

## 저분자량 유기산 세척을 이용한 오염토양으로부터의 Cu제거에 관한 연구

### Remediation of Copper-Contaminated Soil using Low Molecular Weight Organic Acid Flushing Technique

이기철(Ki-Chul Lee)\* · 강순기(Soon-Ki Kang)\*\* · 공성호(Sung-Ho Kong)\*\*\*

**요약** : 저분자량 유기산을 이용한 in-situ flushing 토양세척기법의 실제 현장 적용성 검토를 위해 실험실에서 회분식 실험을 통하여 적당한 세척제를 선정하고 이에 따른 여러 가지 운전변수를 찾아보았다. 대상 중금속으로는 Cu를 택했고, 세척제로는 실제 토양환경에 영향이 비교적 적은 저분자량 유기산인 acetic, citric, oxalic, succinic acid를 이용했다. 유기산을 이용하여 처리한 결과 실험에 사용된 유기산들 모두 1 mM의 저농도에서는 효과를 나타내지 못했고 50 mM 이상의 고농도에서 보다 좋은 제거율을 보였는데, 50 mM과 100 mM의 경우 제거율이 큰 차이를 보이지 못했다. citric acid와 oxalic acid의 경우 중성 및 약산성 상태에서 최대의 제거율이 나타났고 특히 citric acid의 경우 87.1%의 높은 제거율을 보였다. 유기산이 없을 때는 강산성 상태에서 Cu의 최고제거율이 70% 정도였다. 그러나 각 경우에서의 speciation을 살펴보면 유기산이 없을 경우에는 추출된 Cu의 대부분이 유해한 free ion상태로 존재하게 되고 유기산이 있을 경우에는 추출된 Cu의 대부분이 유기산과 complex를 이룬다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** : For successful soil flushing process selection of appropriate flushing reagents is essential. Furthermore, obtaining operating parameters for site remediation application through various bench-scale tests is also important. In this research a series of organic acids (acetic, citric, oxalic, and succinic acids) were tested for flushing capability. Copper-contaminated natural soil was used as a test medium, and flushing experiments were performed with batch system. All the organic acids used did not provide effective flushing conditions at concentration of 1 mM. At the acid concentration of 50 and 100 mM copper was removed efficiently although 50 and 100 mM did not show any significant differences in removal efficiencies. Citric acid and oxalic acid removed copper more efficiently than the others, and especially, citric acid showed over 87% of removal efficiency of copper at near neutral pH of 5 to 7. Speciation of extracted copper using GEOCHEM simulation showed majority of extracted copper existed as complexed with organic acids and only small portion of organic acids were complexed with copper indicating promising application of soil flushing with organic acid to heavy metal-contaminated site remediation.

### 서론

기존의 오염토양정화 처리방법으로서 오염물질의 고정화(solidification)/안정화(stabilization)와 굴착/처리, bioremediation 등 여러 가지 처리법이 연구 개발되었으나 이들은 효율성, 정화시간, 경제성 측면에서 다양한 문제를 가지고 있다.

여러 처리기법 중에서 토양세척기술 중 하나인 토양수세법(Soil Flushing)은 토양을 굴착하여 처리하는 방법의 대안으로서 일반적인 pump-and-treat 방법에 적용할 수 있다. 공정의 개략도는 Figure 1에 나타내었다. 이 기법을 간단히 언급하면 대상

지역에 대한 정밀한 분석과 오염정도를 파악하고 적절한 화학물질을 지표면 아래로 주입, 살포함으로써 오염물질을 제거한 후 이에 따른 오염지하수를 다시 지표면 위로 끌어올린 후 처리하여 다시 지중으로 보내는 방법으로 오염물질의 농도, 독성, 그리고 유동성을 크게 줄일 수 있으며 비교적 경제적이거나 비교적 투수계수가 높은 토양에 적용되어야 한다. 그러나, 이는 토양시스템내에 잠재적으로 독성화학물질이 유입될 수 있고 오염지역이 아닌 다른 지역으로의 이동가능성이 있으며 불균일한 토양특성으로 인하여 오염물질을 완전히 제거하지 못할 가능성이 있다.

본 연구와 관련하여, 토양내의 유기산은 용액에서 금속류와 안정한 복합체를 형성하고, 금속의 solubility와 speciation에 영향을 준다고 알려져 있고, 이에 따라 유기산을 이용하여 Cu, Zn, Pb 같은 중금속류를 토양으로부터 유동화하여 추출하는 것이 가능하다고 여겨진다(Arvind, 1993; Jeff, 1994, Elliott and

\*코오롱건설 기술연구소(R&D Center Kolon Eng. & Const. Co., Ltd. 207-2, Yongin-City, Kyounggi-Do, Korea 449-910)  
\*\*삼성Engineering 기술연구소(R&D Center Samsung Eng. Co., Ltd. 266-2, Yongin-City, Kyounggi-Do, Korea 449-910)  
\*\*\*한양대학교 화학공학과(Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea)

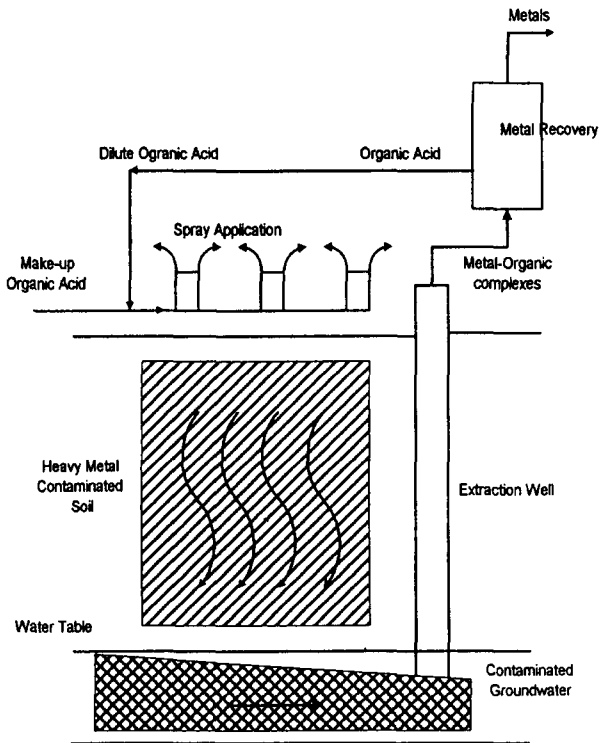


Figure 1. Schematic process diagram of in-situ soil flushing of heavy metal contaminated soil using organic acids.

Huang, 1981; Morel *et al.*, 1973; McBride and Blasiak, 1979). 유기산을 이용한 중금속 처리에 관한 몇몇의 연구들에 의해 보고된 바에 의하면(Linn and Elliott, 1988; Boyle *et al.*, 1974; Elliott and Huang, 1981; Schnitzer and Kodana, 1976; Stone, 1980; Morel *et al.*, 1973; McBride and Blasiak, 1979; Elliott and Huang, 1979), 중금속과 유기산의 존재 시에 유기산은 금속에 대한 ligand로서 작용하여 토양에 흡착되어 있는 금속성분을 떼어내는 organo-metallic interaction 반응에 관여하여 금속의 제거율을 향상시킬 수 있다고 한다(Avogadro and Ragaini, 1993; Fox and Comerford, 1990; Linn and Elliott, 1988; Boyle *et al.*, 1974; Elliott and Huang, 1981; Schnitzer and Kodana, 1976; Stone, 1980; Morel *et al.*, 1973; McBride and Blasiak, 1979; Elliott and Huang, 1979).

그러나 지금까지 수행되어 온 이전의 연구들은 모두 Cu, Zn, Pb, Cd 등의 중금속을 제거하기 위한 추출제로서 NTA 나 EDTA와 같은 비교적 고분자 유기산들을 이용한 것으로서, 이 유기산들이 중금속제거에 있어서 좋은 효율을 보이는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 이런 고분자 유기산들이 단순한 batch-test에서는 좋은 효율을 보이고 있지만 실제현장 적용시 고분자 유기산과 토양으로부터 추출된 metal이 complex된 형태인 metal-organic complex가 토양에 재흡착되는 등 그 유동성에 있어서 문제가 발생하고, 처리 후 이런 고분자 물질들이 토양에 잔류하게 되면 생분해가 되지 않아 새로운 2차 오염을 유발시킬 수 있는 등의 단점을 가지고 있다. 그런데, 저분자 유기산 역시 금속에 대한 ligand로서 작용하여 금속을 추출하는 고분자 유기산과 비슷한 mechanism을 가지고 있고, 금속제거에 있어 고분자 유

기산에 상당하는 좋은 효율을 보이고 있으며, 이에 더하여 저분자 유기산은 토양내에서 유동성이 좋고, 자연적으로 분해될 수 있어서 고분자 유기산의 현장적용시에 발생할 수 있는 문제점을 해결할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Cu를 대상 중금속으로 정하고 오염토양 내 Cu를 추출해 내기 위한 추출제로서 저분자 유기산을 이용하였다. 사용된 저분자 유기산은 citric acid, oxalic acid, succinic acid, acetic acid 등의 4가지로서 각각의 유기산에 대한 Cu의 제거효율과 특성을 검토해보고 적절한 세척제를 선정하는 것에 이 연구의 목적을 두었다.

최종적으로 토양세척기법의 실제 현장 적용성 검토 및 운전 변수를 도출해내기 위해 이에 대한 초기단계로서 batch test를 통해 이 연구가 진행되었는데, 이 실험은 토양에 흡착된 Cu가 여러 유기산들에 의해 용출 가능한 complex를 형성하여 토양으로부터의 탈착이 이루어지는 것에 근거를 두고 최적의 세척제와 농도, 그리고 pH 등의 처리 조건들을 선정하기 위해 수행하였다.

## 실험 및 분석

### 시료채취 및 Cu로 오염된 인공토양 제조

인공오염토양을 제조하기 위해서 먼저 오염되지 않은 자연토양을 경기도 안성군 인근의 야산에서 30~100 cm 깊이에 있는 것으로 채취하였다. 이 토양을 충분히 건조 시킨 후 No. 8의 2.36 mm인 표준망체로 통과시켰다. 그리고 0.01 M의 Cu용액 30 l를 0.1 N HCl과 0.1 N KOH를 이용하여 pH 4.5로 조정해 제조한 후 준비된 자연토양 6 kg을 섞어서 매시간마다 저어주었다. 24시간 후 토양에 흡착되지 않은 잔류한 Cu를 제거하기 위해 증류수로 세척한 후 토양유실을 최소화하여 잔류용액을 제거하고 오염된 토양을 공기중에서 충분히 건조시켰다. 건조된 토양은 다시 표준망체로 통과시켜 polyethylene bag에 담아 냉장보관하였다. 제작된 토양의 총 오염량은 microwave extractor (CEM/MDS 2100)를 이용해 전처리 한 후 ICP spectrometer (Jobin Yvon 138 ULTRACE, JV Industrial Corporation)로 분석을 하였으며, 3번의 sampling을 통하여 그 결과의 평균값을 이용하였다.

### 저분자 유기산 세척제의 제조

citric acid, oxalic acid, succinic acid, acetic acid와 이에 대응되는 sodium citrate, sodium oxalate, sodium succinate, sodium acetate를 증류수를 이용하여 각각 1 mM, 10 mM, 50 mM, 100 mM 농도의 solution을 만들었다. 각 유기산마다 같은 농도의 산과 염을 섞어 pH 2, 3, 4, 5, 6, 7의 세척제를 제조하였다. 단, 유기산의 특성상 pH 2의 용액을 제조할 수 없는 경우에는 pH 3~7까지의 세척제만을 제조하여 사용하였다.

### Standard solution 제조

Standard solution을 만들기 위해 준비된 4가지 산과 염에 대해서 각각 1 mM, 10 mM, 50 mM, 100 mM 산과 염 용액을 제조하였다. 같은 농도의 산과 염 용액을 서로 다른 부피비로

섞으면서 이에 따른 pH값을 측정하였다. 측정된 값들을 이용하여 그래프를 그리고 이 그래프를 이용하여 세척제의 pH를 조정하는데 이용하였다.

**Cu탈착실험**

탈착실험은 batch 형태로 진행했는데, 모든 실험에서 각각 같은 조건의 sample을 duplicate로 제조, 분석하였다. 200 ml 용량의 삼각flask에 각 pH에 따라 제조해 놓은 세척제 100 ml와 제조된 인공오염토양 20 g을 혼합한 후 Incubator Shaker(G24 Environmental Incubator Shaker, New Brunswick Scientific Corporation Inc.)를 이용해 250 rpm, 25°C으로 24시간 동안 shaking을 하였다. shaking이 끝난 후 soil solution의 pH를 기록하고 상등수 30 ml를 취해서 원심분리기(HA-1000-3 Hanil Science Industrial Co. Ltd)를 이용하여 4000 rpm으로 30분 동안 원심분리 시켰다. 원심분리 후 이를 pore size 0.2 μm의 Cellulose Nitrate재질의 membrane filter로 여과하여 여과 용액내에 포함된 Cu를 ICP spectrometer로 분석하였다.

**Control용액의 제조 및 탈착실험**

단순한 pH영향에 의한 처리효율을 알아보기 위해 유기산을 이용하지 않고 각각 0.1 N의 HCl과 KOH로만 조정된 pH 2, 3, 4, 5, 6, 7의 control 용액을 제조한 후 위와 동일한 방법으로 탈착실험을 한 후 이를 분석하였다.

**GEOCHEM을 이용한 speciation의 예측**

분석된 결과를 가지고 computer speciation program인 GEOCHEM(GEOCHEM-PC, ver 2.0)을 이용하여 용액내에서 Cu가 유기산들과 이루고 있는 complex의 종과 그 양을 예측해 보았다[2,4]. 이를 통하여 용액내에 존재하는 Cu와 organic acid의 speciation을 조사하여 metal의 경우 free ion상태로 존재하기 때문에 대두될 수 있는 독성문제 검토와 organic acids의 경우 이용률 등을 알아볼 수 있다.

**결과 및 고찰**

**무기산을 이용한 Cu의 추출실험**

일반자연토양에 Cu를 흡착시켜 제조한 인공토양의 총 Cu오염량은 인공토양을 3회 sampling한 후 이를 Microwave extraction을 통해 추출한 후 ICP를 이용하여 분석하고 그 결과값<sup>1)</sup>의 평균으로부터 얻었다(Table 1). 그리고 실험에 의한 Cu의 제거효율은 유기산 또는 control용액에 의한 Cu추출량과 이 값에 대한 비로써 얻어졌다.

$$\text{제거효율} = \frac{\text{유기산에 의한 Cu추출량}}{\text{인공오염토양의 총 Cu추출량}} \times 100$$

유기산을 이용하지 않고 용액의 pH만 각각 0.1 N의 HCl과 KOH에 의해 조절하면서 제조한 control용액의 Cu제거율을 살펴보면 pH 3~7에서는 모두 비교적 낮은 제거율을 보이다가

<sup>1)</sup>단위는 mg of Copper/kg of Soil. 편의상 이후에는 mg/kg으로 표시한다.

**Table 1.** Total amount of adsorbed Cu in soil

sampling 회수	1회	2회	3회	평균
Cu추출량(mg/kg)	1010	1010	959	993

pH 2에서는 약 70% 정도의 제거율을 보였다(Table 2). 이것은 pH가 아주 낮은 강산성조건에서는 흡착보다는 탈착이 지배적이라는 이전의 연구들과 비슷한 경향을 나타내고 있으며 유기산이 없는 단순한 산성효과에 의한 Cu의 추출이 가능함을 보여주고 있다. 또한 GEOCHEM을 이용해 예측한 용액내 Cu의 speciation은 100% 모두 free metal 형태의 이온(Cu<sup>2+</sup>)으로서 존재하고 있음을 알 수 있었다. Cu와 같은 중금속들이 complex된 형태가 아닌 free metal ion의 형태로 존재하게 되면 독성을 가지게 되고 또 Cu의 높은 제거율을 얻기 위해 pH 2 정도의 강산성용액을 토양에 주입함으로써 유발될 수 있는 문제점들을 고려해 볼 때, 유기산이 첨가되지 않고 단지 pH만 조절된 용액을 이용해서 토양으로부터 Cu를 제거한다는 것은 Cu제거에 좋은 방법이 되지 못할 것으로 보인다.

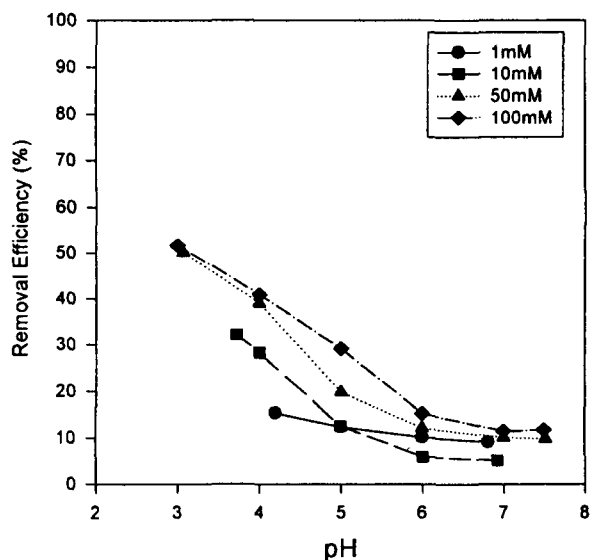
**유기산을 이용한 Cu의 제거효율**

4가지 유기산을 이용해서 얻은 pH에 따른 Cu제거효율의 결과는 Figure 2~5에 나타난 것과 같다. 이 실험에서 얻은 결과를 설명하기 위해 pH에 따른 제거유형에 따라 이를 다음과 같이 2가지로 나누어 정리하였다.

유형1: acetic acid, succinic acid를 이용한 Cu의 제거 : Acetic Acid를 이용한 결과인 Figure 2와 Succinic Acid를 이용한 결과인 Figure 3을 살펴보면 고농도, 강산성조건인 100

**Table 2.** Removal efficiency of Cu at different pH values

pH	2	3	4	5	6	7
제거량(mg/kg)	697.5	174	107.7	102.3	101.5	100.8
Cu제거율(%)	70.2	17.5	10.9	10.3	10.2	10.2



**Figure 2.** Removal efficiency of Cu using acetic acid.

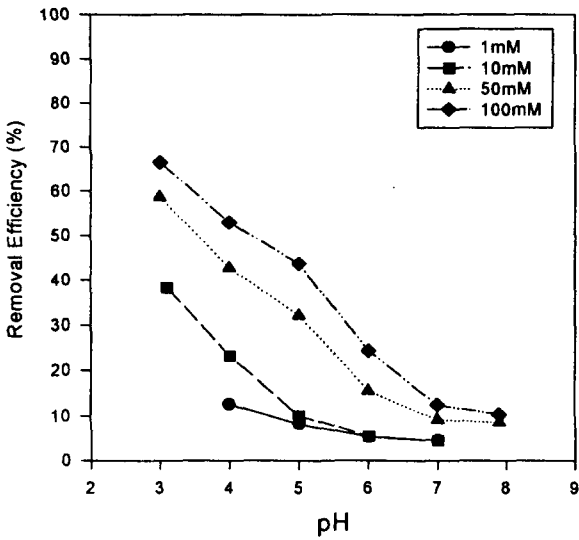


Figure 3. Removal efficiency of Cu using succinic acid.

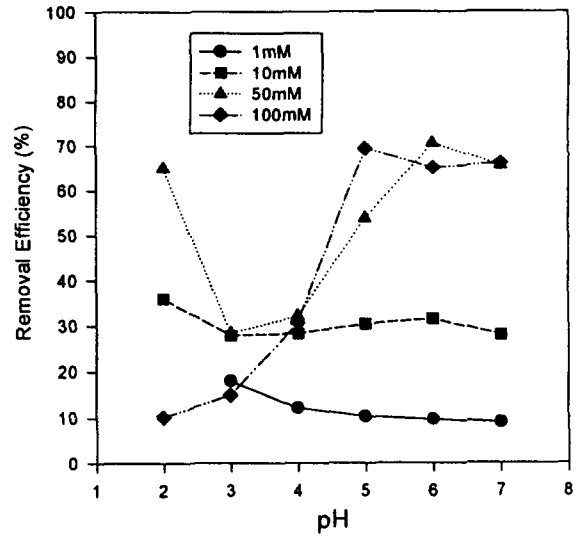


Figure 5. Removal efficiency of Cu using oxalic acid.

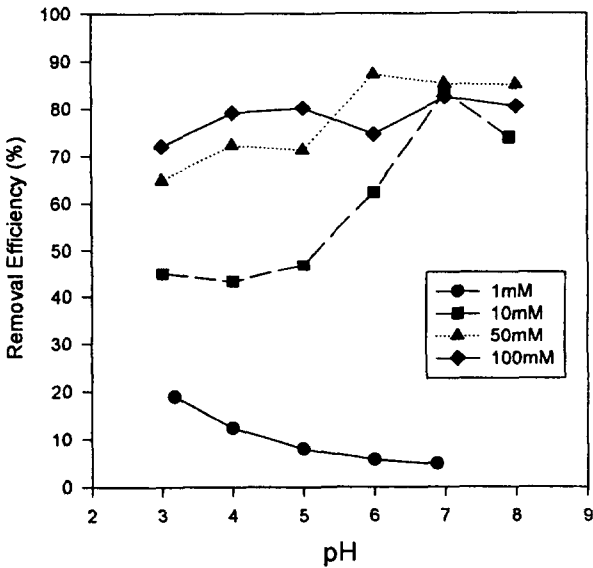


Figure 4. Removal efficiency of Cu using citric acid.

mM의 pH 3에서 각각 512.5 mg/kg(51.6%), 660 mg/kg(66.5%)로 가장 높은 제거율을 나타냈다. 이 두가지 유기산은 모두 pH가 낮을수록 제거율이 높아짐을 보였다.

이것은 유기산을 사용하지 않고 단순히 pH만 조절해서 제조한 control용액으로부터 얻은 실험결과와 유사한 형태를 보인다. 강산성조건에서는비교적 상당히 높은 제거효율을 나타냈는데 이는 역시 유기산에 의한 영향보다는 오히려 pH에 의한 영향이 크다는 것으로 해석된다. 그리고 전체적으로, 특히 pH 4 이상에서는 비교적 낮은 제거효율을 보이고 있다. 또한 같은 pH에서 농도에따른 제거율의 변화를 살펴보면, 1 mM부터 100 mM까지 그 농도가 증가함에 따라 제거율은 전체적으로 증가함을 보이고 있는데, 1 mM, 10 mM, 50 mM에서의 각 제거율 차이는 두드러지게 나타나는 반면, 50 mM와 100 mM에서는 그 제거율에 있어서 별 차이를 보이지 않았다.

유형2: citric acid, oxalic acid를 이용한 Cu의 제거 : Citric Acid를 이용한 결과인 Figure 4와 Oxalic Acid를 이용한 결과인 Figure 5를 살펴보면 강산성 조건이 아닌 중성에 가까운 약산성 조건인 50 mM의 pH 6에서 Citric Acid와 Oxalic Acid는 각각 865 mg/kg(87.1%), 700 mg/kg(70.5%)로 최대 제거율을 보였다. 이 두가지 유기산의 경우 100 mM의 농도에서는 오히려 제거율이 약간 낮아지는 것을 알 수 있다. Citric Acid와 Oxalic Acid는 유형1의 Acetic Acid와 Succinic Acid와 같이 pH가 증가함에 따라 제거효율이 꾸준히 감소하는 것이 아니라 대체로 Citric Acid의 경우 pH 4~5, 그리고 Oxalic Acid의 경우 pH 3~4에서 최저의 제거율을 보이고 있다. Citric Acid의 경우 pH 4 이하에서, Oxalic Acid의 경우는 pH 3 이하에서 pH가 낮을수록 그 제거율이 높아졌다. 이것은 역시 유형1과 같은 pH의 작용에 의한 효과 때문이라고 생각되나 유형1에 비해 그 경향이 뚜렷이 나타나고 있지는 않다.

그리고 유형2에서 눈여겨보아야 할 것은 pH 5(Citric Acid)와 pH 4(Oxalic Acid) 이상의 중성 및 약산성조건에서의 제거율을 증가이다. Control 용액이나 유형1에서는 오히려 최저 제거율을 보이고 있는 pH 범위에서 그 제거율이 증가하는 것은 바로 유기산의 효과때문인 것으로 보인다. 자연토양의 pH와 비슷한 약산성 및 중성조건인 pH에서 Cu는 주로 Citric Acid와 Oxalic Acid같은 유기산과 metal-organic complex를 형성하고 그럼으로 인하여 Cu를 오염된 토양으로부터 제거하는 것이다. 유형1의 유기산들은 유형2의 유기산에 비해 Cu와 complex를 형성하는 능력이 훨씬 미약하기 때문에 약산성 pH범위에서 그 제거율의 증가를 보이지 못하는 것으로 보인다. 그러나 유형2의 결과인 Figure 6과 Figure 7의 각각 1 mM의 유기산을 이용한 실험 결과에서는 약산성 pH범위에서도 증가하지 않았는데, 이것은 금속과 complex를 이루기 위한 ligand로 작용하는 유기산의 농도가 너무 낮기 때문에 유기산에 의한 효과가 거의 나타나지 않아서 생기는 현상으로 해석된다.

또한 같은 pH에서 농도에 따른 제거율의 변화는 유형1에서

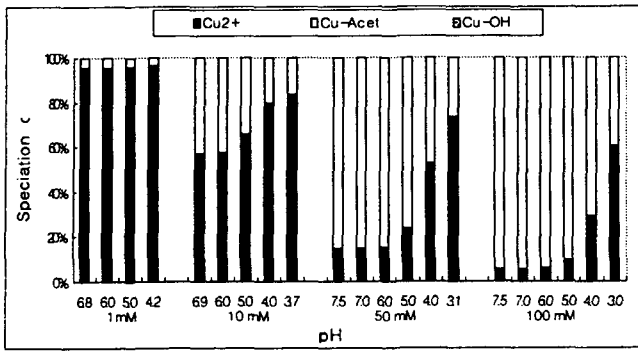


Figure 6. Speciation of Cu in solution using acetic acid.

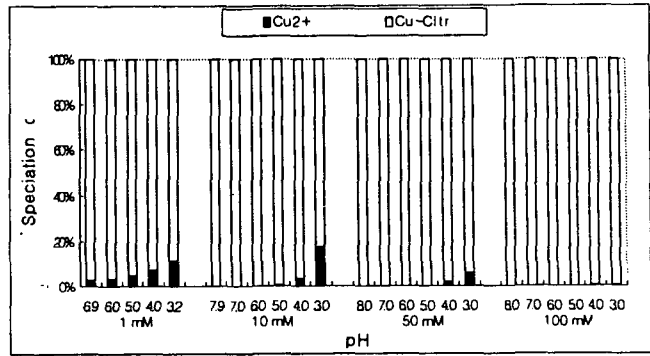


Figure 8. Speciation of Cu in solution using citric acid.

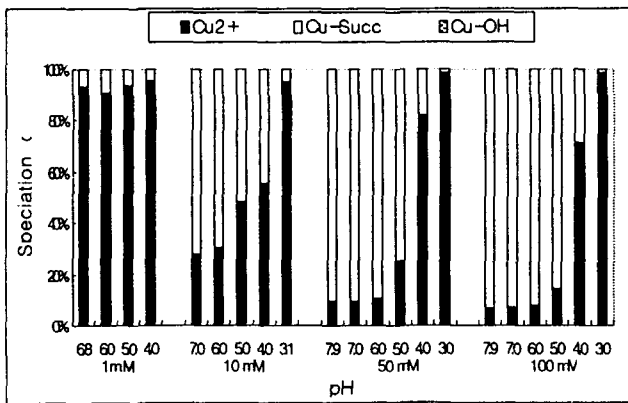


Figure 7. Speciation of Cu in solution using succinic acid.

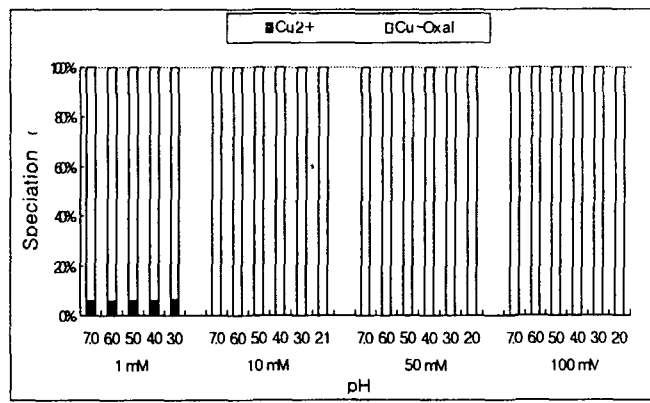


Figure 9. Speciation of Cu in solution using oxalic acid.

와 마찬가지로 1 mM, 10 mM, 50 mM에서 두드러지는 반면, 50 mM, 100 mM에서의 제거율 차이는 크게 나타나지 않고 있다. 따라서 경제성을 고려했을 때, 4가지 유기산 모두에서 50 mM 이상의 고농도 유기산의 사용은 비경제적이라고 할 수 있다. 전체적으로 보아 유형1에 비해 유형2가 제거효율도 높고, 자연토양의 pH인 중성 및 약산성환경에서 최대의 제거효율을 보이고 있으므로 유형1보다는 유형2가, 그리고 특히 Oxalic Acid 보다 상대적으로 높은 제거효율을 보이고 있는 Citric Acid가 더 좋은 세척제로서 제안될 수 있다고 본다.

Geochem을 이용한 추출 용액내에 존재하는 Cu존재 형태 분석

Figure 6~9는 GEOCHEM을 이용한 추출용액의 Speciation 예측결과이며, Table 3은 추출용액의 Speciation예측결과 발생된 모든 complex form을 정리한 것이다. Figure 6~9의 4가지 그림들은 그 양상을 보아 앞에서와 같이 2가지 유형으로 나누어질 수 있다.

Acetic Acid와 Succinic Acid는 50 mM과 100 mM의 pH 4 이상에서의 몇 개 data만을 제외하고 다른 조건에서는 추출용액내 Cu가 주로 free metal ion인 Cu<sup>2+</sup>형태로 존재함을 보이고 있는 반면에 Citric Acid와 Oxalic Acid는 거의 전 농도와 전 pH범위에서 Cu-organic complex형태로 주로 존재함을 보이고 있다. 그런데, 추출된 Cu의 대부분이 Cu<sup>2+</sup>로 존재하는 Acetic Acid와 Succinic Acid는 제거효율이 상당히 낮았었고, Cu-or-

ganic complex가 추출된 Cu의 대부분을 차지하는 Citric Acid와 Oxalic Acid는 유형1의 유기산에 비해 상당히 높은 제거율을 보였다. 이러한 점으로 보아 Cu와 유기산의 complex가 탈착 mechanism에 어떤 영향을 미치고 있음을 짐작할 수 있다. 또한 Cu와 유기산과의 complex는 이온상태로 존재하는 중금속으로 인한 독성 문제를 해결할 수 있으므로 Cu와 complex를 잘 형성하는 Citric Acid와 Oxalic Acid 특히, 제거율이 더 좋은 Ci-

Table 3. Geochem 분석결과, 결합물의 종류에 따른 complexes 형태

유기산 종류	Acetic acid	Citric acid	Oxalic acid	Succinic acid
Cu <sup>2+</sup> · Organic acid	CuC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cu(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Cu(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup> Cu(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>6-</sup>	Cu <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> H <sup>+</sup> Cu <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> OH Cu <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>4+</sup> 2Cu <sub>2</sub> · 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>+</sup> Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Cu · Succ
Cu <sup>2+</sup> · OH	Cu(OH) <sup>+</sup> Cu(OH) <sub>2</sub> Cu(OH) <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sup>+</sup> Cu(OH) Cu(OH) <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sup>+</sup> Cu(OH) <sub>2</sub> Cu(OH) <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sup>+</sup> Cu(OH) <sub>2</sub> Cu(OH) <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
H <sup>+</sup> · Organic Acid	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> H <sub>3</sub> <sup>3-</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> <sup>2-</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> H <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>+</sup> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	H · Succ H <sub>2</sub> · Succ

tric Acid가 Cu의 경우 더 적절한 추출제라고 말할 수 있다.

Geochem을 이용한 Cu 추출후 유기산의 형태 분석

Figure 10, 11를 살펴보면 전체적으로 주입된 유기산은 오염된 Cu양에 비해 상당히 과량이 주입되기 때문에 주입된 양의 소량만이 Cu와 complex를 이루고 용액내 나머지 유기산들은 free ion 상태로 존재하거나 organic-H의 형태로 존재함을 알 수 있는데, 이것은 유기산을 간단한처리만으로 recycling 시켜 재사용할 수 있음을 보여주는 것이다. 따라서 실제 현장 적용시 경제적인 면에서 볼 때, 다른 세척제를 보다 더 좋은효율을 얻을 수 있으리라 생각된다.

그런데 Figure 12, 13에서 1 mM과 10 mM, 특히 1 mM에서 추출된 용액내 유기산 중에 Cu-organic complex의 비율이 매우 높게 나타나고 있다. 이것은 유기산의 농도가 매우 저농도이기

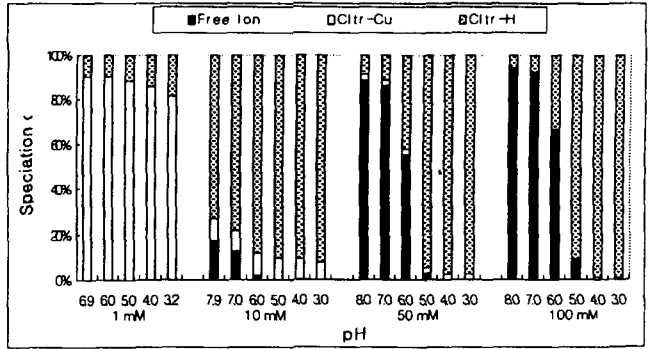


Figure 13. Speciation of citric acid in solution.

때문에 주입된 유기산의 대부분이 Cu와 결합 함으로 나타나는 결과로 보인다.

결론

4가지 유기산을 가지고 토양으로부터 중금속 Cu를 제거하는 것에 대해서 회분식 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유기산이 없을 때 최고 효율은 약 70% 정도를 나타내는데 이는 pH가 2정도로 낮은 강산성환경에서 얻어진 결과였다. 유기산이 있는 경우는 최고효율이 pH가 5~7인 약산성 및 중성 상태에서 나타났다.

2. 실험에 이용된 4가지 유기산들은 모두 1 mM의 저농도에서는 유기산의 효과를 뚜렷이 나타내지 못했고, 농도가 50 mM와 100 mM에서 제거율이 큰 차이를 보이지 않았다. 이것으로 50 mM 이상에서는 농도에 의한 영향이 크지 않음을 알 수 있다.

3. Citric Acid와 Oxalic Acid는 중성 및 약산성 상태에서 높은 제거율을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4. GEOCHEM을 실행하여 speciation을 알아보면 Citric Acid와 Oxalic Acid의 경우 추출된 금속의 대부분이 complex 형태로 존재함을 알 수 있었다. 이는 이온상태로 존재하는 중금속의 독성문제를 고려했을 때 바람직한 결과라고 볼 수 있다. 하지만 Acetic Acid와 Succinic Acid의 경우 상대적으로 이온상태의 Cu가 많았다.

5. Cu를 제거하는데 있어서 가장 좋은 효과를 나타낸 것은 Citric Acid였다. 그러나 Citric Acid의 speciation을 살펴보면 소량만이 Cu와 complex를 이루고 상당부분이 free ion상태나 H와의 결합상태를 이루는 것으로 보인다. 그러므로 앞으로 있을 Column test나 실험장 적용시 비용절감을 위해 Citric Acid의 회수에 대한 연구가 고려해야 될 것으로 보인다.

참고문헌

Arvind Kaul, 1993, Thesis for Master of Science, Oregon St. Univ., Oregon, U.S.A.  
 Avogadro, A. and Ragaini, R. C., 1993, Technologies for Environmental Cleanup : Soil and Groundwater, Kluwer Academic

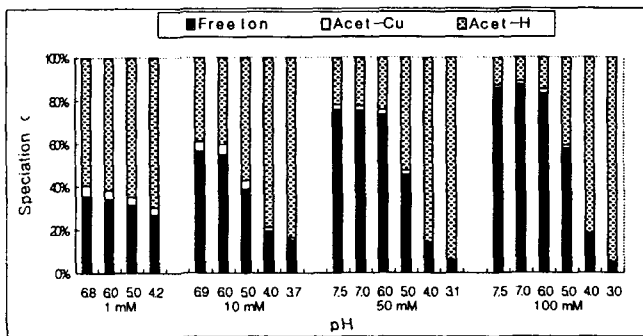


Figure 10. Speciation of acetic acid in solution.

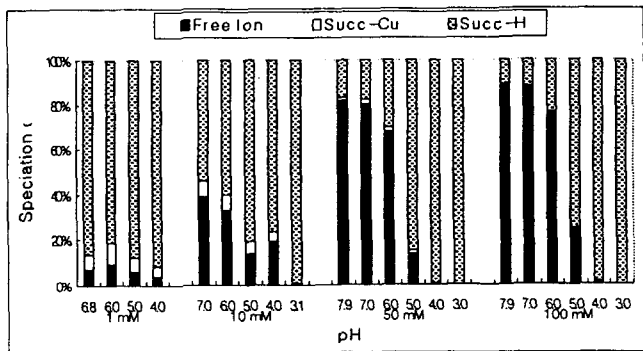


Figure 11. Speciation of succinic acid in solution.

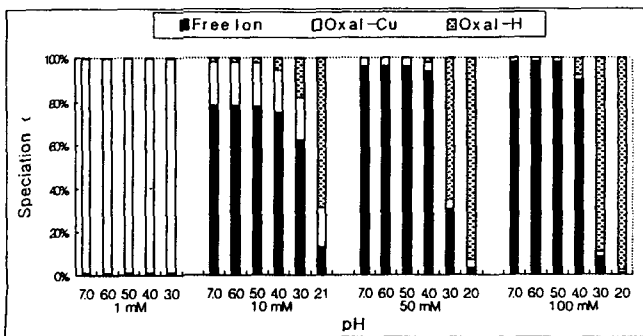


Figure 12. Speciation of oxalic acid in solution.

- Publishers.
- Boyle, J. R., Voigt, G. K. and Sawheny, B. L., 1974, Chemical Weathering and Biotite by Organic Acids, *Soil Science*, 117, p. 42-45.
- Parker, D. R., 1991, GEOCHEM-PC SOiLCHEM, Univ. of California, Riverside, U.S.A.
- Elliott, H. A. and Huang, C. P., 1979, The Adsorption Characteristics of Cu(II) in the Presence of Chelating Agents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 70(1), June. 1.
- Elliott, H. A. and Huang, C. P., 1981, Adsorption Characteristics Of Some Cu(II) Complexes on Aluminosilicates, *Water Research*, 15, p. 849-855.
- Fox, T. R. and Comerford, N. B., 1990, Low-Molecular-Weight Organic Acids in Selected Forest Soils of the Southeastern USA, *Journal of Soil Science Society of America*, 54, p. 1139-1144, July-August.
- Wolt, J., 1994, *Soil Solution Chemistry : Applications to Environmental Science and Agriculture*, Jone Wiley & Sons Inc., U.S.A.
- Linn, J. H. and Elliott, H. A., 1988, Mobilization of Cu and Zn in Contaminated Soil by Nitroloacetic Acid, *Water, Air, and Soil Pollution*, 37, p. 449-458.
- McBride, M. B. and Blasiak, J. J., 1979, Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil. Division S-2-Soil Chemistry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, p. 866-870.
- McDuff, R. E. and Morel, F. M. M., 1973, Description and Use of the Chemical Equilibrium Program REDEQL2, Tech. Rpt. EQ-73-02. Calif. Inst. Tech., Pasadena, California.
- Morel, F., McDuff, R. E. and Morgan, J. J., 1973, Interactions and Chemostasis in Aquatic Chemical Systems : Role of pH, pE, Solubility, and Complexation. In P. C. Singer (ed.), *Trace Metals and Metal-organic Interactions in Natural Waters*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan. p. 157-200.
- Schnitzer, M. and Kodana, H., 1976, The Dissolution of Micas by Fulvic Acid, *Geoderma*, 15, p. 381-391.
- Stone, A. T., 1980, Introduction to Interactions of Organic Compounds with Mineral Surfaces, in *Metal Speciation; Theory, Analysis and Application*, Lewis Publisher, Chelsea, p. 69-80.