담수답의 특성을 고려한 중금속 오염 농경지의 토양개량공법 효과 검토

An Investigation on the Effect of Stabilization Methods for Rice Paddies contaminated by Heavy Metal considering Characteristics of submerged Paddy

유 찬[1], Chan Yu, 윤성욱[2], Sung-Wook Yun, 이정훈[3], Jung-Hoon Lee, 최승진[4], Seung-Jin Choi, 이성민[4], Seong-Min, Lee

[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 : 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.

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

1. 서 론

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 측면뿐만 아니라 기술적용성 등에서 현실적인 어려움이 있다(농촌공사, 2008).

최근에는 농경지 복원을 위한 기존 복원공법들의 대안으로 복토법, 혼합법 그리고 중화법 등과 같은 토양개량법이 우리나라에서 중금속으로 오염된 농경지를 처리하기 위해서 선택할 수 있는 매우 유용한 공법으로 인식되고 있다. 현재 우리나라는 토양개량법을 적용시 위에서 언급한 3가지 공법들을 별개로 적용하는 것은 아니며, 현장 여건에 따라서 2가지 이상의 공법이 병용되고 있으며, 주로 광해로 인한 중금속 오염 농경지의 복원공사에서 오염토층에 대해서는 기본적으로 중화법이 적용되고, 그 위에 복토법을 적용하는 방안이 가장 많이 적용되고 있다. 즉 오염토층에 중화법을 적용함으로서 근본적으로 제거하기가 용이하지 않은 토양 내 중금속 성분의 독성이나 식물에 의한 흡수성 등을 현저하게 저하시켜 그 위해성을 효과적으로 관리할 수 있을 뿐만 아니라 그 위에 양질의 토사로 복토층을 형성해 줌으로써 불량한 토지의 생산성을 향상시켜 주고 생태계에서 일정기능을 수행하도록 유지시켜 주는 효과도 함께 기대할 수 있다.

그러나 최근까지 토양개량법과 관련된 국내의 연구는 특정 중금속 성분의 저감효과에 관련되어 실내시험을 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.

따라서 본 연구에서는 실제 광해로 인한 중금속 오염 논토양의 복원에 있어서 효과적인 토양개량법을 적용하기 위하여 실내에서 논토양의 특성을 고려한 모형(컬럼)실험을 실시함으로써 논토양환경에서 변화하는 토양의 이화학적 특성, 중금속 존재형태, 가용성환원물질 등에 의한 토양개량법의 효과를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상오염토양 채취

본 연구에 사용된 대상오염토양은 경상북도 상주시에 위치한 ○○광산 주변 오염 농경지(논)를 선정하였으며, 사전에 실시된 정밀조사 결과에 따르면 상주광산 주변 오염 농경지는 비소(As), 아연(Zn)과 카드뮴(Cd)으로 오염된 것으로 나타났다.

대상오염토양의 채취는 사전 조사결과에서 중금속 농도가 높게 나타난 농경지의 토양을 대표 오염토양으로 하여 우리나라 토양공정시험법의 시료채취방법에 준하여 실시하였으며, 이때 토양시료의 채취도구는 삽을 이용하여 오염토양의 이화학적 특성, 중금속 오염농도 및 존재형태 그리고 실내모형(컬럼)실험 등을 수행하는데 있어서 필요한 양을 충분히 채취하였다.

2.2 실내모형(컬럼)시험 방법

2.2.1 안정화재료 선정

본 연구에서 오염토양 내 오염성분을 처리하기 위한 안정화(stabilization)재료는 석회석과, 제철소에서 제강작업 시 발생되는 부산물인 제강슬래그를 선정하여 일정 비율로 오염토양과 혼합하여 사용하였으며, 선정된 안정화 재료들에 대해서는 관련분석방법에 따라 기본적인 이화학적 특성과 XRF분석을 실시하여 안정화 재료 내 주요 구성성분 및 중금속 저감성분들의 함량을 알아보았다.

2.2.2 모형(컬럼)의 설계 및 제작

모형실험을 위한 컬럼(Column)은 직경(내경) 10cm, 높이 100cm, 두께 5mm의 아크릴로 <그림 1>과 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 설치하였으며, 또한 오염토 및 안정화 처리토의 토양수분 채취가 용이하게 하기 위하여 각 컬럼 상부 배출밸브 지점을 기준으로 하부 20cm 지점 마다 직경 2.5mm의 수평방향 수분 채취구를 설치하여 Rhizon Moisture sampler를 설치하였다(그림 2).

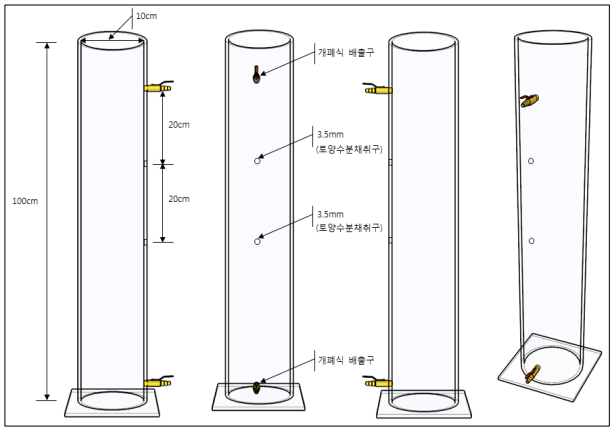


그림 1. 아크릴 모형(컬럼) 제작 단면도

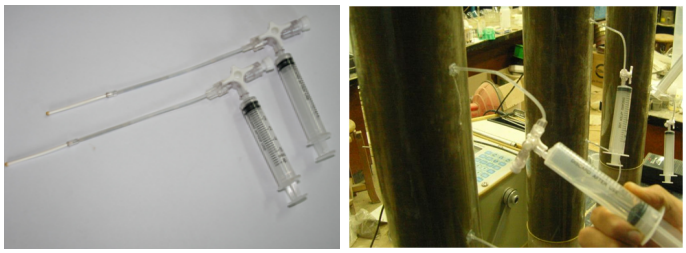


그림 2. Rhizon Moisture sampler 및 설치 전경

2.2.3 모형(컬럼)의 설치

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>과 같은 단면으로 컬럼 내 대상오염토양과 안정화 재료를 선정된 혼합비로 각각 적용하여 충진시켰다. 컬럼 안정화 처리토의 충진 방법은 컬럼 맨 하부에 모래로 여과층을 형성시킨 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 내 토양수 및 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 4>은 컬럼의 설치전경 과정을 나타낸 것이다.

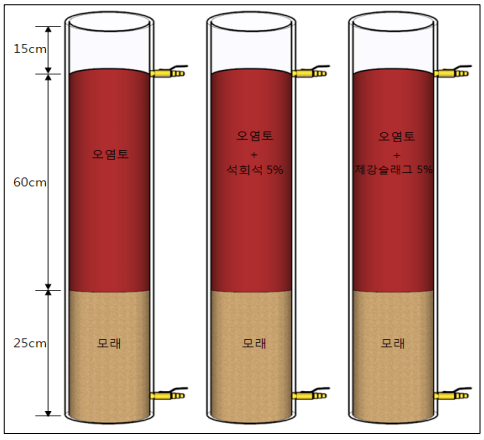


그림 3. 컬럼 내 오염토양 및 안정화 재료 혼합토의 처리

(a) 안정화 재료 혼합 (b) 여과층 형성 (c) 컬럼 내 토양 충진

그림 4. 컬럼 설치 전경

<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 건조단위중량이 높았으며, 그 중 제강슬래그로 처리한 토양이 가장 높게 나타났다.

표 1. 컬럼 내 충진된 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

2.2.4 모형(컬럼)실험의 운용

완성된 컬럼에 대해서는 대상오염토양이 토양복원 후 대부분 논 농사를 위한 영농활동이 지속될 것으로 예상되어 이를 고려하여 컬럼실험을 운용하였다.

논토양은 재배의 특성상 담수를 하게 됨으로써 토양생성, 이화학성, 미생물학적 성질이 변화하여 토양비옥도가 일반 농경지와 현저한 차이를 보인다. 토양에 담수하면 곧 토양과 대기간의 정상적인 기체교환과정이 깨져서 토양 중의 산소함량이 급격히 감소하게 된다. 즉, 담수 후 시간이 경과하면 논토양은 산화층과 환원층으로 구분되는 토층분화가 이루어지게 된다.

산화층의 경우 논의 표면과 물이 접하는 부분으로 비교적 산소함량이 많고 일반적으로 표층 수 mm 부터 1~2cm 정도까지 산화층을 이루는데 산화층이 존재하게 되는 이유는 물에 접한 표층토에 관개용수 중의 용존산소가 공급되거나 탄소동화작용을 하는 수행미생물(조류)들이 생성한 산소를 공급하기 때문이다. 이러한 산화층에 분포하는 철(Fe)과 망간(Mn)은 대부분 불용성인 산화철(Fe2O3)과 산화망간(MnO_2)형태인 각각 3가의 Fe^{3+}이온과 4가의 Mn^{4+}이온 으로 존재하게 된다. 담수 후 논토양의 산화층은 표층 수 mm 부터 1~2cm 로 그 분포가 아주 미미하며 대부분 환원층으로 존재하게 되는데 환원층의 경우 산화층과 달리 산소공급이 부족한 상태로 혐기성 미생물의 활동이 왕성하여 화합태산소까지도 소비되고 유기물은 혐기적 분해를 받아 저급산화물과 환원물질이 집적된다. 그리고 토양환원이 진행됨에 따라 산화층에서 불용성인 Fe^{3+}, Mn^{4+}이온들이 Fe^{2+}, Mn^{2+}이온으로 환원하게 되어 용해도가 급속도로 증가하게 되며, 또한 Fe-P_2O_5의 형태로 고정되어 있던 인산도 철(Fe)의 용해도가 증가함에 따라 토양 중 인산의 유효도가 증가하게 된다.

담수 후 논에서 변화하는 이화학적 특성 중에 중요한 것은 pH와 산화환원전위(Eh) 등을 꼽을 수 있다. 대부분의 토양 pH는 담수 후 중성으로 변화하는 경향이 있는데 즉 산성인 토양의 pH는 담수 후 증가하는 경향을 나타내고 알칼리 토양의 pH는 담수 후 감소하는 경향을 보이며, 일반적으로 담수 논토양의 평균 pH값은 6.6~7.5를 나타낸다.

토양의 산화환원전위(Eh)는 배수정도, 유기물함량, 온도, pH등에 따라 다르나 일반적으로 환원반응은 혐기성상태에서 발생하고 산화반응은 호기성상태에서 발생하게 된다. 이는 토양 내의 산소가 없어지면 혐기성미생물들이 전자의 수용체를 필요로 하므로 토층 내의 산화상태의 화합물들이 환원이 되기 때문이다.

산화/환원 포텐셜은 일반적으로 4가지 영역으로 구분되는데, pH=7에서 산화상태 > +400 millivolts(mv), 보통 환원상태 +400~+100mv, 환원상태 +100~-100 mv 그리고 심한 환원상태 -100~-300 mv로 나뉘며, 일반적으로 밭토양의 Eh는 500mV~700mV로 산화상태를 나타내며, 담수된 논토양은 300mV 이하의 환원상태를 보인다.

이와 같은 논토양의 특성으로 일반적인 산화상태에서는 안정하게 고정되어 있던 중금속 성분들이 논의 담수에 따른 pH의 변화, 산화/환원조건의 변화 등의 토양환경을 변화시키는 요인들로 인하여 중금속 성분의 이동성(mobility)이 증가할 수 있으며, 특히 일반적인 토양환경에서 불가급 형태로 이동성과 식물의 흡수도가 낮은 형태로 분류되는 Reducible 형태(Fe-Mn oxide 결합태)의 중금속 성분들이 환원상태에서는 철(Fe)과 망간(Mn)의 환원으로 인해 그 용해도가 높아져 많은 양의 중금속 성분들이 쉽게 용출될 수 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 이러한 논에서의 물관리 특성을 반영한 컬럼실험의 수행이 요구된다고 판단하였으며, 이를 위하여 담수상태에서의 오염토층과 안정화 처리층 내 토양수와 이후 지하로 이동하는 지중침출수의 이화학적 특성 및 오염성분의 농도변화를 관찰하기 위한 실험을 실시하였다.

컬럼의 운용방법으로는 컬럼 내 오염토 및 안정화 처리토에 논의 담수환경을 적용시키기 위하여 담수심을 10cm(심수관개)로 하여 포화수분 상태까지 방치시켰으며, 도중 담수심이 6cm 정도로 감소하면 다시 10cm로 유지가 되도록 하였다. 담수 직후, 토양 Eh 측정기를 이용하여 산화환원전위(Eh)를 1일 간격으로 측정하였으며, 담수로 인한 수분의 포화가 완료된 후부터는 1일 간격으로 Rhizon Moisture sampler를 이용하여 각 컬럼 내 오염토 및 안정화 처리토의 토양수분을 채취하여 이화학적 특성 및 중금속(As, Cd, Zn, Fe, Mn,) 성분의 농도를 관련분석방법에 따라 분석하였다. 컬럼 내 토양수를 채취하는 동안은 토양환원상태를 유지시키고 토양수 채취를 원활히 하기 위해 하부 배출구를 닫아 지중침출수의 이동이 없도록 하였다.

일주일 동안 토양수분을 채취를 한 후, 담수에 따른 논토양의 환원상태에서 지하침투에 의한 중금속 성분의 용출여부를 알아보기 위하여 하부 배출구를 열어 지중침출수를 0.5 Pore volume(PV)간격으로 채취하여 이화학적 특성 및 중금속(As, Cd, Zn, Fe, Mn) 성분의 농도를 관련분석방법에 따라 분석하였다. 이때 각 컬럼 내 0.5 Pore volume(PV)의 침출수를 채취하는 데에는 각 처리구 마다 다소 차이가 있었으나 약 24시간 정도가 소요되었다.

<그림 5>와 <그림 6>은 실내모형(컬럼)실험의 개념도 및 실제 실험 전경을 나타낸 것이다.

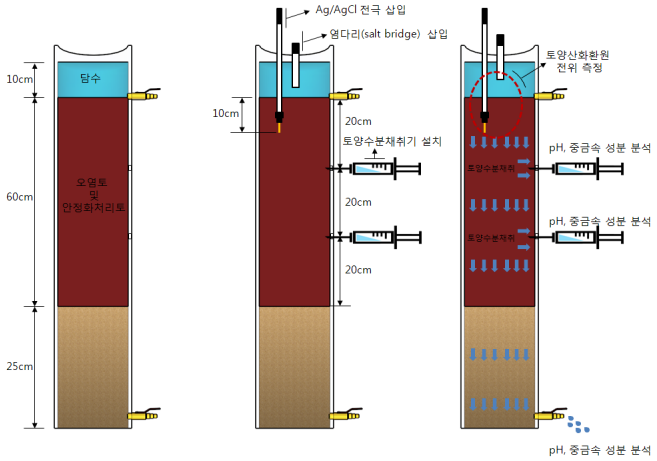


그림 5. 모형(컬럼)실험 개념도

그림 6. 모형(컬럼)실험 전경

2.3 토양 및 수질 시료 분석방법

2.3.1 토양분석방법

○ 토양이화학적 특성

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.

○ 토양산화환원전위

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 충진하여 사용하였고, 기기 자체에서 수소전극의 기준에 맞춘 전위로 보정되기 때문에 별도의 보정이 없이 전압계에서 측정한 값을 그대로 사용하였다.

○ 토양중금속 오염도 조사(토양오염공정시험법)

중금속 오염농도는 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, 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).

○ 연속추출법(sequential extraction)

연속추출방법(Sequential Extraction)은 토양 내 중금속 존재 형태를 규명하기 위하여 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시키는 방법으로 중금속 성분의 존재형태와 이동도 및 생체흡수도를 연구하는데 크게 활용되고 있으며, Shuman(1979), Tessier(1979), Khalid(1981), Badri and Aston(1983), Gibson and Farmer(1986) 등의 많은 학자들에 의해 지속적으로 발전되어왔다. 본 연구에서는 대상지역 토양 내 주

요 오염물질인 비소, 카드뮴, 아연 등을 관련 연속추출법을 이용하여 중금속 존재형태들을 알아보았다.

분석방법으로는 <그림 7>에서와 같이 0.11M acetic acid를 가하여 치환성 및 carbonate 결합태 중금속성분 (exchangeable+acidic phase)을 침출하고, 나머지 토양에 0.1M $NH_2OH \cdot HCl$용액을 가하여 Fe/Mn oxide 결합태 중금속성분(reducible phase)을 침출한 후 30% H_2O_2를 가하여 85℃에서 유기물을 분해한 다음 1M NH4OAc 용액으로 유기물 결합태 중금속성분(oxidizable)을 침출하였으며(Ariza, 2000), 광물 내 고정태 중금속성분은 왕수를 이용하여 잔류토양을 완전 분해하여 측정하였다(Kaasalainen, 2003). 이때 각 단계별 침출액을 가하기전 증류수로 토양을 세척하여 잔류성분에 대한 오차를 최소화 하였으며, 침출액 및 분해액은 0.2㎛ cellulose acetate membrane filter로 여과 후 유도결합플라스마 발광광도계(Inducible coupled plasma)로 정량하여 중금속 함량을 측정하였다.

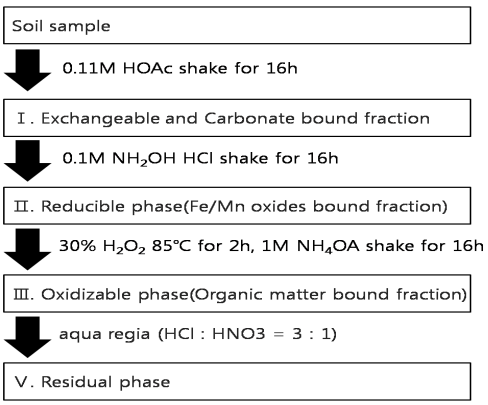


그림 7. 중금속 연속추출방법

2.3.2 수질시료 분석방법

○ 이화학적특성

관측기간동안 컬럼에서 채취한 토양수 및 침출수에 대해서는 공극크기 0.45㎛ 의 여과지(MFS A045A047A)로 진공펌프(GAST DOA-P704-AA)를 이용해서 여과한 후, pH, EC는 pH & EC Meter(Thermo : Orion 550A)를 이용하여 측정하였다.

○ 중금속 분석방법

컬럼에서 채취한 토양수 및 침출수의 중금속 성분에 대해서는 대상오염토양이 일반적으로 유기물함량이 많은 논토양인 것을 감안하여 수질공정시험방법 중 질산-황산 분해법을 이용하여 중금속 성분을 분석하였다. 분석방법으로는 침출수 100ml을 비이커에 넣고 질산 5ml을 가하고 약 15ml이 될 때까지 서서히 가열하여 증발시킨 후, 방냉한 다음 질산 5ml과 황산(1+1) 5ml을 넣고 백색의 황산가스가 발생할 때까지 가열한 후 방냉한다. 이 후 침전된 용해성염들을 녹이기 위하여 증류수 50ml을 가하여 끓기 직전까지 서서히 가열한 다음 NO. 6 여과지(Toyo Roshi Kaisha. Ltd.)를 이용하여 여과한 후, 유도결합플라즈마질량분광계(ICP Mass spectrometer)를 이용하여 대상토양의 오염성분을 측정하였다(환경부, 2007).

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.

표 2. 대상 오염토양의 이화학적 특성

구 분	분석결과									
토양시료	pH (1:5)	OM (%)	EC (ds m^{-1})	Av.P_2O_5 (mg kg^{-1})	Ex. Cation (cmol$^+$ kg^{-1})			Particle size characteristics(%)		
					Ca	Mg	Na	sand	silt	clay
대상오염토양	6.47	4.41	0.16	53.96	5.22	0.73	0.29	69	18	13

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

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**

3.2 대상오염토양 내 중금속의 존재형태

3.2.1 카드뮴

카드뮴성분의 분획특성은 <표 4>와 같았다. 대상 오염토양 내 카드뮴의 총량은 3.42mg Kg^{-1}1로 나타났으며, 주변 지역으로 용출가능성이 높은 불안정한 형태인 교환성(Exchangeable) 카드뮴은 그 총량(10.01mg kg-1)을 기준으로 21.90%(0.75mg kg-1)로 토양 내 다른 오염성분(Zn, As) 보다 상대적으로 가장 높은 비율을 보였다.

표 4. 대상오염토양내 카드뮴의 존재형태

구분	Fractionated Cd phase (mg kg^{-1})				
	Exchangeable & Carbonates	Reducible (Fe-Mn oxides)	Oxidizable (Organic matter)	Residual	Total
대상오염토양	0.75 (21.90)	1.18 (34.60)	0.13 (3.80)	1.49 (43.50)	3.42
※ () : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율 백분율(%)로 나타냄					

이는 토층 내 중금속 성분의 이동성이 카드뮴(Cd) > 아연(Zn) > 구리(Cu) > 납(Pb) 순서로 카드뮴(Cd)이 가장 높다는 여러 가지 연구 결과들과 유사한 경향을 나타내었으며, 대상오염토양 내 카드뮴의 존재형태는 잔류성 형태(residual) > 환원성형태(Fe-Mn oxides) > 교환성형태(exchangeable) > 산화성형태(Oxidizable) 순서로 나타났다.

또한 일반적인 조건의 자연환경에서는 이동성이 극히 작으나 환원상태에서 높아지는 철(Fe)과 망간(Mn) 성분들의 용탈로 인해 그 이동성이 증가하는 환원성(Fe-Mn oxides) 형태 카드뮴 또한 34.60% 이상으로 존재하고 있는 것으로 나타났다.

논토양의 경우 그 재배 특성상 환원상태와 밀접한 관련이 있는 것을 고려해 볼 때, 일반적인 자연환경에서 이동성이 매우 높은 불안정한 형태인 교환성(exchangeable) 형태뿐만 아니라 환원상태에서 이동성이 높은 불안정한 형태로 전환되는 환원성(Fe-Mn oxides) 형태의 성분들도 고려되어야 할 것으로 판단됨에 따라 논토양인 대상오염토양 내 카드뮴의 경우 교환성(exchangeable) 형태와 환원성(Fe-Mn oxides)형태가 각각 21.90%와 34.60%이상으로 총 함량에 약 55%이상의 아주 높은 비율로 주변 환경에 대한 영향이 큰 중금속 형태가 존재하고 있는 것으로 예상되었다.

3.2.2 아연

아연성분의 분획특성은 <표 5>와 같았다. 대상오염토양 내 아연의 존재형태는 잔류성형태(residual) > 산화성형태(Oxidizable) > 환원성형태(Fe-Mn oxides) > 교환성형태(exchangeable) 순서로 잔류성 형태(residual)가 88.27%(270.40㎎ ㎏-1)으로 가장 높은 비율로 분포하는 것으로 나타났으며, 주변 지역으로 이동 가능성과 식물의 흡수도가 높은 불안정한 형태인 교환성(Exchangeable)아연은 총량의 약 4.64%(14.69mg kg-1)로 나타났으며, 환원성형태(Fe-Mn oxides)의 아연성분은 7.09%(22.43㎎ ㎏-1)으로 나타나 토양 내 아연성분 중 약 10% 이상이 주변 환경에 대한 영향이 큰 형태로 존재하고 있는 것으로 예상되었다.

표 5. 대상오염토양 내 아연의 존재형태

구분	Fractionated Zn phase (㎎ ㎏$^{-1}$)				
	Exchangeable & Carbonates	Reducible (Fe-Mn oxides)	Oxidizable (Organic matter)	Residual	Total
대상오염토양	14.69 (4.64)	22.43 (7.09)	14.82 (4.68)	279.40 (88.27)	316.53
※ () : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율 백분율(%)로 나타냄					

3.2.3 비소

비소성분의 분획특성은 <표 6>과 같았다. 대상오염토양 내 비소의 존재형태는 잔류성형태(residual) > 산화성 형태(Oxidizable) > 환원성형태(Fe-Mn oxides) > 교환성형태(exchangeable) 순서로 잔류성형태(residual)가 가장 높은 비율을 존재하는 것으로 나타났으며, 교환성(Exchangeable) 비소는 그 총량(44.09mg kg-1)을 기준으로 약 8%(3.51mg kg-1), 환원성형태(Fe-Mn oxides)의 비소성분은 약 12%(5.33mg kg-1)로 나타나 비소성분 중 약 20% 이상이 주변 환경에 대한 영향이 큰 형태로 존재하고 있을 것으로 예상되었다.

표 6. 대상오염토양 내 비소의 존재형태

구분	Fractionated As phase (㎎ ㎏$^{-1}$)				
	Exchangeable & Carbonates	Reducible (Fe-Mn oxides)	Oxidizable (Organic matter)	Residual	Total
대상오염토양	3.51 (8.0)	5.33 (12.1)	9.28 (21.0)	25.97 (58.9)	44.09
※ () : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율 백분율(%)로 나타냄					

3.3 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 7>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 7. 처리재료의 이화학적 특성과 XRF 분석결과

처리재료	pH	EC ($dS\ m^{-1}$)	XRF 분석결과(%)						
			SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	P_2O_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

3.4 각 컬럼 내 토양 및 토양수의 분석결과

3.4.1 담수 후 각 컬럼 내 토양의 산화환원전위(Eh) 변화

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 8). 제강슬래그 처리토의 경우 4일이 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 판단되었다.

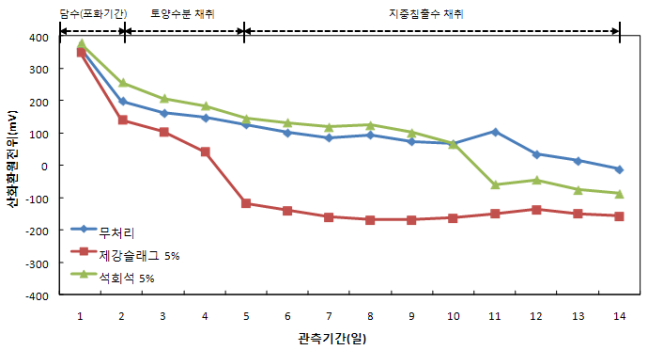


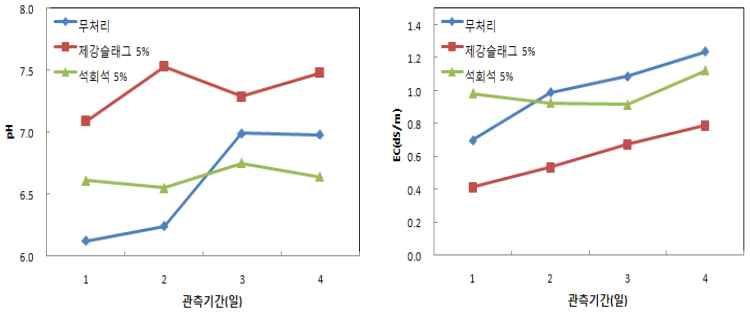
그림 8. 관측기간동안 각 컬럼 내 토양의 산화환원전위 변화

3.4.2 오염토 및 안정화 처리토 내 토양수의 pH 및 전기전도도 변화

관측기간동안 각 칼럼별로 채취한 토양수의 pH 경우 무처리가 관측기간동안 급격하게 증가하는 경향

이 나타났는데, 이는 논토양에 담수를 하게 되면 일반적으로 산성토양의 pH가 올라가는 특성과 관계가 있을 것으로 예상되었으며, pH는 최종 관측일을 기준으로 제강슬래그 > 무처리 > 석회석을 처리한 순서로 제강슬래그 처리토에서 가장 높게 나타났다(그림 9).

전기전도도는 앞서 설명한 봐와 같이 담수답의 일반적인 특성으로 시간이 경과할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 무처리 > 석회석 > 제강슬래그를 처리한 순으로 제강슬래그 처리토가 가장 낮은 전기전도도를 보였다.



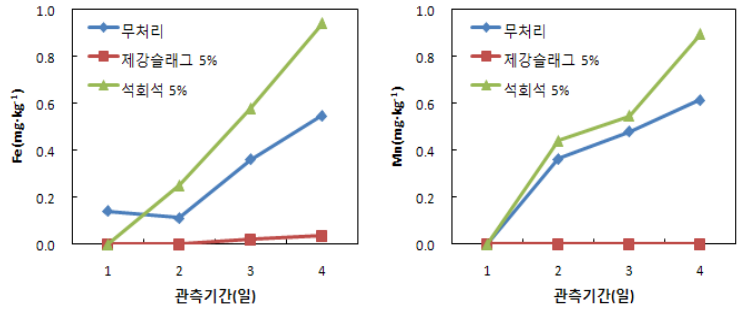
(a) pH 변화 (b) 전기전도도(EC) 변화

그림 9. 각 컬럼 내 토양수의 pH 및 전기전도도 변화(단일성분 오염토양)

3.4.3 각 컬럼 내 토양수의 가용성환원물질(Fe, Mn)의 변화

관측기간동안 각 컬럼 내 토양수의 가용성환원물질인 철(Fe)과 망간(Mn)성분은 제강슬래그 처리토를 제외한 무처리와 석회석 처리토 모두 시간이 경과할수록 급격하게 증가하는 경향을 나타내어 환원상태로 진행됨에 따른 일반적인 담수답의 특성을 나타내었으나 제강슬래그를 혼합한 처리토의 토양수는 가용성 환원물질의 농도가 가장 낮았고 거의 용출되지 않았다(그림 10).

이러한 결과는 제강슬래그로 혼합한 처리토가 다른 무처리 및 석회석 처리토에 비해 pH가 가장 높았고 전기전도도값이 가장 낮게 나타났던 결과로 유추할 수 있었다.



(a) 철(Fe) (b) 망간(Mn)

그림 10. 각 컬럼 내 토양수의 가용성 환원물질의 변화(복합성분 오염토양)

3.4.4 각 컬럼 내 토양수의 중금속 용출 특성

○ 카드뮴

관측기간 중 무처리 토양의 토양수는 1일과 2일에서 가장 높은 카드뮴이 용출되었고, 이에 비해 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토의 토양수는 상대적으로 아주 낮은 농도가 관찰되었다(그림 11). 관

측기간동안 무처리, 제강슬래그 그리고 석회석 처리토의 총 용출농도를 비교해 보면 각각 0.870μg L^{-1}, 0.233μg L^{-1}, 0.177μg L^{-1}으로 용출된 농도는 매우 낮았으나 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토는 무처리의 총 용출농도를 기준으로 73%와 79% 이상의 높은 저감율을 보였다(그림 12).

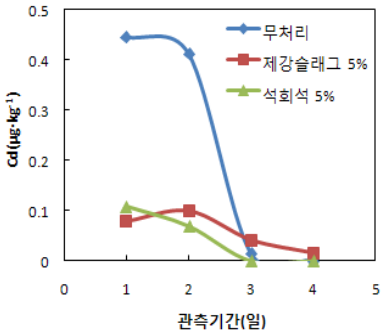


그림 11. 토양수의 카드뮴 용출농도

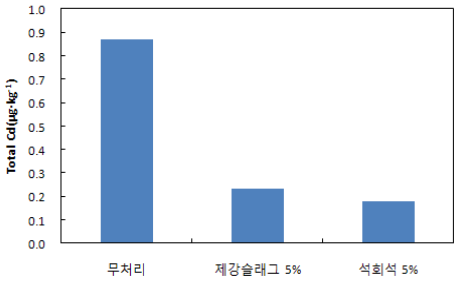


그림 12. 관측기간동안 채취된 토양수의 카드뮴 총 용출농도

○ 아연

관측기간 중 무처리의 토양수는 1~2일에서 가장 높은 아연이 용출되었고, 이에 비해 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토의 토양수는 상대적으로 아주 낮은 농도가 관찰되었다(그림 13). 관측기간동안 무처리, 제강슬래그 그리고 석회석 처리토의 총 용출농도를 비교해 보면 각각 140.279μg L^{-1}, 56.633μg L^{-1}, 82.418μg L^{-1}으로 아연의 오염물질배출허용기준이 1000μg L^{-1}인 것을 감안할 때, 용출 농도는 매우 낮았으나 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토는 무처리의 총 용출농도를 기준으로 각각 59%와 41% 이상의 저감율을 보였다(그림 14).

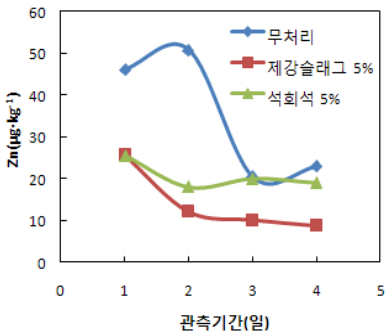


그림 13. 토양수의 아연 용출농도

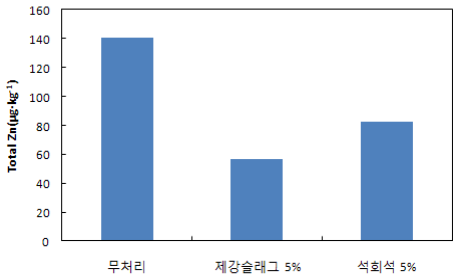


그림 14. 관측기간동안 채취된 토양수의 아연 총 용출농도

○ 비소

각 컬럼 내 토양수의 비소성분은 앞에서 서술한 다른 중금속 성분들에 비해 상이한 특성을 나타내었는데, 카드뮴과 아연성분들은 관측기간 초기인 1~2일에서 가장 높은 농도를 보인 후 급격하게 농도가 감소되었던 것에 반해 비소성분은 시간이 경과할수록 각 컬럼 내 토양수 모두 지속적으로 증가하는 경향을 보였다(그림 15). 이는 토양수를 채취한 기간 동안 컬럼 내 토양산화환원전위가 급격하고 지속적으로 저하되었기 때문으로 판단되었다. 즉 담수 후 각 컬럼 내 토양환경이 환원상태로 진행됨에 따라 혐기성 상태나 환원상태에서 그 이동성이 증가하는 비소의 일반적인 특성이 반영된 결과로 예상되었다.

그러나 각 안정화 재료로 처리한 혼합토는 무처리에 비해 낮은 비소농도를 나타내었으며, 관측기간동안 관찰된 비소의 총 용출농도를 비교해 보면, 무처리, 제강슬래그 그리고 석회석처리토가 각각 317.207 μg L^{-1}, 195.933μg L^{-1}, 269.678μg L^{-1} 으로 제강슬래그를 적용한 처리토에서 약 40%의 가장 높은 저감율을 나타내었다(그림 16).

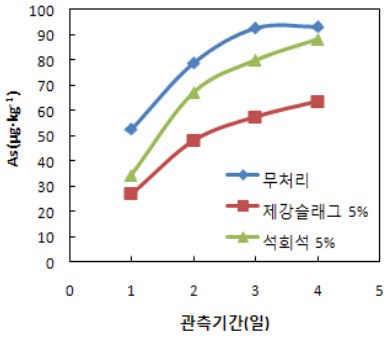


그림 15. 토양수의 비소 용출농도

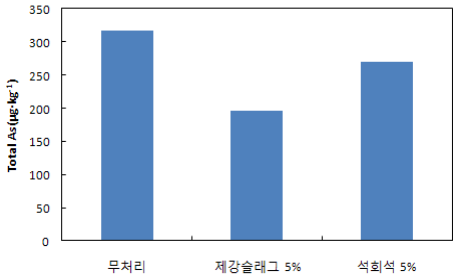


그림 16. 관측기간동안 채취된 토양수의 비소 총 용출농도

3.5 각 컬럼 내 침출수의 중금속 용출 특성

각 컬럼 하부에서 침출되는 침출수에 대해서 중금속 성분을 분석하였으며, 그 결과를 다음과 같이 대상오염토양별로 정리하여 나타내었다. 이때 각 침출수의 오염정도와 처리제제의 중금속 저감효과를 검토하기 위해 환경보전법상의 수질기준을 적용하였는데, 대상오염토양이 농경지 토양인 것을 감안하여

아연(Zn)을 제외한 오염물질인 카드뮴(Cd), 비소(As)에 대해서는 환경보전법상의 지하수수질기준(농업용수)을 적용하였으며, 지하수수질기준이 적용되어 있지 않은 아연(Zn)에 대해서는 오염물질배출허용기준(청정지역)을 적용시켜 검토하였다.

3.5.1 카드뮴

관측기간동안 각 컬럼에서 채취한 침출수 내 카드뮴은 모두 지하수 수질기준인 10mg L^{-1}이하로 아주 낮은 농도로 용출되었으나 제강슬래와 석회석으로 처리한 혼합토의 침출수 모두 무처리 보다 카드뮴 성분이 낮게 검출되었으며, 3PV 이후부터는 거의 검출되지 않는 것으로 나타났다(그림 17). 무처리, 제강슬래그 그리고 석회석 처리토의 카드뮴 총 용출농도를 비교해 보면 각각 14.587μg L^{-1}, 1.949μg L^{-1}, 3.726μg L^{-1}으로 무처리의 총 용출농도를 기준으로 86%와 74% 이상의 높은 저감율을 보였다(그림 18).

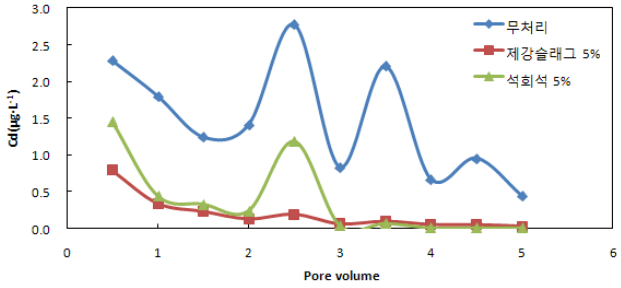


그림 17. 각 컬럼 내 침출수의 카드뮴 변화

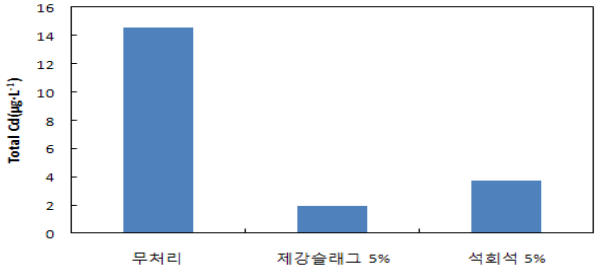


그림 18. 관측기간동안 채취된 침출수의 카드뮴 총 용출농도

3.5.2 아연

관측기간동안 각 컬럼에서 채취한 침출수 중 무처리의 경우는 3.5PV에서 아연이 오염물질 배출허영기준(1000mg L^{-1})을 초과하였으나 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토의 침출수는 모두 무처리보다 낮았고 오염기준이하의 농도가 관찰되었다(그림 19). 각 컬럼 내 아연의 총 용출농도는 무처리 3,620μg L^{-1}, 제강슬래그805μg L^{-1}, 석회석 1,142μg L^{-1}으로 무처리의 총 용출농도와 비교해 볼 때, 제강슬래그와 석회석의 아연처리효율은 각각 77%와 68%로 높은 저감율을 보였다(그림 20).

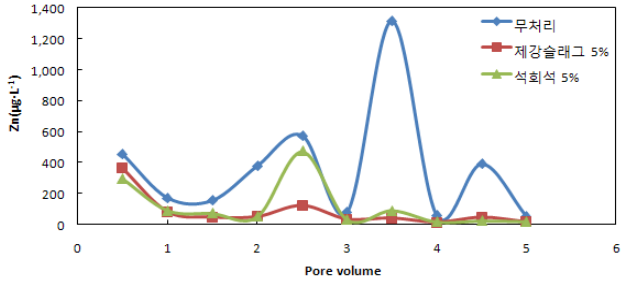


그림 19. 각 컬럼 내 침출수의 아연 변화

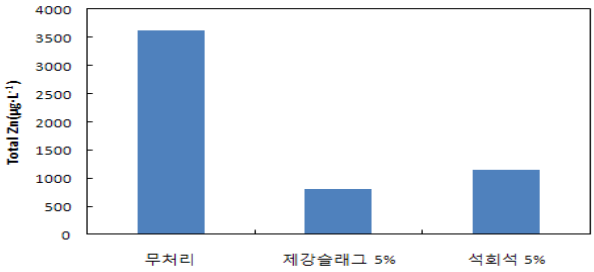


그림 20. 관측기간동안 채취된 침출수의 아연 총 용출농도

3.5.3 비소

관측기간동안 각 컬럼에서 채취한 침출수는 모두 지하수수질기준인 50mg L-1이하로 아주 낮게 비소가 검출되었으나 무처리의 경우 앞에서 서술한 다른 중금속 성분과는 다르게 관측기간동안 지속적으로 비소농도가 증가하는 것으로 나타났다(그림 21). 이는 일반적으로 비소가 환원상태에서 이동성이 높은 형태로 전환되는 특성에 기인한 것으로 판단되었다. 반면 제강슬래그와 석회석으로 처리한 혼합토의 침출수는 관측기간동안 무처리의 침출수보다 비소가 낮게 검출되었으며, 시간이 경과할수록 비소농도가 급격하게 낮아지는 경향을 보였다(그림 21).

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 저감율로 제강슬래그가 가장 높았으나(그림 22), 다른 중금속에 대한 처리효율에 비해 가장 낮았다.

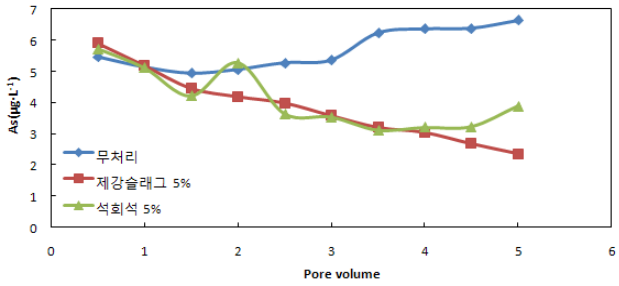


그림 21. 각 컬럼 내 침출수의 비소 변화

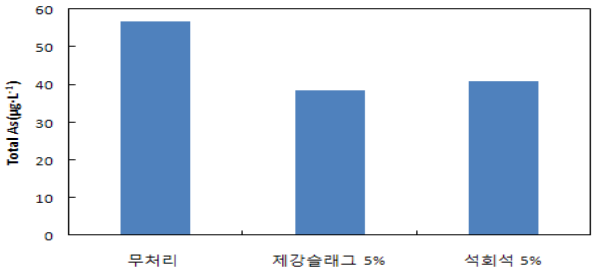


그림 22. 관측기간동안 채취된 침출수의 비소 총 용출농도

4. 결 론

중금속으로 오염된 논토양을 복원하기 위하여 토양개량법을 적용시 그 효과를 검토하기 위하여 담수답의 특성을 고려한 실내모형(컬럼)실험을 실시하였으며, 그 결과들을 정리하면 다음과 같다.

○ 각 안정화 재료(석회석, 제강슬래그)들로 처리한 컬럼 내 토양에 담수를 실시한 후, 컬럼 내 토양산화환원전위는 급격하게 낮아졌고, 토양수 내 가용성환원물질인 철과 망간성분들의 용출농도가 증가하는 일반적인 담수답 토양의 특성인 환원상태를 나타내었다.

○ 각 칼럼에서 채취한 토양수 및 침출수에 대한 중금속 분석결과, 안정화재료를 적용시킨 처리구 모두 무처리에 비해 낮은 농도를 나타내었고, 특히 양이온의 중금속 성분인 카드뮴과 아연에 대하여 상당히 높은 처리효율을 보였다. 그러나 비소의 경우는 다른 중금속 성분보다 상대적으로 낮은 처리효율을 보였으며, 안정화 재료 중 비소저감에 아주 효과적인 성분인 철성분을 다량 함유한 제강슬래그가 가장 좋은 효과가 관찰되었다.

○ 대조구(무처리)에서 채취한 토양수 및 침출수 내 비소의 경우는 관측기간 초기에 가장 높은 농도가 용출되었던 다른 중금속 성분과 달리 시간이 경과할수록 환원상태에서 그 용해도 및 이동성이 증가하는 비소의 일반적인 특성에 의해 용출농도가 증가하는 것으로 나타났다.

이상을 종합해 볼 때, 비소가 포함된 중금속 오염 논토양을 복원하기 위한 토양개량법을 적용하기 위해서는 비소에 대한 주의가 보다 필요할 것으로 판단되었으며, 토양환경이 환원상태로 유지되는 논토양의 담수기간을 고려한 안정화재료의 적용 및 적절한 처리시공 등이 이루어 져야 될 것으로 예상되었으며, 비소 처리에 있어서 일반적인 중금속 안정화 재료인 석회석뿐만 아니라 산업부산물인 제강슬래그도 아주 효과적일 것으로 판단되었다.

본 연구는 2009년도 한국광해관리공단의 “토양오염복원 실시설계”과제 중 하나로 지원되어 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 농촌진흥청(2000), 토양 및 식물체분석법.
2. 임제빈, 정태섭, 김혜영(1996), 산성비에 의한 토양중의 이온용출에 관한 연구, 대한환경공학회지, 18권 7호, pp.853-866.
3. 전관수, 오세은(2002), 휴폐광 중금속 오염토양의 안정화 처리방안에 관한 연구, 대한토목학회지, 제22권 1-B, pp.67-80
4. 정구복, 김원일, 박광래, 윤순강(2001), 폐금속광산 주변 논토양 중 중금속의 수직분포 특성, 한국환경농학회지, 20권 4호, pp.297~302
5. 정진해(2005), 토양학, 부민문화사
6. 조성진(2002), 토양학, 향문사
7. 한국농촌공사(2008), 토양오염과 농작물오염의 상관관계 연구 보고서.
8. 환경부(1999), 토양오염공정시험방법.
9. 환경부(2000a), 수질오염공정시험법.
10. 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.
11. 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.
12. Darren shaw(2006), "Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH

conditions", Engineering Geology 85, pp.158~164
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. J. Murase, M. Kimura(1997), "Anaerobic reoxidation of Mn2+, Fe2+, S0 and S2- in submerged paddy soils", Biol Fertil Soil 25, pp.302~306
17. 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.
18. 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.
19. Marika Kaasalainen, Markku Yli-Halla(2003), “Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils”, Environmental Pollution 126, pp.225-233.
20. 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.
21. U.S. EPA(2008), "Green Remediation; Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites, EPA 542-R-08-002.