

《原著》

석회석과 제강슬래그를 이용한 오염토양 안정화에 따른 비소 및 중금속의 식물체 전이도 평가

고일하¹ · 이상환² · 이원석³ · 장윤영^{1*}

¹광운대학교 환경공학과

²한국광해관리공단

³국립환경과학원

Assessment on the Transition of Arsenic and Heavy Metal from Soil to Plant according to Stabilization Process using Limestone and Steelmaking Slag

Il-Ha Koh¹ · Sang-Hwan Lee² · Won-Seok Lee³ · Yoon-Young Chang^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²Korea Mine Reclamation Corporation (MIRECO)

³National Institute of Environmental Research (NIER)

ABSTRACT

This study estimated stabilization efficiency of As and heavy metal contaminated agricultural soil in abandoned mine through pot experiment. Also contaminants uptake of plant (lettuce) was compared as function of amendment (limestone, steelmaking slag and the mixture of these) addition. In soil solution analysis, concentration of contaminants in soil solutions which added limestone or steelmaking slag were lower than that of the mixture. Especially in As analysis, concentration with 5% (wt) addition of steelmaking slag showed the lowest value among those with other amendments. This seems that As stabilization happens through Fe adsorption during precipitation of Fe by pH increasing. Leachability of As in stabilized soil by TCLP was represented similar result with soil solution analysis. However leachability of heavy metals in stabilized soil was similar with that of non-stabilized soil due to dissolution of alkali precipitant by weak acid. Contaminants uptake rate by plant was also lower when limestone or steelmaking slag was used. However this study revealed that concentration of contaminants in soil solution didn't affect to the uptake rate of plant directly. Because lower R² (coefficient of determination) was represented in linear regression analysis between soil solution and plant.

Key words : Stabilization, Soil solution, Plant uptake, As, Heavy metal

1. 서 론

광산활동으로 발생하는 광미, 광폐석 등의 광산폐기물을 무분별하게 방치할 경우 이에 함유된 유해오염물질이 바람에 의한 비산, 강우에 의한 수계유입 등으로 인해 주변지역으로 확산되어, 광산 하류지역의 농경지에 지속적으로 유입될 경우 중금속에 의한 토양오염을 야기한다. 토양 내 존재하는 중금속은 토양수분과의 지화화학적 반응을 통해 용출되며, 식물체의 근권에 위치할 경우 식물체 내로 흡수된다. 따라서 농경지 토양에서 중금속이 고농도

로 존재하게 되면 농작물 내 유입량은 그만큼 증가할 것이다(Lee et al., 2000; Wu et al., 2011). 국내에서도 폐광산 주변 농경지에서의 오염농산물 생산사례가 언론을 통해 보도되고 있으며, 이는 먹거리에 대한 불안감으로 연계되어 사회적인 문제로 대두되고 있다. 따라서 농경지 토양의 오염은 오염원의 유입이 이뤄지는 토양자체에서 끝나는 것이 아니며, 오염물질의 2차 전이대상인 농산물과 최종적인 목적지인 사람까지 그 피해의 대상이 넓다고 볼 수 있다.

현재 국내의 중금속 등의 무기오염원으로 오염된 토양

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr

원고접수일 : 2013. 11. 25 심사일 : 2013. 12. 3 게재승인일 : 2013. 12. 3

질의 및 토의 : 2014. 2. 28 까지

정화에 있어서 상용화수준에 이르러 많은 현장에 적용하는 정화기술로 토양세척공법을 들 수 있다. 그러나 토양 세척은 세척의 물리적인 한계로 인해 정화대상을 주로 모래입자로 한정하고 있다(Evanko and Dzombak, 1997). 이는 미세입자의 경우 모래입자에 비해서 세척용매에 장기간 부유상태로 존재하여 세척효과를 기대할 수 없으며, 중금속 등의 오염물질이 비표면적이 높은 점토입자나 부식물질 등의 미세입자에 고농도로 존재하기 때문에 세척 대상에서 제외할 경우 정화대상물량의 감소를 이룰 수 있기 때문이다(Allen et al., 1995). 따라서 고농도로 오염된 점토 등의 미세입자는 선별과정이나 세척과정에서 별도의 폐기처리과정을 거치게 된다. 이러한 점토 등의 미세입자의 제거는 농경지 토양의 재사용이라는 관점에서 보면 중요한 문제점으로 제기된다. 식물체가 자라기 위해서는 적정수준의 수분과 영양분이 필수적인데, 양이온으로 존재하는 필수미량원소 등은 토양 내 음하전된 점토 등의 미세입자와 결합한 상태로 존재하며 토양용액의 형태로 식물체에 제공되기 때문이다(Brady and Weil, 2010). 이는 미세토양을 선별폐기하는 과정을 거치는 토양세척공법이 오염된 농경지 토양의 정화기술로는 적절치 못하다고 볼 수 있다.

국내 폐금속광산 주변 오염농경지에 대해 적용되는 주요 복원공법은 토양개량의 일환으로 실시하는 토양안정화이다. 토양안정화공법은 오염토양에 안정화제를 투입하여 오염물질의 이동성을 저감시키는데 그 목적이 있다. 보다 근본적으로 보면 오염물질의 이동성 저감을 통해 오염토양에 재배되는 식물체에 대한 생물학적 유효도를 감소시키는 과정으로 설명할 수 있다(Kim et al., 2010; Kim et al., 2003). 본 공법은 일반적인 토양정화의 관점에서 보면 오염물질의 근본적인 제거는 아니라고 볼 수 있다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 식물체 생육을 위한 농경지 토양으로서의 재사용이라는 관점에서 보면 오염물질의 이동성 저감 및 토양비옥도의 유지라는 측면에서 안정화(stabilization)가 현실적으로 가장 타당한 방안이라 보여진다.

안정화공법 적용에 있어 안정화제 선정은 핵심적인 내용이라 할 수 있는데 안정화제는 토양 특성, 오염특성 및 오염도에 따라 종류와 적용비율이 결정된다. 그간 폐금속광산 오염물질(As 및 양이온 중금속)의 이동성 저감을 위해 석회석, 제강슬래그, 인회석 등의 안정화제를 사용하여 실험실 또는 현장규모로서 다수의 연구가 진행된 바 있다(Son et al., 2009; Yun et al., 2011; Lee and Jeon, 2010; Ko et al., 2010). 이러한 연구는 실제 현장에 적용가능한 수준의 결과를 도출하였으며, 주로 토양 내에서

As 및 양이온 중금속의 흡착 및 침전에 따른 안정화효율을 검토한 것이다. 최근에는 농경지 토양의 안정화를 위해 생물학적 평가과정이 제안되기도 했다. Kim et al.(2010), Kim et al.(2012), Oh et al.(2012), Lee and Lee(2012)는 토양 안정화 조건에서의 식물씨앗의 발아율 또는 작물로의 오염물질 흡수이행도를 안정화제 적용조건 검토인자로 연구하기도 하였다.

대체적으로 지금까지의 농경지 토양의 안정화에 대한 개념은 아직까지 토양 내 오염물질의 이동성 저감에 초점이 맞춰져 있는 상황이며, 실제 토양오염의 영향을 가장 먼저 받는 식물체에 대한 검증은 부수적인 분야로 취급되는 실정이다. 이는 토양 내 오염물질의 용탈특성이 그대로 식물체에 반영될 것으로 예상되어 토양용액 또는 과포화된 상태의 공극수의 검토가 우선 시 되기 때문이다.

본 연구에서는 실제 농작물을 재배하는 포트(pot)시험을 통해 As와 양이온 중금속으로 오염된 농경지 토양을 대상으로 석회석(Limesonte)과 제강슬래그(Steelmaking Slag) 등의 안정화제를 적용하여 주기적으로 토양 및 토양용액 분석을 통해 오염물질의 농도변화를 복합적으로 검토하였다. 이외 최종적으로 농작물 분석을 통해 오염물질의 안정화효율을 검증하였다. 아울러 토양-토양용액-식물체 간 오염물질 농도의 상관성 검토를 실시하여, 토양 및 토양용액의 중금속 농도가 농경지 오염토양의 안정화 효율 검증을 위한 사전 검토인자로서의 활용가능성 여부를 검토하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 시험대상 토양 및 안정화제의 선정

시험대상 토양은 강원도 정선군 소재의 폐금속광산에서 채취한 발토양으로, 토성은 사양토(sandy loam)이다. 토양 오염공정시험기준을 통한 오염도 분석결과(Table 1) 분석대상 5개 항목 중 As, Cd, Pb, Zn 등 4개 항목이 국내 토양오염대책기준을 초과하였으며, 이중 As는 24배 가까이 초과할 정도로 고농도로 오염된 토양이었다.

시험에 사용된 토양은 5 mm 이하의 입자크기를 가진 것으로, 현장에서 채취 후 바로 체질 및 혼합을 실시하였다. 현장 혼합토양에 대해 실험실 이송 후 건조작업을 실시하였고, 건조 완료 후 최종적으로 혼합작업을 재실시하여 최대한 시료의 균질화가 이뤄지도록 하였다.

검토대상 안정화제는 석회석(Limestone), 제강슬래그(Steelmaking Slag) 및 이들의 혼합물(중량비 1:1)이며, 시중에 유통되는 제품(5 mm 이하)을 사용하였다. Table 2에 개별 안정화제의 화학조성 분석결과를 나타내었다.

Table 1. Arsenic and Heavy metal concentration of studied soil (mg/kg)

		pH	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Standard ⁽¹⁾	Concern	-	25	4	150	200	300
	Countermeasure	-	75	12	450	600	900
Studied soil		6.86	1,796.15	26.55	95.97	1,228.71	959.30

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

Table 2. Chemical properties of amendments used in this experiment (%)

Amendment	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Limestone	3.00	50.5	2.27	0.64	1.66
Steelmaking Slag	15.5	35.9	6.91	31.2	5.45

Analyzed by Korea Testing & Research Institute

2.2. 포트실험

검토대상 안정화제의 적용비율은 토양에 대한 무게비로서 각각 1, 3, 5%이다. 안정화제는 시험대상 토양에 대해 석회석과 제강슬래그를 단일투입한 경우와 혼합(무게비로서 1:1)투입한 경우로 구분하여 적용하였다. 식물체 식재를 위한 포트는 각 적용조건별 2반복으로 구성하였으며, 대조군을 포함하여 총 20개를 배치하였다(Fig. 1).

As 및 중금속 전이량 검토를 위한 시험대상 식물체로 상추를 선정하였으며, 안정화제가 처리된 오염토양에 모종을 이식하여 재배하였다. 이식전 모종뿌리에 존재하는 모종토양을 제거하여 시험대상 식물체가 안정화처리된 토양의 영향을 직접적으로 받도록 하였다. 시험기간 중 포트 내 토양의 함수량은 20~30%로 유지되었으며, 수분 이외의 영양물질은 공급하지 않았다.

2.3. 시료의 채취 및 분석

시험기간 중 분석대상 검체는 포트 내 토양용액, 토양, 식물체(상추)이다. As 및 양이온 중금속의 안정화도 파악을 위해 토양과 토양용액을 2주 간격으로 총 6회 채취하였다. 이중 토양용액의 경우 RHIZON Soil Moisture Sampler(Rhizosphere Research Products 社)를 이용하여 채취하였다. 식물체는 식용이 가능한 수준의 크기로 성장한 시기에 채취하였는데 토양용액(토양) 3회차의 시기에 해당하였다.

시료의 분석에 있어서 토양용액분석은 국내 수질오염공정시험기준에 따라 수행하였으며, 토양은 TCLP(USEPA, 1990) 시험에서 제시하는 절차에 따라 해당 항목의 용출 정도를 분석하였다. 특히, TCLP시험의 경우 안정화 대상 토양의 pH가 6.86임을 고려하여 시험에 사용된 용출액을 pH 5 수준으로 제조하였다. 용출액은 5.7 mL의

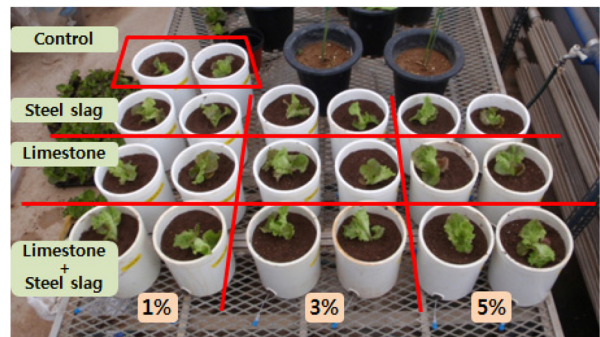


Fig. 1. Photograph of pot experiment.

CH₃CH₂OOH와 64.3 mL의 1 N NaOH를 혼합한 후 증류수로 희석하여 1 L가 되도록 제조한 것이다. 용출과정에서의 고액비 조건은 1:20이며, 상온에서 30 rpm 조건에서 교반한 후 여과된 상등액을 분석하였다.

식물체(상추)는 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)에 따라 전처리를 수행하였다. 2 g의 시료를 대상으로 우선 HNO₃-H₂SO₄ 혼합용액으로 산분해한 후 HCl과 증류수를 가한 후 여과하여 분석액으로 하였다.

토양용액, 토양 용출액, 식물체(상추)의 As 및 중금속(Cd, Pb, Zn)의 정량 분석은 ICP-OES(model 7300DV, Perkin-Elmer Inc.)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 포트시험 결과

3.1.1. 토양용액 분석결과

Table 3은 안정화제별 3개 투입비율 중 대체적으로 낮은 농도경향을 보인 3%와 5% 조건의 분석결과를, Fig. 2는 각 항목에 따라 최저 평균농도를 나타낸 투입비율만을 분취하여 그림으로 나타낸 것이다.

Table 3. As and Heavy metal concentration of soil solution as a function of amendment added (Mean(mg/L) ± std)

Element/date	Control	Limestone		Steelmaking slag		Mixture ⁽¹⁾		
		3% added	5% added	3% added	5% added	3% added	5% added	
As	Jun. 28	0.810 ± 0.023	0.781 ± 0.002	0.841 ± 0.039	0.786 ± 0.056	0.789 ± 0.003	0.842 ± 0.060	0.817 ± 0.047
	Jul. 12	1.067 ± 0.090	1.005 ± 0.051	1.060 ± 0.115	1.135 ± 0.035	1.084 ± 0.009	1.011 ± 0.026	1.041 ± 0.083
	Jul. 26	1.245 ± 0.059	1.591 ± 0.046	1.392 ± 0.052	1.219 ± 0.138	1.138 ± 0.114	1.078 ± 0.106	1.249 ± 0.056
	Aug. 09	1.430 ± 0.101	1.506 ± 0.035	1.358 ± 0.007	1.179 ± 0.033	1.012 ± 0.040	1.172 ± 0.028	1.208 ± 0.044
	Aug. 23	1.005 ± 0.022	1.195 ± 0.007	1.052 ± 0.005	0.786 ± 0.050	0.784 ± 0.033	0.984 ± 0.062	0.945 ± 0.031
	Sep. 01	1.218 ± 0.045	1.350 ± 0.147	1.249 ± 0.009	0.930 ± 0.073	0.868 ± 0.027	1.087 ± 0.019	1.076 ± 0.048
	Cd	Jun. 28	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
Jul. 12		N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
Jul. 26		N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
Aug. 09		0.029 ± 0.003	0.032 ± 0.002	0.026 ± 0.000	0.019 ± 0.002	0.013 ± 0.001	0.020 ± 0.001	0.020 ± 0.002
Aug. 23		0.022 ± 0.001	0.028 ± 0.000	0.023 ± 0.000	0.011 ± 0.001	0.011 ± 0.001	0.019 ± 0.002	0.018 ± 0.002
Sep. 01		N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
Pb		Jun. 28	0.003 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.002 ± 0.001	N.D ⁽²⁾
	Jul. 12	0.002 ± 0.002	N.D ⁽²⁾	0.004 ± 0.004	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
	Jul. 26	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
	Aug. 09	0.010 ± 0.005	0.009 ± 0.005	0.010 ± 0.002	0.014 ± 0.004	0.014 ± 0.002	0.013 ± 0.006	0.008 ± 0.003
	Aug. 23	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
	Sep. 01	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
	Zn	Jun. 28	0.109 ± 0.005	0.165 ± 0.137	0.062 ± 0.033	0.022 ± 0.006	0.042 ± 0.021	0.038 ± 0.010
Jul. 12		0.230 ± 0.162	0.126 ± 0.088	0.049 ± 0.015	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	0.019 ± 0.019	0.070 ± 0.054
Jul. 26		0.024 ± 0.001	0.107 ± 0.016	0.061 ± 0.061	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾	N.D ⁽²⁾
Aug. 09		0.052 ± 0.002	0.070 ± 0.005	0.060 ± 0.006	0.004 ± 0.004	N.D ⁽²⁾	0.012 ± 0.005	0.033 ± 0.018
Aug. 23		0.033 ± 0.001	0.038 ± 0.008	0.034 ± 0.001	0.002 ± 0.002	N.D ⁽²⁾	0.010 ± 0.010	0.011 ± 0.011
Sep. 01		0.024 ± 0.014	0.018 ± 0.001	0.025 ± 0.002	0.007 ± 0.005	0.019 ± 0.000	0.027 ± 0.016	0.037 ± 0.017

(1) Mixture : Limestone + Steelmaking slag (1:1, wt)

(2) N.D : Not Detected

토양용액에 대한 오염원 농도 검토결과 현장 토양에 고 농도로 존재하는 As의 경우에는 석회석을 적용했을 때 대 조구(control)에 비해 유사하거나 다소 높은 함량을, 제강 슬래그를 단일적용과 혼합적용(석회석/제강슬래그, 1 : 1)한 경우에는 상대적으로 낮은 함량을 나타내었다. 이중 제강 슬래그 5% 적용조건에서 토양용액 내 As함량이 가장 낮 게 나타났다.

지금까지 알려진 As의 주요 안정화기작은 Fe흡착 (Shidel et al., 2005; Kumpiene et al., 2009) 또는 석 회물질 내 Ca이온에 의한 공침(Moon et al., 2004; Lee and Jeon, 2010; Son et al., 2009) 등이 있다. As는 pH증가에 따라 용출정도가 증가하므로(Hartley et al., 2004; Kumpiene et al., 2008), 일부 연구에서는 As의 안정화를 위한 석회물질의 적용가능성을 낮은 것으로 보 고한 바 있다(Ko et al., 2010; Shidel et al., 2005). 토 양 내 As의 이동성에 영향을 미치는 인자로는 Fe, Al,

Mn산화물이나 유기물 함량, 석회 등의 알칼리물질, 점토 함량, 황화물, 인산염 등의 경쟁 음이온의 존재 등으로 이 들 인자들의 존재에 그 안정화 효율은 복합적으로 나타난 다(Kumpiene et al., 2008).

본 시험에서 사용된 안정화제인 석회석과 제강슬래그의 알칼리물질(CaO 및 MgO) 함량은 각각 51% 및 40%으 로 석회석이 높지만, 토양용액의 pH 수준은 석회석보다는 제강슬래그를 적용한 조건에서 높게 나타났다(Fig. 2). 이는 곧 제강슬래그가 내 존재하는 Ca가 원석형태의 석회석에 비해 상대적으로 토양용액으로 쉽게 용출되었음을 나타낸 것이다. 따라서 토양용액 내 As의 농도가 제강슬래그 적 용조건에서 낮게 나타남을 고려하면 본 시험토양에서 As 의 안정화를 위한 석회물질로서의 제강슬래그의 적용가능 성은 타당한 것으로 보여진다. 그러나 본 토양에서의 제 강슬래그에 의한 As 안정화기작이 Ca이온과의 직접적인 결합에 의한 공침효과인지는 추가적인 연구가 필요할 것

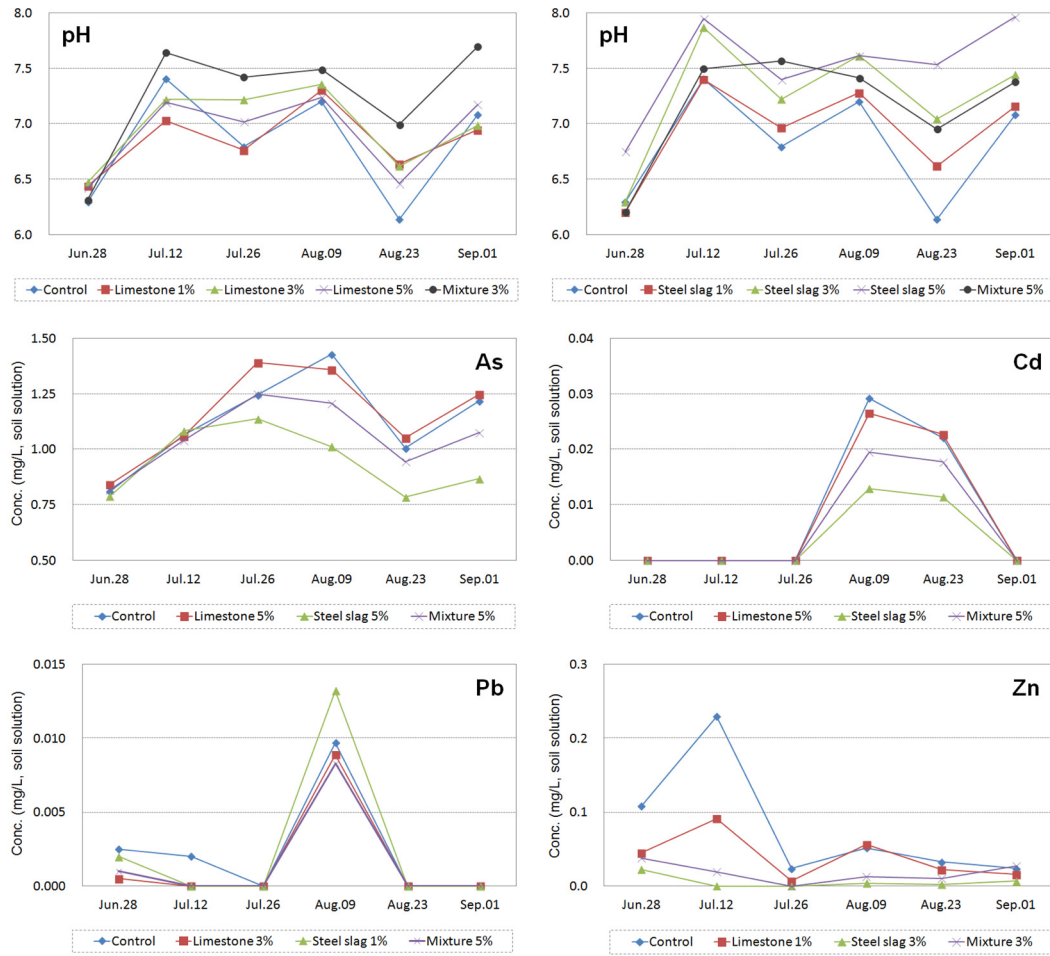


Fig. 2. The variation of pH and contaminant concentration of soil solution.

으로 판단된다. 다만 석회석 적용조건에서의 토양용액 내 As의 농도가 대조구와 유사했음을 고려하면, 제강슬래그 조건에서의 Ca가 As의 용출저감에 직접적이라기보다는 간접적으로 작용했을 가능성도 있다. 즉, 제강슬래그에서 용출된 Fe가 알칼리효과로 침전하면서 As를 공침시켰을 가능성도 또 다른 제거기작으로 유추해 볼 수 있다.

양이온 중금속의 경우 대체적으로 안정화제가 적용된 포트의 토양용액에서 대조구에 비해 상대적으로 낮은 농도를 보였다. 안정화제 종류에 따른 토양용액 내 농도차이는 크지 않았지만, 제강슬래그 조건에서 상대적으로 낮게 나타난다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 제강슬래그의 알칼리물질 함량이 석회석에 비해 낮아도 용출능이 높아 그만큼 pH가 증가했기 때문으로 판단된다. 토양용액 내 양이온 중금속의 감소효과는 토양 pH 증가에 따라 알칼리 물질과의 침전 또는 양이온교환능 증가에 의한 토양입자의 흡착 등에 의한 것으로 볼 수 있다(Yun et al.,

2010). 토양 내 양이온 중금속의 생물학적 적용성을 감소시키기 위해 일반적으로 사용되는 방법이 석회물질로 pH를 증가시키는 것(Pierzynski et al., 1994)임을 고려할 때 본 시험에서도 이에 상응하는 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

3.1.2. 토양 용출시험결과

Fig. 3은 앞서 Fig. 2에서 나타낸 토양수 분석결과에 해당하는 안정화제 적용 조건별 TCLP 시험결과를 평균값으로 나타낸 것이다.

TCLP시험을 통해 안정화 처리된 토양의 주기적인 용출 특성 평가결과 고농도로 존재하는 As의 경우 토양용액 분석결과와 다소 유사한 경향을 나타내었는데 안정화제로 제강슬래그를 단일 적용한 경우 다른 조건에 비해 낮은 수준으로 용출되어 앞선 토양용액 분석과 동일한 결과를 보였다.

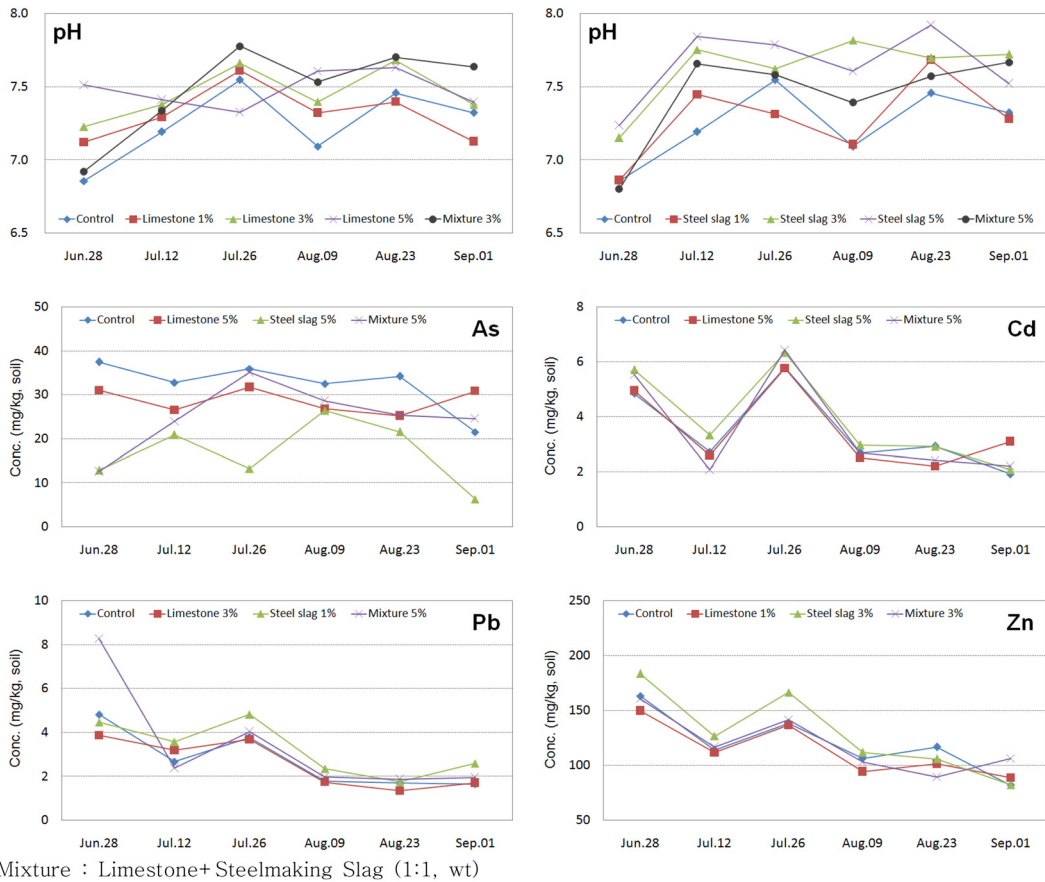


Fig. 3. The variation of soil pH and leachability of toxic elements (As and heavy metals) in various amendments amended soils determined by TCLP test.

양이온 중금속의 용출저감에 있어 안정화제간 차이나 안정화제 처리토양과 대조토양간의 차이는 현저하지 않은 것으로 나타났다. 특히, Cd이나 Pb의 경우 대조구와 비교해서 비슷하거나 다소 높은 경향을 나타내었다. 이는 pH 5의 약산 용출액에 의해 토양 내 pH 7.5 전후의 알칼리 침전물 형태로 존재하는 중금속의 재용출이 일어났기 때문인 것으로 판단되는데 Son et al.(2009)의 경우도 유사한 결과를 확인한 바 있다. 따라서 알칼리 물질에 의한 중금속의 안정화 정도를 평가하는데 있어 TCLP 시험 등의 약산추출액보다는 CaCl₂의 중성추출액이나 토양산도와 동일한 산도를 가지는 추출액을 사용하는 것이 보다 합리적이라 말할 수 있다.

TCLP시험에 의한 중금속의 용출농도는 대체적으로 Zn > Cd > Pb의 순서로 높게 나타났으며, 토양용액 분석결과와도 유사한 경향을 보였다. 본 결과는 시험대상 토양 내 함량이 Pb > Zn >> Cd의 순서로 높음을 고려하면(Table 1), 실제 토양 중 농도와 토양입자로부터 탈리되는 농도에 차이가 있음을 나타낸 것이다. 이러한 차이는 양이온 중

금속에 대한 토양입자의 흡착선도도에 기인한 것으로 판단된다. 양이온 중금속의 경우 경쟁적으로 토양입자에 흡착하며, 이온기수와 수화반지름 등의 특성에 따라 그 흡착선도도에 차이가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 흡착선도도의 후순위에 위치할 경우 상대적으로 용출될 가능성이 높다. 토양입자의 일반적인 양이온 중금속의 흡착선도성이 Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺의 순서로 높게 나타남(Sparks, 1995)을 볼 때, 본 용출시험결과도 이와 동일한 경향을 나타내었다고 볼 수 있다.

3.1.3. 식물체 비소 및 중금속 함량 분석결과

Fig. 4는 안정화제 적용조건 별 식물체(상추)의 중금속 함량 분석결과를 나타낸 것이다. 본 시험에서는 안정화제 적용조건에 따라 2개의 포트를 배치하였으나, 시험과정 중 석회석 5%와 혼합안정화제(석회석+제강슬래그(1 : 1, wt)) 1% 적용조건에서 각각 1개 포트의 식물체가 유실되었다. 따라서 해당 적용조건의 분석결과는 잔여 포트의 결과만을 사용하였다.

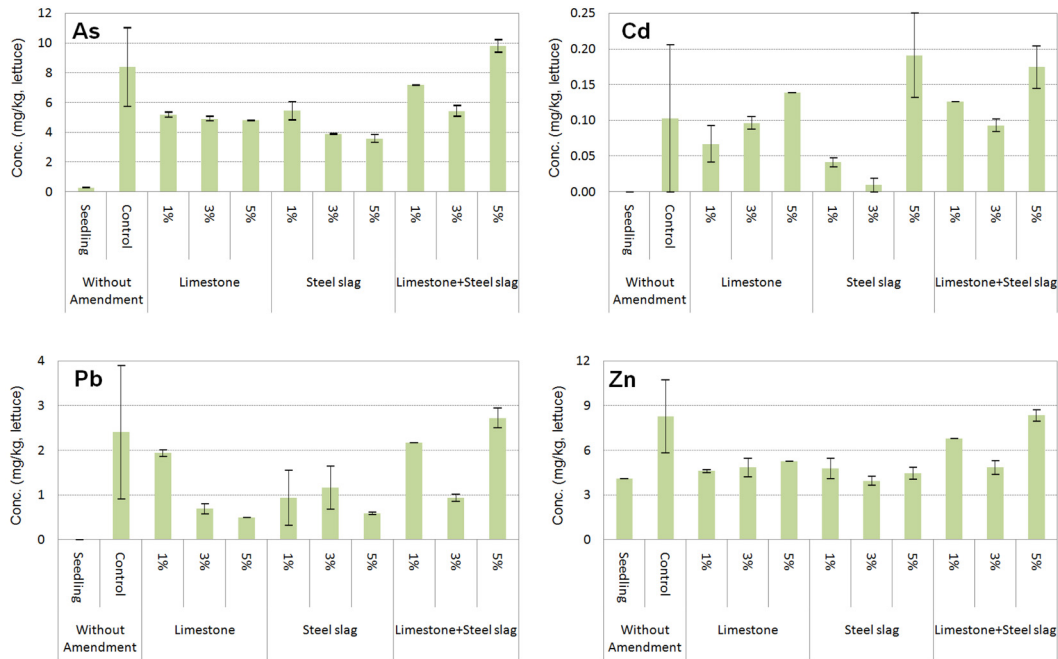


Fig. 4. As and Heavy metal concentration of lettuce as a function of amendment addition (vertical bar means data range).

분석결과 식물체 내 As 및 중금속 농도는 초기모종의 함량과 비교해서 모두 증가하는 것으로 나타났는데 이는 토양용액으로 용탈되어 이동성을 갖는 이온상태로 존재하는 오염물질이 뿌리를 통해 식물체내에 유입된 결과라 할 수 있다. 대조구(control)에서 나타난 As의 함량은 포트 식재 전 초기모종의 농도에 비해서 30배 넘게 증가한 것으로 나타났고, 초기모종의 함량과 비교가 가능한 Zn의 경우 2배 수준으로 증가한 것과 비교하면 As의 전이는 상당히 높게 진행되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞선 토양용액 분석결과와 유추가 가능하다. Table 3에 나타난 바와 같이 식물체 채취시기까지의 시험기간 중 대조구에서의 토양용액 중 Zn 농도는 최고 0.23 mg/L(2회차) 였으나, As는 1.25 mg/L(3회차)로 두 항목간 차이는 대략 5배를 넘는 수준이다. 따라서 토양용액 내 존재량이 비교적 높은 As가 그만큼 식물체로 전이된 양도 높았던 것으로 판단된다. Wu et al.(2011)은 환원상태에서는 As가 이동성이 큰 형태인 3가 형태로 환원되어 식물체 전이량이 더 증가한다고 보고된 바 있는 것처럼 본 시험을 담수조건 하에서 해당 조건에 맞는 적정 식물체로 실시했을 경우 대조구에서의 실제 As의 전이량은 더욱 증가했을 것으로 판단된다.

안정화제 적용에 따른 식물체 중금속 농도를 검토한 결과 대체적으로 혼합적용조건보다는 단일적용조건에서 그 농도가 낮게 나타났다. 대조구 대비 단일적용조건에서의

식물체 내 농도는 As 43~65%, Cd 9~185%, Pb 21~80%, Zn 48~63% 수준이며, 이때의 혼합적용조건은 As 65~117%, Cd 90~170%, Pb 39~113%, Zn 58~101% 이다. 안정화제 적용조건별 Cd의 식물체 내 농도는 제강 슬래그의 일부조건을 제외하면 안정화제 종류에 상관없이 대조구에 비해 높게 나타난다. 특히 대조구 1개의 Cd 분석결과가 불검출 수준으로 나타나 대조구의 농도범위가 크므로 평균농도를 기반으로 한 안정화제 효율검증에는 무리가 있을 것으로 판단된다(Fig. 4). 따라서 Cd 항목을 제외한 나머지 항목(As, Pb, Zn)에 대한 석회석 및 제강 슬래그의 비교에 있어서는 대체적으로 제강슬래그 적용조건에서 낮은 농도를 보였고, 이때의 대조구 대비 최고 농도수준은 As 65%, Pb 48%, Zn 58%이다. 특히, 제강슬래그 5% 적용조건에서 가장 낮은 식물체 함량을 나타내었으며, 본 조건은 앞선 토양용액 및 토양 TCLP시험 분석결과에서도 타 조건에 비해 그 농도가 낮은 것으로 분석되었다. 이러한 결과는 폐광산 주변 농경지의 안정화를 통해 토양과 토양수분의 상호작용을 변화시키면 최종적으로 토양용액을 통해 식물체로의 전이되는 오염물질의 양도 감소시킬 수 있음을 의미하는 것이라 할 수 있다.

이상의 식물체 분석결과와 식물체 채취 완료시기까지 토양용액 및 토양 TCLP 시험결과로 볼 때 농경지 오염 토양의 안정화 효율 검증을 위한 주요 모니터링 대상은 식물체와 토양용액으로 함이 적절하다고 판단된다. 토양

TCLP 시험의 경우 앞서 언급한 바와 같이 약산을 이용한 용출로 인해 알칼리 침전물 형태의 중금속이 재용출될 수 있으므로, 안정화 효과검증을 위한 수단으로는 부적절할 수도 있는 것으로 나타났다. 본 시험에서도 제강 슬래그를 제외한 나머지 적용조건의 용출농도에서 대조구와 큰 차이를 보이지 않았다. 토양용액에 대한 모니터링은 토양용액 중의 오염물질의 생물학적 유효도가 높다고 판단되기 때문에 농경지 토양 안정화 평가과정에 있어서 식물체를 활용한 모니터링이 용이하지 않을 경우 그 대안으로 활용할 수 있다고 판단된다. 그러나 본 시험에서 식물체 내 Cd의 농도가 조건 별로 상이하게 분석되었음에도, 식물체 성장기간 동안에서의 토양용액 내 농도가 불검출 수준으로 분석된 부분과 석회석 적용조건에서의 As의 농도가 토양용액과 식물체에서 상이하게 나타난 부분에 대해서는 추가적인 검토가 더 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 토양용액 및 식물체 간 상관성

본 연구에서는 안정화효율 검토과정의 일부로서 토양 TCLP시험을 실시하였으나 약산 용출과정으로 인한 알칼리 침전물의 재용출로 인해 본 시험결과를 효율검증을 위한 인자로 선정하기에는 다소 부적절한 것으로 판단되어 As 및 중금속 농도분석결과를 바탕으로 두 검체(토양용액과 식물체)만을 대상으로 상관성을 검토하였다.

상관성 검토는 토양용액 및 식물체 간 상관계수(r) 산출을 위한 상관관계분석과 결정계수(R²)산출을 위한 단순선형회귀분석으로 구분하여 실시하였다. 선형회귀분석의 경우 분석결과 오염항목의 식물체 내 농도와 토양용액 내 농도가 선형의 유사한 경향을 나타낸다면 농작물 재배를 목적으로 하는 농경지 토양의 안정화 효율은 토양용액의 농도만으로 개략적 파악이 가능할 것으로 판단된다.

토양용액은 총 6회 분석되었으나, 3회차에 식물체가 채취되었음을 고려하여 토양용액 분석결과를 3회차까지 결과를 활용하였고, 3회차까지 불검출된 Cd의 토양용액 분석결과는 본 검토에서 제외하였다. 또한 시험과정 중 식물체 유실 포트의 분석결과와 산점도 검토를 통해 군집에서 벗어난 분석결과도 제외한 결과 상관성 검토를 실시한 오염항목과 데이터의 수는 As 18개, Pb 및 Zn이 각각 17개이다. Fig. 5는 토양용액과 식물체의 분석결과를 산점도로 나타낸 것이다.

분석결과 음이온으로 존재하는 As는 그 토양용액과 식물체 전이량 간 낮은 상관관계(r = -0.16)를 갖는 것으로 분석되었다. 또한 토양용액농도에 따른 식물체 내 농도의 영향을 검토하는 선형회귀분석에서도 0.026의 결정계수

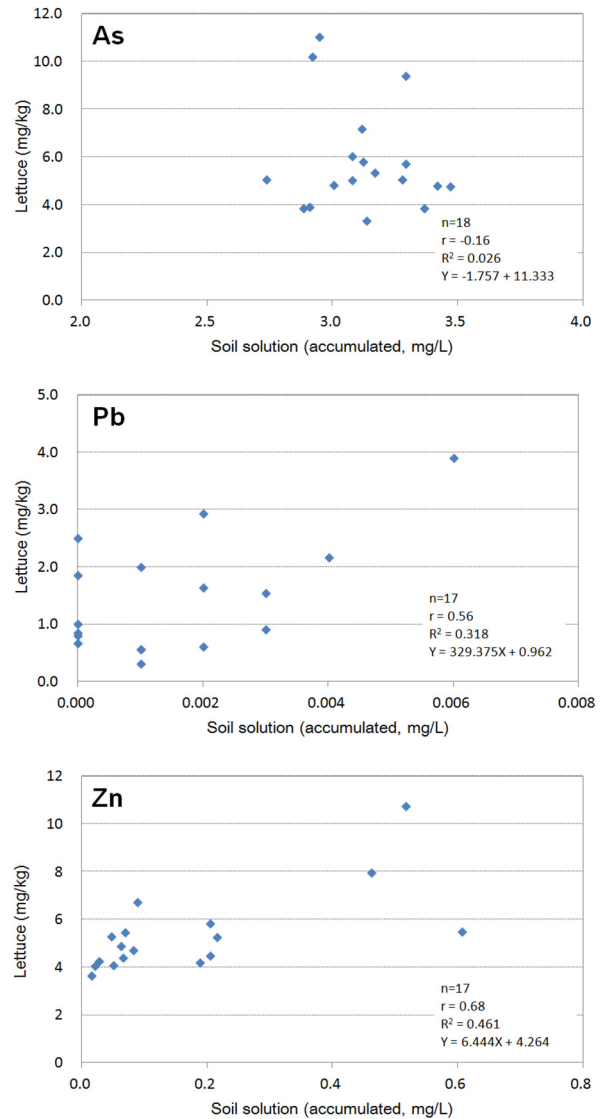


Fig. 5. Scatter diagram between soil solution and plant.

(R²) 값을 나타내었다. 이는 본 시험에서의 토양용액 내 As농도와 식물체내 함량간에는 직접적인 상관관계가 없음을 의미하는 것으로 O'Neill(1990)도 As가 토양 내 고농도로 존재하더라도 식물체의 함량은 대체적으로 위험수준까지 이르지 않는다고 보고한 바 있다.

양이온 중금속인 Pb와 Zn의 경우에는 As와 비교할 때 상대적으로 높은 상관성을 나타내었다. Pb의 상관계수는 0.56이며, 특히 Zn의 경우 0.68의 상관계수를 나타내어 식물체 농도와 어느 정도 유사한 상관성을 가지는 것으로 분석되었다. 따라서 토양용액 내 고농도로 존재할 경우 식물체 내에도 그만큼 전이량이 증가할 것으로 예상할 수 있다. 그러나 본 항목들의 선형회귀분석결과 나타난 결정계수(R²)은 Pb과 Zn 각각 0.318, 0.461로 As와 마찬가지로

지로 뚜렷한 선형의 관계를 보이지 않았다. 즉, 토양용액 내 농도만으로는 대략적인 식물체 전이량 파악이 불가능하다고 볼 수 있다. Jeong et al.(2010)에 의하면 토양 내 농도와 식물체 함량과의 상관관계에 있어서 Zn은 상관관계가 있으며, Pb는 뚜렷한 상관관계가 없는 것으로 보고한 바 있다. 본 시험은 토양용액을 대상으로 검토한 결과이기는 하지만, Zn의 경우 타 항목에 비해 그 상관계수(r)가 높음을 고려하면 Jeong et al.(2010)의 연구결과와 다소 유사한 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

상관성 분석결과를 종합하면 식물체로 전이되는 As 및 중금속의 농도는 토양용액 내의 농도가 우선한다기보다는 토양의 이화학적 특성과 식물체가 가지는 고유한 특성이 복합적으로 작용하는 것으로 판단된다. 물론 비교적 정확한 선형회귀분석을 위해서는 저농도에서 고농도에 이르기까지 보다 넓은 범위의 분석농도가 필요할 것이다. 그러나 제한된 수량이지만 본 분석결과를 봤을 때 오염물질의 토양용액 중 농도가 높다고 해서 식물체에 전이되는 양이 반드시 이와 정비례 관계로 증가하는 것은 아닌 것으로 사료된다. 이러한 경향은 As에서 상대적으로 더 높게 나타난다. 본 시험결과 나타난 토양용액과 식물체 내 오염물질의 비선형관계는 토양내부 원소간 길항작용이나, 식물체 뿌리의 세포막이 갖는 선택적 투과성(selective permeability)에 기인했을 수도 있다. 특히, 선택적 투과성의 경우 식물뿌리의 세포막이 용질의 종류에 따라 투과성에 차이를 보이므로 식물체 내 함량에 영향을 미칠 수 있다(Gwak and Yoon, 2011).

이상의 결과를 볼 때 농경지 오염토양의 안정화 효율검증을 위해서는 토양이나 토양용액 보다는 토지이용형태에 맞게 재배작물의 오염물질 농도를 우선적으로 검토하고 이의 수행이 불가능 할 경우에는 토양용액 내 농도를 검토하는 것이 타당한 것으로 판단된다. 그러나 토양용액 내 농도가 식물체 농도와 유사한 상관성을 가진다고 해도 선형회귀분석과정에서 도출된 0.5미만의 낮은 결정계수(R^2)는 식물체 영향을 판단하는데 있어서 어느 정도 불확실성을 내포할 수 있다. 이외 토양의 경우 약산용출 과정의 토양 TCLP시험은 알칼리침전물의 분해에 영향을 미칠 수 있으므로 알칼리 물질을 통한 안정화공법 적용 시 검증용 시험기준으로는 적절하지 못 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 시험에서는 안정화제 적용에 따른 토양, 토양용액의 As 및 중금속 농도변화를 분석하였고, 최종적으로 식물체

내 농도분석을 통해 그 안정화 효율을 검증하였다. 대상 토양 및 안정화 조건은 As, Cd, Pb, Zn으로 오염된 농경지 오염토양에 대해 석회석, 제강슬래그 및 이들의 혼합물(1:1, wt)이며 오염토양의 무게 대비 1~5% 비율의 안정화제를 혼합한 것을 시험대상 토양으로 하였다.

토양용액 분석결과 안정화제를 제강슬래그와 제강슬래그가 포함된 혼합물을 적용했을 경우 토양용액 내 As 및 중금속 농도가 가장 감소하는 것으로 나타났다. 석회석처리구에서 농도가 대조구(control)와 엇비슷한 수준으로 분석된 것을 고려하면 단순히 제강슬래그 등에 함유되어 있는 Ca성분에 의한 공침(precipitation)보다는 제강슬래그 내 Fe가 As를 흡착효과가 크다고 평가된다. 양이온 중금속의 경우 대체적으로 전 조건에서 대조구 대비 낮은 농도를 나타내어 알칼리 물질 투입에 따른 이동성 저감효과가 발휘되었다.

TCLP시험으로 평가한 토양 내 오염물질의 이동성은 As를 제외한 나머지 항목에서 대조구와 안정화 처리조건이 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 약산 용출방식의 시험법으로 인해 알칼리 침전물 형태로 존재하는 중금속의 재용출이 일어났기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 TCLP시험을 통한 토양의 안정화평가는 본 시험에서는 적절치 못한 것으로 판단되었다.

상추를 대상으로 한 식물체 내 오염물질의 농도는 대체적으로 제강슬래그 적용조건에서 낮게 나타났으며, 이는 앞선 토양용액 분석내용과 유사한 결과이다. 따라서 농경지 토양의 안정화 효율검증을 위한 주요 분석대상 검체는 우선적으로 토지이용형태를 고려하여 식물체를, 불가능한 경우 후순위로 식물체가 이용하는 토양용액으로 선정하는 것이 타당한 것으로 판단된다.

그러나 본 시험에서의 토양용액과 식물체 내 농도와 상관성분석결과를 볼 때 토양용액 내 농도가 식물체 농도와 유사한 상관성을 가진다고 해도 선형회귀분석과정에서 도출된 0.5미만의 낮은 결정계수(R^2)는 식물체 영향을 판단하는데 있어서 어느 정도 불확실성을 내포하는 것으로 보인다. 이는 곧 오염물질의 토양용액 중 농도가 높다고 해서 식물체에 전이되는 양이 반드시 이와 정비례 관계로 증가하는 것은 아닌 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., and Bowers, A.R., 1995, Metal Speciation and Contamination of Soil, CRC Press, Inc., 257 p.

- Brady, N.C. and Weil, R.R., 2010, Elements of The Nature and Properties of Soils(Kim, S.J., Kim, T.W., Kim, P.J., Noh, H.M., Park, M., Park, C.W., Sa, D.M., Son, Y.K., Ok, Y.S., Jung, G.W., Ju, J.H., Han, G.H., Hyun, S.H., Hyun, H.N., and Hong, S.D., Trans.), Pearson Education Korea Ltd. and Kyobo Book Centre co., Ltd., 280-282 p.
- Evanko, C.R. and Dzombak, D.A., 1997, Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, GWRTAC Technology Evaluation Report, 28 p.
- Gwak, B.H. and Yoon, K.E., 2011, Plant Physiology, Hyangmunsu, 100 p.
- Hartley, W., Edwards, R., and Lepp, N.W., 2004, Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests, *Environ. Pollut.*, **131**(3), 495-504.
- Jeong, S.K., Kim, T.S., and Moon, H.S., 2010, Characteristics of Heavy Metals Uptake by Plant: Based on Plant Species, Types of Heavy Metals, and Initial Metal Concentration in Soil, *J. Soil & Groundwater Env.*, **15**(3), 61-68.
- 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.
- Kim, M.S., Koo, N.I., Kim, J.G., Yang, J.E., Lee, J.S., and Bak, G.I., 2012, Effects of Soil Amendments on the Early Growth and Heavy Metal Accumulation of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in Heavy Metal-contaminated Soil, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 961-967.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Bang, S.B., Lee, J.S., Ko, J.I., and Kim, K.W., 2010, An Investigation of Arsenic Stabilization in Contaminated Soil in the Vicinity of Abandoned Mine Using Various Soil Additives, *J. Korean Soc. Geosyst. Eng.*, **47**(6), 834-843.
- 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.
- Kumpiene, J., Ragnvaldsson, D., Lövgren, L., Tesfalidet, S., Gustavsson, B., Lättström, A., Leffler, P., and Maurice, C., 2009, Impact of water saturation level on arsenic and metal mobility in the Fe-amended soil, *Chemosphere*, **74**, 206-215.
- 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 Test, *Econ. Environ. Geol.*, **45**(3), 255-264.
- Lee, J.S., Klinck, B., Moore, Y., and Chon, H.T., 2000, Environmental Contamination and Bioavailability of Toxic Elements around the Daduk Mine Area, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **33**(4), 273-282.
- Lee, M.H. and Jeon, J.H., 2010, Study for the Stabilization of Arsenic in the Farmland Soil by Using Steel Making Slag and Limestone, *Econ. Environ. Geol.*, **43**(4), 305-314.
- Moon, D.H., Dermatas, D., and Menounou, N., 2004, Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils, *Sci. Total. Environ.*, **330**, 171-185.
- National Institute of Agricultural Science and Technology (NIAST) 2000, Methods for Soil and plant analysis.
- 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, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 973-982.
- O'Neill, P., 1990, Arsenic in 'Heavy Metals in Soils', Blackie, Glasgow, London, 83 p.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 1994, Soils and Environmental Quality, CRC Press, Inc., Boca Raton, 181 p.
- Son, J.H., Roh, H., Lee, S.Y., Kim, S.K., Kim, G.H., Park, J.K., Yang, J.K., and Chang, Y.Y., 2009, Stabilization of Heavy Metal Contaminated Paddy Soils near Abandoned Mine with Steel Slag and CaO, *J. Soil & Groundwater Env.*, **14**(6), 78-86.
- Seidel, H., Görsch, K., Amstätter, K., and Mattusch, J., 2005, Immobilization of arsenic in a tailing material by ferrous iron treatment, *Water Res.*, **39**, 4073-4082.
- Sparks, D.L., 1995, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, San Diego, 143 p.
- USEPA, 1990, Toxicity Characterization, Leaching Procedure (TCLP), EPA Method 1311, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Wu, Z., Ren, H., McGrath, S.P., Wu, P., and Zhao, F., 2011, Investigating the contribution of the phosphate transport pathway to arsenic accumulation in rice, *Plant Physiol.*, **157**, 498-508.
- Yun, S.W., Kang, S.I., Jin, H.G., Kim, H.J., and Yu, C., 2011, Leaching Characteristics of Arsenic and Heavy Metals and Stabilization Effects of Limestone and Steel Refining Slag in a Reducing Environment of Flooded Paddy Soil, *J. Agriculture & Life Sci.*, **45**(6), 251-263.
- Yun, S.W., Jin, H.G., Kang, S.I., Choi, S.J., Lim, Y.C., and Yu, C., 2010, A Comparison on the Effect of Soil Improvement Methods for the Remediation of Heavy Metal Contaminated Farm Land Soil, *J. Korean Geotech. Soc.*, **26**(7), 59-70.