

Research Paper

The Alterations of Geochemical Behavior of Arsenic in Stabilized Soil by the Addition of Phosphate Fertilizer

Yong-Jung Jeon¹, Bun-Jun Kim¹, Ju-In Ko², Myoung-Soo Ko^{1,3,*}

¹Department of Integrated Energy and Infra system, Graduate School, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

²Technology Research & Development Institute, Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation, Wonju 26464, Republic of Korea

³Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

*Corresponding author : msko@kangwon.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 8 April 2022
 Received in revised form 26 April 2022
 Manuscript accepted 27 April 2022
 Available online 28 April 2022

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2022.55.2.209>

Research Highlights

- The extraction of arsenic from the soil was increased by supplying phosphate fertilizer.
- The geochemical mobility of arsenic has transformed by increasing the mobile fractions in soil after column experiments regardless soil stabilization using limestone.

ABSTRACT

The purpose of this study was to confirm the dissolution of arsenic from the stabilized soil around abandoned coal mines by cultivation activities. Experimental soils were collected from the agricultural field around Okdong and Buguk coal mines, and the concentration of arsenic in the soil and the geochemical mobility were confirmed. The average arsenic concentration was 20 mg/kg. The soil with relatively high geochemical mobility of arsenic in the soil was used in the batch and column experiment. The limestone was mixed with soil for soil stabilization, and the mixing ratio was 3% of limestone, based on the soil weight. The phosphoric acid fertilizer ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) was added to the soil to simulate a cultivation condition according to the Rural Development Administration's rules. Comparative soil without mixing limestone was prepared and used as a control group. The arsenic extraction from soil was increased following the fertilizer mixing amount and it shows a positive relationship. The concentration of phosphate in the supernatant was relatively low under the condition of mixing limestone, which is determined to be result of binding precipitation of phosphate ions and calcium ions dissolved in limestone. Columns were set to mix phosphoric acid fertilizers and limestone corresponding to cultivation and stabilization conditions, and then the column test was conducted. The variations of arsenic extraction from the soil indicated that the stabilization was effectible until 10 P.V.; however, the stabilization effect of limestone decreased with time. Moreover, the geochemical mobility of arsenic has transformed by increasing the mobile fractions in soil compared to initial soil. Therefore, based on the arsenic extraction results, the cultivation activities using phosphoric fertilizer could induce a decrease in the stabilization effect.

Keywords : stabilization, cultivation activities, arsenic, phosphoric acid fertilizer, geochemical mobility

Citation: Jeon, Y.-J., Kim, B.-J., Ko, J.-I., Ko, M.-S. (2022) The Alterations of Geochemical Behavior of Arsenic in Stabilized Soil by the Addition of Phosphate Fertilizer. *Korea Economic and Environmental Geology*, v.55, p.209-217, doi:10.9719/EEG2022.55.2.209.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

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 original work is properly cited.
 pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2022 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

연구논문

인산질 비료에 의한 안정화 적용 토양 내 비소의 지구화학적 거동 변화

전용중¹ · 김범준¹ · 고주인² · 고명수^{1,3,*}

¹강원대학교 에너지·인프라 시스템 융합학과

²한국광해광업공단 기술연구원

³강원대학교 에너지자원공학과

*책임저자 : msko@kangwon.ac.kr

요 약

경작을 위해 토양에 공급하는 인산질 비료가 석회석을 이용한 안정화 적용 토양에서 비소의 용출에 미치는 영향을 회분식 실험과 칼럼실험을 통해 확인하였다. 토양은 폐석탄광인 옥동, 부국 탄광 주변 경작지에서 채취하였으며, 채취한 토양의 평균 비소 농도는 20.0 mg/kg으로 나타났다. 연속추출을 통해 비소의 지구화학적 이동성이 상대적으로 높은 토양을 선택하여 실험에 사용하였다. 석회석(3 wt%)과 토양을 혼합하여 안정화 적용 토양을 준비하고 농촌진흥청에서 제시한 경작지 토양 내 유효인산 기준을 바탕으로 인산질 비료($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)를 토양과 혼합하였다. 이때, 석회석과 혼합하지 않은 비교토양을 준비하여 대조군으로 활용하였다. 토양으로부터 용출되는 비소의 농도는 인산질 비료의 공급량과 양의 상관관계를 나타냈다. 이러한 결과는 안정화 유무에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 용출액 내 인산염(PO_4^{3-})의 농도는 석회석을 혼합한 조건에서 상대적으로 낮은 결과를 보였는데, 이러한 결과는 PO_4^{3-} 와 석회석에서 용해된 칼슘 이온(Ca^{2+})의 결합침전에 의한 것으로 판단된다. 지속적으로 관개수를 공급하는 경작환경에서 인산질 비료가 비소의 용출에 미치는 영향을 확인하기 위해 칼럼실험을 진행하였다. 칼럼실험 초기 10 P.V.까지는 토양으로부터 비소의 용출량이 석회석 혼합조건에서 더 적었지만 이후에는 석회석 혼합조건과 상관없이 유출수의 비소 농도가 점차 증가하였다. 칼럼실험 이후 잔류토양을 건조시켜 연속추출을 실시한 결과 안정화 조건에 상관없이 실험 전 토양과 비교하여 상대적으로 이동 가능한 형태의 비소의 분율이 증가하였다. 이러한 결과는 석회석을 이용하여 토양 안정화 공법을 적용하여도 경작과정에서 공급하는 인산질 비료에 의해 토양 내 비소의 지구화학적 이동도가 증가하여 안정화 효과가 감소할 수 있음을 보여준다.

주요어 : 토양 안정화, 경작 활동, 비소, 인산질 비료, 지구화학적 이동도

1. 서 론

우리나라의 산업화를 이끌었던 광업활동은 1980년대 중반부터 시행한 석탄산업 합리화 정책에 의해 그 규모가 축소되었고, 현재는 수많은 광산들이 휴·폐광되어 전국 각지에 남아있다. 이로 인해 과거의 광업활동 중 발생한 광물찌꺼기, 경석 등은 휴·폐광산 지역에 적치되어 다양한 지구화학 반응을 통해 주변 환경으로 중금속이 확산되는 원인으로 작용하고 있으며, 광산주변에서의 중금속 확산과 오염에 관한 사례는 다수의 연구자들에 꾸준히 보고되고 있다(Chon et al., 1998; Jung, 2003; Choo and Lee, 2019; Seo et al., 2020). 특히 폐석탄광은 폐금속광산, 비금속광산보다 상대적으로 규모가 크고 광산의 가행 기간이 길어 주변 환경에 더 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Ko et al., 2019).

중금속 또는 비소(As)로 오염된 토양의 복원을 위해서는 토양에 존재하는 중금속의 농도, 존재형태, 복원기간

등 다양한 요소를 고려해야 한다(Lee and Cho, 2009). 특히, 농경지를 대상으로 복원을 진행할 때에는 복원과정에서 대상 토양의 물리화학적 특성 변화로 인해 농경지의 기능이 크게 저하될 수 있으므로 농경지의 기능과 생태적 건강성을 유지할 수 있는 복원 방법을 사용할 필요가 있다. 토양 안정화(stabilization) 공법은 농경지 토양의 기능을 훼손하지 않으면서 중금속 또는 As로 오염된 토양을 복원하는 방법으로 알려져 있다. 효과적인 토양 안정화 공법 적용을 위해서는 토양에 존재하는 대상 원소의 특성에 기초한 안정화제의 사용이 중요하다(Lee et al., 2003; Son et al., 2009). 중금속 또는 As로 오염된 토양에 적용 가능한 안정화제로 다수의 연구자들이 석회석과 제강슬래그를 제안하고 있다(Lee and Jeon, 2010). 특히, 담수된 토양에서 환원환경이 조성되면 As의 이동성이 증가하지만, 석회석을 통한 안정화 처리를 한 토양에서는 상대적으로 As의 용출량이 감소한 것으로 알려져 있다(Yun et al., 2011). 그러나 토양 안정화 공법은 중금속 또

는 As가 토양에 잔류하고 있어 토양의 지구화학적 환경의 변화와 토지 사용에 따라 대상원소의 지구화학적 이동성이 증가할 수 있다는 우려가 존재한다. 특히, 납(Pb)과 같은 중금속과 반응하여 불용성 화합물을 형성시켜 안정화가 가능하고 농경지에서 작물생장에 필수적인 인산염(PO_4^{3-})은 토양에 존재하는 As와 이온교환이 가능하여 토양환경에서 As의 이동성을 증가시킬 수 있는 것으로 보고되었다(Manning and Goldberg, 1996; Lee and Choi, 2007).

토양 내 중금속 또는 As의 안정화를 위해 다양한 안정화제들을 활용한 안정화 처리 연구가 진행되었지만, 토양 안정화 공법을 적용한 이후 토양환경의 변화와 경작활동에 의한 안정화 효과의 유지를 고려한 연구는 진행된 사례가 없다. 이 연구에서는 As로 오염된 폐석탄광 주변 경작지 토양을 대상으로 As오염토양의 안정화제로 사용되고 있는 석회석을 이용해 안정화 공법을 적용하고, 이후 인산질 비료를 사용하는 경작활동을 모사하여 토양 내 As의 지구화학적 거동 변화를 확인하였다. 실험은 회분식과 칼럼을 이용하여 진행하였으며, 각각의 실험에서 도출한 결과를 통해 안정화 토양에서 경작활동과 As의 작물전이 관계를 이해할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 연구방법

2.1. 폐석탄광 주변 경작지 토양 채취 및 지구화학적 특성 평가

실험에 사용할 폐석탄광 주변 토양은 강원도 영월군, 충청북도 보은군에 소재한 옥동탄광, 부국탄광 주변 경작지에서 토양오염공정시험법을 따라 채취하였다(NIER, 2018). 해당지역은 석탄산업 합리화 정책 이후 광산 배수와 광산폐기물 등의 영향으로 광산주변의 수계와 토양이 As와 중금속으로 오염된 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2005; Lee and Lee, 1997). 채취한 토양시료는 건조 후, 입경 2 mm 체로 체거름 하여 토양의 특성을 평가하였다. 토양(< 2 mm)시료와 증류수를 1:5의 비율로 혼합하여 30 분간 교반한 후 토양 pH를 측정하였다. 토양시료의 양이

온치환용량(cation exchange capacity; CEC)은 아세트산 나트륨(sodium acetate) 치환법(USEPA, 1986)을 이용하여 측정하였고, 토양 내 유기물함량은 작열감량법(loss on ignition; LOI)을 통해 측정하였다(Ball, 1964). 또한, 토양 시료에 존재하는 유효인산(P_2O_5)의 농도는 Bray No. 1 시험법을 이용하여 확인하였다(Bray and Kurtz, 1945). 토양시료 내 As의 전함량은 질산(HNO_3)과 염산(HCl)을 1:3으로 혼합하여 제조한 왕수(aqua-regia)를 이용하여 분해한 다음 ICP-OES (optima 7300DV, Perkin Elmer, USA)로 확인하였다. 또한, 연속추출법을 통해 토양 내 As의 존재형태를 확인하였다(Wenzel et al., 2001). 토양 내 As의 연속추출은 다음 표와 같이 수행하였다(Table 1).

2.2. 석회석의 특성 평가 및 안정화 토양 준비

토양 안정화제로 사용한 석회석은 충청북도 청주시 소재의 석회석 광산에서 채취하였다. 석회석은 파분쇄 후 입경 0.075 mm 체로 체거름 하여 X선 회절(X-ray Diffraction; XRD, D2 PHASER, Bruker, USA) 분석을 하였다. XRD 분석을 진행하면서 회절각은 10~160° 구간으로 설정하여 0.02° 간격으로 측정하였으며 주사시간은 1초, Cu tube (with 1.54104 Å), 가속전류 10 mA, 가속전압 30 kV의 조건에서 측정 후, XRD 분석프로그램(HighScore Plus 3.0, PANalytical)을 이용하여 측정된 피크를 동정하였다. 안정화 토양을 준비하기 위해 석회석을 2 mm 이하로 파분쇄 후 토양의 무게를 기준으로 3 wt%의 석회석과 토양을 혼합하여 24 시간 동안 30 rpm 조건으로 교반하였다. 교반이 끝난 토양 5 g과 증류수 25 mL를 혼합하고 30 rpm, 25°C 조건에서 10시간 동안 교반하여 토양 pH를 측정하였다.

2.3. 인산질 비료가 안정화 토양 내 As의 용출에 미치는 영향

경작과정에서 토양에 공급되는 인산질 비료를 토양과 혼합하여 안정화처리 이후 토양으로부터 용출되는 As의 농도를 확인하였다. 인산질 비료의 혼합량은 농촌진흥청에서 제시한 경작유형별 작물재배에 적합한 유효인산 기

Table 1. Sequential extraction process for arsenic in soil

Step	Fraction	Extractant	Geochemical Mobility
1	Non-specifically sorbed	$(NH_4)_2SO_4$	High ↑
2	Specifically sorbed	$(NH_4)H_2PO_4$	
3	Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al	NH_4 oxalate buffer (pH 3.25)	Intermediate
4	Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al	NH_4 oxalate buffer + ascorbic acid (pH 3.25)	↓
5	Residual	Aqua Regia	Low

Table 2. Applied ratio of fertilizer in soils

Soil	Conditions for P ₂ O ₅ (mg/kg)					
	Control	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5
Okdong	96.5	180	341	503	664	825
Buguk	35.0	180	341	503	664	825

Mixed amount of fertilizer (mg/kg) = {P₂O₅ Experimental conditions (mg/kg) - P₂O₅ concentration in the soil (mg/kg)} × 0.44^a × 3.71^b

*a: Conversion factor of P₂O₅ and P

*b: Conversion factor of NH₄H₂PO₄ and P

준(RDA, 2020)을 활용하였으며, 비료의 주입량은 토양의 유효인산 농도가 180 mg/kg, 341 mg/kg, 503 mg/kg, 664 mg/kg, 825 mg/kg이 되도록 하였다(Table 2). 실험토양에 추가로 넣어준 인산질 비료의 주요 성분은 제1인산암모늄(NH₄H₂PO₄)이며 인산질 비료와 혼합하지 않은 대조군(control) 토양을 함께 준비하였다. 모든 토양시료는 상온에서 24시간 동안 30 rpm의 조건으로 교반하여 인산질 비료와 토양이 균질하게 혼합될 수 있도록 하였다. 토양 5 g과 증류수 25 mL를 혼합하여 30 rpm, 25°C 조건에서 10시간 동안 반응시켜 주고 원심분리(3000 rpm, 15 min) 후, 상등액을 취하여 0.45 µm 필터로 여과한 뒤 상등액 내 As와 PO₄³⁻의 농도를 측정하였다. 이후 Spearman 상관분석을 실시하여 인산질 비료의 주입조건에 따른 상등액 내 PO₄³⁻의 농도와 토양으로부터 용출된 As 농도 사이의 상관관계를 확인하여 인산질 비료가 토양 내 As의 용출에 미치는 영향을 확인하였다.

2.4. 경작환경을 모사한 칼럼실험

경작활동과 같이 지속적으로 물을 공급하는 조건에서 석회석을 사용한 토양 안정화와 인산질 비료의 주입이 토양 내 As의 용출에 미치는 영향을 확인하기 위해 칼럼 실험을 진행하였다. 토양 칼럼은 옥동광산 주변의 논토양을 사용하여 충진하였고, 석회석 3 wt%를 혼합한 토양과 혼합하지 않은 토양으로 구분하여 조성하였다. 또한 모든 칼럼에는 유효인산의 농도가 180 mg/kg이 되도록 인산질 비료를 주입하였다. 실험에 사용한 토양 칼럼은 내경 6.5 cm, 높이 20 cm의 아크릴 칼럼을 사용하였으며, 토양 450 g을 9 cm 높이로 충진하고 토양층의 상하부에 Glass Bead (2 mm) 층을 5 cm 두께로 조성하여 칼럼 유입수에 의한 토양의 유실을 방지하였다. 칼럼의 토양층은 Cho et al.(2013)이 제시한 국내 경작지 토양의 평균 용적밀도 값을 바탕으로 1.51 g/cm³이 되도록 조성하였으며, 토양층의 공극률은 44%로 확인되었다. 토양 칼럼에는 증류수를 0.042 mL/min (0.5 pore volume/day)의 속도로 주입하였으며 담수환경을 모사하기 위해 아래에서 위로 흐르도록 하였다. 칼럼을 통과한 유출수는 주

기적으로 채취하여 0.45 µm 필터로 여과 후, 용액 내 pH, As와 PO₄³⁻의 농도를 측정하였다. 칼럼실험 이후 토양을 회수하여 건조한 후 연속추출을 통해 토양 내 As의 존재상 변화를 확인하였다.

2.5. 분석방법

칼럼을 통과한 유출수는 약 1 pore volume (P.V.)마다 주기적으로 채취하여 분석하였다. 용출액 및 유출수의 pH는 pH multimeter (Orion Versa Star Pro, Thermo, USA)를 이용하여 측정하였다. 채취한 용액 내 As와 PO₄³⁻의 분석은 용액을 채취한 후 0.45 µm syringe filter (Whatman, 6784-1304)로 여과하여 분석을 실시하였다. 용액 내 As의 농도 분석은 농질산을 이용한 전처리 후 ICP-MS (NexION 300, PerkinElmer, USA)로 측정하였다. 유출수 내 존재하는 PO₄³⁻의 농도는 Ion chromatography (ICS-1000, DIONEX, USA)로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 토양시료의 지구화학적 특성 평가

옥동탄광과 부국탄광 주변에서 채취한 토양 시료의 지구화학적 특성을 확인하였다(Table 3). 두 토양시료의 pH는 각각 5.6, 6.5로 측정되었으며, 국내 논토양 평균 pH인 5.9와 밭토양 평균 pH인 6.2와 유사한 결과를 보였다(NAAS, 2010; Kang et al., 2012). 양이온교환능력은 9.1 meq/100 g, 11.9 meq/100 g로 측정되어 국내 농경지 평균값인 10 meq/100 g과 유사하였다. 작열감량은 2.7%, 3.1%로 국내 농경지 평균값인 3.8%와 유사하였다(Han et al., 2021). 채취한 토양의 As 농도는 옥동 토양에서 26.8 mg/kg, 부국 토양에서 13.1 mg/kg으로 나타났다. 각각의 토양에 존재하는 As 중, 상대적으로 지구화학적 이동도가 높은 As의 농도를 연속추출로 평가하였다. 옥동 토양과 부국 토양에 존재하는 As 중 상대적으로 지구화학적 이동도가 높은 1~3단계 As의 농도는 전함량과 비교하여 약 40%인 것으로 확인되었다(Fig. 1). 토양 내 As의 안정화를 위해서는 토양에 존재하는 As의 전함량을 확인하는 것 이

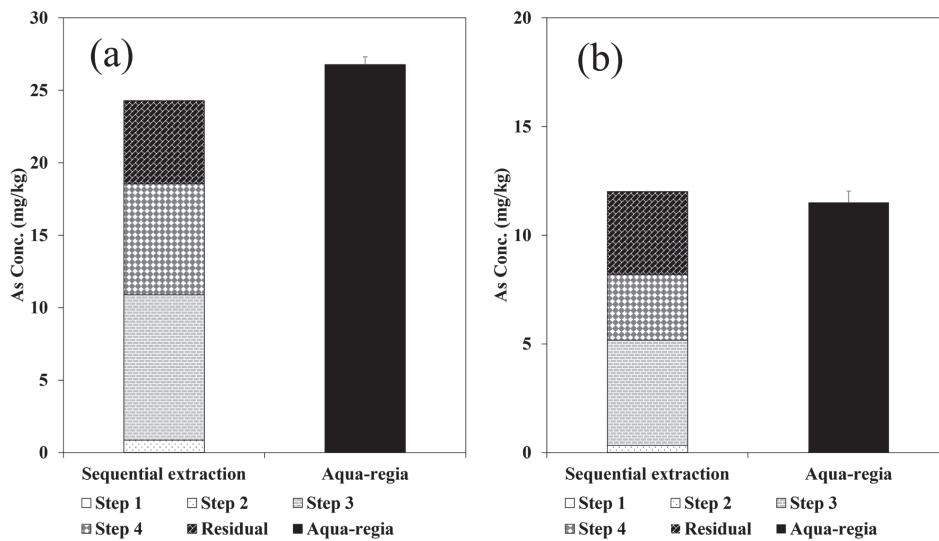


Fig. 1. Concentration of arsenic in soil by aqua-regia digestion and sequential extraction. (a) Okdong, (b) Buguk.

Table 3. Properties and results of sequential extraction in soils

Properties	Location	
	Okdong	Buguk
pH	5.60 ± 0.05	6.47 ± 0.01
CEC (meq/100 g)	9.1 ± 0.30	11.9 ± 4.30
LOI (%)	2.7	3.1
Step 1 ^a (mg/kg)	0.02 ± 0.00	N.D.
Step 2 ^b (mg/kg)	0.85 ± 0.00	0.33 ± 0.01
Step 3 ^c (mg/kg)	10.03 ± 0.37	4.84 ± 1.62
Step 4 ^d (mg/kg)	7.64 ± 0.73	3.02 ± 0.27
Step 5 ^e (mg/kg)	5.74 ± 0.26	3.82 ± 0.80
Sum ^f (mg/kg)	24.27 ± 0.86	12.01 ± 1.34
Total As ^g (mg/kg)	26.75 ± 1.56	13.09 ± 0.53
Recovery ^h (%)	90.7	91.7

a: Non-specifically sorbed

b: Specifically sorbed

c: Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al

d: Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al

e: Residual

f: Sum of step 1 to step 5

g: As concentration in soil by aqua-regia digestion

h: Recovery (%) = Sum / Total As × 100

외에도 지구화학적 이동도의 분획특성을 파악하는 것이 중요하다. 동일한 전함량을 가진 토양이라도 상대적으로 지구화학적 이동도가 높은 1단계(non-specifically sorbed), 2단계(specifically sorbed), 3단계(amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al)의 비율이 높다면, 지구화학적 환경변화에 따라 토양 내 As의 이동성이 증가하여 주변 환경으로 확산될 수 있다.

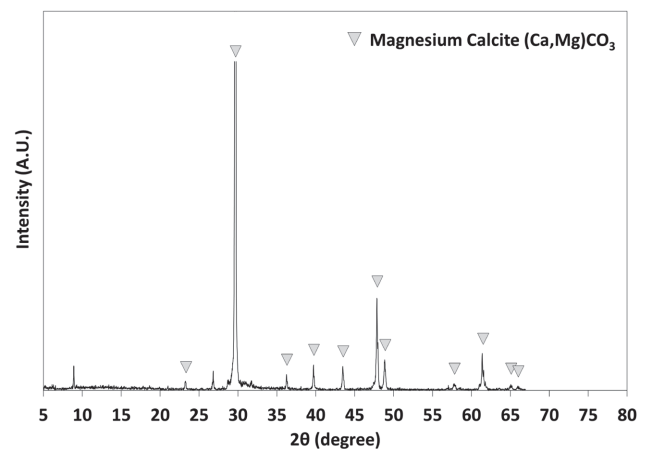


Fig. 2. XRD peak patterns of limestone sample.

3.2. 석회석을 사용한 토양 내 As 안정화 확인

토양 안정화제로 사용한 석회석의 광물학적 특성을 XRD 분석을 통해 확인한 결과, magnesium calcite ($Ca_{0.94}Mg_{0.06}CO_3$)가 주요 구성광물로 확인되었다(Fig. 2). 탄산 칼슘과 같은 탄산염 광물은 수산화물의 형태로 침전하여 As와의 공침을 통해 토양으로부터 용출되는 As의 용출량을 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Lee and Jeon, 2010). 이 실험에서는 석회석에 의한 토양 내 As의 안정화를 확인하기 위해 옥동, 부국 토양에 인산질 비료를 혼합하지 않은 비교시료(C)에서 용출되는 As의 농도를 확인하였다. 두 토양의 용출실험 결과 석회석을 혼합하지 않은 조건에서 As가 각각 옥동 16.5 $\mu\text{g/L}$, 부국 7.4 $\mu\text{g/L}$ 가 용출되었다. 반면 석회석을 혼합한 조건에서는 각각 옥동 4.4 $\mu\text{g/L}$, 부국 2.0 $\mu\text{g/L}$ 용출되어 석회석을 혼합한 조건에서

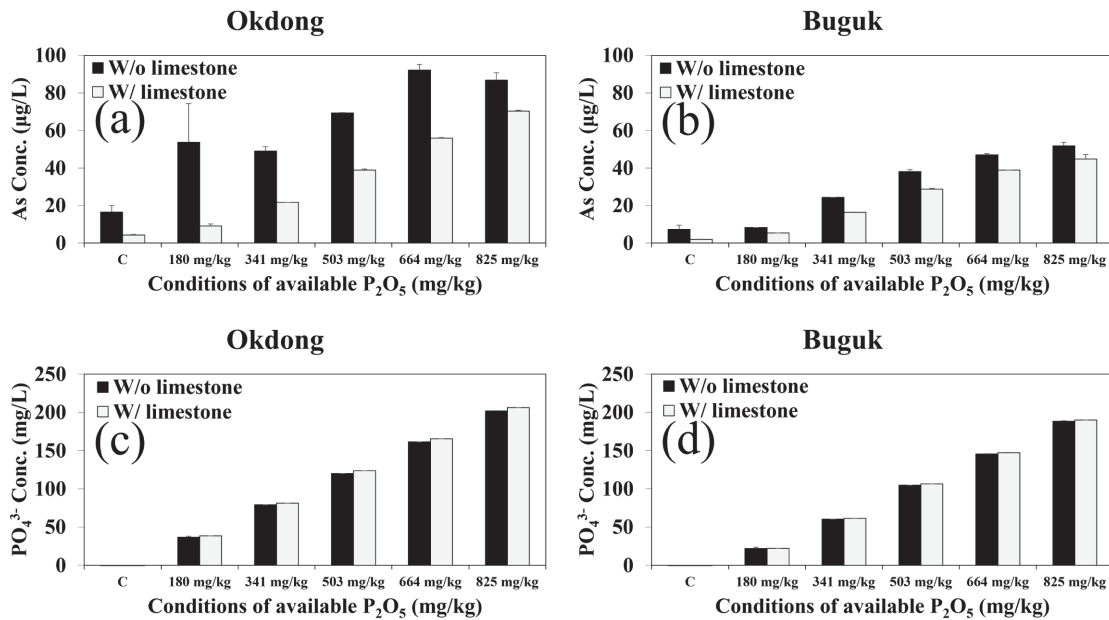


Fig. 3. Concentration of As and PO₄³⁻ in Okdong and Buguk soil with phosphoric fertilizer and limestone supply conditions. (a) As extraction from Okdong soil, (b) As extraction from Buguk soil, (c) PO₄³⁻ extraction in Okdong soil, (d) PO₄³⁻ extraction in Buguk soil.

더 적은 양의 As가 용출되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 이를 통해 실험에 사용한 석회석을 토양 내 As의 안정화에 적용할 수 있는 것으로 판단하였다.

3.3. 인산질 비료가 안정화 토양 내 As의 용출에 미치는 영향

석회석을 혼합한 안정화 토양에 인산질 비료의 공급량을 조절하여 토양으로부터 용출되는 As의 농도를 측정 한 결과, 유효인산의 농도가 높은 토양에서 더 많은 As가 용출되는 양상을 보였다(Fig. 3). 인산질 비료 공급량에 따라 옥동 토양에서 용출된 As는 석회석을 혼합하지 않은 조건에서 49.1~92.1 µg/L, 석회석을 혼합한 조건에서 9.1~70.3 µg/L로 나타났다. 부국 토양에서는 석회석을 혼합하지 않은 조건에서 8.3~51.8 µg/L, 석회석을 혼합조건에서 5.4~44.9 µg/L로 나타난 것을 확인하였다. 인산질 비료를 공급하지 않은 대조군(C)에서 용출된 As의 농도는 16.5 µg/L(옥동), 7.4 µg/L(부국)로 나타났다. 인산질 비료를 공급해준 조건에서 토양으로부터 용출된 As의 최대 농도를 확인한 결과 92.1 µg/L(옥동), 51.8 µg/L(부국)로 나타나 인산질 비료를 공급하지 않은 조건에서 용출된 As의 최대 농도와 비교하여 약 6~7배 높은 농도인 것으로 확인되었다. 이후 Spearman 상관분석을 통한 인산질 비료의 투입량과 As의 용출량의 상관관계를 확인한 결과 실험에 사용한 인산질 비료의 투입량과 토양으로부터 용출되는 As의 농도가 유의한 양의 상관관계($r_s=0.858$,

$p < 0.001$, $n=24$)를 보여주었다. Manning and Goldberg (1996)과 Lee and Choi (2007)는 인(P)과 As의 지구화학적 특성이 유사하여 토양 내 As가 PO₄³⁻와 치환되어 이동도가 높아질 수 있다고 보고하였다. 따라서 인산질 비료에 의한 토양 내 As의 용출결과는 토양입자에 약한 결합상태로 존재하는 As가 인산질 비료로 공급된 PO₄³⁻와 치환되어 용출된 것으로 판단된다. 특히, 상관분석을 통해 인산질 비료의 투입량과 토양으로부터 용출되는 As의 농도가 양의 상관관계를 확인하여 실제 경작과정에서 인산질 비료를 반복하여 공급할 경우 토양입자와 상대적으로 약한 결합상태로 존재하는 As의 용출량이 증가할 것으로 판단된다.

3.4. 경작환경을 모사한 칼럼실험 결과

석회석을 혼합하여 토양 안정화 공법을 적용한 토양과 석회석을 혼합하지 않은 토양에 토양 내 유효인산의 농도가 825 mg/kg이 되도록 인산질 비료를 공급한 후 칼럼실험을 진행하였다. 석회석 혼합조건에서 칼럼 유출수의 평균 pH는 8.3으로 석회석을 혼합하지 않은 칼럼 유출수의 평균 pH인 7.8보다 상대적으로 높은 결과를 나타냈다(Fig. 4a). 석회석을 혼합해준 조건이 혼합하지 않은 대조군보다 유출수의 pH가 높은 이유는 토양 안정화제로 넣어준 석회석의 용해와 관련된 것으로 판단된다(Eq. 1).



유출수의 As 농도는 초기 10 P.V. 까지 석회석을 혼합한 토양칼럼에서 평균 30.3 $\mu\text{g/L}$ 를 보여 석회석을 혼합하지 않은 토양 (평균 32.8 $\mu\text{g/L}$)보다 더 낮은 결과를 보

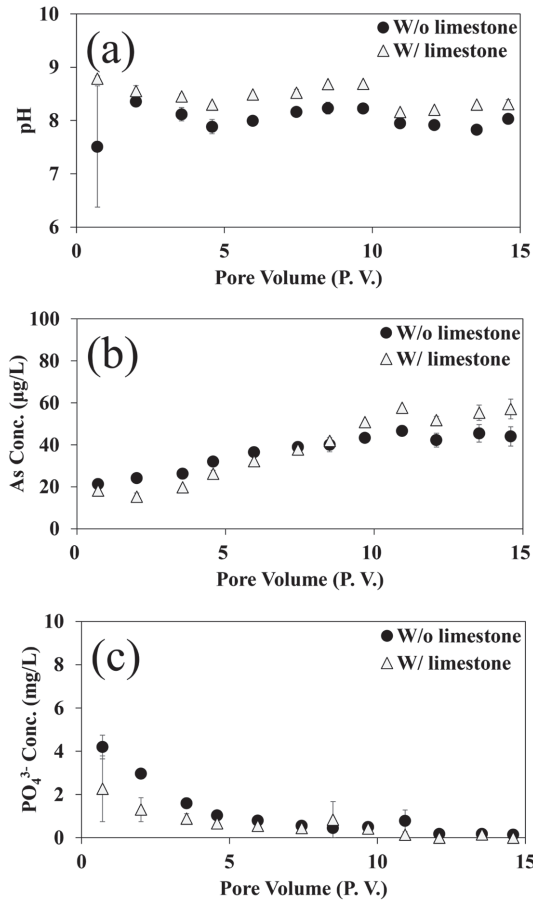


Fig. 4. Variation of (a) As, (b) PO_4^{3-} , and (c) pH in leachate from soil column.

였다(Fig. 4b). 그러나 10 P.V. 이후에는 오히려 석회석 혼합조건에 상관없이 유사한 As 농도를 나타냈다. 이와 같은 결과는 경작활동이 석회석을 이용한 토양 내 비소의 안정화에 영향을 미칠 수 있음을 나타낸다. 토양환경으로 공급되는 PO_4^{3-} 는 토양입자에 흡착된 형태로 존재하는 As의 용출에 영향을 미칠 수 있다(Manning and Goldberg, 1996; Lee and Choi, 2007). 토양 칼럼실험의 시작과 동시에 유출수에서 PO_4^{3-} 의 농도가 높게 나타난 것은 토양의 경작조건을 모사하기 위해 공급한 인산질 비료의 용해가 주된 원인으로 판단된다(Fig. 4c). 이러한 결과는 석회석을 이용한 토양 안정화 공법을 적용하여도 관개수의 공급으로 용해되는 인산질 비료에 의해 토양환경으로 PO_4^{3-} 가 공급되어 토양 내 As의 용출이 진행될 수 있음을 보여준다. 그리고 칼럼실험 진행초기에 유출수의 PO_4^{3-} 농도가 석회석을 혼합해준 조건에서 더 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 인산질 비료로부터 용해된 PO_4^{3-} 와 석회석의 Ca^{2+} 가 반응하여 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 로 침전하여 유출수 내 PO_4^{3-} 의 농도가 감소한 결과로 판단된다(Martin et al., 2019).

칼럼실험 이후 잔류한 토양을 건조시킨 후 토양 내 As의 전함량 농도 분석과 연속추출을 실시하였다. 분석결과 실험 이후 토양 내 As의 전함량이 3.2 mg/kg 감소하여 초기 토양 대비 12.0% 감소한 것으로 나타났으며 Step 1~3 형태로 존재하는 As의 농도는 초기 토양(10.88 mg/kg)과 비교하여 평균 12.74 mg/kg으로 증가한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 또한, 석회석 혼합조건에 상관없이 토양 내 Step 1~3 형태로 존재하는 As의 농도는 모두 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 6). 실험을 실시하기 전 토양 내 Step 1~3 형태로 존재하던 As의 농도는 10.88 mg/kg이

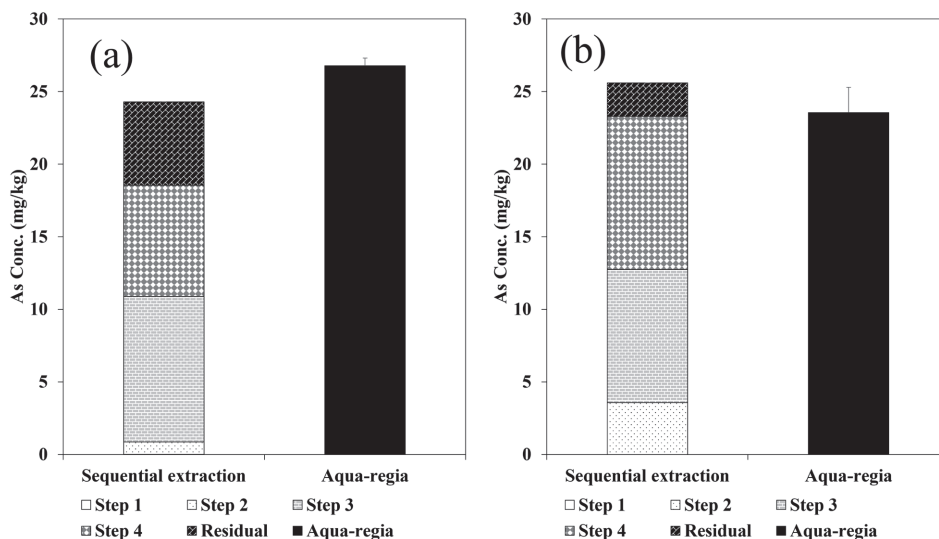


Fig. 5. Variations of As concentration and fractionation in Okdong soil (a) before and (b) after column experiments.

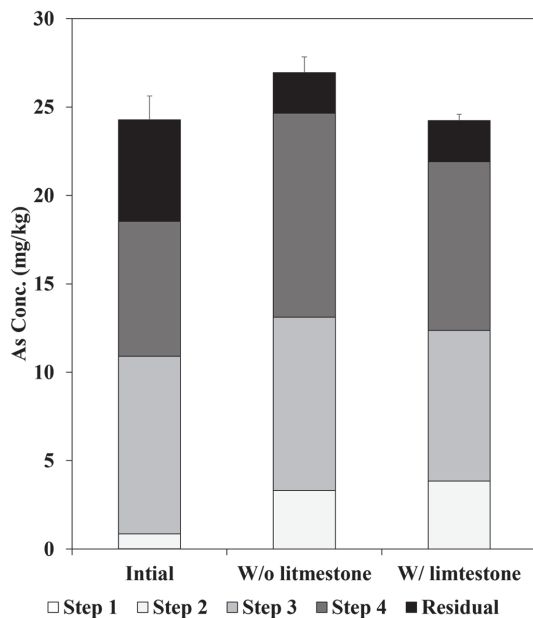


Fig. 6. Concentration of As in Okdong soil by sequential extraction after column test.

었으며 석회석을 혼합하지 않은 조건에서 13.12 mg/kg, 석회석을 혼합한 조건에서 12.37 mg/kg으로 각각 증가하였다. 이러한 결과는 석회석을 이용해 안정화 처리한 토양이라도 PO_4^3 가 공급되는 경작활동에 의해 토양 내 As의 지구화학적 이동도는 증가할 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

폐석탄광 주변에 As로 오염된 경작지 토양을 대상으로 석회석을 이용한 안정화 공법 적용 후 경작활동을 실시하였을 때 안정화 효과의 유지와 토양 내 As의 존재상 변화를 확인하였다. 채취한 토양시료 중 지구화학적 이동도가 상대적으로 높은 As의 농도가 각각 10.90 mg/kg(옥동), 5.17 mg/kg(부곡)인 토양을 이용하여 회분식 및 칼럼 실험을 실시하였다. 회분식 실험 결과 석회석 혼합조건인 토양에서 용출된 As의 농도가 석회석을 혼합하지 않은 토양보다 더 낮아 석회석에 의한 토양 내 As의 안정화가 잘 진행되었음을 확인하였다. 그러나 석회석을 혼합한 토양이더라도 인산질 비료를 공급할 경우, 인산질 비료의 주입량에 따라 As의 용출량이 점차 증가하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 As의 지구화학적 이동성을 낮추어주는 안정화 공법을 적용하더라도 경작과정에서 인산질 비료를 공급한다면 토양에 존재하는 As의 이동성이 다시 증가할 수 있음을 보여준다. 지속적으로 관개수를 공급하는 과정에서 As의 지구화학적 거동 변화를 확인하기 위해 칼럼실험을 진행하였다. 실험결과 10 P.V.

까지 석회석을 함께 혼합시킨 안정화 조건의 칼럼에서 유출수 내 As의 농도가 평균 2.5 $\mu\text{g/L}$ 더 낮은 것으로 나타났다. 하지만 시간이 지날수록 안정화 유무에 상관없이 As의 용출량은 모든 조건에서 유사한 결과를 보여 인산질 비료가 공급되는 경작조건에서 석회석을 이용한 토양 내 As의 안정화 효과가 감소할 수 있음을 보여주었다. 또한, 칼럼실험 이후 연속추출을 실시하여 토양 내 As의 존재상 변화를 확인한 결과 Step 1~3 형태로 존재하는 As의 농도가 초기 토양(10.88 mg/kg)과 비교하여 평균 12.74 mg/kg으로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 관개수를 지속적으로 공급하는 경작활동이 토양 내 As의 존재형태 변화를 유도할 수 있음을 보여준다. As의 용출과 토양 내 존재형태 변화 결과는 경작과정에서 인산질 비료와 관개수의 공급이 석회석에 의한 토양 안정화 효과를 감소시킬 가능성을 제시한다. 토양 내 As의 지구화학적 이동도가 증가할 경우 경작지에서 재배되는 작물의 As 흡수량의 증가로 이어질 수 있으며, 이는 농작물 섭취를 통해 인체에 As 축적으로 나타날 수 있다(Kwon et al., 2013; Yang et al., 2016). 따라서, As로 오염된 부지에 안정화 공법을 적용한 이후, 부지를 농경지로 사용할 경우에는 안정화 공법을 적용하기 전에 토양환경의 변화와 사용 용도를 미리 평가하여 그에 적합한 토양 안정화 공법을 적용시킬 필요가 있다.

사 사

이 연구는 2020년도 강원대학교 대학회계 학술연구 조성비의 지원 및 한국광해관리공단 광해방지기술개발 사업의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- Ball, D.F. (1964) Loss-on-ignition as an Estimate of Organic Matter and Organic Carbon in Non-calcareous Soils. *J. Soil Sci.*, v.15(1), p.84-92. doi: 10.1111/j.1365-2389.1964.tb00247.x
- Bray, R.H. and Kurtz, L.T. (1945) Determination of Total, Organic, and Available Forms of Phosphorus in Soils. *Soil Science*, v.59, 39-45p.
- Bruce, A. Manning and Goldberg, S. (1996) Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.60, p.121-131. doi: 10.2136/sssaj1996.03615995006000010020x
- Cho, H.R., Jung, K.H., Zhang, Y.S., Han, K.H., Roh, A.S., Cho, K.R., Lim, S.H., Choi, S.C., Lee, J.I., Yun, Y.U., Ahn, B.G., Kim, B.H., Park, J.H., Kim, C.Y. and Park, S.J. (2013) Assessment of Soil Compaction Related to the Bulk Density with Land Use Types on Arable Land. *Korean J. Soil Sci. Fert.*, v.46(5) p.333-342. doi: 10.7745/KJSSF.2013.46.5.333

- Chon, H.T., Kim, J.Y. and Choi, S.Y. (1998) Evaluation of Heavy Metal Contamination in Geochemical Environment around the Abandoned Coal Mine –With Special Reference to Geochemical Environment around the Imgok Creek in the Gangreung Coal Field-. *Econ. Environ. Geol.*, v.31(6), p.499-508.
- Choo, C.O. and Lee, J.K. (2019) Characteristics of Water Contamination and Precipitates of Acid Mine Drainage, Bongyang Abandoned Coal Mine, Danyang, Chungbuk Province with Emphasis on Fe and Al Behaviors. *J. Eng. Geol.*, v.29(2), p.163-183. doi: 10.9720/kseg.2019.2.163
- Han, H.J., Song, C.W. and Lee, J.U. (2021) The Statistical Study on the Effects of Physicochemical Properties of Soil on Single Extraction Methods for Heavy Metals. *Econ. Environ. Geol.*, v.54(2), p.259-269. doi: 10.9719/EEG2021.54.2.259
- Jung, M.C. (2003) Environmental Assessment for Acid Mine Drainage by Past Coal Mining Activities in the Youngwol, Jungseon and Pyungchang Areas, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.36(2), p.111-121.
- Kang, S.S., Roh, A.S., Choi, S.C., Kim, Y.S., Kim, H.J., Choi, M.T., Ahn, B.K., Kim, H.W., Kim, H.K., Park, J.H., Lee, Y.H., Yang, S.H., Ryu, J.S., Jang, Y.S., Kim, M.S., Son, Y.K., Lee, C.H., Ha, S.G., Lee, D.B. and Kim, Y.H. (2012) Status and Changes in Chemical Properties of Paddy Soil in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.*, v.45(6), p.968-972. doi: 10.7745/KJSSF.2012.45.6.968
- Kim, H.J., Yang, J.E., Ok, Y.S., Lee, J.Y., Park, B.K., Kong, S.H. and Jun, S.H. (2005) Assessment of Water Pollution by Discharge of Abandoned Mines. *J. Soil Groundwater Environ.*, v.10(5), p.25-36.
- Ko, M.S., Ji, W.H., Kim, Y.G. and Park, H.S. (2019) Stabilization of Arsenic in Soil around the Abandoned Coal-Mine Using Mine Sludge Pellets. *Econ. Environ. Geol.*, v.52(1), p.29-35. doi: 10.9719/EEG2019.52.1.29
- Kwon, J.C., Jung, M.C. and Kang, M.H. (2013) Contents and Seasonal Variations of Arsenic in Paddy Soils and Rice Crops around the Abandoned Metal Mines. *Econ. Environ. Geol.*, v.46(4), p.329-338. doi: 10.9719/EEG2013.46.4.329
- Lee, C.H. and Lee, H.K. (1997) Geochemical Behavior, Dispersion and Enrichment of Environmental Toxic Elements in Coaly Metapelites and Stream Sediments at the Hoenam Area, up the Taecheong Lake, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.30(3), p.209-222.
- Lee, E.G. and Choi, S.I. (2007) Stabilization of Heavy Metals-contaminated Soils Around the Abandoned Mine area Using Phosphate. *J. Soil Groundwater Environ.*, v.12(6), p.100-106.
- Lee, M.H., Choi, J.C. and Kim, J.W. (2003) Distribution and Remediation Design of Heavy Metal Contamination in Farmland Soils and River Deposits in the vicinity of the Goro Abandoned Mine. *Econ. Environ. Geol.*, v.36(2), p.89-101.
- Lee, M.H. and Jeon, J.H. (2010) Study for the Stabilization of Arsenic in the Farmland Soil by Using Steel Making Slag and Limestone. *Econ. Environ. Geol.*, v.43(4), p.305-314.
- Lee, S.H. and Cho, J.H. (2009) In-situ Stabilization of Heavy Metal Contaminated Farmland Soils Near Abandoned Mine, Using Various Stabilizing Agents: Column Test Study. *J. Soil Groundwater Environ.*, v.14(4), p.45-53.
- Martin V. Maier, Yvonne Wolter, Daniel Zentler, Christian Scholz, Charlotte N. Stim and Margot Isenbeck-Schroter (2019) Phosphate Induced Arsenic Mobilization as a Potentially Effective In-Situ Remediation Technique—Preliminary Column Tests. *Water* 2019, v.11, p.2364. doi: 10.3390/w11112364
- Meharg, A.A. and Zhao, F.J. (2012) *Arsenic & rice*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, p.71-74.
- NAAS (2010) Annual Report of the Monitoring Project on Agro-environmental Quality. RDA, Suwon.
- NIER (2018) Soil Environment Standard Test, Soil Environment Preservation Act. National Institute of Environmental, Incheon, 2018-53.
- RDA (2020) Rural Development Administration Notice Attached Table 1, v.15, p.3
- Seo, J.H., Yu, J.Y., Koh, S.M. and Lee, B.H. (2020) Spectral Characteristics associated with Heavy Metal Concentration and Mineral Composition in Cropland Rice Field Soils from Downstream of an Abandoned Coal Mine. *Econ. Environ. Geol.*, v.53(6), p.743-753. doi: 10.9719/EEG2020.53.6.743
- Son, J.H., Roh, H., Lee, S.Y., Kim, S.K., Kim, G.H., Park, J.K., Yang, J.K. and Chang, Y.Y. (2009) Stabilization of Heavy Metal Contaminated Paddy Soils near Abandoned Mine with Steel Slag and CaO. *J. Soil Groundwater Environ.*, v.14(6), p.78-86.
- USEPA (1986) Method 9081 Cation-exchange Capacity of Soils (sodium acetate).
- Wenzel, W., Kirchaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. and Adriano, D. (2001) Arsenic Fraction in Soils Using an Improved Sequential Extraction Procedure. *Anal. Chim. Acta*, v.436, p.309-323. doi: 10.1016/S0003-2670(01)00924-2
- Yang, W.J., Jho, E.H., Im, J.W., Jeong, S.K. and Nam, K.P. (2016) Effect of Aging on the Chemical Forms and Phytotoxicity of Arsenic in Soil. *J. Soil Groundwater Environ.*, v.21(3), p.82-87. doi: 10.7857/JSGE.2016.21.3.082
- Yun, S.W., Kang, S.I., Jin, H.G., Kim, H.J. and Yu, C. (2011) Leaching Characteristics of Arsenic and Heavy Metals and Stabilization Effects of Limestone and Steel Refining Slag in a Reducing Environment of Flooded Paddy Soil. *J. Agric. Life Sci.*, v.45(6), p.251-263.
- Yun, S.W., Yu, C., Yoon, Y.C., Kang, D.H., Lee, S.Y., Son, J.K. and Kim, D.H. (2012) Leaching Behavior of Arsenic and Heavy-Metals and Treatment Effects of Steel Refining Slag in a Reducing Environment of Paddy Soil. *J. Korean Soc. Agric. Eng.*, v.58(3), p.29-38. doi: 10.5389/KSAE.2016.58.3.029