

## PC5) 제주도 자연토양 중 중금속의 화학적 형태

현성수\*, 김세라, 송상택, 감상규<sup>1</sup>, 이민규<sup>2</sup>

제주도 환경자원연구원, <sup>1</sup>제주대학교 토목환경공학전공,

<sup>2</sup>부경대학교 화학공학부

### 1. 서 론

토양 중의 중금속 축적은 유기물, 무기물 구성성분의 다양성에 따른 토양의 성질에 의해 크게 영향을 받는다(Alloway, 1995). 특히 제주도 토양과 같이 비정질의 알루미늄실리케이트와 유기물-미네랄 화합물이 풍부한 화산회 토양은 중금속에 대해 높은 결합능을 가지고 있다. 즉, 화산회 토양은 hydrous oxides 및 oxyhydroxides 표면에서의 특이 흡착과 유기물 착체에 의해 중금속을 보유할 수 있고(Denaix 등, 1999), 이와 같이 토양 중에 강하게 결합된 중금속은 용탈이 어려워 식물에 흡수되기 어렵다.

토양 중의 중금속 오염에 의한 위해성은 일반적으로 중금속 총농도에 의해 평가하고 있으나 중금속은 다양한 형태로 결합하고 있고, 이들의 화학적 형태는 생물학적 이용률, 잠재적 독성, 토양단면에서 이동성 등에 의해 표현되는 중금속 거동에 크게 영향을 미친다(Alloway, 1995). 따라서 토양 중의 중금속 오염에 의한 평가는 중금속 농도와 함께 토양 중의 결합형태(화학적 형태)를 함께 검토하는 것이 필요하다. 토양 중의 중금속의 화학적 형태는 추출시약의 비선택성, 용탈 후 재흡착 등을 포함한 문제점을 가지고 있지만 연속추출법(sequential extraction techniques)이 실제적으로 오염된 토양에서 정량적인 중금속의 화학적 형태를 평가하는데 이용되고 있다(Ure와 Davidson, 2002).

본 연구에서는 제주도에 분포하고 있는 63개 토양통 중 비교적 넓은 면적을 차지하고 있는 토양통에 대해 주요 중금속의 연속추출법을 적용하여 제주도 토양 중의 각 중금속의 화학적 형태를 검토하여 용탈가능성을 평가하였다.

### 2. 재료 및 실험방법

제주도 자연토양 중의 중금속 농도 조사를 위해 채취한 63개 토양통 중 면적비율이 1% 이상인 26개 토양통에 대해 Ni, Zn, Cr, Cu, Pb, Co, Mn, V 등 8개 중금속에 대해 연속추출법을 적용하였다. 연속추출법은 Tessier 등(1979)의 방법을 기초로 수정·보완된 방법으로 다음과 같이 5단계로 분석하였다.

- ① 교환성 형태(Exchangeable Fraction) : 건조된 토양시료 1 g에 pH 7로 조절된 0.5 M MgCl<sub>2</sub> 8 mL를 넣고 10분간 교반.
- ② 탄산염 형태(Bound to carbonate fraction) : ①단계 후 남은 토양시료에 pH 5로 조절된 1 M NaOAc 8 mL를 넣고 5시간동안 교반.
- ③ 환원성 형태(Bound to Fe-Mn oxide fraction) : ②단계 후 남은 토양시료에 HOAc

25%가 들어있는 0.04 M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  20 mL를 넣고 heating block에서 96°C로 매 시간마다 흔들어 주면서 6시간 동안 가열.

- ④ 산화성 형태(Bound to organic and sulfides fraction) : ③단계에서 남은 토양시료에 0.02 M  $\text{HNO}_3$  3 mL와 pH 2로 조절된 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mL를 넣고 heating block에서 85°C로 2시간 가열. 냉각 후 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH=2) 3 mL를 더 넣고 heating block에서 85°C로 3시간 가열. 냉각 후 20%  $\text{HNO}_3$ 가 들어있는 3.2M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  5mL를 넣고 증류수를 이용해 최종 부피 20 mL로 맞추고 30분간 교반.
- ⑤ 잔류성 형태(Residual fraction) : ④단계에서 남은 토양시료에 4 mL  $\text{HNO}_3$ , 2 mL  $\text{HClO}_4$ , 15 mL HF를 넣고 heating block에서 90°C에서 9시간, 140°C에서 3시간, 190°C에서 10시간 가열하여 완전 건조시킴. 냉각 후 4 M HCl 4 mL를 넣고 70°C로 1시간동안 금속용출. 0.3 M HCl으로 최종부피가 25 mL가 되도록 채움.

각 추출과정 후에 20분 동안 2,000 rpm으로 원심분리하여 용액과 시료를 분리하였고, 분리된 상층액은 1 mL  $\text{HNO}_3$ 을 넣고 heating block에서 120°C로 4시간 가열 후 150°C에서 완전 증발시키고 냉각 시킨 후 5 M HCl 2 mL를 넣고 70°C로 가열시켜 금속을 용출 후 8 mL 증류수를 넣어 polystyrene tube로 옮겨 중금속 농도를 ICP-OES (Optima 5300DV, PE) 로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

토양 중 중금속 원소는 물리·화학적 환경의 변화에 따라서 안정화 되어 있거나, 또는 재용출 될 수 있어 중요한 오염원으로 작용할 수 있다. 그러므로 토양에 존재하는 중금속이 흡착된 상태로 존재하는지, 광물형태(탄산염광물, 산화광물, 황산염광물 및 황화광물)로 존재하는지, 산화환경 혹은 환원환경에서 안정한 다른 광물의 결정 내에 치환된 형태로 존재하는 지를 규명하는 것은 물리화학적 환경변화에 따른 중금속의 거동을 예측할 수 있는 매우 유용한 평가방법이라고 할 수 있다. 따라서 토양 내 함유된 중금속 원소의 존재 형태를 화학적으로 안정한 형태인 잔류성 형태, 혹은 불안정한 형태(즉, 표면에 흡착되거나 용해가 가능한 형태)의 침전 또는 공침)인가에 따라 중금속 오염원으로서 환경에 미치는 영향의 차이가 있을 수 있다.

본 연구에서는 토양통의 면적 비율이 1% 이상인 26개 토양통의 토양으로 Ni, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn, Co, V 등 8개 중금속에 대해서 교환성 형태(Exchangeable fraction, FI), 탄산염 형태(Bound to carbonate or specially adsorbed fraction, FII), 환원성 형태(Bound to Fe and Mn oxides fraction, FIII), 산화성 형태(Bound to organic and sulfide fraction, FIV), 잔류성 형태(Residual fraction, FV)의 5단계로 추출하였고, 그 중 Ni 및 V에 대해 각 단계에서 추출된 중금속 함량에 대한 백분율을 Fig. 1에 나타내었다.

Ni은 주로 환원(FIII), 산화(FIV) 및 잔류성(FV) 결합형이 96% 이상을 나타내고 있어 생태계로 쉽게 용출 되지 않는 금속으로 판단된다. 따라서 식물에 대한 농축이나, 지하수로의 이동이 쉽게 발생되지 않을 것이다. 농업과학기술원(2006)의 보고에 의하면 제주도 농경지에서 생산된 주요 농작물(감자, 양파, 마늘, 당근)의 Ni 평균함량은 0.05~0.391

mg/kg으로 내륙지방의 0.126~0.508 mg/kg과 비교해서 크게 높지 않아 이는 토양중의 니켈함량이 농작물의 니켈함량에 절대적인 영향을 미치지 않는다는 결과와 부합된다.

Zn은 잔류형태로 존재하는 함량이 50% 정도를 나타내고 있으며, 환원성 형태, 산화성형태로 각각 18.9, 17.6%로 존재하고 있다. 그러나 양이온 교환의 형태로 존재하는 비율도 8.7%를 보이고 있으며, 탄산염 형태도 4.9%를 나타내고 있다. 이처럼 Zn은 상당부분이 용출되지 않지만 일부 토양에서는 용출되어 이동이 가능할 것이다.

Cr은 잔류성 및 유기물 형태로 80% 정도의 비율로 존재하고 있어 쉽게 용출되지 않을 뿐만 아니라 이온교환 형태로 존재하는 비율도 낮아 생물학적 흡수도도 낮을 것으로 사료된다.

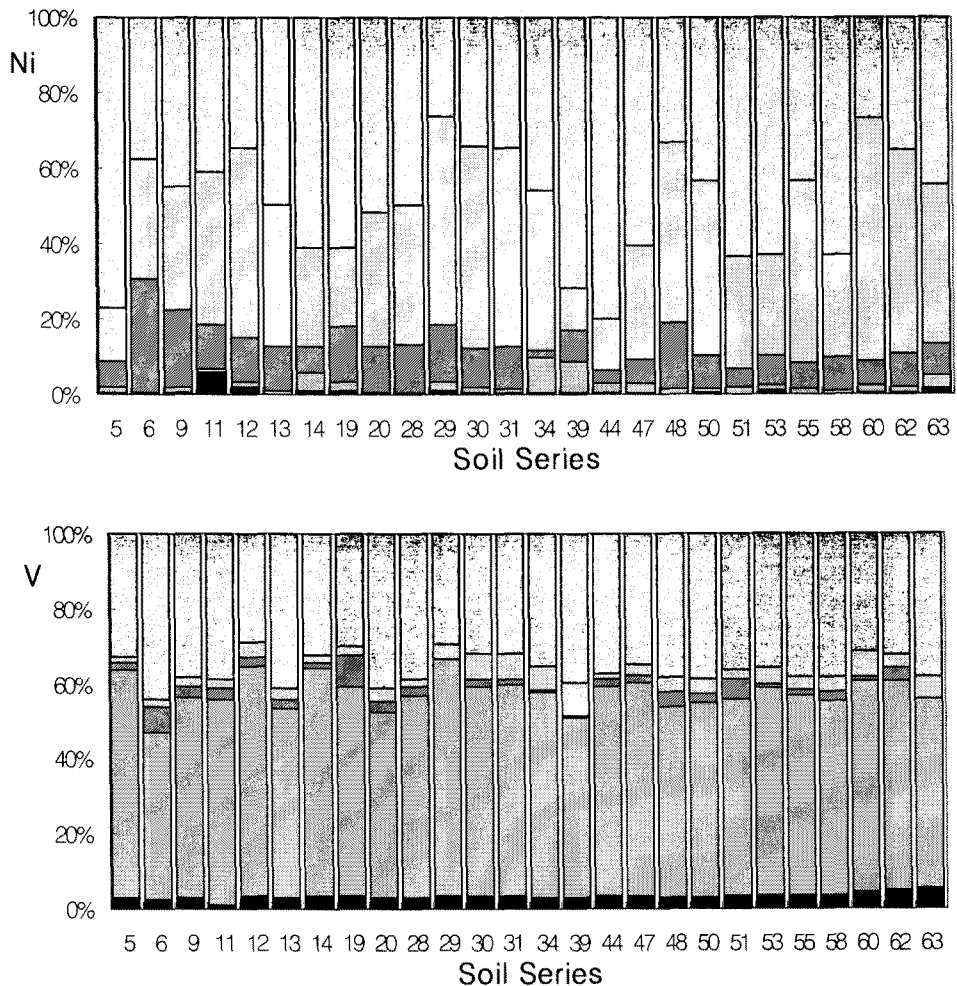


Fig. 1. Percentage contribution of Ni and V in extracted fractions of 26 natural soil series with distribution area of above 1% in soils of Jeju Island (■, exchangeable, ▨, bound to carbonate or specially adsorbed fraction, ▩, bound to Fe and Mn oxides fraction; ▪, bound to organic and sulfide, ▧, residual).

Cu는 환원성 형태 및 잔류성이 각각 43.6, 38.9%로 존재하지만 이외에도 탄산염 형태도 14.8%나 되어 Cu의 일부는 용출될 가능성을 가지고 있다.

Pb는 환원성 형태 및 잔류성 형태가 각각 30.0, 54.3%를 나타내고 있으며, 탄산염 형태도 10.1%를 나타내고 있어 Cu와 비슷한 존재비율을 나타내고 있다.

Mn은 50%이상이 산화철망간 형태로 존재하고 있으며, 이외에는 산화성 형태 및 잔류성 형태가 각각 20% 정도로 존재하고 있다. 대부분 쉽게 용출되지 않을 것으로 사료된다. 그러나 자연계에서 이동성을 가지는 교환성 형태 및 탄산염 형태로 존재하는 비율은 극히 적지만 Mn의 농도가 높은 점을 고려하면 수십 mg/kg이 산성환경에서 용출될 가능성이 있는 것으로 사료된다.

Co 또한 Ni과 마찬가지로 환원, 산화 및 잔류성 결합 비율이 97%로 나타나고 있으며, 양이온교환 형태는 무시할 정도로 낮게 나타나고 있다.

V는 32.8%는 잔류성 형태로 존재하지만 탄산염 형태로도 56.3%를 보이고 있어 산성환경에서는 자연계로 쉽게 용출되어 지하로 이동 될 가능성이 높게 나타나고 있다. 이처럼 일부 토양에서 V의 용출이 쉽게 일어날 수 있어 제주지역에 V가 높게 나타나는 지하수가 존재하고 있는 것으로 사료된다.

토양통 별로 살펴보면 남원통(No. 11)이 다른 통과 다른 특징을 보여주고 있는데, Cr, Ni, Co, Cu, Pb 등의 중금속에서 이온교환 형태가 다른 통에 비해 높은 비율로 존재하고 있다. 따라서 남원통 토양은 중금속의 용출이 쉽게 이루어질 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

제주도 63개 자연토양 중 면적비율이 1% 이상인 26개 토양통에 대해 5단계 연속추출법에 의한 토양 중의 중금속의 화학적 형태를 검토한 결과, Mn, Zn, Ni, Co 등은 주로 산화성, 환원성 및 잔류성 형태로 존재하여(>90%) 일반적인 자연 상태에서는 쉽게 용출되지 않으며, Cr, Cu, Pb 등은 환원성 및 잔류성 형태가 80% 이상이지만 탄산염 형태도 10% 이상 존재하고 있어 자연계로의 이동 가능성이 있으며, V은 주로 탄산염 형태와 잔류성 형태를 보이고 있어 자연계로 용출되어 식물 또는 지하수로의 유입이 용이할 것으로 사료되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2007년도 제주지역환경기술개발센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

농업과학기술원 난지농업연구소, 2006, 농경지 토양의 니켈 배경치와 기준설정 연구, 농촌진흥청.

Alloway B. J., 1995, The origin of heavy metals in soils, In: Alloway, B. J.(ed.), Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional, London, UK, 38-57.

- Denaix L., Lamy I., Bottero J. Y., 1999, Structure and affinity towards  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 158, 315-325.
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51(7), 844-851.
- Ure A. M., Davidson C. M., 2002, Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction, In: Ure, A. M. and C. M. Davidson (eds.), *Chemical Speciation in the Environment*, Blackwell, Oxford, 265-300.