

pH 단계별 증가에 따른 토양 금속의 용출 특성

유 선 재 · 김 종 구
군산대학교 토목환경공학과
(2005년 8월 10일 접수; 2006년 3월 29일 채택)

The Characteristics of Metals in the Soil Based on the Sequential Extraction With Increasing PH

Sun-Jae You and Jong-Gu Kim

Department of Civil & Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea
(Manuscript received 10 August, 2005; accepted 29 March, 2006)

Eight USA soils were used for this study. The purpose of this study is to illustrate the characteristics of metals in the soil based on the sequential extraction with increasing pH. Extracts were analyzed for metals by ICP-MS and for dissolved organic carbon(DOC). As the pH increasing, the DOC extracted in each increment initially decreased and reached the minimum at pH 3 and then increased substantially at higher pH values. According to the pH increasing, the extraction of Ca, Cu, and Zn were illustrated as L type. It was found that there were strong correlation between the extracted Fe and DOC($r=0.64\sim0.97$).

Key Words : Soil, Sequential Extraction, PH, Dissolved organic carbon, Heavy metal

1. 서 론

토양 중금속은 미량 존재하는 경우 생물체의 필수원소이지만, 다량인 경우에는 독성을 나타낸다. 특히 Allen¹⁾은 중금속의 존재형태가 토양에 존재하는 중금속의 총량보다 생물 이용측면이나 독성을 나타내는 기준으로 설정되어야 한다고 밝힌바 있다.

대기오염이 심각해지면서 산성강우는 세계 각국이 겪고 있는 공통현상인데, 토양은 산성강우에 가장 민감하게 반응한다. 산성강우에 의한 범지구적 영향의 주요 관심사 중 하나가 토양에서 독성 중금속과 양이온의 용출이 어느 정도 되며 이들이 어떻게 거동하는지를 밝히는 것이다²⁾. 최근 대두되는 다른 문제의 하나는 매립지나 폐광산 등에서 중금속의 용출과 이들의 이동 경로 또한 주요 관심 분야 일 것이다³⁾. 또한, 이들 중금속은 토양에 존재하는 유기물질과 서로 결합하여 토양을 떠나 지하수나 식물로 이동하게 된다⁴⁾. 이와 같이 토양은 다양한 상태에서 다양한 형태의 중금속을 흡/탈착 하게 된

다. 하지만 중금속에 관한 연구는 많이 수행되었지만 대부분 중금속 오염 현황을 조사하는 수준이며, 토양오염 방지 및 복원 방안 수립을 위한 토양의 중금속 흡/탈착이나 거동 등에 대한 연구는 미미한 실정이다.

토양에서 중금속의 흡/탈착이나 거동은 토양의 pH, 양이온 교환능력, 유기물질 함량 등에 영향을 받는다^{5,6)}. 이 중 토양 유기물질은 중금속과 결합하여 안정한 화합물을 형성하며, 토양입자에 흡착되어 강우나 토양 내의 물리화학적 변화에 의해 쉽게 용출되지 않는다. 그러므로 토양 중금속의 조사에서 유기물질의 영향을 파악하는 것은 매우 중요하다.

본 연구는 미국의 4개주에서 채취된 8개 토양을 대상으로 토양의 유기물질특성에 대한 중금속의 용출 특성을 연구하였다. 또한 토양에서의 중금속 추출은 pH와 연관성이 매우 높으므로 pH의 변화에 따른 중금속 용출 특성 및 용존 유기탄소의 변화 특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용된 토양은 다음과 같다. 토양채취는 New Jersey주의 Matawon, Keyport, Boonton지역, Pennsylvania주의 Codorus, Butte지역, Maryland주

Corresponding Author : Jong-Gu Kim, Department of Civil & Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea
Phone: +82-63-469-1874
E-mail: kjg466@kunsan.ac.kr

의 Matapeak 지역, Illinois주의 Illinois 및 Treaty 지역이다.

이들 토양의 전처리에는 You et al.⁶⁾이 보고한 방법과 동일하게 사용하였다. 입도분석은 hydrometer method⁷⁾를 사용하였고, 토양의 강열감량(Loss of Ignition(LOI))은 550°C에서 20분간 회화시켰다. 용출한 금속은 ICP-MS (Agilent,7500 CS)를 이용하여 분석하였으며, 용존유기탄소는 TOC analyzer (Kekmar Dohrmann Apollo 9000)로 분석하였다.

토양 중금속의 연속용출 실험방법으로, 먼저 50mL 원심분리관에 토양 1.8±0.01g과 0.01M NaNO₃ (1:25) 45mL를 혼합한 후 pH를 조절하였다. 이때 pH 조절이 어렵기 때문에 미리 실험을 통해 주입해야 할 1M HCl 이나 1M NaOH의 양을 결정하여 실험하였다. 최초 pH는 2로 시작하였고, pH를 1씩 증가시키면서 최종 pH는 10이 되도록 하였으며, 실험은 동일 튜브에서 최초 pH 2에서 실험을 행하고, 용액이 완전히 빠져나간 후 다시 pH를 3으로 조절하여 실험을 행하는 방식으로 pH 10까지 연속적으로 실험을 행하였다.

시료는 실온에 100 strokes/min으로 22시간 동안 진탕 추출한 후, 원심분리기에서 4000rpm으로 20분간 원심분리를 행하였다. 그리고 시료는 0.45µm membrane filter로 여과한 후 pH와 금속 및 TOC를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

pH실험에서 0.01M NaNO₃로 1:25의 비가 되게 혼합하여 측정한 결과 pH가 4.64~6.42의 범위를 나타내어 실험에 사용된 토양은 모두 산성 상태임을 알 수 있었다. 토양입자는 clay 함량의 8~28% 범위였고, LOI는 2.26~12.49% 범위였다. 토양입자와 LOI 사이에는 상관성은 나타나지 않았다. 토양의 총금속농도(Cu, Zn, Fe, Mn 및 Ca)는 Impellitteri⁸⁾에 의해 조사된 값이다.

Fig. 1에 나타낸 토양삼각도에 의한 토양의 성질을 보면, Treaty와 Butte 지역은 silty sand질, Corodus와 Keyport지역은 sandy mud질, Matapeake과 Illinois, Boonton 지역은 sandy silt 질의 특성을 보였다.

을 보면, Treaty와 Butte 지역은 silty sand질, Corodus와 Keyport지역은 sandy mud질, Matapeake과 Illinois, Boonton 지역은 sandy silt 질의 특성을 보였다.

3.1. pH 변화에 따른 용존 유기탄소 용출 특성

토양의 유기물질은 중금속의 거동에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어져 있다⁹⁾. Fig. 2에는 토양 유기물의 pH 증가에 따른 연속추출 형태를 나타냈는데, 실험 토양에서 용존 유기탄소의 농도는 pH 3 부근에서 가장 낮았다. 이는 토양을 연속추출법이 아닌 동일 토양을 pH만 변화시켜 얻은 용존 유기탄소농도와 비슷한 결과를 나타냈다⁶⁾. 하지만 pH 3 부근에서 가장 낮은 용존 유기탄소농도를 나타내었는데, 이는 낮은 pH에서 humic acid의 용출이 잘 일어나지 않는 특성 때문인 것으로 판단된다.

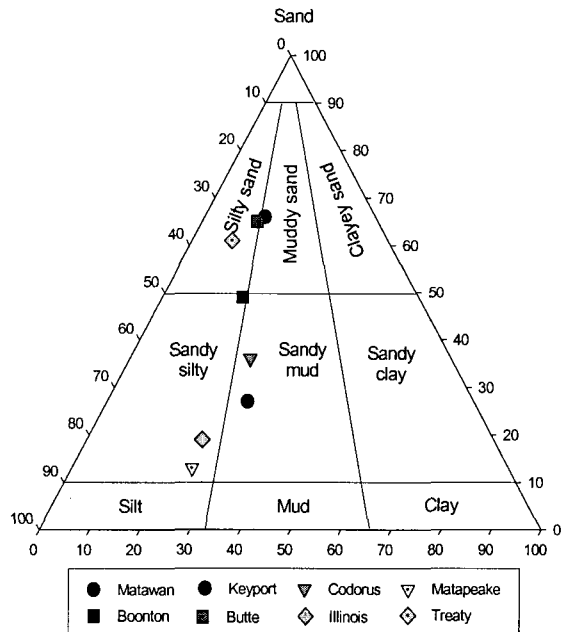


Fig. 1. Ternary diagram of soil samples.

Table 1. Physiochemical properties of soils¹⁾

Soil	pH	Sand %	Silt %	Clay %	LOI %	Cu	Zn	Fe	Mn	Ca
Matawan	6.42	66	22	12	3.36	8.06	39.5	-	-	-
Keyport	6.07	27	45	28	5	14.21	58.5	-	-	-
Codorus	6.27	36	40	24	4.49	11.25	47.2	-	-	-
Matapeake	6.07	13	63	24	4.74	21.4	73.5	-	-	-
Boonton	5.32	49	35	16	11.54	53.2	126.7	17873	2499	1010
Butte	4.64	65	24	11	2.26	585	726	27353	289	1208
Illinois	6.35	19	58	23	10.54	332.9	1089.7	21733	499	13566
Treaty	5.36	61	31	8	12.49	74.3	74.3	10653	1603	841

pH 단계별 증가에 따른 토양 금속의 용출 특성

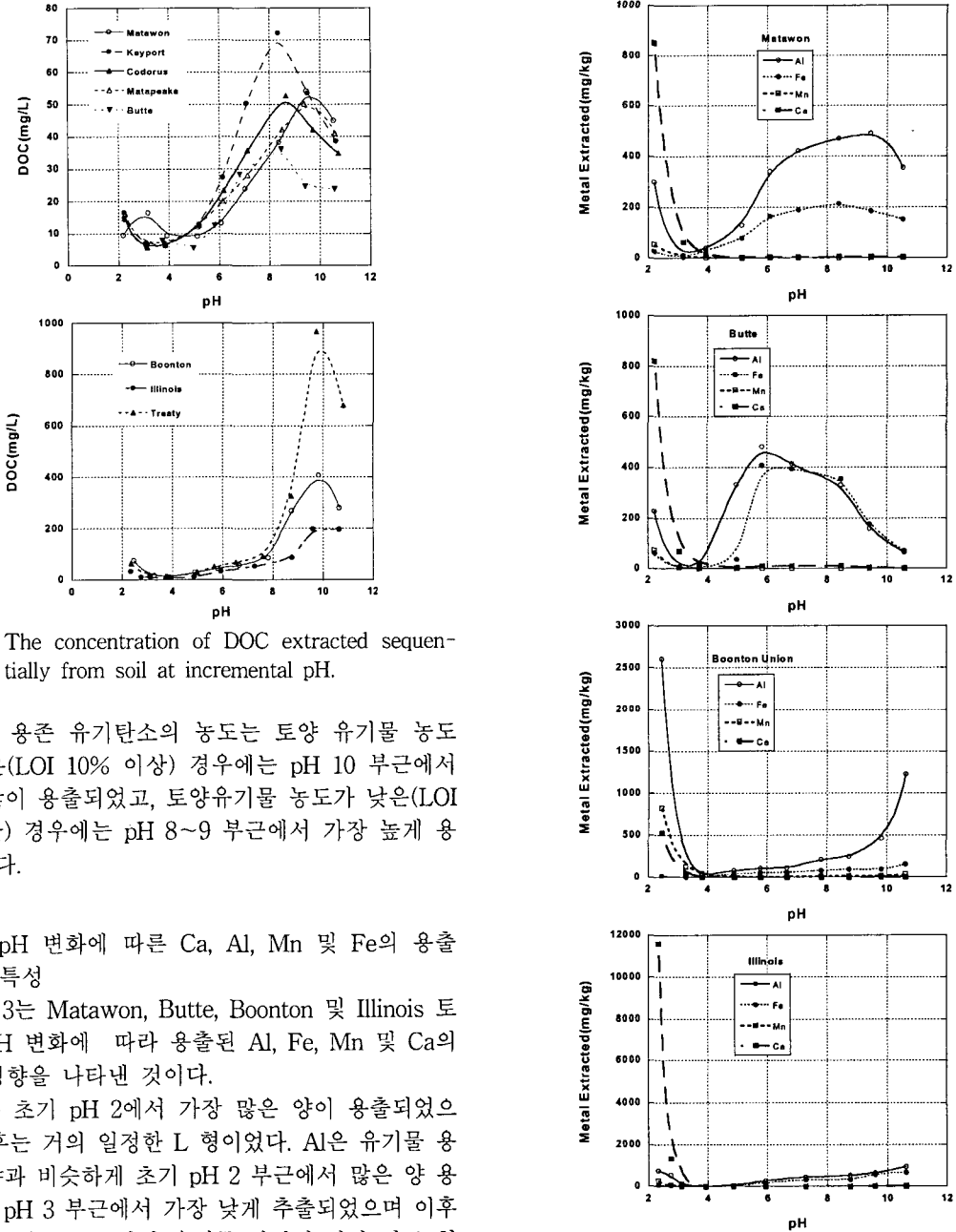


Fig. 2. The concentration of DOC extracted sequentially from soil at incremental pH.

한편 용존 유기탄소의 농도는 토양 유기물 농도가 높은(LOI 10% 이상) 경우에는 pH 10 부근에서 가장 많이 용출되었고, 토양유기물 농도가 낮은(LOI 5%미만) 경우에는 pH 8~9 부근에서 가장 높게 용출되었다.

3.2. pH 변화에 따른 Ca, Al, Mn 및 Fe의 용출 특성

Fig. 3는 Matawon, Butte, Boonton 및 Illinois 토양의 pH 변화에 따라 용출된 Al, Fe, Mn 및 Ca의 농도 경향을 나타낸 것이다.

Ca은 초기 pH 2에서 가장 많은 양이 용출되었으며, 이후는 거의 일정한 L 형이었다. Al은 유기물 용출 경향과 비슷하게 초기 pH 2 부근에서 많은 양 용출되고 pH 3 부근에서 가장 낮게 추출되었으며 이후의 용출 정도는 토양의 유기물 함량에 따라 다른 형태를 보였다. 즉 LOI 함량이 10% 이상인 Boonton, Illinois 및 treaty 토양은 L type을 나타냈고, LOI 함량이 5% 이하인 나머지에서는 pH 6~9 부근에서 다시 최대를 나타내는 형태였다. Mn은 뚜렷한 특성을 보이지 않았으나, Fe는 pH 증가에 따라 증가 되는 양상을 나타냈다.

8개의 토양에 대한 용출실험에서 용존유기물질과 Fe과의 상관성을 파악하기 위하여 상관분석을 실시하였으며, 용출된 Fe과 용존 유기탄소와의 상관관계

Fig. 3. The concentration of Ca, Al, Mn and Fe extracted sequentially from soil at incremental pH.

를 Fig. 4에 나타내었다. 상관분석은 통계분석프로그램을 이용하여 단순상관분석 방법으로 얻었으며, 그 결과를 보면, 상관계수 범위는 0.64~0.97이었고, Illinois 토양에서 0.97로 가장 높은 상관성을 나타냈고, Butte 토양에서 0.64로 가장 낮은 상관성을 보였다.

Illinoise와 Butte 토양에 함유된 Fe의 함량은 비슷한 수준이나, LOI가 높고 실트질을 많이 함유한

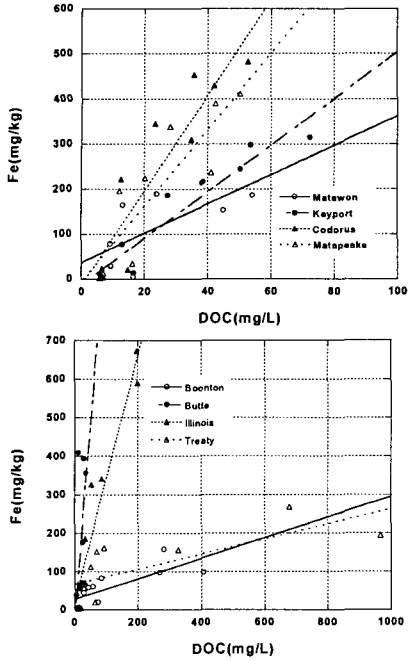


Fig. 4. The relationship between DOC and Fe extracted sequentially with solutions of incremental pH.

Illinoise 토양에서 Fe 용출과 DOC와의 관계가 크게 나타난 반면, LOI가 낮고 모래질을 많이 함유한 Butte 지역에서는 상관성이 다소 낮아, 유기물과 Fe 용출과 어느정도 상관성이 있는 것으로 판단된다.

3.3. pH 변화에 따른 Cu와 Zn의 용출 특성

Fig. 5는 pH 변화에 따라 용출된 Cu와 Zn의 농도 변화를 나타낸 것인데 앞서 언급한 Ca의 용출 형태와 비슷한 L type이었다. 가장 낮은 pH에서 LOI가 10% 이상인 Boonton과 Illinois 토양에서는 Zn가 Cu보다 5배 높은 농도가 용출 되었고, LOI가 5% 이하인 Matapeake와 Butte 토양에서는 Cu가 Zn보다 2배 이상 높은 농도를 나타내 토양에 존재하는 유기물 양에 따라 용출되는 중금속의 농도가 달라지는 것으로 판단되었다.

이상의 결과를 Impellitteri¹¹⁾이 18 Dutch soil을 pH 2에서 pH 9로 변화시키면서 용출한 결과 Zn이 Cu보다 4.5배 더 용출 된다고 발표한 것과 비교해 보면, 10%이상의 LOI에서는 잘 일치 하였지만 5% 미만에서는 반대되는 결과임을 알 수 있었다.

Fig. 6는 Cu와 Zn의 pH에 따른 누적 값(%)을 나타낸 것이다. 즉 토양 총 농도에 대해 각 pH에서 용출된 중금속의 양을 계산해 함량으로 나타냈다.

Cu는 pH 2에서 토양 총 농도의 10~40% 정도 용출 되는 것으로 나타났으며, pH증가에 따라 20~40% 더 용출 되는 것으로 나타났다. 그리고 Zn은

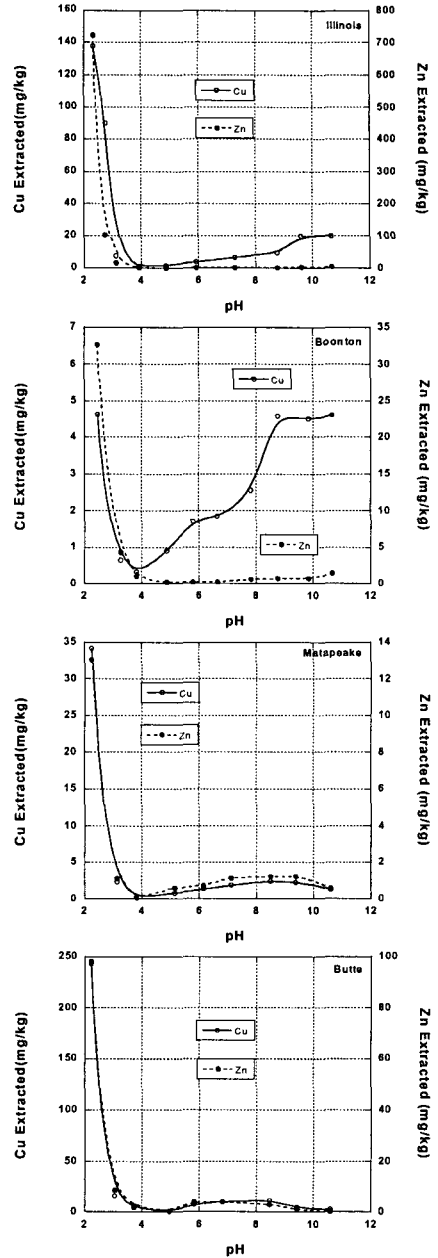


Fig. 5. The concentration of Cu and Zn extracted sequentially from soil at incremental pH.

pH 2에서 토양 총 농도의 10~70% 정도 용출 되는 것으로 나타났지만 pH 증가에 따라 급격히 용출 되지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 4곳의 토양(Butte, Boonton, Illinois 및 Treaty)에 대한 초기 pH에서 Cu와 Zn의 농도와 Impellitteri⁸⁾의 0.1N HNO₃로 24시간 용출한 후 pH와 농도를 비교한 것이다. pH가 2.22와 2.48로 pH가 0.3정도 차이인 Butte 토양의 경우 용출된 Cu와 Zn

pH 단계별 증가에 따른 토양 금속의 용출 특성

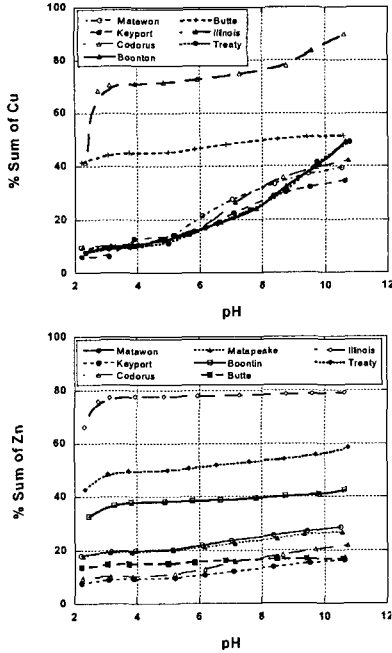


Fig. 6. The cumulative % Cu and Zn at each incremental pH.

의 농도가 비슷하였지만, pH가 1 이상 다른 나머지 3 토양은 Cu와 Zn의 농도가 100배 이상의 차이를 나타냈다.

일반적으로 토양 중금속 평가시험에 있어 산을 이용한 간편 추출로 중금속의 생물이용도나 화학종 평가 등을 하는 경우가 있다. 하지만 이는 토양의 조성 및 유기물 농도 등이 토양마다 차이를 나타내기 때문에 산을 가한 경우 최종 용액의 pH가 매우 다르고, 그 농도 또한 매우 큰 차이를 나타낼 수 있음을 무시해서는 안 된다.

3.4. Cu와 Zn의 분배계수

본 연구에서 분배계수 계산에 이용한 농도 값은 총 Cu와 Zn의 농도는 Impellitteri⁸⁾의 결과이고 용출된 Cu와 Zn 농도는 0.45µm membrane filter로 여과한 후의 측정값이고 나머지는 토양입자에 결합되어 있는 것으로 간주하여 이용하였다. 따라서 분배계수(K_m)를 나타내 보면 아래와 같다.

$$K_m = (C_{tot} - V_{ex} \times C_{dm}) / C_{dm}$$

여기서

K_m = Partition coefficient (L/kg)

C_{tot} = Total soil metal concentration (mg/kg)

C_{dm} = Concentration of dissolved metal released in sequential extraction (mg/kg)

V_{ex} = The extraction volume (L)

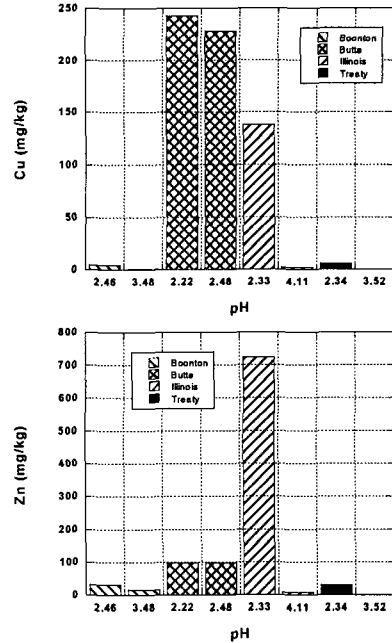


Fig. 7. The comparison between this study and Impellitteri's study⁸⁾.

K_m 값은 토양 총중금속 중 용존 중금속의 농도를 나타내는 함수이기 때문에, 토양에서 오염물질의 거동을 나타내는 함수로 널리 이용된다. 따라서 이들 값을 정확히 구하려는 실험적 시도는 토양에서 중금속 거동 평가에 아주 중요한 요소이다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 Log(K_m) 값은 Cu의 경우 pH 4까지는 1.5에서 4.2까지 증가했다가 pH 4 이후 다시 1.5로 감소하였으며, Zn의 경우 pH 4까지는 1에서 6까지 증가했다가 pH 4 이후 다시 3으로 감소하였다. 하지만 이들 결과는 앞서 언급한 바와 같이 본 연구에서 Cu는 계속적인 증가를 그리고 Zn은 초기에 많이 용출되므로 뚜렷한 특성을 얻을 수는 없었다.

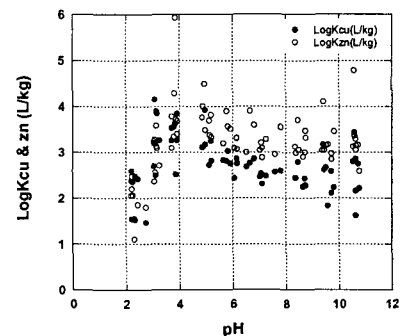


Fig. 8. Partition coefficient (Log K_m) as a function of pH for 8 soils(Zn) and 7 soils(Cu), (water: soil=45mL:1.8g, T=20±2°C).

4. 결 론

성질이 다른 8개의 토양에 대한 pH에 따른 토양 금속 및 용존유기물질의 용출 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 용존유기탄소 농도는 pH와 토양특성에 따라 다른 추출 양상을 나타냈었다. 일반적으로 pH 3 부근에서 가장 낮은 용출특성을 보였으며, 가장 높은 용출특성은 LOI가 10% 이상인 토양에서는 pH 10에서 나타났고, LOI가 5% 미만인 시료에서는 pH 8~9부근에서 나타났다.

2) pH에 따른 중금속 용출 특성을 보면, 초기 pH 2에서 가장 많은 양이 용출 되고, pH 3~4 부근에서 가장 낮았으며, 이후 일부 증감하는 변동을 보여, 부분적인 L type을 나타내었다.

3) 용출된 Fe와 용존유기탄소와의 상관분석에서 유기물 함량이 높고 실트질이 높은 토양에서 높은 상관성을 보인 반면, 유기물 함량이 낮고 모래질이 높은 토양에서 낮은 상관성을 보였다.

4) $\log(K_m)$ 값의 특성을 보면, Cu의 경우 pH 4까지는 1.5에서 4.2까지 증가하였고 pH 4 이후 다시 1.5로 감소하였다. Zn의 경우 pH 4까지는 1에서 6까지 증가하였고 pH 4 이후 다시 3으로 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) Allen, H. E., 1993, The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards, Sci, Total Environ. Supplement(Part 1), 23-45.
- 2) Johnson, D. W., D. D. Richter, H. van Miegroet and D. W. Cole, 1983, Contributions of acid deposition and natural processes to cation leaching from forest soils: a review, J. Air Pollution Control Assoc., 33, 1036.
- 3) 김광구, 김경웅, 김인수, 정영욱, 민정식, 1999,

연속추출법에 의한 국내 폐광지역 광미의 중금속 특성 평가. 대한환경공학회지, 21, 463-472.

- 4) McColl, J. G. and A. A. Pohlman, 1986, Soluble organic acid and their chelating influence on Al and other metal dissolution from forest soils, Water, Air, and Soil Pollut., 31, 919-927.
- 5) Yin, Y., H. E. Allen, C. P. Huang and P. F. Sanders, 1977, Adsorption/desorption isotherms of Hg(II) by soil. Soil Sci., 162, 35-45.
- 6) You, S. J., Y. Yin and H. E. Allen, 1999, Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio, The Sci. of the Total Environ., 227, 155-160.
- 7) Sims, J. T. and S. E. Heckendorn, 1991, Methods of soil analysis, Newark, DE: University of Delaware, USA.
- 8) Impellitteri, C. A., 2000, In Predicting partitioning of cadmium, copper, lead, nickel, zinc, and soil organic matter in soil solution from soil parameters, Ph.D. Dissertation, University of Delaware, USA.
- 9) Tan, K. H., 2003, Humic matter in soil and the environment- principles and controversies, New-York, NY, USA: Marcel Dekker Inc.
- 10) De Wit, H. A., M. Kotowski and J. Mulder, 1999, Modeling aluminum and organic matter solubility in the forest floor using WHAM, Soil Sci. Soc. Am. J., 63, 1141-1148.
- 11) Impellitteri, C. A., Y. Lu, J. K. Saxe, H. E. Allen and W. J. G. M. Peijnenburg, 2002, Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils, Environ. International, 28, 401-410.