

## 토양 중금속의 초음파 연속추출

# Sequential Extraction of Soil Heavy Metals Aided by Ultrasound Sonication

서 지원(Ji Won Suh)<sup>1,2</sup> · 윤 혜 온(Hye-On Yoon)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>한국기초과학지원연구원 서울센터  
(Korea Basic Science Institute, Seoul Center, Seoul 136-701, Korea)

<sup>2</sup>한서엔지니어링(주)  
(HNS Engineering Inc., Seoul, Korea)

요약 : NIST 표준시료인 SRM 2710(Montana Soil)을 대상으로, 중금속의 지화학적 존재형태 연구에 일반적으로 적용되는 Tessier 연속추출법과 최근 소개된 초음파연속추출법을 적용 및 비교하여 오염 토양 내 중금속의 효율적 분석방법을 제시하고자 하였다. As, Cd, Cu, Pb, Zn의 총함량을 USEPA Method 3050B, KBSI Method, 초음파 추출법을 적용하여 분석한 결과, 모두 공인 분석값에 가까운 값으로 측정되었다. Tessier 연속추출법과 초음파 연속추출법의 비교 결과, 원소별 및 단계별 추출 양상과 추출효율이 두 방법 모두 거의 동일한 것으로 나타났다. 초음파 연속추출에는 총 3시간 정도 소요되었으며, 기존의 Tessier 연속추출법의 12시간 정도와 비교할 때 크게 단축되었다. 유기오염 시료의 전처리법으로 흔히 사용되는 초음파 추출법은 비교적 짧은 시간 내 추출이 이루어지고, 고온의 가열이 필요치 않으며, 시료에 직접 강한 파장을 주어 추출하기 때문에 비교적 높은 추출효율을 보이는 효과적인 방법이라 할 수 있다.

주요어 : 중금속, 오염물질, 연속추출법, 초음파추출법, 추출효율

**ABSTRACT:** The various forms of heavy metals in soil environments have been studied by sequential extraction method. We tested conventional Tessier sequential extraction and new ultrasound-sonication extraction methods, and compared their extraction efficiency. Total As, Cd, Cu, Pb, and Zn contents of the target soil (NIST SRM 2710 Montana Soil), by three methods (USEPA Method 3050B, KBSI Method, and ultrasound-sonication method) were all consistent with the certified values. Sequential extraction efficiency along with step-wise extraction values was similar in both Tessier method and ultrasound-sonication method. The ultrasound-sonication method took about 3 hours to complete whole procedure while the Tessier sequential extraction method took around 12 hours. Ultrasound-sonication method was estimated as one of the best methods with a relatively short application time and no requirement of high temperature treatment.

**Key words :** Heavy metals, contaminant, sequential extraction, ultrasound sonication, extraction efficiency

\*교신저자: dune@kbsi.re.kr

## 서 론

토양환경 중 중금속의 존재형태는 광물 표면에 흡착 또는 침전된 형태, 탄산염광물, 산화광물, 황화광물 등과 공침된 형태, 유기화합물과 결합되거나 규산염광물 격자 사이에 수반되는 등 매우 다양하다. 지구환경에서 발견되는 중금속은 발생기원으로부터 토양, 지하수, 식생 등 다양한 환경 매체와의 반응 경로를 거치는 동안 화학형태의 변화가 일어나서, 이동, 확산, 생물체 축적 및 안정화 과정 경로가 크게 달라진다(Sanz *et al.*, 2005).

유해 중금속은 자연환경에서 무기 형태로 존재하는 경우 총량 분석에 의하여 기원과 오염 확산이 어느 정도 예측 가능하다. 그러나 토양, 지하수 및 바닷물로 유입되거나 더 나아가 생물체에 흡수, 축적되거나 다양한 환경매체와의 반응 과정을 거치는 동안 초기 무기기원의 중금속의 독성과는 전혀 다른 양상을 보이는 유, 무기 화학종이 생성되게 된다(Caruso *et al.*, 2001).

토양 및 퇴적물 내에 존재하는 중금속은 화학종에 따라 독성이 크게 달라지는데 이러한 중금속의 화학적 존재형태를 알아보기 위하여 다양한 연구방법이 제시되었다(Tessier *et al.*, 1979; Calmano, 1983; Kerstern and Forstner, 1986; Domingues *et al.*, 1990; 이평구 등, 2004; Vaisanen and Kiljunen, 2005). 연속추출법은 토양의 여러 구성광물 원소의 상대적인 결합방식 및 물리화학적 환경의 변화에 따라 발생할 수 있는 잠재적인 화학반응에 관한 정보를 제공하기 위해 사용되기도 한다. 또한, 연속추출법은 산화/환원 환경의 변화 시 발생할 수 있는 중금속원소의 상대적인 이동도에 관한 정보를 제공하기도 한다(정명채, 1994; 이평구 등, 2004; 연규훈 등, 2005).

토양 내 중금속의 화학적 존재형태를 알아보기 위한 분석방법으로 가장 많이 적용되어 온 추출법은 Tessier *et al.* (1979) 방법이다. 이 방법은 토양으로부터 식물이 흡수 가능한 중금속의 함량을 예측하고, 이를 이용하여 중금속이 토양에서 식물로 이동되는 경로를 추적하여 장기적인 오염원 처리에 도움을 줄 수 있다. 연속추출법은 가장 일반적인 적용에서는 교환성이온 형태, 탄산염형태, 철-망간 산화물형태, 유기물-황화물형태, 잔류형태의 5가지 형태의 단계로 구분하여 추출한다. 이 밖에도 많은 연속추출법이 제시되었으나 자연환경 중 유기물, 점토, 산화물 등 중금속의 존재형태에 영향을 주는

다양한 인자로 인한 추출법 적용의 한계와 연속추출법이 갖고 있는 한계적인 시료처리문제, 소요시간, 중복 추출, 추출 용매의 적합성 등의 단점들도 문제점으로 제기되기도 한다(Rapin *et al.*, 1986; Belzile *et al.*, 1989; Kim and Fergusson, 1991; 정명채, 1994). 최근에는 논란이 되고 있는 중금속 화학종에 따른 유해성 연구를 위한 다양한 추출방법이 적용된 연구결과가 발표되고 있다. 그러나 이 또한 중금속 화학종에 따라서, 결합형태에 따라서 자연환경 중 안정도가 변하기 때문에 현장시료 채취로부터 시료전처리 과정적용 등 많은 문제점이 있는 것으로 보고되었다(Kim *et al.*, 2007).

토양 중 유해원소를 추출하는 방법으로는 앞서 언급한 연속추출법에서 적용하는 방법 외에도 다양한 추출용매를 사용하거나 초음파를 이용한 추출법 및 마이크로파를 이용한 추출방법 등이 제시되었다(Caruso *et al.*, 2001; Sanz *et al.*, 2005). 이들 중에서 특히 초음파를 이용한 추출방법(ultrasound-sonication method)은 이전부터 토양, 생물체 등 다양한 환경시료로부터 유기오염물질을 추출하는 기법으로 많이 사용되어 온 것으로 마이크로파(microwave method)를 이용한 방법보다 좀더 다양한 시료에 적용되어왔다. 초음파를 이용한 추출방법은 대상 시료에 매우 균질하게 추출이 적용될 수 있다는 점에서, 온도를 올리거나 장시간 반응시키는 번거로움이 적고, 비교적 짧은 시간에 추출 고효율을 달성할 수 있다는 점에서 매우 효과적인 실험방법으로 여겨진다(Sanz *et al.*, 2005). 초음파를 이용한 추출방법은 기존에 일반적으로 적용시켜온 5단계 연속추출법에 의한 중금속 오염형태에 대한 연구를 보다 효율적으로 수행할 수 있다는 점에서 활용 가능할 것이다. 본 연구에서는 토양오염물질 중 중금속을 효율적으로 분리/분석하는 추출방법으로서 초음파 추출법의 적용을 통한 효율적인 분석방법을 제시하고자 하였다. 검증시료 및 비교를 위하여 대상 오염토양으로 NIST의 표준 토양시료인 SRM 2710 (Montana Soil)을 사용하였다.

## 실험방법

### 분석 대상시료 및 총 함량분석

NIST SRM 2710 시료는 상온(20~25°C)에서 완전 건조시킨 후 사용하였다. 중금속 총량분석을 위한 시료처리는 세 가지 전처리 방법을 적용하였다.

**Table 1.** Reagents of sequential extraction methods

Fractions	Reference	
	Tessier <i>et al.</i> (1979)	Ultrasound-sonication method (Vaisanen and Kiljunen, 2005)
F I) Exchangeable	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH = 7) 8 ml	0.5 M MgCl <sub>2</sub> 8 ml
F II) Carbonates	1 M NaOAc (pH = 5) 8 ml	1 M CH <sub>3</sub> COONA (pH=5) 10 ml
F III) Fe-Mn Oxides	0.04 M NH <sub>2</sub> OH HCl in 25% HOAc 20 ml	0.1 M NH <sub>2</sub> OH HCl (pH=2) 10 ml
F IV) Organic-Sulfides	0.02 M HNO <sub>3</sub> 3 ml + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 ml 3.2 M NaOAc in 25% HNO <sub>3</sub> 5 ml	0.02 M HNO <sub>3</sub> 3 ml + 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ml
F V) Residual	HF-HClO <sub>4</sub>	Aqua regia (1:1) 10 ml

USEPA Method 3050B와 KBSI (Korea Basic Science Institute) Method (Seo *et al.*, 2007)를 적용하였고, 초음파 추출법을 적용한 전함량 분석을 위한 시료 전처리에서는 표 1의 F(V)단계에 해당하는 용매인 왕수(aqua regia)를 사용하여 실온에서 30분씩 2회 연속 전처리하였다. 모든 시료는 3반복시료로 평균값을 취하였고 유도결합플라즈마 원자방출 분광분석기(ICP-AES, Jobin Yvon Ultima2C)를 사용하여 분석하였다.

**연속추출법 및 초음파 추출법 적용**

중금속 연속추출 및 초음파 추출법에 사용된 추출 용매 조건은 표 1에 나타난 것과 같다. 기존의 연속 추출법의 대표적인 방법인 Tessier *et al.* (1979)의 연속 추출법을 적용하였고, 본 연구에서 비교 제시하는 초음파 추출법의 조건은 Vaisanen and Kiljunen (2005)의 방법과 같은 용매를 적용하였다. 그림 1에 나타난 추출 단계에 대한 설명은 Tessier *et al.* (1979) 방법과 본 연구에서 적용한 초음파 추출법 (Vaisanen and Kiljunen, 2005)의 단계별 시료 처리방법에 대한 모식도로 각 추출법 적용에 따른 소요 시간을 비교하여 간단하게 표기하였다.

Tessier *et al.* (1979) 방법의 모든 처리과정은 그림 1에 나타난 것과 같이 수행되었고, 초음파 추출법 시료처리에서는 각 단계에서 초음파 처리 후 원심분리기를 이용하여 2,000 rpm (revolution per minute, 분당 회전수)으로 10분간 분리하였고, 시료를 세척하기 위해 시험관에 증류수 5 ml를 넣고 동일한 조건으로 분리하였다. 추출에 사용된 기기는 Fisher scientific Sonic Dismembrator 500 Model (그림 2)을

사용하였으며, 추출 후 시료는 한국기초과학지원연구원 서울센터 ICP연구실에서 유도결합플라즈마 원자방출분광분석기(ICP-AES, Jobin Yvon Ultima2C)를 이용하여 분석하였다.

**결과 및 고찰**

**총 함량 분석 결과**

본 연구에서 대상 시료로 사용한 NIST SRM 2710의 전처리법에 따른 총 함량분석결과는 표 2에 나타난 바와 같다. 여러 가지 중금속 중 본 연구에서는 As, Cd, Cu, Pb, Zn에 대한 결과를 중점으로 논하였다. 앞서 언급한 바와 같이 As, Cd, Cu, Pb, Zn 등 대부분의 원소에서 총 함량 분석 결과는 USEPA Method 3050B보다 KBSI Method를 적용했을 때, 그리고 초음파 추출법을 적용한 경우에 NIST SRM 2710 공인분석값에 가까운 값으로 측정된 것을 보여준다. 총량분석 방법으로 적용한 KBSI Method (HNO<sub>3</sub>:HF:HClO<sub>4</sub> = 4:4:1)를 제외하고는 USEPA Method와 초음파 추출법 모두 왕수 (HCl, 3 ml + HNO<sub>3</sub> 1 ml)를 용매로 사용하였다. 일반적으로 토양 중 중금속 원소들이 규산염광물들과 연관되어 나타나는 원소들이 아닌 점을 고려할 때 시료에 따라 제한적이기는 하나 본 연구에서 대상으로 하는 중금속 원소들 대부분이 USEPA Method 3050B에서와 같은 왕수를 사용하고, 고온에서(95℃)에서 처리하는 번거로움이 없으며, 분석시료 전처리에 걸리는 시간이 매우 짧은 초음파 추출법을 적용해도 중금속 총량분석법으로 사용할 수 있다는 가능성을 보여준다(표 2).

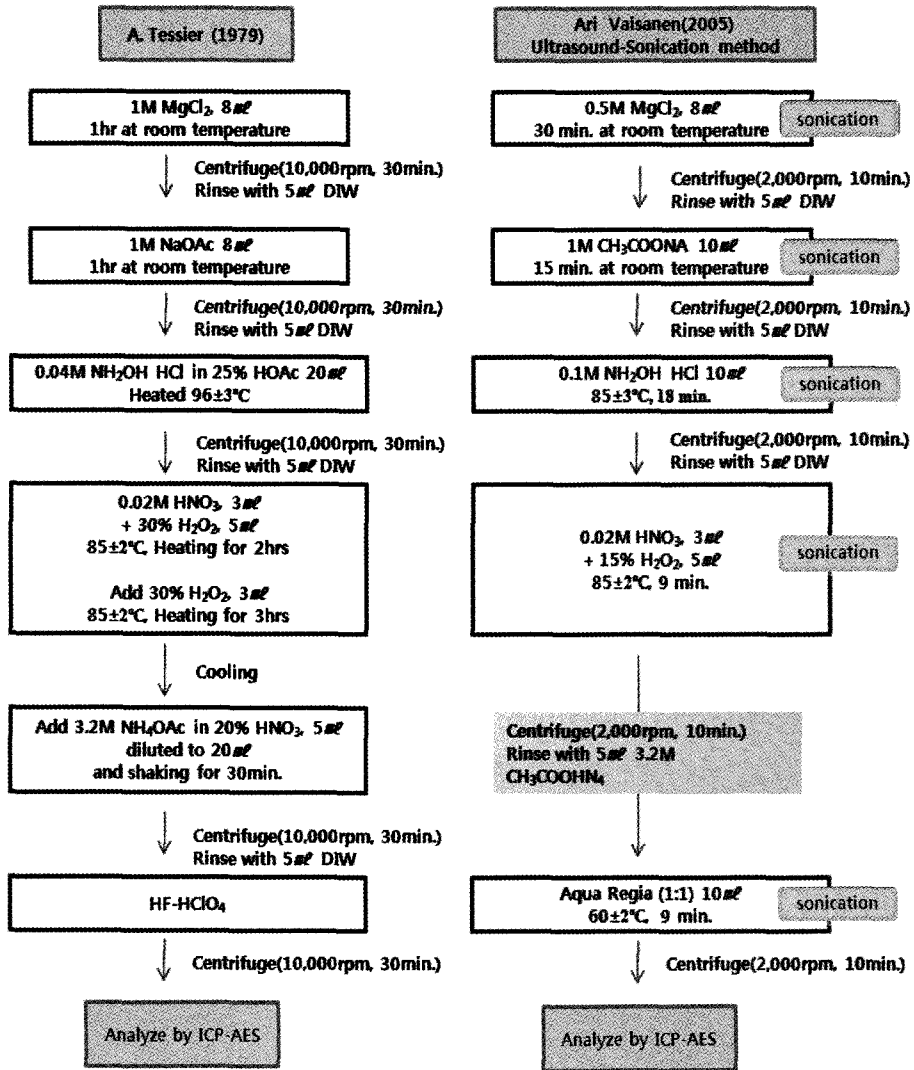


Fig. 1. Schematic diagram of sequential extraction method applied in this study.

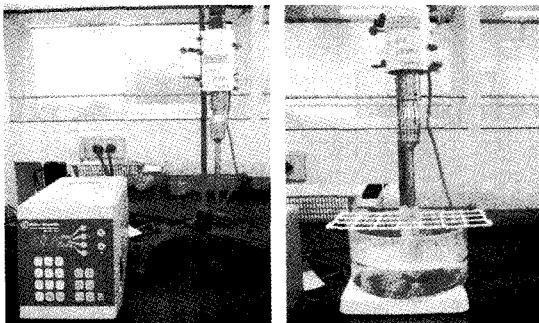


Fig. 2. Ultrasound-sonicator (Fisher scientific, Sonic Dismembrator 500 Mode) used in this study.

### 연속추출 및 초음파 추출 결과

SRM 2710에 대하여 Tessier *et al.* (1979)의 방법을 적용한 연속추출법 결과 및 초음파 추출법을 적용한 분석결과를 표 3과 표 4에 나타내었다. 앞의 표 1과 그림 1에 나타낸 바와 같이 각 단계는 5단계로 연속추출하였으며 본 연구에서 대상으로 한 중금속 As, Cd, Cu, Pb, Zn에 대한 분석결과는 두 가지 방법 모두에서 SRM의 공인분석값과 비교 할 때 거의 유사한 값을 보이는 것을 알 수 있다. 비소는 산화철망간 형태(FIII)로 존재하는 부분이 가장 우세한 것으로 두 방법 모두에서 입증되었다. 연속

**Table 2.** Concentration of elements in NIST SRM 2710 digested by USEPA Method 3050B, KBSI Method, and ultrasound sonication (ppm)

Element	Procedure	Measured value (ppm)	Certified value (ppm)
As	3050B	560.1	626
	KBSI	637.5	
	ultrasound sonication	701.2	
Cd	3051B	18.1	21.8
	KBSI	16.2	
	ultrasound sonication	17.5	
Cu	3050B	2,800	2950
	KBSI	2,973	
	ultrasound sonication	3,050	
Pb	3050B	4,834	5532
	KBSI	5,581	
	ultrasound sonication	5,325	
Zn	3050B	6,877	6952
	KBSI	7,827	
	ultrasound sonication	6,521	

**Table 3.** Results of NIST SRM 2710 extracted by the sequential extraction method by Tessier *et al.* (1979) (ppm)

Element	F I	F II	F III	F IV	F V	$\Sigma$	Certified
As	*	25.00	614.0	56.00	69.0	764.0	626.0
Cd	11.30	2.800	5.100	*	1.900	21.10	21.80
Cu	229.0	828.0	972.0	710.0	116.0	2,855	2,950
Pb	799.0	1,452	2,123	679.0	331.0	5,384	5,532
Zn	898.0	455.0	4,086	428.0	796.0	6,663	6,952

\* : Less than the limit of detection.

 $\Sigma$  : Sum of each extraction values from F I to F V.**Table 4.** Results of NIST SRM 2710 extracted by applying the ultrasound-sonication method (ppm)

Element	F I	F II	F III	F IV	F V	$\Sigma$	Certified
As	*	20.34	467.4	38.45	257.9	784.8	626.0
Cd	10.15	2.916	2.915	0.853	1.239	18.07	21.80
Cu	136.2	888.3	1,084	804.7	392.0	3,305	2,950
Pb	635.7	2,084	1,835	224.4	1,048	5,827	5,532
Zn	761.6	507.0	2,677	695.1	2,647	7,288	6,952

\* : Less than the limit of detection.

 $\Sigma$  : Sum of each extraction values from F I to F V.

추출법 및 초음파추출법 결과에서 각각 614 ppm, 467.4 ppm 값을 보였다. 비소의 초음파 추출법 적

용 결과는 공인분석값보다 다소 낮게 측정되었으나 각 단계의 분석결과의 합은 공인분석값과 거의 차

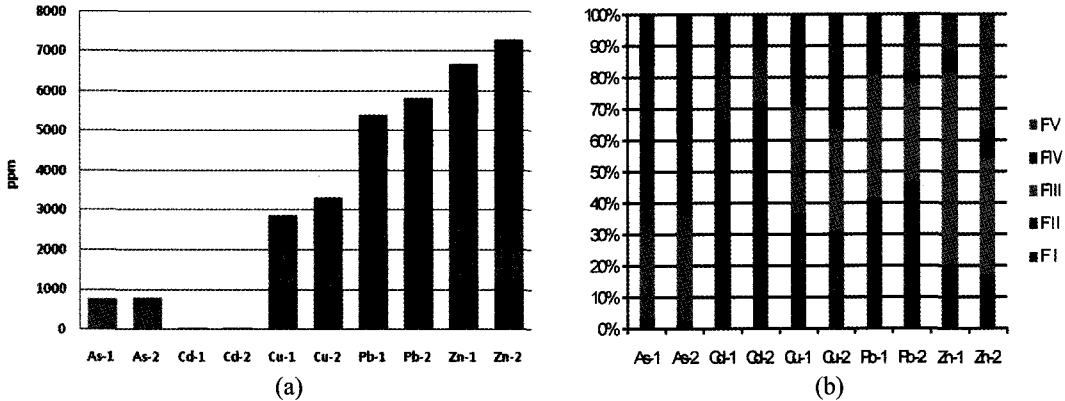


Fig. 3. (a) Partitioning of sequentially extracted heavy metal ions concentration in SRM 2710 by sequential extraction method (As-1, Cd-1, Cu-1, Pb-1, Zn-1) and ultrasound-sonication method (As-2, Cd-2, Cu-2, Pb-2, Zn-2). (b) Percent partitioning of heavy metal ions extracted by sequentially extracted and ultrasound-sonication extraction method.

이가 없을 볼 수 있다(표 3, 4). 카드뮴은 그림 3a에서는 거의 구별하기 어려우나 분석결과 수치로 볼 때 양이온교환 형태(FI)로 존재하는 것이 약 50%에 해당하는 것으로 나타나고 있다(그림 3b). 연속추출법 결과 및 초음파 추출법 모두에서 거의 동일한 추출 양상을 보여준다. 구리의 경우는 산화철망간 형태(FIII) > 탄산염광물 형태(FII) > 유기-황화물 결합형태(FIV)의 양상을 보여주며 연속추출법 결과가 실제 값에 근사하게 나타나고 초음파 추출법을 적용한 분석결과는 조금 높게 측정되었음을 보여준다. 납과 아연의 분석결과는 적용하는 방법에 따라서 약간 다른 양상을 보여준다. 두 원소 모두에서 연속추출법 결과가 실제 값에 근사하게 나타나고 그림 3에서 보여주는 것처럼 납과 아연 모두에서 연속추출법을 적용한 경우 산화철망간 형태(FIII)의 존재 형태가 좀 더 우세한 것으로 분석결과 보여진다. 그러나 초음파 추출법을 적용한 분석결과 납과 아연에 대한 결과는 잔류 형태(FV)로 결합된 부분으로 보여주고 있다.

#### 추출효율과 추출양상 비교

연속추출법과 초음파 추출법에 적용되는 시간과 추출된 값의 상관관계를 살펴볼 때(그림 1) 초음파 추출법을 적용하는데 걸리는 시간은 약 3시간 정도로 기존의 연속추출법(Tessier *et al.*, 1979)을 적용할 때 12시간 정도 걸리는 것보다 상당히 많은 시간을 단축할 수 있다는 점을 알 수 있다. 그림 3에 나타난 원소

별 추출양상 결과를 비교 할 때 As, Cd, Cu, Pb, 그리고 Zn에서 거의 동일한 결과를 보여주는 것을 알 수 있다. 이와 같은 분석법 적용 가능성은 그림 3b의 백분율로 표시한 원소별 추출효율 비교자료에서 좀 더 정확하게 나타난다. 약간의 차이는 있으나 분석결과에 대한 백분율 환산표시는 대부분의 원소에서 단계별 추출 양상이 유사한 것을 보여주며 기존에 유기오염물질의 분리를 위한 시료 전처리법으로 더 많이 사용되어 온 초음파 추출법을 중금속 오염 토양 등 환경오염지역 대상 시료에 적용평가법으로 활용가능하다는 것을 제시하고 있다. 다양한 환경시료에 대하여 초음파 추출법을 적용하는 경우 유기오염물질 뿐만 아니라 무기 중금속원소의 평가 방법으로도 적용 가능하여 환경연구에서 시간을 단축하고 좋은 결과를 얻을 수 있다는 것을 알려준다.

#### 결 론

본 연구에서는 환경시료 전처리에 좀 더 효율적인 방법을 검증하고자 두 가지 추출방법을 적용 비교하였다. 기존에 가장 많이 사용되어 온 연속추출 방법인 Tessier *et al.* (1979)법과 초음파를 이용한 초음파추출법을 적용하였다. 그 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 초음파 추출법은 Tessier *et al.* (1979)에 의한 연속추출법에 비해 상당히 짧은 시간 내 추출이 이루어져 그동안 많은 시간이 소요되었던 기존의 연속추출법들의 단점을 보완할 수 있다.

2) 초음파추출법은 각 단계마다 시료에 직접 강한 파장을 주어 추출하기 때문에 각 단계에서 완전히 추출되지 못하여 토양 내에 흡착된 중금속들의 재분포가 일어나거나 중복 추출 될 확률이 적고, 비교적 높은 회수율을 보여 좀 더 효율적인 방법이라 할 수 있다.

3) 연속추출법에 사용되는 추출용매의 경우 모든 원소에 적용되지 못한다는 점을 간과해서는 안 되고, 지질학적 암상분포와 결합형태 등을 고려하여 적합한 추출용매를 적용시켜야 한다.

## 사 사

이 연구는 한국기초과학지원연구원 연구비(N26051) 연구지원에 의해 수행되었습니다. 본 논문의 원고를 세심하게 읽으시고, 많은 개선사항을 제시하여 주신 두 분의 익명 심사위원님들께 감사드립니다.

## 참고문헌

이평구, 강민주, 최상훈, 신성천 (2004) 광미 및 오염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도. *자원환경지질*, 37, 87-98.

연규훈, 이평구, 염승준, 최상훈 (2005) 삼산제일광산 광미 내 유해 미량원소의 오염 및 이동도. *자원환경지질*, 38, 451-462.

정명채 (1994) 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구. *자원환경지질*, 27, 469-477,

Belzile, N., Lecomte, P., and Tessier, A. (1989) Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extraction of Bottom Sediments. *Environmental Science and Technology*, 23, 1015-1020.

Calmano, W. (1983) Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in Central Europe. *Science of the Total Environment*, 28, 77-90.

Caruso, J.A., Douglas, T.H., and Clayton, B.H. (2001) An evaluation of extraction techniques for arsenic species from freeze-dried apple samples. *Analyst*, 126, 136-140.

Domingues, H., Silva, J.M., and Vieira, e. (1990) Copper and zinc in sandy, granitic and schist soils. *Environmental Technology*, 11, 463-468.

Kersten, M. and Forstner, U. (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment. *Water Science and Technology*, 18, 121-130.

Kim, N.D. and Fergusson, J.E. (1991) Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *Science of the Total Environment*, 5, 191-209.

Kim, Y.-T., Yoon, H.-O., Yoon, C., and Woo, N.-C. (2007) An assessment of sampling, preservation, and analytical procedures for arsenic speciation in potentially contaminated waters. *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 337-346.

Rapin, F., Tessier, A., Campell, P.G.C., and Carignan, R. (1986) Potential Artifacts in the Determination of Metal Partitioning in sediment by a Sequential Extraction Procedure. *Environmental Science and Technology*, 20, 836-840.

Sanz, E., Munoz-Olivas, R., and Camara, C. (2005) Evaluation of a focused sonication probe for arsenic speciation in environmental and biological samples. *Journal of Chromatography A*, 1097, 1-8.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical Chemistry*, 51, 844-850.

Vaisanen, A. and Kiljunen, A. (2005) Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of mobility of toxic method for the evaluation of mobility of toxic elements in contaminated soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85, 1037-1049.

접수일(2010년 3월 8일), 수정일(1차 : 2010년 3월 24일), 게재확정일(2010년 3월 25일)