

## 적철석(Hematite) 표면의 비소 흡착 특성

### Characterization of Arsenic Adsorption onto Hematite

김 성 희(Seong Hee Kim) · 이 우 춘(Woo Chun Lee) ·  
조 현 구(Hyen Goo Cho) · 김 순 오(Soon-Oh Kim)\*

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

요약 : 철 (산수)산화물들 중 지표환경에서 가장 안정된 형태로 알려진 적철석의 비소에 대한 흡착제로서의 다양한 특성을 조사하고 비소와의 흡착특성을 규명하였다. 본 연구에서 합성된 적철석은 31.8 g m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가졌으며, 전위차 적정법(potentiometric titration)에 의해 측정된 영전하점(point of zero salt effect, PZSE)은 8.5로 비소에 대한 높은 흡착능은 이러한 적철석의 특성들에 기인한 것으로 판단된다. 동일한 수용상 농도와 pH 2.0~12 범위에서 3가 비소와 5가 비소의 적철석에 대한 흡착량을 비교한 결과 3가 비소가 5가 비소보다 큰 흡착량을 보였다. 그리고 pH에 따른 흡착경향은 3가 비소의 경우에는 pH 9.2까지 지속적으로 흡착량이 증가하다가 그 이상의 pH에서는 흡착량이 급격하게 감소한 반면, 5가 비소는 pH 2.0에서 가장 높은 흡착량을 나타내다가 pH가 증가하면서 지속적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 이러한 pH에 따른 흡착특성은 pH에 따라서 적철석의 표면전하 특성과 비소 화학종의 존재형태가 변화하기 때문인 것으로 판단된다. 흡착 반응속도에 대한 실험 결과에 의하면, 두 비소 중 모두 20시간 이내에 평형 흡착에 도달하는 것으로 나타났다. 그리고 비소의 화학종과 관계없이 적철석과의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 반응속도 모델로는 유사이차(Pseudo-second-order) 모델로 평가되었으며, 5가 비소가 3가 비소보다 반응속도상수가 크게 나타났다.

주요어 : 적철석, 3가 비소, 5가 비소, 흡착 평형론, 흡착반응속도론

**ABSTRACT** : Hematite has been known to be the most stable form of various iron (oxyhydr)oxides in the surface environments. In this study, its properties as an adsorbent were examined and also adsorption of arsenic onto hematite was characterized as well. The specific surface area of hematite synthesized in our laboratory appeared to be 31.8 g m<sup>2</sup>/g and its point of zero salt effect, (PZSE) determined by potentiometric titration was observed 8.5. These features of hematite may contribute to high capacity of arsenic adsorption. From several adsorption experiments undertaken at the identical solution concentrations over pH 2~12, the adsorption of As(III) (arsenite) was greater than that of As(V) (arsenate). As of pH-dependent adsorption patterns, in addition, arsenite adsorption gradually increased until pH 9.2 and then sharply decreased with pH, whereas adsorption of arsenate was greatest at pH 2.0 and steadily decreased with the increasing pH from 2 to 12. The characteristics of these pH-dependent adsorption patterns might be caused by combined effects of the variation in the chemical speciation of arsenic and the surface charge of hematite. The experimental results on adsorption

\*Corresponding author: +82-55-772-1477, E-mail: sokim@gnu.ac.kr

kinetics show that adsorption of both arsenic species onto hematite approached equilibrium within 20 h. Additionally, the pseudo-second-order model was evaluated to be the best fit for the adsorption kinetics of arsenic onto hematite, regardless of arsenic species, and the rate constant of As(V) adsorption was investigated to be larger than that of As(III).

**Key words** : hematite, As(III) (arsenite), As(V) (arsenate), adsorption equilibria, adsorption kinetics

## 서 론

비소(arsenic)는 자연계에서 비교적 넓은 영역에 분포하고 있으며, 최근 심각한 환경문제를 야기하는 오염물질로 여겨지고 있다. 특히 휴·폐광지역의 대표적인 오염물질인 중금속과 더불어 비소에 대한 처리가 중요한 관심사로 대두되고 있다.

비소의 독성은 산화상태와 유기, 무기 형태에 따라서 달라지는데 일반적으로 환원, 무기형태가 산화, 유기형태보다 독성이 크고, 3가 비소가 5가 비소보다 용해도 및 이동도가 높다고 알려져 있다(Raven *et al.*, 1998). 비소는 토양 및 자연수 등의 자연환경에서 +3, +5, 0, -3 등의 매우 다양한 산화가로 나타나는데, 0가 비소는 자연 상에서 산출 빈도가 매우 낮고 -3가 비소는 극도의 환원환경에서만 산출되기 때문에 자연환경에서 가장 산출 빈도가 높은 3가 비소(arsenate)와 5가 비소(arsenite)에 대하여 대부분의 연구가 집중되어 왔다(Williams and Silver, 1984; Inskip *et al.*, 2002).

비소의 거동에 영향을 미치는 광물 종들은 주로 알루미늄, 철 (산수)산화물[iron (oxyhydr)oxides], 망간(수)산화물, 방해석, 황화물, 카올리나이트, 그리고 몬몰리오나이트와 같은 다양한 고형물이 비소의 거동에 가장 큰 영향을 미친다고 알려져 있다(La Force *et al.*, 2000). 이 중에서도 영가철(zero-valent iron)과 철 (산수)산화물을 이용한 비소흡착 방법이 비소제거 효과가 가장 뛰어난 것으로 입증되었다(Fuller *et al.*, 1993; Wilkie and Hering, 1996; Raven *et al.*, 1998; Dixit *et al.*, 2003; Masue *et al.*, 2007). 영가철과 철 (산수)산화물에 대한 강한 흡착력을 가지고 있어서 국내에서도 최근 이들을 이용한 비소 제거 방법들이 활발하게 연구되어지고 있다(Ko *et al.*, 2004; 2005; Jeong *et al.*, 2008; Jung *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2011).

적철석(hematite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 자연 상에 널리 분포하는 대표적인 철 (산수)산화물의 일종이다. 일

차 광물들이 지표에 노출되어 풍화됨에 따라 생성되는 이차 광물은 열역학적으로 가장 안정한 형태의 산화철 광물로 알려져 있다. 적철석은 비교적 큰 비표면적을 가졌으며, ferrihydrite와 침철석(goethite) 등과 유사한 비소 흡착 능력을 지닌 것으로 알려져 있다(Raven *et al.*, 1998; Jain *et al.*, 1999; Jung *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2011).

본 연구에서는 철 (산수)산화물의 일종인 적철석을 실험실에서 합성하여, 비소 화학종에 따른 적철석의 표면 흡착특성을 고찰하기 위하여 수행되었다. 실험실에서 합성한 적철석의 대표적인 광물학적, 물리화학적 특성을 분석하여 비소의 흡착반응을 해석하는 데 이용하였으며, 평형론과 반응론에 근거한 흡착실험을 수행하였다. 뿐만 아니라 pH 변화에 따른 비소 화학종별 흡착특성을 조사하고, 흡착 등온식을 통해 적철석과 비소 사이에서 발생하는 표면 흡착특성을 평가하였다.

## 실험재료 및 방법

### 적철석의 합성 및 특성 분석

본 연구에 사용된 순수한 적철석의 합성은 Schwertmann and Cornell (2000)이 제안한 방법을 이용하여 실험실 내 25°C의 조건에서 합성되었다. 500 mL 용량 플라스크에 0.2 M Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O을 제조한 후 용량 플라스크의 입구를 은박지로 봉인 후 98°C로 예열된 오븐에서 7일 동안 반응시킨 후 주의 깊게 상등액을 분리하였다. 상등액을 분리한 고형물 내 존재하는 전해질 물질을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 3회 이상 반복 세척을 하고, 7,000 rpm에서 5분간 원심분리하여 상등액과 고형물을 분리한 후 40°C에서 완조건조시킨 후 다음 실험 때까지 데시케이터에서 보관하였다.

모든 실험 및 분석에 사용된 적철석은 200 mesh 체로 전처리하여 사용하였으며, 적철석의 대표적인

광물학적, 물리화학적 특성을 분석하였다. X선 회절분석을 수행하여 적철석의 합성여부와 불순물 포함여부를 확인하였으며, 합성된 적철석은 화학 조성과 형태상의 특성을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산분광기(EDS)를 이용하여 분석하였다. 그리고 흡착제로서의 주요한 특성인 적철석의 비표면적과 영전하점(Point of zero charge, PZC) 등을 측정하였다. 비소 흡착실험에서 사용된 pH 범위에서 적철석이 흡착제로서 안정한가를 검토하기 위하여 pH 변화에 따른 적철석의 용해도 실험을 실시하였다. X선 회절분석은 Siemens D5005 X-ray Diffractometer (40 kV, 35 mA, 주사속도 : 0.01 %/sec, 주사시간 : 4 h 43 min)를 사용하였으며, 일반적으로 사용되는 Cu-K $\alpha$  주사선은 철에 강하게 흡수되기 때문에 Co-K $\alpha$  주사선을 이용하였다. 합성된 적철석의 조직 특성과 화학적 조성 분석은 SEM (philips XL30S FEG, Netherlands)과 EDS (Jeol JSM-6380LV, Japan)를 이용하여 수행하였다. 그리고 적철석의 비표면적은 미세 기공 물리흡착 분석기(micro pore physisorption analyzer, ASAP-2020M모델, Micromeritics, 미국)를 이용하여 분석하였다.

#### 적철석의 영전하점(Point of zero charge) 측정

전위차 적정법(Potentiometric titration)을 이용하여 적철석의 영전하점을 측정하였다. 전위차 적정법은 서로 다른 이온강도 하에서 pH를 변화시키면서 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>의 흡착량을 측정해서 최종적으로 흡착제의 표면전하를 측정한다(Stumm, 1992; Kraepiel *et al.*, 1998; Singh and Uehara, 1998; Jain *et al.*, 1999).

실험방법은 200 mesh 체로 전처리한 적철석 1 g을 각기 다른 이온강도 0.1, 0.01, 0.001 M의 NaCl 수용액 100 ml와 혼합하고 막대자석으로 충분히 교반시킨다. 그런 다음 0.5, 0.05 M HCl과 0.5, 0.05 M NaOH를 일정한 시간 간격으로 일정량을 주입하여 pH를 조정한다. 이러한 과정을 걸쳐서 측정된 pH, 주입된 HCl 또는 NaOH의 농도와 주입량을 아래의 식에 대입하여 표면전하를 계산한다. 그리고 측정된 pH별 계산된 표면전하를 그래프로 도식화하였다. 이때 일정한 시간 간격으로 측정된 표면전하량 곡선들은 상이한 이온강도 하에 한 점에서 교차하게 된다. 그런데 이 점에서는 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>이온의 흡착이 이온강도의 영향을 받지 않게 되는

때 이때의 pH를 PZSE (point of zero salt effect)라 한다(Stumm, 1992; Lee *et al.*, 1993; Kraepiel *et al.*, 1998; Singh and Uehara, 1998; Jain *et al.*, 1999).

$$\sigma_0 = (C_A - C_B) - (H^+ - OH^-)$$

이때  $\sigma_0$ 는 표면전하(mmol/g adsorbent)를 나타내고, A와 B는 각각 적정에 이용된 산(HCl)과 염기(NaOH)를 지시한다. 또한  $(C_A - C_B)$ 는 전위차 분석에서 투여된 산이나 염기의 농도(M), 즉 (HCl) 투여량 - (NaOH)투여량을 의미한다. 그리고 마지막으로 (H<sup>+</sup>)는 10<sup>-pH</sup>, (OH<sup>-</sup>)는 10<sup>-(pK<sub>w</sub>-pH)}</sup>을 나타내고, pK<sub>w</sub>는 -logK<sub>w</sub>, K<sub>w</sub>는 물의 해리상수를 의미한다.

#### 적철석의 안정성 평가

본 연구에서 이용된 pH 범위 내에서 적철석이 비소의 흡착제로서 안정한지를 평가하기 위하여 적철석의 용해도 실험을 실시하였다. 적철석의 용해도를 평가하기 위하여 배경용액을 0.1 M NaOH와 0.1 M HCl을 사용하여 pH 범위를 2~11까지 조절된 0.01 M NaCl 전해질 용액을 제조하였다. 200 mesh 체로 전처리한 적철석을 원심분리기용 튜브에 0.5 g 담고, 여기에 제조한 전해질 용액을 20 mL 주입하였다. 주입한 후 24시간 동안 200 rpm으로 교반 후 7,000 rpm으로 상등액을 원심 분리하였다. 이렇게 제조한 상등액을 0.45  $\mu$ m 실린지 필터로 여과하여 유도결합플라즈마분광계(ICP-OES, 4300, 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 철 농도를 분석하여 적철석의 용해도를 평가하였다.

#### 비소 흡착실험

본 연구에서는 평형론적 관점과 반응속도론적 관점에서 적철석과 비소의 흡착특성을 규명하기 위하여 각각의 실험이 구성되었다. 먼저 평형실험을 흡착 등온식(adsorption isotherms)을 얻기 위한 실험과 pH에 따른 흡착 특성을 파악하기 위한 pH-edge 실험을 이루어졌다. 이러한 평형실험 결과를 바탕으로 적철석과 비소의 흡착반응속도를 고찰하기 위하여 반응속도(kinetic) 실험을 수행하였다.

모든 실험에서 비소의 흡착제로 사용된 적철석은 앞에서 상술한 바와 같이 Schwertmann & Cornell

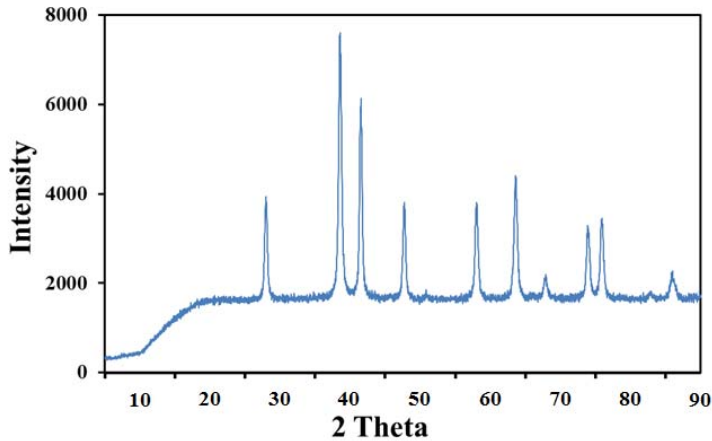


Fig. 1. X-ray diffractogram of hematite synthesized in the laboratory.

(2000)가 제안한 방법으로 실험실에서 합성하여 완전 건조시킨 후 200 mesh로 체 걸음하여 사용하였다. 모든 실험에서 사용된 공통적인 실험조건들은 다음과 같다. 먼저 배경용액(stock solution)은 0.01 M NaCl 전해질 용액에 3가 비소( $\text{NaAsO}_2$ )와 5가 비소( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하여 제조하였으며, 제조된 배경용액의 pH를 조절하기 위하여 0.1, 0.01, 0.001 M HCl과 NaOH 용액을 이용하였다. 실험의 정확도와 신뢰성을 높이기 위하여 모든 실험은 이중시료를 이용하여 중복으로 수행되었으며, 시약은 분석용 등급을 사용하였고, 3차 초순수(18 M $\Omega$ )를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 흡착 반응이 완료된 샘플은 7,000 rpm으로 5분간 원심분리하고, 분리된 상등액은 0.45  $\mu\text{m}$  실린지 필터를 사용하여 여과하였다. 모든 분석시료는 경상대학교 공동실험실습관의 유도결합플라즈마 분광기(ICP, OPTIMA 5300DV 모델, Perkin Elmer사, 미국)와 흑연로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu사, 일본)를 이용하여 분석하였다.

비소와 적철석의 평형흡착 특성을 이해하기 위하여 수행된 흡착등온식을 얻기 위한 평형실험에서는 3가와 5가 비소가 동일하게 0.013, 0.067, 0.133, 0.267, 0.400, 0.667, 1.335, 2.669, 4.004, 5.339, 6.673 mM 등의 농도를 갖는 용액이 이용되었다. 이때 pH는 2.0, 4.0, 7.0, 9.2, 11.0으로 조절하여 수행하였다. 50 mL의 튜브에 적철석 0.05 g과 비소 배경용액 20 mL을 혼합(고액비 1:400)하여 24시간 동안 200 rpm으로 교반 후 여과하여 용액 내 비소의 농도를 분석하였다.

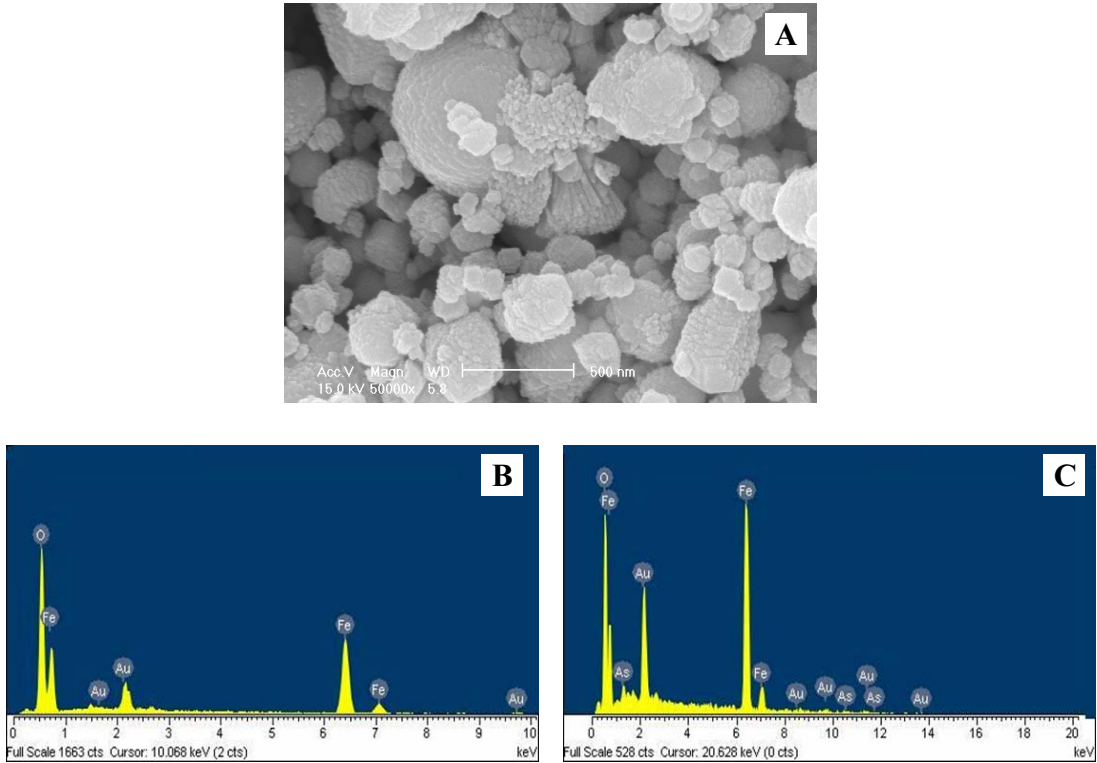
pH에 따른 평형흡착 특성을 파악하기 위하여 수행된 pH-edge 실험에서는 최소 0.133 mM에서 0.667, 1.335, 6.673 mM과 최대 13.347 mM로 비소 용액을 제조하고, pH는 2.0~12 범위에서 총 11개 pH 조건에서 실험을 수행하였으며, 그 외 실험방법은 위의 흡착등온식 실험과 동일하게 수행하였다.

마지막으로 비소와 적철석의 흡착 반응에 있어서 시간에 따른 경향성을 알아보기 위해 반응속도 실험을 실시하였다. 평형실험의 결과 3가 비소는 pH 9.2, 5가 비소는 pH 2에서 수행하였으며 이때의 비소 배경용액 농도는 1.067, 6.673 mM이었다. 반응속도 실험 동안 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90 min, 2, 6, 8, 12 h, 1, 2, 3 day로 총 15개 시점을 선정하여 상등액 시료를 채취하여 비소 농도 분석을 수행하였으며, 그 외 조건은 평형 및 pH-edge 실험들과 동일하게 수행하였다.

## 실험 결과 및 토의

### 적철석의 특성 분석 결과

본 실험에서 흡착제로 사용하기 위하여 실험실에서 합성된 적철석의 X선 회절분석 결과를 그림 1에 도시하였다. 분석결과 Schwertmann and Cornell (2000)가 제시한 적철석의 X선 회절분석 결과와 일치한 것으로 나타났다. SEM/EDS 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. SEM 분석결과, 합성된 적철석은 반자형의 전형적인 형태를 보이는 것을 관찰할 수 있었다(그림 2-A). 비소 흡착 전후의 적철석에 대한 EDS 분석 결과, 흡착 전후 공통적으로 철



**Fig. 2.** (A) SEM image of hematite and its EDS results, (B) before and (C) after adsorption of arsenic using 0.05 g hematite and 20 mL of 13.347 mM As(III) solution at pH 7.0.

(Fe), 산소(O), 코팅에 사용한 금(Au)에 대한 피크가 확연히 보이는 것을 확인할 수 있으며, 흡착 후 비소(As) 피크를 보임으로써 비소의 흡착이 잘 된 것을 알 수 있었다(그림 2-B, C).

본 연구에서 측정된 적철석의 비표면적과 다른 대표적인 철 (산수)산화물 비표면적을 비교하여 표 1에 정리하였다. 적철석의 비표면적 측정 결과, 31.8 (m<sup>2</sup>/g)의 값으로 다른 대표적인 철 (산수)산화물들과 비교해보았을 때, 자연 상태에서 빈번하게 산출되는 침철석과 자철석 등과 같은 광물들보다는 높으며 비결정질의 ferrihydrite와 lepidocrocite 보다는 상대적으로 낮은 값으로 나타났다.

전위차 적정법(potentiometric titration)을 이용하여 적철석의 영전하점(point of zero salt effect, PZSE)을 측정된 결과를 그림 3에 도시하였으며, 측정된 적철석의 PZSE 값을 대표적인 철 (산수)산화물, 점토광물, 석영 등의 PZSE 값들과 비교하여 표 2에 정리하였다. 자연 상에 존재하는 대부분의 고형물은 pH에 따라서 표면 전하 특성이 달라진

**Table 1.** Specific surface area of the laboratory-synthesized hematite used in this study and other typical iron (oxyhydr)oxides and zerovalent iron

	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	31.8 <sup>a</sup> , 30 <sup>b</sup>
Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)	29.2 <sup>c</sup> , 20 <sup>b</sup>
Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH)	30 <sup>b</sup>
Lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH)	70~80 <sup>b</sup> , 94.8 <sup>c</sup>
2-line ferrihydrite (Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	200~300 <sup>b</sup> , 247.4 <sup>d</sup>
Magnetite(FeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	16.6 <sup>e</sup> , 4~20 <sup>b</sup>
Zerovalent iron [Fe(0)]	24.4 <sup>f</sup> , 36.5 <sup>g</sup>

<sup>a</sup>measured in this work, <sup>b</sup>Schwertmann and Cornell (2000); <sup>c</sup>Lee *et al.* (2009); <sup>d</sup>Jung *et al.* (2008); <sup>e</sup>Jeong *et al.* (2008); <sup>f</sup>Ponder *et al.* (2000); <sup>g</sup>Lowry and Johnson (2004)

다. pH가 PZSE보다 크면, 수소의 해리반응이 우세하여 고형물의 표면은 음전하를 띠게 되고 반대

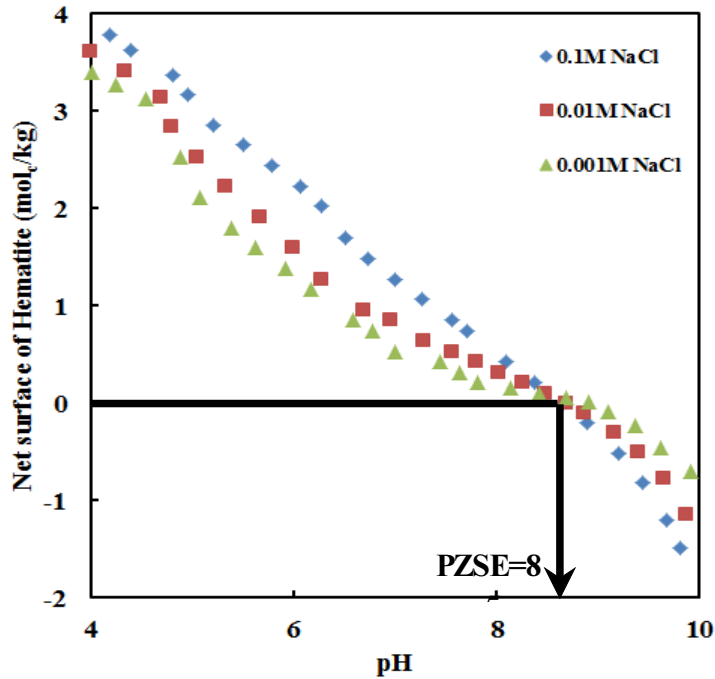


Fig. 3. Result of potentiometric titration of hematite at three ionic strengths.

Table 2. Point of zero salt effect(PZSE) of hematite and typical iron (oxyhydr)oxides and silicate minerals in nature

Mineral	PZSE	Reference
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8.5	this work
	6.4~7.2	Bai <i>et al.</i> (2004)
	8.1	Mamindy-Pajany <i>et al.</i> (2009)
Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)	7.6	Lee <i>et al.</i> (2009)
	7.2~9.3	Rietra <i>et al.</i> (2001); Nielsen <i>et al.</i> (2005); Carrasco <i>et al.</i> (2007); Jonsson <i>et al.</i> (2008)
Lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH)	6.6	Nowack <i>et al.</i> (1996)
	6.5~7.1	Lee <i>et al.</i> (2009)
Magnetite (FeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.6	He and Traina (2005)
	6.5	Jeong <i>et al.</i> (2008)
2-line ferrihydrite (Fe <sub>3</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	8.2	Jain <i>et al.</i> (1999)
	8.5	Jung <i>et al.</i> (2008)
Kaolinite Illite SiO <sub>2</sub>	4.5~6.0	Du <i>et al.</i> (1997)
	3.2	
	2.9~3.0	

로 pH가 PZSE보다 작으면 양전하를 띠게 된다. 산음이온(oxyanion)으로 존재하는 비소의 흡착은 pH가 PZSE보다 낮은 조건에서 잘 일어난다. 적철

석의 PZSE 분석결과, 8.5으로 측정되었는데 본 실험실에서 선행 연구되어진 다른 철 (산수)산화물들과 비교했을 때 가장 높은 PZSE값으로 나타났으며,

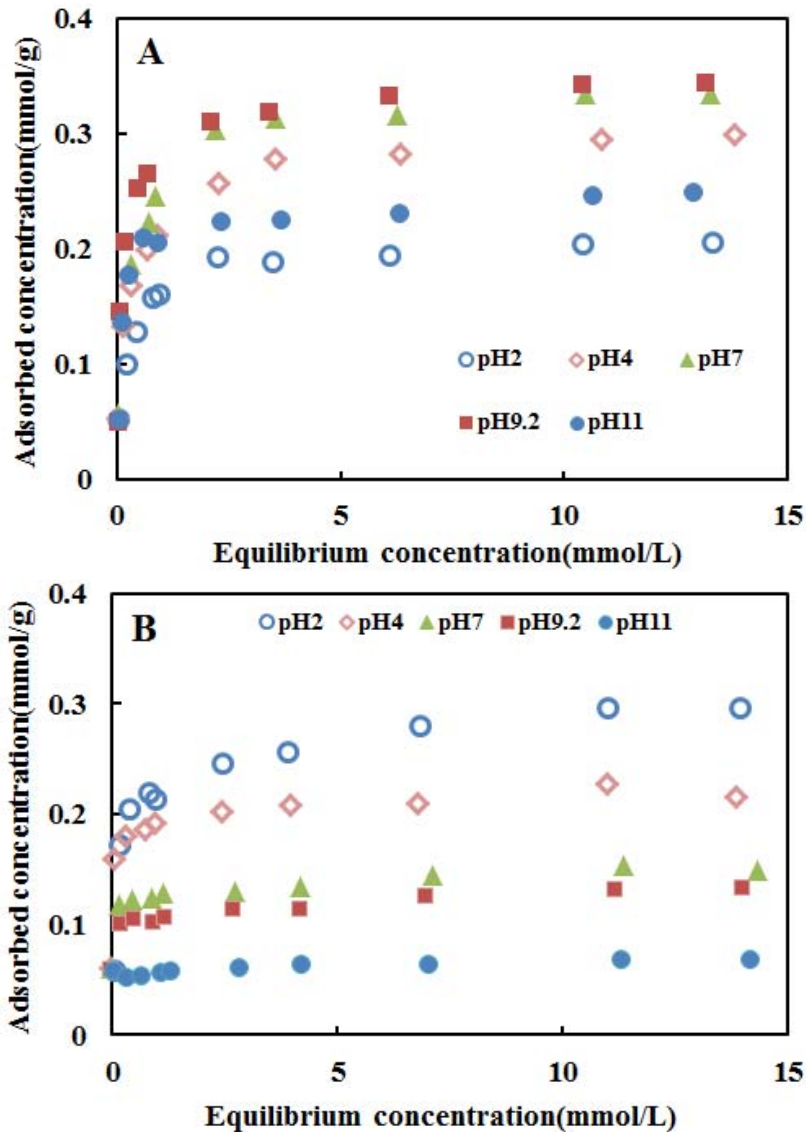


Fig. 4. Adsorption isotherms for (A) As(III) (arsenite) and (B) As(V) (arsenate) at pH 2, 4, 7, 9.2, and 11.

특히 점토광물과 규산염광물들보다는 훨씬 높게 나타났다. 이렇게 높은 적철석의 PZSE는 비소와 같이 음이온 형태로 존재하는 흡착질(adsorbate)을 제거하는 데 있어서 다른 철 (산수)산화물들이나 점토광물, 규산염광물들보다 유리한 값이라고 할 수 있다.

본 연구에서 사용된 적철석의 안정성을 평가하기 위하여 pH를 2~11까지 변화시키면서 적철석의 용해도를 측정하였다. 모든 pH 조건에서 용해되는

농도가 검출한계 이하로 나타나 흡착제로서 적철석의 안정성은 큰 문제가 없는 것으로 판단된다.

#### 평형흡착 실험 결과 및 흡착 등온식

적철석의 비소 흡착에 대한 평형흡착 실험 결과를 그림 4에 나타내었다. 먼저 3가 비소와 5가 비소의 흡착을 비교해 보면, 3가 비소와 5가 비소의 최대 흡착량이 유사하게 나타나는 것을 알 수 있다.

**Table 3.** Coefficients of determination ( $R^2$ ) between empirical data and four theoretical isotherms and their specific parameters

Parameter	pH					
	2	4	7	9.2	11	
Langmuir <sup>a</sup>	$R^2$	0.9995	0.9992	0.9993	0.9996	0.9989
	As(III) $K_L$	10.971	9.186	10.279	16.068	15.286
	$Q_0$	0.521	0.757	0.847	0.868	0.623
	$R^2$	0.9979	0.9984	0.9983	0.9980	0.9985
	As(V) $K_L$	9.719	22.319	11.969	9.485	10.972
	$Q_0$	0.868	0.623	0.380	0.332	0.174
Freundlich <sup>b</sup>	$R^2$	0.9379	0.9530	0.9554	0.9020	0.8777
	As(III) $K_F$	0.432	0.605	0.687	0.748	0.548
	n	5.244	4.623	4.589	4.822	5.917
	$R^2$	0.9264	0.9393	0.9883	0.9767	0.4436
	As(V) $K_F$	0.6310	0.5050	0.3360	0.2870	0.1550
	n	7.4290	9.3370	15.1750	13.3330	37.1750
BET <sup>c</sup>	$R^2$	0.9471	0.9852	0.9816	0.9990	0.9938
	As(III) $K_b$	11.483	14.511	17.057	47.927	117.436
	$q_m$	0.356	0.507	0.571	0.564	0.387
	$R^2$	0.9904	0.9963	0.9877	0.9769	0.9776
	As(V) $K_b$	194.4220	-132.5780	-144.5350	-700.3030	241.6410
	$q_m$	0.4430	0.3350	0.2190	0.1880	0.0980
Temkin <sup>d</sup>	$R^2$	0.9569	0.9862	0.9738	0.9894	0.9608
	As(III) A	2301.37	1783.25	2075.25	5425.49	15618.25
	B	0.057	0.083	0.093	0.088	0.057
	$R^2$	0.9743	0.952	0.9705	0.9543	0.4520
	As(V) A	222352	3564617	1403872042	28877446	1117416656
	B	0.0520	0.0340	0.0160	0.0170	0.0040

<sup>a</sup>  $1/q_e = [1/(K_L Q_0)](1/C) + 1/Q_0$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration, C is the equilibrium solution concentration,  $K_L$  is the equilibrium constant,  $Q_0$  is the maximum adsorption capacity

<sup>b</sup>  $q_e = K_F C^{1/n}$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration, C is the equilibrium solution concentration,  $K_F$  is the adsorption capacity at unit concentration, n is the adsorption intensity

<sup>c</sup>  $q_e = (q_m K_b C) / [(C_s - C)(1 + (K_b - 1)(C/C_s))]$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration,  $q_m$  is the amount of solute adsorbed in forming a complete monolayer, C is the equilibrium solution concentration,  $C_s$  is the saturation concentration of solute,  $K_b$  is the constant expressive of interaction with the surface

<sup>d</sup>  $q_e = B \ln A + B \ln C$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration, C is the equilibrium solution concentration, A is the Temkin isotherm constant, B is related to the heat of adsorption



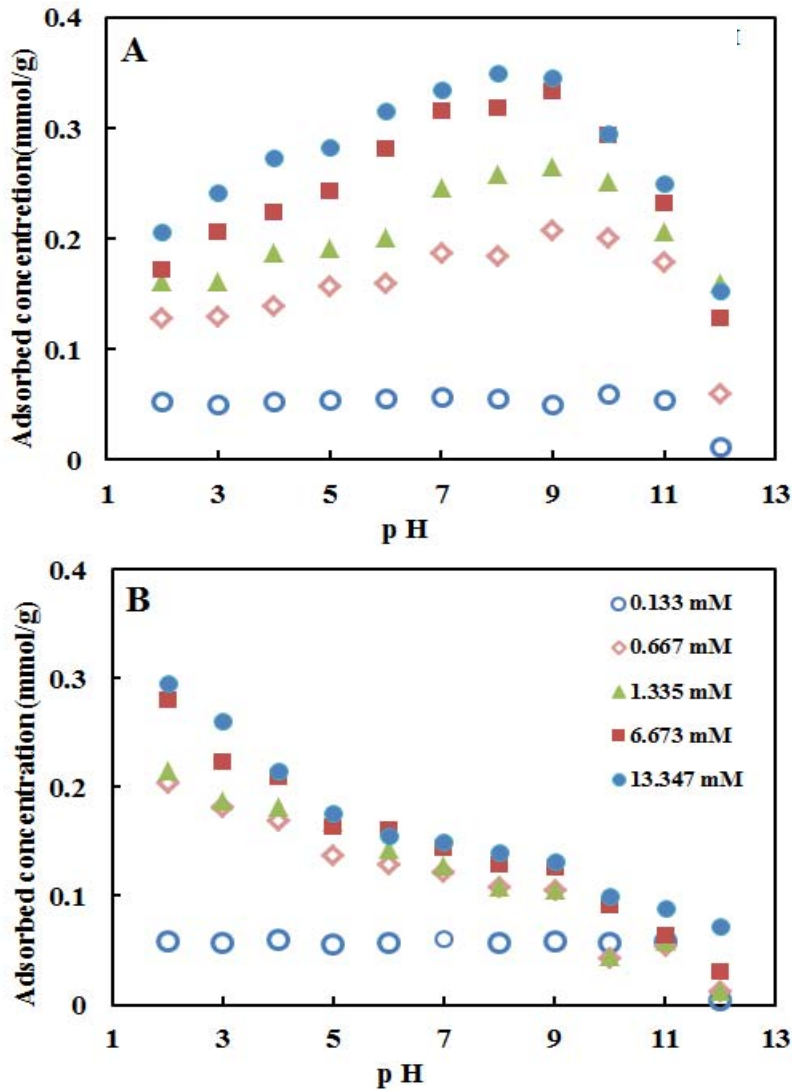


Fig. 5. Adsorption envelopes for arsenic on hematite for (A) As(III) (arsenite) and (B) As(V) (arsenate).

그리고 pH에 따른 두 비소종의 흡착 경향을 살펴 보면, 3가 비소는 pH 9.2에서 가장 높은 흡착량을 보이고, pH 11에서 흡착량이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다(그림 4-A). 하지만 5가 비소는 pH 2.0에서 가장 높은 흡착량을 보였으며, pH가 증가할수록 흡착량이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다(그림 4-B).

적철석과 각 비소 화학종간의 평형흡착 실험의 결과를 Langmuir, Freundlich, BET 및 Temkin의 흡착 등온식(adsorption isotherm)을 사용해 회귀분석을 했으며, 그 결과가 표 3에 나타나 있다. 먼저

각 흡착 등온식의 상관계수를 살펴보면, 두 비소종 모두 Langmuir 흡착 등온식이 가장 높은 상관계수를 나타내었으며, Langmuir 흡착 등온식에 비해 Freundlich 흡착 등온식의 상관계수가 비교적 낮게 나타나는데, 이를 통해 두 비소종과 흡착제인 적철석이 주로 단분자층으로 흡착이 이루어지는 것을 알 수 있다. BET 흡착 등온식에서 3가 비소는 pH 9.2, 5가 비소는 pH 2에서 주로 상관계수가 높게 나타나는데 이는 pH에 따른 비소 종과 흡착제의 표면 전하의 변화에 따라서 다분자층으로도 흡착이 가능하다는 것을 지시한다. 그리고 Lang-

**Table 4.** Coefficients of determination ( $R^2$ ) of kinetic models proposed for adsorption of arsenite at pH 7.0 and arsenate at pH 4.0 onto hematite (Yang *et al.*, 1995; Sparks, 1999; 2003; Jung *et al.*, 2008)

Model	As(III) at Neutral pH		As(V) at Acidic pH	
	$R^2$	k	$R^2$	k
Pseudo-zero-order	0.508	-0.382	0.965	-0.112
Pseudo-first-order	0.828	-0.743	0.916	-0.517
Pseudo-second-order	0.995	0.342	0.958	1.158
Power Function	0.969	0.339	0.916	0.179

muir와 Freundlich의 주요 상수값을 살펴보면, Langmuir 흡착 등온식의 최대흡착량( $Q_0$ )과 Freundlich 흡착 등온식의 흡착능력(K)을 나타내는 상수값 모두 3가 비소는 pH 9.2에서 가장 높고 pH 2에서 가장 낮게 나타났으며, 5가 비소의 경우 pH 2에서 최대흡착량이 가장 높고 pH가 증가함에 따라 순차적으로 최대흡착량이 감소하여 평형흡착실험 결과와 일치하게 나타났다(그림 4-A, B). 이러한 흡착 등온식에 대한 회귀 결과는 각 비소 종의 임의의 농도에서의 흡착량과 최대 흡착량을 예측하는 데 사용될 수 있을 뿐만 아니라 앞에서도 언급했듯이 단층 또는 다층의 흡착과 같은 흡착특성을 이해하는데 도움을 줄 수 있다.

pH에 따른 비소 흡착 특성

pH에 따른 적철석에 대한 비소의 흡착특성을 파악하기 위해서 수행된 pH-edge 실험 결과를 그림 5에 도시하였다. 실험 방법에서 소개하였듯이 농도에 따른 pH 영향을 살펴보기 위하여 저농도(0.133 mM)에서 고농도(13.347 mM)까지 나누어 실험을 수행하였다. 실험결과, 저농도와 고농도에서 모두 비슷한 경향을 나타내는데 먼저 3가 비소는 pH 9.0까지는 흡착량이 지속적으로 증가하다가 그 이상의 pH에서 흡착량이 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 이에 비해 5가 비소의 경우 초기 pH 2.0에서부터 pH가 증가함에 따라서 흡착이 지속적으로 감소하는 것으로 나타났다. 3가 비소의 최대흡착량은 저농도와 고농도에서 각각 0.053 mmol/g와 0.345 mmol/g으로 나타났으며, 5가 비소의 최대흡착량은 저농도에서 0.059 mmol/g, 고농도에서 0.296 mmol/g으로 나타났다.

철(산수)산화물과 비소의 흡착에 대한 기존 연구들에서 보고된 비소의 최대 흡착량을 살펴보면 레

피도크로사이트의 경우 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 3가의 비소의 최대 흡착량은 각각 0.149와 0.866 mmol/g로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 0.159 mmol/g, 고농도에서 0.255 mmol/g로 보고되었다(Lee *et al.*, 2009). 침철석은 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에 따라 각각 0.121, 0.333 mmol/g으로 나타났고, 5가 비소는 저농도에서 0.097 mmol/g, 고농도에서 132 mmol/g으로 조사되었다(Lee *et al.*, 2009). 자철석은 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 각각 0.046와 0.098 mmol/g으로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 0.046 mmol/g으로 나타났다(Jeong *et al.*, 2008). 그리고 2-line ferrihydrite의 경우 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도(13.35 mM)와 고농도(133.5 mM)에서 각각 0.523, 1.871 mmol/g으로 나타났고, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 0.513과 고농도에서 1.670 mmol/g으로 조사되었다(Jung *et al.*, 2008). 이와 같은 결과들을 바탕으로 동일한 조건에서 비소의 최대흡착량을 비교해 보면 2-line ferrihydrite > lepidocrocite > 적철석 > 침철석 > 자철석의 순으로 나타났다. 이러한 결과는 대표적인 철(산수)산화물에 대한 비소의 흡착량은 비소 화학종과 무관하게 영가철  $\approx$  2-line ferrihydrite > lepidocrocite > 적철석 > 침철석 > 자철석 > maghemite 순으로 나타난다는 기존 연구결과와 일치한다(Kim *et al.*, 2009). 또한 Dixit and Hering (2003)도 세 종류의 철(산수)산화물과 비소와의 흡착에 대한 연구에서 2-line ferrihydrite > 침철석 > 자철석 순으로 흡착량이 다르게 나타난다고 보고하였다. 한편 Giménez *et al.* (2007)은 그들의 연구결과 3가와 5가 비소 모두에 대하여 적철석 > 자철석 > 침철석의 순으로 흡착력이 감소한다고 보

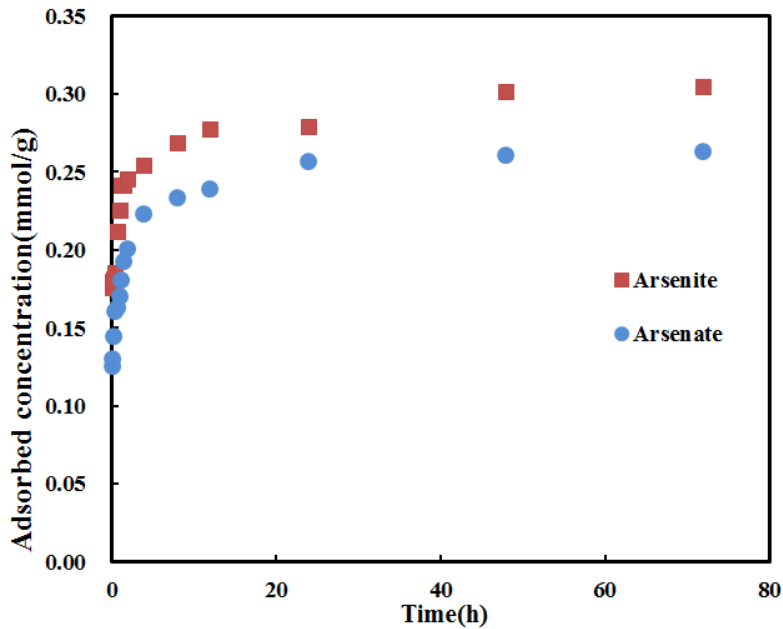


Fig. 6. Adsorption kinetics of As(III) (arsenite) at pH 7.0 and As(V) (arsenate) at pH 4.0 with 6.6736 mM of solution concentration for each arsenic species.

고한 바 있다. 이렇게 앞에서 언급한 연구결과들과 차이가 나는 것은 앞의 연구들은 모두 실험실에서 합성한 표준 철(산수)산화물들을 이용하여 비소와의 친화력을 연구한 결과인 데 비하여 Giménez *et al.* (2007)의 연구는 자연에서 채취한 철(산수)산화물들을 사용하였기 때문인 것으로 생각된다. 아쉽게도 그들의 연구에서 흡착제인 철(산수)산화물들에 대한 자료들을 제시하지 않아서 그 원인을 밝히기는 어렵지만 각 흡착제의 순도, 영전하점, 비표면적 등의 차이에 기인한 것으로 추정된다.

이상과 같이 pH에 따라서 비소의 흡착특성이 영향을 받는 것은 앞서 언급한 바와 같이 pH에 따른 흡착제 표면전하의 특성 변화와 수용액 내 비소의 화학종의 변화가 복합적으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 3가 비소는 pH 9.22 이하에서  $H_3AsO_3$  ( $pK_{A1} = 9.22$ )의 중성이온 형태로 존재하며, pH 9.22~12.13에서는  $H_2AsO_4^-$  ( $pK_{A2} = 12.13$ )의 1가 음이온 형태로, pH 13.4 이상에서는  $HAsO_4^{2-}$  ( $pK_{A3} = 13.4$ )의 2가 음이온 형태로 거동한다(Davis and Kent, 1990; Inskeep *et al.*, 2002). 본 연구에서 사용된 흡착제인 적철석의 영전하점이 pH 8.5 이기 때문에 pH가 8.5 이상 증가하게 되면 적철석의 표면의 음전하량이 증가하여 수용액 내 비소와

정전기적 반발력에 의해 흡착량이 감소하게 된다. 5가 비소의 경우 pH 2.24 이하에서  $H_3AsO_3$ 의 중성이온 형태로 존재하고,  $H_2AsO_4^-$  ( $pK_{A1} = 2.24$ ),  $HAsO_4^{2-}$  ( $pK_{A2} = 6.94$ )와  $AsO_4^{3-}$  ( $pK_{A3} = 12.19$ )의 형태로 거동하기 때문에 pH 2.0에서 5가 비소의 최대흡착이 이루어졌으며 pH가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다.

#### 흡착 반응속도

적철석의 표면에 비소의 화학종에 따른 상대적인 흡착경향을 파악하기 위하여 3가 비소와 5가 비소의 흡착속도를 고찰하였다. pH-edge 실험결과를 바탕으로 3가 비소는 pH 9.2에서, 5가 비소는 pH 4에서 6.673 mM로 실험하였다. 5가 비소는 pH 2.0에서 최대 흡착이 일어나지만, 실제 자연 상태에서 너무 낮은 pH이기 때문에 본 연구에서는 pH 4.0에서 5가 비소의 흡착 반응속도를 조사하였다. 평형에 도달하는 시간을 관찰한 결과 3가 비소와 5가 비소 모두 유사하게 20시간 이내에 평형에 도달하였다.

시간에 따른 비소의 흡착 양상을 평가하기 위해서 지금까지 널리 알려진 6가지 흡착반응속도 모

델의 결정계수( $R^2$ )값을 표 4에 정리하고 회귀분석하였다. 각 모델들의 상관계수를 비교해 본 결과, 먼저 흡착반응속도 모델의 상관계수 값을 비교한 결과 적철석과 비소의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 모델로는 3가 비소가 pseudo-second-order와 Power Function 모델이 가장 적합한 것으로 나타났으며, 5가 비소는 pseudo-first-order와 pseudo-second-order 모델이 가장 적합한 것으로 조사되었으나, 3가 비소와 5가 비소 두 비소 중에 가장 적합한 흡착반응속도 모델로는 Pseudo second order로 평가되었다. 이와 같은 회귀분석을 통하여 각 비소 중에 적합한 흡착반응속도 모델과 흡착속도상수를 알아낼 수 있고 이러한 결과를 이용하여 반응속도를 예측하거나 임의의 반응시간에서의 평형농도 및 흡착농도 등을 예측할 수 있다.

## 결 론

본 연구는 자연 상에서 널리 존재하는 철 (산수) 산화물들 중 적철석을 이용하여 비소와의 흡착 반응 특성을 알아보았다. 적철석은 Schwertmann and Cornell (2000)가 제안한 방법으로 실험실에서 합성하여 사용하였다. 또한 비소의 화학적 형태에 따른 적철석과의 반응특성을 규명하기 위하여 3가 비소(arsenite)와 5가 비소(arsenate)를 비교하여 연구하였다. 연구는 실험실에서 합성된 적철석의 다양한 광물학적, 물리학적 특성을 조사하여 비소의 흡착 특성을 해석하는 데 이용하였다. 흡착 실험은 흡착 등온식을 얻기 위한 평형실험(equilibrium), pH에 따른 흡착 특성을 파악하기 위한 pH-edge 실험, 흡착 반응 속도론적 관점에서 비소와의 흡착 반응 특성을 알아보기 위하여 kinetic 실험을 진행하였다.

연구 결과 영전하점은 8.5로 다른 철(산수)산화물들과 비교해서 가장 높게 나타난 반면 비표면적은  $31.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 비교적 낮게 나타났다. 적철석의 다양한 특성 중 특히 이러한 특성들에 의해서 적철석에 대한 비소의 흡착특성이 다른 철(산수)산화물과 다르게 나타나는 것으로 판단된다. 평형흡착 실험 결과 3가 비소가 5가 비소보다 적철석에 대한 친화도가 더 큰 것으로 나타났으며, Langmuir 등온식이 비소 화학종에 관계없이 적철석에 대한 비소의 흡착을 잘 묘사하는 것으로 나타났다. pH에 따른 비소의 흡착 특성을 살펴본 결과, 3가 비소는 pH 9.2에서 가장 높은 흡착량을 보였으며, pH 9.2보다 높은 pH에서 흡착량이 현저하게 감소하는 것

으로 나타났다. 5가 비소는 pH 2에서 가장 높은 흡착량을 보였으며, pH가 증가할수록 흡착량이 현저하게 감소하는 것으로 조사되었다. 적철석에 대한 비소의 흡착반응속도를 알아보기 위해 kinetic 연구를 수행한 결과 12~20시간 사이에서 최대 흡착량에 도달하였으며, 두 화학종과 자철석의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 모델로는 pseudo-second-order로 조사되었다. 적철석에 대한 비소의 흡착특성을 고찰하기 위한 거시적인(macroscopic) 본 연구를 통해 비소의 화학적 존재형태, 적철석의 다양한 특성(영전하점, 표면전하, 비표면적), 그리고 고 주변 pH 등이 적철석에 대한 비소의 흡착 특성을 좌우하는 것으로 확인되었다. 이러한 거시적인 연구결과는 X선 흡수 분광(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) 분석과 같은 미시적인(microscopic) 연구결과와 함께 종합적으로 해석되어야 흡착 메커니즘을 규명할 수 있으며 그 외 다양한 흡착 특성을 나타내는 원인을 밝힐 수 있을 것으로 생각된다.

## 사 사

논문은 2007년 정부재원 (교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원 (KRF-2007-313-C00755)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Bai, B., Hankins, N. P., Hey, M. J., and Kingman, S. W. (2004) In situ mechanistic study of SDS adsorption on hematite for optimized froth flotation. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 43, 5326-5338.
- Carrasco, N., Kretzchmar, R., Pesch, M.-L., and Kraemer, S. M. (2007) Low concentrations of surfactants enhanced siderophore-promoted dissolution of goethite. *Environmental Science & Technology*, 37, 3633-3638.
- Davis, J. A. and Kent, D. B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Schindler, P. W. (ed.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 23(1), 170-260.
- Dixit, S. and Hering, J. G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37, 4182-4189.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 221-231.

- Fuller, C. C., Davis, J. A., and Waychunas, G. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2271-2282.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials.*, 141, 575-580.
- He, Y.T. and Traina, S.J. (2005) Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environmental Science & Technology*, 39, 4499-4504.
- Inskip, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. In: Frankenberg, W.T., Jr. (ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, 183-215.
- Jain, A., Raven, K.P., and Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH release stoichiometry. *Environmental Science & Technology*, 33, 1179-1184.
- Jeong, H.S., Lee, W.C., Cho, H.G., and Kim, S.O. (2008) Study on adsorption characteristics of arsenic on magnetite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 21, 227-237 (in Korean with English abstract).
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., and Loring, J.S. (2008) Adsorption of glyphosate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. *Environmental Science & Technology*, 42, 2464-2469.
- Jung, Y.I., Lee, W.C., Cho, H.G., Yun, S.T., and Kim, S.O. (2008) Adsorption of arsenic onto two-line ferrihydrite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 21, 227-237 (in Korean with English abstract).
- Kim, S.O., Lee, W.C., Jeong, H.S., and Cho, H.G. (2009) Adsorption of arsenic on goethite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 22, 177-189 (in Korean with English abstract).
- Ko, I., Kim, J.Y., Kim, K.W., Ahn, J.S., and Davis, A.P. (2005) Effect of soil organic matter on arsenic adsorption in the hematite-water interface: Chemical speciation modeling and adsorption mechanism. *Economic and Environmental Geology*, 38, 23-31 (in Korean with English abstract).
- Ko, I., Lee, S.W., Kim, J.Y., Kim, K.W., and Lee, C.H. (2004) Removal of arsenite and arsenate by a sand coated with colloidal hematite particle. *Journal of KoSSGE*, 9, 63-69 (in Korean with English abstract).
- Kraepiel, A.M.L., Keller, K., and Morel, F.M.M. (1998) On the acid-base chemistry of permanently charged minerals. *Environmental Science & Technology*, 32, 2829-2838.
- La Force, M.J., Hansel, C.M., and Fendorf, S. (2000) Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced Palustrine Emergent Wetland. *Environmental Science & Technology*, 34, 3937-3943.
- Lee, S.E., Neue, H.U., Park, J.K., and Lim, S.H. (1993) Comparison of the Ion adsorption method, potentiometric titration, and backtitration technique for surface charge measurement in Ultisol, Alfisol, and Inceptisol. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 26, 160-171 (in Korean with English abstract).
- Lee, W.C., Choi, S.H., Cho, H.G., and Kim, S.O. (2011) X-ray absorption spectroscopy study on surface interaction of arsenite onto two-line ferrihydrite at pHs 4 and 10. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 24, 73-82 (in Korean with English abstract).
- Lee, W.C., Jeong, H.S., Kim, J.Y., and Kim, S.O. (2009) Study on adsorption features of arsenic onto lepidocrocite. *Economic and Environmental Geology*, 42, 95-105 (in Korean with English abstract).
- Lowry, G.V. and Johnson, K.M. (2004) Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by micro-scale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environmental Science & Technology*, 38, 5208-5216.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., and Romeo, M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Chimie*, 12, 876-881.
- Masue, Y., Loeppert, R. H., and Kramer, T. A. (2007) Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 41, 837-842.
- Nielsen, U.G., Paik, Y., Julmis, K., Schoonen, M.A.A., Reeder, R.J., and Grey, C.P. (2005) Investigating sorption on iron-oxyhydroxide soil minerals by solid-state NMR spectroscopy: A  $^6\text{Li}$  MAS NMR study of adsorption and absorption on goethite. *Journal of Physical Chemistry B.*, 109, 18310-18315.
- Nowack, B., Lützenkirchen, J., Behra, P., and Sigg, L. (1996) Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides, *Environmental Science & Technology*, 30, 2397-2405.
- Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, 34, 2564-2569.
- Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H. (1998)

- Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32, 344-349.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., and van Riemsdijk, W. H. (2001) Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environmental Science & Technology*, 35, 3369-3374.
- Schwertmann U. and Cornell R.M. (2000) Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley-VCH Publishers, New York, USA. 188p.
- Singh, U. and Uehara, G. (1998) Electrochemistry of the double layer: Principles and applications to soils. In: Sparks, D.L. (ed.), *Soil physical chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1-56.
- Sparks, D.L. (1999) Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil/mineral water interface. *In* "Soil Physical Chemistry", 2nd ed. (D. L. Sparks, ed.), pp. 135-191, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*, pp. 207-244, Academic Press, San Diego, CA.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Wilkie, J.A. and Hering, J.G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid Surface A*, 107, 97-110.
- Williams, J.W. and Silver, S. (1984) Bacterial resistance and detoxification of heavy metals. *Enzyme and Microbial Technology*, 6, 530-537.
- Yang, J.E., Park, D.S., and Han, D.S. (1995) Comparative assessment of the half-lives of benfuresate and oxolinic acid estimated from kinetic models under field soil condition. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 14, 302-311 (in Korean with English abstract).
- 
- 접수일(2012년 11월 20일), 수정일(1차 : 2012년 12월 21일), 게재확정일(2012년 12월 27일), 책임편집위원 : 전철민