

## 土壤內 카드뮴 亞鉛 및 구리의 行動에 관한 研究

### Ⅱ. 土壤內 카드뮴 亞鉛 및 구리의 移動에 미치는 有機物處理의 影響

柳 順 昊 · 玄 海 男

서울大學校 農科大學 農化學科  
(1985년 3월 4일 수리)

Behavior of Cadmium, Zinc, and Copper in Soils.

### Ⅱ. Effect of Organic Matter Treatment on Mobility of Cadmium, Zinc, and Copper in Soils.

Sun-Ho Yoo and Hae-Nam Hyun

Department of Agricultural Chemistry,  
College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 170, Korea

#### Abstract

Miscible displacement techniques were used to investigate the influence of the organic matter treatment on the mobility of Cd, Zn, and Cu through soil columns.

The heavy metals moved most readily through the Bonryang soil (Typic Udifluvents) of relatively low in CEC, pH, and organic matter content. Most parts of Cd and Zn eluted within 7 pore volumes, but Cu eluted between 5 and 15 pore volumes.

Although the Gangseo soil (Aquatic Eutrochrepts) had lower in CEC and organic matter content than the Gyorae soil (Typic Distrandeps), the heavy metals moved faster through the Gyorae soil than through the Gangseo soil. Cu eluted more slowly and in smaller quantities than Cd and Zn from the Bonryang soil, but did not elute from the Gangseo and the Gyorae soils at all during the experimental period.

The mobility of the heavy metals from the Bonryang and the Gangseo soils was in the order of Cd > Zn > Cu, but that of the Gyorae soil was in the order of Zn > Cd > Cu.

Cd and Zn eluted after 5 and 20 pore volumes respectively, from the Bonryang soil treated with 3% compost but Cu did not elute even after 30 pore volumes were collected. By 7% compost treatment only small amounts of Cd eluted after 20 pore volumes. The liming of the Bonryang soil retarded the mobility of Cd, Zn, and Cu.

Humic acid treatment did not reduce the mobility of the Cd and Zn to the extent observed in the Bonryang soil with compost, but reduced a little mobility of Cu.

緒 論

環境을 汚染시키는 土壤中 重金屬을 效果의 防止하기 위해서는 土壤中에서 重金屬의 移動에 影響을 주는 因子를 밝히는 것은 매우 중요한 일이다. 土壤에 流入된 카드뮴, 亞鉛 및 구리 등의 重金屬은 土壤에 吸着되거나 혹은 土壤 溶液中으로 溶出되어 이온狀態 또는 未知의 物質과 複合體를 形成하여 土壤 溶液과 함께 移動한다. 또한 土壤溶液中 陰이온은 土壤粒子 表面에 吸着된 重金屬과 複合體를 形成하기 위해서는 重金屬을 吸着하고 있는 粒子表面의 陰荷電과 競爭하게 되며, 溶液中 陽이온은 重金屬과 競爭의 所以로 土壤粒子 表面에 吸着되므로 土壤中 重金屬의 移動과 吸着은 密接한 關係를 갖는다.<sup>1)</sup> 따라서 土壤中 重金屬의 移動은 重金屬 自體의 特性뿐만 아니라 土壤의 理化學의 特性에 의해 좌우되며, 金屬이온의 化學의 特性, 土壤粒子 表面 陰荷電의 形態와 量 및 土壤 溶液中 複合體를 形成하는 陰이온과 競爭의 陽이온의 種類와 濃度에 따라 달라지게 된다.

근래에 土壤中 重金屬의 吸着量을 增加시키고 移動速度를 輕減시키기 위하여 슬러지를 處理하여 그 影響에 대한 多角的인 研究가 이루어지고 있다.<sup>2,3)</sup> 그러나 자연 조건하에서 重金屬의 移動速度는 극히 느리기 때문에<sup>4,5,6)</sup> 단시간내에 重金屬間의 移動速度를 比較하기는 불가능하다. 그래서 Korte등<sup>1)</sup> Sidle등<sup>7)</sup> 및 Cline<sup>8)</sup> 등은 實驗室的 方法으로 土柱內에서 重金屬의 移動과 吸着에 關하여는 因子를 報告한 바 있다.

本 實驗에서는 단시간내에 物質移動 樣相을 追跡할 수 있는 均質 土壤模型의 土柱를 사용하는 混成置換實驗(miscible displacement experiment) 技術<sup>9,10)</sup>을 利用하여 理化學의 特性이 다른 土壤에서 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 移動樣相을 比較하였다. 또한 pH와 有機物含量이 낮은 土壤에 堆肥와 堆肥에서 抽出한 humic acid를 處理하여 重金屬의 移動에 미치는 이들의 效果를 檢討하였으며, I 報의 吸着實驗의 結果와 比較하였다.

材料 및 方法

供試土壤과 堆肥, humic acid 處理 內容은 報에 報告된 것과 같다.

土壤에 吸着된 카드뮴, 亞鉛 및 구리가 0.01M

CaCl<sub>2</sub>溶液에 의하여 置換되면서 移動하는 樣相을 보기 위하여 一定流速과 一定한 水分含量을 維持시킬 수 있는 混成置換(miscible displacement) 實驗技術을 利用하여 室內實驗으로 수행하였다.

miscible displacement column은 3개 部分으로 만들어졌는데 acryl板에 直徑 4.8cm, 두께 0.3cm의 多孔質板(porous plate)을 固定시킨 후, 內徑 5cm, 길이 10.5cm, 두께 0.5cm의 acryl column을 세워 風乾土壤을 充塡시켜 上端 역시 下端의 것과 同一한 acryl板으로 封하였다(그림 1).

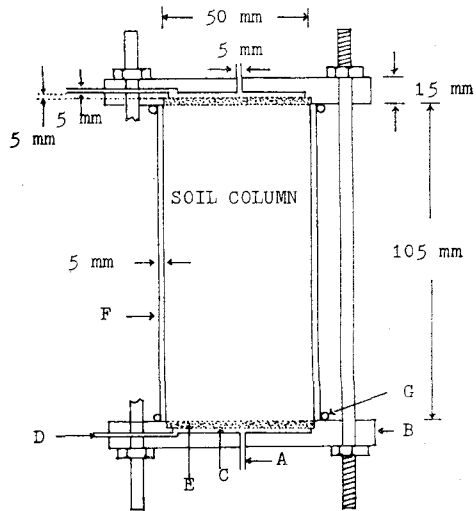


Fig. 1. Schematic diagram of the soil column A; inflow-outflow tube, B; end plate, C; reservoir for inflow-outflow, D; tube for removal of air bubbles, E; porous plate, F; acrylic cylinder, G; O-ring.

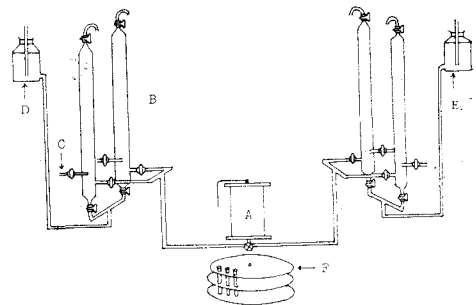


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up for the miscible displacement. A; soil column, B; constant head burette, C; bubbler, D; filling bottle for 0.01M CaCl<sub>2</sub> solution, E; filling bottle for 0.1 N Cd Zn and Cu solution, F; turntable of fraction collector.

土柱의 下端으로부터 0.1N 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 混合液 10ml를 注入시켜 1시간 定置한 후 그림 2와 같은 장치에 연결하여 0.01M CaCl<sub>2</sub> 溶液이 一定 流速으로 土柱를 통해 흐르도록 하였다. 溶液의 移動方向은 垂直下向으로 하였으며, 流速을 一定하게 維持시키기 위하여 constant head burette을 使用하였다. 流速은 burette의 bubbler와 土柱의 流出口間의 水頭差(hydraulic head difference)로 조절하였다. 全 實驗을 통하여 流速은 26±0.2ml/hr로 하였으며, 液溫은 25±1°C로 維持하였다. 流出口로부터 흘러나온 溶液을 fraction collector로 分液 採取하여 分液別 濃度를 원자흡광 光度計(Shimadzu AA 610S)로 測定하였다.

結果 및 考察

分液別 流出液의 濃度를 縱軸에 取하고 pore volume(土壤內 溶液의 全量에 對한 流出液의 比)을 橫軸에 取하여 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 出現曲線을 얻었다.

pore volume은 다음 式에 의해 求하였다.

$$\text{pore volume} = \frac{Q}{\theta V} t$$

Q: 土柱內를 흐르는 溶液의 流速(cm<sup>3</sup>/hr)

θ: 土柱內 土壤의 孔隙率(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)

V: 土柱內 土壤의 부피(cm<sup>3</sup>)

t: 土柱를 통과하는데 소요되는 時間(hr)

供試土壤에 對한 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 出現 曲線은 그림 3과 같다. 土柱內 重金屬의 移動은 土壤 粒子의 分散防止와 移動速度의 加速化를 위해 사용된 CaCl<sub>2</sub>溶液에 의해 影響을 받는다. 土壤內 重金屬은 土壤 溶液中 無機態 陰이온과 複合體를 形成하여 移動速度는 增加되는데, 카드뮴은 亞鉛이나 구리에 比해 Cd-chloride를 잘 形成하기 때문에 流速의 移動速度가 增大되리라 생각된다. 그러나 Doner<sup>11)</sup>는 카드뮴이 니켈에 比해 Cl<sup>-</sup>이온과 複合體를 잘 形成하나 실제 土壤에서 Cl<sup>-</sup>溶液으로 溶出시켰을 때 카드뮴과 니켈의 移動速度는 비슷하여 移動速度에 미치는 Cl<sup>-</sup>이온의 效果가 극히 적음을 報告한 바 있다. 따라서 本實驗에서 나타난 重金屬間의 移動速度의 差異는 溶出液으로 사용된 CaCl<sub>2</sub>의 影響은 거의 없으리라 생각된다.

本良土 土柱에서 카드뮴과 亞鉛은 7 pore vol-

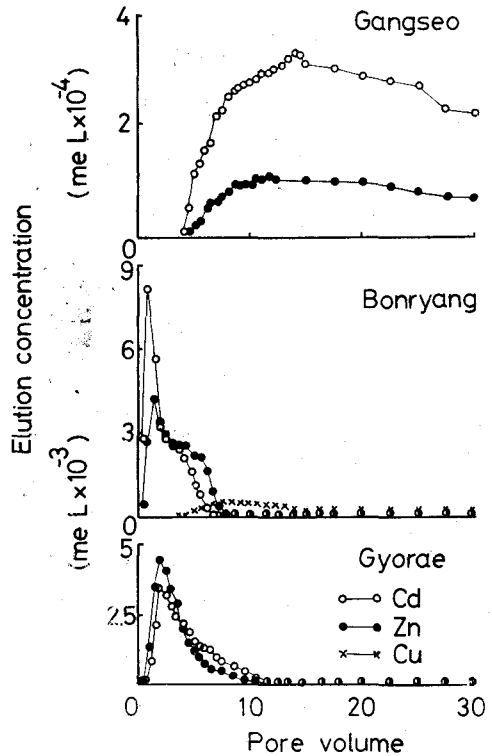


Fig. 3. Breakthrough curves for Cd, Zn, and Cu elution from Gyorae, Bonryang, and Gangseo soil columns.

ume, 구리는 5~15 pore volume 사이에서 대부분 出現하였다.

江西土 土柱에서 카드뮴과 亞鉛은 5 pore volume이 흐른 뒤에 처음 出現하였으며, 그 量은 本良土에 比해 극히 낮았다. 구리는 30 pore volume을 흘러보내는 동안 出現하지 않았다.

橋來土 土柱에서 카드뮴과 亞鉛은 1 pore volume이 흐른 뒤 出現하였으며, 그 量은 本良土와 비슷하였으나 구리는 出現하지 않았다.

세 土壤中 陽이온置換容量, pH, 有機物含量 및 置換性 陽이온이 가장 적은 本良土에서 重金屬의 移動速度가 가장 빨랐으며, 量도 많은 傾向이었다. 그러나 橋來土는 江西土에 比해 有機物含量과 陽이온置換容量이 높은데도 불구하고 카드뮴과 亞鉛의 移動速度가 빨랐는데, 이는 有機物含量과 陽이온置換容量이 높을수록 土壤에 吸着되는 重金屬의 量이 많아 移動速度를 느리게 한다는 報告<sup>3,12)</sup>와는 相反된 結果이었다. Hargrove와 Thomas<sup>13)</sup>는 알루미늄이 많은 有機質土壤에서는 알루미늄이 有機物과 結合하여 有機物에 의한 重金屬의 吸着

을 혼색한다고 하였다. 따라서 橋來土는 pH依存電荷가 많고 알루미늄이 많은 火山灰土<sup>14,15)</sup>로 낮은 pH로 인해 土壤表面의 陰電荷가 감소되고, 活性 알루미늄이 많아 카드뮴과 亞鉛의 吸着이 阻害되어 移動速度가 比較的 빠르게 된 것으로 생각된다. 구리는 알루미늄酸化物에 強하게 吸着되는 傾向이 있어서 30 pore volume이 흐르는 동안 出現하지 않았으리라 생각된다.

供試土壤의 土柱內에서 重金屬의 相對的인 移動速度는 카드뮴>亞鉛>구리였다. 특히 江西土와 橋來土의 경우 0.01M CaCl<sub>2</sub>로 30 pore volume을 흘려보내는 동안 出現하지 않아 카드뮴과 亞鉛에 비해 移動速度가 느림을 알 수 있었다.

pH 및 有機物含量이 낮은 本良土에 石灰添加한 堆肥를 處理하였을때 移動에 미치는 영향은 그림 4와 같다.

그림에서 보는 바와 같이 3% 堆肥 處理(Com-

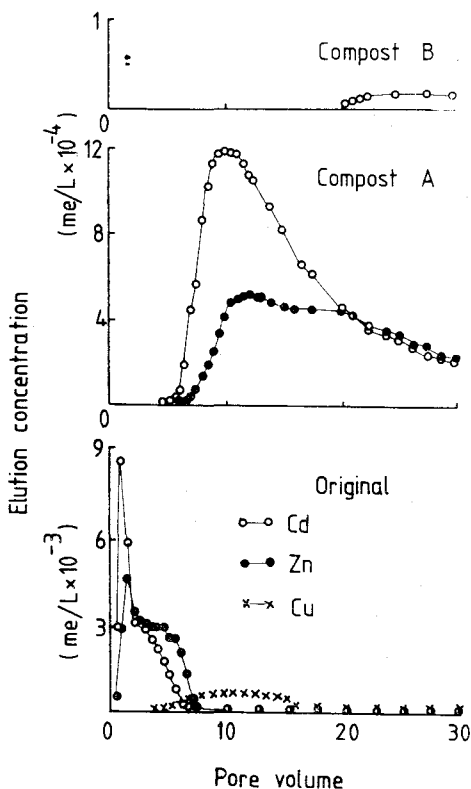


Fig. 4. Breakthrough curves for Cd, Zn, and Cu elution from Bonryang soil column with compost. (●—● Compost A : Treated with 3g of compost/100g soil. ×—× Compost B : Treated with 7g of compost/100g soil)

post A)한 土柱內에서 카드뮴과 亞鉛은 5 pore volume에서 처음 出現하였으며, 그 量도 處理前 土壤에 비해 1/10에 불과하였다. 구리는 實驗期間 동안 出現하지 않았다.

土壤에 有機物이 添加되면 金屬이온은 有機物中の 水溶性인 無機態 또는 有機態 化合物과 複合體를 形成하여 吸着量이 감소되어 移動速度가 增加된다고 報告된 바 있다.<sup>16,17)</sup> 그러나 Soon<sup>18)</sup>은 슬러지를 處理하였을때 吸着되는 카드뮴의 量은 슬러지가 土壤 pH를 높히느냐 낮추느냐에 따라서 달라지며, 移動速度에 직접적인 영향을 준다고 하여 本 實驗의 結果를 뒷받침하고 있다.

7% 堆肥 處理(Compost B)時 移動速度 및 移動量에 미치는 效果는 더 크게 나타나 카드뮴의 경우 20 pore volume이 흐른뒤에 少量의 카드뮴이 出現하였으나 亞鉛과 구리는 30 pore volume이 흐르는 동안 出現하지 않아 吸着實驗에서 本 堆肥의 效果와 같은 傾向이었다. 이는 구리가 土壤 有機物과 強한 結合을 하여 土柱內에서 카드뮴에 비해 현저히 느리게 移動한다는 Stevenson<sup>19)</sup>의 報告를 뒷받침하였다.

I 報에서 堆肥를 處理하였을때 吸着量의 급격한 增加는 有機物의 效果뿐만 아니라 石灰處理 效果가 동시에 나타난 結果였는데, 移動速度에 미치는 效果도 石灰處理 效果가 동시에 나타났다고 생각된다. 따라서 이를 밝히기 위하여 本良土에 石灰를 處理하여 土壤의 pH를 7.2로 올린 후, 동일한 방법으로 土柱內 移動 實驗을 하였다(그림 5).

그림 4와 比較했을때 카드뮴은 5 pore volume에서 出現하여, 出現樣相이 3%堆肥 處理 時와 비슷하였다. 亞鉛은 20 pore volume부터 少量出

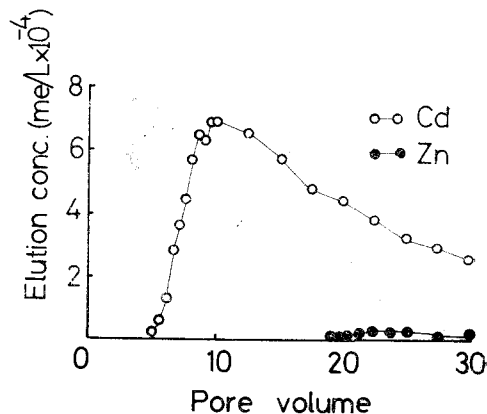


Fig. 5. Effect of liming on mobility of Cd, Zn, and Cu through Bonryang soil column.

現하였으며, 구리는 出現하지 않았다. 따라서 그림 4에서의 堆肥處理 效果가 有機物의 效果뿐만 아니라 pH上昇 效果가 크게 作用했음을 보여 주었다.

堆肥中 humic acid가 重金屬의 移動에 미치는 영향을 밝히기 위해서 humic acid를 抽出하여 本良土에 處理하여 얻은 結果는 그림 6과 같다.

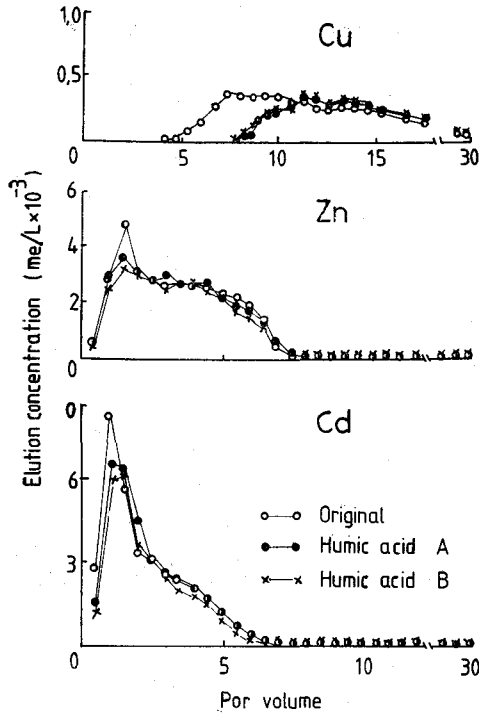


Fig. 6. Breakthrough curves for Cd, Zn, and Cu elution from Bonryang soil column with humic acid. (●—● Humic acid A : Treated with 0.2g of humic acid/100g soil. ×—× Humic acid B : Treated with 0.4g of humic acid/100g soil.)

그림 6에서 보면 카드뮴은 6 pore volume, 亞鉛은 7pore volume 이내에서 대부분 出現하여 處理前土壤에 비하여 移動速度的 變化는 거의 나타나지 않았다. humic acid가 重金屬을 吸着할 수 있는 部位는 주로 Carboxyl, hydroxyl, carbonyl, amino, 및 sulfhydroxyl基로 약 500~870meq/100g인데<sup>20)</sup> pH 變化에 매우 민감하여 pH가 낮아질수록 급격히 減少하는데, I報의 吸着實驗의 結果와 마찬가지로 humic acid處理 效果가 pH 低下로 相殺되어 移動速度的 變化가 작게 나타난 것으로 생각된다.

구리는 8 pore volume에서 처음 出現하여 hu-

mic acid 處理 前土壤에 비해 移動速度가 減少하였다. 이 結果는 구리가 코발트, 亞鉛, 니켈 및 카드뮴에 비해 humic acid와 強하게 結合하여 移動이 느려진다는 Sposito등<sup>17)</sup>의 報告를 뒷받침하였다.

이상의 結果에서 보면 土柱內 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 移動速度 및 量은 本良土>橋來土>江西土 順序이었다. 橋來土와 江西土 土柱에서 구리의 移動速度는 극히 느려 全 實驗期間 동안 出現하지 않았다. 石灰 添加한 堆肥를 處理하였을때 有機物의 效果와 石灰處理 效果가 동시에 나타나 移動速度는 현저히 減少하였으나, humic acid處理는 土壤의 pH를 낮추어 humic acid에 의한 移動速度의 減少 효과와 상쇄되어 移動速度的 變化를 볼 수 없었다.

### 要 約

有機物處理가 土壤內 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 移動에 미치는 영향을 밝히기 위해 混成置換實驗 技術을 利用하여 室內實驗으로 수행하였고, I報에서 檢討한 吸着實驗의 結果와 比較하고자 하였다. 供試土壤 및 有機物處理 水準은 I報와 동일하게 하였다.

供試土壤中 pH, 有機物含量 및 陽이온置換容量이 가장 낮은 本良土 土柱에서 重金屬의 移動速度가 가장 빨랐는데, 카드뮴과 亞鉛은 1~7pore volume에서, 구리는 5~15pore volume에서 대부분 出現하였다. 橋來土 土柱에서 카드뮴과 亞鉛의 移動樣相은 本良土와 비슷하였으나 구리의 移動速度는 대단히 늦어 30pore volume을 훌러보내는 동안 出現하지 않았다. pH가 가장 높고 有機物含量과 陽이온置換容量이 중간인 江西土에서 重金屬의 移動速度가 가장 느렸다.

本良土와 江西土에서 重金屬間 移動順序는 Cd>Zn>Cu이었으며, 橋來土에서는 Zn>Cd>Cu이었다.

3% 堆肥 處理한 本良土 土柱에서 카드뮴은 5 pore volume에서, 亞鉛은 20pore volume에서 少量 出現하였으나, 구리는 出現하지 않았다. 7% 堆肥 處理 時 20pore volume에서 少量의 카드뮴이 出現하여 堆肥 處理量이 增加할수록 移動速度는 급격히 減少하였다. 또한 이 效果는 石灰의 效果와 동시에 나타났음을 확인하였다.

Humic acid 處理 時 구리의 移動速度는 약간

減少하였으나, 카드뮴과 亞鉛의 移動에는 영향을 주지 못하였다. 前報의 吸着實驗의 結果와 比較하였을 때 最大吸着量이 增加할수록 移動速度는 느렸다.

謝 意

本 研究는 한국과학재단의 연구지원(1983)에 의해 이루어졌다.

引 用 文 獻

1. Korte, N.E., J. Skopp, W.H. Fuller, E.E. Niebla and B.A. Alesii: Soil Sci., 122 : 350~359 (1976)
2. Gerritse, R.G., R. Vriesema, J.W. Dalenberg, and H.P. De Roos: J. Environ. Qual., 11 : 359~364 (1982)
3. Lund, L.T., A.L. Page, and C.O. Nelson: J. Environ. Qual., 5 : 330~334 (1976)
4. Walling, G.W., L.S. Murphy, W.L. Powers, and H.L. Manges: Soil Sci., Soc. Am. J., 39 : 482~487 (1975)
5. Touchton, J.T., L.D. King, H. Bell, and H. D. Morris: J. Environ. Qual., 5 : 161~164 (1976)
6. Sidle, R.C. and L.T. Kardos: J. Environ. Qual., 6 : 431~437 (1977)
7. Sidle, R.C. and L.T. Kardos: J. Environ. Qual., 6 : 438~443 (1977)
8. Cline, G.R. and G.A. O'connor: Soil Sci., 138(3) : 248~254 (1984)
9. Nielsen, D.R. and J.W. Biggar: Soil Sci. Soc. Am. J., 25 : 1~5 (1961)
10. Nielsen, D.R. and J.W. Biggar: Soil Sci. Soc. Am. J., 27 : 13 (1963)
11. Doner, H.E.: Soil Sci. Soc. Am. J., 42 : 882~885 (1978)
12. Tyler, L.D. and M.B. McBride: Soil Sci., 134(3) : 198~205 (1982)
13. Hargrove, W.L. and G.W. Thomas: Soil sci. soc. Am. J., 45 : 151~153 (1981)
14. 柳寅秀, 趙成鎮, 陸昌洙: 韓土肥誌. 7(3) : 185~191 (1974)
15. 柳順昊, 宋寬哲: 韓土肥誌. 17(2) : 167~172 (1984)
16. Elliott, H.A. and C.M. Denny: J. Environ. Qual., 11 : 658~663 (1982)
17. Sposito, G., L.T. Lund, and A.C. Chang: Soil Sci. Soc. Am. J., 46 : 260~264 (1982)
18. Soon, Y.K.: J. Soil Sci., 32 : 85~95 (1981)
19. Stevenson, F.J.: Soil Sci. Soc. Am. J., 40 : 665~672 (1976)
20. Stevenson, F.J. and K.M. Goh: Soil Sci., 13(5) : 334~345 (1972)