

국내 토양공정법과 산처리 방법의 비교: 최종 pH와 용출물의 관계

이평구*, 최선규**, 오창환***, 이재영****

*한국자원연구소 환경지질부, **고려대학교 지구환경과학과, ***전북대학교
지구환경과학과, ****서울시립대학교 환경공학과

Abstract

Environmental quality regulations are used to establish the maximum permissible concentrations of heavy metals before a site can be deemed to be polluted or contaminated. This paper compares the results obtained by 0.1N HCl extraction and acid extraction method($\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HCl}$). The leaching efficiency of 0.1N HCl extraction is directly proportional to the final pH of leachate, due to the different solubilities of the heavy metals at different pH values. The severe differences between 0.1N HCl-extractable and total metal contents result mainly from the buffering effect of carbonates, present in sediment samples.

Application of sequential extraction experiments to some sediments collected from gully pot in Seoul illustrates a much stronger scavenging effect by Fe- and Mn-hydroxides, carbonates and organic phases. As deduced from both sequential extraction and leaching experiments, the relative mobility of heavy metals is found to be: $\text{Mn}>\text{Zn}>>\text{Co}>\text{Cd}>>\text{Cu}>\text{Pb}>\text{Cr}>\text{Fe}$, in spite of large differences in heavy metal content and localization.

Changes in the physicochemical environments(such as acidification) caused by a traffic accident may result in the severe environmental pollution of heavy metals of surrounding area(surface water and rivers).

1. 서론

국내에서는 토양오염을 측정하기 위해서 토양오염공정법에 0.1N 혹은 1.0N 염산을 이용한 전처리 방법을 명시하고 있다. 토양은 일반적으로 암석의 지질학적 풍화작용의 잔류물이다. 그러므로, 지역의 특성상 암석의 분포상태에 따라 토양의 구성광물의 차이가 극히 다양하다. 이차광물은 일차광물이 변질 혹은 용해되었다가 침전된 광물로 점토광물, 산화광물 및 탄산염광물 등이 대표적이다. 탄산염광물은 H^+ 을 소모하면서 용해되는 광물이며, 점토광물의 일부는 양이온교환 능력이 매우 높아 산성을 중화시킬 수 있다. 탄산염광물과 점토광물을 함유하고 있는 토양의 경우, 0.1N 혹은 1.0N 염산을 이용하여 전처리를 하면 H^+ 를 소모하여 pH가 증가하여 실제 0.1N 염산의 산농도가 유지되지 못해 토양에 오염된 중금속의 일부만을 용해시키게 된다. 즉, 탄산염광물, 점토광물, 유기물 등 pH에 대한 완충제의 역할을 할 수 있는 토양 구성물질의 상대적인 비율에 따라 pH 변화가 매우 다양하므로, 이들 광물의 종류와 함량비율에 따라 오염된 토양에서 용출되는 중금속의 함량은 크게 변

화될 수 있다. 그러므로, 외국에서는 산분해 혹은 왕수를 이용하여 전처리를 하여 pH에 따른 용출율이 변화되는 문제점을 없도록 하였다. 오창환 등(1999)¹⁾이 0.1N 염산 용출법, 산분해 및 완전용해 등의 전처리 방법을 비교한 결과에 의하면, 0.1N 염산에 의해 용출된 함량은 산분해와 완전용해에 의해 용출된 함량과 상관관계도 없고 극히 일부분만이 용출되었다고 하였다. 윤양희, 김선태(1998)²⁾가 폐금속광산의 광미와 하상퇴적물을 대상으로 염산과 질산의 농도와 온도를 변화시켜 토양공정시험법의 용출률을 조사한 결과 0.1N 염산보다는 0.3N 염산이 더 효과적이라고 하였다. 그러나, 이 실험에서는 토양 pH와 용출실험시 최종 pH값을 고려하지 않아 용출 실험 동안 pH가 1로 유지되었는지 검토되지 않았다.

본 연구의 목적은 서울시 도로변의 빗물받이(gully pot)에서 채취한 하수퇴적물을 대상으로 토양공정시험법의 0.1N 염산과 산분해법($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$)을 이용한 전처리 방법을 비교하고, 토양 pH값, 토양의 탄산염광물 함량이 토양공정시험법에 의해 용출된 중금속 함량에 미치는 영향을 평가하고자 한다. 또한, 연속추출방법³⁾을 이용하여 토양 구성광물과의 수반관계를 결정하고 하수퇴적물에서 일어나는 각 미량금속원소의 상대적인 이동도(relative mobility)를 규명하는 데 있다.

2. 화학분석

2.1 산분해

본 연구를 위해 분석에 사용된 시료는 서울시 도로변 하수퇴적물 중에서 탄산염광물의 함량이 비교적 높은 시료로 73개이다. 토양공정시험법과 비교하기 위해 사용된 산분해법은 HNO_3 , HClO_4 , HCl 를 이용한 혼합산을 이용하였다.

2.2 Sequential Extraction Method

연속추출은 하수퇴적물 시료에서의 중금속의 지화학적 존재상태를 비교하고, 각 중금속원소의 상대적인 mobility를 규명하고자 하였다³⁾. 하수퇴적물시료 1g를 취하여 전처리 하였으며 blank samples로 분석을 보정하였다. 산분해 분석결과와 연속추출에 의한 함량의 오차범위는 약 10-15%였다.

2.3 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) test

HOAc를 이용하여 solution1과 2를 pH가 각각 4.93 ± 0.05 및 2.88 ± 0.05 가 되게 한다. TCLP test전에 용출에 사용될 solution을 정하기 위한 예비실험을 실시하여 solution 1과 solution 2를 결정한다. 9.5mm 이하의 입도를 갖는 시료 100g를 미리 준비한 solution 1 혹은 2와 1:20의 비율로 혼합하여 18h \pm 2h 동안 30 \pm 2rpm으로 교반한다. 교반후 0.7 μm 여과용지(Millipore YT 30142 HW)로 여과한다.

2.4 실험기기

하수퇴적물의 중금속함량은 ICP-AES(Perkin-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며 분석조건은 RF Power 1300watt, Plasma Flow 15L/min, Coolant Flow 0.5L/min, Nebulizer Flow 0.8L/min 이었다. 퇴적물의 총탄소함량과 유기탄소함량은 LECO CS225로 분석하였으며 유기탄소함량은 시료를 묽은 염산으로 처리하여 탄산염광물을 제거한 뒤 분석하였다. 시료의 광물학적 성분을 분석하기 위해 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer($\text{CuK}\alpha$; 40KV, 25mA)를 이용하였다.

3. 결과

3.1 광물조성

도로변에서 채취한 오염된 하수퇴적물의 주 구성광물은 석영, 장석 및 점토광물이며, 부성분광물로 탄산염광물(방해석, 백운석), 운모, 녹니석과 각섬석 등이 관찰된다. 화학 전처리시 자철석이 관찰되었다.

3.2 탄소 함량

하수 퇴적물의 총탄소 함량은 평균 8.48%이다. 중구에서 채취된 하수 퇴적물의 유기탄소 함량은 2.42%-16.35%로 제일 높게 나타났으며 평균 8.10%이다. 그 다음으로 여의도에서 채취된 시료의 유기탄소 함량이 평균 6.17%(1.87-8.74%)로 높으며 구로구의 경우도 여의도와 유사하다(평균 5.58%). 이는 휘발유와 각종 윤활유 및 기타 생활 쓰레기에서 기인된 유기물질 때문인 것으로 판단되며 이외에도 타이어 마모에 기인된 것으로 해석된다. 도봉구에서 채취된 하수 퇴적물의 유기탄소 함량은 평균 2.80%(1.66-4.00%)로 조사된 지역에서 가장 낮다. 하수 퇴적물의 무기탄소 함량은 전반적으로 평균값이 1.08-1.88%로 조사된 지역별로 차이가 크지 않다.

3.3 토양공정시험법의 전처리 방법과 산분해 방법 비교

토양공정시험법에 따라 모두 73개시료를 0.1N 염산처리를 한 뒤 최종 pH를 측정 한 결과 pH 1을 유지한 시료는 전혀 없었으며, 최종pH 값은 2.04-9.56이고 평균 5.94였다. 한편, 토양공정법에 따른 화학전처리의 최종 pH 값과 시료의 soil pH 값의 상관관계를 비교한 결과 유의한 관계가 없었다.

위의 결과, 토양공정시험법의 전처리 방법으로 용출된 중금속함량을 시료의 총 중금속함량과 비교하기 위해 다음과 같은 용출비(leaching ratio)를 계산하였다.

$$\text{용출비(leaching ratios)} = ([M]_{0.1N \text{ HCl}}/[M]_{\text{acid digestion}} \times 100\%)$$

Table 1. Extraction percentage($[M]_{0.1N \text{ HCl}}/[M]_{\text{acid digestion}} \times 100\%$) of heavy metals dissolved in the 0.1N HCl extraction

	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
Range	0.00-33.91	0.04-29.12	0.00-29.12	0.02-26.42	0.00-23.90	0.01-48.45	0.00-4.35	0.01-42.97
Mean	5.92	7.56	0.13	1.90	0.96	12.31	0.45	18.27

토양공정시험법의 전처리 방법에 의해 가장 잘 용출되는 원소는 Mn과 Zn으로 산분해법에 비교하면 평균적으로 각각 18.27%와 12.31%가 용출되었다. 다음으로 용출이 잘되는 원소는 Co와 Cd으로 산분해에 용출된 함량의 각각 7.56%와 5.92%가 용출되었다. 반면에, Cu의 용출비는 1.90%이고, 가장 용출이 잘 안되는 원소는 Pb, Cr 및 Fe이며, 산분해에 용출된 각 함량의 0.96%, 0.13% 및 0.45%가 용출되어, 이 원소들은 반응의 최종 pH 값이 증가될 경우 토양공정시험법의 전처리 방법에 의해 거의 용출이 되지 않는 것으로 밝혀졌다.

한편, 산분해와 토양공정시험법의 전처리 방법에 의해 용출된 미량원소의 함량은

식물 혹은 수계 생물체가 섭취할 수 있는 함량(bioavailability)으로 알려져 있다. 그러므로, 용출비(Table)로부터 생물체에 의해 섭취될 수 있는 이들 원소의 상대적인 이동성(remobility)을 구할 수 있다. 즉, 서울시 도로변의 하수퇴적물이 한강과 같은 수계에 유입되었을 경우, 수계의 생물체에 의해 섭취될 수 있는 원소의 상대적인 이동성은 Mn>Zn>>Co>Cd>>Cu>Pb>Cr>Fe이다.

3.4 미량원소의 상대적인 이동성

1) 미량 중금속의 존재 형태:

Pb는 주로 산화철광물이 용해되는 FIII(전체 Pb 함량의 33%), 탄산염광물과 수반되는 FII(전체 Pb 함량의 31%) 및 유기물/황화광물의 FIV(전체 Pb 함량의 21%)에서 주로 검출되었으며, 이들 세 fractions의 합은 전체 Pb 함량의 85%를 차지한다. Zn은 FII(전체 Zn 함량의 59%)과 수반되는 함량이 가장 높고, 그 다음으로 FIII(전체 Zn 함량의 29%)이다. Cu는 주로 FIV(전체 Cu 함량의 60%)에 수반되고, FII(전체 Cu 함량의 19%) 및 FIII(전체 Cu 함량의 14%)도 중요하다. Cd는 FV(전체 Cd 함량의 52%)에서 가장 많은 양이 검출되었다. FV 다음으로 Cd을 운반하는 중요한 역할을 하는 것은 FIII(전체 Cd 함량의 21%)과 FII(전체 Cd 함량의 15%)이다. FV(전체 Cr 함량의 53%)가 Cr의 운반에 중요한 역할을 하고, FIV과 FIII는 각각 전체 Cr 함량의 18%와 22%이다. Co는 FV에서 전체 함량의 37%가 검출되어 규산염광물이 Co를 운반하는 가장 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지시하고, 이 외, FIII(전체 Co 함량의 22%), FII(전체 Co 함량의 23%) 및 FIV(전체 Co 함량의 16%)에서 유사한 비율로 검출되었다.

Harrison et al. (1981)은 일반적으로 연속추출법의 추출단계의 순서에 따라 금속의 mobility가 감소한다고 하였다. 그러므로 연속추출 결과를 근거로 하면 다음과 같다 : Mn>Zn>Cd>Cu>Pb>Co>Cr>Fe.

2) TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) test 결과:

실험결과 TCLP의 규정 값을 초과한 중금속원소는 없었다. 그러나, TCLP에 규정된 원소는 아니지만 하수퇴적물에 오염된 Mn과 Zn의 용출을 매우 우려할 만한 수준으로 각각 전체함량의 평균 31.5와 30.63%가 추출되었다. 또한 Cd과 Cu도 각각 평균 4.95%와 4.63%가 용해되어 Zn과 Mn 다음으로 mobility가 높은 원소로 밝혀졌다. 이 결과는 산성비 혹은 산업용폐수와 같이 산성용액이 빗물받이에 유입될 경우 중금속의 용출이 매우 우려할 수준에 도달할 수도 있다는 것을 지시한다. 0.1N 염산과 산분해의 용출비 및 연속추출 결과에서도 이와 유사한 결과를 보인다. 한편, mobility가 가장 낮은 원소는 Fe와 Pb이며 각각 평균 1.09%와 0.03%가 용해되었다 (Table 2).

Table 2. Metal leachability of sediments from gully pot using TCLP tests.

	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cd (%)	Pb (%)
range	9.20-43.32	0.00-4.59	0.01-17.50	4.36-49.32	0.74-19.38	0.00-0.20
mean	31.50	1.09	4.63	30.63	4.95	0.03

4. 요약 및 결론

1. 토양공정시험법에 따라 모두 73개 시료를 처리한 뒤 최종 pH를 측정된 결과 최종 pH 값은 2.04-9.56(평균 5.94)이며, 시료의 soil pH 값과 관련이 없었다.
2. 토양공정시험법의 전처리 방법으로 용출된 중금속함량은 시료의 총 중금속함량의 최소0.13%에서 최대12.31% 만이 용출되었다 : Mn과 Zn가 평균 각각 18.27%와 12.31%, Co와 Cd은 각각 7.56%와 5.92%, Cu, Pb, 및 Cr는 각각 1.90%, 0.96%와 0.13%가 용출되어 이들 원소는 반응의 최종 pH 값이 증가될 경우 토양공정시험법의 전처리 방법에 의한 용출은 매우 미약한 것으로 밝혀졌다. 이는 퇴적물에 함유된 탄산염광물(방해석)의 완충역할 때문이다.
3. 토양공정시험법은 모든 토양에 대해 일정한 용출율을 유지하여야 하며, 그러기 위해서 산분해 방법이 0.1N 염산에 의한 부분용해보다 효과적이다.
4. 용출실험과 연속추출 연구결과를 종합하면, 서울시 도로변의 하수퇴적물이 한강과 같은 수계에 유입되었을 경우, 수계의 생물체에 의해 섭취될 수 있는 원소의 상대적인 이동성은 Mn>Zn>>Co>Cd>>Cu>Pb>Cr>Fe이다.
5. 실내실험 결과, 하수퇴적물에 오염된 Mn, Zn, Cd, Cu의 용출은 매우 우려할 만한 수준이며, 수계의 물리화학적 변화(pH 등)에 따라 이들 원소의 일부분이 용해되어 지표수 및 강물을 오염시킬 것으로 예상된다.

사사

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구(1999-2-131-001-3)의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

1. 오창환, 유연희, 이지선, 이평구, 박성원, 국내 토양공정법중 중금속 분석 전처리 및 기준치의 문제점과 개선책, 제254회학연산 교류회논문집(한국과학재단), PP. 3-29, (1999)
2. 윤양희, 김선태, 중금속 분석용 용출시험법의 개선을 위한 제안, 오염토양 분석 Workshop, pp. 133-147, (1998)
3. Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, v. 51, pp. 844-851, (1979)

Fig. 1. Results of correlation analysis between final pH and metal leaching ratios.

