

## 폐금속광산 주변 오염 농경지에서 비소의 안정화 효율 평가

한수호<sup>1</sup> · 정명채<sup>1,\*</sup> · 김정욱<sup>1</sup> · 윤경욱<sup>1</sup> · 민선기<sup>1</sup> · 박소연<sup>2</sup> · 심기태<sup>2</sup>

<sup>1</sup>세종대학교 지구자원시스템공학과

<sup>2</sup>국립환경과학원 화학물질연구과

## Evaluation of Stabilization of Arsenic in Contaminated Soil Taken from Farmland Near Abandoned Metal Mine

Su Ho Han<sup>1</sup> · Myung Chae Jung<sup>1,\*</sup> · Jeong Wook Kim<sup>1</sup> · Kyung Wook Yoon<sup>1</sup>  
Seon Ki Min<sup>1</sup> · So Yeon Park<sup>2</sup> · Ki Tae Sim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Resources and Geosystem Engineering, Sejong University, Seoul 05006, Korea

<sup>2</sup>Chemicals Research Division, National Institute of Environment Research

### ABSTRACT

This study has evaluated the stabilization of As contaminated paddy and cultivated soils by pot experiments for rice and lettuce. Various ratios of limestone (L) and steel slag (S) were mixed with the soils in each pot. The soils were taken from before and after pot experiments, and analyzed for As extracted by sequentially (Wenzel method) and totally (aqua regia method). Paddy soils amended with L (0.5%) and L (1.0%) + S (1.0%) showed increasing fraction 2 (specifically bound As) compared with control soil. Arsenic concentrations in rice grain grown on the amended soils decreased 14% and 12% compared with those on the control soil, respectively. According to sequential extraction of As in cultivated soils, the fractions 1~3 were decreased due to stabilization of As by the soil amendment, especially for S (1.0%), S (3.0%) and L (1.0%) + S (1.0%). In addition, relatively low As concentrations were found in lettuce grown on amended soils with L (0.5%) and L (1.0%) + S (1.0%). Therefore, it can be suggested that soil amendments with L (0.5%) or L (1.0%) + S (1.0%) were suitable for enhancing stabilization of As in the study area.

**Key words :** As, Abandoned Mine, Stabilization, Bioavailability, Sequential Extraction

### 1. 서 론

국내에는 총 2,084개소(휴지광산 22개 포함)의 휴·폐금속광산이 분포하는 것으로 보고되었으며, 지역적으로는 충청지역이 815개소로 가장 많고, 영남지역 478개소, 강원 지역 324개소, 호남지역 292개소 및 수도권 지역 175개소로 확인되었다(MIRECO, 2018). 이러한 폐금속광산 주변은 적절하게 처리되지 않은 광산폐기물(광물찌꺼기와 폐석 등)과 갱구에서 유출되는 갱내수 등에 의해 인근 지역

의 토양, 하천수 및 농작물의 오염 현상이 발생되고 있다(Jung, 1996; Jung and Chon, 1998; MoE, 2006). 이에, 환경부에서는 폐금속광산 주변 중금속 오염의 심각성이 부각됨에 따라 1990년대부터 이들에 대한 실태조사 및 정밀조사를 수행하고 있고, 한국광해관리공단에서는 환경부 조사결과를 활용하여 폐금속광산 주변 농경지 토양에 대한 토양개량·복원사업을 진행하고 있다(MoE, 2019).

토양개량·복원공법은 석회석, 제강슬래그 및 영가철 등의 안정화제를 활용하여 오염물질의 화학적 용해도를 낮추어 중금속의 이동성과 생체이용도(bioavailability)를 감소시키는 방법이다. 토양개량·복원공법을 적용하기 위해서는 실내 실증시험 및 현장 시험구 등을 통해 안정화제 종류와 혼합비율 등을 선정하고, 안정화제 혼합층(오염토+안정화제) 상부에 새로운 비오염 토양을 복토함으로써 오염토양으로부터 농작물 생육에 미치는 영향을 최소화 하고 있다. 하지만, 이러한 정화공법은 중금속에 대한 근원

주저자: 한수호, 석사

공저자: 김정욱, 박사; 윤경욱, 석사; 민선기, 석사과정; 박소연, 전문위원; 심기태, 전문위원

\*교신저자: 정명채, 정교수

E-mail: jmc65@sejong.ac.kr

Received : 2020. 05. 15 Reviewed : 2020. 05. 22

Accepted : 2020. 12. 07 Discussion until : 2021. 04. 30

적인 처리에 한계가 있으므로 이에 대한 모니터링은 중요하다. 특히, 기상현상 및 지속적인 농업활동(경운)에 따른 상부 토양의 유실 증가와 이에 따른 안정화층 내에서 작물 성장에 의한 작물 내 As 및 중금속 영향을 검토하는 것은 폐금속광산 주변 주민건강을 위하여 중요한 고려사항이다.

최근까지 국내에서는 중금속 오염 농경지 토양에 대한 안정화제 선정, 혼합비율 및 효율 등을 평가하는 연구가 주로 수행되었고(Jeon et al., 2010; Song et al., 2009; Jun and Oh, 2002; Koh et al., 2013;2015; Derakhshan-Nejad et al., 2017) 주로 안정화제를 적용한 오염 토양에서 농작물에 미치는 영향을 평가하는 연구가 수행되었다. 하지만, 이러한 연구는 안정화에 따른 착화합물 형성, 이온교환, 침전, 흡착 및 공침 등 다양한 메커니즘을 통한 효율 평가에 한정되었으며, 중금속 존재형태의 변화와 토양-식물간의 전이 특성을 평가하기에는 한계가 있었다.

따라서 이 연구에서는 실내 POT실험을 통해 폐금속광산 주변 As오염 토양을 토지 용도별(전, 답) 안정화제 혼합 비율에 따른 As 존재형태 변화와 실험 전·후 농도 변화 및 재배 작물에 대한 오염 특성을 평가하였다. 또한, 이러한 결과를 활용하여 안정화제를 활용한 토양개량·복원공법 적용 시 토지 용도별 적절한 안정화 효율평가 방안에 대해 고찰하였다.

## 2. 연구방법

국내의 대표적인 농경지는 밭작물을 재배하는 전(田, Cultivated field)과 벼(쌀)를 재배하는 답(畓, Paddy field)으로 구분된다. 전 토양의 경우, 배수가 양호하고 모래(sand)의 함량이 높는데 반해 답 토양은 배수가 불량하고 미사(silt) 또는 점토(clay)의 함량이 높은 특징을 보인다. 특히, 답 토양은 벼 재배를 위하여 농업용수를 일정기간 채워둠으로써 환원환경을 조성하고, 벼의 성장에 따라 산화환경으로 전환시키는 특징이 있다. 연구대상 지역의 토양에 대해 미국 농무성의 토성 분류법을 적용하면 전 토양은 사양토(sandy loam)에 해당되며, 답 토양은 식토(clay)로 판별되었다(Fig. 1). 이러한 전과 답의 특징을 고려하여 폐금속광산 주변 As오염 농경지(전과 답) 토양을 대상으로 적절한 안정화제 선정 및 안정화 적용에 따른 작물(상추 및 벼) 영향을 실내 POT실험 및 As 연속추출 등을 통해 평가하고자 하였다. 또한, 토지 용도별 적절한 안정화 효율 평가를 위하여 전함량분석 결과, 연속추출 결과 및 농작물 내 As함량 등을 비교·평가 하였다.

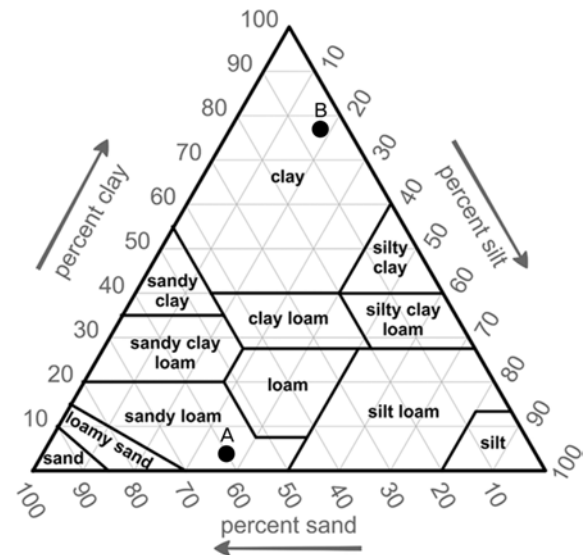


Fig. 1. Soil texture of study area (A: Cultivated soil, B: Paddy soil).

### 2.1. 연구 대상지역

연구 대상지역인 M 광산은 전북 진안군 일대에 위치하고 있으며(KORES, 2020), 이 지역의 지질은 시대미상의 마이산 역암층이 분포하고 있다(KIGAM, 2020). 위 광산은 과거(1930~1973년) Cu를 대상으로 개발하였고, 광물 찌꺼기가 약 18,000 m<sup>3</sup> 적치되어 있다(MoE, 1997). 이 지역에 대한 정밀조사 결과, 토양 59지점 중 34지점에서 Cu 및 As가 토양오염 우려기준(토양오염공정시험기준 중금속 분석방법 개정 이전)을 초과하였고, 광산 하부 약 2.0 km까지 As, Cd, Pb이 수질환경기준을 초과하는 것으로 보고되었다(MoE, 1997).

### 2.2. 시료채취

본 연구에서는 M 광산 주변 농경지 중 답(논) 및 전(밭) 토양에서 각각 1지점을 선정하여 토양오염공정시험기준의 ES 07130.c에 준하여 채취하였다. 답(논) 토양의 시료채취는 현장에서 벼를 재배중인 농경지를 대상으로 토양과 벼를 동시에 채취하였다. 특히, 벼의 뿌리가 성장을 위해 안정적으로 정착된 지점을 대상으로 벼의 뿌리와 줄기가 다치지 않고 성장에 영향이 미치지 않도록 충분한 양을 채취하였다. 전(밭) 토양의 경우, 지그재그 형으로 10개 지점을 선정 후 토양시료채취기(hand auger)를 이용하여 토양 표층부의 잡초나 유기물 등 이물질을 제거한 후 토양시료를 약 30 kg을 채취하였다. 채취된 시료는 플라스틱 용기 및 폴리에틸렌 봉투에 보관 후 실험실로 옮겼다.



Fig. 2. Lab-scale study (A: Paddy field, B: Cultivated field).

Table 1. Chemical properties of amendments used in this experiment

Amendment	pH	XRF (%)								
		CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	S	MnO	TiO <sub>2</sub>
Limestone	8.74	51.30	2.29	3.52	0.38	0.19				
Steel slag	11.54	35.9	15.5	6.91		5.45	26.6	0.28	5.61	0.82

### 2.3. 실내실험 방법

#### 2.3.1. 답(논)토양의 안정화제 효율 평가

채취된 토양 및 벼를 대상으로 생육조건을 표준화하기 위하여 토양과 벼의 양을 균일화 하였다. 즉, 토양 무게 (6 kg)와 벼의 양(3포기)을 일정하게 배치하여 POT실험을 수행하였다. 실험은 실외에서 벼의 재배환경에 적절한 평균 25°C 이내를 유지하고 충분한 일조량을 공급하였으며, 벼의 담수형 생육조건에 따라 환원형 상태로 지속적으로 유지하였다(Fig. 2). 또한, 실험에 사용된 안정화제의 경우 석회석(L) 및 석회석(L)+제강슬래그(S)가 혼합된 안정화제를 사용하였으며, 석회석이 주로 함유하고 있는 성분은 CaO 51.3%로 가장 많은 비율을 차지하고 있으며, 제강슬래그는 CaO 35.9%, Fe 26.6% 및 SiO<sub>2</sub> 15.5%의 성분을 주로 함유하고 있다(Table 1). 본 연구에 활용된 비율은 토양 대비 석회석(L)의 경우 0.5%, 1.0% 및 3.0%를 적용하였고, 석회석(L)+제강슬래그(S)의 경우 각각 1.0%+1.0% 및 1.0%+2.0%를 적용하였다. 실험 전 습식 입도분석법으로 토성을 분류하였으며, 이후 토양에 안정화제가 잘 혼합될 수 있도록 충분히 교반하였다. 재배용수의 경우 동일한 실험조건을 유지하기 위해 동일한 양을 지속적으로 주입하였고, 벼의 성장이 충분히 진행될 수 있도록 64일간 실험을 진행하였다. 화학분석은 실험 전·후 전함량 분석(왕수분해법) 및 연속추출(Wenzel et al., 2001)을 수행하여 토양 내 As함량과 단계별 화학적 존재형태를 파악하였다.

또한, 실험 종료 후 벼 작물에 대한 As함량 분석을 통해 안정화 효율 등을 검토하였다.

#### 2.3.2. 전(밭)토양의 안정화제 효율 평가

채취된 토양은 풍건 후 토양의 불균질성을 최소화하기 위하여 교반작업을 통해 균질화를 수행하였다. 균질화된 토양은 입도분석을 실시하여 토양의 특성을 파악하였고, 이후 10 mesh로 체가름 후 실험을 위하여 오염토양(700 g)과 안정화제(석회석, 제강슬래그 및 석회석과 제강슬래그 혼합)를 충분히 교반 후 혼합하였다. 또한 재배작물의 원활한 성장을 위하여 토양개량제를 각 배치별로 약 70 g (10%)을 추가하였고, 토양개량제는 계분 50%+수피톱밥 50%가 함유된 가축분 퇴비를 활용하였다. 안정화제의 혼합비율은 토양 대비 무게 비율로 석회석(L)의 경우 0.5%, 1.0%와 3.0%를 적용하였고, 제강슬래그(S)는 1.0%와 3.0% 그리고 혼합 안정화제인 석회석(L)+제강슬래그(S)는 각각 0.5%+1.0% 및 1.0%+1.0%를 적용하였다. 이후 대상추모종을 이식하여 온실에서 평균 25°C 이내를 유지하며 함수량 20~30%를 지속적으로 유지하였다. 또한, 재배용수의 경우 2~3일 간격으로 상추의 잎이 충분히 젖을 수 있도록 공급하였으며, 재배용수에 의해 As가 토양으로부터 유실되는 것을 방지하기 위해 각 처리군 별로 독립된 받침대를 설치하여 받침대로 흘러나온 물을 재사용함으로써 As가 외부로 유실되지 않도록 설계하였다(Fig. 2). 실험은

60일 동안 수행하였고, 화학분석은 실험 전·후 전함량분석(aqua regia)과 연속추출(Wenzel et al., 2001)을 수행하였으며, 상추 내 As 분석을 통해 안정화 효율을 검토하였다.

## 2.4. 시료의 분석

### 2.4.1. 전함량분석(왕수분해법)

전함량분석은 토양오염공정시험기준에 준하여 건조시료 3.0 g(>100 mesh)을 정량하여 유리관에 넣고 질산(7.0 mL) 및 염산(21 mL)을 넣어 Heating Block에서 약 70°C를 유지하면서 약 1시간 동안 용출하였으며(Ure, 1995), As를 분석하기 위해 토양오염공정시험기준(ES 07404.1b)에 따라 예비환원을 한 후 비화수소발생장치를 이용하여 비화시킨 후 원자흡광분광광도계(Varian AA240, 호주)를 활용하여 As를 분석하였다.

### 2.4.2. 연속추출법(Wenzel et al., 2001)

연속추출법의 경우 토양으로부터 식물이 흡수 가능한 금속의 함량을 예측하고, 이를 이용하여 금속이 토양에서 식물로 이동되는 경로를 추적하여 장기적인 오염원의 처리에 유용한 정보를 얻을 수 있다(Jung, 1994). As의 경우 주로 Wenzel et al.(2001)의 방법을 주로 활용하고 있으며, 이 방법에 의하면 Fraction(I)은 비 특이적 결합 비소(non-specifically bound As), Fraction(II)는 특이적 결합 비소(specifically bound As), Fraction(III)은 비결정질 철-알루미늄 산화물 결합 비소(amorphous Fe-Al oxide bound As), Fraction(IV)는 결정질 철-알루미늄 산화물 결합 비소(crystalline Fe-Al oxide bound As) 그리고 Fraction

(V)는 잔류 비소(residual As) 등으로 구분하고 있다. 이를 비소의 지구화학적 거동과 비교 시 존재형태의 단계가 낮을수록 비소의 이동성이 높아 쉽게 용출되어 주변에 영향을 미칠 수 있으며, 반대로 존재형태가 높을수록 비소의 이동성이 낮아 영향범위가 제한적이다(Table 2).

### 2.4.3. 식물시료 분석

실내 POT실험에서 채취한 벼와 상추는 증류수로 3회 이상 세척한 뒤 상온에서 일주일 이상 자연건조 후 분석 시료로 사용하였다. 벼의 경우 쌀알과 쌀겨를 분리한 뒤 스테인리스강으로 제작된 식물용 믹서기를 이용하여 분쇄하여 쌀알을 대상 시료로 선정하였으며, 상추의 경우 뿌리를 제외한 전체 잎 부분을 대상 시료로 선정하였다. 이후 천칭으로 시료 1.0 g을 잴 후 유리관에 콘덴서를 부착하고 과산화수소(1.0 mL) 및 질산(7.0 mL)를 넣고 Heating Block에서 50°C에서 5분, 80°C에서 5분 및 190°C에서 35분을 가한 후 증류수로 채워 최종 부피 20 mL로 정량화 하였다(MFDS, 2011). 이후 토양오염공정시험기준(ES 07404.1b)에 따라 예비환원을 한 후 비화수소발생장치를 이용하여 비화시킨 후 원자흡광분광광도계(Varian AA240, 호주)를 활용하여 As를 분석하였다.

## 3. 연구 결과

### 3.1. 답(벼) 토양 분석 결과

#### 3.1.1. 실험 전·후 pH 비교 및 전함량 농도

실험 전 토양의 pH의 범위는 5.60~5.80 사이로 확인되

**Table 2.** Sequential extraction procedure for As (Wenzel, 2001)

Fraction	specification	Reagents	Extraction conditions	Note	Geochemical Mobility
I	non-specifically bound As	0.05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4h shaking, 20°C		High
II	specifically bound As	0.05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	16h shaking, 20°C		↑
IV	amorphous Fe-Al oxide bound As	0.2 M NH <sub>4</sub> -oxalate buffer	pH 3.25, 4 h shaking in the dark, 20°C	Wenzel et al. (2001)	Intermediate
III	crystalline Fe-Al oxide bound As	0.2 M NH <sub>4</sub> -oxalate buffer + 0.1 M ascorbic acid	pH 3.25, 30 min in a water basin, 96±3°C in the light		
V	residual As	Aqua regia		MoE (2018)	Low

**Table 3.** pH variation of As in paddy soil before and after experiment

pH	Control		L0.5%		L1.0%		L3.0%		L1.0%+S1.0%		L1.0%+S2.0%	
	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
	5.7	5.72	5.8	5.86	5.6	5.71	5.65	5.8	5.71	5.84	5.71	5.87
B - A	0.02		0.06		0.11		0.15		0.13		0.16	

**Table 4.** Concentration of As in paddy soil before and after experiment

As (mg/kg)	Control		L0.5%		L1.0%		L3.0%		L1.0%+S1.0%		L1.0%+S2.0%	
	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
	23.14	23.44	20.81	23.16	22.23	21.79	22.14	19.67	19.73	23.57	23.23	19.65
B - A	-0.30		-2.35		0.44		2.47		-3.84		3.59	

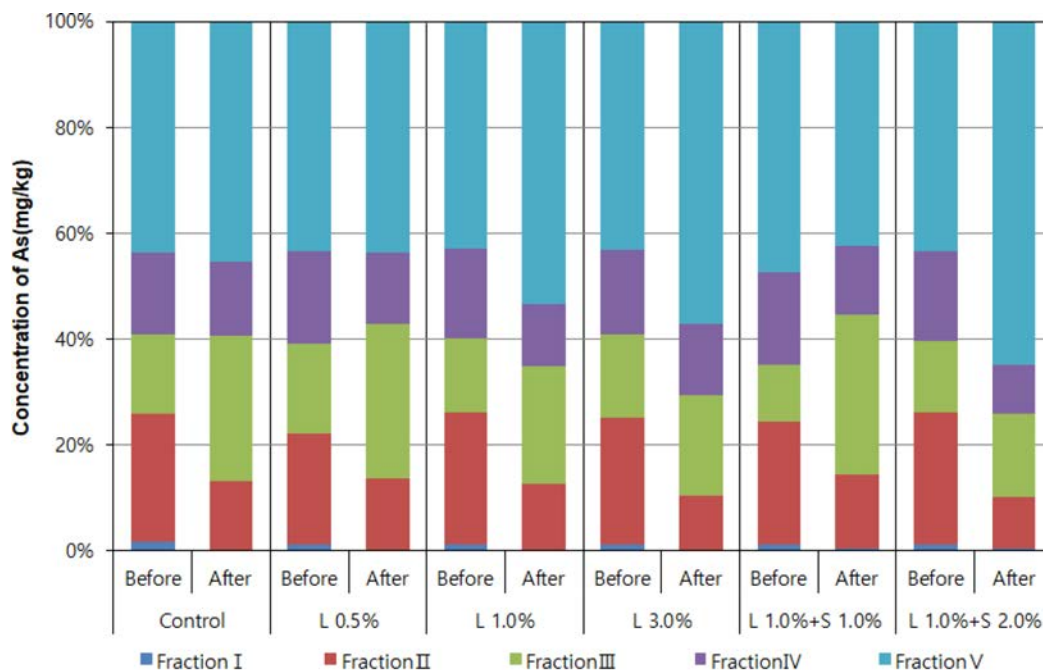
\*L: Limestone, S: Steel slag, B: Before, A: After

있으며 실험 후 토양의 pH 범위는 5.71~5.87 사이로 확인되어 전체적으로 소폭 상승한 것으로 확인되었다(Table 3). 실험 전 토양에 대한 전함량 분석결과, 실험에 사용된 토양이 동일 필지에서 채취된 시료임에도 불구하고 As의 농도는 19.73~23.23 mg/kg의 범위를 보이고 있으며 평균 21.88 mg/kg으로 평가되었다(Table 4). 실험 후 As의 농도는 19.65~23.57 mg/kg(평균 21.88 mg/kg)으로 평가되어 각각의 배치별로 실험 전과 후의 As농도 변화가 안정화제 혼합과 상관없이 비교적 일정하게 유지되는 것으로 조사되었다. 이는 안정화제의 혼합에 의한 토양 안정화 변화는 있을 수 있지만 전함량 분석은 토양에 함유된 총량으로서 절대적인 함량의 변화는 없기 때문으로 해석된다.

### 3.1.2. 실험 전·후 연속추출결과

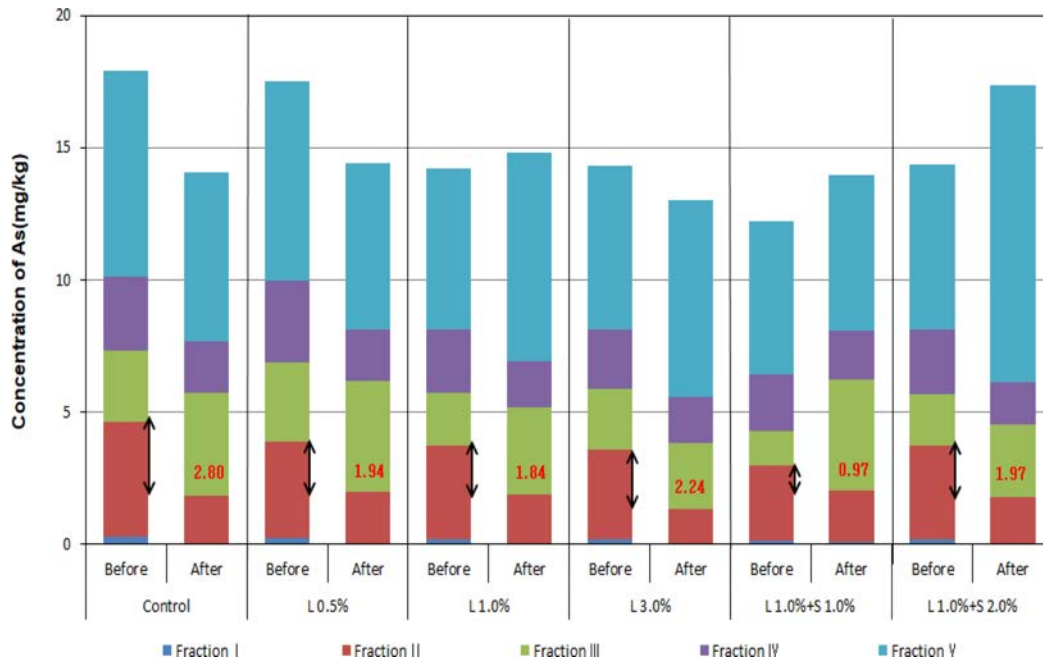
답 토양에 대한 실험 전 As의 연속추출 결과들을 종합해 보면 Fraction 1의 형태가 1~2%의 분포 비율을 보이

고 있으며, Fraction 2의 경우 21~25%, Fraction 3의 경우 11~17% Fraction 4 및 5의 형태는 16~18% 및 43~47%를 보이고 있어 결정구조 내에 강하게 결합되어 있는 Fraction 5(residual As)의 비율이 가장 높은 것으로 평가되었다(Fig. 3). 다양한 안정화제를 적용하여 벼 작물 재배 후 연속추출을 수행한 결과, 식물 이용 가능성이 높은 Fraction 1과 Fraction 2의 결합 형태가 감소하고 Fraction 3의 형태가 증가한 것으로 평가되었다. 이러한 결과를 좀 더 구체적으로 살펴보면, 무처리 대조군의 경우 실험 전과 후의 농도 차이는 Fraction 1과 2의 감소에 따른 영향으로 평가되었으며, 무처리에 비하여 Fraction 1과 2의 감소폭이 낮을수록 안정화 효율이 있는 것으로 평가할 수 있다. Fig. 4은 연속추출결과를 절대함량으로 도시한 그래프로 큰 차이는 보이지 않지만 무처리에 비해 L0.5%와 L1.0%+S1.0%에서 안정화 효율이 있는 것으로 평가되었다.



\*L: Limestone, S: Steel slag

**Fig. 3.** Partitioning of sequentially extracted As concentrations in the paddy soil (Before and after the experiment).



**Fig. 4.** Concentration of sequentially extracted Arsenic concentration in the paddy soil (Before and after the experiment).

**Table 5.** Concentration of arsenic in rice grain after experiment

	Control	L0.5%	L1.0%	L3.0%	L1.0%+S1.0%	L1.0%+S 2.0%
As (mg/kg, DW)	0.43	0.37	0.45	0.38	0.38	0.43
	100%	86%	105%	88%	88%	100%

\*L: Limestone, S: Steel slag

### 3.1.3. 벼 분석 결과

실험 종료 후 벼의 As 농도 분석 결과, 무처리의 경우 0.43 mg/kg(DW)으로 검출되었고, 모든 안정화 처리구에서는 0.38~0.45 mg/kg(DW)의 범위로 검출되었다(Table 5). 무처리와 비교하여 L0.5%는 14%의 감소 효율이 있는 것으로 평가되었고, L3.0%와 L1.0%+S1.0%에서 12%의 감소 효율이 있는 것으로 평가되었다.

### 3.2. 전(상추) 토양 분석 결과

#### 3.2.1. 실험 전·후 pH 비교 및 전함량 농도

실험 전 토양의 pH의 범위는 5.92~6.41 사이로 확인되었으며 실험 후 토양의 pH 범위는 6.02~6.45 사이로 확인되어 전체적으로 소폭 상승한 것으로 확인되었다(Table 6) 실험 전 토양에 대한 전함량 분석결과, 실험에 사용된 토양이 동일 필지에서 채취된 시료임에도 불구하고 As의

**Table 6.** pH variation of As in cultivated soil before and after experiment

pH	Control		L0.5%		L1.0%		L3.0%		S1.0%		S3.0%		L0.5%+S1.0%		L1.0%+S1.0%	
	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
	6.1	6.02	6.41	6.45	6.25	6.32	5.92	6.12	6.05	6.21	6.21	6.4	6.08	6.1	6.1	6.21
B - A	-0.08		0.04		0.07		0.2		0.16		0.19		0.02		0.11	

**Table 7.** Concentration of As in cultivated soil before and after experiment

As (mg/kg)	Control		L0.5%		L1.0%		L3.0%		S1.0%		S3.0%		L0.5%+S1.0%		L1.0%+S1.0%	
	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
	31.50	24.55	31.19	19.84	24.39	18.37	27.16	19.15	24.78	23.62	22.75	21.00	24.97	20.86	24.33	19.82
B - A (mg/kg)	6.95		11.36		6.02		8.01		1.16		1.75		4.10		4.51	

\*L: Limestone, S: Steel slag, B: Before, A: After



농도는 22.75~31.50 mg/kg의 범위를 보이고 있으며 평균 26.38 mg/kg으로 평가되었다(Table 7). 실험 후 As의 농도는 18.37~24.55 mg/kg(평균 20.90 mg/kg)으로 평가되어 전반적으로 감소하고 있다. 이는 토양 내 As가 쌀로 전이되는 양은 0.5 mg/kg(DW) 이하로 낮은 반면, 상추로의 As 전이는 2~5 mg/kg(DW)로서 상대적으로 높아 토양 내 As함량이 감소된 것으로 판단된다.

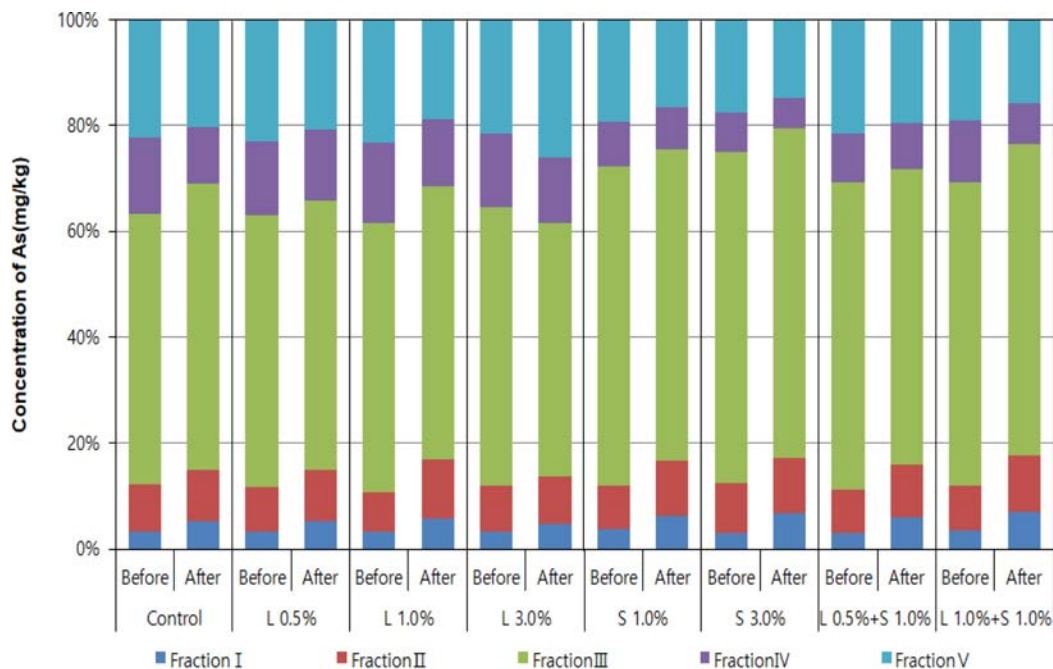
### 3.2.2. 실험 전·후 연속추출결과

전 토양에 대한 실험 전 As의 연속추출결과들을 종합해 보면 Fraction 1의 형태가 5~7%의 분포 비율을 보이고 있으며, Fraction 2~5는 각각 9~11%, 48~62%, 6~13% 및 15~26%를 보이고 있어 비결정질 Fe-Al 산화물 결합 형태로 존재하는 Fraction 3의 비율이 가장 높은 것으로 평가되었다(Fig. 5). 다양한 안정화제를 적용하여 상추 재배 후 연속추출을 수행한 결과, 안정화 처리구별 다소 차이는 있지만 실험 전과 비교하여 Fraction 1~

Fraction 3에서 실험 후 As의 농도가 감소한 것으로 평가되었다. 이러한 결과를 좀 더 구체적으로 살펴보면, 무처리 대조군의 경우 실험 전과 후의 농도 차이는 주로 Fraction 3의 감소로 평가되며, Fraction 3의 감소폭이 낮을수록 안정화 효율이 있는 것으로 평가할 수 있다. Fig. 6은 연속추출결과를 절대함량으로 도시한 그래프로 무처리에 비해 S1.0%와 S3.0% 및 L1.0%+S1.0%에서 안정화 효율이 있는 것으로 평가되었다.

### 3.2.3. 상추 분석 결과

실험 종료 후 상추의 As 농도 분석 결과, 무처리의 경우 3.40 mg/kg으로 검출되었고, 모든 안정화 처리구에서는 2.30~4.14 mg/kg의 범위로 검출되었다(Table 8). 이러한 결과를 무처리와 비교하면 L3.0%와 S3.0%에서 각각 21%와 6%의 감소 효율이 있는 것으로 평가되었고, 혼합의 경우, L0.5%+S1.0%에서 32% 및 L1.0%+S1.0%에서 25%의 안정화 효율이 있는 것으로 평가되었다.



\*L: Limestone, S: Steel slag

Fig. 5. Partitioning of sequentially extracted arsenic concentration in the cultivated soil (Before and after experiment).

Table 8. Concentration of arsenic in lettuce (After experiment)

As (mg/kg)	Control	L0.5%	L1.0%	L3.0%	S1.0%	S3.0%	L0.5%+S1.0%	L1.0%+S1.0%
	3.40	4.14	3.71	2.68	3.84	3.19	2.30	2.56
	100%	122%	109%	79%	113%	94%	68%	75%

\*L: Limestone, S: Steel slag

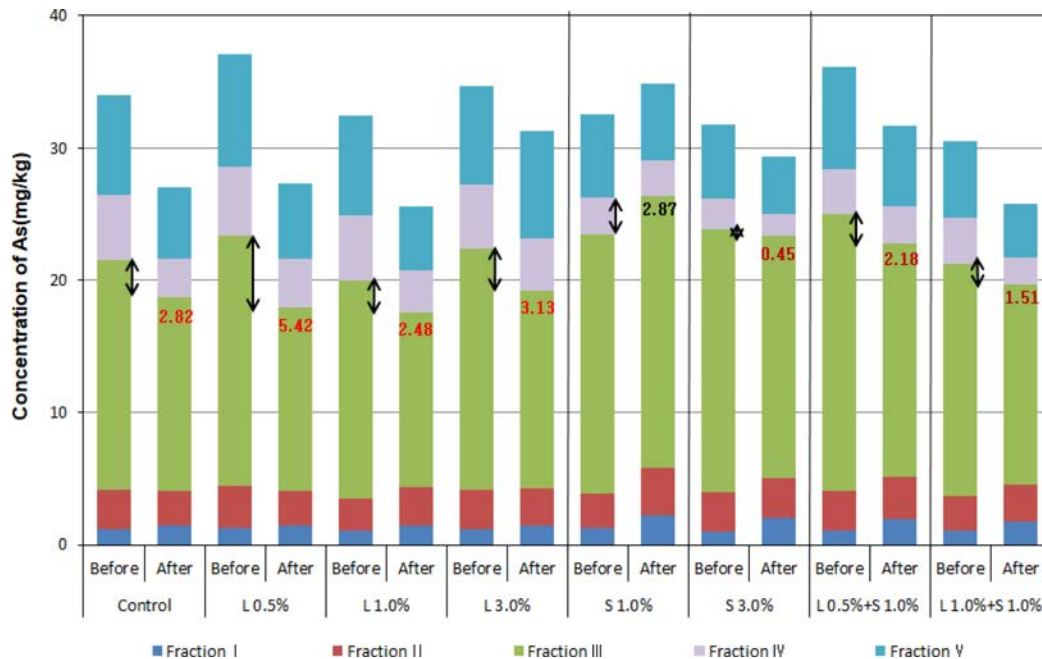


Fig. 6. Concentration of sequentially extracted arsenic concentration in the cultivated soil (Before and after experiment).

#### 4. 결 론

M 광산 주변 As오염 농경지(전, 답) 토양을 대상으로 석회석 및 제강슬래그 등의 안정화제 처리 후 As의 전함량 농도, 존재형태 변화 양상 및 재배 작물 내 As함량의 변화를 평가하였다. 이러한 평가를 통해 폐금속광산 As 오염지역에 대한 안정화제를 활용한 토양개량·복원공법 적용 시 토양 용도별 적절한 안정화 효율평가 방안에 대해 고민하였다.

M 광산 주변 답(畓, Paddy field) 토양은 미국 농무성법에 의한 토성 분석결과 식토(clay)에 해당되는 것으로 평가되었고, 이 토양을 대상으로 실내에서 64일 동안 벼를 대상으로 POT실험을 수행하였다. 전함량 분석 결과, 실험 전·후의 As 농도가 큰 차이를 보이지 않아 안정화 공법 효율을 평가하기에는 한계가 있었다. 연속추출결과, 답 토양 내 As는 주로 결정구조 내에 강하게 결합되어 있는 Fraction 5(43~47%)의 형태로 존재하고 있는 것으로 평가되었다. 석회석(L) 및 제강슬래그(S)를 활용한 POT실험 결과, 무처리 대조군에서 Fraction 1과 Fraction 2의 As 농도 변화를 관찰할 수 있었으며, 이와 비교하여 안정화제 처리구 중 L0.5%와 L1.0%+S1.0%에서 안정화 효율이 있는 것으로 확인되었다. 실험 후 벼의 As함량을 측정할 결과, 무처리와 비교하여 L0.5%에서 약 14%의 감소효율이 있는 것으로 평가되었고, L3.0% 및 L1.0%+

S1.0%에서 약 12%의 감소효율이 있는 것으로 평가되었다. 따라서 M 광산 주변 답 토양에 대한 안정화공법 적용 시 L1.0% 미만 및 L1.0%+S1.0%를 적용하는 것이 적절할 것으로 판단된다. 다만, 토양과 벼의 시료채취 시점이 벼의 영양생장 시기 중반부에 위치하고 있어 모종 또는 생육초기부터 실험을 수행할 경우 벼의 As 흡수량 및 이에 따른 토양 내 As의 함량 등에 차이가 발생될 수 있을 것으로 판단되며, 현장 적용 시 이에 따른 영향을 검토해야한다.

전(田, Field) 토양은 미국 농무성법에 의한 토성 분석결과 사양토(sandy loam)에 해당되는 것으로 평가되었고, 이 토양을 대상으로 실내에서 60일 동안 상추를 대상으로 POT실험을 수행하였다. 전함량 분석결과, 실험 후 As의 농도가 감소하는 것으로 평가되었고, 무처리와 비교하여 제강슬래그(S) 및 혼합(L+S) 처리구에서 As의 함량이 낮은 것으로 평가되었다. 연속추출결과, 전 토양 내 As는 주로 비결정질 Fe-Al 산화물 결합 형태로 존재하는 Fraction 3(48~62%)의 비율이 높은 것으로 평가되었다. POT실험 결과, 무처리 대조군과 비교시 안정화제 처리구 중 S1.0%와 S3.0% 및 L1.0%+S1.0%에서 안정화 효율이 있는 것으로 확인되었다. 실험 후 상추의 As함량을 측정할 결과, 무처리와 비교하여 L3.0%에서 21%의 감소효율이 있는 것으로 평가되었고, L0.5%+S1.0% 및 L1.0%+S1.0%에서 각각 32% 및 25%의 안정화 효율이 있는 것



으로 평가되었다. 따라서 M 광산 주변 전과 담 토양에 대한 안정화공법 적용 시 식물의 생육 등을 고려하여 석회석0.5%(또는 석회석 1%와 제강슬래그 1% 혼합)를 적용하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 국립환경과학원 “환경유래 식품오염물질 다매체 통합 모니터링 4년차(NIER-2018-01-02-023) 및 5년차(NIER-2019-01-02-095)” 과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

## References

- Derakhshan-Nejad, Z., Kim, J.W., and Jung, M.C., 2017, Reclamation of arsenic contaminated soils around mining site using solidification/stabilization combined with revegetation, *Geosci. J.*, **21**(3), 385-396.
- Jung, M.C., 1994, Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study, *Econ. Environ. Geol.*, **27**(5), 469-477.
- Jung, M.C., 1996, Cadmium, Cu, Pb and Zn contamination of stream sediments and waters in a stream around the Dalsung Cu-W mine, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **29**(3), 305-313.
- Jung, M.C. and Chon, H.T., 1998, Seasonal variation of heavy metal contents and environmental contamination in paddy fields around the Sambo Pb-Zn mine, Korea, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **35**(1), 19-29.
- Jeon, J.W., Bae, B.H., and Kim, Y.H., 2010, Application test of various stabilizers for heavy metals contaminated soil from smelter area, *J. Korean Geo-Environmental Society*, **11**(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 Society of Civil Engineers*, **22**(1), 67-80.
- Korea Mine Reclamation corporation (MIRECO), 2018, 2017 Statistical yearbook, Wonju, Korea, 5-6.
- Koh, I.H., Lee, S.H., Lee, W.S., and Chang, Y.Y., 2013, Assessment on the transition of arsenic and heavy metal from soil to plant according to stabilization process using limestone and steelmaking slag, *J. Soil & Groundwater Env.*, **18**(7), 63-72.
- 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 & Groundwater Env.*, **20**(4), 90-103.
- Korea Resource Corporation (KORES), [www.kores.or.kr](http://www.kores.or.kr) [accessed 2020. 02. 26].
- Korea Institute of Geoscience and mineral resources (KIGAM), [www.kigam.re.kr](http://www.kigam.re.kr) [accessed 2020. 02. 26].
- Ministry of Environment (MoE), 1997, '97 Survey on soil contamination from abandoned metal mines, GOVP1200716876, Sejong, Korea.
- Ministry of Environment (MoE), 2006, Survey on soil contamination from abandoned metal mines, Comprehensive report, Sejong, Korea.
- Ministry of Environment (MoE), 2019, 2019 Whit paper of environment, 11-1480000-000586-01, Sejong, Korea.
- Ministry of Environment (MoE), 2018, Korea standard methods for soil analysis.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety), 2011, Methods of heavy metal for food process, Chungcheongbuk-do.
- Song, H.C., Song, D.S., Cho, D.W., Park, S.W., Choi, S.H., Jeon, B.H., Lee, J.H., and Park, J.H., 2009, Stabilization of heavy metals using Ca-Citrate-Phosphate solution: Effect of soil microorganisms, *J. of KSEE*, **31**(4), 241-248.
- Ure, A.M., 1995, Methods of analysis for heavy metals in soils, Alloway, B.J., *Heavy Metals in Soils*, Blackie and Son, Glasgow, 58-102.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001 Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, **436**(2), 309-323.