

담수조건에 따른 토양 내 중금속 용출특성과 안정화공법의 효과 검토 An Investigation on the Effect of Stabilization Methods and Leaching characteristics of Heavy Metals in Paddy Soils contaminated by Heavy Metal under Submerged Condition

유 찬¹⁾, Chan Yu, 윤성욱²⁾, Sung-Wook Yun, 강신일³⁾, Sin-Il Kang, 진혜근⁴⁾, Hae-Geun Jin

- 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) 경상대학교농공학과대학원, M. S. course in Graduate School, Gyeongsang National University

SYNOPSIS : In order to investigate on the effect of stabilization methods for rice paddies contaminated by heavy metals, a series of lab-scale model test was carried out by applying the characteristics of submerged Paddy soil. To perform the lab-scale model test, columns were made by acrylic with the dimension of diameter=10cm, thickness=0.5cm and were filled with soils which was contaminated were mixed with stabilization agents(lime stone 5% and steel refining slag 5% respectively). To manipulate the reduction condition, soils in the columns were submerged with distilled water. And then soil water and subsurface water in each column were sampled in the regular term and analysed the various physical and chemical properties.

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

1 서론

일반적으로 알려져 있는 중금속 오염토양에 대한 기존의 대책공법은 직접적인 중금속 제거방법인 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 측면뿐만 아니라 기술적용성 등에서 현실적인 어려움이 있다(농촌공사, 2008).

최근에는 농경지 복원을 위한 기존 복원공법들의 대안으로 과거부터 토양 pH를 조절하여 식물생장에 필요한 미량원소들의 불용화를 방지하기 위해 실시하였던 토양개량법이 우리나라에서 중금속으로 오염된 농경지를 처리하기 위해서 선택할 수 있는 매우 유용한 공법으로 인식되고 있다.

일반적으로 토양 내 대부분의 중금속 오염성분들은 토양의 pH에 절대적으로 의존적이며 염기성 조건에서 그 용해도와 이동성이 낮아지게 된다. 토양개량법은 중금속 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지 않지만, 오염토양에 pH가 높은 중금속 안정화재료를 적용시켜줌으로써 토양 pH를 상승시키게 되며, 이는 토양의 음하전도를 증가시키게 되어 양이온성의 중금속 성분의 대부분은 토양 교질에 더욱 강하게 흡착되어 그 이동성이나 용해도를 감소시킬 수 있다. 현재 한국광해관리공단에서는 광산활동으로 인하여 오염된 중금속 오염농경지를 대상으로 토양개량법을 적용하여 중금속 오염 농경지에 대한 복

원사업을 수행하고 있다.

그러나 최근까지 토양개량법과 관련된 국내의 연구는 특정 중금속 성분의 저감효과에 관련되어 실내 시험을 통한 안정화 처리제재들의 효과 및 특성 규명에 집중되어 있었으며, 농경지 특성을 고려한 연구는 부족한 실정이다. 특히 우리나라 국민의 식생활과 가장 밀접한 관계가 있는 논토양의 경우는 그 영농활동의 특성상 다른 농경지 토양에 비해 특수한 특성을 나타냄에도 불구하고 이에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 실제 광해로 인한 중금속 오염 논토양의 복원에 있어서 효과적인 토양개량법을 적용하기 위하여 실내에서 논토양의 특성을 고려한 모형(컬럼)실험을 실시함으로써 논토양환경에서 중금속 오염물질의 용출특성과 토양개량법의 효과를 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상오염토양 채취

본 연구에 사용된 오염토양은 경상북도 ○○시에 위치한 ○○광산 주변 오염 농경지(논)를 선정하였으며, 사전에 실시된 정밀조사 결과에 따르면 ○○광산 주변 오염 농경지는 <그림 1>에 나타난 바와 같이 광산의 일반적인 주요 오염원인 선광장, 광미장 그리고 폐석장 주변에 인접하고 있는 것으로 나타났다. 주로 비소(As), 아연(Zn), 그리고 카드뮴(Cd) 등으로 오염된 것으로 보고되었다. 대상오염토양의 채취는 사전 조사결과에서 중금속 농도가 높게 나타난 제3폐석장 주변의 농경지 토양을 대표 오염토양으로 채취하여 이화학특성, 중금속 농도 그리고 실내모형(컬럼)실험에 이용하였다.

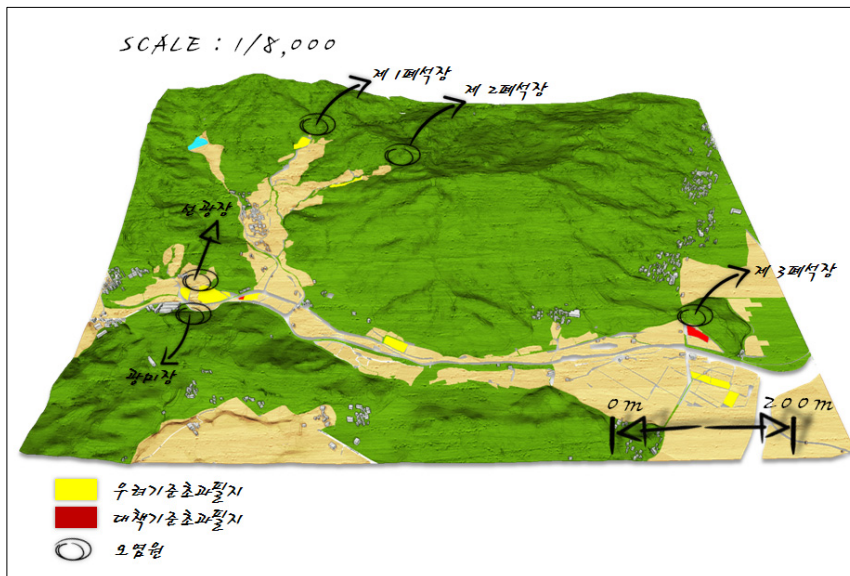


그림 1. 중금속 오염토양 채취 지역

2.2. 안정화재료 선정

본 연구에서 오염토양 내 오염성분을 처리하기 위한 안정화(stabilization)재료로는 일반적으로 토양개량에 널리 사용되고 있는 석회석과, 제철소에서 제강작업 시 발생하는 부산물인 제강슬래그를 선정하여 일정 비율로 오염토양과 혼합하여 사용하였다.

2.3. 실내모형(컬럼)시험 방법

모형실험을 위한 컬럼(Column)은 직경(내경) 10cm, 높이 100cm, 두께 5mm의 아크릴로 <그림 2>와 같은 제원으로 제작하였다. 컬럼시험 운용시 환경적용 조건에 따라 컬럼 내 상부의 담수층과 오염토 및 안정화 처리토의 지중 배수조건을 조절하기 위하여 컬럼 상부 15cm와 맨 하부 지점에 배출밸브를 설치하였다.

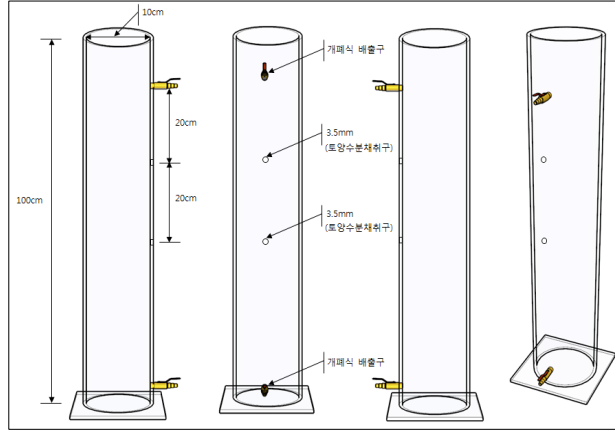


그림 2. 아크릴 모형(컬럼) 제작 단면도

컬럼실험에서는 오염토양에 대한 안정화처리재료(석회석, 제강슬래그)의 혼합비는 5%로 적용하였다. 컬럼의 설치방법은 배수의 용이성을 위하여 하부에 25cm 두께로 모래(주문진 표준사)를 채워 여과층을 형성시킨 후, 본 과업대상지역 주변 오염농경지 내 오염성분들이 주로 표토에서부터 최대 60cm 깊이로 분포하고 있는 것을 감안하여 <그림 3>와 같은 단면으로 컬럼 내 대상오염토양과 안정화 재료를 5%의 혼합비로 각각 적용하여 충전시켰다. 컬럼 안정화 처리토의 충전 방법은 컬럼 맨 하부에 모래로 여과층을 형성 시킨 후, 그 상부에 안정화 처리토를 5층으로 나누어 각 층마다 2.38 kg의 rammer를 이용하여 20cm 높이로 15회씩 타격을 주는 방식으로 다짐을 하며 채워 넣어 각 컬럼 내 안정화 처리토가 최대한 일정한 간극비를 갖도록 하여 각 컬럼 침출수를 채취할 경우 토양공극의 크기로 인한 오염성분의 농도나 그 밖에 이화학적 특성 등의 차이가 최대한 없도록 하였다. 그리고 대조구(오염토양)도 같은 방식으로 컬럼 내 대상오염토양만으로 채워 넣어 총 3개의 대조구 및 처리구를 제작하여 처리재료의 오염성분에 대한 저감효과를 비교·검토할 수 있도록 하였다.

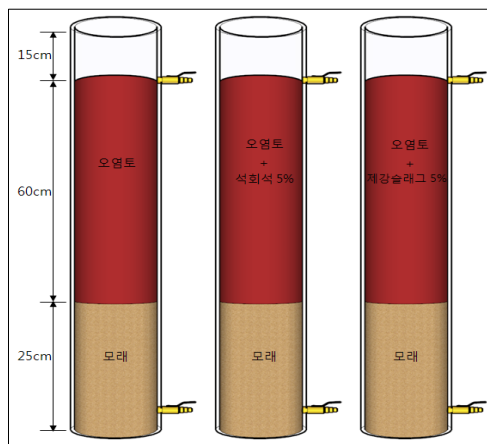


그림 3. 컬럼 내 오염토양 및 안정화 재료 혼합토의 처리

<표 1>은 위와 같은 방법으로 컬럼 내 오염토 및 처리토를 채워 넣은 후, 각 컬럼 내 토양의 특성을 나타낸 것이다. 각 컬럼 내 오염토 및 안정화 처리토의 건조단위중량은 무처리 1.45g/cm³, 제강슬래그 5% 1.52g/cm³, 석회석 5% 1.48g/cm³으로 무처리 보다 안정화재료로 처리한 토양에서 상대적으로 건조 단위중량이 높았으며, 그 중 제강슬래그로 처리한 토양이 가장 높게 나타났다.

표 1. 컬럼 내 충전된 오염토 및 안정화재료 처리토의 특성

| 처리구 | 안정화재료 | 간극비(e) | 건조단위중량 (g/cm ³) | Pore volume (L) |
|-----|----------|--------|-----------------------------|-----------------|
| 1 | 무처리 | 0.69 | 1.45 | 2.0 |
| 2 | 제강슬래그 5% | 0.61 | 1.52 | 1.8 |
| 3 | 석회석 5% | 0.64 | 1.48 | 1.9 |

컬럼의 운용방법으로는 컬럼 내 오염토 및 안정화 처리토에 논의 담수환경을 적용시키기 위하여 담수 심을 10cm(심수관개)로 하여 포화수분 상태까지 방치시켰으며, 도중 담수심이 6cm 정도로 감소하면 다시 10cm로 유지가 되도록 하였다. 담수 직후, 산화환원전위를 측정하기 위하여 백금전극을 동일한 토양 깊이에 설치하여 1일 간격으로 측정하였으며, 담수로 인한 수분의 포화가 완료된 후부터는 담수에 따른 농토양의 환원상태에서 지하침투에 의한 중금속성분의 용출여부를 알아보기 위하여 하부 배출구를 열어 지중침출수를 1 Pore volume(PV)간격으로 채취하여 이화학적 특성 및 중금속(As, Cd, Zn, Fe, Mn) 성분의 농도를 관련분석방법에 따라 분석하였다. 이때 각 컬럼 내 1 Pore volume(PV)의 침출수를 채취하는 데에는 각 처리구 마다 다소 차이가 있었으나 약 24시간 정도가 소요되었다.

<그림 4>는 실내모형(컬럼)실험의 개념도 나타낸 것이다.

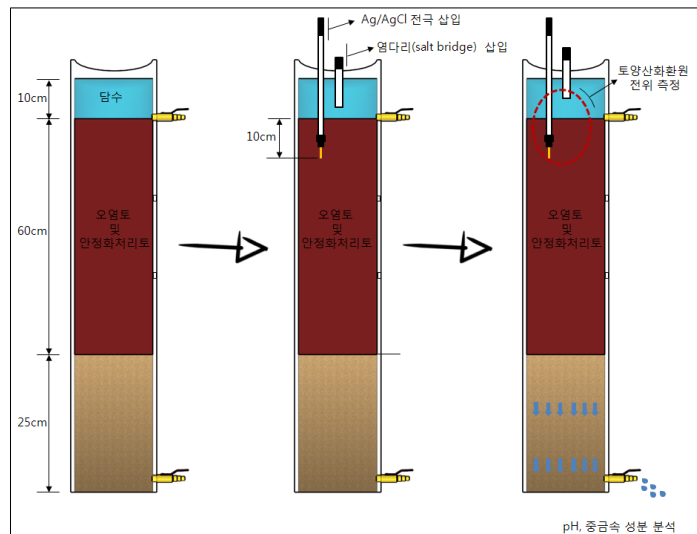


그림 4. 모형(컬럼)실험 개념도

2.4. 토양 및 수질 시료 분석방법

연구지역이 농경지인 것을 고려하여 토성은 ASTM 표준체와 비중계분석을 통하여 미국농무성(USDA)에 의한 입도분류를 실시하였다. 토양 pH와 전기전도도(EC)는 토양과 물의 비율을 1 : 5로 하여 상등액에서 측정하였고 유효인산(Av. P2O5)함량과 CEC는 각각 Lancaster법과 1N Acetic acid법으로 분석하였으며, 치환성 양이온 함량은 1N-NH4OAc 용액으로 침출하여 유도결합플라즈마분광계(ICP

spectrometer)로 분석하였다(농촌진흥청, 2000). 유기물함량은 건조시료를 550℃에서 하루 동안 회화기를 이용하여 연소한 후 강열감량 값을 측정하여 조사하였다.

토양산화환원전위는 KS 규격(표준번호 : KS I ISO 11271) 에 준하여 측정을 하였다. 깨끗한 대기 상태에서 보관한 백금전극을 각 컬럼 내 토양에 10cm 깊이로 삽입한 다음, 약 30분이 지난 후 전압계와 연결하였으며 이후 염다리(Salt bridge)를 토층 상부의 담수층에 설치하여 전위차를 측정하였다. 이때 본 연구에서 이용한 Eh meter(FUJIWARA: PRN-41)는 전해용액으로 3.0mol 염화칼륨(KCl)용액을 전극에 충전하여 사용하였고, 기기 자체에서 수소전극의 기준에 맞춘 전위로 보정되기 때문에 별도의 보정이 없이 전압계에서 측정한 값을 그대로 사용하였다.

토양의 중금속 오염농도는 우리나라 토양환경보존법상의 토양오염공정시험법에 준하여 가용성분석대 상물질(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, 전함량 분석 대상물질인 아연(Zn)은 표준체 100mesh 이하로 통과한 토양시료를 왕수(HCl 21ml+HNO3 7ml)를 이용하여 완전분해 후, 유도결합플라즈마분광계(ICP spectrometer)로 총 함량을 분석하였다(환경부, 2007).

관측기간동안 컬럼에서 채취한 침출수에 대해서는 공극크기 0.45 μ m 의 여과지(MFS A045A047A)로 진공펌프(GAST DOA-P704-AA)를 이용해서 여과한 후, pH, EC는 pH & EC Meter(Thermo : Orion 550A)를 이용하여 측정하였으며, 중금속 오염물질(Cd, Zn, As)과 가용성 환원물질인 철(Fe)과 망간의 농도는 유도결합질량분광계(ICP Mass spectrometer)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상오염토양의 이화학적 특성 및 중금속 오염도 조사

대상오염토양의 이화학적 특성과 중금속 분석결과를 <표 2>와 <표 3>에 각각 나타내었다. 대상오염 토양의 pH는 6.47로 우리나라 토양의 일반적인 pH값인 6.0~6.5 사이의 약산성을 나타내었으며, 유기물의 경우도 각각 4.41%로 우리나라 토양의 일반적인 유기물 함량(2~5%)을 나타내었다. 그리고 토성은 대상 오염토양 모두 모래함량이 50%이상을 함유하고 있었으며, 미국농무성(USDA)에 의한 토양분류 결과 사질 양토(Sandy loam)으로 나타났다.

대상오염토양의 중금속 분석결과는 토양이 비소, 카드뮴 그리고 아연 등이 각각 13.88mg kg⁻¹, 2.33mg Kg⁻¹ 그리고 344.41mg Kg⁻¹로 우려기준을 초과하는 것으로 나타나 채취한 대상오염토양 모두 기존의 조사결과와 유사한 중금속 함량을 보였다.

표 2. 대상 오염토양의 이화학적 특성

| 구 분 | 분석결과 | | | | | | | | | |
|------------|-------------|-----------|-----------------------------|--|---|------|------|-------------------------------------|------|------|
| | pH (1:5) | OM (%) | EC (ds m ⁻¹) | Av.P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹) | Ex. Cation (cmol ⁺ kg ⁻¹) | | | Particle size characteristics(%) | | |
| | | | | | Ca | Mg | Na | sand | silt | clay |
| 대상오염 토양 | 6.47 | 4.41 | 0.16 | 53.96 | 5.22 | 0.73 | 0.29 | 69 | 18 | 13 |

표 3. 대상 오염지역 내 토양의 중금속분석 결과(토양공정시험방법)

| 구 분 | 분석결과 (mg kg ⁻¹) | | | | |
|--------|-----------------------------|-------------|-------------|--------------|---------------|
| | As | Cd | Cu | Pb | Zn |
| 대책기준 | 15 | 4 | 125 | 300 | 700 |
| 우려기준 | 6 | 1.5 | 50 | 100 | 300 |
| 대상오염토양 | 13.88 | 2.33 | 5.46 | 17.83 | 344.41 |

※ 본 연구는 2009년 실시되고 종료된 것으로 2009년의 토양오염공정시험법을 준하였음.

3.2. 안정화재료의 이화학적 특성 및 XRF 분석결과

안정화재료로 사용된 석회석과 제강슬래그에 대해서는 기본적인 물성시험과 함께 XRF(X-ray fluorescence spectrometer)분석을 실시하여 주요 구성성분과 토양 내 비소 및 중금속의 고정효과에 유용한 성분들의 함량을 알아보았고, 그 결과를 <표 4>에 정리하였다.

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 경우도 중금속 저감물질인 철성분과 칼슘성분을 각각 35%, 33%로 비교적 높게 함유하고 있는 것으로 나타났다.

표 4. 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 |

3.3. 컬럼(모형)시험결과

실험기간동안 각 컬럼 내 토양의 산화환원전위 변화를 보면, 담수 직후는 모두 360mV 이상으로 비교적 산화상태를 보였으나 1일이 지난 후부터 오염토양 및 안정화 처리토 모두 산화환원전위가 급속하게 낮아져 논토양의 특징인 300mV 이하의 환원상태로 유지되는 것으로 나타났다(그림 5). 제강슬래그 처리토의 경우 5일이 지난 후부터 산화환원전위가 -100mV이하로 심한 환원상태로 유지되었고, 석회석 처리토의 경우는 무처리토양과 비슷한 산화환원전위를 보이다가 11일 이후부터 무처리보다 낮은 산화환원전위를 보였다. 이는 오염토양에 석회석과 제강슬래그의 혼합으로 인해 무처리보다 상대적으로 간극비가 작아진 것이 원인으로 보인다. 즉 <표 1>에 제시된 컬럼 내 오염토 및 처리토의 간극비(e)를 보면 무처리보다 모두 낮은 간극비를 보인 안정화 처리토가 역시 공기의 투과와 배수조건이 상대적으로 다소 불량하기 때문으로 무처리보다 낮은 산화환원전위를 나타내는 것으로 판단되었으며, 가장 낮은 간극비를 보인 제강슬래그를 혼합한 처리토에서 가장 낮은 산화환원전위를 나타내었다.

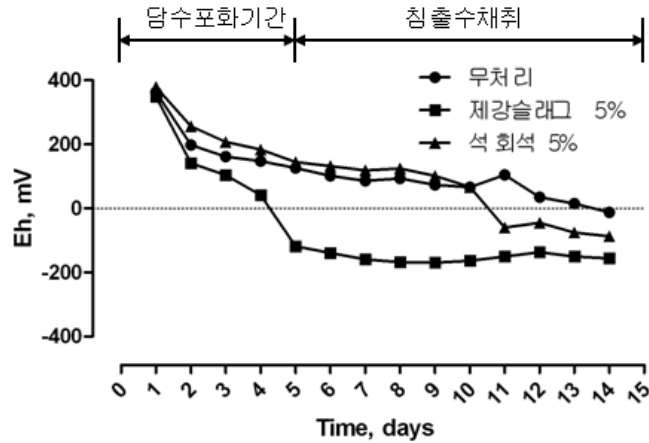


그림 5. 각 컬럼 내 토양의 산화환원전위 변화

각 컬럼 하부에서 침출되는 침출수의 pH를 측정된 결과, 무처리의 경우 담수시 환원상태로 변화함에 따라 초기 pH가 6.66의 약산성에서 6일 까지 계속 증가하였으며, 이후 감소하여 pH 7.06으로 거의 중성 상태로 유지하는 것으로 나타나 담수토양의 일반적인 경향을 보였다. 그러나 제강슬래그와 석회석을 처리한 처리구에서는 pH가 계속 증가하여 pH7.5 이상의 알칼리 상태를 나타내었다(그림 6).

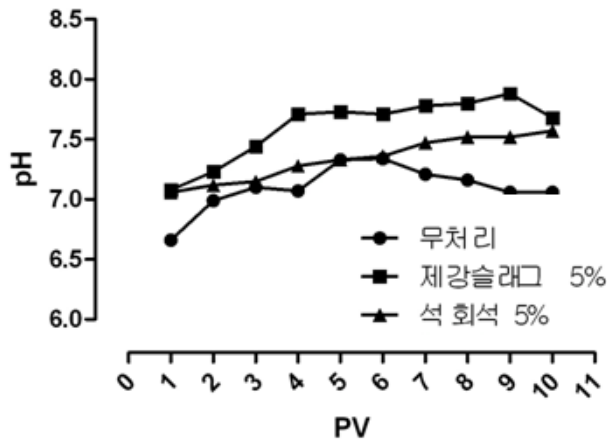
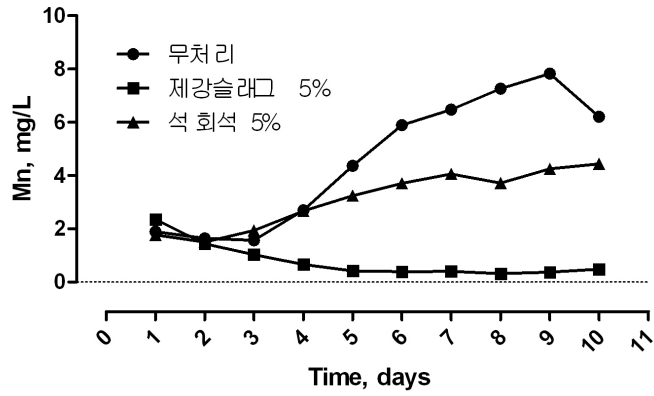


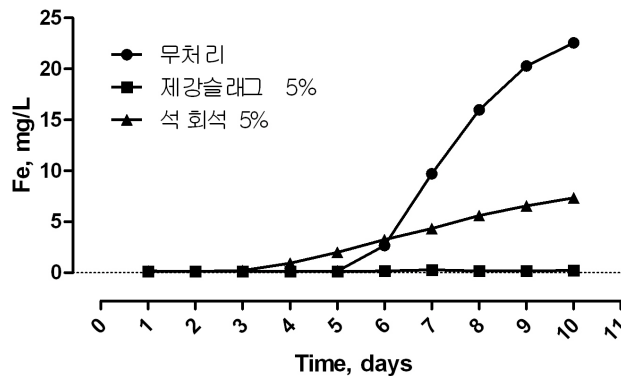
그림 6. 침출수의 pH 변화

관측기간동안 각 컬럼내 침출수의 가용성환원물질인 철(Fe)과 망간(Mn)의 농도는 무처리의 경우 망간(Mn)은 3일 이후, 철(Fe)은 6일 이후 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 일반적으로 담수조건 토양에서 망간, 철 순서로 환원이 먼저 일어나 용출농도가 증가하는 특성과 관련이 있는 것으로 판단되었으며, 무처리는 전형적인 담수토양의 특성을 나타내는 것으로 예상되었다.

이에 반해 제강슬래그와 석회석을 처리한 처리구에서는 무처리 보다 낮은 농도를 보였으며, 특히 제강슬래그를 처리한 처리구에서는 망간과 철의 농도가 매우 낮았고, 변화정도도 미미하였다. 이러한 원인은 <그림 6>에서 제강슬래그 처리구가 관측기간동안 지속적으로 pH가 증가하고 처리구중 가장 높은 pH7.5 이상의 알칼리 상태로 유지된 것을 고려해 볼 때, 제강슬래그로 인해 높아진 pH로 인해 철(Fe)과 망간(Mn)성분이 불용화 된 것으로 판단되었다. 따라서 담수 후 산화환원전위가 급격히 낮아지더라도 가용성환원물질인 철(Fe)과 망간(Mn)의 용해성은 pH와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되었다.



(a) Mn



(b) Fe

그림 7. 침출수 내 가용성 환원물질의 농도

관측기간동안 각 컬럼에서 채취한 침출수 내 카드뮴은 모두 지하수 수질기준인 10mg L^{-1} 이하로 아주 낮은 농도로 용출되었으며 제강슬래와 석회석으로 처리한 혼합토의 침출수 모두 무처리 보다 카드뮴 성분이 낮게 검출되었으며, 5일 이후부터는 거의 검출되지 않는 것으로 나타났다(그림 8). 무처리, 제강슬래그 그리고 석회석 처리토의 카드뮴 총 용출농도를 비교해 보면 각각 $14.587\mu\text{g L}^{-1}$, $1.949\mu\text{g L}^{-1}$, $3.726\mu\text{g L}^{-1}$ 으로 무처리의 총 용출농도를 기준으로 86%와 74% 이상의 높은 저감율을 보였다(그림 9).

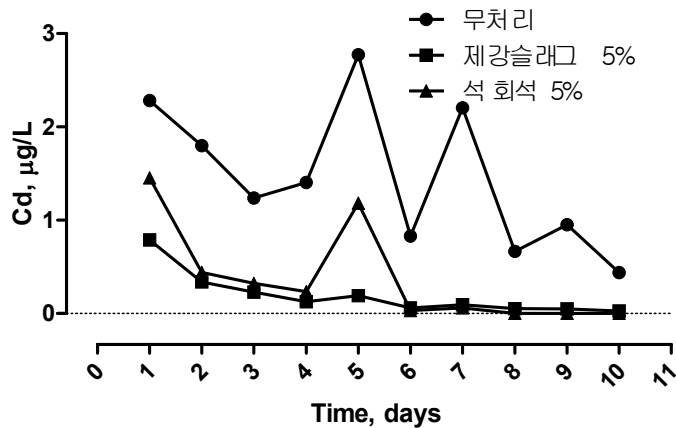


그림 8. 각 컬럼 내 침출수의 카드뮴 용출농도 변화

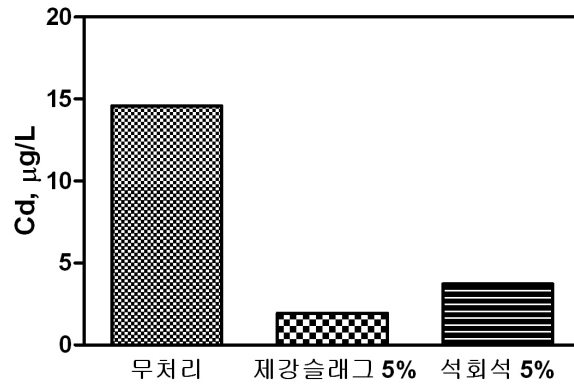


그림 9. 침출수의 카드뮴 총 용출농도

관측기간동안 각 컬럼에서 채취한 침출수의 아연농도는 무처리의 경우 7일 에서 아연이 오염물질 배출허용기준(1000mg L^{-1})을 초과하였으나 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토의 침출수는 모두 무처리보다 낮았고 오염기준이하의 농도가 관찰되었다(그림 10). 각 컬럼 내 아연의 총 용출농도는 무처리 $3,620\mu\text{g L}^{-1}$, 제강슬래그 $805\mu\text{g L}^{-1}$, 석회석 $1,142\mu\text{g L}^{-1}$ 으로 무처리의 총 용출농도와 비교해 볼 때, 제강슬래그와 석회석의 아연처리효율은 각각 77%와 68%로 높은 저감율을 보였다(그림 11).

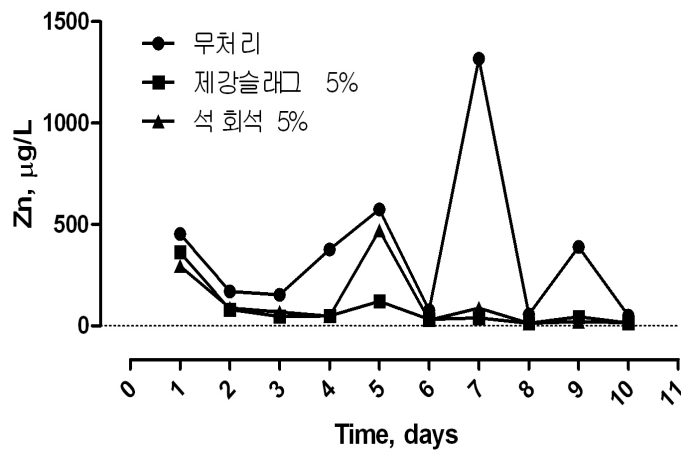


그림 10. 각 컬럼 내 침출수의 아연 용출농도 변화

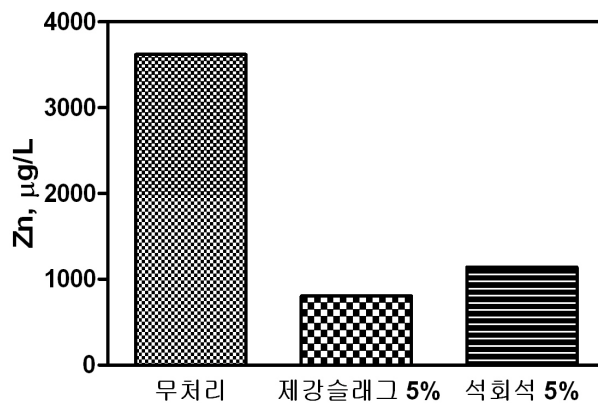


그림 11. 침출수의 아연 총 용출농도

관측기간동안 각 컬럼에서 채취한 침출수의 비소농도는 모두 지하수수질기준인 50mg L⁻¹이하로 아주 낮게 비소가 검출되었으나 무처리의 경우 앞에서 서술한 다른 중금속 성분과는 다르게 관측기간동안 지속적으로 비소농도가 증가하는 것으로 나타났다(그림 12). 이는 일반적으로 비소가 환원상태에서 이동성이 높은 형태로 전환되는 특성에 기인한 것으로 판단되었다. 반면 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토의 침출수는 안정화재료의 처리로 인해 pH가 지속적으로 증가했음에도 불구하고 관측기간동안 무처리의 침출수보다 비소가 낮게 검출되었으며, 오히려 시간이 경과할수록 비소농도가 급격하게 낮아지는 경향을 보였다. 이는 제강슬래그와 석회석이 토양 내에서 비소(As)성분을 흡착 및 불용화 시키는 것으로 알려져 있는 칼슘(Ca)과 철(Fe)성분을 다량 함유하고 있는 것과 관계가 있는 것으로 판단되었다.

각 컬럼 내 비소의 총 용출농도는 무처리 56.85µg L⁻¹, 제강슬래그 38.56µg L⁻¹, 석회석 40.89µg L⁻¹으로 무처리의 총 용출농도와 비교해 볼 때, 제강슬래그와 석회석의 비소처리효율은 각각 32%와 28%의 저감율을 보였다(그림 13).

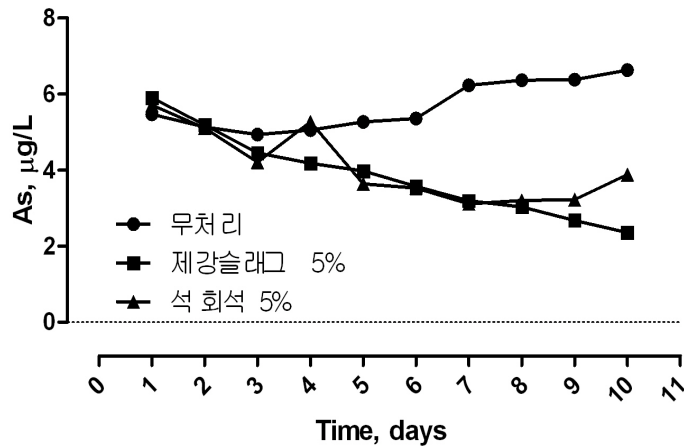


그림 12. 각 컬럼 내 침출수의 비소 용출농도 변화

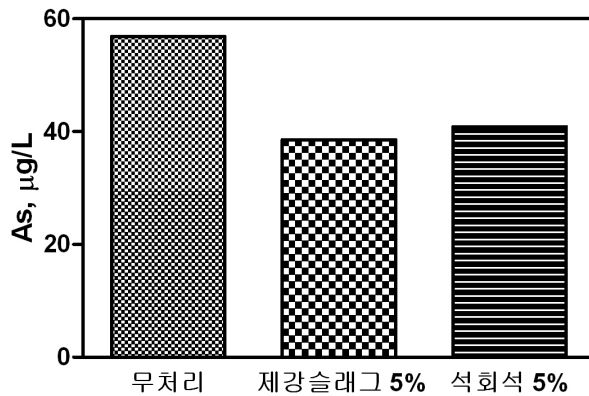


그림 13. 침출수의 비소 총 용출농도

4. 결 론

담수조건에서 논토양 내 중금속 용출특성과 토양개량법의 효과를 검토하기 위하여 실내모형(컬럼)실험을 실시하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

○ 각 안정화 재료(석회석, 제강슬래그)들로 처리한 컬럼 내 토양에 담수를 실시한 후, 컬럼 내 토양산화환원전위는 급격하게 낮아져 환원상태를 나타내었다.

○ pH변화는 무처리의 경우 담수 후 초기 약산성상태에서 증가하여 중성상태로 유지되는 것으로 나타나 일반적인 담수시 농토양의 특성을 보였으나, 석회석과 제강슬래그로 처리한 처리구에서는 지속적으로 pH가 증가하여 pH 7.5 이상의 알칼리 상태로 유지되는 것으로 나타났다.

○ 가용성환원물질인 망간과 철성분의 분석결과 무처리의 경우 관측기간동안 망간, 철 순서로 용출되었으며 그 농도도 급격하게 증가하여 일반적인 담수시 농토양의 특성을 나타내었다. 반면 석회석과 제강슬래그로 처리한 처리구의 경우는 무처리보다 철과 망간성분이 낮게 용출되었으며, 특히 제강슬래그로 처리한 처리구는 망간과 철의 농도가 가장 낮았고, 변화정도도 매우 미미하였다.

○ 각 컬럼에서 채취한 침출수에 대한 중금속 분석결과, 안정화재료를 적용시킨 처리구 모두 무처리에 비해 낮은 농도를 나타내었고, 특히 양이온의 중금속 성분인 카드뮴과 아연에 대하여 상당히 높은 처리 효율을 보였다.

○ 각 컬럼에서 채취한 침출수의 비소 분석결과 무처리의 경우는 관측기간 초기에 가장 높은 농도가 용출되었던 다른 중금속 성분과 달리 시간이 경과할수록 환원상태에서 그 용해도 및 이동성이 증가하는 비소의 일반적인 특성에 기인하여 용출농도가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 석회석과 제강슬래그로 처리한 처리구의 경우는 지속적으로 비소용출농도가 감소하는 것으로 나타났다.

이상을 종합해 볼 때, 담수시 농토양이 환원상태로 변화하더라도 가용성환원물질(Fe, Mn)을 포함한 양이온의 중금속 성분들은 pH의 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단되었으며, 환원상태와 알칼리 상태에서 그 용해도가 증가하는 비소의 경우는 석회석과 제강슬래그에 다량 함유하고 있는 칼슘(Ca)과 철(Fe)성분에 의해 흡착 및 불용화 되는 것으로 예상되었다.

따라서 석회석과 제강슬래그로 처리한 토양이 담수되어 환원상태로 변화하더라도 pH 증가로 인해 양이온의 중금속 오염물질을 저감 시킬 수 있을 것으로 예상되었고, 또한 안정화 재료에 함유하고 있는 철과 칼슘 성분들이 다른 양이온 성분과 상이한 거동을 하는 비소성분을 저감시킬 수 있는 것으로 예상되었다.

다만 복원완료 후 논으로 이용할 농경지의 경우 그 경작의 특성상 안정화재료의 적용으로 인한 pH 증가로 식물생장에 밀접한 필수미량원소인 철(Fe)과 망간 성분이 불용화 될 수 있을 것으로 예상되어 안정화 재료로 오염토양을 처리한 후 중금속 오염물질의 이동 및 지하수 오염을 방지한 다음 그 상부에 양질의 토양을 적절하게 복토하여 작물경작 활동을 실시해야 될 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 농촌진흥청(2000), 토양 및 식물체분석법.
2. 전관수, 오세은(2002), 휴폐광 중금속 오염토양의 안정화 처리방안에 관한 연구, 대한토목학회지, 제 22권 1-B, pp.67-80
3. 정구복, 김원일, 박광래, 윤순강(2001), 폐금속광산 주변 농토양 중 중금속의 수직분포 특성, 한국환경농학회지, 20권 4호, pp.297~302
4. 한국농촌공사(2008), 토양오염과 농작물오염의 상관관계 연구 보고서.
5. 환경부(1999), 토양오염공정시험방법.
6. 환경부(2000a), 수질오염공정시험법.
7. Basta, N.T., McGowen, S.L.(2004), "Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter contaminated soil", Environmental Pollution 127 (1), pp.73 - 82.
8. Bolan, N.S., Adriano, D.C., Curtin, D.(2003), "Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability", Advances in Agronomy 78, pp.215-272.

9. Darren shaw(2006), "Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions", *Engineering Geology* 85, pp.158~164
10. Garcia, M.A., Chimenos, J.M., Fernandez, A.I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F.(2004), "Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils", *Chemosphere* 56 (5), pp.481 - 491.
11. Geebelen, W., Adriano, D.C., van der Lelie, D., Mench, M., Carleer, R., Clijsters, H., Vangronsveld, J.(2002), "Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilisation of lead in soils", *Plant and Soil* 249, pp.217 - 228.
12. 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.
13. J. Murase, M. Kimura(1997), "Anaerobic reoxidation of Mn²⁺, Fe²⁺, S⁰ and S²⁻ in submerged paddy soils", *Biol Fertil Soil* 25, pp.302~306
14. 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.
15. Mench, M., Bussiere, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttents, A., De 11. Koe, T., Bleeker, P., Assuncao, A., Manceau, A.(2003), "Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment", *Plant and Soil* 249, pp.187 - 202.
16. Marika Kaasalainen, Markku Yli-Halla(2003), "Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils", *Environmental Pollution* 126, pp.225-233.
17. Seaman, J.C., Hutchison, J.M., Jackson, B.P., Vulava, V.M.(2003), " In situ treatment of metals in contaminated soils with phytate", *Journal of Environmental Quality* 32, pp.153 - 161.
18. U.S. EPA(2008), "Green Remediation: Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites, EPA 542-R-08-002.