

울산만 표층 저니토 중 중금속의 화학적 결합 형태에 대한 연구

김영복^{*} · 조선영 · 정종학 · 이성인¹ · 정기호
부산대학교 화학과, ¹부산대학교 환경대학원

1. 서론

육지로부터 바다나 강으로의 중금속 이동은 부유 입자와 큰 관련이 있으며, 이는 흡착과 착물화 과정을 통하여 이루어지고 있다. 따라서 중금속의 양은 수층보다는 저니토에서 약 1000배 이상 존재한다고 알려져 있다. 저니토 중 중금속의 분포 및 이동에 영향을 주는 요인으로는 수온, 유입물질, 부유물의 양, 물의 흐름과 관련한 유체 역학적 요인, 그리고 생물학적 작용 등이 있다. 강어귀나 해변가의 저니토에 존재하는 중금속의 생물학적 작용과 독성은 중금속의 총량 뿐 아니라 금속의 화학적 형태에도 의존한다.

금속들은 저니토 중에 영구히 고정되어 있는 것이 아니라 수층과 저니토 사이에서 생물학적 또는 화학적 작용에 의해 순환하고 있다. 수계나 저니토에서 특정 원소의 분포는 유기, 무기 용해성 리간드와의 착물 형성, 산화상태의 변화, 침전, 용해, 흡·탈착 및 이온 교환 등에 의해 결정된다. 중금속의 이동은 입자 표면의 성질, 결합 길이와 종류, pH, 염도(salinity)와 같은 외부적인 요인과 유·무기 착물 형성제와 같은 내부적인 요인에 의해 결정된다. 저니토의 화학적 추출은 특정한 형태로 결합되어 있는 미량 금속과 수계 사이의 관계를 나타내 준다. 중금속 양이 환경에 유해한 정도는 저니토 중에 존재하는 금속의 화학적 형태에 의존한다고 할 수 있다. 토양 중에 존재하는 중금속의 양을 금속의 화학적 결합 형태로 분류하여 정량 함으로써 토양과 수계 사이의 실질적인 오염 정도를 평가할 수 있다. 이런 의미에서 연속 추출법(sequential extraction)은 금속의 존재 형태와 금속의 생물학적 및 독성의 정도를 평가하는데 사용되고 있다.

본 연구에서는 울산만 지역의 해저 표층 저니토를 연속 추출법으로 토양 중 중금속의 화학적 결합 형태를 분류하여 비교하였다.

2. 실험 및 방법

시료의 채취는 울산 방어진에서 온산공단에 이르는 울산만의 16개 지점을 선정하여 grab sampler로 표층 저니토를 채취한 후 폴리에틸렌 비닐에 담아 밀봉 후 4 °C로 운반, 보관하였다.

2.1 시료 전처리

채취한 저니토를 자연 건조 시킨 후 분쇄, 혼합하고 2 mm 표준체를 통과시켜 분석 시료로 하였다.

2.2 연속 추출 방법

분석 시료 1 g을 칭량하여 원심 분리관에 옮긴 후 연속 추출 방법(Tessier et al., 1979)에 따라 추출 하였다.

Step 1 (Exchangeable fraction) : 1 M 염화 마그네슘($MgCl_2$) 10 ml로 실온에서 1시간 동안 진탕 시켰다.

Step 2 (Carbonates fraction) : step 1의 잔여물을 아세트산($HOAc$)으로 pH 5.0으로 조절한 1 M 아세트산 나트륨($NaOAc$) 10 ml로 실온에서 5시간 진탕 시켰다.

Step 3 (Fe-Mn Oxides fraction) : step 2의 잔여물을 25 % (v/v) 아세트산($HOAc$)내의 0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ 20 ml로 96 ± 3 °C에서 6시간 주기적으로 진탕 시켰다.

Step 4 (Organic matter fraction) : step 3의 잔여물을 0.02 M 질산(HNO_3) 3 ml 와 30 % 과산화 수소(H_2O_2 , pH 2) 5 ml를 가하여 85 ± 2 °C에서 2시간 동안 진탕 시킨 후, 30 % H_2O_2 (pH 2) 3 ml를 첨가하고 85 ± 2 °C에서 3시간 동안 진탕 시켰다. 냉각시킨 후 산화된 침전물에 추출된 금속의 흡착을 막기 위해 3.2 M NH_4OAc (in 20 % HNO_3) 5 ml를 첨가한 후 전체용액이 20 ml가 되도록 증류수로 묽히고 실온에서 30분간 진탕 시켰다.

Step 5 (Residual fraction) : step 4의 잔여물을 도가니에 옮기고 2 ml $HClO_4$ 와 10 ml HF를 가하여 증발 건조 시킨 후 1 ml $HClO_4$ 와 10 ml HF를 가하여 다시 건조 시켰다. 1 ml $HClO_4$ 를 가하여 흰 연기가 발생 할 때까지 가열하여 12 N HCl로 잔여물을 녹인 후 여과하였다.

각각의 추출 사이에 30분 동안 10,000 rpm으로 원심 분리하여 토양과 추출액을 분리하였으며, 10 ml의 증류수를 사용하여 다음 단계의 시약과 섞이지 않게 씻어주고 30분 동안 원심분리 하였다. 전처리가 끝난 검수는 유도 결합쌍 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)를 사용하여 Cr, Cu, Zn, Cd, 및 Pb 등의 함량을 측정하였다.

3. 결론

Table1. Fractionation of Chemical forms in Site1 sampling point of Ulsan Bay (%)

step \ metal	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
Exchangeable	13.3	5.6	2.2	10.9	7.6
Carbonates	11.9	9.1	27.9	8.9	10.9
Fe · Mn Oxides	19.9	8.4	21.8	16.4	30.1
Organic matter	19.6	58.6	8.8	18.5	30.3
Residual	35.3	18.3	39.3	45.3	21.1