



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 8월

박사학위 논문

수산 폐자원을 이용한
비소 및 중금속으로 오염된 토양의
안정화 효율 평가

조선대학교 대학원

환경공학과

박 찬 오

수산 폐자원을 이용한
비소 및 중금속으로 오염된 토양의
안정화 효율 평가

Evaluation of the Stabilization Efficiency of
Arsenic and Heavy metal Contaminated Soil
using Fishery Waste Resources

2021년 8월 27일

조선대학교 대학원

환경공학과

박 찬 오

수산 폐자원을 이용한
비소 및 중금속으로 오염된 토양의
안정화 효율 평가

지도교수 정 경 훈

이 논문을 공학박사 학위신청 논문으로 제출함

2021년 4월

조선대학교 대학원

환경공학과

박 찬 오

박찬오의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 문 덕 현 (인)

위 원 조선대학교 교 수 김 태 영 (인)

위 원 조선이공대학교 교 수 문 경 란 (인)

위 원 전남도립대학교 교 수 최 병 순 (인)

위 원 조선대학교 교 수 정 경 훈 (인)

2021년 6월

조선대학교 대학원

Contents

List of Tables	iv
List of Figures	vi
Abstract	ix
제1장 서론	1
제2장 이론적 배경	5
제1절 국내 토양오염도 현황	5
제2절 토양오염 물질	9
1. 토양오염물질의 발생 및 특성	10
가. 비소(As)	10
나. 납(Pb)	11
다. 구리(Cu)	12
라. 아연(Zn)	13
2. 비소 및 중금속으로 인한 토양오염 사례	14
가. 국내 토양오염 사례	14
나. 해외 토양오염 사례	15
제3절 토양오염 정화방법	18
1. 토양오염 정화방법의 종류	18
2. 안정화/고형화의 특징	21
3. 알칼리 및 인 함유 폐자원을 이용한 비소 및 중금속의 안정화 연구	24

4. 수산 폐자원의 연구 사례	28
가. 꼬막껍질(Cockle Shell, CS)	28
나. 갑오징어뼈(Golden Cuttlefish Born, GCB)	28
다. 민어뼈(Brown Croaker Born, BCB)	29
라. 불가사리(<i>Asterias Amurensis</i> , AA)	29
제3장 실험재료 및 방법	31
제1절 오염토양	31
1. 오염토양의 이화학적 특성 분석	31
2. 오염토양의 전함량 분석	32
제2절 안정화제	33
1. 안정화제의 종류 및 제조	33
가. 꼬막껍질(Cockle Shell, CS)	34
나. 갑오징어뼈(Golden Cuttlefish Born, GCB)	34
다. 민어뼈(Brown Croaker Born, BCB)	35
라. 불가사리(<i>Asterias Amurensis</i> , AA)	35
2. 안정화제 특성 평가	36
제3절 안정화 효율 평가(용출실험)	37
1. 오염토양 안정화 처리 방법	37
2. 토양 용출 실험	38
제4절 SEM-EDX를 이용한 안정화 기작 규명	39
제4장 결과 및 고찰	40
제1절 오염토양 특성	40

제2절 안정화제 특성	43
제3절 안정화 효율 평가	47
1. 안정화제 종류에 따른 안정화 효율	47
가. 꼬막껍질(CS)	47
나. 갑오징어뼈(GCB)	57
다. 민어뼈(BCB)	66
라. 불가사리(AA)	75
2. 비소 및 중금속의 항목별 안정화 효율	84
가. 비소(As)	84
나. 납(PB)	85
다. 구리(Cu)	86
라. 아연(Zn)	87
제4절 SEM-EDX를 이용한 안정화 기작 규명	88
1. 꼬막껍질(CS)	88
2. 갑오징어뼈(GCB)	93
3. 민어뼈(BCB)	98
4. 불가사리(AA)	103
제5장 결론	107
References	109

List of Tables

Table 1. Soil pollution monitoring network measurement items	5
Table 2. Soil pollution warning standards	8
Table 3. Soil pollution countermeasure standards	8
Table 4. Contaminated soil treatment technology	20
Table 5. Studies on the stabilization of arsenic and heavy metals using phosphorus and calcareous waste resources	26
Table 6. Treatment matrix (wt%)	37
Table 7. Single extraction methods for evaluating the stabilization process ..	39
Table 8. Physicochemical properties of the contaminated soil	40
Table 9. Major chemical composition of CS, GCB, BCB and AA (wt%)	46
Table 10. Arsenic and heavy metal leachability for the control and CS-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction	49
Table 11. Arsenic and heavy metal leachability for the control and CS-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction	50
Table 12. Arsenic and heavy metal leachability for the control and GCB-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction	58
Table 13. Arsenic and heavy metal leachability for the control and GCB-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction	59
Table 14. Arsenic and heavy metal leachability for the control and BCB-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction	67
Table 15. Arsenic and heavy metal leachability for the control and BCB-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon	

0.1 M HCl extraction	68
Table 16. Arsenic and heavy metal leachability for the control and AA-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon	
0.1 M HCl extraction	76
Table 17. Arsenic and heavy metal leachability for the control and AA-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon	
0.1 M HCl extraction	77

List of Figures

Fig. 1. National soil pollution degree results	6
Fig. 2. Rate of exceeding the warning and countermeasure standards for soil pollution concerns	7
Fig. 3. Technical application status of ex-situ technologies at Superfund sites	23
Fig. 4. Images of stabilization amendments	33
Fig. 5. Results of particle size analysis of contaminated soil	41
Fig. 6. XRD pattern for contaminated soil	42
Fig. 7. XRD pattern for CS	44
Fig. 8. XRD pattern for GCB	44
Fig. 9. XRD pattern for BCB	45
Fig. 10. XRD pattern for AA	45
Fig. 11. Leachability of As for CS treated samples after 1 week of curing ..	52
Fig. 12. Leachability of Pb for CS treated samples after 1 week of curing ..	52
Fig. 13. Leachability of Cu for CS treated samples after 1 week of curing ..	53
Fig. 14. Leachability of Zn for CS treated samples after 1 week of curing ..	53
Fig. 15. Leachability of As for CS treated samples after 4 weeks of curing ..	55
Fig. 16. Leachability of Pb for CS treated samples after 4 weeks of curing ..	55
Fig. 17. Leachability of Cu for CS treated samples after 4 weeks of curing ..	56
Fig. 18. Leachability of Zn for CS treated samples after 4 weeks of curing ..	56
Fig. 19. Leachability of As for GCB treated samples after 1 week of curing ..	61
Fig. 20. Leachability of Pb for GCB treated samples after 1 week of curing ..	61
Fig. 21. Leachability of Cu for GCB treated samples after 1 week of curing ..	62
Fig. 22. Leachability of Zn for GCB treated samples after 1 week of curing ..	62
Fig. 23. Leachability of As for GCB treated samples after 4 weeks of curing ...	64
Fig. 24. Leachability of Pb for GCB treated samples after 4 weeks of curing ...	64
Fig. 25. Leachability of Cu for GCB treated samples after 4 weeks of curing ..	65

Fig. 26. Leachability of Zn for GCB treated samples after 4 weeks of curing	65
Fig. 27. Leachability of As for BCB treated samples after 1 week of curing	70
Fig. 28. Leachability of Pb for BCB treated samples after 1 week of curing	70
Fig. 29. Leachability of Cu for BCB treated samples after 1 week of curing	71
Fig. 30. Leachability of Zn for BCB treated samples after 1 week of curing	71
Fig. 31. Leachability of As for BCB treated samples after 4 weeks of curing	73
Fig. 32. Leachability of Pb for BCB treated samples after 4 weeks of curing	73
Fig. 33. Leachability of Cu for BCB treated samples after 4 weeks of curing	74
Fig. 34. Leachability of Zn for BCB treated samples after 4 weeks of curing	74
Fig. 35. Leachability of As for AA treated samples after 1 week of curing	79
Fig. 36. Leachability of Pb for AA treated samples after 1 week of curing	79
Fig. 37. Leachability of Cu for AA treated samples after 1 week of curing	80
Fig. 38. Leachability of Zn for AA treated samples after 1 week of curing	80
Fig. 39. Leachability of As for AA treated samples after 4 weeks of curing	82
Fig. 40. Leachability of Pb for AA treated samples after 4 weeks of curing	82
Fig. 41. Leachability of Cu for AA treated samples after 4 weeks of curing	83
Fig. 42. Leachability of Zn for AA treated samples after 4 weeks of curing	83
Fig. 43. Stabilization efficiency for As upon CS, GCB, BCB and AA treatments(-#20 mesh materials)	84
Fig. 44. Stabilization efficiency for Pb upon CS, GCB, BCB and AA treatments(-#20 mesh materials)	85
Fig. 45. Stabilization efficiency for Cu upon CS, GCB, BCB and AA treatments(-#20 mesh materials)	86
Fig. 46. Stabilization efficiency for Zn upon CS, GCB, BCB and AA treatments(-#20 mesh materials)	87
Fig. 47. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon CS (Cockle shell) treatment	89
Fig. 48. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% CS-20	90
Fig. 49. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% CS-20	91

Fig. 50. SEM-EDX results for sample-3 treated with 10wt% CS-20 92

Fig. 51. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon GCB (Golden cuttlefish born) treatment 94

Fig. 52. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% GCB-20 95

Fig. 53. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% GCB-20 96

Fig. 54. SEM-EDX results for sample-3 treated with 10wt% GCB-20 97

Fig. 55. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon BCB (Brown croaker born) treatment 99

Fig. 56. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% BCB-20 100

Fig. 57. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% BCB-20 101

Fig. 58. Elemental dot maps for sample treated with 10wt% BCB-20 102

Fig. 59. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon AA (*Asterias amurensis*) treatment 104

Fig. 60. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% AA-20 105

Fig. 61. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% AA-20 106

Abstract

Evaluation of the stabilization efficiency of arsenic and heavy metal contaminated soil using fishery waste resources

Park Chan Oh

Advisor: Prof. Cheong Kyung Hoon, Ph.D
Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

It is known that arsenic and heavy metals such as lead, copper and zinc generated from abandoned mines have low mobility and a high accumulation rate, which can adversely affect ecosystems and humans over a long period of time. Among contaminated soil remediation technologies, the stabilization/solidification (S/S) technology is a method of lowering the mobility and exposure risk for pollutants such as heavy metals in soil through physicochemical reactions. The S/S method is widely used to stabilize pollutants such as heavy metals in the soil by sealing, precipitation, and adsorption using an alkali-based stabilizing agent. In addition, the S/S method has been shown to be economically feasibility, efficient and prevents secondary pollution. However, industrial by-products such as cement, cement kiln dust, and fly ash which are widely used for stabilization, have not been widely applied for stabilization efforts in recent years due to contaminant content and solidification issues. Looking at the trend of research on stabilization of contaminated soil, many studies using natural waste resources such as oyster shells and starfish are being investigated.

Therefore, in this study, four species of fishery waste resources mainly produced and discarded in the southwest coast of South Korea {Cockle shell (CS), Golden cuttlefish born (GCB), Brown croaker born (BCB) and Starfish (*Asterias amurensis*, AA)} were used to evaluate the stabilization efficiency after application to contaminated soil to confirm their possible use as stabilizing agents.

The 0.1M HCl extraction method was used to evaluate the stabilization efficiency. XRF and XRD analyses were performed to see the mineralogical properties and morphology, and SEM-EDX analysis was performed to identify the stabilization mechanism.

XRF analysis showed that BCB contained a lot of phosphorus (P) with CaO at 67.1% of and P₂O₅ at 30.9%. Furthermore, AA contained CaO at 81.3%, MgO at 7.04%, and SO₃ at 4.13%. In addition, XRD analysis showed that the CS and GCB were composed of Aragonite (CaCO₃). Chlorapatite (Ca₅(PO₄)₃Cl) was the main component in BCB, and Calcite((Ca,Mg)CO₃) was the main component in AA.

After stabilizing the contaminated soil using the fishery waste resource stabilizers, the stabilization efficiency for arsenic and heavy metals was evaluated and showed a high treatment efficiency of 92~99% for all arsenic, lead, copper and zinc components in the case of CS. In particular, the stabilization efficiency was much higher when -#20 mesh material was used rather than -#10 mesh material. It can be seen that the stabilizers with smaller particle diameters had a larger specific surface area and thus the stabilization efficiency was improved due to smooth hydration. GCB, like CS, showed a high processing stabilization efficiency of 95~99% for both arsenic and heavy metals. However, the stabilization efficiency was higher in the case of curing for 4 weeks rather than 1 week. BCB showed a stabilization efficiency of around 70% for lead and around 50% for copper, but showed very low stabilization efficiency (less than 50%) for arsenic and zinc.

Therefore, BCB was considered too difficult to use as a stabilizing agent for As and Zn. Moreover, the change in heavy metal concentrations after stabilization with respect to particle size and curing period was also not significant. AA showed a high stabilization efficiency of over 90% for all of the arsenic, lead, copper and zinc components. In particular, the stabilization efficiency was high even with a curing period of 1 week, and the stabilization efficiency was high in both -#10 mesh and -#20 mesh material applications except for zinc.

After the stabilization treatment, the arsenic and copper stabilization efficiencies for each stabilizing agent was found to be in the order of GCB>CS>AA>BCB. The zinc stabilization efficiency for each stabilizer was shown to be in the order of GCB>AA>CS>BCB, and the stabilization efficiency of BCB for arsenic and zinc was less than 50%. The lead stabilization efficiency for each stabilizer was shown to be in the order of GCB>CS≈AA>BCB.

As a result of analyzing the stabilization mechanism using SEM-EDX analysis, effective stabilization of arsenic by CS and GCB showed that calcium-based solubility was significantly higher as identified in several previous studies. It is thought to be due to low Ca-As precipitation. Heavy metals such as lead, copper, and zinc have a very high correlation with Al, Si, and O as identified in several previous studies, which is believed to be due to the formulation of CSHs (calcium silicate hydrates) and CAHs (calcium aluminate hydrates), which are pozzolanic reaction products. In addition, effective stabilization of lead by BCB proceeds through the formation of lead phosphate compounds such as pyromorphite ($(Pb_5PO_4)_3X, X=F, Cl, OH$), which is a highly stable chemical species of lead and phosphorus. A close correlation between lead and P was also confirmed in the elemental mapping analysis result, which could be associated with stabilization due to the formation of pyromorphite.

Overall, it is judged that the fishery waste resource stabilizing agents applied in this study can be used as an economical stabilizing agent in contaminated soil with arsenic and heavy metals if the content is appropriately selected according to the concentration of soil contamination.

제1장 서론

토양이 중금속으로 오염되면 먹이사슬에 따라 주변 생태계의 균형이 파괴되며, 그곳에서 생산되는 농산물의 안전성과 인체 건강에도 유해한 영향을 끼치게 된다. 토양오염은 피해 발생 현상이 완만하게 나타나고 완충력이 크므로 오염물질이 축적되기 쉽고, 오염물질 이동이 느려 오래전에 발생했던 오염물질이 현재에 나타날 수도 있다.¹⁾ 자연적 혹은 인위적 요인에 의해서 지반 내로 침투한 각종 오염물질들이 잔류하여 지하수나 토양을 오염시키는 현상을 토양오염이라고 말한다.

광업은 국가의 기간산업으로서 산업원료를 제공하는 역할을 수행하고 있지만, 광산개발에 따른 산성배수의 유출, 광미의 유실 등으로 주변 환경과 국민의 건강을 해치는 부작용도 발생하고 있다.²⁾ 우리나라에는 광물자원을 채취하기 위해 전국에 걸쳐 11,733개의 광산이 존재하고 있으며, 이 중 금속광산은 7,132개소(60.7%), 비금속광산 3,899개소(33.2%), 에너지광산 702개소(6.1%)가 있다.³⁾ 한국광해관리공단의 2019년 폐광산 실태조사 결과를 보면 금·은 광산 1,001개소를 포함하여 전국에 총 2,405개소의 폐광산이 존재하고 있으며, 이 중에서 금속광산이 1,217개소로 50.6%를 차지하고 있다.⁴⁾

폐광산에서 유출되는 갭내수에는 다량의 해로운 중금속을 포함하고 있는데, 적절한 처리없이 유출되는 경우 중금속이 하천 및 토양에 축적되어 오염의 주요 원인이 되고 있다.²⁾ 폐광산 지역의 토양오염은 광업활동에 의해 채굴된 광물의 분리작업 시 발생하는 광물 찌꺼기들의 비산, 유실과 산성 광산배수 및 침출수 등의 토양 유입을 통해 발생된다.

Son 등⁵⁾ 과 Kim 등⁶⁾ 은 폐광산에서 발생하는 오염물질들은 이동성이 낮고 축적성이 높다는 특징을 가지고 있으며, 생분해(Biodegradation)가 되지 않기 때문에 이를 섭취 했을 시 일시적이거나 오랜 기간 동안 인간의 건강에 악영향을 초래하며, 주변 토양으로 유입 시 수계에서와 달리 토양 내에 축적되어 연속적이고 장기적인 피해를 야기한다고 보고한 바 있다. 또한, 이러한 오염물질들은 인체 피부에 직·간접적으로 노출되거나 비산되어 흡입되면 건강에 영향을 미칠 수 있으며, 지하수나 농업용수를 통해 건강에 간접적으로 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

2019년 대구지방환경청에서 조사한 경북지역 폐광산 20개소에 대한 사후 환경

영향 토양조사 결과 55%인 11개소가 토양오염 우려기준을 초과하였으며, 풍정광산의 경우 비소(As), 납(Pb), 아연(Zn) 항목이 토양오염 우려기준을 초과한 것으로 나타나 적절한 정화기술 개발 및 적용이 필요하다.⁸⁾

오염된 토양을 정화하는 기술은 토양 세정법(Soil flushing), 토양세척법(Soil washing), 식물정화법(Phytoremediation), 동전기법(Electrokinetic), 안정화/고형화(Stabilization/Solidification, S/S) 방법 등 다양한 처리방법이 있다. 이러한 정화방법들 중 기존에는 킬레이트제(Chelating agent), 유기산 등과 같은 다양한 용매를 이용하는 토양세척법을 주로 적용하였으나 이는 처리 시 약품이 많이 소모되며, 세척액 내에 잔류하는 중금속류를 다시 처리하는데 많은 비용이 발생할 수 있으며, 오염원의 종류나 존재형태에 따라 적용이 제한적이라는 단점이 있다.⁹⁾ 최근에는 경제성, 효율성, 2차 오염방지 등을 고려한 안정화/고형화(S/S) 방법이 주목받고 있다.⁹⁾

S/S 기법은 토양 내 중금속을 포함한 오염물질들을 화학적인 반응을 통해 용해성을 낮추고, 독성과 생물이용도(Bioavailability)를 감소시켜 동·식물과 인체에 미치는 영향을 최소화하는데 목적을 가지고 있다. 또한, 타 공법에 비해 비용 소요가 적고, 토양 자체의 성질 변화가 적다는 장점을 가지며, 국내 폐광산 지역의 오염토양에 대해서 주로 적용하는 기술도 안정화/고형화(S/S) 공법이다.^{10,11)} 하지만 S/S 처리기법 적용을 위해서는 많은 양의 처리제와 첨가제가 필요한데 운반 비용이 많이 소요되어 부지가 멀리 떨어진 경우 경제성이 떨어지는 단점이 있다.

기존 S/S 공법에 많이 사용되는 시멘트는 건설 등 많은 분야에서 이용되고 있어 고갈이 우려되고, 자체적으로 중금속을 포함하고 있어 친환경적인 안정화제 개발이 필요할 것으로 보이며, 이에 따라 최근에는 폐자원을 이용하는 환경친화적인 복원 기술을 통해 토양 내의 중금속을 안정화시키는 연구가 활발히 진행 중에 있다.¹³⁾

폐자원을 이용한 토양 내의 중금속 안정화에 대한 연구는 산업 활동으로 인한 부산물과 천연 알칼리나 인 등을 이용한 안정화로 나눌 수 있다. 산업 부산물을 이용한 중금속 안정화는 산성광산배수(Acid mine drainage, AMD)슬러지, 플라이애쉬(Fly ash), 제강슬래그(Steel slag), 레드머드(Red mud) 등을 이용한 안정화 연구가 보고되었다.^{10,14,15)} 하지만 이것도 산업부산물로 취급받기 때문에 현장에 적용 시 법적인 문제와 인식 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 Moon 등¹⁶⁾ 과 Ok 등¹⁷⁾은 굴 껍질, 달걀 껍질, 불가사리와 같은 주성분이 석회질인 폐기물을 중금속으로 오염된 토양에 적용함으로써 안정화제로의 이용성을 판단하였다. 안정화 기술을

적용할 경우 안정화제의 선택은 가장 중요한 요소라고 할 수 있는데, 대체적으로 알칼리 물질이나 인산염, 철(Fe)/망간(Mn) 산화물, 점토광물, 유기물 등이 연구되었거나 현장에 적용되고 있다.¹⁸⁾ 따라서 본 연구에서는 인 성분 및 알칼리 물질을 함유하고 있는 수산 폐자원을 안정화제로 적용하고자 한다.

우리나라의 수산물 총 생산량은 2018년 기준 약 379만톤이며, 1인당 연간 수산물 소비량은 약 68 kg으로 2000년 대비 85% 증가하였다.¹⁹⁾ 또한 2013년 기준 우리나라의 1인당 어패류 소비량은 145 g으로 이는 세계 주요국(일본 133 g, 중국 95 g, 프랑스 92 g, 뉴질랜드 61 g, 노르웨이 143 g, 스페인 116 g 및 미국 59 g) 중 1위였다.²⁰⁾ 앞으로도 웰빙 식품에 대한 소비자들의 욕구 증가와 무역 장벽 철폐로 인한 수산물 수입과 소비도 지금보다 증가할 것으로 전망되고 있다.

수산물은 다른 농축산물에 비해 생산·가공 과정뿐만 아니라 유통·판매되는 과정에서도 부산 폐기물이 상대적으로 많이 발생하고 있으나, 자원화를 통한 재이용율이 낮아 대부분 폐기되고 있는 실정이다. 특히 우리나라 수산물의 생산·수출에서 큰 비중을 차지하고 있는 굴과 꼬막의 경우 개체에서 패각이 차지하는 비율이 약 70~80%임에도 불구하고, 이 패각들은 가공 과정에서 대부분 방치·폐기되며, 극히 일부만이 분쇄, 가공하여 채묘용, 비료 및 사료용 등으로 재활용되지만 대부분은 해안 인근에 불법적으로 폐기되고 있는 실정이다.^{21,22)}

수산 폐기물 중 가장 많이 생산되는 굴 패각은 2016년 기준 전 세계적으로 4,380억톤이 발생했으며, 대부분 버려진 것으로 보고되고 있으며, 전체 굴 패각 중 37%는 수거, 25%는 해양투기, 16%는 도로 등 다짐재, 12%는 매립, 나머지 10%는 다양하게 이용되고 있는 것으로 조사되었다.²³⁾ 다른 수산 폐기물들도 이와 크게 다르지 않을 것으로 사료된다.

우리나라의 경우 수산물의 뼈와 어패류 껍질 등 연평균 약 85만톤의 수산 부산물이 발생하고 있지만 대부분이 재활용되지 못하고 버려지고 있어 주변경관을 해치고 침출수나 악취를 야기해 처리방안 마련이 절실한 상황이다.²⁴⁾ 2018년 기준 꼬막류 생산량이 1만4천톤이고 껍질이 차지하는 비중이 70~80%인 것을 감안하면 연간 약 1만여톤의 꼬막껍질이 발생하는 것으로 추산된다.²³⁾ 민어뼈와 같은 어류 부산물 또한 가공 과정에서 약 40% 정도 발생하며, 대부분 음식물쓰레기로 수집·운반 처리되고 있다.²²⁾ 또한, 불가사리는 강한 포식성을 가진 해양 생물로 양식장 등 해양 생태계에 큰 피해를 주며, 막대한 개체수 증가로 처리에 큰 어려움을 가지고 있다.⁷⁸⁾ 이러한 수산 부산물들의 재활용은 사회적 비용을 감소시킬 뿐만 아니라

새로운 제품 원료로 활용함으로써 자원의 낭비도 최소화 시킬 수 있다.

따라서 본 연구는 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 안정화 효율을 평가하기 위하여 우리나라 서남해안에서 많이 발생하지만 대부분이 폐기되는 칼슘 및 인산염을 포함하고 있는 폐자원인 꼬막껍질과, 갑오징어뼈, 민어뼈 및 아무르 불가사리를 안정화제 물질로 선정하였고, 처리대상 오염물질은 광산지역 오염토양에서 주로 발생하는 비소(As), 납(Pb), 구리(Cu) 및 아연(Zn)을 주요 안정화 대상으로 연구를 진행하였다.

수산 폐기물 내의 칼슘계 화합물은 포졸란 반응을 통해, 인산염계 화합물은 금속-인산염 침전을 통해 중금속을 안정화 할 수 있는 대표적인 안정화제로 알려져 있다.⁹⁾ 오염된 토양에 적용 가능성을 판단하기 위해 오염토양과 안정화제에 대한 입도분석 및 XRF와 XRD를 이용한 기초평가를 진행한 후 오염토양에 안정화제를 양생기간과 입자크기를 변화시켜 적용한 후 0.1 M HCl 단일 용출실험법(single extraction method)을 통한 안정화 효율을 평가하였다. 또한, 안정화 효율이 가장 좋은 시료에 대해 SEM-EDX 분석을 통하여 안정화 기작을 규명하고 각 오염물질 별로 안정화제 적용 가능성을 판단하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 국내 토양오염도 현황

환경부에서는 국내의 광산 주변 및 산업단지 주변 논, 밭 등 오염우려지역 등에 대한 토양보전대책을 수립하기 위해 정기적으로 토양오염 실태조사를 실시하고 있으며, 조사항목은 Table 1과 같다.²⁵⁾ 또한, 토양오염 유발 물질로 인해 사람의 건강과 재산, 생태계 내 동·식물의 성장에 영향을 미칠 우려가 있는 수준의 토양오염도를 토양오염우려기준으로, 이 우려기준을 초과하여 대책을 필요로 하는 정도의 토양오염도를 토양오염대책기준으로 정하고 있다.

Table 1. Soil pollution monitoring network measurement items²⁵⁾

Point	Survey items	
Field, Fruit farm, Grazing, Park,	Metals	Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr ⁶⁺ , Zn, Ni
Pleasure ground, Athletic land, River site, Religious site, School grounds	General items	CN, Organophosphorus compound
	Soil acidity	pH
	Metals	Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr ⁶⁺ , Zn, Ni
Road, House site, Factory site, Railway site, Hybrid land	General items	PCBs, CN, Phenol, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, TPH, F, TCE, PCE, 1,2-dichloromethane(1,2-DCA), Benzo(a)pyrene * TPH: except House site * PCBs, Phenol, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene: only Factory site, Hybrid land * TCE, PCE, 1,2-DCA: only Factory site * Benzo(a)pyrene: only Railway site
	Soil acidity	pH

토양오염측정망은 전국에 2,000여개소 이상을 운영하고 있으며, 측정주기는 격년제, 조사항목은 Table 1과 같이 지목에 따라 달라지지만 중금속과 토양산도, 그리고 일반항목으로 구분하여 조사하고 있다. 환경부에서 실시한 토양측정망 및 토양오염실태조사 결과는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.²⁶⁾

카드뮴(Cd)의 경우 2011년 1.293 mg/kg을 최고로 점차 감소하는 경향을 보이고 있으며, 구리(Cu)의 경우 서서히 감소하다가 2015년에 18.648 mg/kg으로 최저점을 보인 후 다시 증가하는 추세를 보이고 있다. 비소(As)는 2019년에 최고점 대비 20% 정도 감소하는 경향을 보였으며, 수은(Hg)은 큰 변화를 보이지 않았다. 납(Pb)은 2011년 대비 30% 정도 감소하였으나, 2013년 이후 변화의 폭은 크지 않았다.

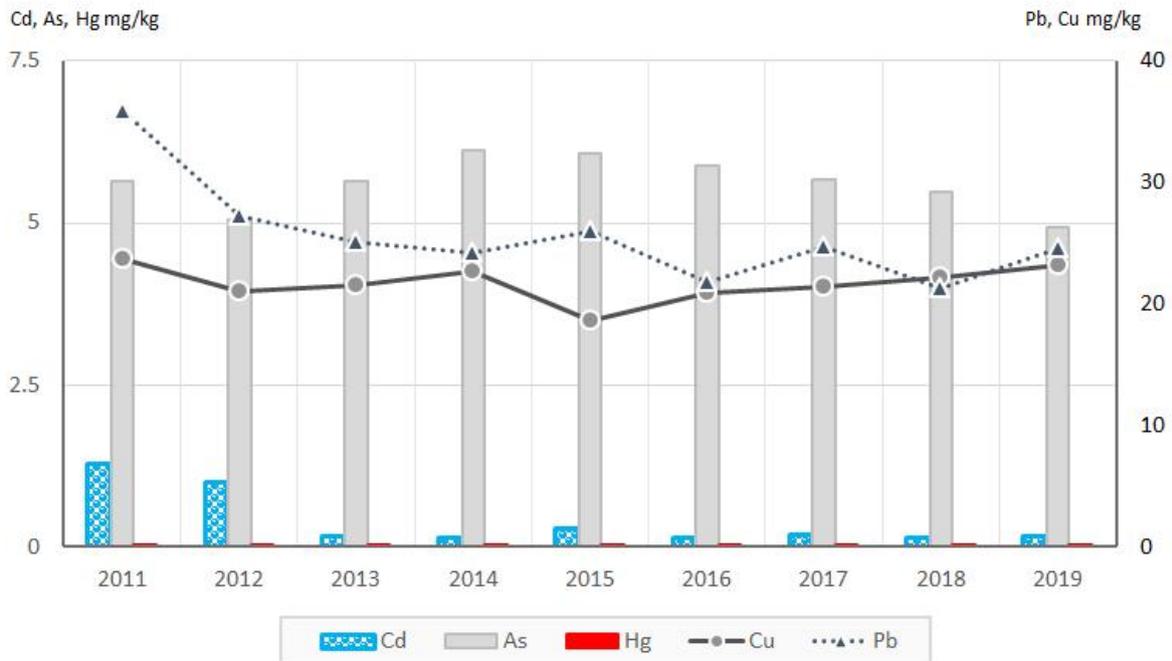


Fig. 1. National soil pollution degree results.

2019년 기준 총 2,568개소의 토양오염측정망을 조사한 결과 토양오염우려기준은 36개소(1.4%), 대책기준은 9개소(0.4%)가 초과하였다. 토양오염우려기준 초과지점은 2014년 65개소(2.6%)를 최고로 2019년에 가장 낮게 나타났다. 대책기준 초과지점은 2013년에 21개소(0.8%)로 가장 많았으며, 2017년에는 5개소(0.2%)로 가장 적었다. 토양환경보전법에서 규정하고 있는 토양오염기준은 우려기준과 대책기준으로 이루어져 있으며, Table 2는 우려기준을 Table 3은 대책기준을 나타내고 있다.

또한, 토양오염 실태조사를 수행한 결과, 철광석·광미 보관 사용 지역, 산업단지 및 공장지역 및 교통관련 시설지역 등의 순으로 토양오염우려기준을 초과한 것으로 나타났다. 중금속 오염물질별로는 중금속 분석항목 8종 중 Cr⁶⁺을 제외한 7종이 토양오염 우려기준을 초과하였으며, 초과율은 Zn, Pb, Cu 등의 순으로 나타났다.²⁶⁾



Fig. 2. Rate of exceeding the warning and countermeasure standards for soil pollution concerns

Table 2. Soil pollution warning standards²⁵⁾

Metal(mg/kg)	1 area	2 area	3 area
Pb	200	400	700
As	25	50	200
Cu	150	500	2,000
Zn	300	600	2,000
Ni	100	200	500
Cd	4	10	60
Hg	4	10	20
Cr ⁶⁺	5	15	40

Table 3. Soil pollution countermeasure standards²⁵⁾

Metal(mg/kg)	1 area	2 area	3 area
Pb	600	1,200	2,100
As	75	150	600
Cu	450	1,500	6,000
Zn	900	1,800	5,000
Ni	300	600	1,500
Cd	12	30	180
Hg	12	30	60
Cr ⁶⁺	15	45	120

제2절 토양오염 물질

금속광산에서 목적성분의 광물을 채광한 후 남은 폐광석과 폐수는 주변으로 배출되며, 이로 인해 광산 근처에 주로 존재하는 유해금속류는 납(Pb), 비소(As), 구리(Cu), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)등으로 알려져 있다.^{10,11)} 특히 금·은 광산 주변토양의 경우, 비소를 다량 함유한 황철석(pyrite)과 납과 황이 주성분인 방연석(galena)으로 이루어져 있으며, 금·은 광산 주변은 인체에 유해한 납과 비소가 고농도로 오염되어 있다.^{27,28)} 이러한 납과 비소 등과 같은 유해물질이 다량 포함된 광미는 광산주변 적치장에서 시간이 지남에 따라 바람에 의해 비산되어 토양 내부에 축적되고, 주변 환경에 의한 물리화학적 변화로 인해 식물과 동물에 전이된다. 최종적으로 인간에게 많은 영향을 미친다.²⁹⁾

토양 내에서 중금속의 이동성은 용해도에 따라서 달라지므로 자연환경조건에서 중금속의 용해도를 파악하는 것이 매우 중요하다. 중금속의 용해도는 여러 가지 인자들에 의해 영향을 받게 되는데 pH, Eh, ion exchange capacity, complexing and chelating effects of organic matter의 다양한 자연조건에 의해서 결정되어진다. 서로 다른 성질의 10개의 토양에 존재하는 중금속 9개 항목에 대해 칼럼 테스트를 통해 이동성(용출성)을 조사한 연구에서 pH 5.0와 혐기성 상태에서 용출되는 중금속의 농도를 측정한 결과 양이온 항목에서는 수은(2가)이 가장 이동성이 강했고, 구리와 납이 가장 안정적으로 적게 용출되었다.³⁰⁾

1. 토양오염물질의 발생 및 특성

가. 비소(As)

비소는 광물 암석으로 이루어진 퇴적물 토양에 많이 분포하며, 토양 용액에서는 대부분의 양이온성 금속들과는 다르게 산소를 포함하는 다원자 음이온으로 존재한다. 또한, 산화-환원 및 pH조건에 따라 다양한 형태의 화학종으로 바뀌거나 다른 형태의 거동을 보이는 금속으로 독성이 매우 강한 원소 중 하나이다.³¹⁾ 비소의 동위원소는 10개 이상의 핵이성질체가 존재하며, 원자량의 범위가 66에서 84에 이른다. 이성질체 중 ^{68m}As는 반감기가 111초로 가장 안정적으로 알려져 있다.³²⁾ 대부분 자연상태에서 염소, 산소 그리고 황과 같은 원소와 결합된 형태로 존재하는데, 이러한 화합물 형태를 무기 비소라고 한다. 이와는 반대인 수소와 탄소로 결합된 형태를 유기 비소라고 한다.

화학적 합금, 산업폐수, 화석연료의 연소, 살충제, 채광작업 등에 의해 무기 비소 화합물에 노출되고 유기 비소 화합물은 주로 해산물의 섭취를 통해 노출된다. 무기비소 형태의 경우 arsenate (As^{5+}), arsenite (As^{3+}), arsenic metal (As) 형태가 있으며, 소량으로 메틸기나 유기물과 결합한 형태로 존재한다. 환원상태의 무기 비소는 As^{3+} , As^{5+} 가 있다. 무기비소는 유기비소와 비교하여 독성이 더 강하며 무기비소 중에서는 As^{3+} 가 As^{5+} 의 약 10~1000배의 독성을 가지고 있다. pH와 Eh의 조건에 따라 H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , H_3AsO_3 , H_2AsO_4 , $HAsS_2$, As_2S_3 , AsS^{2-} , AsH_3 등 다양한 형태로 존재한다.³³⁾ 비소의 이동성에 영향을 미치는 인자는 비소 전 함량, 가용성 규소함량, 가용성 인, 비정질 철산화물, 토성 등이 있다.³⁴⁾

비소의 경우 황산철($FeSO_4$) 등의 철을 사용한 안정화가 대표적이며,^{18,35)} Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화된 후 $FeAsO_4 \cdot H_2O$ 를 형성하거나, 낮은 pH와 강한 산화조건에서 스크로다이트(scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) 형태로 침전된다고 알려져 있다.³⁶⁾ 하지만 황산철을 사용할 시 황산(H_2SO_4)으로 인해 토양의 pH가 낮아지기 때문에 구리와 아연 등의 식물전이가 용이해진다.³⁷⁾ 따라서 석회와 적절한 비율로 안정화처리가 필요하다.¹⁸⁾ 또한 비소는 적철석(hertite), 침철석(geothite) 등과의 흡착으로 인한 처리도 가능하다고 알려져 있다.³⁶⁾

나. 납(Pb)

납은 안정 원소 중에서 원자 번호가 가장 큰 원소이다. 녹는점이 낮아 납땀할 때 용이하고, 체내 흡수력이 좋으며 납중독을 일으킨다. 납 이온(Pb^{2+})의 화합물 중에서는 질산납($Pb(NO_3)_2$)은 물에 잘 녹지만, 염화납($PbCl_2$), 탄산납($PbCO_3$), 황화납(PbS), 황산납($PbSO_4$)은 물에 잘 녹지 않는다. 노란색의 결정 생성 반응을 통해 나타나는 크롬산납($PbCrO_4$)과 아이오딘화납(PbI_2), 검정색의 황화납(PbS) 결정은 납 이온(Pb^{2+})을 검출할 때 유용하다.³²⁾

납은 80% 이상이 lead-acid 배터리를 제조할 때 사용되고 있고, 그 외에도 건축, 총알, 페인트 성분 등에 사용되며, 백납, 땀납 등 가용 합금에도 사용한다. 이러한 물질들을 제조하는 오염원으로부터 유출된 납은 지표수, 지하수, 토양 등을 오염시키게 된다. 또한 페인트에 포함된 납은 자연계로 유출될 수 있으며, 폐기물 매립장 내의 산업폐기물 및 건설폐기물로부터 유출된다.³⁴⁾ 유출된 납의 대부분은 토양 및 수계 내에서 무기물 CO_3^{2-} 과 유기물인 humic acid 및 fulvic acid와도 착화합물을 형성한다. 여러 산화물 형태(0, I, II, IV)로 존재하지만 주로 Pb^{2+} 과 납수산화물로 존재한다.³⁴⁾ 용존되어 있는 납은 sulfides (PbS), sulfates ($PbSO_4$), carbonates ($PbCO_3$), phosphate 등을 만들고, 고농도의 황화물에서는 황화납을 형성한다. 또한, 납은 낮은 용해도로 가장 이동성이 낮고, 이 때문에 광산주변 토양에서의 잔류비율이 높게 나타나고 있다.³⁸⁾

납은 지표수로 유입되어 $PbCO_3$, Pb_2O , $Pb(OH)_2$, $PbSO_4$ 등의 침전물을 형성하며,³⁰⁾ 토양 내에서 납은 pH 조건에 따라 용해성 유기납, 비용해성 유기납, 수산화납, lead carbonate, lead phosphate, lead sulfate로 존재한다.³¹⁾

오염된 토양에서의 납의 안정화는 주로 인 성분을 많이 함유한 물질인 인광석, 인산 등을 토양과 혼합하여 pyromorphite-type [$Pb_5(PO_4)_3X$, $X = F, Cl, B, OH$]으로 안정화시키는 방법이 가장 널리 쓰이고 있다.¹⁸⁾ pyromorphite 형태로 안정화된 납은 생물이용도가 매우 낮아지고,³⁵⁾ 넓은 pH 범위에서 안정적으로 존재한다.³⁹⁾ 하지만 인 성분을 이용한 납의 안정화 반응 시 토양 내 pH가 감소하여 다른 미량 원소(trace metal)의 용출 가능성,⁴⁰⁾ 다량의 인(P) 주입으로 주변 수계의 오염 가능성이 증대되는 문제를 야기할 수 있어 주의가 필요하다.⁴¹⁾

다. 구리(Cu)

구리의 화학 기호는 Cu, 원자 번호는 29이며, 주기율표상 금, 은과 함께 11족에 해당되는 물질이다. 낮은 반응성으로 자연계에 존재하는 금속 중 제련 없이 순수한 형태로 바로 사용 가능한 흔치 않은 금속이다. ^{63}Cu 과 ^{65}Cu 의 두가지 형태의 안정 동위원소와 여러 종류의 방사성 동위 원소가 있다. 동위 원소는 대부분의 반감기가 수 분 이내이며, 반감기가 제일 긴 ^{64}Cu 은 12.7 시간이다.³²⁾

부드러운 금속으로 알려진 구리는 열 및 전기 전도성이 매우 높아 이들을 전달하기 위한 매개체로서 많이 사용되며, 그 외에도 다양한 전자제품 및 건축 자재, 그리고 다양한 합금의 원료로도 사용된다. 다양한 형태의 구리 합금이 존재하는데, 주석과 구리의 합금인 청동, 아연과 구리의 합금인 황동, 니켈과 구리의 합금인 백동 등이 대표적이다.³²⁾

토양 중 구리의 자연 농도는 약 50 ppm 정도로 알려져 있다. 공기 중의 Cu는 바람에 날리는 먼지, 화산, 산불과 같은 자연적 요인과 구리 제련소, 철 및 철강 생산, 도시 소각로와 같은 인공적 요인에 의해서 방출된다. 대기의 Cu 함량 범위는 5~20 ng Cu/m³ 이고 자연수의 평균 농도는 4~10 µg Cu/L이며 대부분은 유기물에 결합되어 있다.⁴²⁾ 토양 중에 구리의 농도가 매우 높으면 광합성 작용과 효소 증식에 좋지 않은 영향을 미쳐 식물의 성장을 억제하여 피해를 주기도 한다.⁴³⁾

구리는 생물체의 필수 미량원소이지만 고농도에서는 생물에 독성을 나타내는데 직접적으로 효소적 기능을 가진 필수 원소들을 대체하여 단백질 3차 구조를 파괴하거나 DNA에 결합하여 전사과정에 이상을 유발하며 간접적으로는 해로운 활성 산소종의 발생을 촉진하여 이차적인 산화 스트레스를 유발한다.⁴⁴⁾ 구리는 고농도 섭취 시 소화기계 증상, 간독성, 빈혈, 면역독성, 발달독성 등을 나타내며, Free radical로부터 세포를 보호하는 기능에 이상 발생을 나타낸다.⁴²⁾

토양 중 구리의 흡착반응은 유기물, 점토 함량, Fe과 Al oxide, 양이온치환용량, pH 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁴⁵⁾

라. 아연(Zn)

아연의 화학 기호는 Zn, 원자 번호는 30이다. 청색을 띤 회색의 금속이며, 산, 알칼리, 금속에 반응하며, 철, 알루미늄, 구리에 이어 네 번째로 사용량이 많은 중요한 금속이다. 습한 상태에서는 표면이 산화되면서 내부를 스스로 보호하는 특성을 가지고 있어, 수분으로 인해 산화 가능성이 높은 수도관 등을 아연으로 도금하여 사용하기도 한다.²²⁾ 광석 중에서는 납과 철의 황화물과 함께 주로 황화아연(ZnS)의 형태로 존재한다. 구리와 알루미늄 등과 함께 섞어 합금을 만들고, 그 외에도 건전지, 인쇄용 활자판 및 잉크, 도자기 유약, 농약, 도료, 화장품, 고무제조 등에 널리 사용된다. 주요 발생원은 아연광산 및 아연 합금 제조공장, 도금공장 등 아연을 이용하여 제품을 제조하거나 가공하는 공장이다.⁴⁶⁾

아연은 비타민과 함께 인체에 중요한 필수 미량물질로 신체 내 효소의 기능 유지와 정상적인 피부 및 골격 형성에 꼭 필요한 물질이다. 아연이 부족하면 어린 아이들은 발육이 잘 안 되는 경향이 있고, 청소년 남자의 경우 성적 발육 상태가 안 좋으며, 나이 드신 분들은 상처가 잘 낫지 않는 경우도 있다. 그러나 과량의 염화아연과 같은 아연화합물을 흡입하거나 섭취하게 되면 중독증상을 일으킬 수 있다.⁴⁶⁾

아연화합물의 독성이 아연금속보다 인체에 대한 위해가 크며, 특히 염화아연($ZnCl_2$)은 강력한 부식작용으로 피부나 점막에 접촉하게 되면 피부가 헐고 염증을 일으키게 된다. 산화아연(ZnO)의 증기도 염화아연($ZnCl_2$)과 같이 기관지에 좋지 않은 영향으로 인해 폐렴의 원인이 되기도 한다.

아연은 수서생물에 대해 중금속으로서 독성을 가지며 수서 동식물의 성장억제와 동물의 기형발생을 유발하기도 한다.⁴⁷⁾ 또한, 아연은 비교적 세포독성이 약한 금속으로 알려져 왔지만 신경세포에서 아연의 과다유입은 세포의 죽음을 초래한다.⁴⁸⁾

토양오염 중에서 아연에 의한 오염도 두드러지게 나타나고 있어,⁴⁹⁾ 굴폐각 등 알칼리계 폐기물을 이용한 아연의 안정화 처리 연구도 활발하게 진행되고 있다.^{50,51)}

2. 비소 및 중금속으로 인한 토양오염 사례

가. 국내 토양오염 사례

부산 문현지구의 토양오염⁵²⁾은 군부대 정비창 부지로 '97년 문현지구 금융단지 조성 과정 중 토양 내 폐유와 폐기물이 대거 발견되었는데, 토양오염 조사결과 '52년부터 '92년까지 군수장비 정비 등의 과정에서 발생한 폐유, 폐기물을 무단 매립한 것으로 밝혀졌다. 오염 토양 117,865톤, 오염 지하수 44,741톤, 지정 폐기물 438톤, 혼합 폐기물 10,158톤이 발견되었다. 2003년 3월 기준으로 토양복원 결과 법적 목표기준을 만족하였다.

1988년 원진레이온 사건⁵³⁾은 산업폐기물을 공장부지 내 매립하였고, 납이 284 mg/kg 으로 검출되었다. 거의 전 지역에서 중금속(납, 6가 크롬, 톨루엔 등)이 검출되었고, 지하 3.5 m 지점의 pH가 2.91로 강산성을 띄었다.

광명시 가학광산⁵⁴⁾은 폐광산 토양오염 물질로 인근 주민들 몸에서 다량의 카드뮴이 검출되어, 인근 토양에서 벼 재배 금지 명령이 내려졌다. 폐광산인 가학광산 주변지역 조사결과 중금속 오염이 발견되었고, 카드뮴은 우려기준을 최대 17배 초과, 아연은 최대 8배를 초과하였다.

화선키메탈(주) 사건⁵⁵⁾은 1982년부터 1991년 12월 까지 금속제련 공장을 운영해오다 회사가 부도나며 발생한 폐기물을 그대로 공장 부지에 방치해서 일어난 사건이다. 이후 모 은행이 경매받은 그 부동산의 폐기물을 처리하였는데, 폐기물은 연(鉛) 더스트, 주석 슬래그 등으로 오염되어 있었다.

충남 서천군 장항 제련소 주변은 장기간 공장 운영 과정에서 배출된 대기오염물질 등으로 주변 농경지에서 비소 및 중금속 오염이 발생하여 토양오염 우려기준을 초과하였을 뿐만 아니라 농작물에서도 다량의 중금속이 축적되어 있는 것으로 나타나 오염 부지 매입 등 정부에서는 적극적인 문제해결을 위해 노력하였다.¹³²⁾

나. 해외 토양오염 사례

(1) 미국

Love Canal (Niagara, NY) 사건⁵³⁾은 1940년대 중단된 운하 개발지에 전기화학 회사인 후커사가 학교부지에 10년 동안 200종 이상, 4만톤에 달하는 유독성 화학물질을 매립하여 토양오염으로 200호 이상 세대가 대피하고, 주민들이 각종 질환 및 기형 증세를 보였다. 이 사건으로 1980년 미국의 슈퍼펀드법(미국의 포괄적 환경 대응 책임 보상법 - 환경오염의 원인 제공자에 대한 배상책임 규정) 제정의 계기가 되었다. 러브 캐널 사건은 유독성 산업쓰레기로 인한 토양오염이 인간에게 얼마나 치명적인 영향을 미치는지 보여주는 대표적인 사례이다.

Exxon Valdez (Sound Prince, AK) 원유 유출사고⁵⁶⁾는 1989년 Exxon사 유조선이 알래스카주 프린스 윌리엄만에 좌초되면서 원유 1,100만 갤런(24만 배럴)이 유출된 사고이다. 바이오테크놀로지를 이용한 최대 규모의 복원사업을 실시하였으나, 각종 해양 생물의 개체수 감소로 이를 생계수단으로 이용하는 원주민들의 경제가 직접적인 타격을 입었다.

(2) 일본

1946년 일본 도야마현 진쓰강 상류 미쓰이금속광업(三井金屬鉱業) 소유의 카미오카 광산(神岡鉱山)의 아연 제련 과정에 의해 배출된 폐광석을 통해 카드뮴이 하천으로 유출되어 식수 및 농업용수를 오염시켜 이타이이타이병이라는 질환이 발병한 것으로 밝혀졌다.⁵⁷⁾ 수백명이 심한 고통을 호소했고 이 병으로 사망한 사람만 56명이나 된다. 신장장애 및 골연화증을 유발하며, 일본 최초 공해병으로 알려져 있다.

일본 정강시의 토양오염⁵³⁾은 고농도의 6가 크롬이 정강(靜岡)시의 주택가 우물에서 검출된 사건으로, 원인 조사를 실시한 결과 주변 도금 공장의 6가 크롬 탱크가 넘쳐 토양으로 스며들면서 피해가 매우 컸다.

(3) 네덜란드

러카케르트(Lerkerkert) 사건⁵²⁾으로 불리며, 1978년 러카케르트에서 폐기물 매립 후 모래로 덮은 토지 내의 유해물질이 음용수 공급 수도관에 유입되어 주민 270여명 대피하고, 주택지의 토양을 제거하였다. 이 사건을 계기로 토양정화프로그램이 제정되었다.

(4) 인도네시아

인도네시아 동남부에 위치한 석유화학 도시인 발릭파판(Balikpapan)에 있는 토양오염 부지는 50여년 동안 원유 정제 시설에서 발생한 각종 폐기물이 매립되어 있던 곳으로 토양 및 지하수 오염뿐만 아니라 매립된 폐산 슬러지(acid sludge)의 수평 이동으로 주변 정유 플랜트에 심각한 영향을 미쳐왔다. 이에 1990년부터 인도네시아 환경부는 이 부지에 대한 오염조사 및 고형화와 안정화, 생물학적 처리 등 오염원 제거를 위한 여러 실증 실험을 시도해왔으나, 성과를 거두지 못하였다. 이에 정부는 매립되어 있는 폐기물을 채굴하여 오염되어 있던 토양 및 지하수를 처리하는 등 보다 적극적인 정화기술을 도입하였다.⁵⁸⁾

(5) 중국

광동성 대보산광산(철광석, 동, 아연, 납 등 1958년부터 66년간 채굴)에서 폐수슬러지의 오염에 의해 하천주변 생태계가 전멸하였고, 1984년부터 암 사망자가 급증하여 1997~2004년 절정을 이루었다. 동시에 이타이이타이병이 발생하여 광산 폐수로가 주강 델타에 이어지는 거대한 잠재오염원이 되었다.⁵⁹⁾

호남성은 비철금속의 풍부한 주산지로서 최대인 수구광산(아연, 납을 1896년부터 채굴)과 주주제련소에서 카드뮴, 납, 수은, 비소, 6가 크롬의 배출량이 가장 많고 토양오염이 심각한 상태이다. 중국에서 광업·제련업·공업 폐수 중 유해물질(Pb, As, Cr⁶⁺, Cd, Hg) 배출상황은 감소경향이기는 하나, 연간 600톤이고 그 70%가 철(흑색금속), 비철(유색금속)의 광업이나 제련업에서 배출되고 있다.⁵⁹⁾

2008년 국가 환경보호총국은 제1회 토양오염 대책회의에서 경작면적의 약 20%인 2,000 ha가 오염되었고 연간 1,200만 톤이 투기되어 200억 위안의 손실이

난다고 공표하였다.

2009년 이후 중국에서는 30여 건 이상의 중금속으로 인한 토양오염이 발생하였고, 중국정부는 2011년부터 토양문제 해결에 5년간 토양재생 프로젝트 명목으로 750억 위안을 투입하였다.⁶⁰⁾

(6) 이탈리아

이탈리아 북부 지방인 세베소의 농약제조 공장에서 유독성 물질인 염소와 다이옥신이 반응기 내부의 과압으로 15분 이상 대기 중 방출되어, 누출 6일 만에 수백 마리 이상의 동물들이 죽거나 병들었으며, 많은 사람들이 피부병에 걸렸다. 사건 발생 후 다이옥신 때문에 이 지역의 방문 및 접근이 금지되었고, 이 사건을 계기로 다이옥신의 독성이 최초로 판명되었다.¹³²⁾

제3절 토양오염 정화방법

1. 토양오염 정화방법의 종류

오염토양을 정화하는 방법은 다양한 종류가 있으며 크게 오염토양의 처리 장소에 따라 오염장소에서 직접 처리하는 방법인 현장 내 처리(On Site)와 오염토양을 부지 밖으로 옮겨 처리하는 현장 외 처리(Off Site)로 나누어지며, 현장 내 처리(On Site)는 In-situ(오염토양을 수거하지 아니하고 현 위치에서 처리)와 Ex-situ(오염토양을 수거하여 부지내 다른 장소에서 처리)로 구별되어진다. 처리 기술별 오염 토양 정화기술은 크게 생물학적 처리방법, 물리·화학적 처리방법, 열적 처리방법으로 나누어진다.⁶¹⁾

생물학적 처리기술은 오염된 토양에 미생물이나 영양분을 공급하여 토양 미생물 활성화 또는 분해 반응을 통해 유기화합물의 생분해능을 향상시키는 방법으로서 생분해 과정에서 무독한 부산물들이 생성되기 때문에 후처리 시설이 필요하지 않아 다른 기술에 비해 효과적이고 친환경적인 방법이다. 최근 들어 많은 연구로 각 오염물질별 분해 미생물 균주의 적용실험과 기작이 규명되면서 활용성도 많아지고 있다. 그러나 생분해 기간으로 인한 처리 기간이 길고, 고농도 독성 오염의 처리에는 효율이 좋지 않으며, 환경 변화에 민감한 단점이 있다.⁶²⁾ 생물학적 처리방법은 크게 생물학적 분해법(Biodegradation), 생물학적 통풍법(Bioventing), 토양경작법(Landfarming), 식물재배 정화법(Phytoremediation), 퇴비화법(Composting), 자연분해법(Natural Attenuation)으로 나누어진다.

물리·화학적 처리기술은 토양오염물질의 물리·화학적 특성을 파악하여 그에 맞는 방법을 적용하여 처리하는 기술로 유기용매, 계면활성제, 산 및 물 등 증기나 추출용매를 이용하여 추출하는 방법, 전기적 방법을 이용하여 중금속 오염원을 토양과 지하수 등으로부터 다른 매체로 이동시켜 제거하는 방법, 화학적 산화/환원법에 의해 분해 제거하는 방법, 안정화/고형화와 같이 흡착/침전 등을 통해 안정화시키는 방법이 있다. 토양증기추출법, 토양세척법, 토양세정법, 화학적 추출법 등 이러한 기술들로 오염물질을 처리하는데 미치는 영향인자로는 대상 오염물의 물리적 특성(증기압, 용해도, 헨리상수, 분배계수 등)과 토양의 양이온 교환 능력(CEC), 총유기탄소 함유량, 입경분포, 점토 함량, 수분함량, pH 등이 있다.⁶²⁾

고형화 및 안정화 기술은 물리적인 방법을 이용해 오염물질이 이동하지 못하도록 주입하는 안정화제와 오염물질 중 중금속 등이 화학반응을 통해 이동성을 감소시키는 방법으로, 안정화 대상 오염물질과 안정화제의 물리화학적 특성을 고려하여야 한다.⁶²⁾ 주요 물리·화학적 처리방법은 토양세정법(Soil flushing), 토양증기추출법(Soil vapor extraction), 토양세척법(Soil washing), 용제추출법(Solvent extraction), 고형화/안정화(Solidification/Stabilization)법, 동전기법(Electrokinetic separation)으로 구별할 수 있다.⁶¹⁾

열적 처리기술은 일정하게 유지되는 환경에서 토양을 고온에 노출시켜 열분해 또는 소각방법을 이용하여 토양 중 유해물질을 분해 제거하는 기술이다. 열적 처리기술의 효율에 영향을 미치는 인자는 수분 및 회분 함량 등의 물리적 특성과 처리 대상 오염물질의 화학적 특성 등이 있다. 열적 처리기술의 정화효율은 매우 높으며, 오염물질에 대한 적용 범위가 넓다는 장점이 있지만, 에너지 처리비용이 많이 소요되며, 중금속은 일정 온도에서 처리효율은 높지 않으며, 고온에서 유리화되는 단점을 가지고 있다.⁶²⁾ 주요 열적 처리방법으로는 열탈착법(Thermal desorption), 소각법(Incineration), 유리화법(Vitrification), 열분해법(Pyrolysis) 등이 있다.⁶¹⁾

처리기술별 오염토양의 정화방법은 Table 4에 나타내었는데, 일반적으로 오염물질의 농도가 낮고 오염된 면적이 넓을 때는 생물학적 처리가 적용되며, 오염물질의 농도가 높고 오염된 면적이 작을 경우에는 열적 처리를 적용하며, 물리·화학적 처리는 여러 분야에서 적용이 가능하다.^{61,62)} 국내에서는 폐광산 지역의 오염 토양에 안정화/고형화(Stabilization/Solidification)공법을 주로 적용하여 사용하고 있다.⁶³⁾

Table 4. Contaminated soil treatment technology⁶¹⁾

	Technology	Processing location
Biological treatment method	Biodegradation	in-situ
	Bioventing	in-situ
	Landfarming	in & ex-situ
	Phytoremediation	in-situ
	Composting	in-situ
	Natural Attenuation	in-situ
Physicochemical treatment method	Soil Flushing	in-situ
	Soil Vapor Extraction	in & ex-situ
	Soil Washing	ex-situ
	Solvent Extraction	ex-situ
	Solidification/Stabilization	in & ex-situ
	Electrokinetic Separation	in-situ
Thermal treatment method	Thermal Desorption	ex-situ
	Incineration	ex-situ
	Vitrification	ex-situ
	Pyrolysis	ex-situ

2. 안정화/고형화의 특징

안정화/고형화(Stabilization/Solidification, S/S) 기법은 물리·화학적인 방법을 이용해 유해물질과 오염물질의 이동성을 감소시키는 처리 기법으로, 국내에서는 폐광산 지역의 오염토양에 대해서 주로 적용하고 있지만 국토 면적이 넓은 국외에서는 토양을 굴착해서 처리하는 공법에 비해 안정화 공법이 널리 사용되고 추세이다. 안정화/고형화 기술은 오염물질의 유동성을 95% 이상 감소시키며, 적용성을 극대화하기 위해서는 안정화제의 적절한 선택과 현장 접근성이 중요하다.⁶³⁾ S/S 처리기법은 오염토양에 사용할 경우 높은 적용도에 의해 최근 미국에서도 Superfund 부지에서 Fig. 3과 같이 가장 많이 활용하는 기법 중 하나로 알려져 있다.^{10,11,65)}

S/S 공법의 주요 기작으로는 토양 내의 중금속 등 오염물질을 봉합, 침전, 흡착 등에 의해 제거하며, 포틀랜드 시멘트를 이용해 CSHs (Calcium Silicate Hydrates)와 CAHs (Calcium Aluminate Hydrates)와 같은 수화반응 물질을 생성하여 오염물질을 안정화시키는 방법이 널리 쓰이고 있다.¹²⁾ 시멘트를 안정화/고형화제로 사용하기 위해서는 수화과정이 필요하다. 이때 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 등의 물질들은 Ettringite, CSH (Calcium Silicate Hydrate), CAH (Calcium Aluminate Hydrate), calcium aluminoferrite hydrate monosulfate 등을 생성하고,⁶⁶⁾ 중금속은 이 과정에서 화학적 안정화, 물리적인 봉합(encapsulation) 과정을 통해 처리된다.⁶⁷⁾ 화학적 안정화는 주로 수화과정에서 생성된 CSH와 Ettringite에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있으며, CSH의 경우 결정표면에서의 흡착으로 중금속을 고정할 수 있다.⁶⁸⁾ Ettringite는 수화과정에서 가장 먼저 발현되는 물질로, 황산이온과 물분자간 특이구조에 이들과 비슷한 구조와 반경을 가진 비소, 크롬, 셀레늄, 바나듐의 산화 음이온(oxyanion)들을 비가역적으로 치환할 수 있다.^{69,70)}

하지만 Ettringite 구조 내 황산이온을 음이온으로 치환 시 기존 구조보다 덜 안정적이라는 보고가 있어 처리에 주의가 필요하다.⁶⁹⁾ 또한 시멘트는 산업 전 분야에서 물을 제외하고 가장 많이 소비되는 재료로 알려져 있으며, 소성 공정 시 전체 산업의 5~8%에 해당되는 이산화탄소와를 유해물질을

배출하는 것으로 알려져 있다. 더불어 유럽 및 동아시아 국가들 같이 상대적으로 석회석 매장량이 적은 나라들은 자원의 고갈문제와 시멘트 자체에 포함된 중금속으로 인한 용출 문제가 있어 안정화제로 이용 시 개선이 필요하다.^{13,71)}

이에 따라 최근에는 폐자원을 활용해 환경친화적인 복원 기술을 개발하여 토양 내 중금속을 안정화시키는 연구가 활발히 진행 중에 있다.¹³⁾

안정화(stabilization) 기법은 폐기물의 용해성과 유동성, 독성형태를 최소화하기 위해 폐기물을 변형시키는 것으로 원위치(in situ)에서 석회, 포틀랜드 시멘트, fly ash 등 토양 내 오염물질에 따라 적절한 안정화제를 사용하는 방법이다. 비용 소모가 적으며 흡착(adsorption), 침전(precipitation) 봉합(encapsulation) 등의 작용을 통해 중금속과 유기 오염물질을 물리·화학적으로 이동성(mobility)과 용해도(solubility)를 저감시키고, 이러한 기작에 의해 유해물질의 확산과 생물 유효도를 낮출 수 있다.³⁷⁾ 오염된 토양의 화학적 안정화 방법은 중금속을 함유한 폐수처리 방법에 기본을 두고 있다. 예를 들어 비소는 5가 상태일 때 이동성과 독성이 적으므로 3가 비소를 5가 비소로 산화 시켜야 하며, 크롬의 경우에는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨다. 오염물질이 단일일 경우 화학적 안정화 기법은 처리공정이 매우 간단하고 비용 소모가 적다는 장점을 가지고 있지만 알칼리 폐기물을 중화하는 경우 금속 수산화물의 재용출로 오염물질의 증가를 가져올 수 있다.⁷²⁾

고형화(Solidification) 기법은 비고형화 상태의 폐기물을 고형물로 바꾸어 폐기물의 물리적 형태를 변화시키는 것으로 주로 중금속으로 오염된 토양이거나, 유기성 오염물질이 배출되지 않는 폐기물에 적용이 가능하다. 중금속에 의해 오염된 토양과 폐기물들을 고형화하는 연구는 결합제와 첨가제를 달리하여 여러 분야에서 다양하게 진행되고 있다.³⁷⁾ 일반적으로 포틀랜드 시멘트와 포졸란 물질이 안정화제로 사용되며, 중금속의 안정화 효율을 높이기 위한 첨가제 또는 점토와 같은 무기성 흡착제 활용 연구도 다양하게 진행되고 있다. 고형화 처리의 장점으로는 In-situ, Ex-situ 모두 활용이 가능하다는 점과 상대적으로 처리비용이 저렴하다는 점 때문에 처리 대상 물질이 주로 무기물(방사능 물질 포함), 중금속이지만 소량의 유기오염물질에도 적용 가능하다. 단점으로

는 모든 금속 오염물질에 적용이 어렵고, 처리 후 부피 증가가 있다는 점 등이 있다.⁷²⁾

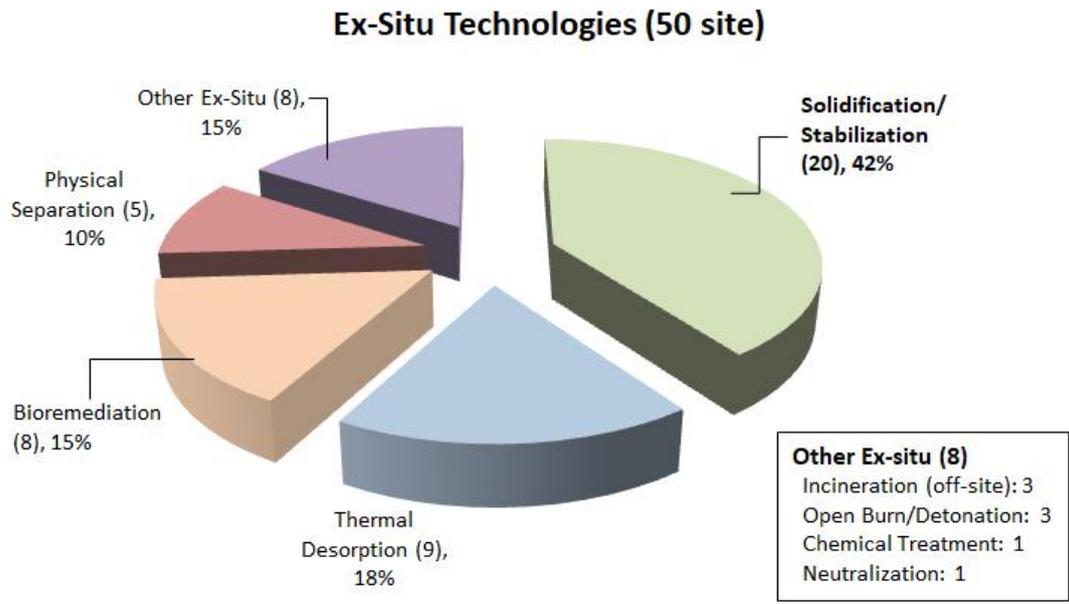


Fig. 3. Technical application status of ex-situ technologies at Superfund sites.⁶³⁾

3. 알칼리 및 인 함유 폐자원을 이용한 비소 및 중금속의 안정화 연구

시멘트 등 석회 자원들은 안정화/고형화 공법에 많이 사용되고 있지만, 자원의 고갈 및 환경적 측면에서 많은 문제가 발생하여 레드머드(Red mud), 제강슬래그(Steel slag), 인산석고(Phospho-gypsum), 플라이애쉬(Fly ash), 산성광산배수(Acid mine drainage, AMD) 슬러지 등 많은 산업 부산물을 이용한 비소 및 중금속의 안정화 연구가 진행되었다.^{10,14,15)} 하지만 실제 현장부지에 산업 부산물을 적용 시 법적 규제와 인식에 의한 문제 등으로 현실적인 어려움이 있다. 또한 비소와 납, 구리, 아연은 토양 내 서로 다른 특성과 거동에 의해, 복합으로 오염된 토양에는 여러 오염물질을 동시에 처리할 수 있는 방법이 필요하며, 이에 대한 대안으로 천연 석회질 폐자원을 이용한 연구가 진행되고 있다.

Table 5는 알칼리 및 인 함유 폐자원을 이용한 안정화 연구 사례를 나타내고 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 이루어진다고 하였다. 또한 교환성 칼슘(exchangeable calcium)과 유기물함량의 증가로 Lee 등⁷³⁾은 토양 내 굴패각을 적용 시 상추의 생산성이 증진될 수 있다고 보고하였다. Ahmad 등⁷⁴⁾ 또한 납과 안티몬으로 오염된 토양에 홍합패각(mussel shell)을 이용하여 안정화 처리를 하였는데, 납의 경우 추출용액을 통한 안정화 효율 평가 시 안정화 효율이 좋은 것으로 나타났다. 기작 규명을 위해 처리 전후를 EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)를 이용해 분석한 스펙트럼을 비교한 결과 처리 후 토양에서 뚜렷한 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 형성을 밝혔으나, 안티몬의 경우 홍합패각 처리 후 토양 pH가 알칼리성으로 증가되어 용출이 증가되었다고 보고하였다. 석회질 폐자원은 비소 및 납 등 중금속 복합오염 토양에 적용 시 임 등⁷⁵⁾은 폐난각을 고온 소성 후 생석회(CaO)로 전환하여 안정화제 적용이 필요하다고 보고하였다.

Moon 등⁷⁶⁾은 굴껍질을 이용한 연구에서 점토광물 내의 규소와 알루미늄이

방출되어 CSH, CAH, Ettringite 등이 생성되고, 이 때 납과 비소가 침전 및 치환, Ca/As 몰비에 따라 Ca-As 침전물이 형성되어 안정화된다고 보고하였다.⁷⁷⁾ 장 등⁷⁸⁾은 별 불가사리(*Asterina pectinifera*, SF)를 이용한 연구에서 바이오차로 제조 후 batch 실험을 진행하여 흡착 능력을 평가하였는데, 최대 흡착량은 153.8, 270.3, 434.8, and 147.1 mg/g (Cu, Zn, Pb, Cd)이었으며, 흡착 후 각 중금속은 CuO, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, Pb₃(OH)₂(CO₃)₂, Cd(OH)₂ 및 CdCO₃ 형태로 표면에 침전된 것을 확인하였다.

석회석을 이용한 Zn, Cd, Cr의 흡착 연구⁷⁹⁾에서 석회석(limestone)은 주성분이 탄산칼슘(CaCO₃)으로 중금속과 반응 시 흡착과 침전작용, 특히 용해성이 낮은 안정적인 순수 광물상(pure mineral phase)을 생성하여 중금속 활성을 낮출 수 있는 금속 보유(retention) 메커니즘을 제공하는 것으로 알려져 있다. 최 등⁸⁰⁾의 연구에서는 고화제의 주입량에 따른 중금속 오염토양의 안정화를 1개월간 분석했는데, 카드뮴 오염토양의 경우 안정화제 주입량에 따라 높은 안정화 효율을 보였으며, 최적 주입량은 1일차부터 빠른 처리 효율을 나타내었고, 28일차에는 99% 이상 안정화되었다고 보고하였다. 임 등⁷⁵⁾의 연구에서는 농축수산 폐기물(굴껍질 및 달걀껍질)을 이용해 비소 오염토양의 안정화 효율 평가를 연구한 결과, 굴껍질과 달걀껍질의 비소 안정화 효율은 평균 10% 정도로 나타나 굴껍질과 달걀껍질은 비소의 안정화에 적용하기에는 다소 부적합한 것으로 보고하였다.

알칼리계 천연 폐자원에 대한 연구는 굴껍질에 대한 연구가 주를 이루고 있고, 이외에도 게 껍질,⁸¹⁾ 불가사리,⁷⁸⁾ 달걀껍질^{75,82)} 등을 활용한 많은 연구가 진행되어 왔다. 이 밖에도 경상남도는 굴껍질을 이용해 화력발전소에서 발생하는 황산화물을 제거하는 석회석의 대체재로 사용⁸³⁾하는 등 알칼리계 천연 폐자원에 대한 관심과 연구가 앞으로는 더욱 확대될 것으로 사료된다.

인 성분(P)을 함유한 수산 폐자원에 대한 연구는 생선뼈를 이용한 납으로 오염된 토양의 복원,¹⁰²⁾ 물고기뼈를 사용하여 납으로 오염된 토양의 생물학적 정화¹¹⁵⁾ 및 생선뼈의 나노 결정 탄산 인회석을 이용한 납의 고정화 연구¹³¹⁾ 등이 있다. 생선뼈는 함유된 오염물질이 없고, 인산염 채굴로 인한 환경문제도 일으키지 않으며, 안정화 후 재용출 되지 않는다는 장점을 가지고 있다.¹⁰²⁾

Table 5. Studies on the stabilization of arsenic and heavy metals using phosphorus and calcareous waste resources

Stabilizers	Target elements	Stabilization mechanism	Reference
Oyster shell	Pb	1) Using calcined oyster shells	12)
		2) Precipitation (strong correlation with the materials combined with Al, Si, and O)	
	Pb and Cd	1) Using oyster shells 2) Precipitation and exchange reaction of calcium ions	17)
Egg shell	Pb and As	1) Using nature oyster shells and calcined oyster shells 2) Precipitation(Ca-As, strongly associated with Ca and O)	76)
	Pb	1) Using egg shell and calcined egg shell 2) Precipitation of Pb-hydroxide [Pb(OH) ₂] or lanarkite[Pb ₂ O(SO ₄)]	16)
Cockle shell	As	1) Using calcined egg shell	75, 82)
		2) Prediction of Ca-As precipitation	
Cockle shell	Cd, Pb and Zn	1) Using calcined cockle shell	86)
		2) Pozzolanic reactants such as CAH and CSH	
		3) Ion exchange	

	Cu, Zn, Pb and Cd	1) Using <i>Asterina pectinifera</i> derived Biochar 2) Precipitates (as CuO, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $Cd(OH)_2$ and $CdCO_3$)	78)
Starfish	Pb, Zn and As	1) using calcined starfish (<i>Asterina pectinifera</i>) 2) Prediction of Ca-As precipitation, ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$) and portlandite ($Ca(OH)_2$)	84)
	Pb and Zn	1) using natural starfish (NSF) and calcined starfish (CSF) 2) Pozzolanic reactants such as CAH and CSH	116)
Mussel shell	Pb and Sb	1) Using mussel shell 2) Precipitates (as $Pb(OH)_2$) 3) Sb could be desorbed by alkaline condition caused by a competition for negative sites.	74)
Fish bond	Pb	1) Using fish bond 2) Precipitates (as pyromorphite)	131, 102)

4. 수산 폐자원의 연구 사례

가. 꼬막껍질(Cockle Shell, CS)

Islam 등⁸⁶⁾은 소성한 꼬막껍질(Calcined cockle shell, CCS)을 이용하여 중금속으로 오염된 광산 광미토양에서 Cd, Pb 및 Zn의 고정화에 대한 CCS 분말의 효과를 평가하였다. 28일 양생 시킨 후 0.1 M HCl을 이용하여 용출 실험한 결과 Cd, Pb 및 Zn이 각각 최대 85, 85 및 91%까지 감소되었으며, 이 연구를 통해 CCS는 폐광산의 중금속 안정화를 위한 석회 기반 안정화제로 제안되었다. 이외에 다른 오염수에 대한 약간의 적용사례만 있을 뿐 중금속 오염 토양에 꼬막껍질을 적용한 사례는 없었다.

Tiandho 등⁸⁷⁾은 폐 꼬막 껍질의 칼슘성분을 천연 응고제 및 오염수 중화제로 활용함으로써 수중의 오염물질을 탄산칼슘 화합물로 제거하고 환경 친화적 흡착제로써의 이용 가능성을 제안하였다.

또한, Buasri 등⁸⁸⁾은 꼬막껍질과 홍합껍질, 가리비껍질 등에서 추출한 산화칼슘을 바이오디젤 생산 시에 촉매제로서 사용할 수 있음을 확인하였다.

나. 갑오징어뼈(Golden Cuttlefish Born, GCB)

Pathompong 등⁸⁹⁾은 소성한 갑오징어뼈를 생체 흡착제로 사용하여 수용액 상에서 Pb의 제거특성을 연구한 결과 CaCO_3 는 Pb 흡착 공정의 주요 인자이지만, 탄화 공정을 통해 흡착 능력과 흡착 속도를 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 이 연구를 통해 갑오징어뼈는 낮은 처리 비용과 신속하고 높은 흡착력으로 산업 폐수 처리에 적절할 것으로 판단하였다.

방 등⁹⁰⁾은 갑오징어뼈를 이용한 중금속의 흡착 특성 연구에서 침출수, 도금폐수 처리는 갑오징어뼈 첨가량이 많고, 접촉시간이 길수록 중금속 제거효율이 높아지는 결과를 보였다. 제거효율은 Pb 92.8~99.9%, Cu 51.4~97.4%, Mn 18.0~62.2%, Cd 36.8~93.0%, Cr 70.8~99.1% 및 Fe 87.2~99.3%로 나타나 폐수 처리 공정에 있어 갑오징어뼈의 이용 가능성을 확인하였다.

갑오징어뼈를 이용한 토양 내 중금속 안정화에 관한 연구 사례는 발견하지 못했다.

다. 민어뼈(Brown Croaker Bone, BCB)

민어뼈를 오염된 토양에 적용하여 중금속을 안정화 시키는 선행 연구는 없었으며, 인회석,⁹¹⁾ 생선뼈,^{102,115,130,131)} 동물 및 폐 소뼈^{92,93,113)}를 이용한 중금속 처리에 관한 연구는 일부 존재하고 있었다.

최 등⁹¹⁾은 산성광산배수(AMD) 내의 중금속 처리효율을 살펴보기 위해 인회석 및 생선뼈를 이용해 약 한 달간 현장실험을 진행한 결과 As, Fe 및 Pb는 인회석 및 생선뼈와 접촉한 시료에서 높은 제거율을 나타냈으며, Al, Cd, Cu 및 Zn은 인회석에 접촉한 시료보다 생선뼈와 접촉한 시료에서 제거율이 높게 나타난 것을 알 수 있었다.

Freeman¹⁰²⁾은 생선뼈를 이용하여 토양 중 납을 개선하는 연구에서 인산염은 납과 쉽게 결합하여 안정한 결정인 pyromorphite를 형성하고, 인산염이 구리, 아연 등 다른 중금속도 일부 고정화 시킬 수 있음을 확인하였고, 오염토양에 적용 후 몇 주 만에 납의 농도가 0.28 mg/L에서 0.00065 mg/L로 감소함을 알 수 있었다.

임 등⁹³⁾은 폐 소뼈를 이용한 납으로 오염된 토양의 안정화 연구에서 폐 소뼈의 주입량이 증가할수록 납의 용출 농도는 감소하는 것을 확인하였다.

또한, 문 등⁹²⁾은 Pb와 Cu로 오염된 사격장 토양을 대상으로 오염토양 대비 가공한 폐 굴껍질과 폐 소뼈 5%, 3%를 이용하여 안정화 처리 후 0.1 M HCl 용출 실험한 결과 Pb 99.9%, Cu 83.9%의 매우 높은 안정화 효율을 보였으며, 연속추출 결과를 통해 Pb가 불용성 물질로의 변환으로 안정화 효율이 좋은 것을 알 수 있었다. 본 연구는 폐자원을 이용한 안정화제가 오염토양 처리에 활용 가능성을 증명하고 있고, 또한 폐기물로 취급되는 폐자원의 재사용 방안을 제시한다는 점에서도 큰 의미를 갖는다

라. 불가사리(*Asterias Amurensis*, AA)

전 등⁹⁴⁾은 국내에 서식하는 불가사리(*Asterina pectinifera*, SF)를 이용해 바이오차를 제조한 후 XRF, XRD 등을 이용하여 물리·화학적 특성 및 Batch식 실험을 통해 수용액 내 중금속의 처리 가능성을 판단하였는데, 연구 결과 탄소와 CaCO₃가 주성분임을 확인하였다. 또한 Pb으로 오염된 시료에 적용이 가장 적합한 것으로

나타났으며, 친환경적인 소재와 자원 재활용 측면에서 경제적으로 다양한 분야에서 활용이 가능할 것으로 전망하였다.

이 등⁹⁵⁾은 불가사리와 천연제올라이트 및 목분을 혼합 소성한 펠렛형 Zeolite - Starfish ceramic (ZSF ceramic)을 제조하여 산성광산배수 중의 중금속 제거특성 및 영향인자에 대한 연구를 진행하였는데, ZSF ceramic의 최적 주입 농도는 1.0~1.2%임을 알 수 있었고, ZSF 세라믹의 주입 농도가 1.0% 이상 조건에서는 Pb 85.5%를 제외한 대부분의 중금속(Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn 및 Zn)이 95% 이상의 높은 처리효율을 보였다. 또한, ZSF ceramic은 산성광산배수 내에 포함되어 있는 중금속을 효율적으로 처리할 수 있는 처리제임을 알 수 있었다.

장 등⁷⁸⁾은 별 불가사리(*Asterina pectinifera*, SF)를 바이오차(PSF500)로 제조하여 물리적 특성과 표면 특성을 평가하였으며, 이후 batch 실험을 진행하여 흡착능력을 평가하였다. PSF500은 XRD분석을 통해 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO 의 형태임을 확인하였으며, 흡착에 영향을 주는 다양한 작용기 및 표면에 다량의 공극이 형성됨을 관찰하였다. batch 실험 결과, 최대 흡착량은 153.8, 270.3, 434.8, and 147.1 mg/g (Cu, Zn, Pb, Cd) 이었으며, 각 중금속 모두 무기 오염물질 분석에 가장 적합한 모델인 유사 2차 방정식과 Langmuir 모델에 부합함을 확인하였다. 흡착 실험 후, PSF500의 잔여물을 이용하여 XRD와 SEM 분석을 진행하였으며, 이에 각 중금속은 CuO , $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 및 CaCO_3 형태로 표면에 침전된 것을 확인하였다. PSF500이 중금속에 대하여 흡착 및 침전의 복합적인 메커니즘을 따르는 것을 확인하였으며, 이에 PSF500은 CaCO_3 를 주성분으로 한 천연폐자원으로서 친환경적인 수처리제로 이용 가능할 것으로 제안하였다.

제3장 실험재료 및 방법

제1절 오염토양

비소와 납, 구리, 아연 등이 포함된 오염토양은 경상북도 봉화군에 위치한 풍정광산 주변 토양에서 0~20 cm의 깊이로 토양을 채취하였고 이를 균질하게 섞었다. 이후 채취된 토양을 실험실에서 완전히 풍건시켰고, 모든 실험은 10 mesh (2 mm) sieve에 통과된 토양을 사용하였다.

1. 오염토양의 이화학적 특성 분석

오염토양은 이화학적평가를 위해 입도분석 및 토성(soil texture), 산도(pH), 전기전도도(EC), 유기물 함량(OM, organic matter), 양이온교환용량(Cation Exchange Capacity, CEC)등의 토양 이화학 성분 분석과 중금속 전함량 분석을 실시하였다 양이온교환용량(Cation Exchange Capacity, CEC)은 전체적인 토양 특성을 가장 잘 설명해주는 인자로 알려져 있으며, 토양이 가지고 있는 양이온을 교환할 수 있는 총량을 나타낸다. 일반적으로 CEC가 높은 토양일수록 양이온 및 양분 보유능이 커지므로, 작물의 성장에 필요한 영양소 주입량을 결정하는 중요한 요소이다.⁴⁵⁾ 토양의 화학적 특성 분석은 농촌진흥청 토양화학 분석법에 준하여 분석하였다. 채취한 시료는 풍건(air dried) 후 10 mesh (2 mm) sieve로 체거름 하여 사용하였다.⁹⁶⁾ 시료의 pH와 전기전도도(EC)는 1:5 H₂O법을 이용하여 pH meter (MP220, METTLER TOLEDO)와 EC meter(Conductivity Meter S230, METTLER TOLEDO)를 이용하여 측정하였다.⁸⁷⁾ 또한, 토양유기물함량(Soil organic matter, SOM)은 Walkley & Black법으로 하였고, Cation Exchange Capacity(CEC)는 Ammonium acetate법을 이용하였으며, 입도분포는 국립농업과학원의 토양 물리성 조사방법을 이용하여 측정하였다.⁹⁶⁾

2. 오염토양의 전함량 분석

오염토양의 전함량 분석은 토양오염공정시험기준²⁵⁾에 준하여 왕수 분해 (Aqua regia)를 실시하였다. 분석 항목은 비소(As), 납(Pb), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 총 4개 금속성분을 대상으로 하였다. 분석 전처리 과정은 풍건한 토양시료를 100 mesh (0.15 mm) sieve로 체질한 후 토양 시료 3 g에 추출 용액(HCl 21 mL와 HNO₃ 7 mL)을 넣은 후 2시간 정치하였다. 정치된 시료는 흑연 가열판(Block Heating Sample Preparation System, Ctrl-M Science)을 이용하여 105℃에서 2시간동안 가열하여 분해하였다. 분해된 시료는 Whatman No. 2 여과지로 여과한 후 100 mL Vol-flask에 0.5 M HNO₃으로 mess up 후 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, Perkin Elmer Optima 8300)를 이용하여 측정하였다.

제2절 안정화제

1. 안정화제의 종류 및 제조

안정화제는 주로 우리나라 서남해안에서 많이 생산되며, 기존 여러 연구에서 많이 사용하지 않았지만, 칼슘과 인을 많이 함유해 오염토양의 안정화에 효과가 것으로 사료되는 꼬막껍질(CS), 갑오징어뼈(GCB), 민어뼈(BCB) 및 불가사리(AA) 4가지 수산 폐자원을 대상으로 하였다.

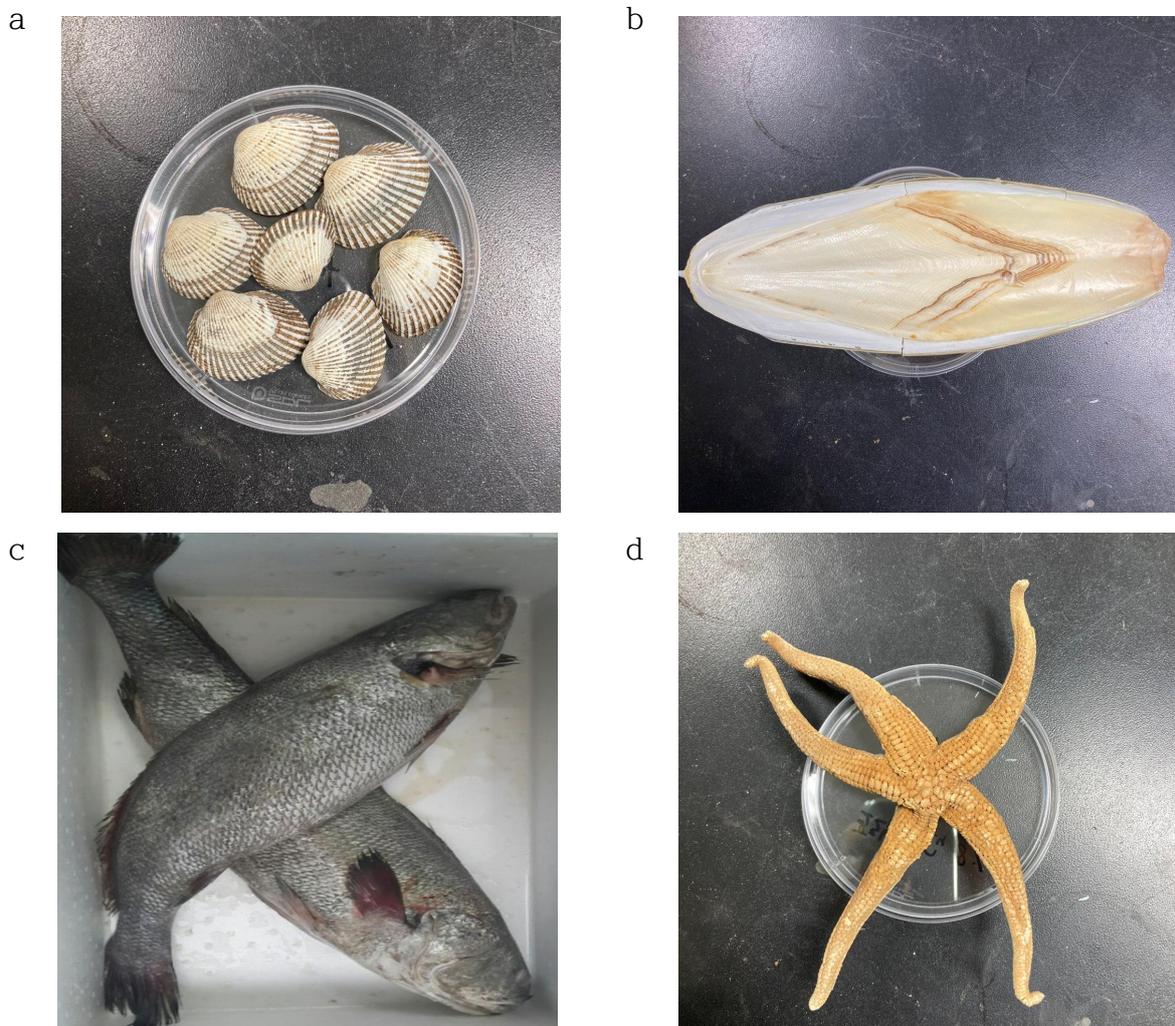


Fig. 4. Images of stabilization amendments (a: CS, b: GCB, c: BCB, d: AA).

가. 꼬막 껍질(Cockle Shell, CS)

꼬막은 새꼬막, 참꼬막, 피꼬막으로 나누어지며, 연간 1만 4천톤 정도가 생산되며 전국 최대 산지인 전라남도가 전국 생산량의 95% 정도를 차지하고 있다.¹⁹⁾

안정화제로 이용할 꼬막 껍질(Cockle Shell, CS)은 전남 보성산으로 새꼬막 껍질을 사용하였다. 꼬막 가공공장에서 나오는 껍질을 채취하여 남은 이물질 제거 후, 염분을 제거하기 위해 흐르는 물에서 표면을 세척하였고 3차 증류수(deionized water)를 사용해 수차례 세척하여 후드에서 완전히 건조시켰다.

건조시킨 꼬막 껍질은 분쇄 후 믹서에 갈아 10 mesh (2 mm)체와 20 mesh (0.85 mm)체를 겹쳐 10 mesh체를 통과한 것(CS-10)과 20 mesh체를 통과한 것(CS-20)으로 분리하여 실험에 사용하였다. 이후 분리·가공한 꼬막 껍질은 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 밀폐용기에 담아 데시게이터에 보관하여, 실험에 필요할 때에만 꺼내 사용하였다.

나. 갑오징어뼈(Golden Cuttlefish Born, GCB)

갑오징어의 우리나라 연간 어획량은 6,141 t이며, 전라남도해양수산과학원에 따르면 2018년 전남지역 갑오징어 생산량은 1,803 t으로 전국 생산량의 약 29%를 차지하고 있다.⁹⁸⁾

안정화제로 이용한 갑오징어뼈(Golden Cuttlefish Born, GCB)는 염분을 제거하기 위해 흐르는 물에서 표면을 세척하였고 3차 증류수(deionized water)를 사용해 다시 수차례 세척하여 후드에서 완전히 건조시켰다.

건조시킨 갑오징어뼈를 믹서에 갈아 10 mesh (2 mm)체와 20 mesh (0.85mm)체를 겹쳐 10 mesh체를 통과한 것(GCB-10)과 20 mesh체를 통과한 것(GCB-20)으로 분리하여 실험에 사용하였다. 이후 분리·가공한 갑오징어뼈는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 밀폐용기에 담아 데시게이터에 보관하여, 실험에 필요할 때에만 꺼내 사용하였다.

다. 민어뼈(Brown Croaker Bone, BCB)

민어는 우리나라 서·남해안 지역에서 주로 잡히며 2018년 기준 전남의 생산량은 약 1,537 t⁹⁹⁾으로 전국 생산량의 대부분을 차지한다.

안정화제로 이용한 민어뼈(Brown Croaker Bone, BCB)는 신안군 임자도 인근에서 잡힌 약 10 kg 정도의 민어를 회를 뜬 후 남은 등뼈를 끓는 물에 5분간 담근 후 이물질을 제거하여 등뼈의 마디 마디를 분리하였다. 염분을 제거하기 위해 흐르는 물에서 표면을 세척하였고 3차 증류수(deionized water)를 사용해 다시 수차례 세척하여 후드에서 완전히 건조시켰다.

건조시킨 민어뼈는 믹서에 갈아 10 mesh (2 mm)체와 20 mesh (0.85 mm)체를 겹쳐 10 mesh체를 통과한 것(BCB-10)과 20 mesh체를 통과한 것(BCB-20)으로 분리하여 실험에 사용하였다. 이후 분리·가공한 민어뼈는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 밀폐용기에 담아 데시게이터에 보관하여, 실험에 필요할 때에만 꺼내 사용하였다.

라. 불가사리(*Asterias Amurensis*, AA)

외래종인 불가사리는 어패류(굴, 바지락, 가리비 등)를 주로 먹기 때문에 조개류 양식 산업에 심각한 위협이 되고 있다. 이러한 외래종의 피해를 줄이기 위해 어부들은 수없이 많은 불가사리를 포획한다. 이렇게 잡힌 불가사리의 부적절한 폐기는 해안 지역의 자연환경 파괴를 초래한다. 이러한 불가사리의 재활용도를 높이기 위해 비료 용도¹⁰⁰⁾와 중금속 이온 제거 용도,¹⁰¹⁾ 불가사리를 이용한 산성 토양 개선⁹⁵⁾과 불가사리를 원료로 한 다공성 세라믹 소재의 중금속 흡착제 활용 가능성 등 다양한 연구가 진행되었다.¹⁰³⁾

안정화제로 이용한 아무르불가사리(*Asterias amurensis*, AA)는 우리나라 서남해안에 많이 존재하는 불가사리로 채취하여 염분을 제거하기 위해 흐르는 물에서 표면을 세척하였고 3차 증류수(deionized water)를 사용해 수차례 세척하여 후드에서 완전히 건조시켰다.

건조시킨 불가사리는 믹서에 갈아 10 mesh (2 mm)체와 20 mesh (0.85 mm)체를 겹쳐 10 mesh체를 통과한 것(AA-10)과 20 mesh체를 통과한 것(AA-20)으로

로 분리하여 실험에 사용하였다. 이후 분리·가공한 불가사리는 폴리프로필렌 (polypropylene, PP) 밀폐용기에 담아 데시게이터에 보관하여, 실험에 필요할 때에만 꺼내 사용하였다. 이후 분리·가공한 불가사리는 폴리프로필렌 (polypropylene, PP) 밀폐용기에 담아 데시게이터에 보관하여, 실험에 필요할 때에만 꺼내 사용하였다.

2. 안정화제 특성 평가

4가지 수산 폐자원인 꼬막껍질(CS), 오징어뼈(GCB), 민어뼈(BCB), 불가사리(AA)을 이용해 제조한 안정화제의 광물학적 특성과 무기산화물 형태 조사를 위한 X선 회절분석(XRD, X-ray diffraction)과 X선 형광분석(XRF, X-ray Fluorescence, ARLPERFORMX, Thermo Fisher)을 실시하였다.

제3절 안정화 효율 평가(용출실험)

1. 오염토양 안정화 처리 방법

50 g의 오염토양에 CS, GCB, BCB, AA를 10 mesh와 20 mesh로 구분하여 오염토양 대비 0~10% 투입한 후 안정화 효율을 평가하였다. 최 등⁸⁰⁾은 오염된 토양에 안정화제 주입비율을 각각 0, 2, 5, 7 및 10%(w/w) 비율로 첨가하였는데, 본 연구에서는 더욱 더 세밀하게 0, 2, 4, 6, 8 및 10%(w/w) 비율로 첨가하여 충분히 혼합한 후 증류수를 무게 대비 20% 첨가하여 연구를 진행하였다. 수분 첨가 후, 골고루 섞어 준 다음 대기 중의 이산화탄소로 인한 탄산화를 방지하고 수분함량 유지를 위해 plastic container에 넣어 밀봉하여 실온에서 보관하였다.

1주일 후에 안정화 진행 상황을 파악하기 위해 일부 토양을 분취하여 용출실험을 진행하였고, 4주간 양생이 끝난 샘플은 밀폐용기 덮개를 개방하고 후드에서 약 3~4일 동안 충분히 건조시킨 것을 다시 10 mesh 이하 크기로 분쇄하여 용출실험에 사용하였다. 안정화제별 오염토양 안정화처리 matrix는 Table 6과 같다.

문⁹²⁾과 최 등⁸⁰⁾의 선행 연구에서도 4주간의 양생을 실시하여 안정화 효율을 평가하였다.

Table 6. Treatment matrix (wt%)

Additive	Target Metals	size (mesh)	Period (week)	Additive injection(%)	water content(%)
CS	As			2	
GCB	Pb	10	1	4	
BCB	Cu	20	4	6	20
AA	Zn			8	
				10	

2. 토양 용출실험

1주일(7일) 및 4주일(28일) 습윤 양생한 후 안정화 처리된 토양은 Table 7과 같이 0.1 M HCl을 이용 단일 용출 실험을 진행한 후 안정화 효율을 평가 하였다.

토양 내 중금속의 이동성 또는 용출 함량을 조사하기 위한 여러 측정 방법들이 연구되어 이용되고 있다. 토양 내 중금속과 이온교환을 통한 추출 방법(0.01 M CaCl₂, 0.1 M NaNO₃, 1 M NH₄NO₃ 등), 유기산을 활용한 추출 방법(0.11 M HOAc, 1 M NH₄OAc 등), 무기산을 활용한 추출 방법(0.1 M HNO₃, 0.1 M HCl 등), 혼합 용출제를 활용한 추출 방법(EDTA-NH₄OAc, DTPA-CaCl₂, Mehlich 3 등)이 중금속의 이동성을 평가하는데 이용되고 있다.¹⁰⁴⁾

국내에서는 토양오염공정시험기준이 개정되기 전까지 무기산인 0.1 M HCl 용액을 사용하여 토양 내 중금속의 지구화학적 이동성(geochemical mobility)을 분석하였으며,¹⁰⁴⁾ 국외에서는 0.5 M HNO₃ 용액을 사용하여 토양 내에 잔존하는 중금속의 지구화학적 이동성을 분석하기도 하였다.¹⁰⁶⁾ 미국은 토양 내 중금속의 이동성과 확산성을 측정하기 위해 SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)와 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)를 사용하고 있다.¹⁰⁷⁾

본 실험에서는 TCLP 보다 더 혹독한 조건에서의 토양 안정화 효율을 평가하기 위해 Table 5와 같이 0.1 M HCl을 이용하여 용출시험을 진행하였다. 많은 선행연구에서도 0.1 M HCl을 이용하여 토양 내 안정화 효율을 평가하였다. 안정화의 효율은 아래와 같은 계산식을 적용하여 안정화 처리 전후 단일용출법에 의한 용출농도의 감소로 나타낼 수 있다.¹¹⁴⁾

$$\text{안정화효율(\%)} = \frac{(\text{오염토양의 용출농도} - \text{안정화 토양의 용출농도})}{\text{오염토양의 용출농도}} \times 100$$

추출된 모든 샘플은 원심분리기를 이용해 고액 분리한 후 0.45 μm 이하의 실린지 필터로 여과하였다. 여과된 용액은 ICP-OES를 이용해 분석하였고, 모든 데이터는 위 실험을 3회 이상 반복한 것의 평균값을 그래프에 표기하였다.

Table 7. Single extraction methods for evaluating the stabilization process

Extraction solution	Extraction method	Soil:liquid ratio	Reference
0.1 M HCl	30°C, 100 rpm, 1hr shaking	1:5	107)

제4절 SEM-EDX를 이용한 안정화 기작 규명

오염토양 내 안정화제 투입 후 비소, 납, 구리 및 아연 등에 대한 안정화 기작 규명은 FE-SEM(HITACHI, S-4800)-EDX(ISIS 910, Oxford)을 이용해 표면을 관찰하였다. SEM-EDX 분석은 안정화 효율이 가장 좋은 CS, GCB, BCB, AA 10 wt%로 안정화 처리하여 4주간 양생시킨 sample에 대하여 안정화 기작을 규명하였다.

제4장 결과 및 고찰

제1절 오염토양 특성

오염토양을 입도분석한 결과는 Table 8과 Fig. 5에 나타내었다. 주요 성분을 함량별로 살펴보면 모래 50.7%, 미사 30.0%, 점토 19.3%로 구성된 양토(loam soil)로 확인되었다. 우리나라 평균적인 토양 구성은 모래 41.7%, 미사 41.5%, 점토 16.8%이며, 토성별로는 전체 토양의 78.6%가 사양질(44.5%)과 식양질(34.1%)로 알려져 있다.¹⁰⁹⁾

Table 8. Physicochemical properties of the contaminated soil

Sand(%)	50.7
Silt(%)	30.0
Clay(%)	19.3
Texture	loam soil
pH	6.86
EC(dS/m)	0.53
Organic matter content(g/kg)	0.24
CEC(cmolc/kg)	9.70
Total Pb(mg/kg)	8,638.0
Total As(mg/kg)	3,982.5
Total Cu(mg/kg)	324.7
Total Zn(mg/kg)	908.7

pH는 중성인 6.86, EC 0.53 dS/m로 나타나 국내 농경지와 비슷한 수치(pH: 7.22, EC: 1 dS/m 이하)를 나타내었다.^{105,110)} 유기물함량의 경우 평균치(13 g/kg)에 비해 매우 낮은 0.24 g/kg으로 나타났다.¹¹⁰⁾

또한 CEC는 9.71 cmolc/kg으로 나타났는데, 이는 화산토를 제외한 우리나라 토양의 평균 CEC 값인 10 cmolc/kg 과 유사한 값을 나타내었다.⁴⁶⁾

토양 내 중금속 전함량을 살펴보면 납 8,638.0 mg/kg, 비소 3,982.5 mg/kg, 구리 324.7 mg/kg, 아연 908.7 mg/kg으로 납과 비소는 Table 2의 1, 2, 3지역 토양오염 우려기준 및 Table 3의 1, 2, 3지역 토양오염 대책기준을 모두 초과하였다.

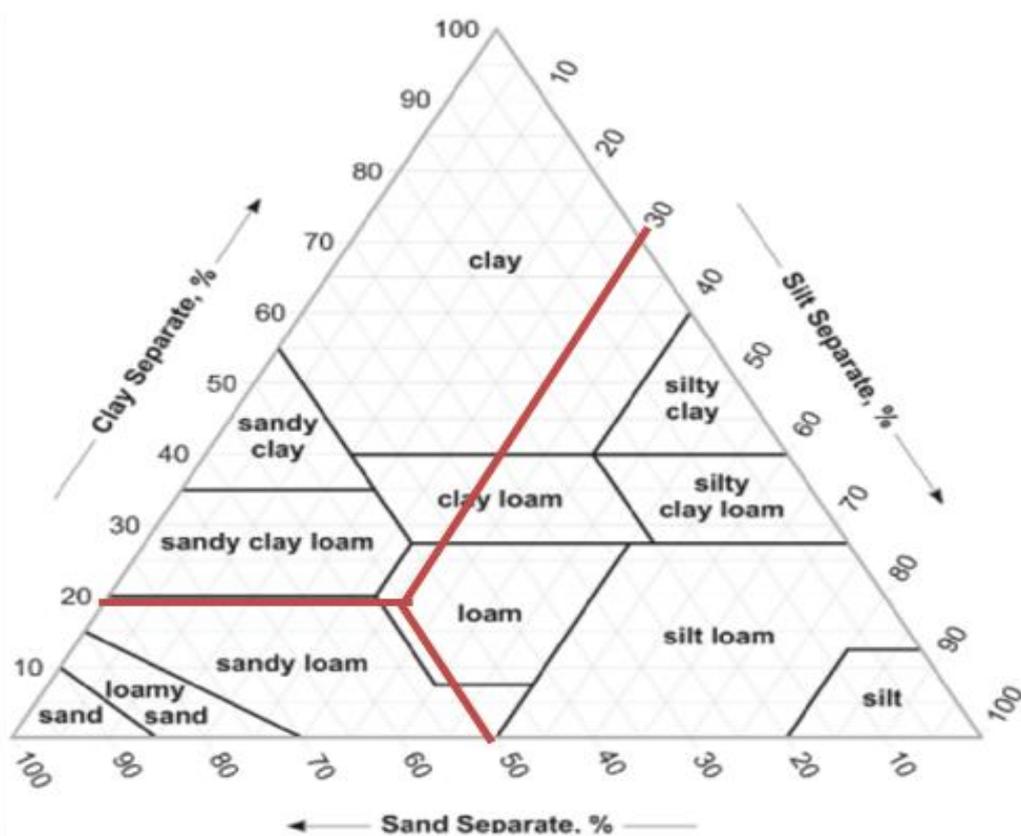


Fig. 5. Results of particle size analysis of contaminated soil.

Fig. 6은 풍정광산 토양의 XRD 분석 결과를 나타내었는데, SiO_2 를 주 성분으로 하는 Quartz의 주 피크는 $2\theta = 20.83, 26.63, 36.53, 50.13, 59.97$ 부근 등에서 나타났고, 39.45, 40.29, 42.43, 45.81, 54.87, 64.03, 67.75, 68.33 부근에서도 잔여 피크들이 나타났다. 또한, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 가 주 성분인 Albite의 주 피크는 $2\theta = 27.99$ 부근에 나타났으며, $2\theta = 35.19$ 부근에서 $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 가 주 성분인 Muscovite(백운모)의 주 피크가 나타났으며, 8.85, 18.73, 29.13, 61.79에서 잔여 피크들이 나타났다. 풍정광산 토양 성분 중 대부분은 Quartz (SiO_2)였으며, 일부 Albite와 Muscovite 성분으로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

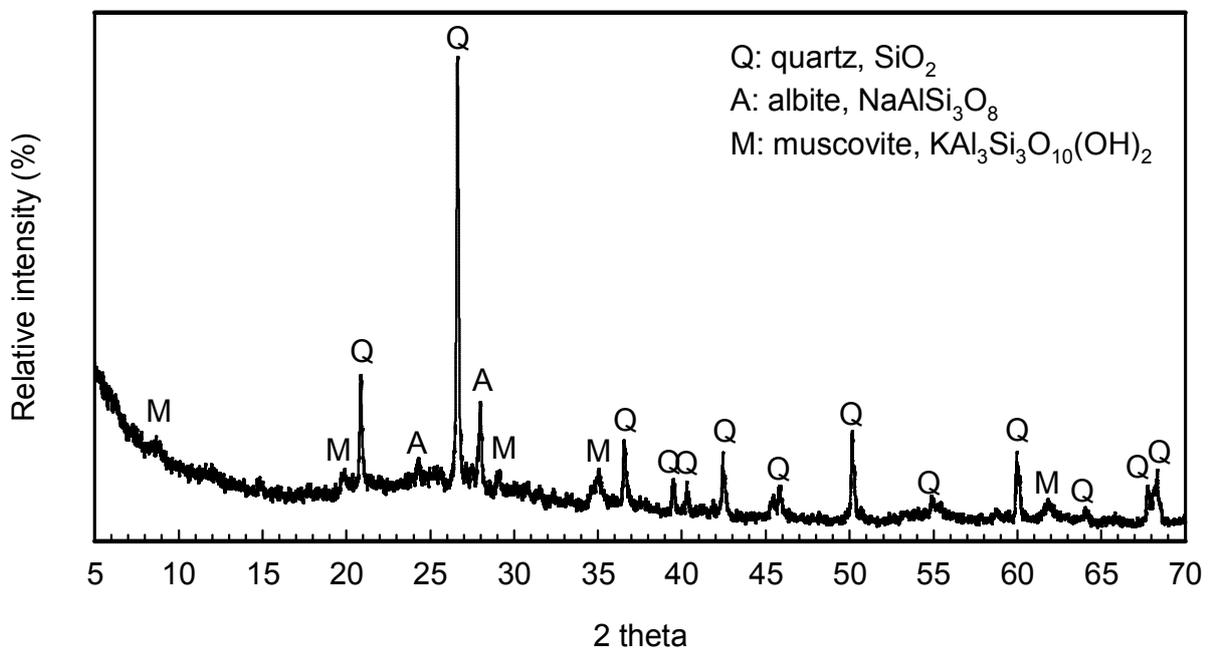


Fig. 6. XRD pattern for contaminated soil.

제2절 안정화제 특성

수산 폐자원인 꼬막껍질(CS), 오징어뼈(GCB), 민어뼈(BCB) 및 불가사리(AA)를 이용해 제조한 안정화제의 광물학적 특성과 무기산화물 형태 조사를 위한 XRF와 XRD 분석을 실시하였으며, Table 9와 Fig. 7~10에 나타내었다.

XRF를 이용한 무기산화물 분석결과를 보면 CS, GCB, BCB 및 AA는 CaO가 각각 98.7%, 99.0%, 67.1%, 81.3%로 나타났다. 이와 같은 결과는 민어뼈(BCB)를 제외하고는 기존 달걀껍질(egg shell), 굴껍질(oyster shell) 등 석회질 폐자원의 주 구성성분과 유사하였다.^{16,17)} CS에서는 Na₂O, GCB에서는 SrO가 다른 안정화제보다 높은 비율을 나타냈다.

Mohamad 등¹¹¹⁾의 연구에서도 CS의 CaO 함량이 97.57% 이며, 미량의 MgO, P₂O₅, SO₃, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, SrO, Cl, ZrO₂, Cr₂O₃, CuO, MnO, NiO 및 MoO₃가 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한, Nujid 등¹²⁶⁾의 연구에서 꼬막껍질은 99% CaO를 함유하고, 칼슘(Ca) 원소가 풍부하다고 하였는데, 본 연구의 함량과 유사한 결과를 나타냈다. 민어뼈(BCB)는 인(P) 성분이 많아 P₂O₅가 30.9%로 CaO에 이어 아주 높은 주 성분으로 나타났다.

XRD 분석 결과 꼬막껍질(CS)과 갑오징어뼈(GCB)는 모든 피크가 Aragonite (CaCO₃) 성분으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었고, XRF 분석 결과와도 일치하는 경향을 보였다. 이는 Hussein 등¹¹²⁾과 Tiandho 등⁸⁷⁾이 꼬막껍질에 대한 XRD 분석 결과 대부분의 피크가 CaCO₃ 성분으로 이루어 졌음을 보여주는 연구와도 유사한 경향을 보였다. 민어뼈(BCB)의 경우는 chlorapatite (Ca₅(PO₄)₃Cl) 성분 피크가 주로 나타났는데, 이는 동물뼈를 재활용하여 Cu(II) 제거 연구¹¹³⁾ 및 폐 소뼈를 이용한 토양 내 중금속 안정화 처리 연구⁹³⁾ 결과에서 나타난 것과 같이 동물뼈에서 주로 나타나는 hydroxylapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) 성분과는 약간 다른 경향을 보여 생선뼈와 동물뼈의 차이점을 확인할 수 있었다. 불가사리(AA)의 경우는 탄산(CO₃²⁻) 성분이 칼슘(Ca) 및 마그네슘(Mg)과 결합된 형태인 calcite((Ca, Mg)CO₃) 피크가 대부분을 차지하였다.

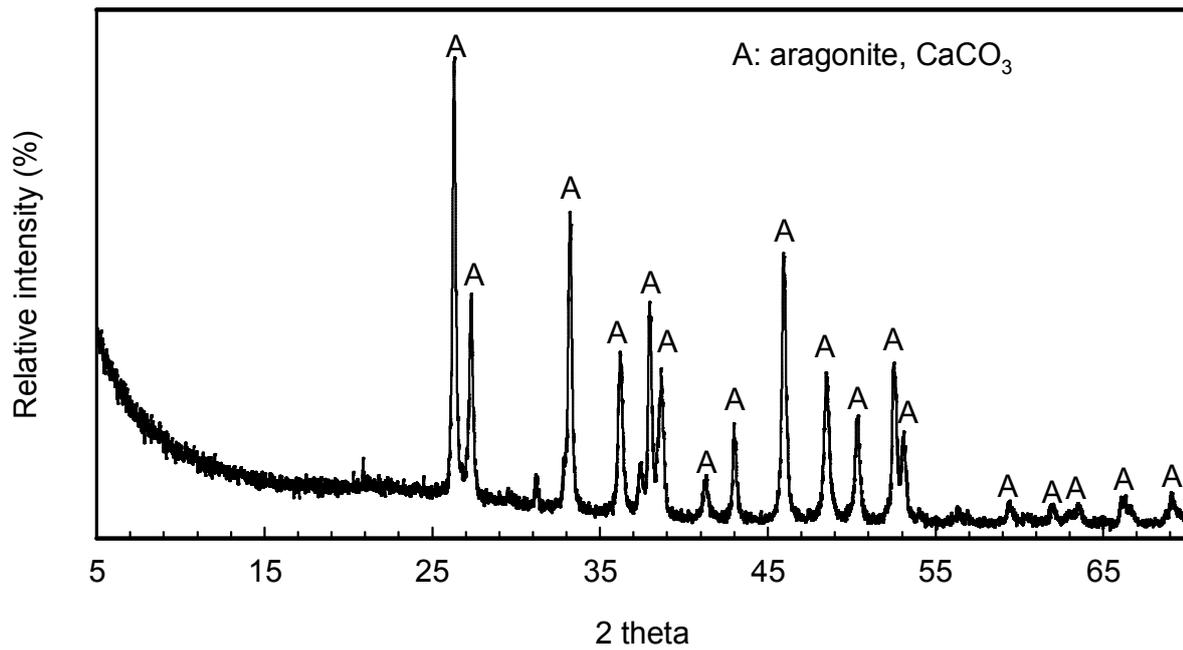


Fig. 7. XRD pattern for CS.

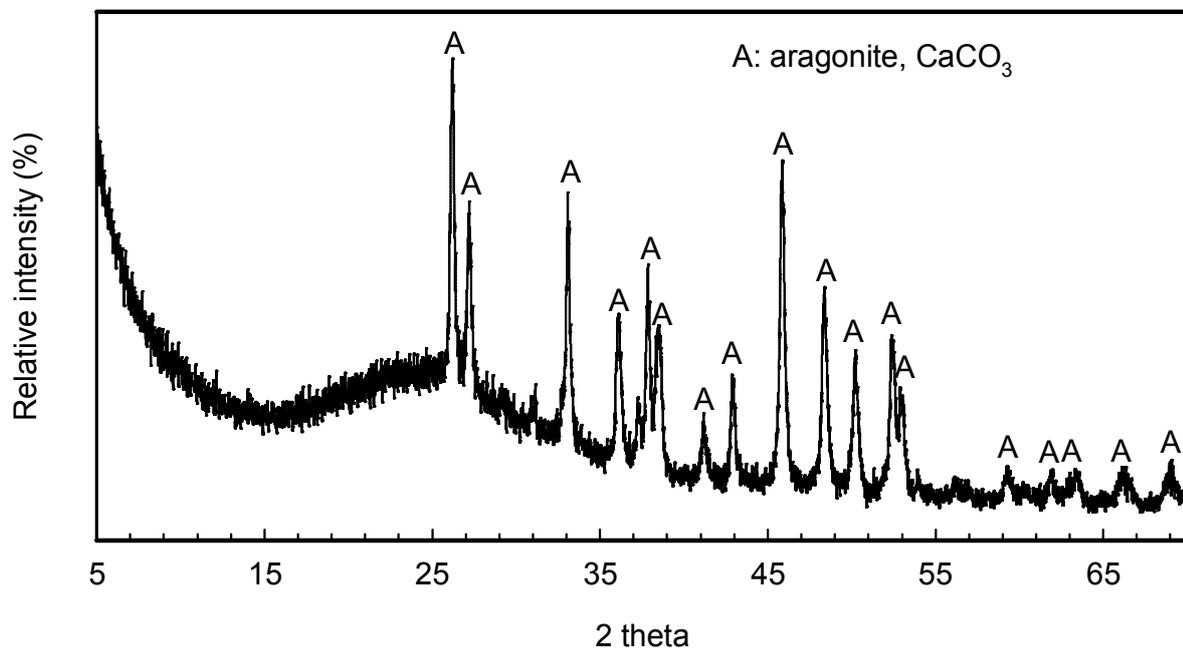


Fig. 8. XRD pattern for GCB.

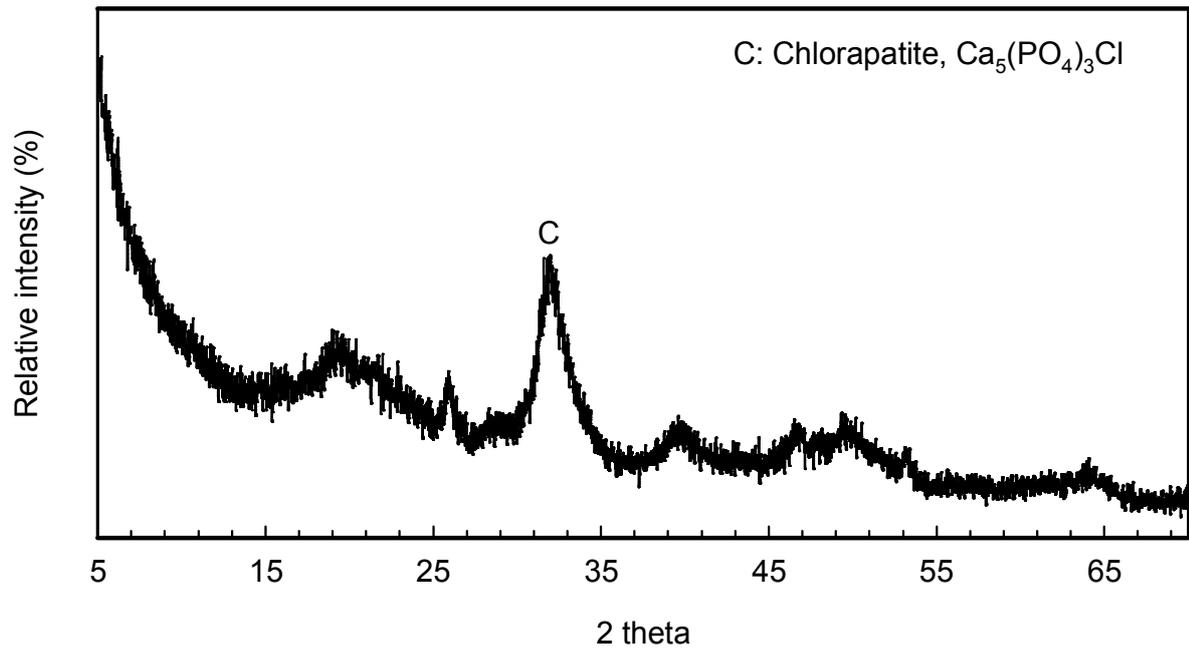


Fig. 9. XRD pattern for BCB.

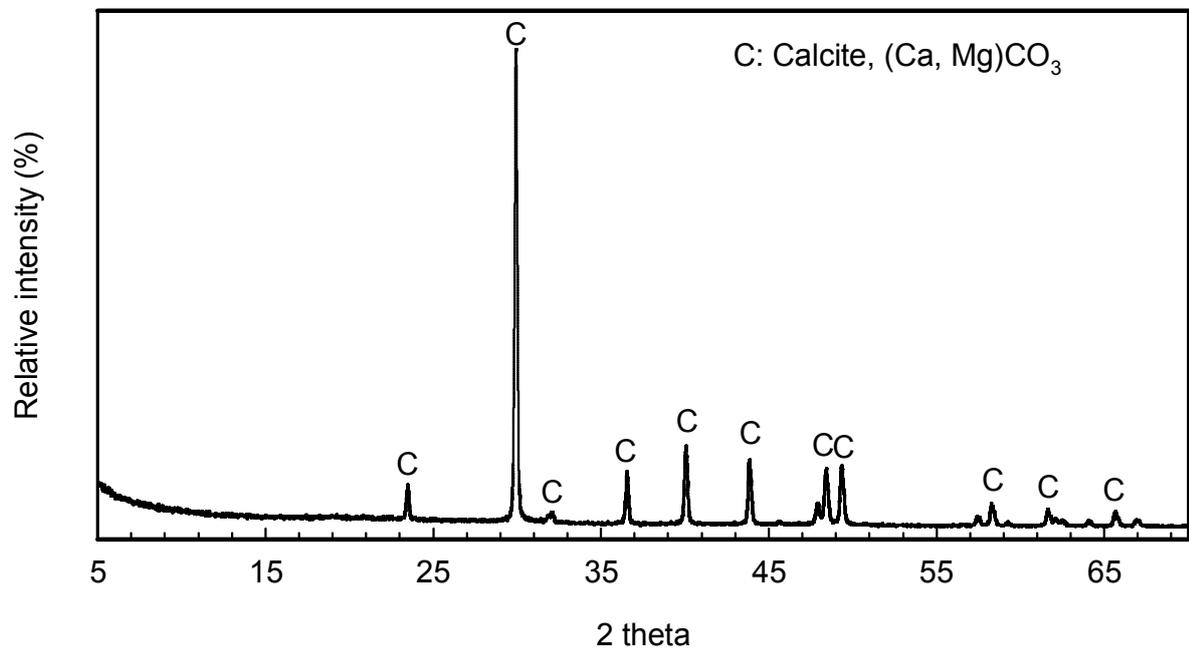


Fig. 10. XRD pattern for AA.

Table 9. Major chemical composition of CS, GCB, BCB and AA (wt%)

Component	CS	GCB	BCB	AA
CaO	98.7	99.0	67.1	81.3
SO ₃	0.03	0.02	0.06	4.13
Na ₂ O	0.93	0.12	0.02	2.10
MgO	–	–	0.52	7.04
WO ₃	0.11	–	0.37	1.05
SrO	0.28	0.57	0.15	0.20
Fe ₂ O ₃	0.12	0.02	0.11	0.13
Co ₂ O ₃	0.01	–	0.07	0.03
P ₂ O ₅	0.04	0.10	30.9	0.68
SiO ₂	0.37	0.03	0.49	0.26
Cl	0.01	0.04	–	2.24
Al ₂ O ₃	0.17	0.01	0.06	0.10
MnO	0.03	–	–	–

제3절 안정화 효율 평가

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 추출할 수 있어 안정화 효율 평가에 적용할 수 있는 방법 중 하나이다.¹⁰⁸⁾

수산 폐자원을 이용해 제조한 안정화제 4종류 꼬막껍질(CS), 갑오징어뼈(GCB), 민어뼈(BCB) 및 불가사리(AA)를 오염토양에 적용하여 안정화제 종류에 따른 효율 평가 및 비소 및 중금속의 항목별 안정화 효율을 평가하였다.

1. 안정화제 종류에 따른 안정화 효율

가. 꼬막껍질(CS)

(1) 양생기간에 따른 안정화 효율

Table 10은 꼬막껍질(CS)을 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 CS-10 안정화제를 2~10%를 넣은 후 1주일 후 처리효율을 살펴보면, 초기농도(Control) 19.3 mg/kg에서 점차 감소하여 10% CS-10을 넣은 시료는 10.5 mg/kg을 나타내 45.4%의 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 CS-10 10%에서 9.1 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 53.0%의 처리효율을 보였는데 1주에 비해 처리효율이 7.6% 정도 증가하였다.

Pb의 경우는 1주일 후 초기농도(Control) 678.9 mg/kg에서 점차 감소하여 10% CS-10을 넣은 시료는 452.1 mg/kg을 나타내어, 33.4%의 처리효율을 보였다. 4주 후에는 CS-10 10%에서 327.4 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 53.0%의 처리효율을 보였다. 1주와 4주 모두 유사한 안정화 경향을 보였다.

Cu의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 15.1 mg/kg에서 점차 감소하여 10% CS-10을 넣은 시료는 10.8 mg/kg을 나타내 28.4%의 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 CS-10 10%에서 초기 농도(15.5 mg/kg)에 비해 44.6% 처리효율을 보였다. 1주보다 4주 후에 16.2%의 처리효율 증가가 있었다. 1주와 4주 모두 Pb과 같은 유사한 경향성을 보였다.

Zn의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 33.7 mg/kg에서 점차 감소하여 10% CS-10을 넣은 시료는 22.5 mg/kg을 나타내 33.4%의 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 CS-10 10%에서 19.6 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 42.4%의 처리효율을 보였다.

꼬막껍질(CS)을 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 이용해 1주일 경과 후 중금속 처리효율은 As>Pb≈Zn>Cu 순으로 나타났다. 4주 경과 후의 중금속 처리효율은 Pb≈As>Cu>Zn 순으로 안정화 효율이 높게 나타났다.

최 등⁸⁰⁾은 칼슘이 주성분인 석회 형태의 안정화제를 주입량에 따라 오염토양에 적용하여 28일간 양생 후 중금속 용출특성을 연구한 결과, Pb, Cu, Cd 모두 양생 기간이 길수록 포졸란 반응에 의해 안정화 효율이 높아졌음을 확인하였는데, 꼬막껍질도 칼슘이 주성분으로 포졸란 반응에 의해 양생기간이 길어질수록 중금속의 안정화 효율이 증가함으로써 최 등의 연구와 유사한 결과를 얻었다.

Table 10. Arsenic and heavy metals leachability for the control and CS-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	19.3	19.3	678.9	696.4	15.1	15.5	33.7	34.1
2 %	17.2	16.0	613.1	577.9	14.6	14.3	30.6	30.5
4 %	13.3	11.3	557.6	538.6	14.6	13.7	31.3	31.4
6 %	9.7	10.0	506.1	445.5	9.9	9.6	26.0	26.0
8 %	8.7	9.2	473.8	439.7	8.6	9.7	25.0	24.1
10 %	10.5	9.1	452.1	327.4	10.8	8.6	22.5	19.6

Table 11은 꼬막껍질(CS)을 20 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 19.3 mg/kg에서 점차 감소하여 6% CS-20에서 90% 이상의 효율을 보였다. 10% CS-20을 넣은 시료는 1.6 mg/kg을 나타내 91.9%의 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 CS-20 10%에서 1.5 mg/kg을 보여, 92.4%의 처리효율을 나타냈다.

Pb의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 678.9 mg/kg에서 감소하여 6% CS-20에서 80% 가까이 처리되었으며, 10% CS-20을 넣은 시료는 2.3 mg/kg을 나타내 99.7%의 처리효율을 보였다. 4주 후에는 CS-20 10%에서 0.8 mg/kg 농도를 나타내 99.9%의 안정화 효율을 보였다.

Cu의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 15.1 mg/kg에서 감소하여 6% CS-20에서 95% 이상, 4주 후에도 6% CS-20에서 98.6% 효율을 보였다.

Zn의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 33.7 mg/kg에서 점차 감소하여 10% CS-20을 넣은 시료는 4.6 mg/kg을 나타내 86.4%의 안정화 효율을, 4주 후에는 CS-20 10%에서 0.9 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 97.5%의 처리효율을 보였다.

꼬막껍질(CS) 20 mesh를 이용해 1주일 경과 후 안정화 효율은 Pb>Cu>As>Zn 순으로 나타났다. 4주 경과 후 안정화 효율은 Pb>Cu>Zn>As 순으로 나타났고, 모든 항목에서 90% 이상의 높은 안정화 효율을 보였다. CS-10 보다 CS-20이 비표면적 증가에 의한 처리효율이 훨씬 크다는 것을 알 수 있었다.

이¹¹⁴의 연구에 따르면 안정화 처리된 중금속 오염토양의 안정화 기작은 pH 상승에 따른 중금속의 침전 또는 공침에 의한 안정화, 금속산화물에 의한 흡착을 주요 기작이라 하였으며, 본 연구와 같이 4주일간 안정화 처리한 오염토양에서 중금속의 안정화 효율이 높게 나타났다.

Table 11. Arsenic and heavy metals leachability for the control and CS-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	19.3	19.3	678.9	696.4	15.1	15.5	33.7	34.1
2 %	16.3	11.0	522.4	459.1	12.8	10.9	27.3	25.6
4 %	9.2	5.1	332.0	197.3	9.0	6.2	22.4	17.5
6 %	1.9	1.8	15.0	4.3	0.6	0.2	12.9	9.3
8 %	1.6	1.7	3.3	0.8	0.3	0.3	6.5	3.1
10 %	1.6	1.5	2.3	0.8	0.4	0.2	4.6	0.9

(2) 입자크기별 안정화 효율

Fig. 11~14는 꼬막껍질(CS) 안정화제 10 mesh와 20 mesh를 단계적으로 2~10%를 넣어 1주일 양생 후 처리효율을 비교하였다.

As는 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도에 비해 CS-10 10%에서 45.4%의 처리효율로 다른 중금속들에 비해서 높은 처리효율을 나타냈으며, 20 mesh를 적용한 결과 CS-20 6%에서 1.9 mg/kg으로 90% 이상, CS-20 10%에서 91.9%의 높은 처리 결과를 보였다.

Pb의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 696.4 mg/kg에 비해 CS-10 10%에서 33.4%의 낮은 처리효율을 나타냈지만, 20 mesh를 적용한 결과 CS-20 6%에서 97.8%, CS-20 10%에서 99.7%의 높은 처리 결과를 보였다.

Cu의 경우에도 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도에 비해 CS-10 10%에서 28.4%의 낮은 처리효율을 나타냈지만, 20 mesh를 적용한 결과 CS-20 6%에서 94%, CS-20 10%에서 97.7%의 높은 처리 결과를 보였다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 33.7 mg/kg에 비해 CS-10 10%에서 22.5 mg/kg을 나타내 처리효율이 높지 않았지만, 20 mesh를 적용한 결과 CS-20 10%에서 86.4%를 나타내었다.

이를 통해 모든 항목에서 10 mesh에 비해 20 mesh를 적용하는 것이 훨씬 더 높은 처리효율을 가지는 것을 볼 수 있었다.

Mohamed⁹⁷⁾ 등이 꼬막껍질과 시멘트 분말을 혼합하여 납으로 오염된 토양에 안정화/고형화 공법을 적용한 후 납의 용출 특성을 연구한 결과 납의 농도가 99% 감소하였는데, 이러한 결과는 본 연구의 꼬막껍질을 이용한 결과와 매우 유사한 처리효율을 나타내었다. 꼬막껍질은 중금속으로 오염된 토양을 개선하고, 지속 가능한 알칼리계 안정화제로써 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

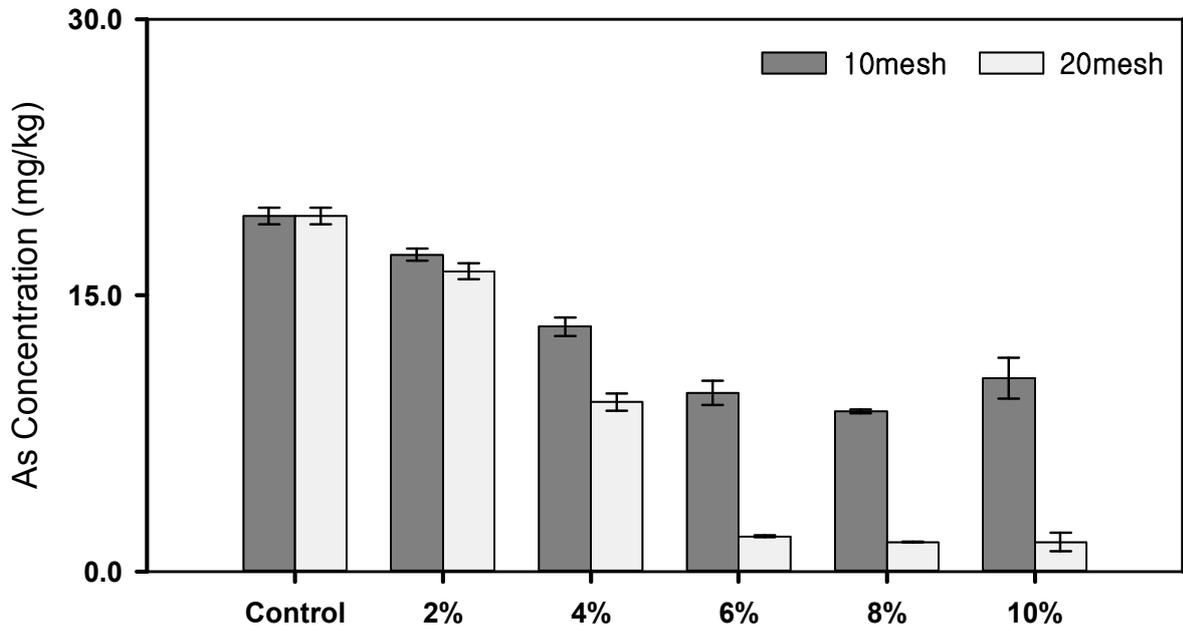


Fig. 11. Leachability of As for CS treated samples after 1 week of curing.

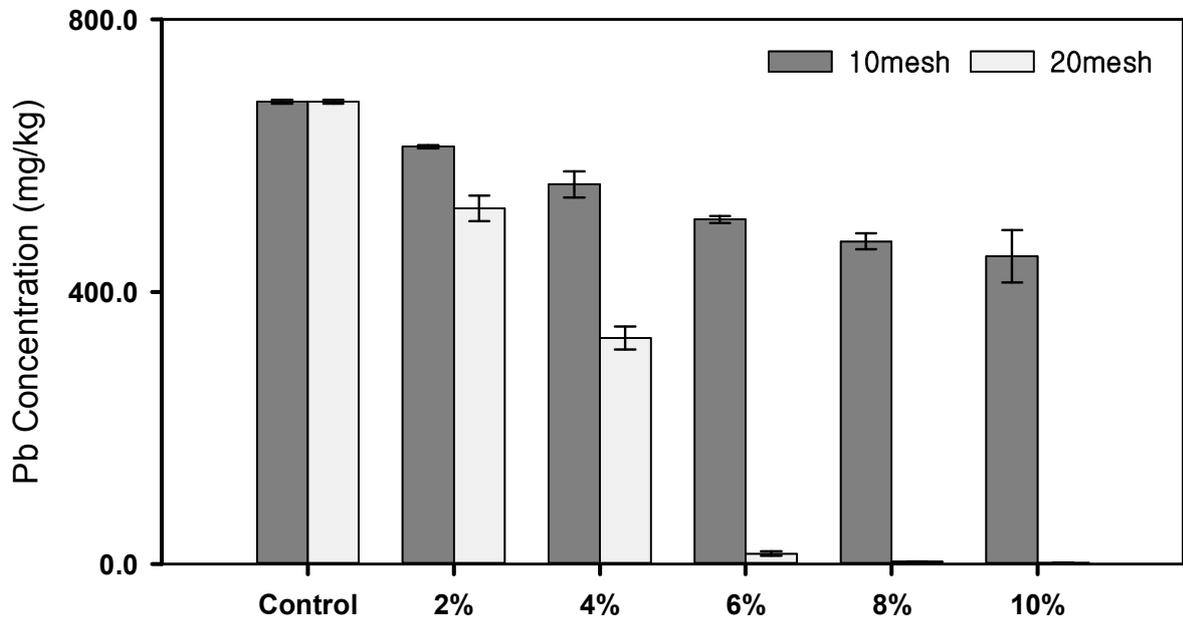


Fig. 12. Leachability of Pb for CS treated samples after 1 week of curing.

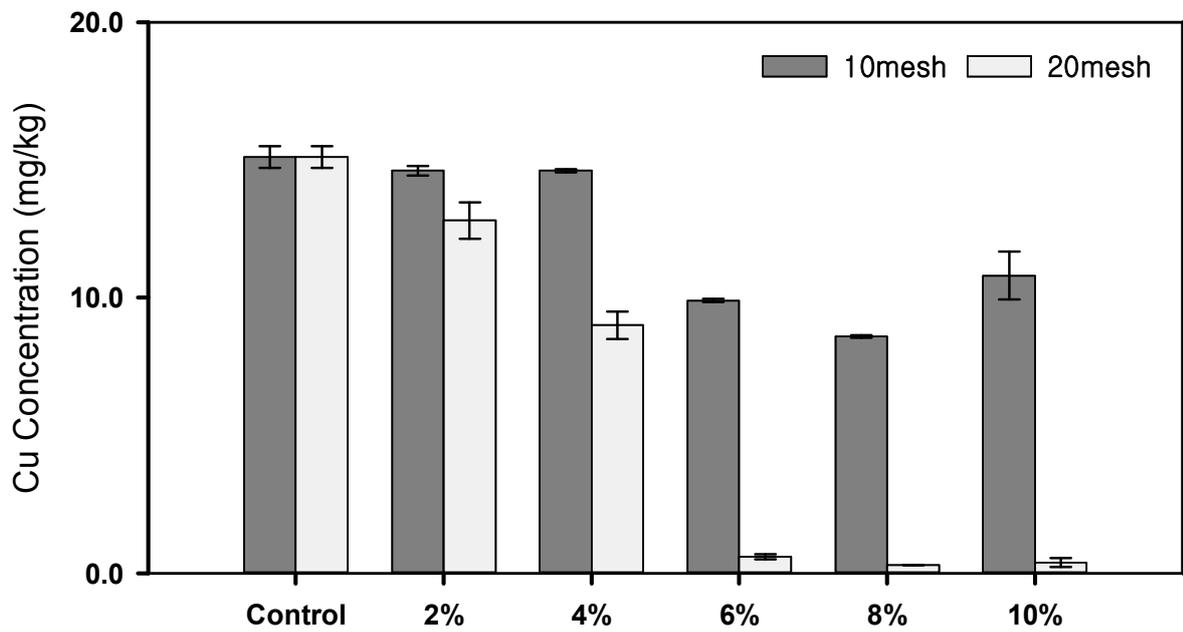


Fig. 13. Leachability of Cu for CS treated samples after 1 week of curing.

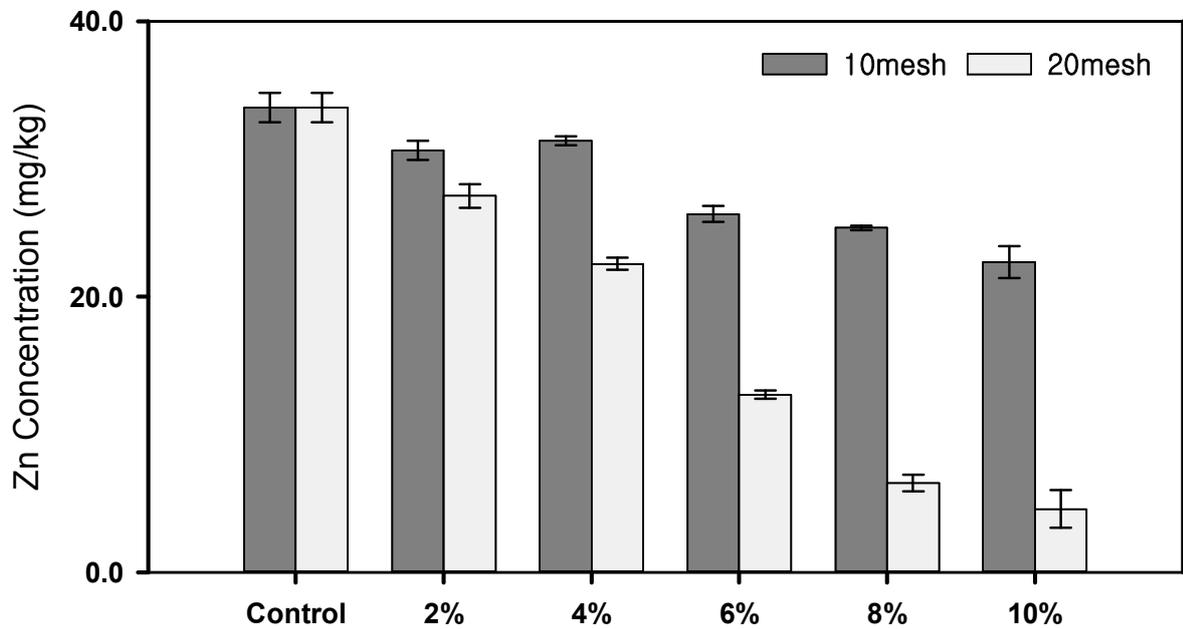


Fig. 14. Leachability of Zn for CS treated samples after 1 week of curing.

Fig. 15~18은 꼬막껍질(CS) 안정화제 10 mesh와 20 mesh를 단계적으로 2~10%를 넣어 4주일 양생 후 처리효율을 비교하였다.

As는 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 19.3 mg/kg에 비해 CS-10 10%에서 9.1 mg/kg을 나타내 53.0%의 처리효율로 다른 중금속들에 비해서 높은 처리효율을 나타냈으며, 20 mesh를 적용한 결과 CS-20 10%에서 1.5 mg/kg 으로 92.4%의 높은 처리 결과를 보였다.

Pb의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 696.4 mg/kg에 비해 CS-10 10%에서 53.0%의 처리효율을 나타냈지만, 20 mesh를 적용한 결과 초기 농도에서 점차 감소하다가 CS-20 6%에서 급격히 감소하여 CS-20 10%에서 99.9%의 높은 처리 결과를 보였다.

Cu의 경우에도 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도에 비해 CS-10 10%에서 44.6%의 낮은 처리효율을 나타냈지만, 20 mesh를 적용한 결과 CS-20 10%에서 98.6%의 높은 처리 결과를 보였다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 34.1 mg/kg에 비해 CS-10 10%에서 42.4%의 처리효율을 보였지만, 20 mesh를 적용한 결과 CS-20 10%에서는 97.5%의 높은 처리 결과를 보였다.

종합적으로 꼬막껍질(CS) 안정화제를 이용한 비소 및 중금속 처리효율은 모든 항목에서 10 mesh에 비해 20 mesh를 적용하는 것이 훨씬 더 높은 처리효율을 가지는 것을 알 수 있었다.

따라서 CS를 이용한 오염토양의 안정화는 양생기간 보다는 입자 크기에 대한 안정화 효과를 고려하여 판단하는게 중요하다고 사료된다.

Islam 등⁸⁶⁾은 소성된 꼬막껍질 5%를 광산 광미 토양에 적용하여 28일 안정화 후 0.1 M HCl로 추출한 결과 Cd, Pb, Zn은 각각 85%, 85%, 91%까지 감소한 결과를 얻었다. 본 연구에서도 4주간 양생 후 대부분의 중금속에 대해 높은 처리효율을 나타내었다. 따라서 꼬막껍질은 광산토양의 효과적인 중금속 안정화를 위한 저비용 알칼리계 안정화제로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

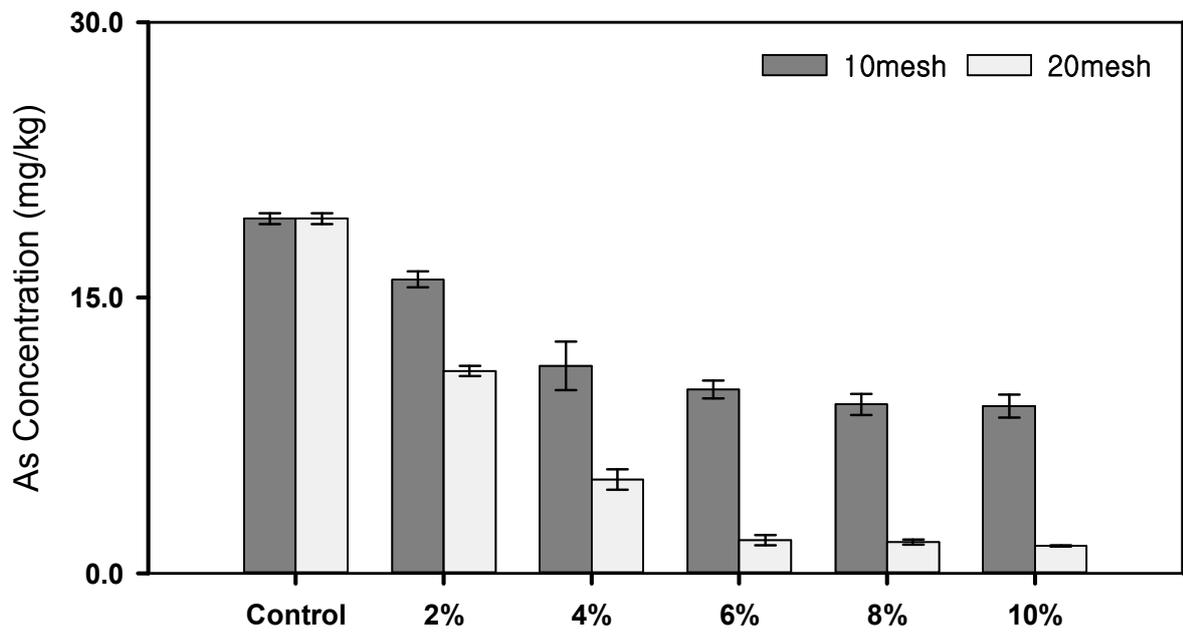


Fig. 15. Leachability of As for CS treated samples after 4 weeks of curing.

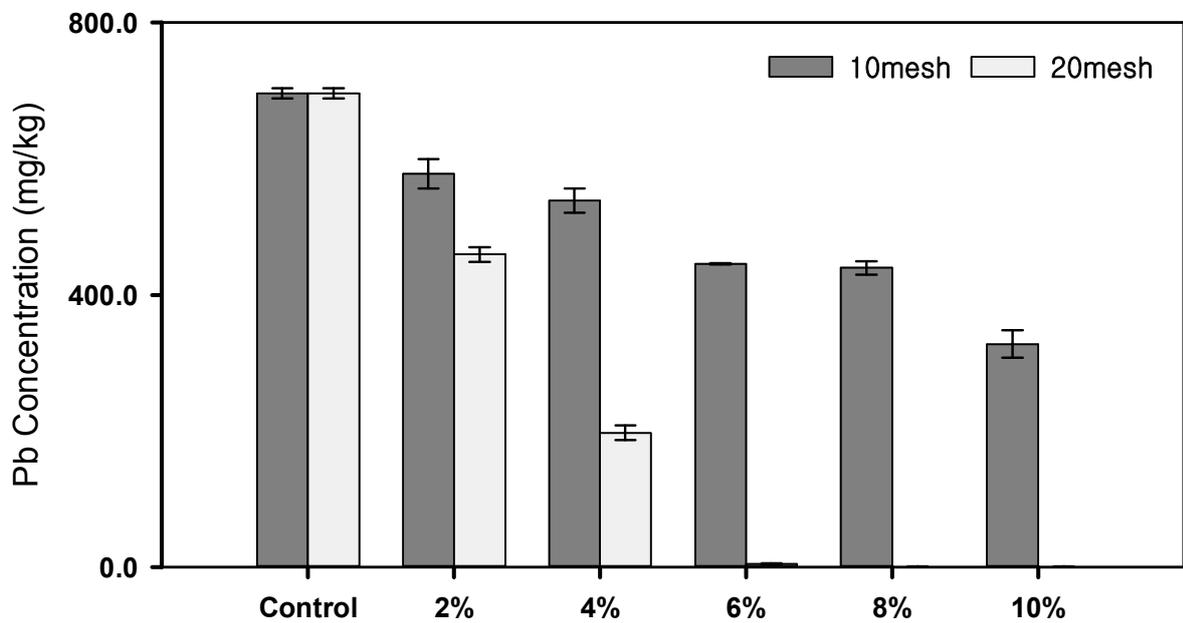


Fig. 16. Leachability of Pb for CS treated samples after 4 weeks of curing.

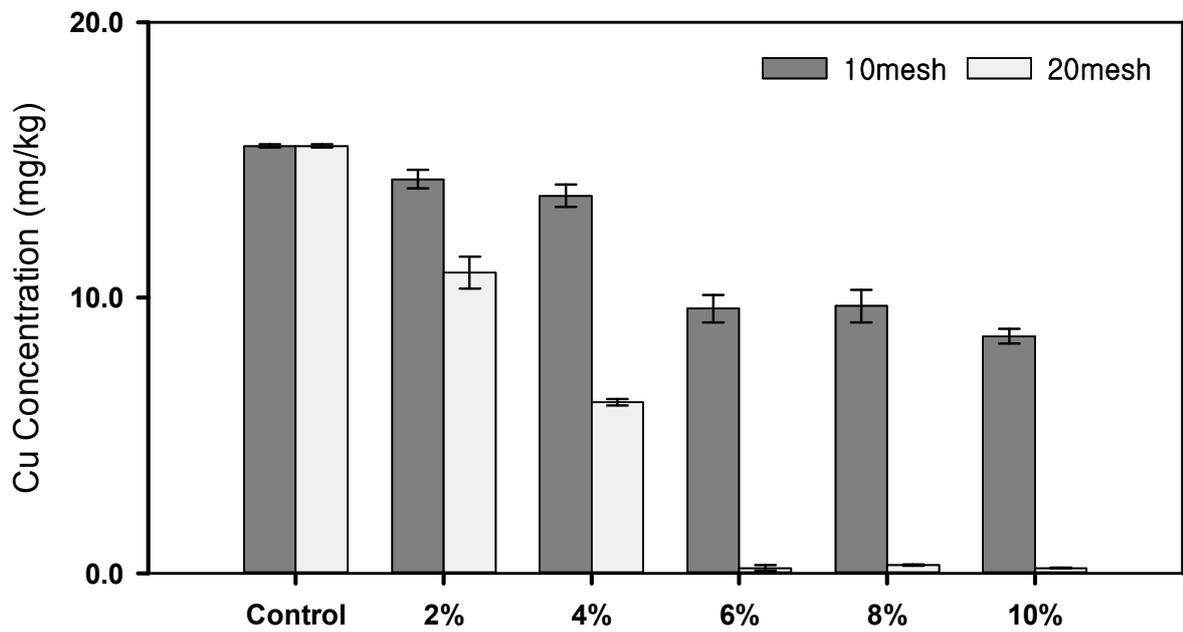


Fig. 17. Leachability of Cu for CS treated samples after 4 weeks of curing.

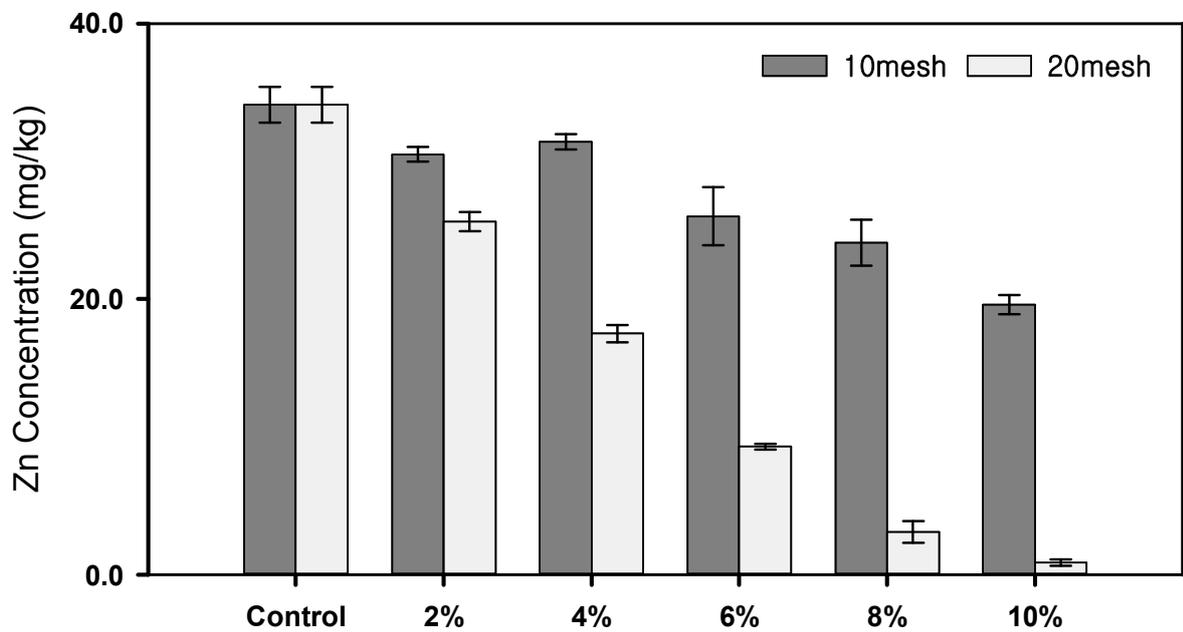


Fig. 18. Leachability of Zn for CS treated samples after 4 weeks of curing.

나. 갑오징어뼈(GCB)

(1) 양생기간 따른 안정화 효율

Table 12는 갑오징어뼈(GCB)를 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 20.4 mg/kg에서 점차 감소하여 GCB-10 10% sample에서 13.5 mg/kg을 나타내 33.9%의 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 GCB-10 10%에서 10.4 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 52.9%의 처리효율을 보였는데 1주에 비해 처리효율이 19% 증가하였다.

Pb의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 709.6 mg/kg에서 감소하여 GCB-10 10%는 446.7 mg/kg으로 37.1%의 처리효율을 보였으며, 4주 후에는 GCB-10 10%에서 296.8 mg/kg을 보여 52.2%의 효율을 나타내었다.

Cu의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 16.1 mg/kg에서 점차 감소하여 10% GCB-10을 넣은 시료는 12.5 mg/kg으로 22.3%의 아주 낮은 처리효율을 나타냈는데, Pb에 비해서도 현저하게 낮은 처리효율을 보였다. 4주 후에는 GCB-10 10%에서 40%의 처리효율로 1주에 비해서는 90% 이상이 증가하였다.

Zn의 경우 1주일 후 10% GCB-10을 넣은 시료는 초기 농도(Control) 33.2 mg/kg에 비해 30%가 처리되었으며, 4주 후에는 초기 농도(Control) 35.0 mg/kg에서 점차 감소하여 GCB-10 10%에서 21.7 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 38.1%의 처리효율을 보였는데 1주에 비해 처리효율이 8.1%만이 증가하였다.

갑오징어뼈(GCB) 10 mesh 안정화제를 이용한 1주차 중금속 처리효율은 Pb>As>Zn>Cu, 4주차(28일) 중금속 처리효율은 As>Pb>Cu>Zn 순으로 안정화 효율이 높게 나타났다.

Pathompong 등⁸⁹⁾은 소성한 갑오징어뼈를 생체 흡착제로 사용하여 수용액 상에서 Pb의 제거특성을 연구한 결과 CaCO₃는 Pb 흡착 공정의 주요 인자이지만, 탄화 공정을 통해 흡착 능력과 흡착 속도를 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 이 연구를 통해 갑오징어뼈가 낮은 처리비용과 신속하고 높은 흡착력으로 중금속 처리에 사용이 가능할 것으로 판단하였다.

Table 12. Arsenic and heavy metals leachability for the control and GCB-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	20.4	22.0	709.6	620.4	16.1	15.3	33.2	35.0
2 %	20.3	18.9	628.9	526.0	15.7	13.4	30.2	28.7
4 %	16.9	12.8	534.5	351.7	14.8	10.5	28.4	26.8
6 %	16.7	11.6	533.8	300.7	14.4	9.7	28.4	24.8
8 %	16.7	11.5	515.7	296.6	14.3	9.4	26.9	21.9
10 %	13.5	10.4	446.7	296.8	12.5	9.2	23.2	21.7

Table 13은 갑오징어뼈(GCB)를 20 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 20.4 mg/kg 에서 점차 감소하여 10% GCB-20에서는 11.3 mg/kg 으로 44.5%의 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 GCB-20 10%에서 1.0 mg/kg 으로 초기 농도에 비해 95.2%의 처리효율을 보였다.

Pb의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 709.6 mg/kg 에서 점차 감소하여 GCB-20 10%에서는 420.3 mg/kg으로 40.8%의 처리효율을 나타냈으며, 4주 후에는 GCB-20 4%에서 급격히 농도가 감소하여 38.2 mg/kg을 나타냈으며, GCB-20 10%에서 초기 농도에 비해 99.9%의 높은 처리효율을 보였다.

Cu의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 16.1 mg/kg 에서 점차 감소하여 10% GCB-20을 넣은 시료는 11.3 mg/kg 으로 30.1%의 처리효율을 나타냈는데, Pb보다 10% 정도 낮은 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 GCB-20 10%에서 0.2 mg/kg 으로 98.6%의 높은 처리효율을 나타냈다.

Zn의 경우 1주일 후 10% GCB-20을 넣은 시료는 초기 농도 33.2 mg/kg 대비 41%가 감소하였으며, 4주 후에는 GCB-20 10% 에서 1.3 mg/kg 으로 96.4%의 처리효율을 나타내었다.

갑오징어뼈를 20 mesh로 분쇄한 안정화제를 이용해 1주일 경과 후 중금속 안정화 효율은 As>Zn>Pb>Cu 순으로 나타났다. 4주 경과 후 중금속 안정화 효율은 Pb>Cu>Zn>As 순으로 나타났으며, 모두 95% 이상의 높은 안정화 효율을 나타냈다.

갑오징어뼈를 이용한 As 및 Pb, Cu, Zn 으로 오염된 토양의 안정화는 입자크기를 작게 하여 비표면적을 넓혀주고 양생기간을 4주 정도 길게 해주는 것이 안정화 효율 향상에 매우 효과적임을 알 수 있었다.

방 등⁹⁰⁾은 갑오징어뼈를 이용한 중금속의 흡착 특성 연구에서 침출수, 도금폐수 처리는 갑오징어뼈 첨가량이 많고, 접촉시간이 길수록 중금속 제거효율이 높아지는 결과를 보였다. 제거효율은 Pb 92.8~99.9%, Cu 51.4~97.4%, Mn 18.0~62.2%, Cd 36.8~93.0%, Cr 70.8~99.1% 및 Fe 87.2~99.3%로 나타나 폐수 처리 공정에 있어 갑오징어뼈의 이용 가능성을 확인하였다.

Table 13. Arsenic and heavy metals leachability for the control and GCB-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	20.4	22.0	709.6	620.4	16.1	15.3	33.2	35.0
2 %	19.3	13.7	630.2	316.9	15.3	8.7	30.0	20.7
4 %	16.2	4.3	530.7	38.2	13.7	1.6	25.9	11.6
6 %	13.2	2.0	448.2	1.6	12.2	0.2	23.7	3.3
8 %	13.0	1.3	418.3	0.7	11.5	0.2	23.0	1.3
10 %	11.3	1.0	420.3	0.6	11.3	0.2	19.6	1.3

(2) 입자크기별 안정화 효율

Fig. 19~22는 갑오징어뼈(GCB)를 안정화제로 이용하여 10 mesh와 20 mesh를 2~10%를 넣은 후 1주일 후 처리효율을 비교하였다.

As의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 20.4 mg/kg에 비해 GCB-10 10%에서 33.9%의 낮은 처리효율을 보였고, GCB-20 10%에서 11.3 mg/kg로 44.5%로 처리효율이 높지 않았다.

Pb의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 709.6 mg/kg에 비해 GCB-10 10%에서 37.1%의 낮은 처리효율을 나타냈으며, 20 mesh를 적용한 결과도 GCB-20 10%에서도 초기농도에 비해 420.3 mg/kg으로 40.8%의 낮은 처리효율을 보였다. GCB를 이용한 Pb의 안정화는 1주일간 보다 더 오랜 양생시간이 필요함을 알 수 있었다.

Cu의 경우에도 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 16.1 mg/kg에 비해 GCB-10 10%에서 22.3%의 낮은 처리효율을 나타냈고, 20 mesh를 적용한 결과도 GCB-20 10%에서 30.1%로 4가지 적용항목 중에서도 가장 낮은 처리효율을 보였다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 33.2 mg/kg에서 GCB-10 10%에서 30%의 처리효율을 보였고, 20 mesh를 적용한 결과 GCB-20 10%에서 41.0%를 나타내 Zn은 10 mesh와 20 mesh 모두 처리효율이 높지 않은 것을 알 수 있었다.

1주일간 양생 후 처리결과를 종합해보면 모든 항목에서 10 mesh에 비해 20 mesh에서 처리효율이 높게 나타나긴 했지만 큰 농도 변화를 보이지는 않았다.

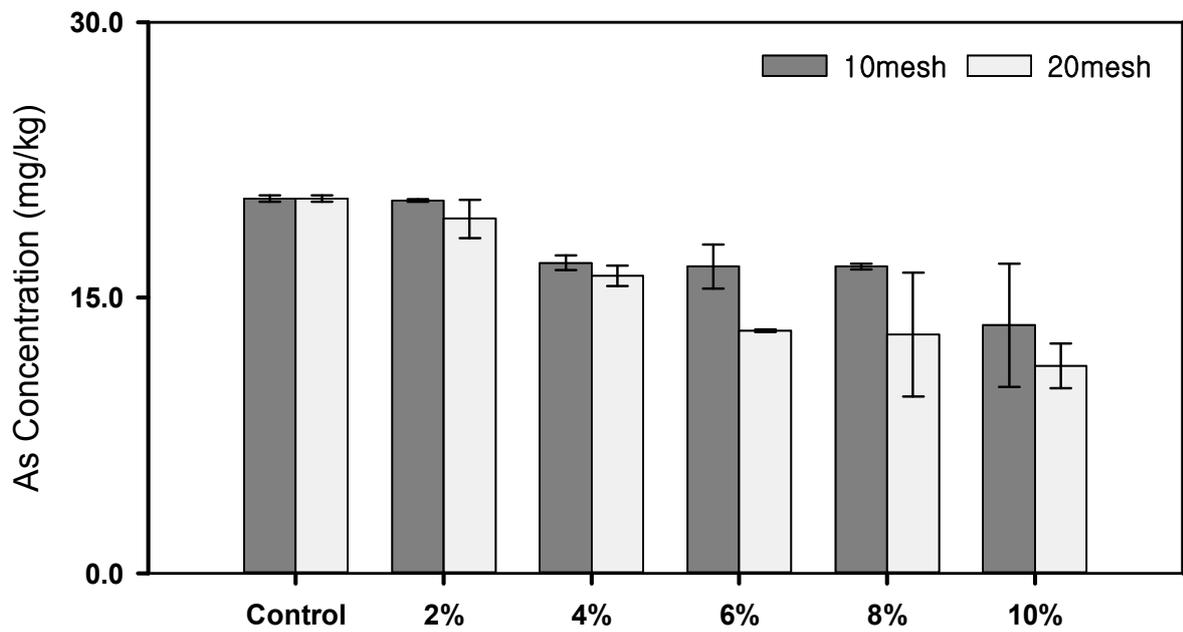


Fig. 19. Leachability of As for GCB treated samples after 1 week of curing.

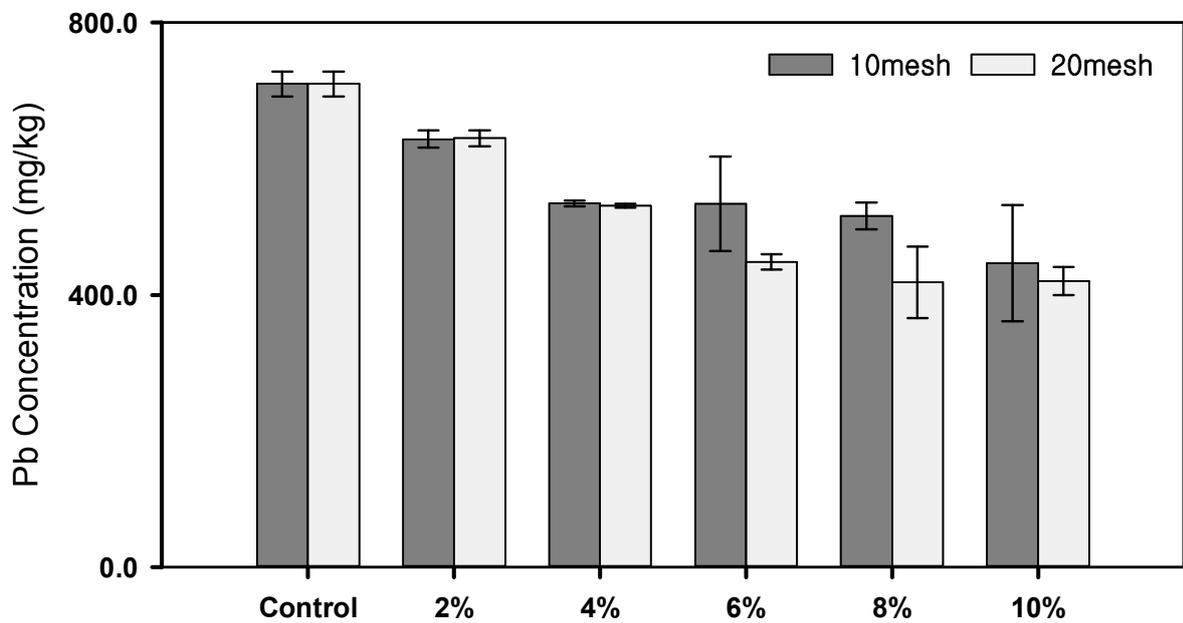


Fig. 20. Leachability of Pb for GCB treated samples after 1 week of curing.

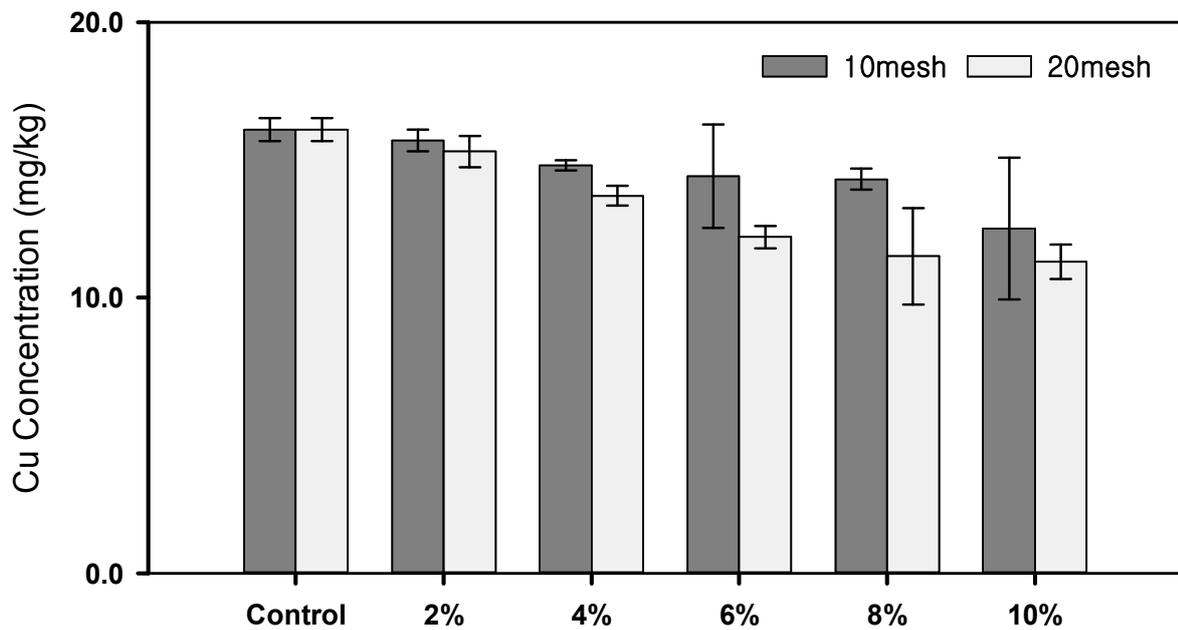


Fig. 21. Leachability of Cu for GCB treated samples after 1 week of curing.

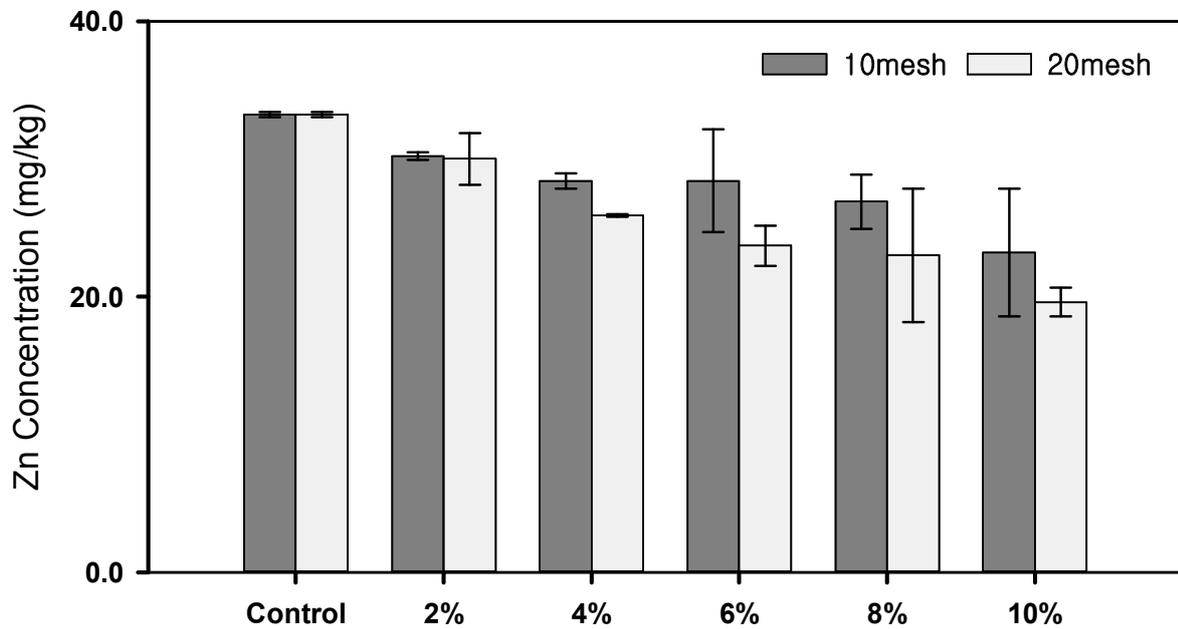


Fig. 22. Leachability of Zn for GCB treated samples after 1 week of curing.

Fig. 23~26는 갑오징어뼈(GCB) 안정화제 10 mesh와 20 mesh를 2~10%를 넣어 4주일 양생 후 처리효율을 비교하였다.

As는 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 22.0 mg/kg에 비해 GCB-10 10%에서 52.9%의 처리효율로 다른 중금속들에 비해서 높은 처리효율을 나타냈으며, 20 mesh를 적용한 결과 GCB-20 6%에서 92.5%, GCB-20 10%에서 1.0 mg/kg으로 95.2%의 매우 높은 처리 효율을 보였다.

Pb의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 620.4 mg/kg에 비해 GCB-10 10%에서 52.2%의 처리효율을 나타냈지만, 20 mesh를 적용한 결과 초기 농도에서 점차 감소하다가 GCB-20 4%에서 급격히 감소하여 GCB-20 10%에서는 0.6 mg/kg으로 99.9%의 높은 처리 결과를 나타내었다.

Cu의 경우에도 10 mesh 크기의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 15.3 mg/kg에 비해 GCB-10 10%에서 9.2 mg/kg으로 40.0%의 낮은 처리효율을 나타냈지만, 20 mesh를 적용한 결과 GCB-20 6%에서 0.2 mg/kg으로 98.6%의 높은 처리 결과를 보였다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 35.0 mg/kg에 비해 GCB-10 10%에서 38.1%의 처리효율을 보였지만, 20 mesh를 적용한 결과 GCB-20 8%에서 1.3 mg/kg으로 96.4%의 높은 처리 결과를 나타냈다.

갑오징어뼈(GCB) 안정화제를 이용한 비소 및 중금속 처리효율은 꼬막껍질(CS)과 마찬가지로 모든 항목에서 10 mesh에 비해 20 mesh를 적용하는 것이 훨씬 더 높은 처리효율을 가지는 것을 알 수 있었다.

갑오징어뼈를 안정화제로 오염된 토양에 적용한 사례는 전무하지만, Dobaradaran 등¹¹⁷⁾은 수용액 상에서 납과 구리의 흡착에 대한 연구에서 갑오징어뼈가 금속 이온을 제거하는 유용한 흡착제로써의 역할을 할 수 있을 것으로 판단하였다.

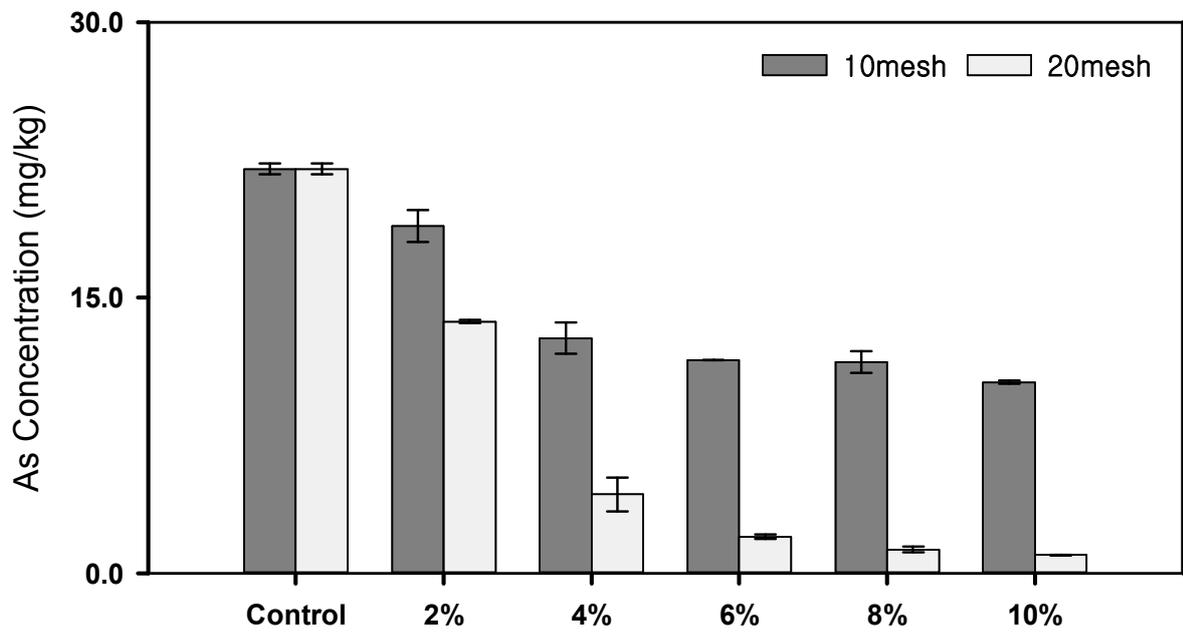


Fig. 23. Leachability of As for GCB treated samples after 4 weeks of curing.

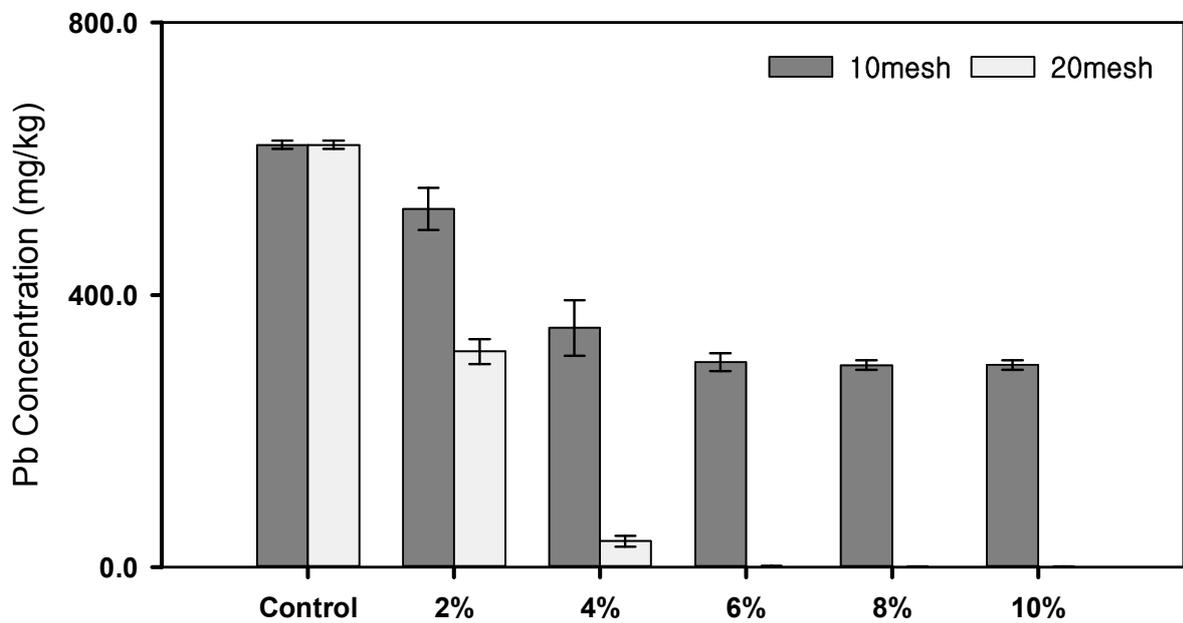


Fig. 24. Leachability of Pb for GCB treated samples after 4 weeks of curing.

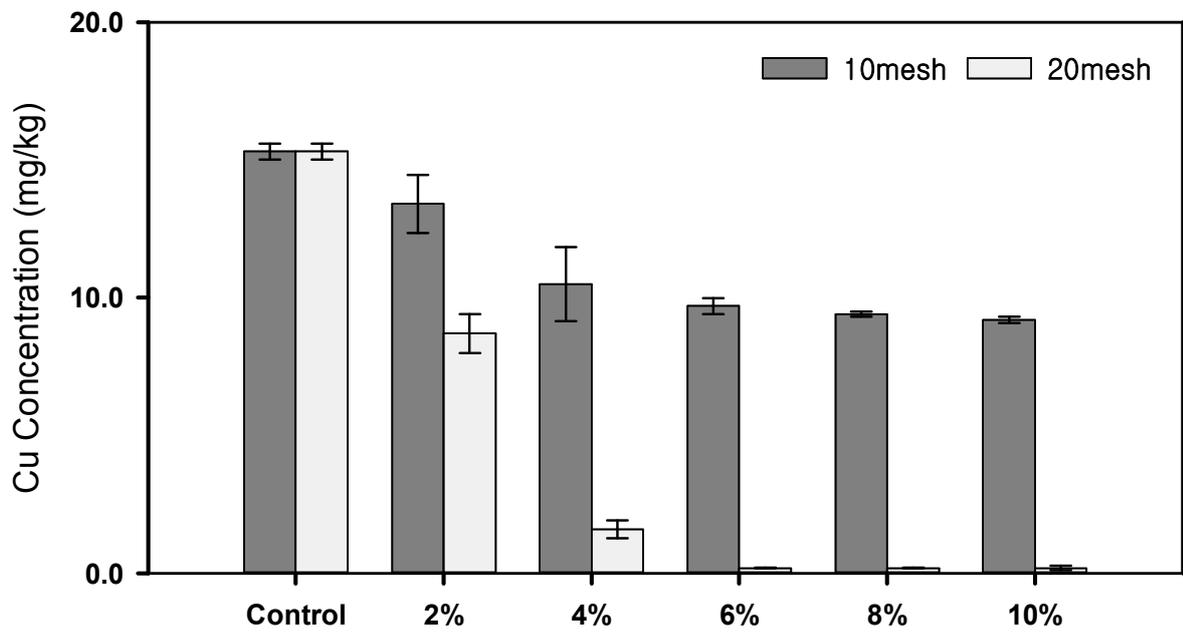


Fig. 25. Leachability of Cu for GCB treated samples after 4 weeks of curing.

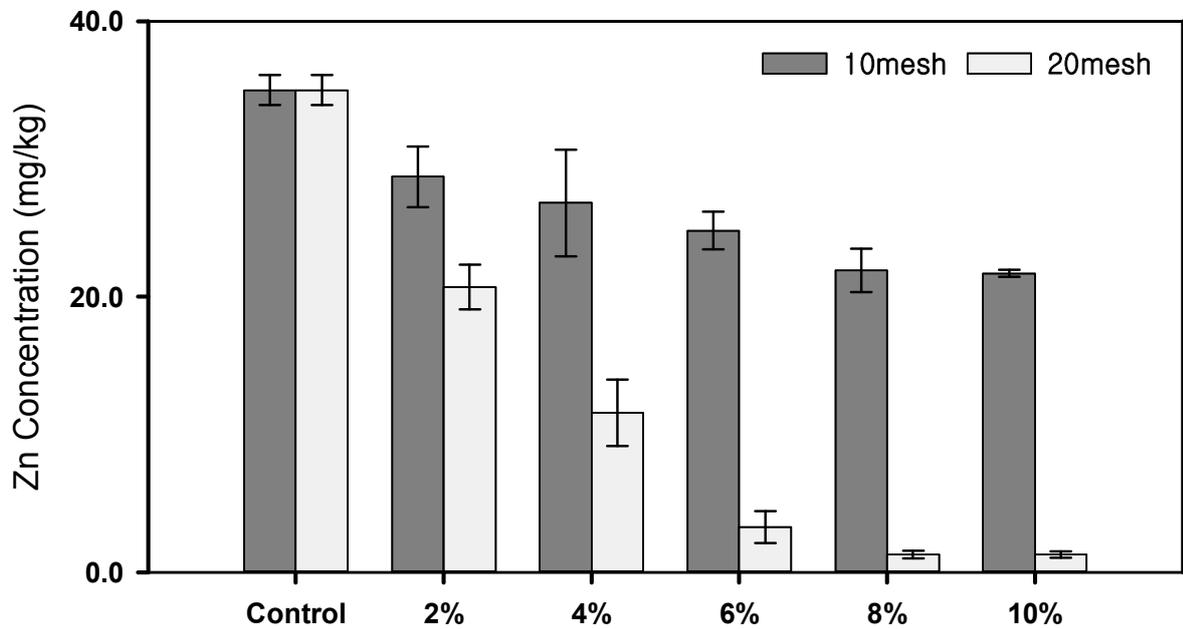


Fig. 26. Leachability of Zn for GCB treated samples after 4 weeks of curing.

다. 민어뼈(BCB)

(1) 양생기간 따른 안정화 효율

Table 14는 민어뼈(BCB)를 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 1주일 후 초기농도 26.7 mg/kg에서 10% BCB-10을 넣은 시료는 24.5 mg/kg을 나타내 8.2%의 처리효율만을 보였다. 4주 후에는 BCB-10 10%에서 초기 농도에 비해 25.0%의 안정화 효율을 보였는데 처리항목 중 가장 낮은 처리효율을 나타냈다.

Pb의 경우 1주일 후 초기농도 662.8 mg/kg에서 점차 감소하여 BCB-10 10%에서는 253.5 mg/kg으로 61.8%의 처리효율을 보였다. 4주 후에는 BCB-10 10%에서 183.5 mg/kg으로 73.2%의 처리효율을 보였다.

Cu의 경우 1주일 후 초기농도 15.3 mg/kg에서 10% BCB-10을 넣은 시료는 8.3 mg/kg으로 45.9%, 4주 후에는 BCB-10 10%에서 6.1 mg/kg으로 58.5%의 처리효율을 나타냈다.

Zn의 경우 1주일 후 10% BCB-10을 넣은 시료는 초기 농도 34.2 mg/kg보다 16.4%가 감소되었다. 4주 후에는 BCB-10 10%에서 22.8 mg/kg으로 36.9%의 감소효과를 보였다.

민어뼈(BCB)를 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 이용해 1주일 경과 후 중금속 처리효율은 Pb>Cu>Zn>As 순으로 나타났다. 4주 경과 후 중금속 처리효율도 1주일 결과와 같은 Pb>Cu>Zn>As 순으로 처리효율이 높았다.

전 등¹³⁰⁾은 제련소 오염토양을 대상으로 fish bone 등 13종의 다양한 안정화제 적용 가능성에 대한 연구에서 fish bone 1% 및 3%를 적용하여 60일간 양생 후 Pb의 안정화 효율이 70~80% 정도로 나타났는데, 본 연구의 민어뼈를 이용한 4주 후 안정화 효율과 유사한 결과를 나타냈다.

Table 14. Arsenic and heavy metals leachability for the control and BCB-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	26.7	28.0	662.8	684.0	15.3	14.7	34.2	36.1
2 %	26.8	28.1	461.6	488.7	13.2	12.2	31.1	31.7
4 %	26.6	27.3	401.9	385.5	11.0	10.8	28.6	29.9
6 %	25.4	25.6	319.4	304.9	9.7	9.6	27.7	29.0
8 %	24.1	22.4	307.8	235.0	8.4	7.5	28.0	25.7
10 %	24.5	21.0	253.5	183.5	8.3	6.1	28.6	22.8

Table 15는 민어뼈(BCB)를 20 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 1주일 후 초기농도(Control) 26.7 mg/kg에서 10% BCB-20을 넣은 시료는 20.3 mg/kg을 나타내 23.8%의 처리효율을 보였다. 4주 후에는 BCB-20 10%에서 초기 농도에 비해 28.1%의 처리효율을 보였는데 처리항목 중 가장 낮은 처리효율을 나타냈다. 이는 생선뼈를 이용한 AMD 처리 현장실험 연구⁹¹⁾에서의 비소 제거 효율인 40.7~90.2%보다 낮은 결과를 나타냈다.

Pb의 경우 1주일 후 초기농도 662.8 mg/kg에서 점차 감소하여 BCB-20 10%에서는 159.2 mg/kg으로 76.0%의 처리효율을 보였다. 4주 후에는 BCB-20 10%에서 161.0 mg/kg으로 76.5%의 처리효율을 보였다.

Cu의 경우 1주일 후 초기 농도 15.3 mg/kg에서 10% BCB-20을 넣은 시료는 6.4 mg/kg으로 58.1%, 4주 후에는 BCB-20 10%에서 6.4 mg/kg으로 56.5%의 처리효율을 나타냈는데, 1주와 4주의 처리효율 차이는 크게 변화가 없었다.

Zn의 경우 1주일 후 10% BCB-20을 넣은 시료는 초기 농도 34.2 mg/kg에 비해 25.7%가 처리되었고, 4주 후에는 BCB-20 10%에서 25.5 mg/kg으로 29.4%의

처리효율을 보였다.

민어뼈를 20 mesh로 분쇄한 안정화제를 이용해 1주일 후와 4주일 경과 후 중금속 처리효율은 모두 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 이용한 결과와 같은 Pb>Cu>Zn>As 순으로 나타났다. Pb 항목의 경우 유의미한 처리효율 변화를 나타냈지만, 나머지 항목에서는 처리효율의 변화가 크지 않았다. 민어뼈를 이용한 As 및 Pb, Cu, Zn 으로 오염된 토양의 안정화는 양생기간에 따른 처리효율 변화는 있었으나, 입자크기 변화에 따른 효율 변화는 거의 없었다.

Daniel 등¹³¹⁾은 생선 뼈에 존재하는 나노 결정 탄산 인회석의 Pb 고정화에 대한 연구에서 생선뼈의 탄산 인회석 중 인산염이 Pb와 반응하여 침전물인 pyromorphite와 같은 물질로 안정화될 수 있다고 보고하였는데, 본 연구에서 민어뼈를 이용한 Pb의 효과적인 안정화도 납과 인이 매우 안정한 형태의 화학종인 pyromorphite ($Pb_5PO_4)_3X$, X = F, Cl, OH)와 같은 인산납 화합물의 형성을 통해 진행되는 것으로 판단된다.

Table 15. Arsenic and heavy metals leachability for the control and BCB-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	26.7	28.0	662.8	684.0	15.3	14.7	34.2	36.1
2 %	26.5	26.4	411.9	422.1	11.2	11.4	30.8	30.8
4 %	26.2	26.0	329.6	325.8	9.4	9.7	27.9	29.1
6 %	24.0	24.3	257.5	274.3	8.2	9.0	25.9	29.2
8 %	20.9	21.1	215.5	217.3	7.1	7.3	26.3	26.8
10 %	20.3	20.1	159.2	161.0	6.4	6.4	25.4	25.5

(2) 입자크기별 안정화 효율

Fig. 27~30은 민어뼈(BCB)를 안정화제로 이용하여 10 mesh와 20 mesh를 2~10%를 넣은 후 1주일 후 처리효율을 비교하였다.

As의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 26.7 mg/kg에 비해 BCB-10 10%에서 24.5 mg/kg으로 8.2%의 낮은 처리효율을 보였고, BCB-20 10%에서도 20.3 mg/kg으로 23.8%의 처리효율을 보였다.

Pb의 경우 BCB 10 mesh 안정화제를 이용한 1주일 후 초기 농도 662.8 mg/kg에 비해 BCB-10 10%에서 253.5 mg/kg으로 61.8%의 처리효율을 보였으며, 20 mesh를 적용한 결과 BCB-20 10%에서도 159.2 mg/kg으로 초기농도에 비해 76.0%의 처리효율을 보였다.

Cu의 경우에도 10 mesh의 BCB를 이용한 결과 초기 농도 15.3 mg/kg에 비해 BCB-10 10%에서 45.9%, 20 mesh를 적용한 결과도 BCB-20 10%에서 6.4 mg/kg으로 58.1%의 처리효율을 나타냈다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 BCB-10 10%에서 28.6 mg/kg으로 초기농도 34.2 mg/kg 대비 16.4%의 처리효율을 보였고, 20 mesh를 적용한 결과 BCB-20 10%에서 25.4 mg/kg으로 25.7%를 나타내 Zn은 10 mesh와 20 mesh 모두 처리효율이 높지 않은 것을 알 수 있었다.

민어뼈의 경우 1주일간 양생 후 처리결과를 종합해보면 모든 항목에서 10 mesh와 20 mesh의 입경변화에 따른 처리효율의 큰 차이는 없었다. 항목별 처리효율은 Pb>Cu>Zn>As 순으로 나타났으며, Pb를 제외하고 실제 현장에서 적용하기에는 처리효율이 높게 나타나지 않아 제한이 있을 것으로 판단된다.

Freeman¹⁰²⁾는 생선뼈를 이용하여 토양 중 납을 개선하는 연구에서 인산염은 납과 쉽게 결합하여 안정한 결정인 pyromorphite를 형성하고, 인산염이 구리, 아연 등 다른 중금속도 일부 고정화 시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, 오염토양에 적용 후 몇 주 만에 납의 농도가 0.28 mg/L에서 0.00065 mg/L로 감소하였는데, 민어뼈의 경우도 수산화 아파타이트와 납과의 반응 메커니즘인 용해/침전과 이온 교환 반응을 통해 진행되는 것으로 사료된다.

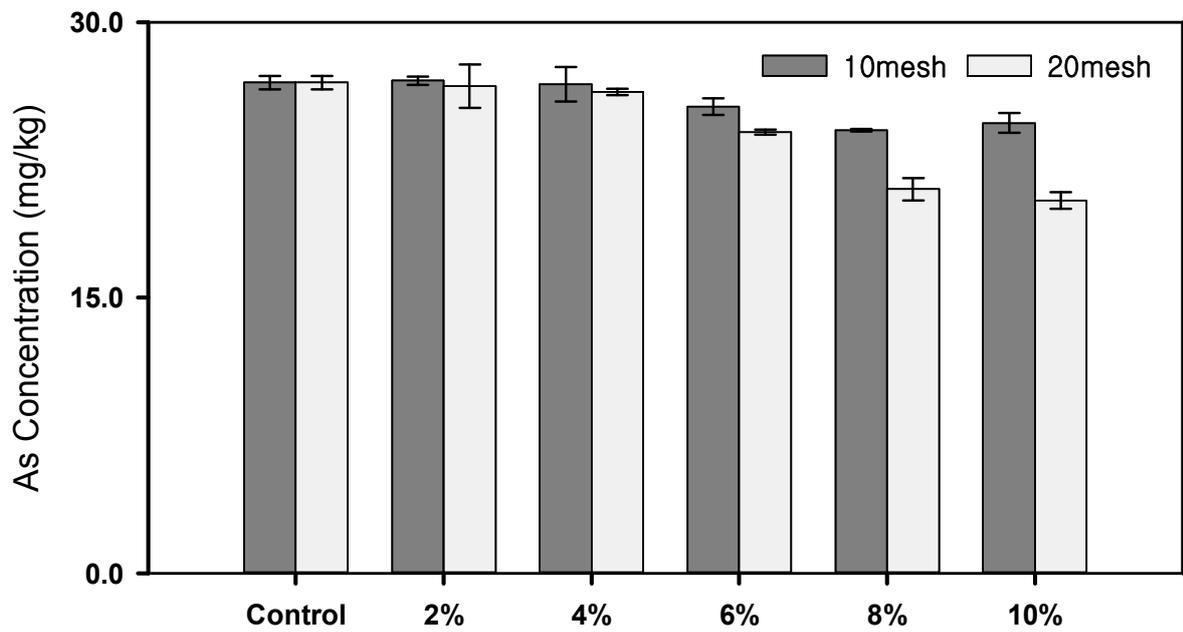


Fig. 27. Leachability of As for BCB treated samples after 1 week of curing.

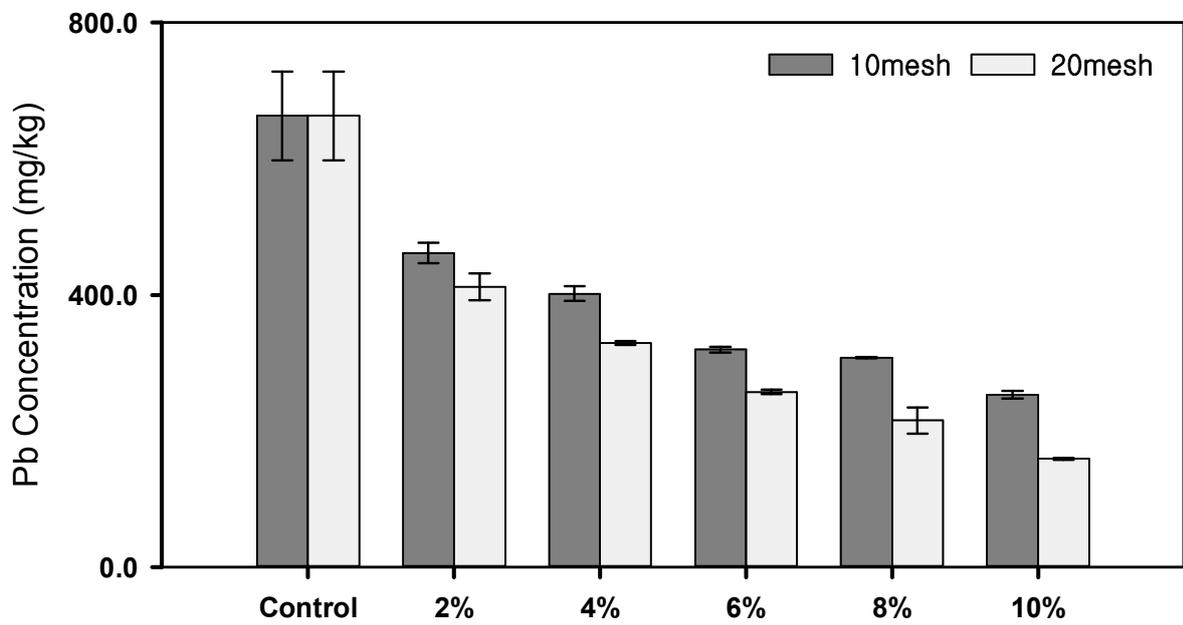


Fig. 28. Leachability of Pb for BCB treated samples after 1 week of curing.

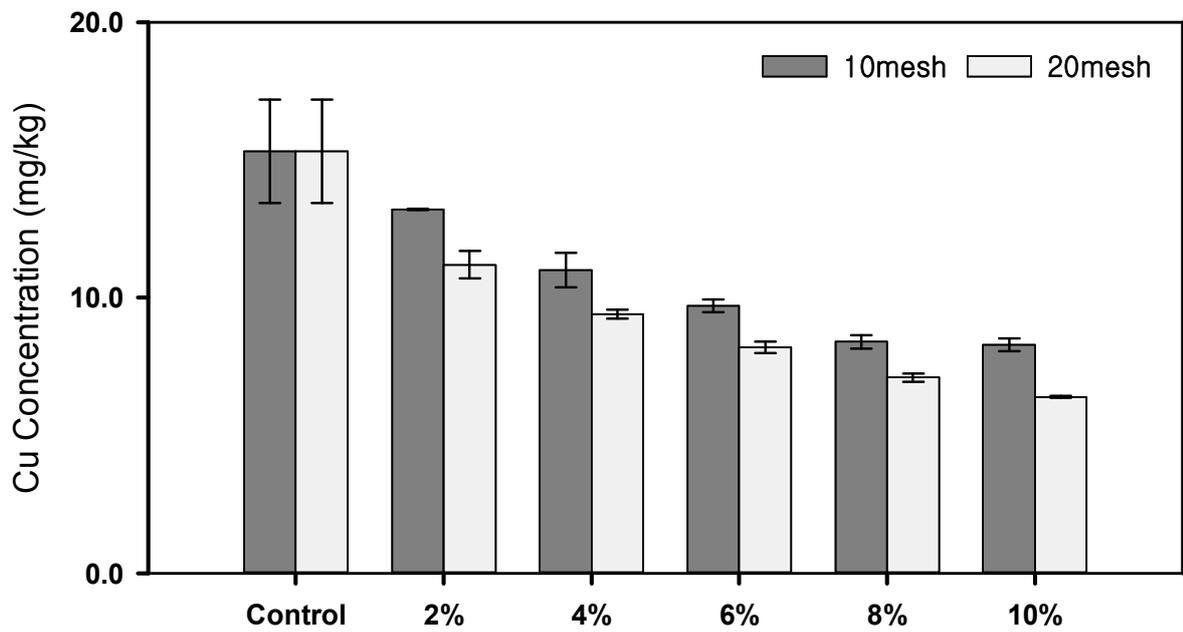


Fig. 29. Leachability of Cu for BCB treated samples after 1 week of curing.

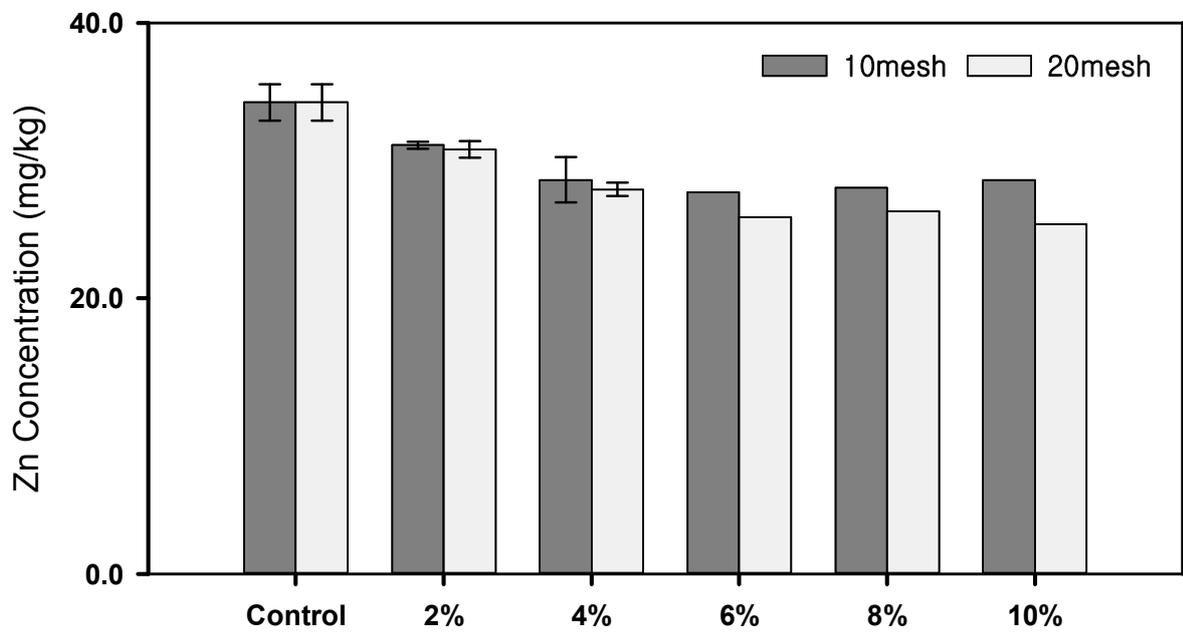


Fig. 30. Leachability of Zn for BCB treated samples after 1 week of curing.

Fig. 31~34은 민어뼈(BCB) 안정화제 10 mesh와 20 mesh를 2~10%를 넣은 후 4주일 후 처리효율을 비교하였다.

As의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 28.0 mg/kg에 비해 BCB-10 10%에서 21.0 mg/kg으로 25.0%의 처리효율로 다른 중금속들에 비해서 매우 낮은 처리효율을 나타냈으며, 20 mesh를 적용한 결과도 BCB-20 10%에서 20.1 mg/kg으로 28.1% 처리효율로 Pb과 Cu에 비해 낮은 처리효율을 나타냈다.

Pb의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 684.0 mg/kg에 비해 점차 감소하여 BCB-10 10%에서 183.5 mg/kg으로 73.2%의 처리효율을 나타냈으며, 20 mesh를 적용한 결과 BCB-20 10%에서 161.0 mg/kg으로 76.5%의 처리 결과를 나타내었다.

Cu의 경우에도 10 mesh 크기의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 14.7 mg/kg에 비해 BCB-10 10%에서 6.1 mg/kg으로 58.5%의 처리효율을, 20 mesh를 적용한 결과 BCB-20 10%에서 6.4 mg/kg으로 56.5%의 처리효율을 보였다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 36.1 mg/kg에 비해 BCB-10 10%에서 22.8 mg/kg으로 36.9%의 낮은 처리효율을 보였고, 20 mesh를 적용한 결과 초기 농도에 비해 BCB-20 10%에서 25.5 mg/kg으로 29.4%의 낮은 처리 결과를 나타냈다.

민어뼈(BCB) 안정화제는 입자크기에 상관없이 비소(As) 구리(Cu) 및 아연(Zn)의 안정화 처리에는 크게 효과적이지 않았지만, 납(Pb)의 처리에는 70% 이상의 처리효율을 나타내었다.

이는 Daniel¹¹⁵⁾의 물고기뼈를 이용한 납으로 오염된 토양의 생물학적 정화 연구에서 메기뼈를 이용했을 경우 토양 중 Pb의 안정화 효율이 75.5%를 나타내었는데, 본 연구의 Pb 안정화 효율과 유사한 경향을 보였다. 또한 여러 가지 화학반응들이 복합적으로 작용하여 Pb의 안정화 효과에 기여하는 것으로 사료된다.

따라서, 민어뼈(BCB) 안정화제를 Pb으로 오염된 토양에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 판단되며, 투입 함량에 따라 높은 안정화 효율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

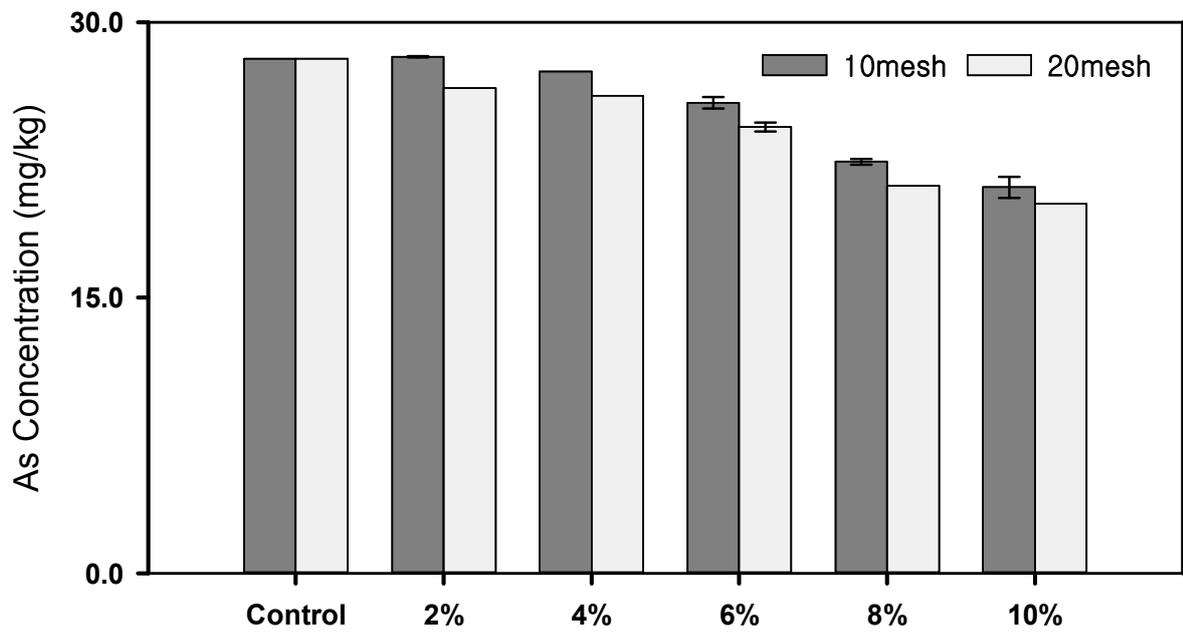


Fig. 31. Leachability of As for BCB treated samples after 4 weeks of curing.

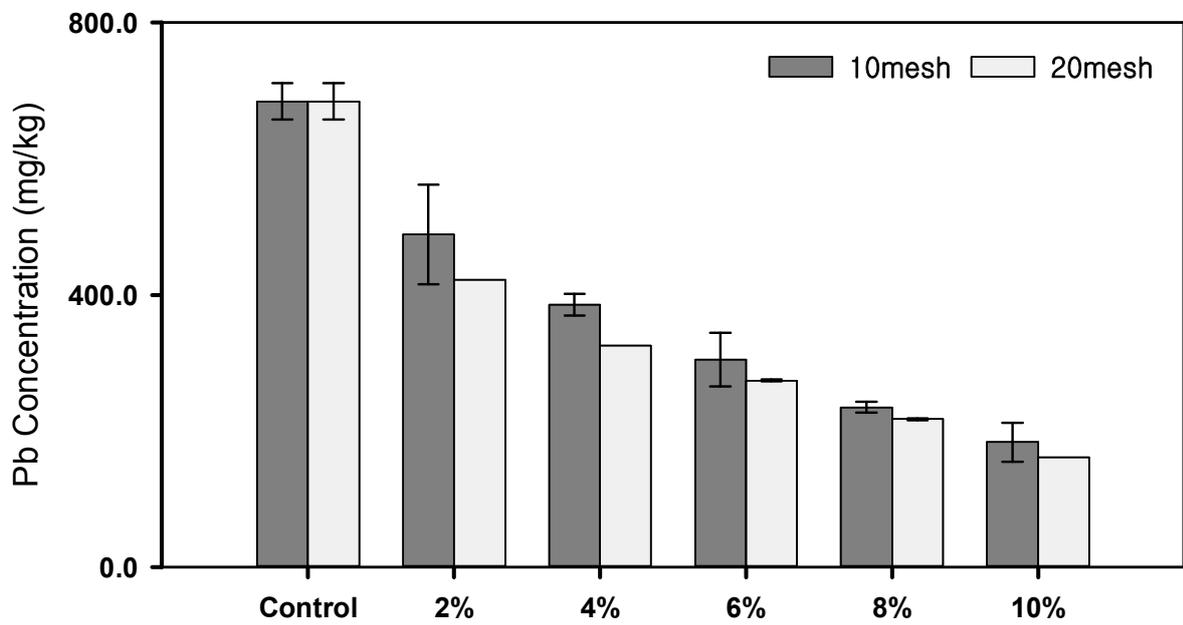


Fig. 32. Leachability of Pb for BCB treated samples after 4 weeks of curing.

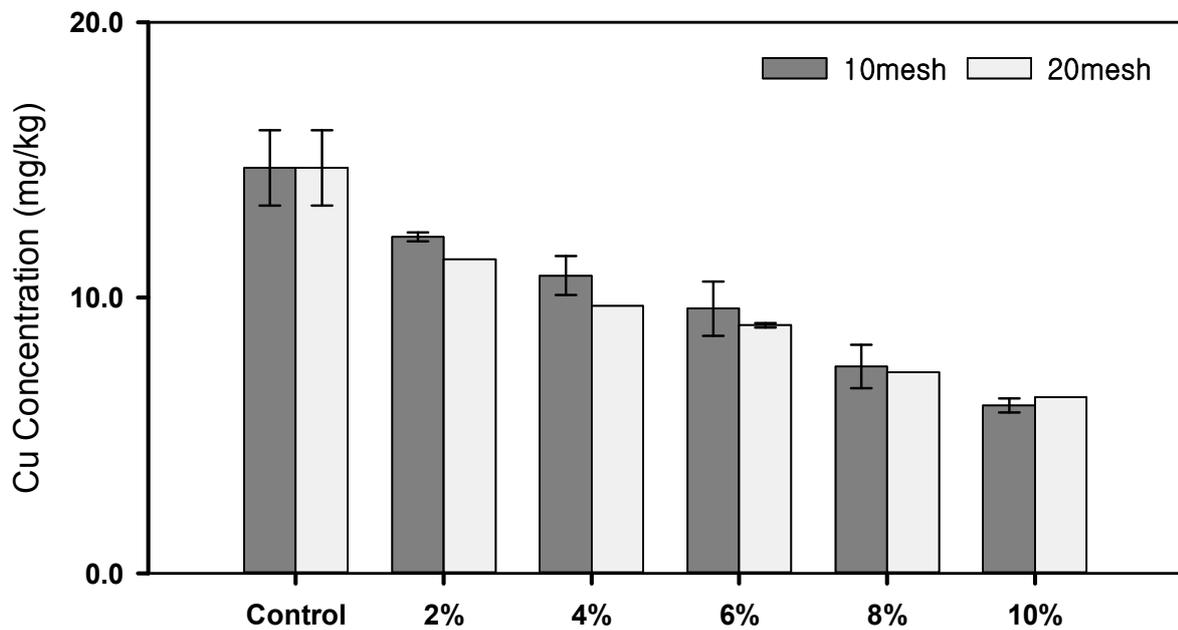


Fig. 33. Leachability of Cu for BCB treated samples after 4 weeks of curing.

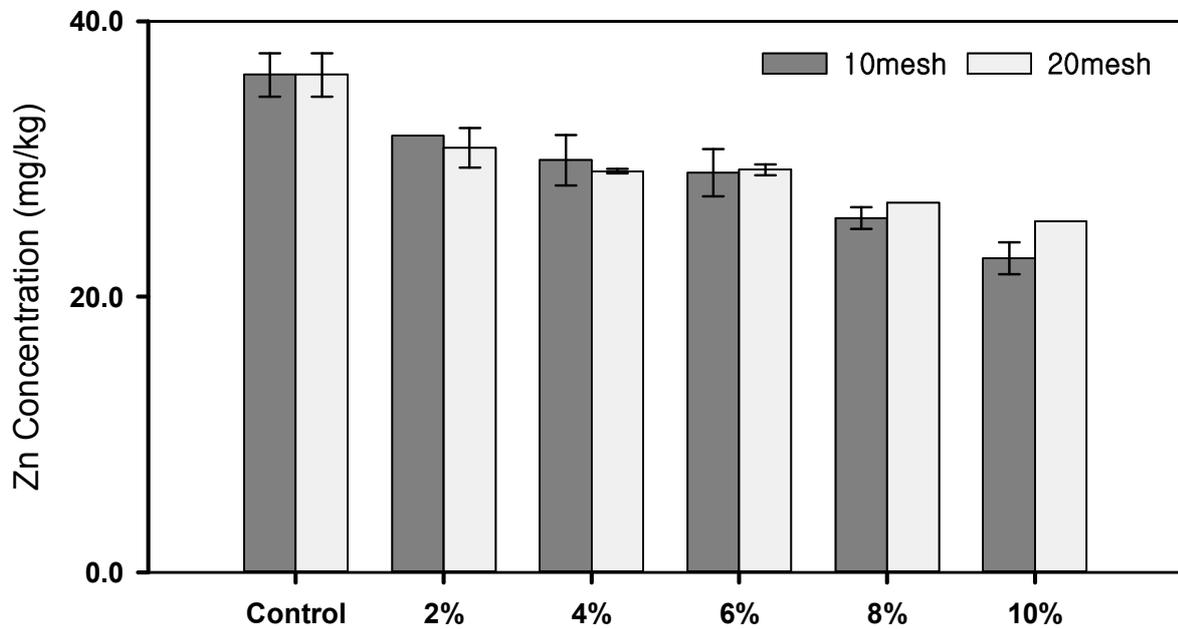


Fig. 34. Leachability of Zn for BCB treated samples after 4 weeks of curing.

라. 불가사리(AA)

(1) 양생기간 따른 안정화 효율

Table 16은 불가사리(AA)를 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 1주일 후 초기농도 21.0 mg/kg에서 점차 감소하여 10% AA-10을 넣은 시료는 7.2 mg/kg을 나타내 65.8%의 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 AA-10 10%에서 8.5 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 67.3%의 처리효율을 보여, 1주일과 4주일 양생 결과는 크게 변화가 없었다.

Pb의 경우 1주일 후 초기농도 654.0 mg/kg 대비 AA-10 10%에서는 82.7 mg/kg으로 87.4%의 처리효율을 보였다. 4주 후에는 AA-10 10%에서 4.5 mg/kg으로 초기 농도에 비해 99.3%의 처리효율을 보였다.

Cu의 경우 1주일 후 초기농도 14.8 mg/kg에서 감소하여 10% AA-10을 넣은 시료는 2.7 mg/kg으로 82.1%의 높은 처리효율을 나타냈으며, 4주 후에는 AA-10 10%에서 2.0 mg/kg으로 86.2%의 처리효율로 1주일 후 결과와 크게 차이가 없었으며, 10 mesh와 20 mesh 모두 높은 안정화 효율을 나타내었다.

Zn의 경우 1주일 후 10% AA-10을 넣은 시료는 18.4 mg/kg으로 초기 농도 36.0 mg/kg에 비해 48.8%가 처리되었다. 4주 후에는 AA-10 10%에서 5.8 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 83.0%의 처리효율을 보였다. Zn의 경우 다른 항목들에 비해 1주일 후 처리효율이 가장 낮게 나타났다.

불가사리(AA)를 10 mesh로 분쇄한 안정화제를 이용해 1주일 경과 후 중금속 처리효율은 Pb>Cu>As>Zn 순으로 나타났으며, 4주 경과 후 중금속 처리효율은 Pb>Cu>Zn>As 순으로 나타나 1주에 비해 Zn의 처리효율이 높아졌다.

Lim 등⁸⁴⁾은 천연 및 소성 불가사리가 오염된 농업 토양에서 중금속의 안정화에 미치는 영향에 대해 천연 불가사리를 2.5~10.0% 적용한 결과 Pb과 Zn은 89.8~100%, As는 불가사리 양이 증가할수록 검출되지 않았는데, 이는 높은 pH 값에서 불용성 Ca-As 화합물이 형성된 것으로 사료된다.

Table 16. Arsenic and heavy metals leachability for the control and AA-10 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	21.0	25.9	654.0	607.2	14.8	14.4	36.0	33.9
2 %	17.0	15.8	475.8	510.9	11.8	13.9	28.3	30.8
4 %	13.3	9.1	370.1	277.9	10.0	9.8	27.6	26.2
6 %	9.7	8.6	231.1	165.2	7.0	6.7	23.5	22.9
8 %	8.1	8.6	184.1	31.0	5.8	2.5	23.3	17.7
10 %	7.2	8.5	82.7	4.5	2.7	2.0	18.4	5.8

Table 17은 불가사리(AA)를 20 mesh로 분쇄한 안정화제를 2~10%를 넣은 후 As, Pb, Cu 및 Zn에 대해 1주와 4주간의 안정화 효율을 나타내었다.

As의 경우 1주일 후 초기농도 21.0 mg/kg에서 점차 감소하여 10% AA-20을 넣은 시료는 4.8 mg/kg을 나타내 77.0%의 높은 처리효율을 나타냈다. 4주 후에는 AA-20 10%에서 4.5 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 82.5%의 처리효율을 보였는데 1주일 양생 결과와 처리효율 차이는 5.5%로 큰 변화는 없었다.

Pb의 경우 1주일 후 초기농도 654.0 mg/kg 대비 AA-20 6%에서도 95% 이상의 높은 처리효율 보였고, AA-20 10%에서는 1.6 mg/kg으로 99.7%의 처리효율을 보였다. 4주일 후에도 1주일 양생 결과와 거의 유사한 99.6%의 높은 처리 효율을 보였다. 불가사리를 이용한 Pb의 안정화 처리는 20 mesh 입자를 사용할 경우 1주간만 양생하여도 대부분을 처리할 수 있는 좋은 결과를 보여주었다.

Cu의 경우 1주일 후 초기농도 14.8 mg/kg에 비해 6% AA-20을 넣은 시료에서 1.4 mg/kg을 나타내 90.7%의 높은 처리효율을 나타냈으며, 4주 후에도 AA-20 6%에서 1.4 mg/kg으로 90.3%의 처리효율로 1주일 후 결과와 유사한 결과를 나타냈다. Cu의 경우에도 20 mesh 입자를 사용할 경우 1주간만 양생하여도 90% 이상의 높은 처리효율을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 1주와 4주간 양생기간에 따

큰 차이는 거의 없었다.

Zn의 경우 1주일 후 10% AA-20을 넣은 시료는 2.9 mg/kg으로 초기 농도 36.0 mg/kg에 비해 92.0%가 처리되었다. 4주 후에는 AA-20 10%에서 2.8 mg/kg 농도를 나타내 초기 농도에 비해 91.6%의 처리효율을 보였다. Zn의 경우에도 다른 항목들과 같이 1주와 4주의 처리효율 변화는 거의 없었다.

불가사리(AA)를 20 mesh로 분쇄한 안정화제를 이용해 1주일, 4주 모두 Pb>Zn>Cu>As 순으로 나타났으며, Pb, Cu, Zn의 경우에는 1주일간 양생만 하여도 90% 이상의 높은 처리효율을 나타냈다.

김 등¹¹⁸⁾은 수산 폐기물과 불가사리를 이용하여 폐광에서 발생하는 산성광산배수(AMD)로 오염된 폐수의 중금속 처리효율을 연구하였는데, 안정화제 양이 증가할수록 중금속 처리효율이 높아지는 것을 확인하였다. 불가사리를 이용한 본 연구에서도 모든 중금속들이 안정화제의 양에 비례하여 안정화 효율이 증가하는 경향을 보였다.

Table 17. Arsenic and heavy metals leachability for the control and AA-20 treated samples after 1 week and 4 weeks of curing upon 0.1 M HCl extraction

Metal	As(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)	
	1 week	4 weeks						
Control	21.0	25.9	654.0	607.2	14.8	14.4	36.0	33.9
2 %	12.2	10.5	369.3	358.8	9.9	9.5	25.9	25.6
4 %	6.2	5.9	102.0	50.7	3.6	2.3	17.5	15.6
6 %	4.7	4.6	2.9	2.5	1.4	1.4	7.6	3.6
8 %	5.1	4.5	2.3	2.0	1.4	1.4	4.4	2.8
10 %	4.8	4.5	1.6	2.3	1.4	1.4	2.9	2.8

(2) 입자크기별 안정화 효율

Fig. 35~38은 불가사리(AA)를 안정화제로 이용하여 10 mesh와 20 mesh를 2~10%를 넣은 후 1주일 후 처리효율을 비교하였다.

As는 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 21.0 mg/kg에 비해 AA-10 10%에서 7.2 mg/kg으로 65.8%의 처리효율을 보였고, AA-20 10%에서 4.8 mg/kg으로 77.0%로 입경변화에 따른 처리효율의 차이는 크지 않았다.

Pb의 경우 AA 10 mesh 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 654.0 mg/kg에 비해 AA-10 10%에서 82.7 mg/kg으로 87.4%의 처리효율을 보였으며, 20 mesh를 적용한 결과 AA-20 10%에서 1.6 mg/kg으로 초기농도에 비해 99.7%의 처리효율을 보였다. AA의 Pb 안정화는 1주일과 4주일의 입경변화에 따른 처리효율은 큰 차이를 보이지 않았다.

Cu의 경우에도 10 mesh의 AA를 이용한 결과 초기 농도 14.8 mg/kg에 비해 AA-10 10%에서 2.7 mg/kg으로 82.1%, 20 mesh를 적용한 결과 AA-20 10%에서 1.4 mg/kg으로 90.7%의 처리효율을 나타냈다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 AA-20 10%에서 초기농도 36.0 mg/kg 대비 48.8%의 높지 않은 처리효율을 보였는데, 20 mesh를 적용한 결과 AA-20 10%에서 2.9 mg/kg으로 92.0%를 나타내 Zn은 10 mesh보다 20 mesh 입자의 안정화제를 사용하는게 더 높은 처리효율을 얻을 수 있었다.

불가사리의 경우 1주일간 양생 후 입경별 처리결과를 종합해보면 Pb, Cu, As 항목에서 눈에 띄게 높게 나타나지 않았지만 10 mesh에 비해 20 mesh에서 처리효율이 높게 나타났다. Zn은 10 mesh 10%보다 20 mesh 10%에서 처리효율이 88% 이상 상승하였다.

양 등¹¹⁹⁾은 천연 불가사리를 이용한 구리의 흡착처리 특성 실험에서 모든 pH 영역에서 약 90% 정도의 흡착효율을 보였으며, 중성 이상의 pH에서는 거의 모든 구리가 Tenorite 형의 침전물로 존재하는 것으로 확인하였다. 본 연구에서도 As를 제외한 중금속들의 안정화 효율이 90% 이상으로 나타났다.

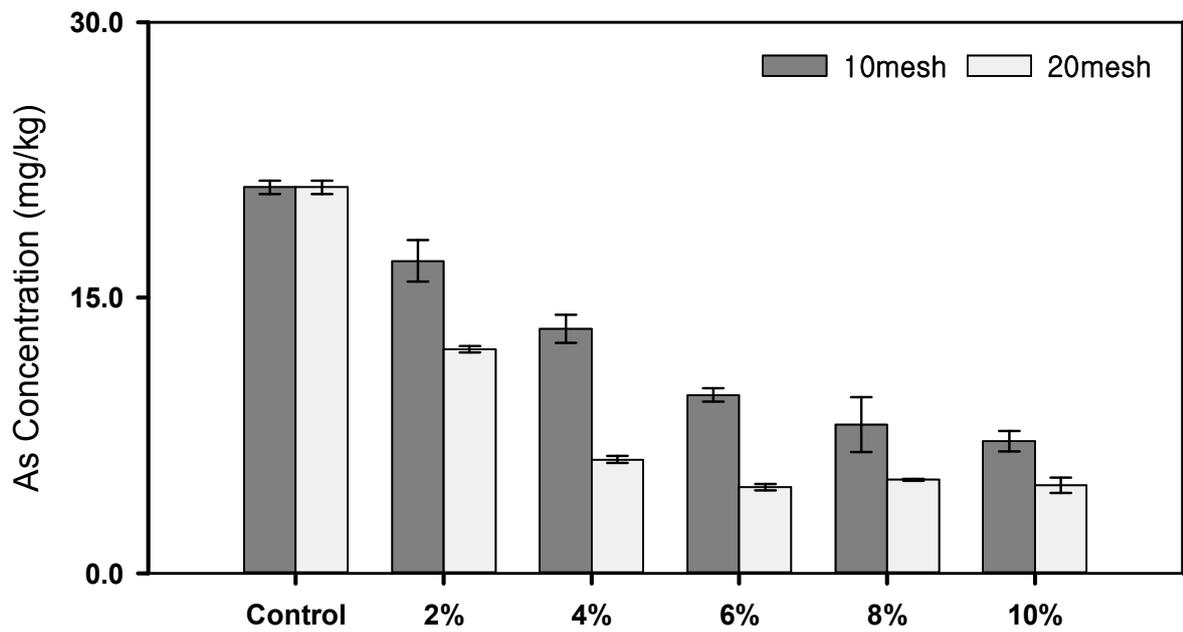


Fig. 35. Leachability of As for AA treated samples after 1 week of curing.

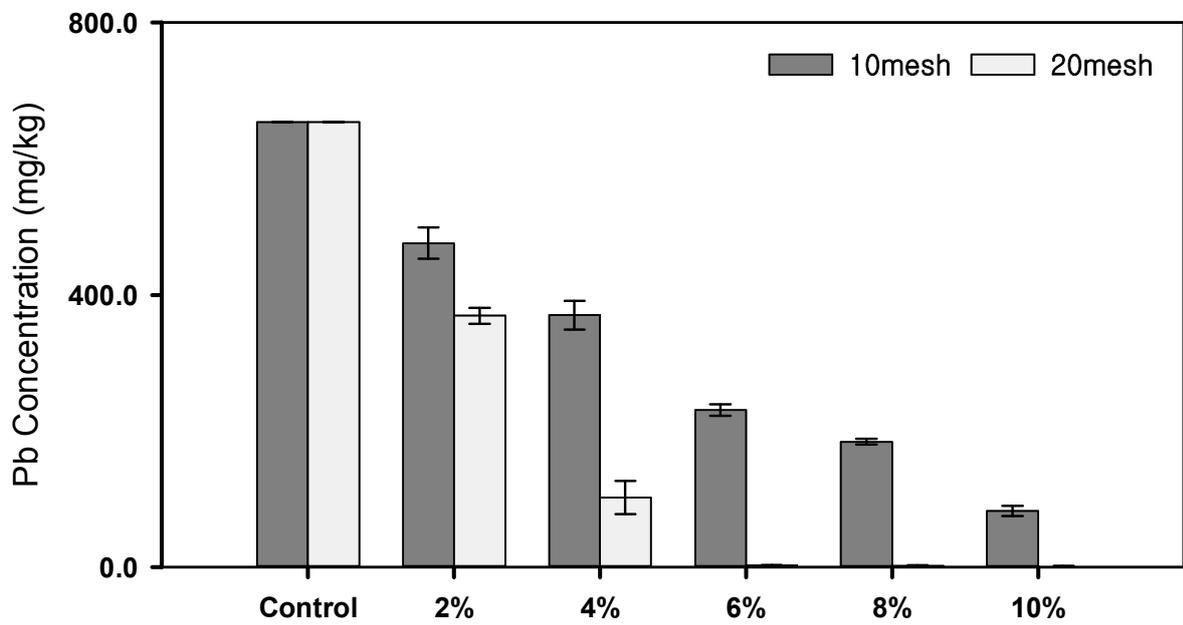


Fig. 36. Leachability of Pb for AA treated samples after 1 week of curing.

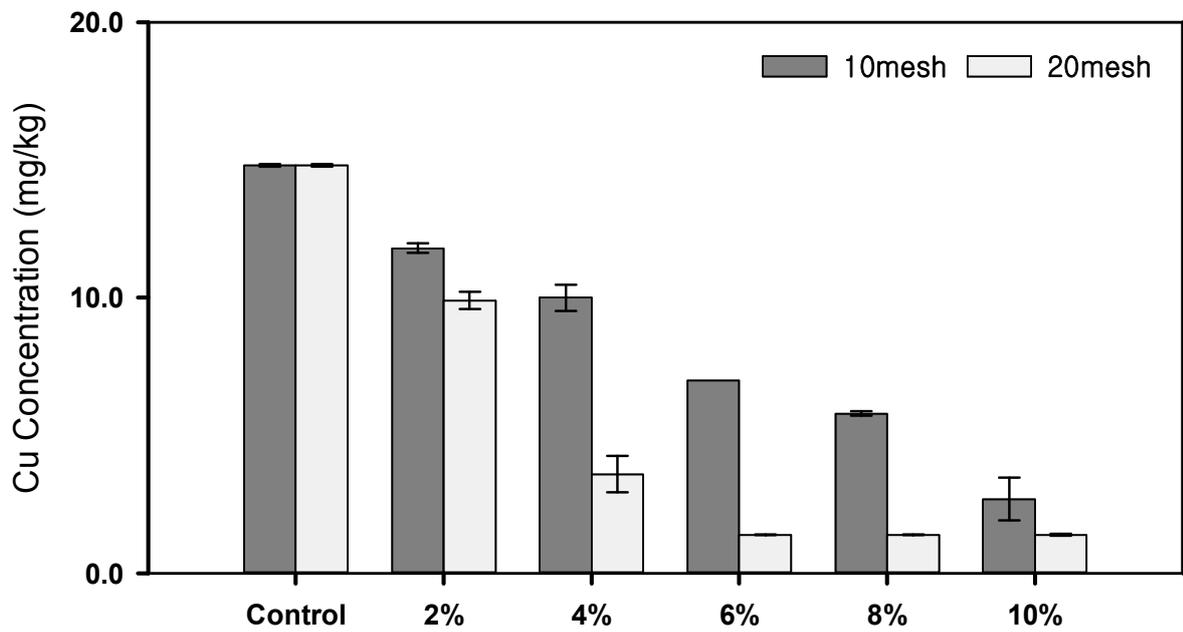


Fig. 37. Leachability of Cu for AA treated samples after 1 week of curing.

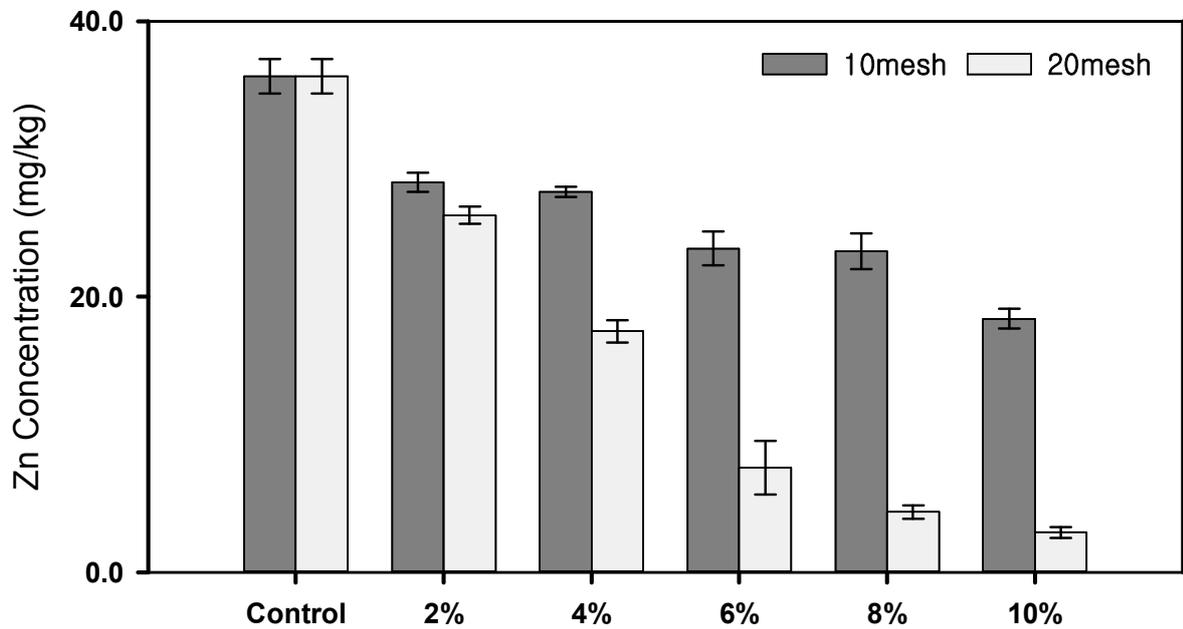


Fig. 38. Leachability of Zn for AA treated samples after 1 week of curing.

Fig. 39~42는 불가사리(AA) 안정화제 10 mesh와 20 mesh를 2~10%를 넣은 후 4주일 후 처리효율을 비교하였다.

As는 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 25.9 mg/kg에 비해 AA-10 10%에서 67.3%의 처리효율로 다른 중금속들에 비해서 낮은 처리효율을 나타냈으며, 20 mesh를 적용한 결과 AA-20 6%에서 4.6 mg/kg으로 82.1%, AA-20 10%에서 82.5%로 AA-20 6% 부터는 처리효율의 변화가 거의 없었다.

Pb의 경우 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 607.2 mg/kg에 비해 AA-10 10%에서 4.5 mg/kg으로 99.3%의 높은 처리효율을 나타냈고, 20 mesh를 적용한 결과에서도 초기 농도 607.2 mg/kg에 비해 AA-20 6%에서 2.5 mg/kg까지 급격히 감소하여 99.6%의 높은 처리 결과를 나타내었다. 불가사리를 이용한 안정화는 20 mesh를 적용한 입자에서 더 높은 처리효율을 나타냈지만, 10 mesh를 적용하는 처리효율과 거의 차이가 없었다.

Cu의 경우에도 10 mesh 크기의 안정화제를 이용해 4주간 처리한 결과 초기 농도 14.4 mg/kg에 비해 AA-10 10%에서 2.0 mg/kg으로 86.2%, 20 mesh를 적용한 결과 AA-20 6%에서 1.4 mg/kg으로 90.3%의 높은 처리 효율을 나타냈다.

Zn은 10 mesh의 안정화제를 이용한 결과 초기 농도 33.9 mg/kg에 비해 AA-10 10%에서 5.8 mg/kg으로 83.0%의 높은 처리효율을 보였고, 20 mesh를 적용한 결과에서도 AA-20 6%에서 3.6 mg/kg으로 89.4%의 처리 결과를 나타냈다.

불가사리(AA) 안정화제를 이용한 비소 및 중금속 처리효율은 모든 항목에서 10 mesh에 비해 20 mesh의 처리효율이 높았지만 큰 차이를 보이지 않았다.

Moon¹¹⁶⁾ 등은 불가사리를 이용한 오염된 논 토양의 납(Pb) 및 아연(Zn) 안정화 연구에서 불가사리는 Pb 및 Zn을 효과적으로 안정화시키며, 불가사리 첨가량이 증가할수록 중금속 용출량이 감소한다고 보고하였다.

또한, 이 등⁹⁵⁾은 불가사리를 소재로 만든 다공성 세라믹을 이용하여 산성광산배수 내 중금속의 처리특성을 연구한 결과, Pb은 85.5%, Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, 및 Zn은 95% 이상의 높은 처리효율을 나타내었다. 이는 본 연구의 천연 불가사리를 이용해 얻은 안정화 효율과 유사한 경향을 나타내, 중금속으로 오염된 토양에 적정 함량의 불가사리를 적용하면 효과적인 안정화 효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

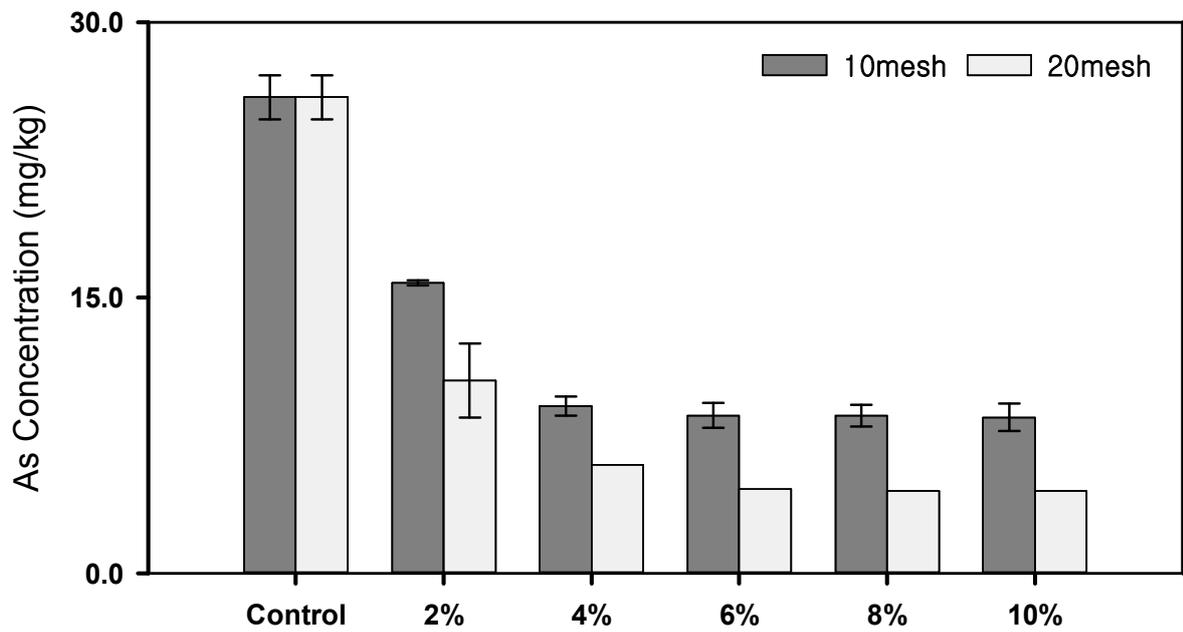


Fig. 39. Leachability of As for AA treated samples after 4 weeks of curing.

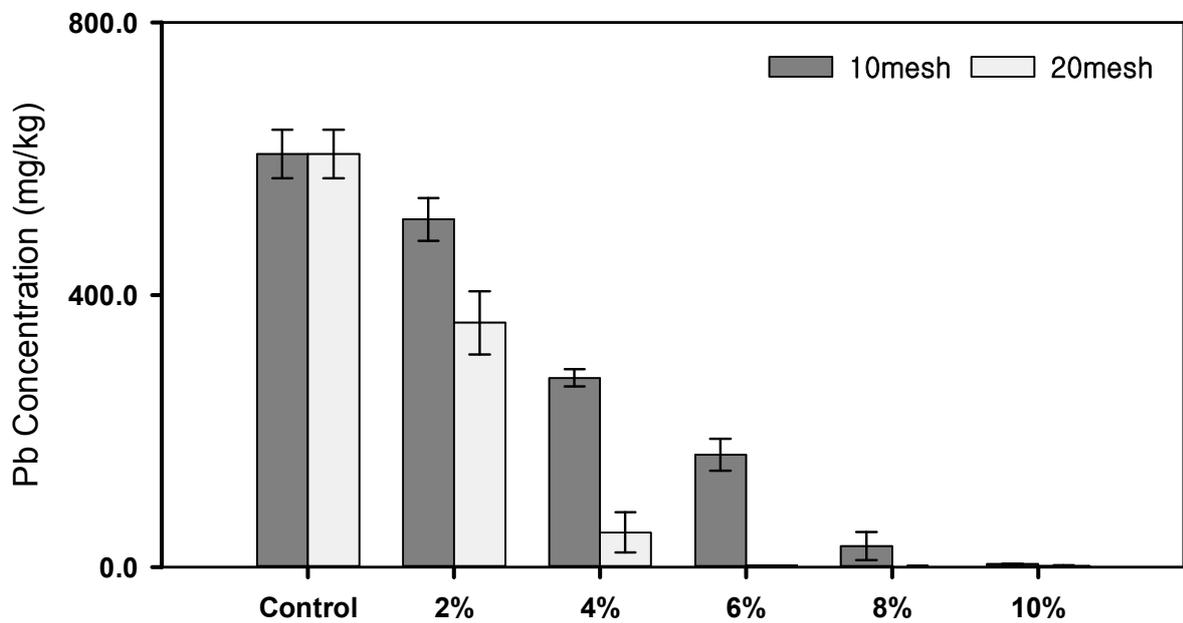


Fig. 40. Leachability of Pb for AA treated samples after 4 weeks of curing.

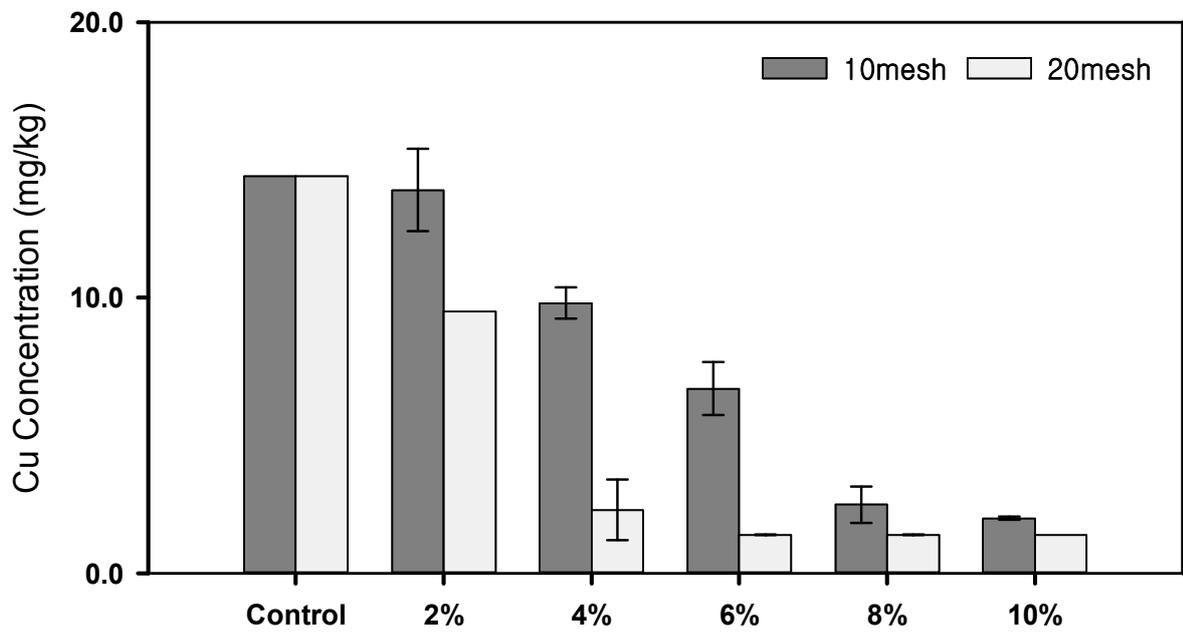


Fig. 41. Leachability of Cu for AA treated samples after 4 weeks of curing.

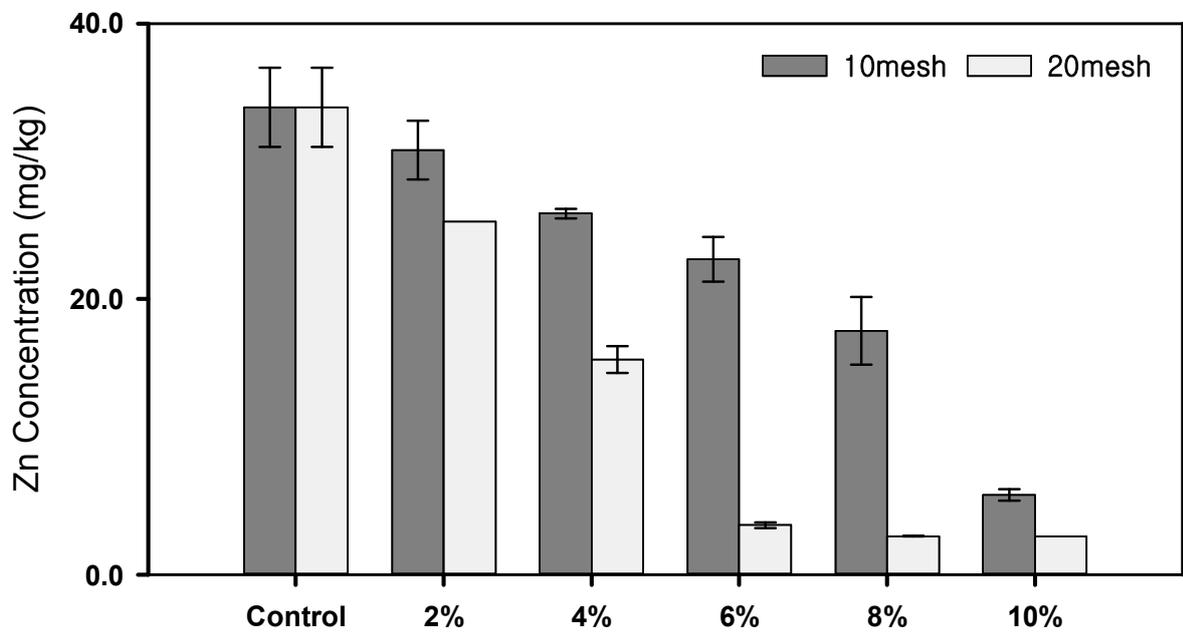


Fig. 42. Leachability of Zn for AA treated samples after 4 weeks of curing.

2. 비소 및 중금속의 항목별 안정화 효율

가. 비소(As)

4가지 안정화제(CS, GCB, BCB, AA)를 이용한 비소(As)의 안정화 효율을 Fig. 43에 나타내었다. 그림과 같이 처리효율은 GCB>CS>AA>BCB 순으로 나타났으며, 각 안정화제의 최적 조건은 CS는 20 mesh 이상으로 1주일, GCB는 20 mesh 이상으로 4주일, AA는 20 mesh를 적용할 경우 1주일과 4주일간의 결과 같은 처리 효율을 나타냈다. BCB의 경우는 처리효율이 매우 낮게 나타났으며, CS와 GCB, AA가 처리효율이 높아 비소(As)의 안정화에는 효과적인 방법임을 알 수 있었다.

이는 문 등¹²⁰⁾의 굴껍질을 이용한 비소 안정화에서도 4주 후 20 mesh 입경에서 더 나은 안정화 효율을 얻은 결과와 유사하였다.

Moon 등¹²¹⁾의 연구에 따르면 As 고정화는 칼슘-비소(Ca-As) 침전물의 형성에 기인하며, As(III) 및 As(V) 고정화의 효과는 Ca/As 몰비에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구에서도 칼슘계 안정화제 투입량과 비례하여 비소의 안정화 효율이 증가하였다.

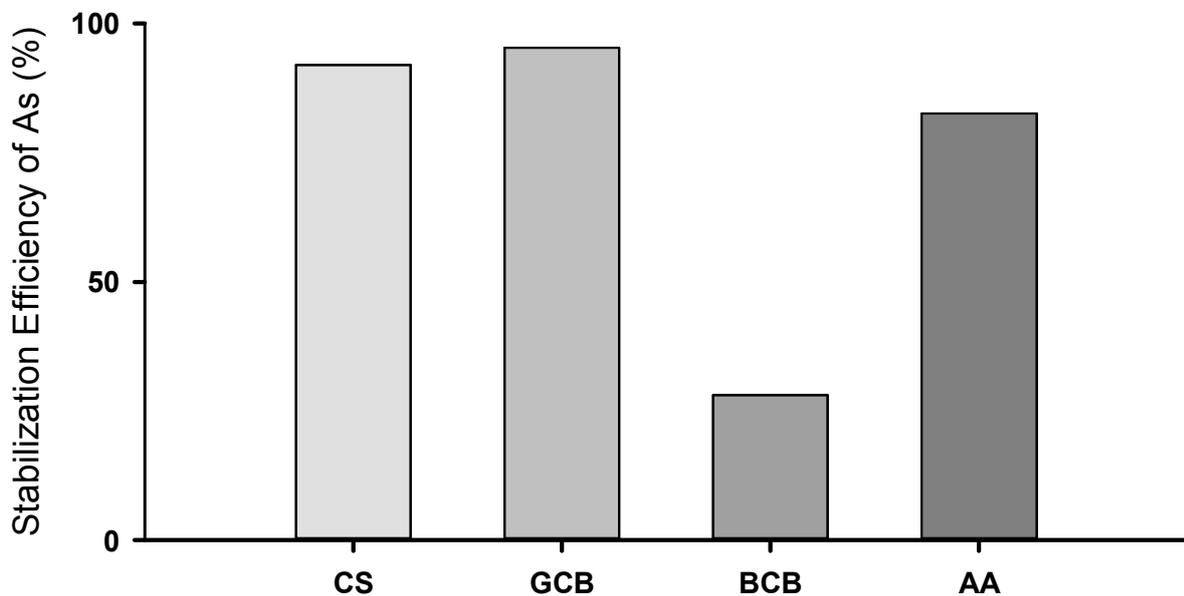


Fig. 43. Stabilization efficiency for As upon CS, GCB, BCB and AA treatments (-#20 mesh materials).

나. 납(Pb)

4가지 안정화제(CS, GCB, BCB, AA)를 이용한 납(Pb)의 안정화 효율을 Fig. 44에 나타내었다. 그림과 같이 처리효율은 GCB>CS≈AA>BCB 순으로 나타났으며, 납 항목에 대한 안정화제 최적 조건은 CS는 20 mesh 이상으로 1주일, GCB는 20 mesh 이상으로 4주간, BCB는 입자크기와 1주일, 4주일 기간에 상관없이 약 70% 정도의 처리효율을 보였고, AA는 20 mesh를 적용할 경우 1주일 만에 높은 처리효율을 나타냈다. CS, GCB 및 AA는 오염토양 중 납(Pb)의 안정화에 효과적인 재료임을 알 수 있었다.

Pb의 효과적인 안정화는 납과 인이 매우 안정한 형태의 화학종인 pyromorphite ($Pb_5PO_4)_3X$, $X = F, Cl, OH$)와 같은 인산납 화합물의 형성을 통해 진행되는 것으로 판단된다.

김¹²²⁾은 높은 칼슘 산화물 함량을 가진 제강 슬래그를 이용해 Pb이 흡착이 아닌 침전기작을 통해 Pb-OH 침전물이 형성되어 안정화 되는 것을 확인하였으며, 본 연구에서도 CS, GCB, AA에서도 같은 반응으로 안정화 될 것으로 판단된다.

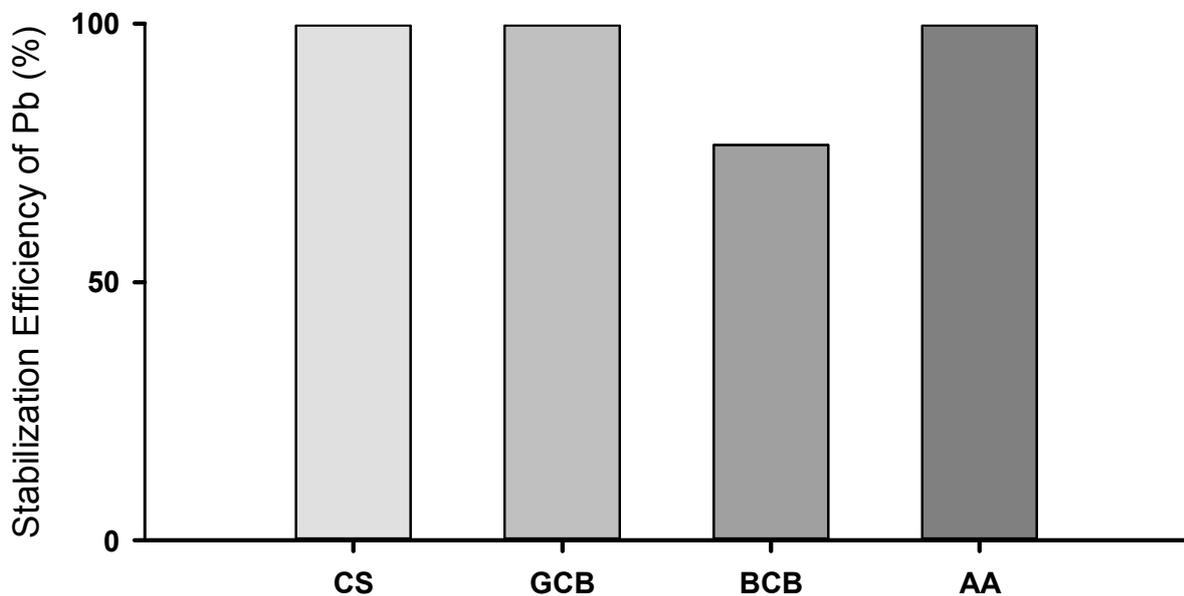


Fig. 44. Stabilization efficiency for Pb upon CS, GCB, BCB and AA treatments (-#20 mesh materials).

다. 구리(Cu)

4가지 안정화제(CS, GCB, BCB, AA)를 이용한 구리(Cu)의 안정화 효율을 Fig. 45에 나타내었다. 그림과 같이 처리효율은 GCB>CS>AA>BCB 순으로 나타났으며, 구리(Cu) 항목에 대한 안정화제 최적 조건은 CS는 20 mesh 이상으로 1주일, GCB는 20 mesh 이상으로 4주일, AA는 20 mesh 이상으로 1주일만에 높은 처리 효율을 나타냈다. BCB는 입자크기와 상관없이 1주일, 4주일 양생 후 50% 전후의 처리효율을 나타내, 구리에 대한 안정화제 적용은 어려울 것으로 사료된다. CS, GCB 및 AA는 오염토양 중 구리(Cu)의 안정화에도 효과적인 재료임을 알 수 있었다.

김 등¹¹³⁾은 소뼈, 돼지뼈, 생선뼈를 소성하여 회분식 반응조를 이용해 구리의 처리 효율을 연구하였는데, 전체적으로 모든 온도조건에서 생선뼈는 다른 두 뼈에 비해 Cu(II) 처리능이 낮게 나타내었다. 본 연구에서도 민어뼈는 칼슘계 이온이 많은 다른 안정화제에 비해 구리의 처리에 낮은 안정화 효율을 나타냈다.

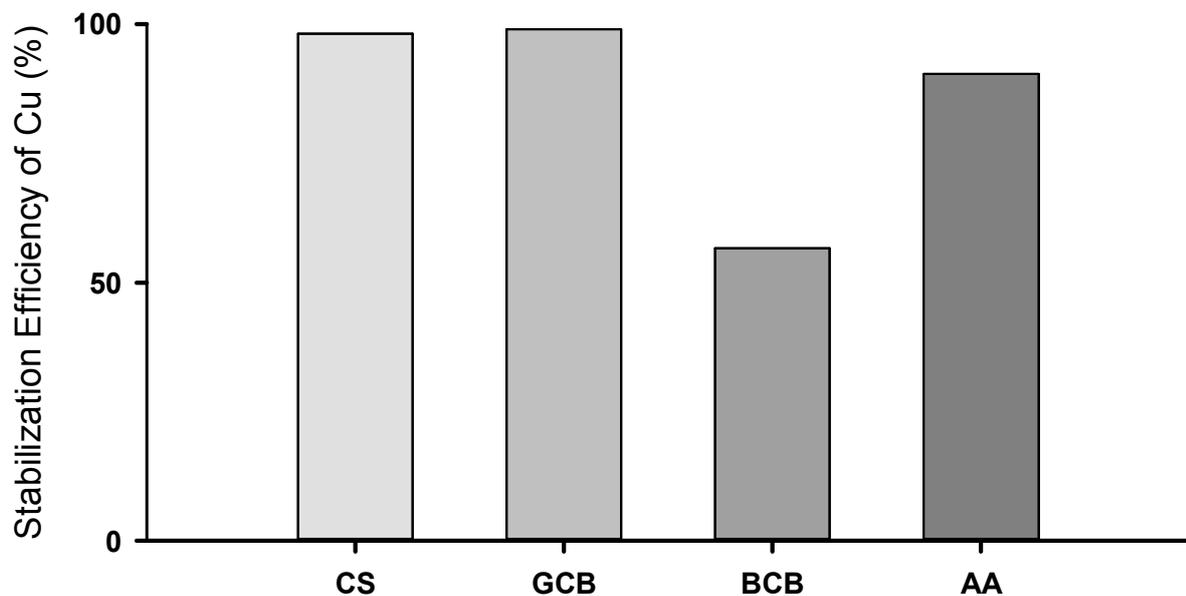


Fig. 45. Stabilization efficiency for Cu upon CS, GCB, BCB and AA treatments (-#20 mesh materials).

라. 아연(Zn)

4가지 안정화제(CS, GCB, BCB, AA)를 이용한 아연(Zn)에 대한 안정화 효율을 Fig. 46에 나타내었다. 그림과 같이 처리효율은 GCB>AA>CS>BCB 순으로 나타났으며, AA를 제외하고 1주와 4주의 처리효율 변화는 크지 않았다.

아연(Zn) 항목에 대한 안정화제 최적 조건은 CS는 20 mesh 이상으로 4주일, GCB는 20 mesh 이상으로 4주일, AA는 20 mesh 이상으로 1주일에서 가장 효과적인 처리효율을 나타냈다. BCB는 입자크기 변화 및 1주일, 4주일 양생기간에 상관없이 약 40% 전후의 처리효율을 나타내 아연의 안정화에는 적용이 효과적이지 않을 것으로 사료된다. BCB를 제외한 CS, GCB 및 AA는 오염토양 중 아연(Zn)에 대한 안정화에 효율적인 재료임을 알 수 있었다.

Oh 등¹²³⁾은 석회물질과 AMD슬러지를 이용하여 수용액 내 비소 및 중금속 처리 효율을 연구하였는데, 석회석의 carbonate (CO_3^{2-}) 및 hydroxide (OH^-)에 의한 pH의 교정으로 2가 양이온 중금속(Cd, Cu 및 Zn)의 안정화 효율이 증가하는 결과를 얻었다. 본 연구에서도 알칼리계 성분이 많은 안정화제가 Zn의 처리에 효과가 큰 것을 알 수 있었다.

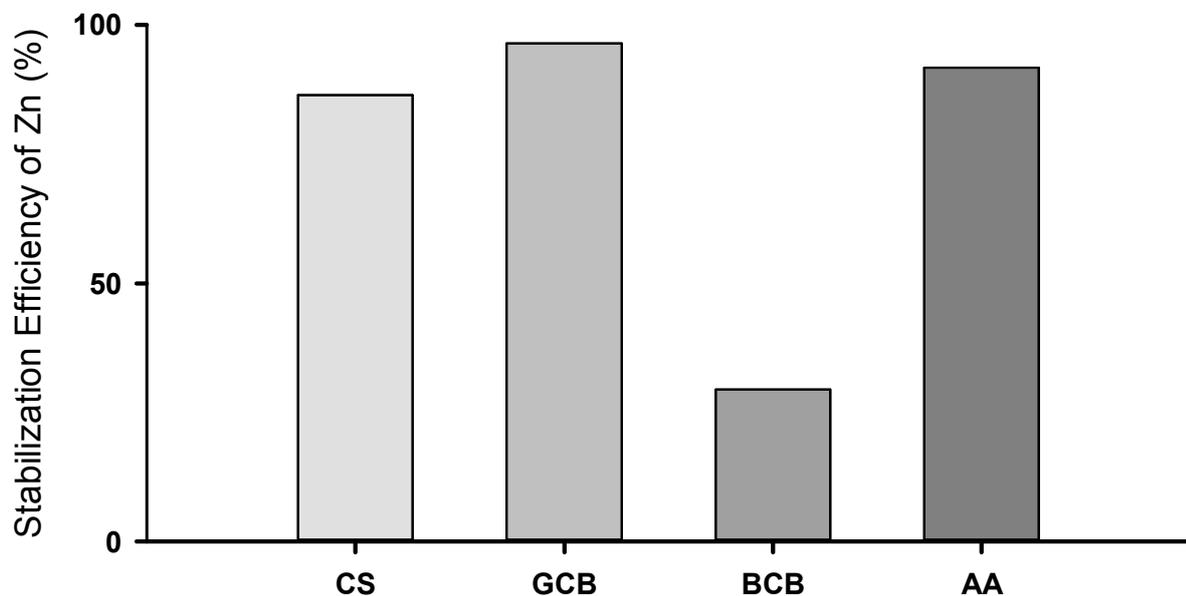


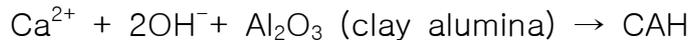
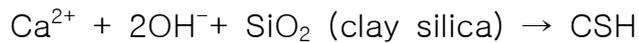
Fig. 46. Stabilization efficiency for Zn upon CS, GCB, BCB and AA treatments (-#20 mesh materials).

제4절 SEM-EDX를 이용한 안정화 기작 규명

수산 폐자원을 이용하여 비소 및 중금속 오염토양 안정화 처리 기작을 규명하기 위하여 오염된 토양의 As, Pb, Cu 및 Zn에 대하여 4주 후 가장 안정화 효율이 좋은 10 wt%로 처리한 CS-20, GCB-20, BCB-20 및 AA-20의 시료를 SEM-EDX를 통해 분석한 결과와 안정화 메카니즘 모식도를 Fig. 47~61에 나타내었다.

1. 꼬막껍질(CS)

CS(꼬막껍질)을 이용한 비소 및 중금속 안정화 기작의 모식도를 Fig. 47에 나타내었다. 칼슘계 이온에 의한 포졸란 반응식은 아래와 같다.⁸⁵⁾



where : C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃ and H = H₂O

Islam 등⁸⁶⁾은 소성된 꼬막껍질을 이용하여 오염된 토양의 중금속 안정화 연구에서 Fig. 47과 같이 CS(꼬막껍질) 내의 칼슘이온(Ca²⁺)은 수화 반응으로 토양 pH를 크게 증가시키고 금속 침전을 유도하여 오염토양 내 중금속을 안정화 시킨다고 보고하였으며, 또한 Pb 등 중금속은 Ca, Al, Si, O 등과 강한 연관성을 가지며 이는 포졸란 반응에 의해 CAH 및 CSH와 같은 수화물을 형성한다고 보고하였다.

Fig. 48과 Fig. 49는 CS-20의 중금속 항목(Pb, Cu, Zn)에 대한 SEM-EDX 분석 결과를 나타내고 있다. 분석 결과 중금속의 효과적인 안정화는 Al, Si, O, Ca와 상관관계가 큰 것을 알 수 있었으며, 이는 꼬막껍질과 유사한 성분을 가진 굴껍질을 이용한 문 등¹²⁾의 연구에서와 같이 CAHs (Calcium Aluminate hydrates), CSHs (Calcium Silicate Hydrates) 등의 포졸란 반응에 의해 중금속의 효과적인 고정화가 일어났음을 예측할 수 있다. 기존의 연구^{12,92)}들 또한 Pb이 알칼리계의 안정화제와 반응으로 불용성의 물질을 생성하여 고정화가 일어남을 보고하고 있다.

Rose 등¹²⁵⁾은 Pb가 CSH 구조 내에서 Si-O 사슬과 연결되며, Moulin 등¹²⁴⁾ 또한 Si-O-Pb 결합을 통해 효과적인 안정화가 유지 될 수 있다고 보고하였다. Moon and Dermatas¹²¹⁾는 Pb_2SiO_4 를 통하여 효율적인 고정화를, Palomo and Palacios¹²⁷⁾은 Pb_3SiO_5 을 통하여 효과적인 고정화가 일어남을 보고하였다.

Fig. 50에 나타난 것처럼 꼬막껍질(CS) 처리에 의한 비소의 효과적인 안정화는 Ca-As 침전물에 의해 기인한 것으로 판단된다. Ca-As 침전물은 토양에서 석회물질들에 의해 As가 고정화되는 mechanism으로 많은 연구자들에 의해 보고되었다.^{76,121,128)} 또한, 문 등¹²⁰⁾의 석회를 기반으로 한 비소 오염토양의 안정화의 연구에서 용해도가 낮은 Ca-As 침전에 의한 기작으로 알려진 것처럼, 본 연구에서도 이와 같은 Ca-As 침전에 의한 기작에 기인한 것으로 사료된다.

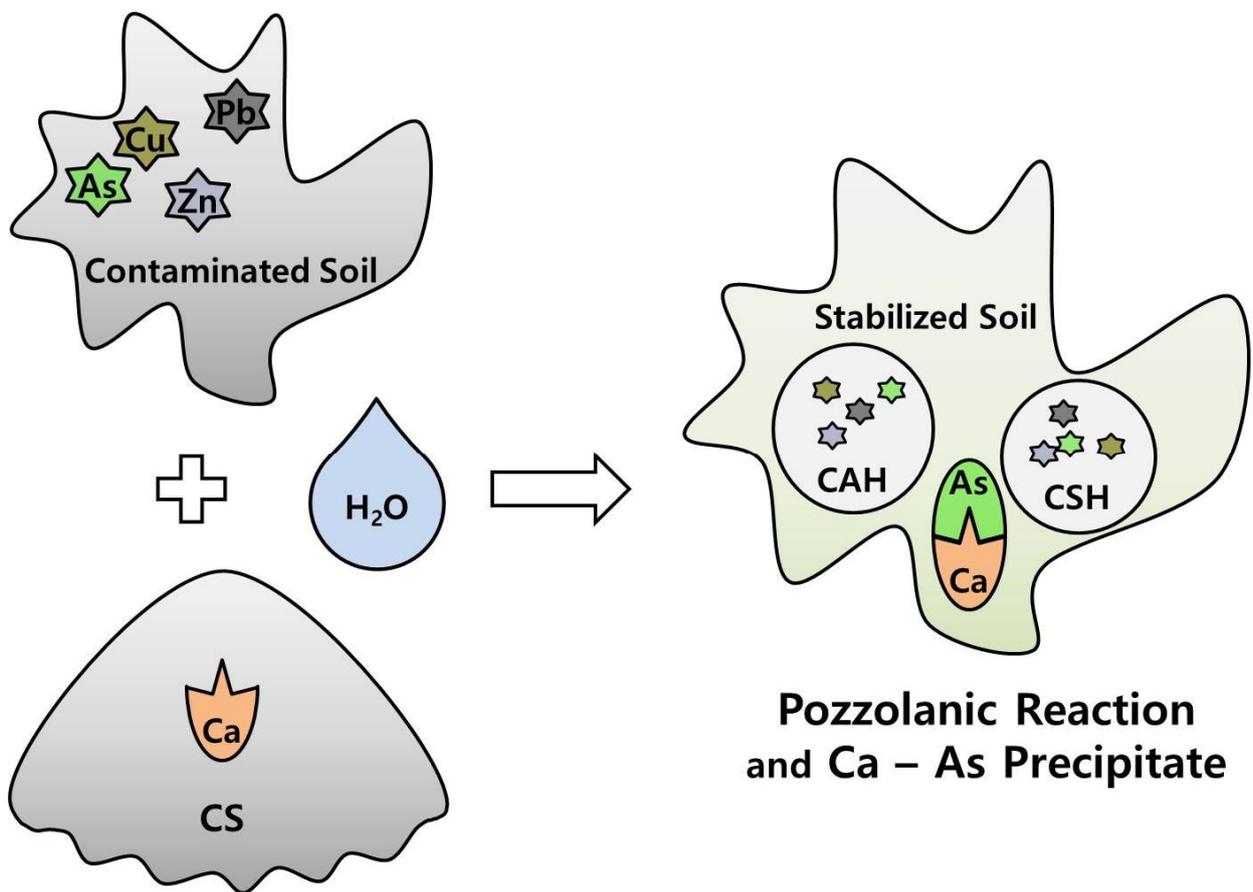


Fig. 47. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon CS (Cockle shell) treatment.

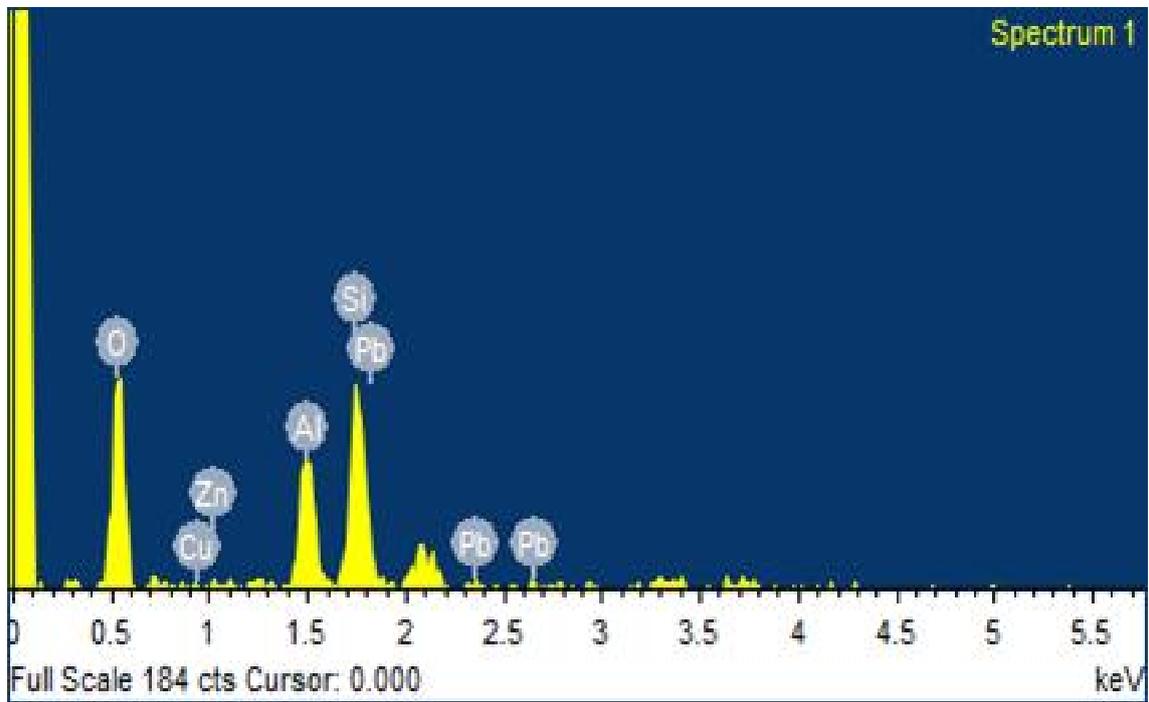
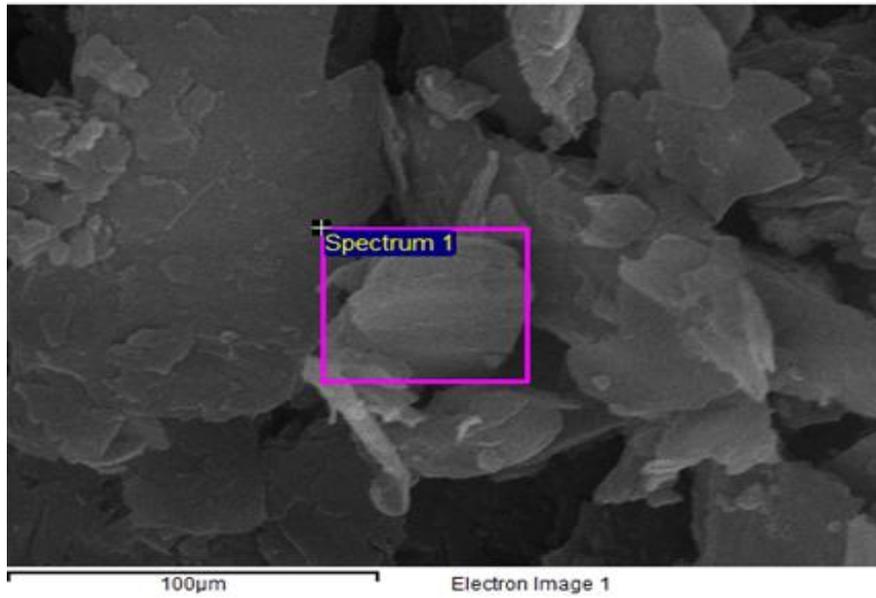


Fig. 48. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% CS-20.

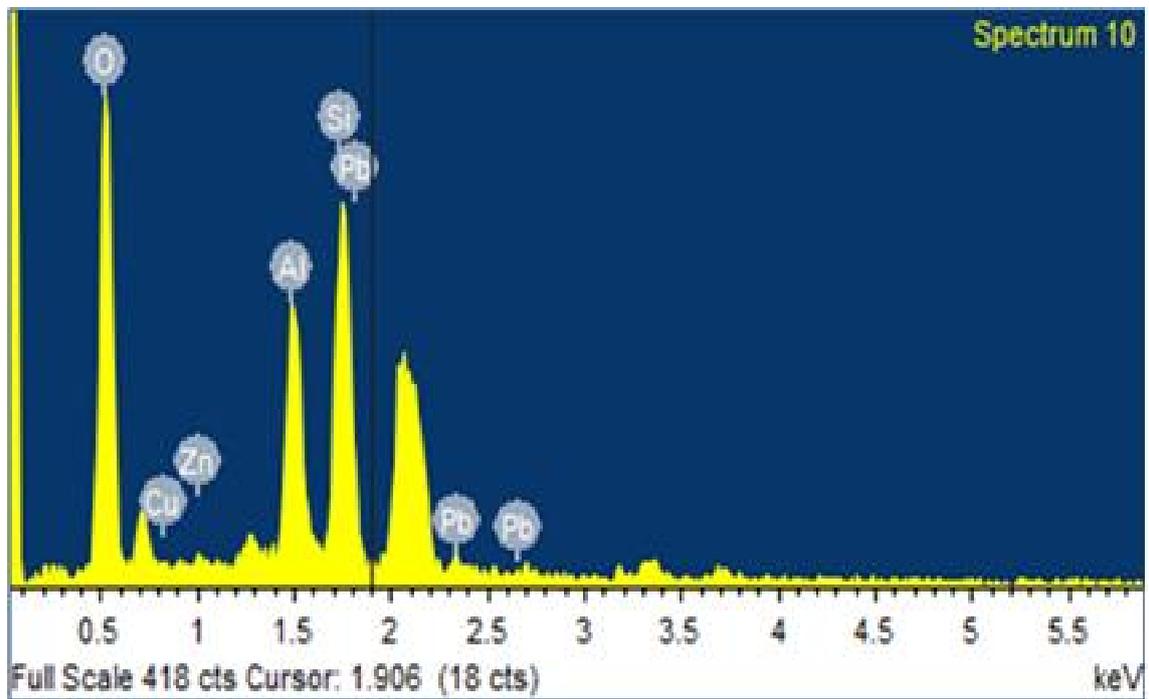
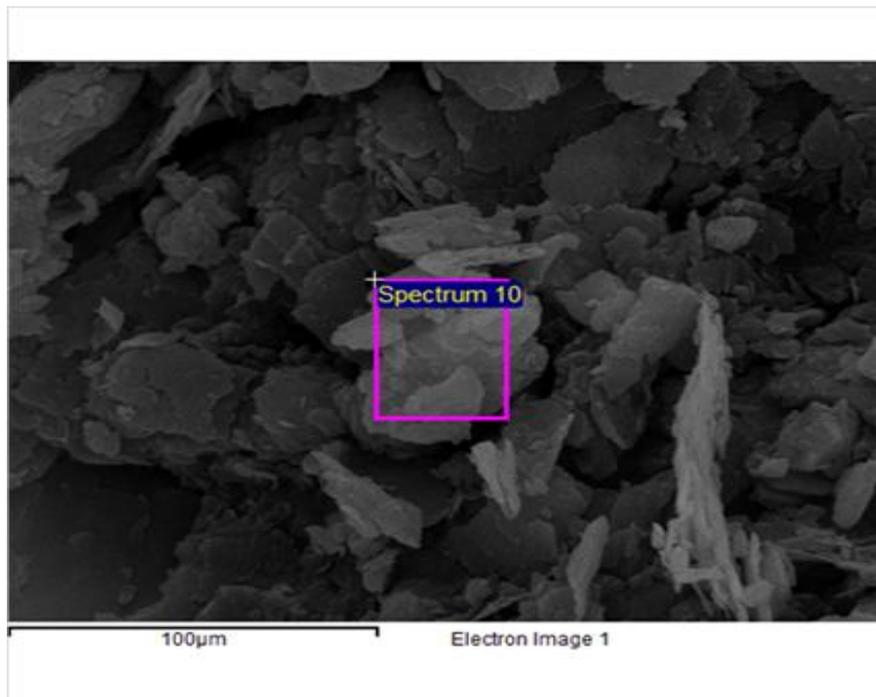


Fig. 49. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% CS-20.

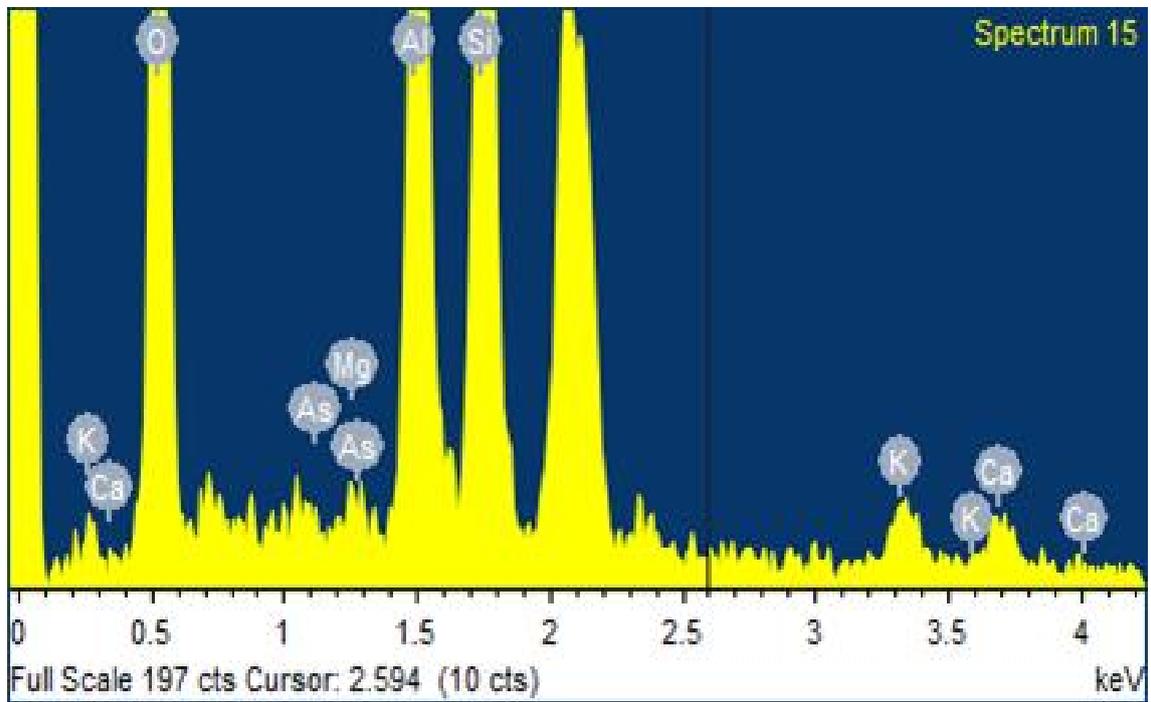
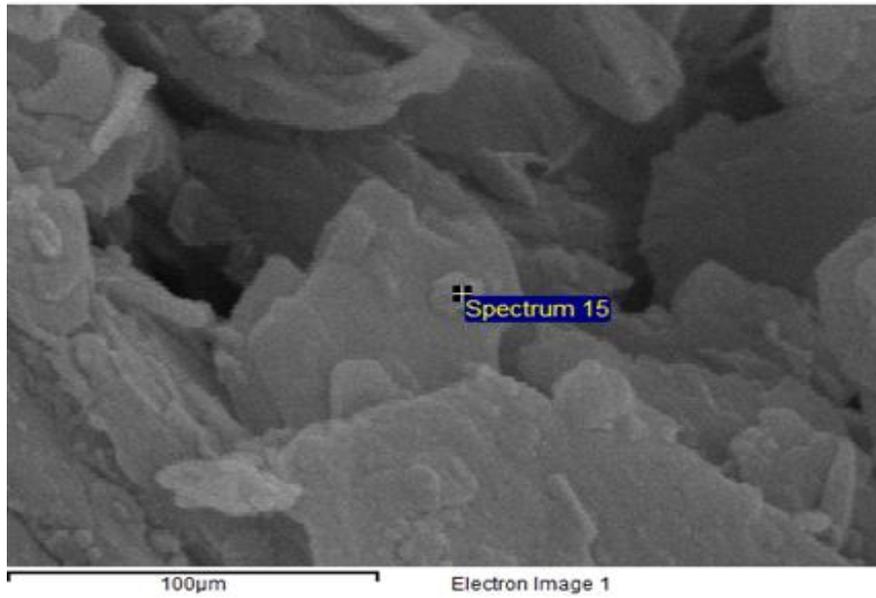


Fig. 50. SEM-EDX results for sample-3 treated with 10wt% CS-20.

2. 갑오징어뼈(GCB)

Fig. 51은 갑오징어뼈(GCB)와 오염 토양 내의 비소 및 중금속들이 Ca-As 침전 및 포졸란 반응에 의해 안정화 되는 모식도이다.

SEM-EDX를 이용하여 갑오징어뼈(GCB)에 의한 중금속 오염토양의 안정화 기작을 분석한 결과 Fig. 52, Fig. 53과 같이 포졸란 반응에 의해 효과적인 안정화가 일어난 것으로 판단되며, Al, Si, O 와 상관관계가 매우 높음을 알 수 있었다.

Fig. 54는 SEM-EDX를 이용하여 갑오징어뼈(GCB)에 의한 As의 안정화 반응을 분석하였는데, 용해도가 낮은 Ca-As의 침전에 의한 안정화가 일어났음을 보여주고 있다.

Lim 등⁸⁴⁾은 천연 및 소성 불가사리가 오염된 농업 토양에서 중금속의 안정화에 미치는 영향을 연구에서 칼슘에 의한 높은 pH 조건에서 불용성 Ca-As 화합물이 형성된다고 하였다.

또한, Moon 등¹²⁾은 굴껍질을 이용하여 납으로 오염된 군부대 사격장 토양(shooting range soil)의 납 안정화 연구에서 천연 굴껍질 보다는 소성 가공한 굴껍질의 사용이 납의 안정화에 더욱 효율적이라고 판단하였으며, SEM-EDX를 활용한 elemental dot mapping 분석결과 납은 Si, Al과 상관성을 보였고, 이는 포졸란 반응에 의한 CSH, CAH의 생성으로 납이 안정화 된 결과라고 보고하였다. 이와 같은 결과는 불가사리 및 굴껍질과 유사한 성분으로 이루어진 갑오징어뼈(GCB)에서도 유사한 반응에 의한 안정화가 이루어진 것으로 판단된다.

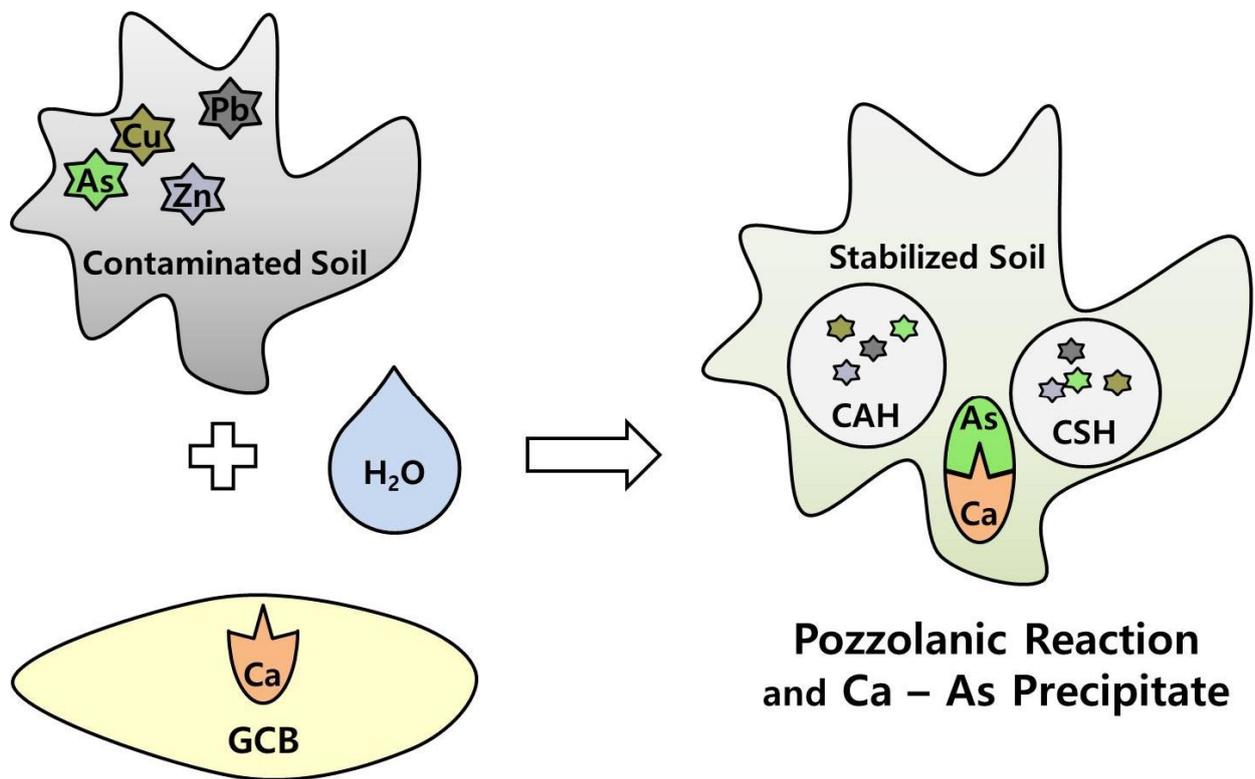


Fig. 51. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon GCB (Golden cuttlefish born) treatment.

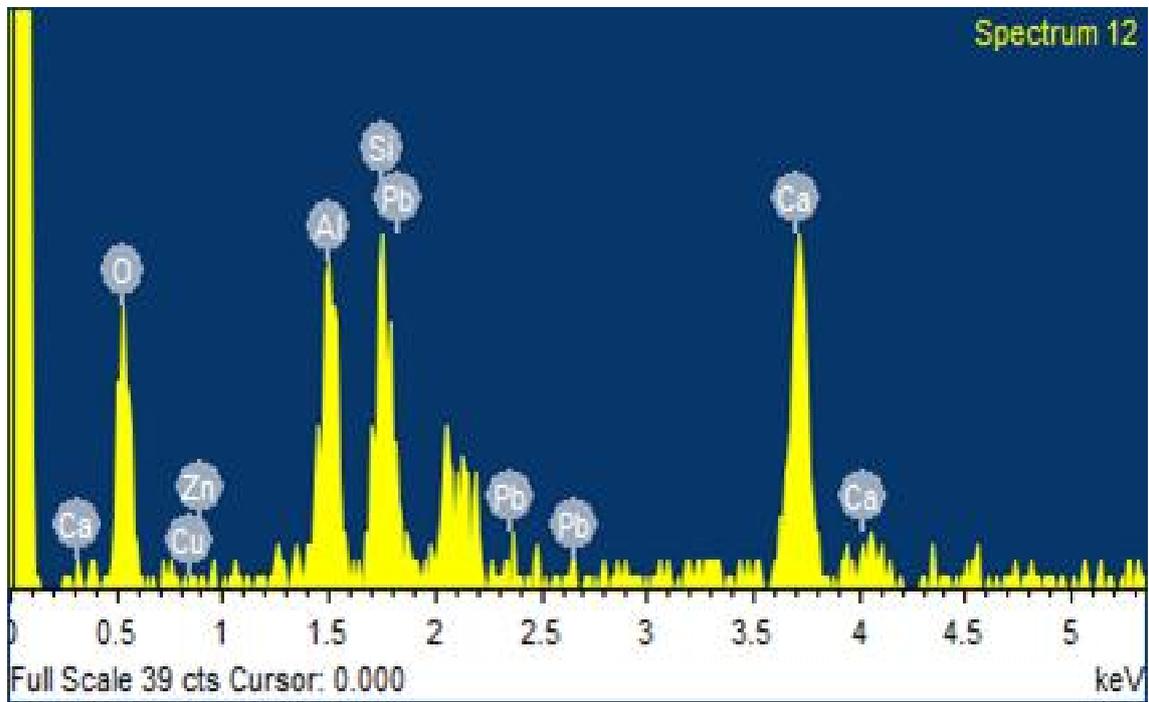
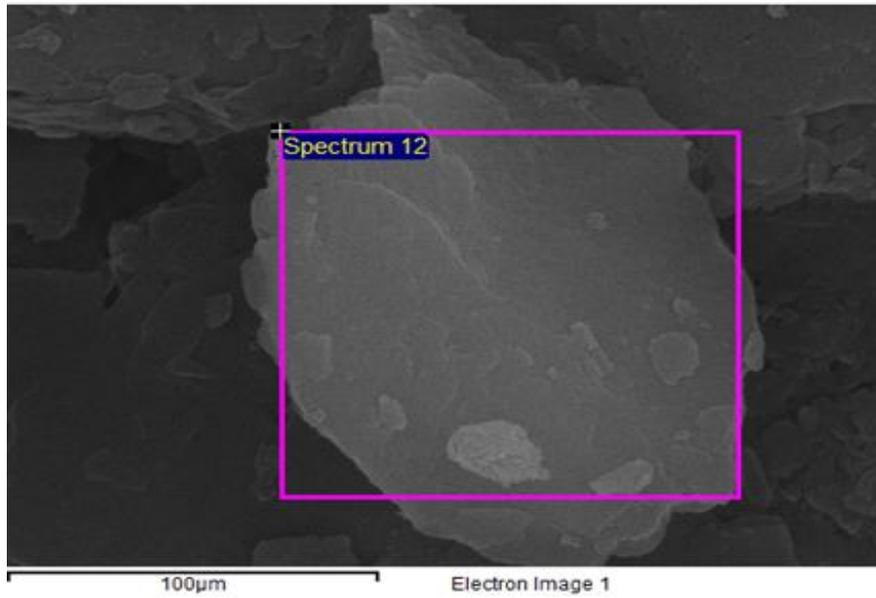


Fig. 52. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% GCB-20.

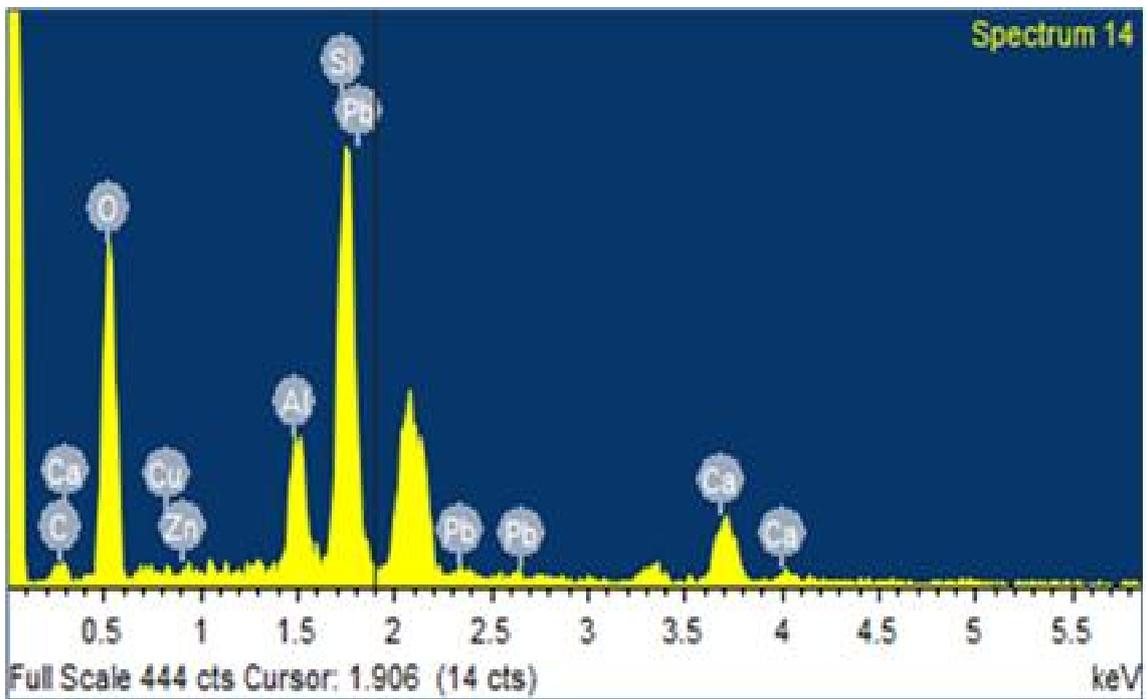
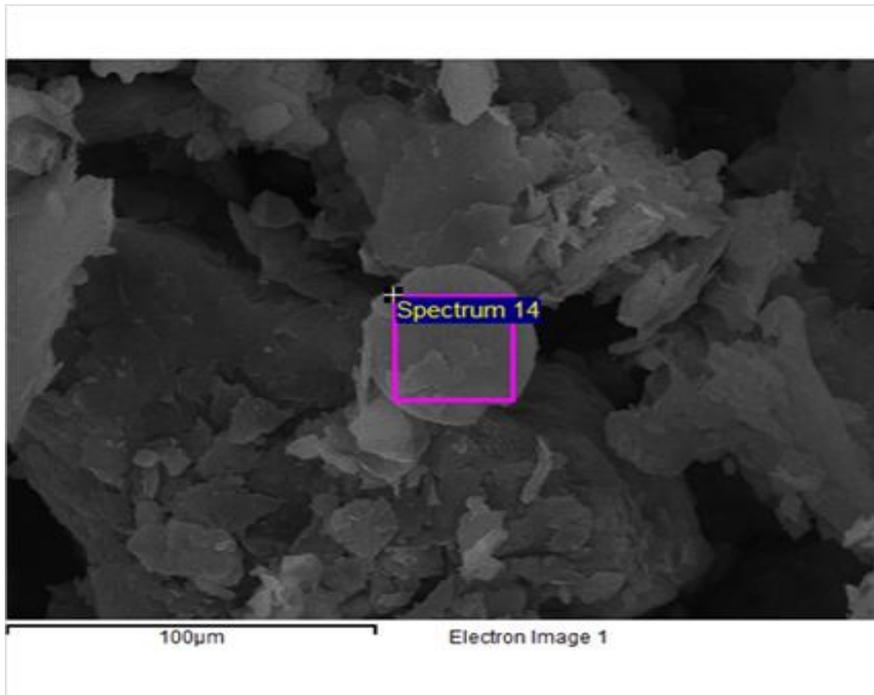


Fig. 53. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% GCB-20.

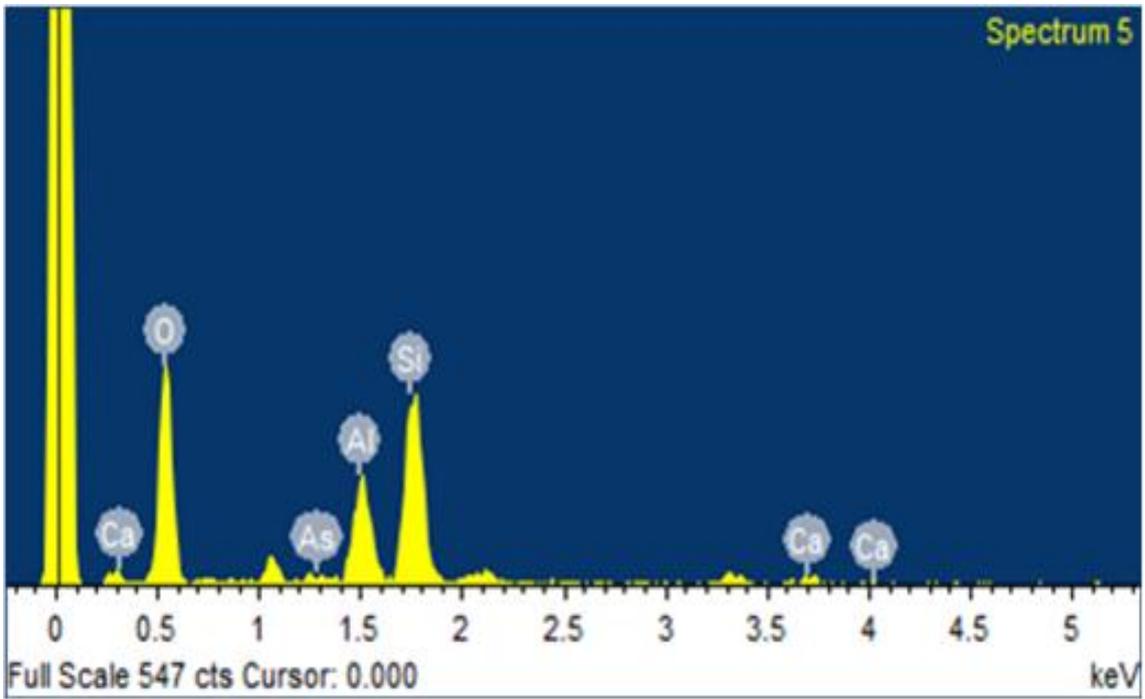
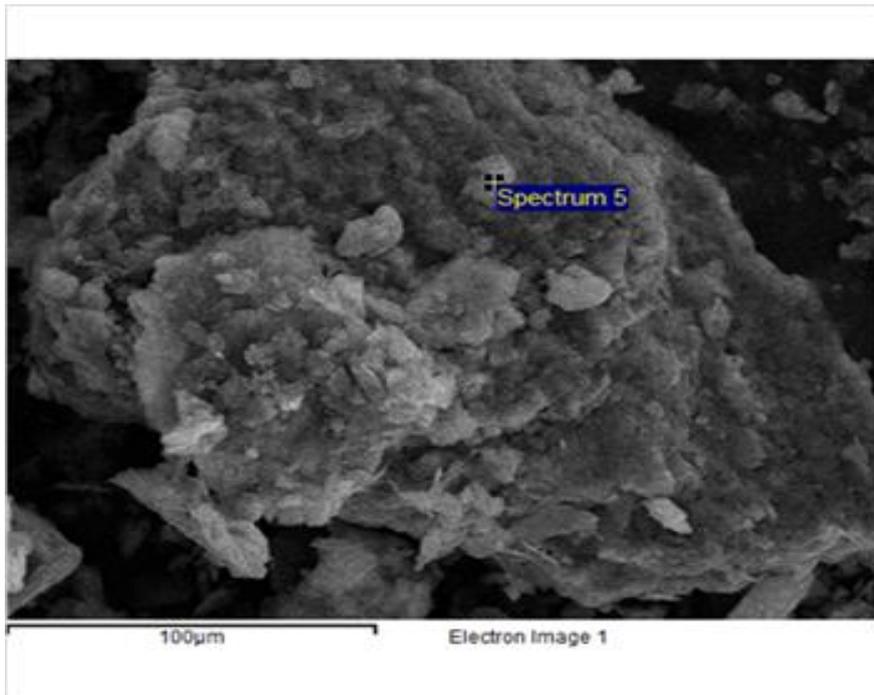


Fig. 54. SEM-EDX results for sample-3 treated with 10wt% GCB-20.

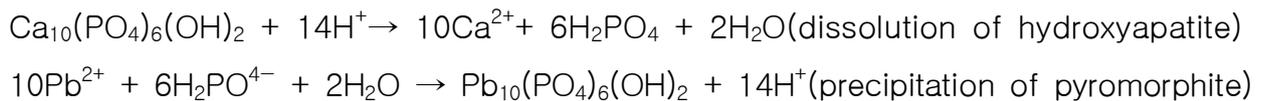
3. 민어뼈(BCB)

민어뼈 내의 인 성분이 오염토양의 납과 반응하여 pyromorphite ($Pb_5PO_4)_3X$, $X = F, Cl, OH$)와 같은 인산납 화합물의 형성을 통해 안정화되는 것을 Fig. 55에 나타내었다. Daniel 등¹³¹⁾은 생선뼈에 존재하는 나노 결정 탄산 인회석을 이용하여 Pb의 고정화 연구에서 생선뼈 내 탄산 인회석 중의 인산염이 Pb와 반응하여 침전물인 pyromorphite와 같은 물질로 안정화될 수 있다고 하였는데, 민어뼈를 이용한 Pb의 안정화 반응도 납과 인이 매우 안정한 형태의 화학종인 pyromorphite와 같은 인산납 화합물의 형성을 통해 진행되는 것으로 판단된다.

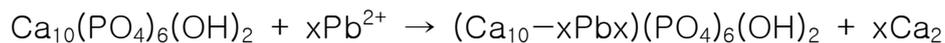
SEM-EDX 분석 결과 민어뼈(BCB)에 의한 Pb의 안정화는 Fig. 56 및 Fig. 57과 같이 납과 인이 매우 안정한 형태의 화학종인 pyromorphite와 같은 인산납 화합물의 형성을 통해 진행되는 것을 보여주고 있다.

Freeman¹⁰²⁾은 생선뼈를 이용하여 토양 중 납을 개선하는 연구에서 인산염은 납과 쉽게 결합하여 안정한 물질인 pyromorphite를 형성하고, 인산염이 구리, 아연 등 다른 중금속도 일부 고정화 시킬 수 있음을 확인하였다. 민어뼈의 경우도 수산화 아파타이트와 납과의 반응 메커니즘인 용해/침전과 이온 교환 반응을 통해 진행되는 것으로 사료된다.

이와 관련하여 Zhang과 Ryan¹²⁹⁾이 제안한 용해 및 침전 반응은 다음과 같다.



두 번째 메커니즘은 이온 교환반응으로 납이 먼저 뼈의 표면에 붙은 뒤 Ca^{2+} 와 Pb^{2+} 의 사이에서 이온 교환 반응을 일으킨다는 이론으로 반응식은 아래와 같다.



또한 Fig. 58의 Elemental mapping 분석 결과에서도 Pb와 P의 밀접한 상관 관계를 확인할 수 있었으며, 이는 pyromorphite에 기인한 안정화가 이루어졌음을 판단할 수 있었다.

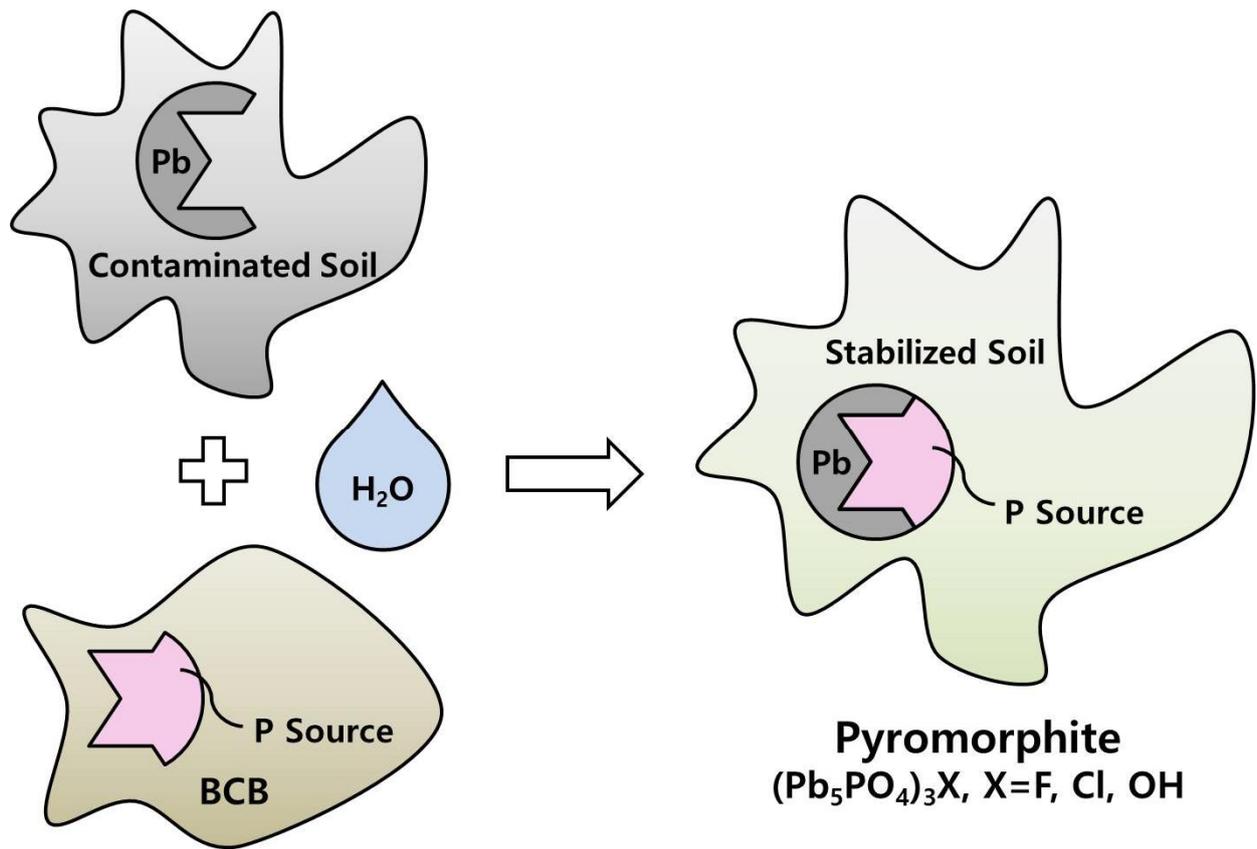


Fig. 55. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon BCB (Brown croaker born) treatment.

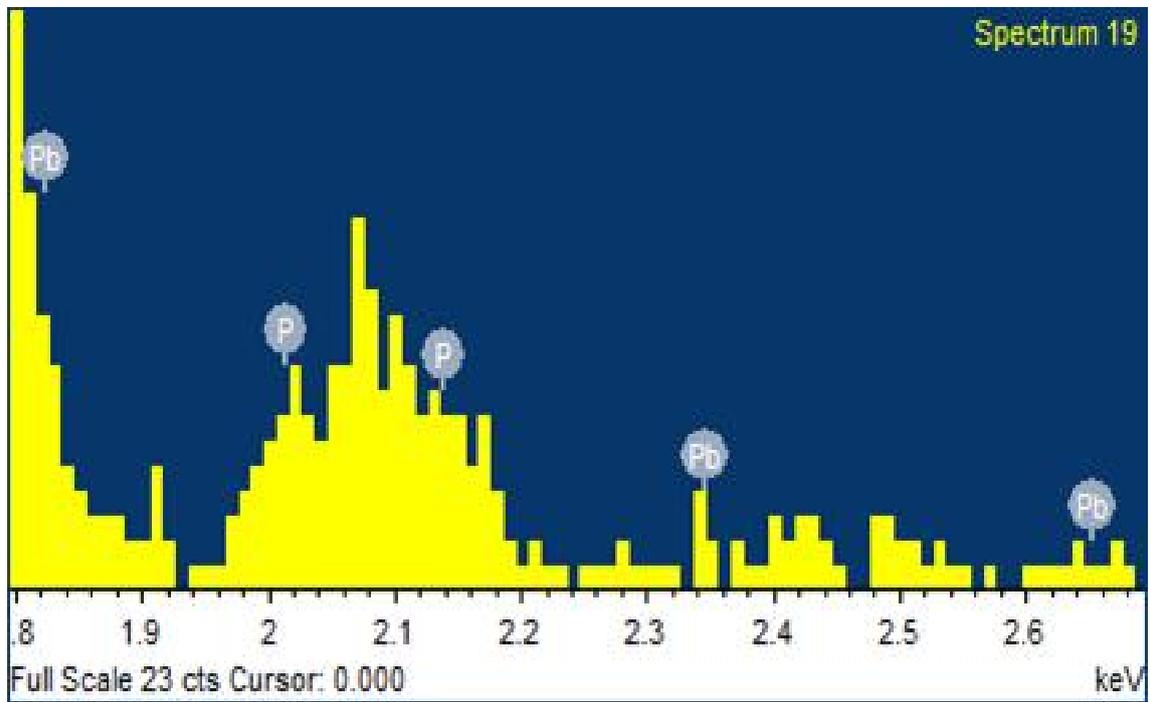
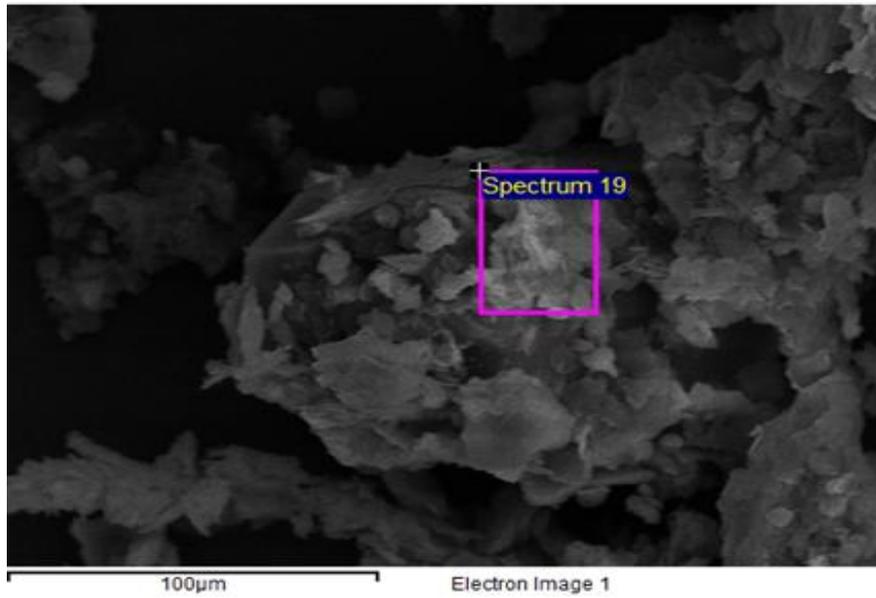


Fig. 56. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% BCB-20.

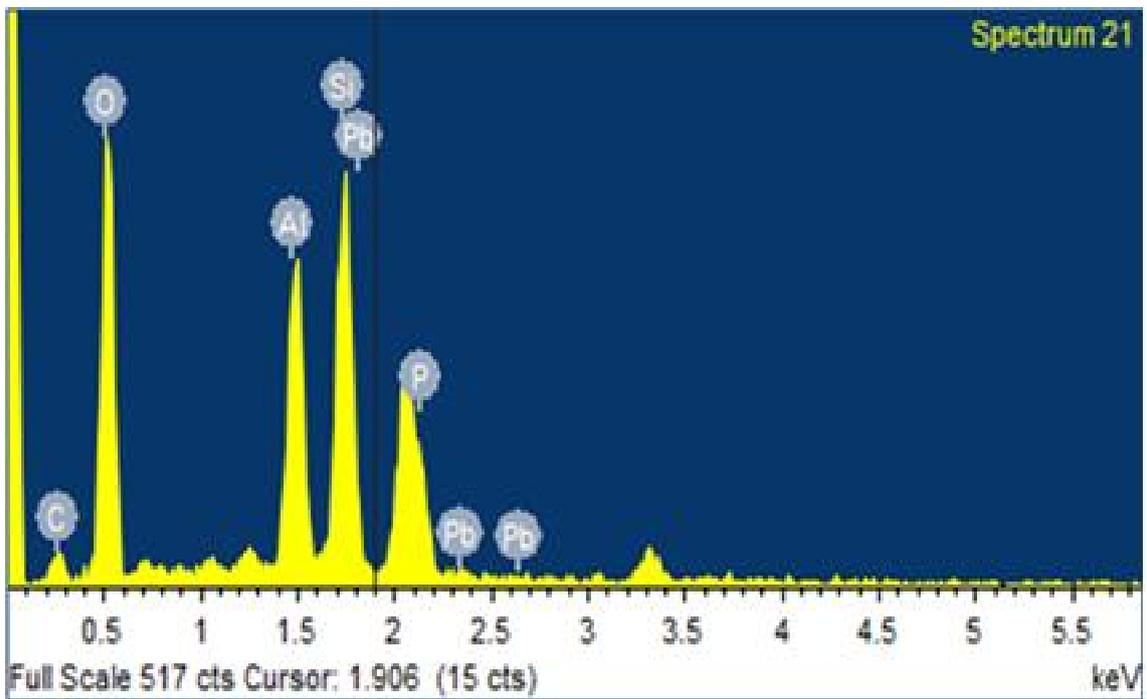
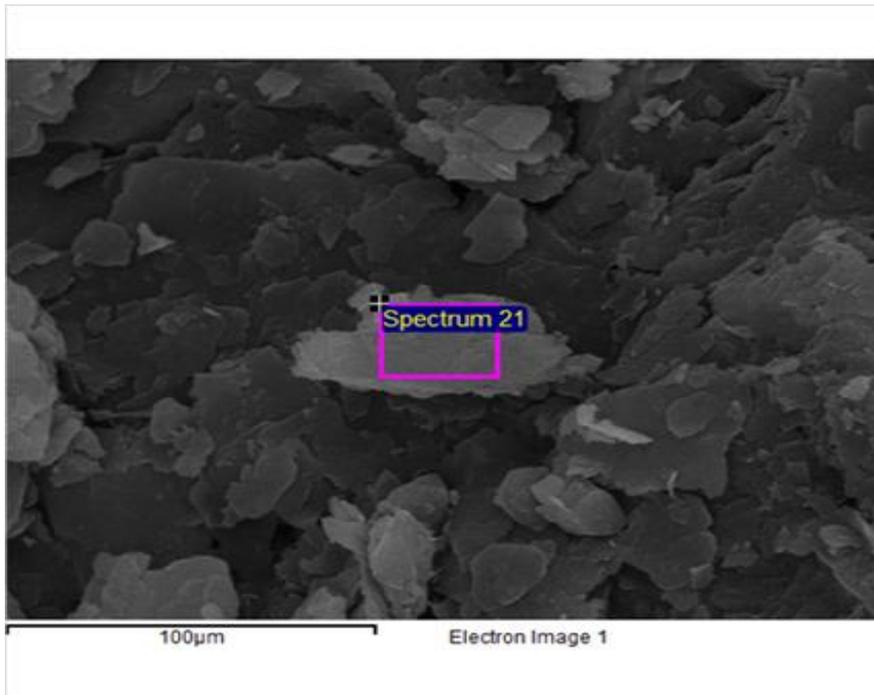


Fig. 57. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% BCB-20.

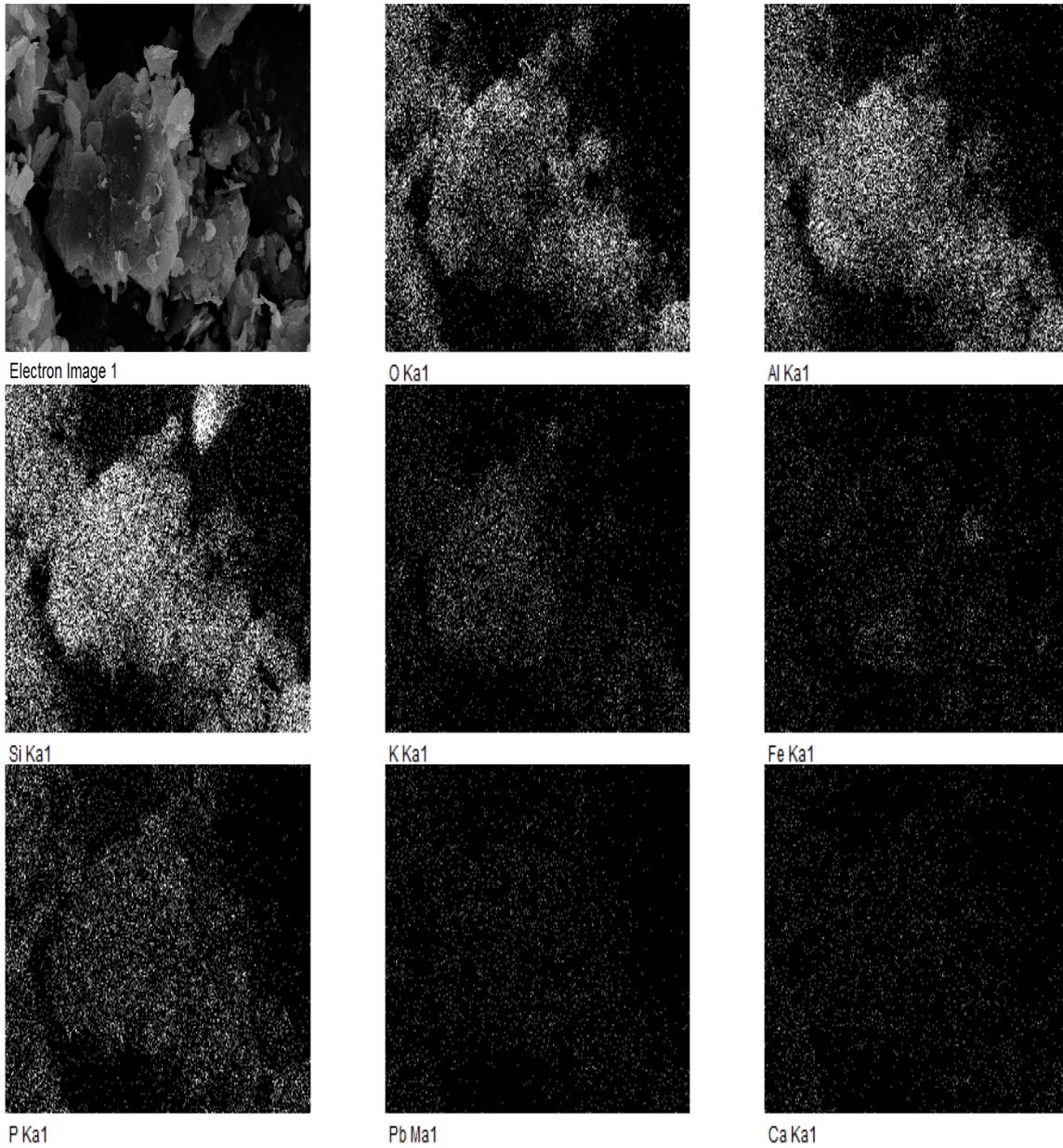


Fig. 58. Elemental dot maps for sample treated with 10wt% BCB-20.

4. 불가사리(AA)

Fig. 59는 불가사리의 칼슘 성분이 토양 내의 중금속과 반응하여 포졸란 반응에 의해 중금속 안정화가 효과적인 것을 보여준다.

Moon 등¹¹⁶⁾은 불가사리를 이용한 오염된 논 토양의 납(Pb) 및 아연(Zn)의 안정화 연구에서 SEM-EDX 분석 결과 불가사리는 Pb 및 Zn을 포졸란 반응에 의해 규산칼슘 수화물(CSH) 및 칼슘 알루미늄 수화물(CAH)을 생성함으로써 효과적으로 안정화시킨다고 하였다.

SEM-EDX 분석 결과 Fig. 60, Fig. 61과 같이 불가사리(AA)에 의한 납(Pb), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 등 중금속의 안정화는 꼬막껍질(CS), 갑오징어뼈(GCB)에서와 같이 포졸란 반응에 의해 효과적인 안정화가 일어난 것으로 판단되며, Al, Si, O와 상관관계가 매우 높음을 알 수 있었다.

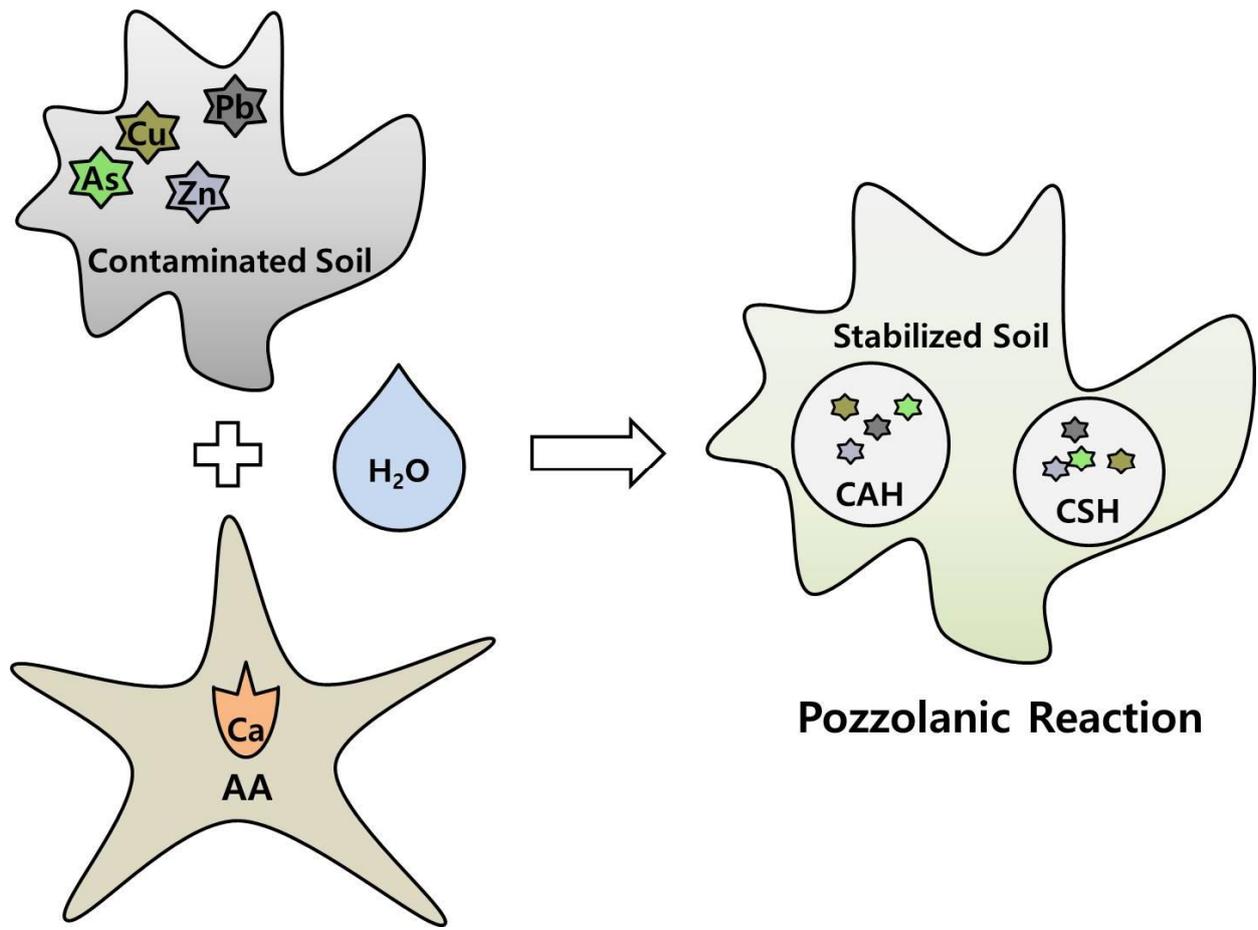


Fig. 59. Schematic diagram for the arsenic and heavy metal contaminated soil stabilization mechanism upon AA (*Asterias amurensis*) treatment.

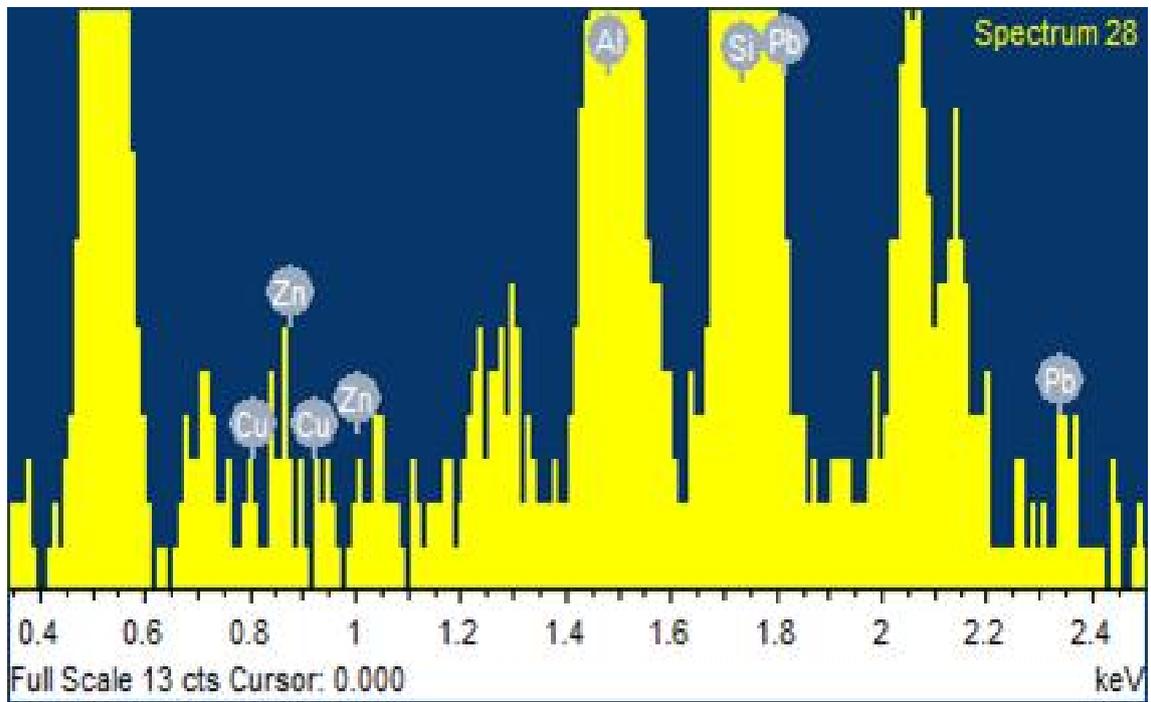
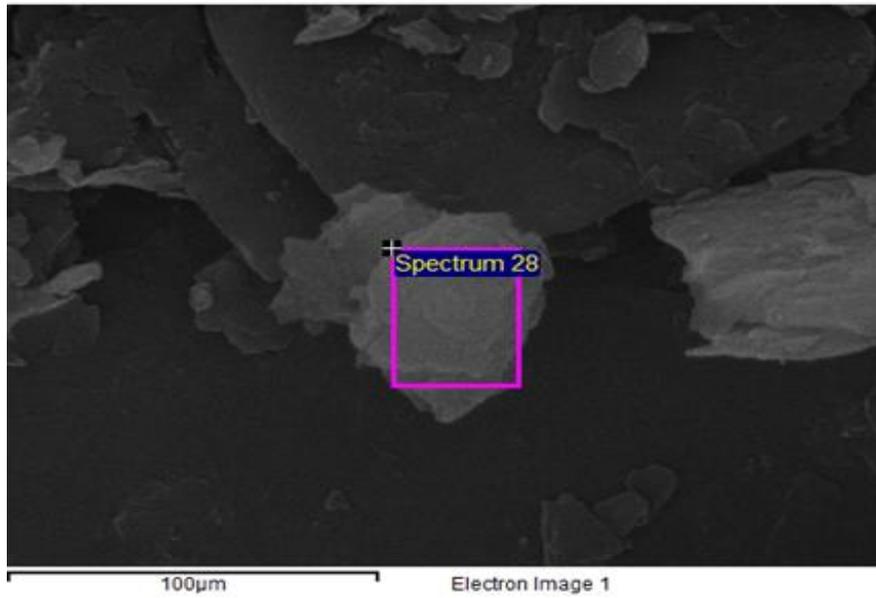


Fig. 60. SEM-EDX results for sample-1 treated with 10wt% AA-20.

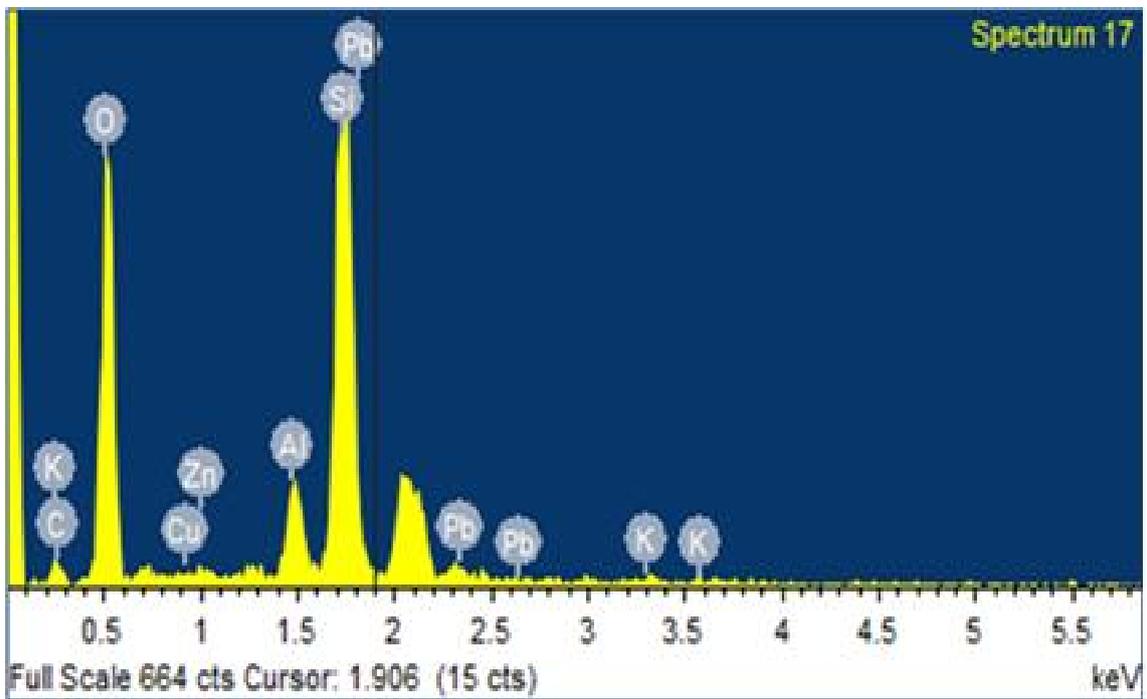
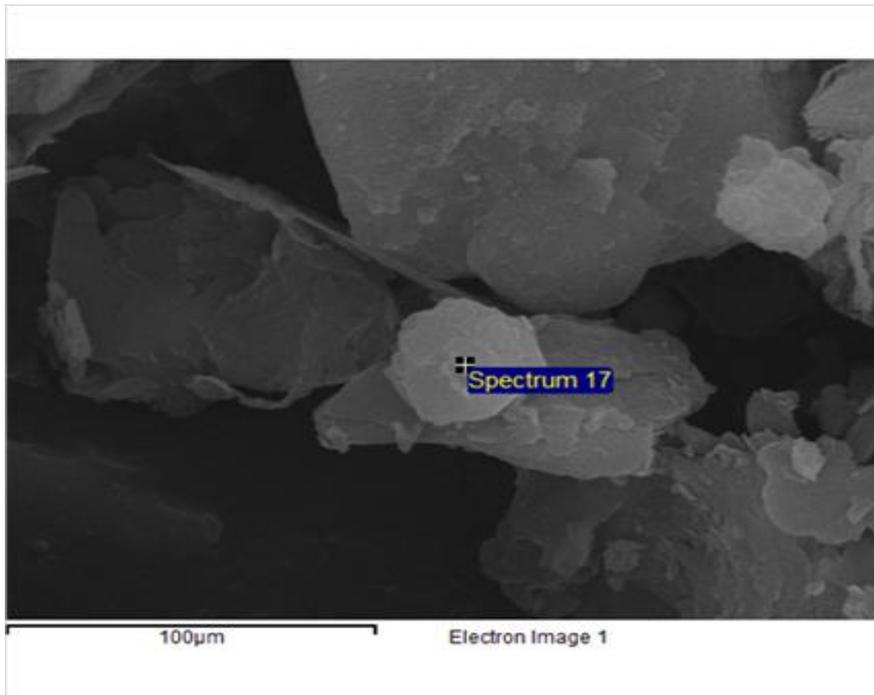


Fig. 61. SEM-EDX results for sample-2 treated with 10wt% AA-20.

제5장 결론

본 연구에서는 주로 우리나라 서남해안에서 많이 발생하는 수산 폐자원 4종 꼬막껍질(CS), 갑오징어뼈(GCB), 민어뼈(BCB), 불가사리(AA)를 이용하여 오염토양에 적용 후 안정화 효율을 평가하여 안정화제로서의 사용 가능성을 확인하였다. 안정화 효율평가를 위해 0.1M HCl 추출법을 사용하였으며, 광물학적 특성과 형태를 보기 위해 XRF, XRD 분석을 실시하였으며, 안정화 메카니즘 규명을 위해 SEM-EDX 분석을 실시한 결과는 다음과 같다.

오염토양은 모래와, 미사, 점토로 이루어진 양토 토양이었으며, 오염토양 중 비소는 3,982.5, 납은 8,638.0, 구리는 324.7, 아연은 908.7 mg/kg으로 비소와 납이 토양오염 우려기준 3지역 기준을 초과하였다. XRD 분석 결과 Quartz(SiO_2), Albite($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

오염토양의 안정화에 사용한 안정화제의 XRF 분석결과 꼬막껍질(CS)은 CaO 98.7%, 갑오징어뼈(GCB)는 CaO 99.0%로 주로 Ca 성분이 주 성분이었으며, 민어뼈(BCB)는 CaO가 67.1%, P_2O_5 30.9%로 인(P) 성분이 많이 존재함을 알 수 있었고, 불가사리(AA)는 CaO 81.3%, MgO 7.04%, SO_3 4.13%로 나타났다. 또한 XRD 분석결과 꼬막껍질(CS)과 갑오징어뼈(GCB)는 Aragonite (CaCO_3) 성분으로 이루어져 있음을 확인하였고, 민어뼈(BCB)는 Chlorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), 불가사리(AA)는 Calcite ($(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$) 성분이 대부분을 차지하였다.

수산 폐자원 안정화제를 이용하여 오염토양을 안정화 처리 후 비소 및 중금속에 대한 안정화 효율은 꼬막껍질(CS)의 경우 비소, 납, 구리 및 아연 성분 모두에 대해 92~99%의 높은 처리 효율을 보였는데, 특히, -#10 mesh 보다 -#20 mesh를 이용한 경우가 안정화 효율이 훨씬 높게 나타났다. 이것은 입경이 더 작은 안정화제가 비표면적이 더 넓어 원활한 수화작용으로 처리효율이 높아진 것을 알 수 있었다. 갑오징어뼈(GCB)도 꼬막껍질(CS)와 같이 비소 및 납, 구리, 아연 모두에 대해 95~99%의 높은 처리 효율을 보였다. 하지만, 입자크기의 영향은 큰 차이를 보이지 않았고, 1주보다 4주간 양생을 진행했을 경우가 안정화 효율이 더 높게 나타났다. 민어뼈(BCB)는 납 항목의 경우 70% 전후, 구리 항목의 경우 50% 전후의 처리 효율을 보였지만, 비소와 아연 성분에 대해 아주 낮은 처리 효율(50% 미만)을 나타내 이 두 항목에 대해서는 안정화제로 이용이 어려울 것으로 사료된다. 또한, 입자의

크기 및 양생기간 변화에 따른 농도 변화는 크지 않았다. 불가사리(AA)는 비소, 납, 구리 및 아연 성분 모두에 대해 90% 이상의 높은 안정화 효율을 보였다. 특히, 1주일간의 양생기간에서도 처리효율이 높게 나타났으며, 아연을 제외하고는 -#10 mesh와 -#20 mesh를 적용한 모든 시료에서 안정화 효율이 높게 나타났다.

안정화 처리 후 비소(As) 및 구리(Cu)에 대한 안정화제별 처리효율은 GCB>CS>AA>BCB 순으로 높게 나타났으며, 아연(Zn)의 안정화제별 처리효율은 GCB>AA>CS>BCB 순으로 나타났다. 비소(As) 및 아연(Zn)에 대한 민어뼈(BCB)의 처리효율은 50% 이하였다. 납(Pb)의 안정화제별 처리효율은 GCB>CS≈AA>BCB 순으로 나타났다.

SEM-EDX를 이용한 안정화 기작을 분석한 결과, 꼬막껍질(CS) 및 갑오징어뼈(GCB)에 의한 As의 효과적인 안정화는 기존 여러 연구에서와 같이 칼슘을 기반으로 한 용해도가 현저히 낮은 Ca-As 침전에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 꼬막껍질(CS)과 갑오징어뼈(GCB) 그리고 불가사리(AA)에 의한 Pb, Cu 및 Zn의 안정화는 Al, Si, O와 상관관계가 매우 높아 포졸란 반응 물질인 CSHs (Calcium silicate hydrates) 및 CAHs (Calcium aluminate hydrates)에 기인한 것으로 판단된다. 민어뼈(BCB)에 의한 Pb의 효과적인 안정화는 납과 인이 매우 안정한 형태의 화학종인 pyromorphite ($Pb_5PO_4)_3X$, $X = F, Cl, OH$)와 같은 인산납 화합물의 형성을 통해 진행되는 것으로 판단된다. Elemental mapping 분석 결과에서도 Pb와 P의 밀접한 상관관계를 확인할 수 있었으며, 이는 pyromorphite에 기인한 안정화가 이루어졌음을 판단할 수 있었다.

종합적으로 본 연구에 적용된 수산 폐자원 안정화제는 오염농도에 따른 함량을 적절하게 선정하고 최적의 습윤 양생을 통해서 비소 및 중금속으로 오염된 토양에 경제적인 안정화제로 사용 될 수 있을 것으로 판단된다.

References

- 1) 한국광해관리공단 통계연보, 2019. 광해관리공단.
- 2) 광해의 원인과 방지대책, 한국광해관리공단, 광해방지기술 제1권 제1호, pp.5-25(2007).
- 3) 국가광물자원지리정보망, 광산구축현황, <https://www.kmrgis.net>, April (2021)
- 4) 한국광해관리공단, 폐광산 실태조사 결과 현황, <https://data.go.kr>, April (2021)
- 5) J. H. Son, H. Roh, S. Y. Lee, S. K. Kim, G. H. Park, J. K. Yang, Y. Y. Chang, Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and CaO, *Journal of Soil and Groundwater Environment.*, 14(6), 78-86(2009).
- 6) K. H. Kim, S. N. Park, 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), 351-357(2000).
- 7) 정소희, 김동찬, 한중근, 나노버블수에 의한 구리 오염 토양의 정화에 관한 기초 연구. *한국지반신소재학회.*, 16(1), 31-39(2017).
- 8) 경북지역 폐광산 주변지역 중금속·석면 등 오염 심각. 도구 광산 카드뮴 235배 초과, <http://www.ynenews.kr>, May (2020).
- 9) J. Y. Choi, W. S. Shin, Evaluation of the Performance of Multi-binders (lime, DAP and ladle slag) in Treating Metal(loid)s-contaminated Soils, *Journal of Environmental Science International.*, 26(8), 955-966(2017).
- 10) S. H. Lee, E. Y. Kim, H. Park, J. Yun, J. G. Kim, In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products, *Geoderma.*, 161(1-2), 1-7(2011).
- 11) Superfund Remedy Report, 16th ed., US EPA.
- 12) 문덕현, 정경훈, 김태성, 김지형, 최수빈, 옥용식, 문옥란, 소성가공 골킴질을 이용한 군부대 사격장내 고농도 납 오염토양의 안정화, *대한환경공학회지*, 32(2), 185-192(2010).
- 13) J. K. Song, K. H. Yang, K. I. Song, Importance and Characteristics of

- Geopolymer Concrete Technology, Magazine of RCR, 12(1), 8–15(2017).
- 14) D. Dermatas, X. Meng, Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, Engineering geology., 70(3–4), 377–394(2003).
 - 15) M. S. Ko, J. Y. Kim, H. S. Park, K. W. Kim, Field assessment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge, Journal of Cleaner Production, 108, 1073–1080(2015).
 - 16) D. H. Moon, M. Ahmad, Y. Hashimoto, S. S. Lee, Y. S. Ok, Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using egg shell waste: an integrated mechanistic Approach. Journal of hazardous materials., 209, 392–401(2012).
 - 17) Y. S. Ok, J. E. Lim, D. H. Moon, Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells, Environmental Geochemistry and Health., 33(1), 83–91(2011).
 - 18) J. Kumpiene, A. Lagerkvist, C. Maurice, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review, Waste management., 28(1), 215–225(2008).
 - 19) 해양수산통계시스템, <https://www.mof.go.kr>, May (2021)
 - 20) e-나라지표 수산물소비량(연간1인당), <https://www.index.go.kr>, May (2021).
 - 21) 김지현, 정철우, 이재용, 분쇄패각이 시멘트 모르타의 물성에 미치는 영향. 한국건축시공학회지, 14(1), 94–101(2014).
 - 22) 이정삼, 조정희, 김대영, 황규환, 수산부산물의 친환경 이용 및 산업화 전략 연구, 한국해양수산개발원 연구보고서., pp. 1–223(2013).
 - 23) 유제범, 김경민, 수산부산물(水産副産物) 발생 및 처리 관련 문제점과 개선 방향, 국회입법조사처, 제118호, pp. 3(2020).
 - 24) 남도방송 아름다운 여수 해안, 그 이면에는 폐기물 불법 투기로 몸살, <https://www.nbn-news.co.kr>, April (2021)
 - 25) 국가법령정보센터 토양환경보전법, 토양오염공정시험기준, <https://www.law.go.kr>, June (2019)
 - 26) e-나라지표 토양오염도 현황, www.index.go.kr, May (2021).
 - 27) C. J. Matocha, E. J. Elzinga, D. L. Sparks, Reactivity of Pb(II) at the

- Mn(III, IV)(oxyhydr) oxide–water interface, *Environmental science & technology.*, 35(14), 2967–2972(2001).
- 28) 김현수, 박천영, 마이크로웨이브-질산침출을 이용한 금 정광으로부터 페널티 원소 제거 및 금 품위 향상 연구, *한국광물학회지.*, 32(1), 1–14(2019).
- 29) J. D. Kim, 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), 626–634(2005).
- 30) 정승우, 토양오염 물질의 물리·화학적 특성과 이동성에 따른 환경영향평가 방안, *한국환경정책평가연구원.*, 2003.
- 31) R. C. William, J. R. Kenneth, Arsenic speciation in the environment, *Chemical Reviews.*, 89(4), 713–764(1989).
- 32) 위키백과, 비소, <https://ko.wikipedia.org>, April (2021)
- 33) 윤동현, 복합오염도 지수화 방법을 활용한 토양 내 중금속 오염도 평가, *국내 석사학위논문.*, 충남대학교. 2020.
- 34) R. A. Schoof, L., J. Yost, J. Eickhoff, E. A. Creelius, D. W. Cragin, D. M. Meacher, D. B. Menzel, A market basket survey of inorganic arsenic in food, *Food and Chemical Toxicology.*, 37(8), 839–846(1999).
- 35) G. M. Hettiarachchi, G. M. Pierzynski, M. D. Ransom, In situ stabilization of soil lead using phosphorus, *Journal of Environmental Quality.*, 30(4), 1214–1221(2001).
- 36) D. M. Sherman, S. R. Randall, 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), 4223–4230(2003).
- 37) S. W. Jeong, Y. J. Ahn, B. J. Lee, *토양복원공학*, 동화기술, 2012.
- 38) 홍영국, 지세정, 일광 폐광산 토양의 중금속원소 오염과 존재형태, *대한자원환경지질학회지.*, 50–51(1999).
- 39) X. Cao, L. Q. Ma, Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood, *Environmental Pollution.*, 132(3), 435–442(2004).

- 40) J. M. Conder, R. P. Lanno, Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*, *Chemosphere.*, 41(10), 1659–1668(2000).
- 41) S. Brown, R. Chaney, J. Hallfrisch, J. A. Ryan, W. R. Berti, In situ soil treatments to reduce the phyto-and bioavailability of lead, zinc, and cadmium, *Journal of Environmental Quality.*, 33(2), 522–531(2004).
- 42) L. M. Gaetke, H. S. Chow–Johnson and C. K. Chow, Copper: Toxicological relevance and mechanisms, *Arch Toxicol.*, 88(11), 1929–1938(2014).
- 43) 이병주, 민현기, 김민석, 김정규, 토양에서 상추의 성장에 대한 Tetracycline의 독성에 미치는 구리(II)의 효과, *Ecology and Resilient Infrastructure.*, 4(1), 63–70(2017).
- 44) 김민주, 송흥규, 구리-오염 토양에서 토마토 식물의 성장과 스트레스 관련 유전자 발현에 미치는 구리 내성 *Pseudomonas*의 영향, *미생물학지*, 53(4), 257–264(2017).
- 45) W. P. Park, K. M. Chang, B. J. Koo, H. N. Hyun. Cation Exchange Capacity in Korean Soils Determined by the Copper(II) Acetate Spectrophotometry Method, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer.*, 50(6), 653–662(2017).
- 46) 국가환경산업정보시스템, <https://www.konetic.or.kr>, April (2021)
- 47) 윤춘식, 진정효, 정선우, 과량의 아연에 의한 아프리카 발톱개구리 (*Xenopus laevis*)의 배발생 이상과 독성, *한국하천호수학회지.*, 36(1), 83–94(2003).
- 48) 고재영, 아연이 건강과 질병 발생에 미치는 영향, *서울아산병원.*
- 49) 이주리, 안정화/고형화 및 세척처리에 의한 Zn 오염토양의 정화, *전남대학교 대학원 환경공학과.*, 2010
- 50) 신우석, 강구, 박성직, 엄병환, 김영기, 오염퇴적물 내 중금속(Pb, Zn and Cu) 안정화 처리, *대한환경공학회지.*, 34(11). 751–756(2012).
- 51) 박길옥, 전상호, 석회 처리에 의한 오염 퇴적물 내 중금속의 형태 변화 및 용출 가능성, *한국하천호수학회지.*, 41(2), 166–173(2008).
- 52) 원종석, 서울시 토양오염 예방대책 강화 방안, *서울시정개발연구원.*, 2010.

- 53) 나무위키, 원진레이온 사태, <https://namu.wiki>, April (2021)
- 54) 장순웅, 국내 토양오염 현황 및 대책방안, 한국방재학회., 4(2). 99-107(2004).
- 55) 환경미디어, 국내 토양오염의 현황, <https://www.ecomedia.co.kr>, June (2021)
- 56) 신철오, 장정인, 최지연, 허베이스피리트호 유류오염사고의 환경피해액 추정 연구, 한국해양수산개발원., 2008.
- 57) toyama, 이타이이타이병 자료관, <https://www.pref.toyama.jp>, May(2021).
- 58) 정홍배, 김수미, 김용현, 김준우, 김지은, 심두섭, 심명호, 엄찬호, 이송이, 이아람, 송영호, 고성환, 박재현, 김정수, 인도네시아 정유폐기물 매립부지 유류 오염토양의 열탈착 정화공정 현장실증, 2017.
- 59) 三好 恵真子、姉崎 正治, “複合化する中国の重金属汚染土壌と今後の展望”, 「New Food Industry(日本)」, 55(3), 21-35(2013).
- 60) 최영욱, 중국의 중금속오염 토양과 대책, 2017.
- 61) 토양환경보전법, 별표 2, 2021.
- 62) 양지원, 이유진, 국내 오염토양 복원 현황과 기술 동향, 화학공학.. 45(4), 311-318(2007).
- 63) 김취중, 광해에 의해 발생된 토양오염 복원 방법, 지반환경., 8(1), 31-37(2007).
- 64) 전충, 중금속 오염토양의 복원기술에 대한 고찰, 유기물 자원화., 21(3), 21-31(2013).
- 65) US EPA, Treatment technologies for site cleanup: annual status report, 12th ed., EPA 542-R-07-012(2007).
- 66) M. H. Ouhadi, Ettringite formation in soil-cement interaction process, International Conference on Electrical and Control Engineering., 5899-5901(2011).
- 67) B. J. Lee, Y. B. Gwon, 유해폐기물 시멘트 고형화 처리 특성, Korean Solid Wastes Engineering Society., 18(6), 22-33(2001).
- 68) W. Franus, R. Panek, M. Wdowin, SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement. In 2nd international multidisciplinary microscopy and microanalysis congress. Springer, Cham. 164. pp. 105-112(2015).
- 69) M. Chrysochoou, D. Dermatas, Evaluation of ettringite and hydrocalumite

- formation for heavy metal immobilization: literature review and experimental study, *Journal of hazardous materials.*, 136(1), 20–33(2006).
- 70) B. Guo, B. Liu, J. Yang, S. Zhang, The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review, *Journal of environmental management.*, 193, 410–422(2017).
- 71) K. L. Scrivener, R. J. Kirkpatrick, Innovation in use and research on cementitious material, *Cement and concrete research.*, 38(2), 128–136(2008).
- 72) 김경웅, 금속광산지역 오염토양/지하수의 복원기술 동향, 37(1), 99–106(2004).
- 73) C. H. Lee, D. K. Lee, M. A. Ali, P. J. Kim, Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials, *Waste Management.*, 28(12), 2702–2708(2008).
- 74) M. Ahmad, S. S. Lee, J. E. Lim, S. E. Lee, J. S. Cho, D. H. Moon, Y. Hashimoto, Y. S. Ok, 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, 433–441(2014).
- 75) 임정은, 문덕현, 김동진, 권오경, 양재의, 옥용식, 농축수산 폐기물(굴껍질 및 달걀껍질)을 이용한 비소 오염토양의 안정화 효율 평가, *대한환경공학회지.*, 31(12), 1095–1104(2009).
- 76) D. H. Moon, K. W. Kim, I. H. Yoon, D. G. Grubb, D. Y. Shin, K. H. Cheong, H. I. Choi, Y. S. Ok, J. H. Park, Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells, *Environmental Earth Sciences.*, 64(3), 597–605(2011).
- 77) C. W. Gray, S. J. Dunham, P. G. Dennis, F. J. Zhao, S. P. McGrath, Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud, *Environmental Pollution.*, 142(3), 530–539(2006).
- 78) 장하린, 전한결, 문덕현, 별 불가사리(*Asterina pectinifera*) 바이오차를 이용한 오염된 수용액 내 Cu, Zn, Pb, Cd 수착(Sorption) 능력 평가, *대한환경공학회지.*, 43(4), 274–285(2021).
- 79) García-Sánchez, Álvarez-Ayuso, Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite, Application to purification of industrial wastewaters, *Minerals Engineering.*,

- 15(7). 539-547(2002).
- 80) 최희철, 윤이준, 이병용, 최상일, 안정화제 주입량에 따른 중금속 오염토양의 안정화 분석, 한국지하수토양환경학회., 25(4), 7-13(2020).
- 81) 이성홍, 박상원, 정안식, 폐 게껍질을 이용한 중금속 흡착특성. 대한환경공학회 학술발표논문집, 117-118(1992).
- 82) 임정은, 소성가공 폐자원(굴껍질 및 달걀껍질)을 이용한 중금속 오염토양의 정화기술 개발, 국내석사학위논문 강원대학교 대학원., 2010.
- 83) 경상남도 양식 부산물 자원화로 친환경성 강화, 경상남도 보도자료., February (2019).
- 84) J. E. Lim, J. K. Sung, B. Sarkar, H. Wang, Y. Hashimoto, C. W. Daniel Tsang, Y. S. Ok. 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, 431-441(2017).
- 85) 윤대호, 문경주, 김윤태, 산업부산물을 이용한 비소성 고화제 혼합토의 역학적 특성, 한국해양공학회지., 28(2). 140-146(2014).
- 86) M. N. Islam, G. Taki, X. P. Nguyen, Y. T. Jo, J. Kim, J. H. Park, Heavy metal stabilization in contaminated soil by treatment with calcined cockle shell, Environ Sci Pollut Res Int., 24(8), 7177-7183(2017).
- 87) Y Tiandho, H Aldila, Mustari, Megiyo, F Afriani, Utilization of wasted cockle shell as a natural coagulant and a neutralizer of polluted water in Bangka Belitung islands, Indonesia, Journal of Physics: Conference Series., 1013, 2018.
- 88) A. Buasri, N. Chaiyut, V. Loryuenyong, Calcium Oxide Derived from Waste Shells of Mussel, Cockle, and Scallop as the Heterogeneous catalyst for Biodiesel Production, The Scientific World Journal., 7 pages, 2013.
- 89) P. Vibhatabandhu, Sarawut. Srithongouthai, Removal of Pb(II) from an Aqueous Solution Using Modified Cuttlebone as a Biosorbent, EnvironmentAsia., 10(1), 34-43(2017).
- 90) 방명렬, 현근우, 이광춘, 박정희, 김영진, 갑오징어뼈를 이용한 중금속의 흡착 특성, 대한위생학회지., 15(1), 54-61(2000).
- 91) 최정찬, 인회석 및 생선뼈를 이용한 일광광산 AMD 처리 현장 실험, 자원

- 환경지질., 38(5), 563-570(2005).
- 92) 문덕현, 이근영, 김경웅, 정경훈, 김태성, 김지형, 문경란, 최수빈, 폐자원을 이용한 사격장 토양내 중금속(Pb, Cu) 안정화 처리, 대한환경공학회지., 33(2), 71-76(2011).
- 93) 임정현, 최명찬, 문덕현, 김지형, 중금속으로 오염된 토양 정화에 있어 폐 소뼈 첨가제의 영향, 한국환경과학회지., 19(2), 255-260(2010).
- 94) 전한결, 정경훈, 이재욱, 이정수, 문덕현, 별 불가사리(*Asterina pectinifera*) 바이오차의 수용액 내 중금속(Pb, Cu, Zn, Cd) 흡착특성 및 적용성 평가, 대한환경공학회지., 42(5), 267-279(2020).
- 95) 이용환, 임수빈, 불가사리 소재 다공성 세라믹을 이용한 산성광산배수 내 중금속의 제거특성(I), 한국지반환경공학회., 15(12), 15-24(2015).
- 96) 토양 물리성 조사방법 및 분석법, 국립농업과학원., 2017.
- 97) M. N. S. Mohamed, S. A. A. Tajudin, A. A. Kadir, A. Madun, M. A. M. Azmi, N. S. Nordin, Leachate Characteristics of Contaminated Soil Containing Lead by Stabilisation/Solidification Technique, Applied Mechanics and Materials., pp. 1443(2015).
- 98) 류성훈, 무등일보, 전남해역에 고소득 갑오징어 자원 늘린다, <https://www.mdilbo.com>, June (2021)
- 99) 수산자원관리 시행계획, 전라남도.. 2019. 1-267
- 100) H. Y. Park, Develoment of industrialization technology with star fish, Food Ind Nutr., 8(3), 18-22(2003).
- 101) K. S. Hong, H. M. Lee, J. S. Bae, M. G. Ha, J. S. Jin, T. E. Hong, J. P. Kim, E. D. Jeong, Removal of heavy metal ions by using calcium carbonate extracted from starfish treated by protease and amylase, J Anal Sci Technol., 2(2), 75-82(2011).
- 102) K. S. Freeman, Remediating soil lead with fish bones, Environ Health Perspect., 120(1), 20-21(2012).
- 103) D. H. Moon, J. E. Tang, K. H. Cheong, A. Koutospyros, J. H. Park, K. J. Lim, S. C. Kim, R. Y. Kim, Y. S. Ok, Assessment of natural and calcined starfish for the amelioration of acidic soil, Environ. Sci. Pollut. Res., 21(16), 9931-9938(2014).

- 104) 한협조, 고명수, 고주인, 이종운, 토양의 중금속 오염평가를 위한 토양용출법 조사, 한국자원공학회지., 57(5), 471-482(2020).
- 105) E. J. Kim, K. H. Han, S. O. Hur, S. K. Ha, D. S. Lee, M. H. Park, C. H. Yun, D. Y. Chung, Change Electrical Conductivity and Hydraulic Conductivity of Saline Soil depending on Influent Water Quality, Korean Society Of Soil Sciences And Fertilizer., pp. 201-202(2011).
- 106) E. Tipping, J. Rieuwerts, G. Pan, M. R. Ashmore, S. Lofts, M. T. Hill, M. E. Farago, I. Thorton, The solid solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales, Environmental Pollution., 125(2), 213-225(2003).
- 107) Jeong, S. K., An, J. S., Kim, Y. J., Kim, G. H., Choi, S. I. and Nam, K. P. 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.(2011)
- 108) S. K. Jeong, J. S. An, Y. J. Kim, G. H. Kim, S. I. Choi, K. P. Nam, Study on heavy metal contamination characteristics and plant bioavailability for soils in the Janghang smelter area, Journal of Soil and Groundwater Environment., 16(1), 42-50(2011).
- 109) 대한민국 국가지도집 II, 국토교통부 국토지리정보원., 122(2020).
- 110) S. Lee, J. Kim, S. W. Jeong, 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), 641-646(2016).
- 111) S. F. S. Mohamad, S. Mohamad and Z. Jemaat, Study of calcination condition on decomposition of calcium carbonate in waste cockle shell to calcium oxide using thermal gravimetric analysis, Journal of Engineering and Applied Sciences., 11(16), 9917-9921(2016).
- 112) A. I. Hussein, Z. Ab-Ghani, A. N. C. Mat, A. A. Ghani, A. Husein, I. Ab. Rahman, Synthesis and Characterization of Spherical Calcium Carbonate Nanoparticles Derived from Cockle Shells, Journals of Applied Sciences., 10(20). 7170(2020).

- 113) 김무늬, 김원기, 이승목, 양재규, 동물뼈로부터 재활용된 hydroxylapatite를 이용한 Cu(2) 제거, 대한환경공학회지., 31(9), 735-742(2009).
- 114) 이병태, 안정화 처리된 중금속 오염토양의 신뢰성평가 및 토양관리 기술 개발 최종보고서, 한국환경산업기술원., 1-239(2016)
- 115) U. Daniel, Bioremediation of lead polluted soil from obio/akpor local government area, rivers state using african catfish and tilapia fish bones, Ecology & Environmental Sciences., 4(5), 199-203(2019).
- 116) D. H. Moon a, I. S. Hwang, A. Koutsospyros, K. H. Cheong, Y. S. Ok, W. H. Ji, J. H. Park. Stabilization of lead (Pb) and zinc (Zn) in contaminated rice paddy soil using starfish: A preliminary study, Chemosphere 199., 459-467(2018).
- 117) S. Dobaradaran, I. Nabipour, M. Keshtkar, F. F. Ghasemi, T. Nazarialamdarloo, F. Khalifeh, M. Poorhosein, M. Abtahi, R. Saeedi, Self-purification of marine environments for heavy metals: a study on removal of lead(II) and copper(II) by cuttlebone, Water Sci Technol., 75(2), 474-481(2017).
- 118) 김근한, 이일영, 최봉종, 이승목, 김승호, 수산폐기물과 불가사리를 이용한 폐광폐수처리, 대한환경공학회지., 24(3). 489(2002)
- 119) 양재규, 유목련, 이승목, 3가철 코팅 불가사리 흡착제 제조 및 구리 제거 특성 평가, 한국물환경학회지., 22(1), 172-176(2006).
- 120) 문덕현, 정경훈, 김태성, 김지형, 최수빈, 문옥란, 옥용식, 목재방부제(CCA) 오염토양의 소성가공 굴껍질을 이용한 비소 안정화, 한국환경농학회지., 28(4), 378-385(2009).
- 121) D. H. Moon, D. Dermatas, N. Menounou, Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils, Science of the Total Environment., 330(1-3), 171-185(2004).
- 122) 김상현, 제강슬래그를 이용한 광산폐기물 납과 비소 안정화 기작에 대한 연구, 서울대학교 공과대학 건설환경공학부 박사학위 논문., 2020
- 123) S. M. Oh, S. J. Oh, S. C. Kim, S. H. Lee, Y. S. Ok, J. E. Yang, Determining Heavy Metal (loid) Stabilization Materials and Optimum Mixing Ratio: Aqueous Batch test, Korean J. Soil Sci. Fert., 47(6),

- 540–546(2014).
- 124) I. Moulin, W. E. Stone, J. Sanz, J. Y. Bottero, F. Mosnier, C. Haehnel, Lead and zinc retention during hydration of tricalcium silicate: A study by sorption isotherms and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Langmuir.*, 15, 2829–2835(1999).
- 125) J. Rose, I. Moulin, J. L. Hazemann, A. Masion, P. M. Bertsch, J. Y. Bottero, F. Mosnier, C. Haehnel, X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates: 1. Case of lead. *Langmuir*, 16(25), 9900–9906(2000).
- 126) M. M. Nujid, J. Idrus, D. A. Tholibon, N. F. Bawadi, A. A. Firoozi, Bearing Capacity of Soft Marine Soil Stabilization with Cockel Shell Powder (CSP), *International Journal of Engineering and Advanced Technology.*, 9(3), 1490–1497(2020).
- 127) M. Palacios, A. Palomo, Alkali-Activated Fly Ash Matrices for Lead Immobilisation: A Comparison of Different Leaching Tests, *Advances in Cement Research.*, 16(4), 137–144(2004).
- 128) V. Dutré, C. Kestens, J. Schaep, C. Vandecasteele, Study of the remediation of a site contaminated with arsenic, *Science of The Total Environment*, 220(2–3), 185–194(1998).
- 129) P. Zhang, J. A. Ryan, Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite, *Environ. Sci. and Tech.*, 33(4), 618–624(1999).
- 130) 전종원, 배범한, 김영훈, 제련소 주변 오염토양의 중금속 안정화를 위한 다양한 안정화제의 적용성 연구, *한국지반환경공학회지.*, 11(11), 63–75(2010).
- 131) E. G. Daniel, X. Liyun, J. D. Pasteris, Immobilization of lead with nanocrystalline carbonated apatite present in fish bone, *Environmental Engineering Science.*, 25(5), 725–736(2008).
- 132) 이재영, 토양오염 사례 및 방재기술, *한국방재학회.*, 9(3). 10–15(2009).