

기능성 자성입자를 이용한 토양의 이동성 카드뮴 분석

서형석^{1*} · 나인욱² · 황경엽² · 신현철¹ · 김범석¹ · 유영석¹

¹한국건설기술연구원(KICT) 건설환경연구부, ²한국과학기술연구원(KIST) 환경공정연구부

Analysis of Mobile Cadmium from Soils with Functionalized Magnetic Beads

Hyungsuk So^{1*} · In-Wook Nah² · Kyung-Yub Hwang² ·
Hyun Chul Shin¹ · Beom-Suk Kim¹ · Yeong-Seok Yoo¹

¹Korea Institute of Construction Technology, ²Korea Institute of Science and Technology

ABSTRACT

Potential for measuring mobile cadmium concentration in sandy soil using polymer magnetic beads with carboxyl groups was investigated. Experiments for extracting cadmium were performed with contaminated soils, de-ionized water and magnetic beads. In this neutral experimental condition, reacting cadmium with magnetic beads indicate total amount of cadmium that can be moved in soil. The results showed that the mobile fraction of cadmium in soil could be combined with magnetic beads in short time. After binding between cadmium and magnetic beads, the beads were separated from soil suspension by outer magnetic force. The bound cadmium was dissolved from magnetic beads by acid solutions, which were then analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS). This method can determine mobile heavy metals in sandy soil effectively than existing method which use pollutant chemicals to environments such as EDTA.

Key words : Cadmium, Magnetic beads, Functional group, Sandy soil, Extraction

요 약 문

카르복실기가 결합된 고분자 자성체 (Magnetic beads)를 이용하여 토양에 함유되어 있는 이동성 카드뮴의 분석 가능성을 알아보았다. 추출실험은 채취된 오염토양을 통하여 행하여 졌는데, 추출실험재료로는 단지 토양시료, 증류수 그리고 고분자 자성체만이 사용되었다. pH가 중성인 이 조건에서 자성체는 토양에서 이동성이 있는 카드뮴만을 추출 하게 되는데, 이런 토양의 이동성 카드뮴이 교환을 통하여 빠르게 고분자 자성체와 결합하는 것을 알아냈다. 그 후 자성체는 외부 자력으로 모아져 산으로 용해되고, 자성체에 결합되어 있던 카드뮴은 다시 용출되어 Graphite furnace 원자흡광기 (AAS)로 분석되었다. 3가지 모래성토양의 추출실험결과를 보면 토양의 이동성 중금속 농도를 분석할 때 전형적으로 사용하는 EDTA (Ethylendiamintetraacetic acid)와 비교할 때, 고분자 자성체를 이용한 효율이 비슷하거나 더 높았음을 알 수 있었다. 이로서 모래성토양에서 이동성 중금속 농도를 분석할 때, 난분해성 물질인 EDTA 등을 사용하지 않고 더 정확하고 간단히 이동성 카드뮴의 분석실험을 수행할 수 있음을 보여주었다.

주제어 : 카드뮴, 고분자 자성체, 기능성 기, 모래성토양, 추출실험

1. 서 론

환경 분석에 대한 중요성과 관심도는 지난 수년간 점점 증대되어져 왔다. 간단하고 효율적인 분석방법은 이제 시

장성에서도 큰 잠재력을 가지는데 이중에는 중금속 분석도 포함되어있다. 중금속은 유기성 유해물질과는 달리 분해가 되지 않아 토양을 이루는 무기질이나 유기질에 결국 쌓이게 되는데 그 양이 많아지게 되면 식물이나 미생물의

*Corresponding author : hyungsuk@kict.re.kr

원고접수일 : 2004. 4. 24 게재승인일 : 2005. 1. 27

질의 및 토의 : 2005. 4. 30 까지

효소활동을 방해하는 등 위험요소로 등장하게 된다. 특히 Cd, Pb 그리고 Hg과 같은 토양의 유해 중금속들은 먹이사슬을 통해 우리 몸에 이르러 여러 가지 급성질환과 만성질환을 일으킬 수 있다 (Saglam *et al.*, 2001; 정익재, 2001).

실질적인 중금속의 유해성 여부는 토양에서의 그 중금속의 용해도와 유동성으로 결정되는데 그 이유는 단지 유동성 중금속만이 토양에서 식물에 흡수되거나 지하수로 흘러들어갈 수 있기 때문이다 (Scheffer and Schachtschabel, 1998).

토양에서 중금속의 용해도는 토양 내에 존재하는 짝 이온들의 농도에 따라 결정되며, 중금속의 유동성은 그 중금속과 토양입자의 결합형태에 따라 결정되는데 이 결합형태를 규정하기 위하여 많은 연구자들이 서로 다른 연속 추출법을 소개 하였다 (Zeien and Bruemmer, 1989; Welp *et al.*, 1995; Maiz *et al.*, 1997).

이런 관점에서 볼 때 토양의 전체 중금속 함량은 그 토양의 유해성 여부를 판단할 때 단지 제한적인 자료를 제공할 수밖에 없는데도 불구하고 아직도 여러 나라에서 토양의 중금속 제한치는 전체 중금속 함량을 기준으로 하고 있다 (박용하, 1997). 우리나라에서는 공정시험법에 따라 0.1 N HCl로 추출한 중금속의 양으로 기준을 정하고 있는데 이 방법도 유동성 중금속을 대표하기에는 무리가 있다.

토양의 전체 유동성 중금속을 추출하는 방법으로는 pH 4.5에서 EDTA를 이용하는 방법이 많이 추천되고 있다 (Lewandowski, 1997; Hornburg, 1991). 그러나 이 방법의 단점은, EDTA의 카르복실기가 낮은 pH에서 부분적으로 수소 이온과 결합하게 되어 결합된 기가 더 이상 금속과 착물을 형성할 수 없게 된다는 점과, 식물 뿌리는 어떠한 행태로든지 표면적을 가지고 영양소와 유해물질을 흡착하는데 EDTA추출법으로는 이것을 포착할 수 없다는 것이다.

본 연구에서는 pH가 6인 조건하에서 기능성기를 가지는 고분자 자성체를 사용, 토양의 유동성 카드뮴을 추출하여 토양 속 카드뮴 기준치 설정 방법으로 쓰일 수 있을지 여부를 살펴보았다. 특별히 이 고분자 자성체는 중금속과 잘 반응할 수 있는 카르복실기를 그 모체에 가지고 있는데 고분자 자성체의 작은 입자 표면적은 토양의 입자들, 특히 작은 입자인 clay와 경쟁하며 식물 뿌리의 중금속 흡착을 모사하여주고 기능성기는 용해성 착화합물과 중금속간의 결합을 재현해줄 수 있다. 고분자 자성체와 중금속이 결합하게 되면 자성체는 외부 자력을 이용해 토양으로부터 분리할 수 있고 그 중금속 추출량을 간단히 측정할 수 있다. 이로서 토양의 이동 가능한 카드뮴 함량을 분해가 어려운 환경오염 물질인 EDTA를 사용하

지 않고 짧은 시간 안에 간단히 알아낼 수 있다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 실험에서는 독일 Chemagen 사가 생산하는 폴리비닐알콜 (PVA) 자성체 (O12)와 이를 모체로 하고 카르복실기가 결합된 고분자 자성체 (C12)를 사용하였는데 입자들의 직경은 1-3 μm 로 균일하였고 Magnetite를 50-60% 포함하고 있었으며 카르복실기는 C12의 경우 900 $\mu\text{mol COOH/g Beads}$ 만큼 포함하고 있었다. Fig. 1에서는 PVA 자성체의 전자현미경 사진을 보여주고 있다.

토양재료는 독일의 한 광산도시인 Stolberg에서 직접 채취 (ST)한 것과 독일 Bonn대학 토양연구소에서 제공받은 것 (A, B, C)을 사용하였는데 이 재료들은 최소한 6년간 자연에서 오염된 토양으로서, 지표로부터 30 cm까지 채취되어 상온에서 건조된 후 2 mm 체로 걸러내어 사용하였다. 실험에 사용된 자석은 독일 Fehrenkaemper사의 Neodymium자석 (직경: 30 mm, 높이: 4 mm, 자력: 1.2 Tesla)을 사용하였고 중금속 추출에 사용된 EDTA (Titriplex III, Na염)는 Merck사, AAS 측정을 위한 카드뮴의 기준시약은 Fluka사의 것을 사용하였다.

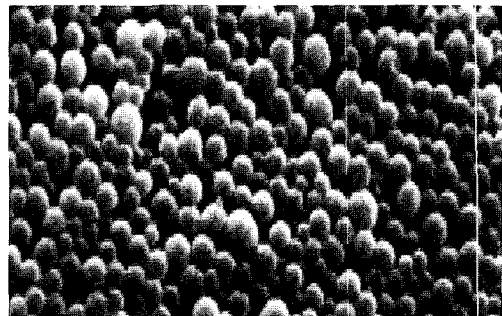


Fig. 1. SEM picture of magnetic beads (PVA basis).

2.2. 토양의 특성분석

본 실험에 사용된 토양 재료들은 각기 다른 경로를 통해 중금속에 오염되었는데 그 오염 경로를 Table 1에 나타내었다.

그 외 토양재료의 일반적인 특성을 알아보기 위해 토양 조직, 유기물질 함량, 석회질 함량, pH 등을 조사하였다.

2.3. 화학 시약을 통한 토양의 카드뮴 추출

사용된 토양의 중금속결합정도를 알아보기 위해 기존의 연속 추출법에서 제시하고 있는 화학 추출 매개체 (왕수,

Table 1. Samples: Pathways of heavy metal contamination

토양	오염 경로
ST	광석 채굴
A	대기
B	오니 첨가
C	쓰레기 집하

EDTA, NH₄NO₃)로 카드뮴을 추출 하였다.

2.4. 자성체를 이용한 토양내 중금속 추출

2.4.1. 토양재료 내 철 산화물의 양과 이에 결합된 카드뮴 분석

건조된 토양재료 100 mg을 2.2 ml 플라스틱 튜브에 넣고 무게를 잰 다음 물 1 mL를 넣고 5 시간 동안 교반 시켜 주었다. 그 다음 자석을 튜브 벽면에 대어 자성이 있는 철 산화물들을 모은 후 나머지 토양과 물을 따라 버리고, 남은 철 산화물을 깨끗한 물로 한번 씻어주었다. 그 후 건조기를 통해 물기를 없앤 후 무게를 달아 자석으로 모아진 철 산화물의 무게를 알아보았다. 그 다음 5 M 염산을 1 mL 가하여 주고 밤새 세워두어 철 산화물을 녹인 후 최종적으로 그 안에 들어있는 카드뮴의 함량을 Graphite furnace AAS (Model Zeeman/3030, Perkin-Elmer)를 통하여 분석하였다.

2.4.2. 카르복실기를 가진 고분자 자성체 (C12)로의 카드뮴 추출

이 실험 역시 2.4.1.장과 같은 조건으로 수행되었으나 이번에는 자성입자 C12를 각각 5, 10, 20 mg넣어 주었다. 반응 시간은 1 시간이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학 시약을 이용한 토양의 카드뮴 추출

기능성 기를 가진 고분자 자성체를 이용하여 추출한 중금속의 추출 효율을 비교하기 위한 기준으로 기존의 연속 추출법에서 전형적으로 쓰이는 몇 가지 화학 시약을 통해 토양재료들로부터 카드뮴을 추출해 보았다. Table 2에는 실험에 쓰인 토양재료들의 특성 분석 결과를 나타내었다.

Fig. 2에서는 왕수, EDTA 그리고 NH₄NO₃를 이용하여 토양을 추출한 결과를 나타내었는데 토양 ST는 왕수 추출을 통해 본 전체 카드뮴 농도가 500 ppm으로 굉장히 높았다. 이는 로마 시대 이후 20 세기까지 광석 채굴과 금속 제련을 한 토양재료 ST 채취 지역의 특성에 기인한다. EDTA 추출은 토양의 유동성 중금속을 추출할 때 쓰

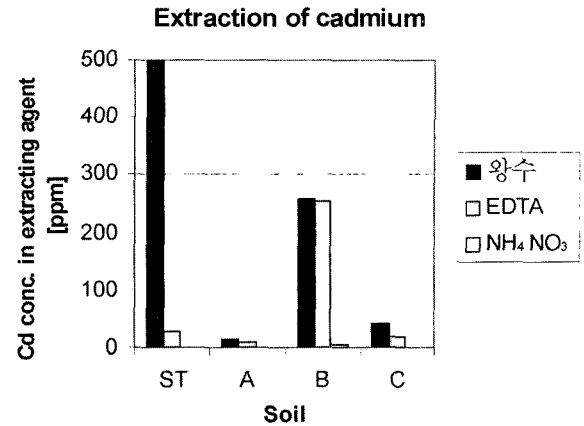


Fig. 2. Cd concentration after extraction by several extractants.

Table 2. Properties of soil samples

토양	토양 조직 ^a	pH	유기물 함량 [%]	석회질 함량 [%]
ST	S ^a	7.5	14.7	12.9
A	IU ^a	7.0	7.6	4.0
B	uS ^a	6.4	12.4	1.4
C	uS ^a	8.1	4.5	5.6

^as: 모래, u: Silt, l: 점토

이는 Oesterreichisches Normungsinstitut Wien (1989)의 방법 (pH 4.5, 90분 반응)을 따라 행하여 졌는데 토양 ST에서 5.6% Cd을 추출할 수 있었다. 전체적으로 토양재료들의 높은 오염도에 반하여 그 위험도는 토양 B,C를 제외하고는 그리 높지 않은 것으로 볼 수 있는데 이는 Zeien and Brüemmer (1991)가 제시한 NH₄NO₃를 통한 카드뮴 추출 결과를 통해 알 수 있다. 결과로 나타난 유동성 카드뮴은 토양 B에서 4.9 ppm, 토양 C에서 0.36 ppm을 보였고 나머지 토양에서는 0.01 ppm 이하를 나타냈다.

이렇게 볼 때 카드뮴의 경우 오니 첨가와 쓰레기 집하로 오염된 토양 (B,C)의 중금속들은 아직 충분히 토양 입자와 결합되지 않았음을 알 수 있다.

3.2. 자성체를 이용한 토양의 카드뮴 추출

3.2.1. 토양재료 내 자성이 있는 철 산화물

일반적으로 광석 채굴장이나 쓰레기 집하장과 같이 오랫동안 오염물이 적재된 토양 (ST, C)은 그 중금속 오염도가 높다. 이 토양들의 카드뮴은 대부분 철 산화물과 같은 토양 입자들과 단단히 결합되어 있다. 이에 비해 오니 첨가로 오염된 토양 B는 다른 토양재료에 비해 훨씬 많은 양의 자성 철 산화물을 포함하고 있음에도 불구하고 이 철 산화물에 의한 카드뮴 추출도가 그리 높지 않음을

보여 주고 있는데 Table 3이는 카드뮴이 자성 철 산화물에 그리 단단히 결합하고 있지 못함을 보여주고 있다. 토양 A는 적은 양의 자성 철 산화물을 포함하고 있고 이에 따라 카드뮴 함량도 작게 나타나고 있다. 토양 내 자성 철 산화물의 양은 원래 토양의 무게에서, 자석을 이용하여, 철 산화물이 제거된 토양의 무게를 감산하여 구할 수 있다.

주의할 점은 외부 자력으로 고분자 자성체를 회수할 때에 토양의 자성이 있는 철 산화물이 같이 적출되어 이 철 산화물 입자에 단단히 결합된 카드뮴까지 같이 분석되어진다는 점이다. 그러므로 결과 산출 시 이 함량을 고려해 주어야 한다.

3.2.2. 카르복실기를 가진 고분자 자성체 (C12)로의 카드뮴 추출

토양 중금속과 고분자 자성체의 친화도를 알아보기 위해 여러 토양 재료들의 카드뮴을 고분자 자성체 C12를 사용하여 추출해 보았다. 그리고 Table 4에 그 결과를 나타내었다.

고분자 자성체의 첨가량 변화 (5-20 mg)에 의한 카드뮴 추출도의 변화는 ±5%로 거의 변화가 없었다. 이는 100 mg 토양 당 5 mg C12로 추출 가능한 카드뮴이 모두 추출될 수 있음을 보여 준다. 주의할 점은 상기한 바와 같이 추출물 내에 토양의 철 산화물이 같이 적출되어 이 철 산화물 입자에 단단히 결합된 중금속까지 같이 분석되어 졌다는 점이다. 그러므로 결과 산출시 이 함량 Table 3을 감산해 주어야 한다. Fig. 3에서 토양재료 내 철 산화물이 포함하고 있는 중금속 량을 뺀 C12의 카드뮴 추출도를 나타내었고 이를 EDTA를 통한 추출도와 비교하였다.

Table 3. Content of iron oxide in soil and its extraction efficiency of Cd from soil samples

토양	g당 들어있는 자성 철 산화물의 양 [g]	자성 철 산화물에 의한 카드뮴 추출도 [%] ^a
ST	0.07	12.3
A	0.04	1.7
B	0.39	14.4
C	0.13	10.5

^a토양의 전체 카드뮴 농도와 비교 산출

Table 4. Extract efficiency for Cd in comparison with total Cd concentration by C12 from soil samples

토양	ST	A	B	C
평균 추출도	34.2%	26%	108.9%	71%

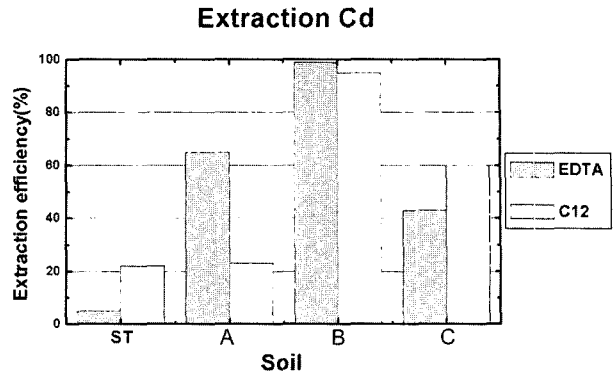


Fig. 3. Comparison of Cd extraction ratio between extractant C12 and EDTA in consideration of the effect of iron oxide.

C12를 통한 중금속 추출 결과를 살펴보면 토양 조직이 C12 추출에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 모래가 대부분인 토양 ST에서는 C12에 의한 카드뮴 추출도가 철 산화물을 고려 할 때 약 22%로 EDTA 추출도 보다 높았다. 토양 B와 C는 토양 조직으로 볼 때 silt가 포함된 모래성토양으로 C12와 EDTA를 사용할 때 거의 비슷한 양의 카드뮴이 추출되었다. Silt가 주성분인 토양 A에서는 EDTA에 의한 추출도가 C12를 이용할 때 보다 높았다.

고분자 자성체를 이용한 카드뮴 추출 시 반응물은 단지 고분자 자성체, 토양 그리고 증류수였는데 이 조건하에서 추출되는 중금속은 근본적으로 토양에서 이동 가능성이 있는 것으로 생각할 수 있다. 이것은 토양 ST의 결과에서 볼 때 EDTA와 비교해서 고분자 자성체로 보다 많이 추출된 중금속이 토양에서 이동 가능성이 있다는 것을 뜻한다. 이렇게 볼 때 고분자 자성체를 통한 중금속 추출은 모래성토양의 전체 유동 가능성 중금속을 분석하는데 보다 효율적인 방법이 될 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 카르복실기를 가진 고분자 자성체를 이용하여 여러 토양의 카드뮴을 추출하였고 그 결과를 EDTA를 이용한 카드뮴 추출 결과와 비교하였다.

증류수, 토양 그리고 고분자자성체 만을 사용하여 1 시간 동안 교반시켜 카드뮴을 추출한 결과 모래 성분이 91%인 토양 ST에서는 고분자 자성체가 EDTA를 이용한 추출 보다 더 효율이 높았고 Silt가 가미된 모래성토양 B와 C에서는 이 두개의 추출 매개체가 거의 비슷한 추출도를 나타냈으며 Silt성 토양 A에서는 EDTA추출도가 고분자 자성체에 의한 카드뮴 추출도 보다 높게 나타났다. 모래성 토양을 대상으로 한 본 실험의 결과를 보면, 고분

자 자성입자를 통한 토양으로부터의 카드뮴 추출이 물을 용매로 사용한 중성의 조건에서 이루어지는 것임을 감안할 때 추출된 카드뮴은 유동성 카드뮴으로 정의할 수 있고, 상대적으로 EDTA에 의한 유동성 카드뮴 추출이 불충분한 것으로 판단할 수 있다.

본 연구 결과로 기능성 기를 가진 고분자 자성체를 사용하여 모래성토양에서의 유동성 카드뮴을, 난분해성 물질을 사용하는, 기존의 방법보다 합리적으로 분석해 낼 수 있음을 입증하였다.

참 고 문 헌

- 박용하, 1997, 토양질 측정자료의 관리체계 구축방안, 한국환경정책 평가연구원 연구보고서 (RE-22), p. 3-26.
- 정익재, 2001, 폐금속광산 광미의 중금속 불용화, 서강대학교 화학공학과 박사논문, p. 12-17.
- Hornburg, V., Untersuchung zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden, 1991, Dissertation, Institut fuer Bodenkunde in Bonn, p. 14-16.
- Lewandowski, J., Leitschuh, S., and Koß, V., 1997, Schadstoffe im Boden, Springer Verlag, p. 130-135, 258.
- Maiz, I., Esnaola, V., and Millan, E., 1997, Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure, *The Sci. Total Environ.*, **206**, 107-115.
- Oesterreichisches Normungs-institut Wien, 1989, Bestimmung von EDTA-extrahierbarem Fe, Mn, Cu, und Zn, OENORM L 1089, p. 5.
- Saglam, A., Bektas, S., Patir, S., Genc, Ö., and Denizli, A., 2001, Novel metal complexing ligand: thiazolidine carrying poly(hydroxymethacrylate) microbeads for removing of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions, *Reactive and Functional Polymers*, **47**, 185-192.
- Scheffer, F. and Schachtschabel, P., 1998, Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag, p. 87-134, 309-371, 471-476.
- Welp, P., Hamer, M., Brümmer, G.M., and Lichtfuß, R., 1995, Mobilität und Bindungsformen von Cd, Cr, As und V in urbanen Böden unterschiedlicher Belastung, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **76**, 487-490.
- Zeien, H. and Brümmer, G.W., 1991, Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktionen, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **66**(1), 439-442.
- Zeien, H. and Brümmer, G.W., 1989, Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetall-bindungsformen in Boden, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **59**(1), 505-510.