

토양세척기법을 이용한 중금속 오염토양 처리에서 중금속 추출특성

황선숙 · 이노섭 · 남궁완^{†*}

건국대학교 공과대학 환경공학과 · *건국대학교 차세대환경기술센터

(2005년 8월 10일 접수, 2005년 10월 26일 채택)

The Extraction Characteristics of Metal-contaminated Soil by Soil Washing

Seon-Suk Hwang · Noh-Sup Lee · Wan Namkoong^{†*}

Department of Environment Engineering, College of Engineering, Konkuk University

*Innovative Environmental Technology Center, Konkuk University, Seoul, South Korea

ABSTRACT : The extraction characteristics of heavy metals(HM) from a contaminated soil at existing lead smelters were investigated with ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA), citrate and HCl as washing solutions. EDTA was more effective for Pb than for other heavy metals. As the mol ratio of EDTA/HM increased, the removal efficiency of heavy metals became higher. When the mol ratio of EDTA/HM approached to 6.5, it removed Pb most effectively. Citrate was effective especially in extracting Zn. The removal efficiency of HCl was comparatively high in almost all heavy metals, and at 0.3N concentration it was the highest. After soil washing process by the use of EDTA, the great part of exchangeable fractions and most of heavy metals of weakly adsorbed like carbonate fraction were extracted. For washing with citrate and HCl, four heavy metals showed the similar exchange of chemical partitioning and the exchangeable fractions of Pb which has weakly adsorbed to soil were more increased than before the process. As removal efficiency of citrate washing process depends upon the distribution of non-detrital fractions, so it can be contended that only the amount of non-detrital fractions could be removed from all the heavy metal content. EDTA and HCl could remove most of non-residual fractions in all heavy metals except Zn. As a result of EDTA washing, toxicity characteristic leaching procedure(TCLP) concentration of the processed soil met the USEPA Pb limit of 5.0 mg/L.

Key Words : Soil Washing, Heavy Metal, Sequential Extraction, Chemical Partitioning, TCLP

요약 : 과거 납제련소 부지의 중금속으로 오염된 토양을 EDTA, citrate, HCl의 세가지 용매를 이용하여 토양세척법으로 처리한 경우 중금속의 추출특성에 대하여 중금속의 추출율과 화학적 결합형태별 변화를 중심으로 살펴보았다. EDTA를 이용한 토양세척실험에서 중금속의 추출은 Pb에 특히 효과적이었다. EDTA/HM의 몰비가 증가할수록 Pb의 제거율도 증가하였고 EDTA/HM의 몰비 6.5에서 효율적인 제거가 가능하였다. Citrate를 이용한 토양세척실험에서 중금속의 추출은 다른 중금속들 보다 Zn의 추출에 효과적이었다. HCl은 모든 중금속에 대하여 전반적으로 높은 추출율을 나타내었으며 0.3N 농도에서 가장 효율적인 추출이 가능하였다. EDTA로 토양세척법 처리 전후 중금속의 결합형태별 변화는 교환성과 탄산염 형태와 같이 결합력이 약한 형태로 존재하는 중금속이 대부분 추출되었다. Citrate와 HCl 처리 후 중금속의 결합형태별 변화는 네가지 중금속 모두 유사한 경향을 보였으며 Pb은 처리 전보다 처리 후에 교환가능성 형태가 증가하는 현상이 관찰되었다. Citrate 처리시 중금속 추출효율은 비결정성 형태의 함량과 거의 일치하는 결과를 나타내었다. EDTA와 HCl을 이용한 경우는 중금속 추출효율과 중금속의 결합형태의 비교결과 Zn을 제외한 나머지 중금속의 경우 비잔류성 형태의 대부분을 제거할 수 있었다. 처리 후 토양의 TCLP 결과는 EDTA로 처리한 경우에 Pb의 USEPA 기준인 5 mg/L를 만족시켰다.

주제어 : 토양세척법, 중금속, 연속추출, 화학적 결합형태, TCLP

1. 서론

우리나라의 경우 중금속 오염토양의 처리에 대한 연구는 주로 휴·폐광산을 대상으로 이루어져 왔으며 공장 등 산업 지역이나 과거 유해폐기물 불량처분지와 같은 지역을 대상으로 한 연구는 몇몇 연구사례 이외에는 그리 많지 않은 실정이다.^{1,2)} 이러한 산업지역 등의 오염현상은 휴폐광산지역과

달리 주거지역과의 거리가 가깝게 위치할 가능성이 크며 오염물질이 유출되는 경우 인체에 미치는 영향이 클 것으로 예상된다. 그러므로 적절한 처리방법을 적용하여 오염부지를 복원할 필요가 있다.

중금속 오염토양처리에 많이 연구되고 있는 기술로 토양세척기법이 있으며 이 기술은 물, 킬레이트제, 유기산 또는 무기산 등의 화학추출용매를 이용하여 용해, 복합체 형성(complexation), 킬레이트화(chelation) 그리고 양이온 교환과 같은 작용에 의해 중금속을 토양으로부터 추출한다.³⁾ 오염된 토양으로부터 금속의 추출은 여러 가지 추출조건 뿐 아니라 토양내 금속의 결합형태에 따라 영향을 받는다. 또한 추출

[†] Corresponding author

E-mail: namkoong@konkuk.ac.kr

Tel: 02-450-3546

Fax: 02-450-3546

용매와 금속의 반응성과 거동특성도 토양내 금속의 결합특성에 따라 달라지므로 이는 연속추출방법을 적용하여 확인할 수 있다.

한편 지금까지 국내에서 연속추출법을 이용한 중금속의 결합형태에 대한 연구는 주로 중금속 오염토양의 특성평가 목적으로 수행되었으며⁴⁾ 오염토양의 실제 처리전후에 대하여 비교고찰한 연구는 외국의 일부 연구자들 외에는 거의 없다.^{5~7)}

이에 본 실험에서는 아직까지 연구가 부족한 공장 등 산업지역의 오염토양인 납 제련공장부지(과거)의 실제 오염토양을 대상으로 토양세척법으로 처리하는 경우 각 용매별로 중금속의 추출특성을 총중금속의 함량과 결합형태별 함량의 변화를 중심으로 비교 평가해보았다. 또한 처리 후 토양을 대상으로 TCLP 시험을 하여 토양내 중금속의 이동가능성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험대상 토양

연구대상 토양은 경기도 고양시의 과거 납 제련공장 주변 토양에서 채취하였다. 납 제련공장은 약 30년 정도 되었으며, 공장부지의 토양은 고농도의 납 및 기타 중금속으로 오염되어 있다. 이 지역은 인근의 주거지역과의 거리가 가까워 적절한 개선대책이 요구된다. 먼저 대상토양에 대한 정확한 오염현황을 파악하기 위해 제련공장부지의 세 지점에서 일정량을 취하여 잡초나 유기물 등의 이물질 제거한 후 시료를 채취하였다.

각 채취 지점에서 운반해온 시료는 평평한 곳에 균일한 두께로 펼치고 통풍이 잘 되는 곳에서 건조시켰다. 건조 후 토양은 2 mm 표준체를 통과시켜 2 mm 이상의 입자는 제거하고 나머지를 본 실험을 위하여 비닐 백에 담아 상온에서 보관하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 물리화학적 특성

시료의 물리화학적 특성은 토성분석, 수분, 유기물함량(VS), 총유기탄소(TOC), pH, 그리고 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity)에 대하여 분석하였으며 각각의 분석방법은 다음과 같다. 토성분석은 토양분석법에 따라 hydrometer를 이용한 calgon test로 분석하고 결과는 미국농무성법에 따른 입도분포를 가지고 토양삼각도를 이용하여 결정하였다. 수분, 유기물함량, 총유기탄소는 토양화학분석법에 따랐으며, 이 중 총유기탄소는 Walkly Black법을 이용하였다.⁸⁾ pH는 토양오염공정시험법⁹⁾을 따랐으며 토양과 증류수의 비는 1:5로 하였다. 양이온교환능력은 Harada and Inoko¹⁰⁾가 제시한 1 N Ba(OAc)₂ 방법을 이용하였다.

2.2.2. 총중금속함량

토양 중의 총 중금속 함량을 분석하는 방법에는 여러 가지

가 있지만 본 연구에서는 Chlopecka¹¹⁾과 Ure¹²⁾이 제시한 방법을 이용하였다. 이 방법은 HF/HClO₄/HNO₃를 이용한 분해 방법으로 다음과 같다. 먼저 미세한 토양 1.00 g을 100 mL 테프론 비이커에 넣고 소량의 물로 적신 후 10 mL HNO₃을 넣어 소량이 될 때까지 가열한다. 방냉 시킨 후 HNO₃ 5 mL, HClO₄ 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 방냉시킨다. 그리고 증류수를 첨가한 후 여과하여 최종 액량을 100 mL로 하며 이때 토양 대 용액의 비는 1/100이다. 이 최종액을 원자흡광광도계를 이용하여 분석하였다.

2.2.3. 중금속의 화학적 결합형태별 분석(연속추출법)

토양 중의 중금속은 각 화학적 결합형태별로 구분하여 분석할 수 있으며 이는 연속추출방법에 의하여 수행된다. 연속추출분석은 여러 문헌에서 다양하게 적용되며 가장 많이 이용하는 Tessier¹³⁾에 기초한 Yong¹⁴⁾의 연속추출법으로 하였으며 먼저 건조 토양시료 1 g을 취하여 아래의 Table 1에 나타난 각 단계별 분석방법에 따라 실험하였다.

각 단계 사이의 잔류 토양은 증류수로 세척한 후 원심 분리하여 상등액은 버린다. 각 추출단계 사이에 원심분리관에 남은 토양을 증류수로 세척하는 이유는 토양내에 남아있는 금속이 다음 단계로 넘어가는 것을 피하기 위해서이다.^{11,14)} 세척하는 증류수의 양은 8~10 mL로 하는데 이는 과도한 금속과 토양입자의 손실을 막기 위해서 최소한의 양으로 선정한 것이다. 그리고 F1과 F2에서 나온 추출용액은 농질산으로 산성화시켜 8°C에서 저장한다.¹⁵⁾

2.2.4. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

토양시료와 용매를 1:20의 혼합비로 혼합하여 TCLP 교반기에서 30±2 rpm으로 18시간 동안 교반한 후 여과하여 여액을 분석한다. 혼합용매는 시료의 pH에 따라 아래의 Table

Table 1. Sequential extraction schemes

Phase	Extraction condition
F1: Exchangeable	sample 1 g, 8 mL of 1M MgCl ₂ , pH 7(with HNO ₃ , KOH), shake 1 hr
F2: Bound to Carbonate	8 mL of 1M NaOAc (pH 5 with HOAc), shake 5 hr, agitated continuously
F3: Reducing step (bound to Fe and Mn oxides)	20 mL of 0.04M NH ₂ OH · HCl in 25% HOAc, 6 hr at 96±3°C, agitated continuously
F4: Oxidizing step (bound to organics)	1) 3 mL of 0.02 M HNO ₃ and 5 mL of 30% H ₂ O ₂ (pH 2 with HNO ₃), 2 hr at 85±2°C, occasional agitation 2) 3 mL of 30% H ₂ O ₂ (pH 2), 3 hr at 85±2°C, occasional agitation 3) After cooling, 5 mL of 3.2 M NH ₄ OAc in 20%(v/v) HNO ₃ , diluted to 20 mL, agitated continuously for 30 min
F5: Residual step (HF/HNO ₃)	4 M HNO ₃ + conc. hydrochloric acid(aqua regia)

Table 2. Suitable Extraction fluid

Extraction fluid	
pH<5.0	#1 : Add 5.7 mL glacial CH ₃ CH ₂ OOH to 500 mL of reagent water, add 64.3 mL of 1 N NaOH, and dilute to a volume of 1 L. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 4.93±0.05.
	#2 : Dilute 5.7 mL glacial CH ₃ CH ₂ OOH with reagent water pH>5.0 to a volume of 1 L. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 2.88±0.05.

2에 나온 두 종류의 용매 중 하나를 선택한다. 시료 5 g에 증류수 96.5 mL를 넣고 5분간 교반한 후 pH를 측정한다. 측정 pH값이 5.0 미만일 경우에는 1번 용매를 사용하고, 만약 pH값이 5.0 초과인 경우에는 1 N HCl을 3.5 mL 넣은 후 유리접시로 덮어 50℃로 가열하여 그 온도에서 10분간 유지한다. 용액이 실온까지 식으면 다시 pH를 측정하여 pH가 5.0 미만이면 1번 용액을 사용하고, pH가 5.0 초과인 경우에는 2번 용액을 사용한다.¹⁶⁾

2.3. 토양세척법 실험

토양세척법 실험장치는 온도와 속도조절이 가능한 교반기를 이용하였으며, 토양세척실험 반응기는 50 mL 용량의 마개가 부착된 폴리프로필렌 원심분리튜브(Corning Co.)를 이용하였다. 토양세척 실험은 건조토양시료를 원심분리튜브에 넣고 1:10의 토양대 용매혼합비(W/V)로 20℃에서 150 rpm으로 12시간 동안 혼합하였다. 혼합 후 고액분리를 위해 원심분리기(Hanil UNION 32T)가 이용되었다.

본 실험에서는 중금속으로 오염된 토양을 여러 가지 추출용매를 이용하여 세척 처리하는 경우 각 추출용매별로 중금속의 추출특성과 결합형태별 함량 변화를 중심으로 평가해 보고자 하였다. 또한 토양세척 처리 전후 토양에 대해 TCLP 시험을 하여 처리 후 토양의 중금속 이동가능성을 평가하였다. 토양세척실험에 사용한 용매는 EDTA와 citrate, HCl이며 이는 연구대상토양이 여러 중금속 중에서도 특히 고농도의 납으로 장기간 오염되어있어 납의 제거효율이 높은 것을 대상으로 선정하였다. EDTA는 킬레이트 화합물로 납의 제거에 효율적이며 citrate는 EDTA보다 약한 리간드이나 처리 후 토성에 미치는 영향이 더 적고 유기산 중에서 납의 제거에 효율이 높은 편이며, HCl은 중금속처리에 주로 사용되는 무기산으로 효율이 높은 용매이다. 각 용매별 실험조건은 EDTA는 0.005 M, 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M에서 citrate는 0.02 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 그리고 HCl은 0.1 N, 0.3 N, 1.0 N의 농도조건에서 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 토양의 물리화학적 특성

본 연구에 사용된 오염토양의 물리화학적 특성분석 결과 토성은 사질양토(sandy loam)로 모래, 실트, 점토의 함량은 각각 57.6%, 26.2%, 16.2%이었다. 토양의 현장수분보유능력

(field capacity)은 35%로 일반적인 사질양토(sandy loam)의 수분보유능력의 범위(10~18%)보다 높게 나타났다. 유기물 함량은 3.7%로 일반토양(0.5~5%)의 유기물함량범위에 속하는 것으로 나타났다. 토양의 양이온교환능력은 17.3 meq/100 g로 일반토양의 양이온교환능력범위(10~30 meq/100 g)에 포함되었다.

3.2. 토양의 총중금속 함량 및 연속추출분석

대상토양은 중금속으로 오염된 토양으로 각 중금속별 함량의 분석결과를 중금속 자연함량농도와 함께 Table 3에 나타내었다. 배경토양은 오염토양 인근의 비오염토양을 대상으로 하였다. 각 중금속별 함량을 살펴보면 Pb 15,000 mg/kg, Cu 65 mg/kg, Cd 16 mg/kg, Zn 256 mg/kg으로 배경토양에 비해 높은 수치를 나타내었으며 특히 납이 높게 나타났다. 이는 대상토양 채취지점이 납 제련공장 주변으로 오염지역의 특성에 기인한 것으로 판단된다. Cu의 경우 배경토양에 비해 2배 정도로 비교적 낮은 편이었고, Zn는 4배 정도, Cd은 배경토양농도보다 15배 이상의 높은 오염농도를 나타내었다. 이들의 값을 우리나라 토양환경보전법의 토양오염기준과 비교해 보면 Pb와 Cd은 공장·산업지역의 토양오염우려기준을 초과하였으며, Cu의 경우 농경지 토양오염우려기준을 초과한 것으로 나타났다.

토양내 중금속의 화학적 결합형태별 분포에 대한 연속추출 분석결과는 Table 4에 나타내었다. 오염토양의 화학적 결합형태별 분포를 살펴보면 Pb, Cu, Cd, Zn의 잔류성 형태의 비율은 Pb와 Zn은 약 40%, Cu와 Cd은 약 60%와 75%로 모든 중금속에서 상당히 높은 분포를 보였다. 비잔류성 형태인 교환성, 탄산염, 환원성, 산화성형태의 분포는 각 중

Table 3. Mean concentration of heavy metals of test soil and background soil

	Background soil mg/kg	Contaminated soil* mg/kg
Pb	60	15000±993
Cu	24	65±3.7
Cd	0.9	16±1.4
Zn	60	256±12

* mean±standard deviation(15 samples)

Table 4. Concentration(percentage) of heavy metal by sequential extraction analysis for contaminated soil

Fractions	mg/kg (%)			
	Pb	Cu	Cd	Zn
Exchangeable	366 (2.4)	0.31 (0.5)	1.58 (9.9)	1.33 (0.5)
Carbonate	6082 (40.6)	4.30 (6.6)	1.31 (8.2)	18.62 (7.3)
Fe/Mn Oxide	2330 (15.5)	10.96 (16.4)	0.85 (5.3)	100.46 (39.2)
Organic	323 (2.2)	12.27 (18.9)	0.28 (1.7)	37.22 (14.5)
Residual	5899 (39.3)	37.44 (57.6)	11.99 (74.9)	98.38 (38.4)
Total*	15000±993	65±3.7	16±1.4	256±12

* mean±standard deviation(15 samples)

Table 5. Non-detrital and detrital fraction(%) for Pb, Cu, Cd and Zn in contaminated soil

Fraction	Pb	Cu	Cd	Zn
non-detrital	45.1	26.0	19.8	22.3
detrital	54.9	74.0	80.2	77.7

금속별로 상이하게 나타났다. Pb는 탄산염 형태와 환원성 형태의 비율이 높았고, Cu는 환원성과 산화성 형태가 높은 편이었고, Cd는 잔류성 형태가 75%로 워낙 높아 비잔류성 형태는 대부분이 10% 이내의 낮은 분포를 보였다. Cd의 경우 잔류성 형태의 비중이 큰 이유는 Cd의 농도가 16 mg/kg의 저농도로 존재하기 때문이다. Wasay 등¹⁷⁾은 저농도로 존재하는 중금속은 토양내에 결합에너지가 큰 부분에 흡착되어 있을 가능성이 크다고 하였다. 또한 Ma and Rao¹⁸⁾는 Cd농도가 50 mg/kg 이하인 토양에서는 주로 잔류성 형태로 존재하고 50 mg/kg 이상인 토양에서는 모든 부분에 골고루 분포되어 있다고 하였다. Zn은 환원성 형태가 39%로 가장 높은 분포를 보였고 다음이 잔류성 형태로 38%, 산화성 형태가 14.5%였으며 다른 중금속에 비하여 환원성 형태가 상대적으로 가장 큰 분포를 보였다. 이와 같은 Zn의 분포 특성은 다른 연구자들의 경우에도 나타났는데 Theodoratos¹⁹⁾의 실제 오염토양에서도 Zn의 환원성 형태가 50%로 가장 많은 분포를 나타내었고, Moirou²⁰⁾의 연구에서도 오염토양 내 Zn의 함량 중 환원성 형태가 38%로 가장 높은 분포율을 보였다.

위에서 살펴본 연속추출방법에 의한 중금속의 화학적 결합형태는 다시 크게 두 가지 형태로 분류해 볼 수 있다. 이는 비결정성(non-detrital)과 결정성(detrital)으로 나누는 것으로 비결정성은 교환성, 탄산염, 산화성 형태로 토양 결정구조와의 결합이 아닌 비결정(non-lattice)상태로 존재하는 것을 의미하며, 결정성은 암석기원(lithogenic) 근원으로 토양결정구조와의 결합형태를 말하며 환원성(Fe/Mn oxide)과 잔류성 형태를 포함한 것이다.²¹⁾ 이러한 결정성 형태로 결합된 중금속은 비결정성 형태에 비하여 토양으로부터의 추출이 용이하지 않다. 본 실험 토양의 연속추출 분석결과를 위의 형태로 다시 분류하여 각 중금속 별로 Table 5에 나타내었다. Pb를 제외한 모든 중금속의 비결정성 형태의 비율이 20% 내외로 낮아 토양으로부터의 추출이 쉽지 않을 것으로 판단된다.

3.3. 용매의 농도변화에 따른 중금속 추출특성

3.3.1. EDTA를 이용한 중금속 추출효율과 중금속의 결합형태별 변화

EDTA를 이용한 토양세척 실험에서 토양으로부터 총중금속 추출효율은 Fig. 1과 같다. 그림에서 EDTA의 농도는 중금속과의 몰비로 나타내었는데 이는 EDTA가 중금속과 화학양론적으로 반응하므로 토양 중에 존재하는 중금속과 반응하게 될 EDTA의 몰수로 표현한 것이다. 실험결과 EDTA 농도가 증가함에 따라 Pb의 제거효율이 크게 증가하였으며

나머지 중금속은 완만한 증가경향을 보였다. 중금속별 추출효율은 Pb > Cu > Cd > Zn 순이었으며, Pb가 다른 중금속에 비하여 월등히 높은 제거효율을 나타낸 것은 Pb의 초기 농도가 다른 중금속에 비하여 상대적으로 크게 높았기 때문으로 여겨진다. 이러한 초기 중금속 농도에 의한 영향은 다른 연구결과에서도 관찰되었으며 초기농도가 높을수록 제거율도 높게 나타났다.^{6,22,23)} EDTA/HM의 몰비를 기준으로 고찰해보면 Pb의 경우 몰비 약 1.3까지는 완만한 추출경향을 보이다가 6.5로 증가시 추출율이 크게 증가하여 이후에는 6% 정도의 추가추출만 있었다. 한편 경제적인 측면을 고려하면 EDTA/HM 몰비 6.5 정도에서 효과적인 추출이 가능하였다. 다른 연구결과들을 살펴보면 인공오염토양의 경우는 적게는 3내외에서 7까지 요구되었고 실제오염토양인 경우는 2내외에서 최대 20정도까지 요구하여 각 오염토양의 특성에 따라 상당한 차이를 나타내었다.^{21,24,25)} 이와 같이 대상오염토양이 인공오염과 실제오염인 경우에 따라 동일한 농도의 중금속이 존재하더라도 처리에 요구되는 용매의 양이 크게 차이가 나는 것은 중금속이 토양 중에 결합되어 있는 형태에 따라 추출될 가능성이 달라지기 때문이다. 그러므로 중금속을 결합형태별로 분석하여 실제 추출시 변화를 비교 고찰해 볼 필요가 있다.

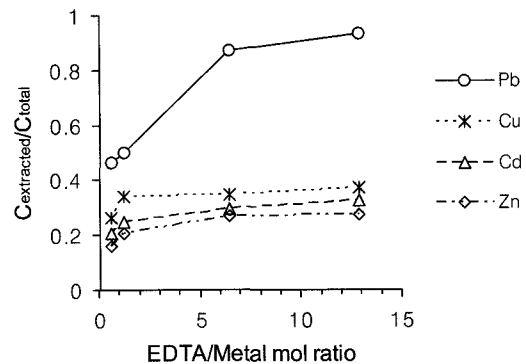


Fig. 1. Influence of EDTA/HM mol ratio on metal extraction.

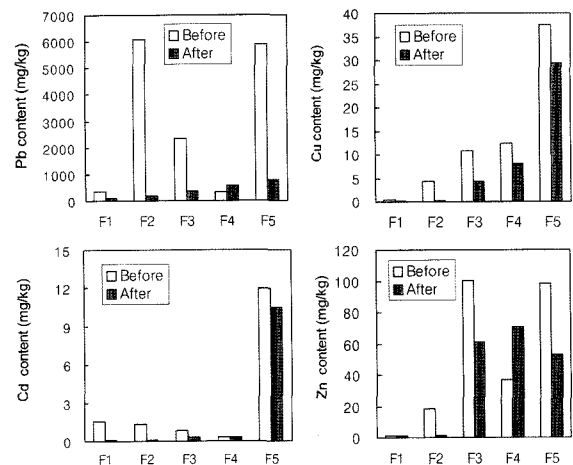


Fig. 2. Heavy metal distribution before and after EDTA 0.05 M treatment in contaminated soil.

EDTA를 이용한 토양세척 처리 전 후의 중금속 함량을 화학적 결합형태별로 구분하여 살펴보기 위해 연속추출실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 2에 각 중금속별로 나타내었다. 그림에서 중금속의 결합력은 F1에서 F5로 갈수록 세어져 추출이 쉽지 않다. EDTA 추출시 각 중금속의 결합형태별 추출율은 Pb가 가장 높았으며 다른 중금속과 비교하여 특히 결합력이 강한 잔류성 형태의 추출율이 높게 나타났다. 한편 Pb와 Zn은 EDTA 처리후 유기성 형태가 증가하였는데 이는 Pb와 Zn 모두 잔류성 형태로부터 많은 양이 추출된 것과 연관이 있는 것으로 판단된다.²⁶⁾ Cu는 모든 결합형태에서 추출이 가능하였으며 유기성 형태와 잔류성 형태의 제거율이 다른 형태보다 낮았다. 이는 Cu의 토양내 결합특성상 유기물질에 의한 영향이 다른 중금속에 비하여 크고 잔류성 형태에 강하게 결합되는 특성이 있어 제거율이 낮았던 것으로 판단된다.²⁷⁾ Cd은 결합력이 약한 형태로 존재하는 경우에는 대부분이 추출되었으나 잔류성 형태는 13%의 낮은 제거율을 보였다. 이는 처리 전 Cd의 잔류성 분포가 75%로 높고 토양내 함량도 16 mg/kg 정도로 낮았기 때문으로 생각된다. 이와 같이 저농도로 존재하는 중금속은 토양내에 결합 에너지가 가장 큰 부분에 흡착되어 있기 쉽고,^{5,17)} Cd농도가 50 mg/kg 이하인 토양에서는 주로 잔류성 형태로 존재한다고 하였다.¹⁸⁾ Zn은 처리 전에 환원성 형태의 비율이 39.2%로 높았으며 EDTA 추출 후에도 환원성 형태가 잔류성 형태보다 높게 나타났다.

EDTA에 의한 처리효율을 처리 전 중금속의 비결정성(non-detrital) 및 비잔류성(non-residual) 함량과 비교하여 Table 6에 정리하였다. EDTA 0.05 M를 이용한 추출실험에서 비결정성 형태로 존재하는 중금속은 거의 모두 추출할 수 있었고 환원성 형태의 비율이 높은 Zn을 제외하면 비잔류성 결합형태도 대부분 추출할 수 있었다. 특히 Pb에 대한 추출율이 높게 나타났다.

3.3.2. Citrate를 이용한 중금속 추출효율과 중금속의 결합형태별 변화

Citrate의 농도변화에 따른 중금속의 제거율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 citrate의 농도가 증가함에 따라 중금속의 추출율도 증가하였으며 이는 citrate가 Pb, Cu, Cd, Zn과 강한 수용성 복합체를 형성하기 때문이다. 그중 Pb의 추출율이 가장 높았으며 나머지 금속의 추출율은 Zn > Cu > Cd의 순서로 나타났다. EDTA와 비교하면 전반적인 추출

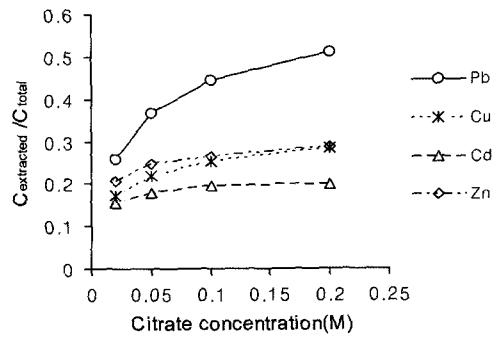


Fig. 3. Influence of Citrate concentration on metal extraction.

율은 낮은 편이었으나 Zn의 경우에는 EDTA보다 높은 추출효과를 나타내었다. Citrate를 이용한 경우 추출효율이 EDTA에 비하여 낮았던 이유는 EDTA보다 금속과의 결합특성이 낮은 리간드이며 대상토양이 장기간 오염된 토양으로 중금속이 토양표면에 강하게 흡착되어 추출이 쉽지 않았던 것으로 판단된다. 인공오염토양을 대상으로 한 다른 연구에서는 중금속을 80~99.9%까지 효과적으로 제거하였다.⁵⁾ 한편 전 등²⁸⁾은 오염기간이 짧은 토양(인공오염)과 장기간 오염된 토양(실제오염)의 중금속 세척실험에서 동일한 처리효율을 얻기 위해서는 약 25배의 용매가 요구된다고 하였다.

Citrate를 이용한 본 실험에서는 pH를 조절하지 않았으며 세척 후 pH값은 2.0~3.5 범위였다. Citrate를 이용한 중금속추출에서 pH에 의한 영향을 많이 다루었는데 인공오염토양을 citrate 0.16 M에서 pH를 변화시킨 경우 Pb는 pH 5.2~6.4에서 가장 높은 제거율을 나타내었고 나머지 Cu, Cd, Zn은 pH 2~5범위에서 높은 제거율을 나타내었다.⁵⁾ 한편 Pb, Cu, Zn을 동일한 물농도로 오염시킨 후 citrate로 처리한 결과 pH 3.5와 pH 5.5 조건 중 pH가 높은 경우에 Pb와 Zn의 추출율이 크게 향상되었으며 Cu는 큰 차이가 없었다. 이를 형성상수(log K)에 기초하여 살펴보면 Zn(log K = 4.98)과 Pb(log K = 4.08)은 citrate와의 결합시 proton(H⁺, log K = 5.69)과 경쟁 흡착하므로 pH와 citrate의 농도가 낮을 경우 추출율이 감소할 수 있다. 한편 Cu의 citrate에 대한 log K 값은 5.9로 높아 proton과의 경쟁이 크지 않으므로 pH 증가에 따른 영향이 적은 편이었다.²⁹⁾ 또 Pd와 Cu로 복합 오염된 광산오염토양을 citrate를 이용하여 세척처리한 실험에서 citrate의 초기 pH는 5.5 이하로 조작하는 것이 높은 세척효과를 나타내었다.³⁰⁾ 이상의 고찰에 비추어 볼 때 본 실험의 경우 pH가 2.0~3.5로 낮은 편에 속하여 중금속의 추출효율에 영향을 미쳤을 가능성이 있는 것으로 판단된다.

Citrate를 이용한 토양세척 처리 전 후의 중금속 함량을 화학적 결합형태별로 구분하여 살펴보기 위해 연속추출실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Citrate 추출 전후 중금속의 결합형태별 변화는 Pb, Cu, Cd은 교환성 형태를 제외한 나머지 모든 형태에서 감소하였으며 Zn은 탄산염 형태와 환원성 형태에서만 뚜렷한 감소를 나타내었다. 한편 Pb와 Cu, Cd은 추출 후 교환성 형태가 증가하였는데 이러한 증가는 추출 후 토양에 남아있던 잔류 citrate에 의한 것으로 여겨진다.

Table 6. Comparison of removal rate of total heavy metal after 0.05 M EDTA washing with the non-detrital and non-residual fraction of sequential extraction analysis before washing

	Pb	Cu	Cd	Zn
	(%)			
Removal	86.9	34.7	29.5	26.8
non-detrital	45.1	26.0	19.8	22.3
non-residual	60.7	42.4	25.1	61.6

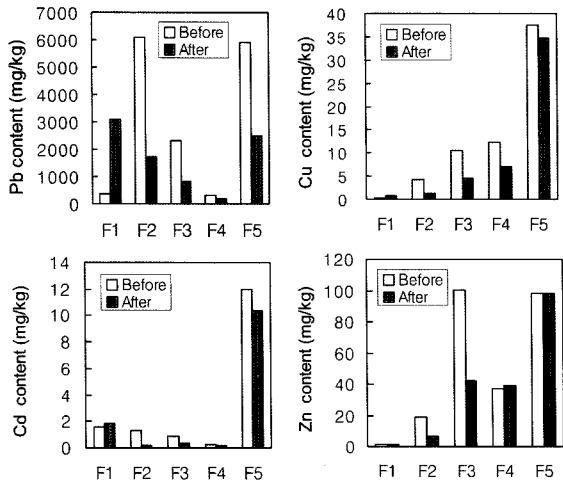


Fig. 4. Heavy metal distribution before and after Citrate 0.1 M treatment in contaminated soil.

처리 후 토양의 중금속 결합형태별 분포는 Pb와 Cd, 그리고 Cu와 Zn이 서로 유사한 경향을 보였는데 Pb와 Cd은 결합형태가 약한 교환성 형태에서 높은 분포를 보이다가 점차 감소하여 다시 잔류성 형태에서 크게 증가하였으나 Cu와 Zn은 결합형태가 약한 교환성에서부터 잔류성 형태로 갈 수록 약간씩 분포율이 증가하였다.

Citrate를 이용한 토양세척 처리 후 Zn을 제외한 나머지 중금속에서 교환성 형태가 증가하였는데 이러한 결과는 식물정화(phytoremediation)와 같은 추가처리방법의 적용에는 긍정적으로 작용할 수도 있으나²⁶⁾ 그렇지 않을 경우 TCLP test 등을 수행하여 처리 후 토양내 중금속의 이동가능성을 평가하고 필요한 경우 추가처리가 요구된다. 특히 Pb의 경우는 교환성 형태의 분포가 잔류성 형태보다도 높게 나타났는데 이는 추출용매에 의한 추가추출이 지속적으로 이루어질 가능성이 큼을 의미한다. 이에 대해 동일한 citrate용매를 이용하여 반복 추출 등의 방법으로 추가추출 여부를 확인하거나 다른 조건을 검토하여 citrate와 Pb의 추출반응이 충분히 일어날 수 있는 조건을 찾을 필요가 있다고 판단된다.

Citrate를 이용한 중금속의 총 제거율을 각 중금속의 비결정성(non-detrital) 함량과 비교한 결과 제거효율과 비결정성 형태의 분포율이 거의 일치하는 경향을 보였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. 이는 citrate를 이용한 중금속 추출시 중금속의 비결정성 함량만큼 제거할 수 있음을 의미한다.

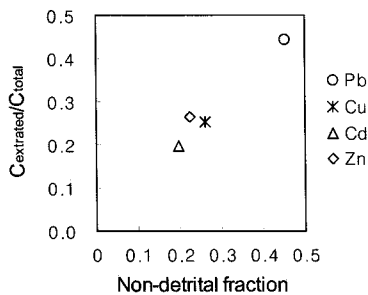


Fig. 5. Metal removal for Citrate 0.1 M washing versus Non-detrital fraction of metals.

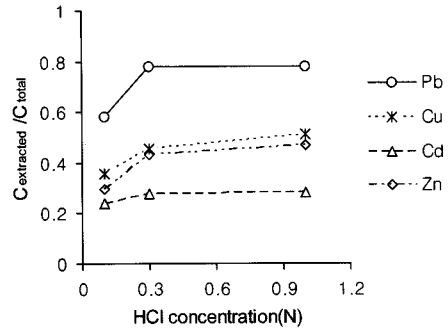


Fig. 6. Influence of HCl concentration on metal extraction.

3.3.3. HCl을 이용한 중금속 추출효율과 중금속의 결합형태 별 변화

HCl은 0.1, 0.3, 1.0 N의 세 가지 농도조건에서 실험하였으며 각 중금속별 추출효율을 Fig. 6에 나타내었다. 전체적인 추출경향은 HCl 0.1 N에서 0.3 N로 농도가 증가하는 경우 모든 중금속의 추출율도 크게 증가하였으며 1.0 N HCl까지 농도를 증가시킨 경우 추출율은 더 이상 크게 증가하지 않았다. 산 농도에 따른 영향은 다른 용매의 경우와 동일하게 Pb이 가장 컸으며, Cu와 Zn은 10% 정도씩 증가하였고 Cd이 4%로 가장 적은 증가율을 나타내었다. 이러한 결과는 윤 등³¹⁾의 연구결과에서도 동일하게 나타났는데 폐광산 시료를 대상으로 HCl 용매의 농도변화(0.1~2.0 N)실험에서 대체적으로 중금속의 추출율은 산의 농도가 0.1 N부터 0.3 N까지는 증가하지만 0.3 N 이상인 경우에는 2 N까지 산농도가 증가하여도 추출율은 크게 증가하지 않았다. 그리고 중금속 인공 오염토양을 용매세정법으로 처리한 실험에서는 2.0 N HCl 농도에서 중금속제거효율이 가장 높게 나타났으나 강산에 의한 토양입자의 파괴로 토양 정화 후 재사용이 어렵다는 문제가 발생하여 농도구별 최적 효율은 0.3 N HCl로 확인되었다.³²⁾ 이 농도는 본 실험결과에서도 가장 효율적인 농도로 판단된다. 한편 강산을 세척용매로 사용하는 경우 경제적인 효과는 큰 반면 낮은 pH에 의해 추출과정에서 토양의 결정 구조에 손상을 줄 뿐 아니라 토양내의 필요성분인 금속을 대부분 용해시키므로 처리 후 토양을 재사용하기까지 많은 시간이 소요되는 문제점이 나타날 수 있다.³³⁾

Fig. 7은 토양에 존재하는 네 가지 중금속의 연속추출결과를 HCl 추출 전과 추출 후로 나누어 보여주고 있다. HCl로 추출한 경우 중금속의 각 결합형태별 변화를 살펴보면 Cu, Cd 그리고 Zn은 모든 형태에서 감소하였으며 특히 환원성 형태와 유기물 결합형태의 제거율이 높게 나타났다. 이는 EDTA로 추출한 경우 Pb, Cd, Zn에서 유기물 결합형태의 양이 증가한 것과 대조적이다. HCl과 같은 산성 용매는 낮은 pH 조건을 형성하여 이온치환 가능한 중금속이나 탄산염 형태 및 산화성 형태의 중금속을 용출시킬 수 있다. Pb은 높은 추출율을 나타내었으나 처리 후 교환가능성 형태의 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 다른 연구결과와도 동일한 것으로²³⁾ 교환가능성 형태의 증가는 처리 후 토양이 원부지로 환원되는 경우 문제가 될 수 있으므로 TCLP 시험을 통하여 유해성여부를 검토할 필요가 있다.

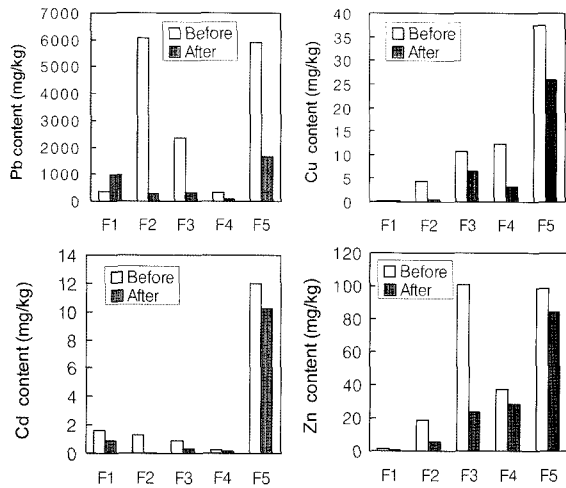


Fig. 7. Heavy metal distribution before and after HCl 0.3N treatment in contaminated soil.

Table 7. Comparison of removal rate of total heavy metal after 0.3 N HCl washing with the non-detrital and non-residual fraction of sequential extraction analysis before washing

	Pb	Cu	Cd	Zn
	(%)			
Removal	78.0	45.6	27.8	43.3
non-detrital	45.1	26.0	19.8	22.3
non-residual	60.7	42.4	25.1	61.6

HCl로 토양세척 처리 후 토양의 중금속 결합형태별 분포는 Pb와 Cd, 그리고 Cu와 Zn이 서로 유사한 경향을 보였다. Pb와 Cd은 결합형태가 약한 교환성 형태에서 높은 분포를 보이다가 점차 감소하여 다시 잔류성 형태에서 크게 증가하였으나 Cu와 Zn은 결합형태가 약한 교환성에서부터 잔류성 형태로 갈수록 약간씩 분포율이 증가하였다. 이와 같은 분포는 Citrate를 이용한 세척 결과와 유사한 경향이다.

HCl 추출 후 중금속의 제거효율과 연속추출결과에 기초한 중금속별 비결정성(non-detrital) 및 비잔류성(non-residual) 함량을 비교하여 Table 7에 정리하였다. 표에서 살펴보면 비결정성 형태로 존재하는 중금속은 거의 모두 추출할 수 있었고 환원성 형태의 비율이 높은 Zn을 제외하면 비잔류성 결합형태도 대부분 추출할 수 있었다.

3.4. 토양세척처리 후 토양내 중금속의 이동가능성 평가

토양내의 오염물질은 초기에는 빠르게 토양의 불안정한 (labile) 부분으로 흡착되었다가 일정 시간이 지나면 다시 천천히 안정한(nonlabile) 부분으로 이동한다. 오염물질이 흡착된 상태에 따라 이동가능성이 차이가 나며 생물체나 환경에 미치는 영향도 달라질 것이다. 그러므로 처리 후 토양내에 남아있는 오염물질에 대한 이동가능성을 평가하여 각 처리 용매별로 처리 후 복원할 토양에 대한 특성도 비교할 필요가 있다.

Table 8. TCLP results for the contaminated soil before and after washing

	TCLP (mg/L)			
	Pb	Cu	Cd	Zn
Contaminated soil	109.11	0.92	0.08	0.79
EDTA 0.05M	2.24	0.16	0.01	0.30
Citrate 0.1M	6.97	0.15	0.04	0.12
HCl 0.3N	9.18	0.25	0.12	0.14

중금속 오염토양의 토양세척 처리 전후 토양내 중금속의 이동가능성을 평가하기 위하여 TCLP test를 시행하였으며 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 처리 전 토양의 TCLP결과 Pb는 109 mg/L로 USEPA 기준치인 5 mg/L보다 크게 높았으며 Cd은 0.08 mg/L로 기준치인 1.0 mg/L보다 아주 낮아 Pb이외의 나머지 중금속은 결과치의 비교에 의의를 두었다. EDTA 처리 후의 TCLP결과는 Pb와 Cd의 경우 가장 큰 감소율을 보였으며 Pb의 규제농도인 5 mg/L를 만족시킬 수 있었다. Citrate용매의 경우는 Pb 농도가 EDTA로 처리한 경우보다는 높았지만 HCl로 처리한 경우보다는 낮아 HCl로 처리한 토양보다 중금속의 이동가능성이 더 낮다고 판단할 수 있다. HCl용매로 처리한 경우는 모든 중금속의 추출율이 높았음에도 불구하고 TCLP 결과가 다른 용매로 처리한 경우보다 높게 나타났다. 특히 Cd은 처리 전 토양의 TCLP 결과보다도 더 높았다. 이는 처리 후 토양의 pH가 낮아 다른 용매보다 TCLP 결과가 높게 나온 것으로 생각된다. 또한 처리 후 토양내 교환가능성 형태의 중금속농도가 처리 전보다 높게 나타나 용출가능성이 증가한 것으로 판단된다. 이상의 결과에서 Citrate와 HCl 용매 처리 시에는 Pb이 규제농도보다 높아 추가처리가 요구되었다.

4. 결론

1) EDTA를 이용한 토양세척실험에서 중금속의 추출은 Pb에 특히 효과적이었다. EDTA/HM의 몰비가 증가할수록 Pb의 제거율도 증가하였고 EDTA/HM의 몰비 6.5에서 효율적인 제거가 가능하였다. EDTA를 이용한 토양세척시 중금속의 결합형태별 분석결과 결합력이 약한 형태의 중금속 추출율이 높았으며 Pb의 경우 다른 중금속보다 잔류성 형태의 추출율이 특히 높게 나타났다.

2) Citrate를 이용한 토양세척실험에서 중금속의 추출은 다른 중금속들 보다 Zn의 추출에 효과적이었고 전반적으로는 다른 용매들보다 추출율이 낮은 편이었다. 처리 후 중금속의 결합형태별 변화는 주로 결합력이 약한 부분에서의 추출이 대부분이었으며 잔류성 형태의 추출에는 효과적이지 않았다. citrate를 이용한 추출시 중금속별 추출효율과 중금속의 비결정성 형태의 분포가 거의 일치하여 전체 중금속 함량 중에서 비결정성 형태의 함량만큼 제거가 가능하다고 판단할 수 있었다.

3) HCl은 모든 중금속에 대하여 전반적으로 높은 추출율

을 나타내었으며 0.3 N 농도에서 가장 효율적인 추출이 가능하였다. HCl 처리 후 중금속의 결합형태별 변화는 모든 형태에서 높은 감소율을 나타내었으나 Pb은 처리 후 교환가능성 형태가 증가하였다. HCl을 이용한 중금속 추출효율과 결합형태별 비교결과 Zn을 제외한 나머지 중금속의 경우 비잔류성 형태의 대부분을 제거할 수 있었다.

4) 토양 세척처리 후 토양내 중금속의 이동가능성을 평가하기 위하여 TCLP 시험을 한 결과 EDTA 처리시 USEPA의 Pb 규제농도인 5.0 mg/L를 만족시켰다. HCl 처리후 토양의 TCLP결과가 다른 용매로 처리한 경우보다 높아 토양복원시 충분한 고려가 있어야 할 것이다.

참고문헌

- 고병익, Soil flushing을 이용한 중금속 오염토양 정화, 건국대학교, 석사학위 논문(2002).
- 유영미, 접촉시간 및 오염기간이 soil flushing 효율에 미치는 영향, 건국대학교, 석사학위 논문(2003).
- Cline, S. R., Efficiency of Soil Washing/Flushing Solutions for the Remediation of Lead Contaminated Soils, Master Thesis, The College of Engineering West Virginia University, USA(1993).
- 이병규, 고일하, 김행아, “단계별추출법에 의한 울산지역 토양 중의 중금속 Partitioning 특성연구,” 대한환경공학회지, **27**(6), 25~35(2005).
- Wasay, S. A., Barrington, S. F., and Tokunaga, S., “Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents,” *Environ. Technol.*, **19**(4), 369~380(1998).
- Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E., and McGrath, S. P., “Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA,” *Environ. Pollut.*, **113**, 111~120(2001).
- Van Benschoten, J. E., Reed, B. E., Matsumoto, M. R., and McGarvey, P. J., “Metal removal by soil washing for an iron oxide coated sandy soil,” *Water Environ. Res.*, **66**(2), 168~174(1994).
- 농업기술연구소, 토양화학분석법(1988).
- 환경부, 토양오염공정시험법(2002).
- Harada, Y., and Inoko, A., “Relationship between cation exchange capacity and degree of maturity of city refuse composts,” *Soil Sci. Plant Nutrient*, **26**, 353~362(1980).
- Chlopecka, A., “Assessment of form of Cd, Zn, and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in south-west poland,” *The Sci. of the Total Environ.*, **188**, 253~262(1996).
- Ure, A. M., “Method of analysis for heavy metals in soils,” *Heavy Metal in Soils*, Alloway, B.J.(Ed.), Blackie and Sons Ltd., Glasgow, pp. 40~80(1990).
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M., “Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals,” *Anal. Chem.*, **51**(7), 844~851(1979).
- Yong, R. N., Yaacob, W. Z. W., Bentley, S. P., Harris, C., and Tan, B. K., “Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests,” *Eng. Geol.*, **60**, 307~322(2001).
- Raksasataya, M., Langdon, A. G., and Kim, N. D., “Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods,” *Analytica Chimica Acta*, **332**, 1~14(1996).
- USEPA, Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure(1992).
- Wasay, S. A., Barrington, S. F., and Tokunaga, S., “Organic acids to remediate a clay loam polluted by heavy metals,” *Can. Agri. Eng.*, **40**(1), 9~15(1998).
- Ma, L. Q. and Rao, G. N., “Chemical fraction of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils,” *J. Environ. Qual.*, **26**, 259~264(1997).
- Theodoratos, P., Papassiopi, N., Georgoudis, T., and Kontopoulos, A., “Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt,” *Water, Air and Soil Pollut.*, **122**, 351~368(2000).
- Moirou, A., Xenidis, A., and Paspaliaris, I., “Stabilization Pb, Zn, and Cd-contaminated soil by means of natural zeolite,” *Soil & Sediment Contamination*, **10**(3), 251~267(2001).
- Elliott, H. A. and Brown, G., “Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils,” *Water Air & Soil Pollut.*, **45**, 361~369(1989).
- Neale, C. N., Bricka, R. M., Chao, A. C., “Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated Soils,” *Environ. Progress*, **16**(4), 274~280(1997).
- Tuin, B. J. W. and Tels, M., “Distribution of six heavy metals from contaminated clay soils before and after extractive cleaning,” *Environ. Technol.*, **11**, 935~938(1990).
- Kim, C. S., Lee, Y. W., and Ong, S. K., “Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated Soils,” *Chemosphere*, **51**, 845~853(2003).
- Papassiopi, N., Tambouris, S., and Kontopoulos, A., “Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching,” *Water, Air & Soil Pollut.*, **109**, 1~15(1999).
- Barona, A., Aranguiz, I., and Elias, A., “Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination : Implications for the effectiveness of further clean up procedures,” *Environ. Pollut.*, **113**, 79~85(2001).

27. Li, L. Y. and Li, F., "Heavy metal sorption and hydraulic conductivity studies using three types of bentonite admixes," *J. Environ. Eng.*, **127**(5), 420~429(2001).
28. 전민하, 최상일, 장윤영, "Soil Flushing 기법을 이용한 농약 오염토양 정화," 한국토양환경학회 추계학술발표회 논문집, 제주대학교, pp. 87~89(1999).
29. Kang, S. K., *The Mobilization of Heavy Metals from Contaminated Soil Using Low Molecular Weight Organic Acids*, Ph.D Dissertation, Oregon State University, USA (1994).
30. 이동호, 박옥현, "폐금속광산 광미 및 주변오염토양 세정에 관한 연구," 한국토양환경학회지, **4**(2), 87~101(1999).
31. 윤양희, 김선태, 증금속 분석용 용출시험법의 개선을 위한 제안, 오염토양분석 workshop, pp. 133~147(1998).
32. 한국과학기술원, 폐광산 복원기술, 환경복원기술자료집 (1998).
33. Reed, B. E., Berg, M. T., Thompson, J. C., and Hatfield, J. H., "Chemical conditioning of electrode reservoirs during electrokinetic soil flushing of Pb-contaminated silt loam," *J. Environ. Eng.*, **121**(11), 805~815(1995).