

현장실증시험을 통한 중금속 오염농경지의 안정화처리공법 효과비교 A Comparison on Effect of Stabilization Methods for Heavy Metal contaminated Farm Land Soil by the Field Demonstration Experiment

유 찬¹⁾, Chan Yu, 윤성욱²⁾, Sung-Wook Yun, 이정훈³⁾, Jung-Hoon Lee, 최승진⁴⁾, Seung-Jin Choi, 최덕용⁴⁾, Duck-Yong Choi, 이지민⁴⁾, Ji-Min Yi

¹⁾ 경상대학교 지역환경기반공학과 부교수, Associate Professor, Dept. of Agricultural Engineering, Gyeongsang National University

²⁾ 경상대학교농공학과대학원, Ph. D. course in Graduate School, Gyeongsang National University

³⁾ 경상대학교농공학과대학원, M. S. course in Graduate School, Gyeongsang National University

⁴⁾ 한국광해관리공단, Mine Reclamation Corp.

SYNOPSIS : A long-term field experiment of the selected stabilization methods(Cover system, full range and upper range treatment) was conducted to reduce the heavy metal mobility in farmland soil which was contaminated by heavy metals around abandoned mine site. Field experiments were established on the contaminated farmland with the wooden plate and filled with treated soil, which was mixed with lime stone and steel reforming slag except on control plot. Soil samples were collected and analyzed during the experiment period(about 4 months) after the installation of the plots. Field demonstration experiments results showed that the cover system and the full range treatment of the selected stabilization methods applied to the application ratio of lime stone 5% and steel refining slag 2% were effective for immobilizing heavy metal components in contaminated farmland soil.

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

1. 서론

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 적용함으로써 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 기

대할 수 있다.

그러나 최근까지 안정화 공법과 관련된 국내의 연구는 특정 중금속 성분의 저감효과에 관련되어 실내 시험을 통한 안정화 처리제재의 선정과 그 적정 처리량 결정에 집중되어 있었으며, 실제 현장의 오염토양을 복원하기 위하여 현장지역의 여러 가지 특성 등이 직접적으로 반영되고, 토양개량법을 효과적으로 적용하기 위하여 고안된 설계시공 방안들에 대한 현장적용성을 평가한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 실제 광해로 인한 중금속 오염농경지에 대하여 효과적으로 토양개량법을 적용하기 위해 3가지 처리방안들에 대한 현장실증시험을 실시하였으며, 그 결과를 수록하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 현장실증시험 수행 지역(연구대상지역)

현장실증시험은 충청남도에 위치한 ○○광산 주변의 광해로 인하여 오염된 것으로 확인된 농경지를 대상으로 수행하였으며, 현장실증 시험구 설치 위치는 기존의 정밀조사 결과를 바탕으로 표토 및 심토가 다양한 중금속(Cd, Pb, Cu, Zn, As)으로 오염되고 장비 진입등 시공성을 확보할 수 있는 필지로 선정하였고, 그 자세한 위치는 <그림 1>과 같다.



그림 1. 현장적용성 평가지점 위성사진

현장실증시험이 수행될 지점에 대해서는 처리구가 설치되기 전 각 지점의 토양을 채취하여 관련시험 방법에 따라 이화학적 특성 및 중금속 오염농도를 분석하였다.

2.2 현장실증시험 수행 방법

2.2.1 안정화재료 선정

본 연구에서 오염토양 내 오염성분을 처리하기 위한 안정화(stabilization) 처리재료는 탄산칼슘(CaCO_3)을 주 처리재료로 사용하였고, 제철소에서 제강작업 시 발생하는 부산물인 제강슬래그를 보조처리재료로 일정 비율로 혼합하여 사용하였다.

이상의 안정화 재료들에 대해서는 관련분석방법에 따라 기본적인 이화학적 특성과 XRF분석을 실시하여 선정된 안정화 재료 내 주요 구성성분 및 중금속 저감성분들의 함량을 알아보았다.

2.2.2 현장실증시험 처리구 설치

현장실증시험 처리구는 안정화재료의 적용비율을 달리한 3가지 처리공법(복토(환토)공법, 전구간처리,

표층처리)과 대조구(무처리)를 포함하여 총 10개의 처리구를 설치하였다.

현장 실증시험용 처리구 설치방법은 <그림 2>에 나타난 처리구 설치 개념도와 같이 불투수성 (합판) 재료로 너비 2.0m 및 폭 2.0m 로 하고 복토(환토)공법과 대조구는 깊이 60cm 그리고 표층처리 및 전구간 처리공법의 처리구는 깊이 100cm 로 기본 틀을 제작한 후, 복토(환토)공법의 경우에는 원지반 오염토양을 20cm 굴착 후 기본 틀을 설치하고 굴착된 원지반 오염토양을 안정화제로 처리한 후에 다시 기본 틀 내에 20cm 깊이로 되메우기를 하여 안정화층을 형성시킨 후, 그 위에 토취장에서 반입된 양질의 복토제를 40cm 복토하여 단면을 구성하였다(그림 2(a)). 전구간 처리공법은 원지반 오염토양을 60cm굴착 후 기본 틀을 설치하고 굴착된 원지반 오염토양을 안정화제로 처리한 후에 다시 기본 틀 내에 60cm 깊이로 되메우기를 하여 안정화층을 형성시킨 후, 그 위에 토취장에서 반입된 양질의 복토제로 40cm 복토하여 단면을 구성하였으며(그림 2(b)), 표층처리공법은 오염 지반을 60cm굴착 후 기본 틀을 설치하고 그 최하부의 깊이 40cm는 굴착된 원지반 오염토양을 안정화제로 처리하지 않고 그냥 되메우기를 하여 오염토층을 형성시켰으며, 그 상부에는 깊이 20cm로 굴착된 원지반 오염토양 중 나머지를 안정화제로 처리한 후에 되메우기를 하여 안정화층을 형성시킨 다음 그 위에 토취장에서 반입된 양질의 복토제로 40cm를 복토하여 단면을 구성하였다(그림 2(c)). 이때 모든 처리구 내 형성된 안정화층, 오염토층 그리고 복토층의 중간 지점에 토양수분채취구를 설치하여 관측기간동안 토양수의 채취가 용이하도록 하였다.

또한 비교구(대조구)에 사용된 기본 틀은 복토(환토)공법에 적용된 기본 틀의 제원과 동일하지만 60cm 전체를 원지반 오염토양을 안정화처리를 하지 않고 그냥 되메우기하여 단면을 형성해 주어 각 처리공법별 특성들을 비교 검토할 수 있도록 하였다(그림 2(d)).

이상의 방법으로 총 10개 처리구에 <표 1>과 같이 각 처리공법별로 복토층, 안정화층, 오염토층 등을 처리하였으며, <그림 3>은 실증시험용 처리구를 설치하는 과정을 나타낸 것이다.

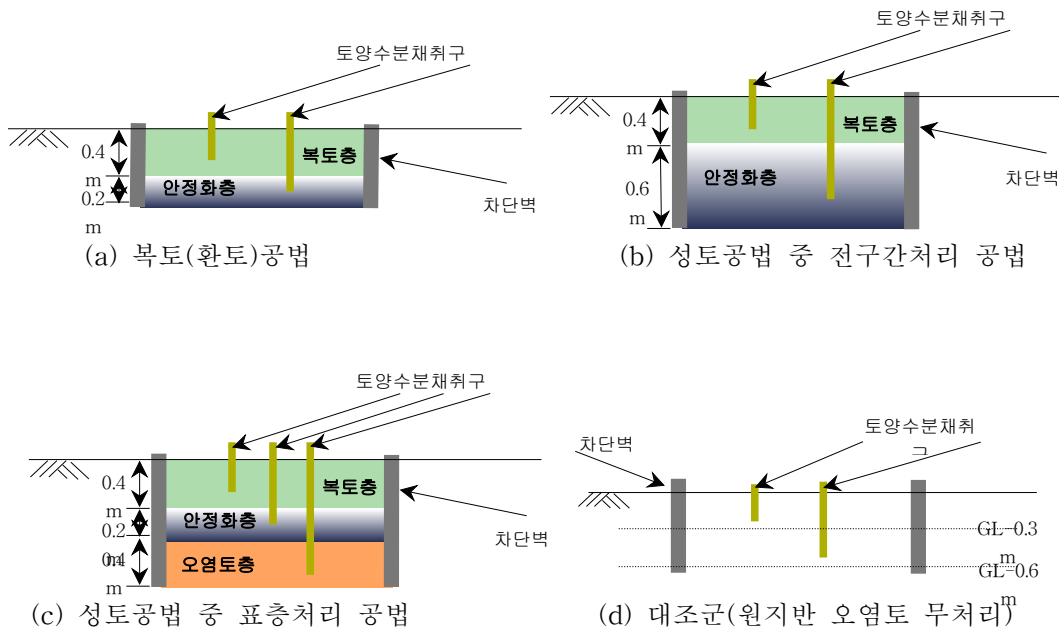


그림 2. 현장 처리구 설치 단면도



그림 3. 실증시험용 처리구 설치 장면

표 1. 각 처리구별 처리공법 적용 및 안정화 재료 적용비율

구분	공 법	안 정 화 제 비 율	비 고
처리구 1	복토(환토) 공법	석회석 5%, 제강슬래그 0.5%	○안정화층 20cm ○복토(환토)층 40cm
처리구 2		석회석 5%, 제강슬래그 1.0%	
처리구 3		석회석 5%, 제강슬래그 2.0%	
처리구 4	전구간 처 리	석회석 5%, 제강슬래그 0.5%	○오염토 전구간 안정화제 처리 • 복토층(비오염토) 40cm • 안정화층 60cm
처리구 5		석회석 5%, 제강슬래그 1.0%	
처리구 6	표 층 처 리	석회석 5%, 제강슬래그 2.0%	○표층 20cm만 안정화제 처리 • 복토층(비오염토) 40cm • 안정화층 20cm • 오염토층 40cm
처리구 7		석회석 5%, 제강슬래그 0.5%	
처리구 8		석회석 5%, 제강슬래그 1.0%	
처리구 9	대조군	석회석 5%, 제강슬래그 2.0%	○오염토만을 처리(60cm)
처리구 10		-	

2.2.3 각 처리공법별 중금속 처리효과 검토 방안

관측기간 동안 현장에 각 처리공법별로 설치된 각 실증 시험용 처리구의 중금속 처리효과와 안정화층 상부 복토재로 사용한 토양에 대한 중금속 영향을 다음과 같은 방안으로 검토하였다.

○ 각 처리공법별 안정화 재료의 적용에 대한 적절성

본 연구에서 사용된 주요 중금속 안정화 재료는 염기성분인 칼슘(Ca)을 다량 함유하고 있는 석회석으로 각 처리공법별로 오염토양에 안정화 재료가 적절하게 적용되었는지에 대해서 각 처리구 내 형성된 안정화층 토양을 일정한 간격으로 채취하여 pH와 칼슘성분의 함량을 분석하여 검토하였다.

○ 복토재에 대한 중금속 영향 검토

안정화층 및 오염토 상부에 형성된 복토재의 경우 관측기간동안 모세관 현상 등으로 인한 하부 안정화층 및 오염토층 내 중금속 오염성분의 영향을 검토하기 위하여 일정한 간격으로 각 처리구 내 상부에 형성된 복토층 토양과 토양수를 채취하여 토양오염공정시험 및 수질오염공정시험법을 따라 대상오염토양의 주요 오염성분인 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn) 그리고 비소(As)등을 분석하여 관찰하였다.

○ 각 처리공법별 중금속 처리효과

일반적으로 중금속 오염농도를 분석할 때 사용하는 우리나라의 토양오염공정시험방법은 가용성 분석

물질(Cd, Cu, Pb, As)에 대해서는 0.1N염산추출법(As는 1N염산추출법)을 이용하고, 전함량 분석물질에 대해서는 왕수(염산+질산)를 이용하여 토양을 완전 분해한 후 그 농도를 분석하도록 되어 있다. 가용성 분석대상물질을 용출하는 0.1N 염산용액과 1N 염산용액은 그 pH의 이론적 농도가 각각 pH=1과 pH=0으로 아주 낮은 편이며, 특히 가용성분석대상물질(Cd, Cu, Pb, As) 중 카드뮴(Cd)은 0.1N 염산추출법에 의하여 전함량의 최대 85%까지 용출될 수 있다고 보고되었다(최이송, 2001). 또한 전함량 분석을 위해 이용하는 왕수(염산+질산)도 토양을 분해 할 정도로 강한 산(acid)이라고 할 수 있다.

이러한 강산성용액을 사용하는 토양 중금속 추출방법은 실제 지하수로 용출될 수 있는 토양 내 오염성분들의 이동성(Mobility)과 식물이용도(bioavailability)를 나타내기에는 어려운 것으로 보고되었다(정구복, 2000; Hartley, 2004).

따라서 우리나라 토양공정시험법으로 토양 내 여러 가지 형태로 존재하는 오염성분 중 용해도가 높은 형태를 저감물질을 혼합하여 상대적으로 낮은 용해도를 갖는 형태로 전환시키는 토양개량공법의 효과를 검토하기에는 어려울 것으로 예상되었다.

이러한 문제점으로 본 연구에서는 각 처리공법별로 적용된 처리구 대하여 토양 내 중금속 존재형태들을 알아봄으로써 중금속 처리효과를 검토하였다. 중금속의 존재형태는 중금속을 함유한 매개체의 화학적 및 지질학적 환경에 따라 흡착, 이온교환, 침전, 공침, 착화합물 등의 여러 가지 형태로 토양내에 존재할 수 있기 때문에 오염물질의 잠재적인 용출 가능성과 그에 따른 이동, 변형 및 위해성에 관한 정보를 제공하여 준다. 일반적으로 토양 내 중금속 성분들은 존재형태와 분포특성에 크게 영향을 받는데 존재하는 형태와 결합력의 세기에 따라 크게 5가지 형태로 분류할 수 있다(표 2).

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 주요 오염물질인 비소, 납, 카드뮴, 아연 등을 관련 연속추출법을 이용하여 중금속 존재형태들을 알아보았으며, 이때 중금속 오염성분 중 비소의 경우는 다른 일반 중금속과 달리 상이한 거동을 나타내는 특성을 고려하여 2가지 연속추출법을 적용시켜 비소를 제외한 일반 중금속성분에 대해서는 BCR법을 이용하여 그 분획특성을 조사하였고(Ariza et al., 2000), 비소는 Tessier(1979), Huerta-Diaz(1992), Hoffman(1981), Schuman(1983), Lord(1982) 등이 제시한 연속추출방법을 종합하여 La Force(2000)에 의해 제시된 비소연속추출방법을 이용하였다.

표 2. 토양 내 중금속 성분의 존재형태

구분	Step	존재형태	특징
식물이용성 중금속 (Bioavailable)	1	Exchangeable 결합태	토양 내 이온 변화 등에 쉽게 추출 가능한 형태
	2	Carbonate 결합태	토양 내 결합력이 약하고 이동성 높아 흡수가 쉬움
비이용성 중금속 (Non-bioavailable)	3	Reducible phase (Fe-Mn oxide 결합태)	토양 입자 사이에 작은 덩어리나 응고됐거나 접촉된 형태 또는 단순히 토양 입자에 둘러 싸여진 형태로 자연계에서 환원된 조건에 의해 열역학적으로 불안정한 형태
	4	Oxidizable (유기물 결합태)	산화 조건에서 유기물의 분해에 의해 용해도가 증가되는 형태
	5	광물 내 결합태	토양입자의 결정구조 내에 존재하며 자연계에서는 추출이 불가능한 형태

2.3 토양 및 토양수 시료 채취 및 분석방법

2.3.1 토양 및 토양수 시료 채취방법

각 처리구 내 상부에 형성된 복토층 토양에 대해서는 처리구 설치 후, 50일 동안은 10일 간격으로 6회에 걸쳐 시료를 채취하고 그 이후 나머지 기간 동안 2회의 시료채취를 실시하여, 총 8회의 복토층 내 토양의 시료를 채취하였으며, 안정화 재료로 처리한 안정화층 토양에 대해서는 각 처리구별로 안정화재료를 적용하기전 오염토양과 각 처리공법별로 안정화 재료를 적용한 후 4개월이 경과한 처리구 내 형성된 안정화층 토양을 각각 채취하여 총 2회의 시료채취를 실시하였다.

각 처리구 내 형성된 복토층과 안정화층에 존재하는 토양수의 경우는 관측기간동안 발생할 때 마다 처리구 내 설치한 수분채취구를 통하여 채취를 하였는데, 연구 수행기간이 동절기로서 낮은 기온과 강수부족 등으로 인하여 강우현상만을 의존하기에는 한계가 있을 것으로 판단됨에 따라 관측기간동안 각 처리구 마다 인공적으로 일정량의 물을 지속적으로 가하여 토양수의 발생과 그 채취가 용이하도록 하였다.

2.3.2 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°C에서 하루 동안 회화기를 이용하여 연소한 후 강열감량 값을 측정하여 조사하였다.

○ 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)

비소를 제외한 중금속 성분(카드뮴, 납, 구리, 아연)들의 경우는 <그림 4(a)>에서와 같이 0.11M acetic acid를 가하여 치환성 및 carbonate 결합태 중금속성분(exchangeable+acidic phase)을 침출하고, 나머지 토양에 0.1M NH₂OH·HCl용액을 가하여 Fe/Mn oxide 결합태 중금속성분(reducible phase)을 침출한 후 30% H₂O₂를 가하여 85°C에서 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 0.2µm cellulose acetate membrane filter로 여과 후 유도결합플라즈마 발광광도계(Inducible coupled plasma)로 정량하여 중금속 함량을 측정하였다.

비소의 경우는 100mesh로 사분한 토양시료에 1M MgCl₂를 가하여 Water-soluble 및 exchangeable 형태를 침출한 후, 원심분리기를 이용하여 토양시료와 침출액을 분리하고 0.2 μ m cellulose acetate membrane filter로 여과하여 그 침출액을 측정용기에 넣고 증류수로 남은 토양시료를 세척한 후, 다음 단계의 침출액을 가하는 방식으로 <그림 4(b)>에 나타난 절차로 결합 형태별 비소성분을 침출시켜 유도결합플라즈마 발광광도계(Inducible coupled plasma)를 이용하여 측정하였다.

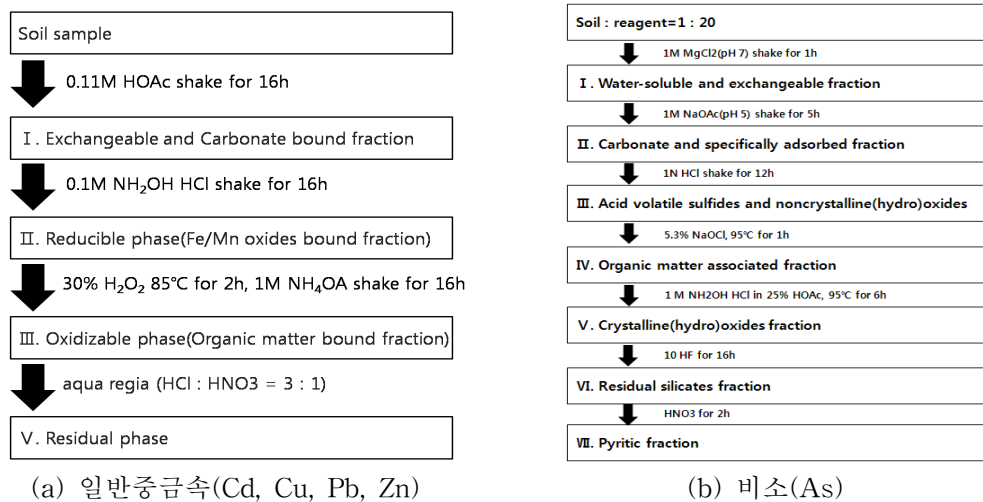


그림 4. 중금속 연속추출방법

2.3.3 토양수(수질시료) 분석방법

현장처리구에서 채취한 토양수 및 침출수에 대해서는 공극크기 0.45 μ m 의 여과지(MFS A045A047A)로 진공펌프(GAST DOA-P704-AA)를 이용해서 여과한 후, 수질오염공정시험법의 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 때 까지 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 대상오염토양 및 복토재의 이화학적 특성 및 중금속 농도

현장 시험용 처리구가 설치될 10개 지점에서 채취한 토양에 대해 이화학적 특성과 기존의 정밀조사에서 확인된 오염성분인 비소(As), 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)의 함량을 각각 관련 시험방법에 준하여 분석하였으며, 또한 복토재로 사용된 토양에 대해서도 이화학적 특성과 토양오염공정시험법에 준한 중금속 분석을 실시하여 복토재로서의 적절성 및 이후 관측기간동안 하부 안정화층 및 오염토층 내 중금속 성분의 영향을 검토하였다.

현장 시험용 설치구가 설치될 10개 지점에서 채취한 토양의 이화학적 특성과 중금속분석 결과를 <표 3>에 나타내었다. 대상오염토양의 토성은 상대적으로 모래함량 보다 실트를 많이 함유하고 있는 양토(Loam)로 나타났다. 토양 pH는 모두 7.10 이상으로 우리나라 일반적인 농경지 토양의 pH 적정범위인

6.0~6.5보다 다소 높은 알칼리도를 보였으며, 염기치환용량(CEC)은 모두 $21\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 이상 이었고 치환성칼슘(Ex. Ca)은 $2.33\sim 4.56\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 으로 우리나라 일반적인 농경지토양의 적정범위인 $5.0\sim 6.0\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 보다 다소 낮게 나타났다.

대상 오염토양의 중금속 분석결과는 대부분의 시료에서 구리(Cu)를 제외한 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn) 등이 토양환경보전법상의 대책기준을 훨씬 초과하는 것으로 나타나 현장 처리구의 설치위치는 적당하였다고 판단되었다. 다만 처리구마다 각 중금속 성분의 농도에 차이가 있는 점은 상호 처리효율 비교 시에 어려움이 있을 것으로 예상되었다.

표 3. 대상오염토양의 이화학적 특성 및 중금속분석결과

적용공법	구분	pH	CEC ($\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$)	Ex.Ca ($\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$)	중금속 함량(mg Kg^{-1})					토성	
					Cu	Cd	Pb	As	Zn		
복토 (환토) 공법	1	7.26	29.92	2.88	9.52	31.48	1,126	4.48	5,588	Loam	
	2	7.27	28.6	3.18	9.50	31.95	1,030	4.31	5,776		
	3	7.43	27.28	2.71	5.02	28.83	1,194	10.66	5,738		
성토 공법 (전구간)	4	7.41	27.94	2.91	18.64	28.63	1,633	10.76	4,842	Loam	
	5	7.51	31.24	4.09	4.48	23.47	573	6.91	4,070		
	6	7.27	21.78	2.56	26.39	20.93	955	50.70	4,080		
성토 공법 (표층)	7	표토	7.18	23.15	2.99	1.38	23.43	493	6.79	4,606	Loam
		심토	7.10	26.18	3.27	22.80	37.20	1,793	21.54	4,928	
	8	표토	7.42	21.12	2.72	5.28	11.04	378	32.37	3,684	
		심토	7.13	28.6	3.34	12.21	32.96	1,753	4.56	5,826	
	9	표토	7.30	27.72	2.84	N.D	22.75	801	27.99	4,708	
		심토	7.13	28.6	4.56	10.48	26.16	3,062	14.29	6,086	
대조구	10	표토	7.57	28.16	2.95	9.12	23.20	1,825	25.04	8,108	Loam
		심토	7.39	26.43	3.12	N.D	4.63	496	1.79	4,704	
N.D		불 검 출									
		토양오염 우려기준 초과									
		토양오염 대책기준 초과									

현장 시험용 처리구 내 복토재로 사용한 토양의 이화학적 특성 및 중금속 분석결과를 <표 4>에 나타내었다. 복토재의 토성은 모래함량이 상대적으로 많은 사양토(sandy loam)로 나타났으며, 토양 pH는 5.13으로 논토양의 pH 적정범위인 6.0~6.5보다 낮은 약산성을 보였고, 염기치환용량(CEC)은 $17.65\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$, 치환성칼슘(Ex.Ca)은 $2.33\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 으로 논토양의 적정범위인 $5.0\sim 6.0\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 보다 낮았다. 그리고 토양오염공정시험법에 의한 중금속 분석결과 오염기준을 초과하는 중금속 성분은 없는 것으로 나타났다.

표 4. 선정된 복토재의 이화학적 특성 및 중금속분석결과

구분	pH	CEC ($\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$)	Ex.Ca ($\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$)	중금속 함량(mg Kg^{-1})					토성	
				Cu	Cd	Pb	As	Zn		
복토재	5.13	17.65	2.33	ND	ND	15.83	2.46	105.70	Sandy loam	
N.D		불 검 출								
		토양오염 우려기준 초과								
		토양오염 대책기준 초과								

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 유

용한 성분들의 함량을 알아보았고, 그 결과를 <표 5>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. 제강슬래그에 다량 함유된 철성분은 토양 내 다양한 중금속 성분들에 대해서 가장 좋은 저감효과를 나타낸 성분인 것을 감안할 때(Kumpiene, 2008), 산업부산물인 제강슬래그를 석회석과 함께 중금속 안정화 처리재료로써 적용한다면, 비소(As), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 등으로 오염된 본 대상오염토양을 처리함에 있어서 매우 효과적일 것으로 예상되었다.

표 5. 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 각 처리공법별 처리구 내 오염토 및 안정화층 토양의 pH 및 칼슘(CaO)함량

현장실증시험 처리구 설치 후 부터 각 처리구 내 오염토양 및 안정화층 토양 pH를 관측기간동안의 평균값들을 기준으로 <그림 5>에 나타내었다. 각 처리구 내 토양의 pH는 대조구(무처리)보다 안정화처리재료를 적용시킨 처리구에서 모두 pH=7.50이상으로 뚜렷하게 높은 경향을 나타내었으며, 동일한 혼합비(5%)를 적용시킨 석회석에 제강슬래그의 혼합비가 증가할수록 상대적으로 다소 높은 pH를 보였다. 그리고 각 처리구에 적용시킨 처리공법들 중 성토공법의 전구간처리를 적용시킨 안정화층 토양이 다른 처리공법보다 높은 pH를 나타내었다.

대부분의 양이온성 중금속 성분들이 토양의 pH가 상승되면 토양 내 상대 음이온과 침전하여 토양 내 이동성(Mobility) 및 식물의 이용도(bioavailability)가 낮은 형태로 전환된다는 특성을 고려하여 볼 때(Kaasalainen, 2003), 대조구(무처리)에 비해 각 처리공법별로 안정화재료를 적용시킨 처리구들은 상대적으로 높아진 pH에 의해 토양 내 양이온의 중금속 오염성분들(Cu, Cd, Pb, Zn)의 안정화가 예상되었다.

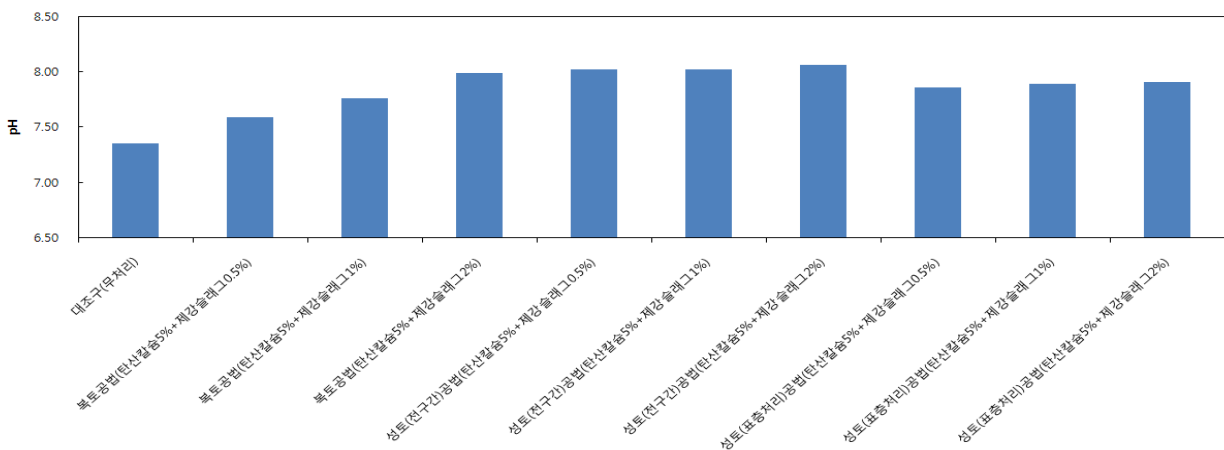


그림 5. 각 처리구별 오염토양 및 안정화층 토양의 pH

처리공법별 각 처리구 내 안정화재료의 처리전과 후의 안정화층 토양의 칼슘(CaO)함량변화를 대조구(무처리)와 비교하여 <그림 6>에 나타내었다. 각 처리구 내 토양의 칼슘(CaO)함량은 안정화재료를 적용 후 대조구(무처리)에 비해 크게 증가하였으며, 안정화재료의 적용 전 칼슘(CaO)함량이 2.84~3.92%에

서 안정화재료의 적용 후 5.09~6.26%로 안정화재료를 적용시킨 모든 처리구에서 2%이상의 칼슘(CaO) 함량이 증가하였다. <표 4>의 XRF 분석결과에서 칼슘(CaO)이 주요 안정화재료인 탄산칼슘의 주성분으로 60%이상을 함유하고 감안할 때, 현장실증시험 처리구에 안정화처리재료가 비교적 적절하게 적용된 것으로 판단되었다.

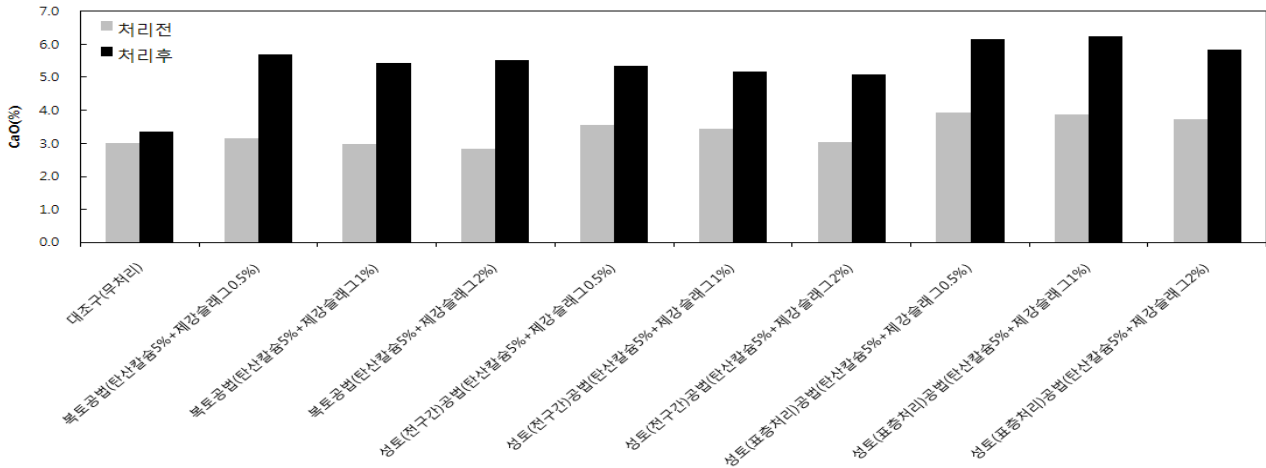


그림 6. 각 처리구별 오염토양 및 안정화층 토양 내 총 CaO함량

3.4 각 처리구 내 복토층 토양의 중금속 분석결과

관측기간동안 총 8회에 걸쳐 각 처리구 내 복토층 토양을 채취하여 토양오염공정시험법에 준하여 중금속성분을 분석한결과 구리(Cu) $0.11 \sim 3.68 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 카드뮴(Cd) $0.00 \sim 1.49 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 납(Pb) $1.47 \sim 67.55 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 비소(As) $0.00 \sim 2.46 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 그리고 아연(Zn) $96.42 \sim 195.51 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 시료채취일마다 복토층 토양 내 중금속 성분의 불균질적인 분포에 기인하여 그 농도에 있어서 차이가 있었으나, 토양오염우려기준 이상을 초과하는 시료는 나타나지 않았다.

3.5 각 처리공법별 처리구 내 오염토양 및 안정화층의 중금속 분획특성 변화

각 처리공법별 중금속 처리효과를 검토하기 위하여 처리구 설치 전의 각 지점별 오염토양과 안정화처리 후 현장실증시험 최종 관측일에 각 처리구 내 안정화층에서 채취한 토양시료에 대해서 연속추출법을 실시하여 중금속 존재형태를 알아보았으며, 그 결과들을 <표 5>~<표9>에 나타내었다.

구리(Cu)의 경우 현장실증시험 처리구의 설치전과 설치 후 최종 관측일에서 채취한 토양의 연속추출결과, 대조구(무처리)는 분획된 4가지 유형의 중금속 성분 중 이동성이 높고 식물에 의해 비교적 쉽게 흡수될 수 있는 형태로 분류되는 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 3.35%(4.36mg/kg)에서 설치 후 2.83%(3.91mg/kg)으로 큰 차이가 나타나지 않았으나 안정화재료를 적용시킨 처리구 내 안정화층 토양은 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 초기 2.81%(3.15mg/kg)~20.52%(23.41mg/kg)에서 최종 관측일에는 0.20%(0.31mg/kg)~3.35%(5.09mg/kg)으로 현저히 감소하는 경향이 나타났다.

카드뮴(Cd)의 경우 현장실증시험 처리구의 설치전과 설치 후, 대조구(무처리)토양은 분획된 4가지 유형의 중금속 성분 중 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 27.76%(24.76mg/kg)에서 설치 후 29.35%(20.89mg/kg)으로 약간 증가한 것으로 나타난 반면에 안정화재료를 적용시킨 총 9개 처리구의 안정화층 토양은 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 34.72%(17.31mg/kg)~51.72%(28.19mg/kg)에서 안정화재료 적용 후 16.63%(9.16mg/kg)~36.63%(16.70mg/kg)으로 대부분 뚜렷하게 감소하였고 Reducible 결합태와 유기물결합태(Oxidizable phase)가 상대적으로 다소 증가하는 경향이 나타났다(표 6).

납(Pb)의 경우 대조구(무처리)토양은 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 19.99%(1611mg/kg)에서 설치 후 22.89%(1561mg/kg)으로 약간 증가한 반면에 안정화재료를 적용시킨 총 9개 처리구의 안정화층 토양은 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 3.53%(230mg/kg)~28.35%(1340.5mg/kg)에서 안정화 처리 후 1.79%(115.3mg/kg)~14.06%(766mg/kg)으로 모두 뚜렷하게 감소하였고 Reducible 결합태와 유기물결합태(Oxidizable phase)가 구리(Cu)와 카드뮴(Cd)의 결과와 같이 상대적으로 다소 증가하는 경향이 나타났다(표 7).

아연(Zn)의 경우 대조구(무처리)토양은 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 20.47%(1911.5mg/kg)에서 설치 후 21.89%(1809.5mg/kg)으로 약간 증가한 반면에 안정화재료를 적용시킨 총 9개 처리구의 안정화층 토양은 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 20.20%(1277.5mg/kg)~31.61%(2065.0mg/kg) 안정화 처리 후 14.47%(723.5mg/kg)~21.50%(1056.5mg/kg)으로 모두 뚜렷하게 감소하였고 Reducible 결합태와 유기물결합태(Oxidizable phase)가 앞의 중금속 분획특성변화 유사하게 상대적으로 다소 증가하는 경향을 보였다(표 8).

비소(As)의 경우 대조구(무처리)토양은 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 설치 전 0.92%(5.50mg/kg)에서 설치 후 1.03%(3.88mg/kg)으로 약간 증가한 것으로 나타났으며, 안정화재료를 적용시킨 총 9개 처리구의 안정화층 토양에서 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 처리 전 0.84%(4.13mg/kg)~3.66%(11.69mg/kg)에서 안정화 처리 후 0.50%(2.21mg/kg)~4.54%(10.70mg/kg)으로 나타났다. 즉 비소는 시료채취 지점과 안정화재료 혼합비에 따라 변화가 없는 토양시료도 있었으며, 다른 양이온의 중금속 성분들에 비해 치환성 및 carbonate 결합태 형태 비소의 감소 정도는 가장 낮게 나타났다(표 9).

표 5. 각 처리구 토양 내 안정화층의 구리 존재형태

구분		Cu의 분획농도 (mg/kg)											
		I. Exchangeable & Carbonate		II. Reducible		III. Oxidizable		IV. Residual		Total			
		채취일		채취일		채취일		채취일		채취일			
구분	공법	안정화제비율	처리전	처리후	처리전	처리후	처리전	처리후	처리전	처리후	처리전	처리후	
처리구 1	부토(환토)공법	석회석 5%, 제강슬래그 0.5%	11.07	3.94	0.31	0.18	37.25	47.00	73.79	104.20	122.42	155.32	
처리구 2			15.57	5.09	0.22	0.19	43.50	45.25	94.98	101.20	154.26	151.73	
처리구 3			12.46	1.66	0.20	0.17	41.85	40.95	84.89	108.50	139.39	151.27	
처리구 4	진구간처리	석회석 5%, 제강슬래그 0.5%	16.33	1.44	0.19	0.21	35.10	46.75	90.25	92.48	141.86	140.88	
처리구 5			9.23	2.73	0.77	0.17	43.30	51.65	70.72	79.67	124.02	134.21	
처리구 6			23.41	0.55	0.21	0.15	18.90	31.35	71.58	76.85	114.10	108.90	
처리구 7	표층처리	석회석 5%, 제강슬래그 0.5%	4.98	0.26	0.21	0.13	53.95	43.70	67.35	79.86	126.49	123.95	
처리구 8			11.41	0.34	0.18	0.16	34.40	44.05	117.10	68.39	163.09	112.93	
처리구 9			3.15	0.31	0.19	0.13	38.95	73.80	69.98	81.77	112.27	156.01	
처리구 10	대조군	무처리	4.36	3.91	0.25	0.18	47.95	31.45	77.64	102.50	130.20	138.04	

※ (%) : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율을 백분율(%)로 나타냄

표 6. 각 처리구 토양 내 안정화층의 카드뮴 존재형태

구분		Cd의 분획농도 (mg/kg)											
		I. Exchangeable & Carbonate		II. Reducible		III. Oxidizable		IV. Residual		Total			
구분	공법	안정화제 비율	채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후	
처리구 1	복토(환토) 공법	식회석 5%, 제강슬래그 0.5%	26.36	18.29	9.27	9.77	5.60	7.15	19.92	20.07	61.15	55.28	
처리구 2			(43.10%)	(33.09%)	(15.16%)	(17.67%)	(9.16%)	(12.94%)	(32.58%)	(36.31%)			
처리구 3			28.33	20.78	9.74	10.08	6.05	1.50	26.15	17.10	70.26	59.46	
			(40.31%)	(34.95%)	(13.86%)	(16.95%)	(8.61%)	(2.52%)	(37.22%)	(45.58%)			
처리구 4	진구간처리	식회석 5%, 제강슬래그 2.0%	25.58	16.70	9.26	9.42	4.25	0.20	19.50	19.28	58.59	45.60	
처리구 5			(43.66%)	(36.63%)	(15.80%)	(20.65%)	(7.25%)	(0.44%)	(33.28%)	(42.29%)			
처리구 6			24.57	16.98	7.80	8.02	0.75	7.15	25.13	19.00	58.24	51.15	
			(42.18%)	(33.20%)	(13.38%)	(15.68%)	(1.29%)	(13.98%)	(43.15%)	(37.15%)			
처리구 7	성토공법	식회석 5%, 제강슬래그 1.0%	17.31	11.17	8.06	10.02	10.30	16.20	14.18	18.58	49.85	55.97	
처리구 8			(34.72%)	(19.96%)	(16.17%)	(17.90%)	(20.66%)	(28.94%)	(28.45%)	(33.20%)			
처리구 9			22.94	14.91	5.75	4.57	3.40	10.80	23.57	15.69	55.66	45.97	
			(41.22%)	(32.43%)	(10.32%)	(9.94%)	(6.11%)	(23.49%)	(42.35%)	(34.13%)			
처리구 10	표층처리	식회석 5%, 제강슬래그 0.5%	28.19	11.30	5.76	4.32	2.85	9.30	17.71	32.87	54.50	57.79	
처리구 11			(51.72%)	(19.55%)	(10.56%)	(7.48%)	(5.23%)	(16.09%)	(32.50%)	(56.88%)			
처리구 12			39.11	9.16	5.72	3.35	7.15	11.70	30.73	30.85	82.71	55.06	
			(47.28%)	(16.63%)	(6.92%)	(6.08%)	(8.65%)	(21.25%)	(37.16%)	(56.03%)			
처리구 13	대조군	식회석 5%, 제강슬래그 2.0%	27.35	15.14	6.70	4.72	6.70	4.30	37.44	35.70	78.19	59.85	
처리구 14			(34.98%)	(25.29%)	(8.57%)	(7.88%)	(8.57%)	(7.18%)	(47.88%)	(59.65%)			
처리구 15			24.76	20.89	7.21	5.16	16.95	3.20	41.89	41.93	90.80	71.17	
			(27.76%)	(29.35%)	(7.94%)	(7.24%)	(18.67%)	(4.50%)	(46.13%)	(58.92%)			

※ (%) : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율을 백분율(%)로 나타냄

표 7. 각 처리구 토양 내 안정화층의 납 존재형태

구분		Pb의 분획농도 (mg/kg)											
		I. Exchangeable & Carbonate		II. Reducible		III. Oxidizable		IV. Residual		Total			
		채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후		
처리구 1	안정화제 비율	626 (10.46%)	529.5 (8.31%)	293.7 (4.91%)	254.2 (3.99%)	3422.5 (57.19%)	3785.5 (59.43%)	1642.0 (27.44%)	1800.0 (28.26%)	5984.2	6369.2		
처리구 2	복토(환토) 공법	453.7 (6.96%)	370.6 (6.53%)	254.4 (3.91%)	247.9 (4.37%)	3566.5 (54.75%)	3262.5 (57.51%)	2240.0 (34.38%)	1792.0 (31.59%)	6514.6	5673.0		
처리구 3		957 (16.56%)	518 (9.96%)	314.5 (5.44%)	296.7 (5.71%)	3023.0 (52.31%)	2865.0 (55.09%)	1485.0 (25.69%)	1521.0 (29.25%)	5779.5	5200.7		
처리구 4		1342 (21.33%)	766 (14.06%)	424.2 (6.71%)	463.8 (8.50%)	2904.0 (45.95%)	2646.5 (48.53%)	1650.0 (26.11%)	1577.0 (28.92%)	6320.2	5453.3		
처리구 5		230 (3.53%)	115.3 (1.79%)	268.9 (4.12%)	182.6 (2.84%)	3763.5 (57.72%)	4029.5 (62.69%)	2258.0 (34.63%)	2100.0 (32.67%)	6520.4	6427.4		
처리구 6		1340.5 (28.35%)	215.3 (6.74%)	325.2 (6.88%)	363.6 (11.38%)	1980.0 (41.88%)	1266.5 (39.65%)	1082.0 (22.89%)	1349.0 (42.23%)	4727.7	3194.4		
처리구 7		922.5 (19.03%)	372.2 (7.77%)	230.4 (4.75%)	251.6 (5.25%)	2721.0 (56.13%)	2571.0 (53.64%)	973.9 (20.09%)	1598.0 (33.34%)	4847.8	4793.2		
처리구 8		204 (4.44%)	99.6 (2.03%)	432.2 (9.41%)	453.9 (9.27%)	2612.5 (56.87%)	2904.0 (59.33%)	1345.0 (29.28%)	1437.0 (29.36%)	4593.7	4894.5		
처리구 9		1131.5 (12.31%)	272.7 (3.30%)	626.5 (6.82%)	676.1 (8.18%)	5700.0 (62.03%)	5539.0 (66.99%)	1731.0 (18.84%)	1780.0 (21.53%)	9189.0	8267.8		
처리구 10	대조군	1611.0 (19.99%)	1561.0 (22.89%)	523.0 (6.49%)	428.8 (6.29%)	4334 (53.79%)	3453.5 (50.64%)	1590.0 (19.73%)	1376.0 (20.18%)	8058.0	6819.3		

※ (%) : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율을 백분율(%)로 나타냄

표 8. 각 처리구 토양 내 안정화층의 아연 존재형태

구분		Zn의 분획농도 (mg/kg)											
		I. Exchangeable & Carbonate		II. Reducible		III. Oxidizable		IV. Residual		Total			
구분	공법	안정화제 비율		채취일		채취일		채취일		채취일			
		처리전	처리후	처리전	처리후	처리전	처리후	처리전	처리후	처리전	처리후		
처리구 1	부토(환토) 공법	1277.5 (20.20%)	1099.5 (17.35%)	459.4 (7.26%)	438.2 (6.92%)	2534.5 (40.08%)	2613.5 (41.25%)	2052.0 (32.45%)	2185.0 (34.48%)	6323.4	6336.2		
처리구 2		1504.5 (20.87%)	1140.0 (19.31%)	491.4 (6.82%)	456.2 (7.73%)	2567.0 (35.61%)	2239.5 (37.93%)	2646.0 (36.70%)	2069.0 (35.04%)	7208.9	5904.7		
처리구 3		1471.0 (22.87%)	1038.0 (19.14%)	453.3 (7.05%)	424.9 (7.83%)	2295.5 (35.68%)	1946.0 (35.88%)	2213.0 (34.40%)	2015.0 (37.15%)	6432.8	5423.9		
처리구 4	전 구 간 처 리	1245.0 (20.31%)	741.0 (15.44%)	351.8 (5.74%)	331.9 (6.92%)	2118.0 (34.55%)	1665.0 (34.70%)	2415.0 (39.40%)	2060.0 (42.94%)	6129.8	4797.9		
처리구 5		901.0 (15.69%)	630.0 (10.15%)	350.3 (6.10%)	380.5 (6.13%)	2469.5 (42.99%)	2871.5 (46.29%)	2023.0 (35.22%)	2322.0 (37.43%)	5743.8	6204.0		
처리구 6		1204.0 (22.38%)	723.5 (14.47%)	248.6 (4.62%)	279.8 (5.59%)	1796.5 (33.39%)	2258.0 (45.15%)	2131.0 (39.61%)	1740.0 (34.79%)	5380.1	5001.3		
처리구 7	표 층 처 리	1485.0 (25.25%)	733.0 (15.14%)	288.5 (4.90%)	287.8 (5.94%)	2407.0 (40.93%)	2177.5 (44.98%)	1701.0 (28.92%)	1643.0 (33.93%)	5881.5	4841.3		
처리구 8		2065.0 (31.61%)	1056.5 (21.50%)	349.3 (5.35%)	249.5 (5.08%)	1648.5 (25.23%)	2047.0 (41.65%)	2470.0 (37.81%)	1562.0 (31.78%)	6532.8	4915.0		
처리구 9		1823.0 (23.12%)	901.5 (15.29%)	352.5 (4.47%)	316.7 (5.37%)	2545.0 (32.28%)	2858.5 (48.47%)	3164.0 (40.13%)	1821.0 (30.88%)	7884.5	5897.7		
처리구 10	대조군	1911.5 (20.47%)	1809.5 (21.89%)	403.3 (4.32%)	281.5 (3.39%)	3508.5 (37.58%)	2840.5 (34.23%)	3514.0 (37.63%)	3367.0 (40.57%)	9337.3	8298.5		

※ (%) : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율을 백분율(%)로 나타냄

표 9. 각 처리구 토양 내 안정화층의 비소 존재형태

구분		As의 분획농도 (mg/kg)												Total	
		I. Exchangeable & carbonate		II. Acid volatile sulfides		III. Oxidizable		IV. Residual		Total					
		채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후	채취일	처리후				
처리구 1	공법 복토(환토)	안정화제 비율	9.57 (2.52%)	8.55 (2.16%)	0.71 (0.18%)	0.67 (0.17%)	239.58 (63.04%)	203.28 (51.45%)	130.20 (34.26%)	182.60 (46.22%)	380.05	395.1			
처리구 2		식회석 5%, 제강슬래그 0.5%	5.91 (1.32%)	3.78 (1.16%)	0.69 (0.15%)	0.77 (0.23%)	218.31 (48.85%)	229.01 (70.31%)	222.00 (49.68%)	92.15 (28.29%)	446.90	325.7			
처리구 3		식회석 5%, 제강슬래그 2.0%	3.52 (1.47%)	3.80 (1.13%)	0.97 (0.40%)	0.78 (0.23%)	106.11 (44.23%)	169.48 (50.25%)	129.30 (53.90%)	163.20 (48.39%)	239.90	337.25			
처리구 4	공법 진구	안정화제 비율	3.02 (0.92%)	4.66 (0.89%)	0.73 (0.22%)	1.60 (0.30%)	198.41 (60.39%)	336.59 (64.00%)	126.40 (38.47%)	183.10 (34.81%)	328.55	525.95			
처리구 5		식회석 5%, 제강슬래그 0.5%	5.44 (1.34%)	4.73 (1.35%)	0.70 (0.17%)	0.92 (0.26%)	173.83 (42.77%)	129.01 (36.77%)	226.50 (55.73%)	216.20 (61.62%)	406.46	350.85			
처리구 6		식회석 5%, 제강슬래그 2.0%	3.24 (1.13%)	3.63 (0.96%)	0.79 (0.27%)	10.86 (2.86%)	164.03 (57.06%)	243.37 (64.14%)	119.40 (41.54%)	121.60 (32.05%)	287.45	379.45			
처리구 7	공법 표층	안정화제 비율	11.69 (3.66%)	10.70 (4.54%)	1.31 (0.41%)	17.67 (7.50%)	134.61 (42.20%)	114.02 (48.43%)	171.40 (53.73%)	93.07 (39.53%)	319.00	235.45			
처리구 8		식회석 5%, 제강슬래그 0.5%	4.13 (0.84%)	2.21 (0.50%)	0.58 (0.12%)	10.59 (2.41%)	266.50 (54.43%)	245.10 (55.69%)	217.50 (44.51%)	182.21 (41.40%)	488.70	440.1			
처리구 9		식회석 5%, 제강슬래그 2.0%	4.31 (1.10%)	2.88 (0.78%)	0.60 (0.15%)	18.59 (7.70%)	95.65 (24.35%)	110.23 (45.68%)	292.30 (74.40%)	110.60 (45.84%)	392.85	241.3			
처리구 10	대조군	무처리	5.50 (0.92%)	3.88 (1.03%)	2.46 (0.41%)	0.64 (0.17%)	378.30 (63.14%)	170.19 (45.32%)	212.90 (35.53%)	200.80 (53.48%)	599.15	375.5			

※ (%) : 총 함량에 대한 각 분획의 구성비율을 백분율(%)로 나타냄

이상의 결과들을 검토해 볼 때 오염토양에 안정화재료를 적용 후 대부분의 중금속 성분들은 연속추출법에 의해 분획된 4가지 유형의 중금속 성분 중 이동성이 높고 식물에 의해 비교적 쉽게 흡수될 수 있는 형태로 분류되는 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 감소되었고, 특히 비소(As)를 제외한 양이온의 중금속 성분인 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 그리고 아연(Zn)은 비교적 치환성 및 carbonate 결합태 형태 성분들이 뚜렷하게 감소되었다.

토양 내 중금속 결합 형태들은 토양 pH, CEC, 유기물, 점토함량 등과 같은 이화학적 특성 등에 의해서 직접적인 영향을 받으며, 특히 pH에 대단히 의존적이어서 토양 pH의 변화에 따라 결합형태가 변화할 수 있다. 대부분의 양이온의 중금속 성분들은 토양의 pH가 상승하게 되면 토양 내 상대 음이온과 침전하거나 토양 격자 내 결합된 형태로 전환되어 식물에 의해 이용되기 힘든 형태로 전환된다(Kaasalainen, 2003; McBride, 1994). 이러한 특성으로 각 처리구 안정화층 내 양이온성 중금속의 치환성 및 carbonate 결합태 형태 성분들의 감소는 오염토양에 안정화재료(탄산칼슘, 제강슬래그)의 적용에 따른 토양 pH 상승에 기인한 것으로 판단되었다.

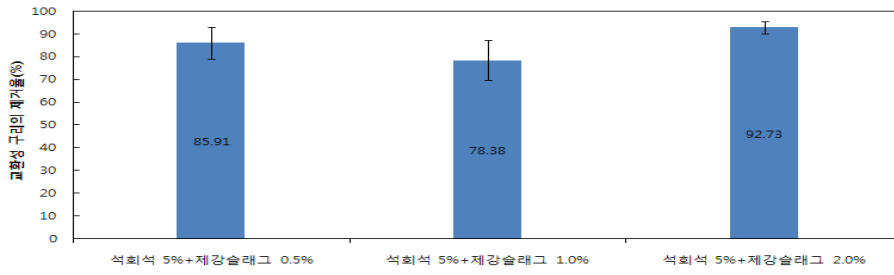
그리고 카드뮴(Cd)의 경우는 대상오염토양 내에서 다른 양이온성 중금속 성분들에 비해 치환성 및 carbonate 결합태 형태가 안정화재료 처리전 35%~52%로 가장 많이 분포하는 것으로 나타났는데, 이는 일반적으로 토양 내 양이온성 중금속 성분들의 흡착선도도와 경쟁관계에서 가장 하위 성분이며(McLean & Bledsoe, 1992), 카드뮴(Cd)이 토양 내에서 쉽게 용출될 수 있다고 보고된 기존의 연구들과 관계가 있을 것으로 판단되었다(Asami, 1984; Salim et al., 1996; Krishnamurti et al., 1997). 따라서 양이온의 중금속 성분들 중 카드뮴(Cd)은 토양 내에서 용해도가 높은 치환성 및 carbonate 결합태 형태로 많이 분포하고 있어 쉽게 용출되고 흡착선도도에 있어서도 하위성분이기 때문에 카드뮴이 오염된 토양 복원 시 주위가 필요할 것으로 예상되었다.

한편 음이온인 비소(As)의 경우 안정화재료인 석회석이 일반적으로 pH를 증가시켜 토양 내 비소의 용출성을 증가시킬 수 있는 제재로 인식되고 있는데 본 연구결과를 보면 대부분의 안정화층 토양 내 비소성분은 다른 양이온성 중금속에 비해 낮은 처리효율이지만 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 석회석 내 주성분인 칼슘(Ca)에 의한 비소의 저감효과가 기존의 연구에서 보고되었고(Hartley, 2004), 보조 안정화재료인 제강슬래그가 비소저감에 아주 효과적인 철(Fe)성분을 다량 함유하고 있는 것을 감안할 때, 비소의 저감효과는 안정화재료가 다량 함유하고 있는 비소저감물질인 칼슘(Ca)과 철(Fe)성분에 의한 것으로 예상되었다.

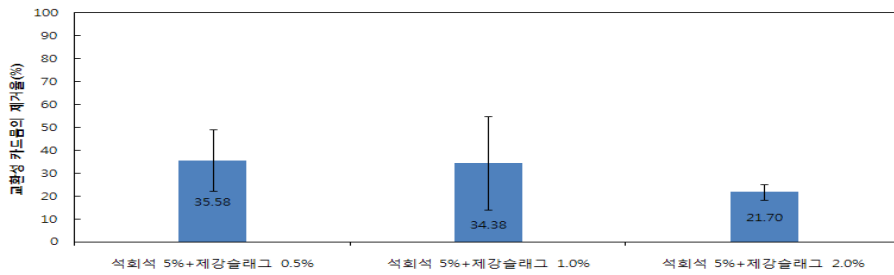
3.6 안정화 재료의 적용비에 따른 치환성 및 carbonate 결합태 중금속 성분의 저감효과

대조구(무처리)를 제외한 총 9개의 처리구 내 안정화층 토양은 처리공법과 관계없이 안정화재료 혼합비가 각각 석회석 5%+제강슬래그 0.5%, 석회석 5%+제강슬래그 1% 그리고 석회석 5%+제강슬래그 2%로 모두 동일하기 때문에 동일한 안정화 재료 혼합비로 적용한 안정화층 토양의 평균 결과값들을 기준으로 <그림 7>에 안정화재료 혼합비에 따른 안정화층 토양 내 치환성 및 carbonate 결합태 중금속 성분의 저감율을 나타내었다.

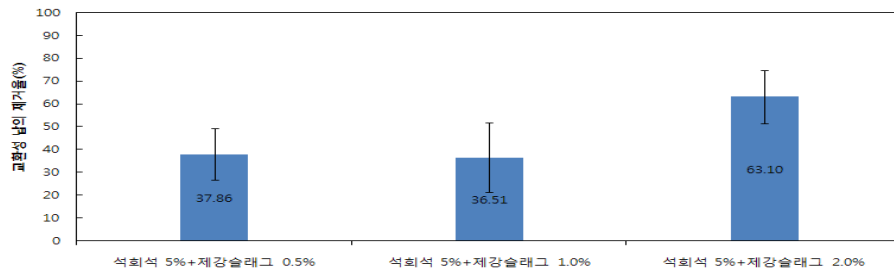
구리(Cu)는 처리구 모두 약 78.38% 이상의 높은 저감율을 보였으며, 최대 혼합비인 석회석 5%+제강슬래그 2%에서 92%로 가장 높은 저감효과를 보였다(그림 7(a)). 카드뮴(Cd)은 약 21.70%~35.58% 이상의 저감율을 보였고, 각 처리구 마다 저감율에 있어서 비교적 큰 차이를 보였으나 석회석 5%+제강슬래그 2%에서 가장 안정적인 값을 나타내었다(그림 7(b)). 납(Pb)은 석회석 5%+제강슬래그 0.5%와 석회석 5%+제강슬래그 1%의 혼합비에서 각각 37.86%와 36.51%로 저감율에 있어서 큰 차이가 나지 않았으며, 최대혼합비인 석회석 5%+제강슬래그 2%에서 63.10%로 가장 높은 저감율을 보였다(그림 7(c)). 아연(Zn)은 24.92%~28.52%로 안정화재료 혼합비에 따른 큰 차이를 보이지 않았으며(그림 7(d)), 비소(As)의 경우는 각 처리구 내 안정화층 토양 마다 저감율에 있어서 비교적 큰 차이를 나타내었는데 최대혼합비인 5%+제강슬래그 2%에서 28.52%로 가장 안정적이고 다른 혼합비 보다 높은 저감율을 보였다(그림 7(e)).



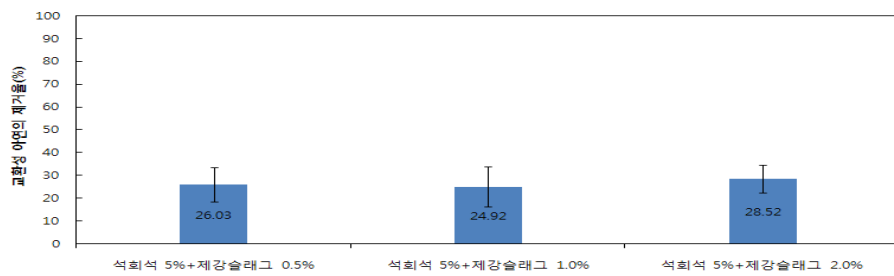
(a) 안정화재료 혼합비에 따른 구리(Cu)의 저감율



(b) 안정화재료 혼합비에 따른 카드뮴(Cd)의 저감율

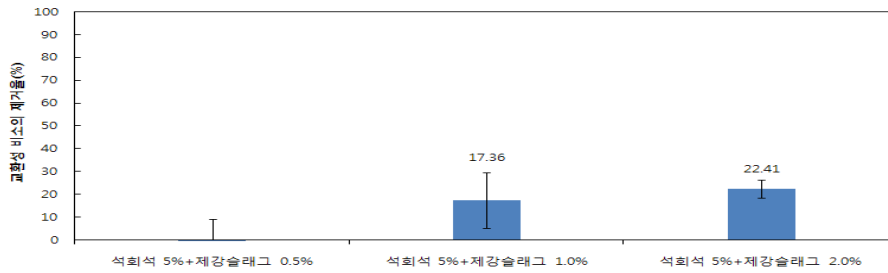


(c) 안정화재료 혼합비에 따른 납(Pb)의 저감율



(d) 안정화재료 혼합비에 따른 아연(Zn)의 저감율

<그림 7> 안정화재료 혼합비에 따른 치환성 결합태 중금속 성분의 저감율(계속)



(e) 안정화재료 혼합비에 따른 비소(As)의 저감율

<그림 7> 안정화재료 혼합비에 따른 치환성 결합태 중금속 성분의 저감율

3.7 각 처리구 내 토양수 분석결과

각 처리구 내 복토층, 안정화층 그리고 오염토층의 토양수는 총 8회의 걸쳐 채취하여 수질오염공정시험법에 따라 중금속 성분(Cu, Cd, Pb, Zn, As)을 분석하였다. 그러나 연구기간이 강수의 발생빈도가 적은 동절기에 이루어져 불가피하게 인공적으로 처리구에 물을 가하여 토양수를 채취함에 따라 처리구마다 토양수가 발생하지 않는 경우도 있었으며, 처리구마다 토양수가 일정하지 않고 토양 내 수분의 많고 적음에 따라 채취한 토양수의 중금속 농도의 차이가 매우 큰 것으로 나타났다.

따라서 각 처리구 토양 내 수분을 일정한 양으로 조절할 수 없는 현장 여건과 또한 각 처리구마다 차이가 큰 토양수의 양을 감안할 때, 채취구에서 채취한 토양수의 중금속 분석결과들 이용하여 처리공법별 안정화효과를 검토하기에는 다소 한계가 있을 것으로 판단되었다. 다만 관측기간동안 대조구(무처리)를 포함한 모든 처리구 내 복토층에서 채취한 토양수의 경우 수질오염기준을 초과하는 시료가 없는 것으로 나타나 하부 안정화층 토양 내 오염성분들에 의한 영향은 미미한 것으로 예상되었다.

4. 결론

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

○ 각 처리공법별로 적용한 처리구 내 안정화층 토양의 중금속 존재형태를 분석한 결과, 대조구(무처리)를 제외한 모든 처리구 내 토양에서 이동성이 큰 불안정한 형태인 치환성 및 carbonate 결합태 중금속 성분들이 크게 저감되는 것으로 나타났으며, 안정화재료의 최대 혼합비인 석회석 5%와 제강슬래그 2%에서 가장 높은 중금속 처리효율을 보였다.

○ 처리구 내 안정화층 상부의 복토층 토양과 토양수에 대하여 토양오염공정시험법 및 수질오염공정시험법에 따라 중금속 성분을 분석한 결과 관측기간동안 오염기준을 초과하는 시료가 없어 하부 안정화층 토양의 중금속 성분의 영향은 거의 없는 것으로 판단되었으며, 실제 본 오염농경지에 대한 토양개량공법을 적용시 오염토양에 대하여 안정화 처리를 실시한 후, 상부에 재배작물의 근입깊이까지 여유있게 복토층을 형성시켜준다면 작물재배에 있어서 문제가 없을 것으로 예상되었다.

○ 본 연구에서 적용한 3가지 처리공법(복토(환토)공법, 전구간 처리, 표층처리)중 그 공법의 특성상 복토층과 안정화층만이 존재하는 복토공법과 전구간 처리는 안정화층 토양의 중금속 존재형태들을 검토해 볼 때, 오염 농경지의 중금속 분포와 지형적 특성을 감안하여 적용한다면 아주 효과적인 결과가 기대되었다. 그러나 복토층, 안정화층 그리고 오염토층이 존재하는 표층처리공법의 경우는 맨 하부 오염토층 토양에 대한 치환성 및 carbonate 결합태 중금속 성분의 저감효과를 관찰하기가 어려웠고, 이를 염두에

두어 실시한 오염토층 내 토양수의 중금속 분석결과도 계절적 영향으로 인해 검토하는데 한계가 있었다.

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. 최장수, 원종건, 안덕중, 박상구, 이승필(2004), 물질약형 담수심 관리방법에 따른 벼 생육 및 수량, 한국작물학회, 49권 6호, pp.441~446
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. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Marika Kaasalainen, Markku Yli-Halla(2003), "Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils", *Environmental Pollution* 126, pp.225-233.
15. 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.
16. U.S. EPA(2008), "Green Remediation: Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites, EPA 542-R-08-002