

중금속이 토양용액 중 화학종 변화에 미치는 영향

양재의 · 이기원 · 김정제 · 임형식

Changes of Chemical Species in Soil Solution Induced by Heavy Metals

Jae-E. Yang, Ki-won Lee, Jeong-Je Kim and Hyung-Sik Lim

Abstract

Chemical assessment of soil pollution with heavy metals was made by analyzing the changes in pH, ionic strength, cationic concentration and chemical species in the soil solution. Saturated pastes of the unpolluted soils were made by adding solutions containing Cu or Cd and the final Cu or Cd concentrations were in the range of 0 to 400 mg/kg. After equilibrating for 24 hours at 25°C, the soil solution was extracted from the saturated pastes by the vacuum extraction method and analyzed for pH, electrical conductivity, Cu, Cd, cations and inorganic ligands. Chemical species in soil solution were calculated by the GEOCHEM-PC program employing the input variables of pH, ionic strength (μ), molar concentrations of cations and ligands. Increasing Cu or Cd additions lowered pH of the soil solution but increased concentrations of Ca, Mg and K resulting in increases of μ of the soil solution. Effects of Cu on lowering pH and increasing μ were greater than those of Cd. Concentrations of Cu or Cd in soil solution were relatively very low as compared to those of additions, but increased linearly with increasing additions representing that concentrations of Cu were higher than those of Cd. At 400 mg/kg additions, concentrations of Cu were in the range of 0.51 to 11.70 mg/L but those of Cd were 34.4 to 88.5 mg/L. Major species of Ca, Mg and K were free ions and these species were equivalent to greater than 95 molar % of the existing respective molar concentrations. These cationic species were not changed by Cu or Cd additions. Major species of Cu in lower pH soils such as SiCL and SL were free Cu^{2+} (>95 molar %), but those in LS having a higher pH were free Cu^{2+} and Cu-hydroxide complex. At 100 mg Cu/kg treatment, Cu^{2+} and Cu-hydroxide complex were equivalent to 73 and 22.4 molar %, respectively. These respective percentages were decreased and increased correspondingly with increasing Cu treatments. Major species of Cd in soil solution were free Cd^{2+} and Cd-chloride complex, representing 79 to 85 molar % for Cd^{2+} and 13 to 20 % for Cd-chloride complex at 10 mg Cd/kg treatment. With increasing Cd additions to 400 mg/kg, Cd^{2+}

* 강원대학교 농화학과(Dept. of Agric. Chem., Kangwon National Univ., Chuncheon, Korea 200-701).

○ This paper was supported in 1994 by the Non-directed Research Fund (Project Number: 01-G-0012), Korea Research Foundation.

species decreased to 40~47% but Cd-chloride complexes increased to 53~60 molar %. These results demonstrated that soil contamination with heavy metals caused an adverse effect on the plant nutritional aspects of soil solution by lowering pH, increasing cations temporarily, and increasing free metal concentrations and species enough to be phytotoxic.

서 론

중금속은 토양을 오염시키는 대표적인 물질로서, 광산, 제련소, 금속공업 등의 산업활동으로 인해 발생하는 폐수, 폐기물, 대기 등을 통해 토양환경으로 유입되는데 그량이 증가하고 있는 실정이다^{1,2,3,4}. 농경지 토양이 중금속으로 오염될 경우 작물생육 및 미생물의 활성 저해, 먹이연쇄를 통한 인체로의 유입 등의 문제를 초래할 수 있기 때문에⁴, 중금속에 의한 토양오염은 환경적 뿐 아니라 인축 건강 측면에서 관심이 되고 있다.

중금속에 의한 토양오염은 토양을 황산, 염산, 질산 등의 산용액으로 추출하여 얻는 중금속량을 기준으로 평가해 오고 있다^{2,4,5,6}. 그러나 이수치는 토양에 존재하는 중금속 함량에 대한 지표는 될 수 있으나 중금속의 독성 및 생물유효성에는 절대적인 기준이 되지 못하고 있다^{3,7,8,9,10}. 토양에 유입된 중금속은 선택성이 높아서 대부분이 토양의 점토광물, 산화물, 유기물 등에 흡착되거나, 음이온 무기 또는 유기리간드와 결합하여 침전 또는 가용성, 비가용성 착화물을 형성한다^{11,12,13}. 이러한 화합물의 용해도 상수(K_{sp})는 매우 작기 때문에^{14,15}, 비록 토양에는 다량의 중금속이 존재하더라도 이동이 적고 토양용액 중의 농도는 매우 낮다¹⁶.

중금속이 식물에 의해 이용되기 위해서는 토양용액에 뿌리가 흡수할 수 있는 형태로 존재하여야 한다¹⁷. 토양용액 중의 농도 및 화학 형태는 pH, 이온강도, 리간드의 종류 및 농도와 같은 많은 환경요인에 크게 영향을 받게 되고^{9,10,12,17}, 용액 중 금속이온의 화학적 형태 변화에 따라 식물체 및 미생물에 대한 생물유효성(bioavailability) 및 독성이 달라진다고 보고되고 있다^{7,8,9,18}. Ribo 등¹⁸에 의하면 Hg의 미생물에 대한 독성은 용액 중 coun-

ter ligand ion의 종류와 농도에 따른 Hg의 화합물형태 변화(speciation)에 따라 크게 달라지고 있음을 보고했다. 최근에는 금속과 영양소이온의 화학종 변화를 구명하여 생물체에 대한 유효성과 독성을 판정하는 도구로 활용하고 있다^{9,19}. 토양중 중금속의 생물유효성을 효과적으로 진단하기 위해서 토양중 중금속을 분획화(fractionation)시켜서 수용성, 치환성, 유기적 결합, 내포, 잔유성 분획물로 구분하여 측정하고 있다^{3,12,20}. 또한 수질이나 토양환경에서의 중금속의 화학적 형태변화를 구명하기 위해서 GEOCHEM, SOILCHEM, MINETQA 2, ALCHEMI, C-SALT 등과 같은 많은 modeling program이 사용되고 있는 실정이다²¹.

본 연구의 목적은 토양이 중금속으로 오염되었을 때 토양용액의 화학적 특성변화와 중금속 및 영양소 이온의 화학적 형태 변화를 산출하여 중금속에 의한 토양오염을 화학적으로 평가하는 데 있다.

재료 및 방법

1. 공시토양

공시토양은 이화학적 특성이 다르고 천연부존량을 기준으로 하여 중금속으로 오염되지 않은 밭토양을 강원도 춘천시와 정선군에서 채취하여 사용하였다. 표준 분석법⁶에 따른 토양의 이화학적특성은 <표 1>과 같다.

2. 실험방법

토양용액은 공시토양을 포화반죽으로 만든 후 추출했다. 포화반죽은 음건한 공시토양에 미리 측정된 수분함량에 상응하는 부피의 용액을 가해 조제했다. 가한 용액은 Cu 또는 Cd를 함유하고 있어서 일정부피를 가해

Table 1. Chemical and physical properties of the experimental soils*

Soil Texture	pH (1 : 5)	Clay %	O.M. %	Exc. Ca ——cmol(+)/kg——	Exc. Mg	Exc. K	DTPA-Cu* mg/kg	DTPA-Cd* mg/kg
Sity Clay Loam(SiCL)	5.3	37.3	5.5	5.05	1.74	0.74	0.157	0.038
Sandy Loam(SL)	5.8	17.5	3.7	3.74	0.90	0.58	0.368	0.038
Loamy Sand(LS)	6.9	8.5	2.1	2.66	0.87	0.38	0.930	0.070

* Soils were analyzed by the standard methods⁽⁶⁾.

Diethylene triamine pentaacetic acid extractable Cu or Cd⁽⁵⁾.

포화반죽을 만들었을 때 중금속 농도는 0, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 400mg/kg(soil)가 되었다. 사용한 Cu 또는 Cd은 특급 염화물을 사용했다. 제조한 포화반죽 시료를 용기에 넣고 마개를 닫은 후 25℃ 항온기에서 24시간동안 평형을 유지시켰다. 그 다음 토양용액을 감압추출법으로 추출하고 膜여과지(0.45μm)로 여과했다. 추출 즉시 토양용액의 pH와 전기전도도(electrical conductivity)를 측정했다. 토양용액 중의 양이온은 원자흡수 분광광도계로 측정했고, sulfate, chloride, carbonate, phosphate 등의 주된 음이온은 각각 turbidimetry, argentometry, titration method, colorimetry에 의해 분석했다^(5,22).

3. 토양용액 중 화학종 계산

토양용액 중의 화학종은 GEOCHEM-PC⁽²³⁾를 사용하여 계산했다. GEOCHEM-PC는 GEOCHEM program⁽²⁴⁾을 개선한 PC용 software로 토양용액, 수경재배액, 수계환경에서의 화학평형 및 화학종 변화를 계산하기 위한 목적으로 활용되고 있다. 이 program에는 광범위한 종류의 금속이온, 리간드, 錯化物, 고체(solid)에 대한 database를 포함하고 있어서 사용자의 목적에 부합한 평형계산을 가능케 하고 있다. 입력변수는 pH, 이온강도(ionic strength), 양이온의 종류 및 농도(M), 리간드의 종류 및 농도(M)였다. 금속이온과 리간드사이의 안정화상수는 program의 database를 사용했으며, 이온강도는 측정된 전기전도도 값에 Griffin과 Jurinak의 방법⁽²⁵⁾에 따라 0.013을 곱한 값을 사용했다.

결과 및 고찰

1. 중금속에 의한 토양용액의 중금속 농도, pH 및

이온强度 변화

〈표 2〉는 토양에 Cu 또는 Cd을 0~400mg/kg범위로 처리하여 추출한 토양용액 중의 Cu, Cd농도 및 pH와 이온강도(ionic strength)의 변화를 보여주고 있다. 토양용액 중의 Cu와 Cd의 농도는 가해준 량에 비하여 매우 소량 존재하였고, Cu보다는 Cd의 농도가 상대적으로 높았다. 이는 토양에 대한 Cu의 선택성이 Cd보다 높아 Cu를 강하게 흡착하는 특성에 기인된 것으로⁽¹³⁾, 이는 토양용액을 비혼합용액치환법(Immiscible Liquid Displacement method)에 의해 추출했을 경우와 같은 결과⁽¹⁶⁾를 보여주었다. 공시토양은 天然賦存량을 기준으로 할 때(표1), Cu나 Cd에 오염되지 않은 토양으로 판단된다. 이 토양에 Cu를 0~40mg/kg범위로 처리했을 경우 토양용액 중의 Cu는 검출 한계이하의 농도로 존재했으나 80mg/kg 이상으로 처리량을 증가시킬수록 Cu의 농도는 증가했다. Cu를 400mg/kg 처리했을 때 토양용액 중의 Cu 농도는 SiCL토양의 경우 11.7mg/L에 불과했고 가해준 Cu의 대부분이 흡착되었다. SiCL 토양의 용액 중 Cu의 농도가 LS 토양용액에서 보다 높았다. 따라서 Cu가 SiCL토양보다 LS 토양에 더 많이 흡착되는 것으로 해석될 수 있어 일반적인 batch시험과는 상이한 결과를 보여주었다. 이는 포화반죽으로 부터 토양용액을 감압추출할 때 SiCL토양으로부터 추출되는 용액의 량이 LS토양으로부터 추출되는 량보다 훨씬 소량이어서 토양용액의 희석효과(dilution effect)에 기인되었기 때문이다.

토양용액중의 Cd은 무처리에서 검출되지 않았으나 Cd 처리량이 10mg/kg부터 증가할수록 Cd 농도는 증가했다. 같은 mg/kg처리를 기준하여 비교할 때 토양용액 중 Cd의 농도는 Cu보다 훨씬 높아서 이들 금속들에 대한

Table 2. Concentrations of Cu and Cd, pH, and ionic strength(μ) of soil solution as affected by metal treatments in three soils.

Metal	Conc. mg/kg	SiCL			SL			LS		
		Metal mg/L	pH	μ mol/L	Metal mg/L	pH	μ mol/L	Metal mg/L	pH	μ mol/L
Cu	0	ND	5.25	0.040	ND	5.84	0.015	ND	6.86	0.004
	10	ND	4.70	0.051	ND	5.57	0.016	ND	6.71	0.005
	20	ND	4.75	0.036	ND	5.73	0.015	ND	6.59	0.006
	40	0.07	4.73	0.036	0.06	5.61	0.018	ND	6.72	0.010
	80	0.19	4.65	0.040	0.13	5.50	0.024	0.06	6.72	0.016
	100	0.32	4.63	0.039	0.13	5.37	0.026	0.06	6.42	0.023
	200	1.72	4.62	0.040	0.60	4.81	0.040	0.13	6.81	0.038
	400	11.70	4.16	0.068	0.51	4.44	0.062	10.26	5.99	0.074
Cd	0	ND	5.25	0.040	ND	5.84	0.015	ND	6.86	0.004
	10	0.23	5.12	0.039	1.01	5.60	0.014	0.11	6.81	0.004
	20	0.79	4.82	0.038	0.34	5.57	0.018	0.34	6.71	0.006
	40	2.02	4.89	0.043	1.46	5.96	0.018	0.23	6.68	0.009
	80	9.01	4.78	0.045	1.57	6.06	0.025	1.46	6.59	0.014
	100	13.51	4.61	0.050	2.02	6.01	0.022	1.46	6.71	0.018
	200	34.42	4.47	0.053	12.85	5.85	0.035	9.01	6.48	0.030
	400	88.47	4.50	0.068	68.05	5.63	0.052	34.42	6.38	0.060

ND : Not Detected

토양의 선택성 차이를 볼 수 있었다. 토양환경에서 Cd이 100ppm이상 존재하는 것은 극히 드문 경우이나 토양에 100ppm 처리했을 때 토양용액 중의 Cd의 농도는 LS토양에서 1.5ppm이었고 특히 SiCL의 경우 13.5ppm에 달했다.

중금속에 의한 토양이나 저질(sediment)의 오염도 평가는 그 환경에 존재하는 총량분석에 의존하고 있는 실정이다^{2,3,4,5,6}. 그러나 대부분의 중금속은 토양입자에 강하게 흡착되거나 복합체를 형성하고 있기 때문에 중금속의 생물체에 대한 독성은 수용액 중 금속의 농도와 화학적 형태에 크게 의존한다고 알려지고 있다^{7,8,9,12,18,19}. 수용액 상태 하에서 Cu와 Cd은 매우 독성이 강한 금속으로 분류되어 생물체에 대한 독성한계값도 주로 ppb단위로 보고되고 있다^{3,7,12}. 따라서 Cu와 Cd과 같은 중금속이 토양에 유입될 경우, 토양용액 중의 이들의 농도는 일반적으로 낮을 수도 있지만 천연부존량을 상회하는 수준에서부터는 독성을 보여줄 수 있는 한계농도 이상으로 토양용액에 존재할 수 있음을 보여주고 있다.

총량 분석보다는 중금속의 유입에 따른 토양 용액 중의 중금속의 농도와 화학적형태변화를 예측하는 것은 오염도의 예측과 평가의 지표로 활용할 수 있으리라 기대된다.

토양용액의 pH는 중금속의 처리량이 증가할수록 낮아져서 SiCL과 SL토양의 경우 400mg Cu/kg 처리에 의해 4.1~4.4까지 감소했다. 이는 가해진 중금속이 토양에 흡착되면서 H⁺와 다른 양이온을 토양용액으로 방출했기 때문(표 3)으로 생각된다. 따라서 토양용액의 이온강도(μ)는 중금속의 처리량 증가에 따라 증가되었다. 중금속의 처리에 따른 양이온 치환현상은 화학양론적으로 일어나기 때문에 흡착된 중금속의 mol수와 토양용액 중 증가된 양이온의 mol수(표 3)의 차이를 고려할 때 이는 주로 H⁺으로 간주될 수 있으므로 Cu 또는 Cd에 의한 pH의 감소를 설명할 수 있었다. 높은 농도의 Cu와 Cd의 처리에 의한 pH의 감소는 식물뿌리의 성장에 해를 끼칠 수도 있는 범위로 간주되므로^{13,17} 중금속은 식물영양에 부정적인 영향을 미칠 수 있다고

Table 3. Concentrations of cations and anions in soil solution as influenced by Cu or Cd treatments in three soils

Metal	Conc. mg/kg	SiCL					SL					LS				
		Ca	Mg	K	SO ₄	PO ₄	Ca	Mg	K	SO ₄	PO ₄	Ca	Mg	K	SO ₄	PO ₄
Cu	0	195.91	60.99	74.42	10.76	0.97	81.58	26.62	11.00	6.79	0.97	31.73	10.12	11.00	6.79	3.86
	10	205.15	54.35	83.50	12.64	1.09	112.62	27.87	11.00	6.79	0.97	37.28	10.60	11.00	17.45	2.86
	20	204.95	55.62	83.50	9.81	0.97	123.48	29.19	11.00	6.79	0.97	48.03	13.04	11.00	16.68	2.86
	40	214.61	59.60	83.50	9.81	0.97	141.78	35.09	11.00	6.79	0.97	74.40	22.65	11.00	16.68	1.94
	80	229.62	62.41	87.43	8.75	0.97	174.44	45.21	25.80	40.92	0.97	129.30	38.48	15.90	19.58	2.86
	100	240.82	63.86	93.69	9.81	0.97	200.28	48.44	25.80	38.19	0.97	166.58	54.35	15.90	19.58	1.94
	200	324.85	82.27	107.57	9.81	0.97	317.46	70.02	30.31	27.03	0.97	289.52	88.16	20.49	15.56	0.97
	400	418.51	103.58	132.35	8.75	0.97	491.72	101.22	39.96	27.03	0.97	604.97	153.21	30.31	16.68	0.97
Cd	0	195.72	60.99	74.42	10.76	0.97	81.58	26.62	11.00	6.79	0.97	31.73	10.12	11.00	6.79	3.86
	10	200.28	55.62	87.43	9.81	0.97	85.42	27.24	11.00	6.79	0.97	31.73	11.35	11.00	6.79	2.86
	20	209.72	58.24	87.43	9.81	0.97	129.30	34.29	15.90	6.79	0.97	48.03	14.63	11.00	6.79	4.75
	40	224.73	65.35	93.69	9.81	0.97	135.40	35.09	15.91	6.79	0.97	59.09	18.84	11.00	6.79	2.86
	80	240.80	66.87	93.69	9.81	0.97	162.80	47.34	20.49	6.79	0.97	102.70	32.00	11.00	6.79	3.86
	100	282.93	76.78	93.69	10.76	0.97	174.44	41.23	20.49	6.79	0.97	117.93	39.37	15.91	6.79	2.86
	200	289.52	76.78	98.10	9.81	0.97	229.96	60.99	25.80	6.79	0.97	246.42	82.27	15.91	6.79	2.86
	400	340.16	75.03	117.95	9.81	0.97	348.09	86.15	34.80	6.79	0.97	400.00	124.65	20.49	6.79	1.94

판단된다. 중금속에 의한 pH의 감소 및 이온강도의 증가는 Cu에 의한 영향이 Cd에 의한 것보다 더 컸다. 이는 Cu가 Cd보다 토양에 많이 흡착되었기 때문에 Cu의 영향은 토성이 미세할수록 커서 SiCL>SL>LS 順이었다. pH 및 μ에 대한 Cd의 영향도 SiCL 토양에서 가장 컸다.

2. 중금속에 의한 토양용액의 양이온 및 음이온 농도변화

〈표 3〉은 중금속에 의한 토양용액 중 주된 양이온 및 음이온의 변화를 보여주고 있다. Cu에 의해 Ca, Mg, K의 농도는 증가했고 증가폭은 Ca>Mg>K의 順이어서 2가 양이온의 증가가 1가 양이온의 증가보다 뚜렷했다. 중금속에 의한 양이온의 증가는 토양의 영양소에 대한 완충용량이 비교적 적은 사질토양에서 현저했다. K의 변화는 Cu의 처리농도가 40~80ppm 까지는 큰 변화가 없었다. Cd의 처리도 이와 비슷한 결과를 보여 주었으나 Cu의 영향보다는 상대적으로 매우 적었다. 음이온인 황산, 인산이온은 Cu나 Cd의 증가에 의해 거의 영향을 받지 않았다. 중금속 처리에 의한 토양용액 중 양이온

농도의 증가는 중금속이 흡착되면서 양이온을 치환시켜 이를 토양용액으로 방출했기 때문으로 〈표 2〉에서 보여준 토양용액의 이온강도의 증가를 뒷받침해 주고 있다. 유효태 식물영양소는 토양용액에 흡수될 수 있는 형태로 존재하는 이온임을 감안할 때¹⁷⁾, 중금속에 의한 주된 영양소의 증가는 식물영양에 긍정적인 영향으로 평가될 수 있으나, 이는 단기적인 측면에서의 효과라고 볼 수 있다. 중금속에 의해 방출된 영양소가 뿌리에 의해 흡수되거나 혹은 유실되면 토양이 지속적으로 공급해 주어야 할 토양의 영양소 용량이 급격히 감소하므로²⁶⁾, 중금속이 토양에 유입될 경우 토양용액의 이온농도는 장기적인 측면에서 볼 때 감소되어 식물영양에 불리한 효과를 초래해 줄 것으로 판단된다.

3. 중금속에 의한 토양용액 중 화학형태의 변화

중금속에 의한 토양용액 중 이온의 화학형태 변화는 추출한 토양용액의 pH, 이온강도, 중금속 (Cu, Cd) 농도, 양이온(Ca, Mg, K) 농도, 음이온 무기리간드(Cl, OH, SO₄, PO₄) 농도 등을 입력변수로 사용하여 GEOCHEM-

PC 프로그램²³⁾에 의해 계산했다. 양이온과 음이온 사이의 안정화 상수(stability constants)는 program의 database를 활용했으며 이들은 열역학적으로 zero 이온 강도의 안정화 상수였으나 토양용액의 이온강도를 고려하여 조건 안정화 상수로 전환하여 계산했다. 이 논문의 계산에서는 금속이온과 무기리간드 사이의 speciation을 산출하려는 목적에 따라, 음이온 중 무기리간드만 고려한 제약성을 포함하고 있다. 그러나 토양용액 중에는 아미노산, 부식산등의 수용성 유기리간드가 존재할 수

있고^{27,28)}, 금속과 유기리간드 사이의 복합체 형성은 이들 유기리간드의 농도와 종류, 안정화상수의 크기에 따라 무기리간드와의 복합체 보다 주된 화합물을 형성할 수 있으므로 이에 관한 연구도 수반되어야 할 것이다.

〈표 4〉는 토양용액 중 주된 양이온 영양소인 Ca, Mg, K의 화합형태가 Cu와 Cd의 처리에 의한 변화를 molar %로 표시해 주고 있으며, 〈표 5〉는 중금속 처리에 따른 토양용액 중 Cu와 Cd의 화합물형태 변화를 보여주고 있다. 〈표 4와 5〉에서는 Ca, Mg, K, Cu, Cd, Cl, SO₄,

Table 4. Molar percentages of Ca, Mg and K species in the soil solution of Loamy Sand (LS) soil as influenced by Cu or Cd treatments.

Metal	Conc. mg/kg	Ca			Mg			K		
		free ion	Cl complex	SO ₄ complex	free ion	Cl complexd	SO ₄ complex	free ion	Cl complex	SO ₄ complex
Molar %										
Cu	0	99.9	0.00	0.1	98.8	0.1	0.6	99.9	0.02	0.04
	10	98.1	0.02	1.7	98.2	0.2	1.3	99.8	0.05	0.09
	100	98.9	0.11	0.9	98.3	0.9	0.7	99.6	0.27	0.06
	200	99.3	0.18	0.5	98.2	1.3	0.4	99.5	0.41	0.04
	400	99.2	0.42	0.3	97.0	2.7	0.3	99.0	0.90	0.03
Cd	0	99.9	0.00	0.1	98.8	0.1	0.6	99.9	0.02	0.04
	10	99.5	0.01	0.4	98.9	0.1	0.5	99.9	0.03	0.04
	100	99.4	0.11	0.4	98.6	0.9	0.3	99.7	0.24	0.03
	200	99.7	0.13	0.3	98.6	1.1	0.2	99.6	0.31	0.02
	400	99.7	0.17	0.2	98.6	1.3	0.1	99.5	0.41	0.02

Species were calculated by GEOCHEM-PC(Parker et al., 1995) based on the stability constants in the data base.

Table 5. Molrrr percentages of Cu and Cd species in soil solution of three soils as affected by metal treatments.

Metal	Conc. mg/kg	SiCL complexes				SL complexes				LS complexes			
		free	Cl	SO ₄	OH	free	Cl	SO ₄	OH	free	Cl	SO ₄	OH
Molar %													
Cu	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	100	96.5	1.3	0.4	0.0	95.6	1.7	2.0	0.3	72.8	1.8	0.8	22.4
	200	95.4	2.5	0.4	0.0	95.6	2.7	1.1	0.3	75.3	2.8	0.5	20.5
	400	95.1	3.1	0.2	0.0	94.6	4.3	0.8	0.0	90.9	6.8	0.4	1.7
Cd	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	10	79.1	19.6	0.4	0.0	79.4	19.8	0.5	0.0	85.4	12.8	0.9	0.0
	100	72.6	26.3	0.3	0.0	60.7	38.8	0.3	0.0	50.1	49.4	0.3	0.0
	200	66.0	33.0	0.3	0.0	52.8	46.9	0.2	0.0	44.8	54.9	0.2	0.0
	400	46.7	52.8	0.5	0.0	39.5	60.3	0.1	0.0	39.5	60.3	0.1	0.0

NA : Not available for the species calculations due to the presence of the non-detectable amounts of Cu and Cd in soil solution.

OH 이외의 양이온 및 리간드와의 형태변화를 보고하지 않았는데 이는 포함시킨 형태들이 시료의 토양용액에 존재하는 주된 것임과 동시에 다른 형태의 분획은 매우 낮았기 때문이다.

토양용액 중 Ca, Mg, K의 주된 화학적 형태는 이들 각 양이온 몰농도의 99% 이상이 free ion형태로 존재했고 소량이 chloride, sulfate 화합물을 형성하고 있었다. 이들 양이온이 주로 free ion형태로 존재하는 것은 counter ligand 사이의 안정화 상수(K_f) 보다 용해도곱 상수(K_{sp})가 훨씬 크기 때문이다.^{14,15)} 그러나 이들의 화학종은 Cu와 Cd의 첨가에 의해 영향을 거의 받지 않았다. 양이온들의 소량이 Cl 또는 sulfate와 복합체를 형성했으나 이들의 molar %는 토성에 따라 약간의 변화를 보여주었다. 이는 Farrell등²⁷⁾이 自然淸淨水(freshwater) 저니토(sediment)의 공극수(interstitial water) 중 Ca, Mg, K의 주된 형태가 free ion의 형태라고 보고한 것과 일치했다. 한편 이들 공극수중 Ca, Mg 중 일부 분획이 $CaCO_{3(s)}$, $MgCO_{3(s)}$ 를 형성한다고 보고했다. 본 연구에서는 양이온과 탄산이온과의 복합체 형성이 주된 형태로 산출되지 않았는데 이는 토양을 포화반죽으로 만든 후폐쇄적 방법으로 평형을 유지시켰기 때문이다. 그러나 자연환경과 같은 개방상태에서는 양이온과 탄산이온과의 안정화상수(K_f)가 매우 큰 편이므로^{14,15)}, 탄산화합물이 주된 화학형태가 될 수 있었다²⁷⁾.

토양용액 중 Cu의 화학형태 변화는 토성과 토양의 pH에 영향을 받았다(표 5). pH가 각각 5.3, 5.8인 미사질식양토(SiCL)와 사질양토(SL)에서 Cu를 100mg/kg 처리했을 때, 토양용액 중 Cu 몰농도의 96%가 free Cu^{2+} 로 존재했으며, 이는 Cu의 처리농도가 400mg/kg으로 증가했을 때 약 1% 内外만 감소했다. 이 두 토양에서 Cu의 처리량이 증가할 수록 Cu-chloride 복합체를 형성하는 molar %는 다소 증가했으나 이는 염화물 형태 첨가에 의한 Cl농도의 증가에 기인한 것이고 400mg Cu/kg 처리에서도 3~4 molar %에 불과했다. Cu-sulfate 복합체는 두 토양에서 2 molar % 이하로 Cu의 처리량 증가에 따라 다소 증가하는 경향이였다. 한편 두 토양의 pH가 산성이기 때문에 Cu-hydroxide의 복

합체 형성은 불과 0.3 molar %에 불과했다. 두 토양에서 고려한 무기 리간드 중 Cu-hydroxide의 복합체 형성은 불과 0.3 molar %에 불과했다. 두 토양에서 고려한 무기 리간드 중 $Cu(OH)_2$ 의 안정화상수($K_f: 2 \times 10^{19}$) 및 Cu-pyrophosphate와의 안정화상수(K_f : 약 1.0×10^9)는 $CuCl_2$ 의 안정화상수($K_f: 0.25$)보다 훨씬 큰 것으로 알려지고 있으나^{14,15)}, Cu-hydroxide 및 Cu-phosphate의 복합체 molar %가 Cu-chloride 복합체 molar %보다 낮은 것은 pH가 산성이고 정인산(Orthophosphate)의 토양용액 중 농도가 미량이었기 때문으로 간주된다.

토양의 pH가 중성에 가까운 양질사토(LS)에서 Cu를 100mg/kg 처리했을 때 토양용액 중 Cu 몰농도의 73%가 free Cu^{2+} 로서 이는 미사질양토와 사질양토에 비해 적었고, 반면에 Cu의 22.4%가 Cu-hydroxide를 형성했다. 이 토양에서 Cu의 주된 화학형태가 달라지는 것은 Lindsay²⁹⁾에 의한 토양용액의 pH와 Cu^{2+} 활성도와의 관계식(식 1, 2)에 의해서 다음과 같이 설명될 수 있었다.

$$\text{Soil} - \text{Cu} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} \quad \log K = 2.8$$

$$\log \text{Cu}^{2+} = 2.8 - 2\text{pH} \quad (2)$$

따라서 pH가 5~6 범위에서 Cu^{2+} 의 활성도(activity)는 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 범위에 속하고 pH가 감소됨에 따라 Cu^{2+} 의 활성도는 증가하게 된다. 이 토양에서 Cu 처리량이 증가함에 따라 Cu의 몰농도(표 2) 및 free Cu^{2+} 의 molar %는 증가했고, 특히 Cu 400mg/kg 처리구에서 Cu^{2+} 가 91 molar %로 증가했다. 이는 Cu의 처리량이 증가할 수록 토양용액의 pH가 낮아지고 토양용액 중 Cu의 농도가 현저히 증가되었기 때문이다(표 2). 반면에 Cu 100mg/kg 처리에서 $Cu(OH)_2$ 복합체가 22.4 molar %였으나 이는 Cu의 처리량이 증가할수록 감소하여 400 mg/kg 처리에서 $Cu(OH)_2$ 복합체가 22.4 molar %였으나 이는 Cu의 처리량이 증가할수록 감소하여 400mg/kg 처리에서 1.7 molar % 이었다. 이와 상응하여 Cu-chloride 복합체 species의 molar %가 1.8에서 6.8로 증가되었다.

토양용액 중의 Cd은 free Cd²⁺ 및 Cd-chloride가 주된 화학종이었고, 소량의 Cd-sulfate복합체가 존재했다. Farrell등²⁷⁾도 저니토 공극수중의 Cd의 주된 species가 Cd²⁺ 이라고 보고했다. Cd을 10mg/kg 처리했을 때 토양용액에 존재하는 Cd 몰농도의 79~85%가 free Cd²⁺로 존재했으며 Cd의 처리량이 400mg/kg으로 증가함에 따라 free Cd²⁺는 현저히 감소하여 40~47 molar %였다. 한편 토양용액의 Cd의 몰농도 중 Cd-chloride 복합체를 형성하는 %는 Cd의 처리량이 증가함에 따라 증가하여 400mg/kg 처리에서 53~60%였다. 이는 Cd 처리량이 증가함에 따라 토양용액중의 Cd과 Cl의 몰농도가 증가하고 Cd-chloride 화합물의 안정화 상수 ($K_f=4.05 \times 10^2$)¹⁴⁾에 기인된 것으로 판단된다. Cd-chloride 화합물은 1% 미만이었으며 Cd의 처리량이 증가할수록 감소하는 경향이였다. 이런 결과는 Cu와는 달리 토성에 의해 크게 영향을 받지 않았다. 토양용액 중의 중금속 및 영양소 이온들의 화학종 변화는 생물유효도와 밀접하게 관련되어 있으므로 이를 중금속에 의한 토양 오염도를 평가하는 도구로 활용하기 위해 생물검정 시험이 보완되어야 할 과제이다.

요 약

중금속에 의한 토양오염을 화학적으로 평가하기 위한 일환으로 토양을 중금속으로 오염시킨 후 토양용액을 추출하여 pH, 이온강도, 이온농도, 화합물형태 변화를 분석했다. 토양이 Cu와 Cd에 의해 오염될수록 토양용액의 이온강도는 증가했다. 이런 변화는 Cd보다 Cu에 의해 더 컸다. 토양용액 중의 Cu와 Cd의 농도는 가한 량에 비해 소량으로 존재했으나 처리량에 비례하여 급속의 농도는 증가했다. 토양용액 중의 Cd의 농도는 Cu보다 훨씬 높았다. 토양용액 중의 Ca, Mg, K의 농도는 중금속에 의해 증가되었으나 주로 free ion상태로 존재했으며 화합물형태는 Cu나 Cd의 처리에 의해 변화되지 않았다. 토양용액 중 중금속이온의 화합물의 변화 경향은 Cu와 Cd이 달랐다. Cu의 경우 토성과 pH에 의해 영향을 받았는데 pH가 낮은 SiCL 및 SL 토양에서는

free Cu²⁺가 95 molar % 이상으로 주된 화합물형태이었고 pH가 높은 LS토양의 경우 free Cu²⁺과 Cu-hydroxide이 주된 화합물형태로 Cu처리량에 따라 이들 화학종의 molar %는 변화되었다. Cd의 경우 free Cd²⁺과 Cd-chloride 화합물이 주된 화합물형태이었고 Cd처리량이 증가함에 따라 Cd²⁺는 감소한 반면 Cd-chloride 화합물 형성은 증가했다. 중금속에 의한 토양용액의 pH감소, 중금속의 흡착에 따른 양이온의 일시적인 증가, 중금속의 화합물 변화들은 식물영양적 측면에서 볼 때 식물에 불리한 변화로 간주되며, 중금속의 생물유효성과 독성을 평가하는 자료로 활용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. 김성조, 백승화, 1994. 장항제련소 지역의 토양과 수도체 중 Cd 및 Zn의 함량의 변화. 한국환경농학회지 13 : 131-141.
2. Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environments. Springer-Verlag, New York.
3. Baudo, R., J.P. Giesy and H. Muntau. 1990. Sediments : chemistry and toxicity of in-place pollutants. Lewis Pub. Inc., Ann Arbor.
4. Chang, A.C., T.C. Granato and A.L. Page. 1992. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for Cr, Cu, Ni and Zn in agricultural land application of municipal sewage sludges. J. Environ. Qual. 21 : 521-536.
5. Page A.L., R.H. Miller and D.R. Keeney. 1982. Method of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. ASA, Madison, WI.
6. 농촌진흥청 농업기술연구소, 1988. 토양화학 분석법 : 토양, 식물체, 토양미생물
7. Allen, H.E., R.H. Hall, and T.E. Brisbin. 1980. Metal speciation : Effects on aquatic toxicity. Environ. Sci. Technol. 14 : 441-443.
8. Andrew, R.W., K.E. Biensinger, and G.E. Glass. 1976. Effects of inorganic complexing on the toxic

- city of copper on *Daphnia Magna*. *Water Research* 11 : 309-315.
9. Brummer, G.W., J. Gerth, and U. Herms. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149 : 382-398.
 10. Tessier, A. 1994. Metal speciation and bioavailability. CRC Press, Boca Raton, FL.
 11. 양재의, 신용건, 김정재, 1992. 금속-리간드 착업 형성에 의한 중금속의 제거방법에 관한 연구: 유기리간드의 종류와 농도영향. *한국환경농학회지* 11 : 243-252.
 12. Forstner, U. and G.T.W. Wittermann. 1981. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, New York.
 13. Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, Oxford.
 14. Dean, J.A. 1979. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed., McGraw-Hill Book Co., New York.
 15. Harris, D.C. 1991. Quantitative chemical analysis. 1991. 3rd ed., W.H. Freeman and Co.
 16. Yang, J.E. and E.O Skogley. 1989. Influence of copper or cadmium on soil K availability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53 : 1019-1023.
 17. Barber, S.A. 1984. Soil nutrient bioavailability. John Wiley & Sons, New York.
 18. Ribo, J.M., J.E. Yang, and P.M. Huang. 1989. Luminescent bacteria toxicity assay in the study of mercury speciation. *Hydrobiologia* 188/189 : 155-162.
 19. Parker, D.R., R.L. Chaney and W.A. Norvell. 1995. Chemical equilibrium models: Applications to plant nutrition research. In Loeppert, R.H., A.P. Schwab and S. Goldberg (eds.), *Chemical equilibrium and reaction models*. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Special Pub. No. 42, Madison, WI., p.163-200.
 20. Tessier, A., P.G.C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 : 844-851.
 21. Loeppert, R.H., A.P. Schwab and S. Goldberg. 1995. *Chemical equilibrium and reaction models*. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Special Pub. No. 42, Madison, WI.
 22. APHA, AWWA, and WPCF. 1985. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 16th edition.
 23. Parker, D.R., W.A. Norvell and R.L. Chaney. 1995. GEOCHEM-PC-A chemical speciation model for IBM and compatible personal computers. In Loeppert, R.H., A.P. Schwab and S. Goldberg (eds.), *Chemical equilibrium and reaction models*. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Special Pub. No. 42, Madison, WI., p.253-269.
 24. Sposito, G. and S.V. Mattigod. 1980. GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. Kearney Found. Soil Sci., Univ. of California, Riverside.
 25. Griffin, R.A. and J.J. Jurinak. 1973. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soils extracts. *Soil Sci.* 166 : 26-30.
 26. 한연규, 양재의, 최문현, 김정재, 신용건, 박정, 1995. 중금속에 의한 토양오염의 화학적 평가. 3. 토양의 영양소 원충용량의 변화, *한국환경농학회 학술발표 초록집* p.83.
 27. Farrell, R.E., J.E. Yang, P.M. Huang, and W.K. Liaw. 1993. Chemical composition and metal speciation in porewaters from the Upper Qu'Appelle River basin, Saskatchewan. *Water Poll. Res. J. Canada* 28 : 83-109.
 28. Thurman, E.M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
 29. Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.