

Research Article



CrossMark

Open Access

농경지 중금속 안정화 방법의 효율성 및 지속성 평가

김서준^{1†}, 오세진^{2†}, 김성철³, 이상수^{1*}

¹연세대학교 보건과학대학 환경공학과, ²남동발전 영흥발전본부, ³충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과

Efficiency and Longevity of *In-situ* Stabilization Methods in Heavy Metal Contaminated Arable Soils

Seo Jun Kim^{1†}, Se jin Oh^{2†}, Sung-Chul Kim³ and Sang Soo Lee^{1*} (¹Department of Environmental Engineering, College of Health Science, Yonsei University, Wonju 26493, Korea, ²Yeongheung Division, Korea South-East Power Co., Incheon 23120, Korea, ³Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea)

Received: 19 September 2018/ Revised: 25 September 2018/ Accepted: 27 September 2018

Copyright © 2018 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Seo Jun Kim

<http://orcid.org/0000-0002-9862-3622>

Se jin Oh

<http://orcid.org/0000-0002-7953-6216>

Sung-Chul Kim

<http://orcid.org/0000-0002-2521-6516>

Sang Soo Lee

<http://orcid.org/0000-0001-7096-898X>

Abstract

BACKGROUND: Reclamation of heavy metal-contaminated agricultural fields has intensively been done to ensure the soil quality and food security. This study evaluated the efficiency and longevity of current physical and chemical approaches for heavy metal-contaminated soils.

METHODS AND RESULTS: Concentrations of 0.1 N HCl-leachable trace metals of Cd, Pb, and As from the stabilizing agents-treated soils decreased by 50%, 70%, and 40%, respectively, compared to the control. Among the stabilizing agents, the CaCO₃ was the best for stabilization. For physical stabilization, the soil dressing reduced the concentrations of Cd, Pb, and As by 88%, 94%, and 88%, respectively, compared to the control. Moreover, the dilution of the contaminated soils decreased the metals by an average of 25.3% when compared with the control. The longevity of each stabilization method was determined by using the availability assessment of heavy metals in the soils. Results showed that the leaching methods using HCl

and NH₄NO₃ had 120 and 32 weeks longevity, respectively. Interestingly, any stabilization efficacy was not found over the time for Cd and Pb (i.e., cation metals), whereas the stabilization efficacy of As was sharply decreased under 50% after 32 weeks. However, the change of metal concentration was not significant with the physical stabilization compared to the chemical stabilization.

CONCLUSION: The stabilization methods should carefully be selected based on long-term monitoring under climate conditions.

Key words: Agricultural lands, Heavy metal, Longevity, Stabilization

서론

토양은 생태계 내에서 중금속으로 오염될 수 있는 가장 빈도 높은 매체 중 하나이다. 특히 휴·폐광산 주변에 위치한 농경지의 경우 광업활동에서 발생한 광미, 폐석 및 침출수 등의 유입으로 납, 카드뮴, 구리, 아연 및 비소 등의 오염이 복합적으로 발생한다. 토양에 유입된 중금속은 토양, 퇴적물 등에 잔류가 용이한 오염물질로 알려져 있으며, 토양 내에서 생물이 이용 가능한 형태로 변형될 경우 생체 내에서 잔류하거나 축적될 수 있다 (Kumpiene *et al.*, 2008).

[†]These authors contributed equally this work

*Corresponding author: Sang Soo Lee

Phone: +82-33-760-2457; Fax: +82-33-760-2571;

E-mail: cons@yonsei.ac.kr

국내 휴·폐광산의 경우 오염물질 환경 유출에 대한 체계적인 관리가 이루어지지 않고 있어 지속적으로 주변 환경의 오염문제가 꾸준히 제기되고 있는 실정이다. 국내에 산재한 광산 중 광해 발생 우려가 확인된 지점은 증금광산, 석탄광산 및 비금속광산이 1,301개, 285개와 1,285개소로 전체 비율의 약 53% 수준으로 보고되고 있다. 이들 광산의 광해 발생 현황은 갱구, 폐석 및 광미로부터 발생하는 갱내수와 침출수, 폐석 및 광미에 의한 산림훼손 및 유실 등에 의한 토양 및 수질오염으로 보고되고 있다.

다수의 선행연구에서 휴·폐광산 주변에 위치한 농경지에서 재배된 농산물의 증금속 함량은 국내 식품의약품안전처에서 고시하는 기준을 초과하는 것으로 조사되었다(Kim et al., 1999). 또한 환경부의 조사에 따르면 85.6 ha의 조사면적 중 6.6 ha (약 8%)의 농경지에서 증금속 함량이 기준치를 초과하는 농산물이 재배되었고 약 19 톤의 농산물을 폐기한 것으로 보고하고 있다. 폐기한 농산물의 경우 카드뮴과 납에 의한 오염이 가장 빈도가 높은 것으로 확인되었고, 농작물 별로 쌀과 콩의 오염이 특히 심각한 것으로 보고되고 있다.

증금속으로 오염된 농경지의 복원은 재활용 목적을 염두에 두고 기존의 토목공학적인 복원 방법보다는 토양 고유의 특성을 유지하거나 개선할 수 있는 안정화방법의 적용이 증가하고 있다(Yang et al., 2008; Ok et al., 2011). 안정화방법의 경우 토양에 안정화제를 처리하여 증금속과 같은 오염물질의 이동성이나 독성을 화학적으로 감소시키는 화학적 방법과 비오염토양을 사용하여 일시적으로 오염물질로부터 안전성을 확보하는 물리적 방법으로 구분할 수 있다(Hseu et al., 2010; Ahmad et al., 2012a).

화학적 안정화 방법은 처리한 안정화제에 의해 증금속과 같은 오염물질의 생물유효태(Bioavailability) 함량을 화학적으로 안정한 형태의 화합물로 침전, 흡착 또는 공침시켜 생물이 이용 가능한 형태의 증금속 농도를 저감시키는 방법이다(Kumpiene et al., 2008; Ahmad et al., 2012a). 이러한 방법은 농경지에 적용할 경우 토양 내 오염물질의 유효도를 감소시켜 생체 축적량을 줄여 안전한 농산물을 생산할 수 있을 뿐만 아니라 토양의 질을 회복시킬 수 있다는 장점이 있다(Oh et al., 2012).

비오염토양을 이용하는 물리적 안정화 방법은 국내 휴·폐광산 주변 농경지를 대상으로 주로 사용되고 있다(Hseu et al., 2010; Ahmad et al., 2012a). 이러한 방법은 토양과 이질적인 안정화제를 처리하지 않아도 되기 때문에 토양의 생물학적 특성 교란을 방지할 수 있으며, 관행 농업에서 사용하는 개량제를 이용해 비옥도를 충족시킬 경우 복원 후 즉시 농경지로써의 기능을 유지할 수 있다는 장점이 있다.

하지만, 물리적 안정화 방법의 경우 복원에 사용하는 비오염토양을 채취할 수 있는 충분한 양을 보유한 토취장을 복원 대상지 주변에서 확보해야 경제적 비용절감이 가능하다. 또한, 비오염토양의 특성이 경작지 토양으로써 적합하도록 물리적 특성이 양호해야 하며, 오염물질의 함량이 적정 수준을 만족해야 한다(국내 한국광해관리공단에서 수행하는 사업의 경

우 토양환경보전법 상의 오염물질 기준의 50% 이하를 함유할 때 복원에 사용 가능하도록 규정하고 있음).

이와 같이 화학적 및 물리적 안정화 방법의 경우 증금속 오염 농경지의 복원에 매우 효율적인 방법으로 인식되어 지속적으로 연구되고 있지만 복원 후 안정화 방법에 의한 효율 지속성에 대한 자료가 부족한 실정이다. 안정화 방법의 경우 토양 내 오염물질을 완전히 처리하는 세척법, 세정법 등과 달리 토양 내 오염물질을 화학적 안정한 형태로 변환하는 방법이 기 때문에 오염 토양에 적용 후 효율 지속성(Longevity)이 영구적이지 아니라는 단점이 있다. 그러므로 안정화 방법은 안정화 효율성이 유지되는 기간을 파악하는 것이 재차 발생할 수 있는 환경 문제에 대한 대책 마련을 위해서도 매우 중요하다.

안정화 방법의 효율 지속성은 회분식(Batch)이나 컬럼(Column leaching)시험을 이용한 단기(Short-term) 또는 현장(Field) 시험을 이용한 장기(Long-term) 시험과 식물반응을 이용하여 평가할 수 있다(Obiri-Nyarko et al., 2015). 하지만, 식물을 이용하는 방법의 경우 식물의 생활사와 환경 요소에 영향을 많이 받고, 단기 시험의 경우 실제 현장에서 나타나는 환경 조건의 구성이 어렵다는 단점이 있다. 이러한 이유에서 Wang 등(2014)은 안정화한 토양의 지속성 평가는 강도(Strength), 완충용량(Buffering capacity), 침출량(Leachability) 등을 고려한 장기 현장 시험이 효율적인 것으로 보고하고 있다.

그러므로 본 연구에서는 안정화제를 이용하는 화학적 안정화방법과 비오염토양을 이용하는 물리적 안정화방법을 폐금속 광산 주변 농경지에 대규모로 적용하였을 때 적용방법간의 효율성을 평가하고자 수행하였다. 또한, 적용 후 주기적인 모니터링을 통해 안정화 방법의 효율성이 지속되는 기간을 평가하여 향후 증금속 오염 농경지의 복원에 있어 기초자료를 제공하고자 수행하였다.

재료 및 방법

공시재료 및 특성분석

안정화 방법의 효율성 및 지속성을 평가하기 위한 시험은 경상북도 봉화군에 위치한 폐금속광산인 풍정광산 주변 농경지에서 수행하였다. 대상 농경지의 경우 광산 주변에 적치되어 있던 광미 및 폐석이 경우에 의해 주변 농경지로 유입되어 오염이 확산된 것으로 알려져 있으며, 다수의 선행연구에서 고농도의 비소 및 증금속 오염이 보고되었다. 선정된 오염 농경지는 과거 광미장이 위치하여 오염물질의 유입 가능성이 큰 곳 중 실제 경작이 이루어지고 있는 논을 시험부지로 선정하였다.

화학적 안정화 방법에 사용한 안정화제는 농업용 탄산칼슘(Agricultural calcium carbonate, ACC), 탄산석회고토(Calcium magnesium carbonate, CMC), 제올라이트(Zeolite, ZL)와 제강슬래그(Basic oxygen furnace slag, BOFS)를 사용하였다. 선정된 안정화제의 경우 증금속 복원과 관련된 선행연구에서 사용한 사례의 빈도와 효율성이 높은 것으로 알려져 있으며, 탄산칼슘과 제강슬래그의 경우 국내 폐광산

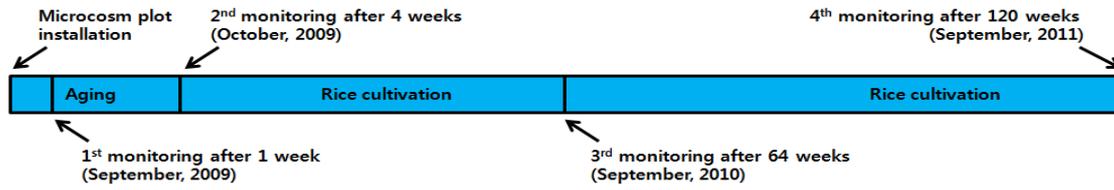


Fig. 1. Monitoring plan of stabilization technique in field microcosm plot.

주변 농경지 복원사업을 주로 수행하는 한국광해관리공단에서 복원사업에 사용하는 물질이다(Allen *et al.*, 2007; Koo *et al.*, 2012). 물리적 안정화 방법에 사용한 비오염토양은 폐광산의 오염원인 광미, 폐석 및 침출수 등과 개연성이 없는 토양을 대상지 주변에서 채취하여 사용하였다.

시험에 사용한 오염토양, 안정화제 및 비오염토양은 국립농업과학원 화학적 특성 및 중금속 함량은 토양화학분석법, 환경부 토양오염공정시험방법과 환경부 폐기물용출시험법에 준하여 분석하였다. 토양의 pH는 고형물 10 g과 증류수 50 mL를 30분간 반응시킨 후 여과지(Whatman No. 2)로 여과하여 pH meter (FE 20, Mettler-Toledo, Korea)를 이용하여 측정하였다. 토양의 유효인산 함량은 bray No.1법과 염화주석 환원법을 사용하여 암모니움 파라몰리브데이트로 발색시켜 전처리하여 자외선-가시광선 분광광도계(UV-240, Shimadzu)로 비색 정량하였고, 토성은 비중계법(Hydrometer method)을 이용하여 측정하였다.

시료의 중금속 함량은 고형물에 왕수(질산 1 : 염산 3)를 첨가하여 분해시켜 추출한 용액과 0.1(비소) 또는 1.0(카드뮴, 납 등) N HCl로 전처리한 용액을 유도결합플라즈마분광광도계(iCAP 6000, Thermo, UK)로 분석하였다. 또한 안정화제의 수용성 중금속 함량은 고형물과 용출액(증류수에 염산을 첨가하여 pH 5.8로 조절)을 1:20의 비율로 반응시켜 여과 후 유도결합플라즈마분광광도계로 측정하였다.

안정화 방법의 적용 및 모니터링

화학적 및 물리적 안정화 방법의 적용은 실제 현장에서 대규모(Microcosm scale)로 진행하였고, 균일한 오염도 분포를 목적으로 예정 부지의 토양을 굴착한 후 균일하게 혼합하여 사용하였다.

화학적 안정화 방법의 경우 균질화한 오염토양에 안정화제를 무게비로 3% (w/w)를 완전 혼합한 후 일정한 크기의 틀(W:L:H=1 m * 1 m * 0.8 m)에 0.4 m의 높이로 충전하였

다. 물리적 안정화 방법의 적용은 비오염토양을 사용하여 복토하거나 희석하는 방법으로 구성하였다. 복토법(Soil covering, SC)은 화학적 안정화 방법의 규모와 동일한 규모의 틀에 하부에 오염토양 0.4 m를 충전하고, 상부에 비오염토양 0.4 m를 충전하여 구성하였다. 희석법(Soil dilution, SD)은 복토법과 동일한 양의 오염토양과 비오염토양을 완전 혼합하여 중금속 농도를 기준치 이하까지 낮추는 방법으로 구성 하였다.

화학적 및 물리적 안정화 방법이 적용된 현장 실증시험구의 모니터링은 120주(2009년 9월-2011년 9월) 동안 진행하였고(Fig. 1), 주기적으로 표토(0~30 cm)를 채취하여 분석하였다. 채취한 토양은 암조건에서 풍건하였고, 건조된 토양을 2 mm 이하로 체거름하여 분석용으로 사용하였다. 안정화 방법의 적용에 따른 토양 내 중금속의 안정화 효율성 및 지속성은 가용성 함량으로 평가하였고, 0.1 또는 1.0 N HCl과 1.0 M NH₄NO₃으로 전처리 후 유도결합플라즈마분광광도계로 분석하였다.

염산(0.1과 1.0 N HCl) 추출법은 토양 10 g에 추출액 50 mL를 넣고 2시간 반응 후 추출한 여액을 유도결합플라즈마분광광도계로 분석하였다. NH₄NO₃ 추출방법은 1.0 M로 조제한 침출액 25 mL와 토양 10 g을 2시간 반응시켜 추출한 여액을 유도결합플라즈마분광광도계로 분석하였다. 안정화방법의 지속성 평가는 처리구 토양 내 비소 및 중금속 함량을 주기적으로 모니터링하였고, 추출방법 간 농도 변화 추이를 이용하여 지속성을 평가하였다.

결과 및 고찰

안정화제 및 토양의 특성

본 연구에서 실증시험이 진행된 오염 농경지의 토성은 모래 61.1%, 미사 28.5%와 점토 10.4%로 USDA의 삼각도의 분류에 따라 사양토(Sandy loam)로 나타났다. 토양의 pH_{1.5}는 6.64의 약산성 이었고, 유효인산 함량은 30.1 mg/kg으로 나

Table 1. Heavy metal concentration and pH_{1.5} of contaminated and uncontaminated soil used in this experiment

Soil	pH _{1.5}	As [†]	Cd [‡]	Pb [‡]
		----- mg/kg -----		
Criteria	-	6/25	1.5/4	100/300
Contaminated	6.64	10.6	1.21	148
Uncontaminated	6.44	0.68	0.06	0.71

[†] 1.0 N HCl extractable concentration, [‡] 0.1 N HCl extractable concentration

Table 2. Heavy metal concentration and pH_{1.5} of soil amendment used in this experiment

Amendment	pH _{1.5}	Leachable [†]			Total [‡]		
		As	Cd	Pb	As	Cd	Pb
		---- mg/L ----			---- mg/kg ----		
ACC	9.14	ND	ND	ND	0.94	0.98	8.56
CMC	10.3	ND	ND	ND	0.54	0.08	1.27
ZL	11.1	ND	ND	ND	0.58	0.01	0.45
BOFS	10.7	ND	ND	ND	0.01	17.4	7.31

[†] Water soluble concentration (pH 5.8), [‡] Aqua regia extractable concentration

타났다. 오염토양의 비소, 카드뮴 및 납의 염산 가용성 함량은 각각 10.6, 1.21과 148 mg/kg으로 비소와 납은 농경지 우려기준을 초과하였고, 카드뮴은 우려기준에 근접하는 오염도를 나타냈다(Table 1). 본 연구에서 채취한 토양의 경우 실제 경작이 행해지는 농경지였으므로 복원 후 농경지로 활용이 필요하며, 현행 기준의 경우 중금속의 총함량을 평가하기 때문에 안정화공법의 성능을 평가하는 방법으로 적절치 못하여 가용성 함량을 평가할 수 있는 기준을 적용하였다.

물리적 안정화방법에 사용한 비오염토양의 pH_{1.5}는 6.44로 오염토양과 비슷한 수준의 약산성으로 나타났고, 비소, 카드뮴 및 납의 염산 가용성 함량은 각각 0.68, 0.06과 0.71 mg/kg으로 농경지 우려기준보다 낮은 것으로 나타났다. 시험에 사용한 비오염토양의 특성은 국내 광해방지사업을 수행하는 한국광해관리공단의 규격(토양 내 중금속 함량은 농경지 기준치의 50% 이내)을 만족하는 수준으로 나타났다.

화학적 안정화 방법에 사용한 농업용 탄산칼슘, 탄산석회고토, 제올라이트와 제강슬래그의 pH_{1.5}는 9.14, 10.3, 11.1과 10.7로 강알칼리 특성을 갖는 것으로 나타났다. 안정화제의 수용성 비소, 카드뮴 및 납 함량은 모든 안정화제에서 “불검출(Not detected, ND)” 수준인 것으로 나타났다. 총함량의 경우 비소 0.01~0.94, 카드뮴 0.01~17.4과 납 0.45~8.56 mg/L의 범위로 나타났으며, 제강슬래그가 함유하는 카드뮴의 경우 농경지 토양오염 기준을 초과하는 수준으로 나타났다. 제강슬래그의 경우 토양 처리시 카드뮴에 대한 안전성을 면밀히 검토해야 하는 것으로 판단된다.

안정화 방법의 효율성

화학적 및 물리적 안정화 방법이 적용된 현장 실증시험 처리구 토양의 pH 변화는 Fig. 2와 같이 조사되었다. 화학적 안정화 방법은 안정화제 처리에 따라 토양의 pH가 무처리구보다 유의하게 증가하였고, 마지막 모니터링 시점의 pH는 탄산석회고토(8.20)>제강슬래그(7.94)>농업용 탄산칼슘(7.48)>제올라이트(6.77)>무처리구(6.17)의 순으로 나타났다. 물리적 안정화 방법이 적용된 시험 처리구 토양의 pH는 초기 오염토양과 비오염토양의 특성을 그대로 반영하여 모니터링 기간 동안 약 6.5 수준을 유지하는 것으로 나타났다.

화학적 안정화 방법이 적용된 시험구의 경우 안정화제 처리로 토양의 pH 증가한 것으로 안정화제에 함유되어 있던

산화물, 수산화물 또는 탄산염 등이 이산화탄소, 물 등과 반응하며 생성된 HCO₃⁻ 또는 산성포화도의 감소에 의한 영향으로 판단된다(Brady and Weil, 2010). 이러한 결과는 Gray 등(2006)과 Madejón 등(2009)의 연구에서 다량의 탄산칼슘을 함유하는 물질의 처리는 토양의 pH를 증가시키며, 처리된 안정화제에 의한 pH 증가는 각각 25개월과 3년 경과 시까지 지속된다는 결과와 일치하였다.

토양 내 카드뮴과 납 함량은 화학적 안정화 방법이 적용된 처리구에서 연차별로 소폭 증감하는 것으로 나타났고, 물리적 안정화 방법 처리구의 경우 시간 경과에 따라 지속적으로 증가하는 경향으로 나타났다(Fig. 3과 4). 토양 내 카드뮴과 납에 대한 화학적 안정화 방법의 처리 효율성은 45~61%와 36~77%의 범위로 농업용 탄산칼슘과 백운석의 처리 효과가 가장 높은 것으로 나타났다. 화학적 안정화 방법의 경우 모니터링 시기에 따라 안정화 효율성이 달라지는 것으로 나타났고, 이는 처리된 안정화제의 영향으로 안정화되었던 반응생성물이 강우와 같은 외부 요인에 의해 화합물의 형태가 변하며 나타난 것으로 판단된다. 하지만, 물리적 안정화 방법의 경우 토양 내 오염물질의 농도만 희석하였기 때문에 시간 경과와 함께 비오염토층과 오염토층의 물리적 혼합, 모세관을 통한 하부의 오염물질 이동 등과 같은 영향에 의해 안정화 시험구 표토에서 카드뮴과 납 함량이 증가한 것으로 판단된다.

토양 내 카드뮴과 납의 안정화 효율성은 화학적 안정화 방법의 적용으로 모든 처리구에서 약 50% 수준의 안정화 효율성을 보였고, 사용한 안정화제 중 탄산석회의 효율성이 가장 높은 것으로 나타났다(Fig. 3-(a)와 4-(a)). 물리적 안정화 방법이 적용된 시험구 중 복토법은 모니터링 기간 동안 지속적으로 중금속 함량이 상승하였지만, 우려기준을 초과하는 수준은 아니었다. 하지만 객토법의 경우 시간 경과와 함께 토양 내 카드뮴과 납의 함량이 지속적으로 증가하여 최종 모니터링 시점에서 대조구의 70% 수준까지 증가하였고, 이는 현장 적용에 있어 필히 고려해야 할 사항으로 판단된다.

토양 내 비소에 대한 안정화 방법의 효율성은 물리적 안정화 방법 중 복토법(88%)이 가장 높은 효율성을 보였지만, 물리적 안정화 방법의 경우 시간 경과에 따라 지속적으로 비소의 함량이 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5). 하지만 화학적 안정화 방법의 경우 시험구를 구성하고 1년 경과 후부터 모든 안정화제 처리구에서 감소하였으며, 농업용 탄산칼슘(53%)과

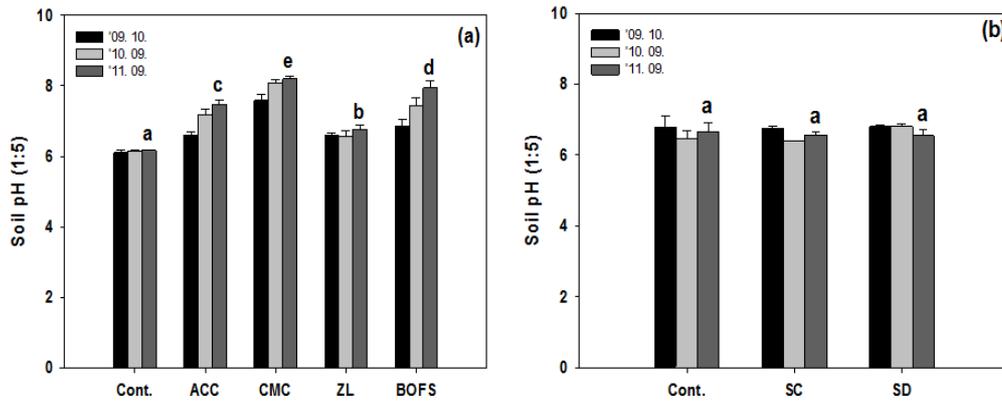


Fig. 2. Monitoring plan of stabilization technique in field microcosm plot ($n=3$).

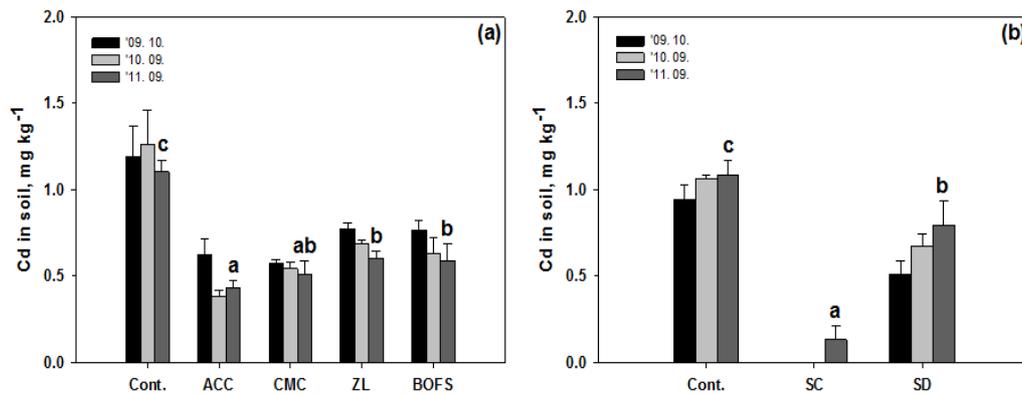


Fig. 3. Variation of Cd concentration in (a) chemical and (b) physical stabilization plot as affected by amendment and uncontaminated soil treatment ($n=3$).

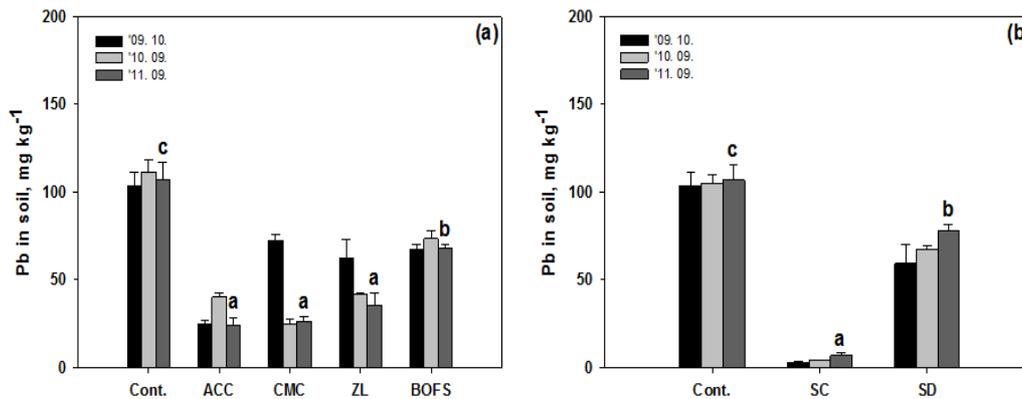


Fig. 4. Variation of Pb concentration in (a) chemical and (b) physical stabilization plot as affected by amendment and uncontaminated soil treatment ($n=3$).

제강슬래그(61%) 처리구의 효율성이 가장 높은 것으로 나타났다. 화학적 안정화 방법은 안정화제 처리로 토양 내 가용성 비소가 화학적으로 안정한 형태의 화합물을 형성하는 기작이 발현되는 충분한 반응시간을 가져야하므로 지속적으로 감소하는 경향을 보인 것으로 판단되며, 물리적 안정화 방법의 경우 카드뮴과 납의 안정화와 같이 토양의 물리적 혼합, 수분의

이동 등에 의해 영향을 받아 토양 내 농도가 증가한 것으로 판단된다.

화학적 안정화 방법이 적용된 시험구 토양의 중금속 안정화는 Ahmad 등(2012b), Kumpiene 등(2008)과 Ok 등(2010, 2011)의 연구에서 보고된 바와 같이 안정화제로 다량의 탄산염과 수산화염이 함유된 물질을 처리하면 pH를 증가와

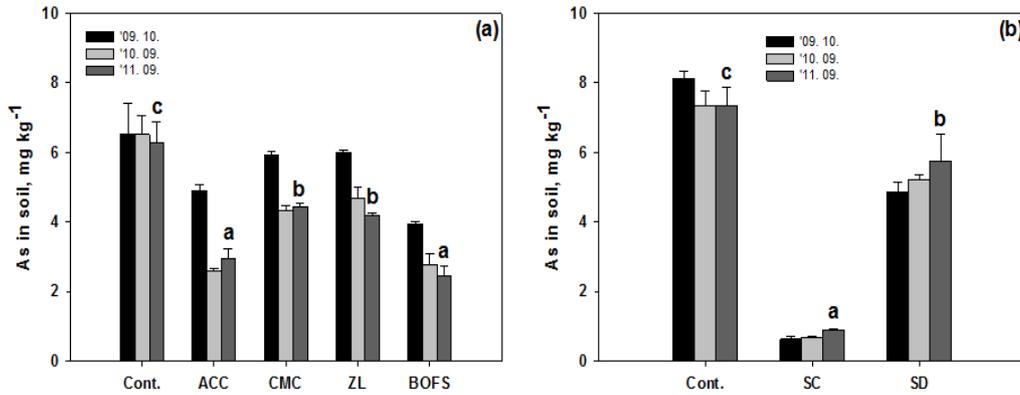


Fig. 5. Variation of As concentration in (a) chemical and (b) physical stabilization plot as affected by amendment and uncontaminated soil treatment ($n=3$).

함께 화학적으로 안정한 형태의 금속화합물(metal-carbonate, metal-hydroxide, metal-phosphate 등) 형태로 이동성 또는 독성을 감소시킬 수 있다는 결과와 일치하는 것으로 판단된다. 또한, 토양 내 비소의 경우 Moon 등(2008)의 연구와 같이 알칼리(pH >7)의 토양환경 조건에서 풍부한 칼슘화합물의 처리는 3가 비소를 calcium arsenite (Ca-As-O)와 5가 비소를 sodium calcium arsenate hydrate (NaCaAsO₄·7.5H₂O)의 형태로 안정화할 수 있다는 결과와 일치하는 것으로 판단된다.

물리적 안정화 방법 중 희석법의 경우 Hseu 등(2010)의 결과와 같이 카드뮴과 납으로 오염된 표토(0~20 cm)와 오염되지 않은 심토(20~40 cm)를 혼합하였을 때 토양 내 농도가 감소한다는 결과와 일치하는 것으로 판단된다. 또한, Hseu 등(2010)과 Ahmad 등(2012a)은 토양 희석법과 같은 물리적 안정화 방법의 적용은 복원 후 재배되는 농작물로의 흡수량도 저감시킬 수 있는 것으로 보고하고 있다.

안정화 방법의 효율 지속성

본 연구에서는 현장 실증 시험구에서 채취한 토양 내 중금속을 두 가지 가용성 침출법을 이용하여 안정화 방법의 효율 지속성을 평가하였다. 토양 내 중금속 함량은 염산(비소 1.0 N HCl, 카드뮴과 납 0.1 N HCl) 침출법과 독일 및 오스트리아의 토양 내 중금속의 식물유효도를 모사하는 1.0 M NH₄NO₃ 침출법을 사용하였다.

화학적 안정화 방법이 적용된 시험구 토양의 모니터링 기간 평균 카드뮴 함량은 HCl과 NH₄NO₃ 침출법에 대해 대조구보다 38~51%와 52~78% 낮은 수준인 것으로 나타났다 (Fig. 6). 토양의 카드뮴 함량은 HCl 침출법에 대해 대조구(1.16 mg/kg)>제올라이트(0.72 mg/kg)>제강슬래그(0.67 mg/kg)>백운석(0.64 mg/kg)>농업용 탄산칼슘(0.57 mg/kg)과 NH₄NO₃ 침출법에 대해 대조구(0.11 mg/kg)>제올라이트(0.05 mg/kg)>농업용 탄산칼슘(0.04 mg/kg)>제강슬래그(0.03 mg/kg)≈백운석(0.03 mg/kg)의 순으로 나타났다. 특히, NH₄NO₃ 침출법의 경우 대조구에서 독일 및 오스트리아의 식물의 질에 영향을 미치는 토양질 기준인 0.04 mg/kg

를 초과하였지만, 제강슬래그와 백운석의 처리로 기준을 만족하는 수준까지 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다. 물리적 안정화 방법의 경우도 모든 침출법에 대해 효율성이 있는 것으로 나타났고, 대조구와 비교하였을 때 HCl과 NH₄NO₃에 대해 각각 43~94%와 61~77%의 효율성을 나타냈다.

화학적 안정화 방법의 적용은 모니터링 기간 동안 HCl 침출법에 대해 큰 변화 없이 효율성이 120주까지 유지되는 경향을 보였지만, NH₄NO₃ 침출법은 64주부터 0.04~0.09 mg/kg의 수준으로 독일 및 오스트리아의 기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 또한, 물리적 안정화 방법이 적용된 처리구 토양 경우 복토법은 HCl과 NH₄NO₃ 침출법에 대해 평균 0.06 mg/kg과 0.05 mg/kg의 수준을 유지하였지만, 희석법의 경우 평균 0.60과 0.08 mg/kg로 대조구의 약 60%와 40% 수준인 것으로 나타났다. 또한 물리적 안정화 방법의 경우 32주가 경과하면 급격히 농도가 증가하는 것으로 나타났다.

토양 내 납의 평균 함량은 화학적 및 물리적 안정화 방법에 따라 대조구와 비교하였을 때 HCl과 NH₄NO₃ 침출법에 대해 각각 34~72%, 41~96%와 76~84%, 87~90%의 안정화 효율성을 보였다. 화학적 안정화 방법이 적용된 처리구의 납 함량은 HCl 침출법에 대해 대조구(106 mg/kg)>제강슬래그(69.9 mg/kg)>백운석(55.0 mg/kg)>제올라이트(49.3 mg/kg)>농업용 탄산칼슘(29.8 mg/kg)의 순으로 안정화제의 종류에 따라 효율성에 큰 차이가 있었지만, NH₄NO₃ 침출법의 경우 대조구(0.29 mg/kg)>제올라이트(0.07 mg/kg)≈농업용 탄산칼슘(0.07 mg/kg)>제강슬래그(0.06 mg/kg)≈백운석(0.05 mg/kg)로 안정화제 별 처리 효과가 크지 않은 것으로 나타났다. 복토법과 희석법의 적용은 HCl 침출법에 의한 농도가 각각 4.66과 61.5 mg/kg으로 큰 차이를 보이지만, 침출법에 의한 농도는 0.03과 0.04 mg/kg으로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

토양 내 납의 안정화 지속성은 물리적 및 화학적 안정화 방법의 적용에 따라 HCl 침출법의 경우 120주 동안 일정한 효율성이 유지되는 경향을 보였지만, NH₄NO₃ 침출법을 사용하였을 때에는 모든 처리구에서 64주부터 급격한 농도의

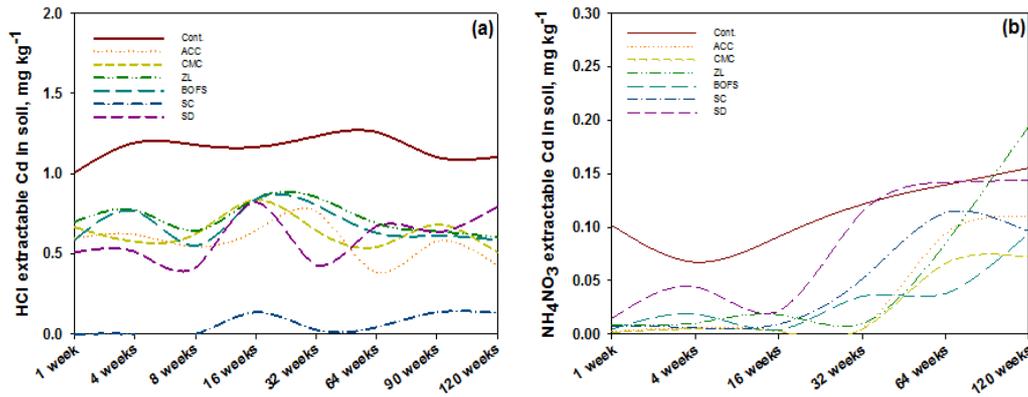


Fig. 6. Variation of Cd concentration of (a) 0.1 N HCl and (b) 1.0 M NH_4NO_3 extractable in contaminated soil as affected by physical and chemical stabilization techniques during 120 weeks (total eight measurements were done and average values of each measurement [$n=3$] were indicated).

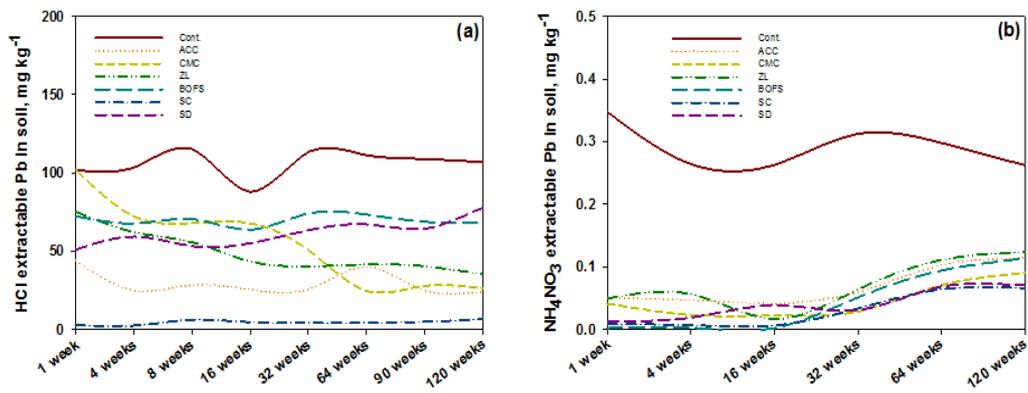


Fig. 7. Variation of Pb concentration of (a) 0.1 N HCl and (b) 1.0 M NH_4NO_3 extractable in contaminated soil as affected by physical and chemical stabilization technique during 120 weeks (total eight measurements were done and average values of each measurement [$n=3$] were indicated).

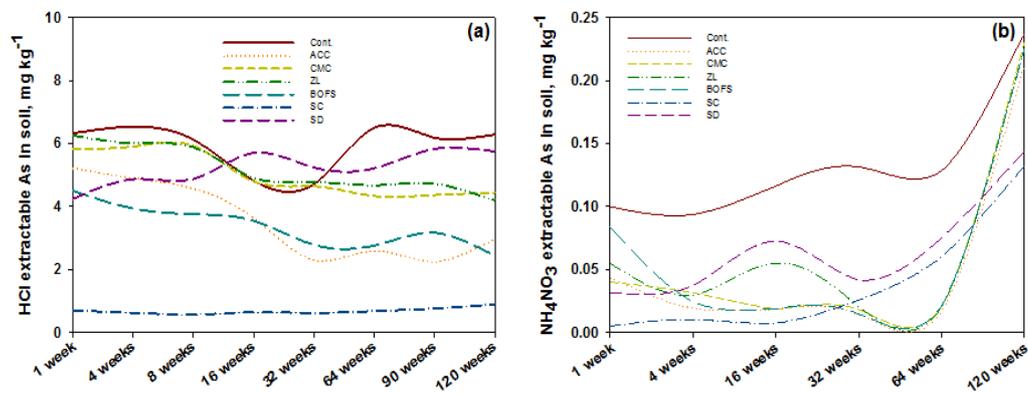


Fig. 8. Variation of As concentration of (a) 1.0 N HCl and (b) 1.0 M NH_4NO_3 extractable in contaminated soil as affected by physical and chemical stabilization technique during 120 weeks (total eight measurements were done and average values of each measurement [$n=3$] were indicated).

증가를 보였다. NH_4NO_3 침출법에 의한 납 농도는 대조구에서 약 0.29~0.31 mg/kg 으로 독일 및 오스트리아의 식물의 질에 영향을 미치는 토양질 기준인 0.1과 0.3 mg/kg 을 초과

하거나 근접하는 수준 이었다. 하지만 화학적 및 물리적 안정화 방법의 적용으로 32주차까지는 모든 기준치를 만족하였고, 64주차부터 독일에서 사용하는 식물의 질에 영향을 미치는

농도 수준까지 증가하는 것으로 나타났다.

오염토양에 적용된 안정화 방법은 토양 내 비소를 HCl과 NH_4NO_3 침출법에 의한 평균 함량에 대해 각각 13~90%와 42~65%의 효율성을 보였고, 화학적 방법에 비해 물리적 방법의 적용이 효율적인 것으로 나타났다. 화학적 안정화 방법의 경우 카드뮴과 납의 안정화와 달리 제강슬래그의 효율성이 가장 우수한 것으로 나타났고, 물리적 안정화 방법은 카드뮴과 납의 안정화와 마찬가지로 복토법이 가장 높은 효율성을 나타냈다.

화학적 안정화 방법에 사용한 안정화제의 종류에 따른 효율성은 HCl 침출법에 의한 평균 함량으로 대조구(5.93 mg/kg) > 제올라이트(5.18 mg/kg) > 백운석(5.03 mg/kg) > 농업용 탄산칼슘(3.55 mg/kg) > 제강슬래그(3.36 mg/kg)와 NH_4NO_3 침출법에 의한 함량은 대조구 (0.13 mg/kg) > 제올라이트(0.07 mg/kg) > 백운석(0.06 mg/kg) > 제강슬래그 (0.06 mg/kg) > 농업용 탄산칼슘(0.05 mg/kg)의 순으로 나타났다. 물리적 안정화 방법은 HCl과 NH_4NO_3 침출법에 의한 평균 함량으로 각각 복토법(0.69와 0.04 mg/kg)이 희석법(5.22와 0.07 mg/kg)에 비해 높은 안정화 효율을 보였다.

화학적 및 물리적 안정화 방법이 적용된 시험구 대조구 토양 내 비소의 NH_4NO_3 침출법에 의한 모니터링 기간 평균 함량은 각각 0.13과 0.11 mg/kg으로 독일과 오스트리아의 식물 생육에 영향을 미치는 토양질 기준인 0.4와 0.6 mg/kg 이하의 농도였지만, 오스트리아에서 사용하는 식물의 질에 영향을 미치는 토양질 기준인 0.1 mg/kg 이상의 농도를 보였다. 시험에 사용한 모든 화학적 및 물리적 안정화 방법은 오염 토양 내 비소 함량을 농경지 내에서 식물의 질에 위해한 영향을 미치지 않는 수준까지 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다.

토양 내 비소에 대한 안정화 방법의 효율 지속성을 HCl 침출법을 사용하여 평가하였을 때 화학적 안정화 방법은 32주부터 대조구의 50% 수준으로 감소하였으며, 모니터링 최종 시점인 120주까지 효율성이 지속되는 것으로 나타났다. 물리적 안정화 방법 중 복토법은 모니터링 기간 0.57~0.90 mg/kg (평균 0.69 mg/kg)의 범위로 대조구의 10% 수준으로 토양 내 비소 농도를 유지하였다. 하지만 희석법의 경우 안정화 방법 적용 후 8주차까지 대조구의 60%에서 16주부터는 대조구의 80% 수준으로 증가하는 경향을 보였다. 비소의 안정화 효율 지속성을 NH_4NO_3 침출법으로 평가할 경우 모든 안정화 방법 처리구에서 64주까지 대조구의 20% (0.02~0.03 mg/kg) 수준이었지만, 120주차 시료에서 대조구의 50% (0.05~0.07 mg/kg) 수준까지 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 120주에 채취한 시료의 비소 함량은 오스트리아에서 정하는 식물의 질에 영향을 미치는 토양질 기준을 초과하는 수준인 것으로 나타났다.

위의 결과에서 안정화 방법의 효율 지속성 평가는 토양 내 중금속을 침출하는 방법의 선택에 따라 달라질 수 있는 것으로 나타났으며, 사용하는 침출액의 산도가 상대적으로 높을수록 안정화 방법 지속성은 긴 것으로 평가되었다. 본 연구에서 사용한 상대적으로 높은 산도를 갖는 HCl의 경우 카드뮴, 납

및 비소에 대해 120주까지 효율성이 지속되었지만, 상대적으로 약한 산도의 NH_4NO_3 는 약 1년 미만을 효율성이 감소하는 것으로 나타났다. 특히 화학적 안정화 방법은 물리적 안정화 방법에 비해 침출액 산도의 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

화학적 안정화 방법의 경우 안정화제를 처리로 토양 내 금속 이온을 침전물 또는 복합체 등의 형태로 안정화한다. 안정화제 처리로 생성되는 반응물은 hydroxide, carbonate, nitrate, phosphate, and sulfate 등과 결합한 화합물로 알려져 있다 (Lindsay, 1979). 석회물질의 처리로 CdCO_3 와 $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 등의 탄산염 형태로 대부분의 중금속이 안정화되며, 소량의 CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, Cd_2OH_3^+ 등의 수산화염 형태도 존재할 수 있다고 보고된 바 있다(Ok et al., 2010). 본 연구에서 산도가 다른 침출액의 사용으로 안정화 효율과 지속성이 달리 평가되었는데 이는 중금속과 결합한 탄산염 형태의 경우 수산화염 형태의 화합물보다 약 100배 정도 용해도가 낮기 때문에 이러한 결과가 도출된 것으로 판단된다(Lindsay, 1979). 또한 Lindsay (1979)는 납과 phosphate가 결합한 화합물의 경우 수산화염 형태의 화합물보다 10,000배 안정한 것으로 보고하였고, 고농도 납 오염토양에 대해 인산 함유 물질의 처리도 효율적일 것으로 판단된다.

본 연구에서는 안정화 방법의 효율성이 카드뮴과 납의 경우 64주와 비소의 경우 120주까지 지속되는 것으로 나타났다. 하지만 Wang 등(2014)은 안정화 방법으로 중금속을 안정화시킨 부지를 17년 간 모니터링 했을 때 5년 경과 시점보다 17년 경과 시점에서 금속이온의 침출량이 감소하는 것으로 보고하였다. 이는 처리 후 안정화 처리에 따른 수화과정이 5년 이후 완료되어 나타난 것으로 중·장기적인 모니터링 연구를 수반하여 효율성과 지속성을 면밀히 검토해야 할 것으로 판단된다.

결론

본 논문은 중금속 오염 토양에 적용한 화학적 및 물리적 안정화 방법의 효율성과 지속성을 평가하고자 수행하였다. 모니터링 기간 동안 화학적 방법은 처리한 안정화물질의 영향으로 토양 pH가 6.77-8.20로 대조구보다 유의하게 증가하였고, 물리적 방법은 대조구와 유사한 6.5 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 토양의 카드뮴, 납 및 비소 함량은 화학적 안정화 방법이 적용된 처리구에서 대조구보다 약 50% 감소하였으며, 시간 경과에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 물리적 안정화 방법 중 복토법이 적용된 처리구 토양의 카드뮴, 납 및 비소의 농도는 0.13, 6.77과 0.90 mg/kg으로 낮은 함량을 나타냈지만, 희석법 처리구의 경우 카드뮴, 납 및 비소 농도가 0.79, 77.8과 5.75 mg/kg으로 대조구의 73-78% 수준까지 시간 경과에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 안정화 방법의 적용에 따른 효율 지속성 평가 결과 화학적 및 물리적 안정화 방법의 적용은 HCl 침출법의 경우 120주 동안 효율성이 유지되었으며, NH_4NO_3 침출법의 경우 적용 후 32주 정도로 한시적인 지속성을 나타냈다. 또한 카드

몹, 납과 같은 양이온성 중금속의 경우 시간 경과에 따른 효율성의 변화가 거의 나타나지 않았지만, 비소의 경우 32주 후부터 초기 농도의 50%이하로 효율성이 증가하는 경향을 보였다. 본 연구에서 화학적 및 물리적 안정화 방법의 오염도양 적용은 중금속 및 비소의 함량을 저감시킬 수 있었고, 특히 복토법을 적용한 처리구의 효율성이 가장 높은 것으로 나타났다. 하지만 복토법, 희석법과 같은 물리적 안정화 방법은 적용 후 시간 경과에 따라 지속적으로 농도가 증가하였고, 이는 장기적인 측면에서 평가할 때 잠재적인 위해성이 고려한 보안된 형태의 방법으로 적용해야 할 것으로 판단된다. 화학적 안정화방법의 경우 모니터링 기간 동안 효율성이 유지 또는 감소하는 경향을 보여 장기적인 측면에서 물리적방법보다 우수할 수 있을 것으로 판단된다. 하지만, 위의 결과는 기후 영향과 같은 외부 영향 변수를 고려하지 않았을 때 토양으로부터 침출된 농도만을 이용해 평가한 결과로 안정화 효율 지속성을 정확히 판정할 수 없었다. 그렇기 때문에 향후 이와 유사한 연구에서 기후, 강우 등의 환경 요건을 고려하며 중장기적인 모니터링 연구를 수반하여 효율성과 지속성을 면밀히 검토해야 할 것으로 판단된다. 또한, 안정화 방법의 특성을 반영할 수 있는 중금속의 기준과 유효도를 반영할 수 있는 명확한 침출법이 제시되어야 할 것으로 판단된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was carried out with the support of 'Cooperative Research Program for Agriculture Science & Technology Development (Project No. PJ012570042018)' Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Ahmad, M., Lee, S. S., Yang, J. E., Ro, H. M., Lee, Y. H., & Ok, Y. S. (2012a). Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 79, 225-231.
- Ahmad, M., Moon, D. H., Kim, K. J., Shope, C. L., Lee, S. S., Usman, A. R. A., Kim, K. R., Park, J. H., Hur, S. O., Yang, J. E., & Ok, Y. S. (2012b). An assessment of the utilization of waste resources for the immobilization of Pb and Cu in the soil from a Korean military shooting range. *Environmental Earth Sciences*, 67(4), 1023-1031.
- Allen, H. L., Brown, S. L., Chaney, R. L., Daniels, W. L., Henry, C. L., Neuman, D. R., Rubin, E., Ryan, J., & Toffey, W. (2007). The use of soil amendments for remediation, revitalization, and reuse. EPA 542-R-07-013. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Brady, N. C., & Weil, R. R. (2010). *Elements of the natural and properties of soils*, pp. 269-321, third ed., MacMillan, New York, USA.
- Gray, C. W., Dunham, S. J., Dennis, P. G., Zhao, F. J., & McGrath, S. P. (2006). Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 142(3), 530-539.
- Hseu, Z. Y., Su, S. W., Lai, H. Y., Guo, H. Y., Chen, T. C., & Chen, Z. S. (2010). Remediation techniques and heavy metal uptake by different rice varieties in metal-contaminated soils of Taiwan: new aspects for food safety regulation and sustainable agriculture. *Soil Science & Plant Nutrition*, 56(1), 31-52.
- Kim, S. T., Yang, H. Y., Park, J. A., & Shim, U. S. (1999). Distribution of heavy metals and cyanide in tailings, soils, and stream sediments around Gubong disused mine. *Journal of Korea Soil Environment Society*, 4(1), 35-47.
- Koo, N., Lee, S. H., & Kim, J. G. (2012). Arsenic mobility in the amended mine tailings and its impact on soil enzyme activity. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(3), 337-348.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review. *Waste Management*, 28(1), 215-225.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. pp. 162-203, John Wiley and Sons Ltd., USA.
- Madejón, E., Madejón, P., Burgos, P., de Mora, A. P., & Cabrera, F. (2009). Trace elements, pH and organic matter evolution in contaminated soils under assisted natural remediation: a 4-year field study. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 931-938.
- Moon, D. H., Wazne, M., Yoon, I. H., & Grubb, D. G. (2008). Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), 512-518.
- Obiri-Nyarko, F., Kwiatkowska-Malina, J., Malina, G., & Kasela, T. (2015). Geochemical modeling for predicting the long-term performance of zeolite-PRB to treat lead contaminated groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 76-178.
- Oh, S. J., Kim, S. C., Kim, R. Y., Ok, Y. S., Yun, H. S., Oh, S. M., Lee, J. S., & Yang, J. E. (2012). Change of

- bioavailability in heavy metal contaminated soil by chemical amendment. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 45(6), 973-982.
- Ok, Y. S., Lee, S. S., Jeon, W. T., Oh, S. E., Usman, A. R. A., & Moon, D. H. (2011). Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil. *Environmental Geochemistry and Health*, 33(1), 31-39.
- Ok, Y. S., Oh, S. E., Ahmad, M., Hyun, S., Kim, K. R., Moon, D. H., Lee, S. S., Lim, K. J., Jeon, W. T., & Yang, J. E. (2010). Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environmental Earth Sciences*, 61(6), 1301-1308.
- Wang, F., Wang, H., & Al-Tabbaa, A. (2014). Leachability and heavy metal speciation of 17-year old stabilised/solidified contaminated site soils. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 144-151.
- Yang, J. E., Lee, S. J., Kim, D. K., Oh, S. E., Yoon, S. H., & Ok, Y. S. (2008). Effect of organic matter and moisture content on reduction of Cr(VI) in soils by zerovalent iron. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 27(1), 60-65.