

납 오염 농토양의 원위치 세척을 위한 FeCl₃의 Bench-scale 적용성 평가: 세척전후 토양 특성변화

고일하¹ · 김지숙¹ · 장윤영² · 양재규³ · 문덕현⁴ · 최유림² · 고명수⁵ · 지원현^{5*}

¹환경기술정책연구원

²광운대학교 환경공학과

³광운대학교 인제니엄학부

⁴조선대학교 환경공학과

⁵한국광해관리공단

Characteristics of Agricultural Paddy Soil Contaminated by Lead after Bench-scale In-situ Washing with FeCl₃

Il-Ha Koh¹ · Gi Suk Kim¹ · Yoon-Young Chang² · Jae-Kyu Yang³ · Deok Hyun Moon⁴
Yulim Choi² · Myoung-Soo Ko⁵ · Won Hyun Ji^{5*}

¹National Environment Lab. (NeLab)

²Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

³Ingenium College of Liberal Arts, Kwangwoon University

⁴Department of Environmental Engineering, Chosun University

⁵Mine Reclamation Corporation (MIRECO)

ABSTRACT

In a previous study, we assessed the feasibility of ferric chloride (FeCl₃) as a washing agent in bench-scale in-situ soil washing to remove Pb from agricultural paddy soil. Herein is a subsequent study to evaluate variations in soil properties after FeCl₃ soil washing in terms of fractionation and bioavailability of Pb and chemical properties of the soil. After soil washing, the soil pH decreased from 4.8 to 2.6 and the exchangeable fractions of Pb in the soil increased from 12 mg/kg to 15 mg/kg. Variations in the Pb fractionation of the soil increased Pb bioavailability by almost three-fold; however, the base saturation decreased by 75%. The concentrations of total nitrogen and available phosphate were similar before and after soil washing. The available silicate concentration significantly increased after soil washing but was two times lower than that of soil washed with HCl, which is widely used as a washing agent. This indicates that FeCl₃ can be an acceptable washing agent that protects the soil clay structure. The results suggest that soil amendment, such as liming, is needed to recover soil pH, reduce mobility of Pb, and provide exchangeable bases of Ca, Mg, and K as essential elements for the healthy growth of rice plants in reused soil that has been washed.

Key words : Pb, Soil washing, Paddy, Fractionation, Chemical properties

1. 서 론

과거 광산활동으로 인해 발생했거나 발생하고 있는 광미, 산성광산배수 등은 중금속과 같은 무기오염물질을 다량 함유하고 있을 가능성이 높다. 이러한 오염원은 지표

노출, 주변 수계유입으로 주변 지역으로 확산되어, 광산 하류지역 농경지의 오염을 야기한다. 특히 농경지 토양의 경우 오염에 따른 작물생육장애 뿐만 아니라 작물로의 중금속 전이에 의해 인간 건강에 직접적인 영향을 미치므로 적절한 토양오염복원이 필요하다(Lee and Lee, 2012).

*Corresponding author : greenidea@mireco.or.kr

Received : 2016. 11. 21 Reviewed : 2016. 12. 9 Accepted : 2017. 1. 17

Discussion until : 2017. 4. 30

이러한 오염 농경지 내 오염물질의 작물전이를 저감하고자 하는 토양오염복원 조치로서 안정화 공법이 국내외 많이 연구되어 왔으며, 중금속으로 오염된 토양의 개량이라는 일환으로 현장에 적용되고 있다. 안정화는 토양에 안정화제를 투입하여 흡착(adsorption), 착화합물(complexation) 형성, 침전(precipitation) 등의 기작으로 오염물질의 이동성을 저감시키는 기술이다(Kumpiene et al., 2008). 그러므로 농경지 토양에 대한 안정화는 작물로의 오염물질 전이를 감소시키는 즉, 생물학적 유효도를 감소시키는 것으로 설명할 수 있다(Kim et al., 2010; Kim et al., 2003). 그러나 본 기술은 작물생육을 위한 농경지 토양으로서의 재사용을 위해 오염물질의 이동성 저감 및 토양비옥도의 유지라는 측면에서 현실적으로는 가장 타당한 것으로 볼 수 있으나, 일반적인 토양정화의 관점에서 보면 오염물질의 회수가 이루어지는 방식의 처리기술은 아니다.

이에 최근에는 농경지 토양 특히, 농토양에 대해 적극적인 처리방안의 하나로서 원위치 토양세척(in-situ soil washing) 기술의 현장적용 연구가 진행된 바 있다(Guo et al., 2016; Makino et al., 2016). 토양세척은 세척제를 사용하여 토양 내 존재하는 오염물질을 탈리시켜 오염농도를 저감하는 기술로, 일반적으로 굴착 후 처리(ex-situ)하는 방식이 알려져 있다. 이러한 방식은 오염물질의 흡착정도가 높은 미세토를 세척단계 이전에 선별·폐기하여 상대적으로 오염수준이 낮은 굵은 입자를 세척대상으로 하거나, 미세토의 선별·폐기만으로도 정화목표를 달성하기도 한다(Evanko and Dzombak, 1997; Dermont et al., 2008). 그러나 식물체 성장에 있어서 미세토는 양분의 흡착 및 공급이라는 역할을 하므로(Gwak and Yoon, 2011), 미세토의 선별이 수반되는 굴착 후 세척방식으로는 정화토양의 농경지 재활용의 관점에서는 그 적용성이 다소 떨어진다고 볼 수 있다(Koh et al., 2013). 아울러 미세토를 대상으로 세척을 실시하더라도 세척설비 내 제한된 공간에서 응집제 없이 미세토를 회수하는데 소요되는 기간이 길다는 단점이 있다.

원위치 토양세척은 농경지 토양에 필수적인 미세토까지 세척대상으로 포함하는 기술로, 세척폐수 처리장비를 제외하면 세척교반장비 설치를 위한 별도의 부지가 불필요하다. 본 기술은 세척장비를 오염부지에 바로 적용하는 방식인데, 밭토양보다는 농토양의 작토층을 대상으로 적용이 가능하다. 농토양에 대한 적용성은 경반층(hardpan)의 존재로 설명할 수 있다. 농토양에서 많이 발견되는 경반층은 지표로부터 20 cm 전후심도에서 관찰되는 것으로, 오랜 경운활동으로 인해 점토입자가 이동하여 집적되고

압력에 의해 다져지면서 형성된 것이다. 따라서 공극률이 급격히 낮아 수분의 하향이동을 불가능하게 한다(Kim et al., 2009). 이에 논과 같이 토양이 담수상태로 운영되는 부지는 세척액을 보유할 수 있는 불투수층인 경반층을 가지고 있어 원위치 토양세척의 적용성이 높다(Makino et al., 2007). 즉, 농토양에 대한 원위치 세척기술의 궁극적인 목적은 작토층 오염저감을 통해 농작물(벼)로의 오염물질 전이감소를 유도하는 것이다.

Makino et al.(2016)은 이러한 농토양 원위치 토양세척에 대해 단계별 처리방식 즉, 화학세척, 물세척, 폐수처리의 3단계 세척방안을 연구한 바 있다. 화학세척 단계에서는 화학세척제를 이용하여 토양입자로부터 오염물질을 탈리시키며, 물세척 단계에서는 토양 내 잔류된 화학세척제를 씻어내게 된다. 각 세척단계에서 발생한 세척폐수의 처리단계에서는 폐수처리시설로 세척폐수(상징액)를 이송하여 알칼리 물질을 통해 폐수 내 오염물질을 침전시키고 처리수를 방류하게 된다. 본 기술은 오염토양을 대상으로 굴착 없이 직접적으로 세척작업을 실시하는 만큼 ① 부지 및 주변지역에 대한 환경학적인 충격이 적은 세척제의 사용, ② 경제적이며 환경친화적인 토양세척과 현장 세척폐수 처리시스템의 개발, ③ 세척 후 작물성장에 영향이 없는 토양질(토양비옥도) 유지 ④ 세척효과의 지속성 확인 등이 기술적용에 대한 주요 쟁점으로 검토된 바 있다(Makino et al., 2006).

중금속으로 오염된 농토양을 대상으로 하는 원위치 토양세척기술에 대한 연구는 아직까지 국내외를 막론하고 많이 이루어지지 않았다. 이는 곧 세척기술을 개발하는데 있어서 보다 많은 자료가 확보되어야 함을 의미한다. 이에 본 연구는 납(Pb) 오염 농토양에 대해 원위치 세척제로서 FeCl₃의 세척효과를 bench-scale 규모로 검토한 선행연구(Moon et al., 2016)의 후속으로, 세척토양에 대한 특성변화를 확인하고자 하였다. 이러한 연구결과는 향후 원위치 세척기술의 현장적용에 있어서 화학세척 이후의 단계에서 취해야 할 조치를 수립하고 관련 자료를 수집하는데 도움이 될 것이다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 실험대상 토양특성

선행연구(Moon et al., 2016)에서 검토한 세척대상 토양은 경북 경주 소재의 폐금속광산 주변 농경지에서 채취한 것이다. 해당 토양은 납(Pb)의 농도가 264 mg/kg으로 국내 토양오염우려기준(200 mg/kg)을 초과하였다(Table 1).

Table 1. Arsenic and heavy metal concentration in the field soil

		Concentration (mg/kg)				
		As	Cd	Cu	Pb	Zn
Standard ⁽¹⁾	Concern	25	4	150	200	300
	Countermeasure	75	12	450	600	900
Studied Soil		4	0.78	33	264	116

(1) Criteria for agricultural soil from Soil Environment Conservation Act of Korea

Table 2. Chemical properties of the field soil

	pH	T-N (%)	Av.-P ₂ O ₅ (mg/kg)	Av.-SiO ₂ (mg/kg)	BSP ⁽¹⁾ (%)	Exchangeable cation (cmol _c /kg)		
						Ex-Ca	Ex-Mg	Ex-K
Acceptable range ⁽²⁾	6.0~6.5	-	80~120	130~180	-	5.0~6.0	1.5~2.5	0.25~0.30
Studied soil	4.76	0.27	133.46	87.82	19.79	1.50	0.58	0.16

(1) base saturation percentage

(2) Yang et al.(2008)

선행연구는 bench-scale 규모로 진행하였으며, 검토대상 세척제는 세척제로서 적용가능성을 보고자 했던 FeCl₃와 국내 중금속 오염토양의 굴착 후 세척공정에서 주로 적용하고 있는 HCl이었다. FeCl₃은 HCl에 비해 높은 산성도와 낮은 규소(Si) 탈리율을 가져, 점토광물의 파괴를 낮추고 중금속의 세척효과를 높이는 장점이 있다(Makino, 2014; Moon et al., 2016). 따라서 FeCl₃를 농경지 오염토양의 세척제로 사용할 경우 토양질 유지 측면에서 다른 강산 세척제에 비해 우위를 보일 것으로 기대되었다.

0.1 M~1 M 수준으로 농도를 달리한 FeCl₃ 세척제의 적용성 검토결과 0.3 M 이상의 농도로 세척을 실시한 경우 납의 토양 내 농도가 155 mg/kg으로 관련 기준(200 mg/kg)을 만족하는 것으로 나타났다. HCl 역시 0.3 M 적용시 168 mg/kg의 농도로 관련 기준을 만족하였다. 따라서 0.3 M 세척제를 적용한 토양을 대상으로 세척전후의 특성 변화를 우선적으로 확인할 필요가 있는 것으로 판단된다. 세척실험 절차는 미세토가 포함된 2 mm 이하 토양입자를 대상으로 고액비 1:2, 200 rpm, 1 hr 조건의 화학세척 후 세척잔류토를 대상으로 물세척(고액비 1:2, 수동 vortex, 1 min)을 진행하는 방식이었다.

세척 전 실험대상 토양의 토성은 양토(Loam)로 실트질 이하의 미세토 함량이 55%를 차지하였다. 토양화학분석법(NAAS, 2010)에 따른 세척 전 토양의 이화학적 분석결과 pH 4.76의 산성토양이었으며, 유효인산(available P₂O₅)만이 농토양 적정범위에 근접하는 농도로 분석되었다. 염기포화도(base saturation percentate, BSP)의 경우 20%에 가까운 수치이며, 이는 Cho et al.(2010)의 국내 농토양

평균(52%)에 비해 낮은 수준이다(Table 2).

2.2. 세척토양의 분석

0.3 M FeCl₃ 세척토양의 특성변화 검토항목은 오염원인 납(Pb)의 토양 내 분획(존재형태)과 생물학적 유효도(bioavailability), 토양자체의 이화학적성이다. 납의 토양 내 분획과 생물학적 유효도의 경우엔 HCl 세척토양을 추가적으로 분석하여 기존 탈위치 세척공정에서 많이 적용되고 있는 세척제와 비교검토하였다.

양이온 오염항목인 납의 토양 내 분획특성은 연속추출 방식으로 검토하였다. 본 실험에서는 5단계 연속추출법을 사용하였는데, Tessier et al.(1979)의 추출방식을 보완한 Li et al.(1995)의 5단계 분석절차를 준용하였다. 다만, 마지막 5단계 형태인 잔류형(residual) 형태는 국내 토양오염공정시험기준(KME, 2013)에서 제시하는 왕수추출방식으로 분석하였다(Table 3). 이외 추가적으로 분획특성 분석대상 시료에 대해 단일추출법(왕수추출)으로 전함량 분석을 실시한 후 연속추출시험결과 나타난 각 단계별 농도의 총합과 비교해 회수율을 검증하였다(Koh et al., 2015). 이는 토양 무기원소의 연속추출 실험과정에서 나타날 수 있는 오차 즉, 다음 단계 전환 시 발생할 수 있는 시료의 손실이나 분석항목의 토양 내 재흡착 등으로 인해 발생하는 추출과정의 오차를 확인하기 위함이다(Li et al., 1995; Wenzel et al., 2001).

이외 납의 토양 생물학적 유효도는 1 M NH₄NO₃ 추출법(KS I ISO 19730), 세척토양의 이화학적 분석항목은 Table 2에 제시된 항목으로 토양화학분석법(NAAS, 2010)

Table 3. Sequential extraction procedure for Pb fractionation in the studied soil

Step	Phase	Extraction solution	note
1	Exchangeable	0.5 M MgCl ₂ (pH 7)	
2	Bound to carbonate	1 M CH ₃ COONa (pH 5)	
3	Bound to Fe & Mn oxides	0.04 M NH ₂ OH·HCl in 25% HOAc	Li et al. (1995)
4	Bound to organic and sulphides	0.02 M HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂ (pH 2), 3.2 M NH ₄ OAc in 20% HNO ₃	
5	Residual	Aqua regia	KME (2013)

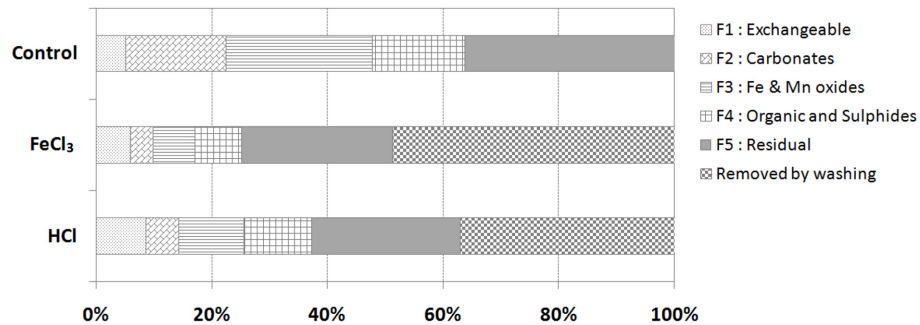


Fig. 1. Fractionation of Pb in the soil washed with washing solutions at concentration at 0.3 M concentration.

에 따른 절차를 준용하였다.

해당 토양의 정량 분석에 있어서 금속항목은 ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)를, 유효인산과 유효규산은 UV-VIS(model Lamda 25, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

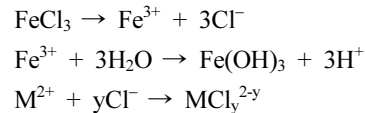
3.1. 세척전후 토양 내 납의 특성

3.1.1. 분획특성 변화

Fig. 1은 0.3 M 세척제(FeCl₃ 및 HCl)를 이용하여 세척한 토양 내 납(Pb)의 분획특성(존재형태) 변화를 나타낸 것이다. 분석결과의 적정성 확인을 위해 실시한 회수를 검증결과, 단일추출 결과에 대한 각 단계별 총합에 대한 비율은 세척 전(control) 92%, 세척 후(washed) 90%~99%로 분석상의 오차는 무시할만한 수준이었다. 이는 연속추출 과정에서 발생할 수 있는 시료의 손실이나 검토대상 원소의 단계별 재흡착 발생이 분획특성 분석결과의 검토에 있어서 큰 영향을 미치는 수준이 아닌 것으로 볼 수 있다.

각 단계별 형태의 총합은 세척 후 35% 이상 감소되었으며, 각 존재형태의 경우에도 교환가능형(exchangeable)을 제외한 나머지 4개 형태 모두 감소하는 형태를 나타내었다. 세척제별 비교에 있어서는 FeCl₃가 HCl에 비해서 높은 세척효율을 보였는데, 세척으로 제거된 비율은 FeCl₃ 49%, HCl 37%이다. 이러한 결과는 동일 농도조건(0.3

M)에서 FeCl₃가 HCl에 비해 높은 적용성을 갖고 있음을 보인 것이다. FeCl₃는 물과 반응하여 3개의 수소이온(H⁺)을 배출하고, 토양으로부터 탈리된 2가의 양이온 중금속은 염소이온(Cl⁻)과 용해성의 착화물을 형성한다. 그 반응식은 다음과 같으며, M은 2가의 양이온 중금속을 의미한다(Guo et al., 2016).



즉, FeCl₃는 3개의 수소이온을 배출하므로 세척제가 가지는 이온교환효과는 동일농도를 가정한 경우 HCl과 같은 일양성자산(monoprotic acid)에 비해 높다. 아울러 Fe(OH)₃ 침전과 함께 발생하는 수소이온의 영향으로 세척액의 pH가 감소해 오염물질의 산성탈리효과를 유도할 수 있다(Makino et al., 2008). 따라서 이러한 기작이 토양의 화학적 풍화를 보다 강하게 진행시켜 비교적 안정한 형태의 납까지 탈리시켰던 것으로 판단된다.

광물입자 내 강하게 결합되어 자연계 내 이동성이 극히 제약적인 잔류형(residual)은 세척 전 88 mg/kg에서 FeCl₃ 세척 시 63 mg/kg, HCl 세척 시 62 mg/kg으로 두 조건 모두 큰 차이 없이 30% 가까이 감소되는 수치를 보였다. 이는 HCl이나 FeCl₃ 세척제 모두 산에 의한 화학적 풍화를 발생시켜 토양표면 잔류형 형태의 납까지 탈리시킨 것으로 보여진다.

탄산염결합형(carbonates)이나 철·망간 산화형(Fe & Mn oxides), 유기물 및 황화물 결합형(Organic and Sulphides)의 경우 대체적으로 HCl 보다는 FeCl₃을 적용했을 경우 그 농도의 감소가 크게 나타났다. FeCl₃ 세척 시 3개 형태의 농도는 각각 9 mg/kg, 18 mg/kg, 20 mg/kg이었고, HCl 세척 시 13 mg/kg, 27 mg/kg, 28 mg/kg이었다. 본 실험에서 FeCl₃ 및 HCl의 세척여액 pH는 각각 2.0과 1.4이었다. HCl의 산성도가 더 높았음을 고려하면, FeCl₃의 세척효과는 산성효과 이외 철화합물에 의한 반응이 추가적으로 일어났던 것으로 판단된다. 카드뮴(Cd)을 대상으로 두 세척제의 세척효과를 비교한 Makino et al.(2008) 역시 pH 2.4 이상의 조건에서 HCl보다는 FeCl₃의 적용이 효과적일 수 있다고 연구한 바 있다.

자연계에서 이동성을 가지는 형태로 작물전이에 용이한 것으로 알려진 교환가능형(exchangeable)은 세척 전 12 mg/kg에서 FeCl₃ 세척 후 15 mg/kg, HCl 세척 후 21 mg/kg으로 증가하였다. 이는 세척 전 토양에 존재했던 교환가능형 형태의 납에 대한 제거효과가 없었다기보다는 세척이후 화학적 풍화의 영향이 더 컸던 것으로 판단된다. 앞서 언급한 바와 같이 교환가능형을 제외한 나머지 4개의 존재형태는 세척 후 모두 감소되었다. 이는 산세척 효과로 인한 탈리로 설명한 바 있다. 오염물질의 탈리는 세척제의 토양입자 표면에서 작용하는 반응으로 볼 수 있는데, 미처 탈리되지 못하고 결합력만이 약해져 교환가능형으로 전환되었을 가능성이 있다. 즉, 입자표면에 잔류된 산의 영향으로 화학적 풍화가 지속되어 그만큼 안정한 형태에서 이동성을 갖는 형태로 전환된 것으로 보여진다. 이러한 결과는 세척여액의 pH가 상대적으로 낮았던 HCl 적용조건에서 교환가능형의 농도가 더 높게 나타난 것에서도 유추할 수 있다. 향후 세척된 토양이 작물재배를 위한 농경지로 재활용되는 것을 고려하면 교환가능형의 증가는 오히려 오염물질의 작물전이를 증가시킬 개연성을 가진다. 그러나 석회사용 등의 토양 pH 개량작업을 통해 이러한 형태의 이동성을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다(Makino et al., 2008).

3.1.2. 생물학적 유효도 변화

0.3 M 세척제(FeCl₃ 및 HCl)에 의한 세척전후 토양 내 납(Pb)의 생물학적 유효도(bioavailability) 변화를 다음의 Fig. 2에 나타내었다. 본 농도는 1 M NH₄NO₃ 추출법(KS I ISO 19730)에 따라 분석한 결과이다.

그림에서 볼 수 있듯이 납(Pb)의 생물학적 유효도는 세척 전 8 mg/kg에서 FeCl₃ 세척 후 23 mg/kg, HCl 세척

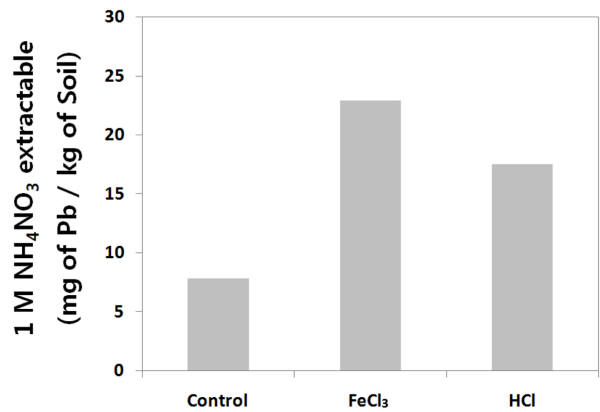


Fig. 2. Bioavailability of Pb in the soil washed with washing solution at 0.3 M concentration.

후 18 mg/kg으로 2.6배 전후의 유사한 농도로 증가하였다. 이러한 증가양상은 우선적으로 산세척에 의한 화학적 풍화로 인해 오염원의 이동성이 증가한 것으로 해석할 수 있다. 이는 앞선 납의 토양 분획특성 변화 즉, 교환가능형(exchangeable)의 증가에서도 확인한 바 있다. 특히, FeCl₃ 세척토양의 경우 동일한 추출법으로 유효도 변화를 검토한 Guo et al.(2016)의 연구결과와 유사하다. Guo et al.(2016)은 0.65 M FeCl₃을 사용하여 세척효과를 확인하였으며, 그 결과 납의 유효도 농도가 세척 후 10배 가까이 증가한 것을 확인하였다. 이들은 이의 원인을 FeCl₃ 세척제 적용에 따른 토양 pH 감소로 오염물질의 용탈능이 증가했기 때문으로 풀이하였다. 본 실험에서 나타난 3배 가까이 증가한 납의 유효도 역시 FeCl₃ 세척제에 의한 토양 산성화의 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

FeCl₃ 세척조건에서의 납의 유효도는 HCl 세척조건에 비해 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 앞서 검토한 납의 분획특성에서는 교환가능형(exchangeable) 형태의 납이 HCl 세척조건에서 높았던 것을 고려하면 유효도 분석결과는 이의 반대로 나타난 것이다. 이러한 결과는 추출용매(1 M NH₄NO₃)와 세척토양 내 잔류된 세척제인 FeCl₃과의 반응이 비교대상 세척제인 HCl에 비해 납의 유효도를 더 증가시킨 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서는 1회에 한정하였지만, 화학세척 이후 잔류세척제의 제거를 위해 실시하는 물세척에 대한 횟수를 증가시키는 검토가 추가적으로 필요한 것으로 판단된다. 다만, 충분히 제거되지 못하고 토양입자 내 흡착된 세척제(FeCl₃) 유래의 철(Fe)은 향후 비 재배를 위한 담수토양 조건에서 미생물의 전자수용체 역할을 할 수 있을 것이다. 이는 곧 토양의 급격한 환원상태 전환을 둔화시켜 비의 생육에 악영향을 주지는 않을 것으로 판단된다.

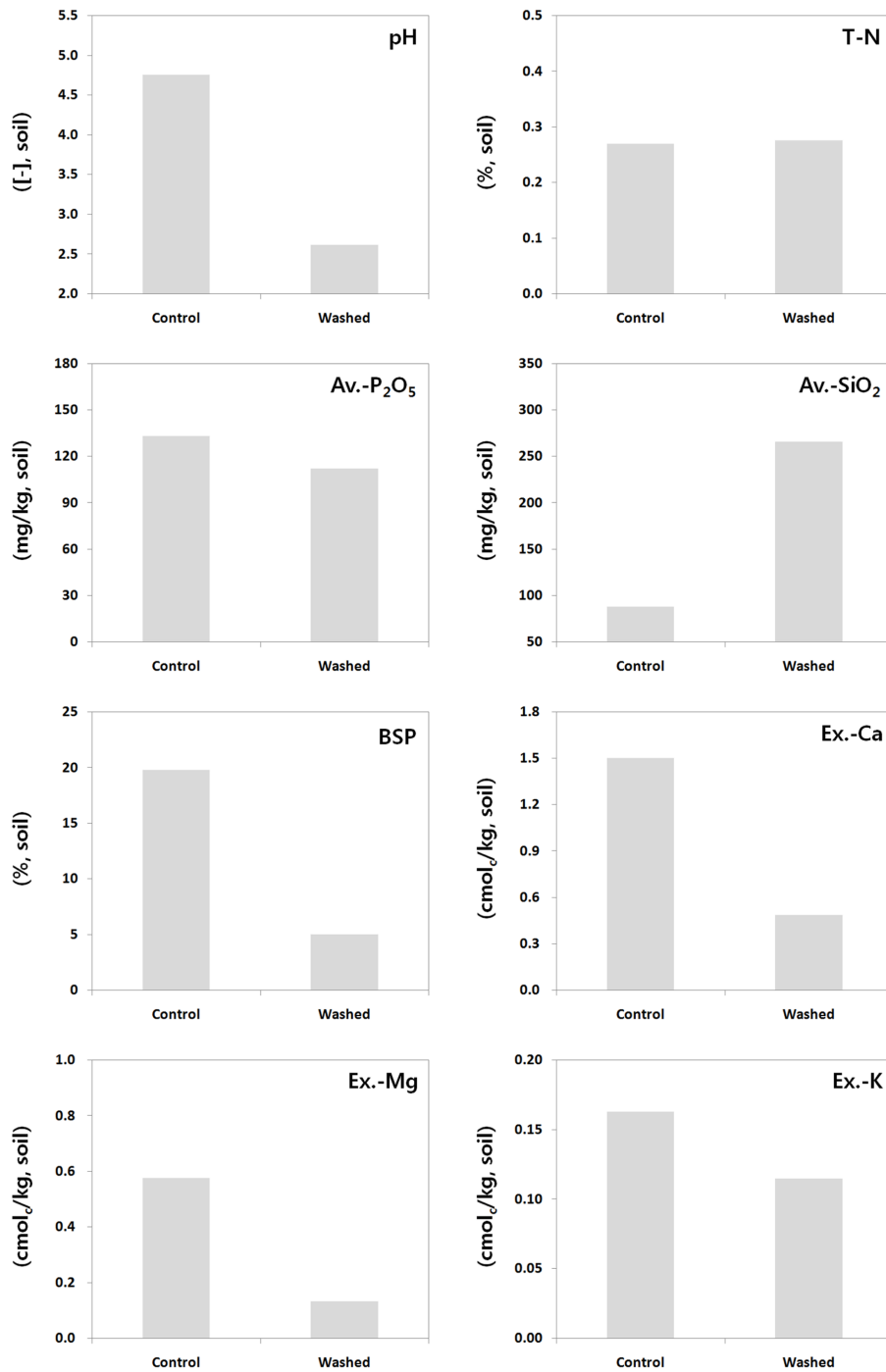


Fig. 3. Chemical properties of the soil washed with 0.3 M FeCl₃.

납의 생물학적 유효도의 증가는 교환기능형의 증가와 함께 식물체로의 전이를 증가시킬 개연성이 있다. 따라서 실제 현장에서 세척완료 이후 산성화된 농경지 토양을 대상으로 작물생육에 적절한 pH를 유지할 위한 추가적인 토양개량이 수반된다면, 이의 유효도를 저감시킬 수 있을 것이다.

3.2. FeCl₃ 세척 잔류토양의 이화학 특성

Fig. 3은 0.3 M FeCl₃ 세척전후 토양의 이화학 8개 항목을 그림으로 나타낸 것이다.

앞서 언급한 바와 같이 FeCl₃의 산세척 효과로 인해 세척 후 대상토양의 pH는 4.8에서 2.6으로 감소하는 것으로 나타났다. 벼의 재배에 맞는 토양 pH 조건이 6.0~

6.5입(Yang et al., 2008)을 고려할 때, 세척이 완료된 부지에 대해 석회사용 등을 통한 pH 개량작업이 필수적임을 의미한다. 아울러 FeCl_3 를 이용한 세척작업에서도 세척제의 농도에 따라서 세척장비의 내산성 보유유무, 지하수와 같은 주변 환경에 미치는 영향도 검토되어야 할 것으로 판단된다. 본 실험에서는 납의 오염이 확인된 논토양에 대해 국내 토양환경기준을 만족하는 수준의 FeCl_3 세척제 농도를 선정하였다. 그러나 폐금광산 주변 농경지에서 빈번하게 관찰되고 있는 비오염 토양의 부적합 농산물 생산 즉, 토양은 국내의 환경기준을 만족하지만 오염물질의 생물학적 유효도(bioavailability)가 높아 농작물 전이가 높게 나타나는 농경지에서는 비교적 저농도의 FeCl_3 적용만으로도 토양 pH의 급격한 감소없이 오염물질 제거가 가능할 것이다.

총질소(T-N)와 유효인산(available P_2O_5)은 세척전후 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 다만 유효인산의 경우 세척 전 133 mg/kg에서 세척 후 112 mg/kg으로 소량 감소하는 형태를 보였는데, 세척의 영향을 미세하게 받은 것으로 판단된다. 논토양에서의 적정 유효인산의 범위는 100 mg/kg 전후로(Yang et al., 2008), 세척대상 토양은 적정 수준의 유효인산을 보유하고 있었으므로 볼 수 있다. 세척 후 나타난 112 mg/kg의 농도 역시 논토양으로서는 적정수준이다. 그러나 pH 고정을 위한 석회사용을 할 경우 Ca-P 침전으로 인해 불용화될 수 있으므로(Brady and Weil, 2014), 토양개량 후 추가적인 인산질 비료의 투여가 필요할 것으로 판단된다.

유효규산(available SiO_2)은 세척 전 88 mg/kg에서 세척 후 266 mg/kg으로 3배 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 급격한 증가의 원인은 산세척에 따른 화학적 풍화의 영향으로 토양을 구성하는 규소(Si)의 유효도가 증가했기 때문으로 판단된다. 그림에는 표기하지 않았지만, HCl 세척시 잔류토양의 유효규산은 548 mg/kg으로 6배 증가하여 FeCl_3 세척조건에 비해 그 증가폭이 상당히 높은 것으로 분석되었다. 이는 HCl이 FeCl_3 에 비해 상대적으로 산성도가 높으므로, 화학적 풍화의 영향 역시 FeCl_3 에 비해 컸던 것으로 볼 수 있다. 유효규산의 급격한 증가는 곧 토양광물입자의 파괴를 그 원인으로 볼 수 있다. 즉, 동일농도인 경우 세척제로서 HCl보다는 FeCl_3 가 토양입자 보존의 관점에서 볼 때 적절한 선택이 될 수 있음을 의미한다. 다만, FeCl_3 의 경우에도 고농도로 적용할 경우 그만큼 광물입자의 파괴는 증가할 것이다. 따라서 고농도로 오염된 논토양인 경우 세척효율 확보를 위해 세척제의 농도 역시 증가해야 하므로, 토양질의 유지측면에서 산세척제의

적용성에 대한 한계는 존재할 것으로 판단된다.

논토양에서의 적정 유효규산의 범위는 150 mg/kg 전후로(Yang et al., 2008), 세척대상 토양은 이에 미달하는 수준이었다. 따라서 적정수준을 보유했던 유효규산과 달리 세척으로 인한 규소탈리의 효과보다는 화학적 풍화에 따른 유효도 증가의 영향이 높았던 것으로 판단된다. 규소는 산소를 제외하면 토양 내 가장 풍부하게 존재하는 무기원소로(Sparks, 1995), 유효규산은 비의 생리적 필수 원소이다(Chae, 2012). 따라서 유효규산의 함량이 낮은 논토양을 대상으로 적정수준의 세척제 농도로 세척을 실시한 경우 화학적 풍화의 영향으로 이의 함량을 증가시켜 벼 생육에 있어서 일부 긍정적인 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

토양을 알칼리성으로 만들려는 경향을 가지는 교환성 염기(Ca, Mg, K, Na)의 함량을 나타내는 지표인 염기포화도(base saturation percentage, BSP)는 세척 전 19.79%에서 세척 후 5%로 급격하게 감소하였다. 염기포화도가 토양 pH와 정비례함을 고려하면(Kim et al., 2009), 본 실험결과 역시 산세척에 의한 교환성 염기의 탈리효과로 볼 수 있다. 이러한 결과는 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 칼륨(K)의 농도변화에서도 확인할 수 있는데, 본 항목들의 세척 후 농도 저감율은 각각 67%, 78%, 25%이다. 칼슘, 마그네슘, 칼륨은 식물생육의 필수 다량요소로 유기물의 기본 구성인자(C, H, O, N) 다음으로 많은 양이 필요하며, 식물체는 이들 원소를 토양으로부터 직간접적으로 흡수한다(Gwak and Yoon, 2011). 따라서 앞서 언급한 바와 같이 FeCl_3 세척토양의 농경지 재활용을 위해서는 석회사용을 통해 pH 개량과 이들 필수 다량원소의 공급이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 납(Pb)으로 오염된 농경지 토양을 대상으로 하는 원위치 세척 중 0.3 M FeCl_3 세척제의 적용성을 검토한 선행연구에 대한 후속으로 세척 전후 토양의 특성변화를 검토하였다. 세척토양의 특성검토는 국내 현장에서 굴착 후 세척방식에서 많이 적용되고 있는 HCl 세척에 의한 세척토양과 비교하는 것으로 진행하였으며, 토양 내 납의 분획특성(존재형태) 및 생물학적 유효도 변화검토가 이에 해당한다. 아울러 FeCl_3 세척토양 자체의 이화학 항목의 농도변화도 검토하였으며, 그 결론은 다음과 같다.

세척토양 내 납의 분획특성 분석결과 2개 세척토양 모

두 교환가능형(exchangeable)을 제외한 나머지 4개 형태 모두 감소하는 것으로 나타났다. 특히, 광물 내 결합형태가 가장 강한 형태인 잔류형(residual)의 감소는 HCl이나 FeCl₃ 세척제 모두 산에 의한 화학적 풍화를 발생시켜 토양표면 잔류형 형태의 납까지 탈리시킨 것으로 판단된다. 탄산염결합형(carbonates)이나 철·망간 산화형(Fe & Mn oxides), 유기물 및 황화물 결합형(Organic and Sulphides)의 경우엔 FeCl₃로 세척한 경우 HCl 세척에 비해 농도감소가 상대적으로 높게 나타나, 세척효과가 더 좋은 것으로 나타났다. 교환가능형은 2개 세척토양 모두 증가하였는데, 비교적 강산인 두 세척제의 영향으로 인해 토양 내 강하게 결합되어 있던 납의 결합력을 약화시킨 것으로 판단된다. 교환가능형의 증가는 1 M NH₄NO₃ 추출법으로 검토했던 납의 생물학적 유효도 증가와 관련이 있는 것으로 판단되었다. 오염물질의 전함량 감소하더라도 교환가능형이나 생물학적 유효도가 증가할 경우 오염물질의 작물전이 역시 증가할 개연성을 가진다. 따라서 세척완료 이후 산성화된 농경지 토양을 대상으로 작물생육에 적절한 pH를 유지를 위한 추가적인 토양개량이 수반된다면, 이의 유효도를 저감시킬 수 있을 것이다.

FeCl₃ 세척잔류토양의 이화학적 검토크결과 토양 pH는 최종적으로 4.8에서 2.6으로 감소하였다. 이는 벼 재배에 적합한 환경(pH 6.0~6.5) 조성을 위해 우선적으로 석회시용을 통한 pH 개량작업이 필수적임을 나타낸 것이다. 아울러 석회시용을 통해 납의 교환가능형태나 생물학적 유효도의 저감을 이룰 수 있을 것으로 판단된다.

총질소와 유효인산은 세척전후 큰 차이가 없었지만, 벼 생육의 적정범위 미만으로 존재했던 유효규산은 세척 후 3배 증가한 것으로 나타났다. 이는 화학적 풍화에 따른 영향으로 토양의 기본 구성원소인 규소(Si)의 유효도가 급격히 증가했기 때문인데, 광물입자의 파괴에 기인한 것으로 토양질의 유지측면에서 보면 일부 산세척의 한계점으로 보여진다. 그러나 동일 농도의 HCl 세척제에서는 6배 가까이 증가한 것을 고려할 때 FeCl₃의 적용은 HCl에 비해 우위에 있는 것으로 판단된다.

교환성 염기의 함량을 나타내는 염기포화도는 산세척의 영향으로 세척 후 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 교환성 염기 중 칼슘, 마그네슘, 칼륨은 식물생육의 필수 다량요소이므로, FeCl₃ 세척토양의 pH 개량작업 시 석회물질을 이용한다면 필수 다량원소의 공급도 가능할 것이다.

이상의 결과를 통해 원위치 토양세척을 실시한 이후 농토양으로의 재활용을 위해서는 토양 pH 회복과 오염물질의 이동성 감소를 우선순위로 하는 개량작업이 필수적임

을 확인하였다. 이는 세척대상 부지가 세척 이후 농경지로서 재활용되어야 하므로, 식물체 성장의 관점에서 세척 잔류토양에 대한 다각적인 검토가 필요함을 의미한다. 아울러 농경지를 대상으로 하는 원위치 토양세척기술은 농토양의 작토층을 대상으로 하므로, 향후 본 세척기술을 확보하기 위해서는 경반층 유무나 투수성 등의 토양 물리성을 확인하는 부지평가기술 확립, 세척폐수의 처리와 식물체(벼) 성장영향 검증에 관한 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것이다. 다만, 세척 시 발생하는 폐수의 처리는 중금속을 함유한 산성폐수의 처리방식이므로, 현재 널리 적용되고 있는 알칼리 중화처리만으로도 충분히 제거가 될 것으로 보인다.

References

- Brady, N.C. and Weil, R.R., 2014, *Elements of the Nature and Properties of Soils*, Pearson Education Limited, 490 p.
- Chae, J.C., 2012, *Science of Rice Production*, Hyangmunsa, 162 p.
- Cho, S.J., Park, C.S., and Um, D.I., 2010, *Soil Science*, Hyangmunsa, 171 p.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, G., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field application, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.
- Evanko, C.R. and Dzombak, D.A., 1997, *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater*, GWRTAC Technology Evaluation Report, 28 p.
- Guo, X., Wei, Z., Wu, Q., Li, C., Qjan, T., and Zheng, W., 2016, Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: Field experiments, *Chemosphere*, **147**, 412-419.
- Gwak, B.H. and Yoon, K.E., 2011, *Plant Physiology*, Hyangmunsa, 82-85 p., 97-100 p.
- Kim, G.H., Kim, K.Y., Kim, J.G., Sa, D.M., Seo, J.S., Son, B.G., Yang, J.E., Eom, K.C., Lee, S.E., Jeong, G.Y., Jeong, D.Y., Jeong, Y.T., Jeong, J.B., and Hyun, H.N., 2009, *Soil Science*, Hangmunsa, 85 p., 196-197 p.
- Kim, G.R., Park, J.S., Kim, M.S., Gu, N.I., Lee, S.H., Lee, J.S., Kim, S.C., Yang, J.E., and Kim, J.G., 2010, Changes in 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, J.Y., Davis, A.P., and Kim, K.W., 2003, Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron,

Environ. Sci. Technol., **37**, 189-195.

KME (Korea Ministry of Environment), 2013, Korea standard methods for soil analysis.

Koh, I.H., Lee, S.H., Lee, W.S., and Chang, Y.Y., 2013, Assessment on the transition of arsenic and heavy metal from soil to plant according to stabilization process using limestone and steelmaking slag, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**(7), 63-72.

Koh, I.H., Kim, E.Y., Kwon, Y.S., Ji, W.H., Joo, W., Kim, J., Shin, B.S., and Chang, Y.Y., 2015, Partitioning of heavy metals between rice plant and limestone-stabilized paddy soil contaminated with heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(4), 90-103.

KS I ISO 19730:2009, Soil quality - extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - a review, *Waste Manage.*, **28**, 215-225.

Lee, H.J. and Lee, M.H., 2012, Investigation of the rice plant transfer and the leaching characteristics of copper and lead for the stabilization process with a pilot scale test, *Econ. Environ. Geol.*, **45**(3), 255-264.

Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., and Thornton, I., 1995, Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES, *Chem. Geol.*, **124**, 109-123.

Makino, T., 2014, Heavy metal contamination in Japan, *Proceedings of International Forum on Soil and Groundwater*, KME (Korea Ministry of Environment), Seoul, Korea, p.45.

Makino, T., Kamiya, T., Takano, H., Itou, T., Sekiya, N., Sasaki, K., Maejima, Y., and Sugahara, K., 2007, Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride: verification of on-site washing, *Environ. Pollut.*, **147**, 112-119.

Makino, T., Maejima, Y., Akahane, I., Kamiya, T., Takano, H., Fujitomi, S., Ibaraki, T., Kunhikrishnan, A., and Bolan, N., 2016, A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field, with simple on-site wastewater treatment, *Geoderma*, **270**, 3-9.

Makino, T., Sugahara, K., Sakurai, Y., Takano, H., Kamiya, T., Sasaki, K., Itou, T., and Sekiya, N., 2006, Restoration of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: selection of washing chemicals, *Environ. Pollut.*, **144**, 2-10.

Makino, T., Takano, H., Kamiya, T., Itou, T., Sekiya, N., Inahara, M., and Sakurai, Y., 2008, Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification, *Chemosphere*, **70**, 1035-1043.

Moon, D.H., Chang, Y.Y., Lee, M.H., Cheong, K.H., Ji, W.H., Koh, I.H., Choi, Y.L., and Park, J.H., 2016, Soil washing of heavy metal contaminated paddy soil using a FeCl₃ solution, *Proceedings of International Research Symposium on Engineering and Technology*, IRSET, Singapore, p.152-153.

NAAS (National Academy of Agricultural Science), 2010, Methods of soil chemical analysis.

Sparks, D.L., 1995, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, San Diego, 23-25 p.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Blsson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.

Wenzel, W.W., Kichbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, **436**, 309-323.

Yang, J.E., Jung, J.B., Kim, J.E., and Lee, G.S., 2008, Ag-Environmental Science, CIR, 73 p.