Econ. Environ. Geol.
Vol. 27, No. 5, p. 469-477, 1994.

토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구

정 명 채*

Sequential Extraction of Heavy Metals in Soils and A Case Study

Myung Chae Jung*

ABSTRACT : Many researchers have investigated most representative sequential extraction method using various reagents for determining the chemical forms of metals in soils and sediments. In this paper, a newly modified method for sequential extraction scheme based on Tessier's method by Environmental Geochemistry Research, Centre for Environmental Technology, Imperial College, was introduced and examined. In comparison with Tessier's method, originally designed for sediment analysis by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), the sequential extraction scheme has been developed for the multi-element analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The partitioning of particulate trace elements was classified into five fractions : (i) exchangeable, (ii) bound to carbonates or specially adsorbed, (iii) bound to Fe and Mn oxides, (iv) bound to organic matter and sulphides and (v) residuals. The experimental results of the pilot study for in-house reference material (HRM2) and certified international standard reference material (SRM2711) using the modified method showed not only reasonable precision and accuracy but also acceptable overall recovery rates. In addition, mine dump soils sampled in the Dalsung Cu-W mine, Korea were prepared and sequentially extracted using the method. Most of Cu was bound to organic matter/sulphides and residual fractions. The dominant fraction of soil Pb and Zn in the study area was found in the residuals. The fraction of Cd showed a wide variation between samples and could be found bound to the carbonates or specially adsorbed, oxides, organic fraction and residuals. The recovery rates of Cd, however, were poor due to relatively low Cd concentrations in soils. The heavy metals in these mine dumps appear to be in the more inert forms and should not be readily bioavailable. The soils, however, had very low pH values (average 4.1) and had sandy textures; consequently, rapid infiltration of rainfall may increase leaching of Zn and Cd which were found to be around 5 to 10% of the exchangeable fraction. As a result of the investigation of this study, it has been strongly recommended that these mine waste materials should still be considered a significant contaminant source and will need environmental remediation to prevent pollutants from being released into the environment.

서 론

최근 환경오염에 관한 관심이 고조되면서 이와 관련된 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 분야들중에서 '환경지구화학'은 지표에서 광범위하게 발생되는 물질들의 화학적 특성에 의하여 발생되는 암석-토양-동 식물-자연수-인간의 건강에 대한 상호관계를 규명하는 학문이라 정의할 수 있다 (Plant and Raiswell, 1983). 특히 환경지구화학분야의 연구중에서 식물이 토양으로부터 금속을 흡수하는 메카니즘을 이해하기 위해서는 식물의 금속흡수에 영향을 주는 인자들, 즉 토양인자 (토양의 금속함량, pH, 유기물함량, 양이온 교환능력 및 토양의 조직 등)와 식물인자 (식물의 종류, 부분, 연령 등) 그리고 기온, 강수량과 같은 기후인자들에 대한 정확한 이해가 필요하다. 일반적으로 식물내의 금속함량을 결정하는 가장 중요한 요소는 토양내의 금속함량이지만 (Alloway et al., 1990) 토양내의 금속 함량이 매우 높은 오염지역에서 자라고 있는 식물내에서도 다름 환경조건에 따라 금속의 함량이 비교적 낮을 수도 있다. 예를들면, 영국에서 비교적 광산활동이 활발했던 Shipham지역의 경우, 토양내에는 높은 Cd (134~365 $\mu g\ g^{-1}$)과 Pb (2,780-4.980 $\mu g\ g^{-1}$)을 함유하지만, 식물내의 함량들은 식물의 종류에 따라 차이는 있지만 0.8 $\mu g\ g^{-1}$ 이하의 Cd과 1.3 $\mu g\ g^{-1}$ 이하의 Pb 함량으로 비슷한 토양내의 중금속함량을 갖는 다른 오염지역에 비해 식물내의 원소함량은 매우 낮다. 이는 토양의 pH가 높고 (7.5~7.8), 토양내의 금속들이 철-망간 산화물이나 유기물과 결합되어 있어 토양으로부터 식물이 금속을 흡수하기가 어렵기 때문이다 (Alloway et al., 1988). 그러므로 지난 20여년 동안 많은 학자들은 토양내의 함량 중에서 식물이 흡수가능한 정도를 고찰하기 위하여 DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid), EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid), TEA (triethanolamine),

*Environmental Geochemistry Research, Centre for Environmental Technology, Royal School of Mines, Imperial College, London SW7 2BP, U.K.

NH_4OAc (ammonium acetate) 등과 같은 다양한 추출용매를 이용하였다 (Korcak and Fanning, 1978; Miles and Parker, 1979; Haq et al., 1980; Lee et al., 1983; Browne et al., 1984; Liang et al., 1991). 그러나 이러한 연구방법은 단일원소에 대한 토양과 식물의 관계를 이해하는데는 유용하지만 다양한 원소에 적합한 추출방법은 아니다. 그러므로 토양내의 금속의 존재형태를 알아내기 위하여 여러 학자들이 연속추출법 (sequential extraction method)의 이용을 제안한 바 있다. 이러한 연구방법을 통하여 토양으로부터 식물이 흡수가능한 금속의 함량을 예측하고, 이를 이용하여 금속이 토양에서 식물로 이동되는 경로를 추적하여 장기적인 오염원의 처리에 유용한 정보를 얻고자 하였다. 물론 연속추출법이 갖고 있는 한계, 즉 1) 시료처리가 어렵다, 2) 많은 시간이 소요된다, 3) 각 단계에서 중복되어 추출되거나 금속의 재분포가 일어날 수 있다, 4) 분석기기의 정확도, 정밀도 및 작동범위 (working range)에 영향을 받는다, 5) 각단계의 추출용액이 모든원소에 적합하지 못하다는 단점들이 있지만, 이 방법을 통하여 토양과 식물의 관계를 효과적으로 규명할 수 있기 때문에 그동안 많은 연구들이 소개되었다. 이 분야에 비교적 초기논문은 Gupta and Chen (1975)이며 그 이후에 많은 연구자들에 의해 소개되었다. Table 1은 연속추출법들중에서 비교적 많이 사용되고 있는 몇가지 방법을 간략하게 정리한 것이다. 이들 방법중에서 Tessier et al. (1979)의 방법이 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 하상퇴적물 (Hickey and Kittrick, 1984)의 연속추출뿐만아니라 광산폐석 (Clevenger, 1990), 도로변의 먼지와 토양 (Harrison et al., 1981) 등에도 적용되었다. 물론 이방법 역시 몇가지 문제점이 제시되었다. 즉 각 단계의 추출용매가 다른 단계에 영향을 줄 수 있다는 점, 예를들면 30% H_2O_2를 85℃로 가열하여 유기물과 결합된 금속을 추출할때, 점토광물이 파괴되거나 망간 산화물이 추출될 수도 있다. 그리고 한단계에서 추출된 금속이 각 단계에서 완전히 제거되지 않으면 시간이 지나면서 토양내에 존재하는 금속들의 재분포가 일어날 수 있다 (Kim and Fergusson, 1991). 그러나 현재까지 발표된 방법중에서는 가장 적합한 방법으로 많은 연구자들이 이를 기초로하여 수정 발전시키고 있다. 본 논문에서는 다양한 연속추출법을 소개하고, 그중에서 일반적으로 많이 이용되고 있는 Tessier et al. (1979)의 논문을 기초로하여 영국 임페리얼대학의 환경지구화학연구그룹 (Environmental Geochemistry Research, Imperial College)에서 수정 보완한 연속추출법을 소개하고자 한다. 그리고 국제적으로 공인된 표준시료 (International Standard Reference Materials)를 이용하여 이 새로운 방법을 검정하고자 한다. 또한 경북 달성군 가창면에 소재하는 '달성 동-중석 광산' 주변의 광산폐석더미에서 채취한 토양시료를 이용하여 이 방법을 적용한 결과를 고찰하고자 한다. 본 연구의 결과, 환경지구화학분야의 연구에 중요한 영역인 토양과 식물의 유기적 관계규명을 위해서

Table 1. The methodology of a sequential chemical extraction scheme suggested by various researchers.

FRACTIONS	CHEMICAL EXTRACTANTS	REF.
Exchangeable	1 M $MgCl_2$ (pH=7)	
Organic	30% H_2O_2	Shuman,
Hydrous Fe oxides	0.2 M $C_2H_2O_4$ (ph=3)+0.2 M $(NH_4)_2C_2O_4$	1979
Residuals	1 M HNO_3	
Exchangeable	1 M $MgCl_2$ (pH=7) or 1 M NaOAc (pH=8.2)	
Carbonates	1 M NaOAc (pH=5)	
Fe-Mn Oxides	0.3 M $Na_2S_2O_4$+0.175 M Na-citrate+0.025 M H-citrate or 0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ in 25% (v/v) HOAc	Tessier *et al.*,
Oragnic	0.02 M HNO_3+30% H_2O_2 (pH=2)+3.2 M NH_2OAc in 20% HNO_3	1979
Residuals	HF+$HClO_4$	
Water soluble	directly measured after centrifuging & filtering	
Exchangeable	1 M NaOAc adjusted to sediment suspension pH	Khalid *et al.*,
Reducible	0.15 M $C_2H_2O_4$+0.25 M $(NH_4)_2C_2O_4$	1981
DTPA-extractable	0.05 M DTPA+0.2 M NaOAc (pH=7)	
Insoluble organic	30% H_2O_2+1 M NaOAc (pH=2.5)	
Easily/freely ;eacjab;e amd exchangeable	1 M NH_4OAc+0.5 M MgOAc (pH=7)	Badri & Aston, 1983
Oxidisible organic	30% H_2O_2+1 M NH_4OAc (pH=3.5)	
Acid-reducible	0.25 M $NH_2OH \cdot HCl$ (pH=2) in HNO_3	
Residuals	HNO_3+HF+$HClO_4$	
Water soluble	H_2O	
Exchangeable	1 M KNO_3	
Organic bound	1 M $Na_4P_2O_7$	
Carbonate/ noncrystalline Fe occluded	0.1 M EDTA	Miller *et al.*, 1983
Mn oxide occluded	0.1 M $NH_2OH \cdot HCL$+0.01 M HNO_3	
Crystalline Fe occluded	0.27 M Na-citrate+0.1 M $NaHCO_3$+ 0.25 M $Na_2S_2O_4$	
Sulphides	1 M HNO_3	
Residuals	HNO_3+H_2O_2	
Exchangeable	1 M NH_4OAc (pH=7)	
Carbonates	1 M NaOAc (pH=5)	
Easily reducible	0.1 M hydroxylammonium chloride+0.01 M HNO_3	Gibson & Farmer,
Moderately reducible	1 M hydroxylammonium chloride+25% HOAc	1986
Organic	30% H_2O_2+0.02 M HNO_3	
Residuals	HNO_3+H_2O_2	
Exchangeable	1 M $Mg(NO_3)_2$ (pH=7)	
Organic	0.7 M NaOCl (pH=8.5)	Domingues
Mn oxides	0.1 M $NH_2OH \cdot HCl$ (pH=2)	& Silva,
Amorphous Fe oxides	0.2 M$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$+0.2 M $C_2H_2O_4$ (pH=3)	1990
Crystalline Fe oxides	0.1 M ascorbic acid	

연속추출법의 적용이 효과적임을 밝혀질 것이다. 그리고 광산 주변에 산재해 있는 폐석더미내의 중금속에 대한 존재양태를 고찰함으로써 이들지역의 환경처리에 대한 중요한 정보가 제공될 것이다.

분석방법

이 논문에서 소개될 방법은 영국 임페리얼칼리지의 환경지구화학그룹에서 Tessier et al. (1979)이 제안한 연속추출법을 기초로하여 새롭게 수정 보완한 것이다 (Li, 1993). Tessier등의 방법은 원자흡광광도계 (AAS)를 이용한 단원소분석이지만 새 방법은 다원소용 유도분극 플라즈마 원자분광광도계 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ; ICP-AES)를 이용하여 총 15개 원소 (Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, P, Pb, Ti, V 및 Zn)를 측정할 수 있도록 고안되었기 때문에 분석을 위한 시간과 경비를 절약할 수 있으며, 기기의 정확도와 정밀도 역시 높다 (Li et al., 1994). 물론 Cd과 같은 중금속은 분석기기의 측정한계를 극복하기 어렵기 때문에 주로 높은 함량의 시료, 즉 오염된 토양의 분석에 사용될 수 있다. 분석단계에서 외부로부터의 오염을 줄이기 위해서 1) 각 추출용매를 포함한 모든 시약은 금속의 함량이 거의 존재하지 않는 분석용을 사용하고 (예를들면 'ANALA' grade), 2) 2차 또는 3차증류수를 이용하고, 3) 분석에 사용되는 모든 장비는 깨끗이 세척된 것을 사용하며 (2% 'DECON 90 solution' 2% HNO_3 Deionised water), 4) 각 batch는 다음과 같이 조직한다 (38개를 기준으로 했을때); samples (28개), duplicate samples (4개), reagent blanks (2개), standard reference materials (낮은 함량과 높은 함량 각각 2개씩).

추출용매의 준비

각 단계에서 사용될 시약의 제조방법은 다음과 같다.

1. 0.5 M $MgCl_2$ (pH=7) : 101.65 g의 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$를 1,000 ml 플라스크에 넣고 증류수 800 ml 를 첨가하여, NH_4OH 또는 HOAc로 pH를 7로 조절한 후 증류수로 1,000 ml를 만든다.

2. 1 M NaOAc (pH=5) : 136.08 g의 NaOAc $3H_2O$를 1,000 ml 플라스크에 넣고 증류수 800 ml 를 첨가하여, NH_4OH 또는 HOAc로 pH를 5로 조절한 후 증류수로 1,000 ml를 만든다.

3. 0.04 M NH_2OH HCl in 25% HOAc : 2.780 g의 NH_2 OH HCl를 1,000 ml 플라스크에 넣고 증류수 500 ml를 첨가하고, 250 ml의 HOAc를 넣은 후 증류수로 1,000 ml를 만든다.

4. 30% H_2O_2 (pH=2) : 30% (w/w)의 H_2O_2에 HNO_3 을 이용하여 pH를 2로 조절한다.

5. 3.2 M NH_4OAc in HNO_3 20% : 123.328 g의 NH_4OAc를 500 ml 플라스크에 넣고 증류수 300 ml를 첨가하고, 100 ml의 HNO_3을 넣은 후 증류수로 500 ml를 만든다.

추출방법

STEP 1 : 0.5 M $MgCl_2$ (pH=7)를 이용한 'exchangeable fraction'의 추출

1-1. 80메시 이하 (<180 m)로 미분쇄한 시료 1.000 g을 준비된 test tube (polysulfone)에 넣는다.

1-2. 각 test tube에 pH 7로 조절된 0.5 M $MgCl_2$ 8 ml를 넣고 두껑을 닫는다.

1-3. test tube를 자동진동기에서 10분간 흔들어 준다.

1-4. 원심분리기를 이용하여 2,000 rpm (revolutions per minute, 분당 회전수)으로 15분간 용액과 시료를 분리시킨다.

1-5. 분리된 용액에서 4 ml를 채취하여 준비된 pyrex tube (직경 18 mm×길이 180 mm)에 넣어 둔다.

1-6. test tube에 남아있는 용액을 주의하여 버리고 시료를 세척하기 위하여 test tube에 8 ml의 증류수를 넣고 손으로 2분간 흔들어 준다.

1-7. test tube를 10분간 원심분리한 후 부유용액을 버리고 다음단계의 추출을 준비한다.

채취한 시료의 처리

1-8. 1-5 단계에서 채취한 4 ml 용액에 HNO_3 1 ml를 넣고 heating block에서 120℃로 4시간 가열시킨 후, 150℃에서 용액이 완전히 증발할때까지 가열한다.

1-9. 완전히 증발이 된 pyrex tube를 식힌 후 5 M HCl 2 ml를 넣고 70℃로 가열하여 금속을 용출시킨다.

1-10. 1시간이 지난 후 pyrex tube를 냉각시키고 각 pyrex tube에 8 ml의 증류수를 넣고 흔들어 준다.

1-11. 용액을 분석용 polystyrene tube로 옮긴 후 두껑을 닫아서 분석전까지 보관한다.

1-12. 이 단계의 희석비는 20 ml/g이다.

STEP 2 : 1 M NaOAc (pH=5)를 이용한 'bound to carbonate or specially adsorbed fraction'의 추출

2-1. 첫번째단계 (1-7)의 잔류물이 들어있는 test tube에 NaOAc (pH=5) 8 ml를 넣는다.

2-2. test tube를 자동진동기에서 5시간 흔들어준다.

2-3. 원심분리기를 이용하여 2,000 rpm으로 15분간 용액과 시료를 분리시킨다.

2-4. 분리된 용액에서 1 ml를 채취하여 준비된 pyrex tube에

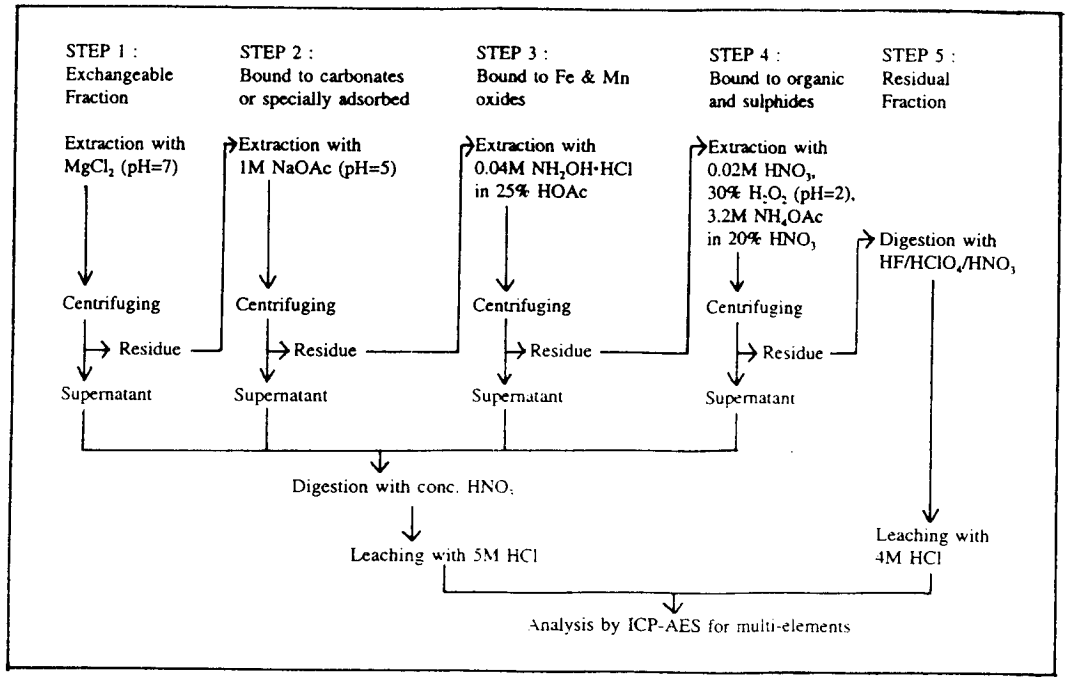

Fig. 1. A flow diagram of the sequentially chemical fractionation scheme introduced in this paper.

넣어 둔다.

2-5. 1-6에서 1-11까지를 반복한다.

2-6. 이 단계의 희석비는 80 ml/g이다.

STEP 3 : HOAc 25%가 들어있는 0.04 M NH_2OH HCl을 이용한 'bound to Fe and Mn oxides fraction'의 추출

3-1. 두번째단계 (2-5)의 잔류물이 들어있는 test tube에 HOAc 25%가 들어있는 0.04 M NH_2OH HCl 20 ml를 넣는다.

3-2. 20 ml가 담긴 용액의 높이를 유성펜을 이용하여 test tube 표면에 표시해 둔다.

3-3. test tube의 두껑을 열고 heating block에서 96℃로 6시간 가열한다.

3-4. 매 시간마다 test tube를 흔들어 준다.

3-5. 6시간 후에 test tube를 꺼내 냉각시킨다.

3-6. test tube에 3-2 단계에서 표시한 높이까지 증류수로 채운다.

3-7. test tube의 두껑을 닫고 자동진동기로 5분간 흔들어 준다.

3-8. 원심분리기를 이용하여 2,000 rpm으로 15분간 용액과 시료를 분리시킨다.

3-9. 분리된 용액에서 15 ml를 채취하여 준비된 pyrex tube에 넣어 둔다.

3-10. 1-6에서 1-11까지를 반복한다.

※ 주의 : 이 단계에서 HNO_3과 NH_2OH HCl는 격렬한 발열반응이므로 heating block에서 가열할때 가능한 천천히 온도를 올린다. 보통 50℃에서 2시간, 75℃에서 6시간, 100℃에서 10시간 동안 가열한 후 140℃에서 완전건조시킨다.

3-11. 이 단계의 희석비는 13.333 ml/g이다.

STEP 4 : 0.02 M HNO_3, 30% H_2O_2 (pH=2), 20% HNO_3이 들어있는 3.2 M NH_4OAc를 이용한 'bound to organic and sulphides fraction'의 추출

4-1. 세번째단계 (3-10)의 잔류물이 들어있는 test tube에 0.02 M HNO_3 3 ml와 30% H_2O_2 (pH=2) 5 ml를 넣는다.

4-2. test tube의 두껑을 열고 heating block의 온도를 천천히 올려 85℃에서 2시간동안 가열한다 (이때 유기물이 많은 토양은 격렬한 반응이 일어나므로 항상 반응의 정도를 주의깊게 살펴야한다).

4-3. 20분마다 test tube를 흔들어 준다.

4-4. test tube를 heating block에서 꺼낸 후 냉각시킨다.

4-5. test tube에 30% H_2O_2 (pH=2) 3 ml를 더 넣는다.

4-6. test tube의 두껑을 열고 heating block의 온도를 천천히 올려 85℃에서 3시간동안 가열한다.

4-7. 매 시간마다 test tube를 흔들어 준다.

4-8. test tube를 heating block에서 꺼낸 후 냉각시킨다.

4-9. 냉각된 test tube에 20% HNO_3이 들어있는 3.2 M NH_4OAc 5 ml를 넣고 3-2단계에서 표시한 20 ml 높이까지 증류수로 채운다.

4-10. test tube의 두껑을 닫고 자동진동기로 30분간 흔들어

Table 2. The means and standard deviations of sequentially extracted metal concentrations for standard reference material and in-house reference materials (units in $\mu g\ g^{-1}$).

		SRM2711				HRM2			
	STEP	BATCH #1	BATCH #2	MEAN	STD	BATCH #1	BATCH #2	MEAN	STD
Cd	1	8.78	8.91	8.85	0.07	0.75	0.69	0.72	0.03
	2	19.7	18.7	19.2	0.5	0.66	0.86	0.76	0.10
	3	8.80	9.04	8.92	0.12	0.39	0.31	0.35	0.04
	4	1.03	1.12	1.08	0.05	0.67	0.63	0.65	0.02
	5	1.73	1.18	1.46	0.28	0.56	0.67	0.62	0.06
Cu	1	0.93	0.97	0.95	0.02	2.64	2.94	2.79	0.15
	2	5.69	5.37	5.53	0.16	5.53	4.83	5.18	0.35
	3	14.3	14.3	14.3	0	9.98	9.84	9.91	0.07
	4	17.7	18.1	17.9	0.2	417	418	418	1
	5	66.9	69.3	68.1	1.2	104	106	105	1
Pb	1	2.03	2.45	2.24	0.21	5.45	5.25	5.35	0.10
	2	478	443	461	18	96.5	91.2	93.9	2.7
	3	421	423	422	1	204	202	203	1
	4	128	134	131	3	76.4	77.6	77.0	0.6
	5	98.1	101.0	99.6	1.5	163	178	171	8
Zn	1	0.46	0.51	0.49	0.03	12.0	12.6	12.3	0.3
	2	27.0	25.9	26.3	0.7	34.6	34.4	34.5	0.1
	3	90.1	90.8	90.5	0.4	82.9	84.1	83.5	0.6
	4	23.8	23.0	23.4	0.4	112	114	113	1
	5	175	182	179	4	151	155	153	2

Note; SRM=standard reference material from NIST. HRM2=in-house reference material. STD=standard deviation. STEP; 1=exchangeable fraction, 2=bound to carbonates or specially adsorbed, 3=bound to Fe and Mn oxides, 4=bound to organic matter and sulphides, 5=residual fraction.

Table 3. Overall recovery rates of sequential extraction for SRM 2711 and HRM2 (unit in $\mu g\ g^{-1}$).

		SRM2711	HRM2
Cd	$\sum^a$	39.5 ± 1.1	3.1 ± 0.2
	CV[b]	41.70 ± 0.25	2.59[d]
	R[c]	83.7%	119.7%
Cu	$\sum$	107 ± 2	540 ± 2
	CV	114 ± 2	583.3[d]
	R	93.9%	92.5%
Pb	$\sum$	1115 ± 24	550 ± 8
	CV	1162 ± 31	501[d]
	R	99.1%	107.7%
Zn	$\sum$	319 ± 6	396 ± 8
	CV	350.4 ± 4.8	379[d]
	R	91.0%	104.5%

Note; a=sum of the five fractions ($m \pm 2\sigma$, n=2), b=certified value ($m \pm 2\sigma$), c=recovery(%) calculated by $\{\sum/CV \times 100\}$, d=suggested values.

준다.

4-11. 원심분리기를 이용하여 2,000 rpm으로 15분간 용액과 시료를 분리시킨다.

4-12. 분리된 용액에서 15 ml를 채취하여 준비된 pyrex tube에 넣어 둔다.

4-13. 1-6에서 1-11까지를 반복한다.

※ 주의 : 이 단계에서도 HNO_3과 H_2O_2는 격렬한 발열반응이므로 heating block에서 가열 할때 가능한 천천히 온도를 올린다. 보통 50℃에서 2시간, 75℃에서 6시간, 100℃ 에서 10시간 동안 가열한 후 140℃에서 완전건조시킨다.

4-14. 이 단계의 희석비는 13.333 ml/g이다.

STEP 5 : HF/$HClO_4$/HNO_3을 이용한 'residual fraction'의 추출

5-1. 네번째단계 (4-13)의 잔류물이 들어있는 test tube에 5 ml의 증류수를 넣고 50 ml 용량의 PTFE tube로 잔류물들을 옮긴다.

5-2. 위 단계를 5회 반복하여 test tube에 들어 있는 잔류물을 완전히 PTFE tube로 옮긴다.

5-3. PTFE tube를 원심분리기를 이용하여 2,000 rpm으로 30분간 분리한다.

5-4. 분리된 용액을 주의하여 버린다.

5-5. 잔류물이 들어있는 PTFE tube에 4 ml HNO_3, 2 ml $HClO_4$, 15 ml HF를 넣는다. 이때 HF는 휘발성이 있는 강산이므로 특히 주의하여 다룬다.

5-6. PTFE tube를 heating block에서 90℃에서 9시간, 140℃에서 3시간, 190℃에서 10시간 동안 가열하여 완전건조시킨다.

5-7. PTFE tube를 heating block에서 꺼내 냉각시킨 후 4 M HCl 4 ml를 넣고 다시 heating block에서 70℃에서 1시간동안 금속을 용출시킨다.

5-8. tube를 냉각시킨후, 0.3 M HCl 8 ml를 넣고 흔들어 준다.

5-9. 25 ml용량의 플라스크에 용액을 옮긴다. 이때 0.3 M의 HCl을 이용하여 PTFE tube에 들어있는 잔류물과 추출용액을 씻어내며, 이 경우에는 플라스틱으로 제작된 깔때기를 이용하면 편리하다.

5-10. 최종부피가 25 ml가 되도록 0.3 M HCl으로 채운다.

5-11. 이 단계의 희석비는 25 ml/g이다.

위의 방법에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

화학분석

항상 1 M HCl으로 조절되어 있는 최종용액은 다원소용 유도분극 플라즈마 원자분광광도계 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; ICP-AES)를 이용하여 분석하였다. 시료중에서 기기의 작동범위 이상 (over range)일때는 1 M

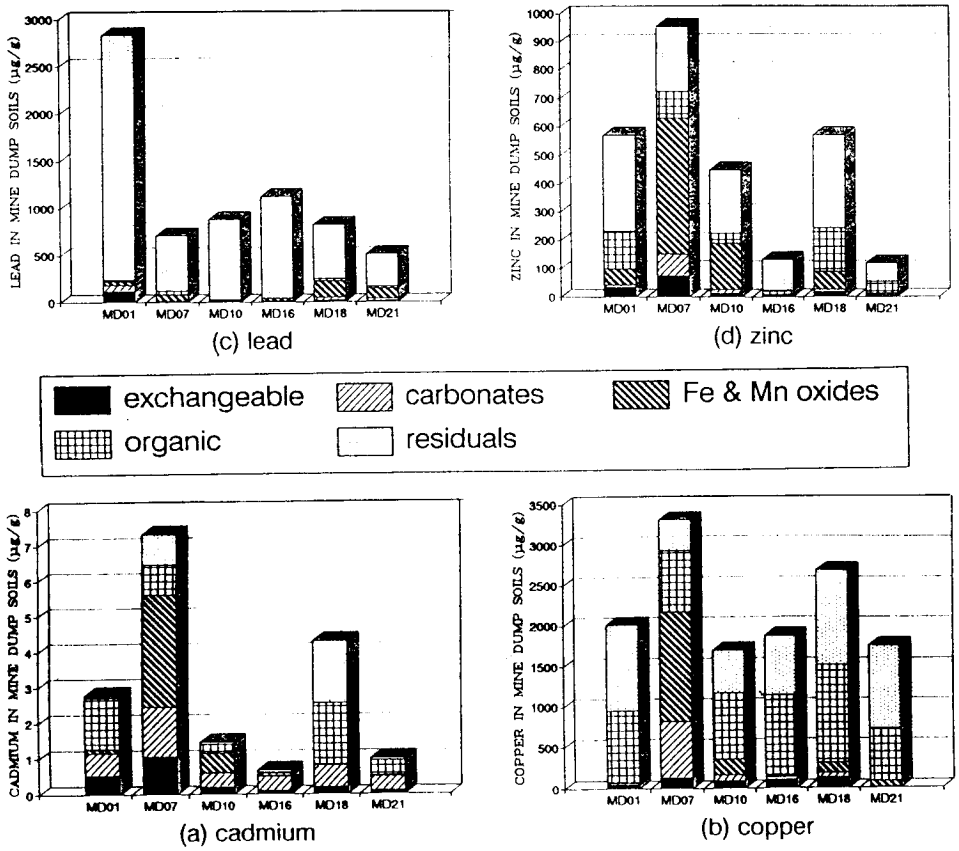

Fig. 2. A diagram of sequentially extracted metal concentrations of mine dump soils in the Dalsung Cu-W mine.

HCl를 이용하여 시료를 10배 희석하였다. 자료의 정확도와 정밀도를 측정하기 위하여, 시료를 넣지않은 용액 (reagent blank), 중복시료 (duplicate samples), 원소의 함량이 알려진 표준시료 (standard reference materials) 등을 이용하였다. 동일한 표준시료 (SRM2711, HRM2)를 이용한 분석결과중에서 Cd, Cu, Pb 및 Zn의 자료를 Table 2에 정리하였다. 표에서 보는바와 같이 대부분의 원소들이 좋은 결과를 보이고 있다. 그리고 각 시료들에 대한 원소별 회수율을 보면 (Table 3), NIST (National Institute of Standards and Technology) SRM2711의 회수율은 매우 좋지만 HRM2는 다소 변화의 폭이 넓다. 아직은 각 원소의 함량이 국제적으로 공인되지 않은 HRM2는 규산염광물을 분해시키는 HF를 사용하지않고 질산과 과염소산을 사용하여 얻어진 결과를 연속추출결과와 비교하였기 때문에 대부분의 회수율이 100%를 넘는다.

사례연구

경북 달성군 가창면에 소재하는 사례연구지역인 '달성 동-중석광산'은 동,중석의 열수광상으로 각력화된 변질 안산암의 각력간의 열극을 충진하고 있는 석영맥중에 배태되어 있어 각력충진광상이라고도 한다 (원종관 등, 1971). 채광 당시 본 광산은 국내 총 동생산의 5-10% 그리고 약 5%의 중석을 생산하였으나 1973년 갱구붕괴 이후 폐광된 상태이다. 광산주변에는 폐광 후 처리되지않은 폐석들이 산재해 있어 이들로부터 발생되는 중금속이 주변의 하천과 식물을 오염시킬 수 있다. 본 지역에 대한 광산주변의 중금속오염에 관한 연구는 이진국 등(1989)과 정명채(1993) 그리고 Jung and Thornton (in press) 등이 있다. 본 연구는 광산주변에 방치되어 있는 광산폐석더미의 상부토양 (0~15 cm 심도)을 채취하여, 위에서 설명한 연속추출법을 이용하여 이들내의 중금속, 특히 Cd, Cu, Pb 및 Zn의 화학적 존재상태를 조사함을 목적으로 한다. 이러한 연구를 통해 본 광산지역에서 유출되는 중금속의 이동정도를 예견하고 효과적인 환경처리를 위한 기본자료를 제시하고자 한다. 광산폐석주변에서 채취한 토양에 대한 중금속의 범위, 평균함량 및 물리화학적 특성을 Table 4에 제시하였다. 본 광산의 광산폐석토양은 중금속

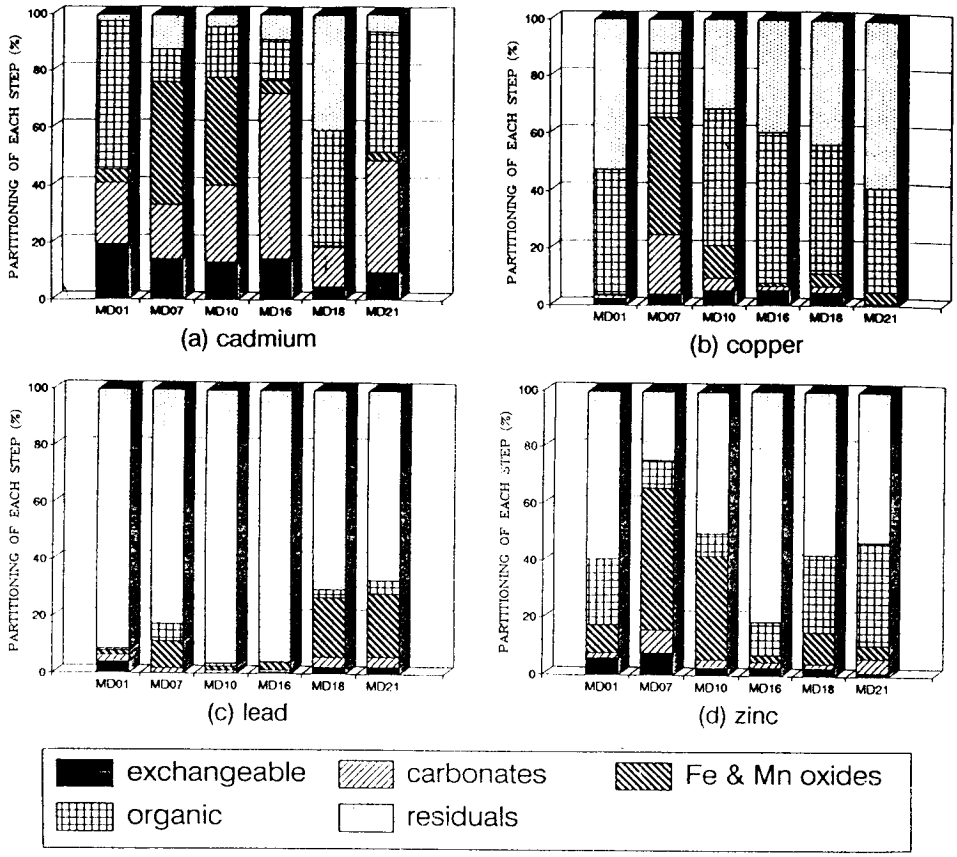

Fig. 3. Partitionings of sequentially extracted metal concentrations of mine dump soils in the Dalsung Cu-W mine.

특히 Cu, Pb의 함량이 높다. 그리고 유기물의 함량이 매우 낮고 70%이상의 모래질로 구성된 사질토양으로 pH값이 평균 4.1인 산성토양이다. 이들 토양중에서 대표적인 6개시료를 이용하여 연속추출한 결과를 Table 5에 정리하였다. 그리고 회수율을 각 시료별로 정리하였다 (Table 6). 표에서 보는 바와 같이, Cu, Pb 그리고 Zn은 회수율이 높은반면 Cd은 회수율이 낮다. 이는 토양자체의 Cd함량이 낮고 마지막단계 (residual fraction)에서 추출이 완전하지 못하여 기기의 최저측정한계값 (lower detection limit value) 이하로 측정된 결과로 해석된다. 각 단계별 금속의 존재형태를 비교하기 위하여 추출된 함량 (Fig. 2)과 백분율 (Fig. 3)로 표현하였다. 그림에서 보는 바와같이 Cd의 존재상태는 시료에 따라 차이가 있지만, 전반적으로 이동이 용이한 첫번째단계 (exchangeable fraction)의 비율이 높다 (Fig. 3-a). 그러나 앞에서도 언급했듯이 본 지역의 Cd함량은 비교적 낮아 정확한 존재양태를 고찰하기는 어렵다. 일반적으로 Cu는 유기물과의 결합형태로 존재하는 것으로 알려져 있으며 (Adriano, 1986; Alloway, 1990), 본 지역의 연구에서도 대부분이 유기물과 황화물

Table 4. The ranges and means of Cd, Cu Pb and Zn(μg g^{-1}) and the characteristics of mine dump soils in the Dalsung Cu-W mine (Jung and Thornton, in press).

		Range	A.M.[a]	G.M.[b]	N[c]
Cd (μg g^{-1})		1.0–16.7	4.4	3.5	37
Cu (μg g^{-1})		111–7910	1932	1402	37
Pb (μg g^{-1})		146–3020	1080	860	37
Zn (μg g^{-1})		55–2370	416	282	37
pH		3.0–5.7	4.1	-	37
LOI[d](%)		0.4–6.9	3.2	-	37
CEC[e](meq/100 g)		3.3–18.4	11.4	–	37
Size	Sand (%)	70–97	86	-	25
	Silt (%)	1–15	9	-	25
	Clay (%)	0.2–16.0	5.7	-	25

Note; a=arithmetic mean, b=geometric mean, c=sample numbers, d=loss on ignition (%), e=cation exchange capacity (meq/100 g).

또는 최종잔류물의 형태로 존재하고 있다 (Fig. 3-b). 그러나 시료번호 'MD07' (광산폐석더미의 상부에서 채취)은 철-망간 산

Table 5. The results of sequentially extracted metal concentrations of mine dump soils in the Dalsung Cu-W mine (units in μg g^{-1}).

	STEP	SAMPLE IDENTIFICATION					
		MD01	MD07	MD10	MD16	MD18	MD21
Cd	1	0.55	1.05	0.20	0.10	0.20	0.10
	2	0.60	1.40	0.40	0.40	0.60	0.40
	3	0.13	3.17	0.60	0.33	0.03	0.03
	4	1.47	0.87	0.30	0.10	1.73	0.43
	5	0.06	0.88	0.06	0.06	1.75	0.06
Cu	1	45.6	132	94.6	105	126	5.63
	2	19.7	685	68.9	28	57	8.96
	3	11.5	1360	200	21.7	131	74.3
	4	884	753	812	987	1210	645
	5	1060	382	535	1880	1170	1030
Pb	1	114	0.5	1.5	8.1	19.5	12.6
	2	67.2	13.2	8.4	8.4	28.8	18.0
	3	47.8	69.2	14.8	32.2	177	116
	4	17	43.2	10.1	3.8	24.2	24.0
	5	2590	591	858	1080	581	343
Zn	1	34.2	73.8	12.5	3.82	16.9	1.44
	2	9.96	76.9	13.2	2.4	7.6	6.04
	3	57.4	480	165	3.33	64.4	5.81
	4	134	93.9	35.9	16	154	44.6
	5	338	232	223	109	328	65.1

Note; STEP : 1=exchangeable fraction, 2=bound to carbonates or specially adsorbed, 3=bound to Fe and Mn oxides, 4=bound to organic matter and sulphides, 5=residual fraction.

Table 6. Overall recovery rates of sequential extraction for mine dump soils in the Dalsung Cu-W mine (units in μg g^{-1}).

		MD01	MD07	MD10	MD16	MD18	MD21
Cd	$\sum^a$	2.81	7.36	1.5	0.69	4.32	1.03
	#2[b]	6.20	8.9	3.3	1.9	6.6	2.10
	R[c]	45%	83%	45%	37%	65%	49%
Cu	$\sum$	1985	3312	1711	1879	2694	1764
	#2	1990	3560	1820	1990	3080	1940
	R	100%	93%	94%	94%	88%	90%
Pb	$\sum$	2836	717.1	893	1133	830.5	513.6
	#2	3020	725.0	910	1330	844	554
	R	94%	99%	98%	85%	98%	93%
Zn	$\sum$	573.6	956.6	449.6	134.6	570.9	123
	#2	585	968	441	144	604	120
	R	98%	99%	102%	93%	95%	103%

Note; a=sum of the five fractions, b=chemical decomposition by HNO_3 AND $HClO_4$, c=recovery(%) calculated by $\{(\sum/\#2)\times 100\}$.

화물의 존재비율이 높다. 이 시료의 전체 Cu함량이 매우 높은 것으로 보아 (3,560 μg g^{-1}) 원래의 광석광물인 황동석 ($CuFeS_2$) 내의 Cu가 산화하여 철산화물과 결합된 것으로 판단된다. 이 지역에서는 토양자체의 Cu함량이 높기 때문에 식물이 흡수가 능한 'exchangeable fraction'은 매우 낮은 비율로 존재하지만, 토양의 평균 Cu함량인 20 mg g^{-1} (Alloway, 1990) 보다 높은 것으로 보아 이 지역의 Cu오염이 심각함을 알 수 있다. 지구화학적 환경에서 원소의 이동도 (mobility)가 비교적 낮은 Pb (Rose et al., 1979)은 철-망간 산화물의 형태로 소량 존재하기도 하지만 (시료번호 'MD18'과 'MD21') 70% 이상이 최종잔류물로 존재하고 있다 (Fig. 3-c). Zn의 존재양태는 시료에 따라 다르지만, 주로 철-망간 산화물이나 최종잔류물로 존재하고 있으며, 쉽게 용출되는 단계 (exchangeable)도 최고 7.7% 정도로 비교적 높다 (Fig. 3-d). 특히 이 지역과 같이 토양의 pH값이 매우 낮은 산성환경 (평균 4.1)에서는 Zn의 이동이 매우 용이하므로 광산하부로의 이동이 예상된다. 이상의 결과를 종합해볼 때, 광산 주변의 광산폐석은 대부분의 중금속이 유기물이나 황화물 또는 최종잔류물형태로 존재하고있어 금속의 용출은 어렵다. 그러나 식물이 쉽게 흡수할 수 있는 형태의 중금속함량은 낮지만, 이 지역의 토양 pH값, 토양의 조직, 양이온 교환능력 및 유기물의 함량등을 고려할 때 장기적으로 주변의 토양, 자연수 및 하상퇴적물의 오염이 가속화될 전망이므로 환경보호를 위한 처리시설이 절실히 요구된다. 특히, 본 연구에서는 다른 연구들과 비교를 위하여 pH 7로 조절된 $MgCl_2$를 사용하여 'extraction fraction'을 측정했지만, 이 지역의 토양 pH와 동일하게 적용했다면 더 높은 'extraction fraction'이 예상된다.

결 론

본 논문에서는 Tessier등 (1979)이 제안한 연속추출법을 수정 보완한 새로운 방법을 소개하였다. Tessier등은 원자흡광광도계 (AAS)를 사용하여 분석하였지만 새방법은 다원소용 유도분극 플라즈마 원자분광광도계 (ICP-AES)를 이용하여 총 15개 원소 (Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, P, Pb, Ti, V 및 Zn)를 측정할 수 있도록 고안되었기 때문에 분석을 위한 시간과 경비를 절약할 수 있으며, 분석기기의 작동범위가 넓고 정밀도와 정확도가 높아 유용한 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 Cd은 분석기기의 측정한계를 극복하기 어렵기 때문에 주로 높은 함량의 시료, 즉 오염된 토양의 분석에 사용될 수 있다. 국제적으로 공인된 표준시료를 2회 분석한 결과, 각 원소들의 정밀도가 높고 90% 이상의 회수율을 보였다. 이 방법을 국내의 '달성 동-중석광산' 주변에서 채취한 토양을 이용하여 적용해본 결과, 광산 주변의 광산폐석은 대부분의 중금속이 유기물이나 황화물 또는 최종잔류물형태로존재하고 있었다. 그러나 식물이 쉽게 흡수할 수 있는 형태인 'exchangeable fraction'의 중금속함량은 낮지만, 이 지역의 토양 pH값, 토양의 조직, 양이온 교환능력 및 유기물의 함량등을 고려할 때 이들 광산폐석더미에서 유래된 중금속이 비에의해 용출되어 주변의 토양, 자연수 및 하상퇴적물을 오염시킬 수 있으므로 본 지역에 대한 환경보호 처리시설이 절실히 요구된다. 이상의 결과를 종합해볼때, 앞에서 소개한 연속추출법은 광산폐석의 처리를 위한 기초자료를 제공할 수 있고, 산성광산

폐수지역의 하상퇴적물연구에 효과적이다. 그리고 토양과 식물의 유기적관계를 조사하기 위한 중금속의 이동메카니즘을 규명하여 중금속의 이동정도를 예측하고효과적인 환경처리를 위한 중요한 자료를 얻을 수 있다.

사 사

본 논문을 위해 도움을 주신 Imperial College의 Prof. Thornton과 Dr. Li께 감사드리며, 시료채취와 논문의 투고 및 수정에 많은 도움을 주신 서울대학교 자원공학과의 전 효택 교수님께 감사드리며 국내에서의 연구수행을 지원하여준 전략광물자원 연구센터에 감사드린다.

참고문헌

원종관, 고중배, 홍승호 (1971) 한국지질도 1:50,000 경산도폭, 국립지질조사소.

이진국, 최욱진, 이재영 (1989) 달성폐광산 하류천의 중금속오염에 관한 지화학적연구. 경북 대학교 환경과학연구소논문집, v. 3, p. 71-77.

정명채 (1993) 달성 Cu/W광산 주변의 토양과 식물에서의 중금속함량과 분산. 재독과협 20주년기념논문집, p. 191-199.

Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.

Alloway, B. J. (1990) Heavy metals in soils. Blacklie and Son, Glasgow.

Alloway, B.J., Jackson, A.P. and Morgan, H. (1990) The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. Sci. Tot. Environ., v. 91, p. 223-236.

Alloway, B.J., Thornton, I., Smart, G.A., Sherlock, J.C. and Quinn, M.J. (1988) Metal Availability. Special issue : the Shipham report : an investigation into cadmium contamination and its implications for human health. Sci. Tot. Environ., v. 75, p. 41-69.

Badri, M.A. and Aston, S.R. (1983) Observations on heavy metal geochemical associations in polluted and non-polluted estuarine sediments. Environ. Pollut. Ser. B, v. 6, p. 181-193.

Browne, C.L., Wong, Y.M. and Buhler, D.R. (1984) A predictive model for the accumulation of cadmium by container-grown plants. J. Environ. Qual., v. 13, p. 184-188.

Clevenger, T.E. (1990) Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. Water, Air, Soil Poll., v. 50, p. 241-254.

Domingues, H. and Silva, J. M. Vieira e. (1990) Copper and zinc in sandy, granitic and schist soils. Environ. Technol., v. 11, p. 463-468.

Gibson, M.J. and Farmer, J.G. (1986) Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. Environ. Pollut. Ser. B, v. 11, p. 117-135.

Gupta, S.K. and Chen, K.Y. (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environ. Lett., v. 10, p. 129-158.

Haq, A.U., Bates, T.E. and Soon, Y.K. (1980) Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel, and copper in contaminated soils. Soil. Sci. Soc. Am. J., v. 44, p. 772-777.

Harrison, R.M., Laxen, D.P.H. and Wilson, S.J. (1981) Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dust and roadside soils. Environ. Sci. Technol., v. 15, p. 1378-1383.

Hickey, M.G. and Kittrick, J.A. (1984) Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. J. Environ. Qual., v. 13, p. 372-376.

Jung, M.C. and Thornton, I. (1995) Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a copper-tungsten mine, Korea. Environ. Geochem. Health (in press).

Khalid, R.A., Gambrell, R.P. and Patrick, Jr.W.H. (1981) Chemical availability of cadmium in Mississippi River sediment. J. Environ. Qual., v. 10, p. 523-528.

Kim, N.D. and Fergusson, J.E. (1991) Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. Sci. Tot. Environ., v. 105, p. 191-209.

Korcak, R.F. and Fanning, D.S. (1978) Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive levels. J. Environ. Qual., v. 7, p. 506-512.

Lee, C.R., Folsom, B.L.Jr. and Bates, D.J. (1983) Prediction of plant uptake of toxic metals using a modified DTPA soil extraction. Sci. Tot. Environ., v. 28, p. 191-202.

Li, X. (1994) Multi-element association in soil and plant systems in some old mining areas, England. University of London, PhD Thesis, unpublished.

Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H. and Thornton, I. (1994) Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. Chem. Geol. (in press).

Liang, J., Stewart, J.W.B. and Karamanos, R.E. (1991) Distribution and plant availability of soil copper fractions in Saskatchewan. Can. J. Soil Sci., v. 71, p. 89-99.

Miles, L.J. and Parker, G.R. (1979) DTPA soil extractable and plant heavy metal concentrations with soil-added Cd treatments. Plant and Soil, v. 51, p. 59-68.

Miller, W.P., McFee, W.W. and Kelly, J.M. (1983) Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. J. Environ. Qual., v. 12, p. 579-584.

Plant, J.A. and Raiswell, R. (1983) Principles of environmental geochemistry. in "Applied Environmental Geochemistry". ed. Thornton, I. Academic Press. London. p. 1-39.

Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) Geochemistry in Mineral Exploration. 2nd ed. Academic Press. London. 657p.

Shuman, L.M. (1979). Zinc, manganese, and copper in soil fractions. Soil Sci., v. 127, p. 10-17.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., v. 51, p. 844-851.

1994년 8월 10일 원고접수