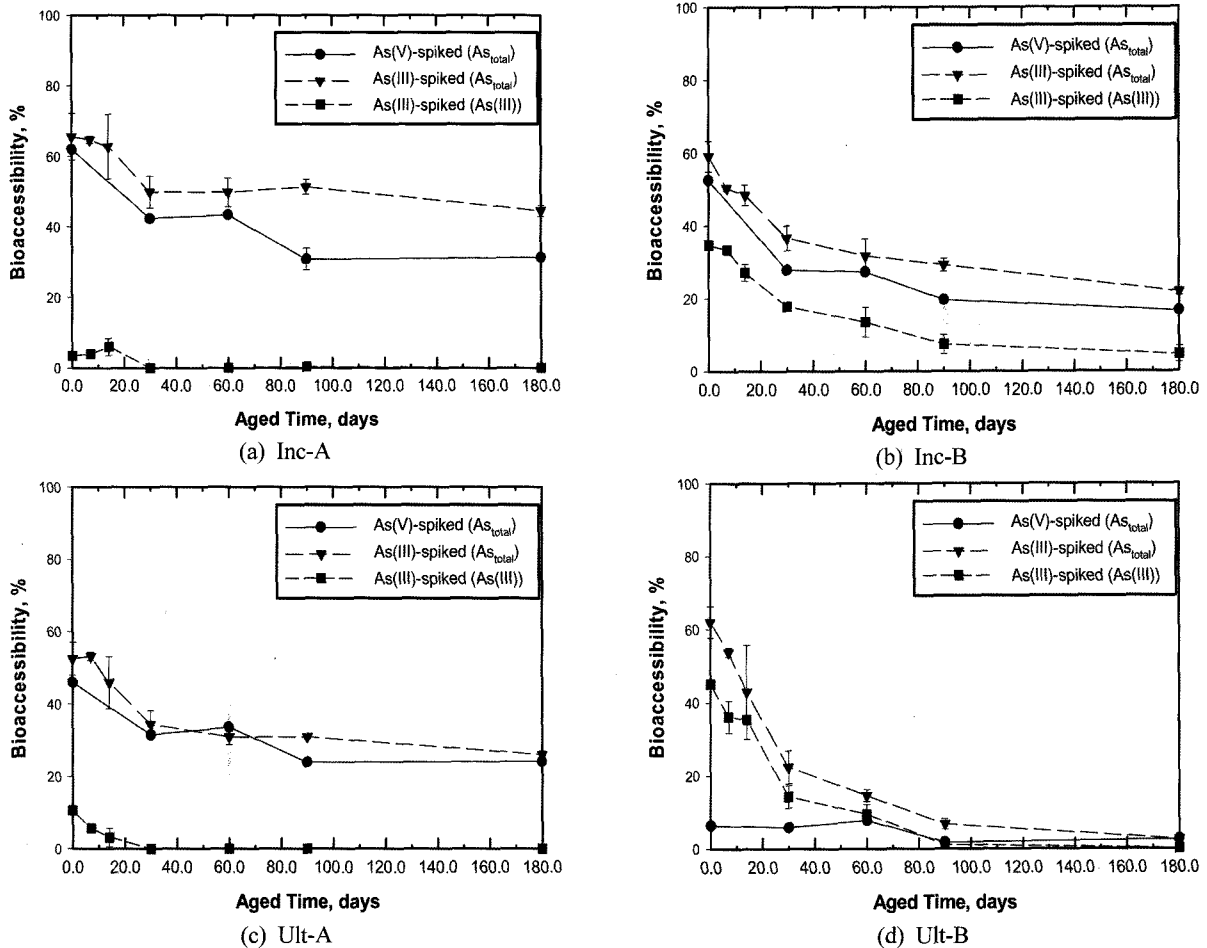


Fig. 5. Bioaccessibility of arsenic from As(III) and As(V) spiked four soils with variation of aged time. Error bars mean standard deviation(n = 2~4).

여겨진다. As(III)를 오염시킨 Inc-B 및 Ult-B 토양시료에서의 노화시간 경과에 따른 총비소의 생접근도 감소는 Inc-A 및 Ult-A 토양시료에서보다 크게 나타났다. 이러한 실험결과들은 철 함량이 풍부하고 낮은 pH를 갖는 Inc-B 및 Ult-B 토양들이 As(III)로부터 산화된 As(V)를 지속적으로 고착화시킴에 따른 것으로 여겨지며 As(V)로 오염시킨 토양시료를 가지고 6개월간의 노화시간 경과에 따른 As(V) 고착화 정도를 측정된 실험결과와 유사한 경향을 나타내었다. Yang 등⁷⁾ 36종의 토양시료에 As(V)를 인위적으로 오염시킨 후 6개월 노화기간 동안 As(V)의 고착화를 측정 후 이를 각 토양시료의 물리화학적 특성과 통계학적 상관관계를 연구한 결과 토양의 pH가 유일하게 통계학적으로 의미가 있는 파라미터로 나타났으며 6개월 경과후의 생접근도는 토양의 pH와 토양내 철 함량인 것으로 보고하였다.

4. 결론

물리화학적 특성이 잘 규명된 4개의 토양시료로부터의 비소의 생접근도 및 As(III)의 산화정도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 네 종류의 토양시료내의 DCB-추출 Fe 함량은 7.71~22.07 g/kg으로 큰 차이를 보였지만 비소흡착에 충분한 흡착점(5 g/kg 이상)을 가져서 모두 93% 이상의 As(V) 흡착능을 보였다. 이에 비해 As(III)의 흡착은 토양의 종류에 따라 큰 차이를 보였으며 각 토양시료의 DCB-추출 Fe 함량과의 미있는 상관관계를 찾기 어려웠다.

2) 토양에 대한 비소의 고착화는 토양시료의 종류 및 비소의 산화상태에 따라 가변적임을 알 수 있었으며, As(V)를 오염시킨 토양을 6개월간 노화시켰을 때 As(V)의 고착화 정도는 다음과 같았다: Ult-B(97%) > Inc-B(83%) > Ult-A(76%) > Inc-A(69%).

3) As(III)를 오염시킨 토양시료로부터의 노화초기 PBET 추출용액내의 As(III) 분율측정결과 As(III)의 산화정도는 토양시료내의 망간 함량과 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

4) As(III)를 오염시킨 Inc-B 및 Ult-B 토양시료에서의 노화시간 경과에 따른 총비소의 생접근도 감소는 Inc-A 및 Ult-A 토양시료에서 보다 더 크게 나타났다. 이러한 경향은 철 함량이 풍부한 Inc-B 및 Ult-B 토양들이 As(III)로부터 산화된 As(V)를 지속적으로 고착화시킴에 따른 것으로 여겨지며 As(V)로 오염시킨 토양시료에서 얻어진 As(V) 고착화 정도와 유

사한 경향을 나타내었다.

5) As(III)로 오염된 토양으로 부터의 생접근도 억제효과는 토양의 여러 물리화학적 특성 중 As(III)를 As(V)로 산화시키는 망간함량에 의해 지배를 주로 받으며 As(V)로 오염된 토양에서의 노화시간에 따른 생접근도 감소는 DCB-추출 Fe 함량에 의해 크게 지배되는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2006년도 환경기술교육 혁신지원 사업에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김명진, 안규홍, 정예진, “광미와 주변 논토양에서 비소 및 중금속의 수직분포 및 이동성,” *대한환경공학회지*, **25**(5), 544~553(2003).
2. Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R., and Wanty, R. B., “Arsenic in ground water of the United States : Occurrence and geochemistry,” *Ground Water*, **38**(4), 589~604(2000).
3. Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., and Patrick, Jr, W. H., “Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil,” *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414~1419(1991).
4. Hamel, S. C., Buckley, B., and Liroy, P. J., “Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid,” *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 358~362(1998).
5. Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harms, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., and Chappell, W., “Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment,” *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3697~3705(1999).
6. Yang, J. K., Barnett, M. O., Jardine, P. M., Brooks, S. C., “Factors Controlling the Bioaccessibility of Arsenic(V) and Lead(II) in Soil,” *Soil Sediment Contamination*, **12**, 165~179(2003).
7. Yang, J. K., Barnett, M. O., Jardine, P. M., Basta, N. T., and Casteel, S. W., “Adsorption, Sequestration, and Bioaccessibility of As(V) in Soils,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4562~4569(2002).

8. Barnett, M. O., Harris, L. A., Turner, R. R., Stevenson, R. J., Henson, T. J., Melton, R. C., and Hoffman, D. P., “Formation of mercuric sulfide in soil,” *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3037~3043(1997).
9. Sakata, M., “Relationship between adsorption of arsenic(III) and boron by soil and soil properties,” *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1126~1130(1987).
10. Barnett, M. O., Yang, J. K., Jardine, P. M., Stewart, M., Fendorf, S. E., and La Force, M. J., Symposium and Workshop of Strategic Environmental Research and Development Program, Alington, Virginia, November, 28~30(2000).
11. Lumsdon, D. G., Fraser, A. R., Russel, J. D., and Livesey, N. T., “New infrared band. assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite,” *J. Soil Sci.*, **35**, 381~386(1994).
12. 정재현, 양재규, 송기훈, 장윤영, “MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(III) 산화처리 적용,” *대한환경공학회지*, **28**, 54~60(2006).
13. Vink, B. W., “Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams,” *Chem. Geol.*, **130**, 21~30(1996).
14. Oscarson, D. W., Huang, P. M., and Liaw, W. K., “Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments,” *Clays Clay Miner.*, **29**, 219~225(1981).
15. Chiu, V. C. and Hering, J. G., “Arsenic adsorption and Oxidation at Manganite(γ -MnOOH) surfaces: Part 1. Method for Simultaneous Determination of Adsorbed and Dissolved Arsenic Species,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2029~2034(2000).
16. Moore, J. N., Walker, J. R., and Hayes, T. H., “Reaction scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite,” *Clays Clay Miner.*, **38**, 549~555(1990).
17. Manning, B. A. and Goldberg, S., “Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils,” *Soil Sci.*, **162**, 886~895(1997).
18. De Vitre, R., Belize, N., and Tessier, A., “Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron hydroxides,” *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1480~1485(1991).
19. Hug, S. J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., and Gunten, U. V., “Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters,” *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2114~2121(2001).