

준설토 산세척 시 염산 농도가 중금속의 정화효율 및 존재형태에 미치는 영향

김기범¹ · 최용주^{1,2*}

¹서울대학교 건설환경공학부

²서울대학교 공학연구원

Effect of Hydrochloric Acid Concentration on Removal Efficiency and Chemical Forms of Heavy Metals During Dredged Sediment Acid Washing

Kibeum Kim¹ · Yongju Choi^{1,2*}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

²Institute of Engineering Research, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

ABSTRACT

In this study, the effect of hydrochloric acid (HCl) concentrations on removal efficiency and chemical forms of heavy metals in dredged sediment during acid washing was investigated. The removal efficiencies of Zn, Cu, Pb, Ni and Cd by acid washing were 18.4-92.4%, 7.2-83.7%, 9.4-75%, 8.1-53.4% and 34.4-70.8%, respectively. Overall, the removal efficiencies of heavy metals were remarkably enhanced with the increase of the acid strength. However, the removal efficiencies for 0.5 and 1.0 M HCl were comparable, and both cases met the Korean soil contamination standard. Based on the sequential extraction results, concentration of the exchangeable fraction (F1), the most labile fraction, increased whereas concentrations of the other fractions decreased with increasing acid strength. Particularly, the carbonate (F2) and Fe/Mn oxides (F3) fractions drastically decreased by using 0.5 M or 1.0 M HCl. The current study results verified that acid washing could effectively reduce heavy metal concentrations and its potential mobility in dredged sediments. However, the study also found that acid washing may cause significant increase in bioavailable fraction of heavy metals, suggesting the need to evaluate the changes in chemical forms of heavy metals by acid washing when determining the acid strength to be applied.

Key words : Dredged sediment, Acid washing, Hydrochloric acid concentration, Heavy metal removal efficiency, Chemical form of heavy metals

1. 서 론

해마다 상당한 양이 발생하는 준설토는 도시생활 및 산업활동으로 산업폐수, 생활용수 및 처리장 침출수 등 다양한 경로를 통해 중금속으로 오염될 수 있다(An and Kampbell, 2003; Santos et al., 2005; Kim et al., 2018). 준설토 내 중금속은 주변 환경 및 생태계에 각종 독성영

향을 일으키므로 반드시 제거되어야 한다. 특히, 준설토를 건설재료 및 생태자원과 같은 다양한 자원으로 유효활용하기 위해서 적용되는 지역과 유효활용방안에 해당되는 기준 및 규제를 만족하는 수준으로 준설토 내 중금속을 반드시 정화해야 한다.

토양과 준설토 내 중금속 정화방법의 경우 산, 염 또는 킬레이트제를 이용하는 세척법(washing)과 식물정화(phytoremediation) 또는 중금속의 이동성 및 생물학적 이용성을 낮추는 안정화/고형화(stabilization/solidification) 등이 있다(Dermont et al., 2008; Yoo et al., 2013). 세척법(washing)은 토양 및 준설토 복원에 널리 사용되는 현장 적용성이 뛰어난 정화방법이다. 이온교환(ion exchange) 또는 광물용해(mineral dissolution)를 통해 준

주저자: 김기범. 박사후연구원

교신저자 최용주, 부교수

E-mail: ychoi81@snu.ac.kr

Received : 2020. 01. 30 Reviewed : 2020. 01. 31

Accepted : 2020. 03. 17 Discussion until : 2020. 06. 30

설토 입자에 결합되어 있는 중금속을 산용액으로 이전하여 준설토 입자로부터 분리해 제거하는 산세척법은 전함량을 기반으로 하는 기준 및 규제를 만족하기 위한 정화 방법으로 이용하기에 적합하다(Kuo et al., 2006; Peng et al., 2009; Wuana et al., 2010; Yao et al., 2012). HCl, HNO₃ 또는 H₂SO₄와 같은 무기산(inorganic acid)을 이용하여 산세척법을 실시하면 상대적으로 짧은 정화 시간 내에 Zn, Cu, Pb, Ni, Cd 등 양이온계 중금속을 효과적으로 정화할 수 있다고 알려져 있어 준설토 육상 투기와 같이 공간적 요구가 상당히 필요한 기존 준설토 처리의 문제점을 해결할 수 있다(Moutsatsou et al., 2006; Dermont et al., 2008; Yoo et al., 2013). 산용액 중 HCl은 metal-chloride complexes(e.g., metal-Cl⁺, metal-Cl₂(aq), metal-Cl₃⁻, Metal-Cl₄²⁻) 형성을 통해 중금속의 용해도를 높여 중금속의 추출을 증대시킨다고 알려져 있다(Moutsatsou et al., 2006; Ghallab and Usman, 2007; Yoo et al., 2013).

생물학적 이용성 및 잠재적 이동성이 높은 형태의 중금속은 주변 환경 및 생태계에 악영향을 미칠 가능성이 크다(Sutherland, 2002; Snape et al., 2004; Santos et al., 2005; Leleyter et al., 2012). 1.0 M HCl 이하의 산농도는 토양 또는 준설토와의 결합력이 비교적 약한 형태의 중금속을 추출하는데 사용된다(Sutherland, 2002; Kubová et al., 2008; Leleyter et al., 2012). 산세척을 이용한 준설토 정화 시 주변 환경 및 생태계에 악영향을 미칠 가능성이 높은 약한 결합형태의 중금속 제거를 목표로 하는 것이 과도한 화합물 사용을 방지하여 정화에 소요되는 비용을 절감하고 준설토질 저하 및 준설토 특성파괴를 최소화할 수 방안이다.

준설토의 산세척 시 사용하는 산세기에 따라 중금속의 전함량 기반 정화효율뿐만 아니라 잔류 중금속의 존재형태도 달라질 수 있다. 산세척 후 중금속 존재형태의 변화는 중금속의 생물학적 이용성 및 이동성에 영향을 미친다. 따라서, 전함량을 이용한 정화기준만으로는 정화로 인해 중금속에 의한 위해가 실제적으로 저감되었음을 검증하는데 한계가 있다. 중금속 전함량만을 기준으로 한 정화기술 적용의 한계를 극복하기 위하여 중금속의 존재형태를 기반으로 하여 준설토 정화에 따른 위해저감효과를 검증하는 방안을 모색할 필요가 있다. 연속추출시험법을 통해 파악 가능한 중금속 존재형태 중 비교적 결합력이 약한 형태를 생물학적 이용성 및 이동성이 높은 형태로 간주하고, 해당 존재형태를 이용하여 잔류 중금속의 위해가능성을 평가하는 사례가 있다(Sundaray et al., 2011; Gusi-

atin and Klimiuk, 2012; Zhao et al., 2012). Sundaray et al.(2011)의 경우 준설토 내 이온교환결합과 탄산염결합을 생물학적 이용성이 높은 존재형태로 사용하였고, Zhao et al.(2012)은 평가방법에 따라 이온교환결합과 탄산염결합 또는 가장 강한 결합형태인 잔류형태를 제외한 나머지 부분을 생물학적 이용가능한 중금속으로 정의하여 중금속의 위해가능성을 평가하였다. 하지만, 대부분의 관련 연구는 오염된 퇴적토 내 중금속의 위해가능성을 평가하는데 초점이 맞춰져 있으며, 정화 전후 준설토 내 변화된 중금속 존재형태의 변화를 분석하여 달라진 위해가능성을 평가한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 비교적 약한 결합력의 중금속 추출에 적용되는 산세기인 0.05 M에서 1.0 M 농도범위의 HCl을 이용해 준설토 산세척 시 HCl의 농도에 따라 중금속 정화효율과 준설토 내 중금속의 존재형태가 어떻게 달라지며, 이에 따라 잔류 중금속이 어떻게 변화하는지 규명하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 준설토 물리화학적 특성 분석

본 연구에서 사용된 준설토는 국내 항구에서 채취되었다. 채취 후 실험실로 옮긴 뒤 풍화건조 후 2 mm 체거름하여 실험 전까지 4°C에서 냉장보관 하였다. 본 연구에서 사용된 준설토의 물리화학적 특성을 분석하여 Table 1에 기재하였다.

2.2. 산세척 및 연속추출시험법

산세척은 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M, 1.0 M HCl을 이용하여 5 g의 준설토와 25 ml HCl 용액을 50 ml 폴리프로필렌 재질의 코니컬 튜브에 넣은 뒤 수평교반기를 이용하여 150 rpm에서 2시간 동안 교반하여 실시하였다. 교반 후에 원심분리기를 이용하여 14,000 g에서 10분간 고액 분리하고 고상(정화 준설토) 내 잔류 중금속을

Table 1. Physicochemical properties of untreated sediment

Parameters	Unit	Values
pH		7.06
Total organic carbon	%	3.91
Cation exchange capacity (CEC)	cmol/kg	33.5
Texture as soil	-	Loam
Clay	%	15.5
Silt	%	45.4
Sand	%	39.2

Table 2. Methods of modified Tessier's sequential extraction procedure

Fraction	Chemical forms	Extraction method
Fraction 1 (F1)	Exchangeable	1.0 M MgCl ₂ , pH 7, 1 hr, solid:liquid ratio of 1:8
Fraction 2 (F2)	Bound to carbonates	1.0 M NaOAc, pH 5, 5 hr, solid:liquid ratio of 1:8
Fraction 3 (F3)	Bound to Fe/Mn oxides	0.04 M NH ₂ OH·HCl in 25% (v/v) HOAc, 6 hr, 96°C, solid:liquid ratio of 1:8 1) 5 mL of 30% H ₂ O ₂ (pH 2), 3 mL of 0.02 M HNO ₃ , 2 hr, 85°C 2) 3 mL of H ₂ O ₂ (pH 2), 3 hr, 85°C
Fraction 4 (F4)	Bound to organic matter/sulfides	3) 5 mL of 3.2 M NH ₄ OAc in 20% (v/v) HNO ₃ diluted with 20 mL deionized water, 30 mins
Fraction 5 (F5)	Residual	9:3:1:1 ratio of HNO ₃ :HF:H ₂ O ₂ :H ₂ O, microwave digestion (USEPA Method 3052)

USEPA 3052(USEPA, 1996) 방법을 이용하여 추출하였다. 추출액은 원심분리기를 이용해 14,000 g에서 고액분리한 뒤 0.45 µm syringe filter를 이용하여 여과하였으며, 이 용액은 분석 전까지 4°C에서 냉장보관 하였다. 산세척 후 준설토 내 달라진 중금속의 존재형태의 변화를 알아보기 위해 Tessier et al.(1979)에서 제안된 연속추출시험법에서 약간 변형된 방법에 따라 중금속의 존재형태를 분석하였다. 마지막 5 단계에 해당되는 중금속 추출 시 잔류 중금속의 추출의 효율을 높이기 위해 중금속 전함량 측정에 많이 사용되는 USEPA 3052 방법으로 대체하여 분석하였다. 준설토 내 중금속 존재형태를 총 5 단계로 분류하였으며 1 단계에서 5 단계로 갈수록 중금속과 준설토의 결합세기가 더 강한 것으로 알려져 있다. 존재형태는 1 단계 이온교환성 형태(Exchangeable), 2 단계 탄산염 결합형태(Carbonate), 3 단계 철/망간 산화물 결합형태(Fe/Mn oxides), 4 단계 유기물 결합형태(Organic matter) 그리고 5 단계 잔류형태(Residual)로 정의한다(Kim et al., 2018). 추출 방법은 Table 2에 나타내었다. 연속추출시험법에서 발생된 각 단계별 추출액은 원심분리기를 이용해 14,000 g에서 고액분리한 뒤 0.45 µm syringe filter를 이용하여 여과 후 추출된 용액을 분석 전까지 4°C에서 냉장보관 하였다.

2.3. 중금속 분석

산세척 및 연속추출시험법 수행 후 생성된 추출액 내에 중금속 농도를 유도결합플라스마-원자방출분광기(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer; ICP-OES, iCAP 7400, Thermo Scientific, USA)를 통해 분석하였다. 분석한 중금속은 Zn, Cu, Pb, Ni, Cd이며, 이들은 토양환경보전법에서 규제하는 양이온계 중금속 중 대상 준설토에 대한 예비실험 결과 토양오염우려기준(1지역) 농도를 초과하거나 그에 근접한 것들이다. 음이

온계 준금속인 비소는 토양 및 준설토에 존재하는 형태가 양이온계 중금속과 다르며 양이온계 중금속과 정화기작 또한 다르기 때문에 본 논문에서는 HCl을 이용한 산세척 시 산세기에 따른 양이온계 중금속의 정화효율 및 존재형태의 변화를 중점적으로 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산세기에 따른 중금속 용출특성

HCl 농도에 따라 달라지는 중금속의 정화효율을 알아보기 위해 산세척 전후로 준설토 내 잔류 중금속의 농도를 분석하여 Fig. 1에 나타내었다. 산세기가 증가할수록 중금속의 정화효율이 증가하였다. 정화효율은 중금속별로 Zn 18.4-92.4%, Cu 7.2-83.7%, Pb 9.4-75%, Cd 34.5-70.8%, Ni 8.1-53.4%으로 분석되었다. 정화 전 준설토의 오염농도가 토양오염우려기준 1지역 기준을 2배 이상 초과하였던 Zn과 Cu는 0.5 M HCl 이상으로 산세척하였을 때 기준을 만족한다. 대부분의 중금속은 0.5 M HCl 이상의 산세기에서 중금속 정화효율에 큰 차이를 보이지 않는다. 따라서, 정화기준을 만족하는 수준에서 1.0 M HCl 보다는 0.5 M HCl을 이용하는 것이 과도한 정화를 방지하여 정화 비용을 절감하고 준설토질 및 준설토 물리화학적 특성 파괴를 최소화할 수 있다. 본 연구에서 사용한 준설토의 경우 Table 1에 제시된 점토(clay), 실트(silt), 모래(sand)의 함량 분석결과 일반적인 준설토에 비해 점토 함량이 상대적으로 낮고 유기물의 함량도 높지 않다(Kim et al., 2011; Yoo et al., 2013). 점토 함량이 높고(30% 이상) 유기물의 함량이 높은 경우 준설토 자체의 pH 완충 효과로 인해 산세척을 통한 중금속 제거효율에 부정적인 영향을 미칠 수 있다(Lee et al., 2007; Kim et al., 2011; Yoo et al., 2013). 본 연구에서 사용된 준설토의 경우 유기물 및 점토 함량이 높은 일반적인 준설토에 비해 상

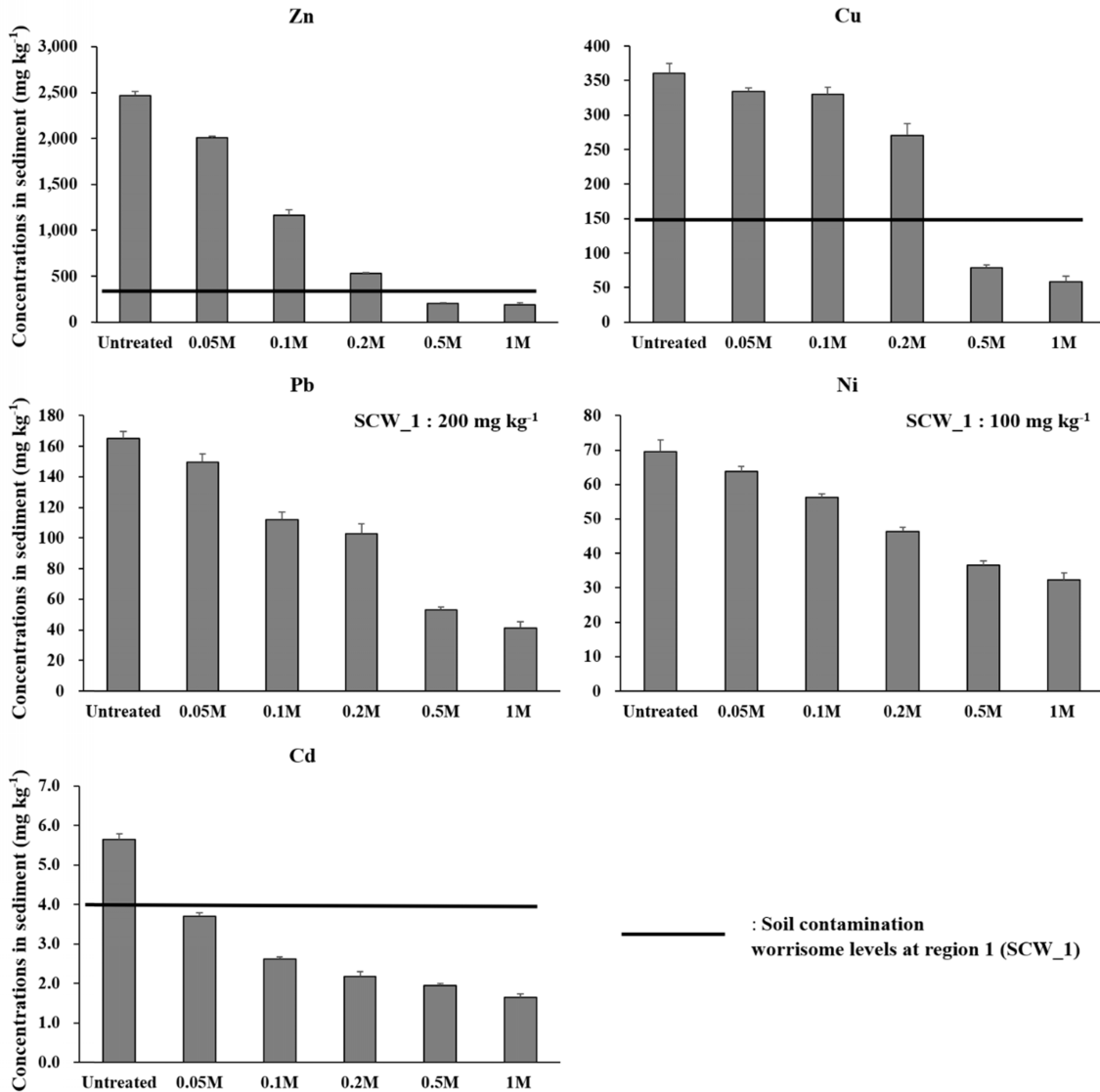


Fig. 1. Heavy metal concentrations in sediment before and after acid washing with 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M and 1.0 M HCl.

대적으로 pH 완충효과가 산세척에 미치는 영향이 크지 않을 것으로 사료된다.

HCl 농도에 따른 중금속별 정화효율을 심도있게 알아보기 위해 정화 전후 준설토 내 중금속의 존재형태를 연속추출시험법을 통해 분석한 뒤 그 결과를 Table 3에 표기하였다. Cu와 Pb의 경우 HCl 농도가 0.2M에서 0.5M로 증가함에 따라 정화효율이 급격하게 증가한다. Cu와 Pb의 경우 유기물 결합과 잔류형태와 같이 생물학적 이용성과 이동성이 낮은 결합형태의 비율이 높아 0.2 M HCl 이하에서는 중금속의 정화효율이 낮은 것으로 사료된다. Zn은 0.05 M HCl에서도 다른 산에 비해 정화효율이 높으며 0.2 M HCl 부터 중금속 저감이 급격하게 증가한다.

Zn의 결합형태가 다른 중금속에 비해 상대적으로 약한 결합인 탄산염 결합형태(Carbonate)와 철/망간 산화물 결합형태(Fe/Mn oxides)가 주를 이루고 있어 다른 중금속에 비해 상대적으로 약한 산세척에서도 Zn의 용출이 상대적으로 용이한 것이 사료된다. 0.5 M HCl 이상에서는 산세기 증가에 따른 정화효율에 큰 차이를 보이지 않는다. Ni은 HCl의 농도가 증가할수록 중금속의 정화효율이 지속적으로 증가하나 산세척이 가장 높은 1.0 M HCl에서의 정화효율은 다른 중금속의 정화효율과 비교했을 때 가장 낮다. Ni의 주요한 결합형태가 생물학적 이용가능성이 가장 낮은 잔류형태(F5)로 Ni의 정화 효율을 높이기 위해서는 1.0 M HCl을 초과하는 강한 산이 필요한 것으로 사

Table 3. Concentration of each chemical form of heavy metals in sediment before and after acid washing with 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M and 1.0 M HCl (mg kg^{-1}).

(a) Ni					
	F1	F2	F3	F4	F5
Untreated	0.37 ± 0.04	6.79 ± 0.46	14.9 ± 0.15	20.3 ± 1.04	44.7 ± 0.64
0.05 M	1.66 ± 0.27	3.91 ± 0.63	14.0 ± 0.99	14.0 ± 0.07	45.2 ± 1.78
0.1 M	3.43 ± 0.33	2.36 ± 0.35	11.6 ± 0.46	12.8 ± 0.22	42.5 ± 1.45
0.2 M	5.48 ± 1.06	0.90 ± 0.31	6.56 ± 0.23	9.96 ± 0.64	38.3 ± 0.64
0.5 M	5.37 ± 0.70	0.76 ± 0.13	1.20 ± 0.25	7.25 ± 0.97	35.5 ± 0.79
1.0 M	6.11 ± 1.16	0.51 ± 0.07	0.63 ± 0.11	6.44 ± 0.76	34.1 ± 1.95
(b) Zn					
	F1	F2	F3	F4	F5
Untreated	9.57 ± 0.43	1180 ± 90.4	848 ± 37.5	192 ± 20.0	124 ± 6.55
0.05 M	97.5 ± 23.0	716 ± 288	799 ± 48.9	200 ± 1.40	123 ± 2.17
0.1 M	237 ± 44.2	283 ± 58.4	452 ± 50.6	153 ± 13.7	115 ± 4.7
0.2 M	204 ± 71.9	45.7 ± 4.07	143 ± 11.6	79.6 ± 5.56	80.5 ± 1.72
0.5 M	184 ± 41.5	21.5 ± 5.57	24.2 ± 3.25	47.7 ± 4.43	57.7 ± 3.97
1.0 M	155 ± 22.4	18.7 ± 5.95	19.0 ± 1.47	43.6 ± 1.49	52.0 ± 4.34
(C) Cu					
	F1	F2	F3	F4	F5
Untreated	0.57 ± 0.09	9.12 ± 0.50	13.6 ± 1.29	335 ± 17.3	91.4 ± 8.69
0.05 M	0.53 ± 0.10	8.22 ± 1.58	12.8 ± 1.24	328 ± 14.3	81.6 ± 4.35
0.1 M	2.04 ± 0.51	18.25 ± 1.45	12.9 ± 1.61	299 ± 17.64	77.7 ± 3.50
0.2 M	10.2 ± 0.94	27.9 ± 0.51	12.9 ± 1.17	229 ± 11.2	54.0 ± 2.29
0.5 M	10.2 ± 1.77	3.27 ± 0.13	0.37 ± 0.10	57.0 ± 2.44	28.7 ± 0.83
1.0 M	11.1 ± 0.94	1.78 ± 0.55	0.08 ± 0.01	45.4 ± 0.71	26.8 ± 0.82
(d) Pb					
	F1	F2	F3	F4	F5
Untreated	0.17 ± 0.03	17.6 ± 1.00	28.9 ± 7.89	31.8 ± 2.28	87.5 ± 3.73
0.05 M	0.20 ± 0.03	16.5 ± 0.53	32.0 ± 17.1	37.6 ± 2.34	59.9 ± 3.71
0.1 M	0.65 ± 0.21	17.1 ± 0.16	20.7 ± 0.81	25.5 ± 4.08	48.5 ± 1.36
0.2 M	8.56 ± 2.83	11.1 ± 0.57	14.8 ± 0.47	23.5 ± 1.29	39.1 ± 1.94
0.5 M	8.74 ± 1.49	2.76 ± 0.08	0.92 ± 0.31	7.40 ± 1.95	21.2 ± 2.64
1.0 M	8.56 ± 2.19	1.69 ± 0.19	0.64 ± 0.06	4.84 ± 0.57	17.7 ± 2.46
(e) Cd					
	F1	F2	F3	F4	F5
Untreated	0.36 ± 0.05	1.12 ± 0.10	1.05 ± 0.08	0.43 ± 0.04	2.14 ± 0.08
0.05 M	0.58 ± 0.03	0.46 ± 0.13	0.90 ± 0.07	0.42 ± 0.02	1.09 ± 0.04
0.1 M	0.40 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.68 ± 0.03	0.36 ± 0.01	1.03 ± 0.04
0.2 M	0.25 ± 0.07	0.08 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.92 ± 0.03
0.5 M	0.23 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.35 ± 0.03	0.80 ± 0.09
1.0 M	0.26 ± 0.05	0.07 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.74 ± 0.10

료된다. Ko et al.(2005, 2006)의 연구에서도 산세척에 의한 Ni의 정화효율이 다른 산에 비해 낮은 것으로 분석되었다. Cd도 Ni과 유사하게 HCl 농도가 증가함에 따라 정화효율이 지속적으로 증가하며 Ni 보다 정화효율이 더 높은 것으로 분석되었다. Ni이 Cd에 비해 이동가능성이 더 낮은 잔류형태(F5)의 비율이 더 높아 중금속 정화효율

이 상대적으로 더 낮은 것으로 사료된다. 일정한 HCl 농도에서 중금속별 정화효율을 비교한 결과, 전반적으로 정화 전 준설토 내 중금속의 생물학적 이용성이 가장 낮은 F5의 비율이 낮을수록 정화효율이 높음을 확인하였다(Cd 제외).

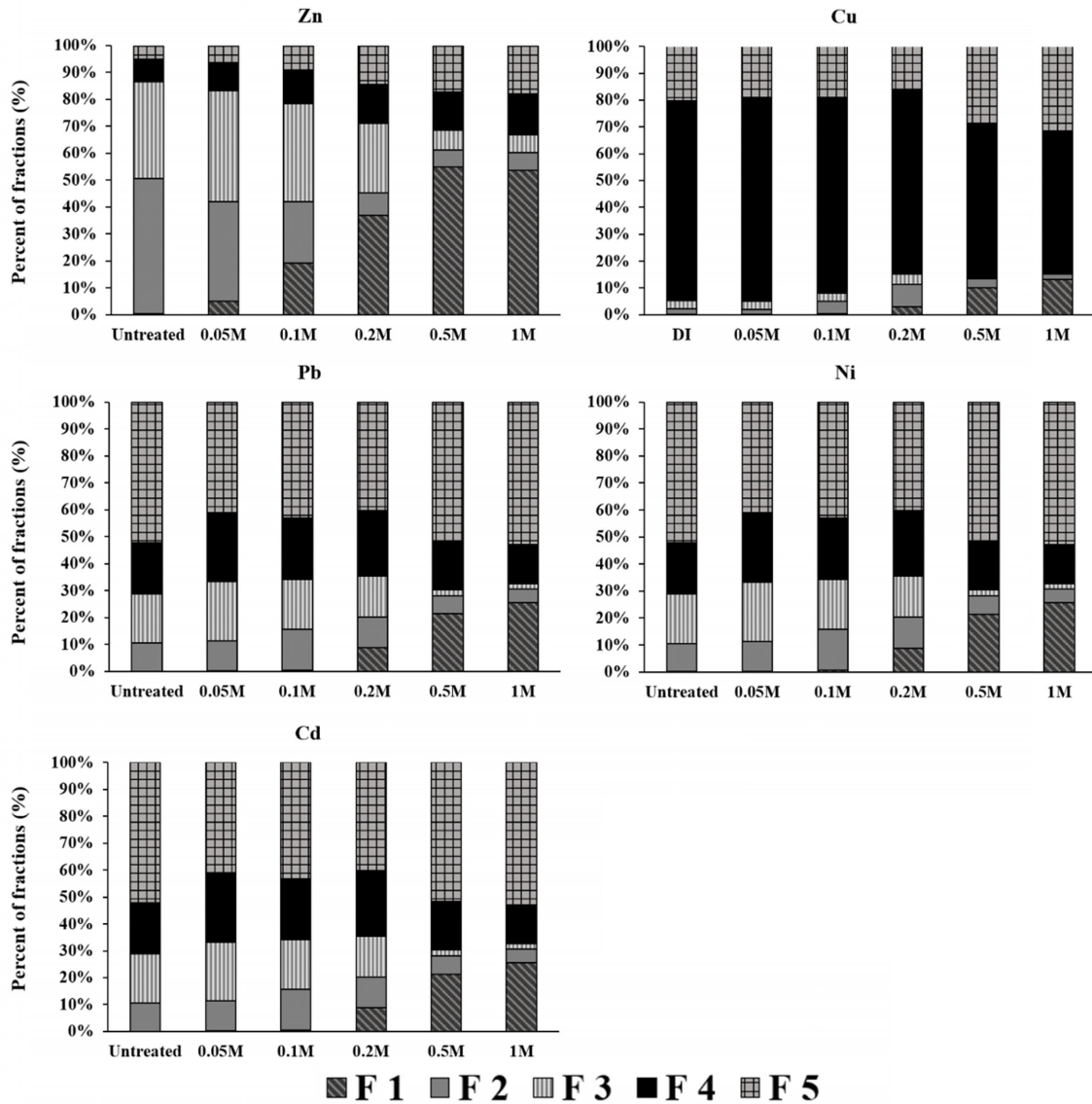


Fig. 2. Fraction of heavy metals in sediment before and after acid washing with 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M and 1.0 M HCl. F1, exchangeable; F2, bound to carbonates; F3, bound to Fe/Mn oxides; F4, bound to organic matter; F5, residual.

3.2. 산세척 후 중금속 존재형태의 변화

산세척 과정에서 변화된 중금속의 존재형태에 따라 생물학적 이용성 및 이동성이 달라져 주변 환경 및 생태계에 미치는 영향 또한 달라질 수 있다. 산세척 시 산세척에 따라 달라진 준설토 내 잔류 중금속의 존재형태를 분석한 뒤 Fig. 2에 나타내었다. 정화 전 준설토 내 중금속별 주요한 존재형태는 Zn은 탄산염결합 및 철/망간 산화물 결합(F2+F3: 86.2%), Cu는 유기물결합(F4: 74.5%) 그리고 Pb, Ni, Cd의 주요한 존재형태는 잔류형태(F5: Pb 52.7%, Ni 51.4%, Cd 42.0%)로 분석되었다. Zn의 경우 산세척 이후 주요한 결합형태인 F2와 F3가 0.2 M

HCl 이상의 산세척에서 급격하게 감소하고 F1의 비율이 급격하게 증가하였다. Cu의 경우에도 주요한 결합인 F4가 0.5 M HCl 이상에서 23-29% 감소하고 F1의 비율이 산세척이 증가할수록 지속적으로 증가한다. Pb와 Cd은 주요한 결합형태인 F5의 비율이 0.2 M HCl까지 감소하다 0.5 M HCl 이상의 산세척에서 F2와 F3의 비율이 급격하게 감소하면서 상대적으로 F5의 비율이 증가하는 추세를 보인다. Ni도 이와 유사하게 주요한 결합형태인 F5의 농도가 산세척 이후에 산세척 증가로 인해 감소하지만 F2와 F3의 농도가 산세척 증가로 급격하게 감소함에 따라 상대적으로 산세척으로 인한 저감은 적은 F5가 비율적으

로 증가하는 양상을 보인다. Pb, Cd, Ni 모두 Zn와 Cu와 마찬가지로 산세기 증가에 따라 이동가능성이 가장 높은 F1의 비율이 증가한다.

전반적으로 산세기 증가 시 이동가능성이 높은 F1의 비율이 증가하고 나머지 존재형태가 감소하며 특히 F2와 F3의 비율이 급격하게 감소한다. 산세척 후 잔류하는 산용액이 고액분리 후에도 준설토에 잔류하고, 잔류하는 산용액 내에 존재하는 중금속 또는 그것이 준설토 입자로 재분배된 형태의 중금속이 F1의 inorganic salt(i.e., $MgCl_2$) 추출법으로 쉽게 추출 가능했던 것이 F1 비율 증가의 주요한 원인인 것으로 사료된다. 산의 세기가 증가할수록 중금속 제거 효율이 증가하고, 이에 따라 잔류산 내 중금속의 농도가 높아질 개연성이 높으므로, 산세기 증가에 따라 F1의 비율이 증가한 것으로 사료된다. 실험실 규모에서의 산세척 시 증류수를 통해 잔류하는 산을 제거하는 과정을 포함하는 경우도 있지만 pilot 규모에서는 산세척 후 잔류산을 제거하는 공정을 포함하지 않는 경우가 많기 때문에 산세척 후 잔류산으로 인한 F1 비율 증가가 발생할 수 있다(Ko et al., 2005; Lin et al., 2012). 본 연구에서는 산세척 후 잔류산을 제거하는 공정이 적용되지 않음을 가정하고, 실험실 규모로 실시된 산세척 실험에서 증류수 세척을 통한 후처리 과정을 포함시키지 않았다. Table 3에 제시한 바와 같이 이동성이 높은 형태인 F1의 농도는 정화전에 비해 Zn 10.2-24.7배 Cu 0.9-19.4배, Pb 0.9-19.4배, Cd 0.7-1.6배, Ni 4.5-16.5배 증가한다. Cd의 경우 산세척이 가장 약한 0.05 M HCl에서 F1의 농도 값이 정화 전에 비해 가장 크게 증가하고 산세척이 증가할수록 감소하며 0.2 M HCl 이상에서는 일정한 값을 갖는다. 하지만, Cd은 F1의 농도값이 0.23-0.58 $mg\ kg^{-1}$ 으로 매우 낮아 주변 환경에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 사료된다. 다른 연구에서도 준설토를 산세척법으로 정화한 뒤 F1의 비율이 증가하는 경향을 보인다(Yoo et al., 2013; Yoo et al., 2018). 특히 상대적 이동성이 높은 결합형태인 F2와 F3의 비율이 가장 높았던 Zn이 산세척 후 F1 비율 증가가 가장 컸다.

산세척에 의한 중금속 농도의 저감은 F2, F3 등 비교적 이동성이 높은 존재형태뿐만 아니라 이동성이 매우 낮은 존재형태인 F5에 대해서도 나타났다. 광물형태(e.g., silicates)로 존재하는 중금속 등의 일부가 산세척 과정에서 추출된 것이 F5 농도 감소의 원인인 것으로 판단된다. 이는 다른 연구에서 1.0 M HCl 이하의 산세기에서는 상대적으로 생물학적 이용성 및 이동성이 높은 중금속 결합형태만 제거되고 F5와 같이 생물학적 이용성이 매우 낮

은 잔류형태의 중금속 농도는 감소하지 않는다고 보고한 것과 다른 결과이다(Peng et al., 2009; Batjargal et al., 2010; Leleyter et al., 2012). 산세척 후 F5 농도는 감소하지만 다른 존재형태에 비해 감소되는 비율이 더 적어 F5가 차지하는 비율이 증가하는 경우도 있다. 특히 0.5 M HCl 이상에서는 F2와 F3 결합형태의 급격한 감소로 인해 전체 중금속 잔류농도에서 F5가 차지하는 비율은 증가한다. 0.5 M HCl 이상의 농도는 탄산염 결합(F2) 또는 철/망간 산화물결합(F3)을 제거하기에 용이한 산세기로 알려져 있다(Santos et al., 2005). 유기물 및 황화물 결합형태(F4)의 농도도 대부분의 중금속에서 산세기 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 중금속 세기가 증가하면서 약한 결합형태 뿐만 아니라 강한 결합형태의 농도도 함께 감소하며 오히려 산세척 과정에서 용출된 중금속 중 일부가 잔류하여 이동성이 높은 형태인 F1으로 변화된 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 중금속 존재형태 변화에 따른 생물학적 이용성 및 잠재적 이동성 변화

준설토를 토양 또는 유사매질로 유효활용 시 중금속 전환량을 기반으로 한 정화기준을 만족하는 것을 일차적인 전제로 하는 것이 합리적인 것이다. 그러나 준설토 내 중금속의 존재형태에 따라 중금속이 주변 환경 및 생태계에 미치는 영향이 달라질 수 있으므로, 전환량 기반 정화기준에 더하여 정화도 내 중금속의 존재형태를 기반으로 한 평가기준의 도입도 고려할 필요가 있다. 산세척 이후 중금속의 달라진 존재형태에 따라 잔류 중금속의 생물학적 이용성 및 잠재적 이동성 또한 달라질 수 있다. 기존 연구들에서 연속추출시험법을 통해 분석된 존재형태를 이용하여 준설토 내 중금속의 잠재적 위해가능성을 평가하는 다양한 방법론을 제시한 바 있다(Sundaray et al., 2011; Zhao et al., 2012). 중금속의 존재형태의 비율만을 이용하여 위해가능성을 평가하는 방법들(Risk assessment code(RAC) 및 Individual Contamination factor(ICF))(Zhao et al., 2012)은 위해가능성이 높은 존재형태의 비율이 동일하더라도 중금속 전환량 농도가 상대적으로 높은 경우 그 존재형태의 농도 자체도 높다는 점을 반영하지 않기 때문에 실질적인 위해가능성을 나타낸다고 보기 어렵다. 개별적인 중금속 각각의 위해가능성만 평가하는 방법의 경우 여러 중금속으로 복합 오염된 준설토의 각 중금속 위해성의 합산 효과(additive effect)를 고려하지 못하는 한계가 존재한다. 본 연구에서는 Yoo et al.(2013)에서 제시한 방법을 이용하여 산세기에 따라 달라진 준설토

토 내 중금속의 존재형태에 따라 변화되는 중금속의 생물학적 이용성과 잠재적 중금속의 이동성을 평가하였다. 본 연구에서 사용된 위해가능성 평가방법의 경우 적용되는 부지 또는 유효활용목적에 적용되는 기준농도를 생물학적 이용성이 높은 중금속과 잠재적 이동성이 있는 존재형태의 농도로 나누어 그 값이 1을 초과하지 않는 경우 위해 가능성이 낮다고 평가한다. 기준농도의 경우 각 중금속별 위해도에 따라 기준농도가 달라지기 때문에 획일적인 비율로만 위해가능성을 평가하는 방법보다 잔류 중금속의 위해가능성을 더 잘 반영할 수 있다. 뿐만 아니라, 실제 적용하고자 하는 부지 및 목적에 해당하는 기준을 사용하여 평가하기 때문에 부지특이적 위해관리에 보다 적합한 위해가능성 평가방법으로 볼 수 있다. Yoo et al.(2013)은 이온교환성 결합형태(F1)를 주변 환경에 용출되기 쉬운 형태인 생물학적으로 이용가능한 중금속(Bioavailable heavy metals)으로 정의하였고 탄산염 결합(F2), 철/망간 산화물 결합(F3) 그리고 유기물/형화물 결합형태(F4)를 환경적 변화에 따라 이온교환성 결합형태로 변화할 수 있는 잠재적으로 이동가능한 중금속(Potentially mobile heavy metals)로 분류하였다. 연속추출에서 분석된 F1의 농도를 C_{F1} 그리고 토양오염우려기준 1지역에 적용되는 각 중금속별 기준농도 C_R 를 이용하여 중금속의 생물학적 이용성 지수(Bioavailability Index of Metals, BI_M)를 아래의 식(1)을 이용하여 계산하였다. 각 중금속 BI_M 값의 합계인 식(2)를 이용하여 계산된 총 생물학적 이용성 지수(Bioavailability Index of Total, BI_T)가 1보다 작으면 준설토 내 존재하는 중금속의 생물학적 이용성으로 인한 위해도가 낮은 것으로 판단하며 1보다 클 때는 생물학적 이용성으로 인한 위해도가 큰 것으로 평가한다.

$$\text{중금속의 생물학적 이용성 지수}(BI_M) = \frac{C_{F1}}{C_R} \quad (1)$$

$$\text{총 중금속의 생물학적 이용성 지수}(BI_T) = \sum_{n=1}^5 BI_M \quad (2)$$

중금속의 잠재적 이동성 지수(Potential Mobility Index of Metals, PMI_M)는 연속추출시험법에서 구한 F2, F3, F4 농도의 합과 토양오염우려기준 1지역에 적용되는 각 중금속별 기준농도 C_R 를 이용하여 아래의 식 (3)을 통해 계산하고 각 중금속 PMI_M 값의 합계인 식 (4)를 이용하여 계산된 총 잠재적 이동성 지수(Potential Mobility Index of Total, PMI_T)가 1보다 작으면 준설토 내 존재하는 중금속의 잠재적 이동가능성으로 인한 위해도가 낮은 것으로 판단하며 1보다 클 때는 잠재적 이동가능성으로

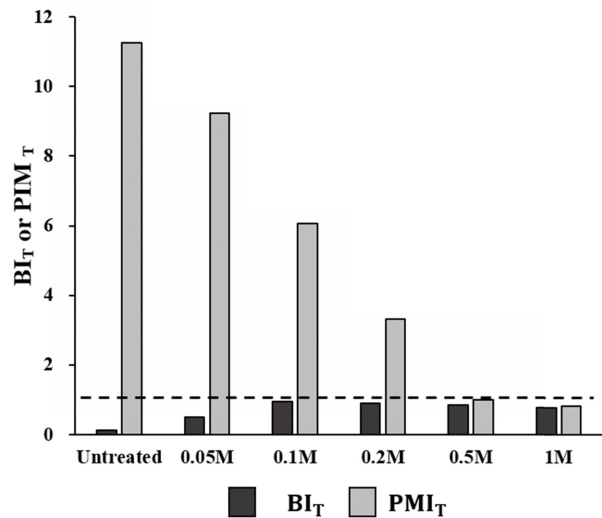


Fig. 3. BI_T and PMI_T of heavy metals in sediment using the results of sequential extraction before and after acid washing with 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M and 1 M HCl. The dashed line represents an index value of 1, which is a reference value to determine potential presence of risk.

로 인해 위해도가 큰 것으로 평가한다.

$$\text{중금속의 잠재적 이동성 지수}(PMI_M) = \frac{C_{F2+3+4}}{C_R} \quad (3)$$

$$\text{총 중금속의 잠재적 이동성 지수}(PMI_T) = \sum_{n=1}^5 PMI_M \quad (4)$$

Fig. 3에 계산된 BI_T 과 PMI_T 이 제시되었다. BI_T 값은 산세척 후 F1 농도의 증가로 인해 증가하나 여전히 1보다 낮은 값을 갖는다. PMI_T 값은 정화 전 1을 초과하며 산세척이 증가함에 따라 그 값이 줄어들어 0.5 M HCl 이상에서는 1보다 낮은 값을 갖는다. 0.5 M HCl 이상에서 F2와 F3의 농도가 급격히 줄어드는 것이 PMI_T 값 저감에 큰 기여를 하였다. 뿐만 아니라, F4의 농도도 산세척이 증가함에 따라 감소하여 PMI_T 값 저감에 영향을 미쳤다. 따라서, 0.5 M 이상의 산세척을 가진 HCl을 이용하여 산세척을 수행했을 때 존재형태를 기반으로 한 위해가능성 평가기준을 모두 만족한다.

4. 결 론

다양한 HCl 농도에 따른 산세척 시 중금속의 정화효율, 존재형태의 변화 그리고 존재형태 변화에 따른 잔류 중금속의 위해가능성을 평가하였다. 산세척이 증가할수록 중금속 정화효율이 증가하고 0.5 M HCl 이상의 산세척에서

는 중금속의 정화효율에 큰 차이를 보이지 않으며 토양오염우려기준 1지역을 만족한다. 산세척 후 이동성이 가장 높은 형태인 F1은 산세기 증가에 따라 증가하는 경향을 보이며 나머지 존재형태는 산세기 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 특히, 탄산염 결합형태(F2)와 철/망간 산화물 결합형태(F3)가 0.5 M 이상의 HCl로 산세척 후 급격한 감소를 보인다. 뿐만 아니라, 이동성이 가장 낮은 중금속인 잔류형태(F5)도 산세기 증가 시 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 생물학적 이용성이 높은 중금속 추출에 용이한 산세기라고 알려져 있는 농도범위(0.05-1 M HCl)를 이용하여 준설토 내 중금속을 정화하더라도 오히려 가장 결합력이 낮은 형태가 증가할 수 있으며, 반면 강한 결합형태의 중금속까지도 일부 제거될 수 있음을 본 연구를 통해 확인할 수 있었다. 산세척 후 준설토 내 잔류하는 산에 의해 F1이 증가할 수 있으므로 이를 제거하는 과정을 포함한다면 산세척 후 생물학적으로 이용가능성이 가장 높은 결합형태의 증가를 저감할 수 있을 것으로 사료된다. 잔류산 제거 시 물을 이용한 단순한 잔류산 제거 보다는 alkaline solution(e.g., NaOH, CaO)을 이용한다면 산성화된 준설토를 중화함과 동시에 잔류산을 제거할 수 있어 보다 신속하게 정화된 준설토를 유효활용할 수 있을 것으로 기대한다. 중금속의 존재형태를 이용해 정화 전후 준설토 내 잔류 중금속의 위해가능성을 생물학적 이용성 지수와 잠재적 이동성 지수를 통해 평가하였다. 생물학적 이용성 지수는 정화 전후 준설토 모두 평가 기준을 만족하지만 산세기 증가에 따른 F1 농도의 증가로 인해 그 값은 증가하는 양상을 보인다. 잠재적 이동성 지수는 산세기 증가에 따라 감소하며 0.5 M HCl 이상에서 평가 기준을 만족한다. 산세척을 통해 중금속 전함량 및 잠재적 이동성을 효과적으로 저감할 수 있는 정화방법임을 본 연구를 통해 확인하였다. 하지만, 생물학적 이용성을 고려한 산세척을 수행하더라도 산세척 후 생물학적 이용성이 높은 중금속이 증가할 개연성이 존재하므로 세척 강도 결정 시 산세척 후 존재형태를 이용하여 잔류 중금속의 잠재적 위해가능성을 평가할 필요가 있는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원(과제번호 2018002450002)의 지원과 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(과제번호 20181510300800)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

References

- An, Y.-J. and Kampbell, D.H., 2003, Total, dissolved, and bio-available metals at Lake Texoma marinas, *Environ. Pollut.*, **122**(2), 253-259.
- Batjargal, T., Otgonjargal, E., Baek, K., and Yang, J.-S., 2010, Assessment of metals contamination of soils in Ulaanbaatar, Mongolia, *J. Hazard. Mater.*, **184**(1-3), 872-876.
- 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), 1-31.
- Lin, Y.T., Chien, Y.C., and Liang, C., 2012, A laboratory treatability study for pilot-scale soil washing of Cr, Cu, Ni, and Zn contaminated soils. *Environ. Prog. Sustaine.*, **31**(3), 351-360.
- Ghallaab, A. and Usman, A.R.A., 2007, Effect of sodium chloride-induced salinity on phyto-availability and speciation of Cd in soil solution, *Water. Air. Soil. Poll.*, **185**(1-4), 43-51.
- Gusiatin, Z.M. and Klimiuk, E., 2012, Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin, *Chemosphere.*, **86**(4), 383-391.
- Kim, K.J., Kim, D.H., Yoo, J.C. and Baek, K., 2011, Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment, *Sep. Purif. Technol.*, **79**(2), 164-169.
- Kim, K., Yang, W., Nam, K., Choe, J.K., Cheong, J., and Choi, Y., 2018, Prediction of long-term heavy metal leaching from dredged marine sediment applied inland as a construction material, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25**(27), 27352-27361.
- Ko, I., Chang, Y.-Y., Lee, C.-H., and Kim, K.-W., 2005, Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction, *J. Hazard. Mater.*, **127**(1-3), 1-13.
- Ko, I., Lee, C.H., Lee, K.P., Lee, S.W., and Kim, K.W., 2006, Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing, *Environ. Prog.*, **25**(1), 39-48.
- Kubová, J., Matúš, P., Bujdoš, M., Hagarová, I., and Medved' J., 2008, Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands, *Talanta.*, **75**(4), 1110-1122.
- Kuo, S., Lai, M.S., and Lin, C.W., 2006, Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils, *Environ. Pollut.*, **144**(3), 918-925.
- Lee, M., Paik, I.S., Do, W., Kim, I., Lee, Y. and Lee, S., 2007,

- Soil washing of As-contaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea, *Environ. Geochem. Health.*, **29**(4), 319-329.
- Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., and Baraud, F., 2012, Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments, *J. Geochem. Explor.*, **116**, 116-117, 51-59.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., and Protonotarios, V., 2006, Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities, *Chemosphere.*, **63**(10), 1632-1640.
- Peng, J.-f., Song, Y.-h., Yuan, P., Cui, X.-y., and Qiu, G.-l., 2009, The remediation of heavy metals contaminated sediment, *J. Hazard. Mater.*, **161**(2-3), 633-640.
- Santos, I.R., Silva-Filho, E.V., Schaefer, C.E., Albuquerque-Filho, M.R., and Campos, L.S., 2005, Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island, *Mar. Pollut. Bull.*, **50**(2), 185-194.
- Snape, I., Scouller, R.C., Stark, S.C., Stark, J., Riddle, M.J., and Gore, D.B., 2004, Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments, *Chemosphere.*, **57**(6), 491-504.
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., and Bhatta, D., 2011, Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India, *J. Hazard. Mater.*, **186**(2-3), 1837-1846.
- Sutherland, R.A., 2002, Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment, *Appl. Geochem.*, **17**(4), 353-365.
- 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.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1996, SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. Washington, DC.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E., and Imborvungu, J.A., 2010, Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **7**(3), 485-496.
- Yao, Z., Li, J., Xie, H., and Yu, C., 2012, Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals, *Procedia Environ. Sci.*, **16**, 722-729.
- Yoo, J.-C., Lee, C.-D., Yang, J.-S., and Baek, K., 2013, Extraction characteristics of heavy metals from marine sediments, *Chem. Eng. J.*, **228**, 688-699.
- Yoo, J., Jeon, P., Tsang, D.C., Kwon, E.E., and Baek, K., 2018, Ferric-enhanced chemical remediation of dredged marine sediment contaminated by metals and petroleum hydrocarbons, *Environ. Pollut.*, **243**, 87-93.
- Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., and Shen, Z., 2012, Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: new evidence of the relationships between two typical index methods, *J. Hazard. Mater.*, **241-242**, 164-172.