

Research Paper

제련소 주변 납 오염 현장토양의 위해성 저감을 위한 토양 안정화 평가

여인홍 · 장윤영

광운대학교 환경공학과

Assessment of Soil Stabilization for the Reduction of Environmental Risk of Lead-contaminated Soil Near a Smelter Site

In-Hong Yeo · Yoon-Young Chang

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

요약: 본 연구에서는 제련소 주변 납 오염 현장 토양의 위해성 저감을 위한 안정화 적용 효과를 알아보고자 대표적인 상업용 안정화제를 적용 후 안정화 전후의 토양 중 납의 용출 안정성을 TCLP (Toxic Characteristic Leaching Procedure)와 SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) 용출시험을 통해 평가하였으며, 안정화 후 토양내 납의 존재형태 변화를 연속추출(sequential extraction procedure)분석을 통하여 파악하였다. 중금속 오염 토양 안정화 성능을 보유하고 있으며 대량으로 공급이 용이한 안정화제인 석회석, AC-2 (Amron), Metafix (Peroxychem)을 후보로 선정하였다. XRD 분석 결과 AC-2는 CaCO₃, MgO의 결정성을 가지고 있었으며, Metafix는 Fe₂S₈의 결정성을 보유하는 것으로 확인되었다. 안정화 후 토양의 SPLP 용출 시험에서는 대부분의 모든 안정화제 적용 조건에서 국내 환경부 먹는물 기준을 만족하였으며 TCLP 용출시험결과에서는 77.0%의 높은 안정화 효율을 보여주었다. AC-2 4%와 Metafix 4% 적용에서 SPLP 용출액 중 납의 농도를 검출 한계치 이하로 저감되었으며 TCLP 기준 안정화 효율이 90% 이상인 것으로 확인되었다. 연속추출 결과 Metafix 적용 토양은 이동성이 높은 1, 2단계의 분획 비율이 감소하고 가장 안정한 5단계의 분획 비율이 증가되는 것으로 나타났다. 본 연구의 결과를 종합하였을 때 안정화 효과가 높은 순서는 Metafix > AC-2 > 석회석인 것으로 판단된다.

주요어: 중금속, 오염토양, 제련소, 토양 안정화, 위해성

Abstract: In this study, to investigate the effect of stabilization of Pb-contaminated soil near a smelter site for the reduction of environmental risk of Pb leaching, commercial stabilizers were amended with the Pb-contaminated soil and evaluated leaching characteristics of Pb in soil by TCLP and SPLP leaching test. Also, performing sequential extraction procedure speciation of Pb in the amended soil was investigated. Limestone, AC-2 (Amron), Metafix (Peroxychem) that possess stabilization performance towards heavy metal in soil and mass production is available were selected

as candidates. AC-2 contained a CaCO_3 and MgO crystalline phase, while Metafix had a Fe_2S_8 crystalline phase, according to XRD studies. Pb content in SPLP extract was lower than the South Korean drinking water standard for Pb in groundwater at 4% AC-2 and Metafix treatment soil, and TCLP-based stabilization effectiveness was more than 90%. The findings of the sequential extraction method of soil treated with Metafix revealed that fractions 1 and 2 of Pb, which correspond to relatively high mobility and bioavailable fractions, were lowered, while the residual fraction (fraction 5) was raised. As a consequence, the order of performance for Pb stabilization in polluted soil was Metafix > AC-2 > limestone.

Keywords : Heavy metal, Contaminated soil, Smelter, Soil stabilization, Environmental risk

I. 서론

토양 중 중금속은 유기오염물질과는 다르게 자연적으로 분해가 어렵고 토양 중 각종 유기물과 결합하거나 다른 무기물과 상호작용함으로써 토양에 지속적으로 축적되거나 잔류하면서 직접 흡입, 중금속 함유 식물체의 섭취 등 여러 경로를 통해 체내에 흡수 및 축적되어 건강에 악영향을 끼친다. 토양이 중금속에 의해 오염되는 원인으로는 중금속을 함유한 천연광물의 풍화로 인한 자연적인 오염 발생과 폐광산, 군사격장, 공업 단지에서 비롯되는 폐수, 매연, 분진의 배출 또는 중금속 함유 폐기물의 매립 등이 있는 것으로 알려져 있다(Jeong et al. 2015).

현행의 토양환경보전법 시행령에서 명시하고 있는 정화방법의 목표는 토양 중 오염물질을 토양오염우려기준 미만으로 감소시키는 것이다. 그러나 현행법상의 오염물질의 기준을 특정하는 것은 위해성 및 오염 부지특성 등을 고려한 효율적인 토양오염관리를 제한하는 요인이 될 수 있다(Kim 2019). 토양안정화 기술은 토양 중 오염물질을 제거하여 함유량을 감소시키는 기존 방법과는 달리 오염 토양에 안정화제를 주입함으로써 중금속 등의 오염물질을 화학적으로 더욱 안정화된 형태로 변환시켜 용출, 이동성 및 생물유효도(bioavailability)를 저감시켜 독성을 감소시키는 기술이다(Kumpiene et al. 2008). 토양안정화 기술은 비소를 포함한 준금속(metalloid)과 납, 카드뮴, 구리, 아연 등과 같은 양이온 중금속(cationic metal)에 적용이 가능하며 처리속도가 빠르고 2차 처리가 불필요하기 때문에 다른 공법에 비해 경제적

으로 정화를 시행할 수 있는 장점이 있다(Cetin et al. 2006; Mahabadi et al. 2007). USEPA는 RCRA (Resource Conservation and Recovery Act)에서 명시한 57개의 유해 폐기물의 위해성을 저감하기 위한 처리 방법으로서 고형화/안정화 공법을 BDAT (Best Demonstrated Available Technology)로 지정하였고 이후로는 경제적이고 효율적인 안정화제 개발에 다양한 연구를 진행하였다(USEPA 1993). 또한 1980년대부터 2000년대 중반까지 실시된 슈퍼 펀드(super fund) 프로젝트 지역 중 준금속이나 중금속으로 오염된 지역 229개 중 180개 지역이 안정화/고형화 방법으로 복원되었다(USEPA 2007).

최근 오랜 기간 운영되어온 국내 제련소 주변은 제련 과정에서 유해 성분을 함유한 대기오염 물질로 인해 토양과 농작물이 오염되어 지속적인 민원이 발생되어 왔으며, 토양정밀조사 결과 오염원 반경 4 km 까지 비소, 카드뮴, 납 등 중금속으로 오염된 것이 확인되었다(KECO 2009).

본 연구에서는 제련소 주변 납 오염 현장 토양의 위해성 저감을 위한 안정화 적용 효과를 알아보았으며 현재 국내외적으로 잘 알려진 상업용 안정화제들과 석회석을 선정하여 각각의 적용성능을 비교 평가하였다. 이를 위해 대상 현장오염토양에 각 안정화제의 적용 비율별 안정화 처리 전·후 토양을 대상으로 중금속 용출특성 분석을 위한 TCLP (Toxic Characteristic Leaching Procedure)와 SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) 분석 및 토양내 중금속의 존재형태 변화를 알아보고자 연속추출(sequential extraction procedure)분석을 실시하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 오염 토양 특성 분석

본 연구에서 사용된 현장 오염 토양은 충남지역에 위치한 구 제련소 주변의 표토(0~30cm)를 채취한 후 1주일간 실외에서 풍건(air-dry)후 준비하였다. 토양내 납의 농도분석 및 물리·화학적 특성 평가는 환경부 토양오염공정시험법(NIER 2020)과 농촌진흥청의 토양화학분석법(NAAS 2010)에 따라 실시하였으며, 토양보수력(water holding capacity)의 경우, Brischke 등의 연구에서 시행한 droplet counting method를 참고하여 시행하였다(Brischke et al. 2019).

2. 토양 안정화제

본 연구에 사용한 안정화제는 토양 중 양이온 중 금속 안정화제로 국내외적으로 널리 알려진 AC-2 (Amron, Japan)와 Metafix (Peroxychem, USA)을 선정하였으며 석회석(limestone)((주)충무화학)과 비교하여 토양중 납의 안정화 성능을 비교평가하였다.

선정된 상업용 안정화제의 구성 원소 성분과 비표면적을 측정하기 위해 각각 XRF (X-ray fluorescenc) (ZSX Primus-II, Rigaku)와 BET (Brunauer, Emmett, Teller)(ASAP 2020, AutoChem II)분석을 실시하였으며, AC-2와 Metafix의 결정성과 입도 분포를 확인하기 위해 XRD (X-ray Diffraction)(Smartlab, Rigaku) 분석과 입도 분석(ELS-Z PLUS, Otuka Electrons)을 실시하였다.

3. 토양 배양실험

선정된 안정화제의 토양 중 납에 대한 안정화 성능을 평가하기 위해 회분식 토양 배양실험을 실시하였다. 2 mm로 체거름한 오염 토양 500 g에 토양 무게 대비 2와 4%의 안정화제를 주입한 후 토양 보수력 기준 70%에 해당하는 수분을 주입한 후 충분히 혼합하였다. 이때 석회석의 경우 2 mm 이하로 체거름하여 사용하였고 AC-2와 Metafix는 구입 후 전처리 과정을 거치지 않고 바로 사용하였다. 이후 토양 시료를 실험용 광구병에 옮겨 암 조건에서 10일 동안 배양하였다. 안정화제 주입에 따른 토양의 특성 변화를 확인하기 위해 처리된 토양의 pH와 CEC를 측정하였다. 처리 전·후 및 각 안정화제의 효과를 비교 분석하기 위해 US EPA의 용출시험인 SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)와 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)을 실시하였다 (USEPA 1992; USEPA 1994). 용출시험 이후 안정화 효율을 계산하기 위해 다음의 식을 사용하였다.

$$\text{Stabilization efficiency}(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 C_0 와 C 는 안정화제 주입 전·후 토양의 용출액 중 납의 농도이며, 안정화제 주입에 따른 토양과 납의 결합 형태 및 분획 특성 변화를 알아보기 위해 Li et al.(1995)등이 제시한 연속추출방법(sequential extraction procedure)을 사용하였다.



Figure 1. Commercial soil stabilizers employed in this study; (a) limestone, (b) AC-2, (c) Metafix.

III. 결과 및 토의

1. 오염토양의 물리화학적 특성

토양중 납의 전 함량과 물리화학적 특성을 각각 Table 1과 2에 표기하였다. 현장 토양의 토성은 사양 토이며 토양의 가밀도(bulk density)는 1.68 g/cm^3 이고 토양의 보수력은 31.5 %인 것으로 나타났다. 오염 토양의 납의 전 함량은 $1,924 \text{ mg/kg}$ 으로 토양환경보전법에 따라 1지역의 대책기준(600 mg/kg)을 초과하는 오염 농도를 나타내었다. 토양의 화학적 특성을 국내 밭 토양의 적정범위(Kim et al., 2019)와 비교한 결과, 토양 pH는 약 알칼리성을 보였으며 유기물 함량은 다소 낮은 수준을 보여주었다. 또한 인산(P2O5) 농도(478.0 mg/kg)와 CEC(25.2 cmolc/kg)는 대체적으로 국내 평균 값을 보여주었다.

2. 안정화제의 물리화학적 특성

Table 3은 각 상업용 안정화제의 pH와 CEC를 나타내고 있으며 Table 4는 XRF 분석을 통해 확인된 각 안정화제의 주요 성분 비율을 나타내고 있다. 석회석의 경우 높은 알칼리성(pH 10.1)과 교환성 Ca를 보유하고 있으며 CaO의 성분 비율이 또한 높은 것으로 나타났는데, 이는 석회석은 화학적 조성이 주로 CaCO_3 인 광물이기 때문인 것으로 판단된다. AC-2는 XRF 분석결과, 주요 구성 성분은 MgO(63.7%)와 CaO(35.2%)인 것으로 확인되었으며 높은 알칼리성(pH=10.4)과 교환성 Mg(93.92 cmolc/kg)를 보유하고 비표면적은 $8.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 확인되었다. Metafix의 경우, 다른 두 개의 상업용 안정화제와 달리 산성의 pH(4.07)를 보유하고 있었으며 비표면적은 $1.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고 주요 구성 성분은 Fe_2O_3 (39.3%), SO_3 (21.4%),

Table 1. Physical properties of the contaminated soil

Soil type	Soil texture (%)			Bulk density (g/cm^3)	Particle density (g/cm^3)	Water holding capacity (%)
	Sand	Silt	Clay			
Sandy loam	19.0	19.4	61.5	1.68	2.49	31.5

Table 2. Chemical properties of the contaminated soil compared with the general range of upland soils

	Pb (mg/kg)	pH	OM ⁽¹⁾ (g/kg)	EC ⁽²⁾	P ₂ O ₅ (mg/kg)	CEC ⁽³⁾ (cmolc/kg)	Exchangeable cation (cmolc/kg)		
							Ca	Mg	K
Optimum range	–	6.0-7.0	2.0-3.0	≤ 2.00	300-550	–	0.5-0.8	5.0-6.0	1.5-2.0
Contaminated soil	1924.8	7.59	1.09	0.11	478	25.2	18.3	1.07	0.71

(1) Organic matter

(2) Electrical conductivity

(3) Cation exchange capacity

Table 3. pH and cation exchange capacity of commercial soil amendments

	pH	BET (m^2/g)	CEC (cmolc/kg)	Exchangeable cation (cmolc/kg)			
				Ca	Mg	Na	K
Limestone	10.1	–	29.14	27.45	1.47	0.05	0.17
AC-2	10.4	8.95	103.00	7.12	93.92	0.23	1.72
Metafix	4.07	1.40	87.76	19.73	21.28	7.12	5.09

Table 4. Chemical components of commercial soil amendments analyzed by XRF

	주요 성분 (%)							
	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅
Limestone	93.6	2.93	0.57	–	1.43	1.05	0.09	0.01
AC-2	35.2	63.7	0.32	0.05	0.55	0.06	0.03	0.04
Metafix	5.48	0.98	39.3	21.4	5.65	1.94	–	7.69

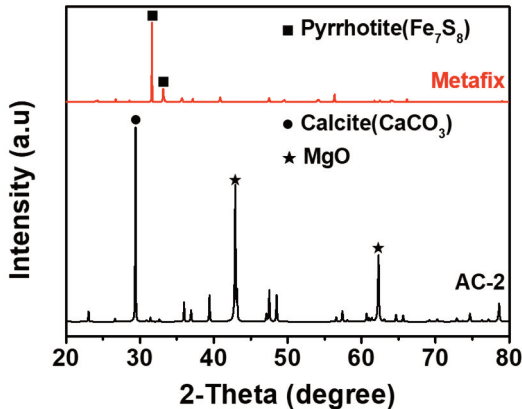


Figure 2. XRD patterns of AC-2 and Metafix.

P_2O_5 (7.69%), CaO (5.48%), SiO_2 (5.65%)으로 Fe_2O_3 와 SO_3 가 주요 성분으로 나타났다.

AC-2와 Metafix의 광물학적 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

AC-2 안정화제의 XRD 패턴 분석에서 높은 CaO 비율을 보인 것은 광물학적으로 석회석의 주요 성분인 calcite(방해석, $CaCO_3$)에 기인한 것으로 나타났다(Xu and Poduska 2014; Nemade and Waghuley 2014). 따라서 AC-2 안정화제는 석회석이 가지고 있는 양이온 중금속 안정화 기작(중금속 수산화물 및 탄산염 형성)과 유사한 기작을 일부 가지고 있을 것으로 사료 된다. 한편 Sanderson et al.(2015)은 MgO 가 토양내 납과 반응하여 용해성이 낮은 litharge(산화납, PbO) 또는 lead hydroxide(납 수산화물, $Pb(OH)_2$)을 형성하여 토양 중 납의 이동성을 감소시키는 것으로 보고하였다(Sanderson et al. 2015).

Metafix는 XRD 분석에서 주요 결정성이 iron sulfide의 일종인 pyrrhotite(자황철석, Fe_7S_8)인 것으로 확인되었다. Rickard et al.(2007)과 Lothenbach et al.(1999)에 의하면 iron sulfide는 용해성이 낮은 lead sulfide (PbS)의 일종인 galena (방연석)을 형성할 수 있는 것으로 보고되었다. 또한 토양 내에서 불용성 납 화합물은 일반적으로 lead phosphate ($Pb_3(PO_4)_2$), lead carbonates ($PbCO_3$), lead oxide (PbO), lead hydroxide ($Pb(OH)_2$)의 형태를 가지고 있는데(Raskin

et al. 2000), 환원성의 토양 환경에서는 높은 농도의 황화물이 존재할 때 토양내에서 PbS 의 가장 안정적인 고형물 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Wuana et al. 2011). 또한 Lovering (1976)에 의하면 $Pb/CO_2/S/H_2O$ system에서 lead carbonate와 lead hydroxide는 안정적으로 존재할 수 있는 pH 및 Eh가 비교적 제한적인데 반해, PbS 의 경우에는 안정적으로 존재할 수 있는 pH의 범위가 넓으며 환원성의 환경에서도 존재할 수 있다.

따라서 알칼리성 안정화제는 안정화의 효율을 위해 토양 pH 증가가 필수적이고 적용 후 pH 변화에 따라 중금속이 재용출 될 수 있는 가능성이 있는 반면, Metafix는 중금속을 안정화하는 과정에서 토양 pH의 영향을 비교적 적게 받으며 이후 토양 pH의 변화에도 안정화 효과의 지속성이 가능할 것으로 판단된다.

3. 토양중 납의 안정화 효과

(1) 안정화제 적용 후 토양 pH 변화 및 Pb 존재 형태

각 안정화제 적용 10일 후 토양의 pH 범위는 5.92~9.61로 나타났다. 석회석을 적용한 토양의 pH는 7.58~7.71로 적용 비율 증가에 따른 pH 변화의 폭이 크지 않았으며, 안정화제 적용 전 토양의 pH인 7.59에 비해서 큰 변화를 보이지 않았다. 반면에 AC-2를 적용한 토양의 pH 범위는 9.22~9.59로 안정화제 적용 전 대비 pH가 상대적으로 높게 증가하였으며 주입비 증가에 따른 pH의 증가는 크지 않았다.

석회석과 AC-2의 pH는 각각 10.17과 10.42로 알칼리성의 안정화제이나 석회석과는 대조적으로 AC-2 적용 토양은 pH가 상승하는 경향을 보여주었는데 이는 석회석의 입자가 약 2mm인 반면, AC-2는 고운 분말 형태로 비표면적이 높아 같은 주입량 대비 상대적인 알칼리성 성분의 용출은 더 크고 물과 반응 후 수산화물을 넓게 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

한편 Metafix를 적용한 토양의 pH는 국내 일반적인 토양 pH 범위인 5.96~6.28로 약알칼리성 토양의 pH를 약산성에서 중성범위의 pH로 낮추어 졌으며,

Table 5. Change in soil pH treated using commercial amendments after 10days

Condition	Untreated soil	Lime Stone (2%)	Lime Stone (4%)	AC-2 (2%)	AC-2 (4%)	Metafix (2%)	Metafix (4%)
pH	7.59	7.60	7.66	9.22	9.59	6.28	5.96

안정화제의 적용 비율이 증가할수록 토양의 pH는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 약 알칼리성 (pH 7.59)을 보여주는 토양에 주입된 산성(pH 4.07) Metafix의 완충 작용에 의한 것으로 판단된다.

Visual MINTEQ 3.1을 통해 Pb^{2+}/OH^- system과 $Pb^{2+}/H^+/CO_3^{2-}$ system에서의 납의 주요 화학종 분포도를 알아보았다(Figure 3). Pb^{2+}/OH^- system과 $Pb^{2+}/H^+/CO_3^{2-}$ system에서 납이 침전되는 형태는 각각 $Pb(OH)_2$ 와 $PbCO_3$ 이며 이들이 주요 화학종으로 존재하는 pH는 약 10 부근 (Pb^{2+}/OH^- system)과 약 8 부근 ($Pb^{2+}/H^+/CO_3^{2-}$ system)인 것으로 나타났다.

각각의 안정화제를 적용 후 토양의 pH를 기반으로

토양 중 납의 화학종을 분석해보면, 석회석 적용의 경우에 토양의 pH는 7.60~7.66으로 두 개의 system에서 납 화학종은 침전물의 형태보다는 용해성 이온으로 존재하는 비율이 더 큰 것으로 나타나며, AC-2 경우에는 토양의 pH는 9.22~9.59로 두 개의 시스템에서 용해도가 낮은 $Pb(OH)_2$ 또는 $PbCO_3$ 로 존재하는 납의 비율이 클 것으로 판단된다. 한편 Metafix 적용 토양의 pH는 5.96~6.28로 주요 납 화학종은 Pb^{2+} 로 존재하며 토양 중 Pb^{2+} 는 Metafix의 FeS와 반응하여 Pb의 가장 안정한 형태인 PbS 상태로 침전될 가능성이 높을 것으로 판단된다.

(2) 안정화 토양중 Pb의 SPLP 및 TCLP 용출시험 결과

각 안정화제 적용 전·후 토양에 대한 SPLP 용출시험 결과를 보면, 안정화제 적용 전 토양의 SPLP 용출액 중 납의 평균 농도는 13.5 $\mu\text{g/L}$ 로 지하수 먹는물 기준인 10 $\mu\text{g/L}$ (MOE, 2018)를 약간 초과하였으나 안정화 후 토양은 모든 조건에서 용출액 중 Pb의 농도가 먹는물 기준치 이하의 농도를 나타내었으며, AC-2 4%, Metafix 2와 4% 주입 조건에서 SPLP 용출액 중 납의 농도가 모두 불검출되어 가장 높은 토양 중 Pb의 안정화 효율을 보여주었다.

한편 미국 EPA의 납과 관련된 먹는물 수질기준을 살펴보면, 납의 MCL (Maximum Contaminant Level, 최대허용기준)은 15 $\mu\text{g/L}$ 으로 설정되어있으며, MCL과 별도로 건강상 안전성의 확보를 고려한 MCLG (Maximum Contaminant Level Goal, 최대허용기준목표)은 불검출로 설정하였다. MCLG는 건강상의 위험이 없는 안전 여유(safety margin)기준이다(USEPA 1992). 따라서 AC-2 4%와 Metafix 2, 4%은 국내 먹는물 수질기준과 더불어 USEPA의 MCL 및 MCLG를 모두 만족하는 것으로 확인되었으며, 이에 따라 AC-2 4%와 Metafix 2, 4% 적용 토양을 대

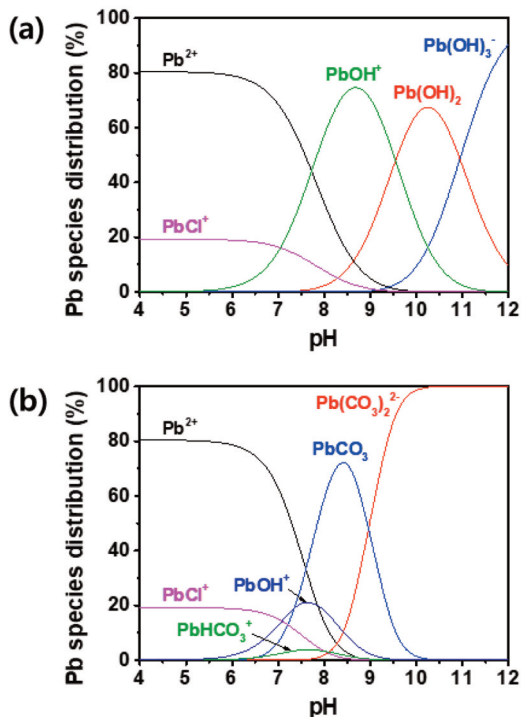


Figure 3. Main Pb species distributed by Visual MINTEQ 3.1 ($Pb(II)=1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, ionic strength=0.01M NaCl) (a) Pb^{2+}/OH^- system, (b) $Pb^{2+}/H^+/CO_3^{2-}$ system.

Table 6. Pb concentration of SPLP extracts and stabilization efficiency

Condition	Untreated soil	Lime stone (2%)	Lime stone (4%)	AC-2 (2%)	AC-2 (4%)	Metafix (2%)	Metafix (4%)
Drinking water standard level for Pb	10 µg/L (Ministry of Environment, Korea)						
Leaching concentration of Pb (µg/L)	13.5	1.89	0.92	8.43	ND	ND	ND
Stabilization (%)	-	85.9	93.2	37.5	100.0	100.0	100.0

Table 7. Pb concentration of TCLP extracts and stabilization efficiency

Condition	Untreated soil	AC-2 (4%)	Metafix (2%)	Metafix (4%)
Maximum concentration of contaminants for toxicity characteristic for Pb	5 mg/L (US EPA)			
Leaching concentration of Pb (mg/L)	0.52	0.01	0.12	0.04
Stabilization (%)	-	97.8	77.0	91.1

상으로 SPLP보다 더 낮은 pH 조건에서의 용출 시험 방법인 TCLP 용출 시험기준으로 안정화 효과를 알아 보았다.

AC-2 4%와 Metafix 2, 4% 적용 토양을 대상으로 진행한 TCLP 용출시험결과를 보면, 미국 EPA (US EPA 1994)의 납의 TCLP 용출허용기준값(Maximum concentration of contaminants for toxicity characteristic)인 5 mg/L 농도에는 안정화 전·후 토양 모두 만족하는 것으로 나타났으나 안정화제 적용 전 토양의 TCLP 용출액(pH 2.88)중 납의 농도는 SPLP 용출액(pH 4.2) 대비 약 40배에 가까운 높은 농도를 보여주었으며 AC-2 4%와 Metafix 2와 4% 안정화 처리 토양에서는 원 오염토양 대비 안정화 효율은 97.8, 77.0, 91.1%로 나타나 TCLP 용출시험에서도 높은 안정화 효율을 보여주고 있다.

(3) 토양 중 납의 분획 비율 변화

연속추출 시험을 통해 안정화제 적용 전·후 토양의 Pb의 존재형태별 농도 및 분획 비율 변화를 알아보고자 하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)와 (b)와 같이 안정화제 적용 전 토양의 경우 수중 이온들과 쉽게 교환되어 이동성이 높은 1단계 교환가능형(exchangeable)과 낮은 토양 pH에서 쉽게 이동성이 증가되는 2단계 탄산염 결합형(bound to carbonate)의 분획 비율은 전체 분포중 약 2.1%를 차

지하여 비교적 낮은 비율을 나타내고 있다. 한편 환원 환경에서 용출 가능성이 있는 3단계 철-망간-산화물 결합형(bound to Fe-Mn-oxides)의 분획 비율은 37.2% 으로 높게 나타났으며, 토양에서 비교적 안정한 결합 형태인 4단계 유기물 및 황화물 결합형

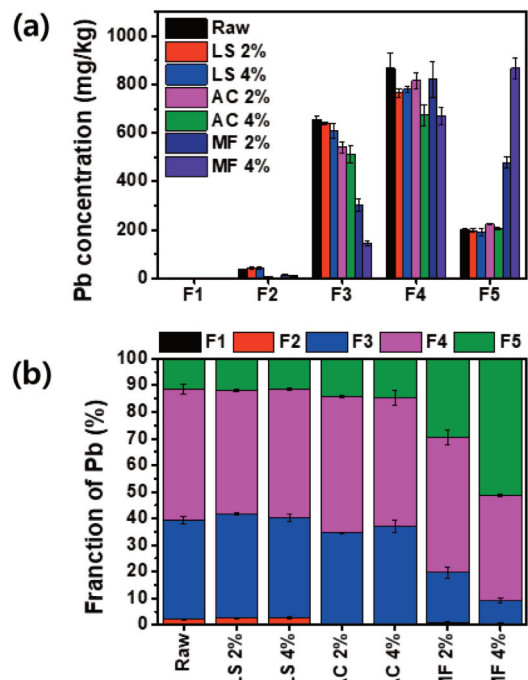


Figure 4. (a) Concentrations and (b) ratios of each fractions of Pb in soil before and after treatment (LS=lime stone, AC=AC-2, MF=Metafix).

(bound to organic matter/sulfide)의 분획비율은 49.2%로 3단계와 4단계의 존재 형태가 가장 크게 차지하는 것으로 나타났다. 그 외 가장 안정한 형태인 5단계 잔류형(residual)의 경우는 약 11.4 %를 차지하였다.

석회석 적용 토양에서는 안정화제 적용 및 적용 비율 증가에 따른 납 결합 형태의 변화가 매우 적은 것으로 관찰되었으며, 알칼리성 안정화제인 석회석의 적용으로 인한 오염 토양 pH의 변화가 미비한 점을 고려할 때 석회석의 적용은 토양과 납의 결합 형태의 변화에 있어서 큰 영향을 끼치지 않은 것으로 판단된다.

AC-2의 경우 2와 4% 적용 후 토양중 Pb의 형태는 1단계와 2단계의 분획 비율합이 각각 0.45와 0.19%로 나타나 안정화 전 토양에 비하여 생물학적으로 이용 가능한 결합 형태의 감소가 관찰되었으나, 환원 환경에서 용출 가능성이 증가되는 3단계 결합 형태의 분획비율은 각각 34.0과 36.7%, 토양에서 비교적 안정한 결합 형태인 4단계 유기물 및 황화물 결합형(bound to organic matter/sulfide)의 분획비율은 각각 51.3과 48.3%로 변화폭은 매우 미비한 것으로 확인되었다. 그 외 가장 안정한 형태인 5단계 잔류형(residual)의 경우에 2와 4% 적용 후 14.0과 14.7%로 약간 증가한 결과를 보여주었다. 이러한 결과는 앞서 언급한 것과 같이 AC-2 적용 후 높아진 pH로 인한 $Pb(OH)_2$ 또는 $PbCO_3$ 의 형성 또는 MgO에 의한 흡착에 기인한 것으로 판단된다.

Metafix의 경우 2와 4% 적용 조건에서 생물학적으로 이용 가능한 1단계와 2단계의 분획 비율 합이 각각 0.9와 0.6%로 감소한 반면에 환원 환경에서 용출 가능성이 증가되는 3단계의 분획 비율은 각각 18.8과 8.5%로 현격히 감소한 것으로 나타났다. 또한 토양에서 비교적 안정한 결합 형태인 4단계 유기물 및 황화물 결합형(bound to organic matter/sulfide)의 분획비율은 각각 50.7과 39.6%로 근사 또는 감소한 반면에 가장 안정한 형태인 5단계 잔류형(residual)의 경우에는 각각 29.5와 51.3%로 분획비율이 크게 증가하였다. 한편 Metafix의 토양 중 납의 안정화 기작은 PbS의 형성이기 때문에 4단계 유기물 및 황화

물 결합형의 분획의 증가가 예상되었으나 5단계 잔류형의 분획 비율이 증가하는 것으로 나타났다.

전체적으로 토양 중 납의 결합형태가 안정도가 약한 1~3단계에서 안정도가 높은 4단계와 5단계의 형태로의 전환 효율은 Metafix의 경우에 2와 4% 적용 조건에서 각각 80.3와 90.9%로 가장 높게 나타나 장기적인 납 오염토양의 안정화 효과는 다른 안정화제에 비하여 가장 큰 것으로 나타났다.

IV. 결론

본 연구에서는 납으로 제련소 주변 토양을 안정화하기 위해 대량으로 공급 가능한 상업용 안정화제의 후보를 선정하고 각 안정화제의 특성을 평가하였으며 실험실 규모의 배양실험을 통해 안정화 성능을 비교 평가하고자 하였다.

적용 가능한 안정화제 후보로써 석회석, AC-2 (Amron), Metafix (Peroxychem)을 선정하였다. 석회석은 입경이 2.00 mm 이상인 알칼리성(10.1)이 특징인 안정화제였으며 AC-2는 d_{50} 이 약 $9.07 \mu m$ 이며 알칼리성(pH=10.4)이고 결정성이 calcite ($CaCO_3$)와 MgO인 안정화제였다. Metafix는 d_{50} 이 $17.20 \mu m$ 이고 산성(pH=5.38)이며 주요 결정성이 pyrrhotite (Fe_7S_8)인 특성을 가지고 있었다.

각 안정화제를 2, 4% 적용하고 10일 동안 배양한 토양을 대상으로 SPLP와 TCLP 시험을 실시한 결과, AC-2 4%와 Metafix 4%의 경우에는 SPLP 용출액 중 납의 농도가 검출 한계 이하로 저감되었으며, TCLP 기준 안정화 효율이 90% 이상인 것으로 확인되었다. 연속추출 결과에서는 석회석의 경우 납의 존재 형태별 분획 비율의 변화가 크게 나타나지 않았고 AC-2의 경우, 이동성이 높고 생물학적 이용성이 높은 1, 2단계의 분획 비율이 감소되었다. 한편 Metafix의 경우 1, 2단계의 분획 비율이 감소되고 가장 안전한 5단계의 비율이 증가되는 것으로 나타났다. 상기의 SPLP, TCLP, 연속추출 시험 결과를 볼 때 안정화 효율 순위는 Metafix > AC-2 > 석회석인 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 중소기업기술정보진흥원의 산학연 Collabo R&D사업인 “양이온 및 음이온계 복합 오염 토양의 위해성 확산 방지를 위한 IOHC (Iron Oxide nanoparticles impregnated HydroChar) 기반 조기 안정화 기술 개발(기관과제번호:SS2910834)” 연구의 지원과 2021년도 광운대학교 우수연구자 지원 사업에 의해 연구되었음.

References

- Brischke C, Wegener F. 2019. Impact of Water Holding Capacity and Moisture Content of Soil Substrates on the Moisture Content of Wood in Terrestrial Microcosms. *Forests* 10(6): 485.
- Cetin H, Fener M, Gunaydin O. 2006. Geotechnical properties of tire- cohesive clayey soil mixtures as a fill mixture. *Eng Geol.* 88: 110-120.
- Jeong TU, Cho E, Jeong J, Ji H, Lee K, Yoo P, Kim K, Choi J, Park J, Kim S, Heo J, Seo D. 2015. Soil Contamination of Heavy Metals in National Industrial Complexes, Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 34(2): 69-76, [Korean Literature].
- KECO (Korea Enviroment Coporation). 2009. Annual Soil Environment Report. [Korean Literature]
- KIM DH. 2019. A legislation for the Risk-Based Contaminated Sites Management. *ELR* 41(1): 1-36.
- Kim YH, Kong MS, Lee EJ, Lee TG, Jung GB. 2019. Status and Changes in Chemical Properties of Upland Soil from 2001 to 2017 in Korea. *Korean J. Environ. Agric.* 38(3): 213-218.
- Kumpiene J, Larerkvist A, Maurice L. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments. *Waste Management* 28: 215-225.
- Li X, Coles BJ, Ramsey MH, Thornton I. 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem. Geol.* 124: 109-123.
- Li JX, Yang XE, He ZL, Jilani G, Sun CY, Chen SM. 2007. Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants. *Geoderma* 141(3-4): 174-180.
- Lovering TG. 1976. Lead in the environment. USGS, p. 957.
- Lothenbach B, Ochs M, Wanner H, Yui M. 1999. Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nd, and Bi in aqueous solutions, JNC TN8400 99-011. Japan Nuclear Cycle Development Institute (now Japan Atomic Energy Agency).
- Mahabadi A, Hajabbasi M, Khademi H, Kazemian H. 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma.* 137: 388-393.
- MOE (Ministry of Environment Departments). 2018. Drinking Water Management Law. [Korean Literature]
- NASS (National Academy of Agricultural Science), Korea. 2010. Analysis Method of Soil Chemistry. [Korean Literature]
- Nemade KR, Waghuley SA. 2014. Synthesis of MgO Nanoparticles by Solvent Mixed Spray Pyrolysis Technique for Optical Investigation. *International Journal of Metals,* 1-4.
- NIER (National Institute of Environmental Research). 2018. Standard methods for the examiantion of environmental soil pollution. [Korean Literature]

- Raskin I, Ensley BD. 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. JohnWiley & Sons, New York, USA.
- Rickard D, Luther GW. 2007. Chemistry of iron sulfides. *Chem. Rev.* 107: 514-562.
- Roberts DM, Landin AR, Ritter TG, Eaves JD, Stoldt CR. 2018. Nanocrystalline Iron Monosulfides Near Stoichiometry. *Scientific Reports* 8: 6951.
- Sanderson P, Nadiu R, Bolan N, Lim JE, Ok YS. 2015. Chemical stabilisation of lead in shooting range soils with phosphate and magnesium oxide: synchrotron investigation. *J. Hazard. Mater.* 299: 395-403.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1992. Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1993. Technology Resource Document-Solidification/Stabilization and its Application to Waste Materials.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1994. Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2007. EPA's 2007 Report on the Environment: Science Report.
- Wuana RA, Okieimen FE. 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, doi:10.5402/2011/402647.
- Xu B, Poduska KM. 2014. Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16: 17634-17639.