

용출액의 pH 변화가 토양내 중금속 용출에 미치는 영향과 그에 따른 국내 토양오염 공정시험방법의 문제점

오창환¹⁾ · 유연희¹⁾ · 이평구²⁾ · 이영엽¹⁾

1. 서 론

국내의 토양오염 공정시험방법에서는 Zn, Ni 추출시 산분해법에 가까운 방법을 사용하는 반면, Cd, Cu, Pb, Cr⁶⁺ 추출시 0.1N HCl용액으로 산처리하여 1시간을 진탕한 후 이를 필터로 여과하여 분석용액을 추출하는 용출법을 사용하고 있다(환경부, 2001). 시료내에는 완충물질이 존재하기 때문에 용출법 사용시 초기 pH 인 1(0.1N HCl)이 유지되지 않아 완충능력이 높은 토양의 경우 현재 국내 공정법상의 용출법이 중금속 오염정도를 추정하는데 적절치 않을 수 있다. 하지만 전처리 용액이 0.1N을 유지하지 못하는 경우 토양으로부터의 중금속 추출량에 어느 정도의 변화가 일어나는지에 대한 자세한 연구는 실행되지 못한 실정이다. 본 연구에서는 다양한 중금속 성분을 갖을 것으로 예상되는 전주시 하천 퇴적물시료, 호남고속도로 주변의 토양과 퇴적물 시료, 광상주변 광미 및 토양시료를 대상으로 하여, 토양오염 기준치에 포함된 Cu, Pb, Cd 뿐만 아니라, 대상원소 외에 Fe, Mn, Zn, Cr에 대해서도 토양오염 공정시험법상의 용출법(0.1N HCl)으로 처리시 1시간 진탕 후 pH가 어느 정도 증가하며 그 결과는 시료내의 중금속 추출량에 어떠한 영향을 미치는 가를 연구하였다.

2. 전처리 및 화학적 분석방법

본 연구에서는 각 시료내의 중금속을 추출하기 위해 용출법, 0.1N 유지용출법 그리고 연속추출방법의 세 가지 전처리 방법을 이용하였다. 용출법은 토양오염 공정시험방법에 따라 수행되었으며(환경부, 2001), 0.1N 유지용출법은 0.1N HCl로 용출한 후 측정할 pH 값이 1.1 이상인 시료에 대해서 시료 10g과 0.1N HCl 50ml를 혼합 후 magnetic bar로 시료를 회전시켜 진탕을 대신하였고, 30℃를 유지하면서 지속적으로 pH 변화를 측정하였다. 진탕동안 시료와 용출시약간의 반응으로 인해 변화하는 0.1N (pH=1.0) 의 산도를 유지해주기 위해서 약 3N과 6N HCl을 적정시약으로 사용하였으며, 첨가된 적정시약의 양을 기록하였다. 연속추출방법은 오염된 토양과 퇴적물내 중금속의 존재형태 규명을 위해 실시하였으며 Tesseir et al(1979)가 제시한 방법을 실시하였다. 전처리한 시료내의 Cr, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb, Fe 원소를 ICP-AES(SPECTRO社)를 이용하여 측정하였다.

3. 분석결과 및 토의

각 전처리법에 따라 추출된 중금속량간의 비교한 결과 토양오염 공정시험방법상의 용출법 사용시 중금속 추출량(HPE)/0.1N 유지용출법 사용시 중금속 추출량(HPEM) 값의 평균치와 범위는 Cd의 경우 0.479과 0.145~0.929, Zn의 경우 0.534와 0.078~0.928, Mn의 경우 0.432과 0.041~0.992, Cu의 경우 0.359와 0.011~0.874, Cr의 경우 0.150과 0.018~0.530, Pb의 경우 0.221과 0.003~0.853, 그리고 Fe의 경우 0.088과 1.73×10^{-5} ~0.303이다. 이는 두 전처리 방법에 의해 추출된 중금속량의 차이가 Fe>Cr>Pb>Cu>Mn>Cd>Zn 순임을 지시한다.

호남고속도로변 토양시료 일부에 대해 Tessier et al.(1979)이 제시한 연속추출을 실시하였고 연속추출 2단계까지 중금속 추출량의 합과 연속추출 3단계, 4단계까지 중금속 추출량의 합을 토양오염공정시험방법상의 용출법 그리고 0.1N 유지용출법 사용시의 중금속 추출량과 비교해 보았다(Fig. 1).

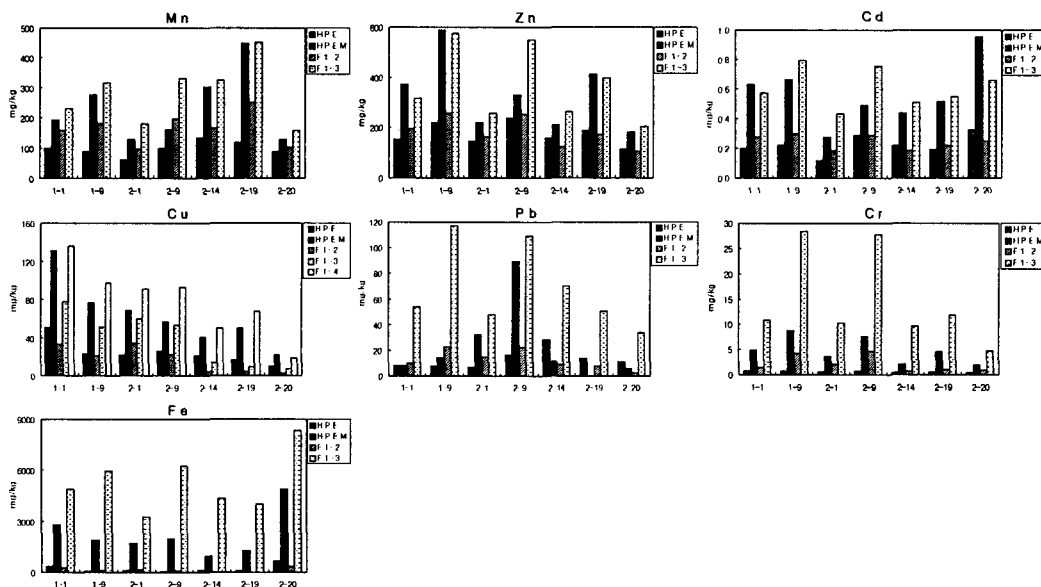


Fig. 1. The comparison among HPE, HPEM, F1-2 and F1-3 in soils and sediments along Honam expressway. HPE, heavy metals extracted using partial extraction in standard method ; HPEM, heavy metals extracted using partial extraction method with maintaining 0.1 N of extraction solution. F1-2 and F1-3 are sums of extracted amounts of heavy metal using sequential extraction method, respectively, up to 2nd and 3rd fraction.

Table 1. The mean(%) of Sequential Extraction.

	FI (%)	FII (%)	FIII (%)	FIV (%)	FV (%)
Cr	0.56	3.33	22.55	15.46	58.10
Pb	0.00	8.42	36.58	10.90	44.10
Fe	0.01	0.69	22.42	4.49	72.39
Cu	2.39	14.09	20.23	42.67	20.61
Zn	4.73	34.62	37.51	6.17	16.97
Cd	2.04	2.23	6.33	3.89	85.51
Mn	9.21	24.44	23.99	3.73	38.63

Cr과 Fe의 경우 추출되는 함량이 연속추출 3단계까지 합 >> 0.1N 유지용출 > 용출 순이었으며 연속추출 1+2단계는 Cr의 경우 0.1N 유지용출의 추출량보다 낮았고 용출의 추출량보다 높았으며 Fe의 경우 1+2단계가 용출시 추출량과는 특별한 관계를 보여주지는 않았지만 0.1N 유지용출시의 추출량보다 낮았다. Zn, Cd, Mn의 경우 추출량은 대체적으로 3단계까지의 합 > 0.1N 유지용출 > 2단계까지의 합 순이었으며 1+2단계의 합이 용출시의 추출량보다는 대체적으로 높다. 총합량에 대해 각 단계가 차지하는 비율에 있어, 연속추출 1, 2단계의 합과, 연속추출 3단계가 차지하는 비율을 비교해 볼때, Table 1에서 보듯 Cr과 Fe의 경우 2단계까지의 합과 3단계사이 4.6~32.3배까지 큰 차이를 보였다. 이에 반해 Zn, Cd, Mn의 경우는 2단계까지의 합과 3단계가 0.7~1.0배로 비슷한 값을 보였다. 이러한 연구결과는 Cr과 Fe의 경우 2차 광물내의 중금속양이 흡착이나 탄산염광물내의 중금속보다 훨씬 높으며 Zn, Cd, Mn의 경우는 그렇지 않음을 지시한다. Cu의 경우 0.1N 유지용출시 추출량이 4단계의 합보다 작거나 비슷하지만 3단계 까지의 합이나 공정법상의 용출법보다 높다. 그리고 공정

법상의 용출법 사용시 추출량은 3단계의 합보다 크기도 하고 적기도 하다. 용출법 사용시 추출량과 3단계까지의 합의 차이가 크지 않는 점은 Zn, Cd, Mn과 유사하지만 0.1N 유지용출시 2차광물내 중금속뿐만 아니라 유기물내의 중금속의 일부 혹은 전체가 추출되는 점은 다르다. Pb의 경우는 대체적으로 Cr, Fe의 경우와 같이 용출시 추출량이 3단계까지의 합보다 훨씬 적다.

HPE/HPPEM 값과 0.1N 유지를 위해 첨가된 질산의 양(ml)간의 상관관계를 Fig. 2에 나타내었다. 완충능력이 큰 시료의 경우 모든 원소에서 HPE/HPPEM이 0.2보다 낮다. 그러나 완충능력이 낮은 시료의 경우 Zn, Cd, Mn, Cu의 HPE/HPPEM은 대체적으로 0.2보다 높으며 0.6이상의 값을 갖는 시료가 많다. 그러나 Fe, Cr의 경우는 완충능력이 낮은 시료의 경우에도 HPE/HPPEM 값이 전반적으로 0.2보다 낮다. 0.1N유지위해 첨가된 질산의 양에 따른 HPE/HPPEM값의 감소율은 Pb, Cu>Mn, Zn, Cd >> Cr, Fe의 순으로 나타났다(Fig. 2). 0.1N 유지위해 첨가된 산의 양이 많음은 대상 시료의 완충능력이 큼을 고려하면 연구결과는 감소율이 가장 큰 Pb와 Cu의 경우 산에 대한 완충능력에 따른 영향이 다른 원소에 비해 크며, 이에 반해 감소율이 가장 적은 Cr과 Fe는 상대적으로 완충능력에 따른 영향을 적게 받음을 의미한다.

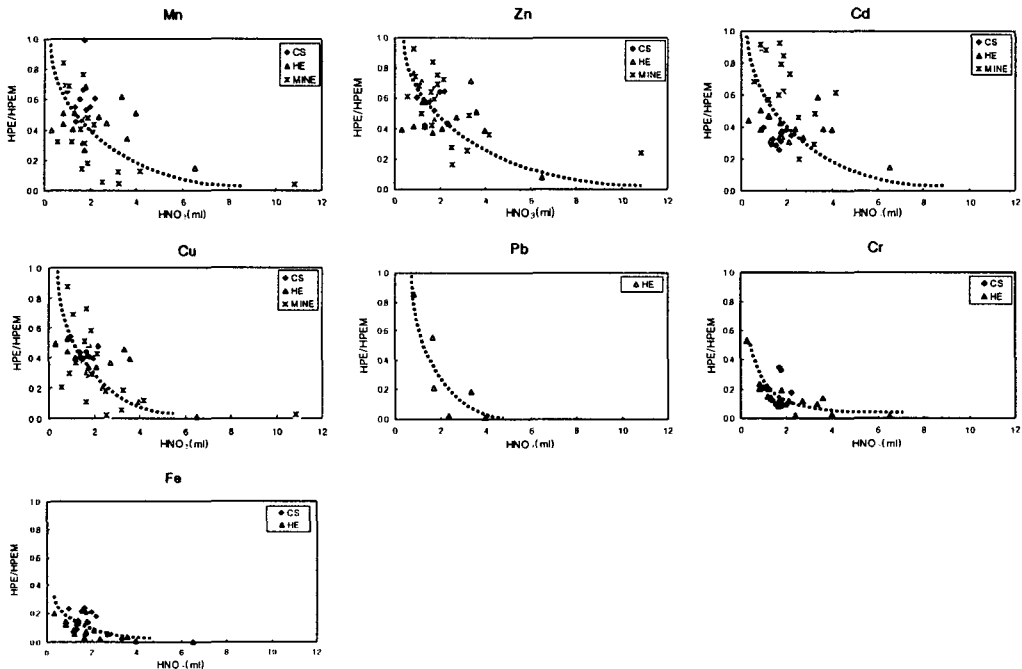


Fig. 2. The relationship between HPE/HPPEM and HNO_3 (ml), added for maintaining 0.1N of extraction solution. CS is Chonju stream sediments, HE is roadside soils and sediments along Honam expressway and MINE is Soils and Tailings from Mining Areas. The same abbreviations in Fig. 1 are used.

용출법으로 추출가능한 중금속 함량은 시료의 완충능력에 따른 영향을 많이 받기 때문에 시료가 장시간 지속적인 유해환경에 노출되어 완충능력을 상실했을 경우에는 그 이후의 중금속에 대한 오염가능성을 측정·평가할 수 없다. 시료가 완충능력을 상실했을 경우, 연속추출 1, 2단계에서 추출되는 흡착된 형태와 탄산염내의 중금속은 물론 연속추출 3단계에서 추출되는 2차광물내 중금속이 쉽게 용출될 수 있다. 현행 국내 토양오염 공정시험방법 사용시 완충능력이 큰 시료에 대해서는 Zn, Cd, Cu, Cr 에 의한 오염을 평가하는데 있어 그리고, 완충능력이 적은 시료에 대해서는 Cr의 오염을 평가하는데 있어 문제점이 크다. 따라서 토

양의 완충능력 상실 후 추출되는 2차광물내 중금속 뿐만 아니라 유기물내 중금속 문제를 생각할 때 국내의 Zn와 Ni 이외의 중금속 추출 전처리법이 대부분의 외국에서와 같이 유기물내 중금속까지 추출하는 산분해로 바뀌어야 할 것이다.

4. 결 론

산에 대한 완충능력이 있는 시료는 토양오염 공정시험방법상의 용출법 사용시 용출액의 0.1N이 유지되지 못했고 용출액의 진탕후 pH가 최고 8.0까지 증가하였다. 각 전처리 방법별 결과는 Zn, Cd, Mn의 경우 추출량은 대체적으로 3단계 까지의 합 \geq 0.1N 유지용출 > 2단계 \geq 용출 순이었으며, Cr과 Fe의 경우 연속추출 3단계까지 합 \gg 0.1N 유지용출 > 용출 순이었으며 연속추출 2단계 까지 합은 Cr의 경우 0.1N 유지용출의 추출량보다 낮았고 용출의 추출량보다 높았다. Cu의 경우 0.1N 유지용출시 추출량이 4단계의 합보다 작거나 비슷하지만 3단계 까지의 합이나 공정법상의 용출법보다 높다. 그리고 공정법상의 용출법 사용시 추출량은 3단계의 합보다 크기도 하고 적기도 하다. 0.1N 유지위해 첨가된 질산의 양이 증가할수록, 즉 시료내의 산에 대한 완충능력이 증가할수록 HPE/HPEM 값이 감소하며, 감소율은 Pb, Cu > Mn, Zn, Cd \gg Cr, Fe의 순으로 나타났다. 첨가된 질산의 양이 첨가된 질산의 양이 4mL 이상인 시료 즉, 완충능력이 큰 시료의 경우 모든 원소에서 HPE/HPEM이 0.2보다 낮다. 하지만 완충능력이 낮은 시료의 경우 Zn, Cd, Mn, Cu는 연속추출 1+2단계의 합과 연속추출 3단계의 중금속 추출합량간의 차이가 적고, 다른 원소에 비해서 상대적인 유동도가 높기 때문에 HEP/HPEM이 대체적으로 0.2보다 높으며 0.6이상의 값을 갖는 시료가 많다. 그러나 Fe, Cr의 경우는 상대적으로 Zn, Cd, Mn, Cu에 비해 유동도가 낮고, 연속추출 3단계의 합량이 1+2단계의 합량과 차이가 커 완충능력이 낮은 시료의 경우에도 HEP/HPEM 값이 전반적으로 0.2보다 낮다. 국내 토양오염 공정시험방법상의 중금속 추출 전처리 방법인 용출법은 장기적으로 환경피해에 노출되어 토양의 완충능력이 감소하거나 상실될 수 있는 지역의 오염평가에 적합치 않을 가능성이 있어 여기에 따른 자세한 연구가 필요하며 국내 토양오염 공정시험방법상의 전처리법이 외국에서와 같이 완충능력에 의해서 영향을 받지 않는 산분해법으로 바뀌는 것이 바람직하다.

5. 참고문헌

- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. Anal. Chem., v. 51, p. 844~850.
- 이평구, 유연희, 2002, 우수관퇴적물에 함유된 탄산염 광물이 산성환경에서의 중금속 용출거동에 미치는 영향평가, 자원환경지질학회, 35권, 3호, p. 257-271.
- 이평구, 김성환, 소철섭, 2001, 서울시 우수관퇴적물의 중금속 오염평가 및 연속추출방법을 이용한 중금속 유동도 평가, 지질학회지, 37권, 4호, p. 629-652.
- 환경부, 2001, 수질오염·폐기물·토양오염공정시험법, 도서출판동화기술, 서울, p. 623-640.

주요어 : 공정시험법상의 용출법, 0.1N 유지용출법, 연속추출, 첨가된 질산의 양, 토양의 완충능력.

- 1) 전북대학교 지구환경과학과(ocwhan@moak.chonbuk.ac.kr)
- 2) 한국지질자원연구원 환경지질부(pklee@kigam.re.kr)