

## 왕수를 이용한 중금속 오염토양에서의 추출방안 연구

이덕영<sup>1</sup> · 정선국<sup>2</sup> · 손영규<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>국립금오공과대학교 환경공학과

<sup>2</sup>(주)이엔플러스

## Heavy Metals Extraction from Contaminated Soils using Aqua Regia Extraction

Dukyoung Lee<sup>1</sup> · Sunkook Jung<sup>2</sup> · Younggyu Son<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

<sup>2</sup>ENPLUS Co., Ltd

### ABSTRACT

Aqua regia extraction for the quantification of heavy metals and As in contaminated soils was investigated as one of preliminary steps for on-site monitoring using sensor technology. Soil samples were taken from closed railway depot, closed mines, and closed refinery and various extraction conditions including 30°C/15 min, 30°C/30 min, 30°C/60 min, 30°C/120 min, 80°C/15 min, 80°C/30 min, 80°C/60 min, 80°C/120 min were tested. The optimal extraction condition was determined as 80°C/60 min because the extraction efficiencies of Zn were relatively low and did not reach the targeted level (80-100% of original concentrations) for 30°C conditions. It was found that the fractionation of heavy metals and As using the sequential extraction method was useful to understand the degree of metal extraction. In order to enhance the extraction efficiency within short extraction time, ultrasound technology using a 20 kHz horn-type sonicator was additionally used for 30°C/15 min. It was revealed that ultrasound could significantly enhance the extraction efficiency and pulsed irradiation showed higher efficiency than continuous irradiation due to the less formation of bubble clouds. However high temperature condition (80°C) was required to achieve high extraction efficiency for Zn in spite of the use of ultrasound.

**Key words :** Heavy metals, As, Extraction, Aqua regia, Sequential extraction, Ultrasound

### 1. 서 론

최근 전 세계적으로 이슈화되고 있는 4차 산업 시대의 도래를 센서의 활용 및 그로 인한 빅데이터의 처리/이용 등과 연관 지어 고려하는 경우를 자주 접하게 된다. 센서의 활용은 다수의 위치에서 동시다발적으로 실시간 데이터를 수집한다는 것을 의미하며, 수 시간 혹은 수일동안 많은 양의 데이터가 축적되어 이를 다양한 목적으로 분석하는 것이 향후 유망한 미래산업으로 인식되고 있다(Ang and Seng, 2016). 환경공학 분야에서도 센서 기술을 접목하여 다양한 모니터링이 이루어지고 있으며, 이를 지속적

으로 발전시키려는 움직임이 활발하게 이루어지고 있다. 대기환경 분야에서는 악취 등의 기체상 물질의 모니터링을 위한 센서형의 전자코 개발이 진행 중이며(Wilson 2012; Deshmukh et al., 2015), 수질환경 분야에서는 기본항목(온도, 전기전도도, pH, 용존산소, 탁도, 클로로필 등)을 중심으로 센서를 활용한 실시간 수질 모니터링 시스템이 우리나라를 포함한 선진국을 중심으로 이미 적용 중에 있다(Glasgow et al., 2004; Storey et al., 2011). 또한, 염소이온, 암모니아성 질소, 총유기탄소(TOC) 등의 기본 항목 이외의 수질 항목 측정을 위한 센서의 개발이 현재 진행 중이다.

\*Corresponding author : yson@kumoh.ac.kr

Received : 2018. 3. 2 Reviewed : 2018. 3. 22 Accepted : 2018. 4. 18

Discussion until : 2018. 6. 30

토양·지하수환경 분야는 대상 매체의 불균일성, 비혼합성, 유체 이동의 제한성 등의 특성으로 인하여 대기환경 및 수질환경 분야와는 다르게 센서의 적용이 쉽지 않은 분야로 인식되고 있다. 지하수 분야에서는 깊은 심도에서의 지하수의 수온, 용존산소 및 전기전도도 등의 항목에 대한 센서 기술의 적용이 현재 연구되고 있지만 (Moon et al., 2014), 토양 분야에서는 토양 내 오염물질의 이동성 제약으로 인하여 센서 기술의 적용이 어려운 현실이다. 토양 내 오염물질 중 휘발성 물질의 경우 토양 공극 사이로의 이동이 상대적으로 가능하여 향후 센서의 적용이 가능할 것으로 고려되나 중금속과 같이 상대적으로 휘발성이 낮거나 다이옥신과 같이 토양과의 결합이 강한 오염물질의 경우에는 센서의 적용이 현 단계에서는 어려울 것으로 판단하고 있다.

액상의 중금속 모니터링을 위한 센서 개발은 나노물질 및 나노구조 연구의 발전과 함께 선택성, 정확성, 다기능성 등의 향상을 바탕으로 이루어지고 있는 추세이다(Li et al., 2013; Wang et al., 2017). 액상의 중금속 농도는 센서를 이용하여 수분 이내에 측정이 가능하나, 현장에서의 센서 적용을 위해서는 대상 토양의 샘플링 후 상대적으로 긴 시간의 추출 과정이 필수적이다. 결국 추출 과정을 보다 간편히 하는 것이 센서를 이용한 토양 내 중금속 측정 기술의 활용 가치를 높이는 것이라 할 수 있다.

본 연구에서는 현재 사용되고 있는 토양오염공정시험법의 왕수법 추출 공정을 보다 간편화하기 위하여 추출 온도 및 추출 시간을 변경시켜 높은 추출 효율을 얻을 수 있는 최적 추출 조건의 도출을 연구 목적으로 하였다. 다양한 종류의 실제 오염 토양 시료를 대상으로 하였으며, 실험한 추출 결과와 연속추출법 결과를 비교분석하였다. 추가적으로 초음파 기술을 왕수와 함께 적용하여 초음파에 의한 증진 효과를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 적용 오염토양

본 연구에 사용된 토양은 A 구역사, B 폐광산, C 폐제련소, D 폐광산의 현장 오염 토양을 채취하여 이용하였다. 토양오염공정시험법 등에 따라 대상 토양은 100번체(0.150 mm)를 이용하여 체거름 하였고, 이후 중금속 오염 농도와 pH 및 유기물 함량을 분석하였다. 이상의 결과를 Table 1에 정리하였다. A역 구역사의 오염토양에서는 Cu, Zn, Pb이 검출되었으며, 나머지 3개 지역의 오염토양에서는 Cu, Zn, Pb, As, Cd이 검출되었다. pH 및 유기물함량에서는 A 구역사 시료만이 다른 지역들의 토양과는 다른 정상인 산성 및 9% 수준의 비교적 높은 유기물 함량을 각각 나타내었다. 모든 토양에서 국내 토양환경보전법의 우려기준(1지역)을 초과하는 중금속이 확인되었으며, 오염 정도는 대상 지역에 따라 상이하였다. 결과적으로 이상의 4개 지역의 오염토양은 다양한 오염농도를 갖는 오염토양을 대상으로 한 중금속 추출 연구에 적합한 것으로 판단되었다.

### 2.2. 토양 내 중금속 추출

토양오염공정시험법에서의 토양 내 중금속 추출은 왕수법(Aqua regia)을 따르고 있는데, 토양시료 3g에 염산 21 mL와 질산 7 mL를 용기에 넣고 유기물질 산화 과정으로 실온(30°C)에서 2시간, 중금속추출 과정으로 환류조건(80°C)에서 2시간을 거쳐 여과 후 추출된 액상의 중금속을 분석하게 된다. 본 연구에서는 이러한 추출방법을 기준으로 유기물질 산화 과정 및 중금속 추출 과정의 시간을 각각 15, 30, 60, 120분으로 조절하여 그 때의 추출 결과를 왕수법에 의한 추출 결과와 비교 분석하였다. 즉, 30°C/15분, 30°C/30분, 30°C/60분, 30°C/120분, 80°C/15분, 80°C/30분, 80°C/60분, 80°C/120분 등의 8개 조건을

**Table 1.** Heavy metal concentration, pH and organic matter content of contaminated soils

Soils	Heavy metal concentration (mg/kg)					pH	Organic matter (%)
	Cu (150)*	Zn (300)*	Pb (200)*	As (25)*	Cd (4)*		
A**	1,234.4 ± 86.8	619.9 ± 51.4	1,702.2 ± 132.0	-	-	2.99	8.65
B**	51.6 ± 4.9	451.5 ± 20.1	394.2 ± 12.0	342.2 ± 13.9	7.7 ± 0.3	5.78	1.53
C**	64.5 ± 2.4	77.3 ± 5.4	87.4 ± 3.8	33.6 ± 14.5	1.3 ± 0.1	5.98	2.43
D**	576.5 ± 8.2	110.7 ± 4.4	518.2 ± 18.8	1,073.5 ± 39.4	4.1 ± 0.3	7.34	2.13

\*Worrisome level for Zone 1 in the Soil Environment Conservation Act in Korea

\*\*A: Closed railway depot; B: Closed mine; C: Closed refinery; D: Closed mine

대상으로 중금속 추출실험을 수행하였다. 중금속 추출용액은 왕수로 동일하게 적용하였다. 시간과 온도 조절이 가능한 추출장치(Gerhardt SMA 20A)를 통해 토양오염공정시험법의 왕수법 및 이를 단축한 조건들에서 각각 추출된 시료는 여과지(Whatman No. 40)를 이용하여 여과 후 유도결합플라즈마장치(ICP-OES, Varian 720-ES)를 통해 정량적 분석을 수행하였다. 모든 추출은 동일 조건에서 3회~8회 반복하여 수행하였다.

오염 토양 내 중금속 및 비소의 화학적 존재형태를 이해하기 위한 연속추출법을 적용하였는데, 구리, 납, 아연 등의 중금속 연속추출법은 가장 보편적인 Tessier 방법을 사용하였으며(Jung, 1994), 비소의 연속추출법은 Wenzel et al.(2001)이 제안한 방법을 적용하였다.

**2.3. 토양 내 중금속의 초음파 추출**

토양 내 중금속 추출 효과를 증진시키기 위하여 초음파 기법을 추가 적용하였다. 초음파는 20 kHz의 Horn 형태 초음파 기기(Sonics & materials VCX750)를 이용하였으며, 초음파 조사 팁 부분의 내부 부식을 막기 위해 일체형(Solid) Probe 타입을 이용하였다. 적용 파워는 50%(파워미터 측정치 58 W)이었으며, 초음파 추출은 상온 및 왕

수조건에서 추출시간을 15분으로 하여 초음파를 연속식 조사 및 펄스 조사(1초/1초 및 2초/2초) 조건을 적용하였고, 초음파를 적용하지 않은 조건과 비교 분석하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 다양한 추출 조건의 적용**

현장에서 적용할 수 있는 보다 간략한 추출방법을 도출하기 위하여 다양한 오염부지에서 얻어진 중금속 오염토양 시료를 대상으로 왕수 용액을 이용한 추출 실험을 수행하였다. 현 토양오염공정시험법에서 제시하고 있는 총 4시간의 추출방법(30°C/2시간: 유기물질 산화 + 80°C/2시간: 중금속 추출)과 이를 단축한 다양한 조건의 추출방법(30°C/15분, 30°C/30분, 30°C/60분, 30°C/120분, 80°C/15분, 80°C/30분, 80°C/60분, 80°C/120분)을 적용하여 중금속 추출 결과를 비교 분석하였다. 왕수 내 질산과 염산이 반응하여 식(1)과 같이 NOCl 등이 형성되어 산화반응을 기대할 수 있으며, 또한, 식(2) 및 (3)에 의한 산화반응 역시 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다(USEPA, 2004).

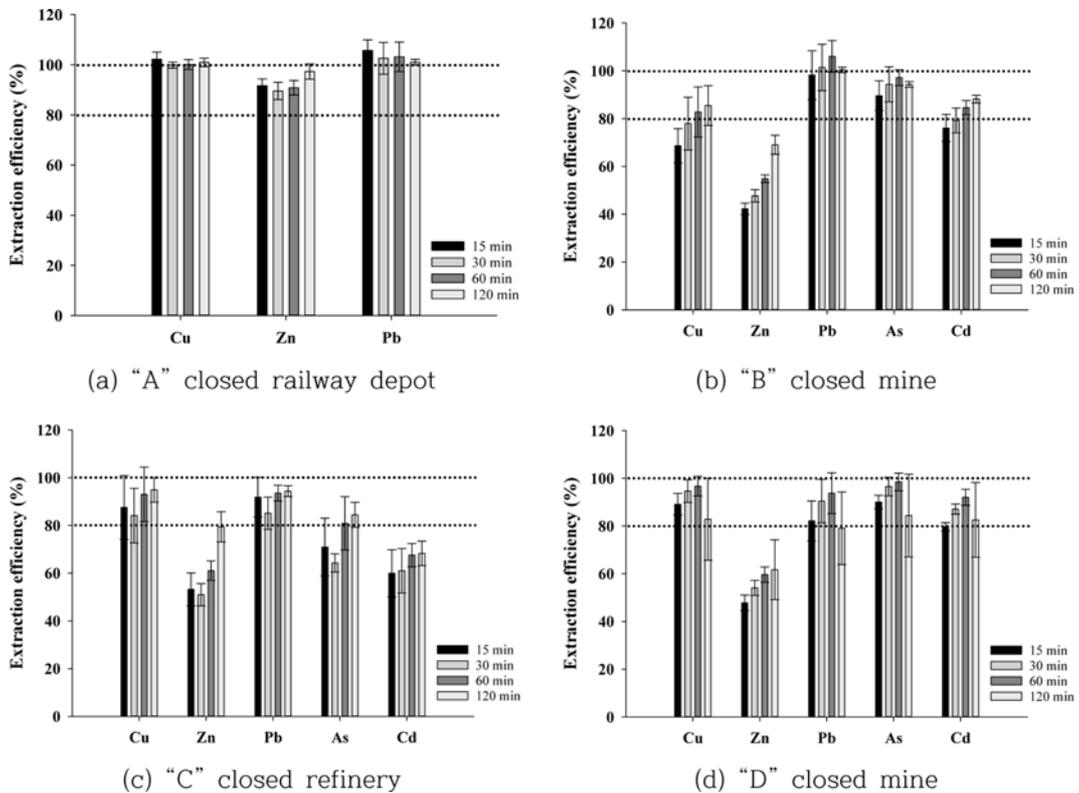
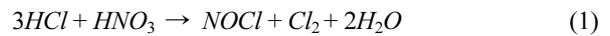


Fig. 1. Extraction efficiency of heavy metals and As from contaminated soils at 30°C.

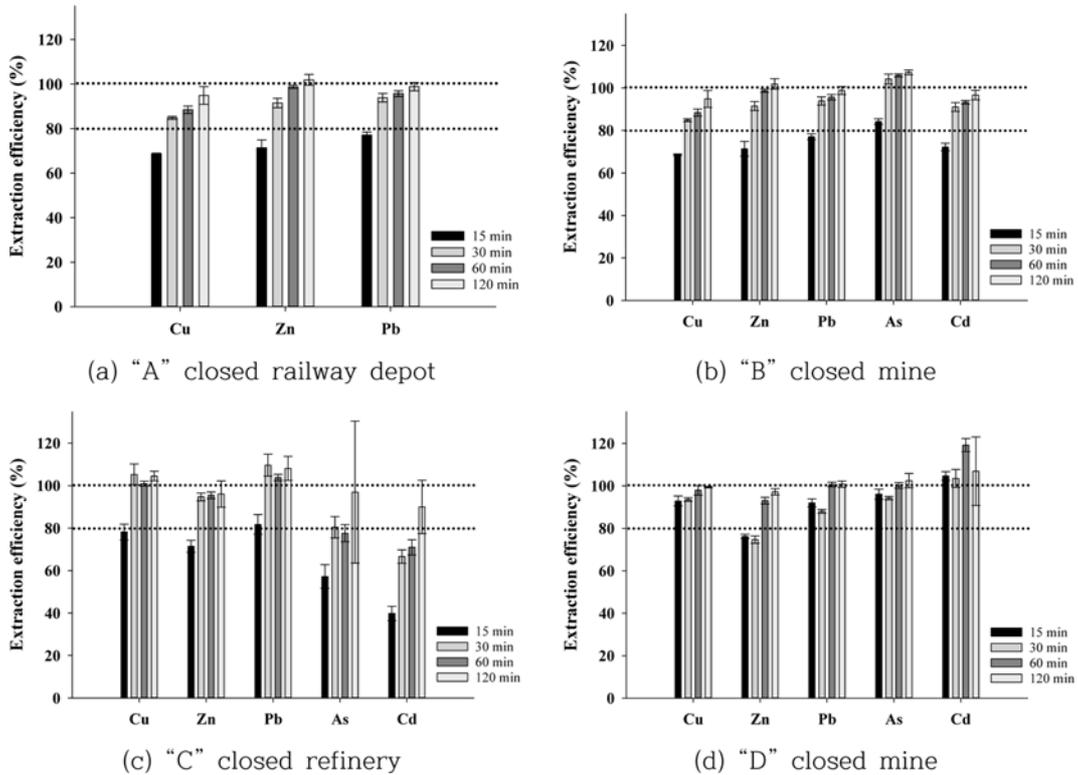


Fig. 2. Extraction efficiency of heavy metals and As from contaminated soils at 80°C.

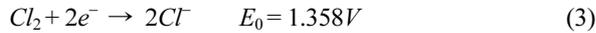
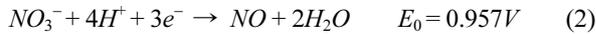


Fig. 1과 Fig. 2에 30°C 조건 및 80°C 조건에 대한 각 토양시료의 중금속 추출 효율을 나타내었다. 본 연구에서의 추출효율은 토양오염공정시험법 상의 중금속 추출 방법을 이용한 경우의 중금속 추출 농도 대비 단축된 각 추출방법에 의한 중금속 추출 농도의 비를 의미한다. 또한, 80% 이상의 추출효율이 확인되는 조건을 현장에서의 대략적인 중금속 오염농도 확인에 사용할 수 있을 것으로 판단하였다.

실험결과를 오염 토양별로 살펴보면, Cu, Zn, Pb가 기준치의 2-8배 수준으로 오염된 A 구역사의 경우 30°C 조건에서는 추출시간에 상관없이 90% 이상의 매우 만족스러운 추출 결과를 얻을 수 있었으나, 80°C 조건에서는 15분과 같은 짧은 추출시간보다 60분 이상의 충분한 추출 시간의 확보가 필요한 것으로 확인되었다. B 폐광산은 Zn, Pb, As, Cd이 기준치를 초과하며 특히 As가 기준치의 14배 수준인 곳으로 30°C 조건에서는 Zn을 제외하고 60분 이상의 추출조건에서 만족스러운 수준의 추출결과를, 80°C 조건에서는 30분 이상의 추출조건에서 전체 중금속

에 대해 80% 이상의 추출결과를 각각 얻을 수 있었다. C 폐제련소는 As 농도만이 기준치를 조금 넘는 수준을 나타내 다른 지역들 대비 상대적으로 낮은 오염 수준을 나타내는 곳으로 30°C 조건에서 Cu 및 Pb은 모든 추출 시간에 대해 80% 이상의 추출효율을 나타내었으나, Zn, As, Cd은 비교적 낮은 추출효율을 나타내었다. 추출온도가 80°C로 증가하면 전반적으로 추출 효율이 증진되어 30분 이상의 추출조건에서 전반적으로 만족스러운 추출효율을 보였으나, Cd의 경우 120분의 조건에서만 양호한 추출효율이 확인되었다. D 폐광산의 경우 Cu, Pb, As, Cd의 농도가 기준치를 초과하는 곳으로 특히 As가 기준치의 43배 수준인 것으로 조사되었다. 30°C 조건에서 Zn을 제외하고 모든 추출시간 조건에서 만족스러운 수준의 추출효율이 확인되었고, 80°C 조건에서 모든 중금속에 대해 추출효율이 증가하여 Zn의 경우에도 60분 이상의 추출조건이 만족스러운 결과로 확인되었다.

이상의 각 오염토양에서의 시간에 따른 추출효율을 분석해보면, 우선 전반적으로 두 온도 조건 모두 추출시간이 길어질수록 추출효율이 증가하는 양상이 확인되었다. 그러나 120분 조건에서 추출된 전체 양과 비교하여 매우 많은 양의 중금속이 15분 조건에서 추출되는 것으로 나타

났는데, 이는 본 연구에서 사용된 0.150 mm 미만의 미세한 토양입자를 대상으로 비교적 짧은 시간 내에 강한 산성용액이 쉽게 접촉할 수 있는 토양 표면 및 일부 공극의 중금속이 우선적으로 추출되며, 이 때 토양입자에 포함된 대부분의 중금속이 추출되는 것으로 이해할 수 있다. 이후 유기물질의 산화 및 깊은 공극으로의 산성용액 침투 등으로 인해 토양입자 내 상대적으로 탈착이 어려운 부분의 중금속이 제거될 수 있다.

30°C에서 80°C로의 온도 증가가 미치는 영향을 살펴보면, A 구역사, B 폐광산, C 폐제련소 토양에서 상대적으로 짧은 추출시간인 15분 조건에 대해 낮은 온도의 추출 효율이 더 높은 것으로 확인되었다. 그러나 모든 토양에 대해 30분 이상의 조건에서는 온도 증가가 추출 효율의 증가로 대부분 이어졌으며, 특히 Zn의 경우 다른 중금속들보다 80°C에서 추출 효율이 크게 증진되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 이상의 짧은 추출조건에 대한 높은 온도 조건의 낮은 추출효율 및 Zn과 같은 높은 온도에서의 상대적으로 매우 높은 추출효율 등의 원인 분석에 대한 추가적인 연구를 수행하지는 못하였다. 이와 관련하여 다음과 같이 기존연구에서 중금속 추출에 대한 온도 영향을 확인해 보았다.

산성용액 등에 의한 중금속 추출에 대한 온도의 영향과 관련한 연구는 기존에 많이 수행되지는 않았는데, 확인된 연구 결과를 살펴보면 Alghanmi et al.(2015)는 Co, As, Hg로 오염된 도심지역 오염토양을 대상으로 1.0 M HCl을 적용하여 온도(20°C, 35°C, 50°C)가 증가할수록 추출 효율이 증가하는 것으로 보고하였다. 온도 증가로 인해 추출효율이 가장 크게 증진된 중금속은 As로 확인되었다. Adams and Alloway(1988)은 다양한 성상의 오염토양(Pb, Cu, Ni, Mn, Zn)을 대상으로 EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid), DTPA(diethylenetriaminepentaacetic acid), HCl, ammonium nitrate, acetic acid 등의 다양한 추출제를 5-38.5°C 조건에 적용하였다. 대체적으로 모든 추출제에 대해 온도가 증가하면 추출효율이 증가하는 것으로 확인이 되었으나 Zn의 경우 일부 토양에서 중간 온도에서 가장 높은 효율이 나타나거나 온도 증가에 따라 효율이 감소되는 등의 경향을 보였다. John et al.(1997)은 다양한 지역의 Pb 오염 토양을 대상으로 HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 추출제 조건 및 25°C와 50°C 온도 조건 등에 대해 추출 실험을 수행하였으며, 온도를 대상으로 한 추출 실험의 전체 결과에 대한 분석으로 온도가 증가하면 Pb의 추출이 약간 증가하는 것으로 보고하였다. Shin et al.(2015)는 중금속의 초음파 토양세척을 연구하면서 초음

파 조사에 따른 온도 상승에 의한 추출 거동 변화를 알아보기 위하여 상온의 20°C와 초음파 조사로 온도가 상승한 60°C 조건에 대해 일반 토양세척을 수행하여 높은 온도에서 더 많은 중금속이 추출되는 것으로 확인하였다. Shuman(1980)은 추출 전 오염토양을 여러 온도 및 습도 조건에서 배양 후 DTPA로 추출하였는데, 배양 온도가 높을수록 중금속(Mn, Fe, Cu)의 추출효율이 증가하는 것으로 보고하였다. Oh and Yoon(2015)는 아임계 기술과 citric acid, NaOH, EDTA 등을 이용하여 오염토양에서 중금속을 추출하였는데, 중금속의 종류, 추출제의 종류에 따라 온도(온도 증가에 따라 압력 증가)에 대한 추출 경향이 매우 다양하게 나타나는 것을 확인하였다. Veeken and Hamelers(1999)는 하수 슬러지에서의 중금속을 유기산(Citric acid, Oxalic acid)을 이용하여 추출하였는데, Cu, Zn에 대해 온도(10°C, 20°C, 30°C)가 증가할수록 추출효율이 증가하는 것을 보고하였다.

이상의 기존 연구 결과를 종합적으로 고려하면, 대체적으로 온도가 증가하면서 추출효율이 증가하는 것으로 확인되었으며, 토양의 종류, 중금속의 종류 등에 따라 증진 효과의 변화 폭이 매우 큰 것으로 나타났다. 일부 케이스에서는 온도 증가가 추출효율에 부정적인 효과가 있기도 하였다. 이러한 온도에 대한 중금속 추출 거동은 입자 크기, 유기물 함량, pH 등의 토양 성상, 추출제의 종류 및 농도, 고액비, 추출 시간 등 매우 다양한 조건에 영향을 받기 때문에 이를 일반화하는 것은 현 단계에서 어려울 것으로 판단되었다. 또한, 본 연구에서 적용한 왕수 및 30°C/80°C 온도 조건과 직접적인 비교를 할 수 있는 연구 결과가 보고되지 않아 본 연구에서의 추출 거동을 정확하게 이해하는 것 역시 어려울 것으로 고려되었다.

결과적으로 다양한 성상의 오염토양에 대하여 토양오염 공정시험법에 의한 토양 내 중금속 오염농도 측정값 대비 본 연구에서 적용한 간소화된 추출법에 의한 중금속 농도가 80% 이상의 수준을 얻기 위해서는 높은 온도 조건 및 충분한 추출시간이 필요한 것으로 판단되었고, 80°C/60분 추출 조건을 최적 조건으로 선정하였다. 선정된 간소화된 추출 조건은 본 연구에서 사용한 네 종류의 토양을 대상으로 한 것으로 이를 보다 일반화하기 위해서는 보다 다양한 성상의 토양에 대한 실험결과가 축적되어야 할 것이다.

### 3.2. 연속추출법 결과와의 비교분석

네 종류 오염토양의 왕수에 의한 추출 거동이 서로 상이한 것에 대한 원인 분석을 위해 높은 농도가 확인된

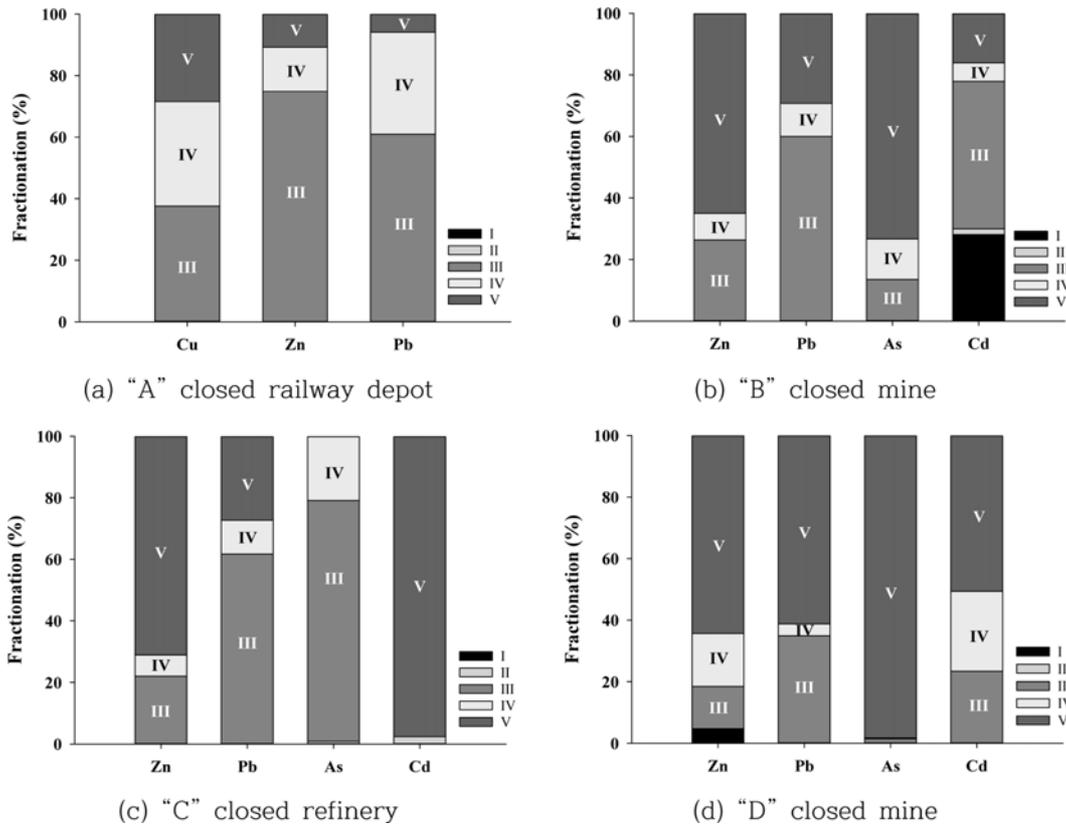


Fig. 3. Fractionation of heavy metals and As in various soil samples.

중금속을 중심으로 연속추출법을 적용하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 중금속 연속추출법은 토양 등에 포함된 중금속의 화학적 존재형태를 이해하기 위하여 다양한 추출제를 사용하여 구성광물을 선택적으로 용해시켜 존재형태별 농도 및 비율을 파악하는 방법이다. Cu, Pb, Zn과 같은 일반 중금속과 As와 같은 준금속에 대한 연속추출법은 구별되어 적용하고 있으나, 이동성 높은 1, 2단계, 상대적으로 안정한 3, 4단계, 잔류물 형태의 매우 강한 결합인 5단계로 구분하는 것은 동일하다. 중금속의 연속추출법에 의한 존재형태 5단계는 다음과 같다: 1단계(교환가능형, Exchangeable); 2단계(탄산염 결합형, Carbonates or specially adsorbed); 3단계(철/망간 산화물형, Fe/Mn Oxides); 4단계(산화성 유기물/황화물형, Organic and sulfides); 5단계(잔류형, Residual). 또한, 비소의 연속추출법에 의한 존재형태 5단계는 다음과 같다: 1단계(비특이적 흡착, Non-specifically sorbed); 2단계(특이적 흡착, Specifically sorbed), 3단계(비결정형 철/알루미늄 수산화물, Associated with amorphous Fe and Al oxyhydroxides), 4단계(결정형 철/알루미늄 수산화물, Associated with crystalline Fe and Al oxyhydroxides),

5단계(잔류형, Residual)(Bacon and Davidson, 2008; Wenzel et al., 2001; Jung, 1994).

앞서 논의한 여러 토양에서의 추출 효율(Fig. 1 및 Fig. 2)과 연속추출법에 의한 존재 형태를 연관 지어 살펴 보면, 토양 별 다양한 추출 거동에 대한 이해를 다음과 같이 할 수 있을 것이다. A 구역사 토양의 경우 결합이 가장 강한 5단계 잔류형의 존재형태 비율이 다른 세 지역의 토양들과 비교하여 상대적으로 낮았는데, 이로 인해 30°C의 낮은 온도 조건 및 짧은 추출시간 조건에서도 높은 추출효율을 얻을 수 있었다. 5단계 비율이 가장 높은 경우는 C 폐제련소의 Cd이었는데, B 폐광산 및 D 폐광산의 Cd의 경우보다 비교적 낮은 추출효율을 나타내었다. 30°C에서 낮은 추출효율을 보인 Zn(B 폐광산, C 폐제련소, D 폐광산)의 경우에도 다른 중금속에 비해 5단계 비율이 높았기 때문인 것으로 판단되었다. 기존의 연구에서도 이와 같이 중금속 및 비소의 존재형태와 토양세척에서의 처리효율 간의 연관성을 논의하였으며(Kim and Baek, 2014), 추출제 적용에 따른 각 단계의 중금속 존재형태의 농도 변화를 보고하기도 하였다(Hwang et al., 2005).

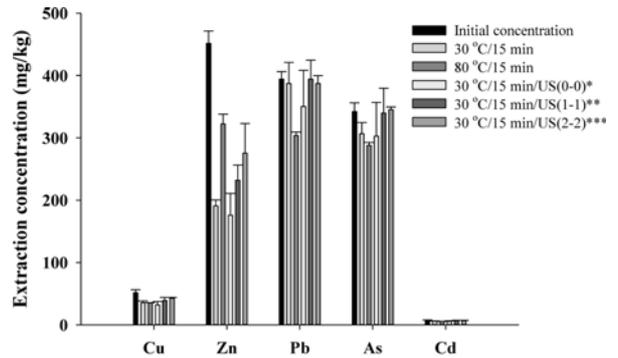
그러나 As의 경우 C 폐제련소에서는 5단계의 As는 없

는 것으로 확인되었으나 30°C 및 80°C 조건에서 모두 상대적으로 낮은 추출효율을 얻었으며, As의 존재형태가 98% 이상 5단계로 확인된 D 폐광산의 경우 대부분의 실험조건에서 만족스러운 추출효율을 얻는 등 연속추출법 결과와 연관되지 않는 경우도 확인되었다. 결과적으로 대상 토양의 연속추출법 결과를 이용하여 대략적인 추출 거동을 예측할 수는 있으나 토양 시료의 특성 및 금속 종류에 따라 정반대의 거동이 일어날 수도 있음을 인지하였다.

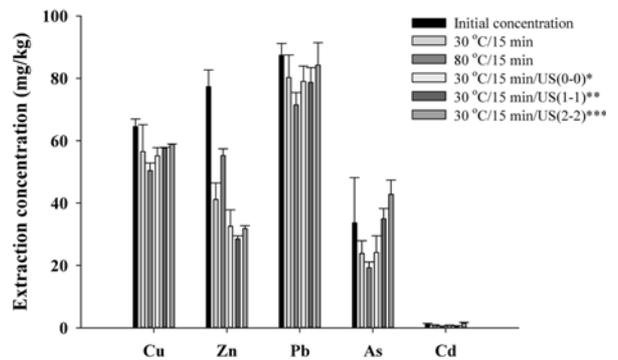
### 3.3. 초음파 추출의 적용

앞서 토양오염공정시험법에 의한 중금속 분석 결과 대비 80% 이상 수준의 추출 효율을 얻을 수 있는 최적 추출 조건으로 80°C/60분 조건이 제시되었다. 이러한 추출 조건을 보다 완화하기 위하여 추출 효과를 증진시킬 수 있는 초음파 기술을 왕수 이용과 함께 추가적으로 적용해 보았다. 초음파 기술은 캐비테이션 현상을 이용하는 것으로 강력한 물리적 및 화학적 효과를 이용하여 교체상 물질 표면을 자극하고 일부를 파쇄 하여 물질 표면 및 내부의 물질을 추출하는 능력이 높은 것으로 보고되고 있다 (Park and Son, 2017; Son et al., 2012). 추출효율이 상대적으로 낮았던 B 폐광산과 C 폐제련소 토양을 대상으로 상대적으로 짧은 15분의 추출시간을 조건으로 30°C에서 초음파를 연속적으로 조사하는 경우와 펄스 모드로 조사하는 경우(1초/1초 및 2초/2초)를 실험하였고, 이를 Fig. 4에 나타난 바와 같이 30°C/15분, 80°C/15분 조건과 비교하여 나타내었다.

왕수를 이용한 추출에 초음파를 추가적으로 적용할 경우 두 토양 모두 Zn을 제외하고 만족할만한 수준의 추출 효율을 얻을 수 있었다. Zn의 경우에는 80°C/15분 조건이 가장 효과적이었는데, 토양 입자 표면을 초음파 물리적 효과를 이용하여 지속적으로 자극/활성화시킨다 하더라도 최적의 온도 조건을 만족시킬 수 없었기 때문에 추출 효율이 낮았던 것으로 판단되었다. 초음파의 연속 적용보다는 펄스 조사의 적용이 보다 효과적이었는데, 이는 펄스 조사가 캐비테이션 현상에 의해 발생하는 버블의 과잉 생성 및 버블 군집(Bubble cloud)의 형성 등을 막아 보다 효율적인 초음파 물리적 효과를 유도하기 때문인 것으로 판단되었다(Al-Juboori et al., 2015). 결과적으로 초음파 조사를 추가 적용함으로써 짧은 추출시간에도 일반 추출대비 높은 추출효율을 얻을 수 있었기 때문에 해당 기술의 현장 적용 가능성이 보다 향상될 수 있을 것으로 판단되었다. 추가적으로 초음파 조사 방식의 최적화 및 Zn과 같은 특정 중금속의 낮은 추출효율의 증진 방안 마



(a) "B" closed mine



(d) "C" closed refinery

Fig. 4. Extraction concentration using ultrasound (\*: US continuous irradiation for 15 min; \*\*: US pulse (1 sec/1 sec) irradiation for 15 min; \*\*\*: US pulse (2 sec/2 sec) irradiation for 15 min).

련, 고농도 산용액 사용으로 인한 장비의 부식 저감 방안 마련 등이 향후 연구과제로 제시되었다.

## 4. 결 론

현장 적용을 위한 토양 내 중금속 추출방안의 간편화 연구를 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 다양한 성상의 네 종류의 오염토양을 대상으로 현 토양오염공정시험법에서 제시하고 있는 중금속 추출방법에 대해 온도 및 시간을 조절하여 적용한 결과 왕수를 적용하여 80°C/60분의 추출 조건이 최적 조건으로 제시되었다. 이 때 Zn을 제외하고는 30°C 조건에서도 높은 추출 효율을 확인할 수 있었다.

(2) 연속추출 실험 결과와 다양한 조건에서의 추출 결과를 비교 분석한 결과 대체적으로 5단계의 잔류형 비율이 높은 경우 낮은 추출 효율이 확인되었으나, C 폐제련소의 As와 같이 연속추출 결과와 상반되는 결과가 일부

확인되기도 하였다.

(3) 초음파 기술을 추가 적용하여 추출 실험을 수행한 결과 15분이라는 짧은 시간 내 상대적으로 높은 추출효율을 얻을 수 있는 것으로 확인되었으나 Zn의 추출은 높은 온도 조건이 반드시 필요한 것으로 고려되었다.

(4) 제안하는 추출 방안의 실제 현장 적용을 위해서는 보다 다양한 토양 환경, 중금속 오염 조건, 추출 조건 등을 고려한 추가 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 한국환경산업기술원의 연구비 지원(과제번호: 2016000540003, 2015000560002)으로 수행되었습니다.

## References

- Adams, S.J. and Alloway, B.J., 1988, The effects of variations in temperature on the extraction of trace metals from soils by selected reagents, *Environ. Technol. Lett.*, **9**, 695-702.
- Al-Juboori, R.A., Aravinthan, V., and Yusaf, T., 2015, Impact of pulsed ultrasound on bacteria reduction of natural waters, *Ultrason. Sonochem.*, **27**, 137-147.
- Alghanmi, S.I., Al Sulami, A.F., El-Zayat, T.A., Alhogbi, B.G., and Salam, M.A., 2015, Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies, *Int. Soil Water Conserv. Res.*, **3**, 196-208.
- Bacon, J.R. and Davidson, C.M., 2008, Is there a future for sequential chemical extraction?, *Analyst*, **133**, 25-46.
- Benschoten, J.E.V., Matsumoto, M.R., and Young, W.H., 1997, Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils, *J. Environ. Eng.*, **123**, 217-224.
- Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R.A., and Jana, A., 2015, Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring - An overview, *Talanta*, **144**, 329-340.
- Glasgow, H.B., Burkholder, J.M., Reed, R.E., Lewitus, A.J., and Kleinman, J.E., 2004, Real-time remote monitoring of water quality: a review of current applications, and advancements in sensor, telemetry, and computing technologies, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **300**, 409-448.
- Hwang, S., Lee, N., and Namkoong, W., 2005, The extraction characteristics of metal-contaminated soil by soil washing, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **27**(10), 1072-1080.
- Jung, M.C., 1994, Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study, *Econ. Environ. Geol.*, **27**(5), 469-477.
- Kim, E.J. and Baek, K., 2014, Effect of metal speciations on heavy metal removal from contaminated soils, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **17**(2), 88-94.
- Li, M., Gou, H., Al-Ogaidi, I., and Wu, N., 2013, Nanostructured sensors for detection of heavy metals: A review, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, 713-723.
- Moon, S., Ha, K., Kim, Y., Koh, D., and Yoon, H., 2014, Examination for Efficiency of Groundwater Artificial Recharge in Alluvial Aquifer Near Nakdong River of Changweon Area, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **47**(6), 611-623.
- Oh, S. and Yoon, M., 2015, Chemical extraction of arsenic and heavy metals from contaminated soils under high temperature and pressure conditions in abandoned mines in South Korea, *Soil Sediment Contam. Int. J.*, **24**, 423-436.
- Park, B. and Son, Y., 2017, Ultrasonic and mechanical soil washing processes for the removal of heavy metals from soils, *Ultrason. Sonochem.*, **35**, Part B, 640-645.
- Shin, Y., Lee, C., Yoo, J., Yang, J., Kim, H., and Baek, K., 2015, Mechanism on extraction of heavy metals from soil by ultrasonication, *J. Soil. Groundw. Environ.*, **20**(1), 28-35.
- Shuman, L.M., 1980, Effects of soil temperature, moisture, and air-drying on extractable manganese, iron, copper, and zinc, *Soil Sci.*, **130**(6), 336-343.
- Son, Y., Lim, M., Khim, J., and Ashokkumar, M., 2012, Acoustic emission spectra and sonochemical activity in a 36 kHz sonoreactor, *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 16-21.
- Storey, M.V., Gaag, B., and Burns, B.P., 2011, Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems, *Water Res.*, **45**, 741-747.
- USEPA, 2004, Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP).
- Veeken, A.H.M. and Hamelers, H.V.M., 1999, Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids, *Water Sci. Technol.*, **40**, 129-136.
- Wang, X., Ma, X., Church, J., Jung, S., Son, Y., Lee, W.H., and Cho, H.J., 2017, ZnO nanoflakes as a template for in-situ electrodeposition of nanostructured cobalt electrodes as amperometric phosphate sensors, *Mater. Lett.*, **192**, 107-110.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta*, **436**, 309-323.
- Wilson, A.D., 2012, Review of electronic-nose technologies and algorithms to detect hazardous chemicals in the environment, *Proc. Tech.*, **1**, 453-463.