

지연계수를 이용한 음식물 퇴비 혼합 토양의 중금속 흡착특성 비교

The comparison of the adsorption characteristic of heavy metals onto soil mixed with food compost using retardation coefficient

주유연* · 강선홍

You-Yoen Joo*, Seon-Hong Kang

광운대학교 환경공학과

(2008년 3월 3일 접수 ; 2008년 4월 10일 채택)

Abstract

Adsorption experiment was carried out to find the adsorption capacity and characteristics of heavy metals(Cd, Pb) onto soil and mixed soil with food compost. Result showed that mixed soil having higher organic content adsorbed more heavy metal than soil, indicating that food compost can be used effectively to prevent soil pollution.

Linear adsorption isotherm which adopted to find the adsorption characteristics was used to calculate Retardation Factor(R). The value of Retardation Factor(R)s of Pb and Cd in mixed soil, found as 34.54, 24.42 respectively, are higher than those in soil which were found as 4.64, 3.67, respectively. The value of Retardation Factor(R) using Freundlich adsorption isotherm could be presented by the functions of concentration and showed similar result as the linear one. But Freundlich adsorption isotherm showed higher relationship than linear one and the retardation factor(R) from freundlich adsorption isotherm was thought as more effective method to assess adsorption capacity because it could reflect gradient and intercept of the isotherm.

Key words : adsorption, retardation factor, heavy metal

주 제 어 : 흡착, 지연계수, 중금속, 퇴비

1. 서론

1995년 종량제에 이어 2005년 1월 음식물류폐기물의 직매립이 금지되면서 음식물류폐기물의 자원화 비율이 크게 증가하였는데 환경부자료에 의하면 2000년도 재활용 비율이 45.1%이던 것이 2005년 81.3%로 두 배에 가까운 큰 증가를 나타내었다(환경부, 2006). 2006년 4/4분기 현재 자원화되는 음식물류폐기물의 36%가 퇴비화로, 46%가 사료화로 처리되며, 기타방법으로 18%가 처리된다. 음식물류폐기물의 자원화는 크게 퇴비화와 사료화로 구별되나 사료화는 구제역, 광우병파동 등으로 사회적 문제를 야기함에 따라

퇴비화로 더욱 집중되고 있는 실정이다. 음식물쓰레기로 만든 퇴비는 토지개량제 및 복토제로 활용할 수 있도록 하고 있으며, 퇴비를 이용한 토양개량은 토양내 공극 증가, 토양 밀도 감소, 수분 보유력 증가 등의 토양 구조를 변화시키고 토양내 유기물질 함량의 증가로 중금속 흡착능력을 향상시킨다고 보고되고 있다(수도권매립지관리공사, 2007).

우리나라는 80년대 후반부터 광업이 급속히 쇠퇴하기 시작하였고 이로 인해 최근에 직면하고 있는 문제 중의 하나가 광산 활동에 의해 발생된 광폐재들에 의한 것으로 광산폐수, 광산폐기물 등 여러 종류의 오염물질이 지하수, 강, 토양을 포함한 자연 생태계에 유입되면서 유해물질의 양이 자정능

력 범위를 넘으면서 발생하는 환경문제이다. 이렇게 주변지역의 환경에 영향을 미치는 오염의 주원인은 휴·폐광이 된 후 광미 폐재장, 폐갱도, 폐석 등에서 발생하는 침출수와 용출되는 중금속 등이며, 이러한 유해 중금속은 토양 및 수계로 이동하여 하천, 토양 및 농경지를 오염시키고 있다(김휘중, 2003). 음식물 퇴비를 토양에 적용하는 경우 토양내 유기물 함량을 증가시키고 이로 인해 토양의 중금속 오염을 방지할 수 있는 방안이 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 음식물 퇴비를 혼합한 토양의 납(Pb)과 카드뮴(Cd)에 대한 흡착능력을 평가하여 중금속 오염지역에 음식물 퇴비의 적용가능성 여부를 판단하고자 하였다. 그리고 선형 및 Freundlich 흡착등온선을 적용하여 구한 자연계수(R)를 비교하여 토양에 대한 중금속의 흡착특성을 효과적으로 평가하고자 하였다.

2. 이론적 배경

토양내 용질 이동에 관한 연구의 대부분은 개념적 모델을 일차원적 이류-확산 방정식(convection-dispersion equation, CDE)을 이용한다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

여기서, C : 용질의 농도(M/L³)
D : 확산계수(L²/T¹)
t : 시간(T)
v : 평균 공극 유속(L/T¹)
x : 거리(L)

식(1)은 부정상상태(unsteady)의 흐름과 일정한 수분함량을 가진 상태에서 토양과 화합물의 상호작용이 없다는 것을 가정한다.

화합물의 흡착이 고려된다면, 식(1)은 화합물과 고상(solid phase)사이의 상호작용을 설명하기 위해 추가적인 항을 포함해야 하며, 식(2)와 같이 수정된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

여기서, S : 흡착된 농도(M/M¹)
θ : 수분 함량(L³/L³)
ρ : 겉보기 밀도(M/L³)

$$S = K_p C_e \quad (3)$$

$$S = K_f C_e^N \quad (4)$$

식(2)에 선형관계를 나타내는 식(3)을 대입하면, 아래의 자연계수(R)를 포함한 식으로 표현된다(Martinus, 1980).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} K_p \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} K_p\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

자연계수(R)은 회분실험을 통해 구할 수 있는데, 흡착평형을 이룬 토양과 용액사이의 관계가 선형의 경우, 식(8)을

$$R = 1 + \rho \frac{K_p}{\theta} \quad (8)$$

Freundlich 등온식의 경우, 식(2)에 식(4)를 대입하여, 식(9)로 구할 수 있다.

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_p \cdot N \cdot C^{N-1} \quad (9)$$

만약, 고상(solid phase)과 화합물 사이의 상호작용이 없을 경우, 식(8)과 (9)의 K_p값은 0이 되어 자연계수(R)는 1이 된다. 그러므로 자연계수(R)는 흡착능력을 대표하는 지표로 사용할 수 있다.

3. 실험 재료 및 방법

3.1. 음식물 퇴비

실험에서 사용한 음식물 퇴비는 S시 음식물자원화시설에서 생산된 것으로 Table 1에 나타난 바와 같이 pH는 8.5로 약알칼리성을 유기물은 55.1%를 함유하고 있는 것으로 나타났다.

중금속으로 납(Pb)을 0.3 mg/kg을 함유하고 있는 것으로 나타났다.

Table 1. 음식물 퇴비 성상

pH	삼성분(%)			중금속(mg/kg)					
	수분	가연분	회분	Pb	Cd	Cu	Cr(VI)	Hg	As
8.5	26.5	55.1	18.4	0.3	0.025	2.21	ND	ND	ND

3.2. 토양

실험 대상 토양으로 수도권매립지 반입 토사를 사용하였으며 건조시킨 다음 2mm 체(sieve)를 사용하여 큰 입자를 제거한 후 보관하였다.

토양내 유기물 함량은 전기로(furnace)를 이용하여 600℃

에서 30분간 가열 후 무게 변화로부터 얻었으며, 입자밀도는 graduated cylinder법으로부터 얻었다. 토양의 입도분석을 위해 먼저 standard sieve #10(2mm), #20(0.5mm), #40(0.42mm), #60(0.25mm), #100(0.149mm), #200(0.074mm) 각각의 통과한 토양무게를 측정하여 입경별 중량비를 구하였고, 0.074mm 이하의 미세 토양입자에 대해서는 입자가 침강하는 속도를 Stoke's 법칙에 적용시켜 입자분포를 구하는 Hydrometer method를 사용하였다.

pH는 토양오염공정시험법에 따라 풍건한 토양 5g에 증류수 25mL를 넣고 30분간 반응시킨 후 pH-meter(Orion 710A)를 사용하여 측정하였으며, 토양내 존재하는 납(Pb)의 함량을 측정하기 위해 토양 10g을 염산(0.1N) 50ml에 1시간 진탕한 다음 여과하여 측정된 납의 농도를 측정하였으나 검출되지 않았다.

이상의 실험에서 파악된 토양의 기초적인 특성은 Table 2에 나타낸 것과 같이 pH 7.2의 중성토로 유기물 함량 4.3%이었다.

Table 2. 토양 기초성상

Characteristics	Soil
pH	7.2
Organic Contents (%)	4.3
Particle Density (g/cm ³)	2.42
Soil Texture	Loamy sand
Sand (%)	79.6
Silt (%)	18.6
Clay (%)	1.8
Pb Conc. (mg/kg)	n.d.
Cd Conc. (mg/kg)	n.d.

standard sieve와 hydrometer method를 사용한 토양의 입도분포는 sand(2.0~0.05mm), silt(0.05~0.002mm), clay(0.002mm below)가 각각 79.6%, 18.6%, 1.8%를 함유한 Loamy sand의 토성을 나타내었다.

3.3. 혼합토양

본 실험은 음식물 퇴비를 토양에 혼합할 경우 퇴비내 유기물 증가에 따른 중금속 흡착능력변화를 조사하는 것이 목적이다. 그래서 토양과 비교할 혼합토양은 토양과 음식물 퇴비를 9:1로 혼합하여 제작하였다. Table 3에는 토양, 음식물 퇴비, 제조토양 순으로 특성을 나타내었으며, 혼합토양의 유기물함량은 11.3%로 토양 4.3%보다 많은 유기물을 보유하는 것으로 나타났다.

Table 3. 토양 기초성상

구분	pH	삼성분(%)			Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
		수분	유기물	회분		
토양	7.2	8.6	4.3	87.1	n.d.	n.d.
음식물 퇴비	8.5	26.5	55.1	18.4	0.3	0.025
혼합토양	7.8	12.1	11.3	75.6	n.d.	n.d.

3.4. 실험방법

유기물 함량이 4.3%인 토양과 납(Pb)을 사용하여 평형에 도달하는 시간을 파악하고자 0.005M CaSO₄ 전해질 용액을 배경용액으로 하였으며, 100mg/L Pb 용액을 토양:용액(5g:25ml)의 비로 30, 60, 120, 240, 480, 960 min 동안 교반기를 사용하여 혼합시킨 후 각 샘플을 ADVANTEC No.2 여과지를 사용하여 여과시킨 후 여액의 농도를 측정하였다.

그리고 농도에 따른 흡착실험에는 유기물 함량이 다른 두 토양을 대상으로 하였으며, 0.005M CaSO₄를 배경용액으로 하고 Pb와 Cd의 농도를 0mg/L, 10mg/L, 25mg/L, 50mg/L, 100mg/L, 200mg/L, 400mg/L, 800mg/L로 한 용액을 만들어, 토양:용액(5g:25ml)의 비로 평형시간(4hr) 동안 30℃에서 교반시켰다. 토양과 반응한 후 여과지를 통과한 용액은 질산 전처리법을 사용하여 유기물을 제거한 후 납(Pb)의 농도를 분석하였으며, 토양에 흡착된 중금속의 양은 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$S = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \quad (10)$$

여기서, S : 토양 단위 질량 당 흡착된 중금속의 양(mg/kg)

C_i, C_e : 용액내 중금속의 초기농도와 평형농도(mg/L)

V : 토양에 가해진 용액의 양(L)

M : 건조 토양의 질량(Kg)

납(Pb)과 카드뮴(Cd)은 유도결합플라즈마 발광광도법(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Valrian, Australia)으로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

토양과 납용액이 평형에 도달하는 시간을 파악하기 위해 시간에 대한 납(Pb)의 흡착을 Fig. 1에 나타내었는데, 토양과 납용액이 4시간 이상 반응할 경우, 최대흡착량 169mg/kg에 도달하며 최대흡착량의 90%이상이 1시간 이내에 흡착되고 이후 반응속도가 감소하였다.

실험에서 나타난 초기의 빠른 흡착은 흡착제인 토양표면에서 발생하며, 느린 흡착은 토양 공극으로의 확산에 기인한 것으로 사료된다. 이러한 흡착경향은 유기농약이나 카드뮴(Cd), 납(Pb)을 대상으로 한 다른 연구자들의 실험에서도 비슷한 결과를 나타내었다(Hooda, 1998).

본 실험에서 납용액과 토양의 평형은 4시간 이내에 도달하였음을 알 수 있었으므로, 각 농도에 따른 흡착실험에서는 4시간동안 토양과 용액을 혼합하여 평형에 도달한 납의 평형농도와 흡착량을 파악하였다.

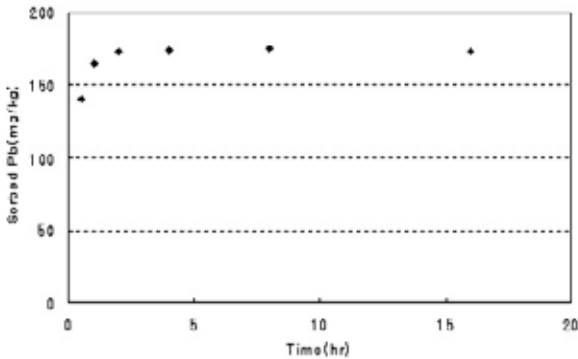


Fig. 1. 시간에 따른 흡착량 변화.

다음에서는 유기물 함량이 다른 두 토양에 농도를 달리한 납용액을 반응시킨 후 평형에 도달하였을 때, 흡착된 양과 평형농도와의 관계를 선형흡착등온선과 Freundlich 흡착등온식으로 흡착특성을 비교하였으며, 각 등온선으로부터 구한 분배계수를 이용하여 지연계수(R)를 파악하였다.

4.1. 선형 흡착등온선

유기물함량이 4.2%인 토양과 11.3%인 혼합 토양을 대상으로 한 납과 카드뮴의 선형흡착특성을 Fig. 2과 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2의 토양에서 납과 카드뮴의 흡착은 납이 카드뮴보다 기울기가 약간 크게 나타나 토양에서 납의 흡착능력이 카드뮴 보다 약간 크다는 것을 알 수 있었다.

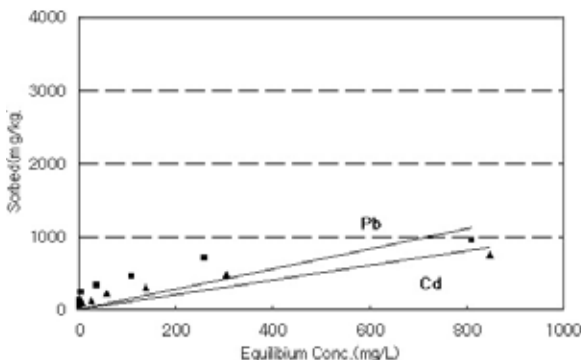


Fig. 2. 토양에서의 Pb와 Cd의 선형흡착.

Fig. 3의 혼합토양에서의 흡착은 Fig. 2의 토양에서의 흡착보다 매우 큰 기울기를 나타내어 혼합토양에서의 납과 카드뮴의 흡착이 훨씬 크다는 것을 알 수 있으며, 다른 연구결과와 마찬가지로 혼합토양내 유기물 함량이 이러한 차이를 나타내는 것으로 판단된다.(Boivin, 2005; Singh, 1998)

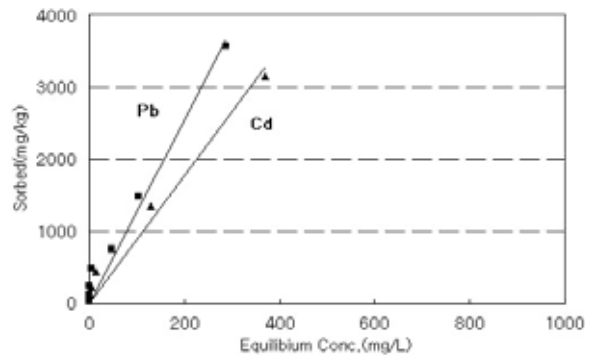


Fig. 3. 음식물 퇴비 혼합토양에서의 Pb와 Cd의 선형흡착.

Table 4에 토양과 혼합 토양에 대한 납과 카드뮴의 선형 흡착 특성계수를 나타내었다. 선형 흡착등온선에서 분배계수(Kp)는 액상내 금속의 토양으로 흡착 및 이동의 정도를 나타내는데 사용되는데, 낮은 Kp값은 용액내 더 많은 금속이 존재하여 이동성이 크다는 것을 나타내고 높은 Kp값은 금속이 토양에 흡착되려는 경향이 커 이동성이 적다는 것을 나타낸다(Dermont, 1999).

Fig. 2과 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 분배계수(Kp)를 의미하는 선형흡착등온선의 기울기는 토양보다 혼합토양이, 카드뮴보다 납이 높은 값을 나타내었고 이 값을 이용한 식(8)의 지연계수(R)도 동일한 결과를 나타내었다.

그러나 Fig. 2과 Fig. 3의 흡착평형관계에서는 낮은 농도 범위에서 더 큰 기울기를 가짐에도 불구하고 선형흡착등온선은 대상 농도 범위 전체에 대한 흡착특성을 나타내게 됨에 따라, 평형농도 범위에 따른 흡착특성을 나타내기 힘들며 낮은 상관관계를 나타내게 된다.

4.2. Freundlich 흡착등온선

Fig. 4와 Fig. 5에서는 토양과 혼합토양에서의 납과 카드뮴의 흡착특성을 Freundlich 흡착등온선으로 나타내었는데 Freundlich 흡착등온선에서는 선형흡착등온선과 다른 특성을 나타내었다.

Table 4. 토양 및 혼합토양에 대한 Pb와 Cd의 선형 흡착 특성

	토양		혼합토양	
	Pb	Cd	Pb	Cd
Kp(분배계수)	1.38	1.01	12.69	8.87
R(지연계수)	4.64	3.67	34.50	24.42
상관도	0.38	0.701	0.97	0.96

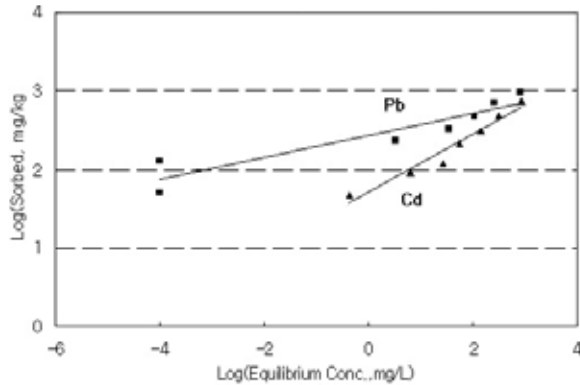


Fig. 4. 토양에서의 Pb와 Cd의 Freundlich 흡착특성.
1) 지연계수(R)는 공극율(θ)=0.447, 밀도(ρ)=1.19로 가정하여 계산하였음

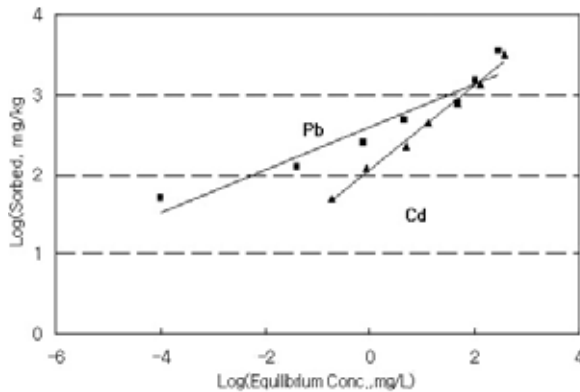


Fig. 5. 음식물 퇴비혼합토양에서의 Pb와 Cd의 Freundlich 흡착특성.

Table 5. 토양 및 혼합토양에 대한 Pb와 Cd의 Freundlich 흡착 특성

	토양		혼합토양	
	Pb	Cd	Pb	Cd
log(Kp)	2.4231	1.7094	2.5896	2.0579
N	0.1399	0.3703	0.2671	0.5245
상관도	0.8768	0.9542	0.9172	0.9906

이러한 Freundlich 흡착 특성을 Table 5에 나타내었다. Freundlich 흡착등온선에서 Kp는 토양의 용질 보유능력을 나타내고, N은 토양의 용질에 대한 친화도(affinity)를 나타낸다(Pehlivan, 2008).

용질 보유능력을 나타내는 log Kp의 경우는, “혼합토양 납>토양 납>혼합토양 카드뮴> 토양 카드뮴” 순으로 높은 값을 나타내었고 토양의 용질에 대한 친화도(affinity)를 나타내는 N값은 “혼합토양 카드뮴>토양 카드뮴>혼합토양 납>토양 납” 순으로 높은 값을 나타내었다. Kp와 N값이 대상 토양과 중금속에 따라 다른 값을 나타내게 됨에 따라 상대적인 흡착능력을 평가하기 힘들다. Freundlich 흡착등온선의 특성값인 Kp와 N값을 식(9)의 지연계수(R)에 적용하는 경우 흡착능력에 대한 상대적인 평가 뿐만 아니라 농도범위에 따

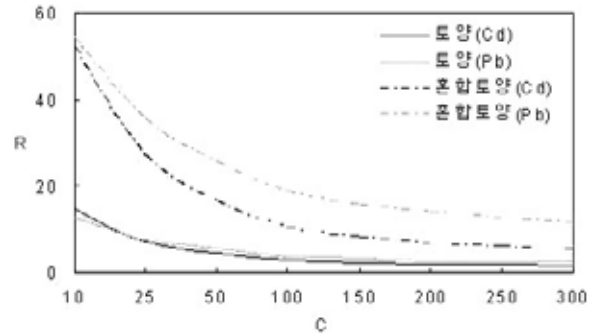


Fig. 6. 농도(C) 범위에 따른 지연계수(R) 변화.

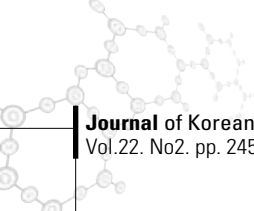
른 흡착특성도 나타낼 수 있다(de Matos, 2000). Fig. 6은 Freundlich 흡착등온선 특성값을 식(9)의 지연계수(R)에 적용하여 대상 토양과 중금속의 흡착능력을 농도 범위에 따라 나타내었다. 혼합토양 Pb, 혼합토양 Cd, 토양 Pb, 토양 Cd 순으로 흡착능력이 크게 나타났고 약 20 ppm 이하의 저농도에서는 토양 Pb 보다 토양 Cd의 흡착능력이 크게 나타나 농도범위에 따라 흡착특성이 변하는 것을 잘 나타내고 있다.

Fig. 6에서 농도가 증가할수록 지연계수(R)은 감소하는데 이는 농도가 증가할수록 흡착한계에 빨리 도달함을 의미한다. 지연계수(R)은 선형흡착등온선의 경우 기율기인 분배계수(Kp)만을 고려한 지연계수를 산출하였으나 Freundlich 흡착등온선의 경우 기율기인 N 값과 절편인 Kp 값을 모두 고려하여 농도에 따른 흡착 특성을 나타낼 수 있다. 납과 카드뮴의 흡착은 선형흡착등온선보다 Freundlich 흡착등온선이 높은 상관관계를 나타내므로 이를 이용한 흡착특성 파악이 바람직할 것으로 판단된다.

5. 결론

음식물퇴비를 혼합한 토양과 일반토양을 대상으로 대표적인 토양오염 중금속인 납과 카드뮴의 흡착실험을 실시한 결과 유기물함량이 많은 혼합토양이 훨씬 많은 중금속을 흡착하는 것으로 나타나 중금속 오염지역에 음식물퇴비를 적용하는 경우 효과적인 토양오염방지대책이 될 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 중금속의 흡착특성을 파악하기 위해 선형 흡착등온선을 적용한 지연계수(R)는 혼합토양의 Pb와 Cd이 각각 31.9, 22.3, 토양의 Pb와 Cd은 각각 3.6, 3.1을 나타내어 유기물이 많은 혼합토양에서 높은 지연계수가 나타났고 Cd 보다 Pb의 흡착력이 더 큰 것으로 나타났다.

Freundlich 흡착등온선을 적용한 지연계수(R)는 농도의 함수로 표시되며, 선형흡착등온선을 적용한 것과 비슷하게 “혼합 토양의 Pb > 혼합토양의 Cd > 토양의 Pb > 토양의 Cd” 순으로 높은 값을 나타내었으나, 20 ppm 이하 저농도에서는 토양의 Pb 보다 토양의 Cd이 큰 값을 나타내어 농도



변화에 따른 흡착능력의 변화를 잘 나타내었다. 납과 카드뮴의 흡착은 선형흡착등온선보다 Freundlich 흡착등온선이 높은 상관관계를 나타내었고 기울기와 절편 모두가 고려된 지연계수(R)를 구할 수 있으므로 이를 이용한 흡착특성 파악이 효과적일 것을 판단된다.



사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수복원관리 환경기술교육 혁신지원사업단”의 지원을 받은 과제입니다.

참고문헌

1. Boivin A., Cherrier R., Schiavon M (2005) A Comparison of Five Pesticides Adsorption and Desorption Process in Thirteen Contrasting Field Soils, *Chemosphere*, **61**, pp.668-676
2. de Matos A.T., Fontes M.P.F., da Costa L.M., Martinez M.A. (2000) Mobility of Heavy Metals as Related to Soil Chemical and Mineralogical Characteristics of Brazilian Soils, *Environ. Pollution*, **111**, pp. 429-435
3. Dermont C Bouchard (1999) Sorption of Vinclozolin and Atrazine on Four Geosorbents, *Pestic Sci.*, **55**, pp. 1095-1102
4. Martinus Th. and van Genuchten (1980) *Determining Transport Parameters from Solute Displacement Experiments*, Research report, No 118, U.S. Salinity Laboratory.
5. Pehlivan E., Yanik B.H., Ahmetli G., Pehlivan M. (2008) Equilibrium Isotherm Studies for the Uptake of Cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Biores. Techno.* **99**, pp. 3520-3527
6. P. S. Hooda and B. J. Alloway (1998) Cadmium and Lead Behaviour of Selected English and Indian Soils, *Geoderma*, **84**, pp. 121-134.
7. Singh A.K. and Pandeya S.B. (1998) Sorption and Release of Cadmium-fulvic Acid Complexes in Sludge Treated Soils, *Biores. Techno.*, **66**, pp. 119-127
8. 김휘중, 양재의, 이재영, 최상일, 전상호 (2003) 폐광산지역 경작지 토양의 중금속 존재형태와 토양오염평가, *지하수토양환경학회*, No 4, pp. 53-63
9. 동화기술 (1998) *수질오염·폐기물·토양오염 공정시험방법*
10. 수도권매립지관리공사 (2007) *음식물류폐기물 부숙토의 효율적인 활용방안 연구*.
11. 환경부 (2006) *2005 전국폐기물 발생 및 처리현황*