



양이온교환용량이 다른 제올라이트 처리에 따른 밭토양 내 중금속 안정화 평가

Application of Zeolite with Different Cation Exchange Capacity for the Stabilization of Heavy Metals in Upland Soil

구분은* · 김문주* · 박성직***,†

Gu, Bon-Wun · Kim, Mun-Ju · Park, Seong-Jik

Abstract

This study was aimed to investigate the influence of cation exchange capacity (CEC) and application amounts of zeolite on the stabilization of heavy metals (As, Ni, Pb, and Zn) in upland soils. The upland soils were sampled from field near mines located in Gyeonggi Province. The CEC of zeolite was treated at three different levels, ie, low, medium, and high, while zeolite was amended with soils at the ratio of 0.1 % and 0.5 % as to soil weight. A sequential extraction was performed for the soil sampled at 1, 2, 4, and 8 week after zeolite was added to the soil. The concentrations of Pb and Zn appeared to be high in the sampled soils. The mobility of heavy metals obtained from sequential experiments was as follows: Pb > Zn > Ni > As. Addition of zeolite to contaminated soils effectively reduced exchangeable and carbonate fractions but increased organic and residual fraction, indicating that zeolite is effective for immobilizing heavy metals in soils. The influence of incubation time on the metal stabilization was rather pronounced as compared to the application amount and CEC of zeolite.

Keywords: Soil contamination, Heavy metals, Zeolite, Cation exchange capacity, Metal stabilization

1. 서론

국내 금속광산은 전국에 1,000여개가 분포되어 있으며, 1980년대 이후 생산성 저하로 인하여 대부분이 폐광된 상태이다(Jung et al., 2004; Jung et al., 2005). 폐광산의 침출수는 중금속 농도가 높기 때문에, 주변 농경지 토양의 중금속 오염의 원인이 되고 있다(Lee et al., 2004; Jung et al., 2008). 이러한 중금속은 인체에 매우 유독한 물질로 극히 미량일지라도 인체의 기능을 저해할 수 있다. 중금속은 인체에 미치는 유해성에 따라서 유해 금속(Cd, As, Hg, Pb, Cr, Ni)과 발암성 돌연변이 등 유전자에 영향을 미치는 유전 독성 금속(Cd, Co, Cr, Mn, Ni)으로 분류된다(WHO, 1992; Go et al., 2012). 국내 토양환경보전법에서는 As, Cr⁶⁺, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Hg 등을 규제하고 있다(Choi et al., 2009).

중금속 오염토양에 대한 정화 공법으로는 고형화(solidifi-

cation), 유리화(vitrification), 토양세척/산추출법(soil washing/acid extraction), 원위치 토양세정공법(in-situ soil flushing) 등이 있다. 그러나 이러한 공법들은 오염된 농경지에 적용하기에는 경제적인 측면이나 기술적인 측면에서 현실적인 어려움이 있다(Korea Rural Community Corporation, 2008). 최근 중금속 오염 농경지의 복원으로 안정화(stabilization) 공법이 경제적이고 매우 유용한 공법으로 널리 적용되고 있다. 안정화 공법은 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않지만, 오염토양에 중금속을 안정화시킬 수 있는 물질을 주입하여 토양 내에 존재하는 중금속을 흡착(adsorption), 침전(precipitation) 등을 통해 용해도(solubility)나 독성이 낮은 형태로 변화시킨다. 또한, 생물이용성(bioavailability) 및 추출가능성(extractability)을 낮춰 잠재적 위해성을 감소시키는 효과가 있다(Basta and McGowen, 2004). 굴착 없이 현장에 바로 적용이 가능하며, 광범위하게 분포된 저농도 및 고농도의 중금속으로 오염된 토양을 처리하는데 효과적이며 비용이 적게 소요되는 장점을 가지고 있다(Basta and McGowen, 2004).

국내에서는 제올라이트, 석회석과 같은 광물과 제강슬래그, 골폐각, 가축 뼈와 같은 산업부산물물을 이용한 토양안정화에 대한 연구가 진행되었다(Yun et al., 2010; Ministry of Environment, 2011; Koh et al., 2013; Yun et al., 2014). 이중 천연 제올라이트는 합성제올라이트에 비해 중금속 흡착 능력이 낮지만, 환경 친화적이며 경제적으로 대량 확보가 가능하

* Department of Bioresources and Rural systems Engineering, Hankyong National University

** Institute of Agricultural Environmental Science, Hankyong National University

† Corresponding author

Tel.: +82-31-670-5131 Fax: +82-31-670-5139

E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr

Received: August 9, 2017

Revised: August 30, 2017

Accepted: August 30, 2017

다는 장점이 있다(Kim et al., 2015). 제올라이트는 제강슬래그와 함께 중금속으로 오염된 토양 정화를 위한 개량 및 안정화제로 널리 사용되어 왔다(Kim et al., 2014). 또한, 국내 천연 제올라이트 생산량 및 매장량이 상당하므로 확보에 용이하다(Choi et al., 1995). 천연 제올라이트는 양이온교환용량(cation exchange capacity, CEC)에 따라서 큰 가격 차이를 나타내며, 2016년 상반기를 기준으로 CEC이 70 cmol/kg 120 cmol/kg, 160 cmol/kg의 가격은 각 59,400원/ton, 61,600원/ton, 93,500원/ton으로 CEC에 따라서 최대 1.5배의 가격 차이가 난다. 제올라이트를 이용한 토양 안정화에 관한 연구는 수행되었지만(Shanableh and Kharabseh, 1996; Mahabadi et al., 2007; Kim et al., 2014; Kim et al., 2015), 제올라이트의 CEC에 따른 토양 안정화 효율성 평가에 대한 연구는 수행되지 않았다.

이에 본 연구에서는 천연제올라이트의 토양 내 중금속(As, Ni, Pb, Zn) 안정화 효율을 평가하였다. CEC가 다른 세 종류의 천연 제올라이트의 특성을 평가하였고, 폐광산 인근 밭 토양에 천연 제올라이트를 혼합하여 토양 내 중금속 안정화 특성에 대하여 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

1. 농경지 토양 특성 평가

토양 안정화 실험을 위한 토양은 경기도에 위치한 폐광산 주변 밭에서 채취하였으며, 지그재그로 7점 채취 후 시료를 혼합하였다. 채취된 토양시료는 실험실에서 토양의 특성을 분석하였다. 토양수분함량은 105 °C 건조기에 24시간 건조 후 무게 변화를 측정하였다. pH와 EC는 토양과 증류수의 비율을 1:5로 혼합하고, 1시간 교반 후 여과지(No. 2, Whatman, USA)로 여과한 뒤 pH/EC 측정기(Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 토양의 유기물 함량(organic matter, OM)은 작열손실량법으로 450 °C에서 2시간 가열 후 무게변화를 측정하였다. 총질소(total nitrogen, T-N)는 분해촉진제로 K₂SO₄와 CuSO₄를 9:1 비율로 첨가하여 400 °C에서 4시간 가열분해 후 비색법으로 측정하였다. 총인(total phosphorus, T-P)은 HClO₄ 분해법에 따라서 열분해 후 아스코빈산 환원법으로 발색시킨 후 측정하였다. 토양에 존재하는 As, Ni, Pb, Zn의 총량은 풍건시료 1 g에 HNO₃ 0.5 mL, HF 5 mL, HCl 2 mL를 넣고 140 °C에서 2시간 동안 분해 후 ICP-OES(Perkin-Elmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

2. 천연 제올라이트 특성 평가

포항에 위치한 L사로부터 CEC가 다른 세가지 제올라이트를

공급받아 0.85 mm 이하 크기로 체질하여 사용하였다. 제조사에서 제공하는 제올라이트의 CEC는 각각 70.62, 127.20, 163.74 cmol/kg이었다. 제올라이트의 다른 특성 및 분석 방법은 선행 연구(Kang et al., 2017)에 기술되어 있다. 천연 제올라이트의 pH와 전기전도도는 증류수와 1:5 비율로 혼합한 후 pH/EC 측정기로 측정하였다. X선 형광 분광기(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF, S8 Tiger 4K, Bruker, Germany)와 비표면적 분석기(Surface area analyzer, Quandrasorb SI, Quantachrome INC, USA)를 이용하여 원소 및 비표면적을 각각 분석하였다. X-ray diffraction(XRD, D/MAX-2500H, Rigaku, Japan)을 통해서 제올라이트의 광물학적 구조를 분석하였다.

3. 토양 중금속 안정화 처리 및 연속 추출 실험

토양 내 중금속 안정화 처리 실험은 대상 농경지 토양과 안정화제로 CEC 함량이 각각 다른 천연 제올라이트 LCzeo, MCzeo, HCzeo를 혼합하고 시간에 따른 중금속 존재 형태를 분석하였다. 농경지 토양 100 g(함수율 21.3%)에 대하여 질량 대비 0.1% 또는 0.5%의 LCzeo, MCzeo, HCzeo 각각 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 시료는 밀봉 후 실온에서 반응시켰으며, 1, 2, 4, 8주 반응 시킨 후 시료를 채취하여 풍건 후 분석하였다. 농경지 토양에 존재하는 As, Ni, Pb, Zn의 존재 형태는 Tessier et al. (1979)에 의해 제안된 연속추출법을 적용하였다. 연속추출법은 총 5개의 추출단계로 이온교환 형태(exchangeable fraction), 탄산염 형태(carbonate fraction), 산화물 형태(oxide fraction), 유기물 결합 형태(organic fraction), 마지막으로 잔류 형태(residual fraction)로 구분된다(Table 1). 추출 용액의 분석은 여과지(No. 2, Whatman, USA)로 여과 후 ICP-OES로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 토양 및 천연 제올라이트의 특성 파악

본 연구에서 사용된 토양의 특성분석 결과를 Table 2에 나

Table 1 Reagents of sequential extraction method by Tessier et al. (1979)

Fraction	Extraction conditions
Exchangeable	1 M MgCl ₂ (pH=7) 8 ml
Carbonate	1 M NaOAc (pH=5) 8 ml
Oxide	0.04 M NH ₂ OH HCl in 25% HOAc 20 ml
Organic	0.02 M HNO ₃ 3 ml + 30% H ₂ O ₂ 5 ml
Residual	HF, HClO ₄ , HNO ₃

타내었다. pH는 8.62, 전기전도도는 197.40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 유기물 함량은 5.21 %로 나타났고, 총질소는 1,267.20 mg/kg, 총인은 1,348.51 mg/kg으로 파악되었다. 토양 pH는 일반적인 국내 토양 pH 범위 5.0~6.5 보다 높게 나타났는데, 이는 타 연구에서도 본 연구의 조사 지역인 경기도 S 광산 주변의 토양 pH가 7.0~8.0 범위로 약 알칼리성을 띤다는 연구 결과 (Park et al., 2007; Lee, 2009)와도 일치한다. 토양 내 As, Ni, Pb, Zn 함량은 각각 13.97, 25.81, 85.55, 158.68 mg/kg으로 나타났다. 이는 토양오염 우려기준 1지역 (As: 25 mg/kg; Ni: 100 mg/kg; Pb: 200 mg/kg; Zn: 300 mg/kg, Ministry of Environment, 2012)을 초과하지 않았지만, 전국 발토양 평균중금속 함량 (As: 6.83 mg/kg; Ni: 17.68 mg/kg; Pb: 18.43 mg/kg; Zn: 54.27 mg/kg, Yoon et al., 2009)보다 높게 나타났다. 특히, Pb, Zn의 경우 약 3~4배 높게 나타났으며 이는 발 주변 광산에서 생산되는 주광종이 Pb과 Zn이었기 때문으로 판단된다 (Jung and Chon, 1998; Jung et al., 2004).

천연 제올라이트에 대한 특성 분석 결과를 Table 3에 나타

내었다. CEC의 함량이 LCzeo, MCzeo, HCzeo로 높아질수록 pH와 흡수율 그리고 비표면적이 함께 증가하는 것으로 나타났다. 화학적 성분은 주로 Al과 Si로 구성되어 있으며 미량의 Fe, Ca, Mg을 포함하고 있다. 광물학적 특성 분석 결과 LCzeo에서는 제올라이트와 관련된 광물학적 특성이 나타나지 않았으며, MCzeo와 HCzeo에서는 천연 제올라이트 중에서 가장 많이 존재하는 clinoptilolite가 나타났다. Clinoptilolite의 화학식은 $\text{Na}_{0.1}\text{K}_{8.57}\text{Ba}_{0.04}(\text{Al}_{9.31}\text{Si}_{26.83}\text{O}_{72})$ 이며 (Galli et al., 1983), 접근이 쉬운 열려 있는 그물 구조로 형성되어 있다 (Mondale et al., 1995). 따라서 천연 제올라이트의 물리화학적 특성은 중금속 흡착 및 고정화 효과를 가질 가능성이 크며, 중금속 안정화제로서의 활용 가능성을 보여주고 있다.

2. 토양내 As, Ni, Pb, Zn의 존재 형태

Tessier et al. (1979)가 제안한 방법에 따라서 중금속의 화학적 존재 형태는 이온교환, 탄산염, 산화물, 유기물, 잔류 형태 5가지로 분류된다. 중금속의 이동성과 생물 이용가능성

Table 2 Properties of soil sampled from upland near a mine located in Gyeonggi Province, Republic of Korea

pH	EC (uS/cm)	Organic matter (%)	T-N (mg/kg)	T-P (mg/kg)	As (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
8.62	197.4	2.21	1,267.20	1,348.51	13.97	25.81	85.55	158.68

Table 3 Physical and chemical properties and metal adsorption capacity of LCzeo, MCzeo and HCzeo (Modified from Kang et al., 2017)

		LCzeo	MCzeo	HCzeo
Price (KRW/ton)		59,400	61,600	93,500
Physical properties	Srface area (m^2/g)	10.12	52.10	59.43
	Pore size (nm)	3.82	3.82	3.83
	Pore volume (cm^3/g)	0.03	0.09	0.10
	Crystal structures ¹	Quartz Albite	Quartz Albite Clinoptilolite Heulandite Mordenite	Quartz Albite Clinoptilolite Heulandite Mordenite
Chemical properties	pH	7.14	8.52	9.02
	CEC (cmol _c /kg)	70.62	127.20	163.74
	Elemental composition ²			
	Al (%)	12.64	11.25	11.24
	Si (%)	76.21	69.20	70.86
	Fe (%)	1.84	3.01	2.84
	Ca (%)	1.26	1.24	1.06
Mg (%)	0.76	1.22	0.92	

1 obtained from X-ray diffraction analysis

2 obtained from X-ray fluorescence spectrometer

3 obtained from batch experiments and Langmuir model fit (Kang et al., 2017)

은 지화학적 존재 형태에 따라 달라진다 (Zimmerman and Weindorf, 2010). 예로 이온교환 형태, 탄산염 형태, 산화물 형태는 약 산성용액으로 용출이 가능한 형태이지만 유기물 형태와 잔류 형태는 약산성 용액으로는 용출이 어려운 형태로 알려져 있다 (Bacon and Davidson, 2008). 즉, 이온교환 형태와 탄산염 형태, 산화물 형태의 중금속은 토양 외부환경 변화(pH, 온도 등)에 의해 쉽게 이온화가 가능하여 이동성이 높아질 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서 채취한 시료의 As, Ni, Pb, Zn의 존재 형태 비율을 Fig. 1에 나타내었다. As 존재 비율은 각각 이온교환 1.5%, 탄산염 1.7%, 산화물 3.3%, 유기물 13.6%, 잔류 형태 79.9%로 나타났다. Ni의 경우 이온교환, 탄산염, 산화물, 유

기물, 잔류 형태는 각각 2.1%, 3.0%, 18.7%, 15.2%, 61.0%로 나타났다. Pb 존재 비율은 각각 이온교환 0.2%, 탄산염 11.3%, 산화물 51.9%, 유기물 22.2%, 잔류 형태 14.4%로 나타났다. Zn의 이온교환, 탄산염, 산화물, 유기물, 잔류 형태는 각각 3.0%, 8.0%, 30.0%, 11.5%, 47.5%로 나타났다. 연속 추출 결과 잔류 형태의 비율이 높은 As이 가장 이동성 및 생물 이용가능성이 적었다. Pb의 경우는 유기물 및 잔류 형태의 비율이 상대적으로 낮으므로 이동성 및 생물 이용가능성이 높다고 판단된다. 특히, Pb의 토양 내 총 농도는 높게 나타나 이에 대한 관리 및 대책이 필요하다.

연속 추출 결과 중금속의 이동성은 Pb > Zn > Ni > As으로 나타났다. 본 연구의 결과는 선행 연구의 결과와 다른 연구 결과를 나타낸다. Hickey and Kittrick (1984)은 Cd > Zn > Cu ≈ Ni 순으로 쉽게 용출되는 것으로 보고하였다. Singh et al. (1998)은 준설토에서 금속은 Cd = Zn > Ni > Cu > Pb 순으로 쉽게 용출된다고 보고하였다. Pb와 Zn이 타 연구에서 이동성이 적은 금속으로 보고되고 있지만 본 연구에서 연속 추출 결과 토양에 고정화 정도가 낮은 것은 본 연구에서 조사된 밭토양 내 Pb 및 Zn 함량이 높기 때문으로 사료된다.

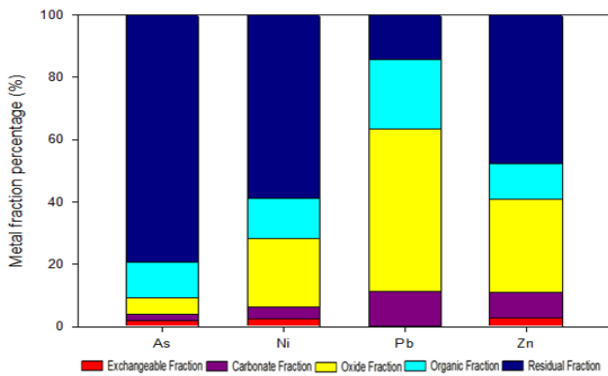


Fig. 1 Fraction of As, Ni, Pb, and Zn in soils sampled from arable soils near a mine in Hwaseong city

3. 천연 제올라이트 혼합에 따른 토양 내 As, Ni, Pb, Zn의 존재 형태 변화

천연 제올라이트 혼합에 따른 토양 내 As의 안정화 효율을 평가하기 위하여 토양의 0.1, 0.5% 비율로 혼합한 후 존재형

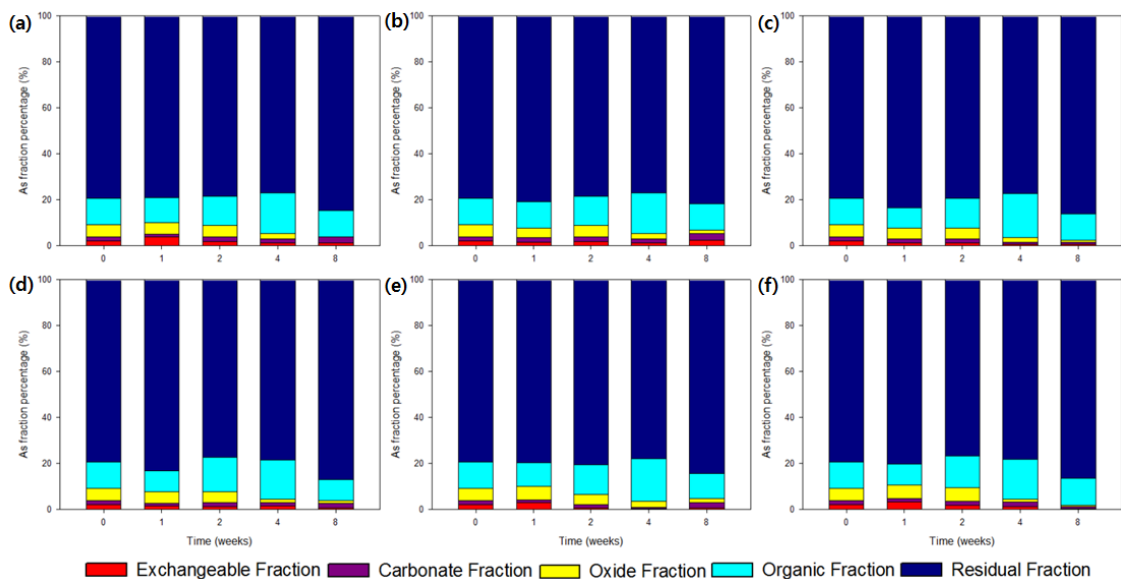


Fig. 2 Changes of As fractions in soils by amendment of 0.1% and 0.5% weight percentage of zeolite with different cation exchange capacity. (a) 0.1% of LCzeo, (b) 0.5% of LCzeo, (c) 0.1% of MCzeo, (d) 0.5% of MCzeo, (e) 0.1% of HCzeo, and (f) 0.5% of HCzeo

태 변화를 각 1, 2, 4, 8주별로 분석하여 Fig. 2에 제시하였다. LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %와 0.5 %를 혼합하였을 경우 1주차에서 4주차로 실험 진행함에 따라서 상대적으로 높은 안정적인 형태인 유기물 형태가 증가하는 것으로 나타났다. LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 4주차의 유기물 형태의 비율은 17.7 %, 19.0 %, 18.5 %로 채취된 시료의 유기물 형태의 비율 11.6 %에 비하여 뚜렷하게 증가하는 경향을 나타내었다. LCzeo, MCzeo, HCzeo를 각각 0.5 %를 혼합하였을 경우 4주차의 유기물 형태의 비율은 17.7 %, 17.0 %, 17.5 %으로 제올라이트 혼합에 따른 유기물의 존재 형태의 비율은 증가하였지만, 혼합 비율 증가에 따른 효과는 크지 않았다. 8주차에는 4주차에 비하여 유기물 형태의 비율이 감소하고 잔류 형태의 비율이 증가하였다. LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 % 혼합하였을 경우 8주차 잔류 형태의 비율은 각각, 84.5 %, 86.0 %, 84.5 %로 나타났으며, 0.5 % 혼합 시에는 각각 81.7 %, 87.1 %, 86.5 %으로 나타났다. 초기 잔류 형태의 비율 79.2 %에 비하여 잔류 형태의 비율이 증가하여 제올라이트 혼합에 따른 중금속이 이동성이 감소되고 안정 감소 및 안정화가 향상되는 것으로 나타났다. MCzeo와 HCzeo를 0.5 % 혼합 시 0.1 %에 비하여 As의 잔류 형태 비율이 미미하게 증가하는 것으로 나타났으며, MCzeo와 HCzeo는 LCzeo에 비하여 높은 안정화 효율을 나타냈지만 두 물질 간의 큰 차이는 없었다.

천연 제올라이트의 0.1 % 및 0.5 % 혼합에 따른 Ni의 존재

형태 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 천연 제올라이트 혼합 후 1주차에서 4주차로 경과함에 따라서 상대적으로 산화물 형태의 비율이 감소하고, 유기물 형태의 비율이 증가하였다. LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 4주차의 유기물 형태의 비율은 각각 15.2 %, 16.7 %, 16.7 %로 나타났고, 0.5 %를 혼합하였을 경우에는 각각 16.0 %, 16.7 %, 17.2 %로 나타났다. 초기에 유기물 형태의 비율 12.9 %에 비하여 증가하였으나, 제올라이트의 CEC 및 혼합 비율에 따른 4주차의 유기물 형태의 비율은 차이가 미미하였다. 4주차 잔류 형태의 비율 역시 제올라이트의 CEC 및 혼합 비율에 따른 차이는 거의 없었으며, 제올라이트 혼합에 따라서 약 2~3 % 증가하였다. 그러나 8주차에서는 가장 안정적인 형태인 잔류 형태의 비율이 모든 실험 조건에서 현격하게 증가하였다. LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 8주차 N의 잔류 형태의 비율은 각각 74.8 %, 75.0 %, 75.4 %로 나타났고, 0.5 %를 혼합하였을 경우에는 각각 73.5 %, 76.3 %, 73.1 %로 나타나, 제올라이트 혼합 전 잔류 형태의 비율 58.8 %에 비하여 매우 높게 나타났다.

Pb의 제올라이트 혼합에 따른 존재 형태 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 2주차부터 유기물 형태의 비율 증가가 뚜렷하게 나타났다. 2주차 유기물 형태의 비율은 LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 각각 39.9 %, 40.8 %, 36.4 %로 나타났고, 0.5 %를 혼합하였을 경우, 44.0 %, 39.6 %, 45.2 %로 나타나 제올라이트 혼합 전 유기물 형태의 비율 22.2 %에

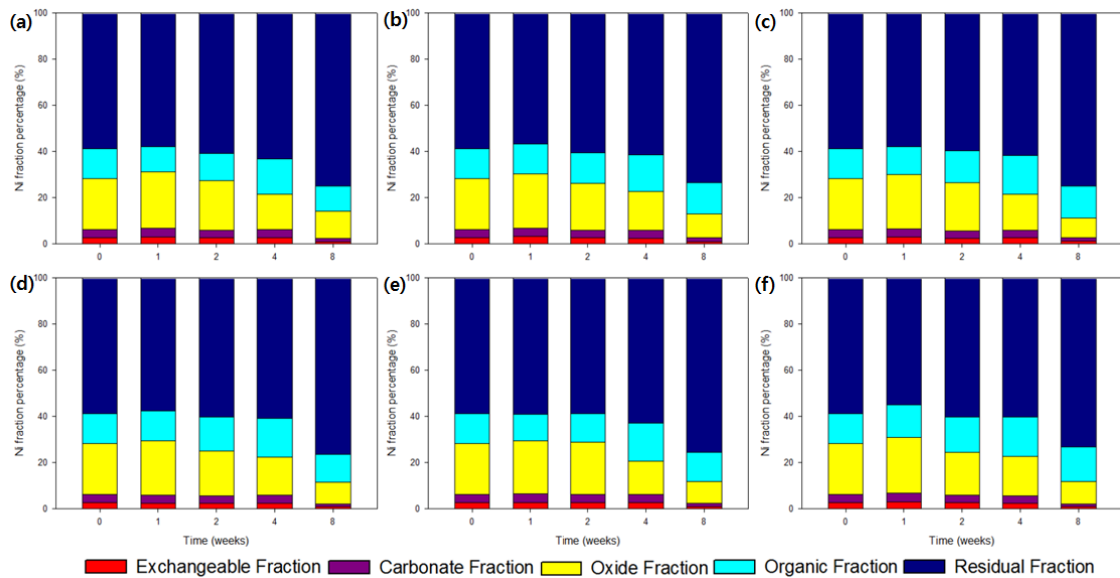


Fig. 3 Changes of Ni fractions in soils by amendment of 0.1 % and 0.5 % weight percentage of zeolite with different cation exchange capacity. (a) 0.1 % of LCzeo, (b) 0.5 % of LCzeo, (c) 0.1 % of MCzeo, (d) 0.5 % of MCzeo, (e) 0.1 % of HCzeo, and (f) 0.5 % of HCzeo

비하여 2배 이상 증가하였다. 유기물 형태의 비율은 4주차에 지속적으로 증가하여, LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 각각 57.0 %, 57.1 %, 56.6 %으로 나타났고, 0.5 % 혼합 시에는 각각 54.0 %, 55.7 %, 52.9 %으로 2주차에 비하여 모든 조건에서 유기물 형태의 비율이 증가하는 것으로 나타났다. 4주차에 Pb의 잔류 형태 역시 증가하였는데, 모

든 실험 조건에서 잔류 형태의 비율이 제올라이트 혼합 전에 비하여 2배 이상 증가하였다. 그러나 8주차에는 As과 Ni과는 달리 잔류 형태 비율의 증가는 MCzeo를 0.1 % 혼합한 경우를 제외한 다른 경우에는 나타나지 않았다.

LCzeo, MCzeo, HCzeo의 0.1 % 및 0.5 % 혼합에 따른 Zn의 존재 형태 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 2주차에 잔류 형태

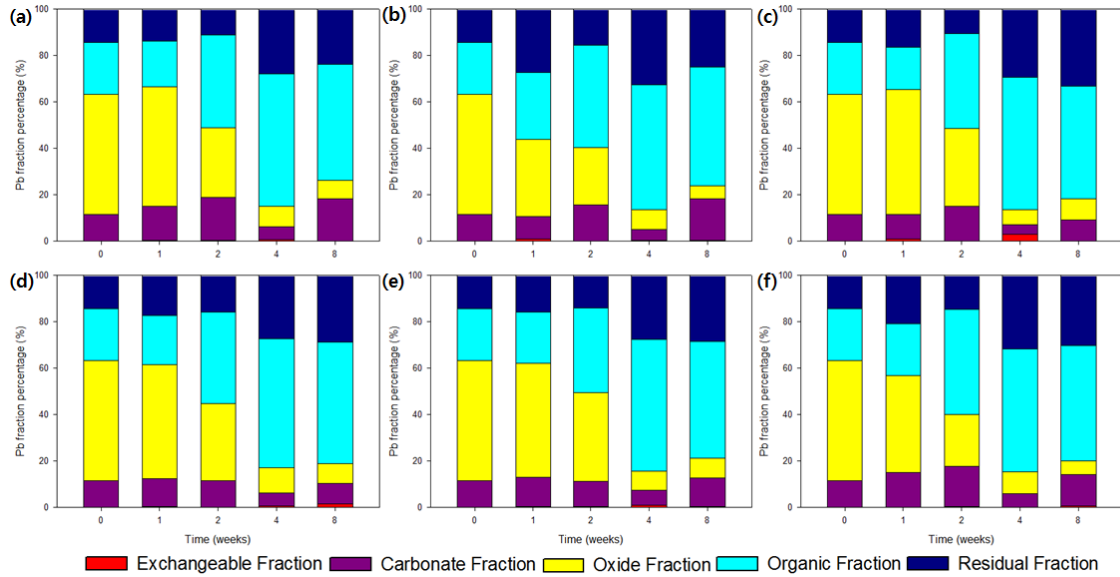


Fig. 4 Changes of Pb fractions in soils by amendment of 0.1 % and 0.5 % weight percentage of zeolite with different cation exchange capacity. (a) 0.1 % of LCzeo, (b) 0.5 % of LCzeo, (c) 0.1 % of MCzeo, (d) 0.5 % of MCzeo, (e) 0.1 % of HCzeo, and (f) 0.5 % of HCzeo

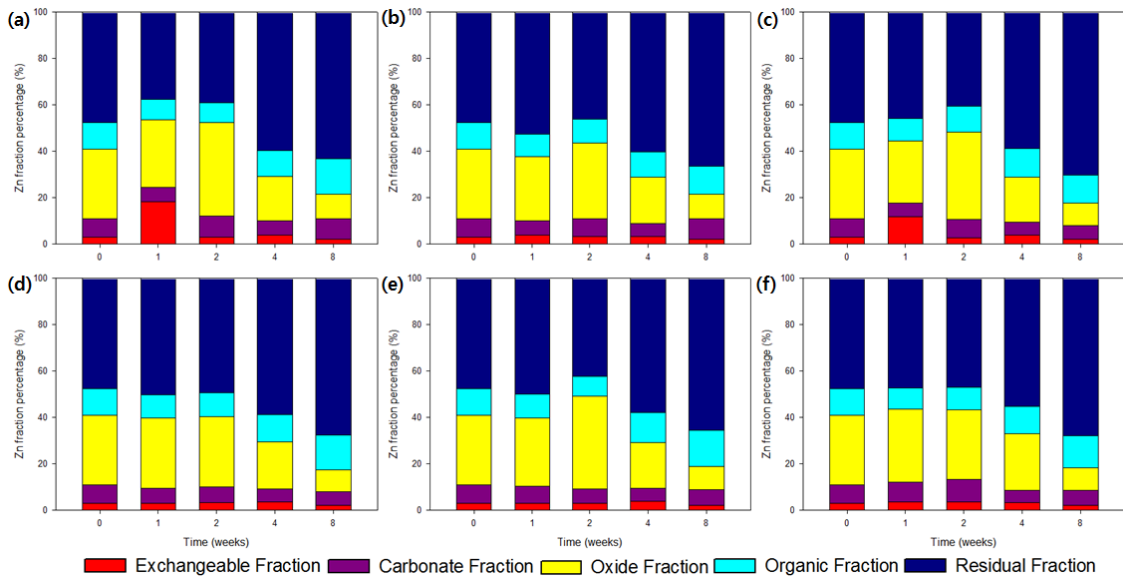


Fig. 5 Changes of Zn fractions in soils by amendment of 0.1 % and 0.5 % weight percentage of zeolite with different cation exchange capacity. (a) 0.1 % of LCzeo, (b) 0.5 % of LCzeo, (c) 0.1 % of MCzeo, (d) 0.5 % of MCzeo, (e) 0.1 % of HCzeo, and (f) 0.5 % of HCzeo

의 비율은 LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 각각 39.0 %, 40.7 %, 42.3 %으로 나타났고, 0.5 % 혼합 시에는 각각 46.0 %, 49.4 %, 46.9 %으로 나타나 제올라이트 혼합 전의 잔류 형태 비율 47.6 %으로 낮게 나타났다. 그러나 모든 실험 조건에서 4주차, 8주차로 시간이 경과함에 따라서 잔류 형태의 비율이 증가하여, 8주차에 LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 각각 63.1 %, 70.3 %, 65.6 %으로 나타났고, 0.5 % 혼합 시에는 각각 66.3 %, 67.6 %, 67.8 %으로 나타났다. 8주차에 유기물 형태의 비율 역시 제올라이트 혼합 전 (11.5 %)에 비하여 다소 증가하였으며, LCzeo, MCzeo, HCzeo를 0.1 %를 혼합하였을 경우 각각 15.3 %, 12.2 %, 15.6 %으로 나타났고, 0.5 % 혼합 시에는 각각 12.1 %, 14.8 %, 14.0 %으로 나타났다. 8주차의 잔류 형태 및 유기물 형태의 Zn 비율 분석 결과 혼합 비율에 따른 차이는 미미하였지만, LCzeo에 비하여 MCzeo와 HCzeo은 Zn 안정화에 효과적인 것으로 판단된다. 0.5 %의 LCzeo, MCzeo, HCzeo의 혼합 시 8주차 유기물 형태의 비율은 12.1 %, 12.2 %, 15.6 %으로 나타났고, 잔류 형태의 비율은 66.3 %, 67.6 %, 67.8 %으로 나타났다.

제올라이트는 SiO_4 또는 AlO_4 의 사면체를 뼈대로 하는 3차원 구조를 갖고 있다. Si 사면체의 중심에 위치한 Si를 Al이 동형치환 되어 형성된 Al 사면체는 음전하를 띠게 된다. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 와 같은 교환성 양이온은 음전하를 띠는 제올라이트를 전기적으로 중화시킨다. 이러한 양이온은 Pb, Cd, Zn, 그리고 Mn 등과 같은 양이온 중금속과 치환될 수 있으며, 이것이 제올라이트에 의한 중금속 제거의 주요 기작이다 (Erdem et al., 2004). 또한 망상형 구조로 8~10개의 고리가 만들어 낸 빈 공간이 존재하며, 채널을 통해서 이온이 공극내로 들어가는데, 수화된 이온의 경우는 그 크기 때문에 이 채널을 통해서 이동하기가 어렵다 (Simmens and Martin, 1988). 상대적으로 제올라이트의 큰 공극 보다는 이러한 작은 공극에 흡착되어 있는 중금속은 추출되기가 어렵다고 판단되며, 특히 수화된 이온의 경우는 더 안정적으로 존재하는 것으로 사료된다. MCzeo와 HCzeo는 LCzeo에 비하여 높은 As 안정화 정도를 나타냈는데, 이는 LCzeo가 MCzeo와 HCzeo 보다 낮은 Fe 함량을 나타내기 때문이다. 음이온 형태로 존재하는 As의 경우 주로 Fe과 ferric arsenates ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 형태의 화합물을 형성하는데 (Lim et al., 2015; Kang et al., 2003), LCzeo에는 As와 결합할 수 있는 Fe의 함량이 적다.

선행 연구 (Kang et al., 2017)에 따르면 LCzeo, MCzeo, HCzeo의 단위 질량당 Ni 흡착량은 22.7 mg/g, 22.0 mg/g, 23.0 mg/g으로 뚜렷한 차이가 없었고, 제올라이트 혼합에 따른 Ni 안정화에 미치는 영향은 컸지만 제올라이트의 CEC에

따른 안정화에 미치는 영향에 대한 차이는 미미하였다. LCzeo, MCzeo, HCzeo의 단위 질량당 Zn 흡착량은 17.5 mg/g, 17.8 mg/g, 22.1 mg/g으로 HCzeo는 다른 제올라이트에 비하여 매우 높은 Zn 흡착량을 나타내었지만 Zn의 연속 추출 결과 HCzeo가 Zn의 안정화에 미치는 영향은 다른 제올라이트와 비교하여 뚜렷한 차이가 없었다. 배치 실험을 통해서 얻어진 단위 질량당 흡착량 결과와 연속 추출을 통해서 얻어진 중금속 안정성 실험 결과가 상이하게 나타났는데, 이는 중금속의 흡착제 의한 제거는 표면과의 상호 작용에 의한 흡착 뿐만 아니라 pH 7 이상에서는 수산화 침전에 의해서도 이루어지기 때문인 것으로 판단된다.

IV. 결 론

CEC이 다른 천연 제올라이트와 혼합비율 (0.1 %, 0.5 %)에 따른 중금속 (As, Ni, Pb, Zn)안정화 효율을 평가하기 위해 폐광산 인근 농경지 토양과 천연 제올라이트를 혼합하여 토양 내 중금속 안정화 특성에 대해서 살펴보았다. 토양 분석 결과 토양 내에 Pb 및 Zn의 함량이 평균 밭 토양의 Pb 및 Zn의 함량보다 훨씬 높게 나타났으며, Pb과 Zn의 유기물 및 잔류 형태의 비율이 다른 중금속 보다 낮게 나타났다. 천연 제올라이트 혼합에 따른 토양 내 As, Ni, Pb, Zn 존재형태의 변화를 분석한 결과 쉽게 이온화가 가능하며 이동성이 높은 형태인 이온교환, 탄산염, 산화물 형태의 비율은 감소하였고, 안정적 형태인 유기물 및 잔류 형태의 비율은 증가하였다. 제올라이트 주입 후 모든 처리 조건에서 시간이 경과함에 따라서 잔류 형태의 비율이 뚜렷하게 증가하는 것으로 나타났다. 반면에 천연 제올라이트와 토양의 혼합 비율 실험 결과 0.1 % 사용과 0.5 % 사용에 따른 중금속 안정화에 미치는 영향에 대한 차이는 없었다. 모든 실험에서 CEC이 LCzeo에서 MCzeo 으로 증가할 경우 잔류 형태가 다소 증가하는 것으로 나타났으며, MCzeo에서 HCzeo로 증가할 경우 잔류 형태의 증가는 나타나지 않거나 감소하였다. 따라서 중금속으로 오염된 토양 개량시 가격이 비싸고 CEC가 높은 HCzeo 보다는 안정화 효율이 우수한 MCzeo가 추천된다.

사 사

이 논문은 2017년도 정부 (교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2017R1D1A1B03030649)

REFERENCES

- Bacon, J. R. and C. M. Davidson, 2008. Is there a future for sequential chemical extraction?. *Analyst* 133(1): 25-46.
- Basta, N. T. and S. L. McGowen, 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental pollution* 127(1): 73-82.
- Choi, J. J., M. H. Um, and C. Y. Lee, 1995. Characterization of mortar admixed with natural zeolite. *The Journal of the Korean Society of Civil Engineers* 15(5): 1213-1223 (in Korean).
- Choi, S. I., G. T. Lee, and J. K. Yang, 2009. Soil contamination management and remediation. Donghwa Technology Publishing Co., Paju, Republic of Korea (in Korean).
- Erdem, E., N. Karapinar, and R. Donat, 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280(2): 309-314.
- Galli, E., G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisinger, and E. Passaglia, 1983. The structure of potassium-exchanged heulandite at 293, 373 and 593 K. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 39(2): 189-197.
- Go, W. R., J. Y. Kim, J. H. Yoo, J. H. Lee, A. Kunhikrishnan, J. M. Lee, and W. I. Kim, 2012. Monitoring of Heavy Metals in Agricultural Soils from Consecutive Applications of Commercial Liquid Pig Manure. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 31(3): 217-223 (in Korean).
- Hickey, M. G. and J. A. Kittrick, 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality* 13: 372-376.
- Jung, G. B., W. I. Kim, J. S. Lee, J. S. Lee, C. W. Park, and M. H. Koh, 2005. Characteristics of heavy metal contamination in residual mine tailings near abandoned metalliferous mines in Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 24(3): 222-231 (in Korean).
- Jung, G. B., J. S. Lee, W. I. Kim, J. S. Ryu, and S. G. Yun, 2008. Monitoring of seasonal water quality variations and environmental contamination in the sambo mine creek, Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 27(4): 328-336 (in Korean).
- Jung, M. C. and H. T. Chon, 1998. Seasonal variation of heavy metal contents and environmental contamination in paddy fields around the Sambo Pb-Zn mine in Korea. *Journal of The Korean society for Grosystem Engineering* 35: 19-29 (in Korean).
- Jung, M. C., M. Y. Jung, and Y. W. Choi, 2004. Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea, *Economic and Environmental Geology* 37(1): 21-33 (in Korean).
- Kang, K., W. H. Shin, S. G. Hong, Y. K. Kim, and S. J. Park, 2017. Applicability of natural zeolite with different cation exchange capacity as in-situ capping materials for adsorbing heavy metals. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 39(2): 51-58 (in Korean).
- Kang, M., P. Lee, S. Choi, and S. Shin, 2003. Heavy metal retention by secondary minerals in mine waste rocks at the abandoned Seobo mine. *Economic and Environmental Geology* 36: 177-189 (in Korean).
- Kim, H. S., Y. H. Kim, K. T. Baek, and W. T. Lim, 2015. Characterization of Natural Zeolite and Study of Adsorption Properties of Heavy Metal Ions for Development of Zeolite Mine. *Journal of the Mineralogical Society of Korea* 28(4): 299-308 (in Korean).
- Kim, Y., M. Oh, J. Park, and O. Kwon, 2014. Removal efficiency of heavy metals and nutrients by zeolite and basic oxygen furnace slag. *Journal of the Korean Geoenvironmental Society* 15(11): 13-19 (in Korean).
- Koh, I. H., S. H. Lee, W. S. Lee, and Y. Y. Chang, 2013. Assessment on the Transition of Arsenic and Heavy Metal from Soil to Plant according to Stabilization Process using Limestone and Steelmaking Slag. *Journal of Soil and Groundwater Environment* 18(7): 63-72 (in Korean).
- Lee, P. K., H. Y. Jo, and S. J. Youm, 2004. Geochemical approaches for investigation and assessment of heavy metal contamination in abandoned mine sites. *Economic and Environmental Geology* 37(1): 35-48 (in Korean).
- Lee, K. H., 2009. Analysis and characteristics of heavy metals in mines waste water. *Journal of the Speleological Society of Korea* 92: 9-18 (in Korean).
- Lim, J. E., D. H. Moon, K. R. Kim, J. E. Yang, S. S. Lee, and Y. S. Ok, 2015. Heavy metal stabilization in soil using waste resources- A Critical Review. *Journal of Applied Biological Chemistry* 58(2): 157-174 (in Korean).
- Mahabadi, A. A., M. A. Hajabbasi, H. Khademi, and H. Kazemian, 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma* 137(3): 388-393.
- Ministry of Environment, 2011. Stabilization of As and heavy metal contaminated soil using waste oyster shell and waste bone. Ministry of Environment.
- Ministry of Environment, 2012. Korean law of soil environment conservation.
- Mondale, K. D., R. M. Carland, and F. F. Aplan, 1995. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Minerals Engineering* 8(4-5): 535-548.
- Park, K. J., J. Y. Lee, and B. T. Oh, 2007. Tailings contamination and heavy metal fraction in abandoned metal mines. *Autumn Conference of Korea Society of Waste Management PEP 02* (in

- Korean).
26. Semmens, M. J. and W. P. Martin, 1988. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Research* 22(5): 537-542.
 27. Singh, S. P., F. M. Tack, and M. G. Verloo, 1998. Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 102: 313-328.
 28. Tessier, A., P. G. Campbell, and M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51(7): 844-851.
 29. Yoon, J. K., D. H. Kim, T. S. Kim, J. G. Park, I. R. Chung, J. H. Kim, and H. Kim, 2009. Evaluation on natural background of the soil heavy metals in Korea. *Journal of Soil and Groundwater Environment* 14(3): 32-39 (in Korean).
 30. 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. *Journal of the Korean Geotechnical Society* 26(7): 59-70 (in Korean).
 31. Yun, S. W., H. J. Kim, K. W. Kim, H. J. In, K. J. Kim, and C. Yu, 2014. Treatment effect of steel refining slag as admixture of soil stabilizing cement for heavy metal contaminated stream sediment and mine tailings-contaminated soil. *Journal of Agriculture and Life Science* 48(2): 193-209 (in Korean).
 32. World Health Organization (WHO), 1992. Environmental health criteria 134: cadmium. *World Health Organization Geneva*: 17-35.
 33. Zimmerman, A. J. and D. C. Weindorf, 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010.