

## 안정화제 처리에 따른 중금속 오염 농경지 복원의 효율성 평가: 현장실증시험

오세진 · 김성철 · 윤현수 · 김하나 · 김태환 · 연구훈<sup>1</sup> · 이진수<sup>1</sup> · 홍성조<sup>2</sup> · 양재의\*

강원대학교 바이오자원환경학과, <sup>1</sup>한국광해관리공단, <sup>2</sup>(주)태서산업

## Evaluating Heavy Metal Stabilization Efficiency of Chemical Amendment in Agricultural Field: Field Experiment

Se-Jin Oh, Sung-Chul Kim, Hyun-Soo Yoon, Ha-Na Kim, Tae-Hwan Kim, Kyu-Hun Yeon<sup>1</sup>,  
Jin-Soo Lee<sup>1</sup>, Sung-Jo Hong<sup>2</sup>, and Jae E. Yang\*

Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

<sup>1</sup>Korea Mine Reclamation Corporation, Seoul 110-727, Korea

<sup>2</sup>Tae Seo, Inc., Taebaek 235-800, Korea

Residual of heavy metals originated from abandoned metal mines in agricultural field can cause adverse effect on ecosystem and eventually on human health. For this reason, remediation of heavy metal contaminated agriculture field is a critical issue. In this study, five different amendments, agriculture lime, dolomite, steel slag, zeolite, and compost, were evaluated for stabilization efficiency of heavy metals in agricultural field. Applied mixing ratio of amendments was varied (2% or 6%) depending on properties of amendments. Result showed that soil pH was increased compared to control (6.1-6.7) after mixing with amendments and ordered as dolomite (7.2~8.3) > steel slag (6.7~8.1) > agriculture lime (6.6~7.4) > zeolite (6.2~6.9) > compost (6.1~7.1). Among other amendments, agriculture lime, steel slag, and dolomite showed the highest stabilization efficiency of heavy metals in soil. For Cd, stabilization efficiency was 49~72%, 51~83%, and 0~36% for agriculture lime, steel slag, and dolomite respectively. In case of Pb, 43~64, 37~73%, and 51~73% of stabilization efficiency was observed for agriculture lime, steel slag, and dolomite respectively. However, minimal effect of heavy metal stabilization was observed for zeolite and compost. Based on result of this study, amendments that can increase the soil pH were the most efficient to stabilize heavy metal residuals and can be adapted for remediation purpose in agricultural field.

**Key words:** Heavy metals, Agricultural field, Remediation, Amendments, Soil pH

### 서 언

최근 농경지 주변에 위치한 휴·폐광산, 산업단지, 비위생 매립지 등의 환경오염유발시설로부터 생태계로 유입되는 오염물질의 양이 증가하여 오염피해가 발생하고 있다. 특히, 폐광산에서 유출되는 침출수에는 인체에 유해한 중금속을 다량 함유하고 있어 적절한 처리과정 없이 생태계로 유출될 경우 중금속이 하천 및 토양에 축적되고 이러한 오염은 어류나 농작물로 흡수·이행되어 악영향을 가져오는 연쇄적인 피해를 유발한다 (Adriano, 1986; Park et al., 2009;

Yang et al., 2009). 이러한 오염을 해결하기 위해 적용할 수 있는 복원공법으로는 토양세척법 (soil washing), 토양세정법 (soil flushing), 산추출법 (acid extraction), 고형화법 (solidification), 식물정화법 (phytoremediation), 유리화법 (vitrification) 등이 있지만 이러한 방법의 적용으로는 작물을 재배해야 하는 특수성을 갖는 농경지의 복원공법으로는 적용이 불가능한 실정이다. 농경지의 경우 복원공법의 적용으로 오염물질이 완전히 제거되어도 토양 내 작물의 생육 및 미생물의 활동이 원활할 수 있도록 기능 및 토양의 질을 회복시킬 수 있는 방법이 요구되고 있기 때문이다 (Ko et al., 2009; Nriagu and Pacyna, 1988; Yun et al., 2010). 그러므로 중금속 오염토양을 복원함에 있어 다음과 같은 세 가지의 과정이 수반되어야 한다. 첫째 오염물질을 제거 또는 안정화/불용화, 둘째 토양의 물리, 화학, 생물학적 기능

접수 : 2011. 11. 20 수리 : 2011. 12. 15

\*연락처 : Phone: +82332506446

E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

회복, 셋째 복원된 토양의 물리, 화학, 생물학적 기능을 회복시켜 작물의 생산성과 소득이 유지되어야한다 (Yang et al., 2008).

최근에는 중금속 오염 농경지 복원을 위한 복원방법으로 안정화법 (stabilization)이 우리나라에서 매우 유용한 공법으로 인식되고 있다. 안정화법의 경우 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않지만, 오염토양에 안정화 물질을 적용시켜 토양내 중금속의 형태를 용해도나 독성이 낮은 형태로 변환시켜 잠재적인 위해성을 감소시키는 방법으로 오염분포가 광범위한 지역에 비용 및 효율적인 측면에서 효과적이라고 할 수 있다 (Yun et al., 2010). 안정화제를 이용한 중금속 오염 토양의 복원은 유기성 및 광물성 물질을 이용한 흡착, pH 교정 또는 산화-환원 특성을 갖는 물질을 이용한 기작을 이용한다. 유기성 및 광물성 물질을 이용한 복원은 선행연구에서와 같이 퇴비 또는 백운석 등을 오염 농경지에 적용하여 중금속의 함량을 감소시킨 사례가 있다 (Franchi and Davis, 1997; Kim et al., 2010; Song, 2004). 또한 다량의 칼슘이온이 pH를 교정하여 복원하는 방법으로 석회 (CaO), 석회암 (CaCO<sub>3</sub>), 석탄회 (Coal ash) 및 제강슬래그 등을 사용한 선행연구도 있으며 (Dermatas and Meng, 2003; Lee et al., 2008), Zerovalent Iron (ZVI)와 같은 산화-환원 기작 특성을 갖는 물질을 사용하여 중금속을 복원한 선행연구 사례도 있다 (Lim, et al., 2010; Yoo et al., 2006).

국내의 경우 안정화법에 관련된 연구는 실내실험을 통한 안정화제의 선정과 처리량 결정에 한정되어 있으며, 현장의 특성이 반영된 적용성 평가에 대한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구에서는 과거 채광활동에 의해 발생한 광미가 실제로 유입된 농경지를 복원하기 위해 인위적으로 제작한 플랜트에 다양한 안정화제를 처리 하였을 경우의 효과 및 중금속 거동특성을 현장실증실험을 통해 결과를 나타내었다.

### 대상지역의 토양 특성 및 현장실증시험

**대상지역 토양의 물리·화학적 특성** 연구대상지역은 경상북도 봉화군에 위치한 지역으로, 광해로 인해 주변 농경지가 오염된 것으로 확인되는 곳을 대상으로 하였다. 토양 시료는 대상지역 (밭)을 10지점으로 구분하여 30 cm 간격으로 90 cm 깊이까지 총 30점을 토양공정시험방법에

따라 채취하여 분석에 사용하였다. 채취된 시료의 기본적인 물리·화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 발토양의 토성은 양질사토 (Sand 84.42%, Silt 15.41%, Clay 0.17%)로 나타났다. pH는 6.73 ± 0.01으로 적정수준으로 나타나며, 유기물, 양이온치환용량, 유효인산의 함량은 각각 적정수준보다 낮게 나타났지만 전반적으로 적정한 양분함량 범위를 나타내었다. 또한 연구 대상지의 오염물질은 Cd과 Pb이 주된 것으로 나타났다.

**안정화제의 선정** 안정화 공법의 주요 작용기작은 포집, 흡착, 흡수, 침전, 비독성화가 있으며, 영향인자로는 토양의 입경, 수분함량, 중금속 농도 및 황 함유량, 유기물질 농도, 밀도, 투수성, 물리화학적 특성 등이 있다. 하지만 이렇게 연구되는 안정화를 위한 물질들은 현재 모색단계에 머물러 있는 실정이다. 몇몇 연구자들에 의해 2~6종의 안정화제들에 대한 평가는 이루어졌지만, 현재 주로 사용하는 안정화제들에 대해서는 문헌조사 식으로 목록만 작성되어 있을 뿐 작용기작이 다른 물질들에 대한 종합적인 평가는 이루어지지 않은 실정이다 (Brookins, 1988; Dermatas and Meng, 2003; Moon et al., 2010; US EPA, 2007). 또한, 토양을 복원하기 위해 중금속 안정화 물질들의 효율성은 안정화제의 종류뿐만 아니라 적용되는 토양환경의 영향에 따라 안정화 효율이 달라지므로 서로 다른 연구방법에 의해 작성된 목록을 바탕으로 안정화제를 선택하는데 큰 어려움이 있다. 본 연구에서는 중금속 오염 토양의 복원에 적용이 가능할 것으로 판단되는 4종의 안정화물질 (농용석회, 백운석, 제올라이트, 제강슬래그)을 선정하였다 (Table 2).

선정된 안정화제의 기본적인 화학적 특성은 pH<sub>(1:5)</sub> 10.02 ± 0.08~12.66 ± 0.13 수준의 강알칼리 물질로 나타났으며, EC분석 결과 농용석회 (7.2 ± 0.46 dS m<sup>-1</sup>)를 제외한 안정화제에서 2 dS m<sup>-1</sup>보다 낮은 0.3 ± 0.05~0.4 ± 0.11 dS m<sup>-1</sup>인 것으로 나타났다. 치환성양이온 분석결과 석회와 제강슬래그는 높은 함량의 치환성칼슘 (348.88 ± 8.14 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, 56.28 ± 4.82 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)이 검출되었으며 제올라이트는 높은 함량의 치환성나트륨 (58.65 ± 0.68 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)이 검출되었다. 다량의 치환성칼슘을 포함하는 안정화제 (농용석회, 제강슬래그)와 Cd<sup>2+</sup>은 CaCO<sub>3</sub>와 반응하여 화학적 흡착을 하거나 CdCO<sub>3</sub> 형태로 침전되어 안정화 되는 것으로 보고한 결과에 의해 중금속이 안정화제에 광물형태로 확인된 칼슘

**Table 1. Physicochemical properties of contaminated soil.**

	pH	EC	OM	CEC	Avail. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Exch. Cation			Soil texture
						Sand	Silt	Clay	
	(1:5)	dS m <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	----- % -----			
Upland soil	6.73 ± 0.01	0.07 ± 0.01	14.2 ± 3.50	8.29 ± 0.67	840.38 ± 68.65	84.42	15.41	0.17	Loamy sand
Paddy soil	6.64 ± 0.03	0.06 ± 0.01	10.6 ± 1.22	7.33 ± 0.17	30.08 ± 4.62	61.08	28.52	10.40	Sandy loam

**Table 2. Types of soil amendments.**

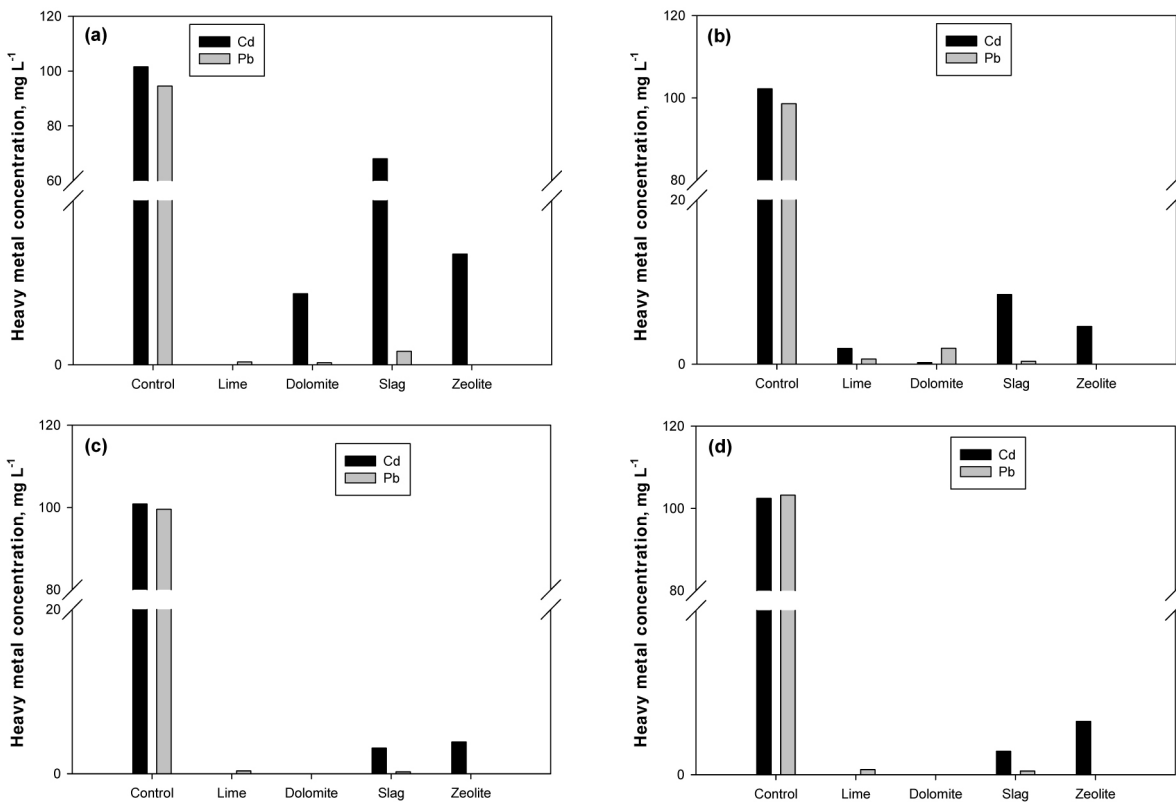
	<b>Amendment</b>	<b>Uses</b>	<b>Cost</b>	<b>Advantages</b>	<b>Disadvantages</b>
<b>Organics</b>	Biosolids	Nutrient source; Organic matter (OM) source; Sorbent properties increase with increasing iron content.	Materials generally free; Municipalities may pay for transport and use.	Multi-purpose, multibenefit soil amendment; highly cost-effective; EPA regulated; well characterized consistent quality.	Public concern/public perceptions; High nutrient loadings in some setting; Some sources have high moisture content.
	Manures	Nutrient source; OM source.	Materials generally free; Transport and application fee.	Widespread and readily available.	Not consistently regulated; Variable quality; Not routinely treated for pathogen reduction; Generally uncharacterized.
	Compost	Nutrient source; OM source.	Product and transport costs can be high.	Readily accepted; Stable product; Can be used in or near water.	High cost; Limited availability; N quantity usually significantly lower than non-composted materials.
	pulp sludge	OM source; Slope stabilizer.	Materials generally free; Transport and application fee.	High C content; Large volumes; Locally available.	Highly variable quality; May contain other residuals, fly ash, waste lime, clay, which can be benefit or detriment for intended use. Total C may not reflect available C. Very low nutrient value.
<b>pH</b>	Lime	Increase pH; Increase Ca.	Product, transport and application is \$830/ton based on transport distances.	Regulated; Well characterized; Very uniform soil aggregation.	Agricultural limestone has low solubility and can become coated and ineffective at severely acidic sites. Can be source of fugitive dust.
	Wood Ash	Increase pH; Source of mineral nutrients, Ca, Ma, K; Can work for odor control.	Materials generally free; Locally viable cover and transport costs.	Acceptance; Cost; Multi-purpose; Can limit odor of organic soil amendments.	Highly variable; Lime equivalent will vary by burn temperature and age of material; Dioxins should be conducted to verify.
	Coal Combustion Products	Increase pH; Source of mineral nutrients.	Materials generally free; Transport and application fee.	Regulated; Well characterized; Soil aggregation; Light color reduces surface temperature for seedlings; Increases moisture-holding capacity; Reduces odor of organic soil amendments.	Varies plant to plant; can by high b and salts; can leach Se and As.
	Cement kiln; Lime kiln	Increase pH; High Ca.	Materials can have associated cost; Transport and application fee.	highly soluble and reactive	Potential fugitive dust; Highly caustic; Variable content; May contain contaminants.
	Red Mud	Increase pH; Sorbent.	Commercial product from a residual under development.	Demonstrated effective in limited testing in Australia and other sites at moderation pH and sorbing metals	Potentially content; variable CCE.
	<b>Mineral</b>	foundry sand	Modifies texture; Sorbent.	Materials generally free; transport and handling fee.	Good filler; San replacement.
Steel slag		CCE. sorbent and Mn fertilizer.	Materials generally free; Transport and grinding fee.	Combination of CCE and sorbent, including Mn.	May volatilize ammonia.
Derdged Material		Modifies texture; Top soil substitute useful for covering sites.	Materials generally free; Transport may be paid by generator.	Can be top soil substitute; Ideal for blending with other residuals.	Needs dewatering; Can have wide range of contaminants; Can have Na.
Gypsum		Good for sodic soil; Good for low pH soil; Good for soil structure.	materials generally free; Transport fee.	Improves aggregation; Offsets aluminum toxicity.	Different sources of waste gypsum and side range of potential contaminants, many of which are regulated.
Coal Combustion Products		Sorbent; Improve water-holding capacity; Excellent mix for biosolids; Compost to create cover soil	Materials generally free; Transport and application fee.	May have CCE value; Large volumes available.	Large quantities generally necessary to achieve benefits; Can have contaminants including Se, B, As, and metals.

등에 의해 안정화될 것으로 판단된다 (Pickering, 1982; Rob et al., 1987; Song, 2004). 또한, 제강슬래그의 주성분은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 으로 구성되어 있는데 물질에 포함된 금속산화물들은 pH가 높아지면 표면에 음전하를 띄게 되어 금속이온을 흡착시킬 수 있는 것으로 보고되어 광물질 분석을 통한 안정화제의 중금속 안정화를 예측할 수 있었다 (Franchi and Davis, 1997). 이러한 특징을 갖는 안정화제에 대해 중금속 (Cd, Pb) 수용액을 이용한 안정화 시험을 수행하였으며 결과는 Fig. 1과 같이 나타났다. 선정된 물질에 대한 중금속 저감율을 살펴본 결과 농용석회, 제올라이트, 제강슬래그는 최대 95~99%의 Cd를 저감시켰으며, 백운석은 40~80%의 Cd를 저감시켰다. Cd 안정화에 영향을 미친 요인에 대해 살펴본 결과 Cd 저감율이 높았던 물질들의 공통적인 특성은 높은 pH를 갖는 물질들이었으며, Cd 저감율은 낮았지만 높은 pH를 갖는 물질인 백운석은 중금속 수용액과 반응하였을 때 수소이온에 대한 완충력이 적어 Cd의 저감효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. Pb에 대한 저감율은 농용석회, 제강슬래그, 백운석, 제올라이트 모두 95~99%의 저감효율을 나타냈다. Cd에 대해 저감율이 높은 물질들은 Pb에서도 저감율이 높게 나타나 Cd과 Pb 복합오염의 복원에 효율적인 안정화제로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 안정화제의 사용량에 따른 Cd, Pb의 저감효율을 살펴본 결과 안정화제의 사용량이 증가할수록 중금속에

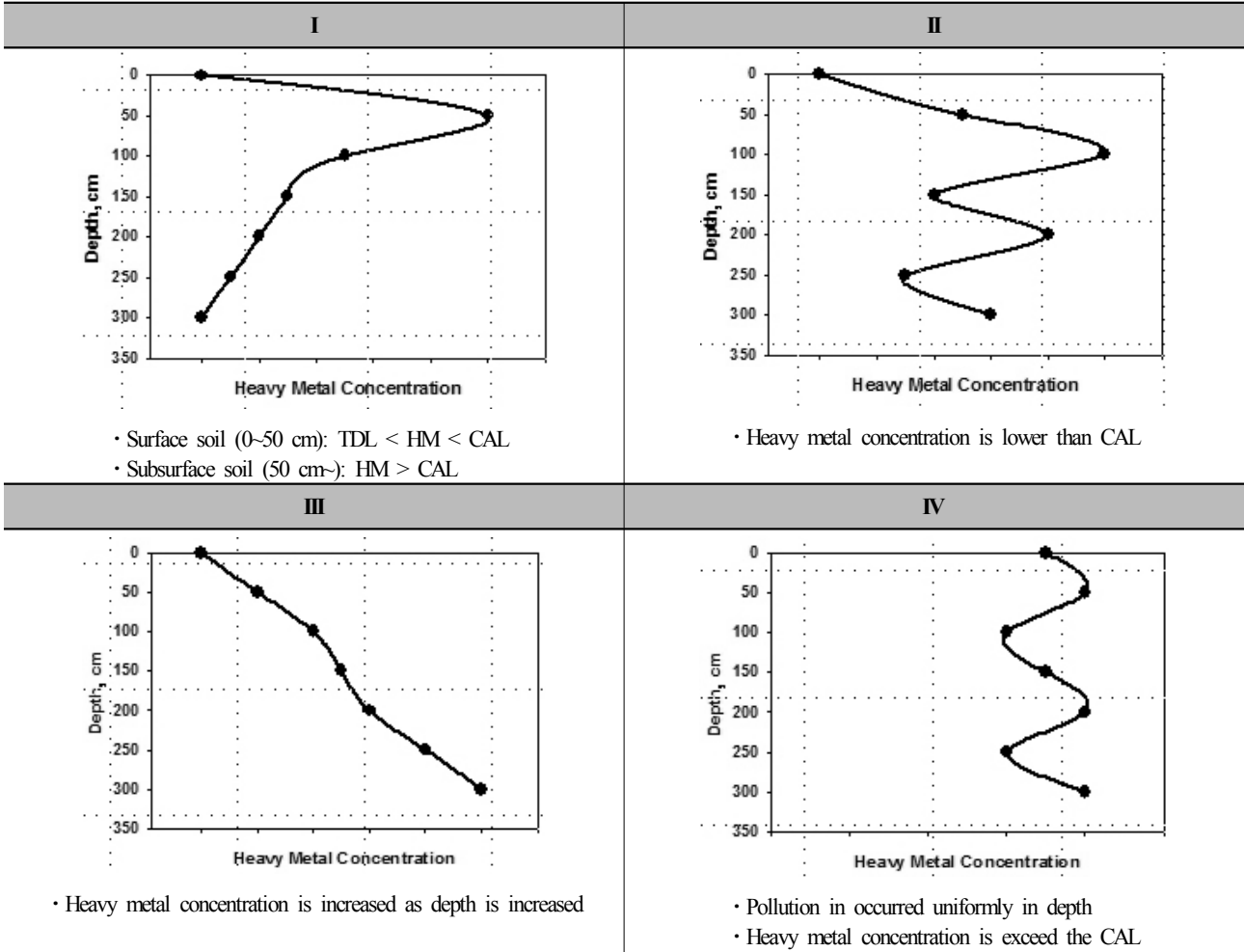
대한 저감효율이 증가하는 것을 확인되어 안정화제의 사용량이 중금속의 저감효율에 영향을 주는 것으로 판단된다. 또한 안정화 효율성을 평가하기 위한 다른 방법으로 반감기를 이용한 반응력을 산정하였다. Table 3은 선정된 안정화제의 실내실험을 바탕으로 산정된 반감기로 Cd에 대한 반응력은 제올라이트 > 농용석회 > 제강슬래그 > 백운석 순으로 반응력이 높았으며, Pb에 대한 반응력은 제강슬래그 > 농용석회 > 백운석 > 제올라이트 순으로 반응력이 높았다.

**Table 3. Half life of Cd and Pb with different mixing ratio of amendments.**

Cd	1% (w/v)	3% (w/v)	5% (w/v)	10% (w/v)
	min			
Lime	0.01	0.02	0.02	0.02
Dolomite	9.02	10.54	8.32	3.08
Slag	27.86	9.05	6.6	1.8
Zeolite	0.02	0.01	0.01	0.01
Pb	1% (w/v)	3% (w/v)	5% (w/v)	10% (w/v)
	min			
Lime	1.58	1.48	1.4	1.09
Dolomite	2.29	1.6	1.56	2.39
Slag	5.84	0.17	0.01	0.01
Zeolite	11.41	11.2	11.82	11.7



**Fig. 1. Comparison of stabilization efficiency among 4 different amendments with varied mixing ratio. (a) 1% mixed; (b) 3% mixed; (c) 5% mixed; (d) 10% mixed (w/v).**



TDL: Threshold of Danger Level  
 HM: Heavy Metals  
 CAL: Corrective Action Level

Fig. 2. Possible remediation scenario based on contamination pattern.

**현장 처리구 구성** 안정화제의 효율적인 적용을 위하여 현장 오염농경지의 오염도 분석결과에 따른 지점별 오염 양상과 그에 따른 농경지 복원시나리오는 Fig. 2와 같이 설정하였다. 연구대상지의 오염 양상은 중금속원소에 따라 조금씩 차이를 보이므로 모든 중금속 오염에 적용이 가능한 시나리오를 설정하였으며, 시나리오를 만족하는 복원공법을 탐색하였다. 연구대상지는 주로 Cd과 Pb으로 오염되었으며 심도에 따라서는 표층 뿐만 아니라 심층 (1 m)지점까지 오염된 것으로 조사되어 처리구 구성은 안정화제를 1 m 까지 혼합하는 공법을 적용하였다. 처리구에 투입되는 안정화제의 처리량은 완충곡선법 (NIAST, 2000)으로 결정하였다. 완충곡선법에 의해 결정된 안정화제는 토양과 적절히 혼합하여 안정화제에 효율성을 평가하였다. 처리구에 투입한 안정화제 양은 처리구 [가로 1.5 m × 세로 1.5 m × 깊이 0.8 m]에 충진된 토양의 양 (가밀도:  $1.38 \text{ g cm}^{-3}$ )에 대비하여 결정하였다. 처리구에 처리한 안정화제는 완충곡선법에 의해 결정된 양의 2배 농도인 농용석회 2% (29.2 kg), 백운

석, 제올라이트, 제강슬래그 및 퇴비 6% (87.6 kg)를 투입하였다. 이는 안정화제의 현장적용 시 여러 변수에 의해 손실되거나 효과가 국지적으로 일어나 현상 (예; 불균일 혼합, 토양내 수분이동에 따른 하부로의 손실, 강우 등에 의한 토양의 유실에 따라 발생하는 손실 등)으로 안정화제의 효율이 상실될 것을 우려하여 실제 적용은 적정처리량 이상의 안정화제를 처리하였다.

모니터링 기간 동안 주기적으로 채취된 시료는 중금속 분석을 통해 안정화제 종류에 따른 오염 농경지의 복원 효율성을 평가하였다. Figure 3은 안정화공법의 현장적용 방법 및 적용된 공법의 모식도이다.

**현장 처리구의 모니터링** 안정화제를 투여한 현장실 증시험 처리구에서 설치 후부터 주기적으로 표토 (10~30 cm)와 심토 (60~80 cm)를 시료채취기준 (MOE, 2002; NIAST, 2000)에 준하여 채취하였다. 시료는 토양 내에 처리된 안정화제의 효과 발현을 관찰하기 위해 2, 4, 16, 32, 90주차에



1) Surface soil removal



2) Amendments mixed



3) Plot composition



4) Completion

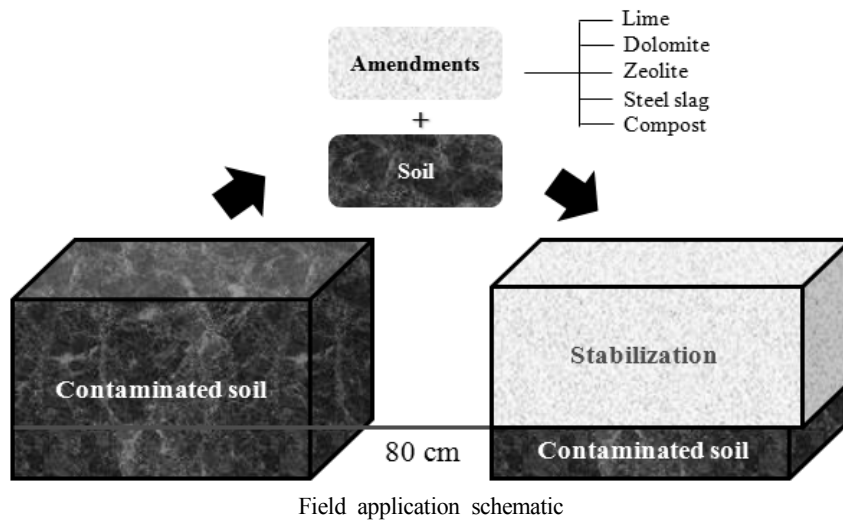


Fig. 3. Procedure and schematic diagram of field construction for remediation.

수동채취기 (hand auger)를 이용하여 5점 plot<sup>-1</sup>의 수량으로 채취하여 혼합시료를 분석용으로 하였다. 채취된 토양시료의 산도 (pH)는 토양과 물의 비율을 1:5 (NIAST, 2000)로 혼합하여 측정하였다. 또한 각각의 안정화제가 투입된 후 토양 내 가용성 중금속의 함량은 토양환경보전법상의 토양오염공정시험방법 (MOE, 2002)의 0.1 HCl 추출법으로 조제된 것을 분석용 시료로 하였다. 분석용 액상시료는 유도결합플라즈마분광광도계 (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometry: ICP-AES, Perkin-elmer XL 3100)를

이용하여 시료 중의 중금속 농도를 정량 분석하였다.

### 결과 및 고찰

**현장시험구 오염도 분석결과** 현장 plot이 설치된 밭에 대한 중금속 정밀조사를 실시한 결과 연구 대상지내의 채취위치에 따라 오염양상이 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 농경지 토양 내 Cd에 대한 정밀조사 결과 0~5 mg kg<sup>-1</sup> 수준으로, 이는 총 30점의 시료 중 우려기준 및 대책기

Table 4. Concentration of heavy metals in depth.

Site	Depth cm	mg kg <sup>-1</sup>			
		Cd	Cu	Pb	Ni
1	0-30	0.06	3.44	176.44	0.96
	30-60	0.09	4.50	139.07	1.37
	60-90	0.91	12.97	742.22	0.93
2	0-30	0.82	10.40	476.78	2.10
	30-60	0.01	6.10	238.02	1.09
	60-90	1.12	15.04	998.13	1.21
3	0-30	0.83	12.95	427.74	1.15
	30-60	0.32	9.73	448.15	1.30
	60-90	0.45	9.95	854.48	0.68
4	0-30	N.D	4.79	222.44	1.18
	30-60	0.46	12.38	699.18	1.03
	60-90	1.17	9.13	257.71	1.12
5	0-30	0.07	6.27	323.48	1.49
	30-60	0.13	5.92	380.14	1.28
	60-90	N.D	3.69	274.11	1.03
6	0-30	0.85	12.41	548.63	1.15
	30-60	2.23	28.08	926.44	1.03
	60-90	3.14	55.92	2303.61	0.54
7	0-30	3.30	37.17	1225.89	1.05
	30-60	3.26	31.39	1237.60	0.99
	60-90	4.71	52.81	1879.08	0.94
8	0-30	1.57	18.59	763.10	1.34
	30-60	4.16	41.45	1352.85	0.96
	60-90	3.92	40.74	2020.05	2.23
9	0-30	1.89	18.64	461.36	1.65
	30-60	0.81	10.06	388.35	1.28
	60-90	0.77	14.40	769.69	0.56
10	0-30	3.72	50.34	1292.57	1.33
	30-60	3.64	31.25	898.23	1.29
	60-90	1.85	17.19	633.39	1.30
Threshold of danger level/Corrective action level (Minister of Environment, 2002)		1.5/4	50/125	100/300	40/100
Number of sites exceeding the criteria		10/2	3/0	6/24	0/0

준을 각각 33% (10점), 7% (2점)가 초과하는 것으로 나타났다 (MOE, 2002). 또한, 연구대상지에서의 깊이에 따른 Cd 오염은 지점별로 불규칙적임을 알 수 있었다. 그리고, Pb에 대한 정밀조사 결과 140~2,000 mg kg<sup>-1</sup> 수준이 검출되었으며 깊이별, 위치별 오염양상을 조사한 결과 밭의 Pb 함량은 전체적으로 우려기준 (100%, 30점)을 초과하였고, 대책기준을 초과하는 지점은 80% (24지점)인 것으로 나타났다 (Table 4). 농경지에서 채취된 토양 시료의 기준치 (MOE, 2002)를 초과하는 오염도는 Pb (100%) > Cd (40%) > Cu (10%) > Ni (0%)의 순으로 나타나며, Cu의 경우도 오염이 확인되지만 다른

원소 (Cd, Pb)의 안정화와 함께 기작이 발현될 것으로 판단되어 연구대상물질에서 제외하였다.

**안정화제 처리에 따른 pH 모니터링** 복원공법의 적용에 따른 시험기간 중 토양의 pH 변화 모니터링을 위한 시료는 표층 (0~15 cm)의 토양을 채취하여 분석하였다. 현장 처리구 내에 투입된 안정화제와 토양이 반응하며 중금속 안정화에 영향을 미칠 수 있는 pH 모니터링 결과는 그림과 같다 (Fig. 5). 안정화제가 처리된 밭토양의 pH는 백운석 (7.2~8.3) > 제강슬래그 (6.7~8.1) > 농용석회 (6.6~7.4) > 제올라이트

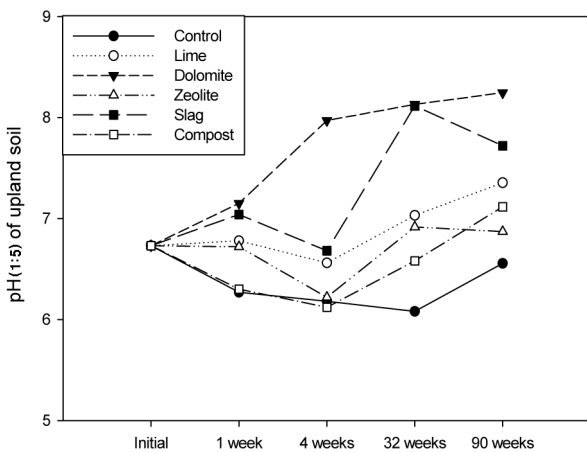
(6.2~6.9) > 퇴비 (6.1~7.1)의 순으로 대조구 (6.1~6.7)에 비해 최대 1.5 unit의 pH가 교정된 것으로 나타났다. 이는 안정화제에 다량 함유된 Ca, Mg의 영향으로 토양 내에 존재하는 이산화탄소와 물과 반응하여 중탄산을 생성하여 상승한 것으로 판단된다. 또한, pH의 상승으로 중금속 원소는 식물에 대한 유효도가 감소할 것으로 판단된다. Ca과 Mg 이온의 방출은 토양 내 영양 상태를 개선시켜 토양의 개량 효과 증진으로 토양질의 향상도 기대된다 (Kim et al., 2011; Lee et al., 2005).

백운석, 석회나 제강슬래그의 pH가 7~8 정도로 높게 나타났는데, 이는 토양에 투입된 안정화제에 의해 pH가 교정되어 이러한 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 칼슘 (Ca)을 다량 포함하는 석회의 경우 상대적으로 적은 양의 칼슘을 포함하는 백운석에 비해 pH가 낮은 것으로 나타났는데 이는 농경지 특성상 작물이 재배되며 식물이 음이온 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등)보다 양이온을 많이 흡수하게 되면 전하의 균형을 맞추기 위해 수소 이온을 방출하는 기작에서 기인한 것으로 판단된다 (Kim et al., 2011). 또한, 백운석의 경우 pH가 8에서 안정화되어 더 이상 상승하지 않았는데 이는 Kim and Kim (1981) 등의 연구결과에서와 같이 다량의 백운석이 처리되어도 알칼리 조건에서는 백운석이 다량 함유하는 MgO

의 용해도가 극히 낮아져 중화에 필요한 양 만큼의 백운석만 물에 용해되는 특성에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 퇴비의 경우 반응물질의 pH가 초기와 비슷한 수준인 것으로 나타났는데 이는 유기물 집적에 의한 Ca<sup>2+</sup>나 Mg<sup>+</sup>와 같은 비산성 양이온과 수용성 복합체를 형성하여 용탈에 의한 양이온의 손실이나 수소이온을 해리할 수 있는 다량의 산성 작용기에 의한 것으로 판단된다 (Kim et al., 2011). Figure 4의 결과와 같이 32주차 시료에서 안정화제가 투입된 처리구에서 대조구에 비해 0.5~1 unit 정도가 상승하는 것으로 나타났는데 이는 토양에 처리된 안정화제가 강우에 의한 수분 공급으로 활성화도가 높아진 것에 기인한 것으로 판단된다.

**안정화제 처리에 따른 중금속 안정화 효율**

연구대상지에 안정화제를 처리하고 투여된 안정화제별 중금속 안정화 모니터링을 실시하였다. 안정화제의 효율성 모니터링은 밭에서 주기적으로 채취된 시료의 분석결과를 이용하였다. 토양 내 중금속 분석방법은 유효태 함량을 정량하는 방법인 0.1M HCl 추출법을 이용하여 카드뮴 (Cd), 납 (Pb)의 함량 변화를 모니터링 하였다 (ME, 2002). Figure 5와 Figure 6은 안정화제가 처리된 처리구에서 채취된 시료의 Cd과 Pb의 함량 변화를 나타낸 것이다. 현장시험구의 대조구와 각 안정화제 투입 처리구의 Cd 농도를 기준으로 중금속의 안정화 효율을 평가한 결과 토양의 pH 상승효과가 가장 높았던 백운석 (0~36%)에 비해 석회와 제강슬래그의 Cd 안정화 효율이 각각 49~72%, 51~83% 인 것으로 조사되었다. 반면 제올라이트 (3~-43%)와 퇴비 (-30~-84)의 경우 대조구에 비해 중금속의 용출량이 증가하였다 (Table 5). Pb의 경우도 석회, 백운석, 제강슬래그, 퇴비 처리구는 Cd과 비슷한 경향을 보였으며, 제올라이트 처리구의 Pb에 대한 안정화 효율성은 -13~7% 수준으로 미비하지만 안정화되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 석회, 백운석 및 제강슬래그의 경우 안정화제에 함유되어 있는 CaCO<sub>3</sub>, CaO, MgO 등 알칼리 물질에 의한 pH 교정과 안정화제에 다량 함유되어 있는 CaCO<sub>3</sub>에 의해 중금속 이온 (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>)이 CdCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> 형태로 안정화제 표면에 흡착·침전되는 안정화 메커니즘이 작용하는 것으로 판단된다 (Pickering, 1982; Rob et al., 1987).



**Fig. 4. Result of pH (1:5) variance of 5 different amendments during experimental period.**

**Table 5. Stabilization efficiency of Cd and Pb in soil mixed with different amendments.**

	2 weeks		4 weeks		16 weeks		32 weeks		64 weeks	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
	%									
Lime	63	49	67	51	55	55	49	43	72	64
Dolomite	26	66	23	73	1	51	-1	70	36	68
Zeolite	-31	7	-39	6	-24	-13	-43	-3	5	3
Slag	62	37	61	51	59	54	51	64	83	73
Compost	-64	-37	-71	-35	-72	-48	-84	-65	-30	-23



또한, 제강슬래그의 경우 Lee et al. (2002)의 선행연구에서와 같이 입자 표면에 포함된 금속산화물에 의해 흡착되어 안정화 된 것으로 판단된다. 제올라이트의 안정화 효율성이 미비했던 것은 다른 안정화제(석회, 백운석, 제강슬래그)에 포함된  $\text{CaCO}_3$ 는 결합력이 높은 Cd, Pb까지 안정화시키는 반면 제올라이트는 치환성형태로 존재하는 중금속에 대해 영향을 주게 되며 반응할 수 있는 중금속의 양은 한정되어 안정화 효율에는 변화가 없었던 것으로 판단된다 (Kim, 2010). 퇴비 처리가 이루어진 처리구에서 안정화 효율이 미비한 이유는 토양 내에 존재하는 중금속의 농도보다 부식(Humus)의 구성요소인 부식산(Humic acid)의 농도가 너무 높을 경우 중금속의 대부분이 부식산과 가용성 복합체를 형성하거나 침전을 위한 염다리의 형성이 어렵게 된다는 선행연구결과와 상통한다 (Lim et al., 2002; Song, 2004). 또한, 부식이 토양 내에 다량으로 존재하는 경우 이동성 용존 유기물질의 토양표면 흡착으로 토양과 Cd 이온 간의 접촉면적을 감소시켜 흡착을 방해하여 흡착능이 저하된다는 선행연구결과에 적용된다 (Kim et al., 1998). 그리고 퇴비의 부속과정에서 수용성 중금속의 용출량은 Cd와 Pb이 비율이 증

가한다는 결과도 적용된 것으로 판단된다 (Ahn et al., 2002).

중금속의 종류에 따른 안정화 효율성은 석회와 제강슬래그의 경우 Cd (49~72, 51~83%)의 안정화 효율성이 Pb (43~64, 37~73%)에 비해 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 토양 내에 존재하는 중금속 이온들의 경쟁과 경금속(Ca, Mg 등)에 대한 영향으로 판단된다. 본 연구에서 안정화제로 처리된 Ca 등 경금속 이온이 다량 존재하는 석회와 제강슬래그에서 용출된 경금속 이온이 Cd보다 Pb의 흡착을 현저히 감소시킨 것으로 판단된다 (Paik et al., 1997; Young et al., 1975). 하지만 백운석은 Cd (-1~36%)보다 Pb (51~73%)에 대해 효율성이 뛰어난 것으로 나타났다. 일반적으로 중금속 이온의 흡착특성은 특이적 (specific) 및 치환형 (exchangeable)에 의한 것으로 분류되며, 본 연구의 대상물질인 Cd와 Pb은 두 가지 흡착특성에 모두 부합되는 것으로 알려져 있다 (Cheong and Noh, 2005). 그래서 본 연구의 백운석이 처리된 토양에서 중금속 안정화는 선행연구에서 발표된 바와 같이 중금속 이온간의 결합친화도 및 전기음성도의 차이에 의해 Pb이 Cd에 비해 다량 흡착되어 안정화된 것으로 판단된다 (Chung and Noh, 2005; Lee and Ko, 2007; Um and Kim, 2003). 또한, 안정화제가 처리된 후 토양과 반응시간이 경과해도 안정화 효율성은 모니터링 기간 동안 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 안정화제가 토양에 처리되고 안정화되는 과정에서 용출된 다량의 경금속 (Ca, Mg 등) 존재 하에서 중금속의 흡착이 억제되어 효율성이 발현되지 않았던 것으로 판단되며 추후 주기적인 모니터링을 통하여 검증해야 할 것으로 사료된다 (Paik et al., 1997). 본 연구에 사용된 토양 내 중금속의 함량 측정법은 용출법에 의한 함량으로 공법의 적용에 따른 작물의 안전성을 확보할 수 있을 것으로 판단되지만, 중금속의 완전한 제거방법이 아니기 때문에 현행 토양환경보전법상의 기준치는 만족하지 못할 것으로 판단된다 (Ko et al., 2009; Yang et al., 2008).

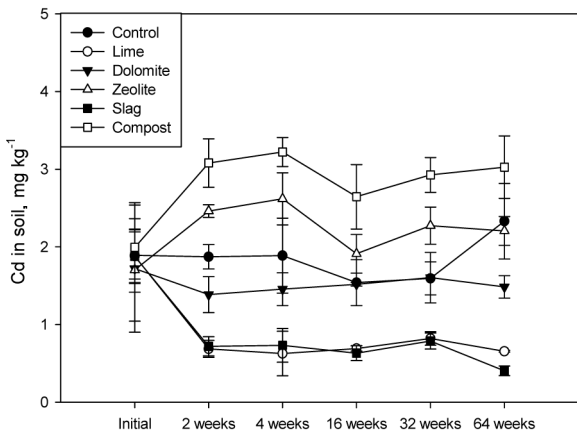


Fig. 5. Cd concentration in soil mixed with different amendments during experimental period.

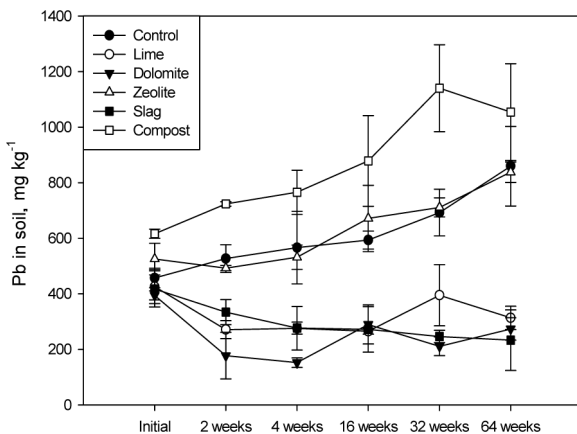


Fig. 6. Pb concentration in soil mixed with different amendments during experimental period.

## 결론

인위적인 활동에 의해 중금속으로 오염된 농경지의 복원 방법으로 안정화제 적용에 따른 중금속 복원 효율성 평가에 대한 현장 실험 결과는 다음과 같다.

- 1) 연구 대상지내의 농경지 토양 내 Cd은 0~5 mg kg<sup>-1</sup>, Pb은 140~2,000 mg kg<sup>-1</sup> 수준이 검출되었으며 Cd에 의해 오염이 높게 일어난 지점에서 대책기준을 초과하는 Pb이 검출되었다.
- 2) 5종의 안정화제가 처리된 밭토양의 pH는 백운석 (7.2~8.3) > 제강슬래그 (6.7~8.1) > 농용석회 (6.6~7.4) > 제올라이트 (6.2~6.9) > 퇴비 (6.1~7.1)의 순으로 대조구 (6.1~6.7)에 비해 최대 1.5 unit의 pH가 교정된 것

으로 나타났다.

- 3) 대조구와 각 안정화제 투입 처리구의 토양 내 중금속 함량을 0.1N HCl로 추출한 유효태 Cd 농도를 기준으로 중금속의 안정화 효율을 평가한 결과 백운석 (0~36%)에 비해 석회와 제강슬래그의 Cd 안정화 효율이 각각 49~72%, 51~83% 인 것으로 조사되었다. 반면 제올라이트 (3~-43%)와 퇴비 (-30~-84)의 경우 대조구에 비해 중금속의 용출량이 증가하였다. 또한 Pb의 경우도 석회, 백운석, 제강슬래그, 퇴비 처리구는 Cd과 비슷한 경향을 보였으며, 제올라이트 처리구의 Pb에 대한 안정화 효율성은 -13~7% 수준으로 미비하지만 안정화되는 것을 확인할 수 있었다.
- 4) 중금속의 종류 (Cd, Pb)에 따른 안정화 효율성은 석회와 제강슬래그의 경우 Cd (49~72, 51~83%)의 안정화 효율성이 Pb (43~64, 37~73%)에 비해 높은 것으로 나타났다. 하지만 백운석은 Cd (-1~36%)보다 Pb (51~73%)에 대해 효율성이 뛰어난 것으로 나타났다.

## 사 사

본 연구는 한국광해관리공단의 광해방지기술개발사업의 일환으로 “중금속 오염농경지의 물리·화학적 및 생물학적 개량 (정화)기술 개발”의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. 시료분석에 사용된 분석 장비는 강원대학교 농업생명과학연구소의 지원으로 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

- Adriano, D.C. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag New York Inc. 390-420.
- Ahn, B.K., J.S. Park, E.H. Ha, and M.K. Kim. 2002. Speciation of Heavy Metals in Organic Solid Wastes during Composting. *Journal of Waste Management*. 19:740-748.
- Brookins D.G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag. Berlin. 200.
- Chung, D.Y. and H.H. Noh. 2005. Competitive Adsorption of Multi-species of Heavy Metals onto Sandy Clay Loam and Clay Soils. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 38(5):238-246.
- Dermatas D. and X. Meng. 2003. Utilization of fly ash for stabilization /solidification of heavy metal contaminated soils. *Enging. Geol.* 70:377-394.
- Franchi A. and A.P. Davis. 1997. Desorption of cadmium (II) from artificially contaminated sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*. 100:181-196.
- Jeong, C.H. and S.J. Kim. 2002. Application of Statistical Model and Thermodynamic Analysis on Sorption of Heavy Metals by Bentonite. *J. Engineering Geology*. 12(2):203-214.
- Kim, H.G., S.B. Lee, and Y.D. Lee. 1998. Effect of Humic Acid for Cd Adsorption. *Korean Journal of Environmental Engineers*. 20(7):937-943.
- Kim, K.J. and J.W. Kim. 1981. A Study on the Use of Dolomite as a Water Treatment Aid. *Korean Journal of Civil Engineers*. 29(3):145-152.
- Kim, K.R., J.S. Park, M.S. Kim, N.I. Koo, S.H. Lee, J.S. Lee, S.C. Kim, J.E. Yang, and J.G. Kim. 2010. Changes of Heavy Metal Phytoavailability by Application of Immobilizing Agents and Soil Cover in the Upland Soil Nearby Abandoned Mining Area and Subsequent Metal Uptake by Red Pepper. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(6):864-871.
- Kim, S.J., T.W. Kim, P.J. Kim, H.M. Roh, M. Park, C.W. Park, D.M. Sa, Y.K. Son, Y.S. Ok, W.G. Jeong, Y.S. Jeong, J.H. Joo, K.H. Han, S.H. Hyun, H.N. Hyun, and S.D. Hong. 2011. Elements of The Nature and Properties of Soils. 315-335.
- Kim, T.H. 2010. Efficiency of Chemical Remediation Technology and Stabilization Mechanism in Heavy Metal Contaminated Soil. Master Thesis, Kangwon National University. Chunchon, Korea.
- Ko, J.I., S.J. Park, S.H. Lee, and J.S. Lee. 2009. A Study on the Behaviors of Heavy Metals in Crop Fields Subsequent to the Remediation Project. *J. Mine Reclam. Technol.* 3(2):148-160.
- Lee, H.K., H.S. Jin, I.S. Hwang, and J.Y. Park. 2002. Prediction of Leaching Behavior of Steel Slag Using a Chemical Equilibrium Model. *J. Waste Management*. 19:79-87.
- Lee, J.Y., Lee, C.H., Yoon, Y.S., Ha, B.Y., Jang, B.C., Lee, K.S., Lee, D.K., and Kim, P.J. 2005. Effects of Oyster-Shell Meal on Improving Spring Chinese Cabbage Productivity and Soil Properties. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 38:274-280.
- Lee, M., Y. Lee, M. Yang, J. Kim, and S. Wang. 2008. Lime (CaO) and Limestone (CaCO<sub>3</sub>) Treatment as the Stabilization Process for Contaminated Farmland Soil around Abandoned Mine. *Korea, Econ. Environ. Geol.* 41(2):201-210.
- Lee, Y.D. and D.Y. Ko. 2007. A Study on the Removal of Heavy Metals Using Functional Group on the Surface of Discarded Automotive Tires. *Journal of Environmental Engineers*. 29(3):357-364.
- Lim, J.E., K.R. Kim, S.S. Lee, O.K. Kwon, J.E. Yang, and Y.S. Ok. 2010. Stabilization of As (arsenic(V) or roxarsone) Contaminated Soils using Zerovalent Iron and Basic Oxygen Furnace Slag. *Korean J. Environmental Engineers*. 32(6):555-562.
- Lim, S.K., C.Y. Chung, Y.S. Ok, and J.K. Kim. 2002. Competitive Adsorption of Cd and Cu on Surface of Humic Acid Extracted from Peat. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 35:344-351.
- MOE (Ministry of Environment). 2002. The Korean standard method of environmental pollutions for soil pollution.
- Moon, D.H., K.H. Cheong, T.S. Kim, J.H. Kim, S.B.

- Choi, Y.S. Ok, and O.R. Moon. 2010. Stabilization of Pb Contaminated Army Firing Range Soil using Calcined Waste Oyster Shells. *Korean J. Environmental Engineers.* 32:185-192.
- Moon, Y.H., Y.G. Song, H.S. Moon, and Y.S. Zhang. 2010. Mobility of Metals in Tailings using a Column Experiment from the Guryong Copper Mine. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(3):275-282.
- NIAST. 1988. Methods of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- Nriagu J.O. and J.M. Pacyna. 1988, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metal. *Nature.* 333:134-139.
- Paik, K.H., D.H. Kim, and S.H. Choi. 1997. Effect of Light Metal Ions and Competition among Heavy Metal Ions during the Adsorption of Heavy Metal Ions by Bark. *Korea J. Environ. Agric.* 16(2):115-118.
- Park, J.Y., H.A. Kim, J.Y. Kim, and K.W. Kim. 2009. Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil Using *Brassica napus*. *J. Mine Reclam. Technol.* 3(2):161-171.
- Pickering, W.F. 1982. Extraction of copper, lead, zinc or cadmium ions sorbed on calcium carbonate. *Water, Air and Soil Pollution.* 20:299-309.
- Rob, N., J. Comans, and J. Middelburg. 1987. Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 51:2587-2591.
- Song, H.K. 2004. Immobilization of Cadmium in the Paddy Soils Using the Chemical Remedial Agents. Master Thesis, Kangwon National University. Chunchon, Korea.
- Um, T.H. and Y.T. Kim. 2003. Stabilization Behavior of Heavy Metal ions by Treatment Conditions. *J. Ceramic.* 40(6):583-588.
- US EPA. 2007. The Use of Soil Amendments for Remedation, Revitalization, and Reuse. *Solid Waste and Emergency Response.* 5203.
- Yang, J.E., S.J. Lee, D.K. Kim, S.E. Oh, S.H. Yoon, and Y.S. Ok. 2008. Effect of Organic Matter and Moisture Content on Reduction of Cr(VI) in Soils by Zerovalent Iron. *Korea J. Environ. Agric.* 27(1):60-65.
- Yang, J.E., S.J. Oh, T.H. Kim, S.C. Kim, D.K. Kim, and J.S. Lee. 2009. Remediation of Cd-contaminated paddy soil by layer reversing management combined with zero-valent iron and lime. *J. Mine Reclam. Technol.* 347-350.
- Yoo, K.Y., Y.S. Ok, and J.E. Yang. 2006. Mechanism and adsorption capacity of arsenic in water by zero-valent iron, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 39:157-162.
- Young R.N., G. McDonald, and J. M. Randall. 1975. Effect of light metal ion on the sorption of heavy metal ions on natural polymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 23: 1027-1035.
- 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. *J. Korean Geotec. Soci.* 26(7):59-70.