

Cadmium 汚染土壤에서 Cadmium 除去方法의 開發

崔 炆* · 李楨載** · 許南皓*

Development of several methods to remove Cadmium from soil contaminated with Cadmium

Jyung Choi*, Jyung-Jae Lee** and Nam-Ho Hur*

Abstract

This study was carried out to find a method to remove cadmium from soil and/or attenuate in Cd saturated Soil

The chemical form of Cd was influenced by the physico-chemical properties of soil and the adsorption of Cd by soil conformed to the Langmuir isotherm.

The order of Cd contents in chemical fractions extracted by several reagents was EDTA > NaOH > HNO₃.

Flooding, liming and the addition of chelating agents and clay minerals to the contaminated soil seems to desirable in alleviating the harmful effects of Cd on plant growth by reducing Cd content in the KNO₃ fraction.

緒 論

土壤을 汚染시키는 原因物質 中에서 重金속은 有機物質이나 他無機鹽類와는 달리 溶脫이나 分解가 어려워 대부분이 토양 中에 長期間 殘留하며 Food chain을 통해 이를 攝取하는 인간에 害作用을

誘發하며 토양의 理化學性を 惡化시켜 植物生育에 支障을 초래하기도 한다.

重金속은 토양 中에 여러 形態로 존재하며¹⁾ 토양 中에서의 行動 역시 그 形態에 따라 크게 영향을 받는다.²⁾重金속이 水稻의 收量에 미치는 有意性 있는 減收濃度는 砂耕보다 土耕에서, 또 砂土보다

*慶北大學校 農科大學 農化學科 **한국잔디연구소

*Dept. of Agricultural Chemistry, College of Agriculture,
Kyungpook National University, Taegu, 702-701

**Korea Turfgrass Research Institute, Kunpo, 435-020

이 論文은 1989년 韓國環境科學研究協議會의 學術研究造成費의 支援을 받아 研究되었음.

壤土에서 높았다.³⁾ 이는 중금속의 化學的 形態에 따라 害作用이 달라짐을 의미한다. 그래서 토양환경의 變化에 따른 綜合的인 汚染除去方案을 摸索하기 위해서는 무엇보다도 汚染土壤 中에 존재하는 중금속의 化學的 形態別 變化樣相이 우선 糾明되어야 할 것이다.

따라서 本 研究에서는 중금속의 一種인 카드뮴을 선택하여 카드뮴 汚染土壤의 카드뮴을 化學的 形態別로 分別定量하고 湛水와 石灰施用에 의한 不溶化, 有機物과 EDTA 처리에 의한 Chelate化, 粘土礦物 施用에 의한 吸着에 따른 카드뮴의 化學的 形態別 變化樣相을 조사하되로서 중금속 汚染土壤의 중금속 除去方法을 개발하고자 研究를 수행하였다.

材料 및 方法

供試土壤

供試土壤으로는 논, 밭토양 및 泥炭土를 사용하였다. 논, 밭토양은 琴湖江 流域에서 泥炭土는 京畿道 平澤郡에서 採取하여 風乾 後 粉碎하여 0.5mm 체를 통과한 것을 試料로 사용하였다.

各試料에 0.1 N-CdCl₂ 용액을 添加하여 往復振盪機(80 times/min)에서 24시간 反應시키고 一夜 放置한 다음 Cl⁻에 檢出되지 않을 때까지 증류수, Methanol, Aceton의 順으로 洗滌하고 風乾하여 Cd 포화 시료로 하였다.

實驗方法

토양의 理化學的 性質은 土壤學 實驗⁴⁾에 準하였으며 吸着實驗은 논, 밭토양 試料는 3.0g, 泥炭土는 1.0g의 시료를 100ml 원심관에 취하고 Cd로서 20ppm에서 500ppm까지 9段階의 濃度기울기로 設定한 염화물 용액 50ml씩을 添加하여 60分間 반응시키고 10,000 rpm에서 10分間 원심분리하여 上澄液 中의 Cd 濃

度를 定量하여 添加濃度와의 差異를 吸着量으로 하였다.

試料의 湛水處理는 Cd를 포화시킨 泥炭土에 湛水深이 10cm되게 증류수를 添加한 다음 室溫에서 16週間 放置하였다.

石炭處理는 Cd로 포화된 泥炭土에 緩衝曲線法으로 구한 石灰消費量만큼 Ca(OH)₂를 添加하여 pH가 7.0(石灰處理 I) 및 7.5(石灰處理 II)가 되도록 調整하였다.

Humic acid, Fulvic acid, EDTA 및 3가지 粘土礦物 Cd로 포화된 泥炭土에 重量百分率로 10%되게 各各 添加하였다. 이때의 Humic acid와 Fulvic acid는 泥炭土에서 分離한 것이며 kaolinite, Montmorillonite 및 Zeolite의 CEC는 各各 8.6, 63.1, 119.2 me/100g 이었다. 土壤 中 Cd의 化學的 形態別 分別定量은 Stover⁵⁾, Lunol⁶⁾ 및 李⁷⁾의 方法을 약간 修正한 連續浸出法을 사용하였다.

本 研究에서는 各 Fraction을 과거 不明確하게 사용된 化學的 形態名稱 대신에 抽出 試藥名稱의 Fraction으로 區分하여 報告하고자 한다.

結果 및 考察

1. 土壤의 理化學性과 Cd의 吸着

供試土壤의 理化學的 特性 및 Cd함량은 Table 1과 같았다.

논, 밭토양은 微砂質壤土, 泥炭土는 輕壤土로 弱酸性이었으며 Cd함량은 泥炭土)는土壤) 밭土壤의 順이었다.

토양중 중금속의 行動樣相과 植物에 의한 吸收性은 土壤에 의한 중금속의 吸着反應이 가장 큰 影響을 미치는 것으로 알려져있다.⁸⁾ 따라서 供試土壤에 의한 Cd의 吸着實驗을 행하고 Langmuir式에 適用한 결과는 Table 2와 같았다.

最大吸着量과 K로 표시된 吸着 Energy는 泥炭土

Table 1. Physico-chemical properties of samples

sample	sand	silt (%)	clay	pH (1:5)	OM (%)	K	Na	Ca (me/100g)	Mg	CEC	Cd (μg/g)
upland soil	35.4	54.5	10.1	5.5	1.6	1.6	1.6	2.7	3.0	11.5	0.3
paddy soil	38.5	47.8	13.7	6.5	4.1	2.8	2.7	4.0	3.9	17.6	0.4
peat	0.8	74.0	25.2	6.5	19.6	6.4	5.8	8.3	6.3	52.1	0.8

Table 2. Adsorption maxima b and bonding energy k according to Langmuir isotherm for Cd adsorption by soils

sample	b	k	r
upland soil	1.7127	0.417	0.9946**
paddy soil	3.0267	0.526	0.9838**
peat	7.9349	0.636	0.9826**

**All regression significant at the 0.01 probability level.

Table 3. Distribution of Cd in Cd-peat according to extractants

(Unit : $\mu\text{g/g}$)

Extractant						
KNO ₃	H ₂ O	NaOH	EDTA	HNO ₃	sum	total
2519+7*	7 \pm 0.1	210 \pm 4	4735 \pm 5	116 \pm 3	7587 \pm 16	7539 \pm 11**

*Mean deviation of measurements on 2 different extracted samples

**As determined after digestion with 4N-HNO₃ at 80°C, 16 hours.

가 는, 밭토양에 비해 컸다. Cd의 흡착량은 흡착劑의 表面特性에 따라 크게 影響을 받는 것으로 泥炭土는 는, 밭토양에 비해 有機物 含量이 많고 CEC가 크기 때문에 더욱 많은 量의 Cd를 흡착한 것으로 여겨 진다.

2. 土壤中 Cd의 化學的 形態別 分布

Cd를 포화시킨 泥炭土를 供試材料로 하여 토양 중에 存在하는 Cd의 化學的 形態別 分布를 連續浸 出法으로 定量한 결과는 Table 3과 같았다.

抽出된 Cd의 여러가지 Fraction들 중에서 置換吸 着態와 相關이 높은 KNO₃+H₂O Fraction은 重金屬 汚染地⁹⁾ 또는 Sludge나 이를 試用한 土壤中¹⁰⁾ 置 換吸着態의 比率보다 비교적 높은 傾向을 보였다. 이는 本 研究에 사용한 Cd포화 泥炭土는 Cd으로 포화시킨 後 過剩의 鹽을 완전히 除去하고 건조시 켜기 때문에 置換吸着態의 비율이 비교적 높았던 것으로 思料된다. 또한 Cd의 化學的 形態別 含量은 EDTA>NaOH>HNO₃의 順으로 Schalscha들의 報告¹¹⁾ 와 一致하는 傾向이었다.

3. 灌水處理

土壤의 還元狀態와 酸化狀態가 토양중 Cd의 存 在形態에 미치는 影響을 조사하기 위해 Cd포화 泥 炭土를 灌水處理하고 化學的 形態別 Cd含量을 測 定한 결과는 Table 4와 같았다.

KNO₃ Fraction은 乾燥狀態가 灌水狀態에 비해 많았으며 EDTA 및 NaOH Fraction은 비슷한 水準 이었다.

이는 汚染土壤을 灌水시킴으로서 토양은 還元狀 態로 되고 土壤膠質 中에 존재하는 Fe는 溶解도가 점차 증가되어 토양용액 中으로 溶出됨에 따라 생 성된 陰電荷의 不足量을 補充하기 위해 Cd가 固定 되었기 때문에 思料된다.

따라서 重金屬 汚染農耕地의 重金屬 被害를 輕 減시키기 위해서는 토양의 灌水處理도 한 方法이 될 수 있음을 示唆한다.

4. 石灰處理

Cd 汚染土壤에 대한 pH의 影響을 조사하기 위해 Cd포화 泥炭土에 消石灰를 pH 7.0 이되게 처리한 것(石灰處理 I)과 pH 7.5가 되게 처리한 것(石灰 處理 II) 을 사용하여 化學的 形態別 Cd 含量을 測定한 결과는 Table 5와 같았다.

石灰處理에 의해서 KNO₃ Fraction은 減少하였고 NaOH, EDTA 및 HNO₃ Fraction은 다소 增加하는 傾向이었다. 이러한 結果는 토양의 pH 上昇에 의한 Cd의 溶解度 減少때문으로 思料되며 pH가 증가할 수록 植物體가 吸收하기 쉬운 KNO₃ Fraction은 減少하지만 NaOH, EDTA 및 HNO₃ Fraction은增加하여 植物이 吸收하기 어려운 形態로 變한다는 것을 示唆해 주고 있다.

5. Chelate劑 處理

Cd 汚染土壤에 대한 Chelate 劑의 影響을 조사

Table 4. Distribution of sequentially extracted Cd from Cd-peat under dried and submerged conditions

(Unit : $\mu\text{g/g}$)

Sample	Extractant				
	KNO ₃	H ₂ O	NaOH	EDTA	HNO ₃
Dried	2519	7	201	4735	116
Flooded	1736	15	259	4948	542

Table 5. Distribution of sequentially extracted Cd from Cd-peat amended with Ca(OH)₂ (Unit : μg/g)

Sample	Extractant				
	KNO ₃	H ₂ O	NaOH	EDTA	HNO ₃
Control	2519	7	210	4735	116
Liming I*	1796	8	255	5334	165
Liming II**	1583	8	299	5453	209

*,**As adjusted pH by addition with Ca $\frac{1}{4}$ OH $\frac{3}{2}$ up to pH 7.0 and pH 7.5 respectively.

Table 6. Distribution of Sequentially extracted Cd from Cd-peat amended with chelates (Unit : μg/g)

Sample	Extractant				
	KNO ₃	H ₂ O	NaOH	EDTA	HNO ₃
Control	2519	7	210	4735	116
Humic acid	3194	15	477	3981	204
Fulvic acid	3054	98	243	3457	1092
EDTA	7506	92	16	146	76

하기 위하여 天然 Chelate劑인 Humic acid, Fulvic acid와 人工 Chelate劑인 EDTA를 Cd으로 포화된 泥炭土에 重量으로 10%되게 처리하여 化學的 形態別 Cd 함량을 測定한 결과는 Table 6과 같았다.

Humic acid와 Fulvic acid의 처리에 의해서 KNO₃와 NaOH Fraction은 增加하는 경향을 보였으나 EDTA Fraction은 오히려 減少하는 경향을 보였다. 또한 EDTA 처리에 의해서 Cd는 90%이상 KNO₃ Fraction으로 존재하였다. 이러한 結果는 Cd과 EDTA 사이의 結合력이 토양의 다른 構成成分들과의 結合력보다 크므로 土壤中에 존재하는 여러가지 形態의 Cd에 Ligand로 作用하여 水溶性 Complex를 形成¹²⁾하기 때문으로 思料된다.

따라서 中금속으로 汚染된 農耕地에 그 汚染을 除去하거나 輕減시키기 위해 Chelate劑를 施用할 경우에는 充分한 量의 灌溉水를 供給하여 形成된 水溶性 complex를 洗滌하는 것도 한 方法이 되리라고 思料된다.

6. 粘土鑛物의 處理

Cd 汚染土壤에 대한 粘土鑛物의 客土에 의한 影響을 조사하기 위해 Kaolinite, Montmorillonite 및 Zeolite를 Cd으로 포화된 泥炭土에 重量으로 10%되게 처리하여 化學的 形態別 Cd含量을 分析한 결과는 Table 7과 같았다.

Kaolinite의 처리에서는 Fraction別로 큰 差가 없었다. 그러나 Montmorillonite와 Zeolite의 처리에 의해서는 KNO₃와 EDTA Fraction에서는 다소 減少하였으나 HNO₃ Fraction은 크게 增加하였다. 이러한 結果는 Kaolinite보다 Montmorillonite와 Zeolite의 CEC가 월등히 크기 때문에 더 많은 量의 Cd를 吸着한 때문으로 思料된다.

따라서 中금속으로 汚染된 農耕地에 汚染을 輕減시키기 위한 方法으로 粘土鑛物을 客土하고자할 경우에는 可能한 CEC가 큰 粘土鑛物을 客土하는 것이 바람직하리라 判斷된다.

要 約

中금속 汚染 農耕地의 中금속 피해를 輕減하거나 除去하는 方案을 摸索하기 위하여 Cd 汚染土壤에 여러가지 理化學的 處理를 行하고 連續分別抽出法으로 Cd의 化學的 形態別 變化樣相을 分別定量하였다.

土壤 中에 存在하는 Cd의 形態는 土壤의 理化學的 特性에 따라 影響을 받았으며 吸着樣相은 Langmuir 式에 符合되었다.

化學的 形態別 Cd함량은 EDTA>NaOH>HNO₃ Fraction의 順이었다.

Table 7. Distribution of sequentially extracted Cd from Cd-peat amended with clay minerals (Unit : μg/g)

Sample	Extractant				
	KNO ₃	H ₂ O	NaOH	EDTA	HNO ₃
Control	2519	7	210	4735	116
Kaolinite	2536	8	230	4646	312
Montmori-llonite	2276	15	256	2419	2706
Zeolite	2271	8	302	2881	2127

植物에 대한 吸收可能性은 Cd 汚染土壤을 湛水 狀態로 하여 還元시키거나, 石灰를 施用하여 pH를 上昇시키거나, EDTA와 같은 Chelate劑의 處理 및 Montmorillonite나 Zeolite같이 CEC가 높은 優良 粘土鑛物을 客土함으로서 KNO₃ Fraction을 減少시킬 수 있어 重金屬汚染 輕減方案으로 推薦할 만 하였다.

參考文獻

1. Hickey, M. G. and Kittrick, J. A.(1984) : Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals, *J. Environ. Qual.*, 13, 372.
2. Soon, Y. K. and Bates, T. E.(1982) : Chemical pool of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indication of their availability to Plants, *J. Soil sci.*, 33, 477.
3. 김복영, 김규식, 김복진, 한기학(1978) : 重金屬 元素의 水稻에 의한 吸收 및 數量에 관한 研究, 農事試驗研究報告書(農業技術論), 20, 1.
4. 崔 炬, 金鼎濟, 申榮五(1985) : 土壤學實驗, 螢雪 出版社, 서울, p. 6~92.
5. Stover, R. C., Sommer, L. E. and Silveira, D. J. (1976) : Evaluation of metals in waste water sludge, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48, 2165.
6. Lund, L. J., Page, A. L. and Sposito, G.(1980) : Determination and prediction of chemical forms of trace metals in sewage sludge and sludge-amended soils, Final technical report, Grant No. R804516010, USEPA, Cincinnati, Ohio.
7. 李楨栽, 崔炬(1986) : 琴湖江 및 그 支流의 河床堆積汚泥中 重金屬(Zn, Cu, Cd, Pb) 分布와 그 形態, 韓國環境農學會誌, 5, 30.
8. Lisk, D. J.(1972) : Trace metals in soils, plants and animals. *Adv. Agron.*, 24, 267.
9. 柳順昊, 金啓植, 玄海南(1985) : 亞鉛鑛山 周邊 土壤中 카드뮴, 亞鉛, 구리 및 亞鉛의 化學的 形態別 含量, 韓國環境農學會誌, 4, 71.
10. Sposito, G., Lund L. J. and Chang, A. C.(1982) : Trace metals chemistry in arid-zone field soil amended with sewage sludge : I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and in solid phase, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 260.
11. Schalscha, E. B., Morales, M., Ahumada, I., Schrado, T. and Pratt, P. E.(1980) : Fractionation of Zn, Cu, Cr and Ni in waste waters, solids and in soil, *Agrochemica*, 24, 361.
12. Cox, F. R and Kamprath. E. J.(1972) : Micronutrient soil tests, P. 289~313, In Mortvedt, J. J. et al.(ed.), *Micronutrient in agriculture*, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis.