

Sequential Extraction을 이용한 중금속(납·구리)과 토양 결합 기작 연구

조 미 영 · 현 재 혁 · 김 원 석

충남대학교 공과 대학 환경공학과

Characterstics of Heavy Metals In Contaminated Soil-Metal Binding Mechanism through Sequential Extraction in Soils with Lead and Copper

Mi-Young Cho, Jae-Hyuk Hyun, Won-Seok Kim

Dept. of Environmental Engineering, Chung-Nam National University

ABSTRACT

Sequential extraction was applied to characterize the soil-metal binding mechanism in three kinds of soils contaminated with lead and copper

The results showed that soil-metal binding was dependent on soil characteristics and metal species. In Munwha dong soil, lead was mainly carbonate form (37.7%), in agriculture soil was associated with amorphous Fe oxide form (23.9%) and in industry area was associated with exchangeable form (22.9%). Meanwhile for copper, organically bound form represented main fraction in most soil and also carbonate and amorphous Fe oxide form showed high fraction. Crystallized Fe oxide and residuals form of copper showed higher fraction than those of lead. Thus, it can be concluded that copper is bound with soil stronger and more difficult wash out.

Consequently, this mechanism analysis through sequential extraction can provide useful informations for better soil remediation.

Key words : Lead, Copper, Sequential Extraction, Soil Remediation

요 약 문

본 논문에서는 고농도의 중금속 (납, 구리)으로 오염된 세 가지의 토양을 대상으로 sequential extraction 방법을 사용하여 토양과 중금속의 차이에 따른 결합 특성을 밝혀내고자 하였다.

고농도의 납과 구리로 오염된 토양을 형태별로 추출하였을 때 토양의 특성과 중금속의 종류에 따라 다른 결과를 보였다. 납은 문화동 토양에서는 Carbonate 형태가 37.7%로 가장 높았고 농토는 Amorphous Fe oxide 형태가 23.9%, 공단 토양에서는 Exchangeable 형태가 22.9%로 나타났다. 이에 비하여 구리는 세 가지 토양에서 공통적으로 Organically bound 형태가 농토에서 26.1%, 문화동 토양은 20.4%, 공단 토양에서는 24.1%로 높게 나타났고 Carbonate 형태와 Amorphous Fe oxide 형태의 비율도 높게 나타났다. 또한 Crystallized Fe oxide 형태와 Residuals 형태도 납보다 높은 비율을 나타냄으로서 구리가 납보다는 토양과 강한 결합을 형성하는 것으로 생각된다.

이러한 토양과 중금속의 결합 특성은 오염 토양의 복원시 유용한 자료가 될 수 있다.

주제어 : 납, 구리, Sequential Extraction, 토양 복원

1. 서 론

산업 발전 과정 중에는 많은 양의 오염 물질들이 발생하는데 고농도의 무기물은 자연 분해도 잘 되지 않는 특성을 가지고 있고 특히 중금속의 경우는 분해되기보다 축적되는 경향이 있어 우리 주변 환경에 노출된 중금속은 동·식물은 물론 인간에게까지 큰 영향을 미친다. 토양내의 중금속은 그 토양에서 자란 식물로 흡수되어 먹이사슬에 의해 인체에 고농도의 중금속을 축적하게 하고 지하수 오염을 유발하여 수질에까지 그 영향을 미칠 수 있다. 이러한 파급효과로 중금속에 의한 토양 오염 문제는 가볍게 다룰 문제만이 아니라고 생각되어진다.

우리 나라도 최근 환경 오염 문제를 해결하기 위해 국가적으로 막대한 예산을 투자하고 있으나, 토양오염은 그 동안 심각한 문제가 발생되지 않아 이에 대한 관심은 다른 환경 오염 분야에 비하여 적은 편이다. 최근에서야 주유소 등 지하 저장 시설

의 누유나 주택, 공장 부지 개발과정에서 나타나는 유해 폐기물의 불법 매립 등에 의한 오염 물질이 토양이나 지하수 오염의 원인이 되고 있다는 보고가 있을 뿐 사태의 심각성에 대한 인식은 아직도 낮은 상태이다.

토양에 어떤 오염 물질이 존재할 경우 어떤 형태로, 얼마만큼의 양이 존재하는지를 알 수 있다면 더 쉽게 그 오염 물질을 제어할 수 있다. 중금속의 경우는 토양과의 결합 형태를 규명¹⁾하기 위해 주로 sequential extraction을 사용한다. 이 방법은 중금속이 토양의 어떠한 성분과 결합을 하고 있는지 알아내기 위해 오염된 토양의 일정량을 취하여 그에 적합한 추출액을 사용하여 연속적으로 추출해내는 방법이다. sequential extraction은 추출 과정중 재흡착의 가능성²⁾이 단점으로 나타났으나 중금속과 토양의 관계를 규명하는데 가장 많이 사용되는 방법으로 알려져 있다.

본 실험에서는 납과 구리로 오염된 3 종류의 토

양을 8 가지의 형태로 추출, 토양과 납, 토양과 구리의 결합 특성을 분석하여 납과 구리로 인한 오염 문제 발생시 그에 적합한 복원 방안을 수립하는데 도움이 되고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상 토양

대전시 문화동 주택가 토양, 대전시 3·4 공단 토양, 충북 영동 발효를 대상으로 하였다. 표층 0~15 cm 부근의 흙을 채취하였으며 자연 건조하여 사용하였다.

2.2 토양 특성

자연 건조된 토양을 500 g씩 취하여 통일분류법 (UNIFIED)에 의한 입도 분석³⁾을 하였고 200 mesh (0.075 mm) 체를 통과한 토양은 10,000 배 확대하여 SEM (Scanning Electron Microscopy)분석을 하였다.

토양 오염 공정 시험방법⁴⁾에 의해 토양의 pH, 수분 함량, 중금속 함량을 분석하였으며, 폐기물 오염 공정 시험방법⁵⁾을 이용하여 유기물 함량을 분석하였다. 양이온 교환능력 (CEC)은 토양 화학 분석법⁶⁾에 의해 분석하였다.

2.3 침출 용액의 이온 강도의 차이에 따른 토양 흡착 특성

토양의 흡착능을 분석하기 위하여 이온 강도의 차이에 따른 토양의 흡착 특성을 분석하였다. 이온 강도는 NaNO_3 를 이용 0 M, 0.04 M, 0.1 M, 0.4 M로 하였으며 납과 구리의 농도는 30 mg/l, 15 mg/l, 초기 pH는 NaOH와 HCl을 사용하여 3으로 맞춘 후 토양과 반응을 시켰다. 토양과 용액의 비는 10 g / 200 ml로 하였고 평형 시간은 7일

로 하였다. 상등액 일정량을 취하여 AAs (Atomic Absorption Spectrometry)로 분석하였고 반응 종료 후의 pH를 측정하였다.

2.4 Batch 토양 오염

위에서 실험한 토양중 지하수의 이온 강도⁶⁾ NaNO_3 0.04 M로 7 일간 반응한 것을 원심 분리하여 상등액과 분리한 후 103℃에서 건조하여 sequential extraction을 위한 토양으로 하였다. 토양 내에 흡착된 중금속의 양은 용액의 초기 농도와 7 일간의 반응 후 상등액의 농도 차이로 산출하였다.

2.5 Sequential Extraction

오염 후 건조된 토양 10 g 중 2.5 g을 3 개씩 취하여 원심 분리관에 넣어 각 단계별로 용액과 반응시켰다. 구체적인 실험 조건^{7), 8)}은 다음과 같다.

- 단계 1 - Water soluble 형태 : 20 ml 초순수, 16 시간
- 단계 2 - Exchangeable 형태 : 20 ml MgCl_2 (pH 7), 1 시간
- 단계 3 - Carbonate 형태 : 20 ml 1 M NaOAc (pH 5), 5 시간
- 단계 4 - Mn-Oxide 형태 : 20 ml 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ + 0.01 M HNO_3 , 30 분
- 단계 5 - Organically bound 형태 : 20 ml $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 24 시간
- 단계 6 - Amorphous Fe oxide 형태 : 20 ml 0.2 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ + 0.25 M HNO_3 30 분
- 단계 7 - Crystallized Fe oxide 형태 : 20 ml 0.4 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 25% (V/V) CH_3COOH , 90℃, 6시간

· 단계 8 - Residuals 형태 : HNO_3

반응 후 상등액과 토양은 원심력 3,000 rpm에서 20 분간 원심분리 하였으며 남아있는 추출액을 제거하기 위해 소량의 물⁹⁾로 흙을 씻어주었다. 원심분리 된 상등액은 pore size 0.45 μm 의 멤브레인 필터로 여과한 후 AAs로 농도를 분석하였으며 결과는 3회 측정된 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 토양 분석

3.1.1 입도 분포, SEM

그림 1에 입도 분포를 그림 2에 SEM 분석 결과를 나타내었다. 입자 크기는 통일 분류법 (UNIFIED)에 의한 분류로 표 1과 같은 결과를 보였다. 문화동은 전체 중 모래가 98.95%를 차지하였고 농토는 96.57%, 공단은 98.25%로 나타났다. 문화동 토양이 전체 모래의 비율은 가장 높았으나 공단 토양의 굵은 모래 비율이 더 높아 세 개

의 토양 중에 평균입자 크기는 공단 토양이 가장 큰 것으로 판단되었다. SEM 분석 결과 세 가지 토양 모두 큰 차이가 없이 불규칙한 판상으로 나타났다.

3.1.2 토양 특성

표 2에 토양의 특성을 나타냈다. pH는 문화동 토양이 제일 높은 8.51로 나타났고 공단 토양과 농토는 6.8, 6.06으로 거의 중성을 나타냈다. 수분 함량은 농토가 가장 높았고 유기물 함량 역시 농토가 가장 높은 5.02%로 나타났다. 중금속 함량은 세 가지 토양 모두 매우 낮게 나타났으며 CEC의 경우는 공단 토양이 13.2 meq/g로 제일 높았고, 문화동 토양이 12 meq/g, 농토가 9.4 meq/g로 나타났다.

3.2 침출 용액의 이온 강도 차이에 따른 토양의 흡착 특성

그림 3, 4에 이온 강도의 차이에 따른 토양의 흡

Table 1. Sieve Analysis of Soil (weight %)

Classification Sample	Fines ($< 0.074 \text{ mm}$)	Sand ($0.074 \text{ mm} \sim 2 \text{ mm}$)	Coarse Sand ($2 \text{ mm} >$)
Munwha Dong Soil	1.06	67.66	31.28
Industrial Area Soil	1.75	61.98	36.27
Agricultural Soil	3.43	82.72	13.85

Table 2. Physical and Chemical Properties of Soil Samples

Properties Classification	pH	Moisture Content (%)	Organic Matter (VS %)	CEC (meq/g)	Metal Content (mg/kg)	
					Lead	Copper
Munwha Dong Soil	8.51	11.62	3.48	12	1.97	1.08
Industrial Area Soil	6.8	9.75	3.44	13.2	1.64	0.79
Agricultural Soil	6.06	16.46	5.02	9.4	1.37	1.95

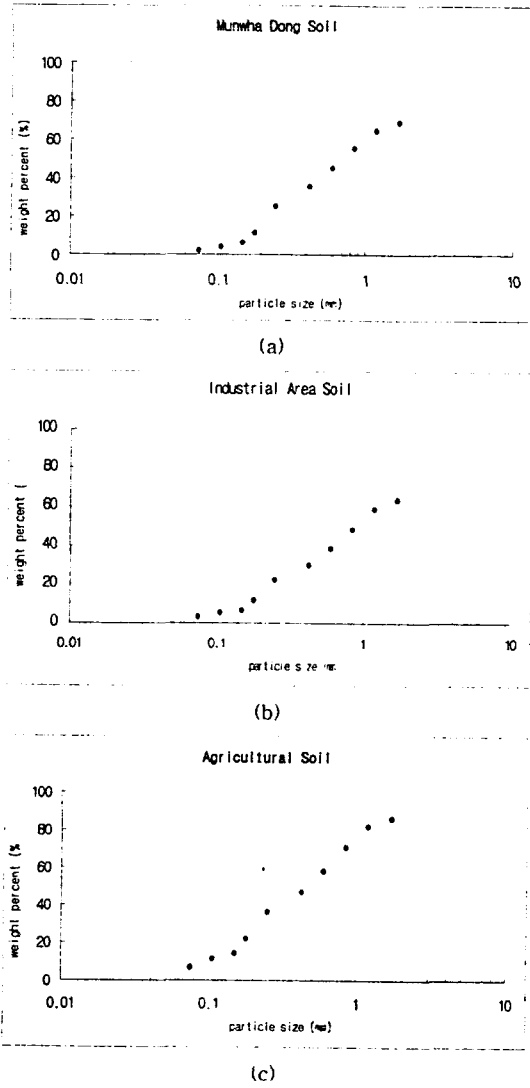
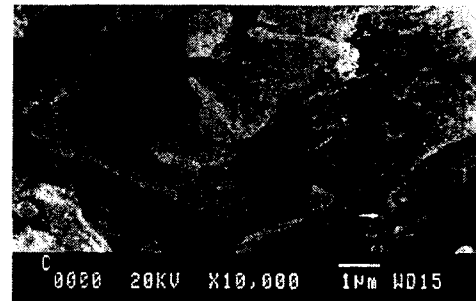
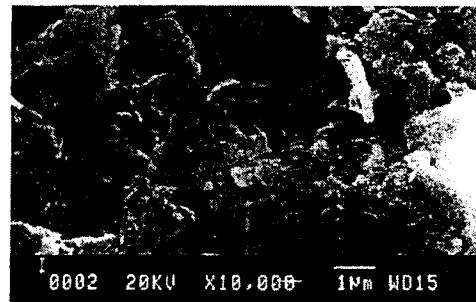


Fig. 1. Particle size distribution
 (a) Munwha Dong Soil, (b) Industrial Area Soil, (c) Agricultural Soil

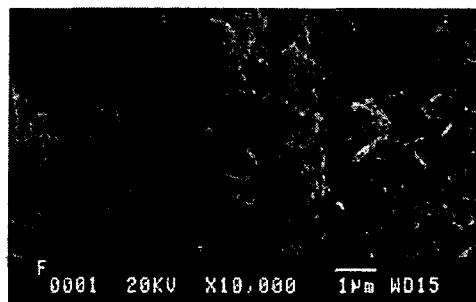
착 특성을 나타내었다. 문화동 토양의 경우는 이온 강도가 높아져도 큰 변화 없이 구리는 일정한 제거율을 보였고 납은 최대 3% 정도 감소하는 경향을 보였다. 농토의 경우는 납이 11% 정도 감소했고 구리는 17% 감소한 경향을 보였으며 공단 토양은



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM analysis
 (a) Munwha Dong Soil, (b) Industrial Area Soil, (c) Agricultural Soil

이온 강도에 가장 큰 영향을 받아 납은 약 39%의 감소가 있었고 구리는 26%의 제거율 감소를 보였

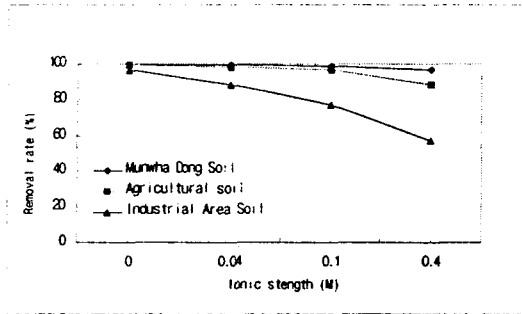


Fig. 3. Lead removal rate vs ionic strength.

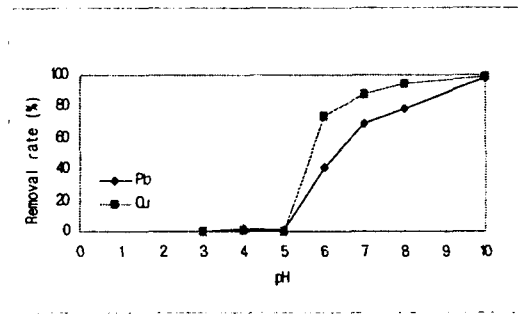


Fig. 5. Precipitation rate of lead and copper ion as a function of pH

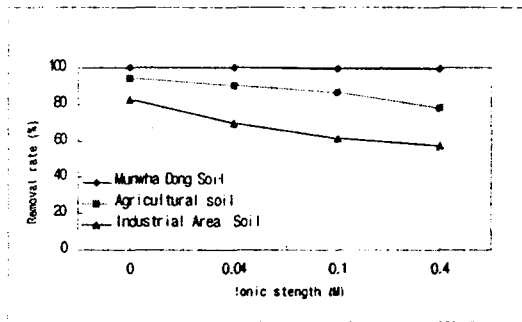


Fig. 4. Copper removal rate vs ionic strength.

다.

문화동 토양은 납과 구리 모두 96%이상의 제거율을 보였으나 반응 후의 pH가 침전이 발생할 수 있는 6.52~6.78로 나타나 (그림 5) 중금속의 주 제거 기작은 침전에 의한 것으로 판단된다. 반면에 공단 토양과 농토는 반응 시간동안 침전이 발생하지 않는 pH 5이하를 유지하였으므로 용액내의 납,

구리의 주 제거 기작은 흡착에 의한 것이다.

공단 토양의 경우는 CEC가 큼에도 불구하고 이온 강도 증가에 따른 납과 구리의 흡착을 감소가 다른 토양보다 컸는데 이는 납, 구리와 이온강도의 증가에 따라 증가한 Na⁺ 사이에 양이온 흡착 경쟁이 발생했기 때문인 것으로 추정된다.

표 3에 반응후의 토양별 pH를 나타내었고 그림 5에 pH 변화에 따른 납과 구리의 농도변화를 나타내었다. 그림 5는 초기 농도 납 30 mg/l, 구리 15 mg/l 이온 강도 0.04 M일 경우 pH 변화에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. 납과 구리 모두 pH 변화에 의한 자체 침전이 일어나기 시작한 곳은 pH 5 이상이었음을 알 수 있다.

3.3 Batch 토양오염

7 일간의 반응 후 상등액과 토양을 분리하여 상

Table 3. Soil pH of Sample Soils (after 7 days)

Classification	Ionic strength			
	I = 0 M	I = 0.04 M	I = 0.1 M	I = 0.4 M
Munwha Dong Soil	6.52	6.72	6.74	6.78
Industrial Area Soil	4.39	4.3	4.18	4.09
Agricultural Soil	4.73	4.47	4.22	4.04

Table 4. Lead and Copper Concentration Retained in Soil

	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Munwha Dong Soil	605.8	283
Industrial Area Soil	541.5	196.6
Agricultural Soil	599.6	255.1

등액에 남아있는 납과 구리의 농도와 초기 용액내의 농도와의 차이로부터 토양별 이들 물질의 흡착량을 계산하면 표 4와 같다.

문화동 토양이 납 605.8 mg/kg, 구리 283 mg/kg으로 가장 많은 납과 구리를 흡착하고 있으며 농토는 599.6 mg/kg, 255.1 mg/kg로 나타났고, 공단 토양은 541.5 mg/kg, 196.6 mg/kg으로 가장 적은 양을 흡착하고 있음을 알 수 있다.

3.4 Sequential Extraction

그림 6, 7에 납과 구리의 sequential extraction 결과를 나타내었다. 각각의 토양에 따라 그리고 중금속에 따라 토양과 중금속의 결합 형태가 다르게 나타났다.

납의 경우 문화동 토양에서는 carbonate의 형태가 37.7%로 가장 높았고, 공단 토양은 Exchangeable의 형태가 47.3%로 매우 높게 나타났다. 농토의 경우는 amorphous Fe oxide 형

태가 23.9%로 exchangeable 형태는 22.9%로 높았다. 공단 토양의 exchangeable 형태가 높게 나타나는 것은 CEC가 높기 때문으로 생각되며 문화동 토양과 농토는 토양내의 carbonate와 Fe 성분의 함량이 높기 때문인 것으로 사료된다. 세 가지 토양 중 농토는 CEC가 제일 낮았음에도 Exchangeable 형태는 높게 나타났다.

구리는 납과는 다른 경향을 나타냈다. 세 가지 토양에서 모두 공통적으로 높게 나타난 것은 organically bound 형태이며 carbonate 형태와 Amorphous Fe oxide도 비교적 높게 분포하였다. organically bound 형태가 높은 것은 구리가 유기물질과 잘 결합되는 특성 때문인 것으로 사료되며 납과는 달리 공단 토양의 높은 CEC는 구리의 경우에 영향이 크지 않았던 것으로 생각된다. 농토는 전체적으로 고르게 결합되어 있고 water soluble 형태가 1.4%로 문화동 토양의 0.3%, 공단 토양의 0.03% 보다 다소 높게 나타났다.

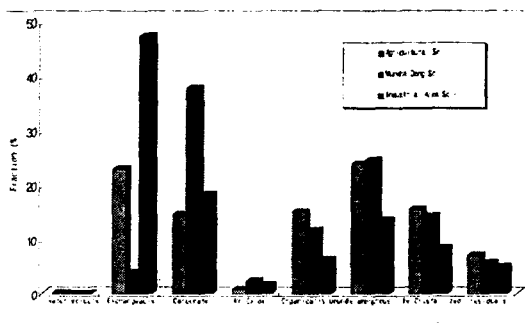


Fig. 6. Sequential extraction of lead

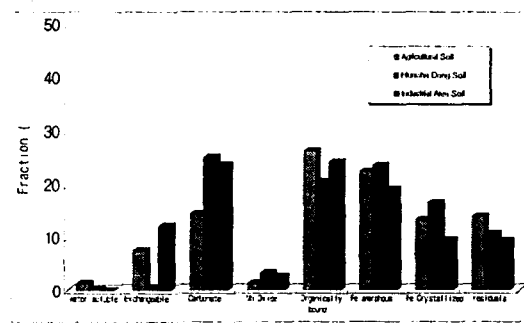


Fig. 7. Sequential extraction of copper

문화동 토양과 농토는 납과 구리 모두의 경우에 토양 내에 분포하는 유기물질, Fe, carbonate 성분과 관련이 높은 것으로 생각되며 공단 토양의 납은 CEC와 관련이 컸으나 구리는 토양내의 Fe, 유기물질, carbonate 성분이 토양과의 결합에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4. 결 론

실험 결과에 따라 토양이 가지고 있는 화학적 특성은 중금속과 토양의 결합에 많은 영향을 미친 것을 알 수 있다. 토양내에 존재하는 Fe, carbonate의 함유율이 중금속과 토양의 결합에 영향을 미쳤고, 유기물 함량과 CEC 등의 차이에 의해서도 영향을 받았음을 실험결과가 보여 주었다.

같은 토양이더라도 중금속에 따라 결합 형태가 다르게 나타난 것은 중금속의 특성상 납이 구리보다 이온교환에 의한 영향을 크게 받고 구리는 납보다 토양내의 다른 광물 성분이나 유기 물질에^{10), 11)} 영향을 더 받기 때문이라고 보고되고 있다. 또한 토양과 강하게 결합 되어있는 residuals 형태와 Crystallized Fe oxide 형태가 구리에서 높은 값을 나타낸 것으로 납보다는 구리가 토양과 더 강한 결합을 형성하고 있다고 생각할 수 있다. 이는 토양에서 납보다는 구리를 제거하기가 더 어렵다는 것을 나타내주기도 한다.

이상의 결론에 나타난 바와 같이 오염물질에 따른 흡착 특성, 토양의 물리적·화학적 특성을 고려하여 복원 방안을 연구한다면 좀더 효율적이고 경제적으로 토양을 복원 할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 참 고 문 헌

1. W. P. Miller, D. C. Martens, and L. W. Zelazny, "Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, pp 598~601 (1986)
2. Jeffrey L. Howard, and James E. Sova, "Sequential Extraction Analysis of Lead in Michigan Roadside Soils : Mobilization in the Vadose Zone by Deicing Salts", *Journal of Soil Contamination*, 2(4) (1993)
3. A. Klute. *Methods of Soil Analysis - Physical and Mineralogical Methods*, 2nd Edition. (1994)
4. 동화기술. 폐기물·수질오염 공해공정시험방법 - 수질, 토양, 폐기물 편 (1995)
5. 농촌진흥청 농업기술 연구소. 토양화학 분석법 - 양이온 치환 용량 분석법 (1988)
6. Steven R. Cline and Brian E. Reed, "Lead Removal from Soils via Bench Scale Soil Washing Techniques" . *Journal of Environmental Engineering*. 121 (10), pp 700~705 (1995)
7. John E. Van Benschoten, Mark R. Matsumoto and William H. Young, "Evaluation and Analysis of Soil Washing for Seven Lead-Contaminated Soils". *Journal of Environmental Engineering*. 123 (3), pp 217~224 (1997)
8. APHA. "Standard Methods for the examination of water and wastewater", 9nd Edition, 3030E (1995)
9. A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals". *Analytical chemistry*. 51 (7), pp 844~851 (1979)
10. J. Thomas Sims, "Soil pH Effects on the Distribution and Plant Availability of Manganese, Copper, and Zinc", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, pp 367~373 (1986)
11. Catherine D. Chambers et. al. *In Situ Treatment of Hazardous Waste Contaminated Soils*. 2nd Edition. Noyes Data Corporation (1991)