

중금속 오염 농경지 토양의 복원을 위한 현장실증시험 결과

A Result of Field Demonstration Experiment on the Remediation of Farm Land Soil contaminated by Heavy Metals

유 찬¹⁾, Chan Yu, 윤성욱²⁾, Sung-Wook Yun, 박진철³⁾, Jin-Chul Park, 이정훈³⁾, Jung-Hoon Lee, 최승진⁴⁾, Seung-Jin Choi, 윤성문⁴⁾, Seung-Moon, Yoon

- 1) 경상대학교 지역환경기반공학과 부교수, Associate Professor, Dept. of Agricultural Engineering, Gyeongsang National University
- 2) 경상대학교농공학과대학원, Ph. D. course in Graduate School, Gyeongsang National University
- 3) 경상대학교농공학과대학원, M. S. course in Graduate School, Gyeongsang National University
- 4) 한국광해관리공단, Mine Reclamation Corp.

SYNOPSIS : A long-term field demonstration experiment of selected stabilization method to reduce the heavy metal mobility in farmland soil contaminated by heavy metals around abandoned mine site was conducted. Field demonstration experiments were established on the contaminated farmland with the wooden plate(thickness=1cm) which dimension were width=200cm, Length=200cm, height=80cm and filled with treated soil, which was mixed with lime stone and steel refining slag except on control plot. Soil samples were collected and analyzed during the experiment period(2008. 2~2008. 8) after the installation of the plots. Field demonstration experiments results showed that the application ratio of lime stone 5% was effective for immobilizing heavy metal components in contaminated farmland soil.

Keywords : heavy metal, remediation, stabilization method, field demonstration experiment, sequential extraction

1. 서 론

최근 농경지 주변에 위치하고 있는 휴·폐광산, 비위생 매립지, 산업단지 등의 환경오염유발시설로부터 농지에 유입되는 오염물질의 양이 증가하고 오염피해 사례가 빈번하게 발생하고 있다. 이러한 원인들 중에서도 지금까지 보고된 바에 의하면 휴·폐광산 주변에 위치한 농경지의 중금속 오염문제가 가장 심각한 것으로 나타나고 있다. 실제로 농림부와 농업기반공사의 자료(2004년 12월)에서 오염유형별로 조사결과에서는 1,937개 휴·폐 광산의 64%인 1,234개소가 농경지와 인접하여 있고, 대부분이 농경지 상류부에 위치하고 있는 것으로 나타났으며, 실제로 그 영향이 매우 큰 것으로 확인되고 있다.

가까운 예로 2004년 6월 경남 고성군 삼산광산 일대의 주민들에게서 “한국판 이따이-이따이”로 불리는 카드뮴 중독과 유사한 증상이 집단적으로 발생하여 휴·폐광산의 환경문제 및 관리방안 등에 대한 국민적 관심이 고조되었던 경험이 있다.

일반적으로 알려져 있는 중금속 오염토양에 대한 기존의 대책공법은 고형화방법(solidification), 유리화법(Vitrification))과 토양정화법(토양세척/산추출법(soil washing/acid extraction), 원위치 토양세정공법(in-situ soil flushing)) 등이 있지만, 현재 폐금속광산 주변에 위치한 오염농경지에 적용하기에는 경제적인 측면이나 현실적인 어려움이 있다(농촌공사, 2008).

최근에는 농경지 복원을 위한 기존 복원공법들의 대안으로, 안정화공법은 현재 우리나라에서 중금속

으로 오염된 농경지를 처리하기 위해서 선택할 수 있는 매우 유용한 공법으로 인식되고 있다. 안정화 공법은 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않지만, 오염토양에 중금속 저감 물질을 적용시켜 토양 내 중금속 존재형태를 용해도나 독성이 낮은 형태로 변환시켜 잠재적 위해성을 감소시키는 방법으로 우리나라 폐금속광산주변의 오염특성인 광범위한 저농도의 중금속 오염토양을 처리하는데 있어서 다른 복원공법에 비하여 비용이나 효율적인 측면에서 매우 효과적이다. 실제로 최근에 한국광해관리공단에서는 광산활동으로 인하여 오염된 농경지를 대상으로 객복토를 병행한 안정화공법을 적용하여 중금속 오염 농경지에 대한 복원사업을 수행하고 있다.

그러나 최근까지 안정화 공법과 관련된 국내의 연구는 특정 중금속 성분의 저감효과에 관련되어 실내 시험을 통한 안정화 처리제재의 선정과 그 적정 처리량 결정에 집중되어 있었으며, 실제 현장의 토양 및 기후특성 등이 반영된 현장적용성을 평가한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 실제 광해로 인한 중금속 오염농경지에 대해서 안정화공법을 적용성을 알아보기 위하여 현장실증시험을 실시하였으며, 그 결과를 수록하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 연구대상지역 선정

본 연구의 대상지는 강원도 ○○지역으로서 광해로 인하여 오염된 것으로 확인된 농경지를 대상으로 하였으며, 그 위치의 위성사진은 그림 1과 같다.



그림 1. 현장적용성 평가지점 위성사진

대상지역에서는 4가지 처리공법에 대해서 현장실증시험이 수행되었으며, 이를 위해서 대조구인 무처리구까지 포함하여 총 5개 지점에 대해서 0~30cm, 30~60cm 깊이의 심도별로 토양시료채취기를 이용하여 토양공정시험방법에 따라 채취하여 관련 규정에 따라 분석을 실시하였다.

2.2 대상오염토양의 이화학적 특성 및 중금속 오염현황

2.2.1 대상오염토양의 이화학적 특성

대상지역의 오염토양에 대해서는 기본적인 이화학적 특성을 조사하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. 현장실증시험 처리구가 설치될 5개 지점의 토양 pH는 5.55~4.5의 범위로 밭토양의 적정범위인 6.0~6.5보다 낮은 약산성 상태를 띠었으며, 유기물 함량은 조사토양 모두 50g/kg 이상으로 밭토양 적정범위인

20~30g/kg보다 상대적으로 높은 유기물 함량을 나타내었다. 그리고 조사토양의 입도분포는 대부분 모래 함유비율이 높은 사양토(sandy loam)를 나타내었다.

표 1. 대상오염토양의 이화학적 특성

시료	pH	EC (dS/m)	OM (g/kg)	CEC (cmol ⁺ /kg)	Ex.cation (cmol ⁺ /kg)			Texture	
					K	Ca	Mg		
밭토양 기준치	6.0~6.5	2.0이하	20~30	-	0.7~0.8	5.0~6.0	1.5~2.0	-	
지점	심도	-----							
1	0~30cm	5.17	0.069	61.9	6.38	0.30	6.52	1.08	Sandy Loam
	30~60cm	5.27	0.081	59.0	6.16	0.34	7.28	1.06	Sandy Loam
2	0~30cm	5.11	0.069	54.8	7.04	0.40	6.29	1.03	Sandy Loam
	30~60cm	5.55	0.063	56.0	7.48	0.31	6.47	1.09	Sandy Loam
3	0~30cm	4.82	0.062	53.5	5.94	0.33	5.85	0.91	Sandy Loam
	30~60cm	4.66	0.073	53.3	4.84	0.35	4.45	0.89	Sandy Loam
4	0~30cm	4.5	0.065	49.4	4.4	0.42	4.34	0.84	Sandy Loam
	30~60cm	4.78	0.070	50.8	5.28	0.35	5.46	0.88	Sandy Loam
5	0~30cm	4.95	0.067	64.0	5.72	0.37	6.88	1.11	Sandy Loam
	30~60cm	4.8	0.052	55.7	5.06	0.35	5.29	1.00	Sandy Loam

2.2.2 대상오염토양의 중금속 오염현황

채취한 토양시료의 중금속 오염도를 알아보기 위하여 토양환경보존법상의 토양오염공정시험법에 준하여 분석하였으며, 그 분석결과는 표 2와 같았다.

대상오염토양은 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn), 비소(As)의 오염이 확인되었으며, 특히 5개 지점의 토양 대부분은 카드뮴(Cd), 납(Pb) 그리고 아연(Zn)이 대책기준을 훨씬 초과하는 것으로 나타났다.

표 2. 조사지역 토양시료 중금속분석결과

구분		분석항목(mg·kg ⁻¹)				
		Cu	Cd	Pb	Zn	As
우려기준		50	1.5	100	300	6
대책기준		125	4	300	700	15
지점	심도	-----				
1	0~30cm	15.08	14.51	374.60	691.00	10.07
	30~60cm	17.89	13.65	467.45	507.00	10.76
2	0~30cm	11.77	11.58	398.45	972.40	10.43
	30~60cm	16.90	11.54	472.10	835.00	20.12
3	0~30cm	59.60	6.47	626.00	596.00	15.42
	30~60cm	9.95	6.78	433.25	937.60	13.86
4	0~30cm	8.00	4.84	212.85	1157.80	8.04
	30~60cm	6.44	4.56	252.60	1095.60	10.75
5	0~30cm	6.72	10.37	306.15	974.80	10.03
	30~60cm	8.11	7.14	254.25	820.60	7.88

2.3 현장실증시험방법

2.3.1 현장실증시험 처리구 설치

현장실증시험을 위하여 오염지역 중 오염정도가 가장 높은 것으로 확인된 농경지를 선정하여 처리구를 설치하였다. 처리구 규모는 그림 2에 나타난 것과 같이 가로 2m × 세로 2m, 높이 0.8m로 오염토양에 안정화 처리재료를 혼합한 안정화층이 0.3m 그리고 그 상부에 비오염토를 0.5m 높이로 복토할 수 있도록 설계되었다. 처리구 시공은 처리구 터파기(0.3m) → 차단막 설치 → 오염표토 안정화제혼합 및 되메우기(0.3m) → 복토(0.5m) → 토양수분채취구 설치(0.25m) 순서로 진행되었으며, 그림 3은 처리구 설치 전경을 나타낸 것이다.

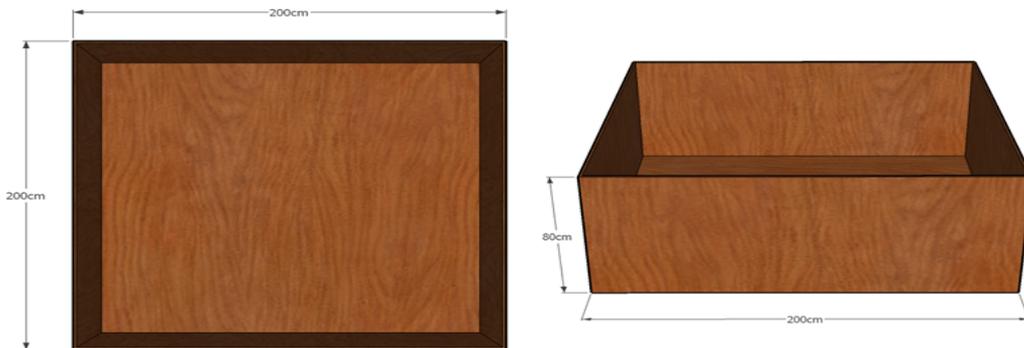


그림 2. 현장실증시험 처리구 설계단면



그림 3. 현장실증시험 처리구 설치 전경

2.3.2 안정화처리재료 선정

대상오염토양의 주요 안정화 처리재료로는 일반적으로 토양 내 중금속 안정화에 널리 사용되고 있는 석회석을 선정하였으며(Hartley, 2004; Kumpiene, 2008), 산업부산물인 제강슬래그를 보조 안정화 처리재료로 선정하였다. 이상 총 2가지의 안정화 처리재료로 선정한 석회석과 제강슬래그에 대해서는 일반적인 이화학적 특성과 XRF 분석을 실시하여 그 결과를 표 3에 제시하였다.

석회석과 제강슬래그의 pH는 모두 9이상으로 높게 나타났고 특히 제강슬래그는 pH 11.07로 아주 높은 알칼리도를 보였다. 또한 XRF 분석결과 석회석은 칼슘성분을 62% 이상으로 다량 함유하고 있었으며, 제강슬래그의 경우는 철성분과 칼슘성분을 각각 35%, 33%로 비교적 높게 함유하고 있는 것으로 나타났다. 제강슬래그에 다량 함유된 철성분은 토양 내 여러 가지 중금속 성분들에 대해서 가장 좋은 효과를 나타낸 중금속 저감물질인 것을 감안할 때(Kumpiene, 2008), 산업부산물인 제강슬래그를 석회석과

함께 중금속 안정화 처리재료로써 적용한다면, 비소(As), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 등으로 오염된 본 대상오염토양을 처리함에 있어서 매우 효과적일 것으로 예상되었다.

표 3. 처리재료의 이화학적 특성과 XRF 분석결과

처리재료	pH	EC (dS m ⁻¹)	XRF 분석결과(%)						
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
석회석	9.6	7.98	12.7	2.89	3.24	62.7	14.9	0.52	0.06
제강슬래그	11.07	4.95	15.7	35.6	5.33	32.9	3.9	2.34	1.33

2.3.3 현장실증시험 처리구내 오염 토양 및 안정화 처리재료 적용방법

앞서 언급한 바와 같이 5개 처리구의 설치방법은 동일하며, 각 처리구 내 안정화 처리재료의 적용방법으로는 1처리구는 안정화 처리재료를 적용시키지 않고 대조구로서 오염토양만으로 충전하였으며, 2처리구는 탄산칼슘 3%와 제강슬래그 2%, 3처리구는 탄산칼슘 4%와 제강슬래그 1%, 4처리구는 탄산칼슘 3%, 5처리구는 탄산칼슘 5%로 처리재료를 첨가하여 오염토양과 혼합한 후(그림 4), 처리구 하부에서부터 0.3m 높이로 채운 다음 그 상부에 비오염토양을 0.5m높이로(그림 5) 복토하였다.

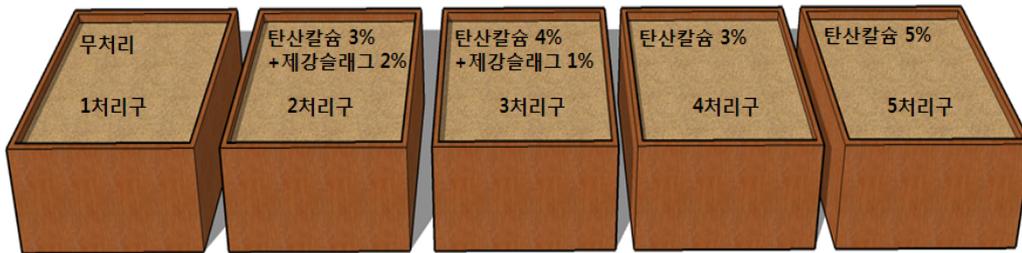


그림 4. 처리구 내 오염토양 처리

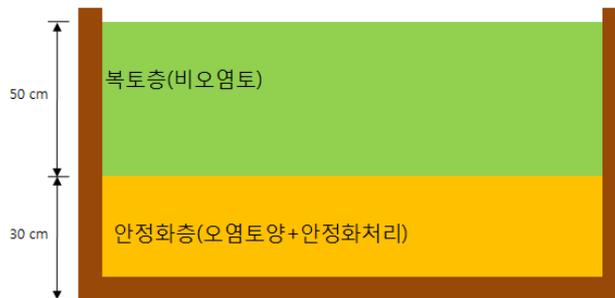


그림 5. 현장실증시험 처리구 개념도

2.3.4 현장실증시험 처리구내 시료 채취

실증시험 처리구를 설치한 직후부터 월 2회 간격으로 5개월 동안 각 5개 처리구 내 오염토양 및 안정화 층인 하부 0.5m 지점의 토양을 채취하여 토양의 이화학적특성과 토양 내 중금속 분획특성을 분석하였다.



그림 6. 현장실증시험 처리구 내 시료 채취 전경

2.4 토양분석방법

2.4.1 토양의 이화학적특성 분석방법

토양 pH와 전기전도도(EC)는 토양과 물의 비율을 1 : 5로 하여 상등액에서 측정하였고, 유기물함량은 Tyutrin법, 유효인산(Av. P_2O_5)함량은 Lancaster법으로 각각 분석하였다. 치환성 양이온 함량은 1N- NH_4OAc 용액으로 침출하여 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)로 분석하였다(농업과학기술원, 2000).

2.4.2 토양의 중금속 분석방법

우리나라 토양환경보존법상의 토양오염공정시험법에 준하여 가용성분석대상물질(Cu, Cd, Pb, As)은 토양을 자연건조 후 사분(<2mm)하여 0.1N HCl(As는 1N HCl) 용액으로 용출하여 그 함량을 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)를 이용하여 정량분석하였고, 전함량분석대상물질인 아연(Zn)과 니켈(Ni)은 토양시료를 100mesh 이하로 사분하여 왕수분해(HCl 21ml+ HNO_3 7ml)를 이용하여 완전분해 후 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)로 총 함량을 분석하였다(환경부, 2007)

2.4.3 토양내 중금속 분획특성 조사

연속추출방법(Sequential Extraction)은 토양 내 중금속의 결합존재 형태를 규명하기 위하여 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시키는 방법으로 중금속 성분의 존재형태와 이동도 및 생체흡수도를 연구하는데 크게 활용되고 있다.

본 연구에서는 토양 내 주요 오염물질인 비소 및 중금속의 결합형태별 함량분포를 알아보기 위하여 2가지 연속추출법을 이용하였다.

토양 내 비소의 연속추출방법은 100mesh로 사분한 토양시료에 1M $MgCl_2$ 를 가하여 Water-soluble 및 exchangeable As를 침출한 후, 원심분리기를 이용하여 토양시료와 침출액을 분리하고 0.2 μm cellulose acetate membrane filter로 여과하여 그 침출액을 측정용기에 넣고 증류수로 남은 토양시료를 세척한 후, 다음 단계의 침출액을 가하는 방식으로 그림 7에서 나타낸 모식도와 같은 절차로 결합 형태별 비소를 침출시켜 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometea)를 이용하여 측정하였다(La Force et al., 2000).

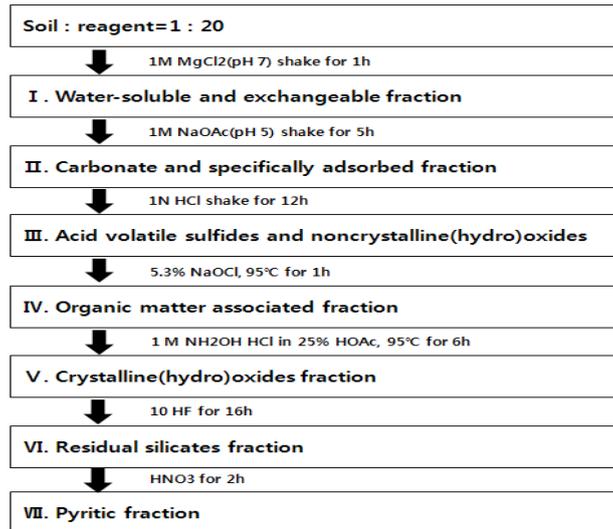
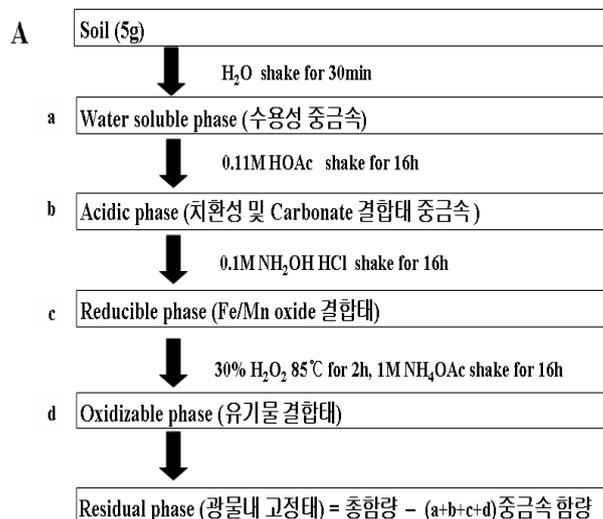


그림 7. 토양 내 비소의 연속분획 분석절차
(La Force et al., 2000)

비소를 제외한 일반중금속에 대해서는 그림 8에서와 같이 토양에 증류수를 이용하여 수용성 중금속성분(water soluble)을 침출한 후, 0.11M acetic acid를 가하여 치환성 및 carbonate 결합태 중금속성분(exchangeable+acidic phase)을 침출하였다. 나머지 토양에 0.1M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 용액을 가하여 Fe/Mn oxide 결합태 중금속성분(reducible phase)을 침출한 후 30% H_2O_2 를 가하여 85°C에서 유기물을 분해 후 1M NH_4OAc 용액을 가하여 유기물 결합태 중금속성분(oxidizable)을 침출하였다. 광물 내 고정태 중금속성분은 총 중금속 함량과 위의 4가지 형태 카드뮴 함량 합의 차로서 환산하였다(Ariza, 1999; Kaasalainen, 2003). 이때 침출액은 0.2 μm cellulose acetate membrane filter로 여과 후 유도결합플라즈마 분광계(ICP spectrometer)로 정량하여 중금속 함량을 측정하였다.



B 왕수분해에 의한 중금속 전(total heavy metal)함량 조사

그림 8. 토양 내 중금속 성분의 연속분획 분석절차

3. 결과 및 고찰

3.1 처리구 내 오염토양 및 안정화층의 pH 변화

현장실증시험 처리구 설치 직후부터, 처리구 내 토양의 pH는 안정화처리를 하지 않은 1처리구보다 안정화처리재료를 적용시킨 2~5 처리구에서 비교적 높은 경향을 나타내다(그림 9). 안정화처리를 적용하기 전 약산성상태를 나타낸 처리구 내 토양은 마지막 시료채취일을 기준으로 1처리구(무처리)를 제외한 2~5처리구 모두 토양 pH가 상승되어 pH 7 이상으로 중성상태를 나타내었으며, pH값이 ‘중성’범위에서 유지되어 오염토양 내 중금속 오염성분의 이동성이 산성상태인 무처리보다 현저히 감소될 것으로 예상되었다.

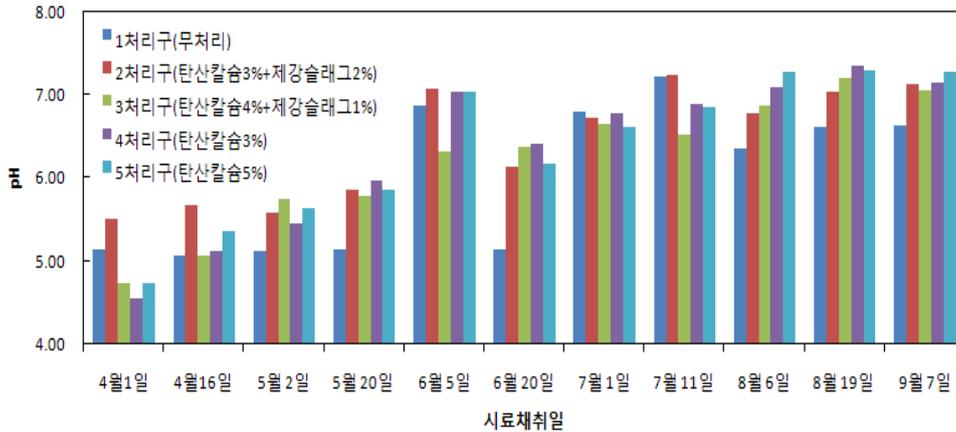


그림 9. 처리구 내 오염토양 및 안정화층의 pH변화

3.2 처리구 내 오염토양 및 안정화층의 CEC(양이온교환능력) 변화

토양에서의 CEC(양이온교환능력)는 금속의 흡착에 영향을 주는 인자로 CEC(양이온교환능력)값이 클수록 양이온의 중금속 성분의 흡착능력이 커지는 것으로 인식되어 있다.

그림 10은 처리구 내 토양의 CEC(양이온교환능력)의 변화를 나타낸 것이다. 현장실증시험 처리구 설치 직후부터, 처리구 토양의 CEC는 안정화 처리를 적용한 2~5 처리구 토양이 1처리구(무처리)보다 상당히 높게 나타났으며, 5처리구(탄산칼슘 5%), > 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(탄산칼슘 3%) 순으로 탄산칼슘의 혼합비에 비례하여 높은 것으로 나타났다. 이러한 원인은 안정화 처리재료에 다량 함유되어 있는 칼슘(Ca)성분의 영향으로 판단되었다.

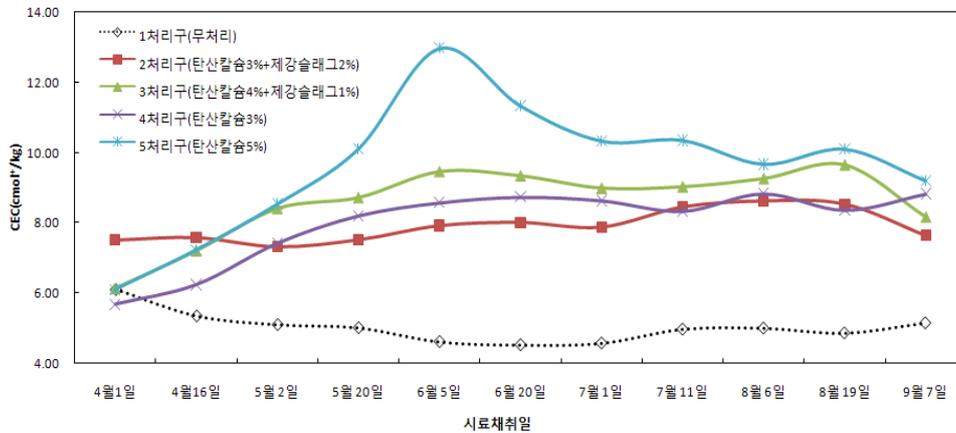


그림 10. 처리구 내 오염토양 및 안정화층의 CEC(양이온 교환능력) 변화

3.2 처리구 내 오염토양 및 안정화층의 중금속 분획특성

3.2.1 아연의 분획특성

그림 11은 토양 내 오염성분의 이동성(mobility) 및 식물이용도(bioavailability)에 가장 영향이 큰 1~2 단계의 수용성 및 교환성 형태 아연(Zn)에 대하여 총 함량을 기준으로 나타낸 것이다. 관측기간동안 처리구 토양 내 1~2단계의 수용성 및 교환성 형태의 아연은 안정화처리를 적용한 2~5처리구 모두 1처리구(무처리)보다 낮은 것으로 나타나 각 처리구에 적용한 안정화 처리재료들의 효과가 기대되었고, 5처리구(탄산칼슘 5%) > 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(탄산칼슘 3%) 순서로 탄산칼슘의 혼합비가 높을수록 수용성 및 교환성 형태 아연의 함량비율이 낮은 것으로 나타났다. 이러한 처리재료의 혼합비에 따른 수용성 및 교환성 성분의 저감 경향은 그림 10의 처리재료 혼합비에 따른 CEC(양이온교환능력)의 증가 경향과 유사하였다.

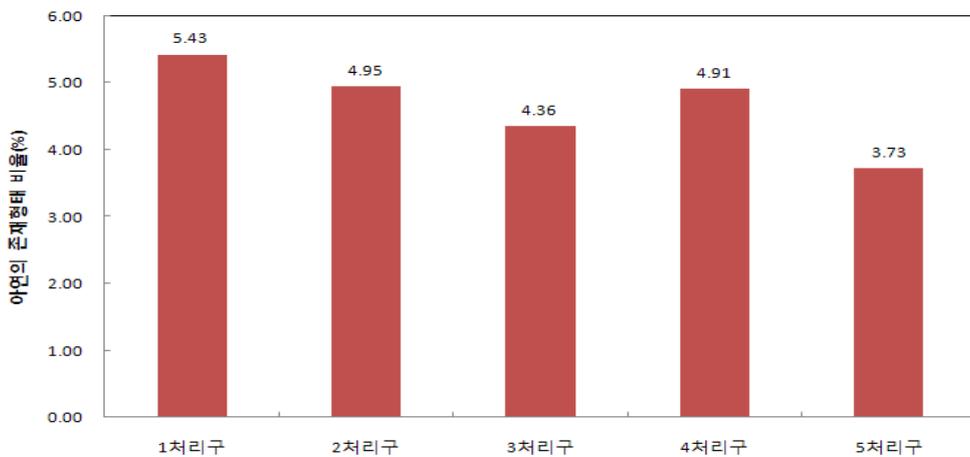


그림 11. 처리구 토양 내 수용성 및 교환성 아연의 평균 존재비율

3.2.2 카드뮴의 분획특성

그림 12는 토양 내 오염성분의 이동성(mobility) 및 식물이용도(bioavailability)에 가장 영향이 큰 1~2 단계의 수용성 및 교환성 형태 카드뮴(Cd)에 대하여 총 함량을 기준으로 나타낸 것이다. 관측기간동안 처리구 토양 내 1~2단계의 수용성 및 교환성 형태의 카드뮴은 평균 10.18%의 1처리구(무처리)를 기준으로 CEC(양이온교환능력)가 상대적으로 높았던 5처리구(탄산칼슘 5%)와 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%)의 경우는 각각 8.51%와 8.86%로 무처리 토양에 비해 낮았고 상대적으로 낮은 CEC(양이온교환능력)를 나타내었던 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%)와 4처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%)에서는 각각 12.68%와 10.42%로 변화가 없거나 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 CEC(양이온교환능력) 변화에 영향이 큰 탄산칼슘에 다량 함유하고 있는 칼슘(Ca)성분과 관계가 있을 것으로 예상되었으며, 본 대상오염토양의 카드뮴 성분을 저감하기 위해서는 탄산칼슘 4% 이상을 적용해야 될 것으로 판단되었다.

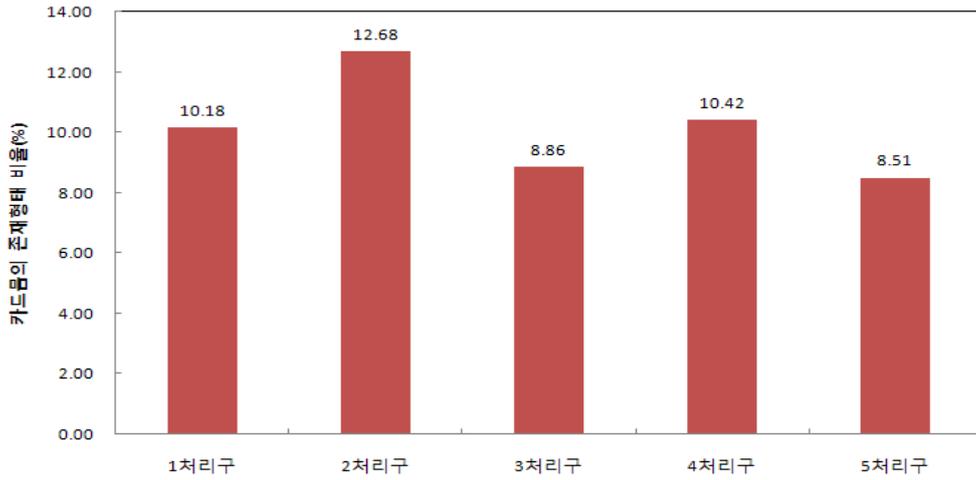


그림 12. 처리구 토양 내 수용성 및 교환성 카드뮴의 평균 존재비율

3.2.3 납의 분획특성

그림 13은 토양 내 오염성분의 이동성(mobility) 및 식물이용도(bioavailability)에 가장 영향이 큰 1~2 단계의 수용성 및 교환성 납(Pb)에 대하여 총 함량을 기준으로 나타낸 것이다. 관측기간 동안 처리구 토양 내 1~2단계의 수용성 및 교환성 형태의 납(Pb)은 안정화처리를 적용한 2~5처리구 모두 1처리구(무처리)보다 낮은 것으로 나타나 각 처리구에 적용한 안정화 처리재료의 효과가 관찰되었다. 1처리구(무처리)를 기준으로 수용성 및 교환성 납에 대한 저감율은 5처리구(39.75%) > 3처리구(21.34%) > 2처리구(19.00%) > 4처리구(13.39%)순으로 탄산칼슘의 혼합비가 높을수록 좋은 저감율을 나타내었으며, 이는 각 처리혼합비별 CEC의 증가 경향과 유사하였다(그림 10참조).

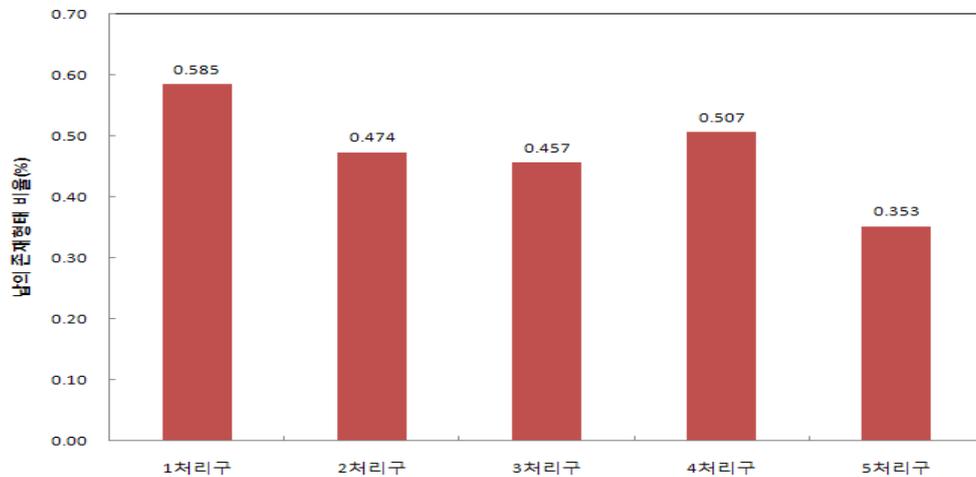


그림 13. 처리구 토양 내 수용성 및 교환성 납의 평균 존재비율

3.2.4 비소의 분획특성

그림 14는 토양 내 오염성분의 이동성(mobility) 및 식물이용도(bioavailability)에 가장 영향이 큰 수용성 및 교환성 비소(As)에 대하여 총 함량을 기준으로 나타낸 것이다. 관측기간동안 처리구 토양 내 수용성 및 교환성 형태의 비소(As)는 1.10%의 1처리구(무처리)를 기준으로 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그2%)는 1.39%로 증가, 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그1%)는 1.60%로 증가, 4처리구(탄산칼슘 3%)

는 3.02%로 가장 높게 증가하였으며, 5처리구(탄산칼슘 5%)는 0.87%로 수용성 및 교환성 비소가 증가한 다른 처리구에 비해 다소 감소된 것으로 나타났다.

비소(As)가 1처리구(무처리)에 비해 증가한 2~4처리구의 경우 일반적으로 탄산칼슘이 토양 pH를 증가시켜 비소(As)의 용출성을 높이는 특성이 있는 것을 감안 할 때(Hartley, 2004), 탄산칼슘에 의해 높아진 토양 pH에 기인하여 비소(As)농도가 증가한 것으로 판단되었다(그림 9참조).

그러나 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%)와 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%)는 급격하게 비소가 증가한 4처리구(탄산칼슘 3%)에 비해 상당히 낮게 비소(As)가 증가하였고, 1처리구(무처리)와 크게 차이가 나지 않았다. 이는 탄산칼슘과 함께 적용시킨 제강슬래그가 비소 저감에 뛰어난 효과가 있는 철(Fe)성분을 다량 포함하고 있기 때문인 것으로 예상되었다.

또한 탄산칼슘 5%로 가장 높은 혼합비를 적용시킨 5처리구에서는 1처리구(무처리)보다 다소 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 일반적으로 탄산칼슘이 비소의 용출성을 높이는 제재로 인식되고 있으나, 몇몇 연구결과에서 처리효율은 높지 않으나 탄산칼슘 내 칼슘성분에 의한 저감효과가 보고된 것을 감안할 때(Hartley, 2004), 상대적으로 높은 탄산칼슘의 혼합비에 따른 탄산칼슘에 다량 함유하고 있는 칼슘(Ca) 성분과 관계가 있는 것으로 예상되었다.

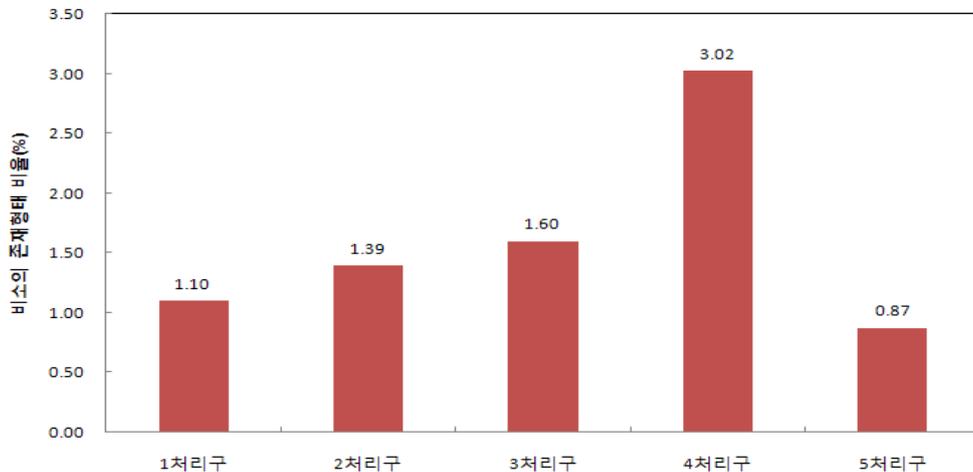


그림 14. 처리구 토양 내 수용성 및 교환성 비소의 평균 존재비율

이상을 종합해 볼 때, 5처리구(탄산칼슘 5%)를 제외한 모든 처리구에서 1처리구(무처리)보다 수용성 및 교환성 비소가 증가하였으나, 급격하게 비소가 증가한 4처리구(탄산칼슘 3%)에 비해 제강슬래그와 함께 적용한 2처리구와 3처리구는 1처리구(무처리)와 큰 차이가 나지 않았으며, 이 중 제강슬래그 2%로 가장 높은 혼합비를 적용시킨 2처리구에서 가장 낮은 비소증가율을 나타내었다. 따라서 pH를 증가시켜 비소(As)의 용출성을 증가시킬 수 있는 탄산칼슘에 제강슬래그를 함께 적용시켜 줌으로써 비소(As)의 용출성을 탄산칼슘만을 적용했을 때보다 상대적으로 비소용출농도를 감소시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결론

중금속 오염 농경지에 대한 안정화 공법의 효과를 검토하기 위해 실제 오염농경지에 처리구를 설치하여 현장실증시험을 실시하였으며, 그 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

○ 처리구 내 토양의 pH는 1처리구(무처리)보다 안정화처리재료를 적용시킨 2~5 처리구에서 비교적 높은 경향을 나타내었다. 2~5처리구 모두 토양 pH가 상승되어 pH 7 이상으로 중성상태를 나타내었으며, pH값이 '중성'범위에서 유지되어 오염토양 내 중금속 오염성분의 이동성이 산성상태인 무처리보다 현저

히 감소될 것으로 예상되었다.

○ 처리구 토양의 CEC(양이온교환능력)는 안정화 처리를 적용한 2~5 처리구 토양이 1처리구(무처리)보다 상당히 높게 나타났으며, 5처리구(탄산칼슘 5%), > 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(탄산칼슘 3%) 순으로 높은 것으로 나타났다. 이러한 원인은 안정화 처리재료에 다량 함유되어 있는 칼슘(Ca)성분의 영향으로 판단되었으며, CEC(양이온교환능력)증가로 인한 양이온의 중금속 저감효과가 기대되었다.

○ 관측기간동안 처리구 토양 내 1~2단계의 수용성 및 교환성 형태의 아연은 안정화처리를 적용한 2~5처리구 모두 1처리구(무처리)보다 낮은 것으로 나타났으며, 5처리구(탄산칼슘 5%) > 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%) > 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%) ≈ 4처리구(탄산칼슘 3%) 순서로 탄산칼슘의 혼합비가 높을수록 수용성 및 교환성 형태 아연의 함량비율이 낮은 것으로 나타났다. 이러한 처리재료의 혼합비에 따른 수용성 및 교환성 성분의 저감 경향은 처리재료 혼합비에 따른 CEC(양이온교환능력)의 증가 경향과 유사하였다.

○ 관측기간동안 처리구 토양 내 1~2단계의 수용성 및 교환성 형태의 카드뮴은 평균 10.18%의 1처리구(무처리)를 기준으로 CEC(양이온교환능력)가 상대적으로 높았던 5처리구(탄산칼슘 5%)와 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%)에서 각각 8.51%와 8.86%로 저감효과가 관찰되었고, 상대적으로 낮은 CEC(양이온교환능력)를 나타내었던 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%)와 4처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%)에서는 각각 12.68%와 10.42%로 변화가 없거나 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 CEC(양이온교환능력) 변화에 영향이 큰 탄산칼슘에 다량 함유하고 있는 칼슘(Ca)성분과 관계가 있을 것으로 예상되었으며, 본 대상오염토양의 카드뮴 성분을 저감하기 위해서는 탄산칼슘 4% 이상을 적용해야 될 것으로 판단되었다.

○ 관측기간 동안 처리구 토양 내 1~2단계의 수용성 및 교환성 형태의 납(Pb)은 안정화처리를 적용한 2~5처리구 모두 1처리구(무처리)보다 낮은 것으로 나타나 각 처리구에 적용한 안정화 처리재료의 효과가 관찰되었다. 1처리구(무처리)를 기준으로 수용성 및 교환성 납에 대한 저감율은 5처리구(39.75%) > 3처리구(21.34%) > 2처리구(19.00%) > 4처리구(13.39%)순으로 탄산칼슘의 혼합비가 높을수록 좋은 저감율을 나타내었으며, 이는 각 처리혼합비별 CEC의 증가 경향과 유사하였다.

○ 관측기간동안 처리구 토양 내 수용성 및 교환성 형태의 비소(As)는 5처리구(탄산칼슘5%)를 제외한 모든 처리구에서 1처리구(무처리)에 비해 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 비소의 이동성을 증가시키는 특성이 있는 탄산칼슘에 기인한 것으로 판단되었다. 그러나 2처리구(탄산칼슘 3%+제강슬래그 2%)와 3처리구(탄산칼슘 4%+제강슬래그 1%)는 급격하게 비소가 증가한 4처리구(탄산칼슘 3%)에 비해 상당히 낮게 비소(As)가 증가하였고, 1처리구(무처리)와 크게 차이가 나지 않는 것을 감안할 때, 탄산칼슘과 함께 적용시킨 제강슬래그가 비소 저감에 뛰어난 효과가 있는 철(Fe)성분을 다량 함유하고 있기 때문인 것으로 예상되었다.

○ 또한 탄산칼슘 5%로 가장 높은 혼합비를 적용시킨 5처리구에서는 1처리구(무처리)보다 다소 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 일반적으로 탄산칼슘이 비소의 용출성을 높이는 제재로 인식되고 있으나, 몇몇 연구결과에서 처리효율은 높지 않으나 탄산칼슘 내 칼슘성분에 의한 저감효과가 보고된 것을 감안할 때(Hartley, 2004), 상대적으로 높은 탄산칼슘의 혼합비에 따른 탄산칼슘에 다량 함유하고 있는 비소 저감성분인 칼슘(Ca)성분과 관계가 있을 것으로 예상되었다.

이상을 종합 해 볼 때, 대상 오염 농경지에 탄산칼슘과 제강슬래그를 적용시킬 경우 오염 토양의 pH와 CEC(양이온교환능력)를 증가시켜 주변 환경으로 유출가능성이 높은 수용성 및 교환성 형태의 중금

속 성분들을 저감할 수 있을 것을 예상되었으며, 탄산칼슘의 문제점을 산업부산물인 제강슬래그를 적절한 혼합비로 적용시켜 줌으로써 효과적으로 보완할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 본 연구에서 안정화 처리 효과를 검토하기 위하여 이용한 연속추출법(Sequential Extraction)의 경우는 각 단계마다 16h 시간 이상의 긴 시간동안 교반기를 이용하여 각 형태별 성분을 용출하는 토양분석법인 것을 고려할 때, 물리적 영향이 이 보다 훨씬 낮은 실제 오염농경지에서 강우발생 시 용출되는 침출수는 더 높은 저감효과를 기대할 수 있을 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 농촌공사(2008), 토양오염과 농작물오염의 상관관계 연구 보고서.
2. 농촌진흥청(2000), 토양 및 식물체분석법.
3. 환경부(1999), 토양오염공정시험방법.
4. Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W.(2004), "Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests", *Environmental Pollution* 131, pp.495-504.
5. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C.(2008), "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review", *Waste Management* 28, pp.215 - 225.