

## 토양내의 중금속이 유기오염물질 생분해에 미치는 영향 연구

The influence of heavy metal on microbial biodegradation of  
organic contaminants in soil

최재영 · 박재우

이화여자대학교 국가지정 지하환경연구실  
(e-mail: [c7197@ewha.ac.kr](mailto:c7197@ewha.ac.kr))

### ABSTRACT

The influence of adsorption on cadmium toxicity to soil microorganisms in smectite-rich soils and sediments was quantified as a function of solution and sorbent characteristics. Adsorption and surface complexation experiments were conducted to infer Cd sorption mechanisms to a reference smectite and three fractions of a Veritsol soil, and to elucidate the effects of the surface complexation on Cd bioavailability and toxicity in soils and sediments. Cadmium adsorption isotherms conformed to the Langmuir adsorption model, with adsorptive capacities of the different samples dependent on their characteristics.

Equilibrium geochemical modeling (MINTEQA2) was used to predict the speciation of Cd in the soil suspensions using Langmuir and Triple Layer surface complexation models. The influence of adsorption and surface complexation on cadmium toxicity to soil microorganisms was assessed indirectly through the relative change in microbial hydrolysis of fluorescein diacetate (FDA) as a function of total Cd concentration and sorbent characteristics. Adsorption decreased the toxicity of Cd to soil microorganisms. Inner-sphere complexation is more effective than outer-sphere complexation in reducing the bioavailability and toxicity of heavy metals in soils and sediments.

---

## I. 서론

토양 및 광물 표면에서 발생할 수 있는 화학반응에 영향을 미치는 주로 표면 작용기는 점토광물 내에 존재하는 basal plane 과 edge site (aluminol & silanol), 철 산화 광물, 망간 산화광물 그리고 유기물에 존재한다. 또한 토양 속에 존재하는 중금속의 speciation 은 토양내의 각 성분의 표면에 발생하는 흡착과 침전에 의해 크게 영향을 받는다 (Sposito, 1989). 특히 토양에서 sorbent와 soil solution 의 영향에 따른 중금속의 흡착과 surface complexation은 토양미생물에 대한 중금속의 독성과 bioavailability에 영향을 미칠 수 있다.

Mixed wastes 내에서 organic contaminants를 bioremediation 을 이용하여 처리할 경우 토양미생물에 대한 카드뮴의 독성은 수용액에 녹아 이온상태로 존재하거나 uncomplexed된  $(M^{n+})_{aq}$  의 activity 와 깊은 관계가 있다. 이러한 견해는 free ion activity model (FIAM) 로 적용되고 연구되어 왔다 (Campbell, 1995). 지금까지 FIAM 은 토양미생물의 중금속의 독성을 solution-phase complexation과 침전의 영향으로만 설명하였으며 중금속의 흡착과 surface complexation에 대해서는 연구되어진 바가 없다.

본 연구는 clay minerals 중 smectite와 Vertisol 내의 흡착의 주요 성분인 토양유기물, Fe 산화광물, Mn 산화광물의 중금속의 흡착의 mechanisms 과 surface complexation, 그리고 이것이 토양미생물에 대한 중금속의 독성과 bioavailability의 영향을 밝히는데 목적이 있다.

## II. 실험 방법 및 분석

Smectite, untreated-Vertisol, DCB-treated Vertisol,  $H_2O_2$ -treated Vertisol 4 개의 다른 토양 성분을 선택하여 기본적인 soil characterization을 하였다. 이를 위해 XRD 분석, 입도 분석, 유기성분 분석, 중금속 분석, surface area 분석, Fe&Mn 산화물 성분 분석 등을 하였다. 또한 pH 변화에 따른 4개 sorbents에 대한 흡착 실험, Li-Cs 의 selective affinity 에 따른 surface charge measurement, back-titration을 이용한 inner-&outer-surface complexation measurement를 하였다.

위의 흡착실험 결과를 Chemical equilibrium model (CEM) 중 Surface complexation model (SCM) 을 이용하여 토양 수용액에 존재하는 speciation과

토양 표면의 functional groups과 의 전기화학적 흡착의 개념으로 설명하였고, surface complex를 산출할 수 있는 여러 chemical model 중 MINTEQA2 적용하여 geochemical model의 사용가능성 여부와 soil solution 상에 일어날 수 있는 surface complex를 산출하며 이를 토대로 각 토양성분에서 발생하는 흡착 및 surface complex의 mechanism을 밝히고자 하였다.

SCM 중 triple layer model (TLM) 기존의 Double Layer Model (DLM) 이나 Constant Capacitance Model (CCM) 보다 더욱 흡착을 설명하는데 유용하며, 흡착을 화학결합의 종류와 세기로 inner- and outer-sphere complex로 세분함으로써 surface complex현상을 보다 상세히 설명할 수 있게 했다. TLM 은 DLM 과 CCM과 달리 inner-sphere, outer-sphere, and diffuse layer 의3개의 층으로 구성되어있으며 TLM 의 표면 charge-balance공식은

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad [1]$$

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad [2]$$

Charge 와 potential 사이의 관계는 다음과 같다(Hayes et al., 1991; Goldberg, 1995):

$$\Psi_o - \Psi_\beta = \sigma_o / C_1 \quad [3]$$

$$\Psi_\beta - \Psi_d = - \sigma_d / C_2 \quad [4]$$

$$\sigma_d = - (8RTc\epsilon_0D)^{1/2} \sinh (F \Psi_d/2RT) \quad [5]$$

TLM 이 solid-liquid interface 의 이온들 간의 흡착을 모형화 할 때, 위의 계수들은 반드시 입력되어야 하며 그 계수들을 구하는 방법에는 linear extrapolation double extrapolation, 그리고 numerical methods 등이 있다(Lützenkirchen, 1998).

중금속의 흡착과 surface complexation이 토양미생물에 대한 독성에 영향을 미치는 것은 간접적으로 fluorescine diacetate (FDA)의 hydrolysis와 bacteria population을 이용하여 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

카드륨의 흡착 등온식은 Langmuir 흡착모형에 잘 적용되었으며 서로 다른 흡착능력이 있음을 알 수 있었다. 또한 각 토양성분의 permanent와 pH-dependant charge의 양을 계산하여 이를 토대로 inner-sphere complexation과 outer-sphere complexation의 양을 구하였다. 가 토양성분이 갖는 charge 와 complexation의

차이로 발생하는 흡착의 능력이 달라짐을 알 수 있었다. 그 중 smectite는 가장 큰 흡착능력과 inner-sphere complexation을 형성하였고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated Vertisol이 토양유기물의 제거로 인하여 가장 낮은 흡착의 능력과 complexation 형성을 하는 것을 발견하였다.

본 연구에서의 smectite와 Vertisol에 대한 triple-layer model (TLM) 과 Langmuir model 의 결과는 pH 6.5 이하에서는 토양성분 중 smectite의 basal plane에서 가장 중요한 complexation 반응이 발생하며 pH 6.5 이상에서는 edge sites 중 AlOH와 Mn 산화광물에서 중요한 complexation이 발생하는 것을 발견하였다.

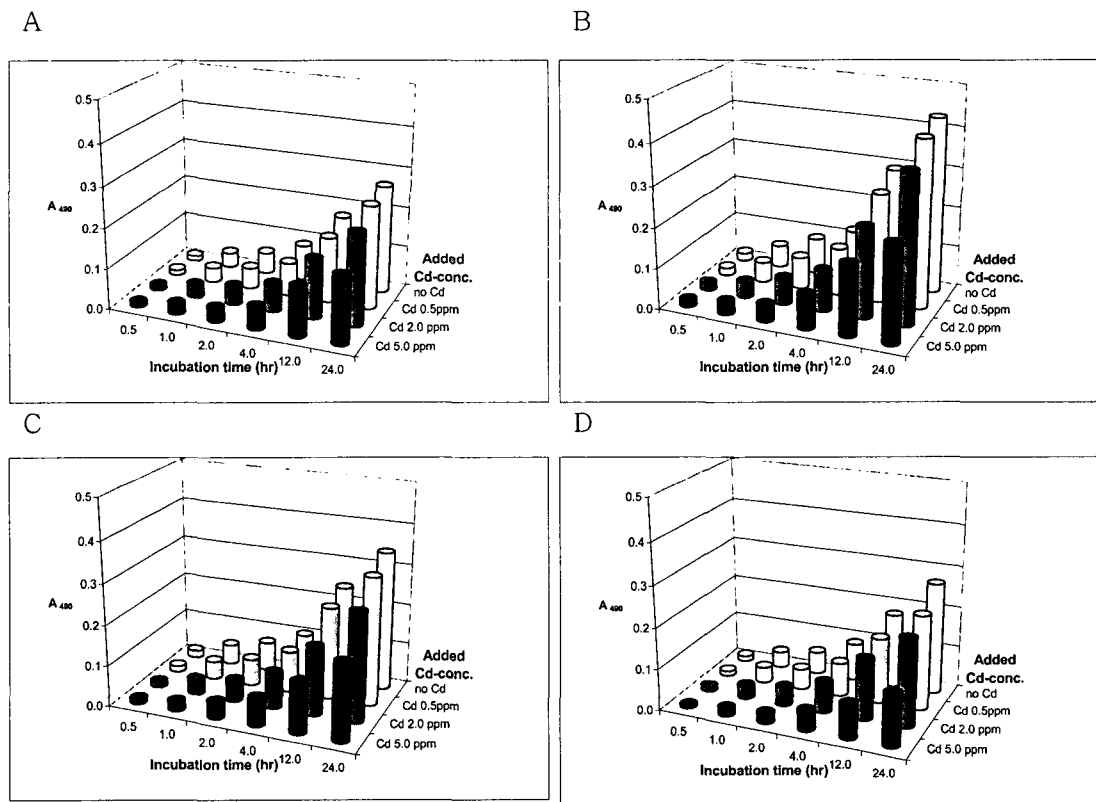


Fig. 1. Hydrolysis of FDA in nutrients-plus buffer solution by reference smectite (A), untreated Vertisol (B), DCB-treated Vertisol(C), and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated Vertisol (D) as a function of Cd added and time.

Smectite와 Vertisol 경우 카드뮴의 흡착과 inner-sphere complexation이 높게 형성하여 토양미생물에 대한 중금속의 독성과 bioavailability를 낮추었고 토양내의 유기물과 Fe 산화광물 그리고 Mn 산화광물을 제거하였을 때에는 카드뮴의 흡착과 inner-sphere complexation이 적게 형성하여 토양미생물에 대한 중금속의 독성과 bioavailability를 높였다 (Fig. 3).

FDA hydrolysis 의 상대백분율의 순서는 smectite > untreated-Vertisol > DCB-treated Vertisol > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated Vertisol 순이었다 (Fig. 1). 이 실험의 결과들은 각 토양구성 성분에 따라 흡착과 surface complexation을 형성하는 능력이 달라지며 이로 인하여 mixed wastes 에서 microbial activity와 Cd toxicity에 영향을 줄 수 있다는 본 연구의 가정을 잘 설명해 주었다.

### 참 고 문 헌

- Campbell, P.G.C. 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model. p. 45-102. *In* A. Tessier and D.R. Turner (ed.) Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Wiley, NewYork.
- Davis, J.A., and D.B. Kent. 1990. Mineral-water interface geochemistry. p.177-260. *In* M.F. Hochella, Jr. and Art F. White (ed.) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Reviews in Mineralogy. Vol. 23. Mineralogy Soc. Am.
- Goldberg, S. 1995. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. p. 75-96. *In* R.H. Leppert et al. (ed.) Chemical equilibrium and reaction models. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ. 42. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Hayes, K.F., G. Redden, W. Ela, and J.O. Leckie. 1991. Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.* 142:448-469.

- L tzenkirchen, J. 1998. Parameter estimation for the triple layer model. Analysis of conventional methods and suggestion of alternative possibilities. *J. Colloid Interface Sci.* 204:119–127.
- Mattigod, S.V., and J.M. Zachara. 1996. Equilibrium modeling in soil chemistry. p. 1309–1358. *In* A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney (ed.) *Methods of soil analysis*. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ. Part 3. Agronomy 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Sparks, D.L. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, New York.
- Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York.