

백합조개 껍질 처리 비교를 통한 클레이 사격장 납 오염 토양의 안정화 특성 규명

고일하* · 이수경 · 이효준
환경기술정책연구원 (NeLab)

Stabilization Characteristics of Pb-Contaminated Soil at a Clay-Pigeon Shooting Range using Clam Shell Treatment

Il-Ha Koh*, Su Gyeong Lee, and Hyo-Joon Lee
National Environment Lab. (NeLab), Seoul 02841, Korea

ABSTRACT

This study investigated the stabilization characteristics of Pb-contaminated soil at a clay pigeon shooting range through a pot experiment using clam shell treatment. Within 41 days of the treatment, the soil pH increased from 6.9 to 8.1 due to CaCO₃ in the clam shell. However, the feasibility of clam shell as a stabilization agent could not be directly confirmed, as Pb was not detected in most leachates, including the control, in both SPLP (synthetic precipitation leaching procedure) and TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) tests. This indicates that limestone (CaCO₃), used as an ingredient in clay pigeon manufacture, had already stabilized the contaminated soil. In Pb fractionation, reducible Pb was the dominant form but significant changes in Pb speciation due to the treatment was not observed. Nevertheless, the total Pb concentration (sum of all fractions) in the treated soil was slightly lower than that in the control soil. This indicates that clam shell could be used as a stabilization agent due to its alkaline properties. The overall results suggest that reducing the loss of contaminated soil particulates should be prioritized over contaminants stabilization for sustainable management of clay pigeon shooting ranges.

Key words : Stabilization, Shooting range, Clay pigeon, Clam shell, Lead

1. 서 론

토양오염 관점에서 사격 활동은 오염물질의 주요 배출원 중 하나로 알려져 있다. 사격 활동을 통해 지중으로 유입 되는 토양오염물질은 비소(As), 안티모니(Sb), 구리(Cu), 니켈(Ni), 납(Pb), 아연(Zn) 등의 중금속(준금속)이다(Ahmad et al., 2012). 이러한 오염물질은 탄알에 존재하는데, 특히 납의 함량이 높아 이의 토양오염 관측 빈도가 높게 나타난다(Alasmary, 2025; EPA Victoria, 2019; Hong and Hyun, 2014). 납은 체내에 흡수되면 90%가 뼈와 치아에 축적되며,

신경계 손상, 신장 장애, 빈혈 등을 일으킨다(Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

클레이 사격은 군 사격과 달리 민간에서도 할 수 있는 스포츠이다. 군 사격을 포함한 일반적인 사격 행위는 1개의 탄알 또는 여러 개의 탄알을 고정된 표적지를 향해 순차적으로 격발하는 방식이다. 따라서 군 사격장 내 고농도 토양오염은 탄알이 집적되는 고정된 표적지 주변에서 확인된다(Koh et al., 2025a). 이에 비해 클레이 사격은 공중으로 날아가는 표적(클레이 피전, clay-pigeon)을 산탄(납 알갱이)으로 맞추는 행위이므로, 토양오염은 산탄의 공중 이동 경로와 밀접한 관계가 있다(Migliorini et al., 2005). 따라서 클레이 사격장의 토양오염은 군 사격장과 달리 특정 위치가 아닌 비교적 광범위한 구역에서 확인될 수 있다.

사격장은 지속적인 사격 활동이 이루어지는 곳이다. 따라서 이에 따른 토양오염도 필연적으로 발생한다. 이에 선행 연구를 통해 사격장 운영 중에는 지속가능한 환경

주저자: 고일하, 책임연구원
공저자: 이수경, 주임연구원; 이효준, 주임연구원
*교신저자: 고일하, 책임연구원
E-mail: ilha@nelab.re.kr

Received : 2026. 03. 08 Reviewed : 2026. 03. 31
Accepted : 2026. 04. 22 Discussion until : 2026. 06. 30

관리 관점에서 오염원(탄알)이 집적되는 구역 대상의 토양 개량을 실시하고, 사격장 폐쇄 시점에 오염물질을 제거하는 방안이 제안된 바 있다(Koh et al., 2025a; Koh et al., 2025b). 사격장 운영 중 토양개량은 강우로 인한 오염물질의 용출 억제(안정화)나 오염된 토양입자의 유실 억제를 도모해 오염확산을 차단하는 것이다. 토양개량제(안정화제, 유실억제제)는 중금속 오염부지나 급경사 농경지를 대상으로 석회석과 같은 알칼리 물질의 적용성이 다수 검토되었다(Koh et al., 2021; Kumpiene et al., 2008; Lee and Lee, 2012; Lim et al., 2013; Oh et al., 2012; Yun et al., 2022).

패각류 역시 중금속 오염토양 대상의 안정화제로서 검토되고 있다(Gong et al., 2024; Lee et al., 2025; Moon et al., 2016; Zhong et al., 2021). 이는 패각류 껍질에 탄산칼슘(CaCO_3) 함량이 높아 석회물질의 대체제로 활용이 가능하기 때문이다(Ramakrishna et al., 2018). 다만, 기존에 연구된 패각류의 대부분은 굴패각(oyster shell)이었다. 다양한 종류의 패각이 폐기물로 발생하고 있음을 고려하면 패각 종류에 따른 안정화 효과의 발현 여부를 검토할 필요가 있을 것이다. 아울러 클레이 사격장의 납 오염토양을 대상으로 하는 안정화 기술의 적용성 역시 검토할 필요가 있다. 지금까지의 사격장 토양오염 연구는 주로 군 사격장을 대상으로 한 것이었다. 운영 방식이 다른 클레이 사격장에 대해서도 군 사격장과 같은 지속가능한 환경 관리 방안의 적용이 가능한지 검토가 필요하다.

이에 본 연구에서는 안정화제로서 백합조개 껍질(clam shell) 처리 비교를 통해 클레이 사격장 납 오염 토양의 안정화 특성을 규명하고자 하였고, 이를 위해 포트(pot) 시험을 실시하였다. 백합조개 역시 패각류의 일종으로 기존에 다수 연구된 굴패각과 더불어 폐기물의 자원화 및 안정화제로서 패각류 다변화 측면에서 검토할 필요가 있다. 국내 패각류의 발생량은 연간 360,000 ton에 이르며, 이중 80%가 굴 패각으로 알려졌다(The JoongAng, 2024). 즉, 나머지 20%에 해당하는 기타 조개류에 대한 연구도 필요할 것이다. 이와 함께 포트시험 결과를 통해 기존에 도출된 사격장 관리 방안의 적정성을 검토하였다. 현재 대부분 민간 분야에서 운영되고 있는 클레이 사격장은 군 사격장과는 다른 운영방식을 가진다. 따라서 선행 연구에서 도출된 군 사격장 대상의 관리방안이 클레이 사격장에 동일하게 적용가능한지에 대한 검토가 필요하다. 본 연구를 통해 도출된 결과는 다양한 폐기물의 자원화와 함께 클레이 사격장에 특화된 환경 관리 방안 수립의 기초자료로 활용이 가능할 것이다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 포트 시험

2.1.1. 안정화제 및 토양 준비

실험에 사용한 안정화제 재료는 충청남도 보령시 해안의 식당가에서 수거한 백합조개 껍질이었다. 수거한 조개껍질을 수돗물 세척과 증류수 행굼을 한 후 50°C 오븐(model BH-502L, Hanbaek Scientific Technology) 건조를 하였다. 건조된 조개껍질을 고무망치로 파쇄한 후 이를 다시 불밀(model BML-2, DAIHAN Scientific)로 4시간 동안 분쇄하였다. 본 과정을 통해 조개껍질을 미분 상태로 만들었으며, 최종적인 입자의 크기는 1 mm 이하이었다.

실험 대상 토양은 클레이 사격장에서 채취한 심도 20 cm 이내의 표토이었다. 2일간 상온 건조한 후 체질을 하여 원토양에 혼재되었던 파쇄된 사격 표적물(클레이 피전)과 기타 협잡물을 거른 후 2 mm 이하 입자를 대상으로 하였다.

2.1.2. 포트 배치 및 운영

지름 9 cm, 높이 9 cm의 소형 포트에 건조토양 500 g을 분쇄한 조개껍질과 혼합하여 적재하였다. 조개껍질 혼합 비율은 토양 무게의 5% 수준인 25 g이었다. 이와 함께 조개껍질의 안정화 효과 비교검토를 위해 통상적으로 사용되는 안정화제인 석회석(limestone)을 적용한 포트를 별도로 배치하였다. 석회석 등의 알칼리 물질은 양이온 중금속의 이동성을 저감하기 위한 안정화 물질로 많이 알려져 있다(Cui et al., 2023). 실험에 사용된 석회석은 시중에 산업용(bulk)으로 유통되는 제품으로 입자 크기 2 mm 이하의 미분상태이었고, 토양과의 혼합비율은 조개껍질 처리 조건과 동일한 토양 무게의 5% 수준이었다. 각 처리 조건별 포트는 3개였으며, 이에 따라 별도의 처리제가 혼합되지 않은 대조구(control, 원토양)를 포함해 총 9개의 포트가 배치되었다.

포트를 상온 실내에 존치시킨 상태에서 안정화제가 혼합된 실험 토양을 증류수를 투여하며 에이징(aging) 하였다. 증류수 투여는 대조구를 포함하는 모든 포트 배치 후 토양 수분함량이 15%가 되도록 1주일 간격으로 하였다. 최초 포트 배치에서 토양시료 채취까지 총 41일이 소요되었다.

2.2. 시료의 채취 및 분석

우선 실험대상 토양의 중금속(중금속) 오염 수준을 파악하기 위해 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)에 따른 전처리를 준용하여 납을 포함하는 6종의 중금속(중금속)

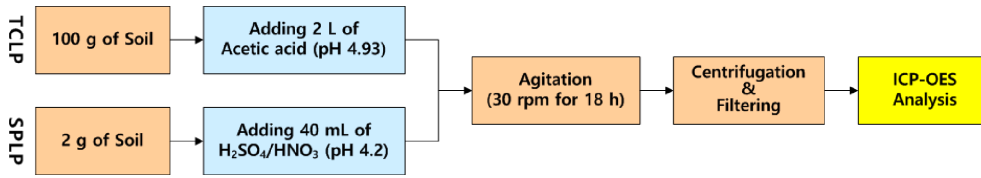


Fig. 1. The process of TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) and SPLP (synthetic precipitation leaching procedure) in this study.

Table 1. Sequential extraction procedure for the study

Step	Fraction	Reagent and conditins	Note
1	Acid extractable	0.11 M CH ₃ COOH, shaken 16 h at room temp.	
2	Reducible	0.5 M NH ₂ OH·HCl, pH~1.5, shaken 16 h at room temp.	Larner et al. (2006)
3	Oxidisable	8.8 M H ₂ O ₂ , 1 h at room temperature, 1 h at 85°C, 1 M NH ₄ COOCH ₃ , shaken 16 h at room temp.	
4	Residual	Aqua regia extraction	NIER(2022)

오염물질(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)을 분석하였다. 뒤에서 언급하겠지만 실험 대상 토양에는 납 이외에 국내 토양환경 보전법에서 제시하는 토양오염우려기준을 초과하는 오염 항목은 없었다. 따라서 안정화 실험에서는 납을 위주로 분석하였다.

포트 실험이 종료된 시점에서 채취한 토양을 대상으로 독성용출시험(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP) (USEPA, 1992)과 인공강우용출시험(synthetic precipitation leaching procedure, SPLP)(USEPA, 1994)을 통해 납의 용출 특성을 확인하였다(Fig. 1). SPLP는 산성 강우를 가정한 용매를 사용해서 토양 내 오염물질의 용출 정도를 파악하는 시험법이다. 따라서 안정화 처리를 통해 오염물질의 강우(유거수) 용출을 저감하고자 하는 금번 연구 목적에 가장 적합한 분석법이라 할 수 있다. TCLP는 폐기물에서 발생하는 오염물질의 용출 수준을 파악하기 위한 것이다. SPLP나 TCLP를 통해 오염물질의 용출농도 감소가 확인 되면, 그 감소 수준에 따라 토양 내 오염물질의 안정화 효과가 나타났다고 볼 수 있다.

용출시험을 완료한 이후 추가로 토양 내 납의 분획특성 변화를 파악하였다. 본 실험에서는 Larner et al.(2006)이 제시한 BCR(communitiy bureau of reference) 연속추출법에 따른 전처리를 수행하였다(Table 1). 본 연속추출법은 양이온 중금속의 토양 내 존재형태를 파악하기 위해 일반적으로 사용하는 Tessier et al.(1979)이나 Li et al.(1995)이 제시하는 5단계 추출방식이 아닌 4단계 추출방식이다. 4단계 추출은 중금속의 토양입자 내 결합 형태 또는 강도에 따라 ①산 추출형(acid extractable), ②환원형(reducible),

③산화형(oxidisable), ④잔류형(residual)으로 구분한다. 기존 5단계 방식 중 1단계(exchangeable, 교환가능형)와 2단계(carbonates, 탄산염결합형)가 산 추출형(acid extraction)이라는 하나의 형태로 합쳐진 것으로 볼 수 있다. BCR 추출에서는 마지막 4단계인 잔류형(residual)의 분석을 왕수추출 방식으로 진행한다. 본 왕수추출 방식은 동일한 추출액을 사용하는 국내 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)과 비교했을 때 추출시간 등 미세한 차이가 있다. 이에 본 실험에서는 4단계 잔류형을 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)에 따른 전처리 방식을 준용하였다. 이는 오염 농도 등 기초결과의 활용 및 국내 환경기준과의 비교를 위한 것이다.

용출시험과 토양오염공정시험기준에 따라 전처리를 완료한 시료의 중금속(중금속) 농도 정량은 ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상 토양 분석결과

Table 2에 연구대상 토양 3개 시료의 pH와 중금속(중금속) 측정 분석 결과를 나타내었다. pH는 6.9의 중성 영역을, 납은 253 mg/kg으로 토양환경보전법의 토양오염우려기준(1지역, 200 mg/kg)을 초과하는 것으로 나타났다. 이외의 항목들은 모두 우려기준의 25% 미만 수준으로 나타나 해당 항목으로 인한 토양오염 영향은 없는 것으로 확인되었다.

상대적으로 높은 납 농도는 대상 토양이 납 알갱이가 포함된 산탄의 영향을 받았음을 의미한다. 이는 군 사격

Table 2. pH and metal(loid)s concentration of the studied soil

pH	Concentration (mg/kg, Mead ± SD)					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
6.9 ± 0.1	4.6 ± 1.0	ND ⁽¹⁾	8.1 ± 6.2	5.5 ± 0.7	253.2 ± 25.9	75.2 ± 1.4

(1) ND: Not Detected

장과 마찬가지로 사격장 토양오염 관리 방안 수립 시 다른 어느 오염물질보다 납을 우선할 필요가 있음을 나타낸 것이다(Koh et al., 2025a).

토양 내 양이온 중금속은 산성 환경에서 이동성이 증가한다(Kicińska et al., 2022). 즉, 중금속은 산성 환경에서 수분에 쉽게 용출되므로, 강우 발생 시 유계수를 따라 주변으로 이동한 후 하류의 토양에 다시 흡착되는 것이다. 이를 고려하면 Table 2에 나타난 pH 6.9의 토양 특성은 납과 같은 양이온 중금속의 이동성이 낮을 수 있음을 나타낸다. 대상 토양의 pH는 클레이 사격의 영향으로 판단되는데 상세한 내용을 다음 절에서 설명하였다.

3.2. 포트 잔류 토양 분석결과

3.2.1. 납 용출 특성

다음의 Table 3에 포트시험 종료 시점에 채취한 토양의 pH와 SPLP 및 TCLP 시험 결과를 나타내었다. 안정화 처리에 따른 pH 증가가 확인되었으나, 용출시험 결과에서는 대조구 포함 대부분 납이 검출되지 않았다.

포트 잔류 토양의 pH는 대조구가 6.9, 조개껍질 처리조건 8.1, 석회석 처리조건 7.9로 나타났다. 조개껍질 처리를 통해 토양 pH가 증가한 만큼 석회석과 같은 충분한 알칼리 효과가 있음을 확인하였다. 조개껍질이 탄산칼슘 기반 물질임을 고려하면 당연한 결과일 것이다(Ramakrishna et al., 2018). 따라서 토양 pH 상승효과를 통한 중금속의 이동성 저감을 위해 백합조개 껍질을 안정화제로 활용하는 방안은 굴폐각 대상의 기존 연구와 마찬가지로 충분히

Table 3. pH and leaching concentration of Pb in the amended soils

pH	pH	Pb (mg/L)	
		SPLP ⁽¹⁾	TCLP ⁽²⁾
Control	6.9 ± 0.1	ND ⁽³⁾	ND
Clam shell amended	8.1 ± 0.0	ND	ND
Limestone amended	7.9 ± 0.0	0.02 ± 0.0	ND

(1) SPLP: synthetic precipitation leaching procedure (USEPA, 1994)

(2) TCLP: toxicity characteristic leaching procedure (USEPA, 1992)

(3) ND: Not Detected

타당성이 있는 것으로 판단된다.

다만, 토양 용출시험을 통해서 본 납 안정화제로서의 효과는 확인할 수 없었다. 조개껍질 처리조건의 비교 검토 군인 석회석 처리조건, 대조구 대부분에서 납이 용출되지 않았기 때문이다. 즉, 조개껍질 혼합을 통해 토양 pH가 상승하는 효과를 확인했으나, 원토양인 대조구에서도 납이 용출되지 않아 안정화제 투여를 통한 납의 안정화 효과 발현 여부를 비교할 수 없었다. 석회석 처리조건에서는 평균 0.02 mg/L의 용출이 발생했는데, 석회석 조건의 3개 포트 중 1개 포트에서만 0.05 mg/L의 용출이 발생한 영향이었다. 안정화제와의 불균질한 혼합의 영향 또는 토양 샘플 채취 부위에 납 알갱이가 집중되었을 개연성이 있다. 해당 농도는 국내 지하수법의 지하수 생활용수/농·어업용수 기준(0.1 mg/L)과 환경정책기본법의 하천수 사람의 건강보호 기준(0.05 mg/L) 이내므로 환경학적으로 우려할 만한 수준은 아닌 것으로 판단된다.

대조구 용출시험에서 나타난 납의 불검출은 앞서 언급한 바와 같이 원토양 자체가 가지는 중성 영역의 pH에 기인한 것으로 볼 수 있다. 납은 산화조건에서 Pb²⁺ 이온으로 존재하지만, pH 증가에 따라 산화물이나 점토광물로의 흡착, 탄산염 등으로의 침전, 유기물과의 착화물 형성 등에 따라 용해도가 감소한다. 특히 구리, 아연, 카드뮴(Cd), 니켈 등의 타 중금속에 비해 점토광물이나 철산화물에 강하게 흡착된다. 산성 조건에서도 이동성이 감소할 수 있는데, 토양 pH 4 이상에서 휴믹물질(humic matter)에 강하게 흡착되기 때문이다(Steinnes, 2013). 즉, 현장 토양이 가진 중성 영역의 pH만으로도 충분한 이동성 저감효과가 나타났던 것이다. 따라서 대상 지역이 화강암 지대임을 고려했을 때, 토양 pH 증가 원인을 외부의 영향으로 판단하였다. 외부 영향 요인으로 지표에 산재된 이동 표적물인 클레이 피전 파편을 지목하였는데, 실험 토양을 채취한 클레이 사격장에서는 별도의 토양개량을 하지 않았기 때문이었다. 다음의 Table 4는 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)에 따라 클레이 피전의 pH와 중금속(중금속) 농도를 측정·분석한 결과를 나타낸 것이다. 측정·분석 대상 클레이 피전은 앞선 실험 대상 토양 체질 과정에서 선별한 파

Table 4. pH and metal(loid)s concentration of the clay pigeon fragments

pH	Concentration (mg/kg, Mean ± SD)					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
9.6 ± 0.0	ND ⁽¹⁾	ND	As	Cd	Cu	Ni

※Pretreated and analyzed under Korea standard methods for soil analysis (NIER, 2022)

(1) ND: Not Detected

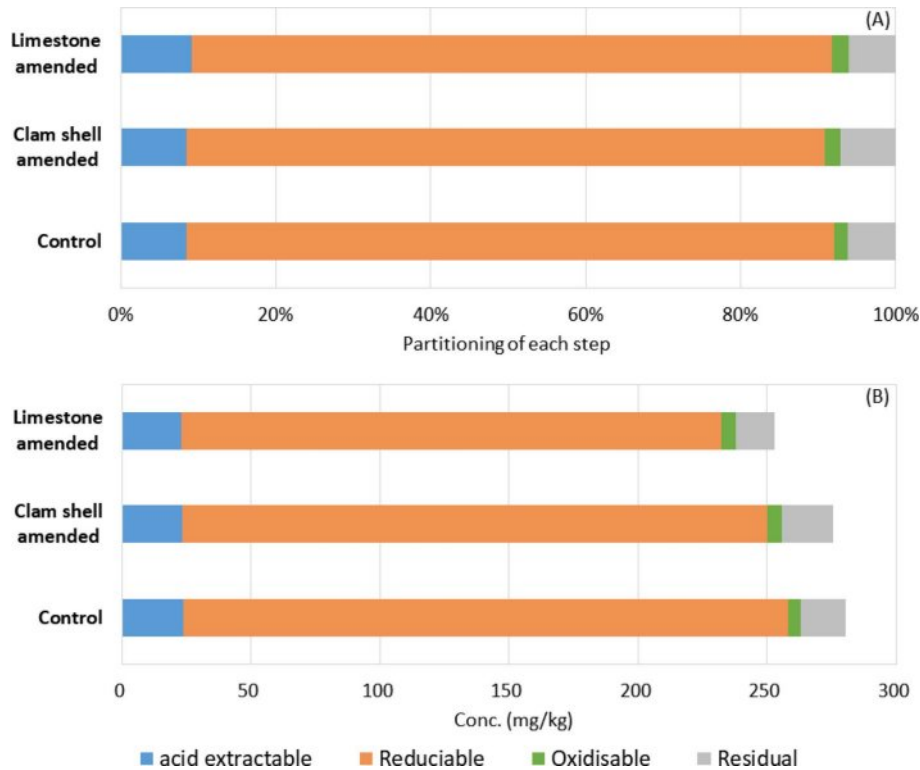


Fig. 2. Pb fractionation of the amended soils (A: Partitioning-based; B: concentration-based).

편이었다.

클레이 피진 분석결과 중금속(준금속) 항목의 농도는 불검출이거나 저농도 영역을 나타내었다. 특히 납은 12 mg/kg의 농도로 토양 내 납의 농도에 크게 영향을 미치는 수준은 아니었다. 그러나 pH는 9.6의 높은 알칼리 특성을 보여 토양 pH에 영향을 미쳤을 가능성이 높은 것으로 확인되었다. 클레이 피진의 주요 원료는 석회석이며, 석유계 합성수지(petroleum resin)와 석회석을 고온에서 혼합하여 제조한다(NRA, 2022; Zgorelec et al., 2025). 따라서 클레이 피진의 높은 pH는 원료로 사용된 석회석에 의한 것이다. 최종적으로 보면 클레이 사격장 내 사격 활동에 따라서 공중에서 파쇄되어 지표에 방치된 이동 표적물(클레이 피진)의 파편의 석회물질이 토양의 pH를 증가시켰을 개연성이 높다. 즉, 클레이 피진에 의한 토양 pH 증가에

따른 영향과 석회물질과의 반응으로 인해 원토양 자체에 존재하는 납이 별도의 처리 없이도 이미 안정화된 형태로 존재했던 것으로 판단된다. 석회석(CaCO₃) 등의 칼슘(Ca) 기반 알칼리 물질의 중금속 안정화 기작은 pH 증가에 따른 수산화물 등 불용화된 화합물로의 침전과 탄산염 표면으로의 흡착이 알려졌다. 용해된 납(Pb²⁺)이 알칼리 환경에서 PbCO₃, Pb(OH)₂과 같은 불용성 광물을 형성해 침전하거나, 탄산칼슘의 표면에서 흡착을 통해 이동성이 감소하는 것이다(Liao et al., 2025; Lim et al., 2014; Reddy et al., 2020). 따라서 클레이 사격장 지표에 산재한 석회물질 기반의 표적물 파편이 토양의 pH와 탄산염 농도를 증가시켰고, 이의 영향으로 납이 Pb(OH)₂, PbCO₃과 형태의 광물로 침전했거나 표적물 파편 표면에 흡착되어 안정화한 상태로 존재했을 것이다.

군 사격장을 대상으로 한 연구에서는 납에 의한 토양오염의 확산 경로를 크게 두 가지로 구분한 바 있다. 강우 발생에 따른 토양 내 납의 용출과 오염 농도가 높은 미세 토양입자가 유거수를 따라 움직이는 것으로 화학적인 이동과 물리적인 이동으로 구분한다(Koh et al., 2025a). 이를 고려하면 클레이 사격장에서의 환경관리 정책은 화학적인 이동 저감보다는 안정화된 오염토양 입자 자체의 물리적인 이동 저감에 우선하여 수립해야 할 것으로 판단된다.

3.2.2. 납 분획 특성

Fig. 2에 포트시험 종료 시점에 채취한 토양 내 납의 존재형태에 따른 분획 특성을 나타내었다. 도표 (A)는 각 존재형태의 분포 비율, (B)는 평균 농도를 나타낸 것이다. 분석결과 나타난 회수율 즉, 연속추출을 통해 분석한 각 분획의 농도 총합을 단일추출방식(토양오염공정시험기준)으로 분석한 농도에 대한 비율로 산출한 결과는 84% ~ 112%의 범위를 보였다. 이러한 100% ± 20% 이내의 회수율은 연속추출법이 가질 수 있는 분석상의 오차 즉, 연속추출 과정에서 발생할 수 있는 시료의 손실이나 검토 대상 원소의 다음 추출단계에서의 토양 표면 재흡착 발생이 우려될 만한 수준은 아니었음을 나타낸 것이다(Jung, 1994; Koh et al., 2015). 따라서 본 분석결과를 통해 토양 내 납의 분획 특성 변화를 해석하는 것은 큰 무리가 없을 것이다.

BCR 연속추출 결과 확인된 각 존재형태의 분포비율은 안정화 처리유무의 따른 변화가 크지 않았다(Fig. 1 도표 (A)). 다만, 각 단계별 농도의 총합은 안정화 처리조건에서 대조구 대비 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 1 도표 (B)). 이러한 결과는 석회석이나 조개껍질 내 탄산칼슘을 통해 증가된 pH 환경이 산 용매추출에 저항했기 때문일 것이다.

산 추출형은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 대조구를 포함한 세 조건 모두 23 mg/kg ~ 24 mg/kg의 농도를 보였다. 산 추출형은 산으로 추출될 수 있는 형태의 납으로 4단계 중 가장 이동성이 높은 단계의 형태이다. 일반적으로 중금속 오염토양을 석회석과 같은 탄산염을 함유한 알칼리 물질로 안정화하는 경우 교환가능형 중금속이 탄산염으로 침전되어 이동성이 저하된다(Lee et al., 2014; Lim et al., 2013; Koh et al., 2015). 따라서 교환가능형과 탄산염 형태의 중금속을 모두 추출하는 BCR 연속추출법의 특성상 본 분석결과를 통해 해당 형태 사이의 변화를 검토하는 것은 다소 무리가 있다. 다만, 현장 토양 내 교환가능형으로 존재하는 납의 농도는 높지 않았던 것으로 판단된다. 앞서 언급했듯이 석회석을 함유하는 클레이 피전의 영향으로 대조구 토양의 납이 이미 일정 부분 안정화된 상태로

존재했을 가능성이 높았기 때문이다. 대조구 대상 용출시험에서도 납은 검출되지 않았다.

안정화 처리에 따른 농도 감소효과는 산화형이나 잔류형보다는 환원형에서 확인되었다. 산화형과 잔류형은 각각 5 mg/kg 전후, 17 mg/kg 전후로 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 환원형에서 석회석 처리조건 209 mg/kg, 조개껍질 처리조건 227 mg/kg으로 대조구(234 mg/kg) 대비 각각 11%, 3% 감소하였다. 이는 안정화 처리에 따라 7 mg/kg 이상의 농도 감소를 보인 수치이다. 다만, 토양 내 환원형으로 존재하는 납의 비율이 82% ~ 83%로 높게 나타나, 그림에서 볼 수 있듯이 그 감소효과가 시각적으로 크지 않았다.

언급한 바와 같이 대상 토양의 납은 대부분 환원형으로 존재하였다. 그러나 이러한 형태의 납 대부분이 환원성 중금속인 철(Fe)/망간(Mn)에 결합된 것으로 판단하기에는 어려움이 있다. 사격장 토양에 유입되는 탄알의 납은 수분, 유기물, pH 등의 영향으로 산화물(PbO)과 탄산염(PbCO₃/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂)으로 존재한다(Alasmay, 2025; Ma et al., 2007). 산화물과 탄산염은 2단계(reducible) 추출 환경에서 불안정해지므로 오염부지의 납은 주로 환원형으로 확인된다(Chrastný et al., 2010). 따라서 환원형 납이 토양입자 내 철/망간 산화물에 결합한 형태만을 의미하지는 않음을 주지할 필요가 있다(Bacon and Davidson, 2008). 즉, 본 연구에서 확인된 환원형의 납은 BCR 연속추출 1단계에서 미추출된 탄산염과 우선 추출된 3단계의 산화형이 일부 포함된 결과로 판단된다.

이상의 결과를 종합할 때 클레이 사격장 납 오염토양을 대상으로 하는 백합조개 껍질의 안정화제 적용성은 확인할 수 없었다. 이는 석회석을 함유한 클레이 피전 파편에 의해 연구대상 토양이 이미 안정화된 개연성이 있었기 때문이다. 따라서 클레이 사격장의 환경관리 정책은 오염물질(납)의 화학적 확산보다는 오염된 미세 토양입자의 강우 유실을 억제하는 방안이 우선 검토되어야 할 것으로 판단된다. 백합조개 껍질의 안정화제 적용성과 관련해서는 조개껍질 내 탄산칼슘을 통한 가능성 정도만을 확인했다. 토양 납의 연속추출 결과에서 알칼리 증가에 따른 산 용매 추출 저항효과가 확인되었기 때문이다. 따라서 중금속으로 오염된 산성 토양을 대상으로 하는 경우 알칼리 기반의 안정화제로서의 적용성을 보일 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 안정화제로서 백합조개 껍질(clam shell)

처리 비교를 통해 클레이 사격장 납 오염 토양의 안정화 특성을 포트시험으로 규명하고자 하였다. 아울러, 기존에 연구된 골짜각 이외 다른 종류의 패각류에 대한 안정화제로서의 적용성을 검토하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

입자크기 1 mm 이하 미분상의 조개껍질을 41일 동안 오염토양과 반응시킨 결과 비교군으로 준비한 석회석과 마찬가지로 알칼리(탄산칼슘) 효과에 따른 pH 증가(석회석 처리 pH 7.9, 조개껍질 처리 pH 8.1)가 확인되었다. 그러나 오염물질의 이동성 저감효과를 판단하기 위한 토양 용출 시험(SPLP, TCLP)에서는 대조구를 포함한 모든 포트의 토양에서 대부분 납이 검출되지 않아 안정화제로서의 직접적인 적용성 평가가 불가능하였다. 이는 pH 6.9의 중성 영역을 보인 원토양의 특성으로 인해 이미 납이 이동성이 저하된 상태로 존재했을 개연성이 있었기 때문이다. 원토양에서 보인 중성 영역의 pH는 사격장 지표에 산재한 이동 표적물(클레이 피전) 파편에 의한 것으로 보이는데, 클레이 피전의 원료인 석회석의 영향으로 해석되었다.

납의 존재형태에 따른 분획특성 검토결과 대부분 환원형이었고, 그 비율은 82% ~ 83%이었다. 각 단계별 농도의 총합은 조개껍질이 처리된 토양에서 원토양 대비 감소한 것으로 나타났다. 알칼리 증가에 따른 강산 용매의 추출에 저항한 결과로 보인다. 이는 알칼리 기반 안정화제로서의 가능성이 있음을 나타낸다. 각 존재형태별 비교에서는 다른 형태와는 달리 환원형 납의 감소가 상대적으로 높았으나, 그 감소 효과는 크지 않았다. 환원형 납은 탄산염과 산화물 형태로 존재하는 납이 일부 포함된 것이다.

클레이 사격장 납 오염토양을 대상으로 하는 합조개 껍질의 안정화제로서의 적용성은 확인할 수 없었다. 이는 클레이 피전에 함유된 석회석의 영향으로 사격장 납 오염 토양이 이미 안정화되어 있을 개연성이 있기 때문이었다. 따라서 지속가능한 클레이 사격장 활용 관점의 관리 정책은 오염물질(납)의 화학적 확산제어보다는 오염된 미세 토양 입자의 강우 유실을 억제하는 방안이 우선 검토되어야 할 것이다.

References

Ahmad, M., Lee, S.S., Moon, D.H., Yang, J.E., and Ok, Y.S., 2012, A Review of Environmental Contamination and Remediation Strategies for Heavy Metals at Shooting Range Soils, In: Malik, A. and Grohmann E.(ed), *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, p. 437-451.

Alasmay, Z., 2025, Lead (Pb) contamination in soil and plants

at military shooting ranges and its mitigation strategies: a comprehensive review, *Processes*, **13**, 345.

Bacon, J.R., and Davidson, C.M., 2008, Is there a future for sequential chemical extraction?, *analyst*, **133**, 25-46.

Chrastný, V., Komárek, M., and Hájek, T., 2010, Lead contamination of an agricultural soil in the vicinity of a shooting range, *Environ Monit Assess*, **162**, 37-46.

Cui, W., Li, X., Duan, W., Xie, M., and Dong, X., 2023, Heavy metal stabilization remediation in polluted soils with stabilizing materials: a review, *Environ Geochem Health*, **45**, 4127-4163.

EPA Victoria (Environment Protection Authority Victoria), 2019, Guide for managing contamination at shooting ranges

Gong, X., Lian, W. Tian, S., Yu, Q., Guo, Z., Zhang, X., Yuan, Y., Fan, Y., Liu, Z., Zheng, J., Bian, R., Li, L., and Pan, G., 2024, Utilizing ragweed and oyster shell derived biochar as an effective stabilizer for the restoring Cd and Pb- contaminated soil, *Geoderma Reg*, **37**, e00816.

Hong, S.T., and Hyun, J.H., 2014, The comparison of the relationship between the gunfire shot and its resulting heavy metal pollution rate, *J. soil Groundw. Environ.*, **19**(6), 1-5.

Jung, M.C., 1994, Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study, *Econ. Environ. Geol.*, **27**(5), 469-477.

Kabata-Pendias, A., and Mukherjee, A.B., 2007, Trace Elements from Soil to Human, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.

Kicińska, A., Pomykała, R., and Izquierdo-Diaz, M., 2022, Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils, *Eur. J. Soil. Sci.*, **73**, e13203.

Koh, I.H., Kim, E.Y., Kwon, Y.S., Ji, W.H., Joo, W.H., Kim, J.H., 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.

Koh, I.H., Kwon, Y.S., Jeong, M.H., and Ji, W.H., 2021, Soil loss reduction and stabilization of arsenic contaminated soil in sloped farmland using CMDS (coal mine drainage sludge) under rainfall simulation, *J. Soil Groundw. Environ.*, **26**(6), 18-26.

Koh, I.H., Park, C.K., You, K.Y., Noh, S.C., and Ji, W.H., 2025a, The characteristics of soil lead contamination in military rifle shooting ranges, *J. Soil Groundwater Environ.*, **30**(5), 1-8.

Koh, I.H., Park, C.K., You, K.Y., Noh, S.C., and Ji, W.H., 2025b, Reducing soil loss and Pb stabilization of berms using hydrated lime in military rifle shooting ranges under rainfall simulation, *J. Soil Groundwater Environ.*, **30**(5), 67-74.

Kumpiene, K., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review, *Waste Manage.*, **28**, 215-228.

Larner, B.L., Seen, A.J., and Townsend, A.T., 2006. Compara-

- tive study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711, *Analytica Chimica Acta*, **556**, 444-449.
- 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.
- Lee, S.H., Ji, W.H., Lee, W.S., Koo, N.I., Koh, I.H., Kim, M.S., and Park, J.S., 2014, Influence of amendments and aided phyto-stabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings, *J. Environ. Manage.*, **139**, 15-21.
- Lee, S.J., Kim, M.J., Lee, N.R., Ahn, Y.T., and Choi, J.Y., 2025, Intergrated geochemical and geophysical assessment for monitoring soil stabilization with waste oyster shells, *Sci Rep*, **15**, 37110.
- Lim, J.E., Ahmad, M., Lee, S.S., Shope, C.L., Hashimoto, Y., Kim, K.R., Usman, A.R.A., Yang, J.E., and Ok, Y.S., 2013, Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil, *Clean-Soil, Air, Water*, **41**(12), 1235-1241.
- Liao, F., Fu, K., Zhang, W., Song, H., Kong, Y., Wang, Z., and Tang, J., 2025, Stabilization mechanism and remediation effectiveness of Pb and Cd in agricultural soil using nonmetallic minerals, *Sci Rep*, **15**, 12757.
- Lim, J.E., Lee, S.S., Yang, J.E., and Ok, Y.S., 2014, Lead stabilization in soil amended with lime waste: an extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) investigation, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **47**(6), 443-450.
- 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.
- Ma, L.Q., Hardison, D.W., Harris, W.G., Cao, X., and Zhou, Q., 2007, Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges, *Water Air Soil Pollut*, **178**, 297-307.
- Migliorini, M., Pigino, G., Caruso, T., Fanciulli, P.P., Leonzio, C., and Bernini, F., 2005, Soil communities (Acari Oribatida; Hexapoda Collembola) in a clay pigeon shooting range, *Pedobiologia*, **49**, 1-13.
- Moon, D.H., Cheong, K.H., Koutsospyros, A., Chang, Y.Y., Hyun, S.H., Ok, Y.S., and Park, J.H., 2016, Assessment of waste oyster shells and coal mine drainage sludge for the stabilization of As-, Pb-, and Cu-contaminated soil, *Environ Sci Pollut Res*, **23**, 2362-2370.
- NIER (National Institute of Environmental Research), 2022, Korea standard methods for soil analysis.
- NRA (National Rifle Association), 2022, How Clay Targets Are Made, <https://www.ssusa.org/content/how-clay-targets-are-made> [accessed 26.04.08]
- Oh, S.J., Kim, S.C., Kim, R.Y., Ok, Y.S., Yun, H.S., Oh, S.M., Lee, J.S., and Yang, J.E., 2012, Change of bioavailability in heavy metal contaminated soil by chemical amendment, *J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 973-982.
- Ramakrishna, C., Thenepalli, T., Nam, S.Y., Kim, C.S., and Ahn, J.W., 2018, Oyster shell waste is alternative sources for calcium carbonate (CaCO₃) instead of natural limestone, *J. Energy Engineering*, **27**(1), 59-64.
- Reddy, V.A., Solanki, C.H., Kumar, S. Reddy, K.R., and Du, Y.J., 2020, Stabilization/solidification of Zinc- and Lead-contaminated soil using limestone calcined clay cement (LC³): an environmentally friendly alternative, *sustainability*, **12**, 3725.
- Steinnes, E., 2013, Lead, In: B.J. Alloway(ed.), *Heavy Metals in Soils*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, p. 397-398.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Blsson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal Chem*, **51**(7), 844-851.
- The JoongAng, 2024, PMI BIOTECH, <https://www.joongang.co.kr/article/25219723> [accessed 26.04.08]
- USEPA, 1992, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, EPA Method 1311.
- USEPA, 1994, Synthetic Precipitation Leaching Procedure, EPA Method 1312.
- Yun, S.W., Kang, H.C., Kwon, Y.S., Koh, I.H., Jeong, M.H., and Yu, C., 2022, A pilot experiments for evaluation of cover soil loss from inclined upland around remediated abandoned mine site, *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers*, **64**(2), 37-45.
- Zgorelec, Z., Šprem, N., Abramović, R., Galić, M., Hrelja, I., Delač, D., Safner, T., and Kisić, I., 2025, Temporal and spatial changes in soil quality at shooting ranges: a case study in Croatia, *land*, **14**, 78.
- Zhong, G., Liu, Y., and Tang, Y., 2021, Oyster shell powder for Pb(II) immobilization in both aquatic and sediment environments, *Environ Geochem Health*, **43**, 1891-1902.