

부산 신항만 준설퇴적물로부터 중금속의 연속추출에 관한 연구

A Study on Sequential Extraction of Heavy Metals from Marine Dredged Sediment at Busan New Port

김명진[†] · 장미정
Myoung-Jin Kim[†] · Mijeong Jang

한국해양대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Korea Maritime University

(2010년 10월 7일 접수, 2011년 2월 14일 채택)

Abstract : In this study, experiments on total digestion and sequential extraction were conducted in order to understand total metal contents, and mobility, bioavailability and toxicity of metals in marine dredged sediment from Busan New Port. The total concentrations of arsenic and heavy metals in the dredged sediment were relatively low as follows: Al (2.36~2.96 wt.%), As (1.6~3.3 mg/kg), Ba (30.0~33.8 mg/kg), Cd (0.12~0.18 mg/kg), Cr (27.5~35.0 mg/kg), Cu (11.3~15.0 mg/kg), Fe (2.91~3.51 wt.%), Mn (324~408 mg/kg), Ni (18.8~23.8 mg/kg), Pb (23.8~31.3 mg/kg), and Zn (70.0~86.3 mg/kg). In addition, it was found that most of Al (87.5~95.9%), As (74.1~93.8%), Ba (71.8~77.6%), Cr (69.5~94.3%), Cu (50.0~78.7%), Fe (70.8~87.6%), Ni (64.5~75.3%), Pb (53.4~64.3%), and Zn (62.5~81.7%) existed in the residual fraction, meaning that those elements might come from natural sources. On the other hand, Cd and Mn were present mainly in the non-residual fraction. Due to low concentrations of toxic heavy metals and high percentage of residual fraction, it could be possible to reuse the dredged sediment for bricks, pavement base material, etc.

Key Words : Sequential Extraction, Marine Dredged Sediment, Heavy Metal, Total Digestion, Busan New Port

요약 : 본 연구에서는 부산신항만 준설퇴적물에 포함된 중금속의 총농도, 이동성, 생체이용률, 독성을 알아보기 위하여 총합량분석과 연속추출실험을 실시하였다. 준설퇴적물의 중금속 총농도는 다음과 같이 비교적 낮았다: Al (2.36~2.96 wt.%), As (1.6~3.3 mg/kg), Ba (30.0~33.8 mg/kg), Cd (0.12~0.18 mg/kg), Cr (27.5~35.0 mg/kg), Cu (11.3~15.0 mg/kg), Fe (2.91~3.51 wt.%), Mn (324~408 mg/kg), Ni (18.8~23.8 mg/kg), Pb (23.8~31.3 mg/kg), Zn (70.0~86.3 mg/kg). 또한 대부분의 중금속이 residual fraction으로 존재하였는데, 이는 오염원이 자연발생적일 가능성이 높음을 의미한다: Al (87.5~95.9%), As (74.1~93.8%), Ba (71.8~77.6%), Cr (69.5~94.3%), Cu (50.0~78.7%), Fe (70.8~87.6%), Ni (64.5~75.3%), Pb (53.4~64.3%), Zn (62.5~81.7%). 반면에 Cd과 Mn은 주로 non-residual fraction으로 존재했다. 준설퇴적물의 유해중금속 농도가 낮고 residual fraction 비율이 높기 때문에, 이를 벽돌, 도로포장재료 등으로 재활용하는 것이 가능하다고 사료된다.

주제어 : 연속추출, 해양준설퇴적물, 중금속, 총합량분석, 부산신항만

1. 서 론

해양에 유입된 비소와 중금속은 해수에 머물다가 다양한 화학종 형태로 퇴적물에 쌓인다. 이때 화학종의 결합유형과 존재형태에 따라 비소와 중금속의 환경계에서의 이동과 독성은 달라진다.^{1~4)}

해양 준설퇴적물의 오염도와 환경영향을 제대로 평가하기 위해 비소와 중금속의 총합량분석만으로는 충분하지 않다. 그들의 용출 가능성과 영향을 정확히 알기위해 비소와 각 중금속의 존재형태를 파악하는 것이 필요한데, 이 과정은 총합량분석보다 훨씬 복잡하다. 존재하는 화학종을 결정하는 방법으로 가장 많이 쓰이는 것은 연속추출(sequential extraction)이다. 그 중에서 Tessier et al.,⁵⁾ European Community Bureau of Reference (BCR),⁶⁾ Kersten and Förstner⁷⁾ 방법이 가장 많이 쓰이고 일반적으로 인정된다.

연속추출은 각 단계별 시약이 토양의 특정 성분을 용해시키며, 그 결과를 바탕으로 해당원소의 이동성과 생체이용-

률(bioavailability), 그리고 주변환경에 대한 잠재적인 위험을 예측할 수 있다. 연속추출 과정은 시간이 많이 걸리지만 미량금속의 오염원, 발생유형, 생물학적인 그리고 물리화학적인 기능도, 이동 등에 관한 자세한 정보를 제공한다. 그 과정은 자연계에서 이들 화학종이 pH, 산화환원전위, 유기물 분해 등의 환경조건 변화에 따라 어떻게 이동하고 체류하는지를 모의실험하는 것이다. 퇴적물에 존재하는 미량금속을 각 단계별로 용해시키기 위해 일련의 화학약품을 사용하는데, 그 강도가 연속적으로 증가한다.^{5~9)}

인위적인 오염원이 없는 상태에서 퇴적물에 존재하는 미량금속은 주로 규산염(silicate) 및 1차광물과 관련이 있고, 제한된 이동성을 갖는다. 반면에 인간활동으로부터 유입된 금속은 퇴적물의 탄산염(carbonate), 산화물(oxide), 수산화물(hydroxide), 황화물(sulfide) 결합과 관련이 있으며, 좀더 큰 이동성을 가진다.¹⁾

본 논문에서는 두 가지 연속추출 방법을 부산 신항만 준설퇴적물에 적용해서 얻은 결과를 비교했다. 첫 번째는 BCR

[†] Corresponding author E-mail: kimmj@hhu.ac.kr Tel: 051-410-4433 Fax: 051-410-4433

방법으로 원래 3단계(acid soluble, reducible, oxidizable)로 구성되어 있으나 여기에 residual fraction을 추가해서 4단계로 실험했다.^{6,8,9)} 두 번째는 Kersten and Förstner⁷⁾ 방법이고, 6단계(exchangeable, carbonatic, easily reducible, moderately reducible, sulphidic/organic, residual)로 구성되어 있다. 또한 대상시료인 부산 신항만 준설퇴적물의 비소와 중금속 총합량분석을 통해 전체오염도와 재활용 가능성을 알아보고, 연속추출 실험결과를 바탕으로 오염물질의 화학종 존재형태와 환경변화에 따른 용출가능성을 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용한 준설퇴적물은 부산 신항만에서 2008년 11월(DS#1)과 2009년 5월(DS#2) 두 차례 채취하였다(Fig. 1). 채취한 두 가지 준설퇴적물 시료를 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 상온 건조하여 2 mm 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화하였다. 부산신항은 1995년 4월 신항만 개발을 시작하여 2011년 말까지 건설되는 총 20선석 규모의 항만 시설로, 부산광역시 강서구 가덕도와 경남 진해시 용원동 일대에 건설되고 있는 국내 최대의 항만이다.

2.2. 준설퇴적물의 물리화학적 특성 파악

준설퇴적물 입자의 크기분포를 입도분석기(Laser Diffraction Particle Size Analyzer, BECKMAN COULTER, LS 13320)를 사용하여 측정하였다. 수분함량은 채취한 준설퇴적물을 건조하기 전에 다음과 같이 측정하였다. 약 2 g 정도의 준설퇴적물 질량을 정확하게 측정한 후, 105°C에서 4시간 동안 가열하고 데시케이터에서 냉각하여 질량을 다시 측정하였다. 가열 전후의 질량으로 수분함량을 계산하였다. 그리고 준설퇴적물의 pH는 다음과 같이 측정하였다. 준설퇴적물 시료와 초순수의 비율이 1:10(g:g)이 되도록 혼합하여 1시간동안 진탕해서 원심분리(10,000 rpm)하였다. 상등액을

0.45 μm membrane filter로 거른 다음 그 값을 측정하였다.

준설퇴적물 시료의 표면분석은 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD, PHILIPS, X'Pert-MPD System)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, HITACHI, S-2400)을 이용하였다. 광미시료의 pH_{PZC}는 전위차적정(potentiometric titration) 방법으로 측정하였다.¹⁰⁾

준설퇴적물 중의 비소와 중금속 총합량분석에는 EPA 6010 방법을 이용하였다.¹¹⁾ 이것은 HNO₃/H₂O₂/HCl을 이용한 강산 분해방법이다. 동일한 방법으로 바탕분석(blank analysis)과 표준물질(Standard Reference Material 2711, Montana soil moderately elevated traces) 분석을 동시에 실시했다. 강산에 의해 용출된 비소와 중금속 농도는 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS, Perkin Elmer AAnalyst 200)와 유도결합플라즈마 방출분광광도계(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrophotometer, ICP-AES, Perkin Elmer, OPTIMA 2100DV)를 이용해서 측정하였다.

2.3. 연속추출

비소와 중금속의 연속추출은 수정한 BCR 방법^{6,8,9)}과 Kersten and Förstner 방법⁷⁾을 이용하여 수행하였다. 건조한 두 가지 준설퇴적물 시료를 각각 0.5 g 취하여 50 mL 원심분리관에 넣은 후, Table 1과 2에 정리되어있는 각 단계별 분석방법에 따라 실험하였다. 각 단계별로 분리된 용액 중의 비소와 중금속 농도는 AAS와 ICP-AES를 이용해서 측정하였다. 두 가지 연속추출 방법의 자세한 내용은 다음과 같다.

2.3.1. BCR 방법

F1. Acid soluble fraction

건조한 준설퇴적물 0.5 g과 0.11 M 아세트산 20 mL를 50 mL 원심분리관에 넣고 22±5°C, 30±10 rpm에서 16시간 동안 진탕한다. 혼탁액을 원심분리한 다음 상등액(acid soluble fraction)을 여과해서 산처리한다. 나머지 고체에 초순수 10 mL를 넣어 15분 동안 진탕하고 원심분리한다. 고체가 소실되지 않도록 주의하면서 상등액을 버린다.

F2. Reducible fraction

1단계에서의 나머지 고체에 0.5 M NH₂OH · HCl(2 M 질산 사용해서 pH 1.5로 조절) 20 mL를 넣고 22±5°C, 30±10 rpm에서 16시간 동안 진탕한다. 1단계에서와 같이 원심분리해서 상등액(reducible fraction)을 분리하고 나머지 고체를 초순수로 씻어서 처리한다.

F3. Oxidizable fraction

2단계에서의 나머지 고체에 8.8 M H₂O₂ (pH 2~3) 5 mL를 소량씩 조심스럽게 첨가한다. 원심분리관을 느슨하게 막고 실온에서 1시간 동안 가끔 흔들어준다. 이어서 원심분리관 마개를 열고 85±2°C 수조에서 1시간동안 소화하는데 처음 30분 동안은 가끔 흔들어준다. 혼탁액 부피가 2~3 mL

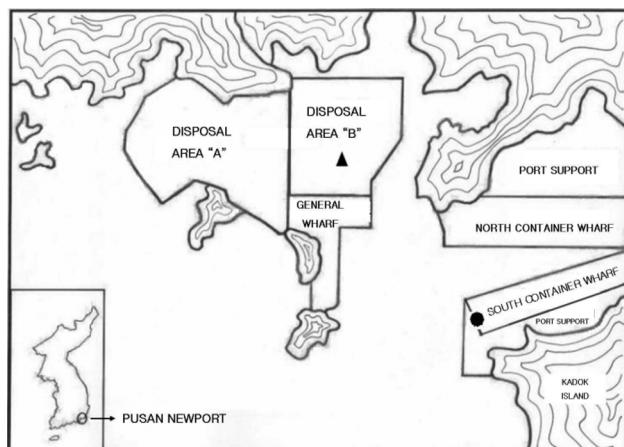


Fig. 1. Locations of sampling sites at Busan New Port: DS#1 (▲) and DS#2 (●).