

카올리나이트 KGa-1b(표준 점토)의 인산염 흡착 특성

Phosphate Adsorption of Kaolinite KGa-1b (Source Clay)

조 현 구(Hyen Goo Cho)^{1*}, Cliff T. Johnston², Gnanasiri S. Premachandra, G.S.²

¹경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

²퍼듀대학교 농학과

(Department of Agronomy, Purdue University, Indiana 47907, USA)

요약: 카올리나이트 KGa-1b (표준 점토)의 인산염 흡착 특성을 규명하기 위하여 बै치(batch) 흡착 실험을 실시하였다. 인의 함량은 UV 분광분석기를 사용하여 측정하였으며, 이 때 파장은 820 nm를 이용하였다. 반응 시간을 달리하면서 실험한 결과 카올리나이트의 인산염 흡착 반응 중 매우 빠른 반응은 0~12시간 사이에서 발생하며, 12시간 이후에는 천천히 일어나는 반응이 일어나는 것으로 판단된다. 인산염 용액과 반응하는 카올리나이트의 양이 0.25 g에서 0.50 g을 거쳐 1.0 g으로 증가함에 따라 흡착률은 대체로 증가하는 경향을 보인다. 회전하는 교반기를 사용하였을 경우, 회전하지 않는 교반기를 사용할 때에 비하여 흡착률이 약 11~15% 정도 증가하였다. 배경 전해질 KCl의 농도가 0.01 M ~0.1 M 사이에서는 농도 변화가 흡착에 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 보아, 인산염은 내부권 복합체로 존재하는 것으로 판단된다. 그러나 농도가 1.0 M로 증가할 때 흡착률이 감소하는데, 이것은 외부권 복합체로도 존재 가능함을 시사하고 있다. pH가 증가하면 대체적으로 인산염의 흡착량은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 카올리나이트 KGa-1b를 이용한 인산염 흡착은 랑미어 흡착등온선에 더욱 잘 부합하는 경향을 보여주고 있다.

주요어: 카올리나이트 KGa-1b, 인산염 흡착, batch 흡착 실험, 내부권 복합체, 랑미어 흡착등온선

ABSTRACT: The characteristics of phosphate adsorption on kaolinite was studied by batch adsorption experiments. The phosphorous contents was measured using UV spectrometer with 820 nm wavelength. The experiment with changing reaction time revealed that fast P adsorption occurred within 0~12 hour, whereas slow adsorption reaction began after 12 hour. The adsorption percentage depended on kaolinite amount in phosphate solution. Rotary-shaker enhanced the adsorption percentage up to 11~15%. The phosphorous adsorption appears to be insensitive to change in the ionic strength of KCl between 0.01 M and 0.1 M. From this result, we can conclude that phosphate was adsorbed on kaolinite as inner-sphere complexes. However, the ionic strength increased to 1.0 M, adsorption decreased. It suggests that phosphate may be adsorbed as outer-sphere complexes. Phosphate adsorption decreased with increasing pH value, but it is not distinct. The adsorption isotherms were well fitted with the Langmuir equation.

*교신저자: hgcho@gsnu.ac.kr

Key words : kaolinite KGa-1b, phosphate adsorption, batch adsorption experiment, inner-sphere complex, Langmuir adsorption isotherm

서 론

토양 내에 존재하는 카올리나이트를 비롯한 점토광물 및 (수)산화광물에 의한 인산염, 비산염(arsenate), 황산염(sulfate) 등을 비롯한 산소산(oxyanion)의 흡착-탈착 현상은 식물이 토양으로부터 필수적인 영양분을 흡수할 수 있는 것과 밀접한 연관성을 가지고 있기 때문에 식물의 생장에 매우 중요하다. 이런 이유 때문에 많은 토양화학자들에 의하여 연구되고 있다. 또한 이들 광물결에 의한 산소산의 흡착-탈착 현상은 토양과 지하수, 지표수, 토양수, 하천, 호수 및 연안수의 산소산 농도를 결정하는 중요한 인자이기 때문에, 토양 오염과 각종 수질 오염에 직접적인 영향을 끼친다. 이 때문에 광물학자, 토양학자 및 환경화학자 등이 많은 관심을 가지고 연구하고 있다(Sui and Thompson, 2000; Zhou and Li, 2001).

인을 포함하는 물질이 원래 인의 농도가 낮은 토양 내에 유입되었을 경우, 용해 가능한 인산염은 시간이 지남에 따라 토양광물에 의하여 흡착되어 점점 덜 용해성으로 바뀐다. 농학적인 관점에서 볼 때 이것은 중요한데, 그 이유는 토양에 의하여 강하게 흡착된 인산염은 식물에 의하여 이용되기 힘들기 때문이다. 환경적인 관점에서 볼 때, 토양에 의한 강력한 인산염의 흡수는 지표수나 지하수에 의하여 인산염이 유실되는 것을 막아준다. 그러므로 인산염의 흡착 및 탈착 반응과 토양의 인산염 완충 능력(P-buffering capacity)은 농학적인 관점뿐만 아니라 환경적인 관점에서 매우 중요한 역할을 한다(Holford *et al.*, 1997; Sui and Thompson, 2000; Zhou and Li, 2001).

인은 인체에 유해한 성분은 아니지만, 토양수나 지하수 내 이것의 존재는 대단한 관심과 환경적인 중요성을 가진다. 만일 토양 내에 가용한 인의 함량이 부족할 경우, 토양의 퇴화(degradation)를 일으켜 작물의 생장이 심각하게 억제된다. 반대로 토양 내에 흡착이 가능한 용량 이상으로 인 비료 등을 비롯한 인산염을 투여하면 지표수 또는 지하수로 유출되며, 유기폐기물, 분뇨, 세제, 공장 폐수, 사료, 살충제 등으

로부터도 지하수로 유출된다. 인 화합물들은 가수분해와 광물화과정을 통해 용해성 인산으로 지하수 내에 존재하게 된다. 인을 포함한 지하수가 호소나 강 또는 바다로 유입되었을 경우, 조류(algae)의 과대증식을 초래하여 부영양화(eutrophication)를 일으켜, 녹조나 적조 등 심각한 환경오염을 발생시켜 수중 생물의 멸종을 초래하여 종래에는 생태계 파괴를 야기하게 된다(Rao and Prasad, 1997; Liu and Liptak, 2000).

토양은 암석이 물리적·화학적 풍화작용을 받아 형성된 풍화 생성물이 자연계의 여러 가지 힘에 의하여 형성된 장소나 비교적 가까운 곳에 남아있는 것이다. 토양은 생물이 생육하고, 이들 생물의 유체가 첨가되어 이들 물질이 서로 끊임없이 작용하는 사이에 발달되고, 또 계속 변동되고 있는 동적인 자연체이다. 토양의 2/1 내지 2/3를 차지하는 고체 성분 중 90% 이상은 광물질로 구성되어 있다. 점토광물은 산화철광물과 함께 토양 내 반응성이 있는 고체(reactive solid phase)의 대부분을 이루고 있다. 점토광물은 미세한 입자에 의한 넓은 표면적, 이온교환능력 및 콜로이드적 특성 때문에 토양 내에 유입된 오염물질들과의 반응에서 매우 중요한 역할을 한다. 토양 내에 존재하는 점토광물은 유기물과 더불어 토양 내에서 가장 화학적으로 활성이 뛰어난 구성 성분으로서, 흡착제로 작용할 경우 점토광물은 토양이나 퇴적물 내에 있는 오염물질의 환경적 운명(environmental fate)에 매우 강한 영향을 미친다(Boyd *et al.*, 2001; Sparks, 2003).

토양 내에 존재하는 점토광물의 종류는 기후와 모암에 영향을 받지만, 카올리나이트, 스멕타이트(smectite), 일라이트(illite), 질석(vermiculite) 등이 대부분을 차지한다. 우리나라 토양의 경우 카올리나이트와 할로이사이트 등 카올린 광물이 가장 많이 존재하는 점토광물이며, 그 다음으로 일라이트와 수산화층간 질석(HIV)이 많다(황진연 등, 2000).

토양 내에 존재하는 광물에 의한 인산염의 흡착은 지질학적 및 환경적인 관점에서 매우 광범위하게 연구되고 있다. 특히 서로 다른 조

성을 가지는 토양과 인 흡착 사이의 상관관계를 밝히기 위하여 정성적 및 정량적인 연구를 해 오고 있다. 인산염은 토양점토광물 표면에 리간드 교환(ligand exchange), 침전 또는 양쪽 모두의 형태로 흡착된다. 리간드 교환은 용액 내에 OH⁻ 이온의 해리(release)를 수반한다(Goldberg and Sposito, 1985; Fontes and Weed, 1996). 인산염 흡착에 가장 효과적인 광물은 Al 이나 Fe를 포함하고 있는 광물인데, 그 이유는 광물 표면에 존재하는 Al-OH 및 Fe-OH 기능기(functional group)의 존재에 기인하는 것으로 여겨진다. 특히 산화철광물과 점토광물(kaolinite 등)에 의한 인산염 흡착이 많이 알려져 있다(Bhatti *et al.*, 1998; Sei *et al.*, 2002).

카올리나이트를 이용한 인산염 흡착 연구도 몇몇 학자에 의하여 수행되었지만(Muljadi *et al.*, 1966; Pissarides *et al.*, 1968; Edzwald *et al.*, 1976; Ioannou *et al.*, 1998), 그 물리적-화학적 특성이 완전하게 파악된 표준점토(source clay)를 이용한 연구는 아직 수행되지 못하고 있다. 이번 연구에서는 표준점토의 하나로써 광물학적 특성이 잘 규명된 카올리나이트 KGa-1b를 이용하여 인산염 흡착 특성을 규명할 예정이다. 카올리나이트는 우리나라 토양에 가장 많은 점토광물이므로, 이 연구는 추후 우리나라 토양에 의한 인산염 흡착 연구에 토대가 될 것으로 판단된다.

시료 및 연구 방법

표준 점토 카올리나이트 KGa-1b

이번 연구에서는 미국 점토광물학회(Clay Minerals Society)에서 관리하는 표준 점토(Source Clay) KGa-1b 카올리나이트를 사용하였다. 이 시료는 미국 조지아주 Washington County에서 생산된 것으로서, 결함(defect)이 거의 없고 결정도가 아주 좋은 카올리나이트이다. X선 회절 분석 결과에 의하면 카올리나이트가 96% 이상 함유되어 있고, 불순물로 anatase, crandallite 및 석영이 포함되어 있다(Chiperia and Bish, 2001). 양이온교환능(CEC)은 3.0 meq/ 100 g이고, 사면체 자리에서 Si를 치환하는 Al은 단위포당 0.15, 팔면체 자리에서 Al을 치환하는 Fe와 Ti는 각각 0.10과 0.02이다(Borden and Giese,

2001; Mermut and Cano, 2001).

인산염 흡착 실험

흡착 실험에 사용된 인산염 용액은 KH₂PO₄ 시약을 이용하여 0.5 mM 원액(stock solution)을 만든 후, KCl 배경 전해질을 이용하여 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 및 0.30 mM 용액으로 묽힌 후 카올리나이트와 반응시켰다. 카올리나이트와 반응시키기 전 용액을 pH를 일정하게 유지하기 위하여(대부분의 경우 pH 5.5) 1 N NaOH 또는 HCl을 첨가하였다. 25 mL 원심분리기 튜브에 일정한 양의 카올리나이트를 담은 후 25 mL의 인산염용액을 첨가한 후, 교반기를 이용하여 반응시켰다. 원심분리기를 이용하여 7,000 rpm에서 20분 동안 원심분리한 후 상층액을 0.45 µm 필터(membrane filter)를 이용하여 거른 후 pH를 재측정하고, 인 함량을 분석하였다. 모든 실험은 상온 상태에서 진행하였다. 실험에 사용된 모든 용기는 인이 없는 세제 Contrad 70을 사용하여 세척한 후 사용하여, 인 오염을 방지하였다.

상층액 내 인 함량 분석은 퍼듀대학교 농학과에 있는 Perkim-Elmer Spectrometer Lambda 19 UV/VIS/NIR 분광분석기를 이용하였으며, 820 nm 파장을 사용하였다. 발색용액은 6 N H₂SO₄, 2.5% Ammonium Molybdate 및 10% Ascorbic Acid 용액을 KCl 용액에 혼합한 후 사용하였다(Eaton *et al.*, 2005). 발색용액을 섞은 후 1 시간이 경과한 후 측정하였다.

카올리나이트의 인산염 흡착 특성을 자세하게 알아보기 위하여 반응시간을 1시간, 3시간, 6시간, 12시간, 1일, 2일, 3일, 4일 그리고 10일로 바꾸어 실험하였다. 인산염 용액과 반응하는 카올리나이트의 질량이 어떤 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 0.25, 0.50 및 1.0 g으로 바꾸면서 실험하였다.

흡착물질과 용매 사이의 흡착 반응 시 이용되는 일반적인 교반기(shaker)를 사용할 경우, 대부분의 점토광물들은 높은 비중에 의하여 용액의 바닥으로 침전되어 반응이 완전하게 일어나기 힘든 경향을 가지고 있다. 이런 단점을 해결하기 위하여 이번 연구에서는 수직으로 회전 가능한 회전식 교반기(rotating shaker)를 활용하여, 카올리나이트와 인산염 사이의 반응을

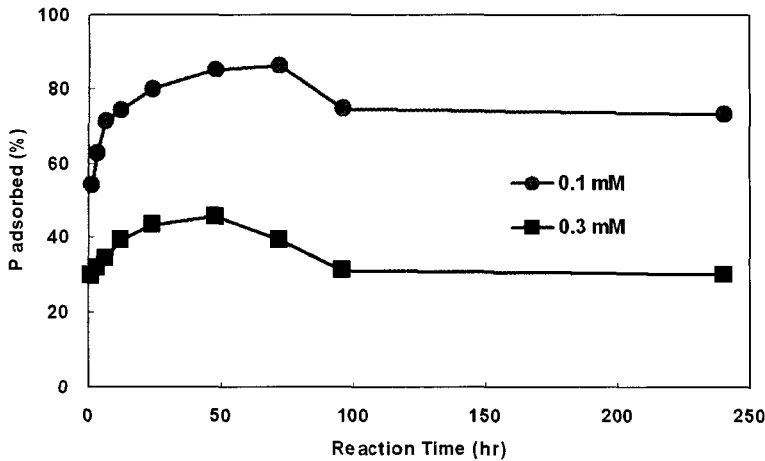


Fig. 1. Kinetics of phosphate adsorption on kaolinite KGa-1b.

연구하였는데, 이와 비교하기 위하여 회전하지 않는 교반기를 사용한 실험도 동시에 실시하였다.

배경전해질의 이온세기가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 KCl의 농도를 0.01 M, 0.1 M 및 1.0 M로 바꾸어 실험을 실시하였다.

양이온이나 음이온이 광물에 흡착되는 정도는 pH에 따라서 달라질 수 있기 때문에 pH를 4.0, 5.5, 7.0 그리고 9.0으로 변경하여 흡착 실험을 실시하였으며, 실험의 재현성을 확인하기 위하여 똑 같은 실험 조건에서 약 한달 간격으로 실시하였다.

실험 결과를 프로인드리히 흡착등온선(Freundlich adsorption isotherm)과 랑미어 흡착등온선(Langmuir adsorption isotherm)을 이용하여 해석한 후, 그 결과를 비교 검토하였으며, 랑미어 최대 흡착능과 흡착계수를 계산하였다.

결과 및 고찰

반응 시간에 따른 흡착률 변화

카올리나이트와 인산염 용액 사이의 반응 시간에 따른 흡착 실험 결과를 그림 1에 나타내었다. 반응 시간은 1시간부터 10일까지 하였으며, 저농도(0.1 mM)와 고농도(0.3 mM) 2가지 경우로 나누어 실험하였다.

인산염 용액의 농도가 0.1 mM이었을 때, 반

응 시간이 1시간인 경우 흡착률이 약 54%, 3시간인 경우 약 63%, 6시간인 경우 71%, 12시간인 경우 74%, 1일인 경우 80%, 2일인 경우 85%, 3일인 경우 86%, 4일인 경우 75%, 그리고 10일인 경우 73% 등으로 변화한다. 반응시간이 1시간에서 2일까지 길어짐에 따라 흡착률은 급격하게 증가하다가 2일에서 3일로 증가하면 흡착률이 약간 증가하고, 3일보다 반응시간이 길어지면 흡착률이 오히려 감소하지만, 4일보다 길어지면 변화가 거의 없다. 인산염 용액의 농도가 0.3 mM로 증가시킬 때, 반응 시간이 1시간인 경우 흡착률이 약 30%, 3시간인 경우 약 32%, 6시간인 경우 35%, 12시간인 경우 40%, 1일인 경우 44%, 2일인 경우 46%, 3일인 경우 40%, 4일인 경우 31%, 그리고 10일인 경우 30% 등으로 변화한다. 반응시간이 1시간에서 1일까지 길어짐에 따라 흡착률은 급격하게 증가하다가 1일에서 2일로 증가하면 흡착률이 약간 증가하고, 2일보다 반응시간이 길어지면 흡착률이 감소하지만, 4일보다 길어지면 변화가 거의 없다. 이와 같은 실험 결과를 토대로 인산염 용액과 카올리나이트 사이의 흡착 반응은 2일에서 3일 사이에 최대에 도달한다는 사실을 알 수 있다. 추후 흡착 반응은 반응 시간을 2일로 하여 실시하였다.

그림 1에서 보는 바와 같이 인산염 용액의 농도가 0.1 mM로 낮은 경우, 0.3 mM로 높을 때보다 흡착률이 2배 이상 많았다. 그러나 카올리

Table 1. Adsorption rates of phosphate on kaolinite KGa-1b at different time intervals (mg/kg hr)

| time interval (hr) | 0-1 | 1-3 | 3-6 | 6-12 | 12-24 | 24-48 | 48-72 | 72-96 | 96-240 |
|--------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0.1 mM | 41.95 | 16.27 | 9.20 | 4.79 | 2.58 | 1.37 | 0.93 | 0.65 | 0.28 |
| 0.3 mM | 69.48 | 24.64 | 13.46 | 7.64 | 4.20 | 2.21 | 1.27 | 0.81 | 0.35 |

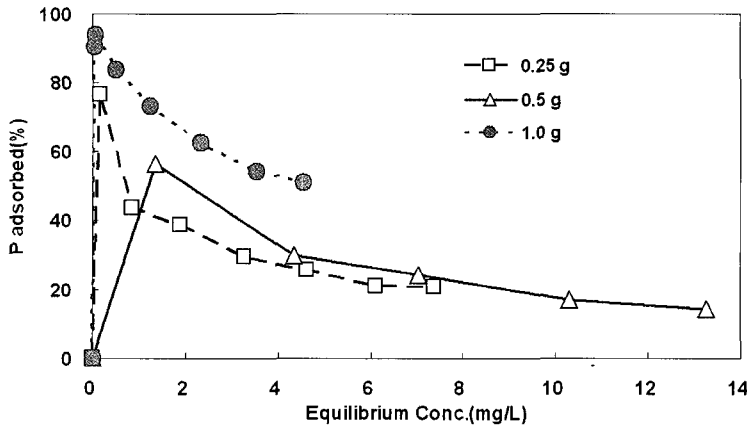


Fig. 2. Phosphate adsorption on kaolinite KGa-1b as a function of kaolinite mass.

나이트에 흡착된 인산염 이온의 양은 농도가 0.3 mM인 경우가 농도가 0.1 mM인 경우보다 훨씬 컸다. 예를 들어 반응 시간이 2일인 경우, 인산염 용액의 농도가 0.1 mM일 때 65.87 mg/kg이었지만, 0.3 mM일 때에는 106.19 mg/kg 이었고, 반응 시간이 3일인 경우 각각 66.85와 91.72 mg/kg이었다.

많은 연구자들에 의하여 연구된 바와 같이 (Shang *et al.*, 1992; Portielje and Lijklema, 1993; Liu *et al.*, 2002), 인산염의 흡착 반응은 반응 속도가 다른 2개 이상의 과정, 즉 초기의 매우 빠른 반응과 이를 뒤따르며 서서히 일어나는 반응 등으로 구성된다. 이번 흡착 실험의 결과 카올리나이트의 인산염 흡착 반응 중 매우 빠른 반응은 0~12 시간 사이에서 발생하며, 12시간 이후에는 천천히 일어나는 반응이 일어나는 것으로 판단된다. 시간에 따른 흡착 반응 속도를 좀 더 정량적으로 이해하기 위하여 시간 당 흡착 속도를 구하였는데, 이는 표 1에 제시되어 있다. 표 1은 카올리나이트의 인산염 흡착 속도가 최대인 시간은 0~1 시간이며, 초기 인산염 농도가 0.1 mM인 경우에 41.95 mg/kg-hr, 0.3 mM인 경우 69.48 mg/kg-hr임을 보여준다.

카올리나이트 양에 따른 흡착률 변화

카올리나이트와 반응하는 인산염 용액의 양은 25 mL로 고정시킨 상태에서, 카올리나이트의 양을 0.25 g, 0.50 g 및 1.0 g으로 변화시킬 경우 흡착 실험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 반응하고 남은 용액 중의 인산염 농도가 증가함에 따라 흡착률은 감소한다. 또한 인산염 용액과 반응하는 카올리나이트의 양이 많아짐에 따라 흡착률은 대체로 증가하는 경향을 보인다. 카올리나이트의 양이 0.25 g인 경우, 흡착률은 76.7~20.4%이며, 0.50 g인 경우에는 56.6~14.3%, 그리고 1.0 g인 경우에는 90.4~51.1%이다. 카올리나이트의 양이 0.25 g이나 0.50 g의 경우 흡착률이 50% 이하인 경우가 대부분인데 반하여, 카올리나이트의 양이 1.0 g인 경우에는 대부분 50%를 넘는다. 그러므로 인산염 용액과 카올리나이트의 흡착 반응을 연구할 경우에 최소한 1.0 g 이상의 카올리나이트를 반응시켜야만 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

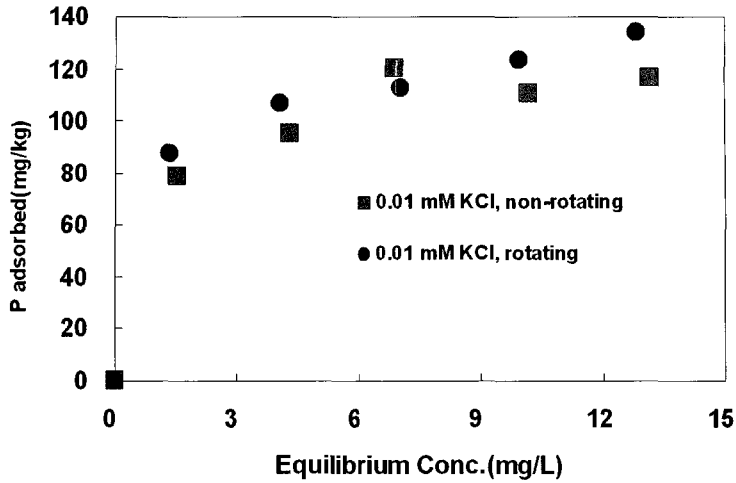


Fig. 3. Effect of shaking method on phosphate adsorption.

교반 방법에 따른 흡착률 변화

광물질이나 토양의 흡착 반응을 연구할 경우 일반적으로 수평 방향으로 진동하는 교반기 (shaker)를 사용하여 용액과 무기물 사이의 반응을 진행시킨다. 그러나 이런 형태의 교반기를 사용할 경우, 대부분의 무기물은 용액에 비하여 월등히 비중이 크기 때문에 반응하는 동안 용기의 아래 부분으로 침전되어, 용액과 완전하게 반응하지 못할 가능성이 크다. 그에 반해 회전하는 교반기는 무기물이 아래로 침강하는 현상을 감소시켜, 용액과 무기물이 완전하게 반응할 수 있도록 할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 3은 회전하는 교반기를 사용할 때와 수평 방향으로 진동하는 교반기를 사용하였을 경우, 흡착량의 변화를 비교하여 실험한 결과를 보여주고 있다. 이 실험의 경우 배경 전해질은 0.01 mM KCl로 고정시킨 채 실시하였다. 그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이 회전하는 형태의 교반기를 사용하였을 경우, 수평 방향으로 진동하는 교반기를 사용하였을 때보다 하나의 경우만 제외하고 흡착량이 더 많음을 알 수 있다. 흡착되는 정도를 정량적으로 비교할 경우, 회전하는 교반기를 사용하였을 경우 대체로 11~15% 정도 증가하였다. 그러므로 카올리나이트와 같이 반응하는 용액에 비하여 비중이 큰 경우 회전하는 교반기를 사용하는 것이 흡착 반응을 더 증가시킬 수 있다.

배경 전해질의 이온 강도 변화에 따른 흡착률 변화

이번 실험에서는 카올리나이트와 반응하는 인산염 용액의 배경전해질로써 KCl 용액을 사용하였다. 배경전해질의 이온 세기가 흡착 반응에 어떤 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 pH를 5.5로 고정시킨 상태에서, KCl 용액의 농도를 0.01 M, 0.1 M 및 1.0 M로 변화시키면서 흡착 실험을 실시하여 그 결과를 비교하였다. 실험 결과는 그림 4에 제시되어 있다.

그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 KCl의 농도가 0.01 M과 0.1 M인 경우에는 흡착량이 거의 같지만, 1.0 M인 경우 흡착량이 감소되는 것을 알 수 있다. 배경전해질의 이온 세기 변화에 따른 흡착량 변화를 통하여, 인산염 이온이 광물의 표면에 어떤 상태로 흡착되어 있는가를 대략적으로 추정할 수 있다.

일반적으로 외부권 복합체(outer-sphere surface complexes)를 형성하는 이온은 용액의 이온 세기가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 반면, 내부권 복합체(inner-sphere surface complexes)를 형성하는 이온은 이온 세기에 영향을 거의 받지 않거나 용액의 이온 세기가 증가함에 따라 흡착량이 증가한다. 이온 세기의 증가에 따라 이온 흡착이 증가하는 것은 특별한 이온의 흡착에 의하여 발생하는 표면 전하를 보상하기 위하여 용액 내 가용한 counter ions의

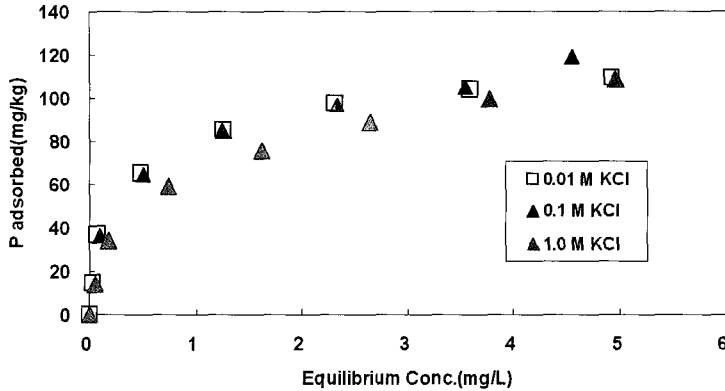


Fig. 4. Effect of ionic strength of background electrolyte on phosphate adsorption.

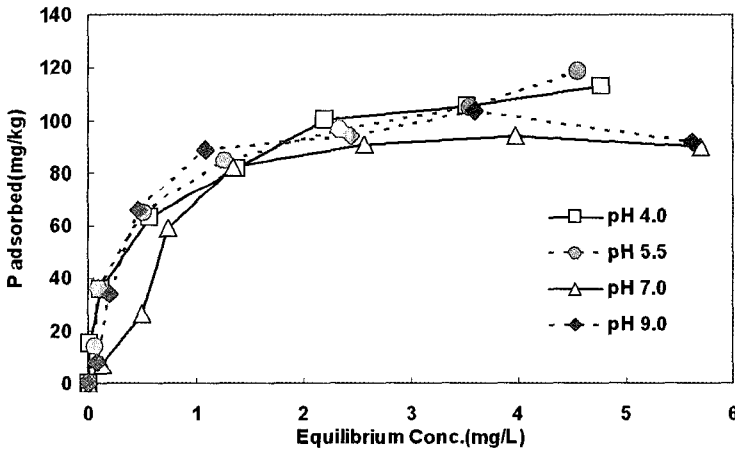


Fig. 5. Effect of pH on phosphate adsorption.

활동도가 높아지기 때문이다(Davis and Kent, 1990; McBride, 1997).

인산염 이온은 피마이트(boehmite), 침철석(goethite), 페리하이드라이트(ferrihydrite) 등과 같은 광물의 표면에 내부권 복합체를 이루는 것으로 알려져 있다(Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990; Bleam *et al.*, 1991; Persson *et al.*, 1996; Arai and Sparks, 2001; Luengo *et al.*, 2006). 토양이나 토양을 구성하는 카올리나이트, 일라이트 또는 몬모릴로나이트의 경우 배경 전해질의 이온 세기는 인산염 흡착에 별 영향을 미치지 못하는 것으로 보고되고 있다(Edzwald *et al.*, 1976; Kafkafi *et al.*, 1988). 이를 토대로 카올리나이트의 경우, 인산염이 내부권 복합체로 흡착되어 있다고 추정할 수 있다. 그리

나 페리하이드라이트의 경우, pH가 3.5와 7.5 사이에서는 배경전해질의 이온세기가 인산염 흡착에 영향을 미치지 못하지만, pH가 7.5 이상에서는 이온 세기가 증가하면 인산염 흡착이 증가한다는 연구 결과도 있다(Arai and Sparks, 2001). 그런데 이들 연구는 대부분 이온 세기가 그렇게 크지 않은 범위 내에서 수행되었다.

이번 연구의 경우 pH 5.5인 상태에서 이온세기가 0.01 M에서 0.1 M로 증가한 경우에는 인산염 흡착이 변화되지 않은 것으로 미루어 보아 다른 연구 결과와 마찬가지로, 인산염이 카올리나이트 표면에 내부권 복합체로 흡착되었음을 알 수 있다. 그러나 이온세기가 1.0 M로 매우 높은 경우에는 이온세기가 증가함에도 불구하고, 인산염 흡착이 감소하였는데, 이는 인

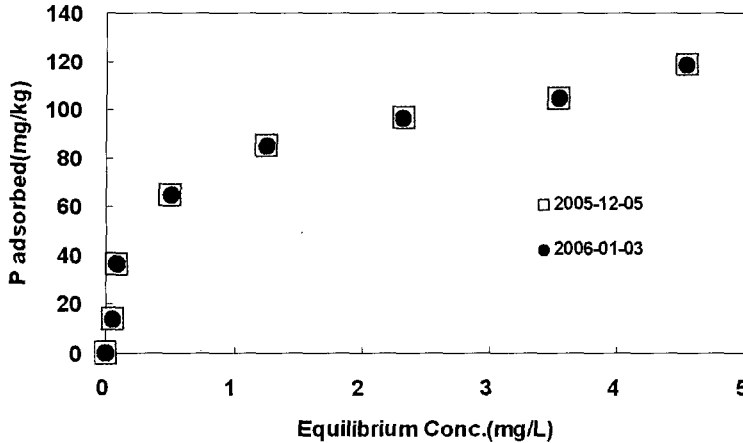


Fig. 6. Effect of repetition on phosphate adsorption.

산염이 카올리나이트 표면에 외부권 복합체로 흡착될 가능성도 있음을 시사하고 있다. Kim (2000)은 pH 3에서 11까지, 0.1 M 인산염 용액과 카올리나이트를 반응시킨 후 ^{31}P MAS NMR을 이용하여 인산염 흡착 상태를 연구하였는데, 그 결과 인산염은 외부권 복합체, 내부권 복합체 및 침전물 등 3가지 상태로 존재 가능성을 보고하고 있다. 인산염의 정확한 흡착 상태를 규명하기 위해서는 적외선분광분석법이나 라만분광분석법 등의 연구 방법을 이용하여 보다 자세하게 연구할 필요가 있다.

pH에 따른 흡착량 변화

인산염 용액 25 mL과 반응하는 카올리나이트의 양은 1.0 g, 배경전해질 농도는 0.1 M로 고정시킨 상태에서, 용액의 pH를 4.0, 5.5, 7.0 및 9.0으로 변화시키면서 흡착실험을 실시하였으며, 그 결과 그림 5에 제시하였다.

인산염 흡착을 연구한 대부분의 경우, pH가 증가하면 흡착량이 감소한다고 보고하고 있다 (Chen *et al.*, 1973; Edzwald *et al.*, 1976; Ioannou *et al.*, 1996; Arai and Sparks, 2001). 이번 실험 결과도 그림 5에서 볼 수 있는 바와 같이 pH가 증가하면 대체적으로 인산염의 흡착량은 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 기존 연구와 같이 명확하지는 못하다. 카올리나이트와 반응하는 인산염 용액의 농도가 낮거나 높은 경우에는 이런 경향이 뚜렷하지만, 중간 정

도의 농도에서는 뚜렷한 차이를 나타내지 못한다.

이러한 실험 결과가 실험상의 잘못이나, 실험자의 실수로 일어난 것인지를 검증하기 위하여 인산염 용액과 반응하는 카올리나이트의 양은 1.0 g, 배경전해질 농도는 0.1 M, 용액의 pH는 5.5인 상태에서 약 한달 간격으로 똑 같은 실험을 실시하여 그 결과를 비교하였다(그림 6). 그림 6에서 볼 수 있는 바와 같이 두 자료는 정확하게 일치하는 것으로 미루어 보아 실험은 아주 정확하게 실시되었음을 확인할 수 있다.

흡착등온선

광물이나 토양 표면에 흡착된 이온의 양과 평형 상태에 도달한 용액 내 이온의 양을 나타내기 위하여 다양한 종류의 흡착등온선(adsorption isotherm)이 이용되고 있다. 인산염 이온 흡착의 경우, 프로인드리히(Freundlich) 흡착등온선이나 랑미어(Langmuir) 흡착등온선에 의하여 설명되고 있다(Pissarides *et al.*, 1968; Chen *et al.*, 1973; Ioannou *et al.*, 1996, 1998; Zhou and Li, 2001).

프로인드리히 흡착등온식은 다음과 같이 표현된다(Sparks, 2003).

$$q = K_d C^{1/n}$$

q ; 흡착된 용질의 양(mg/kg)

C ; 용액의 농도(mg/L)

Kd ; 분배계수(distribution coefficient)

카올리나이트 KGa-1b(표준 점토)의 인산염 흡착 특성

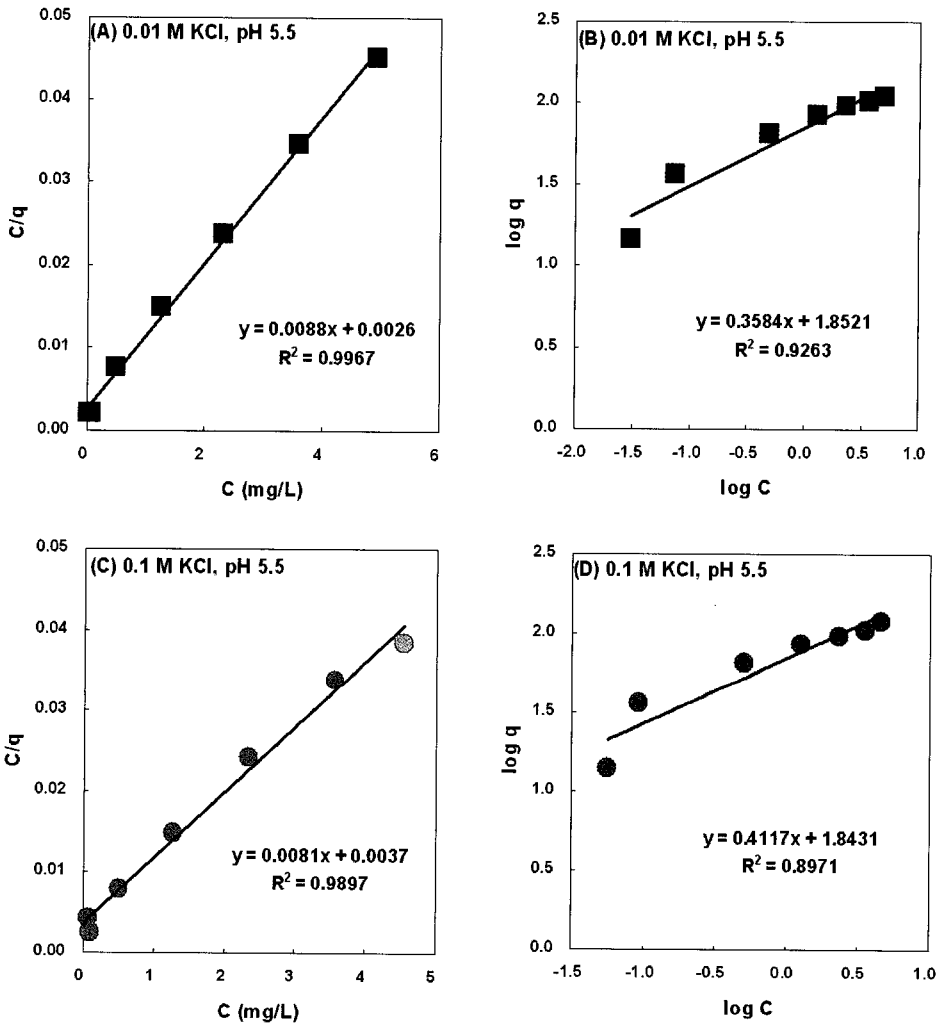


Fig. 7. Phosphate adsorption isotherms on kaolinite KGa-1b. (A) Langmuir adsorption isotherm (0.01 M KCl, 1.0 g kaolinite, pH 5.5) (B) Freundlich adsorption isotherm (0.01 M KCl, 1.0 g kaolinite, pH 5.5) (C) Langmuir adsorption isotherm (0.1 M KCl, 1.0 g kaolinite, pH 5.5) (D) Freundlich adsorption isotherm (0.1 M KCl, 1.0 g kaolinite, pH 5.5) C; equilibrium concentration (mg/L), q; P adsorbed (mg/kg), R²; the coefficient of determination.

n ; 보정 상수(correction factor)

한편 랑미어 흡착등온식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C/q = 1/(kb) + C/b$$

k ; 결합력(bonding strength)과 관련된 흡착계수

b ; 최대흡착량(maximum amount or maximum Langmuir adsorption capacity, mg/kg)

카올리나이트 KGa-1b를 이용한 인산염 흡착

실험 결과를 프로인드리히 흡착등온선과 랑미어 흡착등온선으로 표시한 결과는 그림 7에 나타나 있다. 배경전해질 KCl의 농도가 0.01 M인 경우, 프로인드리히 흡착등온선도 실제 실험 결과와 대체로 일치하지만, 랑미어 흡착등온선이 더욱 잘 부합하고 있다. 배경전해질 KCl의 농도가 0.1 M인 경우, 랑미어 흡착등온선은 실제 실험 결과와 아주 잘 일치하지만, 프로인드리히

Table 2. The coefficient of correlation (R^2), maximum Langmuir adsorption capacity (b) and affinity constant related to the binding strength (k)

| mass (g) | KCl (M) | pH | rotation | R^2 (Freundlich) | R^2 (Langmuir) | b (mg/kg) | k (L/mg) |
|----------|---------|-----|----------|--------------------|------------------|-----------|----------|
| 0.25 | 0.1 | 5.5 | Y | 0.9629 | 0.9540 | 211.8644 | 0.6620 |
| 0.5 | 0.01 | 5.5 | N | 0.8498 | 0.9917 | 122.5490 | 1.1878 |
| 0.5 | 0.1 | 5.5 | N | 0.5753 | 0.9640 | 118.3432 | 9.4944 |
| 0.5 | 0.01 | 5.5 | Y | 0.9327 | 0.9825 | 141.6431 | 0.8152 |
| 0.5 | 0.1 | 5.5 | Y | 0.7494 | 0.9917 | 114.1553 | 1.6192 |
| 1 | 0.01 | 5.5 | Y | 0.9263 | 0.9946 | 111.2347 | 4.5404 |
| 1 | 0.1 | 5.5 | Y | 0.8971 | 0.9807 | 123.3046 | 2.1919 |
| 1 | 1 | 5.5 | Y | 0.9791 | 0.9731 | 116.5501 | 1.5106 |
| 1 | 0.1 | 4.0 | Y | 0.9898 | 0.9910 | 117.0960 | 2.9048 |
| 1 | 0.1 | 5.5 | Y | 0.8971 | 0.9897 | 123.1527 | 2.2005 |
| 1 | 0.1 | 7.0 | Y | 0.8215 | 0.9240 | 117.7856 | 0.8017 |
| 1 | 0.1 | 9.0 | Y | 0.7501 | 0.9716 | 101.0101 | 2.5320 |

mass; mass of kaolinite KGa-1b, rotation; adaption of rotary shaker, Y; Yes, N; No

흡착등온선은 일치하지 않는다. 이와 같은 결과는 카올리나이트를 이용하여 수행된 기존 연구 결과와도 대체로 일치하고 있다((Pissarides *et al.*, 1968; Chen *et al.*, 1973; Ioannou and Dimirkou, 1998).

표 2는 이번 연구에서 수행된 모든 실험 결과와 프로인드리히 및 랑미어 흡착등온선과의 상관관계, 랑미어 최대 흡착능을 계산한 결과이다. 앞서서도 설명한 바와 같이 이번 연구 결과는 프로인드리히 흡착등온선 보다 랑미어 흡착등온선에 더욱 잘 부합하는 경향을 보여주고 있다. 랑미어 흡착등온식을 이용하여 계산된 최대 흡착능은 101~212 mg/kg 범위에 해당된다. 반응에 사용된 카올리나이트의 양이 가장 적은 경우 0.25 g의 경우에 가장 높은 값을 보이지만, 자료가 하나 밖에 없기 때문에 정확하게 단정하기 어렵다. 이 경우를 제외하면 최대 흡착능은 101~123 mg/kg이고, 평균값은 119 mg/kg이다.

결 론

카올리나이트 KGa-1b를 이용하여 인산염 흡착 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 카올리나이트의 인산염 흡착 반응 중 매우 빠른 반응은 0~12시간 사이에서 발생하며, 12시간 이후에는 천천히 일어나는 반응이 일어나는 것으로 판단된다. 흡착 속도가 최대인 시간은 0~1시간이며, 인산염 용액과 카올리나이트 사이의 흡착 반응은 2일에서 3일 사이에 최대에 도달한다.

2) 인산염 용액과 반응하는 카올리나이트의 양이 많아짐에 따라 흡착률은 대체로 증가하는 경향을 보인다. 인산염 용액 25 mL와 반응하는 카올리나이트의 양이 최소한 1.0 g 이상일 경우에 좋은 결과를 얻는다.

3) 회전하는 교반기를 사용하였을 경우, 회전하지 않는 교반기를 사용할 때에 비하여 흡착률이 약 11~15% 정도 증가하였다.

4) 배경전해질 KCl의 농도가 0.01 M~0.1 M 사이에서는 농도 변화가 흡착에 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 보아, 인산염은 내부권 복합체로 존재하는 것으로 판단된다. 그러나 농도가 1.0 M로 증가할 때 흡착량이 감소하는데, 이것은 외부권 복합체로도 존재 가능성을 시사하고 있다. 그러나 인산염의 정확한 흡착 상태를 규명하기 위해서는 다른 연구 방법을 이용하여 보다 자세하게 연구해야 한다.

5) pH가 증가하면 대체적으로 인산염의 흡착량은 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 기존 연구와 같이 명확하지는 못한다.

6) 카올리나이트 KGa-1b를 이용한 인산염 흡착 실험 결과는 프로인드리히 흡착등온선 보다 랑미어 흡착등온선에 더욱 잘 부합하는 경향을 보여주고 있다. 랑미어 흡착등온식을 이용하여 계산된 최대 흡착능의 평균값은 119 mg/kg이다.

사 사

이 논문은 2005년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비(연구과제명; 토양점토광물의 인산염 흡착 특성)와 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2006-311-C00605)을 받아 수행된 연구이다. 인산염 흡착 실험에 많은 도움을 준 퍼듀대학교 농학과의 현승훈 박사와 Ms Kiran에게 감사드립니다. 원고를 자세하게 읽고, 꼼꼼하게 지적하여 주신 정찬호 교수와 추창오 박사에게도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 황진연, 장명익, 김준식, 조원모, 안병석, 강수원 (2000) 우리나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학 성분. 한국광물학회지, 13, 147-163.
- Arai, Y. and Sparks, D.L. (2001) ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanism at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 317-326.
- Bhatti, J.S., Comerford, N.B. and Johnston, C.T. (1998) Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a Spodic horizon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 1089-1095.
- Bleam, W.E., Pfeffer, R.E., Goldberg, S., Taylor, R.W. and Dudley, R. (1991) A ³¹P solid-state nuclear magnetic resonance study of phosphate adsorption at the boehmite/aqueous solution. *Langmuir*, 7, 1702-1712.
- Borden, D. and Giese, R.F. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays Clay Miner.*, 49, 444-445.
- Boyd, S.A., Sheng, G., Teppen, B.J. and Johnston, C.F. (2001) Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4227-4234.
- Chen, Y.-S. R., Butler, J.N. and Stumm, W. (1973) Adsorption of phosphate on alumina and kaolinite from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 43, 421-436.
- Chipera, S.J. and Bish, D.L. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder x-ray diffraction analyses. *Clays Clay Miner.*, 49, 398-409.
- Davis, J.A. and Kent, D.B. (1990) Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. In: *Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy* 23, 177-260.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W. and Greenberg, A.E. (Eds) (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21st Ed). 4-159.
- Edzwald, J.K., Toensing, D.C. and Leung, M.C. (1976) Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environ. Sci. Tech.*, 10, 485-490.
- Holford, L.C.R., Hird, C. and Lawrie, R. (1997) Effects of animal effluents on the phosphorus sorption characteristics of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 35, 365-373.
- Ioannou, A., Dimirkou, A. and Theodoropoulou, E. (1996) Phosphate sorption by hematite and kaolinite-hematite (k-h) system as described by isotherms. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27, 1925-1947.
- Ioannou, A., Dimirkou, A. and Papadopoulos, P. (1998) Phosphate sorption by goethite and kaolinite-goethite system as described by isotherms. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 29, 2175-2190.
- Kim, Y. (2000) A study of phosphate adsorption on kaolinite by ³¹P NMR spectroscopy. *J. Miner. Soc. Korea*, 13, 186-195.
- Liu, H.F. and Liptak, B.E. (ed) (2000) *Groundwater and Surface Water Pollution*. CRC Press LLC, 52-62.
- Liu, M., Hou, L., Xu, S., Ou, D., Yang, Y., Zhang, B. and Liu, Q. (2002) Adsorption of phosphate on tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary. *Environ. Geol.*, 42, 657-665.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J. and Avena, M. (2006) Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *J. Colloid Interf. Sci.*, 300, 511-518.
- McBride, M.B. (1997) A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays Clay Miner.*, 45, 598-608.
- Mermut, A.R. and Cano, A.F. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: *Chemical*

- analyses of major elements. *Clays Clay Miner.*, 49, 381-386.
- Muljadi, D., Posner, A.M. and Quirk, J.P. (1966) The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. *J. Soil Sci.*, 17, 238-247.
- Persson, P., Nilsson, N. and Sjoberg, S. (1996) Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interfaces. *J. Colloid Interf. Sci.*, 177, 263-275.
- Pissarides, A., Stewart, J.W. and Rennie, D.A. (1968) Influence of cation saturation on phosphorous adsorption by selected clay minerals. *Can. J. Soil Sci.*, 48, 151-157.
- Portielje, R. and Lijklema, L. (1993) Sorption of phosphate by sediments as a result of enhanced external loading. *Hydrobiologia*, 253, 249-261.
- Rao, N.S. and Prasad, P.R. (1997) Phosphate pollution in the groundwater of lower Vamsadhara river basin, India. *Environ. Geol.*, 31, 117-122.
- Sei, J., Jumas, J.C., Olivier-Fourcade, J., Quiquampoix, H. and Staunton, S. (2002) Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the Ivory coast. *Clays Clay Miner.*, 50, 217-222.
- Shang, C., Stewart, J.W.B. and Huang, P.M. (1992) pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminium and iron precipitates. *Geoderma*, 53, 1-14.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, 352p.
- Sui, Y. and Thompson, M.L. (2000) Phosphorus sorption, desorption, and buffering capacity in a Biosolids-Amended Mollisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 164-169.
- Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A. (1989) Protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6, 602-611.
- Zhou, M. and Li, Y. (2001) Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the Southern Everglades and adjacent farmlands. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 1404-1412.

2006년 12월 7일 원고접수, 2006년 12월 18일 게재승인.