

토양세척공정에서 광미오염토양 입자크기에 따른 중금속 추출특성

김정대

한림성심대학 보건환경과
(2007년 11월 14일 접수, 2007년 12월 11일 채택)

Extraction Characteristics of Heavy Metals for Soil Washing of Mine Tailings-contaminated Soil according to Particle Size Distribution

Joung-Dae Kim

Department of Health & Environment, Hallym College, Chuncheon 200-711, Korea
(Received November 14, 2007; accepted December 11, 2007)

본 연구는 광미오염토양을 대상으로 입자크기에 따른 토양세척기술의 중금속 추출특성 평가와 토양세척 전과 후의 화학적 분포형태를 파악하고자 실시되었다. 오염토양의 입자크기 별 총 농도는 모든 중금속에서 입자가 작을수록 증가하는 경향을 보였지만, Fe과 Mn은 입자크기와는 무관하였다. 0.05 M EDTA를 이용한 토양세척(Soil washing)에 의한 중금속 추출은 모든 중금속에서 추출 6 h 내에 준평형상태에 도달하였다. 추출효율은 입자크기가 작을수록 Pb, Cu, Zn의 일부에서 추출효율이 감소하였지만, Cd에서는 추출효율의 차이가 크지 않았다. Cd의 추출효율이 86~91%로 가장 높은 반면에 Fe이 5~14%로 가장 적었다. 화학적 분포형태는 토양세척 이전 모든 중금속에서 거의 대부분이 환원성, 산화성, 잔류성으로 존재하였으며 특히, Pb과 Cu는 입자가 작을수록 잔류성 형태도 증가하였다. 그러나, 0.05 M EDTA에 의한 토양세척 이후에는 Cu를 제외하고 Pb, Zn, Cd에서 상당부분이 환원성(Fe/Mn산화물)과 잔류성으로 존재하였고, Cu는 주로 산화성과 잔류성으로 존재하였다. 특히, Pb과 Cu는 입자가 작을수록 잔류성 형태도 증가하였다. 또한, Pb, Zn, Cd에서 환원성형태의 화합물이 0.05 M EDTA에 의해 거의 90% 이상이 제거되었다. 본 연구결과 광미오염토양의 중금속 분포형태 및 추출효율은 많은 인자들 외에 광물학적 요인과 함께 토양입자크기에 좌우되는 주요인자임이 확인되었다.

This research was performed to evaluate the extraction characteristics of heavy metals for soil washing of mine tailings-contaminated soil according to particle size distribution and the chemical distributional existence of the metals. As the soil particle size was decreased, the extracted concentrations of heavy metals was increased except Fe and Mn. Most of all heavy metals were extracted within 6 h by soil washing with 0.05 M EDTA. Extraction efficiency of metals was decreased for Pb, Cu, and Zn with decreasing of particle size. Significant difference was not observed in extraction efficiency for Cd according to particle size distribution. Extraction efficiency for Cd was the highest as 86~91%, while the lowest as 5~14% for Fe. Most metals of the soil without soil washing was distributed as reducible, oxidizable, and residual fractions. Pb, Zn, and Cd existed as reducible (Fe/Mn oxide) and residual fractions and Cu existed as oxidizable and residual fractions after soil washing treatment with 0.05 M EDTA. As the soil particle size was decreased, residual fraction was increased for Pb and Cu. About 90% of reducible fraction in Pb, Zn, and Cd was removed by soil washing with 0.05 M EDTA. As the results, it was founded that soil particle size was the important parameter to effect on distributional fraction and extraction efficiency of metals in mine tailings-contaminated soil.

Keywords: particle size, chemical partitioning, extraction kinetics, soil washing

1. 서 론

광미 내 중금속은 지구화학적 요인에 의해 오랜 기간에 걸쳐 강한 결합 형태의 중금속화합물을 이루고 있어 제거하기가 쉽지 않다. 이와는 반대로 광미나 다른 인위적 오염원에 의해 오염된 토양에서는 비교적 중금속의 제거가 용이하고 자연환경 하에서 중금속의 거동도 다르게 나타난다. 일반적으로 오염기간이 긴 토양(weathering soil)과 짧은 토양(fresh soil)

에서 중금속의 제거특성에는 상당한 차이가 있다. McBride 등[1]과 Van benschoten 등[2]은 콜로이드성 유기물질과 광물질이 metal retention에 관여하고, 이들 물질에 흡착된 중금속은 경과기간(aging) 또는 풍화(weathering)정도에 따라 중금속의 용해도와 추출 정도에 큰 차이를 보인다고 하였다. 또한, 토양 내 중금속들은 점토광물, 산화물(주로 Fe/Mn 산화물), 토양유기물, 입자크기 등의 토양성분들의 종류나 함량에 따라 거동이 복잡하고 다양하며, pH, 양이온교환능력(cation exchange capacity, CEC), 이온강도, 산화환원전위, 토양 내 존재하는 경쟁이온의 종류와 농도 등과 같은 환경조건에 따라 중금속의 거동이 제한되거나 촉진된다. 특

저자 (e-mail: kimjd@hsc.ac.kr)

히, Pb와 Cu는 유기물이나 산화물과 같은 다양한 토양성분들에 대해 Zn과 Cd보다 상대적인 친화도가 높아 토양에서 높은 농도로 흔히 발견된다[3].

토양의 입도분포는 오염물질인 중금속농도에 영향을 끼치며, 토양세척(soil washing)이나 토양수세(soil flushing)의 처리효율 및 적용가능성을 판단하거나 정화에 필요한 처리량을 감소시킬 수 있다는 점에서 아주 중요한 물리적 인자이다. 토양세척이나 토양수세 기술은 실트(silt)나 점토(clay)를 많이 함유한 토양일수록 비표면적과 반응성이 커지고 오염물질이 강하게 흡착되어 제거하기 힘들다는 한계점을 가지고 있다. 일반적으로 토양세척 기술은 비교적 입자가 큰 오염토양(자갈과 모래)을 처리하는데 효과적이며, 많은 양의 실트와 점토가 함유된 작은 입자토양은 처리효과가 매우 낮거나 처리가 어렵다[4]. 몇몇 연구자들은 점토함량이 많은 오염토양에서도 효과적으로 중금속의 제거가 가능하다고 보고하고 있으며[5-7], 이미 유럽에서는 토양세척 기술을 실트나 점토가 많은 오염토양에 적용하는데 중점을 두고 있다[8].

토양세척기술은 비교적 입자가 큰 토양에 적합한 기술이고, 0.25~2 mm 입자에 비교적 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나, 실제로 작은 입자들이 상당수 포함되어 있는 오염토양에 직면하는 경우가 많은데, 이들 토양은 처리가 어려울 뿐만 아니라 처리효율이 극히 낮아 대부분은 고형화와 같은 부동화방법이나 매립지로 처분되는 경우가 많다[9]. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 일부 연구가 진행되었으며 실트나 점토함량이 많은 토양도 높은 처리효과를 기대할 수 있다고 제시하고 있다[7,10].

연속추출분석은 토양 내 중금속화합물의 형태 및 분포를 파악하고, 토양 내에서 중금속의 거동예측 및 환경으로의 유해성영향을 파악하기 위한 것이다. 폐금속광산에서 오염물질인 광미 내 존재하는 중금속의 분포 형태 자료는 오염원으로부터 주위환경으로 유출되는 중금속의 거동을 예측하고 이들 물질처리시 보다 효과적이고 적절한 처리기술을 적용하는데 이용될 수 있다[11].

따라서, 본 연구에서는 폐금속광산에서 발생된 광미에 의해 오염된 토양을 대상으로 입자크기에 따른 중금속의 추출특성을 파악하고, 토양세척 처리 전과 후의 중금속화합물의 분포형태를 규명함으로써 향후 토양세척 기술 적용시 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험

2.1. 연구대상 물질 및 시료

본 연구대상 물질은 70~80년 동안 가행되다 1990년에 폐광된 국내 최대 금은광산 중에 하나인 충청남도 청양군 남양면 구룡리에 위치한 구룡광산(일명 대봉광산)으로 이 광산에서 발생된 광미는 As, Pb, Cd, Cu, Zn 등의 중금속농도가 높아 상당수가 공장·산업지역의 토양오염 우려기준을 초과한 것으로 나타났다. 또한, 연구대상 중금속은 2003년 우리나라 환경부 자료에 의하면 산업지역, 폐금속광산지역, 매립지 등을 대상으로 토양오염실태를 조사한 결과 이들 지역 대부분에서 Pb, Cu, Zn, Cd, As가 토양오염기준치를 초과하였다. 또한, Pb, Cr, As, Cd, Zn, Cu, Hg 등의 중금속들은 미국 국가우선규제대상목록(NPL, National Priority List)에 등록된 중금속 오염부지에서 흔히 발견되는 원소로 각각의 원소별로 그 거동이 다양하고 복잡하다[7,12,13]. 따라서, 본 연구대상에 적합하다고 판단되는 4개(Pb, Cu, Zn, Cd)의 중금속이 선정되었다.

본 연구에 사용된 오염토양은 폐광산 하류지역으로 인근 밭토양에서 작물이 재배되고 있으며 비교적 농도가 높다고 판단되는 여러 지점의 표토층(0~15 cm)을 10 kg 이상씩 채취하여 하나의 혼합토양시료(약 100 kg)로 하였다. 각 지점에서 채취된 시료는 비닐백에 담아 가능한 빠른 시

간 내 실험실로 옮겨 즉시 분석이 필요한 항목(수분 등)들은 바로 실험을 수행하였고, 나머지 시료는 시료의 특성 상 자연건조시 오랜 시간이 소요되므로 건조기(105~110 °C)에서 24 h 건조시킨 후 2 mm체를 통과시킨 다음, 2 mm 이상의 입자는 제거하고 나머지를 본 연구를 위하여 비닐백에 담아 상온에서 보관하였다. 또한, 본 연구에서의 입자크기 분류는 미국농무성(USDA)에 따랐으며 1) very coarse sand (1~2 mm), 2) medium sand (0.25~0.5 mm), 3) very fine sand (0.05~0.1 mm), 4) silt 및 clay (0.05 mm 이하)로 4가지이었다.

2.2. 물리화학적 특성, 총 중금속함량, 연속추출분석

채취된 시료의 수분과 휘발성유기물함량(VS)은 토양화학분석법[14]을, 전기전도도(electrical conductivity, EC)와 pH는 토양분석법[15]을 따랐다. pH와 EC는 토양과 증류수의 비율을 1:5로 하여 측정하였고, CEC는 1 N Ba(OAc)₂방법[16]을 이용하였다. 본 연구에서의 모든 시료는 3개씩 분석하여 평균하였다.

각 입자별 시료 내 총 중금속함량은 Chlopecka 등[17]과 Ure[18]이 제시한 방법(HF/HClO₄/HNO₃분해법)을 이용하였다. 이 방법은 미세한 토양 1.00 g을 100 mL 테프론 비커에 넣고 소량의 물로 적신 후 10 mL HNO₃을 넣어 소량이 될 때까지 가열한다. 그런 다음 방냉시킨 후 각각 HNO₃ 5 mL, HClO₄ 5 mL, HF 10 mL를 첨가하고 백연이 발생될 때까지 다시 가열한다. 약 30 min 동안 백연을 발생시킨 후 HCl (1/1, v/v) 10 mL를 첨가하고 약 10 min간 다시 가열하였다가 다시 방냉시킨다. 그리고 증류수를 적당량 첨가한 후 여과하여 최종 100 mL로 하였다. 이때 토양과 용액의 비율은 1:100이다. 그리고, 최종 액은 원자흡광광도계(AAS, Shimadzu AA-6501F)를 이용하여 분석하였다.

토양 내 중금속의 화학적 분포형태는 Tessier 등[19]이 제시한 연속추출방법을 기초로 각 단계별 교반회수를 수정한 김과 남궁[20]이 제시한 수정연속추출방법을 이용하였으며 Figure 1과 같다. 분석대상 중금속으로는 다양한 토양성분들에 따라 다양한 물리화학적 반응 및 이동, 중금속 용출이 상이한 Pb, Cu, Zn, Cd의 4개 금속을 선정하였다. 본 연속추출방법은 크게 5단계 즉, 1단계 이온교환성 형태(exchangeable fraction, 이하 F1), 2단계 탄산염 형태(carbonate fraction, 이하 F2), 3단계 환원성 형태(Fe/Mn oxides fraction, 이하 F3), 4단계 산화성 형태(organic/sulfide fraction, 이하 F4), 5단계 잔류성 형태(residual fraction, 이하 F5)로 분류된다. 이 중 잔류성 형태(F5)는 Yarlagadda 등[9]이 이용했던 방법(총 중금속함량 분석방법과 residual fraction 분석방법이 동일함)에 따라 총 중금속함량과 연속추출의 F1~F4까지 합과의 차이로 residual fraction을 계산하였다.

2.3. 토양세척(Soil washing) 실험

본 연구에 사용된 토양세척장치는 회분식으로 온도조절이 가능하고 교반회수가 최대 300 rpm까지 가능한 PID식 교반기(rotating shaker)를 사용하였고, 용기는 실리콘 마개가 달린 폴리에틸렌재질의 50 mL 원심분리튜브를 이용하였다. 토양세척실험은 시료와 세척용매의 비율을 1:5로 혼합하여 상온(25 °C)에서 200 rpm으로 교반하였다. 교반된 시료는 바로 pH와 EC가 측정되었고, 그런 다음 중금속분석을 위해 원심분리기에서 3000 rpm으로 30 min간 고액분리 후 1 μm glass filter로 여과하여 검액으로 하였다. 검액은 필요에 따라 분석에 적합하도록 희석하여 원자흡광광도계(AAS)로 대상 중금속을 분석하였다.

본 연구에서는 오염원인 폐기물 즉, 광미에 의해 오염된 토양을 입자크기별로 중금속의 추출특성을 규명하고자 0.05 M EDTA 세척용매를 이용하여 시간에 따른 특성을 파악하였다. 세척용매로는 중금속의 추출능

Table 1. Experimental Conditions Selected in This Research

Particle Size (mm)	Washing Solution & Concentration	Washing Time (hr)	Soil : Liquid	Other Condition
2.0~1.0	0.05M EDTA	0.25	1 : 5	Temperature : 25 °C Agitation : 200 rpm Filtration : 1 μm Glass Filter
0.5~0.25		0.5		
0.1~0.05		1		
0.05 >		2		
		6		
	24			

Table 2. Physicochemical Characteristics and Concentration of Heavy Metals in each Particle Size Fraction for Contaminated Soil by Mine Tailings

Items	Composite Soil*	2~1 mm	0.5~0.25 mm	0.1~0.05 mm	< 0.05 mm	
Moisture Content (%)	1.0	0.7	1.1	1.2	1.0	
Volatile Solids (%)	1.8	2.3	2.1	1.5	1.8	
pH	7.4	7.9	7.7	7.4	7.6	
Electrical Conductivity (μmhos/cm)	311	170.7	366.3	331.7	290.7	
Cation Exchange Capacity (meq/100 g)	20.0	4.3	5.0	5.0	5.3	
Heavy Metals (mg/kg)	Pb	3568.7	2154.7	2508.1	3971.6	7806.4
	Cu	284.1	136.7	150.5	296.7	533.2
	Zn	824.2	824.2	1080.7	1350.2	1313.5
	Cd	37.1	18.2	20.0	29.6	56.1
	Fe	28543.2	22462.7	17022.3	18352.3	36119.9
	Mn	264.0	308.2	247.6	206.4	306.2

*Composite Soil : Contaminated Soil Unseparated by Particle Size

력이 탁월한 무기산, 중금속과의 결합체형성이 뛰어난 킬레이트제, 음이온계면활성제 등이 사용된다. 그러나, 많은 연구자들에 의하면 중금속오염도양 추출에 HCl과 EDTA 용매로, 농도는 각각 0.3 N과 0.05 M에서 가장 효과적이고 추출효율도 비슷한 것으로 제시되어 있지만, 본 연구에서는 토양 본래의 성질을 파괴시키지 않으면서 가급적이면 pH에 의한 화학적인 영향을 배제하고 토양입자크기에 따른 영향을 검토하기 위해서 0.05 M EDTA 세척용매를 이용하였다. 또한, 본 연구에 사용된 실험조건은 Table 1에 나타내었으며, 세척시간은 중금속의 추출특성을 파악하기 위하여 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 6 h, 24 h으로 선정하였다. 또한, 본 연구에서는 4개의 중금속(Pb, Cu, Zn, Cd)이 주요 연구대상인 관계로 시간에 따른 추출특성을 평가하였고, Fe과 Mn은 결과해석시 참고를 위해 24 h 후의 추출효율만을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광미오염도양 입자크기별 물리화학적 특성 및 중금속 함량

Table 2에는 입자크기 별로 분류된 오염도양의 물리화학적 특성과 총 중금속함량을 나타내었다. 수분함량은 전체 입자크기에서 0.7~1.2%이고, 유기물함량은 1.5~2.3%로 입자크기에 따른 차이는 크지 않았다. 또한, 유기물함량의 경우 이 등[21]과 김[22]의 연구결과 범위(0.1~3.8%)에 해당하였다. pH는 7.4~7.9로 약알칼리성이었고, CEC는 4.3~5.3 meq/100 g이었다. Cation Exchange Capacity (CEC)의 경우 입자가 작을수록 크게 증가할 것이라는 예상과는 달리 본 연구에서는 입자크기에 따른 큰 차이는 없었다. 따라서, 본 연구에서는 중금속의 거동이 CEC보다는 금속이온들 간의 경쟁흡착이나 Fe, Mn, Al 산화물의 함량과 관련이 있을 것으로 추측된다[23-25].

일반적으로 중금속은 시료채취지점, 광미장으로부터의 거리, 토양의

깊이, 시료분해방법 등에 따라 농도 및 분포 값이 다양하며 절대적인 값을 제시하기 힘들다. Pb은 특정한 오염원이 없는 이상 모암의 성질에 좌우되며, Zn은 다양한 토양에서 다양한 농도를 보이고, Cd은 특정 오염원이나 블랙세일과 같은 토양을 제외하고는 대개 1 mg/kg 이하의 값을 보인다[26]. 오염도양입자크기 별 중금속의 농도를 살펴보면, 전체적으로 입자가 작을수록 농도가 높게 나타나는 경향을 보였다. Pb, Cu, Zn, Cd은 입자크기가 작을수록 농도가 높게 나타났는데 특히, 0.05 mm 이하의 입자에서의 중금속의 농도(Pb 7806 mg/kg, Cu 533 mg/kg, Cd 56 mg/kg)가 다른 입자크기보다 2배 정도 높았고, Fe의 농도(36120 mg/kg)도 다른 입자들에 비해 0.05 mm 이하의 입자에서 2배 정도가 높았다. 이는 입자가 작을수록 중금속이 결합할 수 있는 비표면적이 많기 때문이며 특히, 실트 이하의 입자에서 그 경향이 두드러졌다. Spark[27]는 2차 광물은 토양 중에서 주로 점토부분과 일부 실트부분에도 존재하고, 비표면적이 크고 반응성이 크며 표면전하에 의해 오염물질 축적이 잘된다고 제시하였다. 또한, Fe산화물은 중금속의 거동 즉, 흡착, 이동성, 생물이용성에 상당히 중요한 역할을 하는데[28], 본 연구에서도 입자크기가 작을수록 Fe함량이 높게 나타나 중금속의 제거특성에 상당한 영향을 끼칠 것으로 추측된다. Zn은 0.1 mm 이하의 입자크기에서는 총 농도에서 차이가 없었으며, Fe과 Mn의 총 농도는 입자크기에 따른 영향이 거의 없었다.

3.2. 광미오염도양 입자크기별 중금속의 추출특성

오염도양 중에서는 다양한 인자들이 복잡한 메커니즘을 통해 서로 상호관련되어 있어 그 원인규명이 쉽지 않은 실정이다. 이들 인자 중 지구 화학적 또는 광물학적 특성(모암성질, 광물구조, 점토광물, 금속산화물, 탄산염 및 황산염광물 등)이나 형성요인, 유기물 등은 중금속의 총 농도나 존재형태에 영향을 끼칠 것이고, 토양의 종류, 입도분포, 풍화정도, 추

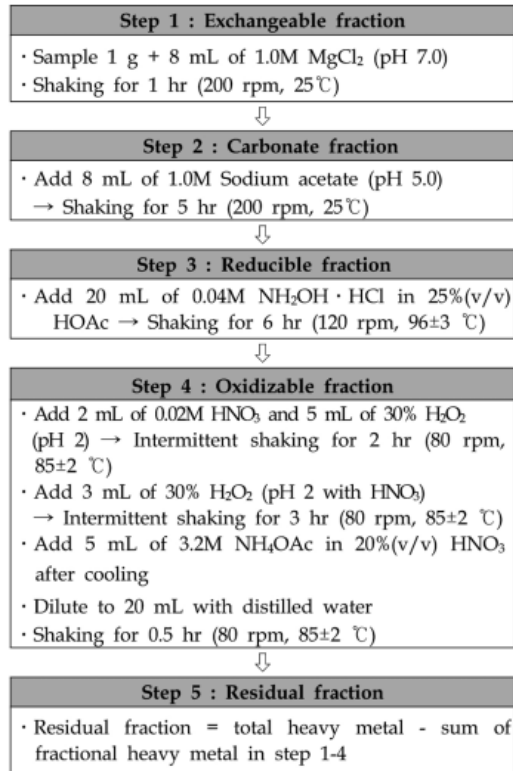


Figure 1. Sequential extraction procedure for fractional heavy metal analysis used in this research.

출용매의 종류나 농도 등은 중금속의 추출특성에 영향을 끼치는 주요인 자라 볼 수 있다.

Figure 2에는 광미로 오염된 토양을 입자크기 별로 분류하여 0.05 M EDTA로 토양세척한 용액의 pH와 EC를 나타내었다. 0.05 mm 이하의 입자크기를 제외한 나머지 입자들에서 추출 24 h 동안 pH의 값이 4.5 내외로 거의 일정한 값을 보인 반면에 0.05 mm 이하 입자에서는 추출 2 h 이후부터 급격한 증가를 보이며 최종 6.1의 pH값을 보였다. 전반적으로 pH값은 중금속 킬레이트를 이루는 최적범위(3~6)에 해당하였다. 그러나, 본 연구에서는 pH와의 관련보다는 Fe과 같은 다른 인자와 관련이 더 깊은 것으로 사료된다. 즉, EDTA와 같은 킬레이트제는 pH에 의한 추출보다는 킬레이트반응에 의해 중금속이 추출되기 때문에 Fe, Mn, Al의 산화물이나 다른 중금속의 이온과의 경쟁흡착과 관련이 더 크기 때문이다[8]. EC는 2.0~0.25 mm 크기의 입자와 0.25 mm 이하 크기의 입자가 추출초기에 서로 차이를 보이는 듯 했지만, 최종 24 h에는 차이가 없이 7.0 mmhos/cm 내외의 값을 보였다.

Figure 3에는 오염토양을 0.05 M EDTA를 이용하여 입자크기별로 각 중금속의 추출특성과 추출효율을 나타내었다. 입자크기에 따른 추출경향을 보면 전체적으로 모든 입자크기에서 추출 6 h만에 대부분의 중금속이 거의 추출되면서 준평형상태에 도달하였다. 다만, Cu의 경우 24 h의 추출농도가 6 h의 추출농도보다 다소 높게 나타나는 것으로 보아 추출시간이 길어질수록 많은 Cu가 추출될 것으로 판단된다.

입자크기별로 보면 4개의 모든 중금속이 0.05 mm 이하의 silt입자를 제외하고는 나머지 입자크기에서 24 h 동안 추출된 중금속의 농도 차이가 거의 없거나 아주 적었다. 그러나, 비교적 오염물질의 제거가 힘든 silt 이하의 입자에서 중금속의 농도가 높게 나타났지만, 중금속의 추출효율은 낮게 나타났다. 이는 다른 입자크기에서보다 0.05 mm 이하의 입자

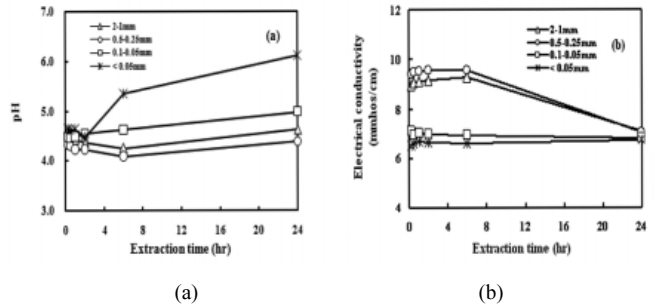


Figure 2. pH (a) and EC (b) after washing with 0.05M EDTA by each particle size fraction.

크기에서 초기 농도가 높았을 뿐만 아니라 입자의 비표면적이 크고 보다 강한 중금속 결합형태를 이루고 있기 때문인 것으로 판단된다.

토양입자크기에 따른 24 h 후 중금속의 추출효율은 Pb, Cu, Zn에서 각각 59~76%, 31~50%, 24~47%로 비교적 입자크기에 따른 차이를 보였으며, 0.05 mm 이하의 Zn을 제외하고는 입자가 작을수록 추출효율도 낮게 나타났다. 그러나, Cd, Fe, Mn은 각각 86~91%, 5~14%, 59~64%로 입자크기에 따른 추출효율의 차이가 거의 없는 것으로 보아 입자크기와는 무관한 것으로 보인다. 또한, 중금속의 추출효율은 Cd가 가장 높은 반면에 Fe이 가장 적었다. 따라서, 이 결과만을 놓고 볼 때 Pb, Cu, Zn과 같은 중금속으로 오염된 토양에서는 입자크기가 큰 오염토양의 경우 단순히 체분리(sieving)와 같은 물리적인 처리방법만으로도 정확히 필요한 오염토양의 처리량을 감소시키는데 효과적일 것으로 생각된다[9]. 또한, 비교적 이동성이 쉬운 Cd이나 Mn과 같은 중금속도 jig, table, flotation, scrubbing과 같은 물리적인 처리방법으로도 높은 처리효과가 기대될 것으로 생각된다[29]. 그러나, Fe 등의 산화물은 토양에서 비교적 강한 결합형태를 이루고 있어 비교적 처리가 어렵고 특히, 입자가 작은 silt 이하의 입자가 많은 토양에서는 물리적인 방법과 화학적인 방법이 병행처리 되어야만 높은 처리효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서도 Table 2와 Figure 3에 나타난 바와 같이 입자가 작을수록 Fe함량이 높게 나타나고 있는 반면에 상대적으로 Fe의 추출효율은 낮게 나타나는 것으로 보아 이들 중금속이 Fe 산화물과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각되며 이러한 결과는 Figures 4~7에 제시된 바와 같이 토양세척 이전과 이후의 연속추출결과로 설명된다.

3.3. 광미오염토양 입자크기별 토양세척 전과 후의 중금속화합물의 분포형태 변화

Figures 4~7에는 토양입자크기에 따른 중금속의 제거특성을 보다 자세히 규명하기 위해서 각 입자크기별로 토양세척 전과 이후 중금속(Pb, Cu, Zn, Cd)의 화학적분포형태 변화를 나타내었다. 먼저 Figure 4에서 Pb의 경우 토양세척 이전에서는 대부분 환원성(Fe/Mn산화물, F3)과 잔류성 형태(F5)의 중금속이 90% 이상을 차지하고 있었으며, 이 중 환원성 형태의 비율은 35~49%로 Yarlagadda 등[9]이 제시한 값(6080%)보다는 적었다. 또한, 입자크기가 작을수록 환원성비율이 적었다. Levy 등 [30]은 많은 토양에서 Pb의 존재형태는 주로 Fe/Mn산화물이나 clay-humus 화합물의 표면에 흡착된 형태로 존재한다고 하였으며, Tessier 등 [19]은 산성토양에서조차도 많은 Pb이 무정형 및 크리스탈 형태의 Fe산화물에 흡착된다고 제시하였다.

Pb의 화학적 분포형태는 입자가 작을수록 잔류성 형태의 비율이 증가하고 있음을 보였는데, 이는 아마도 입자가 작을수록 총 농도가 높아지고 잔류성 화합물의 비율도 증가하여 처리효율이 낮게 나타날 것으로 생각

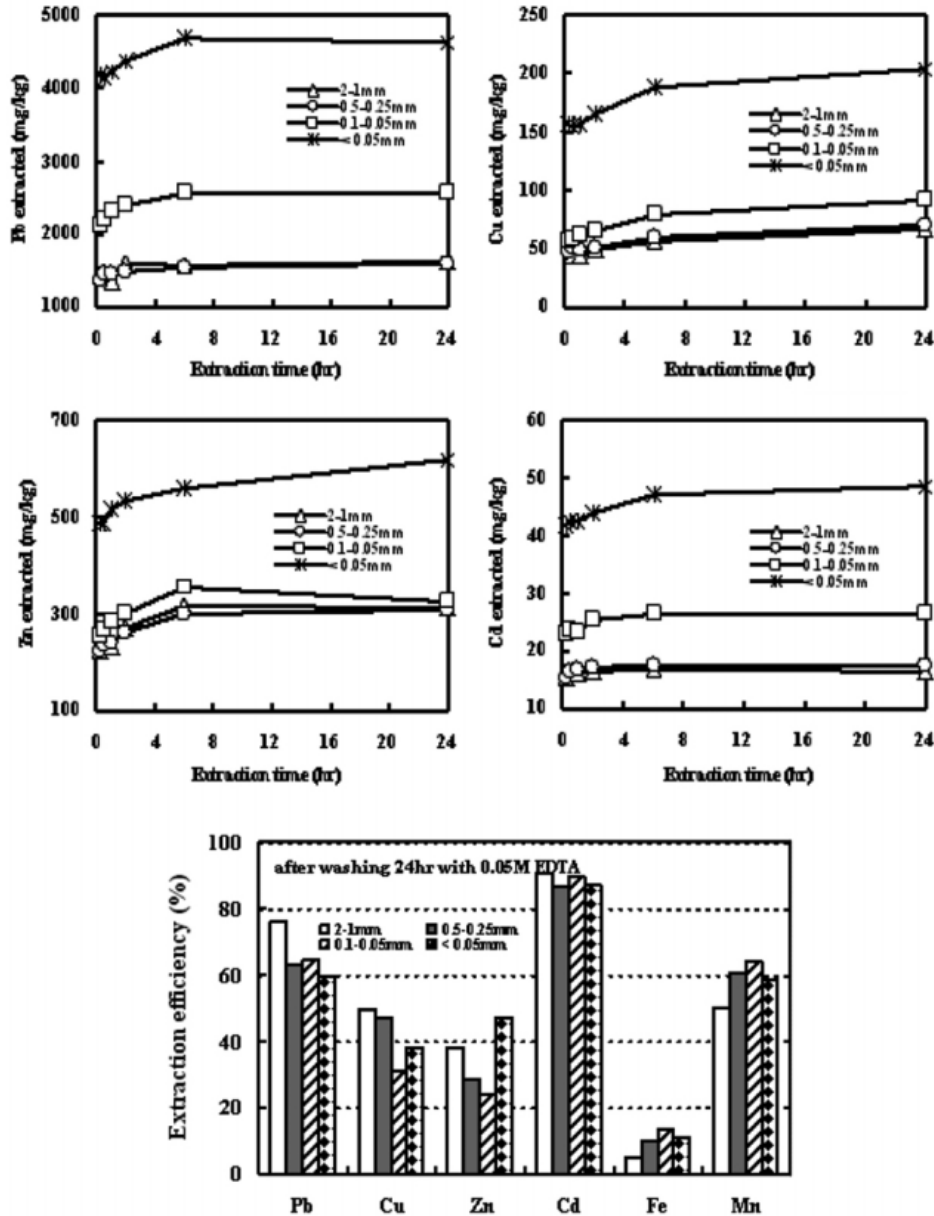


Figure 3. Extraction kinetics and extraction efficiency of heavy metals after soil washing with 0.05 M EDTA by each particle size fraction.

된다. Yarlagadda 등[9]은 Pb의 총 농도가 입자크기에 따라 일정한 농도 분포경향을 보이지 않을 뿐만 아니라 화학적 분포형태도 일정하지 않았다고 하였으며, 김 등[31]과 Ma and Rao[32]는 각 중금속의 총 농도에 따라 화학적분포가 다양하다고 제시하였다.

한편, 이들 입자크기에 따른 오염토양을 0.05 M EDTA로 토양세척한 이후의 중금속 분포형태를 살펴본 결과 환원성, 산화성, 잔류성 형태의 농도가 상당히 감소하였으며 입자가 작을수록 잔류성 부분이 상대적으로 많은 비율을 차지하고 있었다. 특히, 토양세척 이전의 환원성 형태의 비율이 35~49%(Pb 농도 1000 mg/kg 이상)에서 토양세척 이후에는 2% 이하(Pb 농도 60 mg/kg 이하)로 상당히 감소하였으며 입자크기가 작을수록 제거효율이 적었다(Figure 4 참조). 또한, 그림 상으로 토양세척 이후의 교환성과 잔류성의 비율이 증가된 것으로 보이지만, 이는 환원성과 잔류성의 Pb화합물이 킬레이트반응에 의해 파괴되면서 대부분이 추출에

의해 제거되고 나머지 일부는 보다 이동이 용이한 화합물상태로 전환됨에 따라 상대적으로 교환성과 잔류성의 비율이 증가된 것으로 사료된다 [33,34].

Figure 5에서 Cu 경우는 다른 중금속들과는 달리 산화성 형태(F4)의 비율이 높게 나타났으며 입자크기에 따른 차이도 적었다. 토양세척 이전의 토양입자 별 Cu는 대부분이 산화성 형태가 47~70%를 차지하고 있었으며, 그 다음으로 잔류성(F5)이 22~50%이었고 환원성 형태(F3)는 10% 이하였다. 이 결과는 많은 연구자들[30-32,35]의 연구결과 일치하였다. 그러나, Cu의 화학적 형태에서 비교적 적은 비율을 차지하는 환원성 형태는 거의 제거된 반면에 산화성과 잔류성 형태는 전체 중 차지하는 비율이 높다는 것을 고려한다면 상당히 적은 양이 제거된 것으로 볼 수 있다. 또한, 산화성 형태의 Cu는 EDTA를 추출용매로 토양세척하였을 때 0.25 mm 이상의 입자에서는 추출효과가 거의 없는 반면에 0.25 mm 이

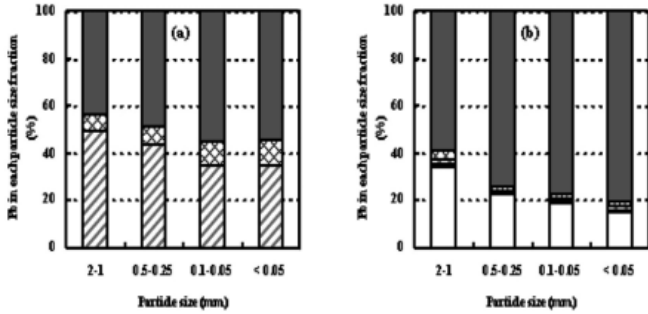


Figure 4. Chemical partitioning and concentration of Pb before (a) and after (b) soil washing with 0.05 M EDTA in each particle size fraction for contaminated soil.

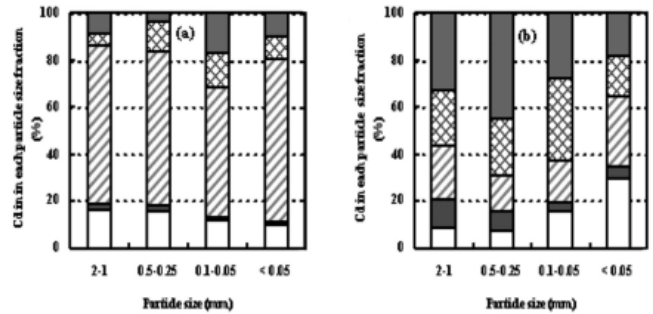


Figure 7. Chemical partitioning and concentration of Cd before (a) and after (b) soil washing with 0.05 M EDTA in each particle size fraction for contaminated soil.

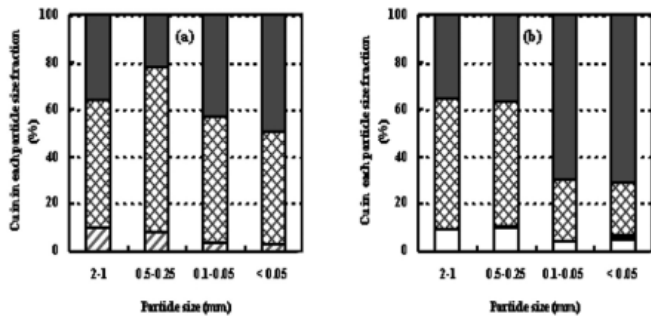


Figure 5. Chemical partitioning and concentration of Cu before (a) and after (b) soil washing with 0.05 M EDTA in each particle size fraction for contaminated soil.

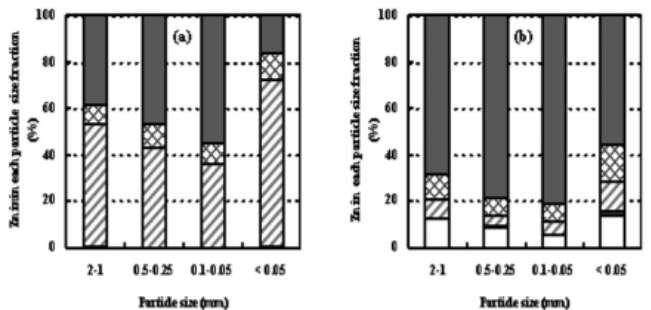


Figure 6. Chemical partitioning and concentration of Zn before (a) and after (b) soil washing with 0.05 M EDTA in each particle size fraction for contaminated soil.

하에서는 다소 효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 유기물이나 황화물과 결합되어 있는 산화성 형태의 Cu가 킬레이트반응에 의한 EDTA용매보다는 무기산(HCl 등) 등 산화반응에 의한 유기화합물의 분해를 통해 Cu를 추출하는 것이 더 효과적임을 의미한다. 또한, 본 연구결과 중 작은 입자에서의 중금속 추출효율이 다소 높게 나타나는 이유는 다른 화합물 형태의 Cu 제거보다 주로 산화성 형태의 Cu가 제거되었기 때문인 것으로 보인다. Cu는 주로 유기물과 결합하여 상당히 안정한 organic-Cu 화합물을 형성하며 토양에서 대부분 산화성 형태(F4)로 존재한다. Hickey와 Kittrick[35]는 6년 이상의 오염토양 및 침전물에서 Cu는 주로 환원성, 산화성, 잔류성 형태로 결합되어 있었으며 이 중 산화성 형태가 30%이었음을 제시하였다. 이외 많은 연구자들도 중금속의 화학적 분포형태는 다양한 원인에 따라 다양한 비율을 보이지만, 공통적으로 Cu는 유기물과 주로 결합된 형태로 존재한다고 주장하였다[30-32,36].

Figure 6에서 Zn 경우 토양세척 이전의 입자크기에 따른 화학적 분포 형태를 분석한 결과 입자크기에 따라 다소 차이가 있었지만, 그 차이는 크지 않았다. Zn의 화학적분포 형태는 Pb와 마찬가지로 환원성과 잔류성 형태가 90%로 대부분을 차지하였으며, 이 중 환원성이 36~72%이었다. 본 결과는 Levy 등[30]의 연구결과(Zn은 주로 환원성 형태로 존재)와 일치하였는데, 그는 산성토양에서조차도 Zn은 주로 Fe/Mn산화물인 환원성 형태로 존재한다고 제시하였다. 본 연구의 오염토양을 입자별로 0.05 M EDTA를 이용하여 토양세척하였을 때 Zn의 화학적분포 형태는 Pb와 마찬가지로 토양세척 이전의 환원성 화합물의 농도가 435~939 mg/kg에서 토양세척 이후에 35~90 mg/kg로 90% 이상 제거되었고, 이 외에도 산화성 형태의 화합물이 16~44% 정도가 제거되었다. 그러나, 잔류성은 거의 제거되지 않았다. Zn 역시 교환성과 잔류성 형태의 비율은 중금속의 제거에 따른 상대적인 증가를 보였다.

Figure 7에서 Cd은 입자크기가 작을수록 총 농도가 증가하는 경향을 보였지만, Cd의 화학적분포 형태비율은 입자크기와 무관한 것으로 나타났다. 토양세척 이전의 입자크기 별 화학적분포 형태를 살펴보면, 잔류성(F5)이 다른 중금속들(16~55%)과 비교하여 상당히 적은 비율인 4~17%를 보인 반면에 교환성(F1)은 다른 중금속들(모두 0.5% 이하)에 비해 다소 높은 비율인 10~16%를 보였다. 또한, 본 연구의 중금속들 중 Cd의 환원성(F3) 비율이 가장 높은 비율인 55~69%를 보였는데, 이 결과는 Cd이 주로 환원성 형태로 존재한다고 하는 Levy 등[30]의 연구결과와 일치하였다. 그러나, Cd의 화학적분포 형태는 여러 연구자들마다 다양한 결과를 보인다고 제시하였는데, Ma와 Rao[32]는 Cd의 91%가 잔류성 형태로, Li와 Shuman[37]은 산화성과 잔류성 형태로, 김 등[31]은 각 부분 골고루 분포되어 있다고 제시하였다. 이와 같이 Cd의 다양한 화학적 분포 형태는 총 농도[31,32]와 토양 내에서의 흡착[38]에 의한 영향이라 제시하였다. 한편, 이들 토양을 0.05 M EDTA로 토양세척한 이후 Cd의 화학적 분포형태는 Pb와 Zn에서처럼 Cd의 환원성 부분의 농도가 12~39 mg/kg에서 0.4~2.2 mg/kg로 95% 이상의 제거율을 보였으며, 다른 중금속들과는 달리 모든 화학적 분포형태(F1~F5)에서 전체 골고루 제거되는 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐금속광산에서 발생된 광미에 의해 오염된 토양을 대상으로 입자크기에 따른 중금속의 추출특성을 파악하고, 토양세척 처리 전과 후의 중금속화합물의 분포형태를 규명하였다. 본 연구결과는 향후 토양세척 기술 적용시 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단되며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 광미오염토양 입자크기에 따른 pH와 EC는 입자에 따른 차이는 없었다. 총 중금속함량은 Pb, Cu, Zn, Cd에서 오염된 토양입자크기가 작을수록(1~2 mm에서 0.05 mm 이하로) 증가하는 경향을 보였지만, Fe과 Mn은 입자크기와는 무관하였다.

2) 토양입자크기별 토양세척(0.05M EDTA)에 의한 중금속의 추출경향은 모든 중금속에서 추출 6 h 내에 준평형상태에 도달하였다. 추출효율은 Pb과 Cu, Zn의 일부에서 입자크기가 작을수록 비교적 추출효율도 낮았지만, Cd은 입자크기에 따른 추출효율의 차이는 크지 않았다. 추출효율은 Cd이 86~91%로 가장 높은 반면에 Fe이 5~14%로 가장 적었다.

3) 광미오염토양 입자크기에 따른 중금속의 화학적 분포형태는 토양세척 이전 모든 중금속에서 거의 대부분이 환원성, 산화성, 잔류성으로 존재하였으며 특히, Pb과 Cu는 입자가 작을수록 잔류성 형태가 증가하였다.

4) 0.05 M EDTA에 의한 토양세척 이후 화학적 분포형태는 Cu를 제외하고 Pb, Zn, Cd에서 주로 환원성과 잔류성으로 존재하였고, Cu는 주로 산화성과 잔류성으로 존재하였다. 특히, Pb과 Cu는 입자가 작을수록 잔류성 형태가 증가하였다.

5) Pb, Zn, Cd에서 환원성형태의 화합물은 0.05 M EDTA에 의한 토양세척으로 90% 이상이 제거되었고 입자크기가 작을수록 제거율이 감소하였다. 또한, 이동성이 높은 교환성과 탄산염 형태는 물론이고 환원성과 산화성 형태도 충분히 제거가능성을 보였다. 따라서, 본 연구결과에 의하면 광미오염토양의 중금속 분포형태 및 추출효율은 많은 인자들 외에 광물학적 요인과 함께 토양입자크기에 좌우되는 주요인자임이 확인되었다.

사 사

본 연구는 한림성심대학의 교내연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. B. McBride, S. Sauve, and W. Hendershot, *European J. Soil Sci.*, **48**, 337 (1997).
2. J. E. Vanbenschoten, M. R. Mastumoto, and W. H. Young, *J. Env. Eng.*, **March**, 217 (1997).
3. H. A. Elliott, M. R. Liberati, and C. P. Huang, *J. Env. Qual.*, **15**, 214 (1986).
4. H. M. Freeman and E. F. Harris, *Hazardous Waste Remediation*, ed. H. M. Freeman and E. F. Harris, TECHNOMIC Publishing Co., Inc., 103 (1995).
5. R. W. Peters and L. Shem, *Metal Speciation and Contamination of Soil*, ed. H. E. Allen, C. P. Huang, G. W. Bailey, and A. R. Bowers, Lewis Publishers, 255 (1995).
6. B. J. W. Tuin and M. Tels, *Environmental Technology. Letters*, **11**, 541 (1990).
7. USEPA, *Innovative Technology Evaluation Report; BIOGENESIS-ISTM Soil Washing Technology*, EPA/540/R-93/510, Cincinnati, OH (1993).
8. J. E. Vanbenschoten, B. E. Reed, M. R. Mastumoto, and P. J. McGarvey, *Water Env. Research*, **66**, 168 (1994).
9. P. S. Yarlagadda, M. R. Mastumoto, J. E. Vanbenschoten, and A. Kathuria, *J. Env. Eng.*, **121**, 276 (1995).
10. R. W. Peters and L. Shem, *Metal Speciation and Contamination*

of Soil, ed. H. E. Allen, C. P. Huang, G. W. Bailey, and A. R. Bowers, Lewis Publishers, 255 (1995).

11. J. D. Kim, *Korean Society of Env. Eng.*, **27**, 626 (2005).
12. C. R. Evanko and D. A. Dzombak, *Groundwater Remediation Technologies Analysis Center*, Pittsburgh, PA (1997).
13. USEPA, *Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils*, Washington, D.C (1997).
14. *Agricultural Science & Tech.*, *Chemical Analysis of Soil* (1988).
15. C. A. Black, D. D. Evans, L. E. Ensminger, J. L. White, F. E. Clark, and R. C. Dinauer, *Methods of Soil Analysis*, 5th ed., American Society of Agronomy, Wisconsin (1979).
16. Y. Harada and A. Inoko, *Soil Science Plant Nutrition*, **26**, 353 (1980).
17. A. Chlopecka, J. R. Bacon, M. J. Wilson, and J. Kay, *J. Env. Qual.*, **25**, 69 (1996).
18. A. M. Ure, *Heavy Metal in Soil*, ed. B. J. Alloway, Blackie and Sons Ltd., 40 (1990).
19. A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, *Analytical Chemistry*, **51**, 844 (1979).
20. J. D. Kim and W. Namkoong, *J. Korean Society of Waste Manag.*, **20**, 125 (2003).
21. D. K. Lee, D. Y. Chung, and K. S. Lee, *J. Kor. Soc. Soil and Groundwater Env.*, **2**, 69 (1997).
22. K. G. Kim, *Monitoring and Risk Assessment of Contaminated Soils Around Mining Areas by Sequential Extraction Analysis*, Kwangju Institute of Science & Technology, Master Thesis, Korea (1998).
23. S. R. Cline, *Efficiencies of Soil Washing/Flushing Solutions for the Remediation of Lead Contaminated Soils*, Master Thesis, The College of Engineering, West Virginia University, USA (1993).
24. T. H. Christensen, *Water, Air, and Soil Pollution*, **34**, 293 (1987).
25. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, Inc. (1995).
26. J. D. Kim, *Korean Society of Env. Eng.*, **27**, 626 (2005).
27. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, Inc. (1995).
28. C. E. Martinez and M. B. McBride, *Env. Sci. & Technol.*, **32**, 743 (1998).
29. KIST, *Reclamation Technology for Wasted Mine*, Technical Report for Environmental Remediation I (1997).
30. D. B. Levy, K. A. Barbarick, E. G. Siemer, and L. E. Sommers, *J. Env. Qual.*, **21**, 185 (1992).
31. J. W. Kim, H. S. Moon, Y. K. Song, and J. H. Yu, *Korean Society of Economic and Env. Geology*, **32**, 261 (1999).
32. L. Q. Ma and G. N. Rao, *J. Env. Qual.*, **26**, 259 (1997).
33. E. K. A. Hudson, M. G. Macklin, C. D. Curtis, and D. J. Vaughan, *Env. Sci. & Technol.*, **30**, 72 (1996).
34. M. V. Ruby, A. Davis, and A. Nicholson, *Env. Sci. & Technol.*, **28**, 646 (1994).
35. M. G. Hickey and J. A. Kittrick, *J. Env. Qual.*, **13**, 372 (1984).
36. M. McBride, S. Sauve, and W. Hendershot, *European J. Soil Sci.*, **48**, 337 (1997).
37. Z. Li and L. M. Shuman, *Soil Science*, **161**, 656 (1996).
38. B. J. Alloway, *Cadmium: Heavy Metals in Soils*, Blackie and Sons Ltd., 100 (1990).