

중금속 오염 폐광산 주변토양의 세정

이준호[†] · 남권철 · 박갑성

한국의국어대학교 자연과학대학 환경학과

Soil Washing of Abandoned Mine Soils Contaminated by Heavy Metals

Jun-Ho Lee[†] · Kwon-Chul Nam · Kap-Song Park

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

(Received 5 April 2006, Accepted 7 July 2006)

Abstract

Batch experiments were performed to evaluate the applicability of soil washing for heavy metal contaminated soils at Nacdong and Hamchang abandoned mines. The texture of the Nacdong soil was sandy loam. Nacdong abandoned mine soil was almost neutral (pH=6.5). Contaminations of As, Cd, Pb and Zn for Nacdong mine soils were 12,900 mg/kg, 29 mg/kg, 696 mg/kg and 276 mg/kg, respectively. Hamchang abandoned mine soils were acidic (pH=2.6) and the soil texture was loam. The contaminations of As, Cd, Pb and Zn for Hamchang abandoned mine soils were 6,410 mg/kg, 291 mg/kg, 1,300 mg/kg and 1,110 mg/kg, respectively. For the Nacdong abandoned mine soils, oxalic acid was found to be the most effective soil washing extractor for As and Pb while citric acid was the most effective extractor for Cd. For the Hamchang abandoned mine soils, oxalic acid showed the highest extraction efficiencies for As and Pb, whilst citric acid presented the best soil washing efficiency for Cd. Oxalic acid and EDTA were found to be the most effective soil washing extractor for the Hamchang abandoned mine contaminated soils.

keywords : Abandoned mine, Heavy metal, Soil washing

1. 서론

국내 폐석탄 광산은 334개, 폐금속 광산은 약 900여개로 알려져 있다. 또한 1999년 산업자원부 광산물 수급현황 자료를 보면 가행 금속 광산수가 26개에 지나지 않는다. 이는 일제 강점기에 개발되었던 많은 금속 광산들이 해방이후까지 채굴활동을 지속하다가 1980년을 전후하여 급속하게 휴광 또는 폐광화되었다. 이와 같은 금속 광산의 휴폐광화는 유해중금속을 다량 함유한 폐광산 주변 토양, 폐석 등을 배출하여 주변 자연 환경을 오염시키고 있다(정 등, 2001).

폐광산에서 발생된 폐광산 주변(하부) 토양, 폐석등은 광산 주변에 부적절하게 방치되어있다가 강우시 유출되어 주변토양과 하천 등을 오염시키며, 이렇게 유출된 중금속은 먹이사슬을 통해 결국 인체에 유해한 영향을 끼친다.

생물학적 난분해성 물질 또는 중금속 등으로 오염된 토양은 토양세정공정(soil washing)으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다. 토양세정공정은 복원처리 대상 오염물질에 따라 적절한 세정제(물, 계면활성제, 산, 염기, 착염물질 등)를 선별 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해 유기오염물질이나 중금속 등을 액상으로 변화시켜 제거하는 공정이다(Bourg, 1983; Prosun et al., 2002; Tessier et al., 1985).

토양세정 공정은 유럽과 미국을 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있으며 다양한 현장 적용 사례가 보고되고 있다(Evanko et al., 1997; Freeman et al., 1995).

1980년대 오염된 국내 휴·폐광산 주변 토양의 soil washing에 관한 연구가 미미하여, 대부분의 연구가 폐금속 광산의 현황, 즉, 폐광산 주변(하부) 토양, 하상퇴적물의 중금속 농도, 거리 및 깊이에 따른 분포현황, 그리고 중금속의 화학적 분포형태에 관해 제한적인 초기단계의 연구에 머무르고 있었다(대한광업진흥공사, 1996). 그러나 박 등(2005)에 의하면 2005년 “광산피해의 방지 및 복구에 관한 법률”로 관련부처별 책임과 역할이 구분되어 광해방지사업을 시행하기 위한 광해방지사업금을 위한 토대가 마련되었으나 우리나라 대부분의 실제 현장 복원에 있어서는 토양 세척 공정이 아닌 비교적 경제적이면서 시공이 용이한 매립방식인 차단형 매립방식(식재, 복토, 교반관입고화처리 등)을 채택하고 있다(정 등, 2003).

본 연구에서는 잠재적 오염배출가능성이 큰 중금속 폐광산을 선정하여 폐광산 주변 토양의 물리화학적 특성과 중금속 오염분포를 조사하고 다양한 중금속 추출 용매에 의한 오염토양의 soil washing 효율을 평가하여 폐광오염 토양의 복원을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 연구대상지역

[†] To whom correspondence should be addressed.

leejh@kordi.re.kr

본 연구는 우리나라 전체 휴폐광산의 약 60%인 740 여개가 분포하고 있는 강원도 지역의 휴폐광산 중 동강 상류에 위치한 낙동광산과 함창광산을 선정하여 수행하였다.

강원도 정선군 낙동리에 위치한 낙동광산은 금, 은, 비소, 안티몬 등을 생산하였고, 1981년에 폐광된 이후 방치되고 있었으나 2003년도부터 광해방지사업 추진 중에 있다(민등, 2004). 폐광장의 규모는 약 2000 m³ (20 m × 20 m × 5 m)로 폐광산 주변 토양에서 심한 유독성 냄새가 풍겼으며, 제품화된 비소가 담긴 자루와 광업활동으로 인한 폐석이 곳곳에 산적해 있었다. 발생되는 광산폐수는 동강의 지천인 동남천으로 유입되어 흐르고 있었다. 폐광 옆에는 콘크리트 옹벽이 설치되어 있고, 하천바닥은 산화된 철로 인하여 붉은 바닥을 보이고 있었다(Fig. 1(a), Fig. 2(a)).

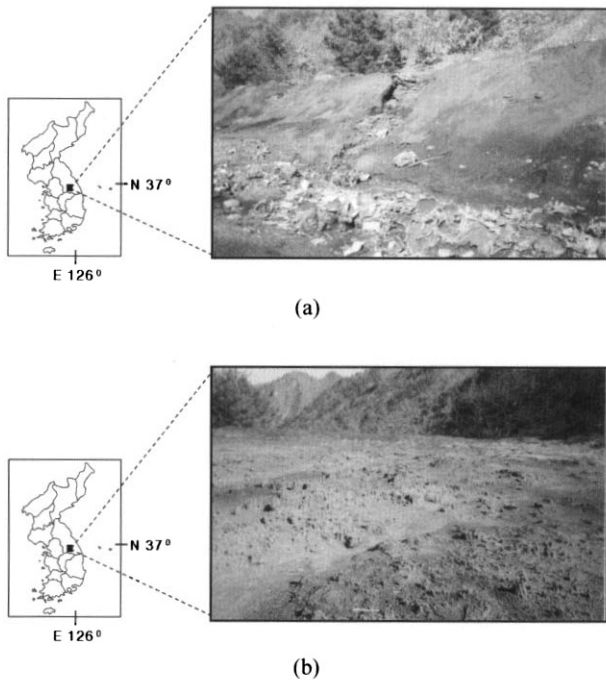


Fig. 1. Photographs of tailing area in (a) Nakdong and (b) Hamchang abandoned mine.

강원도 정선군 석곡리에 위치한 함창광산은 금, 납, 아연 등을 생산하였고, 발생되는 광산폐수는 동강의 지천인 동대천으로 유입되어 흐르고 있었다. 폐광된 이후 발생된 폐광장은 삼단 식 계단 형태로 나뉘어져 있었고, 세 곳 폐광산 주변 토양 전체 규모는 약 4500 m³ (25 m × 20 m × 3 m)였다. 폐광산은 불량하게 복토된 상태였고, 여름철 호우 시 가벼운 토양성분들은 유실되고 있었다(Fig. 1(b), Fig. 2(b)).

2.2. 시료채취

연구에 사용된 시료는 2004년 7월 토양공정시험법에 따라 채취하였다. 시료가 채취지점을 대표할 수 있도록 채취지점 중앙으로부터 동서남북 네 방향에서 0~20 cm 깊이의 시료를 2 Kg 정도씩 채취하여 실험실로 운반하여 전 처리한 후, 하나의 혼합시료 2 kg으로 하였다. 대조시료는 비교적 오염이 적다고 판단되는 낙동 및 함창광산으로부터 약

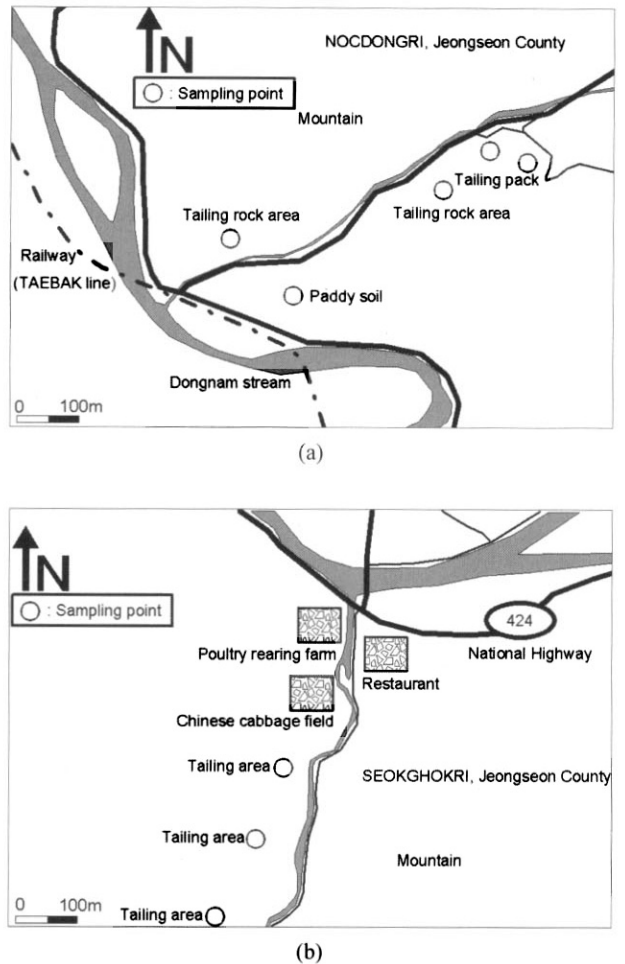


Fig. 2. Sampling areas in the vicinity of (a) Nakdong and (b) Hamchang abandoned mine.

3 km 이상 떨어진 지역의 산 토양을 채취하였다. 채취된 시료는 비닐팩에 담아 가능한 빠른 시간 내 실험실로 옮겨 즉시 분석이 필요한 항목(pH, 전도도)들은 바로 실험을 수행하였다. 나머지 시료들은 건조시킨 후 -10 mesh (< 2 mm)체를 통과시킨 다음 시료를 비닐팩에 담아 상온에서 보관하였다.

2.3. 폐광산 주변 토양의 물리·화학적 특성

시료의 물리·화학적 분석은 다음과 같이 행하였다. 토양입도분포, 토양의 성상, 수분보유능력, 밀도, 공극률 등의 물리적 특성들과 pH, 양이온교환능력, 총유기물 함량, 전기전도도 등의 화학적 특성을 분석하였다. 수분보유능력, 총유기물 함량, 공극률, 밀도는 토양화학분석법(농업기술연구소, 1988)을 따랐으며, 이 중 총유기물 함량은 Walkly Black법(Nelson et al., 1982)을 이용하였다. 전기전도도, pH는 Standard Method (McLean, 1996), 토성은 토양분석법(Carter, 1993), 양이온교환능력은 Harada 등(1980)의 방법을 각각 사용하였다.

2.4. 중금속함량 분석

토양내 중금속은 원수를 이용한 추출분석법을 이용하였

다. 왕수를 이용한 추출은 -80 mesh (180 μm)이하의 건조 오염토양 2 g에 1 mL HNO_3 와 3 mL HCl 을 가한 뒤 1 시간 동안 shaking 후 약 70°C에서 1시간정도 가열 분해한 후 증류수 4 mL를 가한 뒤 용액을 여지에 여과하고 최종액을 희석배수에 따라 산으로 희석한 후 화학분석용으로 만들어 원자흡광광도계를 이용하여 분석하였다(USEPA, 1986).

2.5. 추출용매에 따른 추출능력

다양한 용매를 이용하여 낙동광산과 함창광산 폐광산 주변 토양의 중금속 추출능력을 평가하였다. 많은 연구자들에 의해 다양한 추출용매의 토양 추출이 연구되었다. 이들 중 환경친화적이고, 처리비용을 절감할 수 있는 용매로 보고된 potassium phosphate (Fisher, monobasic, > 99%, crystalline), phosphoric acid (Fisher, 10% v/v), oxalic acid (Fisher, 10% w/v), citric acid (Fisher, 1.0 M) 및 EDTA (Fisher, 5% w/v)를 추출용매로 선정하였다.

다양한 추출용매의 pH에 따른 추출능력은 각각의 추출용매(1,000 mM)에 대해 soil/solution의 비율을 1:25로 하여 HCl 과 KOH 로 pH 3~11로 조정된 후 폐광산 주변 토양 1 g씩 가하여 20°C에서 24 시간 동안 shaking하여 여지에 여과한 후 전처리하였다. 전처리 후 중금속 함량 분석과 같은 방법으로 중금속을 추출 분석하여 추출용매에 따른 추출능을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐광산 주변 토양의 물리화학적 특성

낙동광산과 함창광산 폐광 토양의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 낙동광산 토양은 모래, 실트, 그리고 점토부분이 각각 61.4%, 23.1%, 15.4%인 sandy loam이었다.

유기물함량은 0.3%로 일반적인 토양의 유기물함량(0.5~5%)보다 적었다. 낙동광산 토양의 현장수분보유능은 36.5%, porosity는 0.49이었다. 토양의 pH는 6.5로 중성에 가까운 약산성을 보였다. 낙동 폐광산 주변 토양의 CEC는 10.7

Table 1. Physical and chemical characteristics of Nakdong and Hamchang abandoned mine soils

Classification	Nakdong mine soils	Hamchang mine soils
Particle size (%)		
Sand (0.5~2mm)	61.4	44.1
Silt (0.002~0.5mm)	23.1	47.1
Clay (<0.002mm)	15.4	8.8
Texture	Sandy loam	Loam
CEC (meq100g ⁻¹)	10.7	22.7
Electric conductivity (mScm ⁻¹)	3.9	4.2
pH	6.5	2.6
Total organic matter (%)	0.3	1.5
Density (gcm ⁻³)	1.4	1.4
Field capacity (%)	36.5	40.1
Porosity	0.49	0.44

meq/100 g이었다. 전기전도도는 3.9 mS/cm로 상당히 폐광산 주변 토양에 이온성 물질이 다량 함유되어 있음을 시사하였다.

함창광산 폐광산 주변 토양은 모래, 실트, 점토가 각각 44.1%, 47.1%, 8.8%인 loam 토양이었다. 유기물함량은 1.5%로 일반토양 정도의 함량을 보였다.

함창광산 폐광산 주변 토양의 field capacity는 40.1%로 낙동폐광산보다 다소 높은 값을 보였다. 함창토양의 porosity는 0.44로 낙동광산보다 다소 낮은 값을 보였다. 함창광산 폐광산 주변 토양의 pH는 2.6으로 강산성이었다. CEC는 22.7 meq/100 g로 낙동폐광에 비해 두 배 이상의 값을 보였다. 이는 함창폐광 토양의 유기물 함량이 낙동 폐광산 주변 토양에 월등히 높기(5배) 때문인 것으로 생각된다. Stevenson(1982)은 토양 CEC의 80%가 유기물질에 의해 발생된다고 보고하였다. 함창폐광의 전기전도도는 4.2 mS/cm로 이온성 물질이 다량 함유되어 있었다.

3.2. 폐광산 주변 토양의 중금속 함량

낙동광산 및 함창광산 폐광산 주변 토양의 중금속 함량을 Table 2에 나타내었다. 중금속 항목은 As, Cd, Zn, Pb, Fe, Mn의 6개 항목이었다. 배경토양의 중금속 함량은 As 불검출, Cd 1 mg/kg, Zn 409 mg/kg, Pb 81 mg/kg이었다. Fe과 Mn의 농도는 각각 7,390 mg/kg, 22 mg/kg이었다. 일반적으로 Pb의 토양함량은 특정한 오염원이 없을 때 모암의 성질에 좌우되며, Zn은 다양한 토양에서 다양한 농도(17~125 mg/kg)를 보이고, 광상이나 제련소에 근접할수록 높게 나타난다. 우리나라 Cd은 특정 오염원이 존재하는 경우를 제외하고 논토양의 자연함유량은 0.13~0.14 mg/kg이며, 밭토양의 자연함유량은 논토양과 유사하나 약간 높은 편이며, 대개 1 mg/kg 이하의 값을 보이는 경우가 대부분이다.

낙동 폐광산 주변 토양의 중금속 함량은 As 12,900 mg/kg, Cd 29 mg/kg, Zn 276 mg/kg, Pb 1,300 mg/kg로, Zn을 제외한 다른 중금속의 농도는 배경토양보다 훨씬 높았다. 이는 토양오염기준(법제처, 2005)과 비교할 때 As와 Pb이 공장 및 산업지역(나지역)의 대책기준을 각각 256배, 13배 초과 한 값이었다. 이는 전 등(2004)에 의한 연구에 의하면, 동정광산 하부 마을의 밭토양 시료에서 왕수분해에 의한 결과값은 As 95 mg/kg이 측정되었다. 이 측정값을 비교하기 위해 토양오염공정시험법에 제시된 0.1 N HCl 을 이용한

Table 2. Heavy metal concentrations for Nakdong and Hamchang abandoned mine soils

Heavy metal	Background soil (mg/kg)	Nakdong mine soils (mg/kg)	Hamchang mine soils (mg/kg)
As	n.d. ¹⁾	12,900	6,410
Cd	1	29	291
Zn	107	276	1,110
Pb	56	696	1,300
Fe	4,770	8,020	8,200
Mn	563	188	4,140

¹⁾n.d.:not detected

산가용성침출법에 의해 분석한 결과 As 113.6 mg/kg으로 더 높게 측정되기도 하여 왕수분해를 환경기준에 적용하여 비교하여도 타당하리라 사료된다. 즉, Fe은 8,020 mg/kg으로 배경토양과 비슷한 값을 보인 반면에 Mn은 188 mg/kg으로 배경토양에 9 배 정도의 값을 보였다. Fe은 중금속들과 산화물을 형성하여 안정한 형태로 존재하려는 경향이 강하기 때문에 광산 오염토양에서 높게 나타나지만, Mn은 주로 교환성과 탄산염 결합 형태로 존재하기 때문에 Fe에 비하여 적게 나타나는 것으로 보고되었다(김, 2002). 토양 내에 중금속이온과 리간드결합을 이루는 Fe, Mn, Al 등이 풍부하다는 것은 중금속의 잔류성이 높을 수 있다는 것을 시사한다.

함창 폐광산 주변 토양의 중금속 함량은 As 6,410 mg/kg, Cd 291 mg/kg, Zn 1,110 mg/kg, Pb 696mg/kg로 배경토양 보다 훨씬 높았다. 이 함량은 토양오염기준(법제처, 2005)에 비해 As와 Cd이 공장 및 산업지역(나지역)의 대책기준을 각각 128 배, 73 배 초과하였다. Fe은 8,205 mg/kg으로 배경토양과 비슷한 값을 보인 반면에 Mn은 4,142 mg/kg으로 배경토양에 200 배에 달하는 값을 보였다. 이는 함창광산 폐광산 주변 토양 역시 중금속의 잔류성이 높다는 것을 시사한다.

3.3. 추출용매에 따른 추출

3.3.1. Potassium phosphate

강알칼리 또는 강산을 이용한 오염토양의 복원은 토양이 가지고 있는 특성을 심하게 파괴할 수 있다. 따라서 수용액 상태에서 산성 및 염기성을 나타내지 않는 중성염에 대한 관심이 대두되었다. 최근에 많은 연구자들에 의해 환경친화적이고 저비용 복원이 가능한 중성염에 대한 연구가 수행되고 있다.

Potassium phosphate를 추출용매로 사용 할 때 낙동 폐광산과 함창 폐광산 주변 토양의 중금속 추출효율을 Fig. 3에 나타내었다.

낙동 폐광산 주변 토양의 추출효율(추출용매 1,000 mM, soil:solution의 비율 1:25)은 pH 3~11 범위에서 Cd > As > Zn > Pb의 순서를 보였고, 최대추출효율은 각각 35%, 33%, 31%, 14%이었다. pH 3~11 범위에서 전반적인 추출효율이 40%를 넘지 못하였다. As, Cd, Zn은 실험 초기 추출용매의 pH가 낮거나 높을수록 추출효율이 미미하게 상승하였다. 함창 폐광산 주변 토양의 추출효율은 pH 3~11 범위에서 Zn > As > Cd > Pb의 순을 보였고, 최대추출효율은 각각 48%, 36%, 30%, 26%이었다. Zn은 pH 3~11 범위에서 40% 이상의 고른 추출효율을 보였지만 As, Cd, Pb의 추출효율은 40%를 넘지 못하였다.

Alam 등(2001)은 인위적으로 As를 오염시킨 토양을 potassium phosphate로 추출하였을 때 낮은 pH 범위에서 50% 이상의 추출효율을 보였다고 보고하였다. 본 연구에서는 potassium phosphate로 As 추출 시 두 광산의 폐광산 주변 토양 모두 40% 이하의 낮은 추출효율을 보였다. Cd과 Zn도 일반적으로 40% 이하의 추출효율을 나타내었고 Pb

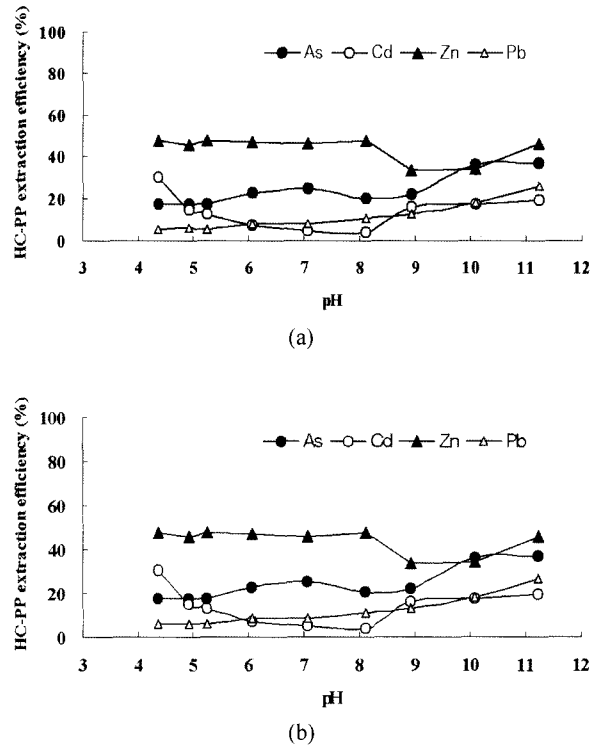


Fig. 3. Heavy metal extraction efficiencies for (a) Nakdong and (b) Hamchang abandoned mine tailings with potassium phosphate (Concentration 1,000 mM, rate of soil:solution=1:25).

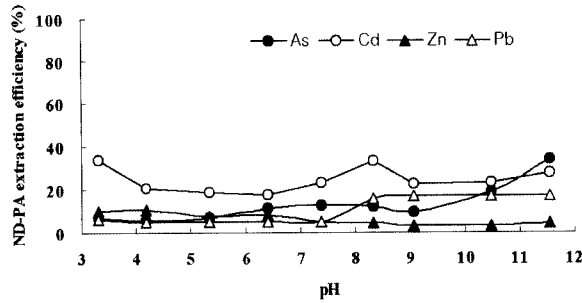
의 추출효율은 특히 더 낮았다. 비교적 낮은 추출능력을 보인 potassium phosphate는 낙동 폐광산과 함창 폐광산 주변 토양의 중금속들을 제거할 수 있는 추출용매로는 제한점이 있을 것으로 생각된다.

3.3.2. Phosphoric acid

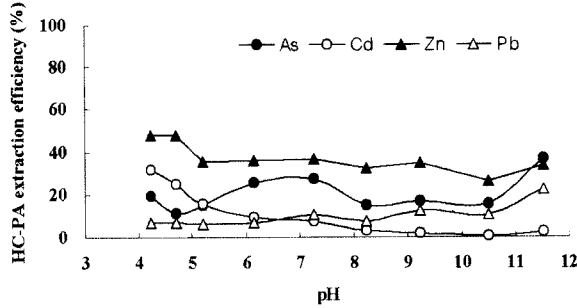
Phosphoric acid를 추출용매로 사용하였을 때 낙동 폐광산과 함창 폐광산 주변 토양의 중금속의 추출효율을 Fig. 4에 나타내었다.

낙동 폐광산 주변 토양의 추출효율(추출용매 1,000 mM, soil:solution의 비율 1:25)은 실험 초기 추출용매의 pH 3~11 범위에서 Cd > As 순이었으며, 최대추출효율은 각각 35%, 34%이었다. 그리고 Pb, Zn은 초기 추출용매의 pH에 따라 달랐으며, 최대추출효율은 각각 17%, 10%이었다. Cd은 pH 전범위에서 고른 추출효율을 보였고, Zn과 Pb은 20%이하의 추출효율을 보였다. As는 pH가 높아질수록 추출효율이 증가되었다. 함창광산 폐광산 주변 토양의 추출효율은 pH 3~11 범위에서 Zn > As > Cd > Pb의 순서를 보였고, 최대추출효율은 각각 48%, 37%, 32%, 22%이었다. Cd과 Zn은 pH 3에서 최대추출효율을 보인 반면에 As와 Pb은 pH 11에서 최대추출효율을 보였다.

낙동 폐광산과 함창 폐광산 주변 토양내 중금속을 phosphoric acid로 추출하였을 때 As, Cd, Zn, 그리고 Pb의 추출효율은 모두 50% 미만이었다. Zn의 추출효율은 함창광산이 낙동광산보다 약 5 배 정도 높았다. Cd과 Zn보다 환경이동성이 낮은 Pb의 추출효율이 두 광산 모두에서



(a)



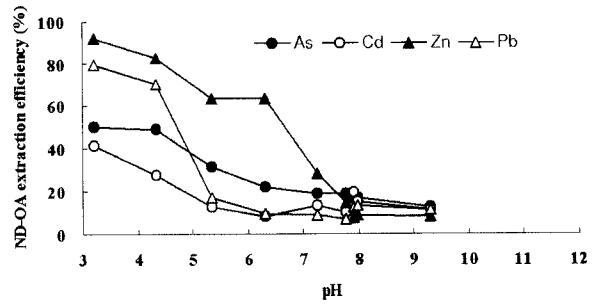
(b)

Fig. 4. Heavy metal extraction efficiencies for (a) Nakdong and (b) Hamchang abandoned metal mine tailings with phosphoric acid (Concentration 1,000 mM, rate of soil:solution=1:25).

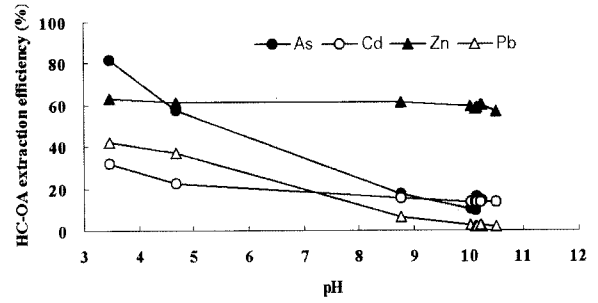
20% 이하로 낮았다. Phosphoric acid의 폐광산 주변 토양의 중금속 추출효율은 Zn의 경우 potassium phosphate보다 약 3 배 높았을 뿐 As, Cd의 추출효율은 potassium phosphate과 유사하였으며, Pb는 pH가 높은 상태에서 효율이 좋았다.

3.3.3. Oxalic acid

낙동 폐광산과 함창 폐광산 주변토양을 oxalic acid로 추출 할 때의 중금속 추출효율을 Fig. 5에 나타내었다. 낙동 폐광산 주변 토양의 추출효율은 실험 초기 추출용매의 pH 3~11 범위에서 Zn > Pb > As > Cd 순이었고, 최대추출효율은 각각 92%, 80%, 50%, 41% 이었다. As, Cd, Zn, Pb 모두 pH 3에서 최대추출효율을 보였으며 pH가 약 7 이상으로 높아질 때 추출효율은 20% 이하로 낮아졌다. 이 연구 결과는 oxalic acid로 중금속 오염토양을 추출하여 Zn의 추출효율이 Cd보다 높은 결과를 보고한 Elliott 등(1999)의 결과와 일치하였다. 함창 폐광산 주변토양의 추출효율은 pH 3~11 범위에서 As > Zn > Pb > Cd의 순서를 보여 낙동 폐광산 주변 토양과는 다른 결과를 나타내었다. As, Zn, Pb, Cd의 최대추출효율(추출용매 1,000 mM, soil:solution의 비율 1:25)은 각각 81%, 63%, 42%, 32%이었다. 함창광산의 경우 As, Cd, Pb는 pH 3에서 최대추출효율을 보였으나 Zn은 pH 3~11 범위에서 고른 추출효율을 보였다. 함창 광산 폐광산 주변 토양의 As 추출효율은 81%로 낙동광산의 As 최대 세정율 50%보다 월등하게 높았다. Oxalic acid로 중금속 오염토양을 세정할 때 낙동광산의 경우 Zn, Pb의 추출효율이 80% 이상으로 높았고, 함창광산의 경우 As,



(a)



(b)

Fig. 5. Heavy metal extraction efficiencies for (a) Nakdong and (b) Hamchang abandoned metal mine tailings oxalic acid (Concentration 1,000 mM, rate of soil:solution=1:25).

Zn의 추출효율이 각각 81%, 63%로 높았다. 이동성이 낮은 Pb의 추출효율은 낙동광산과 함창광산에서 각각 80%, 42% 이었다.

낙동 및 함창 광산 폐광산 주변 토양의 중금속 추출능이 양호한 oxalic acid는 이들 폐광산 주변 토양중의 중금속들을 동시에 제거 할 수 있는 세정용매로 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

추가 실험으로 oxalic acid의 농도차이와 soil/solution 변화에 따른 As의 추출능력결과 낙동 폐광산 주변토양의 추출용매 농도(100, 300, 500, 1,000 mM) 및 혼합비 증가 (soil/solution 비율 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25)에 따른 As의 추출효율 향상효과는 뚜렷이 나타나지 않았다. 혼합비 1:20 이상 구간에서는 추출용매의 농도가 증가할수록 반응이 평형상태에 이르지 않고 추출효율이 계속 증가함을 보였다. 같은 방법으로 함창 폐광산 주변토양의 경우 100 mM에서는 혼합비를 증가시켜도 추출효율의 향상이 뚜렷이 나타나지 않은 반면에 300 mM에서 1:5, 1:10으로 혼합비가 증가할수록 추출효율의 향상이 매우 높았으며 1:10 이상 구간에서는 세척효율 향상이 뚜렷이 나타나지 않았다. 500 mM, 1,000 mM에서 혼합비 1:15 이상 구간에서는 90% 이상의 As 추출효율을 보였다. 이는 oxalic acid의 경우에서도 As 경우만 해당함으로 낙동 및 함창 폐광산 주변 토양의 특이성과 토양오염대책기준에 부합하기 위해 더 세부적인 실험이 수행되어야 한다고 생각된다.

3.3.4. Citric acid

Citric acid를 추출용매로 사용하였을 때 낙동광산과 함

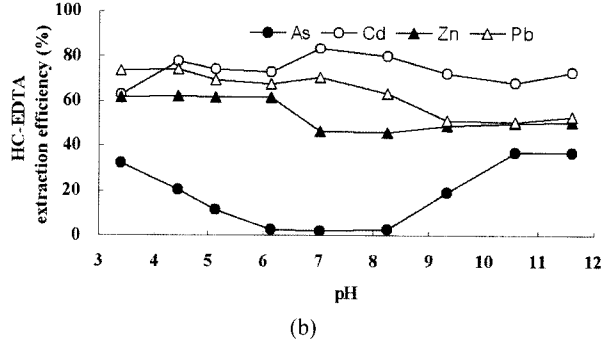
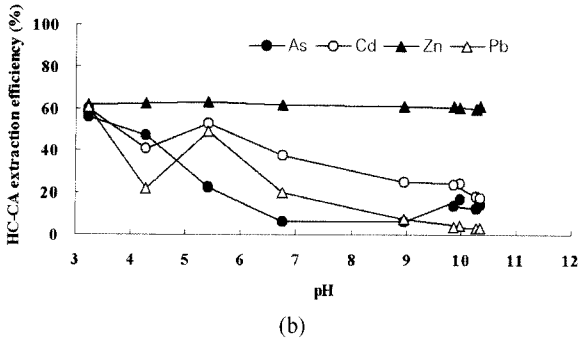
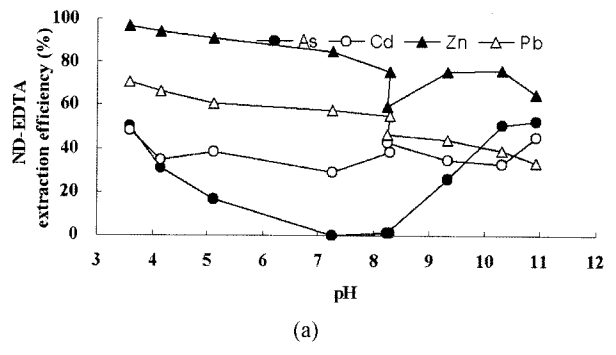
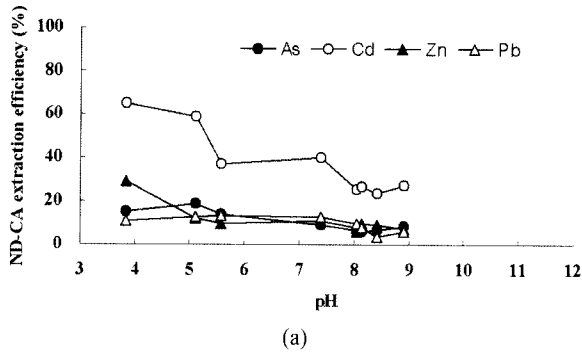


Fig. 6. Heavy metal extraction efficiencies for (a) Nakdong and (b) Hamchang abandoned metal mine tailings citric acid (Concentration 1,000 mM, rate of soil:solution=1:25).

Fig. 7. Heavy metal extraction efficiencies for (a) Nakdong and (b) Hamchang abandoned metal mine tailings EDTA (Concentration 1,000 mM, rate of soil:solution=1:25).

창광산 폐광산 주변 토양의 중금속의 추출효율을 Fig. 6에 보였다.

낙동 폐광산 주변 토양의 추출효율(추출용매 1,000 mM, soil:solution의 비율 1:25)은 pH 3~11 범위에서 실험 초기 추출용매의 Cd > Zn > As > Pb의 순서를 나타내었고, 최대추출효율은 각각 65%, 29%, 19%, 13%이었다. As, Cd, Zn, Pb 모두 pH가 낮아질수록 상대적으로 높은 추출효율을 보였다. Cd은 citric acid를 추출용매로 사용하였을 때 추출효율이 Zn, As, Pb에 비해 2.2~5배의 높은 효율을 보였다. Pb는 안정한 존재형태를 갖는 중금속으로 Pb의 추출(최, 1996)에는 citric acid가 적합하다는 보고가 있었으나 낙동 폐광산 주변 토양의 경우 20% 정도의 낮은 Pb 추출효율을 나타내 그 연구와 다른 결과를 보였다. 함창 폐광산 주변 토양의 추출효율은 pH 3~11 범위에서 Zn > Cd > Pb > As의 순이었고, 최대추출효율은 각각 63%, 61%, 60%, 56%로 중금속들 간의 추출효율은 큰 차이를 보이지 않았다. Zn은 pH 전 범위에서 고른 추출효율을 나타내었으며, As, Cd, 그리고 Pb은 pH 3에서 최대추출효율을 보였다. 함창광산의 Pb 추출효율은 낙동광산에 비해 약 5배 정도의 높은 효율로 기존연구와 유사한 결과를 보였다. As, Zn, Pb의 추출효율은 낙동 폐광산 주변 토양의 낮은 추출효율에 비하여 약 2~4배의 높은 결과를 보였다. Citric acid 추출용매에 있어서 중금속들 중 특히 함창 폐광산 주변 토양 중금속 중 Pb 세정에 보다 적합할 것으로 판단된다.

3.3.5. EDTA

킬레이트제인 EDTA는 2 개 이상의 전자공여체를 가지고

있어 As와 Cd의 화합물을 형성하며 토양입자에 흡착된 이온량을 감소시킴으로 중금속의 이동성을 증가시킨다. 따라서 EDTA는 토양에 결합되어 있는 중금속을 제거하는데 적합한 세정제일 수 있을 것이다. 그러나 EDTA는 분자량이 높은 안정된 구조를 가지고 있어 토양 내 잔류 시 분해되는 데는 오랜 시일이 걸린다. 즉 토양 잔류 2차 오염물질로 작용할 수 있는 단점이 있다(Elliott et al., 1999a, 199b).

EDTA를 추출용매로 사용하였을 때 낙동광산과 함창광산 폐광산 주변 토양의 중금속의 추출효율을 Fig. 7에 나타내었다.

낙동 폐광산 주변토양의 추출효율(추출용매 1,000 mM, soil:solution의 비율 1:25)은 실험 초기 추출용매의 pH 3~11 범위에서 Zn > Pb 순으로 oxalic acid의 결과와 같은 순서를 보였으나 As와 Cd에 있어서 평균적인 효율은 Cd이 더 높았다. 최대추출효율은 각각 97%, 71%, 53%, 49%이었다. Zn과 Pb은 pH가 높아질수록 추출효율이 감소하는 경향을 보였으며, As는 pH가 높아지거나 낮아질수록 추출효율이 증가하였으며, Cd는 거의 일정한 추출효율을 보였다. Elliott (1999a)는 EDTA로 중금속 오염토양을 추출하였을 때 Cd의 추출효율이 Zn보다 높다고 보고하였으나, 낙동 폐광산 주변토양의 경우 Zn이 Cd보다 두 배 정도의 높은 추출효율을 보였다. 함창 폐광산 주변토양의 추출효율은 pH 3~11 범위에서 Cd > Pb > Zn > As의 순서를 나타내었고, 최대추출효율은 각각 84%, 74%, 62%, 37%이었다. Cd, Zn와 Pb은 pH 전 범위에서 고른 추출효율을 보인 반면, As는 pH가 높아지거나 낮아질수록 추출효율이 증가하는 경향을

보였으며 다른 중금속에 비해 매우 낮은 추출효율을 나타내었다. 낙동광산과는 달리 함창 폐광산 주변토양의 경우 Cd이 Zn보다 높은 EDTA 추출효율을 나타내어 Elliott (1999b)의 결과와 같은 결과를 보였다.

낙동광산의 경우 EDTA는 oxalic acid와 유사한 높은 추출효율을 나타내었고, 함창광산의 경우 EDTA는 oxalic acid와 비교 시 Cd과 Pb는 추출효율이 상대적으로 높은 반면에 As와 Zn은 낮은 추출효율을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 중금속으로 오염된 폐광산 오염토양의 정화방안의 하나인 토양세정기법(Soil washing)의 현장적용성을 평가하였다. 고농도의 중금속으로 오염된 함창광산과 낙동광산을 대상으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 낙동광산 폐광산 주변 토양의 토성은 sand 비율이 60% 이상인 sandy loam(pH 6.5)이었다. 총유기물함량 0.29%, 양이온교환능력은 10.7 meq/100g-1로 낮았다. 함창 폐광산 주변토양의 토성은 sand 비율이 약 44%인 loam(pH 2.6)인 강산성이었으며, 총유기물함량은 일반토양 (0.5~5%)과 비슷한 1.5%이었다. 양이온교환능력은 22.7 meq/100g-1로 낙동광산 폐광의 두배를 나타냈다.
2. 낙동 폐광산 주변토양의 중금속 함량은 As 12,900 mg/kg, Cd 29 mg/kg, Zn 276 mg/kg, Pb 1,300 mg/kg로 As와 Pb는 공장 및 산업지역(나지역)의 대책기준을 각각 258 배, 13 배 초과한 값이었다. 함창 폐광산 주변토양의 중금속 함량은 As 6,410 mg/kg, Cd 291 mg/kg, Zn 1,110 mg/kg, Pb 696 mg/kg으로 As와 Cd이 공장 및 산업지역(나지역)의 토양오염기준 대책기준을 각각 128 배, 73 배 초과하였다.
3. As, Cd, Zn 및 Pb 등 전체적인 중금속 세정능은 Potassium phosphate와 phosphoric acid가 추출효율 40% 이하로 세정능이 낮았다. Citric acid는 낙동광산에 대해서는 세정능이 30% 이하로 매우 낮았으나 함창광산에 대해서는 56~63%로 상당하였다. 낙동 및 함창 광산 모두에서 oxalic acid와 EDTA가 각각 추출효율 32~92%, 37~94%로 높은 중금속 세정능을 보였다.
4. Potassium phosphate, phosphoric acid, oxalic acid, citric acid, EDTA를 사용하여 낙동 폐광산과 함창 폐광산 주변토양의 중금속 추출능력을 평가한 결과 낙동 폐광산 주변토양의 경우 As, Cd, Pb는 oxalic acid, Cd은 citric acid가 추출능이 우수한 것으로 나타났으며, 함창 폐광산 주변토양의 경우 As와 Zn은 oxalic acid, Cd은 EDTA, Pb은 citric acid가 추출능이 우수한 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2006년도 한국외국어대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

김정대, *Soil Washing*을 이용한 폐광산에서 발생하는 광미 및 주변오염토양처리, 건국대학교 공학박사학위논문, pp. 120-121 (2002).

농업기술연구소, *토양화학분석법*, 농업진흥청, pp. 27-31 (1988).

대한광업진흥공사, *토양오염조사 및 광해방지 시스템 연구 보고서*, 대한광업진흥공사, pp. 96-104 (1996).

민정식, 최용석, 조영도, 홍성규, 이영일, *낙동광산 오염(토양 광해)방지사업 환경부분 책임감리 연구보고서*, 정선군, pp. 150-170 (2004).

박용하, 서경원, *휴폐금속광산지역의 토양오염관리방안*, 한국환경정책·평가연구원, pp. 11-48 (2005).

법제처, *토양환경보전법 시행규칙*, 일부개정 환경부령 제 190호 (2005).

전효택, 이진수, 금속광산지역 독성 중금속원소들의 인체 위해성 평가, *자원환경지질*, **31**(1), pp. 73-86 (2004).

정영욱, 민정식, 국내 폐광산 환경오염 실태 및 처리 현황, *한국지질자원연구보고서*, pp. 75-89 (2001).

정영욱, 민정식, 폐금속광산 폐기물의 특성과 복구 사례, *한국지질자원연구원 연구보고*, **7**(2), pp. 3-9 (2003).

최상일, 유기물질에 의해 오염된 토양에 대한 in-situ 세정기법의 적용성 연구, *한국토양환경학회지*, **2**(1), pp. 61-72 (1996).

Alam, M. G., Tokunaga, M. S. and Maekaea, T., Extraction of Arsenic in A Synthetic Aresenic-contaminated Soil using Phosphate, *Chem.*, **43**, pp. 1035-1041 (2001).

Bourg, A. C. M., Modelisation du Comportment Des Metaux Traces a l'interface Soilde Liquide Dans Les Systemes Aquatiques. Document BRGM, Orleans, France (in French), **62**, pp. 120-125 (1983).

Carter, M. R., *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Lewis Pub., London, pp. 23-27 (1993).

Elliott, H. A. and Herzig, L. M., Oxalate Extraction of Pb and Zn from Polluted Soils: Solubility Limitations., *J. Soil. Contam.*, **8**(1), pp. 105-116 (1999a).

Elliott, H. A. and Shastri, N. L., Extraction Decontamination of Metal-polluted Soils using Oxalate, *Water, Air, and Soil Pollut.*, **110**, pp. 335-346 (1999b).

Evanko, C. R. and Dzombak, D. A., *Technology Evaluation Report: Remediation of Metals-contaminated Soils and Groundwater*, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, pp. 210-230 (1997).

Freeman, H. M. and Harris, E. F., *Soil Washing Treatment, Hazardous Waste Remediation: Innovative Treatment Technologies Edited by Freeman, H. M. and Harris, E. F.*, Technomic Publishing Company, Inc, pp. 103-112 (1995).

Harada, Y. and Inoko, A., The Measurement of the Cation Exchange Capacity of Composts for the Estimation of the Degree of Maturity, *Soil Science & Plant Nutrition*, pp. 127-134 (1980).

McLean, E. O., *Methods of Soil Analysis, Part 2 (Second Edition) Chemical and Microbiological properties*, Agronomy Monograph, pp. 199-224 (1996).

Nelson, D. W. and Sommers, L. E., *Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter*, American Society of Agronomy, pp. 565-577 (1982).

- Prosun, B., Arun, B. M., Jacks, G. and Noedqvist, S., Metal Contamination at A Wood Preservation Site: Characterisation and Experimental Studies on Remediation, *The Science of the Total Environment*, **290**, pp. 165-180 (2002).
- Stevenson, F. J., *Humus Chemistry*, John Wiley and Sons Inc, pp. 130-133 (1982).
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Carignan, R., *Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux*, T. S. M. L' Eau, 2, pp. 69-73 (1985).
- USEPA, *Soil Washing Treatment*, EPA/540/2-90/017. US Environmental Protection Agency, Office of emergency and remedial response, office of research and development, US Government Printing Office, Washington, DC (1986).