

인위적 중금속 오염 토양 제조과정에서 최종 세척과정이 중금속 토양 농도에 미치는 영향 연구

Effect of Water-Thoroughly-Rinsing in the Artificially Metal-Contaminated Soil Preparation on Final Soil Metal Concentrations

허정현 · 정승우[†]

Jeong-hyun Hur · Seung-Woo Jeong[†]

군산대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

(2011년 9월 1일 접수, 2011년 9월 28일 채택)

Abstract : Artificially metal-contaminated soils have been widely used for lab-scale soil washing and soil toxicity experiments. The artificial soil contamination methods consist of 1) first equilibrating soils with heavy metal solution, 2) filtrating or centrifuging soils from the mixture and 3) finally drying the soils. However, some of those artificially contaminated soil experiments have not clearly shown that the soils were thoroughly rinsed with water prior to conducting experiments. This study investigated the amount of heavy metal release from the artificially metal-contaminated soil by pre-water-rinsing. Three different artificially metal-contaminated soil preparation methods were first evaluated with Cd and Pb concentrations of soil. Then, this study investigated the effect of pre-water-rinsing on the Cd and Pb concentration of the artificially contaminated soil. Heavy metal concentrations of the soil produced by equilibrating and drying the metal solution-soil were significantly reduced by pre-water-rinsing. The results of the study implied that experimental results would be significantly distorted when the artificially heavy metal-contaminated soils were not thoroughly water-rinsed prior to conducting experiments. Therefore, the initial heavy metal concentration of the artificially contaminated soil should be determined after thoroughly rinsing the soil that was previously obtained through the adsorption and dry stages.

Key Words : Heavy Metal, Contaminated Soil, Cadmium, Lead, Washing, Column

요약 : 인위적 중금속 오염 토양은 중금속용액과 토양 간 흡착평형, 여과 또는 원심분리, 건조과정을 거쳐 완성되어 토양세척 및 토양독성 실험에 널리 이용되고 있다. 그러나 많은 문헌에서 실험에 사용한 오염토양이 건조과정 이후 충분한 세척을 마친 후 사용되었는지 불분명하다. 본 연구는 중금속 오염 토양 제조 과정에서 최종 세척과정이 중금속 오염 농도에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 3가지 대표적 중금속 오염 토양 제조방법(슬러리 건조법, 평형 후 건조법, 여과 후 건조법)에 의한 중금속(Cd, Pb) 오염 농도 차이를 파악하고 이후 최종 세척과정이 제조 중금속 오염 토양 농도에 미치는 영향을 분석하였다. 중금속용액과 토양을 흡착평형 시킨 후 건조과정만을 거쳐 제조한 오염토양 내 중금속은 이후 단순 세척과정에서 50% 이상 용탈되는 것으로 나타났다. 중금속용액과 토양 간 흡착평형을 거쳐 중금속 오염 토양을 제조한 경우 실험 전 충분한 세척을 거치지 않는다면 이후 토양세척 및 토양독성 실험 결과에 지대한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 그러므로 제조오염토양을 이용한 실험에서는 초기 중금속 농도 결정 시점을 중금속 흡착 완료 단계가 아닌, 흡착 후 충분한 세척이 완료된 이후 초기 토양중금속 농도로 결정하는 것이 바람직하다.

주제어 : 중금속, 오염토양, 카드뮴, 납, 세척, 칼럼

1. 서론

토양 중금속오염은 산업지역, 도로, 철도, 폐광산 등의 오염원에서 유발된다. 특히 인구밀도가 높은 우리나라의 경우 오염원에 인접한 주거 지역이 중금속 오염토양에 노출될 가능성이 높다. 중금속 오염 토양은 사람 피부에 직접 접촉되거나 비산 흡입되어 인체 건강에 직접적인 영향을 미칠 수 있으며, 지하수 및 농업용수 등 간접적 노출경로를 통해서도 사람의 건강에 영향을 미칠 수 있다.¹⁾ 폐기물 및 광석 등에 고형 입자 형태로 존재하는 중금속은 시간 경과에 따라 더 작은 입자로 분쇄되어 토양에 존재하다가 강우 또는 홍수의 영향으로 오염 범위를 확산시키기도 한다. 토양 중금속의 용해도는 토양의 pH, Eh, 이온 교환 능력, 유기물과

결합 및 킬레이트화 등에 의해 결정된다.²⁾

토양세척은 지금까지 널리 연구 및 적용되는 대표적 중금속 오염 토양 처리 방법이다. 최근 토양세척기술 연구 및 토양독성 연구 등을 위해 오염농도를 조정한 인위적 중금속 오염토양이 널리 사용되고 있다(Table 1). 중금속 오염 토양 제조에는 중금속용액을 토양에 직접 접촉시켜 흡착시키는 방법이 일반적이다.³⁻⁸⁾

Table 1에 제시한 바와 같이 인위적 중금속 오염토양제조 방법은 중금속용액과 토양간 평형을 조성한 후 중금속 용액은 여과 또는 원심분리하여 토양으로 부터 분리하고 이후 토양은 건조과정을 거쳐 실험용 오염 토양을 준비하는 것이 일반적이다. 그러나 토양세척 및 토양독성 연구 문헌 대부분에 인위적 중금속 오염 토양에 관한 구체적 제조과정

[†] Corresponding author E-mail: swjeong@kunsan.ac.kr Tel: 063-469-4767 Fax: 063-469-4964

Table 1. Soil experimental studies used artificially heavy metal-contaminated soils

References	Contamination Methods	Heavy metal used	aqueous solution equilibrated	Soil	Purpose of study
Mulligan et al. ³⁾	Filtered and dried after equilibrated	Ni, Cd	NiCl ₂ , Cd (NO ₃) ₂	Silt loam	Flushing
Xu and Zhao ⁴⁾	filtered and dried after equilibrated	Cu	Not shown	Sandy soil	Flushing
Yip et al. ⁵⁾	Centrifuged, rinsed with water	Cu, Zn, Pb	Cu(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂	Clay loam	Flushing
Lock and Janssen ⁶⁾	Mixed and dried	Zn	ZnCl ₂	various 7 soils (Not specified)	Toxicity
Luo et al. ⁷⁾	Mixed and air dried	Cu, Pb, Zn, Cd	CuSO ₄ · 5H ₂ O Pb(NO ₃) ₂ ZnSO ₄ · 7H ₂ O Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	Sandy loam	Flushing
Coughtrey et al. ⁸⁾	Mixed	Pb, Zn, Cd	Cadmium oxide	Not shown	Toxicity
Smit and van Gestel ⁹⁾	Mixed	Zn	ZnCl ₂	2 soils (Not specified)	Toxicity

이 명확하게 제시되지 않았다.^{3,4,6-9)} 즉, 실험에 사용한 오염 토양은 건조과정 이후 충분한 세척을 마친 후 사용되었는지 불분명하다. 충분한 세척과 건조를 거치지 않은 인위적 오염토양은 차후 토양세척실험 및 토양독성실험 과정에서 쉽게 용탈되므로 실험결과에 지대한 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구는 중금속 오염 토양 제조과정에서 최종 세척과정이 중금속오염농도에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 또한 연구문헌에서 대표적으로 사용되는 중금속 오염 토양 제조 방법인 평형, 여과, 건조 등 3가지 제조공정이 인위적 중금속 오염토양 농도에 미치는 영향을 더불어 파악하였다.

본 연구에서 비교 검토한 3가지 대표적 중금속 오염토양 제조 방법은 첫째, 중금속용액-토양 혼합 슬러리에서 수분을 증발시킨 ‘슬러리 건조법’이며 둘째, 토양과 중금속용액을 7일간 흡착평형 시킨 후 중금속용액과 토양을 함께 건조시킨 ‘평형 후 건조법’과 셋째, 토양과 중금속용액을 7일간 접촉시키고 중금속용액은 필터를 통해 여과하고 남은 토양을 건조한 ‘여과 후 건조법’이다. 본 연구는 대표적 중금속 오염물질인 카드뮴과 납을 대상으로 인위적 중금속오염토양을 제조하였다. 납은 토양에서 가장 빈번하게 검출되는 중금속 물질로 알려져 있으며 카드뮴은 적은 농도로도 높은 독성을 야기하여 독성 연구에서 많이 사용되는 중금속이다.

2. 실험 방법 및 분석방법

2.1. 토양 시료 및 중금속 용액

토양시료는 전북 군산시 관여산에서 채취하여 체분석(No 10, 2 mm)을 통하여 자갈을 제거하였고 건조시킨 후 실험에 사용하였으며 토양 특성은 Table 2에 제시한 바와 같다. 유기물 함량은 Soil Science Society of America (SSSA)의 Loss on ignition method¹⁰⁾를 이용하여 분석하였고, 토양 pH는 SSSA의 pH determination in water method¹¹⁾를 기준으로

Table 2. Soil characteristics

Characteristics	Measured values
Organic matter contents (%)	4.5
pH	6.2
Soil texture	Loamy sand
Porosity	0.418
Permeability	3,34 × 10 ⁻⁸ cm ²

분석하였다. 토성(soil texture)은 침강법¹²⁾을 이용하여 분석하였고 공극률(porosity)은 칼럼에 토양을 채운 후 증류수를 주입하여 포화되는 부피를 측정하여 계산하였다. 투수계수(intrinsic permeability)는 Corey's Equation¹³⁾을 기반으로 계산하였다.

카드뮴용액은 CdCl₂ (Kanto Inc, 99.9%) 분말 1,587 mg을 질산 5 mL에 용해시킨 후 증류수로 희석하여 Cd 1,000 mg/L를 제조하였고, 납용액은 Pb (NO₃)₂ (Kanto Inc, 99.9%) 1,598 mg을 질산 10 mL에 용해시키고 증류수로 희석하여 Pb 1,000 mg/L를 제조하였다. 제조된 모액(stock solution)을 희석하여 중금속 오염토양 제조에 사용하였다. 본 연구 실험 대부분은 카드뮴과 납이 같이 존재하는 혼합 중금속용액을 사용하였다.

2.2. Cd, Pb 오염 토양 제조

2.2.1. 슬러리건조법(Mixed and dried: 이하 'MD')

준비된 건조 토양 1,000 g을 비이커에 넣고 중금속 혼합용액(Cd 100 mg/L, Pb 250 mg/L)을 4 L 넣었다. 토양 1 kg에 중금속이 전량 흡착될 경우 Cd 400 mg/kg, Pb 1,000 mg/kg의 오염토양이 제조된다. 토양과 중금속용액의 접촉이 원활하도록 15분간 교반기(200 rpm, 30℃)에서 혼합하였다. 혼합이 완료된 슬러리시료를 100℃의 건조기에서 48시간 동안 건조시켜 중금속 오염토양을 제조하였다.

2.2.2. 평형 후 건조법(Equilibrated and dried: 이하 'ED')

슬러리 건조법과 동일하게 토양 1,000 g에 Cd 100 mg/L,

Pb 250 mg/L의 농도를 가지는 중금속 혼합 용액을 4 L 넣어주었다. 토양과 중금속 용액의 접촉이 원활하도록 7일간 12시간 간격으로 15분간 교반(200 rpm, 30°C)하였고, 7일이 경과된 이후 슬러리는 바로 100°C의 오븐에서 48시간 동안 건조시켰다. MD 방법과 ED 방법의 차이점은 MD방법(혼합-건조과정)은 중금속용액과 토양을 단순히 15분간 혼합한 후 수분을 증발시켰으나 ED방법(평형-건조과정)에서는 7일간의 흡착평형시간을 거친 후 수분을 증발시켰다.

2.2.3. 여과 후 건조법(Equilibrated, filtered and naturally dried: 이하 'EFD')

상기 ED방법과 동일하게 토양 1,000 g을 비이커에 넣고 Cd 100 mg/L, Pb 250 mg/L의 농도를 가지는 중금속 혼합 용액을 4L 넣었으며 토양과 중금속 혼합이 원활하게 이루어지도록 7일간 12시간 간격으로 15분간 교반(200 rpm, 30°C)시켰다. 그러나 7일이 경과된 토양-중금속용액 혼합 시료에서 용액을 여과(GF/C, 47 mm circle, pore size = 1.2 µm, Whatman)시켜 제거하고 필터에 잔류하는 토양만을 채취하였다. 그리고 잔류된 토양은 데시케이터 내에서 자연 건조시켰다. 상기 ED방법(평형-건조과정)에서는 흡착평형 후 토양과 중금속 용액을 함께 놓아두고 강제 건조시켰으나 EFD방법(평형-여과-건조과정)에서는 흡착평형 후 중금속용액을 최대한 제거한 후 토양을 자연 건조시켰다.

2.3. 인위적 중금속 오염 토양의 Cd, Pb 용탈 실험

앞절에서 언급한 3가지 제조방법에 의하여 생성된 중금속 오염 토양의 중금속 용탈정도를 파악하기 위해 각 오염토양 1 kg을 pH 7.2의 4 L 증류수로 세척하였다. 세척은 교반기를 이용하여 15분간 오염토양과 증류수를 교반하였고 이후 여과를 통해 토양을 분리하였다. 분리된 토양시료는 100°C의 오븐에 48시간 동안 놓아두어 수분이 제거되게 하였고, 건조 토양 내 Cd와 Pb 농도를 분석하였다. 세척과정을 거친 제조오염토양은 3가지 제조방법기호에 Washed (W)를 추가하여 표기하였다. 예를 들어 EFD 토양(평형-여과-건조과정만을 거친 토양)을 세척한 이후 제조된 오염토양은 EFDW 토양(평형-여과-건조-세척까지 완료한 토양)으로 표기하였다.

2.4. 칼럼을 이용한 제조 중금속 오염 토양 세정 실험

1D 스테인리스 스틸 칼럼(길이 16 cm, 지름 5.5 cm)에 ED 토양(평형-건조과정을 거친 토양)과 EDW 토양(평형-건조-세척을 완료한 토양)을 각각 충전하여 토양세정(soil flushing)실험을 통해 두 가지 토양 유출수내 중금속의 유출 여부를 파악하였다. 칼럼실험은 매 실험 마다 동일한 투수성을 유지하기 위하여 토양시료 20 g을 채울 때마다 214 g의 무게를 가진 탄성이 없는 고무를 13 cm 높이에서 12번씩 떨어뜨렸다.¹⁴⁾ 토양시료가 채워진 칼럼에 이산화탄소를 10 mL/min으로 3 공극부피(Pore Volume, 입자로 채워지지 않은 빈 공간의 부피) 주입하였고, 공기가 탈리된 증류수를 0.2

mL/min으로 23시간 동안 2 공극부피 주입하여 포화상태로 만들었다. 이 조작이 완료된 시점을 실험 시작 시점으로 잡았으며 그래프에 0 Pore Volume으로 표시하였다.

2.5. 중금속용액-토양 접촉시간별 제조 오염토양의 중금속 농도 변화

3가지 오염토양 제조방법 중 반응시간의 영향을 받는 ED 방법(평형-건조과정)과 EFD방법(평형-여과-건조과정)의 접촉시간을 1일, 2일, 3일, 7일로 구분하여 시간이 중금속 오염토양 생성에 미치는 영향을 평가하였다. 각 시간별로 제조된 오염토양은 앞서 2.3.에 언급한 세척방법에 의해 용탈 정도를 또한 파악하였다.

2.6. 중금속 분석

토양 중금속 추출은 기존 왕수법에 비하여 추출시간이 적게 소요되는 Microwave assisted digestion¹⁵⁾방법을 사용하여 전량 추출하였으며 EPA methods 7000B¹⁶⁾에 기반을 두어 Atomic absorption spectrophotometer (AAS, Perkinelmer, 3110A)로 분석하였다. 유출수의 중금속 농도는 Standard methods for the examination of water & wastewater Method 3111에 기반을 두어 AAS로 분석하였다. 위 실험방법에 의해 전처리를 마친 검액의 한계 측정농도는 Pb이 0.1 mg/L이며, Cd은 0.005 mg/L이다. 토양 중금속의 검출 한계는 Pb 0.001 mg/kg, Cd 0.05 µg/kg이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속 오염 토양 제조 및 용탈정도

Fig. 1과 Fig. 2는 슬러리건조법(MD), 평형 후 건조법(ED), 여과 후 건조법(EFD)을 이용하여 제조한 중금속 오염 토양의 Cd와 Pb 농도를 각각 도시하였다. 모두 각각 3회씩 실험하였고, 3회 실험결과에 대한 평균과 표준편차 범위를 표기하였다. 중금속용액 중 Cd, Pb이 모두 토양에 흡착된다면 Cd 500 mg/kg, Pb 1000 mg/kg의 오염토양이 제조되었겠지만 Cd의 경우는 350 mg/kg 정도(MD, ED 경우), Pb의 경우 약 950 mg/kg (MD, ED 경우)이었다. 납에 비해 카드뮴의 흡착율이 적었다. 이러한 카드뮴의 흡착율이 적은 이유는 카드뮴이 납에 비하여 토양에 대한 흡착도가 낮은 특성을 가지기 때문이다.¹⁵⁾

건조기에서 열처리를 통해 수분을 제거하는 MD(혼합-건조과정)와 ED(평형-건조과정)의 경우, 여과를 통하여 수분을 제거하고 자연건조 시킨 EFD(평형-여과-건조과정)에 비해 중금속 농도가 높았다. 이는 MD와 ED는 중금속용액과 토양을 함께 건조시켜 수분만을 증발시키므로 많은 중금속 성분이 유실되지 않고 토양에 잔류하기 때문이다. 그러나 EFD는 여과과정을 통해 중금속용액과 토양이 최대한 분리되었기에 상대적으로 낮은 농도를 보였다.

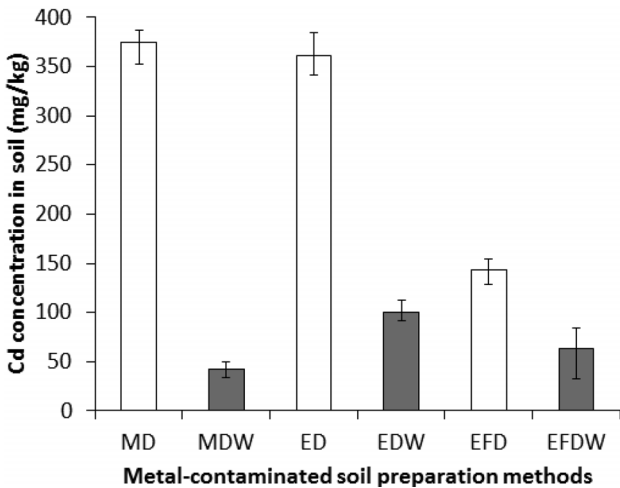


Fig. 1. Variation of cadmium concentration in soil according to artificial soil contamination methods (MD: Mixing metal solution-soil and Dried; MDW: MD soil was Washed by pH 7.2 water; ED: soil was Equilibrated with metal solution and Dried; EDW: ED soil was Washed by pH 7.2 water; EFD: soil was Equilibrated with metal solution, Filtered and Dried; EFDW: EF soil was Washed by pH 7.2 water).

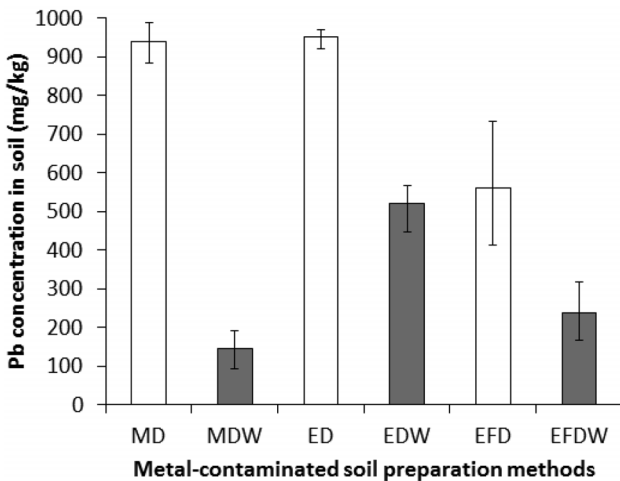


Fig. 2. Variation of lead concentration in soil according to artificial soil contamination methods (MD: Mixing metal solution-soil and Dried; MDW: MD soil was Washed by pH 7.2 water; ED: soil was Equilibrated with metal solution and Dried; EDW: ED soil was Washed by pH 7.2 water; EFD: soil was Equilibrated with metal solution, Filtered and Dried; EFDW: EF soil was Washed by pH 7.2 water).

중금속흡착-건조과정을 마친 제조 중금속 오염 토양의 용탈 정도를 알아보기 위하여 ‘2.3. 인위적 중금속 오염 토양의 Cd, Pb 용탈 실험’에 기술한 세척방법에 따라 각 제조오염 토양을 세척하였다. 최종 세척과정을 거쳐 제조된 3종의 제조오염토양 중금속농도를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 도시하였다(MDW, EDW, EFDW). MDW(혼합-건조-세척과정)는 MD 토양을 세척한 후 제조토양에 잔류하는 중금속 농도 결과이며 EDW(평형-건조-세척과정)는 ED토양을 세척, EFDW

(평형-여과-건조-세척)는 EFD토양을 세척한 이후 얻은 토양의 중금속 농도결과이다.

제조된 각 MD, ED, EFD 토양을 증류수로 교반, 세척한 경우 중금속의 농도는 큰 폭으로 감소하였다. Cd, Pb 모두 가장 큰 폭으로 감소한 경우는 MD(혼합-건조) ⇒ MDW(혼합-건조-세척)이며, 이후 ED(평형-건조) ⇒ EDW(평형-건조-세척), EFD(평형-여과-건조) ⇒ EFDW(평형-여과-건조-세척)의 순이다. MD(세척 이후는 MDW)의 경우 중금속용액과 토양 간 흡착평형기간이 거의 없었으므로 토양-중금속간 결합이 불안정하여 세척과정에서 쉽게 용탈되어 중금속 농도가 큰 폭으로 감소하였다. 반면 ED(세척 이후 EDW)와 EFD(세척 이후 EFDW)의 경우 7일간 흡착평형기간을 가졌으므로 상대적 감소폭이 적었다.

Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 중금속용액과 흡착평형 및 건조과정을 거쳐 제조된 오염토양은 이후 단순 세척과정에서 50% 이상 중금속이 제거될 수 있었다. 따라서 중금속용액과 토양 간 흡착평형을 거쳐 제조한 중금속 오염토양을 충분히 세척하지 않고 실험에 사용한다면 이후 토양 세척 및 토양독성 실험 결과에 지대한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 일반적으로 실제 현장 중금속 오염 토양에 대한 물 세척과정 중 중금속 용출로 인한 제거는 매우 미미하게 발생된다.¹⁾ 따라서 킬레이트화, 용해, 복합체 형성, 양이온 교환 등을 이용한 세척제로 토양과 중금속을 분리하는 방법을 사용하고 있다.¹⁷⁾ 그러나 제조 오염토양으로부터 용출될 수 있는 부분이 충분히 세척되지 않고 토양세척실험에 사용되었다면 중금속 세척결과에는 물에 의해 세척되는 부분까지 포함되어 오류를 야기할 수 있다. 그러므로 제조오염토양을 이용한 실험에서는 초기 중금속 농도 결정 시점을 중금속 흡착 완료 단계가 아닌 흡착 후 충분한 세척을 완료한 이후 토양으로부터 초기 중금속 농도를 결정하는 것이 바람직하다.

3.2. 1D 칼럼 세정 실험 시 제조오염토양에 따른 유출수 변화

Fig. 3은 ED방법(평형-건조)으로 제조된 오염토양과 ED 토양을 증류수 세척한 이후 제조된 EDW(평형-건조-세척)를 칼럼에 각각 충전하여 물을 계속 주입하고 유출수내 중금속의 농도를 관측하였다. EDW 토양의 경우 토양에 존재하는 중금속이 유출수로 용탈되는 정도가 2% 정도로 매우 낮았으나 흡착평형 및 건조 후 세척을 실시하지 않은 ED 토양의 경우, 토양에 존재하는 중금속의 20~30%가 유출수로 용탈되었다.

제조오염토양에 대해 충분한 세척을 한 후 토양세정실험을 수행한 경우 2%의 낮은 중금속 용탈을 보이는 결과는 현장 오염토양을 이용한 세척결과와 유사하였다. 3.1.절에서 이미 언급한 바와 같이 김¹⁾은 실제 현장 중금속 오염 토양에 대한 물 세척과정 중 중금속 용출로 인한 제거는 매우 미미하게 발생한 것으로 보고하였고 김과 남¹⁸⁾ 역시 폐 금속광산 광미 토양을 물세척한 결과 Pb와 Cd의 유출은

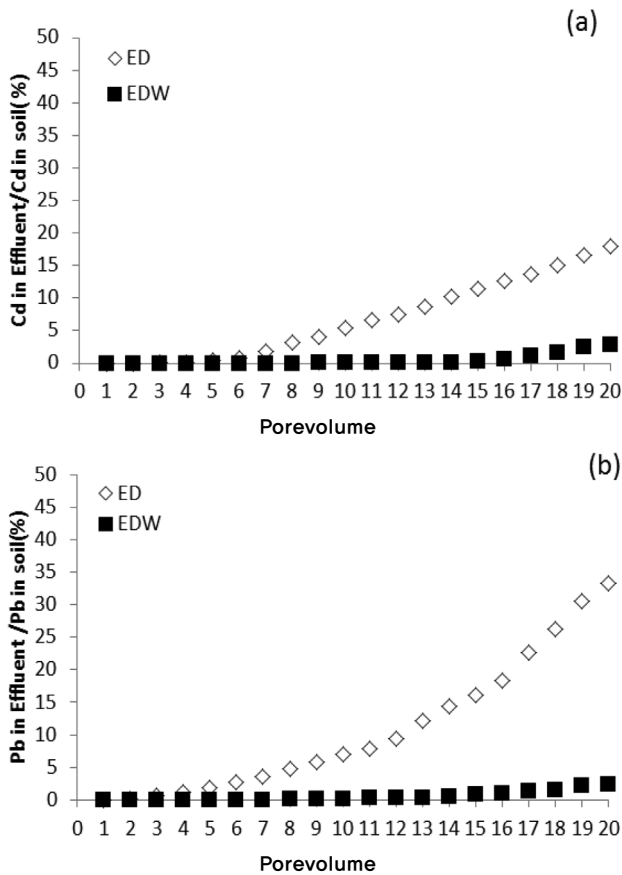


Fig. 3. Release of heavy metals from 1-D soil columns by water-flushing. The 1-D columns were filled by the artificially heavy metal-contaminated soils prepared by the equilibrated and dried method (ED), EDW is the water-thoroughly washed ED soil; (a) cadmium; (b) lead.

토양농도로 보면 1 mg/kg의 낮은 용탈 양을 보이는 것으로 보고하였다. 본 연구의 Fig. 3 결과에 의하면 완전세척을 실시하지 않고 토양세정실험에 임할 경우 토양세정 최종결과 20~30% 정도까지 영향을 미칠 것으로 예상되었다. 따라서 인위적 제조 중금속 오염 토양을 사용하게 되는 토양 실험에서 오류를 최소화하기 위해서는 흡착 및 건조과정으로 제조된 오염토양을 철저히 세척하여 이후 용탈될 수 있는 부분을 억제하여야 한다.

3.3. 평형시간별 중금속 오염 토양 농도

Fig. 4와 Fig. 5는 중금속용액-토양 간 흡착평형 시간 별 제조 중금속 오염 토양의 중금속 농도를 도시한 것이다. 흡착평형 시간이 경과될수록 토양 내 중금속 농도는 증가하였다. Fig. 4는 ED(평형-건조) 및 EDW(평형-건조-세척) 제조방법에 의한 결과이며, Fig. 5는 EFD(평형-여과-건조) 및 EFDW(평형-여과-건조-세척) 방법에 의한 결과이다. MD법은 제조법상 평형 시간이 존재하지 않으므로 제외하였다.

EFD방법(평형-여과-건조)의 경우 평형 시간 경과에 따라 제조된 토양내 중금속 농도 오차 범위가 증가함을 보인다. 이는 중금속용액-토양의 평형 이후 여과과정에서 토양에 잔

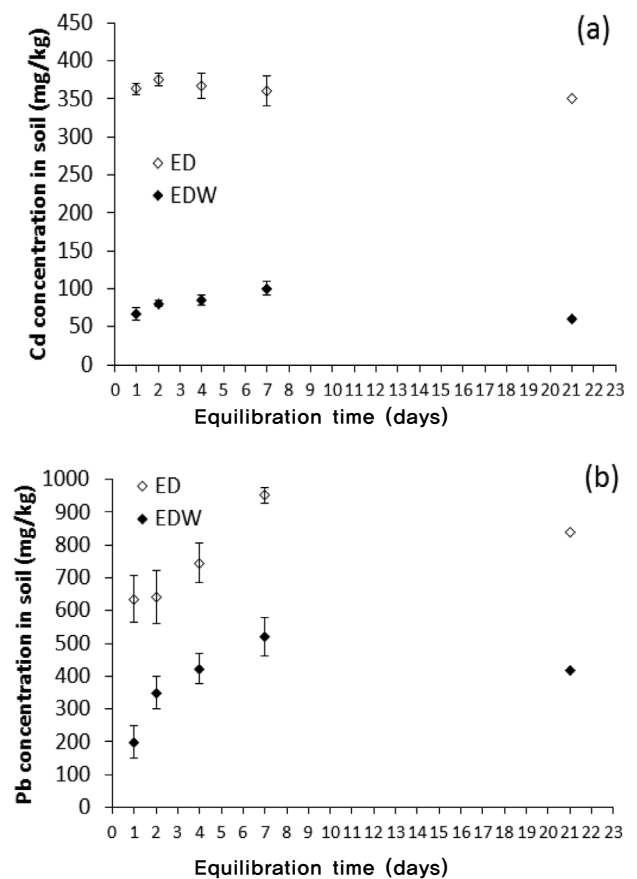


Fig. 4. Effects of the metal solution-soil contact period on soil metal concentration; the soils were prepared by the equilibrated and dried (ED) method. EDW is the water-thoroughly washed ED soil; (a) cadmium; (b) lead.

류하는 중금속용액의 양에 따라 토양 내 중금속 농도가 변화한 것으로 판단된다. 반면, 중금속용액-토양을 흡착 평형시킨 이후 건조시키는 ED방법(평형-건조)은 보다 토양 중금속 농도가 안정적이었다. Cd의 경우 2일 이후 비교적 변화폭이 적어지며 안정적인 중금속농도를 보이는 반면 Pb의 경우는 상대적 변화폭이 크며 시간에 따른 중금속농도 변화가 심하게 일어났다. Fig. 4와 Fig. 5의 흡착평형시간별 제조 중금속 농도 변화결과에서도 각 평형-건조과정만을 거쳐 제조된 중금속 오염 토양을 물로 세척할 경우 많은 양의 중금속이 용탈되는 것을 다시 확인할 수 있었다.

Soil Screening Guidance¹⁹⁾에서 제시된 pH=6.8조건에서의 Cd의 토양흡착계수는 75 L/kg이며, USEPA보고서²⁰⁾에서 제시된 Pb의 흡착계수는 pH 6.4~8.7조건에서 710-2300 L/kg로서 Cd보다 크며 그 변화폭이 매우 큰 것이 특징이다. 또한 본 연구에서도 시간별 제조된 Pb의 토양농도가 Cd에 비해 높게 나타났으며 Pb의 토양농도변화폭이 Cd에 비해 크게 나타났다. Panuccio et al.²¹⁾는 토양구성광물별 Cd의 흡착율 연구결과에서 접촉시간별 흡착율을 조사한 결과 20~40시간 이내에서 카드뮴의 흡착이 거의 완료되었다. Aziz²²⁾는 납의 토양 흡착율을 시험한 결과 약 100시간 이후에서야 흡착

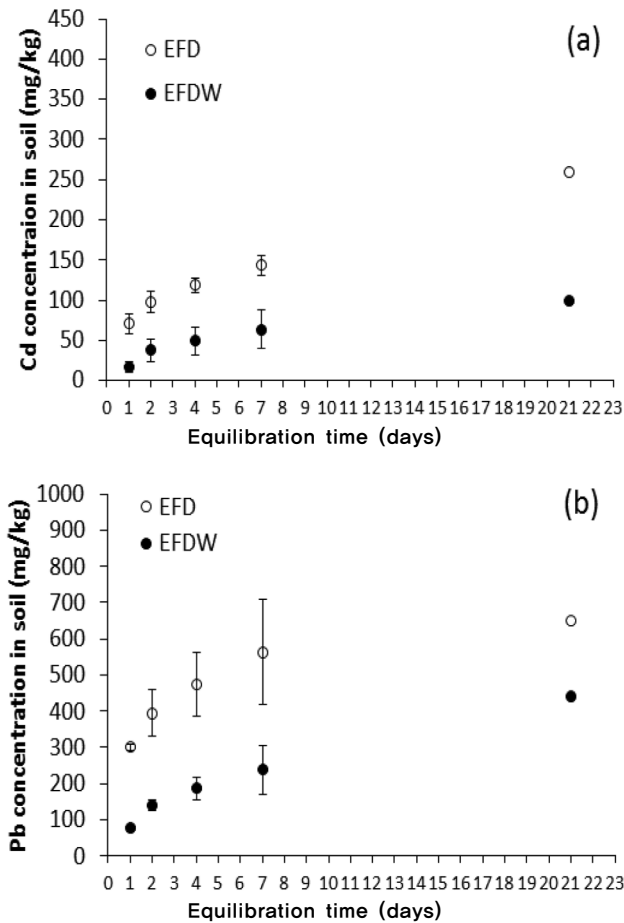


Fig. 5. Effects of metal solution-soil contact period on soil metal concentration; the soils were prepared by the equilibrated, filtered and dried (EFD) method. EFDW is the water-thoroughly washed EFD soil: (a) cadmium; (b) lead.

량이 거의 변화가 없음을 보고하였다. 즉 문헌상 Pb이 토양에 흡착되는 양이 Cd에 비해 많을 뿐 아니라 평형시간도 다소 길게 소요되는 것으로 나타나고 있다. 본 연구의 Fig. 4와 Fig. 5에서 부가적으로 발견할 수 있는 사항은 오염토양제조 방법에 따라 평형시간(또는 접촉시간)을 조정하여야 하는 점이다. EDW방법은 시간에 덜 민감하지만 EFDW방법은 시간에 따라 제조토양농도가 매우 민감하게 나타나므로 최대한 평형시간을 충분히 유지해야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 3가지 대표적 중금속오염 토양제조방법(슬러리건조법(MD), 평형 후 건조법(ED) 및 여과 후 건조법(EFD))에 의한 중금속오염농도의 차이를 파악하고 최종 세척과정이 제조 중금속 오염토양 농도에 미치는 영향을 평가한 결과 다음과 같은 인위적 오염토양제조과정의 유의사항을 도출하였다.

- 1) 중금속용액과 토양을 흡착 평형 시킨 후 건조과정만을

거쳐 제조한 오염토양 내 중금속은 이후 단순 세척과정에서 50% 이상 용탈되는 것으로 나타났다.

2) 1D 칼럼에 평형과정과 건조과정만을 거쳐 제조한 오염토양(ED)과 이후 충분한 세척을 거쳐서 제조한 오염토양(EDW)을 각각 충전하여 물을 계속 주입하고 유출수내 중금속 농도를 관측한 결과, EDW토양에 존재하는 중금속이 유출수로 용탈되는 정도는 2% 정도로 매우 낮았으나 ED 토양의 경우, 20~30%의 용탈이 발생하였다.

3) 중금속용액과 토양 간 흡착평형과 건조과정만을 거쳐 중금속 오염토양을 제조한 경우 실험 전 충분한 세척과정을 거치지 않는다면 이후 토양세척 및 토양독성 실험 결과에 지대한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 그러므로 제조오염토양을 이용한 실험에서는 초기 중금속 농도 결정 시점을 중금속 흡착 완료 단계가 아닌 흡착 후 충분한 세척을 완료한 이후 얻어진 토양으로부터 초기 중금속 농도를 결정하는 것이 바람직하다.

4) EFDW방법에 의한 제조오염토양 농도는 중금속용액과 토양 간 평형시간에 매우 민감하므로 충분한 평형시간(접촉시간)을 조성해 주는 것이 바람직하다.

KSEE

사사

본 연구는 한국연구재단 신진교수연구지원사업(KRF-2006-331-D00302)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 김정대, "토양세척공정에서 중금속제거를 위한 세척용매로써 NaCl의 사용가능성 평가," 한국폐기물학회지, **26**(7), 587~595(2009).
2. 정승우, 안윤주, 이병진, 토양복원공학, 동화기술, p. 53(2009).
3. Mulligan, C. N., Yong, R. N. Gibbs, B. F., James. and Bennett, H. P. J., "Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3812~3820(1999).
4. Xu, Y. and Zhao, D., "Removal of copper from contaminated soil by use of poly (amidoamine) dendrimers," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2369~2375(2005).
5. Yip, T. C. M., Tsang, D. C. W., Ng, K. T. W., and Lo, I. M. C., "Empirical modeling of heavy metal extraction by EDSS from single-metal and multi-metal contaminated soils," *Chemosphere.*, **74**, 301~307(2009).
6. Lock, K. and Janssen. C. R., "Ecotoxicity of zinc in spiked artificial soils versus contaminated field soils," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4295~4300(2001).
7. Luo, C., Shen, Z., Lou I., and Li. X., "EDDS and EDTA-enhanced phytoextraction of metals from artificially contaminated soil and residual effects of chelant compounds," *Environ. Pollut.*, **144**, 862~871(2006).

8. Coughtrey, P. J., Martin, M. H. and Shales, S. W., "Preliminary observations on cadmium tolerance in *Holcus lanatus* L. from soils artificially contaminated with heavy metals," *Chem.*, **2**, 193~198(1978).
9. Smit, C. E. and Van Gestel, C. A. M., "Comparison of the toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida* in artificially contaminated and polluted field soils," *Appl. Soil Ecol.*, **3**, 127~136(1996).
10. Dane, J. H. and Topp, G. C., *Methods of Soil Analysis Part:4-Physical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, 1002~1005(2002).
11. Dane, J. H. and Topp, G. C., *Methods of Soil Analysis Part:6-Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, pp.487~488(2002).
12. Dane, J. H. and Topp, G. C., *Methods of Soil Analysis Part:4-Physical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, 272~278(2002).
13. Dane, J. H. and Topp, G. C., *Methods of Soil Analysis Part:4-Physical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, 1581~1590(2002).
14. St-Pierre, C., Martel, R., Gabriel, U., Lefebvre, R., Robert, T., and Hawari, J., "TCE recovery mechanisms using micellar and alcohol solutions: phase diagrams and sand column experiments," *J. Contam. Hydrol.*, **71**, 155~192(2004).
15. U. S. Environmental Protection Agency Homepage, <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>.
16. U. S. Environmental Protection Agency Homepage, <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7000b.pdf>.
17. 황선숙, 이노섭, 남궁완, "토양세척기법을 이용한 중금속 오염 토양 처리에서 중금속 추출 특성," *대한환경공학회지*, **27**(10), 1072~1080(2005).
18. 김정대, 남궁완, "토양세척용매의 종류 및 농도에 따른 폐 금속광산 폐기물내 중금속의 추출특성," *대한환경공학회지*, **27**(8), 787~798(2005).
19. USEPA, *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC, USA, pp158(1996).
20. USEPA, *Understanding variation in partitioning coefficient, Kd values*, EPA 402-R-99-004B, Office of Air and Radiation, Washington DC, USA, pp. 5.25~5.34(1999).
21. Panuccio, M.R., Crea, F., Sorgona, A., and Cacco, G., Adsorption of nutrients and cadmium by different minerals: Experimental studies and modelling, *J. Environ. Manage.*, **88**(4), 890~898(2008).
22. Aziz, H. M., "Sorption equilibria of lead(II) on some Palestinian soils-the natural ion exchangers," *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **264**(1-3), pp. 1~5(2004).