

# 토양세척용매의 종류 및 농도에 따른 폐금속광산 폐기물내 중금속의 추출특성

김정대\* · 남궁완†

\*한림성심대학 보건환경과 · 건국대학교 차세대환경기술센터

(2005년 5월 12일 접수, 2005년 7월 20일 채택)

## Evaluation on Extractability of Heavy Metals in Mine Tailings of Disused Metal Mines with Concentrations and Kinds of Soil Washing Solutions

Joung-Dae Kim\* · Wan Namkoong†

\*Department of Health & Environment, Hallym College · Innovative Environmental Technology Center, Konkuk University

**ABSTRACT** : The objectives of this study were to assess extraction kinetics of heavy metals with extraction times and to assess extraction efficiencies of heavy metals with concentrations and kinds of washing solutions. Target materials were obtained from disused metal mines. Washing solutions were water, HCl(0.1, 0.3, 1.0 N), EDTA(0.01, 0.05, 0.1 M), and sodium dodecyl sulfate(SDS, 0.1, 0.5, 1.0%). Extraction efficiencies of heavy metals by water and SDS were below 1%, and extraction efficiencies of Zn and Cd were higher than those of Pb and Cu. As results, water and SDS were not effective in extracting heavy metals from mine tailings as washing solution, but extraction efficiencies of Pb and Cu with SDS solution increased as extraction time increased. Extraction kinetics of heavy metals with HCl and EDTA were faster than those with water and SDS. The majority of heavy metals were extracted within 6 hours, and extraction kinetics was almost independent of the solution concentration. Extraction kinetics of heavy metals after 6 hours was slow, but extraction kinetics was dependent on the solution concentration. Also, as concentrations of HCl and EDTA solution were stronger, heavy metals were extracted rapidly and extraction efficiencies were increased. The extraction efficiency was high in order of Cd > Pb > Zn > Cu in using 1.0 N HCl, and Pb > Cd > Zn > Cu in using 0.1 M EDTA. Consequently, extraction effectiveness was highest for Pb in using HCl, and for Pb and Cd in using EDTA with concentration increase. Extraction time of over 6 hours was not effective in extracting heavy metals.

**Key Words** : Disused Metal Mines, Mine Tailings, Soil Washing Solution, Extraction Kinetics, Heavy Metals

**요약** : 본 연구에서는 폐광산지역에서 발생하는 폐기물인 광미를 대상으로 토양세척공정을 이용하여 다양한 세척용매와 농도, 그리고 추출시간에 따른 중금속의 추출특성을 파악하였다. 세척용매로는 물, HCl(0.1, 0.3, 1.0 N), EDTA(0.01, 0.05, 0.1 M), SDS(0.1, 0.5, 1.0%)를 이용하였다. 그 결과, 물과 SDS 용매에서 Zn과 Cd이 Pb와 Cu보다 높은 추출효율을 보였지만, 전체적으로는 1%이하로 중금속의 추출에 효과적이지 못하였다. 그러나, SDS에서 Pb와 Cu의 추출효율은 추출시간이 길어질수록 증가하였다. HCl과 EDTA를 이용한 중금속의 추출은 물과 SDS보다 빠른 추출경향을 보였고, 대부분의 중금속이 6시간 이내에 추출되었으며 용매의 농도와 무관하였다. 6시간 이후에는 느린 추출경향을 보였지만 세척용매의 농도에 따라 좌우되었다. 또한, 용매의 농도가 증가할수록 추출경향은 빨라졌고, 추출효율도 증가하였다. 추출효율은 1.0 N HCl에서 Cd > Pb > Zn > Cu로, 0.1M EDTA에서 Pb > Cd > Zn > Cu 순으로 높았다. 농도증가에 따른 추출효과는 HCl에서 Pb이, EDTA에서 Pb과 Cd이 가장 컸으며, 중금속제거를 위한 6시간이상의 추출은 비효과적이었다.

**주제어** : 폐금속광산, 광미, 세척용매, 중금속, 추출특성

### 1. 서론

토양내 중금속 오염물질의 발생원은 광산활동, 폐기물 매립처분, 비료와 살충제 등의 인위적 오염원과 토양발생기원적(pedogenesis)인 측면으로 모암의 풍화작용에 의한 중금속 방출이나 점토, 수산화물, 유기물질과 같은 중금속을 흡착시키는 물질함량에 따라 오염 발생정도가 다르게 나타난다.<sup>1,2)</sup> 이들 오염원 중 가장 큰 관심이 집중되고 있는 것은 폐광산에서 발생된 광미(mine tailings), 폐석(mine waste rock),

광산폐수(acid mine drainage) 등이 있다. 이 물질들은 광산 주변에 방치되거나 비산되며 또는, 광산 및 주변지역에 매립되어 호우시 유출되어 주변토양과 하천 등을 오염시키고 이렇게 유출된 중금속은 주변 경작지의 농작물 등의 먹이사슬을 통해 결국 인체에 유해한 영향을 끼친다.

광미내 중금속은 지구화학적 요인에 의해 오랜 기간에 걸쳐 강한 결합형태의 중금속화합물을 이루고 있어 제거하기가 쉽지 않다. 이와는 반대로 광미나 다른 인위적 오염원에 의해 오염된 토양에서는 비교적 중금속의 제거가 용이하고 자연환경 하에서 중금속의 거동도 다르게 나타난다. 일반적으로 오염기간이 긴 토양(weathering soil)과 짧은 토양(fresh soil)에서 중금속의 제거특성에는 상당한 차이가 있

† Corresponding author  
E-mail: namkoong@kkucc.konkuk.ac.kr  
Tel: 02-450-3546 Fax: 02-450-3546

다. McBride 등<sup>3)</sup>과 Van benschoten 등<sup>4)</sup>은 콜로이드성 유기 물질과 광물질이 metal retention에 관여하고, 이들 물질에 흡착된 중금속은 경과기간(aging) 또는 풍화(weathering) 정도에 따라 중금속의 용해도와 추출 정도에 큰 차이를 보인다고 하였다. 또한, 토양내 중금속들은 점토광물, 산화물(주로 Fe/Mn 산화물), 토양유기물, 입자크기 등의 토양성분들의 종류나 함량에 따라 거동이 복잡하고 다양하며, pH, 양이온교환능력(cation exchange capacity, CEC), 이온강도, 산화환원전위, 토양내 존재하는 경쟁이온의 종류와 농도 등과 같은 환경조건에 따라 중금속의 거동이 제한되거나 촉진된다. 특히, Pb와 Cu는 유기물이나 산화물과 같은 다양한 토양성분들에 대해 Zn과 Cd보다 상대적 친화도가 높아 토양에서 높은 농도로 흔히 발견된다.<sup>5)</sup>

우리나라의 경우 최근에 와서 토양세척을 위한 용매의 종류, 농도, 토양과 용매의 비율 등의 인자를 이용한 최적 운전인자 선정이나 중금속의 제거효율에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다.<sup>6~11)</sup> 그러나, 이들 연구에서의 대상물질은 인공으로 제조된 중금속오염토양이나 산업지역의 중금속오염토양으로 비교적 중금속의 추출이 용이하여 제거효율이 비교적 높게 나타나지만, 지구화학적으로 보다 강하게 결합된 광미의 경우에는 제거효율이 낮게 나타나고 각각의 금속, 용매, 농도, 추출시간 등에 따라 추출특성도 다르다. 또한, 광미는 상당히 오랜 기간동안 지구화학적으로 형성된 광물로부터 경제적 가치를 지닌 물질을 회수하는 선풍과정에서 발생하는 것으로 광미 자체의 물리화학적 특성에 따라 다양하지만, 환경조건의 변화에 따라 원 광물보다는 쉽게 중금속(오염물질)이 빠져 나와 주변 환경을 오염시키는 오염물질로써 작용되기 때문에 이에 대한 연구가 필요한 실정이다.

우리나라에서는 1990년대 중반 이후부터 현재까지 폐광산 지역을 대상으로 많은 연구들이 수행되어 왔지만, 일부 산자부 주도하에 광미담 설치 등의 불용화사업이 수행된 것을 제외하고는 대부분이 토양오염실태에 대한 조사이었고 토양오염복원 처리기술개발에 대한 연구는 미미하다. 그러나, 다행히도 2000년 이후부터 산자부 및 환경부 주도하에 본격적인 토양오염복원기술 개발에 대한 연구가 활발히 추진되고 있다. 2005년 환경부 보도자료에 의하면, 복원사업이 완료된 75개의 폐금속광산에 대한 실태조사 결과 6개 광산이 자연재해 등으로 인하여 웅벽붕괴, 배수시설파괴 등의 문제점이 발생되어 추가 보강공사 등의 사후관리가 필요한 것으로 제기되었다.

따라서, 본 연구에서는 폐금속광산에서 오염물질로써 작용되는 광미를 대상으로 토양세척기술을 이용하여 다양한 종류의 세척용매와 농도에 따라 용매별 중금속의 추출특성과 추출효율, 그리고 적정 추출시간을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 연구대상 물질

본 연구대상 물질은 70~80년 동안 가행되다 1990년에

폐광된 국내 최대 금은광산 중에 하나인 충청남도 청양군 남양면 구룡리에 위치한 구룡광산(일명 대봉광산)으로 이 광산에서 발생된 광미는 As, Pb, Cd, Cu, Zn 등의 중금속 농도가 높아 상당수가 공장-산업지역의 토양오염 우려기준을 초과한 것으로 나타났다. 또한, 연구대상 중금속은 2003년 우리나라 환경부 자료에 의하면 산업지역, 폐금속광산지역, 매립지 등을 대상으로 토양오염실태를 조사한 결과 이들 지역 대부분에서 Pb, Cu, Zn, Cd, As가 토양오염기준치를 초과하였고, 미국 국가우선목록(NPL)에 등록된 중금속 부지에서도 Pb, Cr, As, Cd, Zn, Cu, Hg 등의 중금속들이 흔히 발견될<sup>12~14)</sup> 뿐만 아니라 각각의 원소별로 그 거동이 다양하고 복잡하다. 따라서, 본 연구대상에 적합하다고 판단되는 4개(Pb, Cu, Zn, Cd)의 중금속이 선정되었다.

### 2.2. 시료

본 연구에 사용된 광미는 광미장 전체를 대표할 수 있도록 여러 지점의 표토층(0~15 cm)을 10 kg 이상씩 채취하여 하나의 혼합광미 시료(약 100 kg)로 하였다. 각 지점에서 채취된 시료는 비닐백에 담아 가능한 빠른 시간내 실험실로 옮겨 즉시 분석이 필요한 항목(수분 등)들은 바로 실험을 수행하였고, 나머지 시료는 시료의 특성 상 자연건조시 오랜 시간이 소요되므로 건조기로 건조시킨 후 2 mm체를 통과시킨 다음, 2 mm이상의 입자는 제거하고 나머지를 본 연구를 위하여 비닐백에 담아 상온에서 보관하였다.

### 2.3. 분석방법

#### 2.3.1. 물리화학적 분석

채취된 시료의 물리화학적 분석은 다음과 같다. 수분, 유기물함량(VS), 총유기탄소(total organic carbon, TOC)는 토양 화학분석법<sup>15)</sup>을, 전기전도도(electrical conductivity, EC)와 pH, 토성(soil texture)은 토양분석법<sup>16)</sup>을 따랐다. 이 중 TOC는 Walkly Black법을 이용하였고, 토성은 calgon test로 분석한 결과를 미국농무성법 입도분포에 따라 토양삼각도로 결정하였다. 수분보유능력(field capacity)은 광미나 토양이 수분을 보유할 수 있는 양으로 수분을 포화시킨 후 48시간 동안 자유배수조건(중력)에 의해 제거되고 남은 수분함량을 측정하였다. 본 연구에서의 토양과 증류수의 비율은 1:5로 하여 EC와 pH를 같이 측정하였다. CEC는 1 N Ba(OAc)<sub>2</sub>방법<sup>17)</sup>을 이용하였다. 수용성 음이온분석은 건조토양과 증류수의 비를 1:100으로 혼합하여 40분간 초음파추출기(Ultrasonic bath: Branson 8210)에서 추출시켜 GF/C로 여과한 후 Ion Chromatography(IC, Dionex DX-100)를 이용하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>를 분석하였다. 또한, 본 연구에서의 모든 시료는 3개씩 분석하여 평균하였다.

#### 2.3.2. 총 중금속함량 분석

시료내 총 중금속함량은 Chlopecka 등<sup>18)</sup>과 Ure<sup>19)</sup>이 제시한 방법(HF/HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>분해법)을 이용하였다. 이 방법은 다음과 같다. 미세한 토양 1.00 g을 100 mL 테프론 비이커에

넣고 소량의 물로 적신 후 10 mL HNO<sub>3</sub>을 넣어 소량이 될 때까지 가열한다. 그런 다음 방냉시킨 후 각각 HNO<sub>3</sub> 5 mL, HClO<sub>4</sub> 5 mL, HF 10 mL를 첨가하고 백연이 발생될 때까지 다시 가열한다. 약 30분 동안 백연을 발생시킨 후 HCl(1/1, v/v) 10 mL를 첨가하고 약 10분간 다시 가열하였다가 다시 방냉시킨다. 그리고 증류수를 적당량 첨가한 후 여과하여 최종 100 mL로 하였다. 이때 토양과 용액의 비율은 1:100이다. 그리고, 최종 액은 원자흡광광도계(AAS, Shimadzu AA-6501F)를 이용하여 분석하였다.

2.3.3. 토양세척(Soil washing)실험

본 연구에 사용된 토양세척장치는 회분식으로 온도조절이 가능하고 교반회수가 최대 300 rpm까지 가능한 PID식 교반기(rotating shaker)를 사용하였고, 용기는 실리콘 마개가 달린 폴리에틸렌재질의 50 mL 원심분리튜브를 이용하였다. 토양세척실험은 시료와 세척용매의 비율을 1:5로 혼합하여 상온(25°C)에서 200 rpm으로 교반하였다. 교반된 시료는 바로 pH와 EC가 측정되었고 그런 다음 중금속분석을 위해 원심분리기에서 3000 rpm으로 30분간 고액분리 후 1 µm glass filter로 여과하여 검액으로 하였다. 검액은 필요에 따라 분석에 적합하도록 희석하여 원자흡광광도계(AAS)로 대상 중금속을 분석하였으며 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Standard conditions of AAS analysis used in this research

Element	Wavelength (nm)	Silt width (nm)	Detection limit (mg/L)	Quantity range (mg/L)
Pb	217.0	0.2	0.04 <	1~20
Cu	324.8	0.5	0.008 <	0.2~4
Zn	213.9	0.5	0.002 <	0.05~2
Cd	228.8	0.2	0.002 <	0.05~2
Fe	248.3	0.2	0.03 <	0.3~6
Mn	279.5	0.2	0.005 <	0.1~4

Table 2. Experimental conditions selected in this research

Washing solution	Concentration	Washing time(hr)	Soil : Liquid	other condition
Water (distilled water)	0.1 N			
HCl	0.3 N	0.25	1 : 5	Temperature : 25°C Agitation : 200 rpm Filtration : 1 µm glass filter
	1.0 N	0.5		
EDTA*	0.01 M	1		
	0.05 M	2		
	0.05 M	6		
	0.1 M	24		
SDS**	0.1 %			
	0.5 %			
	1.0 %			

\* EDTA : ethylenediaminetetraacetic acid, \*\* SDS : sodium dodecyl sulfate

본 연구에서는 오염원인 폐기물(광미)내의 중금속의 추출 특성을 관찰하고자 다양한 세척용매와 농도를 이용하여 시간에 따른 특성을 파악하였다. 세척용매로는 중금속의 추출 능력이 탁월한 무기산인 HCl(hydrochloric acid), 중금속과의 결합체형성이 뛰어난 킬레이트제인 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), 추출효율은 낮지만, 추출가능성의 평가를 위한 음이온계면활성제인 SDS(sodium dodecyl sulfate)가 사용되었다. 세척용매의 농도는 많은 연구자들이 세척용매 별로 다양한 농도에서 연구를 수행하였지만, 몇몇 연구<sup>6,20-25)</sup>에 의하면 중금속오염토양 추출에 HCl과 EDTA 용매가 가장 좋고, 농도는 각각 0.3 N과 0.05 M이 가장 효율적인 것으로 나타나 이 농도를 중심으로 HCl은 0.1, 0.3, 1.0 N로, EDTA는 0.01, 0.05, 0.1 M을 선정하였다. SDS는 계면활성제 중 가장 추출효율이 좋은 것으로 알려져 있어 몇몇 연구<sup>7,25-28)</sup>들을 근거로 0.1%, 0.5%, 1.0%의 농도를 선정하였다. 또한, 세척을 위한 교반시간은 중금속의 추출특성을 파악하기 위하여 15분, 30분, 1시간, 2시간, 6시간, 24시간으로 선정되었고. 나머지 실험조건들은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐금속광산 폐기물(광미)의 물리화학적 특성

Table 3에는 본 연구에 사용된 광미의 물리화학적 특성을 나타내었다. 광미의 모래, 실트, 점토는 각각 25.9%, 42.2%, 31.9%이고 토성(soil texture)은 clay loam이었다. 본 광미는 실트이하 입자가 전체의 74%로 이 등<sup>29)</sup>의 조사결과(87~90%)보다 다소 낮았다. 광미의 수분보유능력(field capacity)은 22.6%로 사질양토의 범위(10~18%)보다 다소 높은 값을 보였는데, 이는 미세한 입자(실트이하)가 많아 토양보다 많은 수분을 함유할 수 있었던 것으로 생각된다. 유기물함량과 pH는 각각 0.8%와 8.0으로 이 등<sup>29)</sup>이 제시한 값(각각 0.3~1.0%와 7.8~8.4)에 해당하였고 약알칼리성을 띠었다. 광미의 CEC는 15 meq/100 g로 미세입자가 많음에도 불구하고 예상과는 달리 일반토양의 범위(10~30 meq/100 g)에 해당되었다. 대개 광물성 토양의 CEC는 몬모릴로나이트, 카올리나이트 등과 같은 토양성분들에 따라 0.5~200 meq/100 g로 상당히 다양한 것으로 알려져 있다.<sup>1,29)</sup> 또한, EC는 379 µmhos/cm로 이 지역의 배경토양(63 µmhos/cm)<sup>6)</sup>보다 높은 값을 보였다. EC가 높다는 것은 중금속, 양이온, 음이온 등의 이온성 물질이 상당량 함유되어 있음을 의미하며, 특히 황산이온이 크게 기여하는 것으로 판단된다. 정<sup>30)</sup>에 의하면, 폐금속광산 광미에 의해 오염된 하천수에서 2,000~4,000 µmhos/cm의 EC를 보였으며, 황산이온이 높을수록 전기전도도의 값이 증가함을 보여 주었다. 수용성 음이온은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 이 지역의 배경토양(6.3과 5.9 mg/L)<sup>6)</sup>보다 낮은 2.1와 4.3 mg/L의 값을 보였고, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 89.7 mg/L로 배경토양(4.2 mg/L)<sup>6)</sup>보다 상당히 높은 값을 보였다. 이는 광미 자체의 성질을 띠는 첨가연석(ZnS), 황철석, 방연석(galena, PbS) 등의 황화광물이 함유되어 있기 때문이다.<sup>31,32)</sup>

**Table 3.** Physicochemical characteristics of the materials used in this research

Items	Mine tailings	
Soil texture*	Clay loam	
Sand (2~0.05 mm)	25.9%	
Silt (0.05~0.002 mm)	42.2%	
Clay (< 0.002 mm)	31.9%	
Moisture content(%)	2.2	
Field capacity(%)	22.6	
Volatile solids(%)	0.8	
pH	8.0	
Electrical conductivity(μmhos/cm)	379	
Cation exchange capacity(meq/100 g)	14.9	
Water soluble anion(mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	89.7
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.1
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4.3

\* Determination by calgon test

**3.2. 폐금속광산 폐기물(광미)의 총 중금속함량**

일반적으로 시료채취지점, 광미장으로부터의 거리, 토양의 깊이 등에 따라 그 값이 다양하기 때문에 광미나 주변 오염 토양, 하상퇴적물 등에서는 다양한 중금속의 값을 나타낸다. 또한, 시료내 총 중금속함량을 분석하기 위한 분해방법은 상당히 다양하며 이들 방법에 따라 그 값도 다양하기 때문에 이들의 절대값은 없다. 일반적으로 Pb는 특정한 오염원이 없는 이상 모암의 성질에 좌우되며,<sup>33)</sup> Zn은 여러 나라들의 다양한 토양에서 17~125 mg/kg로 다양한 아연농도를 보이고 광상이나 제련소에 근접할수록 높게 나타난다.<sup>34)</sup> Cd의 경우는 특별한 오염원이거나 black shales와 같은 Cd함량이 높은 토양을 제외하고는 대개 1 mg/kg 이하의 값을 보인다.<sup>17)</sup> Fe과 Mn은 토양내 중금속 거동에서 중요한 역할을 하는 인자들 중의 하나이다.

Table 4에는 본 연구에 사용된 광미내 총 중금속함량과 본 연구지역을 대상으로 연구한 몇몇 결과를 비교하여 나타내었다. 먼저 광미내 총 중금속함량은 Pb 6,837 mg/kg, Zn 2,826 mg/kg, Cd 105 mg/kg로 김 등<sup>35)</sup>과 Kim<sup>36)</sup>이 제시한 값과 비슷하였고, Cu는 466 mg/kg로 다른 문헌 값들보다 다소 높았다. Fe은 24,760 mg/kg로 안<sup>32)</sup>과 Kim<sup>36)</sup>이 제시한 값과 비슷한 반면에 Mn은 183 mg/kg로 이들보다 약 2배 정도 적은 값을 보였다. 본 연구의 값이 이들이 제시한 값과 비슷하거나 다소 높은 값을 보이는데, 이는 시료채취지점과 시료분해방법이 다르고, 본 연구에서 사용했던 분해방법은 문헌 값보다 강한 방법이었기 때문에 높게 나타난 것으로 판단된다.

**3.3. 물(distilled water)에 의한 중금속 추출특성**

물은 특별한 조건이나 불질에 관계없이 거의 모든 물질의 용해가 가능하고 구입이 용이할 뿐만 아니라 비용이 저렴하고 washing 이후에도 비교적 처리가 쉬운 용매이다.

Table 5에는 광미를 대상으로 물에 의한 추출용액의 pH와 EC, 그리고 중금속의 추출농도를 나타내었다. 먼저 pH

**Table 4.** Total heavy metal concentrations of mine tailings used in this research and cited from references

Digestion	[unit : mg/kg, dry weight basis]				
	This study	Ahn <sup>32)</sup>	Kim et al. <sup>35)</sup>	Kim <sup>36)</sup>	KMPC <sup>37)</sup>
HF/HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>		HNO <sub>3</sub> /HCl*	HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>
Pb	6,837	2,800	2,150~6,330	6,140	3,510
Cu	466	184	79~471	307	247
Zn	2,826	1,560	1,310~3,000	3,660	1,880
Cd	105	54	38~102	144	49
Fe	24,759	24,100	-	24,400	-
Mn	183	347	-	347	-

\* Aqua regia : HNO<sub>3</sub>/HCl, \*\* KMPC : Korean Mining Promotion Cooperation

**Table 5.** pH, EC, and concentration of heavy metals after washing with water for mine tailings

Hour	0.25	0.5	1	2	6	24	
pH	7.41	7.53	7.47	7.37	7.38	7.36	
Electrical conductivity (mmhos/cm)	1.14	1.43	1.63	1.82	2.02	2.13	
Heavy metal (mg/kg)	Pb	ND*	0.31	0.44	0.79	1.03	0.35
	Cu	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Zn	4.95	4.52	5.72	6.75	7.19	7.24
	Cd	0.15	0.22	0.33	0.39	0.45	0.62

\* ND : not detected

는 추출 24시간 내내 7.4내외로 중성범위를 보였고, EC는 추출 24시간 동안 1~2 mmhos/cm의 범위로 미미한 증가경향을 보였다. 물에 의한 중금속의 추출특성을 보면, 먼저 추출농도로는 4개의 중금속 중 Zn이 7.2 mg/kg으로 가장 많은 양이 추출되었고 추출 2시간 이내에 준평형상태에 도달하였다. Pb와 Cd은 1 mg/kg이하의 극히 적은 추출량을 보였고, Cu는 추출 24시간 동안에 검출되지 않았다. 추출효율은 Cd>Zn>Pb>Cu 순서로 높았고 전체적으로 1%이하의 낮은 추출효율을 보였다[Table 7]. 중금속별로는 Cd이 Zn보다 2배 이상이 많은 0.6%의 추출효율을 보였고, 이들 중금속 가운데 비교적 이동이 쉬운 Zn과 Cd이 Pb과 Cu보다 상대적으로 많은 양이 추출되었다. 이 결과에 의하면, 단지 물을 이용하여 중금속의 제거가 쉽지 않음을 보였다. Peter와 Shem<sup>22)</sup>는 Pb의 농도가 10,000 mg/kg인 고농도의 인공오염토양에서 물에 의한 추출효율이 최대 7.3%였다고 제시하였다.

**3.4. 무기산인 HCl에 의한 중금속 추출특성**

여러 가지 무기산들은 토양 본래의 성질을 파괴시키거나 변화시킨다는 단점은 있지만, 가장 추출효율이 좋은 무기산은 염산(HCl)이다. 그럼에도 불구하고 중금속이 강하게 결합되어 있는 광물이나 오염토양으로부터 중금속의 제거가 쉽지 않은 편이다. 일반적으로 산의 농도가 강할수록 추출효율이 높아지지만 농도가 너무 높으면 후 처리비용이 많이 들기 때문에 비경제적이다.

**Table 6.** pH and EC after washing with HCl, EDTA, SDS for mine tailings

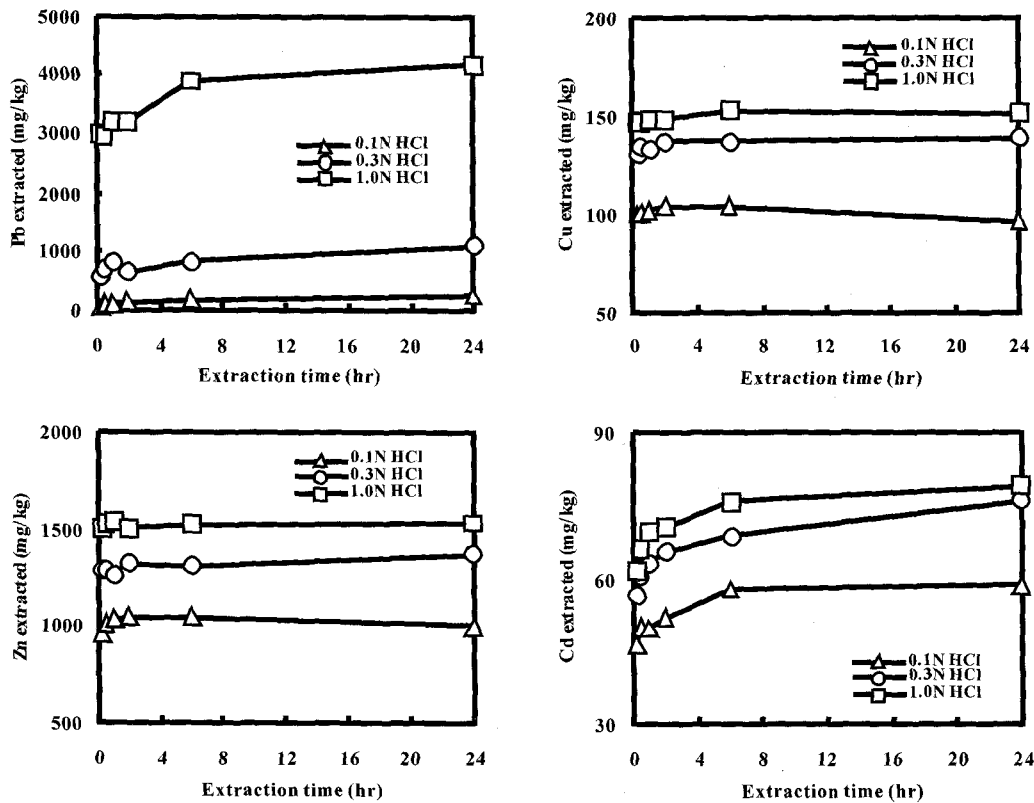
Solution	Hour	0.25	0.5	1	2	6	24		
HCl	pH	0.1N	1.77	1.81	1.95	2.16	2.79	3.32	
		0.3N	0.97	0.96	0.96	0.98	0.96	0.92	
		1.0N	0.28	0.26	0.30	0.27	0.31	0.35	
	EC <sup>1)</sup> (mmhos/cm)	0.1N	14.53	13.14	12.09	11.24	10.70	33.37	
		0.3N	70.03	68.93	59.17	59.50	58.70	56.30	
		1.0N	NA <sup>2)</sup>	NA	NA	NA	NA	NA	
	EDTA <sup>3)</sup>	pH	0.01M	6.67	6.65	6.80	6.74	6.96	7.09
			0.05M	4.48	4.45	4.65	4.76	5.46	6.03
			0.1M	4.15	4.08	4.11	4.16	4.13	4.27
EC (mmhos/cm)		0.01M	2.63	2.80	3.09	3.19	3.50	3.66	
		0.05M	6.70	6.89	7.15	7.36	7.40	7.51	
		0.1M	10.88	10.96	11.27	11.15	11.19	11.33	
SDS <sup>4)</sup>		pH	0.1%	7.44	7.45	7.52	7.42	7.39	7.56
			0.5%	7.39	7.34	7.39	7.34	7.26	7.49
			1.0%	7.53	7.48	7.45	7.45	7.50	7.46
	EC (mmhos/cm)	0.1%	2.11	2.27	2.43	2.62	2.81	2.80	
		0.5%	5.12	5.17	5.23	5.41	5.54	5.87	
		1.0%	8.39	8.52	8.61	8.75	8.96	8.95	

<sup>1)</sup> EC : Electrical conductivity, <sup>2)</sup> NA : not available, <sup>3)</sup> EDTA : ethylene-diaminetetraacetic acid, <sup>4)</sup> SDS : sodium dodecyl sulfate

Table 6에는 세척용매로 HCl의 농도에 따른 pH와 EC의 변화를 추출시간에 따라 나타내었다. 먼저 pH의 경우 HCl

농도가 높을수록 낮은 pH를 보였으며 전체적으로 강한 산성상태를 유지하였다. 즉, 0.3 N과 1.0 N HCl은 추출 24시간 내내 1이하의 낮은 pH를 유지한 반면에 0.1 N HCl의 경우는 초기 1.8에서 시간이 경과됨에 따라 점차 증가하여 최종 3.3의 pH를 보였다. EC의 경우 0.1 N HCl에서는 추출 초기부터 6시간까지 별다른 변화를 보이지 않다가 24시간만에 급격히 증가한 반면, 0.3 N HCl에서는 초기 1시간 이내에 EC가 60 mmhos/cm 내외의 값으로 감소된 후 거의 일정하였다. 1.0 N HCl에서의 전기전도도는 값이 너무 높아서 측정이 불가능하여 그림에서 제시되지 않았다. 이들 결과에 의하면, 추출시간에 따른 EC의 변화경향이 일정치 않았지만, HCl의 농도가 높을수록 EC가 높게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 1과 Table 7에는 HCl 농도에 따라 광미로부터 추출된 농도와 추출효율을 나타내었다. 먼저 Pb의 경우 0.1 N과 0.3 N HCl에서는 추출시간이 경과함에 따라 다소 완만한 추출 경향을 보인 반면에 1.0 N HCl에서는 추출시간 6시간 만에 준평형상태에 도달하는 빠른 추출경향을 보였고 보다 명확하였다. 몇몇 연구자<sup>38-40)</sup>들의 결과에 의하면, 인공 Pb오염 토양을 대상으로 HCl을 이용하여 토양세척실험결과 초기에는 빠른 추출경향을 보이고 그 이후부터 완만한 추출경향을 보였다. Pb의 대부분은 추출 1시간 이내에 추출되었고, 6시간만에 준평형상태에 도달하였다. 또한, HCl과 EDTA 용매로 토양세척시 급속히 추출되는 초기 단계에서는 용매의 농도와 무관하지만, 급속한 추출 이후의 완만한 단계에서는 용매의 농도에 따라 추출속도(기울기)가 좌우된다고 하였다. 이와 같이 본 연구에서도 앞의 연구결과와 같은 경향을 나타



**Fig. 1.** Concentration of heavy metals after washing according to HCl concentration for mine tailing.

**Table 7.** Concentration and extraction efficiency of heavy metals after washing at 24 hrs with water, HCl, EDTA, and SDS for mine tailings [unit : %(mg/kg)]

Washing solution		Pb	Cu	Zn	Cd
Water		0.01(0.35)	ND <sup>1)</sup>	0.3(7.24)	0.6(0.62)
HCl	0.1 N	3.8(262.9)	20.7(96.4)	35.4(1000.2)	56.1(58.6)
	0.3 N	16.3(1113.8)	29.7(138.4)	48.8(1377.6)	72.7(75.9)
	1.0 N	61.0(4168.3)	32.6(151.7)	54.3(1535.5)	75.7(79.1)
EDTA <sup>2)</sup>	0.01 M	33.9(2314.5)	11.0(51.1)	17.1(481.9)	30.7(32.0)
	0.05 M	63.0(4309.1)	27.7(128.8)	27.9(787.7)	65.7(68.6)
	0.1 M	81.3(5561.7)	31.2(145.2)	38.4(1085.6)	69.8(72.9)
SDS <sup>3)</sup>	0.10%	0.02(1.25)	ND	0.24(6.69)	0.53(0.55)
	0.50%	0.02(1.46)	ND	0.24(6.66)	0.49(0.51)
	1.0%	0.02(1.58)	0.004(0.01)	0.24(6.80)	0.45(0.47)

<sup>1)</sup> ND : not detected, <sup>2)</sup> EDTA : ethylenediaminetetraacetic acid, <sup>3)</sup> SDS : sodium dodecyl sulfate, <sup>4)</sup> This value is rounded off.

내었다. 그러나, 본 연구에서는 앞의 연구자들보다 다소 느리게 추출 6시간만에 준평형상태에 도달하였는데, 이는 앞의 연구자들이 중금속의 추출이 용이한 인공오염토양을 사용하였던 반면에 본 연구에서는 지구화학적오염 토양 기간 동안에 형성되어져 강한 화학적결합을 이루고 있어 추출이 쉽지 않은 광미였기 때문인 것으로 생각된다. HCl의 농도에 따른 Pb의 추출효과에서는 HCl의 농도가 높을수록 Pb의 추출농도나 추출효율도 높게 나타났으며 그 차이도 상당히 컸다. 즉, 0.1 N과 0.3 N보다 0.3 N과 1.0 N에서 추출효율의 차이가 각각 12.5와 44.7%로 훨씬 컸음을 알 수 있었다. 이는 세척용매의 농도가 강할수록 H<sup>+</sup>이온이 증가하여 낮은 pH에서 중금속의 탈착과 이온교환에 의해 이루어지고, 공침전된 금속산화물까지도 용해가 가능하기 때문인 것으로 판단된다.<sup>21)</sup> 윤과 김<sup>23)</sup>도 본 연구지역에서 발생하는 광미를 대상으로 HCl의 농도에 따른 추출효율에 대한 연구결과 HCl 농도가 증가함에 따라 중금속의 추출효율이 크게 증가하였는데 특히, Pb의 경우만 추출효율이 0.3 N까지는 크게 증가하다가 0.3~2.0 N에서는 거의 비슷하였고 Cu, Zn, Cd은 0.1~2.0 N 범위에서 농도에 따른 큰 차이가 없었다고 하였다.

Cu는 Pb, Zn, Cd과는 달리 추출시간에 따른 추출속도는 상당히 느리게 진행될 뿐만 아니라 추출경향도 명확하지 않았지만, 0.3 N과 1.0 N에서 각각 2시간과 6시간만에 준평형상태에 도달함을 알 수 있었다. 특히, Cu는 0.3 N과 1.0 N에서 추출 24시간 동안 1이하의 낮은 pH에도 불구하고 추출효율이 각각 30과 33%로 윤과 김<sup>23)</sup>의 Cu 추출효율(27~35%)과 거의 비슷하였다. 또한, 분석된 중금속들 가운데 Cu가 가장 적은 추출효율을 보였고 HCl 농도에 따른 추출효율의 차이도 12%로 크지 않았다. 이는 아마도 본 연구지역의 광미내 Cu화합물은 어떠한 조건에서도 영향을 받지 않는 안정한 상태의 잔류(residual)화합물로 다수 존재하기 때문에 Cu의 추출이 어려웠던 것으로 생각된다.<sup>6,41)</sup> Tuin과 Tels<sup>39)</sup>은 폐기물매립지 토양내 중금속은 강한 결합형태의 잔류형태로

존재하지만, 인공적으로 오염시킨 토양에서는 보다 결합이 약한 형태(교환성, 탄산염, 환원성)로 존재한다고 하였다.

Zn은 중성과 산성 pH에서 용존성화합물로 존재하기 때문에 지하수와 지표수에서 이동이 쉬운 중금속 중의 하나이다. Fig. 1에 나타내었듯이 Zn은 각각의 HCl 농도에서 추출 초기부터 높은 농도로 추출되었고 Pb와 Cu보다 다소 빠른 추출경향을 보였으며 2시간 이내에 준평형상태에 도달하였다. Zn의 추출효율은 0.1 N, 0.3 N, 1.0 N의 HCl 농도에서 각각 35.4%, 48.8%, 54.3%로 세척용매의 농도가 증가할수록 증가하였다. 이는 Cu보다 Zn의 환원성화합물이 많이 분포하여 이 화합물이 HCl의 강한 산성으로 파괴되어 Cu보다 추출이 용이하였던 것으로 판단된다. 농도에 따른 추출효율의 차이를 보면, 0.1 N과 0.3 N는 13%, 0.3 N과 1.0 N에서는 5%의 차이를 보임에 따라 추출효율은 증가하였지만, 0.3 N 이상의 농도에서는 Zn의 추출효과가 적은 것으로 보인다. Van benschoten 등<sup>24)</sup>은 실제 사질(sandy)오염토양을 대상으로 HCl을 이용하여 토양세척한 결과 Zn(31%)의 추출효율은 Pb(91%)과 Cu(45%)보다 적었다고 하였는데, 이는 토양이 철산화물로 코팅되어 있었기 때문이라 하였다.

Cd은 토양에서 쉽게 이동이 가능하기 때문에 Pb, Cu와 같은 다른 금속들보다 식물에 더 쉽게 이용되며, 토양에 대한 Cd의 선택성은 Pb이나 Cu보다 낮다.<sup>5)</sup> Fig. 1에서 보는 바와 같이 전반적으로 HCl농도에 따른 추출효율의 차이를 보였다. Cd은 다른 중금속들과는 달리 0.1 N의 낮은 농도에서도 추출특성이 보다 명확하게 나타날 뿐만 아니라 모든 농도에서 추출 6시간 내에 준평형상태에 도달하였다. 24시간 후 Cd의 최종 추출효율은 0.1 N HCl에서 다른 중금속들보다 20~50%가 높은 56%의 추출효율을 보였고, 0.3 N과 1.0 N에서는 각각 73%와 76%의 추출효율을 보였다. 이 결과는 Steele와 Pichtel<sup>42)</sup>의 결과(5시간 후 0.1 N과 1.0 N의 추출효율이 각각 67.5와 98.3%)보다 다소 적은 추출효율을 보였는데, 이는 본 연구에 사용된 물질이 지구화학적오염 결합력이 강한 형태의 결정구조를 이루고 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한, Cd이 다른 중금속에 비해 추출효율이 높게 나타났는데, 이는 Pb, Cu, Zn보다 Cd이 토양성분들에 대한 결합력이 약하고 이들 금속과의 흡착경쟁에서 Cd의 흡착이 상대적으로 억제되며, 결합된 화합물일지라도 다른 중금속화합물보다 약하여 보다 쉽게 추출되기 때문이다.<sup>1,5,6,43)</sup>

### 3.5. 킬레이트제인 EDTA에 의한 중금속 추출특성

킬레이트제인 EDTA에 의한 중금속 추출효과는 HCl과 비슷하지만, 토양에 결합되어 있는 중금속을 제거하는데 아주 적합한 킬레이트제일 뿐만 아니라 토양 본래의 성질을 변화시키지 않고 오염토양으로부터 중금속을 추출해낼 수 있다.

Table 6에는 세척용매로 EDTA의 농도에 따른 추출용액의 pH와 EC의 변화를 추출시간에 따라 나타내었다. pH의 경우 EDTA의 농도에 따른 차이가 명확히 나타났다. 즉, 추출 24시간 동안 내내 0.1 M은 4.2내외로 산성을, 0.01 M은 6.9내외로 중성을 유지하였으며, 0.05 M은 4.5에서 점차 증가하

여 6.0의 pH를 보였다. 따라서, 0.05 M과 0.1 M에서 6이하의 pH로 인하여 높은 추출효율을 보일 것으로 생각된다.<sup>21)</sup> 이러한 근거는 대부분의 중금속이온이 +2가로 존재하는 pH범위(3~6)에서는 주로  $H_2[EDTA]^{2-}$ 가 존재하며 이 범위에서 금속이온이 1:1 stoichiometric complexes 형태로 존재하기 때문이다.<sup>44)</sup> 대개 0.1 M EDTA에서 pH 4.3까지 약 100%를, 5~11에서는 51~60%의 Pb를 추출할 수 있지만,<sup>25)</sup> pH 4 이하에서는 EDTA가 양자화되어 EDTA의 용해도를 감소시키고 그 결과 금속과 킬레이트화의 효율성이 떨어져 제거효율이 감소된다.<sup>38)</sup> EC의 경우 Table 6에서 보는 바와 같이 HCl보다는 상당히 낮은 값을 보였으며 0.01, 0.05, 0.1 M에서 각각 3, 7, 11 mmhos/cm 내외의 값으로 추출 24시간 동안 일정하였다. 추출시간이 증가함에 따라 EC가 증가할 것이라는 예상과는 달리 추출 초기부터 24시간 동안 내내 특별한 경향을 보이지 않았지만, EDTA의 농도가 증가할수록 EC가 증가함을 알 수 있었다. 한편, 추출된 EDTA용액의 EC와 중금속 추출농도와 상관성 분석결과 상관계수는 0.7745~0.9429(P=0.05)의 범위로 높았지만, EDTA 농도에 따른 어떠한 상관성도 발견되지 않았다.

Fig. 2와 Table 7에는 EDTA 농도에 따른 중금속의 추출농도와 추출효율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Pb와 Zn, 그리고 Cu와 Cd이 서로 비슷한 추출특성을 보였을 뿐만 아니라 농도에 따른 추출경향이 비슷하였다. 먼저 Pb와 Zn의 경우 EDTA의 농도가 높을수록 빠른 추출경향을 보였다. 즉, 0.01 M의 저농도에서는 추출시간이 경과함에 따라

Pb와 Zn 모두 지속적으로 완만한 증가경향을 보였지만, 농도가 0.05 M에서 0.1 M로 증가할수록 보다 빠른 추출경향을 보였고, 추출농도도 높게 나타났다. 또한, 전반적으로 EDTA에 의한 중금속 추출은 0.1 M의 Pb를 제외하고는 HCl보다 느린 추출경향으로 추출 6시간만에 준평형상태에 도달하였으며, 0.1 M의 Pb는 이들 보다 조금 빠른 추출 2시간이내에 준평형상태에 도달하였다. 이 결과는 다른 연구자<sup>21,38)</sup>의 추출경향과 비슷하였다. EDTA 농도에 따른 최종 추출효율은 0.01, 0.05, 0.1 M EDTA에서 Pb이 각각 34, 63, 81%로 Cline<sup>21)</sup>의 연구결과(91~94%)보다는 낮았지만, Peter와 Shem<sup>22)</sup>의 결과(57~64%)와는 비슷하거나 다소 높았다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 연구대상물질의 종류와 지구화학적 원인에 의한 결합구조형태 때문이며, 이외에도 총 중금속농도, pH, 광물학적 요인들(점토광물, 철 및 망간 산화물 등), 오염기간, 결합형태 및 위치 등의 다양한 인자들이 관여되는 것으로 생각된다.<sup>4,21,39)</sup> 또한, Zn의 최종 추출효율은 0.01, 0.05, 0.1 M EDTA에서 각각 17, 28, 38%로 Pb와 Cd보다 훨씬 적었고 Cu와 큰 차이가 없이 비슷하였다. 농도에 따른 추출효율의 차이를 보면, Pb와 Zn은 0.01 M과 0.05 M에서 각각 46%와 39%를, 0.05 M과 0.1 M에서 각각 23%와 27%가 증가한 것으로 보아 EDTA의 농도에 어느 정도 영향을 받는 것으로 나타났다.

한편, EDTA의 연구결과를 HCl의 결과와 비교하였을 때, HCl용매에서는 Zn의 추출효율이 Pb와 비슷하거나 다소 높은 결과를 보인 것과는 달리, EDTA에서는 Pb의 추출효율

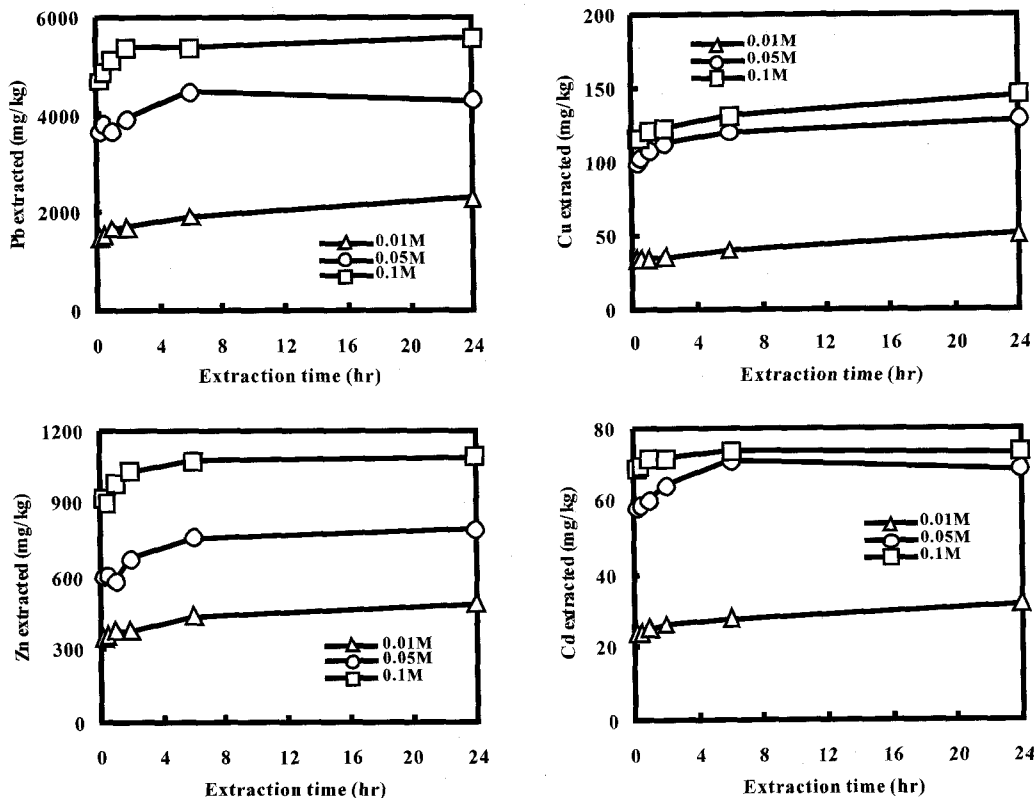


Fig. 2. Concentration of heavy metals after washing according to EDTA concentration for mine tailings.

이 Zn보다 2배 이상 높은 추출효율을 보였다. 이 결과로부터 Zn은 HCl로, Pb은 EDTA로 추출하는 것이 효과적임을 알았다. 이는 아마도 Pb이 Zn보다도 친화력이 강하여 EDTA와의 이온경쟁에서 우선적으로 킬레이트화합물을 이루려는 성향 때문<sup>5)</sup> Pb의 추출에 EDTA가 효과적인 것으로 보이며, Zn은 화합물이 대부분이 환원성, 산화성, 잔류성 형태를 이루고 있어<sup>6,18,36)</sup> 킬레이트반응보다는 토양의 결합구조를 파괴시킬 수 있는 강력한 추출용매인 HCl이 효과적인 것으로 판단된다. 물론, EDTA는 특정 금속과 선택적으로 반응할 수 없으며 EDTA와의 반응성은 금속의 용해도와 안정성에 의해 결정된다.

Cu와 Cd도 Pb과 Zn에서와 같이 0.05와 0.1 M에서 추출 6시간이내의 빠른 추출경향을 보였고, 0.01 M의 저농도에서는 지속적으로 완만한 증가경향을 보였으며, Cu와 Cd 모두 EDTA의 농도가 증가할수록 보다 빠른 추출경향을 보였다. Cd은 추출 6시간이내에 준평형상태에 도달한 반면, Cu는 준평형상태에 도달하지 못하고 지속적으로 완만한 증가경향을 보였다. 즉, Cu는 다른 금속들과 달리 추출하는데 오랜 시간이 필요할 것으로 판단되는데, 이는 Cu가 다른 금속들보다도 Pb과 함께 유기물(휴믹산과 펠릭산), Al 및 Mn, Fe산화물 등에 대한 친화력이 높아 강한 결합력을 보이기 때문에 강한 형태의 토양결합구조를 이루고 있어 Cu 추출에 보다 오랜 시간이 소요되는 것으로 보인다.<sup>5,45)</sup> Stevenson은 휴믹산에 대한 금속산화물의 안정도상수가  $Cu \gg Pb > Cd > Zn$ 순서로 크다고 제시하였다. 이와는 반대로 Cd은 토양결합구조에서 오래 존재하지 못하고 다른 금속들보다 빠른 시간내에 추출된다. 이는 Cd이 토양에서 쉽게 이동이 가능하고, 토양에 대한 Cd의 선택성과 금속이온들과의 경쟁에서도 Pb, Cu, Zn보다 낮기 때문이다.<sup>5,15)</sup>

EDTA 농도에 따른 최종 추출효율은 0.01, 0.05, 0.1 M에서 Cu는 각각 11, 28, 31%로 본 연구대상 중금속 중 가장 낮은 추출효율을 보인 반면, Cd은 0.01, 0.05, 0.1 M EDTA에서 각각 31, 66, 70%로 Pb의 추출효율과 비슷하였다. 그러나, 추출이 어려운 광미를 사용한 것을 고려한다면, 본 연구결과의 추출효율이 낮은 것은 아니다. Van benschoten 등<sup>24)</sup>은 사질오염토양을 0.1M EDTA(24시간 추출)로 14.9%의 Cu 추출효율 얻었는데, 0.4 M  $NH_2OH \cdot HCl$ (2.7~4.8%)보다 높고 HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ 의 무기산들(19~45%)보다 낮았다. 이러한 원인은 중금속들이 토양입자 표면에 철산화물로 코팅되어 강한 결합을 이루고 있기 때문이라고 제시하였다. Steele와 Pichtel<sup>42)</sup>은 90년간 오염된 Superfund site의 토양(sand 68%)을 대상으로 0.0225, 0.0375, 0.075 M의 EDTA 용액으로 추출시간(0.5~5시간)을 달리하여 추출한 결과 Cd의 추출효율은 농도가 높을수록 증가하였지만 추출시간과는 무관하였으며, 최종 추출효율은 각각 43.9%, 52.1%, 62.6%이었다. 또한, 농도에 따른 추출효율의 차이는 EDTA 농도가 증가함에 따라 추출효율이 증가하였지만, Pb과 Zn에서와는 달리 동일한 추출시간 하에 0.05 M이상의 농도에서는 추출효과가 적은 것으로 나타나 이 이상의 농도로 Cu와 Cd을 추출한다는 것은 비효과적이라 판단된다. 한편, 본 연

구결과를 HCl 결과와 비교하였을 때, 저농도에서는 0.01 M EDTA보다 0.1 N HCl로 Cu와 Cd의 추출하는데 보다 효과적이었지만, 0.3 N HCl과 0.05 M EDTA이상의 농도에서는 Cu와 Cd의 추출효율에 별 차이가 없었다. 그러나, 이러한 중금속의 추출효율의 차이는 특정적인 원인보다 다양한 원인에 기인되기 때문에 명확히 판단하기는 어렵다.

### 3.6. 계면활성제인 SDS에 의한 중금속 추출특성

계면활성제는 주로 난분해성물질, 소수성물질, 중금속을 제거할 때 이용된다. 특히, 유기물과 혼합된 중금속 오염토양에서는 토양세척에 의한 중금속 제거효율이 낮기 때문에,<sup>26)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력으로 계면활성제를 이용하기도 한다. 이와 같이 중금속제거에 사용되는 계면활성제로는 SDS(sodium dodecyl sulfate), Triton X-100, TX-100, CTAB(cetyltri methylammonium bromide), 안산염계 음이온 등이 있는데, 이들 중 중금속 제거에 가장 좋은 효과를 보이는 것은 음이온 계면활성제인 SDS이다.<sup>25,27,28)</sup>

Table 6에는 세척용매인 SDS 농도에 따른 추출용액의 pH와 EC를 나타내었다. 먼저 SDS의 농도에 따른 pH의 변화는 추출 24시간 동안 내내 0.1, 0.5, 1.0%의 농도에서 모두 7.3~7.6으로 거의 변화 없이 중성을 유지하였다. 그러나, EC의 경우 농도에 따른 차이를 보이긴 하였지만, 그 차이가 6 mmhos/cm이하로 아주 적었으며 0.1, 0.5, 1.0% 농도에서 각각 2.5, 5.5, 8.5 mmhos/cm 내외로 거의 일정하였다. 따라서, 이 결과에 의하면 중금속의 추출시 SDS 농도나 추출시간에 따른 영향이 상당히 적을 것으로 예상된다.

Fig. 3과 Table 7에는 SDS 농도에 따른 중금속의 추출농도와 추출효율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4개의 중금속 모두 SDS 농도에 따른 추출효율의 차이는 거의 없거나 아주 적었고 추출 24시간 후의 최대 농도는 Pb 1.3~1.6 mg/kg, Cu ND~0.01 mg/kg, Zn 6.7~6.8 mg/kg, Cd 0.5~0.6 mg/kg의 범위로 상당히 적은 편이었다. 이들 중금속의 추출경향을 보면, 전반적으로 전체 추출량의 상당부분이 6시간이내에 추출되었고 그 이후로 추출시간을 증가시켜도 추출량은 상당히 미미하였다. 이들 중금속 중 Pb은 SDS의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였지만, 그 차이는 아주 적었으며 추출시간이 증가될수록 점차 완만히 증가하는 경향을 보였다. 또한, 농도에 따른 Pb의 최종 추출효율은 모든 농도(0.1, 0.5, 1.0%)에서 0.02%이하로 Pichtel과 Pichtel<sup>25)</sup>의 결과보다 상당히 적었다. 그는 SDS의 용매로 pH를 달리하여 0.1 M(3% SDS)에서 27(pH 3.5)~40%(pH 7.7)의 범위를, 0.001 M SDS(0.03% SDS)에서 23~27%(pH 2~3)의 Pb 추출효율을 제시하였는데, pH 조절을 위해 HCl과 NaOH를 사용하였다. 이들 결과를 종합하면, SDS의 농도증가보다는 추출시간을 길게 하는 것이 보다 효과적인 것으로 보이지만, 그 효과는 크지 않을 것으로 판단되며, 추출효율 향상을 위해서는 SDS 단독용매로 추출하기보다 다른 용매와 혼합하거나 기타 물리화학적 추출조건들을 조절하여 추출하는 것이 보다 효과적일 것으로 판단된다.



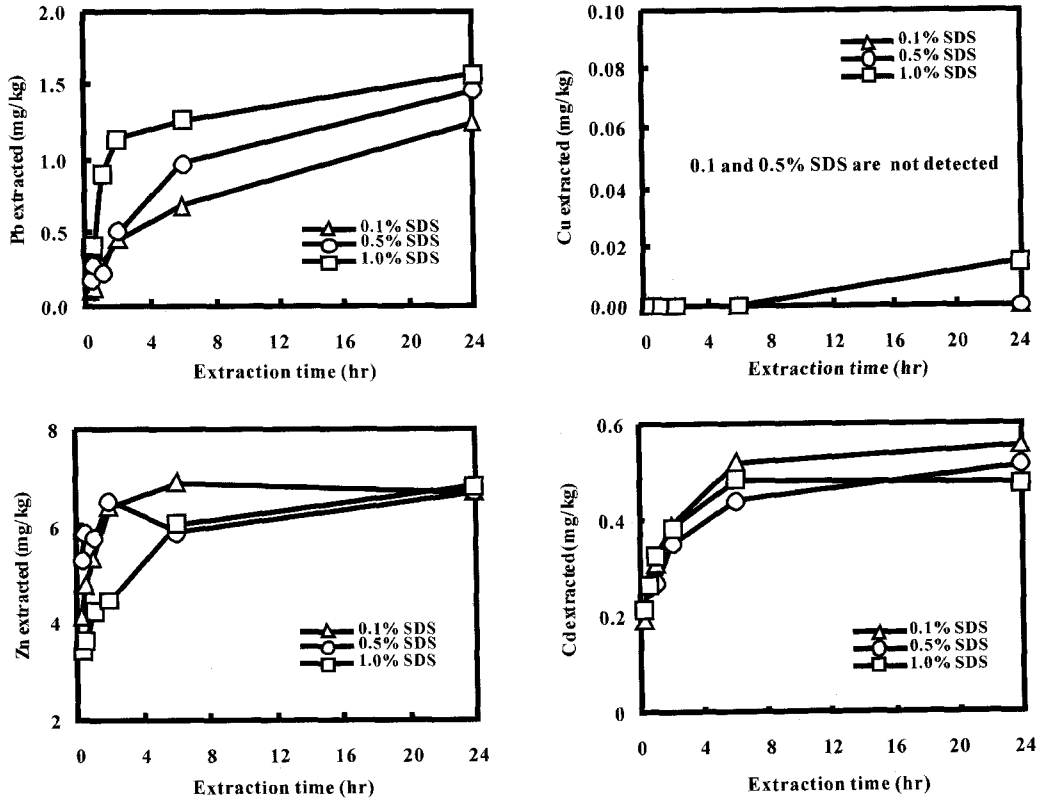


Fig. 3. Concentration of heavy metals after washing according to SDS concentration for mine tailing

Zn과 Cd은 농도에 따른 차이는 없었고, Zn과 Cd 모두 전체 농도에서 추출 2~6시간 이내에 준평형상태에 도달하였으며 24시간 후의 최종 추출농도는 Zn과 Cd이 각각 3.5~6.8 mg/kg과 0.2~0.6 mg/kg이었다. SDS 농도에 따른 최종 추출효율은 모든 농도(0.1, 0.5, 1.0%)에서 Zn 0.24% 이하, Cd 0.53%이하로 Doong 등<sup>27)</sup>의 결과보다 상당히 적었다. 그는 실제 Cd 오염토양을 대상으로 계면활성제(CTAB, SDS, TX-100)를 이용하여 24시간 동안 Cd과 Zn을 추출하였는데, 그 결과 음이온계인 SDS에서 각각 Cd 15.5%와 Zn 29.6%의 추출효율을 얻었다고 제시하였다.

Cu는 다른 중금속들보다도 추출효율이 최대 0.01%(1% SDS)로 효과가 거의 없었지만, 용매의 농도를 크게 높이다면 추출효율이 증대될 것으로 보인다. 특히, 유기물과 관련된 중금속오염토양에서 Cu 추출시 보다 효과적일 것으로 판단된다. 이는 Cu가 유기물과의 친화력이 강하여 Cu유기화합물로 존재하며, 유기물 추출시 효과가 큰 계면활성제 즉, 음이온계인 SDS를 이용할 경우 더욱 추출효과가 커지기 때문이다.

### 3.7. 세척용매의 비교검토

Table 8에는 향후 토양세척기술 적용시 적정 추출시간의 선정에 도움이 될 수 있도록 다양한 추출용매의 농도와 추출시간에 따른 토양세척실험 결과를 재정리하여 나타내었다. 앞의 결과들에서 제시한 바와 같이 물리적인 방법의 일종인 추출시간의 증가에 따른 추출효과를 검토하고자 준평형상태에 도달하였던 6시간에서의 추출효율과 24시간에서의 최종 추출효율을 비교하였다.

먼저 물과 SDS에서의 추출효율은 모든 중금속이 1%이하였고 그 크기는 Cd > Zn > Pb > Cu 순이었다. 물과 SDS 두 용매에서는 비교적 이동이 쉬운 Zn과 Cd이 Pb과 Cu보다 비교적 추출효과가 좋았고 이들 중 Cd이 가장 좋았다. Cu는 1.0% SDS에서 극히 미량이 검출된 것을 제외하고는 검출되지 않았다. 추출시간 6과 24시간에서의 추출효율은 Pb, Cu, Zn에서 차이가 없었지만, Cd에서는 27%의 증가효과가 있었다[Table 8].

Table 8. Comparison of extraction efficiency after washing with four solutions at 6 and 24 hrs for mine tailings [unit : %]

		Pb		Cu		Zn		Cd	
		6 hr	24 hr	6 hr	24 hr	6 hr	24 hr	6 hr	24 hr
Water		0.02 <sup>1)</sup>	0.01	ND <sup>2)</sup>	ND	0.25	0.26	0.43	0.59
HCl	0.1 N	2.7	3.9	22.4	20.7	36.7	35.4	55.1	56.1
	0.3 N	11.8	16.3	29.3	29.7	46.2	48.8	65.7	72.7
	1.0 N	57.1	61.0	32.8	32.6	53.7	54.3	72.4	75.7
EDTA <sup>3)</sup>	0.01 M	28.3	33.9	8.5	11.0	15.4	17.1	26.8	30.7
	0.05 M	65.2	63.0	25.7	27.7	26.9	27.9	67.8	65.7
	0.1 M	78.6	81.3	28.0	31.2	38.0	38.4	70.5	69.8
SDS <sup>4)</sup>	0.1%	0.01	0.02	ND	ND	0.24	0.24	0.50	0.53
	0.5%	0.01	0.02	ND	ND	0.21	0.24	0.42	0.49
	1.0%	0.02	0.02	ND	0.00 <sup>1)</sup>	0.21	0.24	0.46	0.45

<sup>1)</sup> This value is rounded off., <sup>2)</sup> ND : not detected, <sup>3)</sup> EDTA : ethylenediaminetetraacetic acid, <sup>4)</sup> SDS : sodium dodecyl sulfate

HCl에서의 추출효율은 모든 중금속에서 농도가 증가함에 따라 증가하였고, 그 증가율은 Pb이 가장 큰 반면, 나머지 중금속들은 적었다. 농도에 따른 추출효율은 1.0 N HCl에서 가장 높았고 그 크기는  $Cd > Pb > Zn > Cu$  순이었으며, 이들 중 Cd이 76%로 가장 높고 Cu가 33%로 가장 낮은 추출효율을 보였다. 그러나, 추출시간에 따른 추출효율의 차이는 모든 중금속에서 시간에 따른 차이가 거의 없거나 적었다. 따라서, HCl을 이용한 토양세척기술 적용시 중금속제거를 위한 6시간이상의 추출은 비효과적인 것으로 보인다. EDTA에서의 추출효율은 HCl과 마찬가지로 모든 중금속에서 농도가 증가함에 따라 증가하였고, 그 증가율은 Pb과 Cd이 큰 반면, Zn과 Cu는 적었다. 농도에 따른 추출효율은 0.1 M EDTA에서 가장 높았고 그 크기는  $Pb > Cd > Zn > Cu$  순이었으며, 이들 중 Pb이 81%로 가장 높고 Cu가 31%로 가장 낮은 추출효율을 보였다. 그러나, 추출시간에 따른 추출효율의 차이는 모든 중금속에서 시간에 따른 차이가 거의 없거나 미미하였다. 따라서, EDTA의 경우도 HCl과 마찬가지로 중금속제거를 위한 6시간이상의 추출은 무의미할 것으로 보인다. 또한, 세척용매 별 중금속의 추출효과는 물과 SDS에서는 Cd이 가장 좋았고, 전반적으로 서로 비슷한 추출효율을 보였지만 1.0 N HCl에서는 Cd이, 0.1 M EDTA에서는 Pb이 가장 좋았다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 폐광산에서 발생하는 오염원인 폐기물(광미)을 대상으로 다양한 세척용매와 농도, 그리고 추출시간에 따른 중금속의 추출특성을 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폐기물(광미)의 실트이하 입자비율은 74.1%이고 토성은 clay loam이며, 중금속함량은 Pb 6,837, Cu 466, Zn 2,826, Cd 105 mg/kg이었다.

2) 물에 의한 중금속 추출결과 pH는 추출기간 동안 중성이었고 모든 중금속이 추출 2시간 이내에 준평형상태에 도달하였다. 또한, Zn과 Cd이 Pb과 Cu보다 높은 추출효율을 보였지만, 전체적으로는 1%이하였으며 물에 의한 중금속 추출은 비효과적이었다.

3) HCl에 의한 중금속 추출결과 pH는 전반적으로 낮은 산성이었다. 모든 중금속은 추출 6시간 이내에 준평형상태에 도달하였고, HCl의 농도가 높을수록 빠른 추출경향을 보였다. 또한, 농도가 높을수록 추출농도와 추출효율이 증가하였으며, 추출효율은 1.0 N에서 Cd이 76%로 가장 높았지만, 농도증가에 따른 추출효과는 Pb이 가장 컸다.

4) EDTA에 의한 중금속 추출결과 pH는 0.01 M에서 중성을, 0.05 M과 0.1 M에서는 4~6의 산성이었다. HCl과 마찬가지로 모든 중금속은 추출 6시간 이내에 준평형상태에 도달하였고, EDTA의 농도가 높을수록 빠른 추출경향을 보였다. 또한, EDTA 농도가 높을수록 추출농도와 추출효율이

증가하였지만, HCl과는 달리 추출효율은 0.1 M에서 Pb 81%로 가장 높았고, 농도증가에 따른 추출효과도 Pb이 가장 컸다. 그러나, 동일한 추출시간 하에서 Pb과 Zn는 농도증가에 따른 추출효과가 증가하겠지만, Cu와 Cd의 경우 0.05 M 이상에서의 추출은 비효과적이라 생각된다.

5) SDS에 의한 중금속 추출결과 pH는 전반적으로 농도에 따른 차이가 없었고 중성이었다. 모든 중금속은 전반적으로 추출 6시간 이내에 준평형상태에 도달하였다. 추출효율은 Zn과 Cd에서 농도에 따른 차이가 없었지만, Pb과 Cu에서는 다소 차이가 있었고 추출시간이 길어질수록 추출효율도 증가하였다. 한편, 본 결과에서의 Cu는 추출효과가 없었지만, 유기물과 중금속의 혼합오염토양에서는 보다 효과적이라 판단된다.

6) 추출용매 별로 비교한 결과 물과 SDS에서 Zn과 Cd이 Pb과 Cu보다 높은 추출효율을 보였지만, 전체적으로 1%이하로 중금속의 추출에 효과적이지 못하였다. 그러나, HCl과 EDTA에서는 모든 중금속이 농도가 증가함에 따라 추출효율이 증가하였고 HCl에서  $Cd > Pb > Zn > Cu$ 로, 0.1 M EDTA에서  $Pb > Cd > Zn > Cu$  순으로 높았다. 또한, 농도에 따른 추출효과는 HCl에서 Pb이, EDTA에서 Pb과 Cd이 가장 컸지만, 추출시간에 따른 추출효율의 차이는 거의 없어 중금속제거를 위한 6시간이상의 추출은 비효과적인 것으로 보인다.

#### 참고문헌

1. Alloway, B. J., "Heavy metals in soil," Blackie and Sons Ltd., pp. 29~39(1990).
2. Levy, D. B., Barbarick, K. A., Siemer, E. G., and Sommers, L. E., "Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado," *Journal of Environmental Quality*, **21**, 185~195(1992).
3. McBride, M. B., Sauve, S., and Hendershot, W., "Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb, in contaminated soils," *European Journal of Soil Science*, **48**, 337~34(1997).
4. Vanbenschoten, J. E., Mastumoto, M. R., and Young, W. H., "Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils," *J. Environ. Eng.*, March, 217~224(1997).
5. Elliott, H. A., Liberati, M. R., and Huang, C. P., "Competitive adsorption of heavy metals by soils," *J. Environ. Qual.*, **15**(3), 214~219(1986).
6. 김정대, "Soil Washing을 이용한 폐광산에서 발생하는 광미 및 주변오염토양 처리," 건국대학교, 박사학위논문(2002).
7. 이동호, 박옥현, "폐금속광산 광미 및 주변 오염토양 세정에 관한 연구," *한국토양환경학회지*, **4**(2), 87~101(1999).
8. 고일원, 이철효, 이광표, 김경웅, "토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원," *한국지하수토양환경학회지*, **9**(4), 52~61(2004).

9. 고병익, "Soil Flushing을 이용한 중금속 오염토양 정화," 건국대학교, 석사학위논문(2002).
10. 이종열, 김용수, 권영호, 공성호, 박신영, 이창환, 성혜련, "EDTA와 붕산 혼합용출제를 이용한 중금속으로 오염된 토양의 처리에 관한 연구(I): 납," 한국지하수토양환경학회지, **9**(4), 1~7(2004).
11. 이종열, 김용수, 권영호, 공성호, 박신영, 이창환, 성혜련, "EDTA와 붕산 혼합용출제를 이용한 중금속으로 오염된 토양의 처리에 관한 연구(II): 카드뮴 및 크롬," 한국지하수토양환경학회지, **9**(4), 8~14(2004).
12. USEPA, "Innovative technology evaluation report; BIO-GENESISTM Soil washing technology," EPA/540/R-93/510, U.S. Environmental Protection Agency, Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH(1993).
13. Evanko, C. R. and Dzombak, D. A., "Technology evaluation report: Remediation of metals-contaminated soils and groundwater, Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA(1997).
14. USEPA, "Report: Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils," U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, D.C (1997).
15. 농업기술연구소, "토양화학분석법"(1988).
16. Black, C. A., Evans, D. D., Ensminger, L. E., White, J. L., Clark, F. E., and Dinauer, R. C., "Methods of soil analysis," 5th ed., American Society of Agronomy, Wisconsin(1979).
17. Harada, Y. and Inoko, A., "Relationship between cation exchange capacity and degree of maturity of city refuse composts," *Soil Science Plant Nutrition*, **26**, 353~362 (1980).
18. Chlopecka, A., Bacon, J. R., Wilson, M. J., and Kay, J., "Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest poland," *J. Environ. Qual*, **25**, 69~79(1996).
19. Ure, A. M., "Method of analysis for heavy metals in soils," *Heavy Metal in Soil*, Alloway, B. J.(Ed.), Blackie and Sons Ltd., pp. 40~80(1990).
20. 과학기술부, "환경복원 및 재생기술: 폐광산 복원기술", 연구보고서(1999).
21. Cline, S. R., "Efficiencies of soil washing/flushing solutions for the remediation of lead contaminated soils," Master Thesis, The College of Engineering, West Virginia University, USA(1993).
22. Peters, R. W. and Shem, L., "Treatment of soils contaminated with heavy metals," *Metal Speciation and Contamination of Soil*, Allen, H. E., Huang, C. P., Bailey, G. W. and Bowers, A. R.(Ed.), Lewis Publishers, pp. 255~27 (1995).
23. 윤양희, 김선태, "중금속 분석용 용출시험법의 개선을 위한 제안," 오염토양분석, Workshop, pp. 131~147(1998).
24. Vanbenschoten, J. E., Reed, B. E., Mastumoto, M. R., and McGarvey, P. J., "Metal removal by soil washing for an iron oxide coated sandy soil," *Water Environment Research*, **66**(2), 168~175(1994).
25. Pichtel, J. and Pichtel, T. M., "Comparison of solvents for ex situ removal of chromium and lead from contaminated soil," *Environ. Eng. Sci.*, **14**(2), 97~10(1997).
26. Mulligan, C. N., Yong, R. N., and Gibbs, B. F., "On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil," *Environmental Progress*, **18**(1), 50~5(1999).
27. Doong, R. A., Wu, Y. W., and Lei, W. G., "Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils," *Water Science and Technology*, **37**(8), 65~7(1998).
28. Esposito, M. P., Locke, B. B., Greber, J., and Traver, R. P., "CERCLA BDAT Standard Analytical Reference Matrix(SARM) preparation and results of physical soils washing experiments," PEI Associates, Inc., Cincinnati, Ohio 45246 and U. S. EPA, HWERL, pp. 31~46(1989).
29. 이도경, 정덕영, 이규승, "구봉광산 주변 중금속의 분포 양상 및 인근농경지와 하천수계에 미치는 영향," 한국토양환경학회지, **2**(3), 69~80(1997).
30. 정명채, "휴/폐광 금은광산 주변의 토양오염조사와 복구 시스템 연구," *자원환경지질*, **32**(1), 73~8(1999).
31. 전찬규, 오민수, "구봉광산의 지질과 광상," *광산지질*, **3**(3), 169~176(1970).
32. 안주성, "금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법," 서울대학교, 박사학위논문(2000).
33. Ewers, U. and Schlipkötter, H. W., "Lead," *Metals and their compounds in the environmental*, Merian, E.(Ed.), VCH, Weinheim/NewYork/Basel/Cambridge, pp. 971~1014(1993).
34. Kabata, P. A. and Pendias, H., "Trace elements in soils and plants," CRC Press, Boca Raton, Florid(1984).
35. 김선태, 윤양희, 박제안, 심의섭, "구봉광산 주변 토양에서의 중금속과 시안의 분포," *한국토양환경학회지*, **4**(1), 35~47(1999).
36. Kim, K. G., "Monitoring and risk assessment of contaminated soils around mining areas by sequential extraction analysis," Kwangju Institute of Science & Technology, Master Thesis, Korea(1998).
37. 대한광업진흥공사, "토양오염조사 및 광해방지 시스템 연구," 연구보고서, 광진 96-4(1996).
38. Cline, S. R. and Reed, B. E., "Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques," *J. Environ. Eng.*, October, 700~70(1995).

39. Tuin, B. J. W. and Tels, M., "Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated clay soils," *Environ. Technol. Lett.*, **11**, 541~554(1990).
40. Van Benschoten, J. E., Reed, B. E., Mastumoto, M. R., and McGarvey, P. J., "Effects of iron oxides on soil washing a metal contaminated sandy soil," *Water Environ. Technol.*, **66**(2), 168~174(1991).
41. Hickey, M. G. and Kittrick, J. A., "Chemical partitioning cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals," *J. Environ. Qual.*, **13**(3), 372~376(1984).
42. Steele, M. C. and Pichtel, J., "Ex-Situ remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants," *J. Environ. Eng.*, **124**(7), 639~645(1998).
43. Alloway, B. J., "Cadmium : Heavy Metals in Soils," Blackie and Sons Ltd., pp.100~124(1990).
44. Bell, C. F., "Principles and applications of metal chelation," Oxford Chemistry Series, Oxford University Press, Oxford(1977).
45. Christensen, T. H., "Cadmium sorption at low concentrations: evidence of competition by other heavy metals," *Water, Air, and Soil Pollution*, **34**, 293~303(1987).