



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2021년 2월
석사학위 논문

키조개(*Atrina pectinata*)를 이용한
납과 비소 오염토양의 안정화

조선대학교 대학원

환경공학과

전 한 결

키조개(*Atrina pectinata*)를 이용한 납과 비소 오염토양의 안정화

Stabilization of lead and arsenic contaminated soil
using pen shells(*Atrina pectinata*)

2021년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경공학과

전 한 결

키조개(*Atrina pectinata*)를 이용한 납과 비소 오염토양의 안정화

지도교수 문 덕 현

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2020년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

전 한 결

전한결의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 정 경 훈 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 인 화 (인)

위 원 조선대학교 교수 문 덕 현 (인)

2020년 11월

조선대학교 대학원

Contents

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	v
제1장 서론	1
제2장 이론적 배경	4
1. 광산 분포현황 및 납과 비소의 특징	4
2. 토양오염 복원기술	6
가. 토양오염 복원기술	6
(1) 토양오염 복원 기술 개요	6
(2) 토양 세정법(Soil Flushing)	7
(3) 열탈착법(Thermal desorption)	8
(4) 동전기법	9
(5) 토양세척법	9
(6) 안정화/고형화법(stabilization/solidification)	10
나. 시멘트를 이용한 안정화/고형화법	12
다. 알칼리 폐자원을 이용한 토양 내 납, 비소 안정화	14

제3장 실험방법	18
1. 실험재료	18
2. 오염토양 및 안정화제 특성평가	20
3. 오염토양 안정화 및 효율 평가	24
가. 오염토양 안정화	24
나. 토양 용출실험	24
다. 안정화기작 분석	24
 제4장 결과 및 고찰	 28
1. 오염토양 및 안정화제 특성	28
2. 안정화 처리토양 용출 결과	31
가. 0.1 M HCl 용출 결과	31
나. EDTA-NH ₄ OAc 용출 결과	35
다. 0.4 M glycine 용출 결과	37
3. 안정화 처리토양 연속추출 결과	39
4. XRD, SEM-EDX 분석결과	41
 제5장 결론	 44
 References	 46

List of Tables

Table 1. Studies on the stabilization mechanism of metal(loid)s in contaminated soil with different industrial byproducts	16
Table 2. Studies on the stabilization mechanism of metal(loid)s in contaminated soil with different calcareous wastes	17
Table 3. Soil physicochemical property analysis methods	21
Table 4. Single extraction methods for evaluating stabilization	25
Table 5. Sequential extraction methods for classifying lead fractionation	26
Table 6. Sequential extraction methods of classifying arsenic fractionation	27
Table 7. Physicochemical properties of the contaminated soil	29
Table 8. Major chemical composition of PS and CPS	29
Table 9. Correlations between HE-extractable metal concentrations and HE-extraction pH	34

List of Figures

Fig. 1. In-situ soil flushing	7
Fig. 2. Composition of thermal desorption system	8
Fig. 3. Technical application status of ex-situ technologies in superfund site	11
Fig. 4. Application process for S/S technology	11
Fig. 5. Hydration process of cement	13
Fig. 6. Images of stabilization amendments	19
Fig. 7. XRD patterns for PS and CPS	30
Fig. 8. Extracted Pb concentration and pH of leachate after 0.1 M HCl extraction	33
Fig. 9. Extracted As concentration and pH of leachate after 0.1 M HCl extraction	33
Fig. 10. pH variation by dosage of PS-10, PS-20 and CPS	34
Fig. 11. Extracted Pb concentration and pH of leachate after EDTA-NH ₄ OAc extraction	36
Fig. 12. Extracted As concentration and pH of leachate after EDTA-NH ₄ OAc extraction	36
Fig. 13. Extracted Pb concentration and pH of leachate after SBET	38
Fig. 14. Extracted As concentration and pH of leachate after SBET	38
Fig. 15. Lead fractionation in soils amended with PS-20 and CPS	40
Fig. 16. Arsenic fractionation in soils amended with PS-20 and CPS	40
Fig. 17. XRD patterns of the untreated soil and amended soils with PS-20 (10%) and CPS(10%)	41
Fig. 18. SEM-EDX results of CPS(10%) treated soil	43

Abstract

Stabilization of lead and arsenic contaminated soil using pen shells(*Atrina pectinata*)

Han Gyeol Jeon

Advisor: Prof. Deok Hyun Moon

Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

Lead and arsenic contamination in soils are known pollutants that can cause disease in people located within the vicinity of mines. Pen shells(PS) is the third most consumed shellfish in South Korea and is one of the main sources of calcareous wastes that is being dumped illegally along the coast. In this study, the natural and calcined PS were evaluated as soil amendments for evaluating the stabilizing the lead and arsenic contaminated soil. Three single extraction methods(0.1 M HCl, EDTA-NH₄OAc, SBET) were performed to evaluate the applicability of the amendment for lead and arsenic stabilization. The mechanism responsible for the stabilization of lead and arsenic in the contaminated soil was evaluated by XRD and SEM-EDX analyses. The results of the three single extraction methods showed that the amendments were conditionally effective for lead and arsenic stabilization owing to the calcareous nature of the PS. The mechanism for the stabilization of those pollutants revealed that effective stabilization was associated with pozzolanic reaction products such as CSH and Ettringite. Moreover, in order to accurately evaluate the stabilization process, appropriate evaluation methods should be selected and studied in future work.

제1장 서론

광산개발은 일제강점기에 수탈목적으로 성행하기 시작한 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 이후 1951년 광업법 제정으로 70~80년대에 광산업은 GDP증대에 크게 기여하였으나 90년대부터 국내 광업은 쇠퇴하였으며, 현재 남은 가행, 휴·폐광산은 약 5,544여 개소이다.^{1,2)} 금의 경우 채광 시 원광 1톤당 평균 5g만 분리되는 것으로 알려져 있어, 원광 거의 대부분이 폐기물로 전환된다.³⁾ 이러한 전환된 광산 폐기물과 과거 채광 및 제련 시설물들은 광산 내에 방치되어 주변 수계 및 토양 내 다양한 종류의 유해한 금속물질을 발생시킨다.⁴⁾

휴·폐광산에서 주로 발생하는 금속류는 대표적으로 중금속인 납, 구리, 아연, 카드뮴과 준금속(metalloid)인 비소가 있다. 이 물질들은 이동성이 낮고 축적성은 높은 특징을 가지며, 생분해(biodegradation)가 되지 않아, 이를 섭취 시 일시적이거나 장기간동안 인간건강에 악영향을 초래한다. 또한 주변토양에 유입 시 수계에서와 달리 토양 내 축적되어 장기적이고 연속적인 피해를 야기한다.^{5,6)}

토양 내 금속물질로 인한 오염이 발생할 시 많은 정화방법이 연구 개발되었으며, 토양세척법(soil washing), 열탈착법(thermal desorption), 식물정화법(phytoremediation), 동전기법(electrokinetic), 안정화/고형화(stabilization/solidification, S/S)기법이 있다. 이 중 토양 세척법은 토양을 굴착하는 ex-situ방식으로 크게 미세입자를 선별하는 입도분금과정, 세척액을 활용해 토양과 오염물을 분리시키는 과정, 폐세척액을 처리하는 과정으로 나뉜다.^{7,8)} 이 기법은 유·무기물질을 동시에 처리할 수 있고 오염토양의 부피를 크게 줄일 수 있어 국내에서 널리 적용되고 있으나, 타 처리법에 비해 상대적으로 비용이 높다.^{7,8)} 동시에 폐 세척액의 경우 부가적인 처리가 필요하며, 처리 후 토양질 저하를 초래한다는 단점을 가진다.^{7,8)} 열탈착법은 필요부지가 크고

, 휘발성의 중금속만 처리할 수 있으며⁷⁾. 동전기법 또한 소요되는 전기량이 많아 경제성이 낮고, 식물정화법은 처리기간이 김과 동시에 고농도의 오염토양에 적합하지 않다는 단점이 존재함에 따라,⁷⁾ 경제적이며 토양질을 고려한 기술이 요구된다.

S/S기법은 토양 내 오염물질을 화학적으로 독성과 용해성을 낮추고 생물이 용도(bioavailability)를 감소시켜 동·식물 및 인간에게 미치는 영향을 최소화하는 목적으로 한 방법으로, 타 공법 대비 낮은 비용이 요구되고 토양질 파괴가 적다는 장점을 가진다.^{9,10)} 이에 따라 S/S기법을 오염토양에 사용 시 높은 적용성에 의해 최근까지도 미국 Superfund 부지에서 가장 많이 쓰이는 기법 중 하나이다.^{9,10)} S/S 주요 기작은 오염물질을 토양 내에 봉합, 침전, 흡착 등이 있으며, 경제적으로 유리한 포틀랜드 시멘트를 이용해 수화반응 물질인 CSH(calcium silicate hydrates)와 CAH(calcium aluminate hydrates)을 생성하여 오염물질을 처리하는 방법이 널리 쓰이고 있다.¹¹⁾ 하지만 전 세계적으로 시멘트는 많은 산업분야에서 수요가 높아, 석회석의 등의 천연자원 고갈이 우려되고, 자체적으로 중금속을 포함하고 있다는 문제를 안고 있음에 따라, 지속가능하고 친환경적인 안정화제 개발이 필요한 실정이며, 최근 폐자원을 이용해 토양 내 중금속을 안정화시키는 연구가 활발히 진행 중에 있다.¹²⁾

폐자원을 이용한 토양 중금속 안정화 연구는 레드머드(red mud), 제강슬래그(steel slag), 플라이애쉬(fly ash), 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)슬러지 등을 이용한 안정화 연구가 보고되었다.^{13,14,15)} 하지만 이 또한 산업부산물로 현장적용 시 법적 규제와 인식 등의 문제로 어려움에 따를 수 있다. 따라서 Moon⁵⁸⁾ 등과 Ok¹⁷⁾ 등은 굴껍질, 불가사리와 같은 석회질 폐기물을 중금속 오염토양에 적용해 안정화제로서 이용성을 판단하였다.

우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸인 지형적 특징에 의해 해산물을 접하기 쉬운 환경으로, Gullien¹⁹⁾ 등은 우리나라의 1인당 해산물 소비량은 78.5kg이며 전 세계에서 1인당 해산물을 가장 많이 소비하는 국가로 보고하였다, 또한 2018년 1인당 어패류 소비량은 16.1kg이었고, 총 생산량 93,841톤 중 굴류 37,176톤에 이어 키조개는 5.854톤으로 3번째로 많은 생산량을 보였다.²⁰⁾ 이에 굴뿐만 아니라 키조개 등에 의한 폐패각이 다량 발생됨에 따라, 이들은 산업폐기물로 분류되어 처리 시 규제되고 있다. 그러나 폐패각은 해양에 다량 불법 투기되어 주변경관을 해치고 악취와 침출수의 문제를 야기해 처리방안 마련이 요구되고 있다.²¹⁾

따라서 본 연구는 키조개 패각을 입경분리와 소성가공하여 제조한 안정화제를 납과 비소로 오염된 토양에 적용하여 안정화제로서 이용가능성을 판단하였다, 이를 위해 오염토양과 패각 안정화제에 대한 기초평가와 오염토양에 본 안정화제를 적용한 후 세가지 단일 용출실험법(single extraction method)을 통한 안정화 평가를 진행하였으며, 이 후 기기분석을 통해 안정화 기작을 규명하여 안정화제로서 이용 가능성을 판단하였다.

제2장 이론적 배경

1. 광산 분포현황 및 납과 비소의 특징

2018년 광해통계연보에 따르면 우리나라 가행·휴·폐광산은 총 5,544개이다. 일반적으로 광산은 석탄광산, 금속광산, 비금속광산으로 구분되고, 이 3항목 아래 17개의 세부항목으로 나뉜다. 이 중 금속광산은 2,184개로 비금속광산 2,960개에 이어 전체의 39.4%를 차지하고 있으며, 대부분이 금·은 광산(1,748개)으로 이루어져 있다.²⁾

금속광산에서 유용한 광물을 채광 후 남은 폐광석과 폐수는 필연적으로 배출되며, 이에 의한 광산 주변에 주로 존재하는 유해금속류는 납(Pb), 비소(As), 구리(Cu), 카드뮴(Cd)등으로 알려져있다.^{5,6)} 특히 금·은 광산 주변토양의 경우, 비소가 다량 함유한 황철석(pyrite)과 납과 황이 주성분인 방연석(galena)이 원광석으로, 금·은 광산 주변은 인체에 유해한 납과 비소가 고농도로 오염되어 있다.^{22,23)}

납은 청백색을 띤 잠재적인 독성을 가진 중금속이며, 다양한 산화상태(0, I, II, IV)로 존재하지만 주로 Pb(II)와 납수산화물로 존재한다.²⁴⁾ 토양 내에서 납은 pH 4~6에서는 용해성 유기납, 수산화납, lead carbonate, lead phosphate, 6~8에서는 비용해성 유기납, lead sulfate로 존재하며 pH 6 이하에서 이동성이 증가하고, 6 이상에서 감소하여 지하수를 통해 납이 유출될 때에는 입자상으로 존재하게 된다.⁷⁾ 또한 논토양에 납이 유출 시 토양 내 미생물의 활동의 변화, 토양 비옥도의 악화로 쌀의 품질 악화와 생산량 감소로 이어진다는 보고가 있다.⁷⁾

비소는 준금속(metalloid)으로 MMAA(monomethylarsonic acid), DMAA(dimethylarsinic acid) 등의 유기비소와 무기비소로 존재하며, 일반적으로 무기비소가 독성이 높다고 알려져 있다.¹¹⁾ 무기비소 중 3가로 존재하는 arsenite(AsO_3^{3-})와 5가로 산화된 형태인 arsenate(AsO_4^{3-})가 대표적이며, 5가보다 3가가 독성이 25~60배가량 높다.²⁵⁾ 또한 비소는 pH변화에 민감하여 pH 2에서 H_2AsO_4^- , pH 7에서 HAsO_4^{2-} , pH 11.5에서 AsO_4^{3-} 형태로 존재하고 약간의 환원조건에서 3가로 존재한다.⁷⁾ 토양 내에서 비소는 호기성 상태에서 대부분 5가로 존재하며 환원성 토양 및 저질에서는 3가의 비소형태로 존재한다.⁷⁾ 이동성에 영향을 미치는 인자는 비소 전 함량, 가용성 인, 가용성 규소함량 비정질 철산화물, 토성 등이 있다.²⁶⁾

이러한 납과 비소 등과 같은 유해물질이 다량 포함된 광미는, 광산주변 적치장에서 시간이 지남에 따라 바람에 의해 비산되어 토양 내 축적되고,²⁷⁾ 주변 환경에 의한 물리화학적 변화로 인해 식물과 동물에 전이된다. 최종적으로 인간에게 많은 영향을 미침에 따라, 이에 의한 토양오염 시 다양한 복원기술이 적용되고 있다.

2. 토양오염 복원기술

가. 토양오염 복원기술

(1) 토양오염 복원기술 개요²⁸⁾

토양오염 복원기술에는 크게 생물학적 복원기술과 물리화학적 복원기술로 나뉜다. 생물학적 복원기술은 오염물질을 생분해시켜 독성을 감소, 제거하는 원리로, 토양에서 본래 있던 미생물이나 또 다른 미생물을 새로 주입하여 처리하는 원리를 이용한다. 따라서 생물학적복원기술은 오염원 마다 필요한 미생물 종들을 발견, 선별하여 분해능을 향상시키기 위해 산소, 수분, 영양분과 pH, 온도 등을 조절하는 방법과 유전자변형을 통해 분해능을 향상시키기 위한 방법들이 연구 개발되고 있으며 많은 사례를 통해 적용성이 입증되었다. 하지만 미생물을 이용한 오염토양 복원기술은 상대적으로 시간이 많이 소요되며 중금속 등 무기 오염물질에 대해 효과적이지 못할 뿐만 아니라 생분해 중 생성되는 중간산물의 독성평가가 계속적으로 모니터링이 필요하다. 이처럼 생물학적복원기술은 다양한 변수가 존재함에 따라 복원 효율을 예측하는 것이 매우 복잡해 극복해야할 문제점으로 꼽힌다.

이에 반해 물리화학적 복원기술들은 다양한 물리화학적인 원리들이 복합적으로 작용하여 다양한 기술들이 개발되어왔다. 현재까지 개발되어진 대표적인 물리화학적 복원기술로는 토양 세정법(Soil Flushing), 열탈착법(thermal extration), 동전기법(elcerokinetic separation), 안정화/고형화법(stabilization/solidification)등이 있다. 위의 각각의 기술들은 모두 장단점이 존재해 비교 분석 후 복원 현장에 가장 적합한 기술들을 선별하여 적용하거나 여러 기술들을 조합해 최적 복원공법을 찾는 노력이 필요하다.

(2) 토양 세정법(Soil Flushing)³⁰⁾

지중환경(In-situ) 복원기술인 토양 세정법은 관정을 통하여 토양 내 오염물질의 용해도를 높이기 위해 계면활성제 등을 토양 공극 내에 주입한 후 오염물질을 탈착시켜 지상으로 추출하고, 추출된 세정액을 자체처리장치를 통해 전처리 후 하수처리장이나 저류조로 보내는 물리화학적 복원기술이다. 이 기술은 투수성이 높은(1.0×10^{-3} 이상)의 토양에서 방사능 오염물질, VOCs(Volatile organic compounds), 중금속 등의 무기물 등을 처리할 때 적합하나, 투수성이 낮거나 불균질한 토양에는 부적합하며 액상에서 낮은 확산으로 긴 처리시간, 배출규제를 통과시키기 위한 후처리공정의 필요, 오염물질의 오염지역에서의 확산방지를 위한 수리학적 제어가 필요하다.

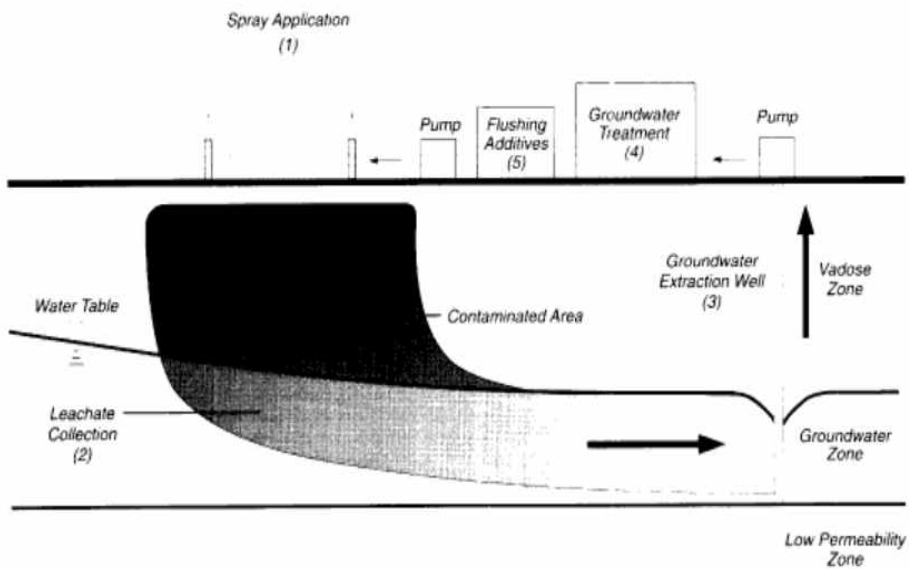


Fig. 1. In-situ Soil Flushing³⁰⁾

(3) 열탈착법(Thermal desorption)²⁸⁾

열탈착법은 토양 오염물질을 분해하는 것이 아니라 단순히 100~600℃로 열을 가해 토양과 수분, 유기오염물질을 분리시키시는 기술이며 직접연소에 의한 것(소각, incineration)과 산소가 제한된 상태에서 열을 가하는 것(열분해, pyrolysis)으로 구분된다. 열탈착법이 90~120℃로 운영시에는 저온 열탈착법으로 불려 주로 VOC 및 유류 오염토양 처리를 하며, 320~560℃에서는 고온 열탈착법으로 불려 저온과 비교할 시 VOC, PAHS, PCBS, 농약류를 처리가 가능해 광범위한 적용이 가능하다. 열탈착법을 적용할 시 위와 같은 휘발성 오염물질의 농도와 상관없이 탈착효율이 99%이상도 처리가 가능하지만 수은을 제외한 금속물질은 처리할 수 없으며 점토와 미사를 많이 포함한 토양이나 수분이 적은 토양은 처리효율이 감소한다.

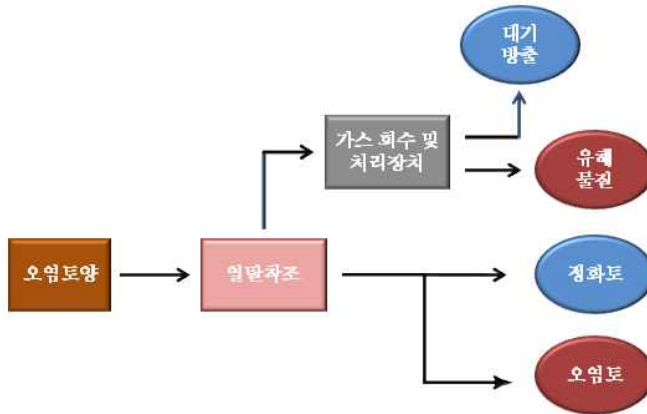


Fig. 2. Composition of thermal desorption system²⁸⁾

(4) 동전기법⁷⁾

세립질의 토양은 낮은 수리전도도로 인해 오염물질을 세척액을 사용해 처리할 경우 유량을 크게 감소시켜 충분히 흐르는 것을 방해하며, 매우 큰 비표면적으로 인해 흡착이나 표면에 화합물이 형성되는 등 세척을 저해하는 반응들이 활발히 일어나 용존 오염물질의 이동도를 감소시켜 처리 효율을 낮춘다. 또한 이러한 빠른 반응들이 가역적이며 pH변화에 민감하게 작용해 이러한 문제를 모두 반영하기에는 많은 어려움이 있다. 따라서 이러한 세립질의 토양의 오염인자를 제어할 수 있는 동전기법이 연구되었다. 동전기법은 토양에 양극과 음극의 전극을 설치해 전류를 흐르게 하여 중금속 등의 양이온성 물질은 음극으로 시안, 불소, 염소이온 등은 양극으로 이동시켜 처리하는 기법이다. 하지만 산화, 환원 시 부산물이 생성되고 전기 소모에 따른 상대적으로 높은 운영비로 인한 낮은 경제성을 가진다.

(5) 토양세척법^{7,28)}

토양세척은 오염물질이 미세토에 다량 흡착되어 있기 때문에 미세토양을 분리하는 것과 화학적으로 강하게 결합되지 않은 오염물질은 세정액으로 물리적 분리를 한다는 가정 하에 개발된 지상처리(ex situ)기법이다. 따라서 세척 후 오염물질이 포함된 세척액과 미세토는 별도의 처리과정을 거쳐야하며 오염물질이 포함되지 않은 조립질의 토양은 부지에 재활용 될 수 있다. 이에 오염토양의 부피를 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라 오염이 덜한 조립질의 토양은 원부지에 복토재로 사용할 수 있고, 처리과정 중 다양한 오염농도에서 유·무기물질을 동시에 처리 할 수 있어 타 처리공법에 비해 광범위한 처리가

가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 세척액은 오염물질에 따라 계면활성제와 강산성용액을 사용하여 처리과정시 안전상의 주의가 필요하고 2차적인 처리가 필요하다. 또한 토양 입경이 0.063mm이하의 미세사가 30%이상일 경우 토양세척이 적합하지 않아 효율이 80~95%정도에 머무르며, 처리 오염토양의 양이 최소 5000톤 이상여야 경제성이 있다는 단점을 가진다.

(6) 안정화/고형화법(stabilization/solidification)^{7,28)}

안정화(stabilization) 기법은 원위치(in situ)에서 석회, 포틀랜드 시멘트, fly ash등 토양 내 오염물질에 따라 적절한 안정화제를 사용하는 방법으로, 비용소모가 적으며 흡착(adsorption), 침전(precipitation) 봉합(encapsulation) 등의 작용을 통해 중금속과 유기오염물질을 물리화학적으로 이동성(mobility)과 용해도(solubility)를 저감시키는 방법이다. 따라서 이러한 기작에 의해 유해물질의 확산과 생물유효도를 낮출 수 있다. 고형화(solidification)법 또한 액상의 물질을 결합강도가 매우 크고 반응할 수 있는 표면적을 감소시키는 고상의 물질로 전환하는 기법으로 이 두 기법은 주로 방사선 폐기물 처리에 활용되어 왔다, 이 기법은 상대적으로 처리비용이 낮아 미국의 경우 중금속으로 오염된 슈퍼펀드 부지 처리에 가장 많이 쓰이고 있으며³³⁾ 우리나라에서도 폐광산 주변 오염토양에 주로 적용되고 있는 기법 중 하나이다.

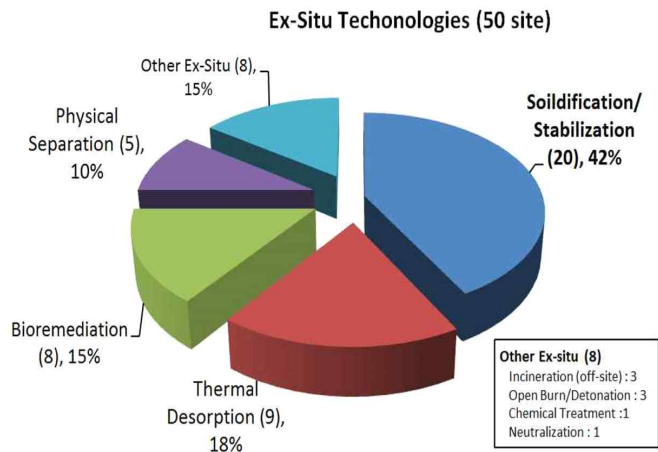


Fig. 3. Technical application status of ex-situ technologies in superfund site³³⁾



Fig. 4. Application process for S/S technology

나. 시멘트를 이용한 안정화/고형화법

시멘트의 주요 원료는 석회석(CaCO_3), 규석(SiO_2), 점토(Al_2O_3), 철광석(Fe_2O_3)으로 분쇄, 1450°C 의 고온처리를 거쳐 고유광물 구조가 해체되면 C_3S (tricalcium silicate), C_2S (dicalcium silicate), C_3A (tricalcium aluminate), C_4AF (tetracalcium aluminoferrite) 등의 물질로 이루어진 클링커가 제조되고, 적절한 비율의 석고(gypsum) 혼합되어 보통시멘트(Ordinary Portland Cement, OPC)가 제조된다.³⁴⁾ 생산된 시멘트는 다양한 분야에서 사용되고 있으며, OPC를 이용한 유해 금속류를 처리는 높은 적용성과 경제성을 보이는 것으로 알려져 있다.³⁴⁾

시멘트를 안정화/고형화제로 사용하기 위해서는 수화과정이 필요하다. 이때 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 등의 물질들은 아래 식 (1~6)과 같이 Ettringite, CSH(calcium silicate hydrate), CAH(calcium aluminate hydrate), calcium aluminoferrite hydrate, monosulfate 등을 생성하고,³⁵⁾ 중금속은 이 과정에서 화학적 안정화, 물리적인 봉합(encapsulation)과정을 통해 처리된다.³⁶⁾ 화학적 안정화는 주로 수화과정에서 생성된 CSH와 Ettringite에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있으며, CSH의 경우 결정표면에서의 흡착으로 중금속을 고정할 수 있다.³⁷⁾ Ettringite는 수화과정에서 가장 먼저 발현되는 물질로, 황산이온과 물분자간 특이구조에 이들과 비슷한 구조와 반경을 가진 비소, 크롬, 셀레늄, 바나듐의 산화음이온(oxyanion)들을 비가역적으로 치환할 수 있다.^{38,39)}

하지만 Ettringite 구조 내 황산이온을 음이온으로 치환 시 기존 구조보다 덜 안정적이라는 보고가 있어 처리에 주의가 필요하다.³⁸⁾ 또한 시멘트는 산업 전 분야에서 물을 제외하고 가장 많이 소비되는 재료로 알려져 있으며, 소성 공정 시 전체 산업의 5~8%에 해당되는 이산화탄소를 배출과 유해물질 배출문제를 안고 있다, 더불어 유럽과 동아시아 국가와 같이 상대적으로 석회석 매장량이 적은 나라들은 고갈문제, 시멘트 자체에 포함된 중금속으로 인한 용출 문제 등을 안고 있어 안정화제로 이용 시 개선이 필요하다.^{12,40)}

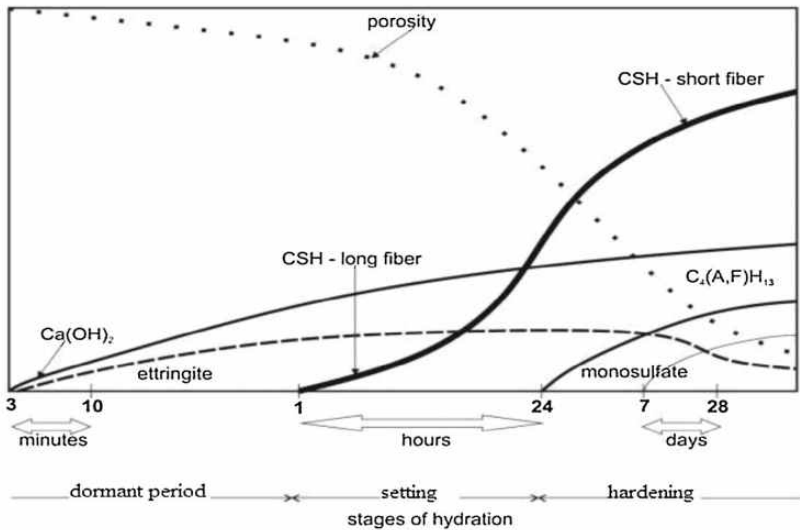
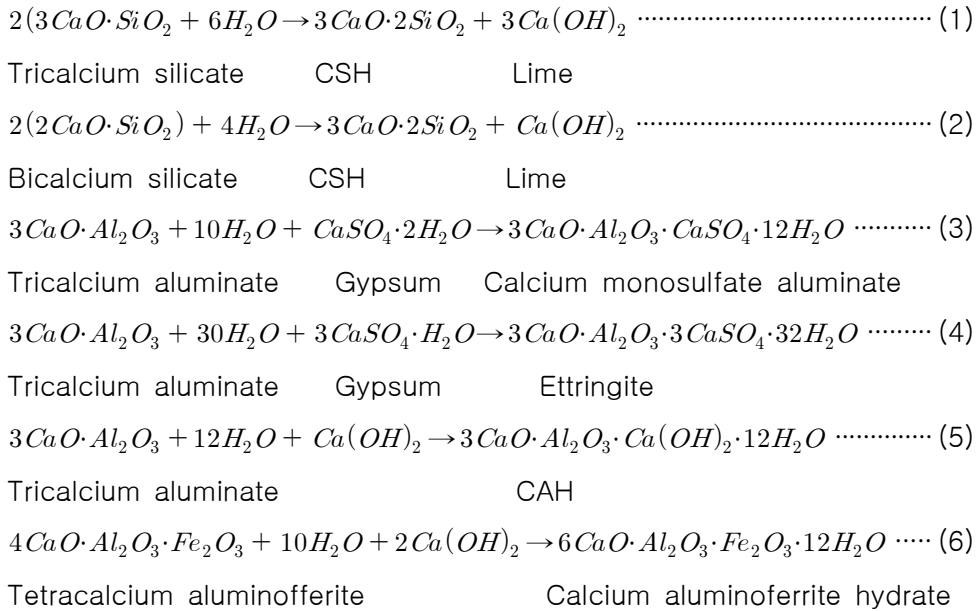


Fig. 5. Hydration process of cement³⁷⁾

다. 알칼리 폐자원을 이용한 토양 내 납, 비소의 안정화

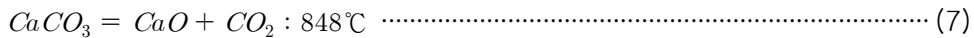
토양 내 납 안정화는 인광석, 인산 등 주로 인을 다량 함유한 물질을 토양에 주입하여 녹연석형태[pyromorphite-type, $\{Pb_5(PO_4)_3X= F, Cl, B, OH\}$]의 광물로 전환하는 방법이 가장 많이 쓰이고 있다,⁴¹⁾ 이 형태로 전환 시 납은 용해도와 생물이용도가 매우 낮아지고,⁴²⁾ 넓은 pH범위에서 안정적이다.⁴³⁾ 하지만 인 함유물질을 이용한 납 안정화 시 토양 내 pH가 감소되어 다른 미량원소(trace metal)의 용출,⁴⁴⁾ 인과 성질이 비슷한 비소의 경우 인과의 경쟁흡착으로 인한 탈착 가능성,⁴⁵⁾ 다량의 인(P) 투입으로 인한 주변수계의 오염 등의 문제를 가지고 있어 주의가 필요하다.⁴⁶⁾ 비소의 경우 황산철[Fe(II) sulfate] 등의 철을 사용한 안정화가 대표적이며,^{41,42)} 2가 철이 3가로 산화된 후 $FeAsO_4 \cdot H_2O$ 를 형성하거나, 강한 산화조건과 낮은 pH에서 스코로다이트(scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) 형태로 침전된다고 알려져 있다.⁴⁸⁾ 하지만 황산철을 사용할 시 황산(H_2SO_4)로 인한 토양 pH 감소로 구리와 아연 등의 식물전이기가 용이해져,⁴¹⁾ 석회와 적절한 비율로 안정화처리가 필요하다.⁴¹⁾ 또한 비소는 침철석(geothite), 적철석(hertite) 등과의 흡착으로 인한 처리도 가능하다 알려져 있다.⁴⁸⁾

서론에서 기술한 바와 같이 시멘트를 이용한 과거 안정화 기법은 환경적 측면에서 많은 문제가 발생하여 인산석고(Phospho-gypsum), 산성광산배수(Acid mine drainage, AMD), 레드머드(red mud), 비산재(fly ash)와 같은 많은 산업부산물을 통해 납과 비소를 안정화하는 연구가 진행되었다. 하지만 실제 현장부지에 산업부산물을 적용 시 법적 규제와 인식에 의한 문제 등의 현실적인 어려움이 있다. 또한 납과 비소는 토양 내 서로 다른 특성과 거동에 의해, 복합으로 오염된 토양에는 두 물질을 동시에 처리할 수 있는 방법이 필요하며, 이에 대한 해법으로 석회질 폐자원을 이용한 연구가 진행되고 있다.

석회질 폐자원은 대표적으로 폐난각과 패각류가 있으며, 두 물질 모두 탄산칼슘($CaCO_3$)을 기반으로 한다. Ok 등¹⁷⁾은 납과 카드뮴으로 오염된 토양에 굴패각(oyster shell)을 적용한 결과, 토양 내 pH 증가로 인해 중금속의 침전

및 탄산칼슘의 칼슘이온과 중금속의 교환 반응에 의해 안정화가 이루어진다 하였으며, 교환성 칼슘(exchangeable calcium)과 유기물함량이 증가되어 Lee⁵¹⁾ 등의 토양 내 굴패각을 적용 시 상추의 생산성이 증진 될 수 있다는 보고를 뒷받침하였다. Ahmad 등⁴⁹⁾ 또한 납과 안티몬으로 오염된 토양에 홍합패각(mussel shell)을 이용하여 안정화 처리하였다, 납의 경우 추출용액을 통한 안정화 효율 평가 시 유의미한 결과를 도출하였으며, 기작 규명을 위해 처리 전후를 EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)를 이용해 분석한 스펙트럼을 비교한 결과 처리 후 토양에서 뚜렷한 Pb(OH)₂ 형성을 밝혔으나, 안티몬의 경우 홍합패각 처리 후 토양 pH가 알칼리성으로 증가되어 용출이 증가되었다고 보고하였다. Lim⁵⁰⁾ 등은 비소오염토양에 폐난각을 적용해 용해도가 낮은 Ca-As 침전으로 비소 안정화를 도모하였으나, 유의미한 결과를 도출하지 못하였다. 종합적으로 석회질 폐자원은 납과 비소 복합오염 토양에는 적용성이 떨어질 것으로 판단되며, 이에 Lim⁵⁰⁾ 등은 폐난각을 고온 소성 후 생석회(CaO)로 전환 후 안정화제로서 적용이 필요하다고 보고하였다.

석회질 폐자원의 주성분인 탄산칼슘(CaCO₃)은 수용액상에서 용해도가 0.014g/L로 매우 낮으며,⁵³⁾ pH 8.3 이후로는 반응하지 않아 석회질 폐기물을 그대로 토양 내 적용 시 반응성이 적어 적용성이 떨어질 수 있다, 따라서 이를 고온에서 소성을 통한 생석회(CaO)로 전환 시 용해도는 1.15g/L로 증가되어 반응성이 증대될 수 있으며,⁵³⁾ 소성 시 수반되는 반응을 식 (7)에 나타내었다.



용해도뿐만 아니라 석회는 탄산칼슘과 달리 토양 내 적용 시 토양 pH를 12~13까지 증가시킬 수 있다, 이 때 Moon⁵²⁾ 등은 점토광물의 규소와 알루미늄이 방출되어 CSH, CAH, Ettringite 등이 생성되고, 이 때 납과 비소가 침전 및 치환, 비소의 경우 Ca/As 몰비에 따라 Ca-As 침전물이 형성되어 안정화된다고 보고하였다.⁸¹⁾

Table 1. Studies on the stabilization mechanism of metal(loid)s in contaminated soil with different industrial byproducts

Waste resources	Amedments	Target elements	Stabilization mechanism	Reference
Industrial byproducts	Red mud	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn,	1) An increase of soil pH, caused increase negative charge on clays, organic matter and Fe, and Al oxides 2) An amount of Fe and Al contents introduces new sorption site	54)
	Fly ash	Pb and Cu	1) Reduce Pb and Cu mobility and bioavailability by Iron oxides which have a high sorption capacity.	55)
	Cement kiln dust	As	1) Formation of insoluble Ca-As-O and NaCaAsO ₄ ·7.5H ₂ O	56)
	Phospho-gypsum	Pb, Zn and Cd	1) Formation of Pb, Cd and Zn phosphates 2) Pb, Cd and Zn are bound lightly by Mg, Ca, Si, Al and Fe ions contained in phosphogypsum, that form strong, complex.	57)
	AMD sludge	As	1) AMD sludge has a XRD pattern of goethite which cause sorption of both arsenite and arsenate on the AMD surfaces under various pH	15)

Table 2. Studies on the stabilization mechanism of metal(loid)s in contaminated soil with different calcareous wastes

Waste resources	Amendments	Target elements	Stabilization mechanism	Reference
Calcareous wastes	Oyster shell	Pb and Cd	1) Ion exchange and surface adsorption by CaCO_3 2) Precipitation as metal hydroxide	17)
	Calcinated oyster shell	Pb and As	1) Formation of pozzolanic reactant as CAH and CSH structures incorporate Pb ions, 2) Formation of Ca-As precipitation.	11)
	Mussel shell	Pb and Sb	1) Formation of precipitates as $\text{Pb}(\text{OH})_2$ notably 2) Sb could be desorbed by alkaline condition caused by a competition for negative sites.	49)
	Egg shell	As	1) Prediction of Ca-AS precipitation, however there was no significance, accordingly author suggest calcination of eggshell	50)
	Calcined starfish	Pb, Zn	1) Formation of CSH matrix and Pb and Zn were linkaged at the silicate chains via Si-O-Pb, Si-O-Zn, respectively	58)

제3장 실험방법

1. 실험재료

납과 비소 오염토양은 경상북도 봉화군인근 ○○광산 주변 토양에서 0~20cm의 깊이로 토양을 채취하였고 이를 균질하게 섞었다. 이 후 실험실에서 채취된 토양을 완전히 풍건시켰고, 모든 실험은 10 mesh(2 mm)체를 이용해 체질한 후 통과된 토양을 사용하였다.

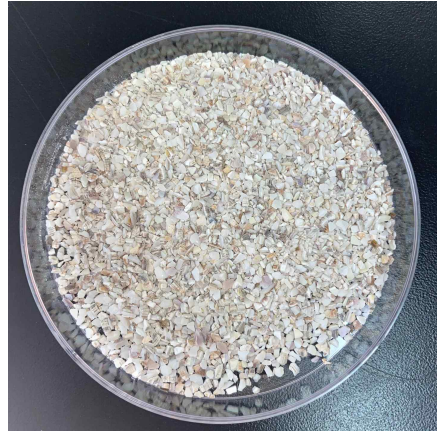
안정화제로 이용할 키조개(pen shells, PS)는 상점에서 구매하여 살을 제거한 후, 염분을 제거하기 위해 흐르는 물에서 표면을 세척하였고 3차 증류수(deionized water)를 사용해 다시 3번 세척하여 후드에서 완전히 건조시켰다.

건조 시킨 모든 종류의 패각은 믹서에 갈아 10 mesh(2 mm)체와 20 mesh(0.85mm)를 겹쳐 10 mesh체를 통과한 것(PS-10)과 20 mesh체를 통과한 것(PS-20)으로 분리하였고, 10mesh에 통과한 패각 중 일부를 알루미나 도가니(alumina crucible)에 담아 전기소성로를 이용해 900℃에서 2시간동안 소성시켜(CPS) 안정화제를 제조하였다. 이후 분리·가공한 모든 안정화제는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 밀폐용기에 담아 데시게이터에 보관하여, 실험에 필요할 때에만 꺼내 사용하였다.

a



b



c



d



Fig. 6. Images of stabilization amendments (a: PS, b: PS-10, c: PS-20, d: CPS)

2. 오염토양 및 안정화제 특성평가

오염토양은 이화학성평가를 위해 입도분석 및 토성(soil texture), 토양산도(pH), 토양전기전도도(EC), 유기물함량(OM, organic matter), 치환성 양이온(exchangeable K, Ca, Mg, Na)등의 토양 이화학성분분석과 중금속 전함량 분석을 실시하였으며, 3번 분석한 것의 평균값을 실험값으로 사용하였다. 토양 이화학성 세부 실험방법은 Table 3.에 나타내었다.

이후 XRD(X'Pert³ MRD, Malvern panalytica)를 이용하여 토양과 안정화제의 광물학적 형태를 조사하였고, 안정화제의 산화물형태로서 무기원소 구성과 비표면적을 도출하기 위해 XRF(ARL PERFORM`X, Thermo Fisher) BET분석기(BESORP-mini II, MicrotacBEL crop.)를 사용하였다.

Table 3. Soil physicochemical property analysis methods⁵⁹⁾

Category	Method
입도분석	1) 토양을 105℃에서 약 8시간정도 건조하여 수분을 완전히 제거한다.
	2) 수분을 제거한 토양 10g을 500ml 플라스크에 투입한다.
	3) 플라스크에 증류수 30ml와 과산화수소(30%) 25ml를 넣는다.
	4) 핫플레이트에 플라스크를 올려놓고 90℃로 가열하고 반응이 일어나지 않을 때 까지 과산화수소 5ml를 30분 간격으로 넣는다
	5) 반응 종료 후 1시간을 추가적으로 가열한다.
	6) 플라스크에 5%의 헥사메타인산나트륨 10ml를 넣고 12시간동안 진탕한다.
	7) 비커에 270 mesh(0.053 mm)채를 받쳐 진탕한 현탁액을 붓고 토양입자가 남아있지 않을 때까지 반복한다.
	8) 270 mesh채를 통과하지 못한 토양은 약 90℃에서 8시간동안 건조 한 후 정확히 무게를 재고 모래무게로 한다.
	9) 270 mesh채를 통과한 현탁액은 다시 1L 실린더에 옮겨 담고 표선을 채운 후 잘 젖고 실험실 온도 20℃ 기준으로 8시간동안 침강시킨다.
	10) 이 후 10cm깊이에서 피펫을 이용해 25ml를 천천히 채취하고, 이를 증발접시에 옮겨 약 90℃에서 8시간동안 건조하여 정확히 무게를 재어 점토무게로 하고, 아래 식에 대입해 모래, 점토, 미사 함량을 구한다.
	$\text{무기입자량 (g)} = \text{건조토양(10g)} \times (100 - \text{유기물함량(\%)})/100$ $\text{모래 함량 (\%)} = \text{모래 (g)} / \text{무기입자량 (g)} \times 100$ $\text{점토 함량 (\%)} = \text{점토 (g)} / \text{무기입자량 (g)} \times 100$ $\text{모래 함량 (\%)} = 100 - \text{모래 함량(\%)} - \text{점토 함량(\%)}$
pH (1:5)	1) 15ml 코니컬 튜브에 토양 2g과 증류수 10ml를 넣고 30분동안 진탕한다.
	2) pH meter(SevenCompact Duo S213, Mettler Toledo)를 교정 후 전극을 현탁액에 넣고 pH값을 측정한다.

Category	Method
EC (1:5)	1) 15ml 코니컬 튜브에 풍건토양 2g과 증류수 10ml를 넣고 30분동안 진탕한다. 2) 1413uS/cm 표준용액을 이용해 EC meter를 보정한다. 3) 전극 측정부위에 토양 입자가 놓이지 않도록 상층부에서 측정할 것을 다음 식에 대입하여 EC(dS/m)값을 구한다. $EC(dS/m) = \frac{\text{측정치}(\mu S/cm)}{1000} \times \frac{\text{증류수}(ml)}{\text{토양무게}(g)}$
유기물 함량	1) 110℃에서 수분을 건조시킨 토양 10g을 정확히 칭량한 후 도가니에 넣는다. 2) 도가니를 전기로에 넣고 온도를 450℃까지 도달 후 45분 동안 강열한다. 3) 강열 후 150℃까지 온도가 감소하면, 데시게이터에서 30분 동안 방냉하고, 토양 무게를 측정한 후 다음 식에 대입하여 유기물함량을 구한다.. $\text{유기물 함량}(\%) = \frac{\text{강열전 시료의 양} - \text{강열 후 시료의 양}}{\text{강열 전 시료의 양}} \times 100$
치환성 양이온	1) 1M-NH ₄ OAc을 제조한 후 아세트산(CH ₃ COOH) 또는 수산암모늄(NH ₄ OH)를 이용하여 pH 7로 조절한다. 2) 토양 5g을 50ml 코니컬 튜브에 넣고 1M-NH ₄ OAc 용액을 50ml 가한 뒤 30분간 진탕한다. 3) 반응시킨 용액을 여과 후 여액의 pH를 측정한다. 4) pH 측정된 여액은 ICP를 이용하여 Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 의 농도(mg/L)를 측정한 후 다음 식에 대입하여 치환성양이온 함량을 구한다. $K(cmol_c/kg) = \text{측정된 } K \text{ mg/L} \times \frac{\text{침출액량}(ml)}{\text{토양무게}(g)} \times \frac{1}{391}$ $Ca(cmol_c/kg) = \text{측정된 } Ca \text{ mg/L} \times \frac{\text{침출액량}(ml)}{\text{토양무게}(g)} \times \frac{1}{200.4}$ $Mg(cmol_c/kg) = \text{측정된 } Mg \text{ mg/L} \times \frac{\text{침출액량}(ml)}{\text{토양무게}(g)} \times \frac{1}{121.5}$ $Mg(cmol_c/kg) = \text{측정된 } Mg \text{ mg/L} \times \frac{\text{침출액량}(ml)}{\text{토양무게}(g)} \times \frac{1}{230}$

Category	Method
중금속 전함량	1) 풍건한 토양(2 mm)을 다시 100 mesh(0.149mm)로 체걸음한 후 0.25g의 소숫점 셋째자리까지 정밀하게 칭량하여 반응용기에 투입한다.
	2) 염산과 질산을 3:1 비율로 하여 제조한 왕수를 피펫을 이용해 정확히 4ml 취해 반응용기에 넣은 후 뚜껑을 살짝 닫고 70℃ 히팅 블록에서 1시간동안 가열한다.
	3) 가열 이후 반응용기에 증류수 6ml를 넣고 뚜껑을 닫고 볼텍스 믹서를 이용해 충분히 섞어준다.
	4) 반응용기를 원심분리기에서 3000rpm조건으로 15분 동안 원심분리하여 분리한 상등액을 pore size가 0.45um이하인 PVDF재질의 실린지필터를 이용해 여과한다.
	5) 여과한 용액을 희석 후 ICP-OES(DV-5700, Perkin Elmer)를 이용하여 오염농도를 분석한다.

3. 오염토양 안정화 및 효율 평가

가. 오염토양 안정화

밀폐용기에 50g의 오염토양을 담고, 안정화제를 종류별로 각각 토양 무게 대비 1~10%로 투입하였다. 이후, 총 무게와 증류수의 고체 액체 비를 5:1로 하여 골고루 섞어주었고 밀폐 상태에서 4주 동안 양생시켰다. 양생이 끝난 샘플은 밀폐용기 덮개를 개방하고 후드에서 약 3~4일 동안 충분히 건조시킨 것을 다시 10 mesh 이하 크기로 분쇄하여 용출실험에 사용하였다.

나. 토양 용출실험

안정화 처리된 토양은 0.1N-HCl, EDTA-NH₄OAc, 0.4 M glycine(SBET, Simple Bioavailability Test) 등의 단일용출용액을 이용하여 효율평가를 진행하였다(Table 4). 또한 납과 비소의 존재형태 변화를 파악하기 위해 연속추출법을 적용하였으며 추출방법은 Table 5와 6에 나타내었다. 추출된 모든 샘플은 원심분리기를 이용해 고액 분리한 후 0.45um이하의 실린지 필터로 여과하였다. 여과된 용액은 ICP-OES를 이용해 분석하였고 모든 데이터는 위 실험을 3회 반복한 것의 평균값을 그래프에 표기하였다.

다. 안정화기작 분석

오염토양 내 안정화제 투입 후 납과 비소 안정화 기작규명은 FE-SEM(HITACHI, S-4800)-EDX(ISIS 910, Oxford)를 이용해 표면을 관찰하였다.

Table 4. Single extraction methods for evaluating stabilization

Extraction solution	Extraction method	Soil:liquid ratio	Reference
0.1 N-HCl	30°C 조건에서 100rpm으로 1시간 동안 진탕한다.	1:5	60)
EDTA-NH ₄ OAc (0.5 M NH ₄ OAc, 0.02 M EDTA, pH 4.65)	상온에서 30±2rpm으로 1시간동안 진탕한다.	1:10	61, 62)
0.4 M glycine (SBET, pH 1.5)	37°C 조건에서 20rpm으로 1시간동안 진탕한다.	1(40mesh) :100	63)

Table 5. Sequential extraction methods for classifying lead fractionation⁶⁴⁾

Step (phase)	Extraction solution	Extraction method
step 1 (exchangeable)	1 M MgCl ₂ , pH 7	1) 100mesh(150 μm)로 체질한 토양 0.5g과 1 M MgCl ₂ , 용액 10 mL를 코니컬튜브에 넣는다. 2) 25°C 조건에서 1시간동안 진탕한다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다. (6000rpm, 15분)
step 2 (Associated with carbonates)	1 M NaOAc, pH 5	1) Step 1에서 분리한 토양에 1 M NaOAc용액 10 mL를 넣는다. 2) 25°C 조건에서 5시간동안 진탕한다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다
step 3 (Associated with Fe, and Mn Oxides)	0.04 M NH ₂ OH·HCl in 25% v/v HOAc	1) Step 2에서 분리한 토양에 0.04 M NH ₂ OH·HCl 용액 10 mL를 넣는다. 2) 20°C 조건에서 4시간동안 진탕한다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다
step 4 (Associated with organic matter)	0.02 M HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂ , 3.2 M NH ₄ OAc in 20% v/v HNO ₃	1) Step 3에서 분리한 토양에 0.02 M HNO ₃ 와 30% H ₂ O ₂ 용액을 각각 1.5 mL, 2.5mL를 넣고 85°C에서 2시간동안 반응시킨다. 2) H ₂ O ₂ 용액 1.5 mL를 다시 넣고 3시간동안 반응시킨다. 3) 상온에서 방냉 후 3.2 M NH ₄ OAc 용액 2.5mL와 증류수 1.5mL를 넣어 총량을 10mL로 한다..
step 5 (residual)	Aqua regia	1) Step 4에서 분리한 토양에 왕수 5ml를 넣은 후 70°C 조건에서 1시간동안 반응시킨다. 2) 반응 후 5 mL 의 증류수를 넣고 뚜껑을 닫은 상태에서 충분히 섞어준다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다

Table 6. Sequential extraction methods for classifying arsenic fractionation⁶⁵⁾

Step (fraction)	Extraction solution	Extraction method
Step 1 (nonspecifically sorbed)	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	1) 100mesh(150 μm)로 체질한 토양 0.5g과 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ 용액 12.5 mL를 코니컬튜브에 넣는다. 2) 20℃ 조건에서 4시간동안 진탕한다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다. (6000rpm, 15분)
Step 2 (specifically sorbed)	0.05 M (NH ₄)H ₂ PO ₄	1) Step 1에서 분리한 토양에 0.05 M (NH ₄)H ₂ PO ₄ 용액 12.5 ml를 넣는다. 2) 20℃ 조건에서 16시간동안 진탕한다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다
Step 3 (amorphous and hydrous oxides of Fe and Al)	0.2 M NH ₄ -oxalate butter, pH 3.25	1) Step 2에서 분리한 토양에 0.2 M NH ₄ -oxalate 용액 12.5 ml를 넣는다. 2) 20℃ 조건에서 4시간동안 진탕한다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다
Step 4 (crystallized hydrous oxides of Fe and Al)	0.2 M NH ₄ - oxalate butter + 0.1M ascorbic acid, pH 3.25	1) Step 3에서 분리한 토양에 0.2 M NH ₄ -oxalate butter + 0.1M ascorbic acid 용액 12.5 mL를 넣는다. 2) 96±3℃ 조건에서 30분 동안 반응시킨다. 3) 원심분리 후 상등액을 여과한다
Step 5 (residual)	Aqua regia	1) Step 4에서 분리한 토양에 왕수 5 mL를 넣는다. 2) 70℃ 조건에서 1시간동안 반응시킨다. 3) 반응 후 5 mL 의 증류수를 넣고 뚜껑을 닫은 상태에서 충분히 섞어준다. 4) 원심분리 후 상등액을 여과한다

제 4장. 결과 및 고찰

1. 오염토양 및 안정화제 특성

오염토양의 토성은 입도분석 결과 모래, 미사, 점토 함량이 각각 41.6%, 31.6%, 26.8%인 양토(loam soil)로 확인되었다, pH와 EC의 경우 7.03와 0.53dS/m로 나타나 국내 농경지와 비슷한 수치(pH: 7.22, EC: 1dS/m 이하)를 보였다,^{66,67)} 유기물함량의 경우 평균치(13g/kg)에 비해 매우 낮은 0.24g/kg으로 나타났다.⁶⁸⁾ 토양 내 납과 비소의 전함량은 각각 2,997mg/kg과 743mg/kg으로 1지역 토양오염 대책기준을 초과하였다,

제조한 PS(-10,-20)와 CPS는 광물학적 특성과 무기산화물 형태 조사를 위한 XRD와 XRF분석을 실시하였다(Fig. 7, Table 8). XRD분석 결과, PS는 탄산칼슘(CaCO_3)를 기반으로 한 calcite와 aragonite의 혼합형태, CPS는 calcium oxide(CaO) 형태임을 확인하였으며, XRF를 이용한 무기산화물 분석결과 PS와 CPS는 CaO 형태로서 각각 95,90%, 95.05%로 측정되었다, 이는 기존 굴껍질(oyster shell), 달걀껍질(eggshell shell)등의 석회질 폐자원의 특성과 유사하였다.^{16,17)}

Table 7. Physicochemical properties of the contaminated soil

Sand		41.6
Silt	%	31.6
Clay		26.8
Texture	-	loam soil
pH	-	7.03±0.03
EC	dS/m	0.53±0.06
Organic matter content	g/kg	0.24
Ca		7.03±0.12
K	cmolc/kg	0.28±0.03
Mg		4.03±0.21
Na		0.43±0.02
Total Pb		2997±51
Total As	mg/kg	743±13

Table 8. Major chemical composition of PS and CPS

	PS	CPS
CaO	95.90	95.05
SO ₃	1.64	1.70
Na ₂ O	0.93	0.93
MgO	0.62	0.59
WO ₃	0.38	1.15
SrO	0.15	0.10
Fe ₂ O ₃	0.10	0.04
Co ₃ O ₄	0.06	0.08
Cr ₂ O ₃	0.05	0.03
P ₂ O ₅	0.03	0.03
SiO ₂	0.02	0.03
MoO ₃	0.02	0.02
Cl	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	-	0.01
MnO	-	0.01

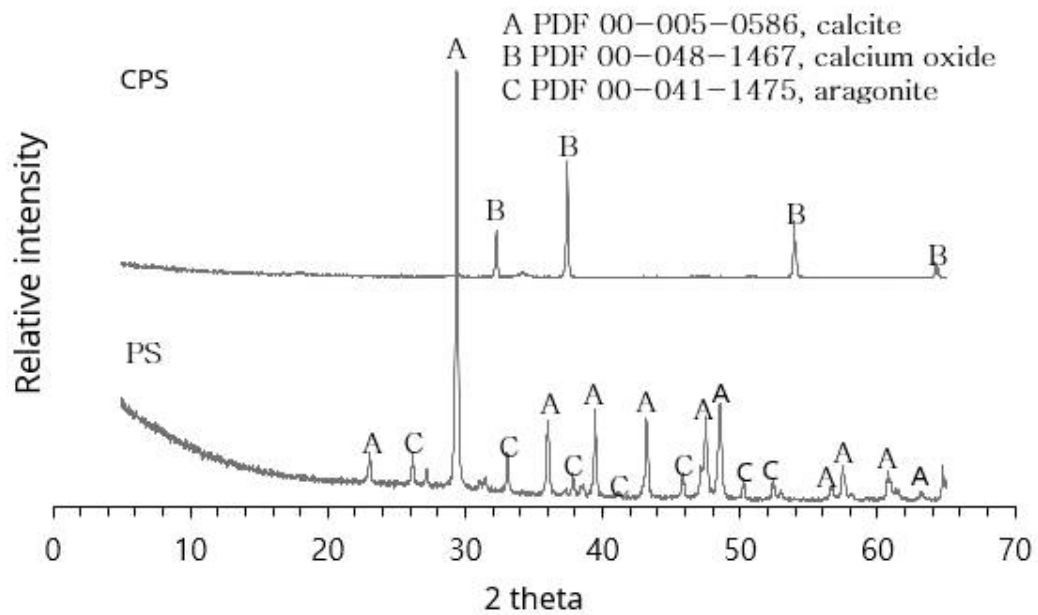


Fig. 7. XRD patterns for PS and CPS

2. 안정화 처리토양 용출 결과

가. 0.1 M HCl 용출 결과

0.1 M-HCl 용출법(HE, hydrochloric acid extraction, 2010년 이전 토양오염 공정시험법)은 거의 모든 중금속을 추출할 수 있는 왕수용출법(현 토양오염 공정시험법)과 달리 비교적 이동성이 높은 중금속을 선택적으로 추출 할 수 있어 안정화평가에 적용할 수 있는 방법 중 하나이다.⁶⁰⁾ HE를 이용한 PS-10, PS-20과 CPS 적용 토양의 납과 비소 용출 결과는 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다, PS-10과 PS-20의 경우 납은 각각 최고 31.6%, 99.1%, 비소는 각각 33.3%, 96.8%로 용출이 저감되었으며, 모두 안정화제 함량증가에 따라 납과 비소가 적게 용출되는 경향을 보였다, 이는 비표면적 측정결과 PS-10과 PS-20은 $0.143\text{m}^2/\text{g}$ 에서 $0.789\text{m}^2/\text{g}$ 로 증가되어 반응성 증대로 인해 PS-20이 PS-10보다 높은 효율을 보인 것으로 판단된다. CPS의 경우 투입량이 3%에서부터 최대 효율을 보여, 석회질 폐자원의 경우 자체로 이용하는 것보다 소성 시 안정화 효율이 높아진다는 보고와 일치하였다.¹¹⁾

한편 추출액 pH는 PS-10, PS-20, CPS의 투입량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 투입량이 10%일 시 각각 최대 2.01, 5.83, 7.29로 측정되었다. Ahmad¹⁶⁾ 등은 본 용출법과 유사한 강산용출법인 미국 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure)를 이용하여 비소성 및 소성 달걀껍질을 적용한 납 오염토양에 대해 안정화 평가하였다. 평가 결과, 안정화제 투입량 증가에 따라 용출된 납 농도는 감소, 추출액 pH는 증가하였으며, 통계 분석결과 납 농도와 추출액 pH는 높은 상관관계를 보여 안정화제로 인한 토양 pH 상승이 납 용해도를 저감시켰을 것이라 주장하였다. 이와 같이 본 연구결과에서도 용출된 납과 추출액 pH의 상관관계를 분석한 결과 높은 상관관계와 유의성을 보였다,(Table 9) 하지만 Ahmad의 연구결과와 본 연구에서 Fig. 10에 나타낸 결과와 같이 토양 pH는 안정화제의 투입량 증가에도 일정 pH 이상 증가하지 않았다. 이는 탄산칼슘은 pH 8.3 이상에서

산과 반응하지 않는 특징과 낮은 용해도(0.014g/L^{53})로 인해 PS가 토양 내 잔존함에 따른 결과로 판단된다. 따라서 토양 내 잔존한 PS가 추출과정에서 수소이온(hydronium ion)을 완충작용(buffer action)으로 추출액을 중화시켜 pH가 증가되었고, 이에 의해 안정화 효율 증가에 영향을 미쳤을 것으로 판단하였다. 또한 산화칼슘도 탄산칼슘에 비해 반응성이 높을 뿐 낮은 용해도(1.15g/L^{53})로 인해 잔존 CPS가 추출액 pH를 증가시켰을 것으로 판단하였다. 따라서 산(acid) 기반 용출실험 시 잔존 안정화제가 추출액 pH에 영향을 미칠 수 있어 정확한 안정화 효율을 판단하기 어려울 수 있을 것으로 보인다, 또한 Li^{70} 등은 TCLP를 이용한 안정화 평가 시 용출액 pH 증가가 비소 용출농도 감소에 영향을 미쳤다고 보고하였다. 이에 Moon¹¹⁾ 등은 안정화 평가는 단순히 용출액의 pH 변화에 의한 용출 농도 저감이 아닌 침전, 흡착, 봉합에 중점을 둔 안정화 평가가 필요하다 보고하였으며, 본 연구에서도 이와 같은 추출결과에 따라 석회질 폐자원을 안정화제로 사용 시 다양한 용출법이 적용되어야 할 것으로 판단하였다.

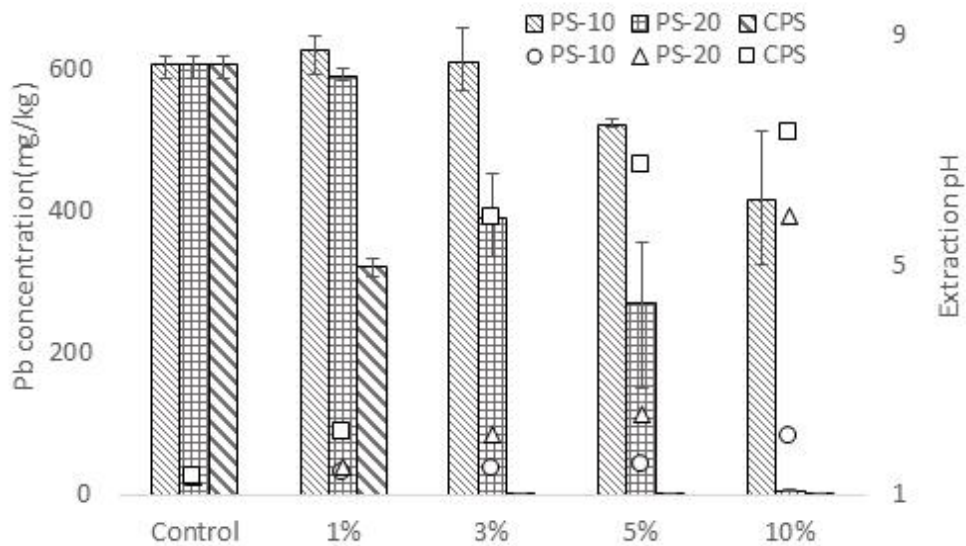


Fig. 8. Extracted Pb concentration and pH of leachate after 0.1 M HCl extraction

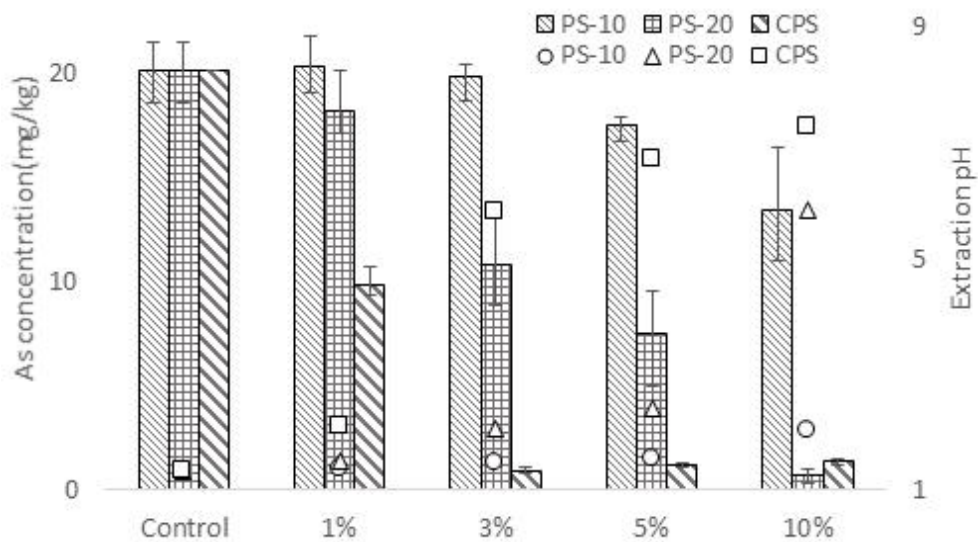


Fig. 9. Extracted As concentration and pH of leachate after 0.1 M HCl extraction

Table 9. Correlations between HE-extractable metal concentrations and HE-extraction pH

	Pb	As
PS-10	0.8819***	0.9281***
PS-20	0.8612***	0.7909**
CPS	0.9301***	0.9013***

*p < 0.05, **p < 0.01, ***p < 0.001.

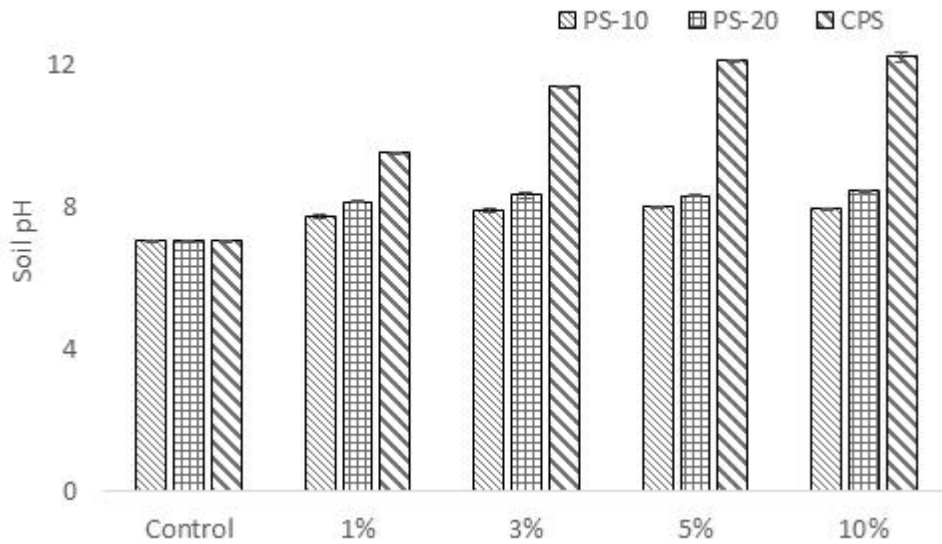


Fig. 10. pH variation by dosage of PS-10, PS-20 and CPS

나. EDTA-NH₄OAc 용출 결과

EDTA-NH₄OAc 용출법(Acetic Ammonium EDTA Extraction, AAEE)을 이용한 PS-20과 CPS 이용한 납과 비소 안정화 평가결과를 Fig. 11, Fig 12.에 나타내었으며, 앞선 실험에서 PS-10은 PS-20 보다 상대적으로 낮은 비표면적에 의해 낮은 효율을 보임에 따라 실험에 제외하였다. Lakanen과 Erviö⁶¹⁾에 의해 개발된 AAEE은 토양의 근권을 모사한 용출법으로, 암모늄이온과 EDTA가 토양 내 미량원소(trace metals)와 이온교환 및 안정적인 킬레이트를 형성시켜 잠재적으로 생물에 유효한(bioavailable) 유해원소를 추출하는 방법이다,^{61,71)} 또한 AAEE 적용 후 추출액 pH는 무처리구 기준 4.65에서 PS-20과 CPS적용 토양은 각각 최대 4.82, 5.18로 측정되었다. 이는 AAEE의 완충용액 성질에 의해 HE에 비해 상대적으로 적은 pH 변화를 보인 것으로 판단되어 보다 효과적인 안정화 평가를 실시 할 수 있을 것으로 보였다

납 용출 결과, PS-20과 CPS의 투입량 증가에 따라 각각 10%에서 최대 22.5%와 38.4%로 용출이 감소하여 안정화제 적용에 따른 생물유효성이 감소함을 보였다. 비소의 경우에도 PS-20 투입량 증가에 따라 용출농도가 감소하였다. 반면, CPS의 경우 투입량 1%에서 용출농도가 15%가 증가한 후 감소 추세를 보였다. 비소는 납과 달리 토양 내에서 산화음이온(oxyanion)형태로 거동하며, 토양 내 pH가 증가할 시 비소이온의 흡착을 감소시킨다.⁷⁵⁾ 따라서 CPS를 1% 투입 시 토양 pH가 증가하여 비소 용출이 증가한 것으로 보인다. 그러나 이 후 투입량에 증가로 인한 용출 감소는 기존에 보고된 Ca-As 침전과 포졸란 반응물질의 생성으로 인한 안정화에 의한 것으로 보이며, 이러한 안정화는 상대적으로 높은 pH 조건에서 형성되기 때문이다.^{38,52)}

위와 같이 AAEE를 사용 시 추출액 pH의 적은 변화로 HE에 비해 오염물질의 특성을 반영할 수 있어 효과적인 안정화 평가가 가능할 것으로 보인다. 따라서 석회질 폐자원을 오염토양에 안정화제로 적용시 추출액 pH의 영향을 줄이기 위해 완충용액을 이용한 안정화 평가법이 효과적일 것으로 보인다. 또한 Aziz⁷⁶⁾ 등은 납과 비소로 오염토양에 석회석과 제강슬래그를 적용 후 본 용출법을 적용한 결과, 지렁이에 농축된 납과 비소의 높은 유의성과 상관관계로 생물유효도 평가 시 본 용출법의 높은 적용성을 주장하였다.

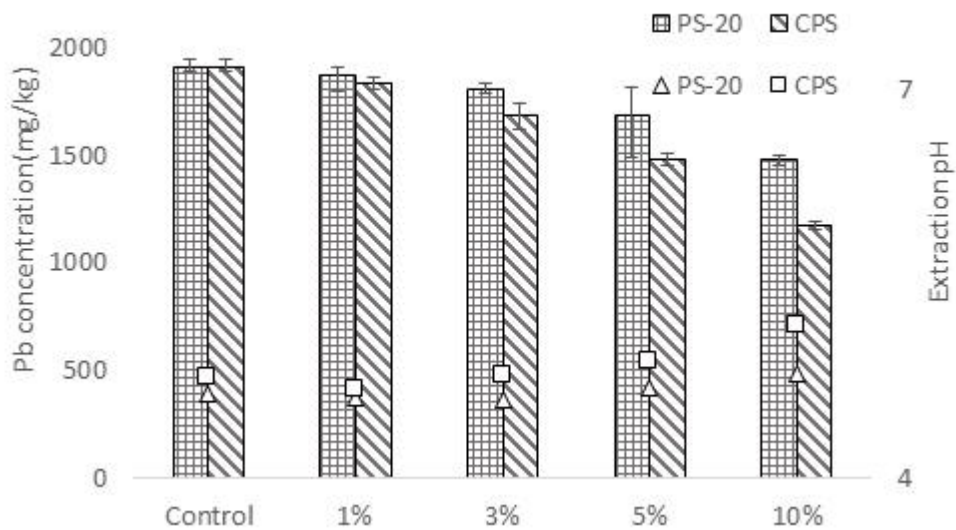


Fig. 11. Extracted Pb concentration and pH of leachate after EDTA-NH₄OAc extraction

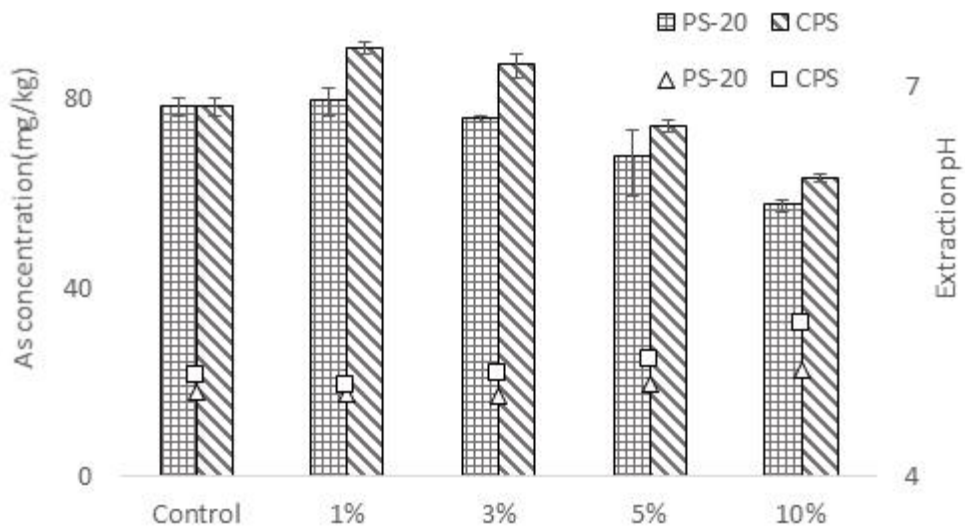


Fig. 12. Extracted As concentration and pH of leachate after EDTA-NH₄OAc extraction

다. 0.4 M glycine 용출 결과

0.4 M glycine 용출법(SBET, Simple Bioavailability Extraction Test)은 인간의 위산조건에서 인체흡수도를 측정하기 위한 방법으로, PBET(physiologically Based Extraction Test)을 단순화한 방법으로,⁶³⁾ PS-20과 CPS 적용토양의 SBET에 의한 납과 비소 추출결과를 Fig. 13와 14에 나타내었다. 추출결과 PS-20를 적용한 토양은 투입량 증가에 따라 납과 비소의 용출이 약간 감소하였으나, 유의미한 결과를 보이지 않았다. CPS를 적용한 토양 또한 납의 경우 PS-20의 결과와 유사한 경향을 보였다. 이는 HE와 AAEE 용출결과와 상반된 결과로, SBET의 상대적으로 낮은 pH 조건에 의해 용출과정에서 기존에 보고된 안정화물질이 용해되어 나타난 결과로 판단하였다. 특히 CPS 적용 토양의 비소용출은 투입량 증가에 따라 뚜렷한 증가추세를 보였다. 이 결과는 AAEE의 CPS 적용 토양의 비소 용출 결과와 비교 할 시 기존보고에 의한 안정화를 좀 더 자세히 뒷받침 할 수 있다. 환언하면, 오염 토양에 CPS 투입량의 증가로 토양 내 칼슘농도와 pH가 증가한다. 토양 pH 증가로 인해 비소의 이동성은 증가한다. 이때 생성되는 Ca-As 침전과 포졸란 물질로 인해 이동성이 증가된 비소는 침전과 치환 및 봉합되어 안정화가 이루어진다. 따라서 토양 내 CPS 처리 이후 안정화 평가 시 상대적으로 pH가 높은 조건인 AAEE 용출 과정에서 이동성이 증가한 비소는 이러한 기작에 의해 생물유효성 저감을 보였으나, SBET의 매우 낮은 pH 조건에서는 안정화 반응물질이 용해된 후 이동성이 증가된 비소가 방출되어 용출이 증가한 것으로 판단하였다.

위 결과와 같이 PS-20과 CPS를 이용한 안정화는 인체흡수도 저감에는 효과적이지 않았다. 하지만 본 추출법은 토양의 직접적인 섭취를 가정한 것으로 이러한 사례는 적을 것으로 판단되며, PS의 경제성을 고려하였을 때 이러한 문제를 상쇄할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 본 용출법과 HE, AAEE과의 상반된 용출결과를 통해 유의미한 결과를 도출할 있었다. 따라서 안정화제의 효율평가는 다양한 추출 방법을 통해 경우에 따른 구체적인 안정성 확보가 필요할 것으로 판단된다.

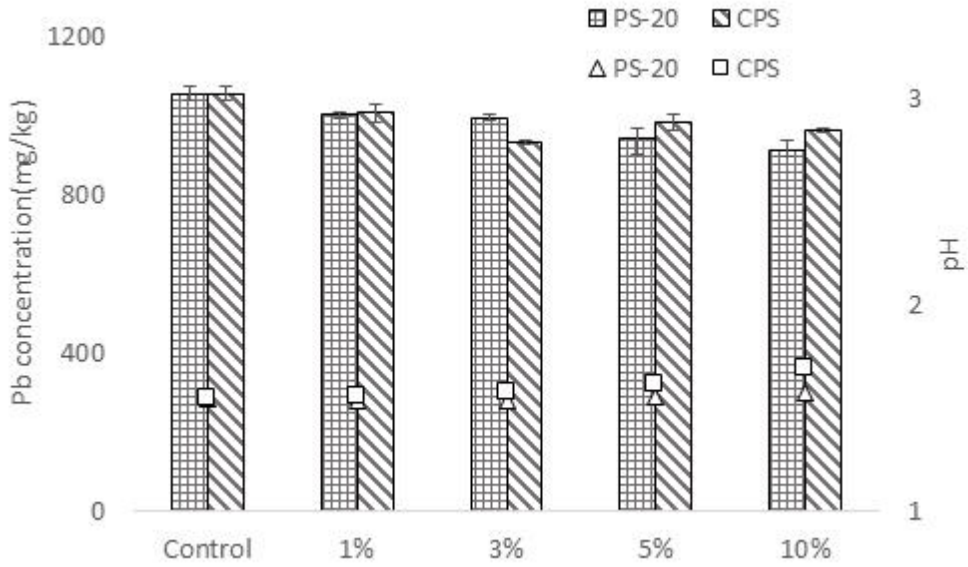


Fig. 13. Extracted Pb concentration and pH of leachate after SBET

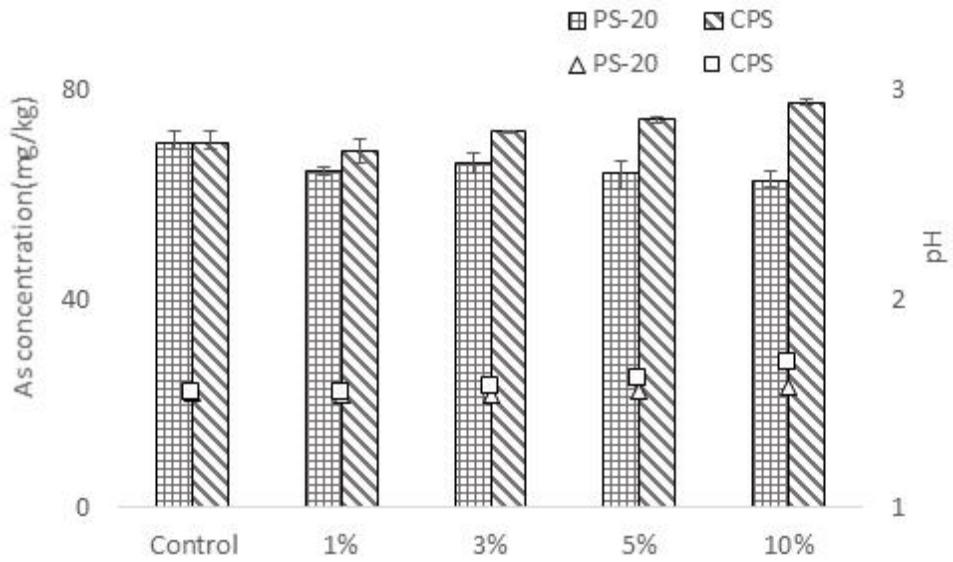


Fig. 14. Extracted As concentration and pH of leachate after SBET

3. 안정화 처리토양 연속추출 결과

안정화 처리 후 토양 분획 특성 변화 관찰을 위해 PS-20과 CPS를 10% 적용한 토양의 연속추출 결과를 Fig. 15와 Fig. 16에 나타내었다. 납은 무처리구의 경우 교환성 형태, 탄산염 결합형태, 산화철·망간 결합형태, 유기물 결합형태가 각각 0.44%, 8.09%, 25.10%, 19.89%로 존재하였다. PS-20과 CPS를 적용한 뒤 분획 특성은 위순서와 같이 각각 0.20~0.31%, 6.47~6.91%, 27.64~28.20%, 17.867~20.91%로 변화 하여 교환성 형태와 탄산염 형태는 감소하고 산화철·망간 산화물 형태가 약간 증가하였으나 용출결과를 반영할 수 있는 유의미한 형태변화는 보이지 않았다. 이는 석회질 폐자원 기반 안정화제를 사용한 Lim⁷⁷⁾ 등과 Islam⁷⁸⁾ 등의 결과와 같이 처리 후 납은 타 중금속에 비해 분획 변화가 적었던 결과와 유사하였다. 이에 Lim 등은 납의 경우 pH가 5이상에서 이동성이 적은 특징으로 분획특성의 변화가 나타나지 않았다고 보고하였다.

비소의 경우 무처리구에서 비특정 흡착형태, 특정 흡착형태, 비정질 산화철·알루미늄형태, 정질 산화철·알루미늄형태가 각각 0.05%, 2.97%, 17.61%, 11.01%로 존재하였으나, PS-20 적용 후 0.22%, 2.34%, 16.39%, 14.39%로 변화하여 아래 세단계의 합이 20.63%에서 18.94%로 감소하였다. 비소의 분획 중 아래 세단계인, 비특정 흡착형태, 특정 흡착형태, 비정질 산화철·알루미늄형태의 경우, 토양 내에서 불안정한 상태로 잠재적인 용출가능성이 있다. 따라서 PS-20을 적용 시 용출가능성이 높은 비소 저감에 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 반면 CPS 적용 후 분획은 상당한 변화를 보였으며, 용출가능성이 있는 아래 세단계의 합은 무처리구의 20.63% 대비 26.90%로 증가하였다. 이는 앞서 서술한 비소의 안정화 과정을 뒷받침할 수 있는 결과로 판단된다, 또한 Li⁷⁰⁾ 등은 소석회, 규소, 알루미늄이 주성분인 포틀랜드 시멘트를 이용한 토양 내 비소 안정화 시 본 연구와 유사한 분획특성 변화를 보였으며, 이는 Ca(OH)₂ 성분에 의해 용출가능성 비소농도는 증가 후 시멘트 성분에 의한 봉합으로 비소가 안정화될 것이라 주장하여, 봉합에 의한 비소 안정화 가능성을 제고하였다.

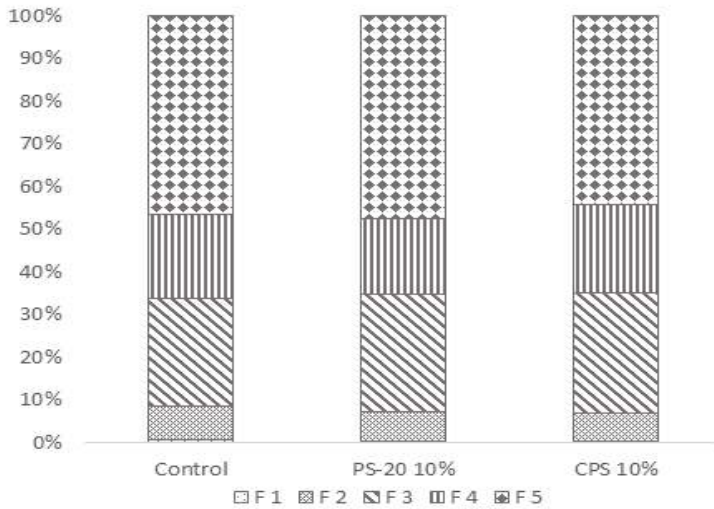


Fig. 15. Lead fractionation in soils amended with PS-20 and CPS
 (F1: exchangeable, F2: Carbonate bound, F3: Fe/Mn bound, F4: Organic bound, F5: residual)

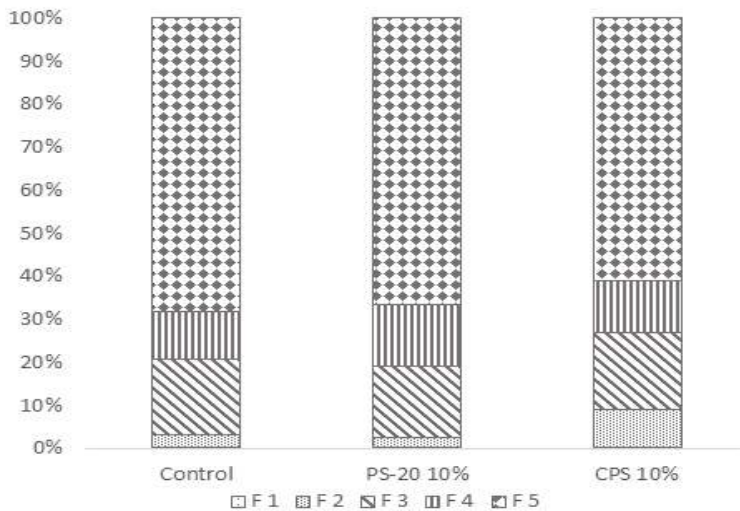


Fig. 16. Arsenic fractionation in soils amended with PS-20 and CPS
 (F1: non specifically sorbed phase, F2: specifically sorbed phase F3: amorphous and hydrous oxides of Fe and Al phase F4: well crystallized hydrous oxides of Fe and Al phase F5: residual)

4. XRD, SEM-EDX 분석결과

처리 전 토양, PS-20와 CPS를 10% 적용한 토양에 대한 광물학적특성 분석은 Fig 17.에 나타내었다. 처리 전 토양은 크게 quartz, albite, Muscovite로 이루어진 것을 확인하였다. PS-20 처리 후 토양 내 Calcite의 peak가 확인되었으며, 이는 앞서 탄산칼슘의 성질에 의한 토양 내 안정화제의 잔존가능성을 뒷받침하였다. 그러나 XRD의 낮은 검출한계(납, 비소<1%)로 인하여 납과 비소관련 안정화물질은 나타나지 않았다. 이와 유사한 비소성 석회질 폐자원을 토양 내 적용 시 납은 라나카이트(Lanarkite, $Pb_2O(SO_4)$)와 $Pb(OH)_2$ 형태로, 비소는 Rauenthalite ($Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$) 형태로 안정화된다는 보고에 의해 PS-20에 의한 안정화도 이와 유사한 기작으로 이루어질 것으로 보였으나,^{16,69)} 향후 타 연구에서 이용된 XANES(X-ray absorption near edge structure), EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure), 라만 분광기 등을 이용한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

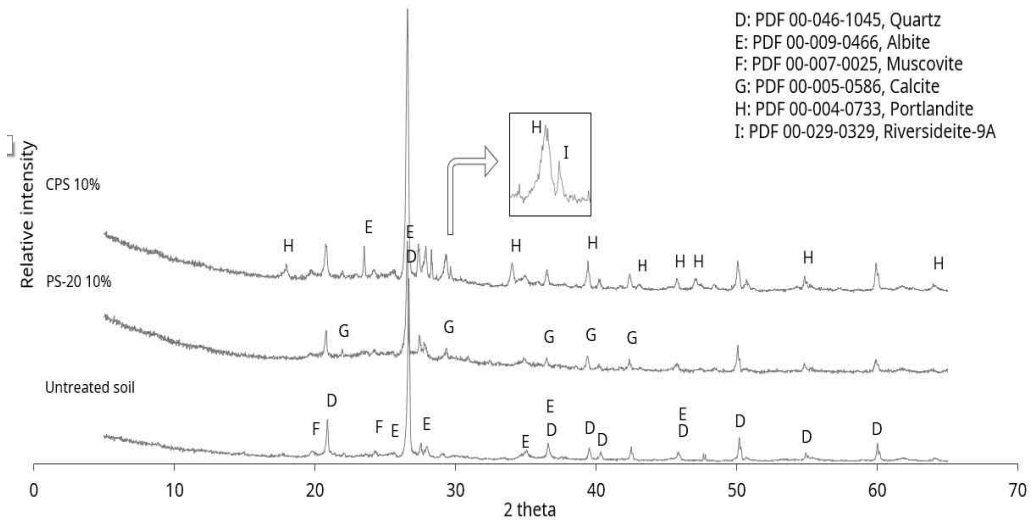


Fig. 17. XRD patterns of the untreated soil and amended soils with PS-20(10%) and CPS(10%)

한편 CPS 처리 후 Portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$) peak와 Riversideite($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$) peak를 추가적으로 확인하였다. 이는 CPS의 산화칼슘이 수화반응으로 Portlandite를 생성시킨 것으로 판단되며, Portlandite는 토양 내 pH를 상승시켜 점토 광물의 규소와 알루미늄의 용해도를 매우 상승시킨다.¹⁴⁾ 이에 의해 칼슘과 규소가 반응하여 포졸란 반응물질인 Riversideite가 생성된 것으로 판단된다. Riversideite는 CSH 관련 물질로 납은 CSH의 규산염 사면체 구조에서 Pb-O-Si 형태로 치환되며,^{79,80)} 비소는 CSH 구조에 봉합된다는 보고가 있다.⁷⁰⁾ 또한 CPS 처리 토양에 대한 SEM-EDX 분석결과, 바늘모양 형태의 포졸란 반응물질인 Ettringite($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$)의 생성을 확인하였다.⁵²⁾ Ettringite는 격자 구조 내에서 칼슘은 납을, 황산이온은 비슷한 구조와 반경을 가진 비소, 크롬, 셀레늄, 바나듐의 산화음이온(oxyanion)들을 비가역적으로 치환할 수 있다.³⁹⁾ 본 SEM-EDX 분석 결과(Fig. 18)도 기존연구와 같이 Ettringite 구조 내에 납과 비소를 치환한 것으로 확인되어 Ettringite에 의한 안정화를 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 토양 내 납과 비소는 포졸란 반응물질에 의해 안정화된 것으로 판단된다. 그러나 이는 비소의 경우 Ca-As 침전에 의한 안정화가 이루지지 않은 것이 아니라 상대적으로 낮은 농도(0.07%)로 인하여 확인되지 않은 것으로 보이며, 타 연구 진행 시 Ca-As 침전에 의한 안정화 가능성은 포함되어야 할 것으로 판단된다.

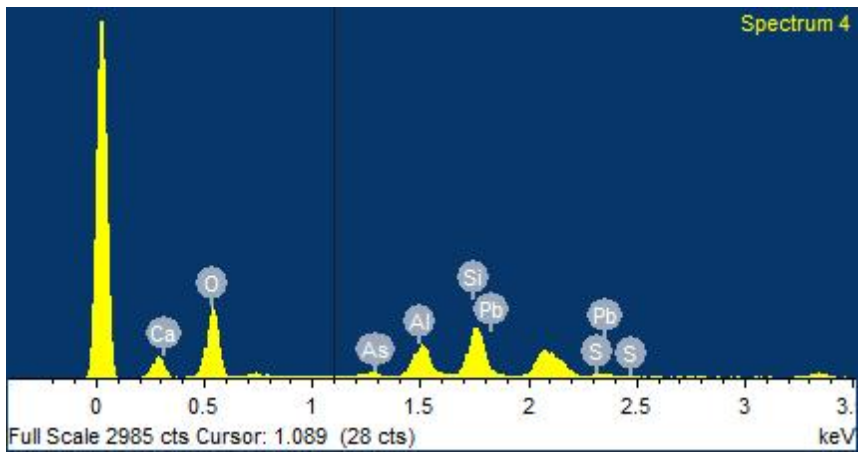
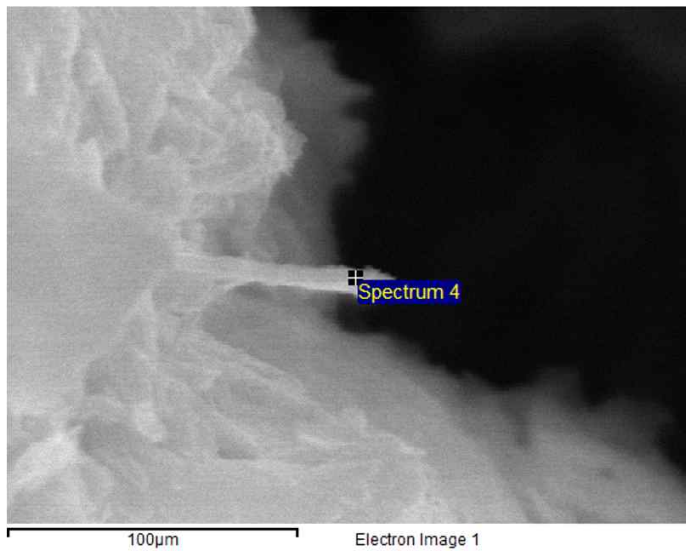


Fig. 18. SEM-EDX results of CPS(10%) treated soil

제 5장. 결론

본 연구에서 키조개를 이용한 납과 비소 오염토양의 안정화 평가 결과는 다음과 같다.

1) 키조개의 특성분석을 위한 XRD 분석 결과 가공 전 키조개(PS)는 calcite와 aragonite의 혼합 형태, 소성 후 키조개(CPS)는 calcium oxide 형태로 존재하였고, XRF 분석 결과와 종합할 시 PS와 CPS는 기존 석회질폐자원과 유사한 특성을 보였다.

2) 0.1 M HCl(HE) 용출 결과, PS-10, PS-20, CPS는 모두 납과 비소 저감에 높은 효율을 보였으며, CPS > PS-20 > PS-10 순으로 용출 저감을 보였다. 이는 PS-10과 PS-20의 입경분리에 따른 비표면적 차이와, 탄산칼슘 보다 소석회가 반응성이 높은 특성에 따른 결과로 판단되었다. 하지만 HE의 추출 pH는 상당한 변화를 보여 효과적인 안정화평가를 위해 다른 평가방법과 함께 사용되어야 할 것으로 판단되었다.

3) EDTA-NH₄OAc(AAEE) 용출 결과, 납은 CPS, 비소는 PS-20가 상대적으로 높은 생물유효성 감소를 보여 HE 결과와 약간 상이한 결과를 보였다. 이는 HE에 비해 적은 추출 pH 변화로 인한 것으로 보이며, 오염토양에 석회질 폐자원을 적용한 안정화 시 완충용액을 이용한 추출법이 효과적인 안정화 평가를 실시할 수 있을 것으로 판단되었다.

4) 0.4 M glycine(SBET)을 이용한 용출결과 PS-20의 경우 납과 비소 용출 저감을 보이지 않았다. CPS의 경우 납은 PS-20과 유사한 결과를 보였으나 CPS의 경우 비소 용출이 증가하였다. 이는 SBET의 경우 상대적으로 매우 낮은 추출 pH에 의한 결과로 판단되었다.

5) PS-20과 CPS 10% 처리구의 연속추출 결과, 납은 무처리구 대비 PS-20과 CPS모두 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 기존 보고와 같은 결과로 분획변화를 통한 안정화 기작 도출 시 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다. 비소의 경우 무처리구 대비 CPS에서 상당한 분획 변화를 보였으며, 이는 앞선 HE, AAEE, SBET등의 추출 결과와 기존보고 등을 비교 분석 시 CPS에 의해 용출이 증가된 비소가 토양 내 침전 및 봉합에 안정화물질을 형성한 것을 뒷받침하였다.

6) XRD와 SEM-EDX 분석결과, PS-20과 CPS 모두 토양 내 잔존하는 안정화제를 확인하였다. PS-20을 적용 시 납과 비소의 상대적으로 낮은 농도로 인해 추가적인 기기분석이 필요할 것으로 보였으며, CPS를 적용 시 포졸란 반응물질에 의한 안정화를 확인하였다.

종합적으로, 키조개의 납 비소 오염토양 안정화는 토양 내에서 생물전이 감소에 효과적임을 보였으나, 토양 섭취의 가능성에 따른 주의가 필요할 것으로 보인다. 또한 키조개뿐만 아니라 석회질 폐자원을 통한 안정화 효율은 다양한 추출법을 사용한 비교분석이 필요할 것으로 판단되며, XRD와 SEM-EDX를 이용한 기작 분석 결과 CPS를 적용 시 포졸란 반응물질에 의한 납과 비소의 효과적인 생물유효성 감소가 이루어짐을 확인하였다.

References

- 1) Kim Y.I., 2003. Metal Mines and Supply-Demand of Metal Commodities in Korea, 대한자원환경지질학회 학술발표회, pp.209-212.
- 2) 광해관리공단, 2018, 한국광해관리공단 통계연보
- 3) Park Y.H. and Seo K.W., 2005. 휴폐금속광산지역의 토양오염관리방안. 수시 연구보고서, pp.1-98.
- 4) Kim, S.H., Cho, Y.M., Choi, S.H., Kim, H.J. and Choi, J.W., 2011. The effect of exposure factors on the concentration of heavy metals in residents near abandoned metal mines. Journal of Preventive Medicine and Public Health, 44(1), pp.41-47.
- 5) 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. Journal of Soil and Groundwater Environment, 14(6), pp.78-86.
- 6) Kim, K.H. and Park, S.N. 2000. Distribution of NO_3^- , SO_4^{2-} and Heavy Metals in Some Urban-forest Soils of Central Korea. Korean Journal of Environmental Agriculture, 19(4), pp.351-357.
- 7) Kim K.W., Kim S.O., Lee J.U., Kim J. Y., Lee S.W., Lee J.S., Go I.W., Go E.J., Shin G.H. and Park H.S. 2006. 토양오염복원기술, 신광문화사,
- 8) Han, Y., Lee, M., Wang, S. and Choi, W., 2019. Soil Washing Coupled with the Magnetic Separation to Remediate the Soil Contaminated with Metal Wastes and TPH. Economic and Environmental Geology, 52(1), pp.1-12.
- 9) Lee, S.H., Kim, E.Y., Park, H., Yun, J. and Kim, J.G. 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. Geoderma, 161(1-2), pp.1-7.
- 10) Superfund Remedy Report, 16th Edition, US EPA
- 11) Moon, D.H., Cheong, K.H., Kim, T.S., Khim, J.H., Choi, S.B., Ok, Y.S. and Moon, O.R. 2010. Stabilization of Pb contaminated army firing range soil using calcined waste oyster shells. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 32(2), pp.185-192.
- 12) Song, J.K., Yang, K.H. and Song, K.I. 2017. Importance and Characteristics of Geopolymer Concrete Technology. Magazine of RCR, 12(1),

pp.8-15.

- 13) Lee, S.H., Kim, E.Y., Park, H., Yun, J. and Kim, J.G., 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma*, 161(1-2), pp.1-7.
- 14) Dermatas, D. and Meng, X. 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering geology*, 70(3-4), pp.377-394.
- 15) Ko, M.S., Kim, J.Y., Park, H.S. and Kim, K.W. 2015. Field assessment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge. *Journal of Cleaner Production*, 108, pp.1073-1080.
- 16) Ahmad, M., Hashimoto, Y., Moon, D.H., Lee, S.S. and Ok, Y.S. 2012. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach. *Journal of hazardous materials*, 209, pp.392-401.
- 17) Ok, Y.S., Lim, J.E. and Moon, D.H. 2011. Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells. *Environmental Geochemistry and Health*, 33(1), pp.83-91.
- 18) Lim, J.E., Sung, J.K., Sarkar, B., Wang, H., Hashimoto, Y. Tsang, D.C. and Ok, Y.S., 2017. Impact of natural and calcined starfish (*Asterina pectinifera*) on the stabilization of Pb, Zn and As in contaminated agricultural soil. *Environmental geochemistry and health*, 39(2), pp.431-441.
- 19) Guillen, J., Natale, F., Carvalho, N., Casey, J., Hofherr, J., Druon, J.N., Fiore, G., Gibin, M., Zanzi, A. and Martinsohn, J.T. 2019. Global seafood consumption footprint. *Ambio*, 48(2), pp.111-122.
- 20) 어업별 품종별 통계, 2018, 통계청
- 21) 아름다운 여수 해안, 그 이면에는 폐기물 불법 투기로 몸살, 남도방송
- 22) Matocha, C.J., Elzinga, E.J. and Sparks, D.L. 2001. Reactivity of Pb (II) at the Mn (III, IV)(oxyhydr) oxide- water interface. *Environmental science & technology*, 35(14), pp.2967-2972.
- 23) 김현수 and 박천영, 2019. 마이크로웨이브-질산침출을 이용한 금 정광으로부터 폐널티 원소 제거 및 금 품위 향상 연구. *한국광물학회지*, 32(1), pp.1-14.
- 24) Fashola, M.O., Ngole-Jeme, V.M. and Babalola, O.O. 2016. Heavy metal pollution from gold mines: environmental effects and bacterial strategies for resistance. *International journal of environmental research and public health*,

13(11), p.1047.

25) Dutr , V., Vandecasteele, C. and Opdenakker, S. 1999. Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreatment before solidification. Journal of hazardous materials, 68(3), pp.205–215.

26) Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickhoff, J., Crecelius, E.A., Cragin, D.W., Meacher, D.M. and Menzel, D.B. 1999. A market basket survey of inorganic arsenic in food. Food and Chemical Toxicology, 37(8), pp.839–846.

27) Kim, J.D. 2005. Assessment of pollution level and contamination status on mine tailings and soil in the vicinity of disused metal mines in Kangwon province. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 27(6), pp.626–634.

28) Jeong S.W., Ahn Y.J., Lee B.J. 2012, 토양복원공학, 동화기술

29) USEPA, 1998a. Landfarming. Office of the Underground Storage Tank, US Environmental Protection Agency. Publication # EPA 510–B–95–007.

30) USEPA. ENGINEERING BULLETIN: IN SITU SOIL FLUSHING. EPA/540/2–91/021 (NTIS PB92180025), 1991. Protection Agency. Publication

31) USEPA, 1998b. Soil vapor extraction (SVE). Office of the Underground Storage Tank, US Environmental Protection Agency. Publication

32) Khan, F.I., Husain, T. and Hejazi, R. 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. Journal of environmental management, 71(2), pp.95–122.

33) Treatment technologies for site cleanup: annual status report(twelfth edition), 2007, EPA–542–R–07–012

34) Gwon, U., Kim, Y.H. and Kim, S.R. 2011. 시멘트산업에서의 녹색기술. Ceramist, 14(2), pp.41–57.

35) Ouhadi, M.H. 2011, September. Ettringite formation in soil–cement interaction process. In 2011 International Conference on Electrical and Control Engineering (pp. 5899–5901). IEEE.

36) Lee B.J., Gwon Y.B. 2001, 유해폐기물 시멘트 고형화 처리 특성, J. Korean Solid Wastes Engineering Society, 18(6), pp.22~33

37) Franus, W., Panek, R. and Wdowin, M. 2015. SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement. In 2nd international multidisciplinary microscopy and microanalysis congress (pp. 105–112). Springer, Cham.

- 38) Chrysochoou, M. and Dermatas, D. 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: literature review and experimental study. *Journal of hazardous materials*, 136(1), pp.20–33.
- 39) Guo, B., Liu, B., Yang, J. and Zhang, S. 2017. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. *Journal of environmental management*, 193, pp.410–422.
- 40) Scrivener, K.L. and Kirkpatrick, R.J. 2008. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and concrete research*, 38(2), pp.128–136.
- 41) Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. *Waste management*, 28(1), pp.215–225.
- 42) Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M. and Ransom, M.D. 2001. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *Journal of Environmental Quality*, 30(4), pp.1214–1221.
- 43) Cao, X. and Ma, L.Q. 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution*, 132(3), pp.435–442.
- 44) Conder, J.M. and Lanno, R.P. 2000. Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*. *Chemosphere*, 41(10), pp.1659–1668.
- 45) Lim, J.E., Ahmad, M., Usman, A.R. Lee, S.S., Jeon, W.T., Oh, S.E., Yang, J.E. and Ok, Y.S., 2013. Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil. *Environmental Earth Sciences*, 69(1), pp.11–20.
- 46) Brown, S., Chaney, R., Hallfrisch, J., Ryan, J.A. and Berti, W.R. 2004. In situ soil treatments to reduce the phyto-and bioavailability of lead, zinc, and cadmium. *Journal of Environmental Quality*, 33(2), pp.522–531.
- 47) Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A. and Wagner, F. 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environmental Science & Technology*, 36(8), pp.1712–1719.
- 48) Sherman, D.M. and Randall, S.R. 2003. Surface complexation of arsenic (V) to iron (III)(hydr) oxides: structural mechanism from ab initio molecular

geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22), pp.4223–4230.

49) Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y. and Ok, Y.S. 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere*, 95, pp.433–441.

50) Lim, J.E., Moon, D.H., Kim, D.J., Kwon, O.K., Yang, J.E. and Ok, Y.S. 2009. Evaluation of the feasibility of oyster-shell and eggshell wastes for stabilization of arsenic-contaminated soil. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 31(12), pp.1095–1104.

51) Lee, C.H., Lee, D.K., Ali, M.A. and Kim, P.J. 2008. Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials. *Waste Management*, 28(12), pp.2702–2708.

52) Moon, D.H., Kim, K.W., Yoon, I.H., Grubb, D.G., Shin, D.Y., Cheong, K.H., Choi, H.I., Ok, Y.S. and Park, J.H. 2011. Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells. *Environmental Earth Sciences*, 64(3), pp.597–605.

53) Hong, C.O., Kim, S.Y., Gutierrez, J., Owens, V.N. and Kim, P.J. 2010. Comparison of oyster shell and calcium hydroxide as liming materials for immobilizing cadmium in upland soil. *Biology and fertility of soils*, 46(5), pp.491–498.

54) Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J. and McGrath, S.P. 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 142(3), pp.530–539.

55) Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C. 2007. Stabilization of Pb-and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environmental pollution*, 145(1), pp.365–373.

56) Moon, D.H., Wazne, M., Yoon, I.H. and Grubb, D.G. 2008. Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2–3), pp.512–518.

57) Mahmoud, E. and Abd El-Kader, N. 2015. Heavy metal immobilization in contaminated soils using phosphogypsum and rice straw compost. *Land Degradation & Development*, 26(8), pp.819–824.

- 58) Moon, D.H., Hwang, I., Koutsospyros, A., Cheong, K.H., Ok, Y.S., Ji, W.H. and Park, J.H. 2018. Stabilization of lead (Pb) and zinc (Zn) in contaminated rice paddy soil using starfish: A preliminary study. *Chemosphere*, 199, pp.459–467.
- 59) 농촌진흥청, 종합검정실 분석 매뉴얼
- 60) Jeong, S.K., An, J.S., Kim, Y.J., Kim, G.H., Choi, S.I. and Nam, K.P. 2011. Study on heavy metal contamination characteristics and plant bioavailability for soils in the Janghang smelter area. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 16(1), pp.42–50.
- 61) Lakanen, E. and Erviö, R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Helsingin yliopiston rehtorin professori Erkki Kivisen juhlaulkaisu/Viljo Puustjärvi (toim.)*.
- 62) Sippola, J. 1994. Acid ammonium acetate-EDTA universal extractant in soil testing and environmental monitoring. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25(9–10), pp.1755–1761.
- 63) Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S. and Sellstone, C.M. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental science & technology*, 30(2), pp.422–430.
- 64) Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M.J.A.C. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), pp.844–851.
- 65) 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), pp.309–323.
- 66) 환경부, 2019, 환경통계연감
- 67) Kim E.J., Han K.H., Hur S.O., Ha S.K., Lee D.S., Park M.H., Yun C. H., and Chung D.Y. 2011. Change Electrical Conductivity and Hydraulic Conductivity of Saline Soil depending on Influent Water Quality. *Korean Society Of Soil Sciences And Fertilizer*, pp.201–202.
- 68) Lee, S., Kim, J. and Jeong, S.W. 2016. Analysis of the organic matter content for soil samples taken at the new points of Korea soil quality monitoring network. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 38(12), pp.641–646.
- 69) Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Veiga, J.M., Bech, J. and

- García-Lorenzo, M.L. 2019. In situ chemical immobilisation by limestone filler of potentially harmful metal (loid) in contaminated soils: Monitoring by Raman spectroscopy. *Applied Geochemistry*, 111, p.104441.
- 70) Li, J.S., Wang, L., Cui, J.L., Poon, C.S., Beiyuan, J., Tsang, D.C. and Li, X.D. 2018. Effects of low-alkalinity binders on stabilization/solidification of geogenic As-containing soils: Spectroscopic investigation and leaching tests. *Science of the total environment*, 631, pp.1486-1494.
- 71) Hammer, D. and Keller, C. 2002. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality*, 31(5), pp.1561-1569.
- 72) Wang, X., Wang, L., Wang, Y., Tan, R., Ke, X., Zhou, X., Geng, J., Hou, H. and Zhou, M. 2017. Calcium sulfate hemihydrate whiskers obtained from flue gas desulfurization gypsum and used for the adsorption removal of lead. *Crystals*, 7(9), p.270.
- 73) Jørgensen, S.S. and Willems, M. 1987. The fate of lead in soils: The transformation of lead pellets in shooting-range soils. *Ambio*, pp.11-15.
- 74) Robins, R.G. 1981. The solubility of metal arsenates. *Metallurgical Transactions B*, 12(1), pp.103-109.
- 75) Marin, A.R., Masscheleyn, P.H. and Patrick, W.H. 1993. Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice. *Plant and Soil*, 152(2), pp.245-253.
- 76) Aziz, A. A., Lee, B.T., Han, H.J. and Kim, K.W. 2019. Assessment of the stabilization of heavy metal contaminants in soils using chemical leaching and an earthworm bioassay. *Environmental geochemistry and health*, 41(1), pp.447-460.
- 77) Lim, J.E., Ahmad, M., Lee, S.S., Shope, C.L., Hashimoto, Y., Kim, K.R., Usman, A.R., Yang, J.E. and Ok, Y.S. 2013. Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil. *Clean-Soil, Air, Water*, 41(12), pp.1235-1241.
- 78) Islam, M.N., Taki, G., Nguyen, X.P., Jo, Y.T., Kim, J. and Park, J.H. 2017. Heavy metal stabilization in contaminated soil by treatment with calcined cockle shell. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), pp.7177-7183.
- 79) Moon, D.H., Dermatas, D., Keck, W.M. and Grubb, D.G. 2006. The

- effectiveness of quicklime-based stabilization/solidification (S/S) on lead (Pb) contaminated soils. In 5th ICEG Environmental Geotechnics, pp. 221–228
- 80) Rose, J., Moulin, I., Hazemann, J.L., Masion, A., Bertsch, P.M., Bottero, J.Y., Mosnier, F. and Haehnel, C. 2000. X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates: 1. Case of lead. *Langmuir*, 16(25), pp.9900–9906.
- 81) Moon, D.H., Dermatas, D. and Menounou, N. 2004. Arsenic immobilization by calcium–arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment*, 330(1–3), pp.171–185.