

토양세척법에 의한 클레이사격장 납 오염토양의 정화에 관한 연구

이인화 · 설명수*

조선대학교 환경공학과

A Study on the Remediation of Lead Contaminated Soil in a Clay Shooting Range with Soil Washing

In-Hwa Lee · Myung-Soo Seol*

Department of Environmental Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

ABSTRACT

For an efficient remediation of Pb-contaminated soil (S-1) in a clay shooting range, a soil washing test was performed with mineral acid, organic acid, chelating agent, and chloride. The Pb extraction efficiency of extractant (0.1 M) used in the washing test showed the order of HCl > Na₂-EDTA > NTA > DTPA > citric acid > malic acid > succinic acid > acetic acid > CaCl₂ > MgCl₂, for S-1 soil. As compared to initial Pb concentration, extraction efficiency by the concentration of extractant was 93.35%, 80.80%, 73.92%, and 24.57% in S-1 soil for HCl (0.5 M, pH 1.10), Na₂-EDTA (0.01 M, pH 3.99), citric acid (0.5 M, pH 1.27), and MgCl₂ (0.1 M, pH 8.82), respectively. S-1 soil had 56.83% of residue form and 43.17% of non-residue form (18.04% of exchangeable form), respectively. Although the concentrations of these fractions sharply decreased after HCl washing, since the exchangeable forms with relatively large mobility are still distributed as high as 18.78% (to Pb total content in residual soils) in S-1 soil, it is necessary to devise a proper management plan for residual soils after soil washing application.

Key words : Clay shooting range, Lead contaminated soil, Soil washing, Sequential extraction

1. 서 론

전 세계적으로 산업발달의 가속화와 인구증가로 인하여 화학물질의 생산 및 폐기, 산업폐수 및 생활하수의 방출, 화학물질의 부적절한 취급과 처분 등으로 인해 토양으로 유입되는 오염물질 중 일부 중금속들은 생태계에 지속적으로 잔류하는 특성들을 가지고 있어 심각한 사회경제적 문제를 야기시킬 수 있다(이상환 외, 2008; Peters, 1999).

중금속 오염토양의 복원을 위한 공법으로 다양한 in-situ 및 ex-situ 공법이 적용되고 있으며, 그 예로서 고형화/안정화(solidification/stabilization), 부상법(flotation), 토양 세척/세정(soil washing/flushing), 전기복원(electroremediation), 생물침출(bioleaching) 및 식물복원(phytoremediation) 공법 등이 있다(Mulligan et al., 2001). 그 중 휴 · 폐광산 지역 등 광범위한 중금속 오염지역의 경우 보편적으로 고

형화 및 안정화 공법이 적용되고 있는데, 이는 토양 속 중금속의 이동성만을 제한하는 기법으로서 토양 조건의 변화에 의해 흡착 · 고정되었던 중금속들이 재용출될 가능성의 문제점을 가지고 있다. 이러한 측면에서 토양으로부터 오염물질을 물리적 분리(physical separation)와 화학적 용출(chemical extraction)을 통하여 제거, 회수하는 토양세척공법이 매우 유용한 방법이라 할 수 있다(이홍균 외, 2009; Dermont et al., 2008).

오염토양에 대한 토양세척공법에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되었으나 대부분 인위오염토양에 대한 연구들이 대부분이라 할 수 있다. 인위오염토양의 경우 처리된 중금속이 토양 내에서 이온교환부위(ion-exchange positions) 등 특정 흡착부위에 흡착된 양태로 존재하여 침출액으로의 탈착이 용이하게 이루어지는 조건이라 할 수 있는데, 실제 현장오염토양의 경우 풍화 및 숙성

*Corresponding author : seolms12@empal.com

원고접수일 : 2010. 8. 5 심사일 : 2010. 8. 7 게재승인일 : 2010. 9. 29
질의 및 토의 : 2010. 12. 31 까지

(aging) 등의 과정을 통해 인위오염토양에 비해 토양입자와 강하게 결합되어 있는 것이 일반적이라 할 수 있다(이상환 외, 2008; Peters, 1999).

토양세척공법은 물, 킬레이트제, 유기산 또는 무기산 등의 화학추출용매를 이용하여 용해, 복합체 형성(complexation), 킬레이트화(chelation) 그리고 양이온 교환과 같은 작용에 의해 중금속을 토양으로부터 추출한다(Cline, 1993). 오염된 토양으로부터 금속의 추출은 여러 가지 추출조건 뿐 아니라 토양내 금속의 결합형태 따라 영향을 받는다. 또한 추출용매와 금속의 반응성과 거동특성도 토양내 금속의 결합특성에 따라 달라지므로 추출전후의 토양내 금속의 결합형태를 확인하는 것은 효율적인 토양복원 방안을 찾는 데 중요한 과정이다.

이에 본 연구는 과거 30여년간 클레이사격장으로 이용되면서 부지 내 토양오염원인물질인 납탄이 현재까지 남아있어 산성강우 및 풍화 등의 환경변화에 의해 지속적인 토양오염이 이루어지고 있는 상태로 오랜 기간 오염된 토양(weathering soil)과 오염기간이 길지 않은 토양(fresh soil)의 중금속 존재형태 특성을 모두 갖고 있을 것으로 사료되어 납 오염토양의 토양세척법을 이용한 정화에 있어 현장오염토양과 인위오염토양을 무기산, 유기산, 킬레이트제 및 염화물 등의 추출제를 이용하여 추출효율을 비교 평가하고, 토양세척 후 오염물질의 존재형태 변화를 확인하여 토양세척공법의 현장적용성과 관련한 토양세척시스템 설계 인자 및 세척 후 잔존토양에 대한 적절한 관리방안을 도출하기 위하여 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 토양은 30여년간 클레이사격장으로 사용되었던 부지에서 채취한 오염토양(S-1)과 $Pb(NO_3)_2$ 시약으로 인위오염시킨(1 month, aging) 토양(S-2)을 2 mm

체로 거른 후 사용하였다.

2.2. 물리화학적 분석

실험대상 토양에 대한 물리화학적 분석은 pH, EC(soil : $H_2O = 1 : 5$), 유기물(Tyurin's 법), P_2O_5 (Lancaster 법), Total-N(Kjeldahl 증류법), CEC(1N- NH_4OAc 침출법), 입경분포(체분석) 등을 수행하였다. 토양 중 중금속 총합량(Total content)은 왕수(aqua regia, $HNO_3 : HCl = 1 : 3$)를 이용하여 완전히 분해시킨 후 0.45 membrane filter를 이용하여 여과한 후 inductively coupled plasma-optical emission spectrometry(ICP-OES, Varin, 720-ES, USA)를 이용하여 정량하였다.

2.3. 연속추출법(sequential extraction)

토양 중의 중금속은 각 화학적 결합형태별로 구분하여 분석할 수 있으며 이는 연속추출방법에 의하여 수행된다. 본 연구에서는 추출전후의 토양 중 중금속의 결합형태를 알아보기 위해 Table 1에 요약된 Tessier et al.,(1979)의 방법에 따라 치환태(exchangeable), 탄산염 결합태(carbonates bound), 철/망간 산화물 결합태(Fe/Mn oxide bound), 유기물 결합태(organic bound), 및 잔류태(residual) 5개의 형태로 분획 후 정량하였다. 단계별 분획물은 50 원심분리관에 옮긴 후 5,000 rpm, 30 min 동안 원심분리(Centrifuge, Jouan, BR 4i, France) 후 상등액을 분석용 시료로 사용하고, 잔류토양은 deionized water 10 ml로 세척하여 토양 내에 남아있는 금속을 제거한 후 다음단계 추출을 실시하였다.

실험에 사용된 모든 기구들은 14% HNO_3 용액에 2시간 이상 침적 후 deionized water로 세척하여 실험에 사용하였으며 중금속 추출 및 정량 시 공시료(reagent blank)와 반복시료(replicate sample)를 배치하여 분석결과에 대한 품질관리를 수행하였다.

Table 1. Summary of sequential extraction procedures

Fractions	Operational definition	Chemical reagent and conditions
1st	Exchangeable	Soil sample 5 g, 40 of 1 M $MgCl_2$ (pH 7.0 with HNO_3 , KOH) with continuous agitation for 1 h at room temp.
2nd	Bound to carbonates or specially adsorbed	40 of 1 M $NaOAc$ (pH 5.0 with HOAc) with continuous agitation for 5 h at room temp.
3rd	Bound to Fe or Mn oxides	100 of 0.04 M $NH_2OH-HCl$ in 25% HOAc with occasional agitation for 2 h at 96 ± 3 .
4th	Bound to organic matter and sulfide	15 of 0.02 M HNO_3 and 25 of 30% H_2O_2 (pH2) with occasional agitation for 2 h at 85 ± 2 . A second 15 of 30% H_2O_2 (pH2 with HNO_3) added and again heated to 85 ± 2 for 3 h with intermittent agitation. After cooling, 15 of 3.2 M NH_4OAc in 20% HNO_3 with continuous agitation for 0.5 h at room temp.
5th	Residual	Aqua regia digestion content -(+++)

2.4. 중금속 추출시험

2.4.1. 추출액별 추출효율평가

30여년간 클레이사격장 부지에서 지속적인 중금속(Pb) 오염토양 및 Pb(NO₃) 시약을 이용한 인위오염토양에 대한 토양세척실험은 무기산인 HCl, 유기산인 citric acid, malic acid, succinic acid, acetic acid, 킬레이트제인 Na₂-EDTA, DTPA, NTA, 중성염인 CaCl₂, MgCl₂ 10종류 추출액 0.1 M을 이용하여 수행하였다. 또한 HCl, citric acid, MgCl₂의 경우 0.1, 0.5, 1.0 M, Na₂-EDTA는 0.01, 0.05, 0.1 M로 조절하여 추출액의 농도에 따른 추출효율을 비교하였다. 추출시험은 고액비를 1:5(5 g:25 mL)로 하여 12 hr 동안 180 rpm으로 교반 후 원심분리(5,000 rpm, 30 min) 하고 상등액중의 중금속 농도를 ICP-OES로 정량하여 세척액별 추출효율을 평가하였다.

2.4.2. 추출시간별 추출효율평가

추출액 중 추출효율이 높다고 평가된 추출제 HCl(0.5 M)과 Na₂-EDTA(0.01 M)를 고액비를 1:5(20 g:100 mL)로 하여 교반하면서 5, 10, 20, 40, 60, 120분 마다 여액을 채취하여 원심분리(5,000 rpm, 30 min) 후 상등액중의 중금속 농도를 측정하여 시간별 추출효율을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험토양의 물리화학적 특성

실험에 사용된 토양의 주요 이화학적 특성분석 결과를

Table 2. Physico-chemical properties of the soil used in this experiment

Soil	pH (1:5)	EC*(dsm ⁻¹)	OM (%)	P ₂ O ₅ (mgkg ⁻¹)	T-N (%)	Particle size distribution (%)		
						2~0.15 mm	0.15~0.02 mm	< 0.02 mm
S-1	5.5	0.12	1.13	28	0.05	82.0	11.0	7.0
S-2	3.9	1.13	1.00	59	0.02	44.7	45.1	10.2

*EC; Electrical Conductivity, OM; Organic Matter, T-N; Total Nitrogen

Table 3. Exchangeable cations of the soil used in this experiment

Soil	Exchangeable cation(cmolk g ⁻¹)				CEC* (cmolk g ⁻¹)	degree of base saturation(%)
	Ca	K	Mg	Na		
S-1	0.97	0.12	0.35	0.02	2.9	50.3
S-2	0.38	0.17	0.59	0.04	6.5	18.2

*CEC; Cation Exchange Capacity

Table 4. Heavy metal contents of the soil used in this experiment

Soil	Aqua regia digestion contents (mgkg ⁻¹)				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn
S-1	12.628 ± 2.754	ND*	7.119 ± 1.502	2,538.214 ± 54.781	41.852 ± 5.222
S-2	1.082 ± 0.097	0.321 ± 0.034	ND	1,187.858 ± 25.645	32.528 ± 0.960

*ND; not detected

Table 2와 3에 나타내었다. S-1 토양의 경우 양질사토(loamy sand)로 pH 5.5의 약산성, 1.13%(유기탄소함량 0.66%)의 낮은 유기물함량, 28 mgkg⁻¹의 낮은 유효인산, 2.9 cmolk g⁻¹의 낮은 물질흡착보유능을 보이고 있으며, S-2 토양의 경우 양질사토(loamy sand)로 pH 3.9의 강산성, 1.00%(유기탄소함량 0.58%)의 낮은 유기물함량, 59 mgkg⁻¹의 낮은 유효인산, 6.5 cmolk g⁻¹의 낮은 물질흡착보유능을 보이고 있었다.

3.2. 왕수분해에 의한 중금속 농도

실험에 사용된 토양의 주요 오염물질 함유량을 Table 4에 나타내었다. 납이 토양오염기준(2지역, 400 mgkg⁻¹)을 초과하였는데 S-1 토양의 경우 2,538.2 mgkg⁻¹로 나타났고, S-2 토양의 경우 1,187.9 mgkg⁻¹로 나타났다.

3.3. 연속추출법에 의한 중금속 결합형태

금속은 토양의 각 구성성분에 분포하고 있고 이온교환, 흡착, 침전, 복합체 형성 등 여러 가지 방법으로 토양과 결합되어 있다. 이와 같은 금속의 화학적 결합형태의 구분은 금속의 이동가능성과 생물학적 적용가능성을 평가하는데 매우 유용하게 이용될 수 있다(Barona et al., 2001). 오염토양 내 중금속은 결합형태에 따라 결합세기나 용출 정도에 차이가 난다. 즉, 치환태는 토양입자 표면에 중금속이 단순한 정전기적 결합 및 이온교환 가능한 형태로 흡착된 것으로 그 결합력이 약하여 입자의 교란이나 pH 변화에 의해 쉽게 탈착, 이동될 수 있는 부분이다. 탄

산염 결합태는 pH 변화에 민감하여 수층에서 pH가 낮아지면 쉽게 용출되는 부분이다. 철 또는 망간 산화물 결합태는 금속 산화물과 공침된 중금속으로 혐기성상태와 같이 산화/환원 조건이 변할 때 용출이 일어날 가능성이 크다. 유기물 결합태는 유기물에 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 용출이 일어날 가능성이 크다. 잔류태는 광물의 결정구조속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 거의 용출이 되지 않으나 풍화 및 분해 등에 의해서 용출될 가능성이 있다(Kim and McBride, 2006).

실험에 사용된 토양의 중금속 결합형태별 함유량을 연속추출법을 통해 확인한 결과를 Table 5에 나타내었으며, 중금속의 화학적 결합형태를 비잔류성(non-residual)과 잔류성(residual) 형태 및 비결정성(non-detrital)과 결정성(detrital) 형태 두 가지로 분류한 결과를 Table 6에 나타내었다. 비결정성은 토양 결정구조와의 결합이 아닌 비결정(non-lattice)상태로 존재하는 것으로 교환성, 탄산염, 산화성 형태를 포함하며, 결정성은 환원성과 잔류성 형태를 포함하는 것으로 암석기원(lithogenic) 근원으로 토양결정구조와의 결합형태를 말하는 것이다(Elliott, H. A. and Brown, G., 1989).

S-1 토양의 경우 치환태 형태가 18.04%, 탄산염 형태가 12.74%, 환원성 형태가 10.39%, 산화성 형태가 2.00%, 그리고 잔류성 형태는 56.83%로 나타났으며, S-2 토양의 경우 치환태 형태가 42.28%, 탄산염 형태가 5.16%, 환원성 형태가 7.70%, 산화성 형태가 0.48%, 그리고 잔류성 형태는 44.38%로 나타났다. 다만, 5단계 잔류태의 함량은 왕수 추출 함량에서 1단계부터 4단계 존재형태 함량을 제외 한 것으로 실제 잔류태는 산처리에 의해 더 많은 함량이 추출될 가능성이 있다.

중금속의 결합형태를 살펴보면 오염기간이 길지 않은 토양의 경우는 중금속의 결합형태가 불안정한, 즉 연속추출방법에서 치환태 또는 탄산염 결합태 형태로 존재하는 중금속이 더 많을 것이고 오랜 기간 오염된 토양에 존재

Table 6. Non-residual and non-detrital distribution for Pb in contaminated soil used in this experiment

Distribution	Pb contents (%)	
	S-1	S-2
Non-residual	43.17	55.62
Residual	56.83	44.38
Non-detrital	32.23	47.92
detrital	67.77	52.08

하는 중금속은 연속추출법의 잔류성 형태와 같이 안정한 상태로 많이 존재한다(Tuin and Tels, 1990b). 이와 같이 오염기간이 짧은 S-2 토양의 경우 44.38%의 잔류성 형태보다 55.62%의 비잔류성 형태가 더 높게 나타났으며 비잔류성 형태 중에서도 치환태가 42.28%로 매우 높은 분포를 나타내고 있었다. 오염기간이 긴 S-1 토양의 경우 56.83%의 잔류성 형태가 43.17%의 비잔류성 형태보다 더 높게 나타났으며 비잔류성 형태 중에서도 치환태가 18.04%로 높은 분포를 보이고 있는 것은 부지 특성 상 토양 내 존재하고 있는 납탄의 지속적인 용탈작용에 의한 것으로 사료된다.

3.4. 추출액별 추출효율

0.1 M의 다양한 추출액별 중금속 제거율을 Fig. 1에 나타내었으며 추출액별 pH는 Table 7과 같다. 추출액별 중금속 제거율은 S-1 토양의 경우 HCl > Na₂-EDTA > NTA > DTPA > citric acid > malic acid > succinic acid > acetic acid > CaCl₂ > MgCl₂의 순으로 나타났으며, S-2 토양의 경우 HCl > Na₂-EDTA > DTPA > NTA > acetic acid > succinic acid > malic acid > citric acid > MgCl₂ > CaCl₂의 순으로 나타났다. S-1 토양 및 S-2 토양 모두 HCl에 의한 추출효율이 각각 73.97%, 89.03%로 가장 우수한 것으로 나타났으며 다음으로 Na₂-EDTA에 의한 추출효율이 각각 70.27%, 76.33%로 나타났다. 그리고 모든 추출액에서 S-1 토양 보다 S-2 토양의 추출효율이 높은 것으로 나타났는데 이는 S-1 토양보다 상대적으로 S-2 토양의 중금속

Table 5. Pb contents(percentage) by sequential extraction tests performed before the experiment

Fractions	Operational definition	Pb contents (mgkg ⁻¹)	
		S-1	S-2
1st	Exchangeable	457.899 (18.04)*	502.272 (42.28)
2nd	Bound to carbonates or specially adsorbed	323.435 (12.74)	61.293 (5.16)
3rd	Bound to Fe or Mn oxides	263.692 (10.39)	91.430 (7.70)
4th	Bound to organic matter and sulfide	50.753 (2.00)	5.676 (0.48)
5th	Residual	1442.435 (56.83)	527.188 (44.38)

*% of each fraction in parenthesis

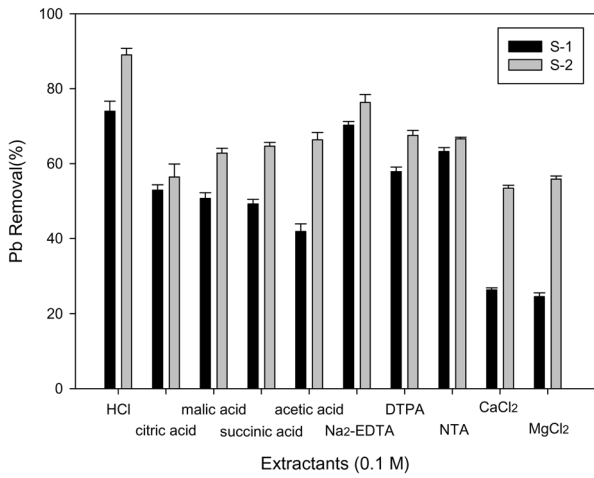


Fig. 1. Pb removal efficiencies with various extractants (0.1 M).

존재형태가 비결정성 형태 및 비잔류성 형태의 분포 비율이 높으며 그 중에서도 치환태 분포 비율이 높은 점이 추출효율에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다.

3.5. 추출액 농도별 추출효율

추출액의 종류별로 추출효율이 높은 HCl, citric acid, Na₂-EDTA, 그리고 MgCl₂ 4종류에 대해 다양한 농도별 증류속 제거율을 Fig. 2에 나타내었으며 추출액농도별 pH는 Table 8과 같다. HCl에 의한 추출효율은 S-1 토양과 S-2 토양 모두 0.5 M에서 각각 93.35%, 96.23%로 가장 높은 추출효율을 나타냈으나 1.0 M에서는 각각 78.11%, 90.96%로 오히려 감소한 것으로 나타났다. Citric acid에 의한 추출효율은 S-1 토양과 S-2 토양 모두 0.5 M에서 각각 73.92%, 77.13%로 가장 높은 추출효율을 나타냈으나 1.0 M에서는 각각 72.38%, 74.99%로 오히려 감소한 것으로 나타났다. Na₂-EDTA에 의한 추출효율은 S-1 토양과 S-2 토양 모두 0.01 M에서 각각 80.80%, 88.09%로

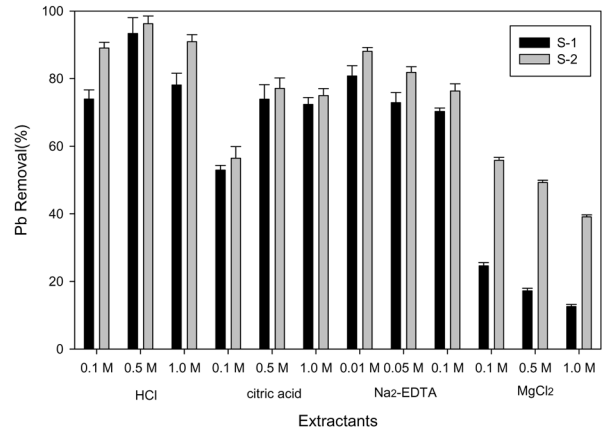


Fig. 2. Pb removal efficiencies with extractants of various concentrations.

가장 높은 추출효율을 나타냈으나 농도를 0.05 M, 0.1 M로 증가시키에 따라 오히려 감소한 것으로 나타났다. MgCl₂에 의한 추출효율은 S-1 토양과 S-2 토양 모두 0.1 M에서 각각 24.57%, 55.84%로 가장 높은 추출효율을 나타냈으나 농도를 0.5 M, 1.0 M로 증가시키에 따라 오히려 감소한 것으로 나타났다. HCl, citric acid, 그리고 Na₂-EDTA 3종류에 의한 추출효율은 추출액별 pH가 가장 낮은 HCl 0.5 M(pH 1.10), citric acid 0.5 M(pH 1.27), Na₂-EDTA 0.01 M(pH 3.99) 농도에서 가장 높은 추출효율이 나타났다. 반면 MgCl₂에 의한 추출효율은 추출액의 pH가 가장 높은 MgCl₂ 0.1 M(pH 8.82) 농도에서 가장 높은 추출효율이 나타났다.

3.6. 추출시간별 추출효율

추출시간에 따른 추출효율은 오염토양정화에 소요되는 시간 및 추출액의 농도 등 토양세척시스템의 설계 및 효과적인 운전을 위한 영향인자를 도출하는데 매우 중요하다.

Table 7. pH of 0.1 M extractants used before extraction

Extractants	HCl	Citric acid	Malic acid	Succinic acid	Acetic acid
pH	1.60	2.30	2.45	2.59	3.32
Extractants	Na ₂ -EDTA	DTPA	NTA	CaCl ₂	MgCl ₂
pH	4.54	4.70	9.70	6.32	8.82

Table 8. pH of extractant of various concentrations used before extraction

Extractants	HCl			Citric acid		
	0.1 M	0.5 M	1.0 M	0.1 M	0.5 M	1.0 M
pH	1.60	1.10	0.75	2.30	1.27	1.41
Extractants	Na ₂ -EDTA			MgCl ₂		
	0.01 M	0.05 M	0.1 M	0.1 M	0.5 M	1.0 M
pH	3.99	4.47	4.54	8.82	8.48	8.23

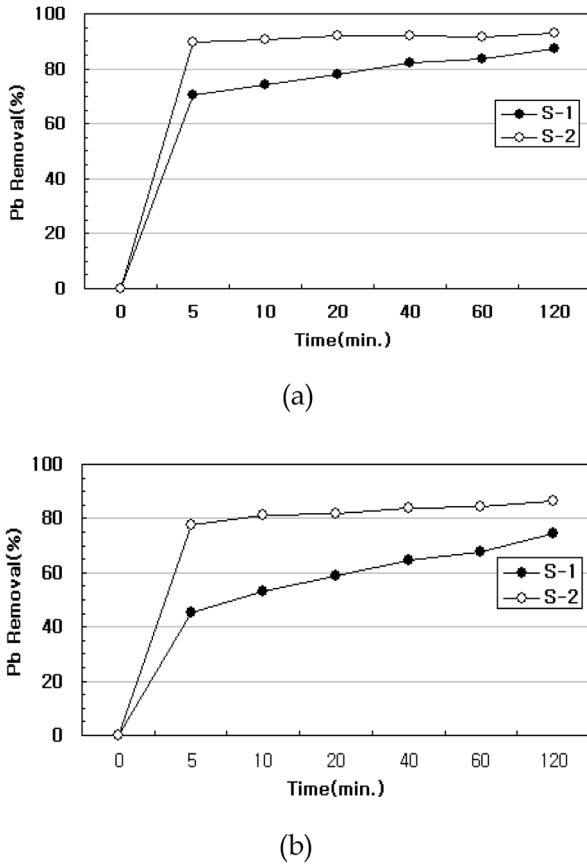


Fig. 3. Kinetics of extraction of Pb from soil with (a) HCl (0.5 M) and (b) Na₂-EDTA (0.01 M).

0.5 M HCl과 0.01 M Na₂-EDTA를 이용하여 추출시간 별 Pb 제거율을 확인한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 0.5 M HCl의 경우 S-1 토양은 반응초기 5분간 70.42%의 Pb 제거율을 보이고 이후 반응시간 120분 후에는 17.15%의 Pb이 추가적으로 제거되었다. 반면 S-2 토양은 반응초기

5분간 89.56%의 Pb 제거율을 보이고 이후 반응시간 120분 후에는 3.31%의 Pb이 추가적으로 제거되었다. 0.01 M Na₂-EDTA의 경우 S-1 토양은 반응초기 5분간 45.20%의 Pb 제거율을 보이고 이후 반응시간 120분 후에는 29.04%의 Pb이 추가적으로 제거되었다. 반면 S-2 토양은 반응초기 5분간 77.73%의 Pb 제거율을 보이고 이후 반응시간 120분 후에는 8.54%의 Pb이 추가적으로 제거되었다. 이론적으로 시간에 따른 중금속의 추출량은 추출제에 의한 금속의 탈착특성에 영향을 받는다고 할 수 있으며 금속추출과 관련한 다수의 연구들에서 초기 수집분(≤ 30분)내에서 신속한 탈착이 이루어지는 것이 대부분인데, S-1 토양은 반응초기 5분 이후 시간이 증가함에 따라 추가적인 추출효율을 나타내는 것은 오랜 기간 지속적으로 오염물질이 유입된 오염토양으로 짧은 기간 동안 인위오염시킨 S-2 토양에 비해 토양 내 Pb의 존재형태 중 치환태의 분포 비율이 상대적으로 낮은 반면 탄산염 형태, 환원성 형태, 산화성 형태 및 잔류성 형태가 상대적으로 높은 것에 기인된 결과라 할 수 있다.

3.7. 추출전후의 중금속의 결합형태의 변화

추출효율이 높다고 판단된 0.5 M HCl, 0.5 M citric acid, 0.01 M Na₂-EDTA 및 0.1 M MgCl₂ 4종류에 대한 추출 후의 잔존토양에 대한 Pb 결합형태를 확인한 결과를 Table 9에 나타내었다. 또한 추출 전과 후 중금속 결합형태별 변화된 Pb 함량(mgPbkg⁻¹soil)을 Fig. 4에 나타내었으며, 추출 전과 후 각각의 총함량에 대한 각 분획별 함량비(%)에 대한 변화양태를 Fig. 5에 나타내었다.

0.5 M HCl 추출 후 잔존토양 내 Pb 결합형태를 확인한 결과 S-1 토양의 경우 추출 전 대비 치환태, 탄산염 결합태, 철/망간 산화물 결합태, 유기물 결합태 및 잔류태 전체에서

Table 9. Pb contents(percentage) of each fraction by sequential extraction tests performed after extraction from soil with various extractant

Extractants	Soil	Pb contents (mgkg ⁻¹)					
		Total*	Fractions				
			1st	2nd	3rd	4th	5th
HCl (0.5 M)	S-1	168.864	31.719 (18.78)	4.548 (2.69)	19.618 (11.62)	5.435 (3.22)	107.544 (63.69)
	S-2	44.736	12.198 (27.27)	0.829 (1.85)	13.269 (29.66)	0.237 (0.53)	18.203 (40.69)
Citric acid (0.5 M)	S-1	661.974	95.104 (14.37)	14.015 (2.12)	49.999 (7.55)	18.525 (2.80)	484.331 (73.16)
	S-2	331.048	40.907 (12.36)	1.454 (0.44)	17.779 (5.37)	1.305 (0.39)	269.603 (81.44)
Na ₂ -EDTA (0.01 M)	S-1	487.436	10.781 (2.21)	14.563 (2.99)	60.144 (12.34)	-	401.948 (82.46)
	S-2	141.486	5.523 (3.90)	2.207 (1.56)	28.697 (20.28)	-	105.059 (74.25)
MgCl ₂ (0.1 M)	S-1	1,914.575	80.029 (4.18)	118.895 (6.21)	149.911 (7.83)	25.081 (1.31)	1,540.659 (80.47)
	S-2	524.559	8.603 (1.64)	14.793 (2.82)	31.369 (5.98)	0.052 (0.01)	469.690 (89.54)

* Total; Aqua regia digestion contents, % of each fraction in parenthesis

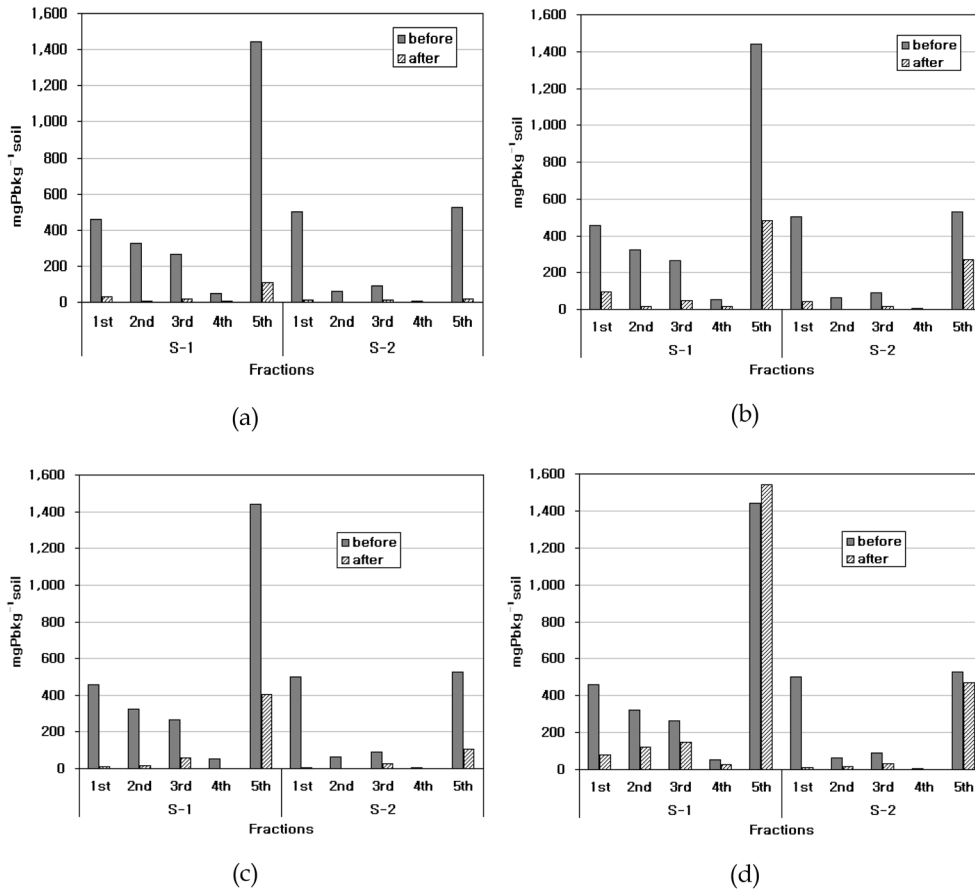


Fig. 4. Pb contents of each fraction by sequential extraction tests performed before and after extraction from soil with (a) HCl (0.5 M), (b) citric acid (0.5 M), (c) Na₂-EDTA (0.01 M), (d) MgCl₂ (0.1 M).

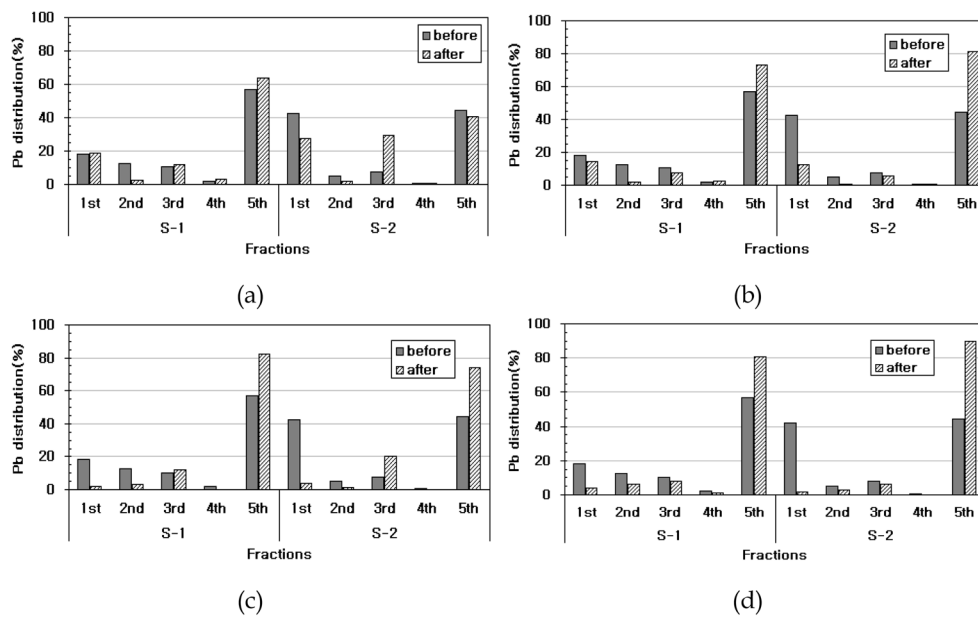


Fig. 5. Pb distribution(each fraction contents/total contents) by sequential extraction tests performed before and after extraction from soil with (a) HCl (0.5 M), (b) citric acid (0.5 M), (c) Na₂-EDTA (0.01 M), (d) MgCl₂ (0.1 M).

각각 93.1%(426.2 mgkg⁻¹), 98.6%(318.9 mgkg⁻¹), 92.6%(244.1 mgkg⁻¹), 89.3%(45.3 mgkg⁻¹), 92.5%(1,334.9 mgkg⁻¹)의 현저한 저감이 이루어진 것으로 나타났으며, S-2 토양의 경우도 추출 전 대비 모든 분획에서 각각 97.6%(490.1 mgkg⁻¹), 98.6%(60.5 mgkg⁻¹), 85.5%(78.2 mgkg⁻¹), 95.8%(5.4 mgkg⁻¹), 96.5%(509.0 mgkg⁻¹)의 현저한 저감이 이루어진 것으로 나타났다.

0.5 M citric acid 추출 후 잔존토양 내 Pb 결합형태를 확인한 결과 S-1 토양의 경우 HCl에 의한 제거율과 비교해 볼 때 상대적으로 유기물 결합태 및 잔류태가 각각 63.5%, 66.4%로 저감율이 감소한 것을 확인할 수 있었으며, S-2 토양에서도 유기물 결합태 및 잔류태가 각각 77.0%, 48.9%로 저감율이 감소한 것으로 나타났다.

0.01 M Na₂-EDTA 추출에 있어서는 HCl에 의한 Pb 제거율과 비교해 볼 때 S-1 토양과 S-2 토양 모두 철/망간 산화물 결합태 및 잔류태가 각각 77.2%, 72.1%, 68.6%, 80.1%로 저감율이 감소한 반면 유기물 결합태는 두 토양 모두 100.0%의 저감율이 나타났다.

0.1 M MgCl₂ 추출에 있어서는 HCl에 의한 Pb 제거율과 비교해 볼 때 S-1 토양의 경우 모든 분획에서 저감율이 상대적으로 낮았으며 특히 잔류태 함량은 오히려 증가한 것으로 나타났다. S-2 토양의 경우 치환태와 유기물 결합태를 제외한 탄산염 결합태, 철/망간 산화물 결합태 및 잔류태에서 저감율이 현저히 낮은 것으로 나타났다.

추출 후 토양의 중금속 결합형태를 살펴보면 HCl, citric acid, Na₂-EDTA, 그리고 MgCl₂ 4종류 모두에서 추출 전과 비교해 잔류태의 분포 비율이 증가하였다. HCl과 Na₂-EDTA에 의한 추출 후 잔존토양에서는 추출 전 토양에 비해 철/망간 산화물 결합태의 분포 비율이 상대적으로 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 30여년간 클레이사격장으로 이용되면서 Pb로 오염된 토양(S-1)의 존재형태 및 용출특성을 알아보고 토양세척법 적용시 최적 세척제를 선정하기 위해 Pb(NO₃) 시약으로 인위오염시킨 토양(S-2)과 함께 무기산(HCl), 유기산(citric acid, malic acid, succinic acid, acetic acid), 킬레이트제(Na₂-EDTA, DTPA, NTA) 및 염화물(CaCl₂, MgCl₂) 등에 대한 추출효율을 비교 실험 하였다.

세척제의 종류별로 추출효율이 우수하다고 판단된 HCl, citric acid, Na₂-EDTA 및 MgCl₂ 4종류의 농도를 달리 하여 추출효율을 비교한 결과 0.5 M HCl(S-1 : 93.35%,

S-2 : 96.23%) > 0.01 M Na₂-EDTA(S-1 : 80.80%, S-2 : 88.09%) > 0.5 M citric acid(S-1 : 73.92%, S-2 : 77.13%) > 0.1 M MgCl₂(S-1 : 24.57%, S-2 토양 : 55.84%) 순으로 나타났다.

오염토양 내 Pb 결합형태를 알아보기 위한 연속추출 실험 결과 S-1 토양과 S-2 토양의 비잔류성 형태가 각각 43.1%, 55.62%의 분포율을 보이며, 그 중에서 치환태가 각각 18.04%, 42.28%의 높은 분포율을 보이고 있었다. 비잔류성 형태와 치환태의 분포비율이 높은 S-2 토양의 경우 HCl 및 Na₂-EDTA와 반응초기 5분 이내 각각 89.56%, 77.73%의 추출효율을 나타낸 반면 S-1 토양의 경우 각각 70.42%, 45.20%의 추출효율이 나타났다.

추출 후 잔존토양에 대한 중금속 결합형태를 살펴 본 결과 HCl에 의한 추출 후 잔존토양의 비잔류성 형태는 S-1 토양과 S-2 토양이 각각 36.31%, 59.31%로 나타났으며 이 중 이동성이 용이한 치환태가 각각 18.78%, 27.27%로 나타나 HCl에 의한 세척공법 적용 시 2단계 반복 세척 및 잔존토양에 대한 안정화 방안이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문의 수정 및 보완에 도움을 주신 익명의 심사위원들에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

이상환, 김을영, 서상기, 김권보, 김재환, 이종근, 2008, 토양세척법에 의한 중금속오염 폐탄처리장 토양의 정화·세척액의 선정, 지하수토양환경, **13**(2), 44-53.

이홍균, 김동현, 조영훈, 도시현, 이종열, 공성호, 2009, 유무기산 혼합용출제를 이용한 중금속(카드뮴, 구리) 오염토양 처리공법(soil washing/flushing) 개선에 대한 연구, 지하수토양환경, **14**(2), 17-25.

Barona, A., Aranguiz, I., and Elias, A., 2001, Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination; Implications for the effectiveness of further clean up procedures, *Environ. Pollution*, **113**, 79-85.

Cline, S.R., 1993, Efficiency of soil washing/flushing solutions for the remediation of lead contaminated soils, Master Thesis, The college of engineering West Virginia University, USA

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.

Elliott, H.A. and Brown, G., 1989, Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils, *Water Air & Soil Pollut.*, **45**, 361-369.

Kim, B. and McBride, M.B., 2006, A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils, *Environ. Pollution*, **114**, 475-482.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Remediation technologies for metal-contaminated soil and groundwater: An evaluation, *Eng. Geol.*, **60**, 193-207.

Peters, W.R., 1999, Chelatant extractant of heavy metals from contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **66**, 151-210.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.

Tuin, B.J.W. and Tels, M., 1990b, Distribution of six heavy metals from contaminated clay soils before and after extractive cleaning, *Environmental Technology*, **11**, 935.