

단일 고형화제를 이용한 중금속류 오염 토양의 고형화/안정화

박혜옥 · 최지연 · 오상화 · 신원식*

경북대학교 환경공학과

Solidification and Stabilization of Metal(loid)s-contaminated Soils using Single Binders

Hye Ok Park · Jiyeon Choi · Sanghwa Oh · Won Sik Shin*

School of Architecture, Civil, Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea

ABSTRACT

Remediation of metal(loid)s-contaminated sites is crucial to protect human and ecosystem. Solidification and stabilization of metal(loid)s by the binder amendment is one of the cost-effective technologies. In this study, metal (loid)s in various field-contaminated soils obtained from steel-making, metal refinery and mining tillage were immobilized by the application of single binders such as diammonium phosphate (DAP), lime, and ladle slag. The efficiency of solidification and stabilization was evaluated by Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) and the Standard, Measurements and Testing programme of European Union (SM&T) extraction processes. In terms of TCLP extraction, the binder was effective in order of lime > DAP > ladle slag. All binders were highly effective in the immobilization of Pb, Zn, Cu, Ni, and Cd. The increased immobilization efficiency is attributed to the increase in the Step III and IV fractions of the SM&T extraction. Lime and ladle slag were highly effective in the immobilization of the metal(loid)s, however, As release increased with DAP due to competition between the phosphate originated from DAP and arsenate. A further study is needed for the better immobilization of multi metal(loid)s using binary binders.

Key words : Solidification/Stabilization, Heavy Metals, Diammonium phosphate, Lime, Ladle Slag

1. 서 론

산업의 고도화 및 인구 증가에 따라 다양한 오염물질이 발생되면서 환경오염문제가 심각해지고 있다. 특히 토양 위에서 생활하는 인간을 직접적으로 위협하고 토양에서 생산되는 농산물을 오염시키는 등의 문제점을 수반하고 결국 생태계 전체를 위협한다. 또한, 토양은 한번 오염되면 복구하기가 매우 힘들어 비용 및 환경에 위해정도를 고려할 경우 그 심각성은 수질오염이나 대기오염에 못지 않다(Kim and Choi, 2014). 더욱이 토양오염은 지하수 오염을 항상 동반하게 되므로 물 부족국가인 우리나라의 현실에서 지하수자원은 최후의 수자원임을 감안할 때 토양 오염이 미치는 환경적, 경제적 위협성은 심각하다(Krishna and Govil, 2004; Park et al., 2005). 이러한 토양오염을

야기시키는 물질들 가운데 중금속은 높은 독성을 가지며 유기물과 달리 자연계에서 미생물 또는 태양광에 의하여 분해가 불가능하기 때문에 그 위해성이 배가되며 토양 중에 축적되는 특성이 있다.

중금속이 토양으로 유입되는 경로는 중금속을 함유한 천연 광물의 풍화, 산업 활동, 광산 활동, 토목 및 건설 활동 등 산업화와 도시화에 따라 매우 다양하다(Kim and Choi, 2014). 현재 국내 분포하는 금속광산은 2,089개, 비금속광산 2,198개, 석탄광 394개 등 총 5,274개로 알려져 있으며 이들에 대한 오염도 조사 결과 90% 이상이 비소 또는 중금속으로 오염된 것으로 조사되었다(Ministry of Environment, 2011; Chung, 2015). 폐금속 광산에서는 과거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산 활동으로 인하여 배출된 광산폐기물(폐석, 광미, 광석광물, 광산폐수 등)

*Corresponding author : wshin@knu.ac.kr

Received : 2015. 12. 5 Reviewed : 2015. 12. 14 Accepted : 2015. 12. 18

Discussion until : 2016. 2. 29

이 광산 주변에 그대로 방치되어 집중 강우나 강풍에 의해 하부로 분산되어 광산 주변의 토양과 수계의 환경오염을 지속적으로 일으키고 있다(Jung et al., 2001). 이로 인해 중금속으로 오염된 토양에 대한 조사, 평가 및 복원 기술은 국내외에서 활발히 진행되고 있으며, 오염물질에 따라 토양오염 확산방지, 토양오염 정화, 산성광산배수 처리, 오염 지하수 정화 등에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다(Kim and Han, 2003). 기존의 중금속 오염 토양 정화 방법은 굴착, 매립 및 토양 세척법, 동전기법(electrokinetic separation) 등이 있다. 이같은 방법들은 토양 내 중금속의 농도와 위해성을 낮추는데 효과적이거나 비용이 많이 소모되는 단점이 있다(Basta and McGrowen, 2004; Hartley et al., 2004; Kumpiene et al., 2008). 최근들어 주목받고 있는 중금속 오염 토양 처리 기술 중의 하나로서 고형화/안정화하는 다양한 유·무기 물질을 투입하여 중금속이 토양 생태계에 유입되는 용해도와 이동성을 감소시켜 오염물질의 잠재적 확산 위험성을 감소시키는 기술이다(Spence and Shi, 2005). 국내에서는 주로 인산염계 물질(인회석, 인광석, 인산염 비료 등), 금속 산화물계 물질, 산업부산물(슬래그, 비산재, 굴폐각, 적니 등) 등을 적용한 중금속 오염 토양에 대한 고형화/안정화에 대한 연구가 수행되고 있다. 이처럼 고형화/안정화법은 처리 중금속의 종류에 따라 다양한 물질을 사용할 수 있는데, 토양의 중금속 성분을 효율적으로 고형화하기 위해서는 대상 토양의 오염 특성에 따른 고형화제의 선정이 중요하다(Kumpiene et al., 2008).

따라서 본 연구에서는 복합 중금속으로 오염된 철강부지, 제련소 및 광산 인근 토양의 적절한 처리를 위한 고형화/안정화 기술의 기초연구로서 인산이암모늄(diammonium phosphate, DAP), 소석회(lime), 래들 슬래그(ladle slag)를 고형화제로 사용하여 첨가량에 따른 중금속류의 고형화/안정화 효율을 알아보기 위한 회분식 실험을 수행하였다. 회분식 실험에서 각 고형화제의 투여에 따른 중금속류의 용출 감소를 용출실험(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP, SW-846 method 1311, USEPA, 1992)법을 통해 알아보았으며, 연속추출(The Standard, Measurements and Testing programme of European Union, SM&T, formerly BCR, Zemberyova et al., 2006)과 형광 X선 분석기(X-Ray Fluorescence Spectrometer, PW2400, Philips, Netherlands)를 이용하여 고형화 처리 전·후의 중금속 존재 형태 변화를 파악하여 토양 및 고형화제 특성에 따른 고형화/안정화 효율과 반응 기작을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 토양시료

경상남도 창원시에 위치한 (구)○○ 철강 부지 주변의 토양(철강 토양, 이하 H 토양), 충청남도 서천군 ○○읍 ○○제련소에서 채취한 토양(제련소 토양, 이하 J 토양)과 경상북도 영양군 ○○광산에서 채취한 토양(광산 토양, 이하 M 토양)을 각각 일주일간 자연건조 후 균일하게 혼합하고, 2 mm(10 mesh) 체로 체거름한 후 플라스틱 밀폐용기에 보관하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. 고형화/안정화제

실험에 사용된 중금속류 고형화/안정화제로는 소석회(CaO, 68%, 백광소재(주), lime), 인산이암모늄((NH₄)₂HPO₄, 98%, Fluka, DAP), 래들 슬래그(POSCO, ladle slag)를 사용하였고, 212 μm(70 mesh) 체로 체질하여 플라스틱 밀폐용기에 보관하며 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 토양시료의 물리화적 특성 분석

토양의 pH는 시료 5 g을 50 mL 원심분리 튜브(poly-carbonate, SPL Co., Korea)에 넣은 다음 증류수 25 mL를 넣어(고액비 = 1:5) 교반한 다음 1시간 동안 방치 후, 상등액을 pH meter(Orion 290A, Thermo Electron Crop., USA)를 이용하여 측정하였다(Ministry of Environment, 2013). 토양 내 유기탄소(organic carbon)의 함량은 무기탄소를 제거하기 위해 삼각 플라스크에 2 g의 토양을 넣고 3 mL digestion acid(57 mL H₂SO₄ + 92 g FeSO₄ per 1 L)를 넣은 다음 상온에서 거품이 일어나는 반응이 끝날 때까지 최소 20분 이상 반응시킨 후 1.5분 동안 2 cm 높이의 flame에서 끓여 식힌 뒤 표준 600 mesh 체로 거른 후, 원소분석기(Elemental Analyzer, FISON, EA 1108, Italy)를 이용하여 측정하였다(Allison, 1960). 토양의 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC)은 EPA SW-846 method 9081으로 분석하였다(USEPA, 1986). 각 토양 시료의 영전하점(Point of Zero Charge, PZC)은 전위차 측정법(Potentiometric titration)을 이용하여 측정하였다(Appel et al., 2003). 각 토양의 화학적 조성은 형광 X선 분석기로 분석하였다.

토양 내 중금속류(납, 아연, 니켈, 구리, 크롬, 카드뮴, 비소)의 농도는 전량추출법(aqua regia microwave digestion)으로 추출 후 분석하였다(Chen and Ma, 2001). 0.5

g의 토양 시료에 1:3의 HNO₃:HCl(v/v) 비율로 혼합한 용액 10 mL를 첨가하여 microwave accelerated reaction system(MARS5, CEM Co., USA)를 이용하여 175°C, 1,200 W에서 용출하였다. 용출 후 상등액을 식혀 원심분리하고 0.45 µm 멤브레인 필터(cellulose nitrate, Whatman, φ = 25 mm)를 이용하여 필터링하고, 유도결합플라즈마-분광광도기(ICP-OES, Optima 2100 DV, PerkinElmer, USA)를 사용하여 중금속류 농도를 측정하였다.

2.2.2. 고형화안정화 및 중금속 용출 실험

중금속류의 고형화안정화 효율을 평가하기 위해 고형화안정화제의 종류 및 투입량을 다양하게 변화시켜 실험을 수행하였다. H, J, M 토양 1g에 소석회(0.05, 0.10, 0.15, 0.20 g)와 인산이암모늄(0.05, 0.10, 0.15, 0.20 g) 및 래들 슬래그(0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 g)를 각각 투입하고 vortex mixer(Minishaker MS1, IKA, Germany)를 이용하여 균일하게 혼합한 후, 수분함량이 50%가 되도록 조절하여 1일 동안 고형화안정화 실험을 수행하였다. 국내 토양오염공정시험법에 따른 용출 방법은 전함량 분석 방법으로 염산과 질산을 이용하는 용출법에 의해 추출될 수 있는 중금속류 외에도 철, 망간산화물과 유기물에 수반된 중금속까지 모두 용출되기 때문에 토양 내 중금속의 고형화안정화 효율을 평가하기에 어려움이 있다(Yang et al., 2010). 따라서 본 연구에서는 고형화제 투입량에 따른 용출은 TCLP법으로, 토양 내 중금속류의 결합 기작은 SM&T법을 이용하여 평가하였다.

1) 용출실험(TCLP)법

TCLP법은 미 환경청의 폐기물 용출시험법으로 폐기물에 존재하는 유·무기 분석 대상물질의 이동성을 평가할 수 있으며, 특히 중금속 오염토양의 고형화안정화 처리 후 효율을 평가하기 위해 많이 사용된다(USEPA, 1992). TCLP 용출액은 토양의 pH에 따라 두 가지 용액을 이용

하였다. 시료의 pH가 5 미만이면 용출액 #1, pH가 5 이상이면 용출액 #2를 이용하였다. 용출액 #1은 1 L 등근바닥 플라스크에 아세트산 5.7 mL를 넣고, 1 N 수산화나트륨 64.3 mL를 넣어 pH가 4.93 ± 0.05이 되도록 조절하였으며, 용출액 #2는 1 L 등근바닥 플라스크에 아세트산 5.7 mL를 넣어 pH 2.88 ± 0.05가 되도록 조절하여 사용하였다.

토양시료 1g에 TCLP 용출액 20 mL를 넣어 상온에서 200 rpm으로 18시간 동안 교반하여 용출하였다. 용출 후, 원심분리(3,000 rpm, 20분)한 후, 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과한 상등액을, ICP-OES를 이용하여 중금속류의 농도를 측정하였다.

2) 연속추출법(SM&T)

각 고형화제와 토양 내 중금속류의 결합기작을 평가하기 위해 연속 추출법인 SM&T법을 사용하였다(Table 1). SM&T는 치환(exchangeable) 및 탄산염 결합(carbonate bound) 부분인 Step I, 금속 산화물(철/망간 산화물) 결합 부분인 Step II, 유기물 결합 부분인 Step III와 잔류태 결합 부분인 Step IV로 구분하여 연속 추출을 수행하였다. 실험 방법은 토양 시료 1g에 각 단계별 추출액을 넣어 연속 추출을 수행하였다. 각 단계별 추출액은 원심분리(3,000 rpm, 20분) 후, 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과한 상등액을, ICP-OES를 이용하여 중금속류 농도를 측정하였다. 각 단계별 용출이 끝난 뒤, 시료가 들어 있는 바이알에 초순수 10 mL를 넣고 15분간 교반하여 이전 단계의 용출액을 세척하는 과정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속류 오염 토양과 고형화제 특성평가

초기 pH의 경우 H 토양은 약알칼리성을 보이며, J 토양과 M 토양은 약산성을 나타내었다. 양이온 교환능의 경

Table 1. SM&T sequential extraction procedure (Zemberyova et al., 2006)

Fraction	Method
Step I (Exchangeable Carbonate)	1 g soil, 40 mL of 0.11 M CH ₃ COOH, shake for 16 h at 22 ± 5°C and centrifuge at 3,000 g for 20 min
Step II (Reducible)	To step I residue, add 40 mL of 0.5 M NH ₂ OHHCl from a 1 L solution containing 25 mL of 2 M HNO ₃ , shake for 16 h at 22 ± 5°C. Centrifuge at 3,000 g for 20 min
Step III (Organic Material and Sulfides)	To step II residue, add 10 mL H ₂ O ₂ (pH 2~3), 1 h at room temperature, heat to 85°C for 1 h; add a further 10 mL of H ₂ O ₂ and heat to 85°C for 1 h; add 50 mL of 1 M NH ₄ OAc (pH 2) and shake for 16 h at 22 ± 5°C. Centrifuge extract as per step A
Step IV (Residual)	To step III residue, add 3 mL distilled H ₂ O ₂ , 7.5 mL of 6 M HCl, and 2.5 mL of 14 M HNO ₃ ; leave overnight at 20°C. boil under reflux for 2 h. cool and filter

Table 2. Physico-chemical characteristics of the contaminated soils

Measurements	H soil	J soil	M soil	
pH	8.71	5.70	5.20	
Water Holding Capacity (%)	65.0	40.0	46.0	
Water content (%)	4.6	1.02	1.06	
Elemental Analysis	Total carbon (wt %)	4.27	0.69	1.04
	Hydrogen (wt %)	0.19	0.15	0.90
	Nitrogen (wt %)	0.84	0.79	0.67
Organic carbon content (wt %)	2.81	0.44	0.67	
CEC (meq/100 g)	9.97	11.95	9.41	
pH _{pzc}	7.7	7.50	4.70	
Soil texture	Silt content (%)	17.82	26.19	55.50
	Clay content (%)	6.81	13.48	5.30
	Sand content (%)	75.37	60.33	39.10

Table 3. Chemical composition of the soils used

Compound	Content (%)		
	H soil	J soil	M soil
MgO	1.67	3.39	1.38
Al ₂ O ₃	11.11	28.49	17.73
SiO ₂	39.60	13.24	47.39
P ₂ O ₅	0.17	2.24	2.25
SO ₃	0.74	12.76	5.76
K ₂ O	4.39	0.53	1.44
CaO	19.33	11.86	0.87
TiO ₂	1.46	3.71	0.40
MnO	0.72	0.35	19.56
Fe ₂ O ₃	19.81	9.20	0.29
ZnO	0.66	0.12	1.40
SrO	0.22	0.11	0.06
ZrO ₂	0.12	14.00	1.47
Sum	100	100	100

Table 4. Chemical composition of the binders

Compound	Content (%)		
	Lime	Ladle Slag	DAP
MgO	0.88	2.82	1.51
Al ₂ O ₃	0.28	22.50	2.00
SiO ₂	0.82	11.11	1.49
P ₂ O ₅	^a N.D.	0.05	75.10
SO ₃	0.14	0.82	12.31
K ₂ O	0.08	0.15	0.86
CaO	97.15	57.87	2.87
TiO ₂	N.D.	0.24	N.D.
MnO	N.D.	1.42	0.25
Fe ₂ O ₃	0.52	2.95	3.54
SrO	0.13	0.08	N.D.
ZnO	N.D.	N.D.	0.07
Sum	100	100	100

^a : Not Detected

우 J 토양 > H 토양 > M 토양 순으로 나타났다. 각 토양의 유기탄소 함량은 H 토양에 비해 J와 M 토양이 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다(Table 2). 본 연구에 사용된 토양의 XRF 분석 결과 3종류의 토양 모두 대체로 이산화규소(SiO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화칼슘(CaO), 산화철(FeO)의 함량이 높은 것으로 나타났다(Table 3). 또한, 고형화제로 사용한 인산이암모늄, 소석회, 래들 슬래그의 XRF 분석 결과 중금속류의 고형화에 중요한 인자로 알려진 이산화규소, 산화알루미늄, 산화칼슘 등의 함량이 높은 것으로 나타났다(Table 4). 전량추출 결과 J 토양 내 중금속의 농도가 가장 높게 나타났으며, H 토양의 경우 구리와 아연이 다량 용출되었고, J 토양의 경우 납과 비소, M 토양의 경우 아연, 납, 구리, 비소가 높은 농도로 용출되었다(Table 5).

3.2. 오염 토양의 중금속류 용출 평가

중금속류의 용출 가능성을 평가하기 위해 각각의 토양에 대하여 회분식 추출법인 TCLP법을 이용하여 평가하였다. TCLP 용출 결과 H 토양은 아연이 다량 용출되었고, 다음으로 납과 구리가 용출되었으며, 니켈과 크롬은 낮은 농도로 용출되었다. J 토양의 TCLP 용출 결과 구리와 납, 아연, 비소가 USEPA의 TCLP 용출 규제기준을 초과하였다. 토양의 TCLP 용출 결과 아연과 납, 구리, 비소가 높은 농도로 용출되었으며, 카드뮴, 니켈은 미량으로 용출되었다(Table 5).

3.3. 고형화제 투입에 따른 중금속 용출 평가

소석회를 고형화제로 투입 후 TCLP법으로 용출시킨 3가지 토양 모두 고형화제의 투입량이 증가할수록 모든 중

Table 5. Metal(loid)s concentrations in the soils

Metal (loid)s (mg/kg)		Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	As
<i>aqua regia</i>	H soil	180	786	59.3	387	28,020	79.0	129.3
microwave	J soil	122,200	1,285	16.3	437.6	7,583	40	67,968
digestion	M soil	6,908	7,664	8.1	7.9	1,990	13.2	1,352
	H soil	26.04	193.4	0.26	^a N.D.	12.72	0.07	N.D.
TCLPt	J soil	512.9	442.6	0.98	71.94	2,974	N.D.	555.3
	M soil	515	1,564	0.37	8.74	136.6	N.D.	66.95
USEPA TCLP regulation		100	-	140	20	-	100	100

^a : Not Detected

금속류의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 특히, H 토양의 경우 0.05 g의 소석회 투입만으로도 모든 중금속류의 용출이 100% 감소하는 것으로 나타났다. J 토양은 0.2 g의 소석회 투입시 납과 비소를 제외한 나머지 중금속류의 용출량이 100% 감소하였으며, 0.05 g의 소석회 투입시 중금속류의 용출량이 아연은 72%, 니켈은 100%, 구리는 85%, 카드뮴은 97%, 비소는 71% 감소하여, TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났다. M 토양에서는 0.05 g의 소석회 투입시 용출량이 아연은 72%, 니켈은 100%, 구리는 85%, 카드뮴은 97%, 비소는 71% 감소하였으며, TCLP 용출 규제기준을 만족하였다. TCLP 용출 규제기준을 만족하는 소석회의 최적 투입량은 H 토양의 경우 0.05 g, J 토양의 경우 0.2 g, M 토양의 경우 0.1 g이었다.

고형화제로 사용된 소석회는 보통 토양에서 물과 반응하게 되면 포졸란(pozzolan) 반응을 일으키게 된다. 포졸란은 그 자체는 수경성이 없으나 물에 용해된 석회와 결합하여 불용성의 실리카 화합물을 생성시키는 물질로서 물과 접촉하면 미량의 산화칼슘과 이산화규소가 용출되어 입자의 표면에 불용성의 치밀한 수화물과 함께 비결정질의 실리카 및 알루미늄 수화물이 생성되게 된다(Shi and Day, 2000).



Gwon 등(2006)은 복합 중금속으로 오염된 광산 오염토양에 대하여 소석회를 이용한 고형화 후 TCLP법으로 평가한 결과, 비소, 카드뮴, 납, 니켈, 아연에 대하여 95% 이상의 높은 고형화 효율이 있음을 보고하였다. H, J, M 토양에 소석회를 투입하였을 때 중금속류 용출량이 감소한 것은 토양 내에서 포졸란 반응을 일으킴에 따라 결합

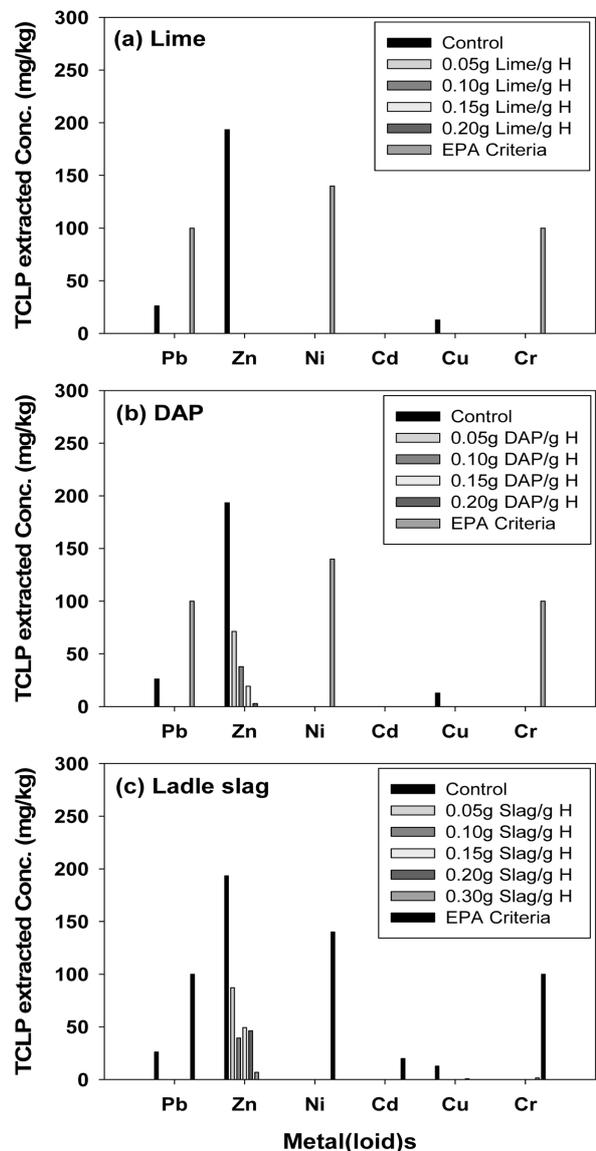


Fig 1. Metal (loid)s concentrations extracted by TCLP from H soil before and after solidification/stabilization with different binders ((a) Lime, (b) DAP and (c) Ladle Slag) (water content = 50%, aging = 1 d).

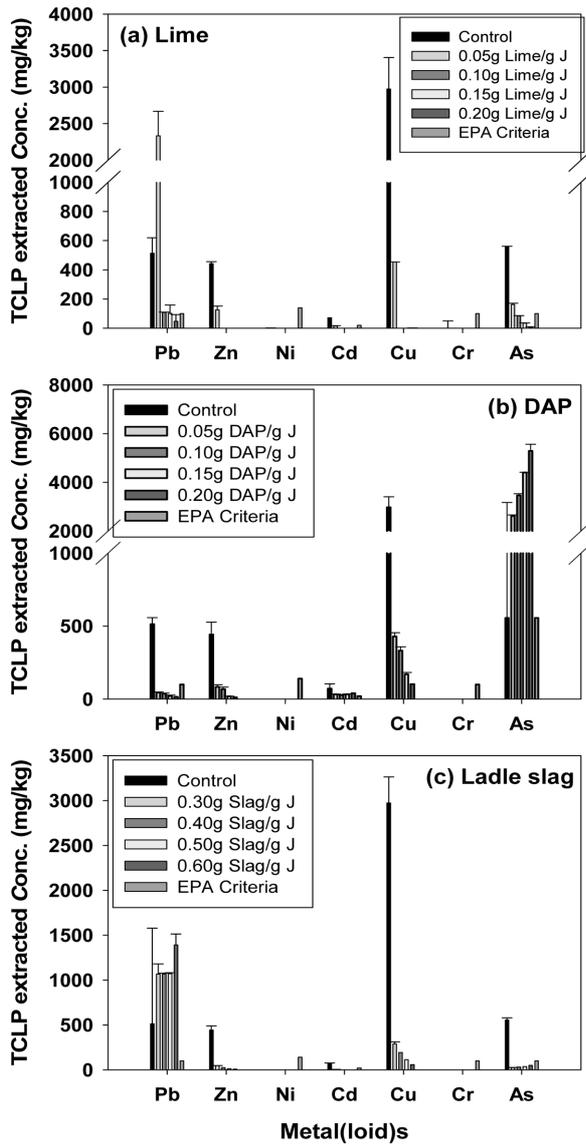


Fig 2. Metal (loid)s concentrations extracted by TCLP from J soil before and after solidification/stabilization with different binders ((a) Lime, (b) DAP and (c) Ladle Slag) (water content = 50%, aging = 1 d).

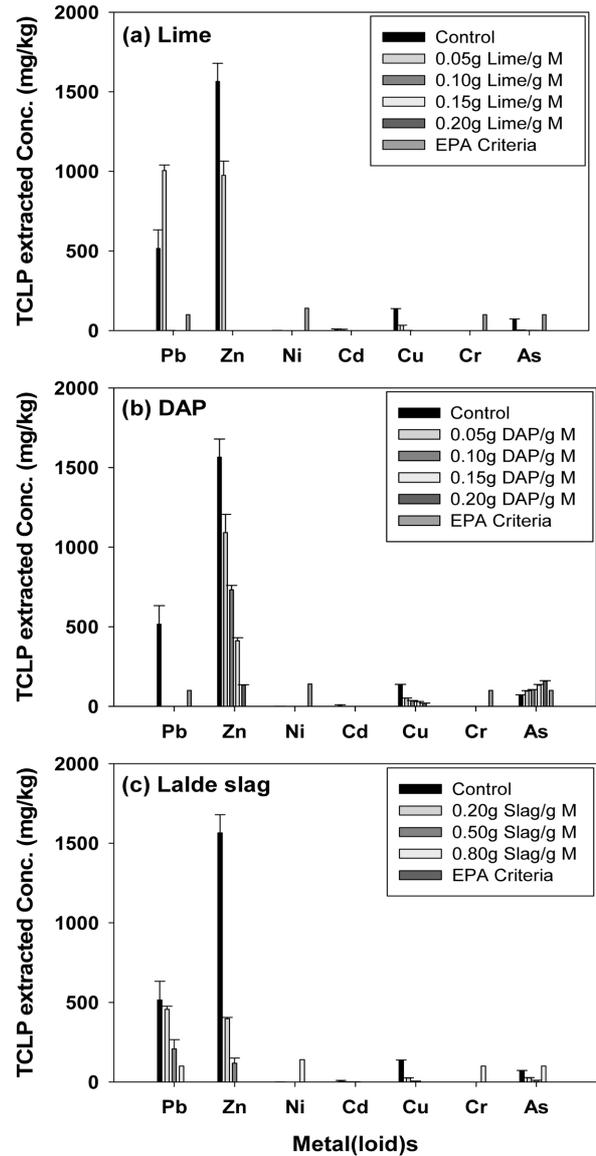


Fig 3. Metal (loid)s concentrations extracted by TCLP from M soil before and after solidification/stabilization with different binders ((a) Lime, (b) DAP and (c) Ladle Slag) (water content = 50%, aging = 1 d).

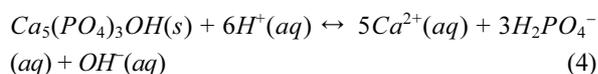
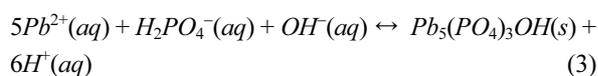
강도를 증가시키고 다양한 범위의 중금속류 이동을 효과적으로 감소시켜 고형화되어 용출량이 감소한 것이라 볼 수 있다.

인산염계 화합물인 인산이암모늄을 고형화제로 투입 후 TCLP 용출 결과 H와 J 토양 및 M 토양에서 인산이암모늄의 투입량이 증가할수록 중금속류의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났다(Figs. 1~3). H 토양의 경우 0.05 g의 인산이암모늄 투입시 납, 니켈, 크롬의 용출량이 100% 감소하였으며, 아연과 구리는 각각 용출량이 63%

와 98% 감소하는 것으로 나타났다. J 토양에서는 0.1 g의 인산이암모늄 투입시 용출량이 납은 93%, 아연은 85%, 니켈은 100%, 카드뮴은 94%, 구리는 89% 감소하였으며, TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났다. M 토양은 0.1 g의 인산이암모늄 투입시 용출량이 납은 100%, 아연은 53%, 니켈은 100%, 구리는 100%, 카드뮴은 64% 감소되며, TCLP 용출 규제기준을 만족하였다. 반면 J와 M 토양 내 비소는 인산이암모늄의 투입량이 증가할수록 용출이 증가하는 것으로 나타났다. 비소를 제외한 나

머지 중금속류에 대하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 인산이암모늄의 투입량은 H 토양의 경우 0.05 g, J 토양의 경우 0.1 g, M 토양의 경우 0.1 g으로 나타났다.

인산염을 이용하여 다양한 중금속류를 고형화하기 위한 연구는 꾸준히 수행되어져 왔다. 특히, 납의 경우 인산염과 결합하여 다음과 같은 반응식에 의해 안정한 화합물인 pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3OH$)를 형성하며, 형성된 pyromorphite 침전물은 매우 낮은 용해도와 생이용성(Bioavailability)을 가지게 되며, 더 이상 외부로 용출되지 않게 된다(Hettiarachchi et al., 2001; Scheckel and Ryan, 2003).



중금속으로 오염된 토양의 고형화/안정화 처리에 있어 인산염의 적용은 납으로 오염된 토양의 안정화뿐만 아니라 금속-인산염 침전 반응에 의해 아연, 구리, 카드뮴 등에도 효과적이라고 보고된 바 있다(Shi and Erickson, 2001; Raicevic et al., 2005). 인산이암모늄을 이용한 H, J, M 토양의 고형화 후 TCLP법에 따른 중금속 용출의 감소는 인산이암모늄과 납이 결합하여 pyromorphite의 형

성 및 침전 반응에 의한 것이라 사료된다.

Lim 등(2013)은 인을 함유한 닭뼈(chicken bone)를 이용해 비소로 오염된 토양의 고형화 처리시 최대 67.2% 까지 비소의 용출농도가 증가함을 보고한 바 있다. Theodorato 등(2002)은 칼슘 인산염을 이용한 납, 카드뮴, 비소 복합오염 토양의 고형화 처리시 납과 카드뮴의 경우 검출 한계치 이하로 농도가 감소하였으나 비소의 경우 용출농도가 증가하였다고 보고하였다. 비소가 용출된 J와 M 토양의 고형화제로 인산이암모늄을 이용하였을 때 비소의 용출량이 증가한 것은 비소와 물리화학적으로 유사한 인산염을 토양에 투입하게 되면 토양 내 흡착되어 있던 비소와 경쟁함에 따라 비소의 용출량과 생이용성이 증가하기 때문인 것으로 볼 수 있다(Peryea and Kammereck, 1997; Adriano, 2001).

래들 슬래그는 산화칼슘의 함량이 매우 높아 강한 알칼리 유발물질로 시멘트와 유사한 C-S-H gel을 형성하는 수화반응을 진행하며, 이로 인하여 토양 내 중금속을 고형화 시키는 특성을 가진다(Rha et al., 2000; Kim et al., 2005). 본 연구에서 H, J, M 토양에 래들 슬래그를 투입 후 TCLP 용출 결과 고형화제의 투입량이 증가할수록 중금속류의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났다. H 토양의 경우 0.05 g의 래들 슬래그 투입시 니켈의 용출량이 100% 감소하였으며, 납, 아연 및 구리는 각각 용출량

Table 6. XRF analysis of H soil after binder amendment (%)

	Compound	H soil	0.05 g lime/g H	0.05 g DAP/g H	0.05 g slag/g H
1	Al ₂ O ₃	11.11	11.23	11.91	13.50
2	MgO	1.67	5.15	1.89	1.68
3	SiO ₂	39.60	37.00	41.72	36.13
4	P ₂ O ₅	0.17	0.16	4.47	0.15
5	SO ₃	0.74	0.58	0.68	0.54
6	Cl	^a N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	K ₂ O	4.40	3.71	4.25	3.57
8	CaO	19.33	20.91	13.41	22.54
9	TiO ₂	1.46	1.18	1.30	1.27
10	MnO	0.72	0.73	0.80	1.14
11	Fe ₂ O ₃	19.81	18.47	18.63	18.56
12	CuO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	ZnO	0.66	0.59	0.67	0.73
14	As ₂ O ₃	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	SeO ₂	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	SrO	0.22	0.14	0.16	0.16
17	ZrO ₂	0.12	0.15	0.10	0.12
18	PbO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Sum	100	100	100	100

^a : Not Detected

Table 7. XRF analysis of J soil after binder amendment (%)

	Compound	J soil	0.2 g lime/g J	0.1 g DAP/g J	0.3 g slag/g J
1	Al ₂ O ₃	3.39	5.72	5.72	N.D.
2	MgO	^a N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	SiO ₂	28.49	1.35	1.35	7.12
4	P ₂ O ₅	N.D.	12.53	12.53	10.79
5	SO ₃	13.24	N.D.	N.D.	N.D.
6	Cl	N.D.	8.79	8.79	7.50
7	K ₂ O	2.24	1.13	1.13	0.69
8	CaO	12.76	25.09	25.08	36.40
9	TiO ₂	0.53	0.32	0.32	N.D.
10	MnO	N.D.	N.D.	N.D.	1.02
11	Fe ₂ O ₃	11.86	10.32	10.32	8.88
12	CuO	3.71	N.D.	N.D.	N.D.
13	ZnO	0.35	1.16	1.16	1.00
14	As ₂ O ₃	9.20	0.17	0.17	0.14
15	SeO ₂	N.D.	11.82	11.82	10.08
16	SrO	0.12	N.D.	N.D.	N.D.
17	ZrO ₂	0.11	N.D.	N.D.	N.D.
18	PbO	14.0	21.61	16.01	21.61
	Sum	100	100	100	100

^a : Not Detected**Table 8.** XRF analysis of M soil after binder amendment (%)

	Compound	M soil	0.1 g lime/g M	0.1 g DAP/g M	0.8 g slag/g M
1	Al ₂ O ₃	17.73	14.37	13.12	15.40
2	MgO	1.38	3.85	1.06	1.67
3	SiO ₂	47.39	43.76	40.96	28.64
4	P ₂ O ₅	^a N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5	SO ₃	2.25	1.61	1.32	1.07
6	Cl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	K ₂ O	5.76	7.92	1.43	31.42
8	CaO	1.44	0.86	0.98	0.68
9	TiO ₂	0.87	N.D.	N.D.	N.D.
10	MnO	0.42	18.46	19.54	15.03
11	Fe ₂ O ₃	19.56	N.D.	N.D.	N.D.
12	CuO	0.30	0.33	0.37	-
13	ZnO	1.40	1.52	1.92	0.89
14	As ₂ O ₃	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	SeO ₂	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	SrO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17	ZrO ₂	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18	PbO	1.44	1.41	1.52	0.93
	Sum	100	100	100	100

^a : Not Detected

이 98%와 55%, 97% 감소하는 것으로 나타났다. J 토양에서는 0.3 g의 래들 슬래그 투입시 용출량이 아연은 89%, 니켈은 100%, 카드뮴은 99%, 구리는 90%, 비소는

24% 감소되며, TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났다. M 토양에서는 0.8 g의 래들 슬래그 투입시 용출되는 양이 납은 63%, 아연은 95%, 니켈은 81%, 카드

Table 9. Fractionation of metal(loid)s in the contaminated soils by SM&T

	Step	Fraction (%)						
		Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	As
H soil	Exchangeable Carbonate	8.05	24.03	^a N.D.	N.D.	11.41	N.D.	N.D.
	Reducible	34.55	18.69	N.D.	N.D.	11.46	N.D.	N.D.
	Organic Material and Sulfides	22.26	8.35	N.D.	N.D.	17.77	N.D.	N.D.
	Residual	35.15	48.92	N.D.	N.D.	59.37	N.D.	N.D.
J soil	Exchangeable Carbonate	1.18	35.12	N.D.	2.72	35.00	N.D.	8.03
	Reducible	5.54	17.19	N.D.	8.35	23.02	N.D.	39.77
	Organic Material and Sulfides	84.81	14.58	N.D.	1.99	21.74	N.D.	2.21
	Residual	8.46	33.10	N.D.	86.94	20.25	N.D.	50.00
M soil	Exchangeable Carbonate	11.80	13.35	N.D.	N.D.	3.60	N.D.	11.23
	Reducible	10.18	0.94	N.D.	N.D.	0.46	N.D.	3.29
	Organic Material and Sulfides	12.66	16.80	N.D.	N.D.	7.29	N.D.	14.06
	Reducible	65.36	68.92	N.D.	N.D.	88.65	N.D.	71.42

^a : Not Detected

Table 10. Effect of DAP amendment on the SM&T fraction of metal(loid)s in the contaminated soils

	Step	Fraction (%)						
		Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	As
H soil (0.05 g DAP/g H)	Exchangeable Carbonate	^a N.D.	22.24	N.D.	N.D.	26.07	N.D.	N.D.
	Reducible	N.D.	28.86	N.D.	N.D.	26.68	N.D.	N.D.
	Organic Material and Sulfides	31.89	N.D.	N.D.	N.D.	28.89	N.D.	N.D.
	Residual	68.11	48.89	N.D.	N.D.	18.35	N.D.	N.D.
J soil (0.1 g DAP/g J)	Exchangeable Carbonate	0.48	10.64	N.D.	N.D.	15.72	N.D.	20.33
	Reducible	13.51	35.16	N.D.	N.D.	34.66	N.D.	19.93
	Organic Material and Sulfides	66.02	N.D.	N.D.	N.D.	16.06	N.D.	9.41
	Residual	19.98	54.19	N.D.	100	33.53	100	50.31
M soil (0.1 g DAP/g M)	Exchangeable Carbonate	N.D.	24.66	N.D.	N.D.	3.6	N.D.	0.98
	Reducible	N.D.	23.93	N.D.	N.D.	5.07	N.D.	0.31
	Organic Material and Sulfides	4.99	18.87	N.D.	N.D.	5.68	N.D.	0.76
	Reducible	81.28	32.52	N.D.	N.D.	85.63	100	97.93

^a : Not Detected

뭍은 92%, 구리는 97%, 비소는 73% 감소되어 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났다. 또한, 래들 슬래그를 투입하여 고형화한 H, J, M 토양에 대한 XRF 분석에서 칼슘 화합물의 함량이 증가하였음을 알 수 있었다(Table 6~8). 이러한 분석 결과는 앞서 언급한 래들 슬래그의 C-S-H gel 형성을 의미하며, 이같은 반응을 통해 토양 내 중금속이 고형화 되는 것으로 볼 수 있다. Yun 등(2011)과 Porter 등(2004)은 비소 및 복합 중금속 오염 토양에 대하여 산화칼슘과 제강 슬래그를 이용한 고형화 후 TCLP 용출 결과 카드뮴, 구리, 아연, 납, 비소의 용출이 감소하며 이는 산화칼슘 사용에 따른 pH 증가에 의한 양이온 중금속의 고형화와 난용성의 비산칼슘(Ca₃(AsO₄)₂)의 형성에 따른 것이라 설명하였다. 한편, 래

들 슬래그의 투입시 J 토양 내 납의 용출이 증가하였는데, 이는 TCLP 용출 시험시 낮은 pH의 추출액(pH 2.88 ± 0.05)을 사용함으로써 화학적 변화를 일으키기 쉬운 납이 산화철 표면에 의해 처리되지 못하고 용출되거나, 토양 내 알칼리도 상승효과를 억제시키기 때문으로 판단된다(Son et al., 2009).

중금속 오염 토양은 단일보다는 2개 이상의 중금속류가 복합으로 오염되어 있는 경우가 대부분이다. 따라서 단일 고형화제의 적용으로는 높은 효과를 기대하기 어려우며, 오염 토양의 특성을 고려하여 서로 보완적인 2가지 이상의 고형화제 사용을 제안하고 있다(Jun and Oh, 2002; Kumpiene et al., 2008; Jeon et al., 2010). 국내 금속 광산 또는 제련소 토양은 여러 중금속류가 복합적으로 오

Table 11. Effect of lime amendment on the SM&T fraction of metal(loid)s in the contaminated soils

Step		Fraction (%)						
		Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	As
H soil (0.05 g Lime/g H)	Exchangeable Carbonate	^a N.D.	15.46	N.D.	N.D.	25.77	N.D.	N.D.
	Reducible	N.D.	24.43	N.D.	N.D.	24.22	N.D.	N.D.
	Organic Material and Sulfides	26.25	N.D.	N.D.	N.D.	30.35	N.D.	N.D.
	Residual	68.72	49.31	N.D.	N.D.	16.86	N.D.	N.D.
J soil (0.2 g Lime/g J)	Exchangeable Carbonate	N.D.	15.46	N.D.	N.D.	25.77	N.D.	N.D.
	Reducible	N.D.	24.43	N.D.	N.D.	24.22	N.D.	N.D.
	Organic Material and Sulfides	26.25	N.D.	N.D.	N.D.	30.35	N.D.	N.D.
	Residual	68.72	49.31	N.D.	N.D.	16.86	N.D.	N.D.
M soil (0.1 g Lime/g M)	Exchangeable Carbonate	N.D.	15.46	N.D.	N.D.	25.77	N.D.	N.D.
	Reducible	N.D.	24.43	N.D.	N.D.	24.22	N.D.	N.D.
	Organic Material and Sulfides	26.25	N.D.	N.D.	N.D.	30.35	N.D.	N.D.
	Reducible	68.72	49.31	N.D.	N.D.	16.86	N.D.	N.D.

^a : Not Detected**Table 12.** Effect of ladle slag amendment on the SM&T fraction of metal (loid)s in the contaminated soils

Step		Fraction (%)						
		Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	As
H soil (0.05 g Ladle Slag/g H)	Exchangeable Carbonate	^a N.D.	15.46	N.D.	N.D.	25.77	N.D.	N.D.
	Reducible	N.D.	24.43	N.D.	N.D.	24.22	N.D.	N.D.
	Organic Material and Sulfides	58.22	3.21	N.D.	N.D.	33.07	N.D.	N.D.
	Residual	41.78	58.61	N.D.	N.D.	16.94	N.D.	N.D.
J soil (0.3 g Ladle Slag/g J)	Exchangeable Carbonate	20.94	N.D.	N.D.	N.D.	9.38	N.D.	0.75
	Reducible	4.08	N.D.	N.D.	N.D.	3.77	N.D.	0.35
	Organic Material and Sulfides	64.61	1.72	N.D.	N.D.	32.12	N.D.	3.83
	Residual	8.46	98.27	N.D.	100	54.71	N.D.	95.04
M soil (0.8 g Ladle Slag/g M)	Exchangeable Carbonate	7.92	2.64	N.D.	N.D.	3.35	N.D.	0.01
	Reducible	N.D.	1.02	N.D.	N.D.	2.67	N.D.	0.06
	Organic Material and Sulfides	17.11	10.51	N.D.	N.D.	5.71	N.D.	0.05
	Reducible	74.96	85.83	N.D.	N.D.	88.26	N.D.	99.86

^a : Not Detected

염되어 있으며, 특히 비소를 포함하여 오염되어 있는 것으로 조사된 바 있다(Ministry of Environment, 2005; NIER, 2008). 본 연구에서 비소를 포함하는 복합 중금속류로 오염된 J와 M 토양에 인산이암모늄을 이용하여 고형화시 인산이암모늄 내에 포함된 인산염 이온과의 흡착 경쟁에 의해 비소의 용출량이 증가하는 것으로 나타났다(Peryea and Kammereck, 1997; Adriano, 2001). 반면에 토양 내 비소의 오염이 확인되지 않은 H 토양은 소석회, 인산이암모늄, 래들 슬래그를 사용하였을 때 모든 중금속류의 고형화 효율이 높은 것으로 나타났다.

3.4. SM&T법에 의한 고형화 전·후 중금속 용출 특성 비교

연속추출방법은 중금속의 존재 형태를 파악하기 위해 이용되는 방법으로서 화학적 존재 형태를 규명하기 위해 토양에 함유된 구성광물을 선택적으로 용해시키며, 중금속을 용해시키는 화학적 분석방법이다. 특히 중금속의 존재 형태를 규명하고 중금속의 이동과 생체흡수도를 연구하는데 활용되고 있다(Maiz et al., 1997; Luo and Christie, 1998; Degryse et al., 2003; Lee, 2006; Umoren et al., 2007). 본 연구에서는 TCLP 용출 결과 각 토양에 대하여 규제기준을 만족하는 조건에서의 고형화제 투입 후 SM&T법을 통해 토양 내 중금속류의 결합 기작을

평가하였다.

각 토양에 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타난 고형화제를 각각 투입하고 고형화 후 SM&T법에 의해 결합단계(특성)별로 중금속류를 추출하였다(Table 10~12). 고형화 전/후 용출 결과 고형화제별로 용출 농도는 차이가 있는 것으로 나타났으나, 토양의 종류와 관계없이 고형화제 3가지 모두에서 납은 환경변화에 쉽게 용출 가능한 Step I과 II가 고형화 전보다 감소하였고, Step III과 IV에서 고형화 전보다 증가하는 경향을 보였다. H 토양의 아연과 구리의 용출은 Step II와 III에서 증가하고, Step IV에서 감소, J 토양의 아연과 구리의 용출은 납과 마찬가지로 Step I과 II가 감소하고, Step III과 IV가 증가하였다. Step III과 IV의 증가는 흡착 또는 착화합물 형성에 의한 보다 강한 결합에 의한 것이라 판단되며 (Park, 2005; Lee and Choi, 2007), 안정한 형태로 중금속류의 결합 기작이 변화함에 따라 고형화 후 토양 내 중금속류의 TCLP 용출 농도가 감소하는 것으로 판단된다.

비소로 오염된 J와 M 토양의 경우, M 토양 내 비소는 납, 아연, 구리 등과 같은 경향을 보이며 강한 결합력을 가지는 Step IV가 증가하는 것으로 나타나, 소석회, 인산이암모늄, 래들 슬래그에 의해 안정적으로 고형화가 이루어졌다. 이에 반해 J 토양 내 비소는 인산이암모늄을 이용한 고형화 반응 시 고형화 후 Step I에서 용출이 증가하는 것으로 나타나, 토양의 pH나 산성비 등의 조건에서 토양으로부터 중금속이 탈리되어 다른 토양이나 물, 그리고 식물의 체내로 쉽게 이동할 수 있는 상태로 판단된다 (Lee et al., 2005). 또한, 비소와 물리화학적으로 유사한 인산염이 토양 내 흡착되어 있던 비소와 경쟁함에 따라 비소의 용출량과 생이용성이 증가하기 때문에 쉽게 용출이 가능한 Step I에서의 용출이 증가하는 것으로 볼 수 있다(Peryea and Kammereck, 1997; Adriano, 2001).

4. 결 론

본 연구에서는 토양 내 중금속류의 용출을 감소시키기 위해 소석회, 인산이암모늄, 래들 슬래그를 첨가하여 이들의 중금속 고형화·안정화 효율을 평가하였다. 토양 내 중금속류의 용출 평가는 TCLP법을 통해, 중금속 고형화 후 결합 기작은 SM&T법과 XRF 분석을 통해 평가하였다.

1) TCLP 용출 결과, 중금속류 오염 토양에 소석회, 래들 슬래그의 투입량이 증가할수록 토양 내 비소를 포함한 중금속류의 용출이 감소하였으며, 인산이암모늄을 투입한 경우 비소의 용출은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 비

소와 물리화학적으로 유사한 인산염을 토양에 투입하게 되면, 토양 내 흡착되어 있던 비소와 경쟁함에 따라 비소의 용출량과 생이용성이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

2) 3가지 토양에 대하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 각각의 고형화제 투입량은 각 토양 1g 당 H 토양의 경우 0.05g의 소석회, 0.05g의 인산이암모늄, 0.05g의 래들 슬래그였으며, J 토양의 경우 0.2g의 소석회, 0.1g의 인산이암모늄, 0.3g의 래들 슬래그, M 토양의 경우 0.1g의 소석회, 0.1g의 인산이암모늄, 0.3g의 래들 슬래그인 것으로 나타났다. 각 토양별 최적 고형화제 투입량이 다르게 나타난 것은 토양 시료 내 중금속류의 오염농도와 상관관계가 있으며, 중금속류의 농도가 가장 높은 것으로 나타난 J 토양에서 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 고형화제 투입량이 가장 높게 나타났다.

3) 3가지 토양 모두 소석회와 인산이암모늄 및 래들 슬래그에 의해 납, 아연, 니켈, 구리, 카드뮴이 고형화 후 상대적으로 용출이 쉬운 Step I과 II에서 고형화 전보다 감소하였고, 상대적으로 용출이 어려운 Step III과 IV에서 고형화 전보다 증가하는 경향을 보였다. 또한, M 토양 내 비소는 고형화 후 납, 아연, 구리 등과 같은 경향을 보이며 강한 결합력을 가지는 Step IV가 증가하는 것으로 나타나, 소석회, 인산이암모늄, 래들 슬래그에 의해 안정적으로 고형화가 이루어졌으나, J 토양 내 비소는 인산이암모늄을 이용한 고형화 반응 시 비소와 물리화학적으로 유사한 인산염이 토양 내 흡착되어 있던 비소와 경쟁함에 따라 비소의 용출량과 생이용성이 증가하기 때문에 쉽게 용출이 가능한 Step I에서의 용출이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 인산이암모늄을 이용한 J 토양 내 중금속류의 고형화 시 추가적으로 비소를 고형화할 수 있는 소석회 혹은 래들 슬래그와 혼합하여 적용하는 것이 필요하다고 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부의 토양·지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) Project의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 본 논문에서의 XRF 분석은 한국기초과학지원연구원(KBSI) 대구센터에 도움을 받아 이루어졌습니다.

References

Adriano, D.C., 2001, Trace Elements in Terrestrial Environ-

ments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Second edition, Springer, New York.

Allison L.E., 1960, Wet-combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **24**, 36-40.

Appel, C., Ma, L.Q., and Rhue, R.D., 2003, Kenelley, E., Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, *Geoderma*, **113**, 77-93.

Basta, N.T. and McGrowen, S.L., 2004, Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil, *Environ. Pollut.*, **127**, 73-82.

Chen, M. and Ma, L.Q., 2001, Comparison of three aqua regia digestio methods for twenty Florida soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 491-499.

Chung, D.G., 2015, Propulsion and prospect of the management of abandoned metal mines, *Korea Coal Assoc.*, **47**, 29-36.

Degryse, F., Smolders, E., Oliver, I., and Zhng, H., 2003, Relating soil solution Zn concentration to diffusive gradient in thin films measurements in contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3958-3965.

Gwon, J.C., Jeong, M.C., and Jeong, M.Y., 2006, Stabilization of arsenic and heavy metal nearby abandoned metal mine, Korean Soc. Soil Groundw. Environ., Proceedings of the KoSSGE conference, p. 41-44.

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**, 495-504.

Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., and Ransom, M.D., 2001, *In situ* stabilization of soil lead using phosphorous, *J. Environ. Qual.*, **30**, 1214-1221

Jeon, J., Bae, B., and Kim, Y., 2010, Applicability test of various stabilizers for heavy metals contaminated soil from smelter area, *J. Korea Geo-Environ. Soc.*, **11**, 63-75.

Jun, K.S. and Oh, S.E., 2002, Chemical fixation of heavy metal in contaminated soil from abandoned mine land, *J. Korean Soc. Civ. Eng.*, **22**, 67-80.

Jung, M.C., Ahn, J.S., and Chon, H.T., 2001, Environmental contamination and sequential extraction of trace elements from mine wastes around various metalliferous mines in Korea, *Geosystem Eng.*, **4**, 50-60.

Kim, D.H. and Choi, Y.J., 2014, Improvement of the soil pollution investigation, *The Report of Busan Research Institute of Health & Environment*, **24-2**, 230-248.

Kim, E.H., Cho, J.K., and Yim, S., 2005, Digested sewage sludge solidification by converter sludge for landfill cover,

Chemosphere, **59**, 387-395.

Kim, S.S. and Han, S.J., 2003, Electrokinetic Ground Remediation Technology, Goomibook, Seoul.

Krishna, A.K. and Govil, P.K., 2004, Heavy metal contamination of soil around pali industrial area, Rajasthan, *India. Environ. Geol.*, **47**, 38-44.

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.

Lim, J.E., Ahmad, M., Usman, A.R. A., Lee, S.S., Jeon, W.T., Oh, S.E., Yang, J.E., and Ok, Y.S., 2013, Effect of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil, *Environ. Earth. Sci.*, **69**, 11-20.

Lee, B.K., Koh, I.H., and Kim, H., 2005, Research paper: The partitioning characteristics of heavy metals in soils of Ulsan by sequential extraction precedures, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**, 25-35.

Lee, E.G. and Choi, S.I., 2007, Stabilization of heavy metals-contaminated soils around the abandoned mine area using phosphate, *J. Soil Groundw. Environ.*, **12**, 100-106.

Lee, S., 2006, Geochemistry and parting of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea, *Geoderma*, **135**, 26-37.

Luo, Y.M. and Christie, P., 1998, Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable fraction in sequential extraction schemes, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **72**, 59-75.

Maiz, I., Esmaola, M.V., and Milian, E., 1997, Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure, *Sci. Total Environ.*, **206**, 107-115.

Ministry of Environment, 2005, Primary Investigation of Soil Pollution Status for Abandoned Metal Mines, Korea.

Ministry of Environment, 2011, Soil Monitoring Network and Soil Contamination Survey Results, Korea.

Ministry of Environment, 2013, Korean Ministry of Environment Standard, Sejong, Korea.

NIER (National Institute of Environmental Research), 2008, Survey of the Heavy Metals on Farmland Soil and Drainage at Abandoned Mine Area, NIER No. 2008-100-1050.

Park, J.H., 2005, Immobilization of Heavy Metal Contaminated Soil using Phosphate and Modified Clay, Master's thesis, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea.

Park, M.K., Lee, H.J., Kim, K.J., and Moon, Y.S., 2005, The correlation of heavy metal contents in herbal medicines and their soils at north Gyeongbuk area, *J. Environ. Sci.*, **14**, 185-192.

Peryea, E.J. and Kammereck, R., 1997, Phosphate-enhanced

- movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil, *Water Air Soil Pollut.*, **93**, 243-254.
- Porter, S.K., Scheckel, K.G., Impellitteri, C.A., and Ryan, J.A., 2004, Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **34**, 495-604.
- Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., and Zouboulis, A.I., 2005, *In situ* stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification, *J. Hazard. Mater.*, **117**, 41-53.
- Rha, C.Y., Kang, S.K., and Kim, C.E., 2000, Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions, *J. Hazard. Mater.*, **73**, 255-267.
- Scheckel, K.G. and Ryan, J.A., 2003, In vitro formation of pyromorphite via reaction of Pb sources with soft-drink phosphoric acid, *Sci. Total Environ.*, **302**, 253-265.
- Shi, C. and Day, R.L., 2000, Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part I. Reaction kinetics, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 51-58.
- Shi, Z. and Erickson, L.E., 2001, Mathematical model development and simulation of in situ stabilization in lead-contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, **B87**, 99-116.
- 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 Groundw. Environ.*, **14**, 78-86.
- Spence, R.D. and Shi, C., 2005, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Theodoratos P., Papassiopi N., and Xenidis A., 2002, Evaluation of monobasic calcium phosphate immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion, *J. Hazard. Mater.*, **B94**, 135-146.
- Umoren, I.U., Udoh, A.P., and Udousoro, I.I., 2007, Concentration and chemical speciation for the determination of Cu, Zn, Ni, Pb and Cd from refuse dump soils using the optimized BCR sequential extraction procedure, *Environmentalist*, **27**, 241-252.
- USEPA, Method 1311: Toxicity characteristic leaching procedure, In: Test Methods for the Evaluation of Solid Waste: Laboratory Manual Physical Chemical Methods. SW-846, Office of Solid Waste, Washington, DC, 1992.
- USEPA, Method 9081: Cation-exchange capacity (sodium acetate), In: Test Methods for the Evaluation of Solid Waste: Laboratory Manual Physical Chemical Methods. SW-846, Office of Solid Waste, Washington, DC, 1986.
- Yang, J.S., Lee, J.Y., Park, Y.T., Back, K., and Choi, J., 2010, Soil pollution characteristics of metallic mine area according to extraction methods, *J. Soil Groundw. Environ.*, **15**, 1-6.
- Yun, S.W., Kang, S.I., Jin, H.G., Kim, H.J., Lim, Y.C., Yi, J.M., and Yu, C., 2011, An investigation of treatment effects of limestone and steel refining slag for stabilization of arsenic and heavy metal in the farmland soils nearby abandoned metal mine, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **44**, 734-744.
- Zemberyova, M., Bartekova, J., and Hagarova, I., 2006, The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins, *Talanta*, **70**, 973-978.