

간척지 토양의 물리화학적 특성 조사 및 중금속 흡착에 관한 연구

임수길* · 이창호** · 김권보***

(*고려대학교 응용생명환경화학과 교수 · **고려대학교 응용생명환경화학과 대학원생

· ***농어촌진흥공사 농어촌연구원)

Studies on the physico-chemical properties of tidal soils and its heavy metal adsorption

Soo-Kil Lim* · Chang-Ho Lee** · Gweon-Bo Kim***

***Dept. of Agricultural Chemistry, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

***Rural Research Institute, RDC, Ansan-Shi 425-170, Korea

적 요

매립지로 사용하고 있는 군산토양, 매립지로 사용예정인 안산의 간척지 토양, 그리고 비오염지역의 일반토양으로서 덕소토양을 공시하여 Cd, Pb, Cu에 대한 중금속 흡착 실험을 실시하였으며, 토양의 염기포화도의 차이에 따른 흡착량의 차이를 조사하기 위하여 안산토양을 제염정도에 따라 구분하여 위의 3가지 중금속에 대한 흡착실험을 실시한 결과는 다음과 같다.

1. 간척지 토양의 경우 pH는 중성 부근이며 점토의 함량이 비교적 낮게 나타난 반면 가는 모래, 전기전도도, 염기포화도 및 치환성 Na%가 매우 높은 것으로 나타났다.
2. 토양과 중금속에 관계없이 1시간 이내에 95%이상이 토양에 흡착되었다.
3. 염기포화도에 따른 중금속 흡착능을 조사한 결과 흡착력이 떨어지는 중금속일수록 염기 포화도가 낮은 경우 중금속의 흡착량이 큰 것으로 나타나 간척지를 매립지로 사용할 경우에는 제염의 중금속 제거에 효과를 줄 것으로 생각된다.
4. 중금속의 농도별 처리에 의하여 각 토양의 중금속 흡착능력을 조사한 결과 중금속 흡착 능력은 염기포화도, 양이온 치환용량, pH, 점토함량에 의존하는 것으로 나타났다.
5. 각 토양에 대한 중금속의 등온흡착방정식을 Freundlich식과 Langmuir식을 구한 결과 Freundlich 등온흡착방정식에는 Pb, Cu, Cd 모든 중금속이 잘 적용되었으나 Langmuir 등온흡착 방정식에는 Cu, Cd만이 적용될 수 있었다.

1. 서론

우리 나라는 폐기물 처리기술의 낙후로 인하여

1994년 현재 발생하는 생활폐기물의 81.1%를 매립에 의존하고 있다¹⁾. 또한 현재 사용중인 매립방식은 비위생 매립이 대부분이며 일부 위생매립지가 시공되고 있다고는 하나 시공기술의 미비로 인하여 침출수

에 의한 수질오염 유발가능성이 제기되고 있다.

침출수에 의한 수질오염의 주 요인은 BOD, COD, VOCs, 중금속 등 여러 가지가 있으나 이들 요인 중 중금속에 의한 오염의 경우 하천이나 호수와 같은 지표수뿐만 아니라 토양오염과 관련하여 지하수까지 오염시키는 특성을 가지고 있다.

홍¹⁴⁾은 일반 폐기물 매립지인 난지도에서 발생하는 침출수 원수중의 중금속 함량은 크게 문제시되지 않는다고 보고하였으나, 이 경우의 침출수는 장기간 체류 후 침출된 것으로서 매립지내 높은 pH의 영향을 받아 중금속 대부분이 침전되어 원수중의 중금속 함량이 낮게 나타났을 것으로 생각된다. 그리고 현재 우리 나라에 시공된 매립지는 측면의 차수층이 거의 없거나, 차수층이 시공되었다 하더라도 준공 후 상태가 불량하여 문제가 발생되고 있다. 따라서 중금속이 함유된 침출수가 토양, 지하수 및 지표수를 오염시킬 수도 있게 된다. 이 경우 매립지 토양자체의 중금속 흡착능이 크면 침출수에 의한 오염을 일차적으로 줄일 수 있기 때문에 매립지 토양의 중금속 흡착능에 대한 연구는 필수적이라 하겠다.

특히 우리 나라는 국토가 좁고 산지가 많아 매립 부지선정에 어려움을 겪고 있어서 간척지를 매립지로 이용하는 방안이 연구되고 있어⁴⁾ 간척지 토양에 관한 물리화학적 특성연구를 비롯하여 매립에 의한 영향 등 종합적인 연구를 필요로 하고 있다. 그러나 지금까지의 간척지에 대한 연구는 주로 비 재배를 위한 제염방법으로서, 환수제염효과와 제염기간^{9,12)} 및 배수시설과 배수로에 대한 연구보고^{6,11)} 일뿐 간척지에 대한 종합적 연구자료는 많지 않을 뿐 아니라 간척지 토양을 대상으로 한 중금속 흡착실험은 거의 없는 실정이다.

따라서 본 실험에서는 매립지로서 활용가능성이 높은 해안간척지 토양을 대상으로 이의 물리화학적 특성조사는 물론 물리화학적 성질이 중금속 흡착에 미치는 영향을 구명하기 위하여 몇 가지 간척지 토양의 중금속 흡착능력을 조사하고 흡착능 평가를 위한 등온흡착식의 계수를 구하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

가. 공시토양

1) 채취

중금속 흡착에 영향을 미치는 점토함량이 비슷한 간척지 토양과 염의 영향을 받지 않은 대조토양을 공시토양으로 하였다. 간척지토양은 매립지로 사용예정인 경기도 안산시 시화 지구의 토양과 매립지로 사용예정인 전북 군산시 매립지의 토양을 대상으로 하였다. 군산 지역에서는 침출수가 유출되는 하천토양(군산 1)과 하천 인근의 토양(군산 2) 및 간척 후 논으로 사용되고 있는 토양(군산 3)을 채취하였다. 대조토양은 고려대학교 부속농장토양(경기도 덕소)을 채취하였다.

2) 조제

채취한 토양은 풍건 시킨 후 2mm체를 통과시켜 4분법에 의해 혼합한 후 사용하였다.

2. 방법

가. 공시토양의 이화학적 분석

공시토양의 이화학적 분석은 농촌진흥청 농업과학기술원에서 발간한 토양화학분석법²⁾에 준하여 pH는 토양과 증류수의 비율을 1:5로 한 후 pH meter로 측정하였고, 유기물함량은 Walkley-black법, 양이온치환용량은 1N-ammonium acetate(pH 7.0)치환침출법으로, 침출성 염기는 1N-ammonium acetate(pH 7.0)용액으로 침출하여 ICP로 정량하였고, 입도분석은 Pipetting법⁸⁾으로 하여 미농무성법으로 분류했으며, 전기전도도(E.C)측정은 토양과 증류수를 1:5로 혼합하여 30분 동안 진탕한 후 E.C meter(HACH COMPANY, DR/3 Spectrophotometer)를 사용하여 각각 측정하였다.

나. 중금속의 측정

1) 가용성 중금속 함량분석

공시토양 10g을 100ml Erlenmeyer flask에 취하고 여기에 0.1N-HCl 50ml을 가하여 30°C 항온조건에서 1시간 동안 진탕한 후 Whatman No. 5B로 여과하여 그 여액을 원자흡광분석기(PERKIN ELMER)를 사용하여 측정하였다.

2) 중금속 전함량 측정

공시토양 10g을 200ml Erlenmeyer flask에 넣고 진한 황산 1ml, 진한 질산 5ml, 진한 과염소산 20ml를 가하여 유기물을 분해시킨 후 약 250°C의 sand bath에서 회백색의 syrup상이 될 때까지 약 3~4시간 동안 분해시켰다.

여기에 1N-HCl 30ml와 뜨거운 증류수 20ml을 가한 후 Whatman No. 5B로 여과하여 여액을 100ml volumetric flask에서 표선까지 채우고 원자흡광분석기로 측정하였다^{18,19)}.

다. 간척지토양의 제염

간척지토양과 증류수를 중량비(w:w)로 1:1에서 1:25까지 혼합하여 진탕시킨 후 각각 원심분리하여 여액을 버리고 토양만으로 다시 토양:증류수를 1:5(w:w)로 하여 그 용액중의 EC를 측정하여 대조토양의 EC와 간척지토양의 EC의 차이의 1/2이 제거되는 때의 토양과 대조토양의 수준으로 EC가 감소된 토양을 구하고 이를 제염에 따른 중금속 흡착영향을 분석하는 재료로 사용하였다.

라. 중금속 흡착실험

1) 평형상태 도달시간의 결정

중금속이 토양에 흡착되는 속도를 알아보기 위하여 각각의 토양 5g을 100ml Erlenmeyer flask에 넣고 여기에 CdCl₂, Pb(NO₃)₂, CuCl₂를 사용하여 조제한 Cd 40, 80ppm; Pb 10, 20ppm; Cu 50, 100ppm 용액을 각각 25ml 혼합한 뒤 왕복진탕기를 사용하여 200rpm으로 진탕하였다. 이후 1시간 간격으로 시료를 채취하여 원자흡광분석기를 사용하여 진탕 시간별로 흡착되는 양을 산출하였다.

2) 등온흡착 방정식의 산출

중금속 흡착량의 측정 방법으로는 Freundlich식 및 Langmuir식을 이용하는 방법이 있다. Freundlich 등온흡착방정식은 넓은 농도 범위에서의 흡착현상에 적용되며, Langmuir 등온흡착방정식은 토양표면에서의 단분자층 흡착을 가정하여 유도된 이론식으로서 이식에 의하여 단분자층 포화흡착량으로 정의되는 최대흡착량을 구할 수 있는 잇점이 있으며 비교적 낮은 농도에서의 흡착현상에 적용된다. 본 실험에서는 위의 두가지 식을 사용하여 각 중금속에 대한 두가지 식의 적합 여부를 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 공시토양의 이화학성

공시토양의 이화학성 분석결과는 Table 1에 나타내었다.

pH의 경우 안산토양의 pH가 6.83으로서 중성을 나타내었는데 이는 간척지로서 해수의 영향을 받은 것으로 생각되며⁵⁾, 군산 1과 2 토양의 pH가 중성을 나타낸 것은 군산 1과 2 토양의 채취 지점이 매립지로부터 유출된 침출수의 영향을 받는 곳으로서 침출수의 평균 pH 범위가 7~8인 것에 기인한 것으로 생각된다.

유기물함량의 경우 안산토양은 1.32%로 나타났다. 이는 간척지토양의 유기물함량 범위가 0.15~1.72%의 범위로 극히 낮게 나타났다고 보고한 안의 결과⁵⁾와 일치하는 것이다. 또한 군산 3 토양과 덕소토양에서도 0.47~0.90%로 낮게 나타났는데 군산 3 토양의 경우는 토양채취시 점토함량을 다른 토양과 비슷하게 맞추기 위하여 표토를 제외한 토심 20~40cm에서 채취한 결과 84%의 모래를 함유하는 사토로서 현재 논으로 사용되는 토양임에도 불구하고 약 0.9%의 낮은 유기물함량을 보인 것으로 생각된다.

C.E.C는 군산 3 토양을 제외한 모든 토양에서 우리나라 일반토양의 평균 C.E.C값인 9.9(cmol(+)/kg)보다 높게 나타났으며, 그 경향은 세립질 토양일수록 높게 나타나 염기치 환용량을 지배하는 요인 중 특

Table 1. Physico-chemical properties of the soils

	pH (1:5)	OM (%)	C.E.C (cmol(+)/kg)	Extractable Bases (cmol(+)/kg)				E.C (mmhos/cm)	B.S (NH ₄ OAc) (%)	E.S.P (%)
				K	Na	Ca	Mg			
Ansan	6.83	1.322	20.2	1.94	18.03	4.12	2.76	39.95	132.9	89.26
Kunsan 1	7.65	1.294	19.4	2.71	12.07	2.23	3.02	12.58	103.2	62.22
Kunsan 2	7.10	2.227	12.0	0.30	0.33	4.46	0.92	1.46	50.1	2.75
Kunsan 3	5.46	0.896	5.8	0.45	0.94	2.08	1.16	2.33	79.8	16.21
Dukso	7.07	0.663	18.0	0.42	0.39	6.09	0.53	2.13	41.3	2.17

	Extra. Heavy Metal Content(ppm)			Total Heavy Metal Content(ppm)			Particle size distribution (%)			Textural Class
	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Clay	Silt	Sand	
Ansan	0.021	1.940	14.602	0.039	4.301	21.330	20	40	40	Loam
Kunsan 1	0.02	1.245	1.259	0.016	2.574	1.269	16	14	72	Sandy loam
Kunsan 2	0.038	0.410	4.255	0.105	2.364	5.229	11	21	68	Sandy loam
Kunsan 3	0.006	0.150	1.136	0.020	2.688	1.611	12	4	84	Sand
Dukso	0.001	0.262	0.049	0.007	1.245	1.768	16	26	58	Sandy loam

히 점토의 영향을 받은 것으로 생각된다.

침출성 염기이온중 K와 Mg함량은 안산토양과 군산 1 토양에서 다소 높게 나타났으며, 고농도일 때 토양입자의 분산과 공극의 파괴원인이 되는 Na함량 역시 안산토양과 군산 1 토양에서 각각 18.03, 12.07 (cmol(+)/kg)로 타 토양에 비해 상당히 높게 나타났다. 한편 Ca함량은 덕소토양에서 다른 토양들보다 높게 나타났다. 이상의 결과는 치환성양이온 중 K, Na, 그리고 Mg의 함량은 일반 논토양에 비해 간척지토양에서 높게 나타난 반면, Ca 함량은 일반 논 토양에서 높게 나타났다고 보고한 안의 결과⁵⁾와 일치할 뿐 아니라 허 등¹³⁾이 보고한 간척지토양에서는 Ca보다

Na와 Mg가 많은 것이 일반적이라는 결과와도 일치한다.

전기전도도(EC)와 치환성 Na%(Exchangeable Sodium Percentage:E.S.P)는 타 토양에 비해 간척 후 매립예정지인 안산토양에서 가장 높게 나타났다. 참고적으로 안산토양은 EC가 39.95mmhos/cm이고 E.S.P는 60.5%로 나타나 U.S. Salinity Laboratory의 염류토양분류에 의하면 염류-알카리토(Saline alkali soils:EC: 4mmhos/cm(at 25°C)이상, E.S.P:15%이상)에 해당하였다.

총 중금속 함량과 치환성 중금속함량의 경우 타 토양에 비해 안산토양에서 Cd를 제외하고는 모두 높

Table 2. Effect of salt removal on the chemical properties of Ansan Soil

		Ansan(50) ^a	Ansan(100) ^b
pH		6.70(-0.13)	6.18(-0.65)
OM(%)		1.316(-0.006)	1.312(-0.010)
Extractable Bases (cmol(+)/kg)	K	1.45(-0.49)	1.24(-0.70)
	Na	14.90(-3.13)	6.46(-11.57)
	Ca	1.81(-2.31)	1.73(-2.39)
	Mg	3.82(-0.07)	2.76(-1.13)
E.C(mmhos/cm)		13.72(-26.23)	2.20(-37.75)
B.S(NH ₄ OAc,%)		66.77(-23.34)	42.14(-47.94)
E.S.P (%)		45.43(-15.07)	20.31(-40.19)
Extractable Heavymetal Content(ppm)	Cd	0.019(-0.002)	0.009(-0.012)
	Pb	0.548(-1.392)	0.540(-1.400)
	Cu	10.843(-3.759)	1.620(-12.982)

(): difference for Ansan soil

^a50% desalted soil compared with Ansan soil^b100% desalted soil compared with Ansan soil

게 나타나 지역 특성상 중금속의 영향을 많이 받았음을 예측할 수 있다. 군산 2 토양의 Cu, Zn 함유량은 한¹⁰⁾, 김 등²⁾이 보고한 우리 나라 비오염 경작지의 중금속 천연존재량 Cu 4,159ppm, Zn 3,052ppm보다 다소 높게 나타났으며, 반면 덕소토양의 경우는 우리 나라 비오염 경작지의 평균 중금속 함유량보다 오히려 모두 낮게 나타났다.

입도분석 결과, 안산토양의 경우 점토의 함량이 16%로 나타나 양토(Loam:L)에 해당하였는데 이는 경기지역의 간척지는 복잡한 해안 지형으로 인하여 유속이 느리기 때문에 세립질의 퇴적물이 축적된다는 안의 보고⁵⁾에 비하여 미사질함량이 다소 적게 나타난 결과이다.

군산 1, 2 토양과 덕소토양은 점토함량이 각각 12, 11, 12%인 사양토(Sandy loam:SL), 군산 3 토양은 점토함량 8%인 사토(Sand:S), 덕소 2 토양은 점토함량 40%인 식양토(Clay loam:CL)에 해당하였다.

Table 2는 안산토양의 제염에 따른 화학성 변화를 나타낸 것으로서 제염정도에 따라 토양 pH, 침출성

염기이온, 전기전도도, 염기포화도, 중금속 함량 등이 확연히 낮아진 것을 알 수 있다.

2. 흡착평형 상태 도달시간

3가지 중금속에 대한 각 공시토양의 시간에 따른 흡착정도를 알아보기 위하여 접촉시간을 1시간 간격으로 12시간까지 변화시키면서 실험한 결과를 Table 3, 4 그리고 5에 나타내었다. Table에서 보는 바와 같이 Cd, Pb, Cu 공히 토양에 관계없이 1시간 이내에 90~95%이상이 흡착되어 흡착평형에 도달하였다. 이는 국내산 점토를 대상으로 하여 Pb와 Cu의 흡착실험을 실시한 결과 90%이상이 40~60분 이내에 흡착되었다고 보고한 권 등¹⁾의 결과와 일치하는 것이다. 따라서 이후의 모든 흡착 실험은 접촉시간을 1시간으로 고정하여 수행하였다.

3. 토양의 제염정도에 따른 중금속 흡착

Table 3. Changes in Cd adsorption rate with shaking time in soils

Soil	Treated Concentration													
	Ansan		Ansan(50)		Ansan(100)		Kumsan 1		Kumsan 2		Kumsan 3		Dukso	
	40	80	40	80	40	80	40	80	40	80	40	80	40	80
1	36.24	70.46	38.91	76.70	39.96	79.61	39.94	79.81	39.95	79.19	36.25	68.78	39.99	79.89
2	36.29	70.14	38.90	76.89	39.96	79.58	39.8	79.81	39.96	79.29	35.61	67.60	40.00	79.94
3	36.06	70.82	39.96	77.19	39.94	79.65	39.91	79.81	39.96	79.40	36.12	67.25	40.00	79.94
4	36.30	70.64	38.93	77.11	39.93	79.62	39.91	79.81	39.96	79.39	37.72	67.00	39.99	79.95
5	36.48	70.27	38.97	77.23	39.91	79.61	39.91	79.82	39.97	79.36	36.39	67.02	39.99	79.95
6	36.65	70.45	39.08	77.15	39.89	79.66	39.85	79.81	39.99	79.33	36.54	67.73	39.99	79.96
7	36.70	70.57	39.03	77.33	39.94	79.61	39.86	79.75	39.99	79.55	36.59	67.44	39.97	79.93
8	36.52	70.65	38.98	76.84	39.85	79.66	39.84	79.86	39.99	79.47	36.45	67.50	39.99	79.95
9	36.81	71.11	39.15	76.97	39.97	79.61	39.83	79.73	39.99	79.67	36.66	66.93	40.00	79.96
10	36.44	6.63	39.10	77.18	39.97	79.69	39.90	79.84	40.00	79.53	36.39	68.28	39.99	79.95
11	36.46	70.63	39.07	77.22	39.89	79.64	39.95	79.82	39.99	79.61	36.78	67.02	39.99	79.93
12	36.78	71.13	39.03	77.40	39.91	79.59	39.94	79.83	40.00	79.54	36.60	71.71	39.99	79.95

(unit: mg/L)

Table 4. Changes in Pb adsorption rate with shaking time in soils

(unit: mg/L)

Soil	Treated Concentration													
	Ansan		Ansan(50)		Ansan(100)		Kunsan 1		Kunsan 2		Kunsan 3		Dukso	
	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
1	9.99	19.98	10.00	19.98	10.00	19.96	9.98	19.95	9.97	19.89	9.98	19.90	9.99	19.99
2	9.99	19.98	10.00	19.99	9.99	19.99	9.99	19.96	9.999	19.88	9.99	19.95	9.99	20.00
3	9.99	19.97	10.00	19.97	10.00	19.98	9.98	19.95	9.98	19.87	9.99	19.95	10.00	19.98
4	9.98	19.97	9.99	19.98	9.99	19.99	10.00	19.94	9.98	19.88	9.99	19.92	10.00	19.98
5	9.99	19.96	10.00	19.98	9.99	19.99	9.99	19.98	9.98	19.80	9.97	19.91	9.99	19.99
6	9.96	19.97	9.99	19.98	9.99	19.99	9.97	19.94	9.97	19.90	9.97	19.93	9.97	19.98
7	9.97	19.94	10.00	19.96	9.99	19.99	9.99	19.95	9.96	19.89	9.98	19.94	9.98	20.00
8	9.95	19.97	10.00	19.96	10.00	19.99	9.96	19.93	9.98	19.86	9.99	19.88	9.99	19.99
9	9.99	19.94	10.00	19.96	10.00	19.98	9.98	19.90	9.96	19.88	9.99	19.90	9.99	20.00
10	9.99	19.95	10.00	19.96	9.99	19.99	9.97	19.97	9.96	19.83	9.99	19.89	10.00	20.00
11	9.97	19.96	10.00	19.95	9.99	19.99	9.97	19.90	9.94	19.74	9.99	19.92	10.00	20.00
12	9.96	19.95	10.00	19.97	9.99	19.99	9.98	19.92	9.95	19.86	9.99	19.87	10.00	19.98

Table 5. Changes in Cu adsorption rate with shaking time in soils

(unit: mg/L)

Soil	Treated Concentration																	
	Ansan		Ansan(50)		Ansan(100)		Kunsan 1		Kunsan 2		Kunsan 3		Dukso					
	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100				
1	49.79	99.14	49.79	99.59	49.88	99.86	49.92	99.41	49.87	99.82	45.47	83.91	49.91	99.91				
2	49.80	99.15	49.78	99.64	49.88	99.90	49.92	99.35	49.93	99.78	46.77	85.17	49.89	99.92				
3	49.78	99.05	49.79	99.50	49.90	99.91	49.92	99.37	49.92	99.86	46.32	86.73	49.93	99.94				
4	49.78	99.25	49.76	99.63	49.89	99.87	49.92	99.33	49.94	99.88	45.76	84.45	49.93	99.93				
5	49.74	99.38	49.78	99.70	49.87	99.89	49.91	99.39	49.94	99.91	46.82	87.34	49.93	99.93				
6	49.78	99.54	49.83	99.58	49.91	99.90	49.91	99.33	49.92	99.90	46.59	85.56	49.93	99.93				
7	49.73	99.34	49.77	99.55	49.91	99.87	49.91	99.32	49.96	99.89	46.46	85.36	49.93	99.93				
8	49.78	99.31	49.80	99.678	49.87	99.88	49.91	99.26	49.94	99.90	46.47	87.54	49.93	99.94				
9	49.74	99.40	49.83	99.50	49.90	99.87	49.90	99.33	49.92	99.91	47.94	86.50	49.93	99.92				
10	49.72	99.31	49.79	99.54	49.87	99.92	49.91	99.09	49.94	99.91	47.00	91.63	49.93	99.93				
11	49.70	99.46	49.81	99.60	49.89	99.93	49.91	99.08	49.94	99.88	46.90	88.03	49.93	99.93				
12	49.79	99.32	49.83	99.49	49.92	99.92	49.91	99.21	49.94	99.92	47.06	86.74	49.92	99.92				

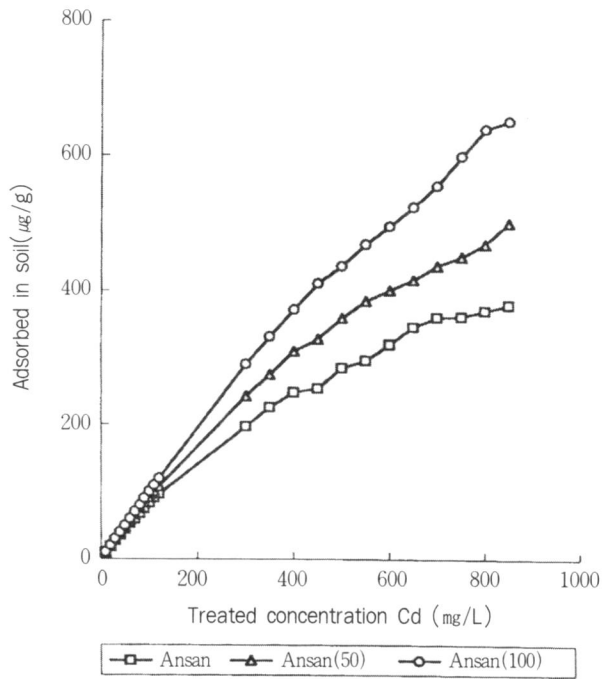


Fig. 1. Effect of salt removal on the content of adsorbed Cd on soils at various range of cd concentrations

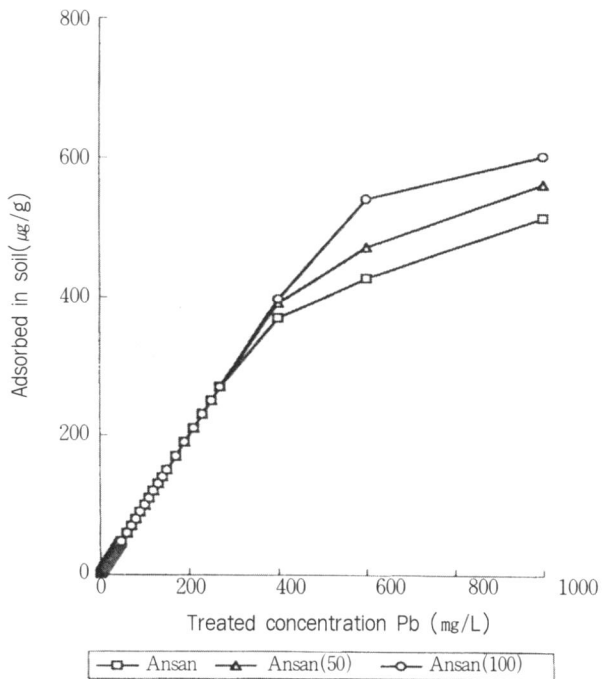


Fig. 2. Effect of salt removal on the content of adsorbed Pb on soils at various range of Pb concentrations

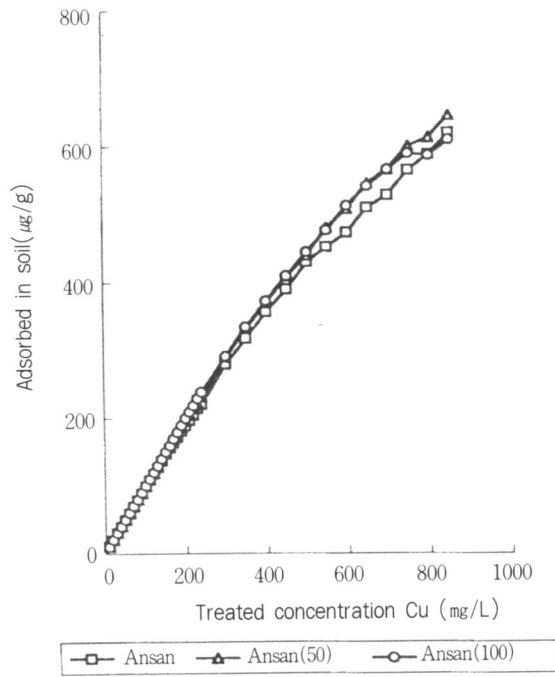


Fig. 3. Effect of salt removal on the content of adsorbed Cu on soils at various range of Cu concentrations

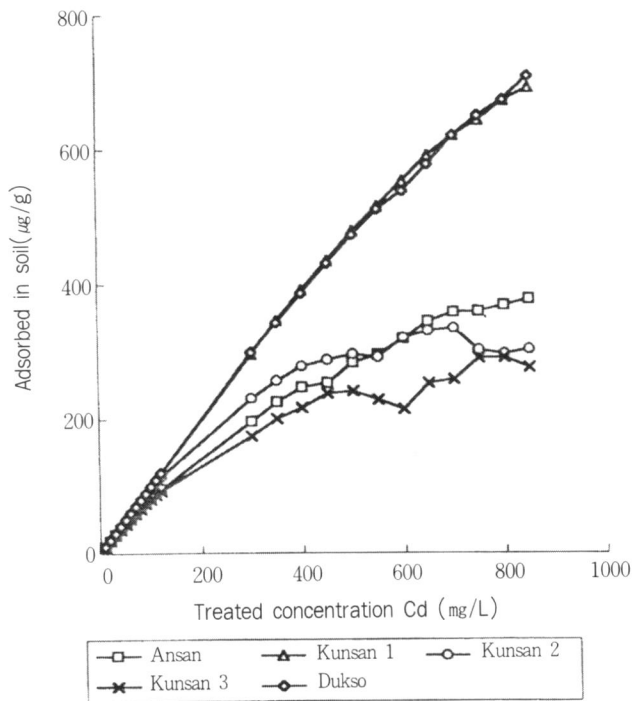


Fig. 4. Relationship between Cd adsorption and treated Cd concentration for soil samples

제염정도에 따른 중금속의 흡착정도를 알아보기 위하여 염기포화도가 90%가 넘는 안산토양을 세척법에 의하여 제염시킨 후 Cd와 Cu의 경우는 1000ppm, Pb는 5000ppm농도까지 처리하여 제염정도에 따른 3가지 중금속의 흡착정도를 비교한 결과를 Fig. 1과 2 그리고 3에 나타내었다.

Fig. 1과 3에서 알 수 있듯이 Cd와 Cu의 흡착량은 안산 < 안산(50) < 안산(100)의 순으로 나타나 제염정도가 많아질수록 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 토양별 동일처리 농도하에서의 흡착정도차이는 Cu보다 Cd에서 뚜렷하였다.

Pb의 경우는 약 1000ppm까지의 경우에는 제염정도별로 뚜렷한 흡착차이를 나타내지 않았고 5000ppm까지 처리농도를 높인 후에야 제염정도별로 차이를 볼 수 있었다.

위의 결과는 중금속의 토양에 흡착되는 순서에 기인한 것으로 생각되는데 많은 연구에서 그 순위는 Pb > Cu > Cd이라 하였다^{16,20,21}).

일단 매립장이 형성되면 일정기간 동안은 다양한 폐기물들이 계속적으로 투입되어 이에 따른 중금속 침출이 지속적으로 발생하며, 또한 차수층의 파괴로 중금속 침출이 토양층으로 집중적으로 유입될 경우 본 실험에서의 중금속 처리농도를 초과할 것으로 예상되어 추후 처리농도의 폭을 넓힌 실험이 수행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 중금속 처리농도에 따른 토양흡착

Cd와 Cu의 경우는 1000ppm, Pb는 5000ppm농도까지 처리하여 중금속 처리농도별 각 토양의 흡착능을 비교하였다.

가. Cd 처리농도별 토양의 흡착능

Cd 처리농도별 각 토양의 Cd 흡착능력은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 덕소·군산 1 > 안산·군산 2 > 군산 3의 순이었다. 군산 3 토양의 경우 특히 낮은 중금속 흡착능을 보인 것은 Table 1에서 볼 수 있듯이 토양 pH, 유기물함량, 점토함량 등이 타 토양에 비하여 낮기 때문인 것으로 생각된다. 이는 중금속의 흡

착은 토양 pH, C.E.C, 유기물함량, 점토함량에 의존하며 이들의 함량이 낮을수록 중금속 흡착량은 낮게 나타났다는 보고⁷⁾와 일치하는 것으로서 군산 2 토양 역시 낮은 C.E.C와 점토함량에 기인하여 Cd 흡착량이 적었던 것으로 생각된다.

군산 1 토양과 덕소토양이 처리농도에 관계없이 Cd 흡착량이 가장 높았다. 특이한 것은 덕소토양의 pH, C.E.C, 유기물함량 등이 군산 1 토양에 비해 낮음에도 불구하고 거의 유사한 흡착능을 보인 것인데 이는 토양의 흡착부위에서 중금속과 경쟁하는 이온들인 염의 함량이 덕소토양보다 군산 1 토양에서 월등히 많았기 때문인 것으로 생각된다.

간척지 토양인 안산토양이 군산 1 토양과 덕소토양보다 Cd 흡착능이 떨어진 것은 유기물함량, C.E.C, 점토함량, pH는 비슷한데 염기포화도가 높았기 때문으로 생각된다. 특히 군산 2 토양보다 저농도에서는 흡착능력이 떨어졌으나 농도가 높아질수록 흡착능이 높게 나타났는데 이는 중금속의 농도가 높아질수록 다량으로 존재하는 염기의 영향을 덜 받음을 알 수 있다.

나. Pb 처리농도별 토양의 흡착능

Fig. 5는 Pb 처리농도별 각 토양의 Pb 흡착능력을 나타낸 것으로서 5000ppm의 고농도 처리구에서만 토양간의 중금속 흡착에 차이를 볼 수 있었다. 그 순위는 덕소 > 군산 1 > 안산 > 군산 2 > 군산 3으로 나타났다. 군산 2 토양과 군산 3 토양의 Pb 흡착능이 다른 토양보다 현저히 낮음을 알 수 있는데 이는 Table 1에서 볼 수 있듯이 점토함량과 C.E.C가 타 토양에 비하여 낮기 때문인 것으로 생각된다.

다. Cu 처리농도별 토양의 흡착능

Cu 농도별 처리결과 각 토양의 Cu 흡착능은 Fig. 6에서와 같이 군산 1 > 덕소 > 안산 > 군산 2 > 군산 3의 순으로 나타났다.

Cd에서와는 달리 덕소토양과 군산 1토양에서 Cu 700ppm이상 처리시 군산 1 토양의 Cu흡착량이 덕소 1토양보다 높게 나타난 것은 Cu의 경우는 중금속과 경쟁하여 흡착되는 염기함량보다도 유기물함량,

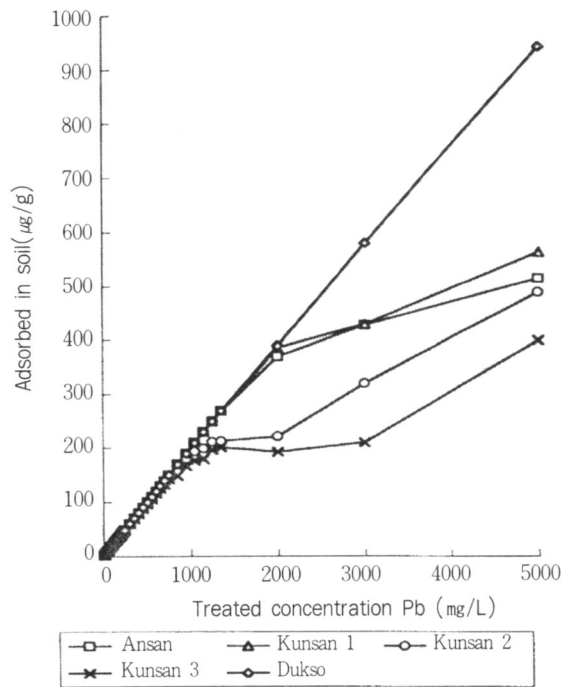


Fig. 5. Relationship between Lead adsorption and treated concentration for soil samples

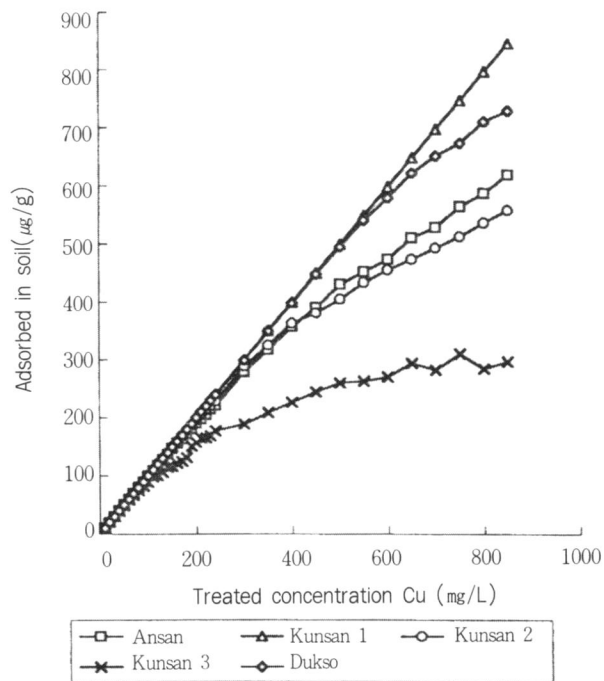


Fig. 6. Relationship between Copper adsorption and treated Copper concentration for soil samples

C.E.C에 의한 영향을 더 받았기 때문으로 생각된다.

안산토양은 Cd흡착에서와 비슷하게 군산 1 토양과 덕소토양보다는 흡착능력이 떨어졌으나 군산 2 토양과 군산 3 토양보다는 높았다. 특히 군산 2 토양보다 높은 것으로 보아 중금속의 농도가 높거나 흡착능력이 뛰어난 중금속의 경우는 다량으로 존재하는 염기의 영향을 덜 받는 것을 알 수 있다.

5. 등온흡착방정식 산출

가. Freundlich 등온흡착방정식

Freundlich 등온흡착방정식은 아래 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{X}{M} = K_F C_e^{1/n} \quad \text{〈식 1〉}$$

X: 흡착된 중금속의 양(mg)

M: 시료의 양(g)

C_e: 평형농도

K_F, 1/n: 실험적 상수

Freundlich 등온흡착방정식은 대체로 낮은 온도 영역에 적합한 식이며, 일반적으로 n값과 k값이 클 때는 Freundlich의 흡착영역 내에서 높은 흡착성을 보이며, k값이 작고 n값이 클 때는 흡착영역 내에서 낮은 흡착특성을 보인다. 또한 n값이 작을 때는 용액농도에 따라 흡착성의 질이 변하는데, 진한 농도일 때는 양호한 흡착성을, 묽은 농도일 때는 낮은 흡착특성을 보인다.

1) Cd

Freundlich식을 이용하여 Cd의 등온흡착방정식을 구한 결과는 Table 6과 같다.

Freundlich식에 적용되는지 여부는 일반적으로 1/n의 값에 의해서 결정하는데 Tae²²⁾에 의하면 1/n값은 일반적으로 0.2~0.7범위라고 하였으며, 권 등¹⁾의 Freundlich의 경험적 실험결과에 의하면 1/n>2일 때 흡착이 불량하고 1/n=0.1~0.5일 때 흡착이 비교적 안정하다고 하였다. Table 6에 의하면 군산 2 토양과 군산 3 토양은 Freundlich식에 잘 적용되는 것으로 나타났다. 나머지 안산, 군산 1, 덕소토양도 안정된 흡

착을 보이지는 않았지만 1/n값이 0.723~1.041의 범위로서 어느 정도 우수하게 흡착되는 것으로 나타났다. 그리고 유의성 평가결과도 고도로 유의하게 나타나, 본 실험결과 Cd의 흡착은 일반적인 Freundlich 등온흡착방정식에 잘 적용됨을 알 수 있었다.

2) Pb

Table 7은 Freundlich식을 이용하여 Pb의 흡착을 나타낸 것이다.

군산 3 토양은 Freundlich식에 잘 적용되는 것으로 나타났으며, 안산토양, 군산 1 토양, 군산 2 토양, 덕소토양은 안정된 흡착을 보이지는 않았지만 1/n값의 범위가 0.885~1.330로서 어느 정도 우수하게 흡착이 되는 것으로 나타났다. 그리고 유의성 평가 결과도 고도로 유의하게 나타났으므로 본 실험결과 Pb의 흡착은 일반적인 Freundlich 등온흡착방정식에 잘 적용되는 것으로 나타났다.

3) Cu

Freundlich 등온흡착방정식을 이용하여 Cu의 등온흡착 방정식을 구한 결과는 Table 8과 같다. 군산 1 토양은 Cu 흡착능력이 불량한 것으로 나타나 Freundlich식에는 적합하지 않는 것으로 나타났으나 안산토양, 군산 2 토양, 군산 3 토양은 흡착이 비교적 안정된 것으로 나타났으며 덕소토양도 안정되지는 않지만 흡착이 잘 이루어지는 것으로 나타나, 군산 1 토양을 제외하고는 Freundlich 등온흡착 방정식에 잘 적용되는 것으로 나타났다.

나. Langmuir 등온흡착방정식

흡착 결과로부터 Langmuir 등온흡착방정식을 이용하여 등온흡착방정식을 산출하였다.

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{bk} + \frac{C}{b} \quad \text{〈식 2〉}$$

Langmuir 등온흡착방정식은 다음과 같다.

C: 평형농도(ug/ml)

x/m: 단위토양 무게당 흡착된 중금속의 양(mg/g)

b: 토양에 단분자층으로 흡착이 일어날 때의 최대 흡착량(mg/g)

Table 6. The constant of Freundlich isotherm equation for the adsorption of cadmium on soil samples.

	Regression equation	R ²	k	1/n
Ansan	Y = 0.666 X - 1.149	0.982***	0.052	0.723
Kunsan 1	Y = 0.407 X - 0.206	0.915***	1.907	0.942
Kunsan 2	Y = 0.308 X - 0.544	0.951***	0.321	0.461
Kunsan 3	Y = 0.468 X - 1.070	0.979***	0.067	0.602
Dukso	Y = 0.398 X - 0.207	0.901***	1.389	1.041

***: Significant at the P = 0.001 level

Table 7. The constant of Freundlich isotherm equation for the adsorption of lead on soil samples.

	Regression equation	R ²	k	1/n
Ansan	Y = 0.838 X + 0.276	0.840***	4.488	1.333
Kunsan 1	Y = 1.066 X + 0.556	0.815***	2.409	0.884
Kunsan 2	Y = 0.320 X + 0.224	0.609***	13.243	1.034
Kunsan 3	Y = 0.367 X - 0.085	0.893***	1.254	0.612
Dukso	Y = 0.968 X + 1.003	0.872***	21.622	0.973

***: Significant at the P = 0.001 level

Table 8. The constant of Freundlich isotherm equation for the adsorption of copper on soil samples.

	Regression equation	R ²	k	1/n
Ansan	Y = 0.430 X - 0.474	0.959***	0.332	0.474
Kunsan 1	Y = 0.472 X - 0.178	0.561***	1.939	3.300
Kunsan 2	Y = 0.316 X - 0.266	0.914***	0.579	0.380
Kunsan 3	Y = 0.364 X - 0.760	0.976***	0.168	0.390
Dukso	Y = 0.698 X + 0.523	0.854***	16.854	1.255

***: Significant at the P = 0.001 level

Table 9. Langmuir coefficients of Cadmium on the soil samples.

	slope(1/b)	Intercept(1/bk)	Simple correlation coefficient	b(mg/g)	k(ppm ⁻¹)
Ansan	0.013	0.847	0.976***	80	0.015
Kunsan 1	0.007	0.028	0.994***	135,135	0.268
Kunsan 2	0.016	0.090	0.996***	62,112	0.179
Kunsan 3	0.017	0.824	0.979***	58,140	0.021
Dukso	0.007	0.031	0.986***	135,135	0.241

***: Significant at the P = 0.001 level

Table 10. Langmuir coefficients of Lead on the soil samples.

	slope(1/b)	Intercept(1/bk)	Simple correlation coefficient	b(mg/g)	k(ppm ⁻¹)
Ansan	0.002	0.012	0.085ns	625	0.137
Kunsan 1	-0.007	0.011	0.103ns	-149,254	-0.632
Kunsan 2	0.005	0.005	0.999***	208,333	1.067
Kunsan 3	0.005	0.036	0.988***	192,308	0.147
Dukso	0.001	0.001	0.020ns	769,231	1.300

***: Significant at the P = 0.001 level

ns: Not significant

Table 11. Langmuir coefficients of Copper on the soil samples.

	slope(1/b)	Intercept(1/bk)	Simple correlation coefficient	b(mg/g)	k(ppm ⁻¹)
Ansan	0.008	0.137	0.971***	119,048	0.061
Kunsan 1	0.007	0.036	0.957***	149,254	0.189
Kunsan 2	0.010	0.084	0.988***	105,263	0.113
Kunsan 3	0.016	0.592	0.983***	61,728	0.027
Dukso	0.005	0.003	0.842***	200,000	1.724

***: Significant at the P = 0.001 level

k: 토양에 대한 중금속의 결합에너지에 관계되는 상수

위의 Langmuir 등온흡착방정식은 평형농도에 대한 1차식이므로 흡착 평형시의 용액농도 C를 x축으로 취하고 평형농도를 흡착량으로 나눈 C/x/m을 y축으로 취하여 Langmuir식으로부터 직선부분의 기울기 (1/b)를 구하고 그 역수를 취하여 중금속의 최대흡착량을 계산하였다.

1) Cd

Cd의 각 토양에 대한 Langmuir식과 계수를 구한 결과는 Table 9와 같다. Langmuir식의 기울기의 역수인 최대흡착량의 순서는 군산 1 > 덕소 > 안산 > 군산 2 > 군산 3 토양의 순서로 나타나 중금속 농도별 처리시의 Cd 흡착 순서와 비슷하였다.

2) Pb

Pb의 각 토양에 대한 Langmuir식과 계수를 구한 결과는 Table 10과 같다. Langmuir식의 기울기의 역수인 최대흡착량의 순서는 덕소 > 안산 > 군산 2 > 군산 3 > 군산 1 토양의 순서로 나타나 Pb의 농도별 흡착실험 결과와 다소 다르게 나타났으며 유의성 검증 결과도 안산토양, 군산 1 토양, 덕소토양의 경우에는 유의성의 없었으므로 Pb는 Langmuir 등온흡착방정식에는 잘 적용되지 않는 것으로 나타났다.

3) Cu

Cu의 각 토양에 대한 Langmuir 등온흡착방정식과 계수를 구한 결과는 Table 11과 같았다. Langmuir식의 기울기의 역수인 최대흡착량은 덕소 > 군산 1 > 안산 > 군산 2 > 군산 3 토양의 순서를 보여 Cd의 경우와 비슷하게 나타났으며, 유의성 검증결과 모든 토

양에서 유의성을 보여 Cu의 경우는 Langmuir 등온흡착방정식이 잘 적용됨을 알 수 있었다.

이상과 같이 Freundlich 등온흡착방정식과 Langmuir 등온흡착방정식에 의해서 각 토양에 대한 등온흡착식을 산출한 결과 Cd, Cu의 경우는 두 공식에 잘 적용되었으나 Pb의 경우는 Freundlich 등온흡착 방정식에서 더 잘 적용되었다. 이는 Pb의 경우 토양의 최대흡착능보다는 용액내의 농도에 의존한다는 것을 의미하는 것으로 생각된다.

IV. 결론

매립지로 사용하고 있는 근산토양, 매립지로 사용예정인 안산의 간척지 토양, 그리고 비오염지역의 일반토양으로서 텍소토양을 공시하여 Cd, Pb, Cu에 대한 중금속 흡착실험을 실시하였으며, 토양의 염기포화도의 차이에 따른 흡착량의 차이를 조사하기 위하여 안산토양을 제염정도에 따라 구분하여 위의 3가지 중금속에 대한 흡착실험을 실시한 결과, 간척지 토양의 경우 pH는 중성 부근이며 점토의 함량이 비교적 낮게 나타난 반면, 가는 모래, 전기전도도, 염기포화도 및 치환성 Na%가 매우 높은 것으로 나타났다.

토양과 중금속에 관계없이 1시간 이내에 95% 이상이 토양에 흡착되었다. 염기포화도에 따른 중금속 흡착능을 조사한 결과 흡착력이 떨어지는 중금속일수록 염기포화도가 낮은 경우 중금속의 흡착량이 큰 것으로 나타나 간척지를 매립지로 사용할 경우에는 제염의 중금속 제거에 효과를 줄 것으로 생각된다.

중금속의 농도별 처리에 의하여 각 토양의 중금속 흡착능력을 조사한 결과 중금속 흡착능력은 염기포화도, 양이온 치환용량, pH, 점토함량에 의존하는 것으로 나타났다.

각 토양에 대한 Cd, Pb, Cu의 등온흡착방정식을 Freundlich 등온흡착 방정식과 Langmuir 등온흡착방정식을 구한 결과 Freundlich 등온흡착방정식에는 Pb, Cu, Cd 모든 중금속이 잘 적용되었으나 Langmuir 등온흡착방정식에는 Cu, Cd만이 적용될 수 있었다.

참고문헌

1. 권이열, 노혜란, 1990, "국내산 점토에 의한 Pb(II) 및 Cu(II)의 흡착특성에 관한 연구", 『한양대 환경과학연구논문집』 11: pp.45-54.
2. 김복영, 김규식, 조재규, 이민효, 김선실, 박영선, 김복진, 1982, "한국 논 토양 및 현미 중 중금속 (Cd, Cu, Zn, Pb)의 천연존재량에 관한 조사연구", 『농촌진흥청 농사시험연구보고』 24: pp.51-60.
3. 농업과학기술원, 1988, 『토양화학분석법』.
4. 숭실대학교 폐기물자원화연구센터, 1994, 『해양 매립시설 설치지침서 작성에 관한 연구』, p.354.
5. 안열, 1990, "우리 나라 간척지 특성과 간척지토양의 이화학적 성질 변화에 관한 연구", 『전북대학교 박사학위논문』, p.101.
6. 정두호, 김현철, 1969, "간척지 제염에 관한 시험(II), (III)", 『농업과학기술원 농사시험연구보고』, pp.2029-2034, pp.2084-2089.
7. 정창윤, 1991, "카드뮴의 토양 흡착 및 상치에의 흡수에 미치는 토양 개량제의 효과", 『고려대학교 석사학위논문』, p.53.
8. 조백현 외, 1991, 『삼정토양학』, 향문사, p.384.
9. 채상석, 장영선, 김순곤, 1974, "간척년대에 따른 토양화학적 성질변화 조사", 『호남작사 연구보고서』, pp.391-398.
10. 한기학, 1981, "농업공해연구 현황과 금후 방향", 『한국농화학회 이십년 기념(Symposium)』, 한국농화학회, p.124.
11. 한옥동, 정두호, 1970, "두더지 암거에 관한 연구", 『농촌진흥청 농사시험연구보고』 13: pp.1803-1809.
12. 한재우, 안열, 1977, 『농업진흥공사 시험연구사업보고서』, 16: pp.398-402.
13. 허기술, 1983, "제염배수연구", 『농어촌진흥공사 연구보고서』, pp.87-107.
14. 홍성철, 1992, "폭기 순환공법에 의한 쓰레기 매립지 침출수의 처리에 관한 연구 - 난지도 매립지 침출수를 중심으로", 『서울시립대학교 박사

- 학위 논문』, p.144.
15. 환경부, 1995, 『환경백서』.
 16. Elliott, H. A., Liberati, M. R. and Huang, C. P., 1986, "Competitive adsorption of heavy metals by soils", *J. Environ. Qual.*, 15(3): pp.214-219.
 17. Evans, L. J., 1989, "Chemistry of metal retention by soil", *Environ. Sci. Technol.*, 23(9): pp.1046-1056.
 18. Jackson, M. L., 1958, *Soil chemical analysis*. Prentice Hall, Inc. N. J. p.402.
 19. Jones, J. B. Jr. and Issac, R. A., 1969, "Comparative elemental analysis of plant tissue by spark emission and atomic absorption spectroscopy", *Agronomy J.*, 61: pp.393-399.
 20. Robert, D. Harter., 1983, "Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: pp.47-51.
 21. Shuman, L. K., 1977, "Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides and influenced by aging and pH", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: pp.703-706.
 22. Tae, K. H., 1993, *Principles of Soil Chemistry*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., N. Y., p.211.