

## 무산소 조건에서의 Fe(II)와 As(V)의 반응에 관한 연구

정우식<sup>1</sup> · 이상훈<sup>2</sup> · 정형근<sup>1</sup> · 김선준<sup>2</sup> · 최재영<sup>3</sup> · 전병훈<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 환경공학부, <sup>2</sup>한양대학교 지구환경시스템공학과, <sup>3</sup>한국과학기술원 강릉분원

## Reactions of As(V) with Fe(II) under the Anoxic Conditions

Woo Sik Jung<sup>1</sup>, Sang-Hun Lee<sup>2</sup>, Hyung-Keun Chung<sup>1</sup>, Sun-Joon Kim<sup>2</sup>, Jae young Choi<sup>3</sup> and Byong-Hun Jeon<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Yonsei University

<sup>2</sup>Department of Natural Resources and Environmental Engineering, Hanyang University

<sup>3</sup>Korea Institute of Science and Technology (KIST), Gangneung Institute

The purpose of this study was to investigate the feasibility of As(V) reduction by aqueous Fe(II), and subsequent As(III) immobilization by the precipitation of As(III) incorporated magnetite-like material [i.e., co-precipitation of As(III) with Fe(II) and Fe(III)]. Experimental results showed that homogeneous As(V) reduction did not occur by dissolved Fe(II) at various pH values although the thermodynamic calculation was in favor of the redox reaction between As(V) and Fe(II) under the given chemical conditions. Similarly, no heterogeneous reduction of sorbed As(V) by sorbed Fe(II) was observed using synthetic iron (oxy)hydroxide (Goethite,  $\alpha$ -FeOOH) at pH 7. Experimental results for the effect of As(V) on the oxidation of Fe(II) by dissolved oxygen showed that As(V) inhibited the oxidation of Fe(II). These results indicate that As(V) could be stable in the presence of Fe(II) under the anoxic or subsurface environments.

**Key words** : groundwater, arsenic pollution, ferrous iron, arsenate, chemical reduction

본 연구에서는 무산소 환경에서 As(III)로 대체된 자철석으로의 침전 가능성을 확인하기 위하여 Fe(II)와 As(V)의 반응을 통한 As(V)의 As(III)로의 환원 여부를 조사하였다. Fe(II)와 As(V)가 용액상으로 존재하는 균질조건에서의 환원반응 실험은 pH에 따른 영향을 알아보기 위해 수행되었고, 주어진 pH 조건(3.0~7.3)에서 용해된 Fe(II)에 의한 As(V)의 As(III)로의 환원반응은 일어나지 않았다. 균질조건에서의 환원반응 실험결과와 유사하게 침철석을 이용한 불균질조건에서의 환원반응 실험에서도 침철석에 흡착된 Fe(II)에 의한 As(V)의 환원반응은 일어나지 않았다. 또한 Fe(II)의 산화에 미치는 As(V)의 영향에 대한 회분식 실험결과, As(V)가 Fe(II)의 산화반응을 저해하는 영향을 주었고 균질한 조건에서보다 불균질한 조건에서 As(V)의 영향이 명확하게 나타난 것으로 사료된다. 이런 결과들은 무산소 및 지하 환경에서 Fe(II)와 공존할 때, As(V)는 안정한 상태로 존재함을 시사한다.

**주요어** : 지하수, 비소오염, 2가 철, 5가 비소, 화학적 환원

### 1. 서 론

비소는 지각 중의 자연부존 함량이 20번째로 많이 존재하는 원소로서 광물, 암석, 퇴적물 그리고 토양에 널리 분포하며, 대부분의 양이온성 금속들과는 달리 토양 용액에서 산소를 포함하는 다원자 음이온으로 존재

한다. 또한 pH 및 산화/환원조건에 따라 상이한 화학종으로 변하며, 조건에 따라 다른 형태의 거동을 보이는 금속이며 독성도 강한 원소이다 (Cullen and Reimer, 1989). 비소는 pH와 Eh에 따라 주로 -3, 0, +3, +5의 네 가지 산화상태를 띠고 있으나 자연계에서 주로 나타나는 것은 As(III)와 As(V) 이다 (Xu et

\*Corresponding author: bhjeon@yonsei.ac.kr

*al.*, 1991). As(III)는  $\text{HAsO}_2$ 와 같은 형태로 주로 존재하며, As(V)는  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ 와 같은 음이온 형태로 존재한다. 일반적으로 무기비소가 유기비소보다 독성이 더 강하며, As(III)가 As(V)보다 이동성이 더 높고 독성이 더 강한 것으로 알려져 있다 (Ahmad *et al.*, 1997; Buchet and Lauwerys, 1994).

Fe(II)/Fe(III) couple은 지하 환경에서 산화/환원전위를 조절하는 중요한 인자이다 (Jeon *et al.*, 2003; Stumm and Sulzberger, 1992). 최근 산화/환원에 민감한 Cr(VI) (Sedlak and Chan, 1997), U(VI) (Jeon *et al.*, 2005; Duff *et al.*, 2002), Tc(VII) (Fredrickson *et al.*, 2004) 등의 금속성 오염물질들이 Fe(II)를 이용한 산화/환원 반응을 통해 더 낮은 산화수를 가진 금속종으로의 환원 그리고 침전을 통한 제거기술에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. Liger *et al.* (1999)은 Fe(II)와 U(VI)가 적철석 (hematite) 표면에 흡착된 상태에서 U(VI)의 U(IV)로의 환원반응이 빠르게 일어나며, 이는 불균질 조건에서의 전자전달속도는 철산화물 표면에서 배위결합하고 있는 Fe(II)가 수소이온을 더 잘 내놓기 때문이라고 보고하였다. 또한 Zachara *et al.* (2007)은 Tc(VII)가 용해된 Fe(II)에 의해 Tc(IV)로 환원될 수 있다고 보고하였으며, Tc(VII)의 환원은 Fe(II)의 농도와 pH에 대한 영향이 크다고 보고된 바 있다. Fendorf and Li (1996)는 Cr(VI)도 용해된 Fe(II)에 의해 화학적으로 Cr(III)로 환원된다고 보고하였다.

비소의 산화상태는 비소의 이동성에 영향을 끼치는 중요한 요소이다. 일반적으로 산화 환경에서는 주로 As(V)가 안정하고 환원 환경에서는 주로 As(III)가 안정한 상태로 존재한다 (Yan *et al.*, 2000). As(V)의 흡착은 일반적으로 pH가 증가함에 따라 감소하며 As(III)의 흡착에 대한 pH의 영향은 광물 표면 특성에 따라 좌우된다고 알려져 있다 (Dixit and Hering, 2003). As(V)로 오염된 지표수와 지하수의 처리기술에는 침전 처리 기술 (응집, 철/망간 산화, 석회 연수화 등), 멤브레인 처리 기술 (역삼투, 전기 투석 등), 이온 교환 기술, 흡착 기술 (활성알루미나, 과립철수산화물, 과립이산화티타늄 등) 등이 있다 (Richmond *et al.*, 2004; Su and Puls, 2004; Boccelli *et al.*, 2005; Samanta and Clifford, 2005). 최근 영가철을 이용한 비소의 처리 기술에 대해 관심이 고조되고 있으며 낮은 pH 조건과 유산소 조건에서 비소 제거가 잘 일어난다고 보고되고 있다 (Bang *et al.*, 2005a; Bang *et al.*, 2005b). 또한 As(V)가 영가철의 산화반응을 저해한다고 보고하였으며, Green rust 등의 철산화물의 결정화에도

As(V)가 영향을 준다고 보고된 바 있다 (Refait *et al.*, 2009).

종합적으로, 지하 환경에서 산화/환원 전위를 지배하는 Fe(II)/Fe(III) redox couple과 As(V)의 산화/환원 반응에 대한 정확한 이해는 As(V)와 As(III)에 의해 오염되어 있는 지하 환경의 정화에 도움이 될 것이다. 또한 주어진 지구화학적 조건에서 비소에 대한 장기적인 화학적 거동의 이해에 도움을 줄 것이다. 본 연구의 목표는 무산소 환경에서 Fe(II)와 As(V)가 열역학적으로 산화/환원 반응이 가능한 조건에서 (예, 계산된  $E_H$  값: 0.039-0.487) As(V)의 As(III)로의 실질적인 환원 반응 여부를 조사하는 것이다. 또한, As(III)로의 환원반응이 일어난다면 As(III)로 대체된 자철석의 침전 가능성을 확인하는 것이고, 이는 지하 환경에서 비교적 안정하며 풍부한 Fe(II)를 이용한 비소의 환원과 정처리에 대한 가능성을 확인하는 것이다. 더불어, 무산소 환경하의 중성 pH 조건에서 용존산소에 의한 Fe(II)의 산화반응에 미치는 As(V)의 영향을 알아보기 위함이다.

## 2. 실험재료 및 방법

모든 실험은 200 mL glass serum bottle을 이용하여 수행하였으며, 주사기, 바늘, 유리병, 플라스틱 튜브를 사용하여 시료를 채취하였다. 유리 또는 플라스틱 병은 3% 질산으로 세척한 후 초순수로 수차례 세척하여 사용하였다. 회분식 실험은 97%  $\text{N}_2$ /3%  $\text{H}_2$ 로 채워진 anaerobic chamber (Coy Laboratory Products, Inc., USA) 안에서 수행하였다. Anaerobic chamber에 유입되는 미량의 산소는 palladium catalyst에 의해 제거되나, 제거된 후에도 anaerobic chamber 안에  $4 \times 10^{-7}$  atm  $\text{O}_2$  (0.29 mg/L) 정도의 미량의 산소가 존재한다고 보고된 바 있다 (Jeon *et al.*, 2004). 이런 미량의 산소의 존재는 중성 pH에서 Fe(II) 수용액의 산화라는 중요한 결과로 나타난다. 따라서 Fe(II)를 이용한 모든 실험은 oxygen trap을 이용하여 수행하였다. Oxygen trap은 철산화물에 흡착된 Fe(II)가 매우 빠른 속도로 용존산소에 의해 산화되는 점을 활용한 장치로 90 mM Fe(II) 용액과 23.3 mM Fe(III) 정도의 hydrous ferric oxide (HFO)로 구성되어 있으며, 수용액의 pH는 0.1 M tris(hydroxymethyl)-aminomethane(TRIS)를 이용해 8.1로 조절하였다. Oxygen trap을 사용하여 산소를  $7.5 \times 10^{-9}$  atm  $\text{O}_2$  이하 수준으로 완벽히 제거할 수 있으며, pH 7 또는 8에서 산화반응 없이 2주 이상 Fe(II)

의 농도 유지가 가능하다. 초순수 등 실험에 사용된 모든 수용액은 anaerobic chamber 안에서 산소를 제거한 후 사용하였다. Fe(II) 표준용액은 99% 제2 염화철 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, USA)을 0.1 N HCl로 용해시켜 준비하였고, As(V) 표준용액은  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Junsei, Japan)를 초순수에 용해시켜 준비하였다. 실험에 사용된 표준용액과 산과 염기는 serum bottle 안에 저장하여 반응기에 주입 전에 oxygen trap을 이용하여 산소를 제거한 후 실험에 사용하였다. 반응기 안 수용액의 pH는 10 mM sodium acetate/acetic acid를 이용해 3.0-5.5로 조절하였고, 10 mM Na-1,4-piperazine N, N'-bis 2-ethanesulfonic acid(Na-PIPES)를 사용하여 6.0-7.3으로 완충하였다. 탈기한 Na-PIPES 완충용액 200 mL을 반응기에 넣고 butyl rubber stopper로 덮고 봉인해서 고정하였다. 반응기는 주사기와 바늘을 이용하여 oxygen trap과 연결하여 97%  $\text{N}_2$ /3%  $\text{H}_2$  가스로 산소를 제거시켰으며, degassing을 통해 반응기 안의 산소를 7일간 제거한 후 Fe(II) 수용액을 최초로 주입하고, 모든 실험조건에서 Fe(II) 수용액을 주입한 후, 어떠한 산화 및 침전반응이 일어나지 않고 안정함을 나타내었다. 전술한 방법으로 As(V)를 반응기에 주입하고 용존 Fe(II)과 As(V)의 농도변화를 관찰하였다.

### 2.1. 균질조건에서의 환원반응 실험

반응기 안에 10 mM PIPES buffer 용액을 넣고 알루미늄 호일로 덮은 후 oxygen trap과 연결하여 산소를 제거하였다. 약 7일 동안 산소를 제거한 후 반응기 내에 0.55~0.6 mM Fe(II)를 주입하여 4일 동안 Fe(II)의 농도를 관찰하였고, 이 기간 동안 Fe(II)의 침전 및 산화반응은 일어나지 않았다. Fe(II) 농도가 안정적으로 유지됨을 확인한 후, 0.1 mM As(V)을 주입하여 시간에 따른 용존 Fe(II), As(III) 및 As(V)의 농도를 모니터링하였다.

### 2.2. 불균질조건에서의 환원반응 실험

균질조건에서의 환원반응 실험과 마찬가지로 4일간 Fe(II)의 농도가 유지됨을 확인한 후, Fe(II)를 주입하였다. 불균질조건에서의 환원반응 실험에는 0.3 mM의 Fe(II) 농도를 주입하였으며 침철석 (Goethite) 1 g/L을 주입한 후 2일 동안 침철석 표면에 흡착되는 Fe(II)의 농도를 관찰하였다. 1일 이내에 50%의 Fe(II)가 침철석 표면에 흡착되었고, 2일 후 흡착평형에 이르렀으며 이는 Jeon *et al.* (2005)의 보고와도 일치한다. 흡착된

Fe(II)의 농도가 평형에 도달한 후, 0.1 mM As(V)를 주입하였고 시간에 따른 용존 Fe(II), As(V) 및 총 Fe(II)와 As(V)의 농도를 모니터링하였다.

### 2.3. Fe(II)의 산화에 미치는 As(V)의 영향

Fe(II)의 산화에 미치는 As(V)의 영향을 알아보기 위해 10 mM PIPES buffer 수용액을 oxygen trap을 이용하여 산소를 제거한 후 대조군으로 0.3 mM Fe(II)만을 주입한 것과 0.3 mM Fe(II)와 0.1 mM As(V)가 혼합된 수용액에 1 mL의 공기를 주입하여 pH 7에서 시간에 따른 Fe(II)의 산화반응을 관찰하였다. 용존산소에 의한 Fe(II)의 산화반응이 평형에 이른 후 미량의 철산화물이 생성된 불균질 조건을 조성한 후, 2 mL의 공기를 추가적으로 주입하여 불균질환경에서의 용존산소에 의한 Fe(II)의 산화반응에 미치는 As(V)의 영향을 관찰하였다.

### 2.4. 분석방법

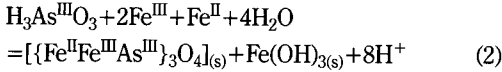
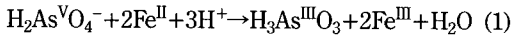
용존 As(V)와 As(III)의 분리는 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter를 이용하여 필터링한 후, 시료 1 mL을 9 mL의 초순수로 희석한 뒤 시료 중 5 mL을 arsenic speciation cartridge (Metalsoft, USA)를 통과시켜 As(III) 시료를 준비하였다. As(III)와 As(total)은 ICP-OES(Varian 730-ES, USA)를 이용하여 분석하였다. As(V)의 농도는 As(total)과 As(III)의 차로 구하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. 균질 조건에서의 환원반응 실험

Zachara *et al.* (2007)에 의해 보고된 균질조건에서의 용존 Fe(II)와 Tc(VII)의 산화/환원반응과 같이, 균질조건에서의 용존 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원에 대한 반응은 식 1, 2와 같이 나타낼 수 있다. 균질조건에서의 용존 Fe(II)와 Tc(VII)의 산화/환원반응 또한, Fe(II)는 As(V)와의 산화/환원반응에 의해 Fe(III)로 산화됨과 동시에 환원된 As(III)가 생성된다[식 (1)]. 산화된 Fe(III)는 결과적으로  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 를 생성시키며  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 의 높은 흡착능력으로 인해 Fe(II)와 As(III)가  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 의 표면에 흡착하게 되고 환원된 As(III)가 대체된 magnetite-like material [ $\{\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})\text{As}(\text{III})\}_3\text{O}_4\}_{(s)}$ ]을 형성하여 공침하게 될 것이다[식 (2)]. 균질조건에서의 환원반응 실험은 0.5-0.6 mM Fe(II)과 0.1 mM As(V)의 산화/환원반응을 알아보기 위해 다양한 pH (3.0-7.3)에서의 실험을 구성하여 Fe(II) 및 As(V)의 농도변

화와 환원반응 여부를 관찰하였고 이를 Fig. 1과 2에 나타내었다.



균질조건에서의 환원반응 실험 결과, As(V) 주입 후 28일간 산화/환원반응을 모니터링 하였다. 하지만, 모든 pH 조건에서 Fe(II)의 농도변화가 없는 것으로 보아 Fe(III)로의 산화반응은 일어나지 않았으며, 동시에 As(V)의 농도변화 또한 없었으며, As(III)로의 환원반응 또한 일어나지 않았다. 이런 결과로 미루어 보아 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원반응은 일어나지 않았다. Table 1과 같이 각 실험조건별 Fe(II)와 As(V)의 E<sub>H</sub> 값이 - 0.02-0.487 V로 pH 3.0에서의 실험조건을 제외 하고는 Fe(II)에 의한 As(V)의 As(III)로의 환원반응이 열역학적으로 가능하다고 판단하였다. 그러나 균질조건에서의 산화/환원반응 실험결과, Fe(II)의 산화반응과

As(V)의 환원반응은 일어나지 않았다. 이는 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원반응이 열역학적으로 가능하였으나, 그 반응은 동역학적으로 제한적인 것으로 사료된다. 유사하게, Liger *et al.* (1999)도 균질 조건에서 용존 Fe(II)와 U(VI)의 산화/환원반응이 열역학적으로 가능 하나, 동역학적으로 제한적인 반응이기에 3일 동안 U(VI)의 농도를 관찰한 결과 변화가 없었다고 보고된 바 있다.

### 3.2. 불균질 조건에서의 환원반응 실험

일반적으로 흡착된 Fe(II)의 환원력은 용존 Fe(II)에 비해 매우 크다고 알려져 있다(Jeon *et al.*, 2003; Stumm and Sulzberger, 1992). 흡착된 Fe(II)에 의한 As(V)의 산화/환원반응을 알아보기 위해 불균질조건에서의 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원반응 실험을 구성하였다. 불균질 조건에서의 환원반응 실험은 반응기 안에 0.3 mM Fe(II)와 침착화물의 한 종류인 침철석 1.0 g/L를 주입하여 일정량의 Fe(II)를 침철석 표면에 흡착시킨 후 흡착된 Fe(II)와 As(V) 사이의 산화/환원반응을

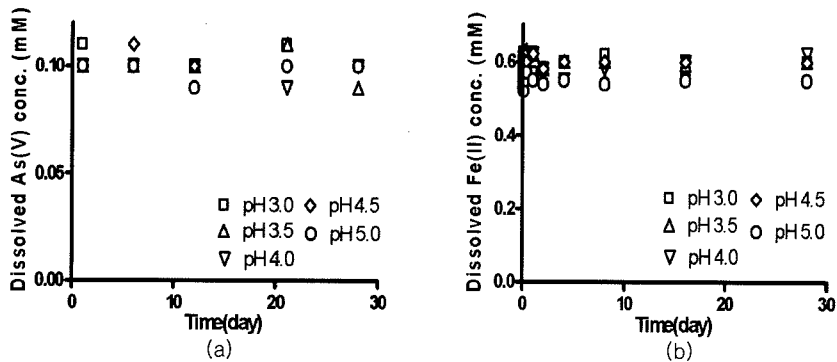


Fig. 1. (a) Homogeneous reduction of As(V) by Fe(II) and (b) recovery of added Fe(II). Experimental conditions: pH=3.0-5.0, [As(V)]=0.1 mM, [Fe(II)]=0.5-0.6 mM.

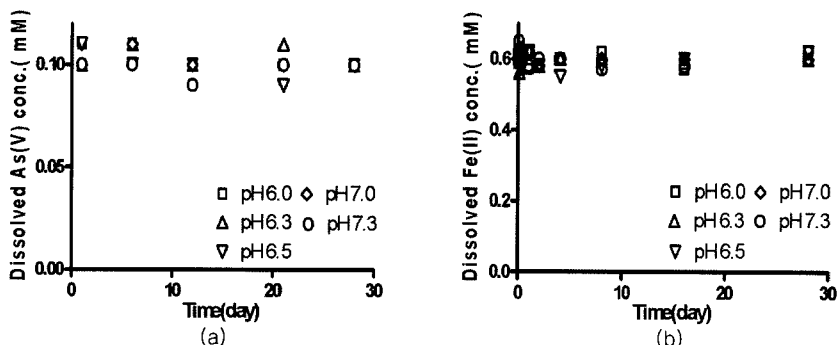


Fig. 2. (a) Homogeneous reduction of As(V) by Fe(II) and (b) recovery of added Fe(II). Experimental conditions: pH= 6.0-7.3, [As(V)]=0.1 mM, [Fe(II)]=0.5-0.6 mM.

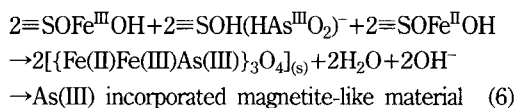
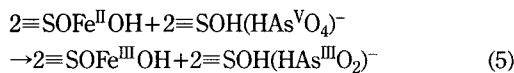
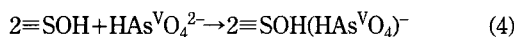
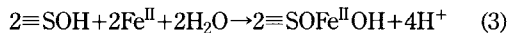
**Table 1.** Summary of experimental conditions

1. Homogeneous experiment				
Reactor No.	pH	[Fe(II)](mM)	[As(V)](mM)	E <sub>H</sub> value <sup>a</sup>
1	3.0	0.60	0.10	-0.020
2	3.5	0.60	0.10	0.039
3	4.0	0.60	0.10	0.098
4	4.5	0.60	0.10	0.157
5	5.0	0.55	0.10	0.216
6	5.5	0.60	0.10	0.273
7	6.0	0.60	0.10	0.334
8	6.5	0.60	0.10	0.393
9	7.0	0.60	0.10	0.452
10	7.3	0.60	0.10	0.487
2. Heterogeneous experiment				
Reactor No.	pH	[Fe(II)](mM)	[α-FeOOH](g/L)	[As(V)](mM)
1	7.0	0.30	1.0	0.10

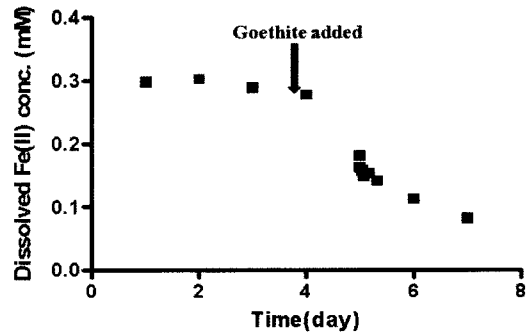
$$^a) E_H = E^0 - (0.059/2) \times \log([H^+]^4 / \{[Fe^{II}]^2 \times [As^V]\})$$

알아보기 위해 pH 7.0에서 실험을 수행하였다. 시간에 따른 용존 Fe(II)와 As(V) 및 총 Fe(II)와 As(V)의 농도변화와 반응여부를 관찰하였다.

Jeon *et al.* (2005)에 의해 보고된 불균질조건에서의 흡착된 Fe(II)와 U(VI)의 산화/환원반응과 같이, 흡착된 Fe(II)와 흡착된 As(V)의 산화/환원에 대한 반응을 식(3-6) 같이 나타낼 수 있다. 먼저 침철석 표면에 Fe(II)를 흡착시키고, As(V)를 주입한 후 흡착된 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원반응에 의해 Fe(II)는 Fe(III)로 산화되고 동시에 환원된 As(III)가 생성된다 [식(3-5)]. 산화된 Fe(III)는 결과적으로 Fe(OH)<sub>3(s)</sub>를 생성시키며 Fe(OH)<sub>3(s)</sub>의 높은 흡착능력으로 인해 Fe(II)와 As(III)가 Fe(OH)<sub>3(s)</sub>의 표면에 흡착하게 되고 환원된 As(III)가 대체된 magnetite-like material [Fe(II)Fe(III)As(III)]<sub>3</sub>O<sub>4(s)</sub>을 형성하여 공침하게 될 것이다 [식 6].



반응기 안에 Fe(II) 농도를 4일간 모니터링하여



**Fig. 3.** Adsorption kinetic of Fe(II) onto goethite at pH 7. Experimental conditions: [Fe(II)]=0.3 mM, [goethite]=1 g/L.

Fe(II)의 농도가 일정하게 유지됨을 확인한 후 침철석을 주입하였다. 침철석 표면에 흡착되는 Fe(II)는 약 24시간 후에 50%인 0.1 mM의 Fe(II)가 표면에 흡착되었고 48시간 후 0.2 mM의 Fe(II)가 흡착되었고, 흡착반응이 평형에 도달하였다 (Fig. 3). 이후 As(V)를 주입하여 흡착된 Fe(II)와 As(V)의 불균질조건에서의 환원반응 실험을 수행하였다. As(V) 주입 후 4일간 산화/환원반응을 모니터링 하였다. 용존 Fe(II)와 As(V)의 농도가 약간 감소하는 경향이 보이는 것은 Fe(II)와 As(V)가 침철석 표면에 미량 흡착되는 것으로 사료된다. 그러나 총 Fe(II)와 As(V)의 농도변화가 없는 것으로 보아 불균질 조건에서 흡착된 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원반응은 일어나지 않았다 (Fig. 4, 5). 균질조건에서의 환원반응 실험결과와 유사하게, 흡착된 Fe(II)에 의한 As(V)의 환원반응은 일어나지 않았으며, 이는 무산소 환경에서 As(V)가 Fe(II)와 공존할 때, 매우 안정한 상태로 존재하기 때문에 Fe(II)의 반응이 매우 느리게 나타나는 것으로 사료된다.

Johnston and Singer (2007a)에 의하면 침철석이 존재하는 불균질 조건에서 1500 μM As(V)와 200 μM Fe(II)의 반응에 의해 pH 8 조건에서 8시간 후에 전체 As(V) 농도 중 약 0.04%에 해당하는 0.6 μM의 As(III)가 생성되었다고 보고하였다. 하지만 본 연구 결과에 의하면 0.6 μM 정도의 미량의 농도는 오차범위에 있다고 판단하였고, 장시간 동안(4일) As의 농도를 관찰한 결과 total Fe(II) 및 As(V)의 농도변화가 없는 것으로 미루어 불균질 반응에서의 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원 반응은 일어나지 않았다. 이런 결과로 미루어 보아 As(V)는 열역학적으로 환원반응이 가능하나, 흡착된 As(V)와 흡착된 Fe(II)의 반응은 동역학적으로 제한적이며, 무산소 및 지하 환경에서 Fe(II)와 공존할 때, As(V)는 매우 안정한 상태로 존재함을 시사한다. 산화/환원 반응에는 이

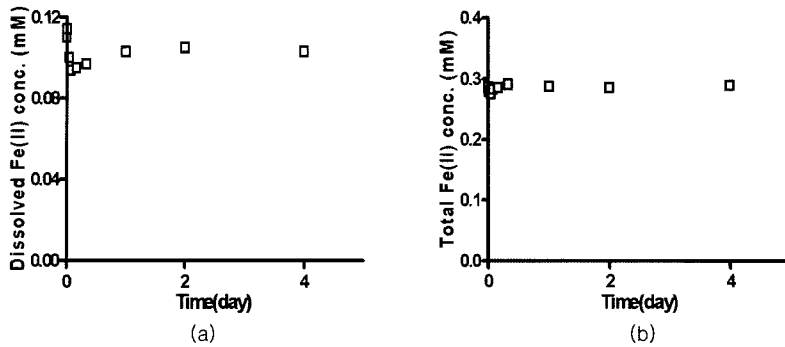


Fig. 4. Heterogeneous reduction of As(V) by sorbed Fe(II): (a) dissolved Fe(II) with goethite and (b) total Fe(II) with goethite at pH 7. Experimental conditions: [As(V)]=0.1 mM, [Fe(II)]=0.3 mM, [goethite]=1 g/L.

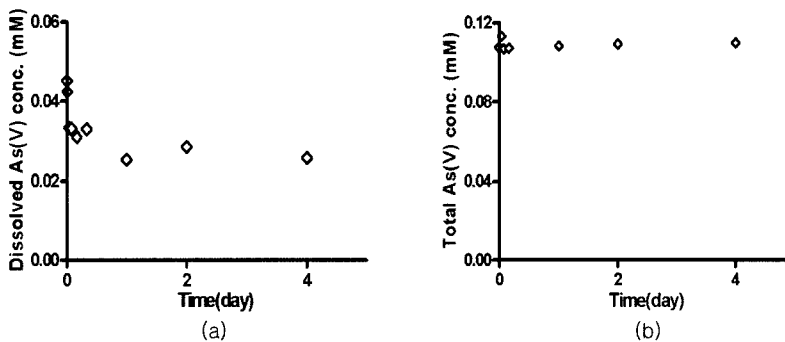


Fig. 5. Heterogeneous reduction As(V) by Fe(II): (a) dissolved As(V) with goethite and (b) total As(V) with goethite at pH 7. Experimental conditions: [As(V)]=0.1 mM, [Fe(II)]=0.3 mM, [goethite]=1 g/L.

처럼 안정하지만, 고농도[약 1 mM의 Fe(II)와 0.5 mM As(V)] 및 높은 pH 조건에서 (>8.5) 침전반응 하여 심플레사이트 (symplesite)  $[\text{Fe}(\text{II})_3(\text{As}(\text{V})\text{O}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 를 형성한다는 결과가 보고된 바 있다 (Johnston과 Singer, 2007b).

### 3.3. Fe(II)의 산화에 미치는 As(V)의 영향

Fe(II)의 산화에 미치는 As(V)의 영향을 알아보기 위해 무산소 조건을 유지한 반응기 안에 0.3 mM Fe(II) 용액을 주입한 후 0.1 mM As(V) 용액이 존재할 때와 Fe(II) 용액만 존재할 때, 용존산소에 의한 Fe(II)의 산화반응에 대한 연구를 수행하였다. 1 mL의 공기를 주입한 후, Fe(II) 용액만 존재할 때의 산화반응과 Fe(II)-As(V) 혼합용액에서의 산화반응은 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 미량의 철산화물이 생성된 불균질환경에서 추가적으로 2 mL의 공기를 주입하였다. Fe(II)-As(V) 혼합용액에서의 산화반응이 Fe(II) 용액만 존재할 때의 산화반응과 비교하였을 때 느리게 진행됨을 나타내었다. Fe(II)의 농도는 8일 동안 약 0.185 mM

감소하였으나, Fe(II)-As(V) 혼합용액에서는 약 0.05 mM 이 감소하였다 (Fig. 6). 이 결과는 As(V)가 Fe(II)의 산화반응을 저해하는 영향을 주었기 때문이라 사료된다. 이는 주어진 실험조건에서 주요 화학종인  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ 가 Fe(II)와 complex를 형성하여 Fe(II)로부터 산소 분자로의 전자 전달을 방해하는 것으로 사료된다 (Luther, 1987). 더불어, Philippe *et al.* (2009)에 의해 보고된 바에 의하면 As(V)가 green rust와 같은 철산화물의 결정화에 부정적인 영향을 준다고 보고하였으며, Thoral *et al.* (2005)은 As(III)가 Fe(II)의 중합반응 및 침철석과 레피도크로사이트 (Lepidocrosite)의 형성을 저해한다고 보고하였다.

## 4. 결론 및 토의

본 연구에서는 균질 및 불균질 침전반응 조건에서 Fe(II)와 As(V)의 산화/환원 반응 여부와 As(III)가 대체된 자철석으로의 침전 여부를 알아보았다. Fe(II)가 Fe(III)로 산화되면서 As(V)의 As(III)로의 환원반응을

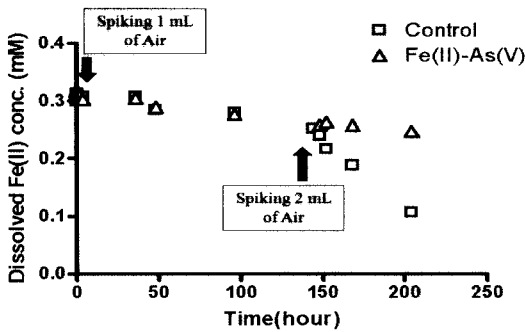


Fig. 6. Oxidation kinetics of Fe(II) by dissolved oxygen in the absence (control) and in the presence of As(V). Experimental conditions: [As(V)]=0.1 mM, [Fe(II)]=0.3 mM. Air was spiked as indicated.

유도하였지만, 균질조건에서의 환원반응 실험에서 용존 Fe(II)에 의한 As(V)의 환원반응은 일어나지 않았으며, 불균질조건에서의 환원반응 실험 결과에서도 침철석 표면에 흡착된 Fe(II)에 의한 흡착된 As(V)의 환원반응은 일어나지 않았다. 또한 Fe(II)의 산화반응에 미치는 As(V)의 영향에 대한 회분식 실험 결과는 As(V)가 Fe(II)의 산화반응을 저해하는 영향을 주었고, 균질한 조건에서 보다 불균질한 조건에서 As(V)가 Fe(II)의 산화반응을 저해하는 영향이 명확하게 나타난 것으로 사료된다. 이런 결과들은 무산소 및 지하 환경에서 As(V)가 매우 안정한 상태로 존재하고 있고 Fe(II)의 산화반응도 느리게 일어남을 시사한다. 이는 주어진 지구화학적 조건에서 비소에 대한 장기적인 화학적 거동의 이해에 도움을 줄 것이라고 사료된다.

## 사 사

우리는 21세기 프론티어 연구개발사업 분야 중 수자원의 지속적 확보기술개발사업단 (3-4-3), Brain Korea 21, 신진교수지원사업(D0028), 한국광해관리공단 및 2009 KIST 기관고유사업의 연구비지원에 감사드린다.

## 참고문헌

Ahmad, S.A., Bandaranayake, D., Khan, A.W., Hadi, S.A., Uddin, G. and Halim, M.A. (1997) Arsenic contamination in ground water and arsenicosis in Bangladesh. *Int. J. of Environ. Health Research*, v.7, p.217-276.

Bang, S.B., Johnson, M.D., Korfiatis, G.P. and Meng, X. (2005a) Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Res.*, v.39, p.763-770.

Bang, S.B., Korfiatis, G.P. and Meng, X. (2005b) Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. of Haz. Mat.*, v.121, p.61-67.

Boccelli, D.L., Small, M.J. and Dzombak, D.A. (2005) Enhanced coagulation for satisfying the arsenic maximum contaminant level under variable and uncertain conditions. *Environ. Sci. Technol.*, v.39, p.6501-6507.

Buchet, J.P. and Lauwerys, R. (1994) Interpretation of inorganic arsenic metabolism in humans in the light of observations made in vitro and in vivo in the rat. *Appl. Oranomet. Chem.*, v.8, p.191-196.

Cullen, W.R. and Reimer, K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, v.89, p.713-764.

Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of As(V) and As(III) sorption onto iron oxide minerals: Implication for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, v.37, p.4182-4189

Duff, M.C., Coughlin, J.U. and Hunter, D.B. (2002) Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.66, p.533-3547.

Fendorf, S.E. and Li, G. (1996) Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. *Environ. Sci. Technol.*, v.30, p.1614-1617.

Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Kukkadapu, R.K., McKinley, J.P., Heald, S.M., Liu, C. and Plymale, A.E. (2004) Reduction of  $TcO_4^-$  by sediment-associated biogenic Fe(II). *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.68, p.3171-3187.

Jeon, B.H., Dempsey, B.A. and Burgos, W.D. (2003) Kinetics and mechanisms for reactions of Fe(II) with iron(III) oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v.37, p.3309-3315.

Jeon, B.H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D. and Royer, R.A. (2004) Low-temperature oxygen trap for maintaining strict anoxic environment. *J. Environ. Eng.(ASCE)*, v.130, p.1407-1410.

Jeon, B.H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D., Barnett, M.O. and Roden E.E. (2005) Chemical reduction of U(VI) by Fe(II) at the solid-water interface using natural and synthetic Fe(III) oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v.39, p.5642-5649.

Johnston, R.B. and Singer P.C. (2007a) Redox reactions in the Fe-As-O<sub>2</sub> system. *Chemosphere*, v.69, p.517-525.

Johnston, R.B. and Singer P.C. (2007b) Solubility of symplectite (ferrous arsenate): implications for reduced groundwaters and other geochemical environments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.71, p.101-107.

Liger, E., Charlet, L. and Van Cappellen, P. (1999) Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II)-spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.63, p.2939-2955.

Luther, G.W. (1987) Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.51, p.3193-3199.

Refaat, P., Girault P, Jeannin M. and Rose J. (2009) Influence of arsenate species on the formation of Fe(III) oxyhydroxides and Fe(II-III) hydroxychloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.332, p.26-35.

Richmond, W.R., Loan, M., Morton, J. and Parkinson, G.M. (2004) Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control. *Environ. Sci.*

- Technol., v.38, p.2368-2372.
- Samanta, G. and Clifford, D.A. (2005) Preservation of inorganic arsenic species in groundwater. Environ. Sci. Technol., v.39, p.8877-8882.
- Sedlak, D.L. and Chan, P.G. (1997) Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. Geochim. Cosmochim. Acta, v.61, p.2185-2192.
- Stumm, W. and Sulzberger, B. (1992) The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. Geochim. Cosmochim. Acta, v.56, p.3233-3257.
- Su, C. and Puls, R.W. (2004) Significance of iron(II-III) hydroxycarbonate green rust in arsenic remediation using zero-valent iron in laboratory column tests. Environ. Sci. Technol., v.38, p.5224-5231.
- Thoral, S., Rose, J., Garnier, J. M., Geen, A. C., Refait, P., Traverse, A., Fonda, E., Nahon, D. and Bottero, J. Y. (2005) XAS study of iron and arsenic speciation during Fe(II) oxidation in the presence of As(III). Environ. Sci. Technol., v.39, p.9478-9485.
- Xu, H., Allard, B. and Grimvall, A. (1991) Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. Water Air Soil Pollution, v.57, p.269-278.
- Zachara, J.M., Heald, S.M., Jeon, B.H., Kukkadapu, R.K., Dohnalova, A.C., Mckinley, J.P., Moore, D.A. and Liu, C. (2007) Reduction of pertechnetate[ $Tc(VII)$ ] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products. Geochim. Cosmochim. Acta, v.71, p.2137-2157.
- Yan, X.P., Kerrich, R. and Hendry, M.J. (2000) Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence. Geochim. Cosmochim. Acta v.64, p.2637-2648.

---

2009년 10월 7일 원고접수, 2009년 10월 21일 게재승인