

## 토양세척법에 의한 중금속오염 폐탄처리장 토양의 정화 : 세척액의 선정

이상환<sup>1\*</sup> · 김을영<sup>1</sup> · 서상기<sup>1</sup> · 김권보<sup>1</sup> · 김재환<sup>1</sup> · 이종근<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국농촌공사 환경지질사업처, <sup>2</sup>고려대학교 환경생태공학부

## Remediation of Heavy Metal Contamination in OBOD Site with Soil Washing : Selection of Extractants

Sang-Hwan Lee<sup>1\*</sup> · Eul-Young Kim<sup>1</sup> · Sang-Kee Seo<sup>1</sup> · Gweon-Bo Kim<sup>1</sup>  
Jae-Hwan Kim<sup>1</sup> · Jong Keun Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Office of Environmental Geology, Korea Rural Community and Agricultural Corporation

<sup>2</sup>Division of Environmental Science and Ecological Engineering, College of Life and Environmental Sciences, Korea University, Seoul, Korea

### ABSTRACT

The efficiencies of mineral acid (HCl), neutral salts (CaCl<sub>2</sub>), and chelating agent (citric acid and Na<sub>2</sub>-EDTA) were tested for extracting heavy metals from open burning and open detonation (OBOD) site soil. The extraction efficiencies of Cd, Cu, Pb and Zn from soil for various extractants were in the order of HCl > citric acid > Na<sub>2</sub>-EDTA > CaCl<sub>2</sub>. HCl (1.0 M) extracted effectively 82%, 86%, 80%, and 46% of initial total concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn, respectively. Significant negative correlations were observed between pH of extractant and amount of extracted heavy metals. Initially, examined heavy metals were predominantly bound to carbonate and Fe, Mn-oxide fraction. Though the significant amount of carbonate and Fe, Mn-oxide bounded metals were removed but a significant amount remained metals shifted to exchangeable (more mobile) fraction by HCl and citric acid extraction. The increased mobility of remaining metals could be problematic for water resources, thus careful management is needed to control the movement of heavy metals.

**Key words :** Heavy metals, OBODsite soil, Soil washing, Extractant, Sequential extraction

### 요 약 문

폐탄처리과정에서 오염된 중금속 오염토양의 정화에 있어 무기산(HCl), 중성염(CaCl<sub>2</sub>), 킬레이트제(citric acid, Na<sub>2</sub>-EDTA)들을 이용한 토양세척 가능성을 평가하였다. 실험에 사용된 추출액(HCl, CaCl<sub>2</sub>, citric acid, Na<sub>2</sub>-EDTA)들의 추출효율은 HCl > citric acid > Na<sub>2</sub>-EDTA > CaCl<sub>2</sub>의 순으로 나타났는데 HCl(1.0 M)에 의해서 Cd, Cu, Pb와 Zn이 초기농도 대비 각각 82%, 86%, 80%, 46% 정도 추출된 것으로 나타났다. 추출효율과 반응액의 pH 간에는 고도의 음의 상관관계가 존재하였다. 폐탄처리장 부지 토양 중 중금속은 탄산염결합태, Fe, Mn-산화물 결합태 형태로 존재하고 있었는데 HCl, citric acid 세척에 의해서 이들 분획의 현저한 감소가 이루어졌지만 이동성이 상대적으로 큰 치환태가 증가되는 것으로 나타났다. 이동성이 큰 분획의 증가는 지하수 오염 등의 문제를 야기시킬 수 있으므로 이에 대한 적절한 관리가 필요할 것으로 판단된다.

**주제어 :** 중금속, 폐탄처리장 토양, 토양세척, 추출제, 연속추출

\*Corresponding author : soillsf@ekr.or.kr

원고접수일 : 2008. 1. 11 게재승인일 : 2008. 3. 14

질의 및 토의 : 2008. 6. 30 까지

## 1. 서 론

다양한 경로를 통해 토양으로 유입되는 Cd, Cu, Pb, Zn 등의 중금속 및 As, Hg 등의 독성원소들은 토양 중에서 자연적으로 생분해(biodegradation)되어 소실되는 것이 아니라 생태계에 지속적으로 잔류하는 특성들을 가지고 있어 심각한 사회경제적 문제를 야기시킬 수 있다. (Kedziorek and Boury, 1999; Moutsatsou et al., 2006; Peters, 1999)

중금속의 흡착고정을 위해 fly ash, slag, 부산물퇴비 등 흡착능이 높은 산업부산물을 활용하는 기술들도 개발되고 있는데 이러한 기술들은 정화비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있으나 토양반응(pH)과 같은 토양 조건의 변화에 의해 흡착고정되었던 중금속들이 재용출될 가능성이 상존한다는 문제점을 가지고 있다.

환경 및 인간건강과 관련하여 중금속의 위해를 최소화하는 것은 토양으로부터 오염물질을 제거, 회수하는 것이 가장 확실한 방법이라 할 수 있는데 이러한 측면에서 화학적 추출에 의한 오염물질의 토양으로의 분리 및 회수는 다양한 오염토양 정화방법 중 유용한 방법이라 할 수 있다.

토양으로부터 중금속의 이동성(탈착·분리)을 강화시키는 기작은 산도의 변화, 용액 중 이온강도의 변화, 산화환원전위의 변화, 오염물질과의 복합체 형성 등을 들 수 있다(Moutsatsou et al., 2006). 중금속의 경우와 같이 수용해도(water solubility)가 낮은 오염물질을 토양으로부터 효율적으로 제거하기 위해서 산이나 킬레이트제 등의 첨가가 요구되는데 추출제로 Na<sub>2</sub>EDTA 등의 킬레이트제, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등의 무기산, citric acid, acetic acid 등의 유기산들이 활용되어 왔다(Semer and Rebbby, 1995; Sun et al., 2001; Tokunaga and Toshikatsu, 2002).

토양세척공법의 효율에 영향을 미치는 인자들로는 세척액의 종류, 오염물질의 물리화학적 특성 및 토양 중 존재 형태, 그리고 토성, pH, CEC, 그리고 토양유기물함량 등의 토양인자들이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

오염토양의 세척공법을 이용한 정화에 대한 다수의 연구들이 수행되고 있으나 보고된 연구들 대부분의 경우 인위오염도에 대한 연구 또는 단일 오염물질에 의한 오염토양에 대한 연구들이 대부분이라 할 수 있다. 인위오염도의 경우 처리된 오염물질(중금속)이 대부분 토양 내에서 이온치환부위(ion-exchange positions) 등 특정 흡착부위에 흡착된 양태로 존재하여 침출액으로의 탈착이 용이하게 이루어지는 조건이라 할 수 있는데, 실제 현장오염토양의

경우 aging등의 과정을 통해 인위오염에 비하여 토양입자와 강하게 결합되어 있는 것이 일반적이라 할 수 있으며 단일 오염물질에 의한 오염보다는 2종 이상의 다양한 오염물질로 오염되어 있는 것이 보다 일반적이라 할 수 있다(Peters, 1999; Davis and Singh, 1995).

오염의 특성에 있어서 휴·폐광산 등의 모암 유래의 오염과 사적장 등과 같이 외부에서 지속적으로 오염물질의 부하가 이루어진 오염, 즉 오염의 경로에 의해서 오염물질이 토양중 존재형태 등 그 특성에 있어 차이를 보일 수 있고 오염특성의 차이가 세척 등 정화효율에 영향을 미칠 수 있는데 중금속오염토양의 정화방법으로서 토양세척에 대한 연구는 휴·폐광산과 연관된 오염에 주로 집중되어 있다고 할 수 있다.

국내에는 다수의 폐탄처리장이 존재하고 있고 폐탄처리장의 대부분은 노지소각 및 폭파(open burning and open detonation)형태로 폐탄약 및 유해물질들을 처리해왔던 것으로 파악되고 있다.

본 실험은 30여년간 폐탄처리장으로 활용되는 과정에서 Cd, Cu, Pb, Zn 등으로 복합오염된 토양의 토양세척법을 이용한 정화에 있어 HCl, CaCl<sub>2</sub>, citric acid, Na<sub>2</sub>-EDTA 등 상용화된 추출제의 추출효율을 비교 평가하고, 현장적용성과 관련하여 선발된 세척제의 최적조건(추출시간 등)을 규명하며, 세척후의 오염물질의 존재형태의 변화를 확인하여 세척토양의 적절한 관리방안을 도출하기 위하여 수행되었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 토양

실험에 사용된 토양은 30여년간 폐탄처리장으로 사용되었던 부지에서 채취하여 실험재료로 사용하였는데 표토(0~30 cm)에서 채취하여 음건한 후 2 mm체로 거른 후 사용하였다.

실험대상 토양에 대하여 pH(soil : H<sub>2</sub>O = 1 : 5), 유기물(Turin 법), CEC(NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 포화 증류법), 입경분포(습식체분석법) 등의 토양특성에 대한 분석을 수행하였다.

토양 중 중금속의 농도는 가용성 함량의 경우 0.1 N HCl로 추출하였고 총함량(Total content)의 경우 왕수(aqua regia, HNO<sub>3</sub> : HCl = 1 : 3)를 이용하여 완전히 분해시킨 후 0.45 μm membrane filter를 이용하여 여과한 후 inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES, Varian, 700-ES, USA)를 이용하여 정량하였다.

**2.2. 중금속 추출시험**

2.2.1. 추출액별 추출효율평가

폐탄처리장 부지 중금속 오염토양의 토양세척실험은 강산인 HCl, 중성염 CaCl<sub>2</sub>, 킬레이트제로 유기산 citric acid, 합성킬레이트제인 Na<sub>2</sub>-EDTA 4종류 추출액을 이용하여 수행하였는데 HCl, CaCl<sub>2</sub>, citric acid의 경우 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 M, Na<sub>2</sub>-EDTA는 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 M 로 조절하여 추출액의 농도에 따른 추출효율을 비교하였다. 추출시험은 고액비를 1 : 10(2 g : 20 mL)으로 하여 100 분간 진탕 후 원심분리하고 여액을 0.45 µm membrane filter를 이용하여 여과 후 여액중의 중금속 농도를 ICP로 정량하여 세척액별 추출효율을 평가하였다.

2.2.2. 추출시간별 추출효율

추출액 중 추출효율이 높다고 평가된 추출제 HCl (1.0 M)과 citric acid(1.0 M)을 고액비를 1 : 10(2 g : 20 mL)로 하고 100 rpm으로 교반하면서 10, 20, 50, 100, 200, 400분 마다 여액을 채취하여 여액중의 중금속 농도를 측정하여 시간별 추출효율을 평가하였다.

2.2.3. 추출전후의 토양 중 중금속의 형태별 정량 (sequential extraction)

추출전후의 토양 중 중금속의 존재 형태별 정량은 Teisser et al.,(1979)의 방법에 의해 수행하였는데 이 방법에 의하면 토양 중 중금속을 5개의 형태로 대별하는데 그 형태와 분획방법은 다음과 같다.

- 치환태(exchangeable fraction) : 1.0 M MgCl<sub>2</sub>(pH 7.0)으로 1시간 추출
- 탄산염결합태(carbonates bounded fraction : 1 M NaOAc (pH 5.0 with acetic acid)로 5시간 추출
- Fe, Mn산화물 결합태(Fe, Mn-oxide bounded fraction : 0.04 M NH<sub>2</sub>OH · HCl in 25%(v/v) acetic acid (pH 2)로 96°C에서 2시간 추출
- 유기물결합태(organic matter bounded fraction) : 0.02 M HNO<sub>3</sub> + 5 mL의 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(pH 2)로 85°C에서 2시간 추출후 3.2 M NH<sub>4</sub>OAc(in 20% HNO<sub>3</sub>)로 상온에서 30분간 추출

- 잔류태(residual fraction) : aqua regia(50 mL HCl + 150 mL HNO<sub>3</sub> + 800 mL DW)로 90°C에서 3시간 추출
- 실험에 사용된 모든 기구들은 7.5 MHNO<sub>3</sub> 용액에 2시간 이상 침적 후 증류수로 세척하여 실험에 사용하였으며 중금속 추출 및 정량 시 공시료(reagent blank)와 반복시료(replicate sample)를 배치하여 분석결과에 대한 품질관리를 수행하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 토양의 물리화학적 특성**

실험에 사용된 토양의 주요 이화학적 특성은 다음의 Table 1과 같다. 토양은 약산성(pH 6.67)의 토양반응을 보이고 있었고 유기물함량이 0.89%로 낮고 토성도 비교적 거친 토성에 해당하는 사양토(sandy loam)로 양이온치환용량(CEC: Cation Exchange Capacity)로 평가되는 흡착보유능은 10.37 cmolkg<sup>-1</sup>의 낮은 물질 흡착보유능을 보이고 있었다.

토양 중 중금속의 부착(고정)과 이동성에 영향을 미치는 인자들로는 pH, 중금속의 농도, 토양의 흡착보유능, 유기물함량, 오염 후 경과시간, 다른 무기원소의 함량 등으로 알려져 있다. Tyler and McBride(1982)는 pH, CEC, Fe-Mn oxides, 점토함량, 유기물 함량이 증가됨에 따라 토양으로부터 금속의 추출이 용이하지 않다고 하였는데 이러한 측면에서 실험토양은 유기물함량이 낮고 거친 토성에 물질의 흡착보유능이 낮아 토양세척과 관련 토양의 이화학적 특성이 양호한 조건이라 할 수 있고 오염물질의 탈착 및 이동에 토양특성이 제한요소로 기능하지 않을 것임을 의미하는 것이라 할 수 있다.

**3.2. 중금속의 농도 및 존재형태**

실험에 사용된 토양은 폐탄처리장으로 30여년간 활용되었던 부지에서 채취된 토양으로 폭파작업을 집중적으로 수행되었던 지점에서 채취한 토양이다. 자료에 제시하지는 않았지만 폐탄처리장 폭파장 및 주변 지역의 경우 Cd, Cu, Pb 그리고 Zn으로 오염되어 있었고 그 외의 중금속 및 폭약성분(TNT, RDX 등)의 오염수준은 우려할 만한

**Table 1.** Physico-chemical properties of soil sample

pH	EC*	OM	CEC	Particle size distribution (%)				
				2~0.42 mm	0.42~0.25 mm	0.25~0.149 mm	0.149~0.074 mm	< 0.074 mm
(1 : 5 H <sub>2</sub> O)	dsm <sup>-1</sup>	(%)	cmolkg <sup>-1</sup>					
6.67	63.50	0.89	10.37	45.5	12.0	7.1	8.9	26.5

\* EC; Electrical Conductivity, OM; Organic Matter, CEC; Cation Exchange Capacity

**Table 2.** Heavy metal content of soil sample

0.1 N HCl extractable				Total*			
Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
mgkg <sup>-1</sup>							
10.95	5,458	328	2,639	46.56	10,936	1996	10,188

\* aqua regia extractable

**Table 3.** Results of sequential extraction tests perform before the experiment

Heavy metals	Fractions									
	Exchangeable		Carbonate bounded		Fe, Mn oxide bounded		Organic matter bounded		Residual	
mgkg <sup>-1</sup>										
Cd	4.71	(10.11)*	7.34	(15.76)	24.34	(52.29)	0.22	(0.47)	9.95	(21.36)
Cu	2.33	(0.02)	3178.56	(29.06)	5003.48	(45.75)	613.33	(5.61)	2139.16	(19.56)
Pb	1.61	(0.08)	149.02	(7.46)	789.23	(39.53)	18.05	(0.90)	1038.46	(52.02)
Zn	71.08	(0.70)	804.60	(7.90)	7559.23	(74.19)	1128.69	(11.09)	625.27	(6.14)

\* % of each fraction in parenthesis

수준은 아니었다. 다음의 Table 2에 실험토양의 주요 오염물질의 함유수준을 나타내었다. 주요 오염물질에 의한 오염수준은 총합량이 Cd, Cu, Pb, Zn이 각각 46.56, 10,936, 1,996, 10,188 mgkg<sup>-1</sup>으로 나타났고 0.1 N HCl 가용성분은 각각 10.95, 5,458, 195, 2,639 mgkg<sup>-1</sup>로 나타났는데 각각 총합량의 23.5, 49.9, 9.76, 25.9%로 Cu가 다른 원소들에 비해 가용성 분포비가 높고 Pb가 상대적으로 낮은 것으로 나타났다.

폐탄처리장 지역의 배경농도를 파악하고자 처리장으로부터 1 km 상하류부에서 채취한 토양의 오염도가 전함량을 기준으로 Cd, Cu, Pb와 Zn이 각각 1.21, 9.38, 40.21, 69.34 mgkg<sup>-1</sup>으로 나타나 30여년간 지속된 폐탄처리과정에서 토양으로 다량의 오염물질이 유입되었음을 알 수 있다.

연속추출법에 의해 파악된 토양 중 중금속의 형태별 분포양상은 다음의 Table 3과 같다. 실험토양 중 중금속들의 주요한 존재형태는 carbonate 결합태와 Fe-Mn oxides 결합태인 것으로 나타났는데 이들 두형태로 존재하는 금속들은 Cd, Cu, Pb, Zn이 각각 총합량의 68.1, 74.8, 46.9, 82.1%에 해당하는 것으로 나타났다.

중금속의 존재형태에 있어 특징은 Fe, Mn-oxide결합태와 carbonate결합태가 주요한 형태라는 사실은 이는 휴·폐광산 등에서 관찰되는 중금속 오염의 일반적인 양태, 즉 잔류태의 함유비가 높은 것과는 구별되는 특징이라 할 수 있다. Davies et al.,(2003)은 휴·폐광산 지역 오염토양에서 금속은 매우 낮은 용해도(solubility), 생물학적 유효도

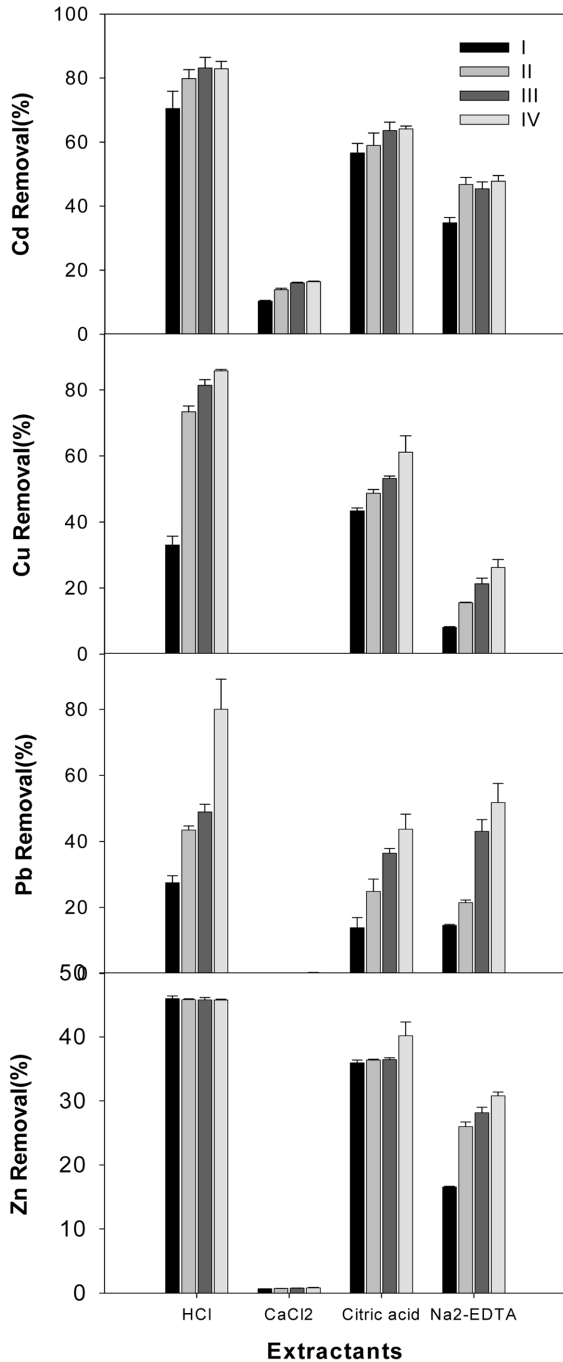
(bioavailability)를 갖는다고 하였다. 이러한 측면에서 Fe, Mn-oxide결합태가 주요한 형태라는 점은 잔류태의 비중이 높은 토양에 비해 상대적으로 추출이 용이할 수 있다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

모양구성성분으로 금속이 함유된 것이 아니라 외부에서 지속적으로 유입된 오염임을 감안할 때 실험토양에서 치환태의 함유비가 Cd, Cu, Pb와 Zn이 각각 10.11, 0.02, 0.08, 0.70%로 매우 낮다고 할 수 있는데 실험토양에서 치환태의 존재비가 현저히 낮은 토양반응에 의한 영향이라 볼 수 있다. 실험토양의 토양반응(pH)이 6.67으로 중성에 가까운 반응을 보이고 있었는데 Peters(1999)는 이 pH 영역에서 중금속은 지극히 제한적인 부분만이 치환태 형태로 존재한다고 보고한 바 있다.

**3.3. 추출액별 추출효율**

세척액별, 세척액의 농도별 세척효율은 다음의 Fig. 1에 나타내었다. 추출액별 추출효율은 HCl > citric acid > Na<sub>2</sub>EDTA > CaCl<sub>2</sub>의 순으로 추출효율이 높은 것으로 나타났다.

Cd은 HCl에 의한 추출효율이 가장 우수한 것으로 나타났는데 HCl의 농도 즉 산의 강도를 증가시키에 따라 0.5 M까지는 추출효율이 증가하였으나 그 이상의 강도에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며, 0.5 M HCl에 의해서 총합량의 85%가 추출되는 것으로 나타났다. Citric acid에 의해서는 최고 65%가 추출되었고 Na<sub>2</sub>-EDTA(0.1 M)에 의해서는 48% 정도 추출되었으며 중성염



**Fig. 1.** Metal removal efficiencies with various extractants. I; 0.1 M for HCl, CaCl<sub>2</sub>, citric acid, 0.01 M for EDTA, II; 0.25 M for HCl, CaCl<sub>2</sub>, citric acid, 0.025 M for EDTA, III; 0.5 M for HCl, CaCl<sub>2</sub>, citric acid, 0.05 M for EDTA, IV; 1.0 M for HCl, CaCl<sub>2</sub>, citric acid, 0.1 M for EDTA.

인 CaCl<sub>2</sub>에 의해서는 총합량의 16% 정도만이 추출되는 것으로 나타났다.

Cu는 당초 총합량 기준으로 10,936 mgkg<sup>-1</sup> 함유되어 있었으나 1M HCl에 의해 총합량의 86%인 9,376 mgkg<sup>-1</sup>

정도가 추출된 것으로 나타났고 1 M citric acid에 의해서는 초기농도의 61%가 추출되었고 Na<sub>2</sub>-EDTA에 의해서는 초기농도의 26% 수준인 2,864 mgkg<sup>-1</sup>이 추출된 것으로 나타났으며 중성염인 CaCl<sub>2</sub>에 의해 추출되는 Cu의 양은 총합량의 0.02% 수준으로 극히 미미한 양만이 추출된 것으로 나타났다.

Pb의 경우 토양의 주요 오염물질 중 그 존재형태에 있어 residual 형태가 상대적으로 우세하다는 점에서 다른 금속들과는 구별되는 특성을 가지고 있다고 할 수 있는데, HCl에 의해서는 최고 80% 수준이 추출되어 최고 추출효율을 보였고 이어서 Na<sub>2</sub>-EDTA에 의해서는 52% 정도, citric acid에 의해서는 44% 수준이 추출되는 것으로 나타났다. Pb의 추출에 있어 추출효율은 80%의 수준으로 Cu와 비교할 때 큰 차이가 없다고 할 수 있지만 추출량에 있어서는 9,376 mgkg<sup>-1</sup>이 추출된 Cu와 비교해볼 때 현저한 차이가 있다고 할 수 있는데 이는 토양중의 중금속의 존재형태와 연관되어 있다고 할 수 있다. 전술하였던 바와 같이 Cu의 경우 carbonate 결합태와 Fe, Mn oxide 결합태가 전체의 78%에 달하여 상대적으로 추출효율이 높은 분획의 비중이 높았던 반면 Pb의 경우 잔류태의 비중이 50% 정도에 달하고 있다는 점이 추출양에 영향을 미쳤다고 할 수 있다.

Zn는 주요 토양오염물질 중 가장 추출효율이 낮은 것으로 확인되었는데 HCl에 의해서는 최고 46% 정도 추출된 것으로 나타났고 citric acid에 의해서는 총합량의 40%에 해당하는 4,092 mgkg<sup>-1</sup> 정도가 추출된 것으로 나타났으며 Na<sub>2</sub>EDTA에 의해서는 총합량기준 31% 정도가 추출액으로 이동된 것으로 나타났다.

Zn의 경우 HCl에 의한 추출에서 통계적으로 유의할 만한 수준은 아니었지만 산의 강도가 가장 낮은 0.1 M HCl추출효율이 가장 높았고 산의 강도가 증가됨에 따라 추출효율은 오히려 낮아지는 것으로 나타났다. HCl의 농도 증가에 따른 추출효율의 증가가 이루어지지 않음은 다소 예외적인 결과라 할 수 있다. 이와 유사한 결과로 Moutsatsou et al.,(2006)은 광산의 중금속 오염토양을 대상으로 한 세척실험에서 산의 강도를 증가시켜도 중금속의 추출효율에 차이가 없거나 효율이 저감되는 현상을 확인한 바 있다. HCl의 강도 증가에 따라 추출효율이 증가되지 않는 현상들은 M(heavy metal)-Cl와 같은 염화물형성에 의한 침전(precipitation) 형성 혹은 MFeS<sub>2</sub>와 같은 황산염광물에 고정 등에 의한 결과라 볼 수 있다. 과도한 양의 Cl은 고상입자의 표면에 막을 형성하여 침전물을 생성하게 하는 이온의 용출을 야기하는 것으로 알려져 있다

(Moutsatsou et al., 2006).

HCl의 경우 다수의 연구자들에 의해 금속성분을 토양으로부터 추출하는 데 활용되어 왔는데 HCl에 의한 금속 추출의 주요 기작은 토양용액의 반응(pH)을 낮춤에 의한 탈착(desorption)의 촉진과 특정금속을 함유하는 Fe, Mn-oxides와 같은 토양구성성분의 용출을 촉진하는 것이라 할 수 있다.

CaCl<sub>2</sub>에 의한 세척은 치환부위(exchangeable site)에 상대적으로 약하게 흡착고정되어 있던 이온(중금속)들이 Ca<sup>2+</sup> 이온에 의해 치환되어 용출되는 양이온치환현상에 의한 것이다. CaCl<sub>2</sub>를 이용한 세척실험은 제한적으로 수행되었으나 Steven and Brian(1995)는 Pb인위오염토에서 CaCl<sub>2</sub>에 의하여 약 36%의 제거효율이 있었다고 보고한 바 있고 Lim et al.,(2004)의 경우도 0.5 M CaCl<sub>2</sub>에 의해 300 mgkg<sup>-1</sup>Pb, 50 mgkg<sup>-1</sup>Cd가 45% 정도 제거되었다고 보고하였다. 본 실험에서 CaCl<sub>2</sub>의 추출효율이 낮았던 것은 토양중 중금속의 존재형태들에 있어 exchangeable 분획의 함량이 Cd, Cu, Pb 그리고 Zn가 각각 10.11, 0.02, 0.08, 0.70%로 극히 낮은 수준이었던 데서 비롯되는 결과라 보여지며 상기의 연구들에서 CaCl<sub>2</sub>에 의해 상당량의 중금속이 추출될 수 있었던 것은 인위적으로 처리된 중금속의 상당부분이 치환부위에 약하게 흡착, 결합되어 높은 추출효율을 보일 수 있었다고 할 수 있다.

HCl 등의 무기산이나 합성 chelate 제인 EDTA 등에 비해 많은 연구들이 수행되지는 않았지만 추출제로서의 산의 기능과 chelate제의 기능을 동시에 갖고 있는 citric acid는 Fukukawa and Tokunaga(2004)에 의해 친환경적인 추출제로서 그 적용성이 우수하다고 보고된 바 있다. Citric acid에 의한 금속의 추출은 두가지 기작에 의해 이루어진다고 할 수 있다. 금속이 pH < 2인 경우 대부분 용존이온의 형태로 존재하기 때문에 고농도의 citric acid의 경우 추출액의 반응이 낮아 pH의 저하의 효과가 우선이고 pH > 2인 조건에서는 metal-citrate 복합체 형성에 의한 추출이 그것이다(Fukukawa and Tokunaga, 2007). 선행연구들에서는 EDTA가 citric acid에 비해 우수하다고 보고한 사례들이 대부분이라 할 수 있는데 본 실험의 결과처럼 특정 조건에서는 오히려 citric acid의 추출효율이 높은 것을 보고한 사례도 있는데 Palma and Mecozzi (2007)는 강한 산성이 유지되는 조건에서는 citric acid의 추출효율이 Na<sub>2</sub>EDTA보다 우수하다고 하였다. Wasey et al.,(1998)도 citric acid와 같은 유기산은 EDTA와 같은 합성킬레이트나 무기산에 비하여 Ca, Mg, Fe와 같은 공존 이온들에 대한 선택성이 EDTA나 강한 무기산에 비하

여 상대적으로 약하여 이들 물질들을 제한적으로 용출시키는 등 토양특성에 대한 고관정도가 약하고 추출 후 잔류성분에 의한 내수성입단의 형성을 촉진효과가 있다고 하였다.

EDTA는 다수의 연구자들에 의해 중금속의 추출에 있어 그 추출효율이 우수함이 보고되고 있는 킬레이트제로 금속과의 복합체 형성능(complexing capacity)이 우수하고 지하수 및 토양 중 생분해도가 낮아 중금속과 매우 안정한 복합체를 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있는 반면 Fe, Ca, Mg 등에 대한 낮은 선택성으로 인해 이들 이온이 고농도로 존재하는 경우 이들과 우선적으로 결합하는 특성을 가지고 있다. Kim et al.,(2003)은 pH 4-6의 범위에서는 EDTA와 형성되는 복합체의 안정화도는 Fe<sup>3+</sup>-EDTA > Cu<sup>2+</sup>-EDTA > Pb<sup>2+</sup>-EDTA > Zn<sup>2+</sup>-EDTA > Ca<sup>2+</sup>-EDTA 순이라고 보고하였으며 본 실험토양에는 1.3% 정도(data not shown)로 파편 등에서 유래된 Fe의 함량이 매우 높은 것이 EDTA에 의한 중금속의 추출효율이 낮은 요인의 하나가 될 수 있다고 보여진다. Ca이온에 의한 우선적 흡착도 요인이 될 수 있는데 이 경우 반응시간이 길어질 경우 Cu<sup>2+</sup>에 대한 친화도(logK<sub>cu</sub>-EDTA)가 18.79로 Ca의 logK<sub>ca</sub>-EDTA인 10.59에 비해 매우 강함으로 해서 Cu<sup>2+</sup> + CaEDTA<sup>2-</sup> → CuEDTA<sup>2-</sup> + Ca<sup>2+</sup>의 치환반응이 일어날 수 있다고 알려져 있다(Palma and Ferrantelli, 2005). 그러나 본 실험에서는 100분 정도로 제한된 시간에서 추출이 수행되어 장기간 추출 시 일어날 수 있는 Ca의 Cu치환반응이 일어나는지 여부는 확인하지 못하였다.

### 3.4. pH의 영향

다음의 Fig. 2에 추출액의 pH와 추출량과의 관계를 나타내었다. Fig. 2에 나타냈듯이 실험토양에서 중금속의 추출에 있어 pH가 지대한 영향을 미치고 있음이 확인되었다.

pH와 추출량의 상관관계에 있어 기울기(slope)의 크기에 따라 pH조작에 의한 추출량의 증대가 용이하고 토양 세척(soil washing) 및 원위치 토양세정(soil flushing) 등이 용이한 정도를 표현해 준다고 할 수 있으며 이러한 측면에서 볼 때 실험 토양에서는 Cu > Cd > Zn > Pb의 순으로 추출이 용이하다고 볼 수 있다.

산(성)용액에 의한 금속의 용출기작은 이온치환(ion exchange) 혹은/그리고 산에 의한 용해에 의해 이루어진다. Fe/Al(Mn) oxide가 토양 중 금속의 흡착에 관여하고 있는 경우 용액의 반응이 Fe, Al 등의 산화물이 용해가 일어날 수 있는 pH에서는 금속의 탈착기작에 있어 이온치환반응에서 용해반응으로 이동된다고 알려져 있다(Kuo

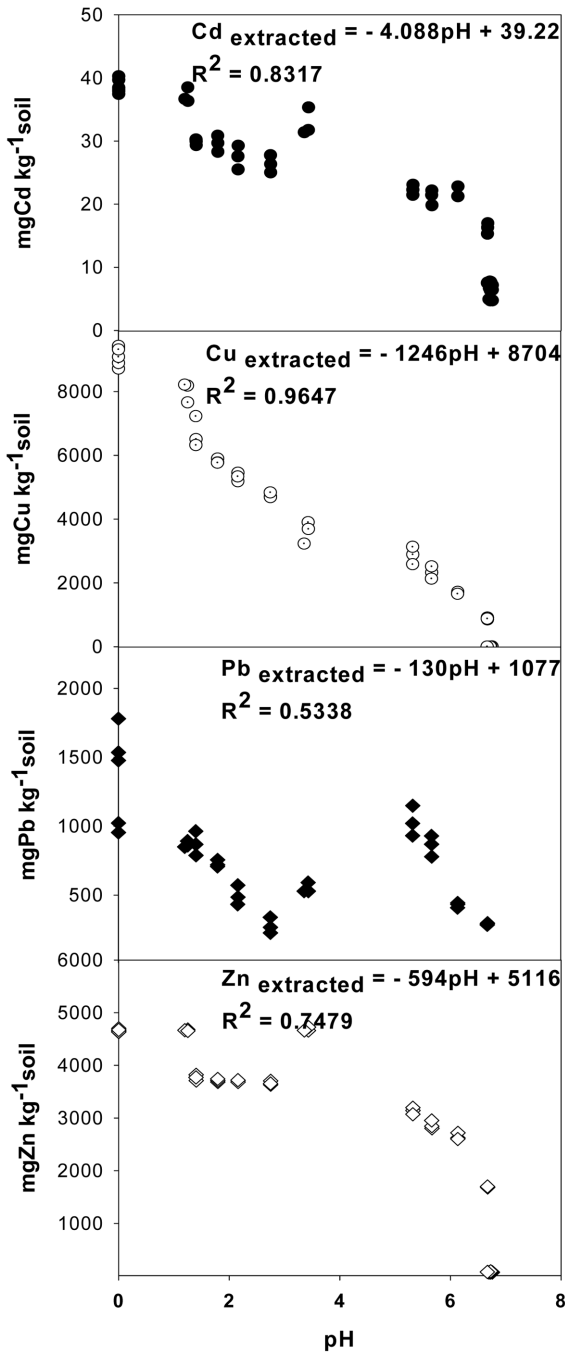


Fig. 2. Effect of extractants pH on the extracted amount of heavy metals (total fraction).

et al., 2006).

실험토양은 중금속의 주요한 존재형태가 carbonate결합태 및 Fe, Mn-oxide 결합태임으로 약산조건에서는 치환반응, 강산성조건에서는 Fe, Al 등의 산화물이 용해되면서 중금속이 탈착되는 것이라 할 수 있으며 HCl, citric acid의 추출효율이 다른 추출제(CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>-EDTA)에 비

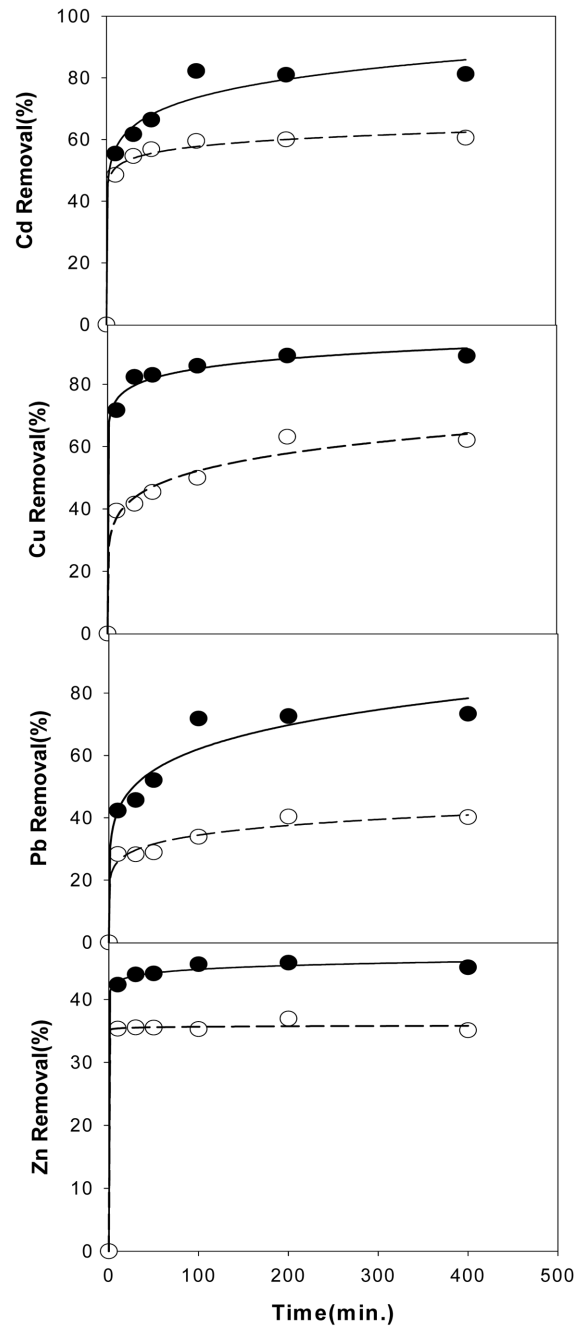


Fig. 3. Kinetics of extraction of heavy metals from soil with HCl (1.0 M) and citric acid (1.0 M). ●; HCl, ○; Citric acid.

하여 높은 것은 상당부분 중금속의 존재형태에서 기인하는 결과라 볼 수 있다.

### 3.5. 추출시간에 따른 추출효율

추출속도(시간에 따른 추출량)는 오염토양정화에 소요되는 시간과 추출액의 농도를 결정함에 있어 중요한 인자라 할 수 있다(Yu and Klarup., 1994). 추출시간에 따른

추출량의 변화를 확인하기 위하여 1 M HCl과 1 M citric acid를 이용하여 시간대별 중금속 추출량의 변화를 확인한 결과를 다음의 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸 것처럼 추출대상 중금속 Cd, Cu, Pb, Zn은 초기 100분간 추출량의 대부분이 추출되고 이후에는 거의 변화가 없거나 미미한 양이 추가적으로 추출되는 양태를 보였다. 이론적으로 시간에 따른 중금속의 추출량은 추출제에 의한 금속의 탈착특성에 영향을 받는다고 할 수 있으며 금속추출과 관련한 다수의 연구들에서 초기 수십분(≤ 30분)내에서 신속한 탈착이 이루어지는 것이 대부분인데 Lim et al.,(2004)에 의하면 Pb와 Cd의 탈착이 15분경에 평형상태에 도달하여 그 이상의 추출시간은 추출량의 증가에 있어 미미한 영향을 미쳤다고 하였고 Ghestem and Bermond(1998) 역시 EDTA에 의해 중금속들의 추출이 초기에 신속하게 이루어짐을 보고한 바 있다.

본 실험에서 확인되는 초기에 신속한 추출은 토양중 중금속들의 존재형태에서 기인되는 결과로 볼 수 있는데 휴 · 폐금속광산의 토양에서 관찰되는 일반적인 경우처럼 residual 형태의 비중이 높은 경우 금속의 용해 및 추출액으로의 이동이 제한적으로 이루어져 추출이 장기간 이루어지는 것과는 달리 상대적으로 토양구성성분과의 결합력이 약한 carbonate 결합태 및 Fe, Mn-oxide 결합태의 함유비율이 높아 추출초기에 이들 분획이 용이하게 추출되는 것에 기인된 결과라 할 수 있다.

토양으로부터 중금속의 탈착거동특성을 묘사하는데는 Yu and Klarup(1994)등에 의해 활용된 다음의 two-constant model이 일반적으로 사용된다.

$$C = At^B$$

여기서 C는 추출된 금속의 농도, A와 B는 탈착상수를 의미한다. 다음의 Table 4에 two-constant model의 상수들을 나타내었다.

### 3.6. 추출전후의 중금속의 존재형태의 변화

추출전후의 중금속의 존재형태별 변화양태를 다음의

Fig. 4에 나타내었는데 추출액 중 효율이 높다고 판단된 HCl과 citric acid 추출토양에 대해 추출전후의 중금속 존재형태에 있어 변화를 확인한 결과이다.

Cd의 경우 HCl 추출에 의해 치환태, carbonate 결합태, Fe, Mn-oxide 결합태의 현저한 저감이 이루어졌는데 이들 분획에 있어서 당초 대비 각각 88%(4.15 mgkg<sup>-1</sup>), 83%(6.11 mgkg<sup>-1</sup>), 96%(23.59 mgkg<sup>-1</sup>)의 저감이 이루어졌고 residual의 경우도 46%(4.55 mgkg<sup>-1</sup>) 정도가 저감된 것으로 나타났다. Citric acid에 의해서도 치환태, carbonate 결합태, Fe, Mn-oxide 결합태에 있어 각각 47%(2.21 mgkg<sup>-1</sup>), 58%(4.26 mgkg<sup>-1</sup>), 95%(23.06 mgkg<sup>-1</sup>)의 저감이 이루어졌으나 residual에 대해서는 저감율이 1.25%로 거의 저감되지 않은 것으로 나타나 HCl추출과 다른 양상을 보였다.

Cu는 HCl 추출에 의해 carbonate결합태, Fe, Mn-oxide 결합태, organic matter 결합태 등에서 현저한 저감이 이루어졌고 residual의 경우도 당초 대비 1091 mgkg<sup>-1</sup> (51%)이 저감된 것으로 나타났다. Citric acid에 의해서는 carbonate 결합태의 경우 HCl과 유사한 수준으로의 저감이 이루어졌지만 HCl에서는 95% 정도 저감된 Fe, Mn-oxide 결합태에 있어서 66%가 저감되었고 residual에 대해서도 22%(468 mgkg<sup>-1</sup>)만이 저감된 것으로 나타났다. HCl, citric acid 추출에 의해 carbonate 결합태, Fe, Mn-oxide 결합태에 있어 현저한 저감이 이루어진 반면 치환태의 경우 추출후 증가하는 것으로 나타났는데 HCl 추출에 의해 152 mgkg<sup>-1</sup>, citric acid에 의해서는 402 mgkg<sup>-1</sup>의 치환태 Cu분획이 증가된 것으로 나타났다.

Pb의 경우 HCl에 의하여 carbonate 결합태에 있어서는 91%, Fe,Mn-oxides 결합태에 있어서는 89%(700 mgkg<sup>-1</sup>) 정도의 저감이 이루어졌고 residual에 있어서는도 37% 정도가 저감된 것으로 나타났다. Citric acid에 의해서는 carbonate, Fe,Mn-oxides 결합태에 있어 HCl에 비해 낮은 추출효율을 보였는데 각각 46%(169 mgkg<sup>-1</sup>), 49%(486 mgkg<sup>-1</sup>)가 추출된 것으로 나타났고, residual 형태는 citric acid 추출에 의해 45%(467 mgkg<sup>-1</sup>)가 저감된 것으로

**Table 4.** Kinetic model parameters for extraction of heavy metals

Extractant	Cd			Cu			Pb			Zn		
	A*	B*	R <sup>2**</sup>	A	B	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
HCl	0.4398	0.1116	0.8375	0.6598	0.0527	0.8119	0.2856	0.1685	0.8448	0.4162	0.0139	0.5327
Citric acic	0.4454	0.0562	0.8710	0.2634	0.1483	0.9062	0.2050	0.1155	0.9044	0.3515	0.0032	0.4905

\* The coefficients are derived from the equation, C = At<sup>B</sup>, where C = extracted heavy metal concentration at time t. A, B = desorption coefficient

\*\* correlation coefficient of the equation



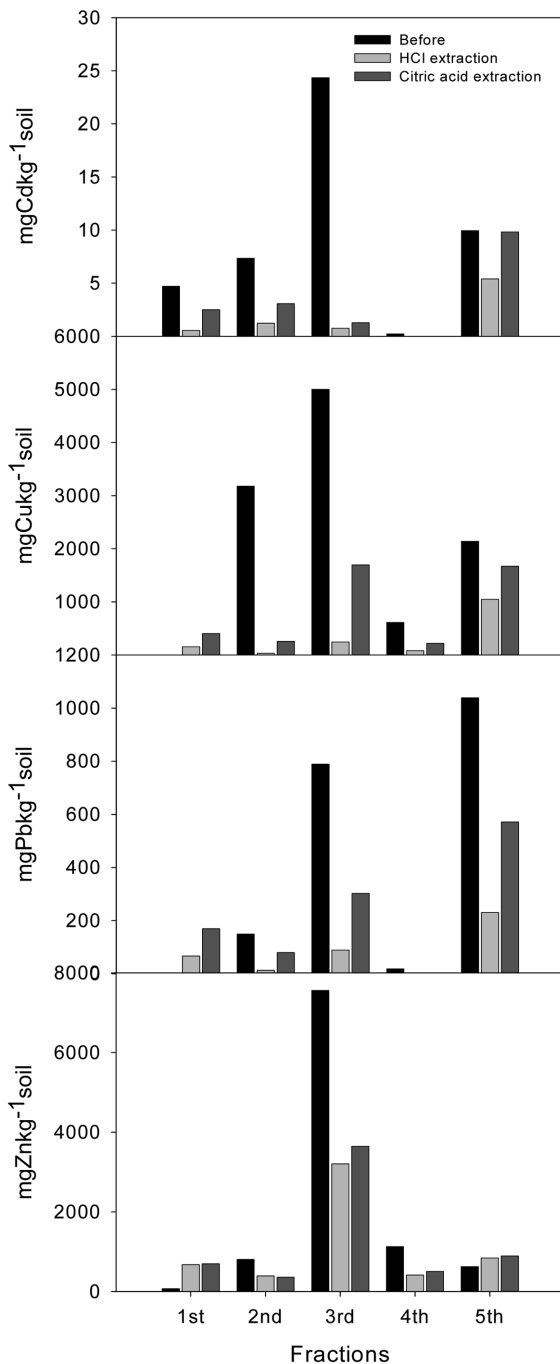


Fig. 4. Heavy metals distribution before and after extraction. 1 st; exchangeable, 2 nd; carbonated bounded, 3 rd; Fe, Mn-oxide bounded, 4 th; organic matter bounded, 5 th; residual fraction.

로 나타났다. 치환태형태의 경우 HCl추출 후  $65 \text{ mgkg}^{-1}$ , citric acid추출 후  $167 \text{ mgkg}^{-1}$ 이 증가된 것으로 확인되었다.

주요 오염물질중 추출효율이 가장 낮았던 Zn는 HCl추출에 의해 carbonate 및 Fe, Mn-oxides 결합태의 경우도 각각 51%( $412 \text{ mgkg}^{-1}$ ) 57%( $4356 \text{ mgkg}^{-1}$ ) 정도 저감되

었고 잔류태의 경우 추출전후의 변화가 없었다. Citric acid의 경우도 HCl과 유사하게 저감된 것으로 나타났는데 carbonate결합태의 경우 56%( $446 \text{ mgkg}^{-1}$ ) Fe, Mn-oxides 결합태는 51%( $3,911 \text{ mgkg}^{-1}$ ) 정도 저감된 것으로 나타났으며 residual 형태에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 치환태의 경우 두 처리 모두에서 유사하게  $600 \text{ mgkg}^{-1}$  정도 증가된 것으로 나타났다.

추출전후 토양중 중금속의 존재형태의 변화는 carbonate, Fe, Mn-oxide 결합태의 감소와 치환태분획의 증가로 특징지을 수 있다. Teisser et al.,(1979) 방법에 의해 중금속을 분획하였을 경우 상대적인 이동성은 치환태, carbonate 결합태가 Fe, Mn-oxide 결합태, organic matter 결합태에 비해서 크고 residual 형태가 가장 이동성이 낮은 형태로 분류될 수 있다.

HCl 및 citric acid 추출에 의한 Fe, Mn-oxides 결합태의 현저한 감소는 강산(pH < 2) 조건에서 토양구성성분(Fe, Mn-oxide)의 용해에 의한 것이 지배적이라 할 수 있는데 이는 HCl에 의한 추출효율이 citric acid에 비해 높았던 현상에 대한 설명이 될 수 있다고 보여진다.

추출후의 치환태분획의 증가는 흡착부위에 대한  $\text{H}_3\text{O}^+$  등과의 경쟁에 의한 것과 킬레이트체가 안정적인 수용성 복합체를 형성하여 토양구성요소에 약하게 결합되는 기작에 의한 것일 수 있다. Palma와 Mecozzi(2007)의 경우도 EDTA와 citric acid세척 후 Cu와 Zn의 치환태분획의 증가를 확인한 바 있다. 치환태분획의 증가는 용탈가능성이 높으며 이는 지하수 등으로의 오염확산가능성이 커짐을 의미하는 것으로 이에 대한 적절한 처리가 요구된다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

30여년간 폐탄처리장으로 활용되면서 Cd, Cu, Pb와 Zn 등의 성분으로 복합오염된 토양의 정화에 있어 토양세척 공법의 적용가능성을 평가하기 위해 본 연구가 수행되었다. 추출제로서 HCl,  $\text{CaCl}_2$ , citric acid,  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 의 농도를 달리하여 추출효율을 비교한 결과 HCl이 추출대상 중금속들의 추출효율에 있어 가장 우수한 것으로 나타났고  $\text{CaCl}_2$ 에 의해서는 미미한 양만이 추출되는 것으로 나타났다. 1.0 M HCl에 의해서는 Cd, Cu, Pb와 Zn가 각각 82%, 86%, 80% 그리고 46% 정도가 추출된 것으로 나타났고  $\text{CaCl}_2$ 에 의해서는 불과 16%, 0.02%, 0.27% 그리고 0.81% 만이 추출되는 것으로 나타났다. 폐탄처리장 토양에서 중금속의 추출에 있어 pH의 영향이

지대함이 확인되었는데 pH > 6 이상의 수준에서 추출효율이 거의 없는 것으로 나타났다. 당초 추출대상 중금속들은 carbonate 결합태, Fe, Mn-oxide 결합태가 주요한 존재형태였는데 추출 후 이들 분획은 현저하게 저감되는 것이 확인되었다. 그러나 추출에 의해 이동성이 상대적으로 큰 exchangeable 형태가 증가되는 것으로 나타나 세척공법 적용 시 토양반응의 교정 등을 통한 안정화대책이 필요할 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

- Davies, N.A., Hodson, M.E., and Black, S., 2003, Is the OECD acute worm toxicity test environmentally relevant? The effect of mineral form on calculated lead toxicity, *Environ. Pollut.*, **121**(1), 49-54.
- Davis, A.P. and Singh, I., 1995, Washing of Zinc(II) from contaminated soil columns, *J. Environ. Eng.*, **121**(2), 174-185.
- Furukawa, M. and Tokunaga, S., 2004, Extraction of heavy metals from a contaminated soil using citrate-enhancing extraction by pH control and ultrasound application, *J. Environ. Sci. Health, PART A: Environ. Sci. Eng.*, **39**(3), 627-638.
- Ghestem, J.P. and Bermond, A., 1998, EDTA extractability of trace metals in polluted soils; A chemical-physical study, *Environ. Technol.*, **19**(4), 409-416.
- Kedziorok, M.A.M. and Boury, C.M.A., 1999, Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities, *J. Contamin. Hydrol.*, **40**, 381-392.
- Kim, C.S., Lee, Y.W., and Ong, S.K., 2003, Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere*, **51**(5), 845-853.
- Kuo, S., Lai, M.S., and Lin, C.W., 2006, Influence of solution acidity and CaCl<sub>2</sub> concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils, *Environ. Pollut.*, **144**, 918-925.
- Lim, T.T., Tay, J.H., and Wang, J.Y., 2004, Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil, *J. Environ. Eng.*, **130**(1), 59-66.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matas, D., and Protonotarios, V., 2006, Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities, *Chemosphere*, **63**, 1632-1640.
- Palma, L.D. and Ferrantelli, P., 2005, Copper leaching from a sandy soil: mechanisms and parameters affecting EDTA extraction, *J. Hazard. Mater.*, **122**, 85-90.
- Palma, L.D. and Mecozzi, R., 2007, Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents, *J. Hazard. Mater.*, **147**(3), 768-775.
- Peters, W.R., 1999, Chelating extractant of heavy metals from contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **66**, 151-210.
- Semer, R. and Reddy, R.K., 1995, Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam, *J. Hazard. Mater.*, **45**, 45-57.
- Sun, B., Zhao, J.F., Lombi, E., and McGrath, P.S., 2001, Leaching of heavy metals contaminated soil using Na<sub>2</sub>EDTA, *Environ. Pollut.*, **113**(2), 111-120.
- Tokunaga, S. and Toshikatsu, H., 2002, Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil, *Chemosphere*, **46**(1), 31-38.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-850.
- Tyler, L.D. and McBride, M.B., 1982, Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns, *Soil. Sci.*, **134**(3), 198-205.
- van Benschoten, J.E., Matsumoto, R.M., and Young, H.W., 1997, Evaluation and analysis of soil washing for seven lead contaminated soils, *J. Environ. Eng.*, **123**(3), 217-224.
- Yu, J. and Klarup, D., 1994, Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using disodiumethylenediaminetetraacetate, *Water. Air. Soil. Poll.*, **75**(3-4), 205-225.
- Wasay, S.A., Barrington, S.F., and Tokunaga, S., 1998, Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents, *Environ. Technol.*, **19**(4), 369-380.