



바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 중금속 (Ni, Cr) 안정화 Stabilization of Heavy Metal (Ni, Cr) in Soil Amended with Biomass Ash

강구* · 박성직** · 홍성구**,[†]

Kang, Ku · Park, Seong-Jik · Hong, Seong-Gu

Abstract

This study investigated the potential use and the effectiveness of biomass ashes for the stabilization of heavy metals in soil through a series of experiments. The ashes used for the experiments were obtained from the gasification of biomass including miscanthus and woodchips. The amounts of nickel and chromium released from the soil and ash mixture were analyzed. Chemical analysis showed that the ash contained unburned carbon as well as silica and alkali metals. Miscanthus ashes have C (83.400 %) > Si (9.040 %) > K (3.180 %) > Ca (1.800 %), and woodchip ashes have C (93.800 %) > Ca (2.220 %) > Fe (1.370 %) > K (1.200 %). KSLT and TCLP test results implied that the heavy metal concentrations were below the environmental standards and would not impose the risks. The results also showed that Ni releases were more limited as more ashes were mixed with the soil due to the increases in exchangeable, carbonate, and oxide nikels. Both miscanthus and woodchip ashes were effective in stabilizing nickel and chromium through mixing with the soil. It could be seen that ashes produced from biomass gasification can be used to stabilize the heavy metals in soils.

Keywords: soil contamination; soil stabilization; miscanthus ash; woodchip ash; heavy metal

1. 서 론

산업발달 및 폐자원시설의 부적절한 관리로 인하여 환경 오염유발물질이 농경지에 유입되고 있으며, 유입되는 오염물질의 양이 증가하여 오염피해 사례가 빈번하게 발생되고 있다. 최근 농업생산의 목적이 단순한 식량 수급을 넘어서 식량의 안전성과 기능성 중심으로 패러다임이 바뀐에 따라서 안전한 농산물과 농업 자재의 안전성에 대한 국민의 관심이 증대되고 있다(Go et al., 2012). 하지만 2004년 농림부와 농어촌공사의 조사결과 전국 휴·폐광산 중 64%가 농경지와 인접하고 있고, 농경지 상부에 휴·폐광산이 위치하고 있어 그 영향이 매우 큰 것으로 알려져 있으며(Korea Rural Community Corporation, 2008), 휴·폐광산 인근 농경지의 중금속 오염과 군부대 사격장 및 산업단지 인근 농경지의 중금속 오염실태가 연구 보고되었다(Hong et al., 2009; Ok et al., 2011; Baker et al., 2012; Ahmad et al., 2012; Lim et al., 2013; Ahmad et

al., 2014). 이와 더불어 일반농경지의 경우 경비절감 및 친환경 생산의 목적으로 퇴비 활용이 증가되고 있지만, 퇴비의 제조과정에서 적절한 숙성을 거치지 않은 퇴비는 토양, 지하수 및 관개용수를 지속적으로 오염시키고 있어, 시급한 대책이 요구되는 실정이다(Go et al., 2012). 특히 농경지 토양의 경우 유기·무기 비료의 사용 및 집적에 기인하여 가용성 크롬의 오염정도가 산림토양 (0.09 mg/kg)의 약 4배를 초과하는 0.39 mg/kg으로 조사되었고, 니켈의 경우도 비소, 납, 아연 등과 같은 중금속과는 달리 지속적인 돈분액비의 사용에 의해 집적되어 매년 농도가 증가되는 결과를 나타내어 꾸준한 관리와 주위가 필요하다(Kim et al., 2010; Go et al., 2012).

중금속은 인체에 매우 유독한 물질로 극히 미량일지라도 인체의 기능을 저해할 수 있는 유해금속(Cd, As, Hg, Pb, Cr, Ni)과 발암성·돌연변이 등 유전자에 영향을 미치는 유전독성 금속(Cd, Co, Cr, Mn, Ni)으로 분류할 수 있다(WHO, 1992; WHO, 1995; Go et al., 2012).

중금속 오염토양에 대한 대책공법으로는 고형화방법(solidification), 유리화법(vitrification)과 토양세척/산추출법(soil washing/ acid extraction), 원위치 토양세정공법(in-situ soil flushing) 등이 있다. 그러나 이러한 공법들은 현재 오염농경지에 적용하기에는 경제적인 측면이나 성능적인 측면에서 현실적인 어려움이 있다(Korea Rural Community Corporation, 2008). 최근 중금속 오염 농경지의 복원으로 안정화(stabilization) 공법이 매우 유용한 공법으로 인식되고

* Graduate School of Future Convergence Technology, Hankyong National University

** Department of Bioresources and Rural systems Engineering, Hankyong National University

† Corresponding author

Tel.: +81-31-670-5134 Fax: +82-31-670-5139

E-mail: bb9@hknu.ac.kr

Received: January 4, 2016

Revised: April 14, 2016

Accepted: May 3, 2016

있다. 안정화 공법은 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않지만, 원위치 (in situ)에서 적용이 가능하며, 오염토양에 중금속 안정화 물질을 적용시켜 토양 내에 존재하는 중금속을 흡착 (adsorption), 침전 (precipitation) 등을 통해 용해도 (solubility)나 독성이 낮은 형태로 변화시켜 생물유효도 (bioavailability) 및 추출도 (extractability)를 낮춰 잠재적 위해성을 감소시키는 방법으로 광범위하게 분포된 저농도의 중금속 오염토양을 처리하는데 기술적 및 비용적인 장점을 가지고 있다 (Basta and McGowen, 2004).

국내에서는 제올라이트, 석회석과 같은 광물과 제강슬래그, 굴폐각, 가축 배와 같은 산업부산물을 이용한 토양안정화에 대한 연구가 진행되었다 (Yun et al., 2010; Ministry of Environment, 2011; Koh et al., 2013; Yun et al., 2014). 하지만 천연광물 및 산업부산물의 경우 토양안정화를 위한 현장 적용 시 별도의 분쇄 및 분리가 필요하여 적용에 있어 비용발생이 클 것으로 판단된다. 반면 바이오매스 부산물을 이용한 토양안정화는 환경 친화적이고 경제적인 장점을 가지고 있고, 최근 화석에너지의 대안으로 바이오매스를 이용한 에너지 지원 확보가 큰 관심을 받고 있다. 또한, RPS (Renewable Portfolio Standards) 제도를 2012년부터 실시, 바이오매스 에너지의 사용을 강화하고 있다 (Kang et al., 2014). 바이오매스 회분은 바이오매스를 열분해 했을 경우 발생하는 부산물로 바이오매스 종류에 따라 대략 2~10% 내외로 발생하고, 분쇄도가 높으며, 입자크기가 작은 특성을 가지고 있어 토양에 환원 시 그 적용성이 매우 클 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 바이오매스 회분의 토양 내 중금속 (Ni, Cr) 안정화 효율을 평가하기 위하여 초본류 바이오매스인 억새 (miscanthus)와 목질계 바이오매스인 침엽수 우드칩 (woodchip) 회분을 제조한 후 그 특성을 평가하였고, 농경지 토양과 바이오매스 회분을 혼합하여 토양 내 중금속 안정화 특성에 대하여 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

1. 농경지 토양의 특성 평가

토양 안정화를 위한 농경지 토양은 안성시 고삼면 쌍지리에 위치한 논 토양을 사용하였다. 본 농경지는 유기농 인증을 획득하여 유기농법 기준에 준하여 운영하고 있다. 토양시료는 휴경기간인 2015년 2월에 표층토양 (Depth: 0~15 cm)을 약 3 kg 채취 후 실험실에서 토양의 특성을 파악하였다. 토양의 입도분석은 표준체 4번부터 200번까지 체분석을 실시하였고, 200번 체를 통과한 시료는 비중계를 이용하여 분석하

였다 (ASTM D422, 2005). 토양함수비를 측정하기 위하여 105 °C 건조기에 24시간 건조 후 무게 변화를 측정하였다. pH와 EC는 토양과 증류수의 비율을 1:5로 혼합하고 1시간 교반 후 filter paper (No.2 Whatman, USA)로 여과한 뒤 pH/EC meter (Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 토양의 유기물 함량 (organic matter, OM)은 작열손실량법으로 450 °C에서 2시간 가열 후 무게변화를 측정하였으며, 총질소 (total nitrogen, T-N)는 분해촉진제로 K₂SO₄와 CuSO₄를 9:1 비율로 첨가하여 400 °C에서 4시간 가열분해 후 비색법으로 측정하였고, 총인 (total phosphorus, T-P)은 HClO₄ 분해법에 따라서 열분해 후 아스코르빈산 환원법으로 발색시킨 후 측정하였다. 토양에 존재하는 Ni, Cr의 총량은 풍건시료 1 g에 HNO₃ 0.5 ml, HF 5 ml, HCl 2 ml를 넣고 140 °C에서 2시간 동안 분해 후 ICP-OES (PerkinElmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

2. 바이오매스 회분의 준비 및 특성분석

실험에 사용한 초본류는 국내에 서식하는 참억새로 한경대학교 부속농장에서 직접 재배하였고, 목질계인 우드칩은 침엽수계열로 강원도 홍천에 소재한 신우임산(주)에서 구입 사용하였다. 바이오매스 회분의 제조를 위하여 고온전기로 (High temp electric furnace, IH H&C, UP-350, Korea)에 억새와 우드칩을 각각 1 kg씩 넣고 1000 °C에서 1 hr 동안 반응시켰다. 제조된 바이오매스 회분(억새, 우드칩)은 425 μm 크기 이하로 체가름 하여 실험에 사용하였다. 바이오매스 회분의 pH와 전기전도도는 증류수와 1:5 비율로 혼합한 후 pH/EC meter로 측정하였고, 회분의 화학적 특성을 파악하기 위하여 XRF (X-ray fluorescence spectroscopy S8 Tiger 4K, Bruker, Germany) 분석을 실시하였다. 마지막으로 바이오매스 회분의 중금속 용출 정도를 알아보기 위하여 국내 폐기물 용출시험법인 KSLT (Korea standard leaching test)와 미국 EPA 용출시험법인 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure, method 1311) 법을 적용하여 바이오매스 회분의 중금속 용출 정도를 평가하였다 (USEPA, 1999; Ministry of Environment, 2014).

3. 토양 중금속 안정화 처리 실험 및 연속추출

토양 내 중금속 안정화 처리 실험은 대상 농경지 토양과 안정화제로 억새 회분 (Miscanthus ash)과 우드칩 회분 (Woodchip ash)을 혼합하고 숙성 과정을 통해 수행하였다. 농경지 토양 100 g에 대하여 질량 대비 0.1, 0.5, 1%의 억새 회분과 우드칩 회분을 각각 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 시료는 밀봉 후 대기온도에서 약 56일 동안 반응시켰으며, 반응 1, 2, 4, 8주 간격으로

시료를 채취하여 풍건 후 분석에 사용하였다. 농경지 토양에 존재하는 Ni, Cr의 존재형태는 Tessier et al. (1979)에 의해 제안된 연속추출법을 적용하였다. 연속추출법은 총 5단계의 추출단계로 이온교환 형태 (exchangeable fraction), 탄산염 형태 (carbonate fraction), 철 망간 산화물 형태 (oxide fraction), 유기물 결합 형태 (organic fraction), 마지막으로 잔류물 형태 (residual fraction)로 구분된다 (Tessier et al, 1979). 추출 용액의 분석은 filter paper (NO.6, Whatman, USA)로 여과 후 ICP-OES (PerkinElmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 토양 및 바이오매스 회분(역새, 우드칩)의 특성 파악

본 연구에서 사용된 토양의 특성분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 토양의 Sand/Silt/Clay 비율은 각 69.3 %, 12.2 %, 18.5 %이며, Soil texture는 Sandy loam의 특성을 나타내었다. pH는 4.75, 전기전도도는 68.60 mS/cm, 유기물 함량은 4.30 %로 나타났고, 총질소는 1,153 mg/kg, 총인은 1,143 mg/kg으로 파악되었다. 토양 내 니켈함량은 2.80 mg/kg, 크롬 2.74 mg/kg으로 토양환경보전법의 우려 (니켈:100 mg/kg, 6가 크롬 5 mg/kg) 기준을 초과하지 않았지만, Kim et al. (2008)의 연구결과에서 제시한 2007년도 전국 농경지 토양의 평균 니켈 함량 (1.19 mg/kg)보다 높았고, 크롬의 경우도 전국 농경지 토양 평균 함량 (0.39 mg/kg)보다 높게 나타났다 (Kim et al., 2008; Kim et al., 2010). 바이오매스 회분 즉, 역새와 우드칩 회분에 대한 XRF 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 역새 회분의 경우 C (83.400 %) > Si (9.040 %) > K (3.180 %) > Ca (1.800 %)의 순으로 화학적 조성이 높게 나타났고, Al, Fe 등도 일부 포함되어있다. 우드칩 회분은 C (93.800 %) > Ca (2.220 %) > Fe (1.370 %) > K (1.200 %)의 순으로 구성되어있으며 역새 회분과 같이 Al, Si 등도 포함되어있다.

바이오매스의 화학적 특성은 중금속 흡착 및 고정화 효과를

를 가질 가능성이 크며, 중금속 안정화제로서의 활용 가능성을 보여주고 있는 것으로 판단된다 (Lim et al., 2015). 역새 회분과 우드칩 회분의 pH는 각각 12.08, 9.06으로 알칼리성 물질로 파악되었다. 알칼리물질은 중금속 안정화를 위하여 토양 개량제로 사용되는 대표적인 물질로 토양에 처리되어 pH를 상승시키며, 이때 토양의 음전하가 증대되어 양이온성 중금속의 토양 흡착이 증가한다 (Zhao and Masaihiko, 2007). 이에 따라 본 연구에서 제조한 바이오매스 회분은 토양 내 중금속 안정화에 효과적일 것으로 예측된다.

2. 역새 및 우드칩 회분의 중금속 용출 실험 결과

부산물인 바이오매스 회분의 중금속 용출정도를 평가하기 위하여 국내 및 미국의 중금속 용출시험법인 KSLT와 TCLP 분석을 수행하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. KSLT 분석결과 역새 회분은 As, Cd의 용출이 없었고, Cu, Pb, Cr⁶⁺의 용출이 각 0.008, 0.017, 0.860 mg/L로 나타났다. 우드칩 회분은 As, Cd의 용출이 없었으며, Cu, Pb, Cr⁶⁺가 0.007, 0.003, 0.124 mg/L로 역새 및 우드칩 회분 모두 KSLT 기준치 이하로 나타났다. TCLP 분석결과 역새 회분은 As (0.059 mg/L), Cd (0.001 mg/L), Cu (0.016 mg/L), Pb (0.017 mg/L) 모두 용출이 발생되었지만 기준치 이하이며, 우드칩 회분의 경우도 Cd (0.010 mg/L), Cu (0.020 mg/L), Pb (0.007 mg/L)에서 용출이 발생되었지만 모두 기준치 이하로 나타났다. 반면 Cr의 항목은 분석되지 못하였으나, 독성이 매우 높은 Cr⁶⁺의 값은 Cr 기준치보다 낮아 안정한 것으로 판단된다. 이에 바이오매스 회분을 토양에 환원하였을 경우 유해 중금속 용출 정도는 매우 낮을 것으로 판단된다.

3. 바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 Ni, Cr 존재형태 변화

가. 바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 Ni 존재형태 변화
 바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 Ni의 안정화 효율을

Table 1 Properties of soil sampled from Anseong-si

Sand/Silt/Clay (%)	Soil texture	pH	EC (mS/cm)	Organic matter (%)	T-N (mg/kg)	T-P (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)
69,3/12,2/18,5	Sandy loam	4.75	68,60	4.30	1,153	1,143	2,80	2,74

Table 2 Chemical composition of miscanthus ash and wood chip ash

Materials	Element wt. (%)										pH
	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	C	
Miscanthus ash	0,113	0,690	0,319	9,040	0,546	3,180	1,800	0,360	0,134	83,400	12,08
Woodchip ash	0,033	0,388	0,175	0,352	0,183	1,200	2,220	0,102	1,370	93,800	9,06

Table 3 Analytical result of leachate from miscanthus ash and woodchip ash

Materials	Korea Standard Leaching Test, (mg/L)						Toxicity Characteristic Leaching Procedure, (mg/L)					
	As	Cd	Cu	Pb	Cr	Cr ⁶⁺	As	Cd	Cu	Pb	Cr	Cr ⁶⁺
Miscanthus ash	n.d	n.d	0.008	0.017	-	0.860	0.059	0.001	0.016	0.017	-	1.028
Woodchip ash	n.d	n.d	0.007	0.003	-	0.124	n.d	0.010	0.020	0.007	-	1.394
Criteria	1.5	0.3	3.0	3.0	-	1.5	5.0	1.0	-	5.0	5.0	-

*n.d : not detected

평가하기 위하여 토양의 0.1, 0.5, 1% 비율로 혼합한 후 존재형태 변화를 각 1, 2, 4, 8주별로 분석하여 Fig. 1에 제시하였다.

바이오매스 회분을 혼합하지 않은 0주차 때의 Ni 존재비율은 각각 이온교환 형태 (exchangeable) 1.47 %, 탄산염 (carbonate) 형태 1.01 %, 산화물 (oxide) 형태 21.22 %, 유기물 (organic) 형태 3.97 %, 잔류물 (residual) 형태 72.33 %로 나타났다. 일반적으로 이온교환 형태, 탄산염 형태, 산화물 형태는 약 산성용액으로 용출이 가능한 형태이지만 유기물 형태와 잔류물 형태는 약산성 용액으로는 용출이 어려운 존재형태로 알려져 있다 (Bacon and Davidson, 2008). 즉, 이온교환 형태와 탄산염 형태, 산화물 형태의 중금속은 토양 외부환경 변화(pH, 온도 등)에 의해 쉽게 이온화가 가능하여 이동성이 높아질 수 있을 것으로 사료된다. 역새를 0.1% 혼합한 경우 이온교환 형태는 1주차 3.25%에서 8주차 2.11%로 감소하였고, 탄산염 형태는 1주차 1.01%에서 8주차 2.65%로 증가하였으며, 산화물 형태는 1주차 21.23%에서 8주차 12.28%로 감소하였다. 반면 비교적 안정적인 존재형태인 유기물 형태와 잔류물 형태는 1주차 각각 3.97%와 72.33%에서 8주차 3.06%와 79.90%로 감소 및 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 1a). 역새 회분을 0.5% 혼합한 경우 1주차 Ni의 이온교환 형태, 탄산염 형태, 산화물 형태, 유기물 형태, 잔류물 형태는 각각 5.03%, 1.99%, 20.21%, 10.47%, 62.29%에서 8주차 1.66%, 1.10%, 13.28%, 2.56%, 81.38%로 잔류물 형태의 비율이 매우 높아진 것으로 나타났다 (Fig. 1b). 역새 회분을 1% 혼합하였을 때 1주차 각각 3.87% (이온교환 형태), 1.40% (탄산염 형태), 17.50% (산화물 형태), 7.85% (유기물 형태), 69.37% (잔류물 형태)의 Ni 존재형태에서 8주차 1.48% (이온교환 형태), 1.19% (탄산염 형태), 10.58% (산화물 형태), 2.19% (유기물 형태), 83.83% (잔류물 형태)로 비교적 안정적인 형태의 비율이 높아졌다 (Fig. 1c).

우드칩 회분의 경우 0.1% 혼합하였을 때 이온교환 형태는 1주차 5.28%에서 8주차 1.87%로 감소하였고, 탄산염 형태는 1주차 1.31%에서 8주차 1.73%로 증가하였으며, 산화물 형태는 1주차 22.63%에서 8주차 9.78%로 감소하였다. 반면 비교적 안정적인 존재형태인 유기물 형태와 잔류물 형태는 1

주차 각각 8.15%와 62.62%에서 8주차 2.95%와 83.67%로 감소 및 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 1d). 우드칩 회분을 0.5% 혼합한 경우 1주차 Ni의 이온교환 형태, 탄산염 형태, 산화물 형태, 유기물 형태, 잔류물 형태는 각각 3.22%, 1.69%, 14.89%, 8.70%, 71.50%에서 8주차 1.03%, 1.70%, 11.23%, 3.09%, 82.95%로 잔류물 형태의 비율이 매우 높아진 것으로 나타났다 (Fig. 1e). 우드칩 회분을 1% 혼합하였을 때 1주차 각각 1.02% (이온교환 형태), 0.92% (탄산염 형태), 9.40% (산화물 형태), 4.30% (유기물 형태), 84.34% (잔류물 형태)의 Ni 존재형태에서 8주차 0.60% (이온교환 형태), 0.85% (탄산염 형태), 6.56% (산화물 형태), 1.68% (유기물 형태), 90.30% (잔류물 형태)로 비교적 안정적인 형태의 비율이 높아졌다 (Fig. 1f). 이는 바이오매스 회분에 일부 포함되어 있는 칼슘 (Ca)에 의해 토양 pH가 상승하면서 증대된 토양 표면의 음전하 부위로의 양이온성 중금속의 흡착 증가와 중금속 수산화물로의 침전으로 중금속의 용해도가 낮아져 용해성과 식물 가용성 (phytoavailable) 형태의 중금속 농도가 감소되는 것으로 판단된다 (Brallier et al., 1996; Paulose et al., 2007).

나. 바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 Cr 존재형태 변화

바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 Cr의 안정화 효율을 평가하기 위하여 토양의 0.1, 0.5, 1% 비율로 혼합한 후 존재형태 변화를 각 1, 2, 4, 8주별로 분석하여 Fig. 2에 제시하였다.

바이오매스 회분을 혼합하지 않은 0주차 때의 Cr 존재비율은 각각 이온교환 형태 (exchangeable) 0.16 %, 탄산염 (carbonate) 형태 0.59 %, 산화물 (oxide) 형태 9.13 %, 유기물 (organic) 형태 3.84 %, 잔류물 (residual) 형태 86.28 %로 나타났다. 역새를 0.1% 혼합한 경우 이온교환 형태는 1주차 3.63%에서 8주차 0.79%로 감소하였고, 탄산염 형태는 1주차 0.89%에서 8주차 1.22%로 증가하였으며, 산화물 형태는 1주차 10.24%에서 8주차 2.96%로 감소하였다. 반면 비교적 안정적인 존재형태인 유기물 형태와 잔류물 형태는 1주차 각각 12.32%와 72.94%에서 8주차 2.40%와 92.62%로 감소 및 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 2a). 역새 회분을 0.5% 혼합한 경우 1주차 이온교환 형태, 탄산염 형태, 산화물 형태, 유

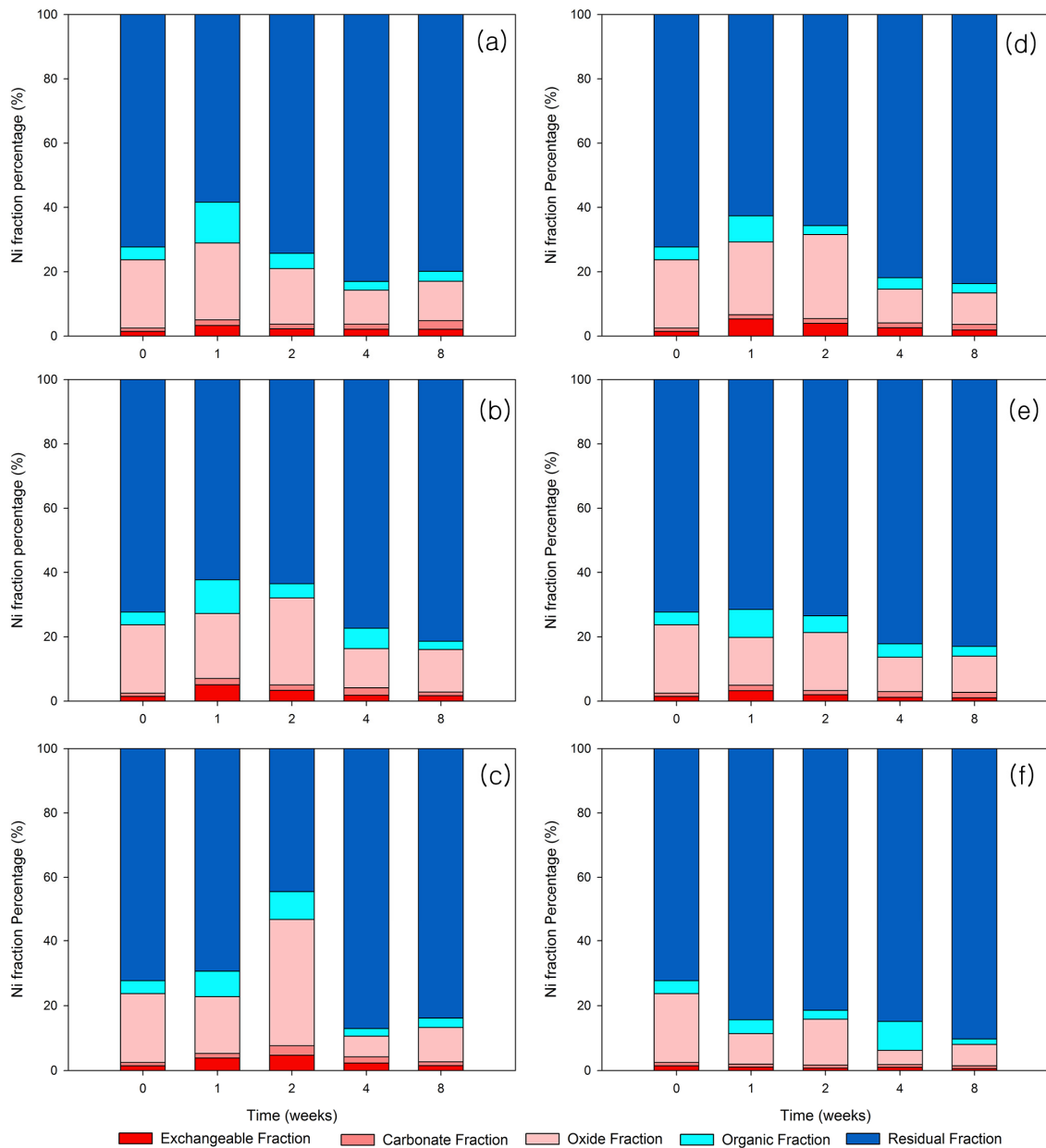


Fig. 1 Change in Ni fraction in soils mixed by miscanthus ash and woodchip ash: (a) miscanthus 0.1 %, (b) miscanthus 0.5 %, (c) miscanthus 1.0 %, (d) woodchip 0.1 %, (e) woodchip 0.5 %, (f) woodchip 1.0 %

기물 형태, 잔류물 형태는 각 4.96 %, 1.04 %, 8.55 %, 9.95 %, 75.48 %에서 8주차 0.69 %, 0.69 %, 1.76 %, 2.21 %, 94.64 %로 잔류물 형태의 비율이 매우 높아진 것으로 나타났다 (Fig. 2b). 역사 회분을 1 % 혼합하였을 때 1주차 각각 3.30 % (이온 교환 형태), 1.11 % (탄산염 형태), 10.93 % (산화물 형태), 8.80 % (유기물 형태), 75.85 % (잔류물 형태)에서 8주차 0.73 % (이온교환 형태), 0.63 % (탄산염 형태), 2.48 % (산화물 형태), 2.30 % (유기물 형태), 93.86 % (잔류물 형태)로 비교적

안정적인 형태의 비율이 높아졌다 (Fig. 2c).

우드칩 회분의 경우 0.1 % 혼합하였을 때 이온교환 형태는 1주차 5.63 %에서 8주차 0.53 %로 감소하였고, 탄산염 형태는 1주차 1.26 %에서 8주차 3.61 %로 증가하였으며, 산화물 형태는 1주차 10.86 %에서 8주차 2.26 %로 감소하였다. 반면 비교적 안정적인 존재형태인 유기물 형태와 잔류물 형태는 1주차 각 8.40 %와 73.84 %에서 8주차 1.93 %와 91.67 %로 감소 및 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 2d). 우드칩 회분을

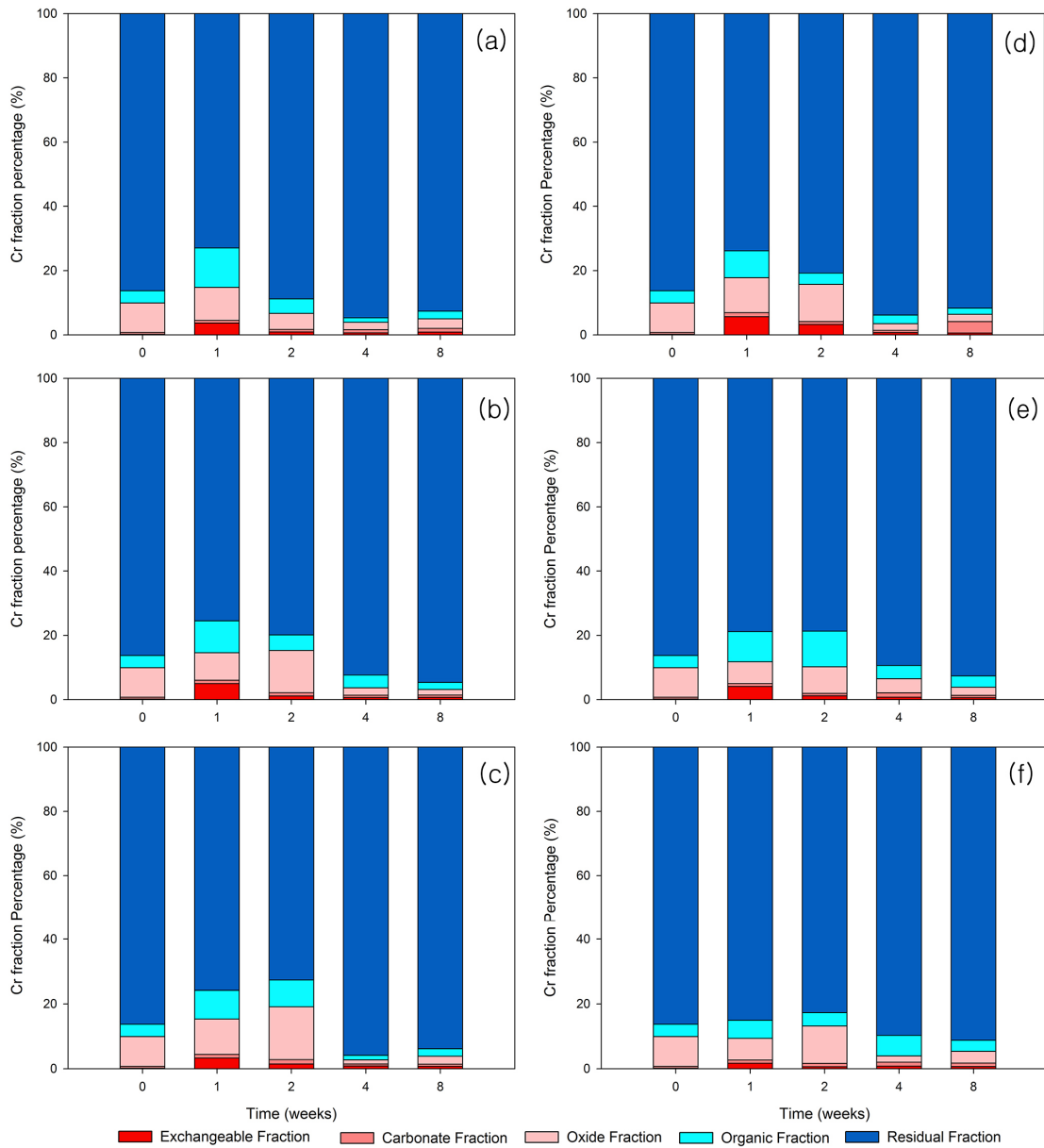


Fig. 2 Change in Cr fraction in soils mixed by miscanthus ash and woodchip ash: (a) miscanthus 0.1 %, (b) miscanthus 0.5 %, (c) miscanthus 1.0 %, (d) woodchip 0.1 %, (e) woodchip 0.5 %, (f) woodchip 1.0 %

0.5 % 혼합한 경우 1주차 이온교환 형태, 탄산염 형태, 산화물 형태, 유기물 형태, 잔류물 형태는 각 4.08 %, 0.88 %, 6.80 %, 9.40 %, 78.84 %에서 8주차 0.59 %, 0.70 %, 2.55 %, 3.52 %, 92.63 %로 잔류물 형태의 비율이 매우 높아진 것으로 나타났다 (Fig. 2e). 우드칩 회분을 1 % 혼합하였을 때 1주차 각각 1.66% (이온교환 형태), 0.99 % (탄산염 형태), 6.71 % (산화물 형태), 5.58 % (유기물 형태), 85.06 % (잔류물 형태)의 Cr 존재형태에서 8주차 0.64 % (이온교환 형태), 1.08 % (탄산염 형태), 3.63 % (산화물 형태), 3.44 % (유기물 형태), 91.20 %

(잔류물 형태)로 비교적 안정적인 형태의 비율이 높아졌다 (Fig. 2f). 바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 크롬의 안정화 효율은 2가지 작용에 따른 결과로 판단할 수 있는데, 역사와 우드칩 회분의 pH는 각 12.08, 9.06의 알칼리성 물질로 토양과 혼합되어 토양 pH의 상승에 기인하며, 높은 pH 조건에서 공극 표면의 흡착증대와 중금속의 수산화물 (hydroxides) 침전의 형태로 판단된다 (Kostarelos et al., 2006; Zhao and Masaihiko, 2007). 또한 이와 더불어 증가된 pH는 Al, Si의 방출을 통해 CAH (calcium aluminate hydrate), CSH (calcium

silicate hydrate)와 같은 포졸란 반응산물 (pozzolanic reaction products)의 형성 및 ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)의 형성에 의해 토양 내 중금속이 안정화 될 수 있다 (Gougar et al., 1996; Kostarelos et al., 2006; Moon et al., 2013). 본 연구의 사례지역에서는 토양 내 Ni의 안정화를 위해서 우드칩 회분 1% 적용시 이온교환, 탄산염, 산화물 형태의 비율 합계는 8.01%로 역산화분 0.1% (17.04%), 역산화분 0.5% (16.04%), 역산화분 1% (13.25%), 우드칩 회분 0.1% (13.38%), 우드칩 회분 0.5% (13.96%)에 비해 안정화되는 비율이 높았고, Cr은 역산화분 0.5% (3.14%) < 역산화분 1% (3.84%) = 우드칩 회분 0.5% (3.84%) < 역산화분 0.1% (4.97%) < 우드칩 회분 1% (5.35%) < 우드칩 회분 0.1% (6.4%)의 순으로 이온교환, 탄산염, 산화물 형태의 비율이 낮게 나타났다. 이에 토양 내 Ni 안정화에는 우드칩 회분 1%, Cr 안정화에는 역산화분 0.5% 적용하였을 때 효과적일 것으로 판단되며, 역산화 및 우드칩 회분은 중금속으로 오염된 토양의 안정화 개량제로 적용 가능한 유용한 부산자원으로 사료된다.

IV. 결 론

바이오매스 회분의 혼합에 따른 토양 내 중금속 (Ni, Cr) 안정화 효율을 평가하기 위하여 초본류인 역새와 목질계인 칩엽수 우드칩의 회분을 제조한 후 그 특성을 평가하였고, 농경지 토양과 바이오매스 회분을 혼합하여 토양 내 중금속 안정화 특성에 대해서 살펴보았다. 그 결과 바이오매스 회분의 화학적 특성은 Fe, Al, Si 등을 많이 함유하고 있어 중금속 흡착 및 고정화 효과를 가질 가능성이 크며, pH 측정 결과 알칼리성을 띠고 있어 중금속의 수산화물 (hydroxides) 침전을 도모해 중금속 안정화제로서의 활용 가능성을 보여주고 있는 것으로 판단할 수 있었다. 부산물인 바이오매스 회분의 위해성을 평가하기 위하여 KSLT와 TCLP 분석을 수행한 결과 역새 및 우드칩 회분 모두 중금속 용출량이 기준치 이하로 나타나 중금속 용출에 따른 위해성은 매우 낮은 것으로 판단된다. 바이오매스 회분 혼합에 따른 토양 내 Ni, Cr 존재형태의 변화를 분석한 결과 쉽게 이온화가 가능하여 이동성이 높은 형태인 이온교환, 탄산염, 산화물 형태의 비율은 감소하였고 안정적인 형태의 유기물 및 잔류물 형태의 비율은 증가하였다. 이에 따라 역새 및 우드칩 회분은 토양 내 중금속 존재형태를 용해도나 독성이 낮은 형태로 변화시켜 잠재적 위해성을 감소시킬 수 있어 중금속으로 오염된 토양의 안정화 개량제로 적용 가능한 부산자원으로 판단되지만, 본 연구에서는 중금속 농도가 높지 않은 농경지를 대상으로 실험을 실시한 한계를 보

이고 있다. 따라서 실제 적용을 위해서는 토양 내 중금속 함량 및 특성에 대한 조사가 뒷받침된 후 지역에 맞는 회분의 종류 및 투입량이 결정되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ01086103, 과제명: 유기농과 관행논의 환경영향 비교평가)의 지원에 의해 이루어진 것임.

Reference

- Ahmad, M., S. S. Lee, J. E. Lim, S. E. Lee, J. S. Cho, D. H. Moon, Y. Hashimoto, and Y. S. Ok, 2014. Specialtion and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere* 95: 433-441.
- Ahmad, M., Y. Hashimoto, D. H. Monn, S. S. Lee, and Y. S. Ok, 2012. Immobilization of lead in a korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials* 209-210: 392-401.
- ASTM D422, 2005. Standard test method for particle size analysis of soils. ASTM Standard 04. 08, ASTM, West Conshohocken, PA, USA, 10-17.
- Bacon, J. R., and C. M. Davidson, 2008. Is there a future for sequential chemical extraction?. *Analyt* 133: 25-46.
- Baker, L. R., G. M. Pierzynski, G. M. Hettiarachchi, K. G. Scheckel, and M. Newville, 2012. Zinc speciation in proximity to phosphate application points in a lead/zinc smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 41(6): 1865-1873.
- Basta, N. T., and S. L. McGowen, 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution* 127: 73-82.
- Brallier, S., R. B. Harrison, C. L. Henry, and X. Dongsen, 1996. Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water, Air, and Soil Pollution* 86(1): 195-206.
- Go, W. R., J. Y. Kim, J. H. Yoo, J. H. Lee, A. Kunhikrishnan, J. M. Lee, K. H. Kim, D. H. Kim, and W. I. Kim, 2012. Monitoring of heavy metals in agricultural soils from consecutive applications of commerical liquid pig manure. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 31(3): 217-223

- (in Korean).
9. Gougar, M. L. D., B. E. Scheetz, B. E. and D. M. Roy, 1996. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Management* 16(4): 259-303.
 10. Hong, C. O., J. Gutierrez, S. W. Yun, Y. B. Lee, C. Yu, and P. J. Kim, 2009. Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of a zinc smelting factory and stabilization by liming. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56: 190-200.
 11. Kang, K., L. Wang, and S. G. Hong, 2014. The characterization of woodchip torrefaction and byproduct gas. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 56(6): 55-62 (in Korean).
 12. Kim, R. Y., Y. S. Ok, W. I. Kim, J. K. Sung, S. C. Kim, and B. C. Jang, 2010. Distributional characteristics and ecotoxicological assessment of chromium in Korean soils. *Korean Society of Soil Sciences and Fertilizer Proceeding* 2010.5 104-113 (in Korean).
 13. Kim, W. I., M. S. Kim, K. A. Roh, J. S. Lee, S. G. Yun, B. J. Park, G. B. Jung, C. S. Kang, K. R. Cho, M. S. Ahn, S. C. Choi, H. J. Kim, Y. S. Kim, Y. K. Nam, M. T. Choi, Y. H. Moon, B. K. Ahn, H. K. Kim, H. W. Kim, Y. J. Seo, J. S. Kim, Y. J. Choi, Y. H. Lee, S. C. Lee, and J. J. Hwang, 2008. Long-term monitoring of heavy metal contents in paddy soils. *Journal of Korean Society of Soil Science and Fertilizer* 41(3): 190-198 (in Korean).
 14. Koh, I. H., S. H. Lee, W. S. Lee, and Y. Y. Chang, 2013. Assessment on the transition of arsenic and heavy metal from soil to plant according to stabilization process using limestone and steelmaking slag. *Journal of Soil and Groundwater Environment* 18(7): 63-72 (in Korean).
 15. Korea Rural Community Corporation, 2008. *A study of the correlation between the contaminated soil and contamination to agricultural products*. Korea Rural Community Corporation.
 16. Kostarelos, K., D. Reale, D. Dermatas, E. Rao, and D. H. Moon, 2006. Optimum dose of lime and fly ash for treatment of hexavalent chromium-contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 6(1): 171-189.
 17. Lim, J. E., D. H. Moon, K. R. Kim, J. E. Yang, S. S. Lee, and Y. S. Ok, 2015. Heavy metal stabilization in soil using waste resources- A Critical Review. *Journal of Applied Biological Chemistry* 58(2): 157-174 (in Korean).
 18. Lim, J. E., M. Ahmad, S. S. Lee, C. L. Shope, Y. Hashimoto, K. R. Kim, A. R. A. Usman, J. E. Yang, and Y. S. Ok, 2013. Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil. *CLEAN-Soil, Air, Water* 41(12): 1235-1241.
 19. Ministry of Environment, 2011. *Stabilization of As and heavy metal contaminated soil using waste oyster shell and waste bone*. Ministry of Environment.
 20. Ministry of Environment, 2014. *Official waste test method*. Ministry of Environment.
 21. Moon, D. H., K. H. Cheong, J. Khim, M. Wazne, S. H. Hyun, J. H. Park, Y. Y. Chang, and Y. S. Ok, 2013. Stabilization of Pb²⁺ and Cu²⁺ contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones. *Chemosphere* 91(9): 1349-1354.
 22. Ok, Y. S., S. C. Kim, D. K. Kim, J. G. Skousen, J. S. Lee, Y. W. Cheong, S. J. Kim, and J. E. Yang, 2011. Ameliorants to immobilize Cd in rice paddy soils contaminated by abandoned metal mines in Korea. *Environmental Geochemistry and Health* 33: 23-30.
 23. Paulose, B., S. P. Datta, R. K. Rattan, and P. K. Chhonkar, 2007. Effect of amendments on the extractability, retention and plant uptake of metals on a sewage-irrigated soil. *Environmental Pollution* 146: 19-24.
 24. Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844-851.
 25. USEPA, 1999. *Toxicity characteristic leaching procedure (method 1311)*. United States Environmental Protection Agency.
 26. WHO, 1992. *Cadmium. Environmental Health Criteria*. Geneva 134.
 27. WHO, 1995. *Lead. Environmental Health Criteria*. Geneva 165.
 28. Yun, S. W., H. G. Jin, S. I. Kang, S. J. Choi, Y. C. Lim, and C. Yu, 2010. A comparison on the effect of soil improvement methods for the remediation of heavy metal contaminated farm land soil. *Journal of Korean Geotechnical Society* 26(7): 59-70 (in Korean).
 29. Yun, S. W., H. J. Kim, K. W. Kim, H. J. In, K. J. Kim, and C. Yu, 2014. Treatment effect of steel refining slag as admixture of soil stabilizing cement for heavy metal contaminated stream sediment and mine tailings-contaminated soil. *Journal of Agriculture and Life Science* 48(2): 193-209 (in Korean).
 30. Zhao, X. L., and S. Masaihiko, 2007. Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate. *Water, Air, and Soil Pollution* 183(1): 309-315.