

**저분자 유기산을 이용한 폐금속광산 주변토양 정화**  
Remediation of Soil Surrounding Abandoned Metal Mine By Using Low  
Molecular Weight Organic Acid

이동호 · 박옥현

부산대학교 환경공학과

**ABSTRACT**

The efficiency of removing cadmium, copper, and lead from a contaminated soil of abandoned metal mine was studied in a laboratory investigation where citric acid were used to extract the metal from the soil. The contamination level of Pb, Cu in the soil A were 875.5, 667.5mg/kg respectively. The mobility and bioavailability of the metals in soil were also estimated by Sequential Chemical Extractions. Citric acid were examined for its potential extractive capabilities. Concentrations of the acid examined in this study ranged from 0.025 to 0.15M. The pH of the suspensions and S/S ratio in which the extractions were performed ranged from 2.4 to 8.1, and from 2.1:1 to 20:1. Results showed that the removal of contaminant using citric acid was pH and S/S raton dependent.

---

**key word** : citric acid, soil washing, sequential extraction, pH dependent

**I. 서론**

광석채굴이 완료됐거나 채산성 및 수요감소 등의 이유로 중단된 휴·폐 광산이 전국적으로 1,500개소에 이르는 것으로 파악되고 있다. 폐금속광산 주변에 적치된 광미는 비산되거나 호우시 유출되어 주변토양을 중금속으로 오염시킨다. 실제로 환경부 자료에 따르면 폐광산 지역의 중금속 오염도는 다른 지역에 비해 3배정도 높게 나타난 것으로 조사되었다(환경부, 1997). 폐금속광산 광미에 의한 피해 및 관리소홀에 따른 문제점에도 불구하고 광미처리기술에 관한 연구는 부진한 편이다. 일부 발표된 연구결과 보고서들도 근본적인 문제해결 관점에서 접근하지 못하고 단기적인 안목에서의 대안제시에 머무르는 것이 현실이다. 즉 광미의 유출방지나 매립하는 방법 등이 검토되는 수준이다. 그러나 이러한 방법들은 지하수 오염가능성 혹은 넓은 매립장 부지가 소요되는 등의 문제점을 내포하고 있다. 따라서 보다 근본적인 광미처리 기술개발이 필요한 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 저분자 유기산 세

척법을 이용한 광미정화 가능성에 대하여 검토하였다. 저분자 유기산을 이용하여 폐금속광산 광미 및 중금속 오염토양에 대한 정화가능성을 검토하는 연구과정에서 단계적 추출법을 이용하여 실험 대상 토양의 중금속 오염도를 평가하고, 여러 가지 세척조건 예를 들면 유기산 농도, 세척액-토양 혼합비, 세척액의 초기 pH 등을 달리하여 세척실험을 수행하고 요구 수준을 만족하는 세척조건을 찾아내는데 중점을 두었다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

본 연구에 사용할 토양은 폐금속광산에서 채취한 광미 2건과 주변 농경지 토양1건을 토양 오염공정시험법 상의 토양시료 조제법에 의해 조제하여 사용하였다. 이렇게 조제된 토양의 물리화학적 특성을 실험하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 토양의 pH는 4.4~7.1 범위였으며 Clay 함량은 농경지 토양인 B에서 29.1%로 최대였다. 양이온 교환능은 6.1~8.9meq/100g로 나타났으며 유기물 함량은 예상대로 농경지 토양에서 최대값을 보였다.

Table 1 The Initial Contaminated level and Physicochemical Properties of Soils

Soil	pH	Sand , %	Silt , %	Clay , %	C.E.C, meq/100g	Organic Content, %	Cd , mg/kg	Cu , mg/kg	Pb , mg/kg
A	4.4	78.3	7.2	14.5	6.1	3.6	1.830	667.5	875.5
B	5.9	48.6	22.3	29.1	8.9	11.3	0.955	178.8	154.2
C	7.1	81.2	8.7	10.1	6.1	3.0	27.8	17.7	15.4

### 2. 실험방법

#### 가. 단계적 추출법(Sequential Extraction method)

분석용시료 2.5g을 125ml삼각플라스크에 넣고 단계별로 기존문헌에 제시된(Miller,1986) Reagent solution을 사용하여 순차적으로 추출하며 구체적인 언급이 없는 경우에는 25℃ end-over-end shaker에서 30rpm으로 용출조작 하였다. 용출 후 원심분리관에 옮겨 10,000rpm에서 20분 동안 원심분리한 후 상등액 일부를 Pipette을 사용하여 채취하고 AAS로 분석하였다. 나머지 상등액은 버리고 잔류물은 0.025M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 세척하여 Occluded solution을 제거한 후 다음 단계의 용출조작으로 넘어가는 과정을 반복하였다. 단계적 추출법에 의한 오염도 평가과정을 세척전과 세척 후 토양에 대하여 실시하고 Citric Acid 세척에 의한 Adsorbed Metal Forms 제거효과를 평가하였다.

#### 나. 회분식 토양 세척 실험

세척액 농도 및 세척액-토양 혼합비(이후에는 '혼합비'로 부른다.)에 따른 세척효율 평가를 위하여 건조토양 시료 5g에 농도 25, 50, 100, 150mM인 Citric Acid 세척액 12.5, 25, 37.5, 50, 75, 100ml을 각각 넣고 Orbital Shaker, 25℃에서 250rpm의 속도로 24시간 진탕한다. 진탕액을 50ml 원심분리관에 넣고 3000rpm에서 20분간 원심분리한 후 AAS로 분석하였

다. 세척액의 초기 pH가 세척효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 건조된 토양 시료 5g을 125ml 삼각 플라스크에 옮기고 여기에 pH가 2.4, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.1로 각기 다르게 조절된 세척액 50ml을 넣는다. 24시간 용출 후 용출액을 50ml 원심분리관에 옮겨 원심분리한 후 상등액을 AAS로 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Sequential Extraction Before Washing

토양 중에 존재하는 중금속의 토양 및 주변환경에 대한 잠재적인 위해성을 평가하기 위해서 3가지 토양시료에 대하여 단계적 추출법을 적용하여 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. 토양으로부터 중금속을 단계적으로 추출하여 얻은 정보는 농경지 및 오염토양 내 중금속의 화학적 형태사이의 전이, 용출율, 이동성(mobility), 식물이용가능성(bioavailability) 등을 평가하기 위한 자료로 유용하게 사용된다(Jenne & Luoma, 1977; McBride, 1981). 토양 속에 존재하는 중금속은 Adsorbed Metal과 Structural Metal forms으로 나누어 분류하는데 토양 속 중금속의 Bioavailability는 Adsorbed Fractions에 의해 결정되는 것이 적절하다고 알려져 있다.(Iyengar et al, 1981). Table 2에 따르면 A 토양 Cu, Pb중 Adsorbed Forms 농도는 891.4, 2268.3mg/kg으로 나타나 각각 전체농도의 52.1, 56.7%를 차지하는 것으로 밝혀졌다. 또한 중금속을 인위적으로 주입한 토양이나 주위로부터 유입된 중금속에 의하여 오염된 토양은 종종 Adsorbed Metal Form과 Organically-bound metal 비율이 높게 나타났다(Mullins et al, 1982; Miller et al, 1985). 따라서, Soil B는 A광산 주변 농경지토양이라는 사실과 Cu, Pb중 Adsorbed Forms의 비율이 각각 73.0, 73.7%로 광미에 비하여 20%정도 높은 수준인 점을 감안하면 B토양은 A광미로부터 이동한 구리와 납에 의해 오염되었음을 추정할 수 있다.

#### 2. 세척조건별 세척효율

A, B, C토양에 대하여 혼합비 및 Citric Acid 농도를 다르게 적용하여 세척실험하고 카드뮴, 구리, 납에 대한 제거율을 조사하였다. A 토양의 구리 제거율은 Figure 1에 나타낸 것처럼 세척액 농도 및 혼합비증가에 비례하여 증가하였다. 예를 들면, 혼합비 5:1에서 25, 50, 100, 150mM농도인 세척액의 구리제거효율은 각각 62.6, 76.8, 84.4, 89.0%로 증가하였다. 이 때의 제거효율 증가폭은 14.2, 7.6, 4.6%로서 고농도로 갈수록 감소하는 경향을 보였으며, 유기산 농도를 100mM에서 150mM로 증가시키는데 따른 구리제거효율 향상 효과는 매우 낮아 더 이상의 농도증가는 의미가 없는 것으로 판단되었다.

또한, 혼합비를 2.5:1에서 20:1로 증가시켰을 때 제거효율 증가폭은 유기산 농도 25, 50mM일 때 40.5, 42.9%로 비슷하였으나 100, 150mM에서는 29.9, 14.3%로 점차 낮아졌다. 전체적으로 보면 Figure 1 상에서 각 유기산 농도선의 혼합비 10:1 이상 구간에서는 혼합비 증가에 따른 제거효율 향상효과는 그 전구간에 비해 아주 낮은 수준을 보였다. 따라서 혼합비를 10:1이상으로 증가시키는 것은 바람직하지 못하다고 판단하였다. A토양 구리 오염도를 정화수준 목표인 150mg/kg이하로 줄이기 위해서 요구되는 구리의 제거효율은 최소 78%인 것으로 나타났다. 이러한 정화수준을 고려할 때 구리 제거를 위해서는 세척액 농도가 50, 100mM일 때 각각의 혼합비를 7.5:1, 5:1로 하면 적당하다고 생각되었다.

Figure 2에서 알 수 있듯이 A토양에 대한 Citric Acid 세척실험에서 세척액농도 및 혼합비 증가에 따른 납 제거율 향상효과는 뚜렷이 나타나지 않았다. 다만 유기산 농도 150mM에서 혼합비 10:1이상 구간에서는 혼합비를 증가시켜도 더 이상의 세척효율 향상효과가 나타나지 않아 반응이 평형상태에 이르렀음을 나타내 주었다. 납 오염도를 정화목표로 설정한 300mg/kg이하로 낮추기 위해서 필요한 최소 처리효율은 66%로 계산되었다. 앞에서 계산된 효율을 만족하는 조건은 Citric Acid 50mM에 혼합비 15:1지점, 100mM에 20:1, 그리고 150mM농도선의 10:1 이상 구간이 포함되었다. 여기서는 효율의 안정성 및 경제성을 고려하여 150mM에서 혼합비 10:1이 적합하다고 판단되었다. 이 때 납제거 효율은 78.1%였으며 세척 후 토양 중 잔류농도는 192mg/kg이었다.

Figur 3에 따르면 25mM을 제외한 모든 농도 구간에서 Citric Acid 농도를 증가시키면 토양 중 카드뮴 제거율은 증가하였다. 동일한 혼합비에서 유기산 농도 증가에 따른 제거율 향상 폭은 농도를 50mM에서 100mM로 증가시켰을 때 가장 크게 나타났으며 100mM 이상에서는 줄어드는 경향을 보였다. 특히 혼합비가 10 : 1 이상되는 구간에서는 유기산 농도를 100mM에서 150mM로 증가시켜도 카드뮴 제거율은 크게 향상되지 않았다.

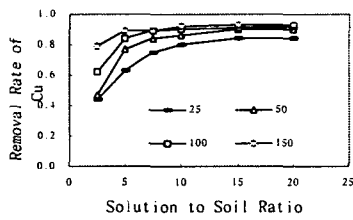


Figure 1 The Removal Rate of Copper Using Citric Acid, Initial Conc.(Cu)=667.5mg/kg

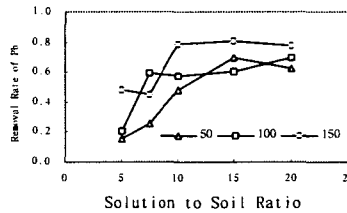


Figure 2 The Removal Rate of Lead Using Citric Acid, Initial Conc.(Pb)=875.5mg/kg

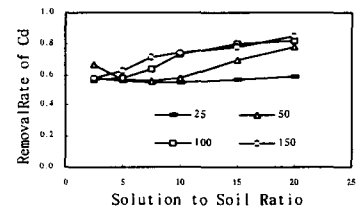


Figure 3 The Removal Rate of Cadmium Using Citric Acid, Initial conc.(Cd)=27.8mg/kg

C 토양중 카드뮴 오염도를 9.0mg/kg이하로 낮추기 위해서는 토양 중 카드뮴 오염도를 68%이상 줄여야 하는 것으로 나타났다. Figure 3에서 이러한 조건을 만족하는 구간을 찾아 보면 세척액 농도가 50, 100, 150mM 일 때 각각의 혼합비 15:1, 10:1, 7.5:1에서 제거율은 68.9%, 72.8%, 71.0%로서 요구수준을 만족하는 것으로 나타났다. 이상의 고찰결과, 카드뮴 27.825mg/kg으로 오염된 토양에 대해서는 Citric Acid 100mM 진탕비 10:1이 적합하다고 판단하였다. B토양의 경우에 정화목표를 달성하기 위한 납과 구리의 처리효율은 각각 41.6, 79.0%로 계산되었다. 이 두 가지 요구조건을 만족하기 위해서는 150mM농도의 Citric Acid 세척액과 5:1 이상의 혼합비가 필요한 것으로 나타났다.

A, B토양의 pH에 따른 중금속 제거율을 각각 Figure 4, 5에 나타내었다. 먼저, A토양의 경우에는 pH 2.4~5.5 범위에서 150mM Citric Acid를 혼합비 10 : 1로 적용하였을 때 납과 구리 두 중금속 모두의 오염도를 정화목표값 이하로 낮출 수 있는 것으로 나타났다. 한편, 납과 카드뮴은 pH 5.5이상에서 제거율이 급격하게 감소하였으나 구리 제거율 감소는 상대적으로 매우 낮았다. 이러한 제거율의 급속한 감소현상은 세척액의 초기 pH나 중금속 초기 농도 등 단일인자에 의한 영향으로는 볼 수 없고 이러한 인자들 외에 토양의 고유한 물리화학적 특성이 복합적으로 작용한 결과로 생각된다. 그러나 한가지 주목할 점은 구리의 경우에는 pH변화에 따른 제거율의 급격한 감소나 증가 현상이 없었다는 사실이다. 그 이유를 추정해 보면, Cu-Citrate Complex의 Stability Constant가 다른 Complexes에 비해 매우 높기 때문에 pH변화에 민감하게 반응하지 않은 것으로 생각된다.

B토양에서는 A토양의 납, 카드뮴에서와 같은 급격한 제거율 감소현상은 나타나지 않았다. B토양의 중금속 제거율은 실험에 사용된 모든 pH구간에서 Cu > Cd > Pb의 순서로 낮아지는 것으로 나타났으며 이는 각 중금속 - Organic Complex의 Stability Constant 크기 순서와 일치하는 것으로 나타났다. Figure 5에서 알 수 있듯이, 납의 경우에는 10개 pH지점 모두에서 최소 43% 이상의 납이 제거되었으며 구리는 pH6.5 한 지점을 제외한 9개 지점에서 정화목표를 만족하는 제거율을 나타내었다. B토양에서도 A토양과 마찬가지로 각 지점의 구리 제거율이 납 제거율보다 항상 높게 나타났으며 그 차이는 최소 23.1%에서 최고 41.7%까지 비교적 높게 나타났다. Figure 4, 5를 비교해 보면, 납과 구리에 대하여 공통적으로 A토양에서의 제거효율이 B토양에서의 제거효율보다 높게 나타났다. 이는 토양의 중금속 농도가 증가하면 토양-중금속의 평균 binding energy 값은 반대로 떨어지기 때문이다.

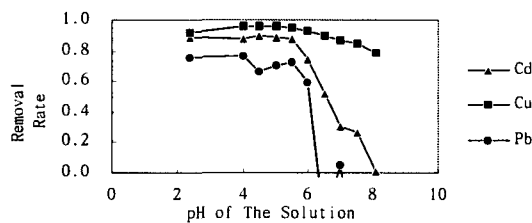


Figure 4 The Removal Rate of Metal Depending on The pH of Solution At Soil A, Initial Conc.(mg/kg): Cd=1.83, Cu=667.5, Pb=875.5

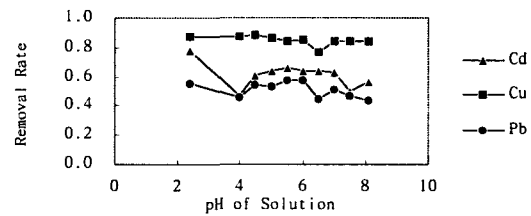


Figure 5 The Removal Rate of Metal Depending on The pH of Solution At Soil B, Initial Conc.(mg/kg) ; Cd=0.83, Cu=178.8, Pb=154.2

### 3. Sequential Extraction After Washing

세척 후 토양에 대하여 Sequential Extraction Method를 적용하여 실험하고 세척전과 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. 이에 따르면 A 토양에서 Adsorbed Form 납과 구리는 Citric Acid 세척으로 각각 79.7, 79.3% 줄어들었으며 C 토양의 경우에도 카드뮴, 구리, 납의 68.6, 62.6, 62.4%가 각각 감소한 것으로 나타났다.

Table 2 Sequential Extraction Results Before and After Washing, mg/kg

Soil	Metal	Adsorbed form			Crystalline form
		Before Washing	After Washing	Removal Rate(%)	
A	Cd	5.63	6.35	—	4.67
	Cu	891.40	184.72	79.3	820.60
	Pb	2268.79	461.68	79.7	1734.21
B	Cd	5.31	—	—	5.0
	Cu	144.85	—	—	53.55
	Pb	272.56	—	—	90.44
C	Cd	59.22	22.12	62.6	156.48
	Cu	842.12	317.0	62.4	876.88
	Pb	3318.63	1048.28	68.4	3613.37

## IV. 결론

1. 중금속으로 오염된 토양을 Citric Acid를 써서 세척정화함에 있어 각종금속의 높은 제거율을 기대할 수 있는 세척제 농도, 토양과의 혼합비와 pH 범위를 구하였다.

2. Citric Acid 세척 전·후의 토양에 대하여 단계적 추출법을 적용하여 이동성 중금속의 제거효율을 측정하고 검토한 결과 이 토양세척법은 이동성 중금속을 제거하여 실질적으로 정화효과를 나타내는 기법임이 확인되었다.

## References

- 1) W.P. Miller, D.C. Martens, and S.W. Zelazny. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:598-601
- 2) Jenne, E.A., and S.N. Luoma. 1977. Forms of trace elements in soils, sediments, and associated waters: An overview of their determination and biological availability. p. 110-143. In *Biological implications of metals in the environment*. Proc. Hanford Life Sci. Symp., 15th Richland, WA 29 Sep.-1 Oct. 1975. Technical Information Center, Energy Research and Development Administration, Washington, DC.
- 3) McBride, M.B. 1981. Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. p.25-45. In J.F. Loncragan et al. (ed) *Copper in soils and plants*. Academic Press, Sydney, Australia.
- 4) Iyengar, S.S., D.C. Martens, and W.P. Miller. 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:735-739.
- 5) Mullins, G.S., D.C. Martens, W.P. Miller, E.T. Kornegay and D.L.Hallock. 1982. Copper availability, form, and mobility in soils from three-annual copper-enriched hog manure applications. *J. Environ. Qual.* 11:316-320.
- 6) Miller, W.P., D.C. Martens, and L.W. Zelazny. 1985. Effects of manure amendment on soil chemical properties and hydrous oxides. *Soil Sci. Soc. Am.J.* 48:856-861