(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월20일
(11) 등록번호 10-2636874
(24) 등록일자 2024년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09C 1/06 (2020.01) *B09C 1/08* (2006.01)
B09C 1/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B09C 1/06 (2013.01)
B09C 1/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0174911
(22) 출원일자 2022년12월14일
심사청구일자 2022년12월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150144351 A*
KR1020150145302 A*
박승호 외 4인. "토양경작 및 열탈착 공법을 적용한 유류오염토양(TPH) 정화 전·후 토양건강성 평가사례연구." Journal of The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers. Vol. 59, No. 4. 2022. pp. 333-345*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김순오
인천광역시 서구 청라커낼로 252, 107동 803호(경서동, 청라롯데캐슬)
이상우
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 103동 202호(염리동, 마포자이)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 박재우

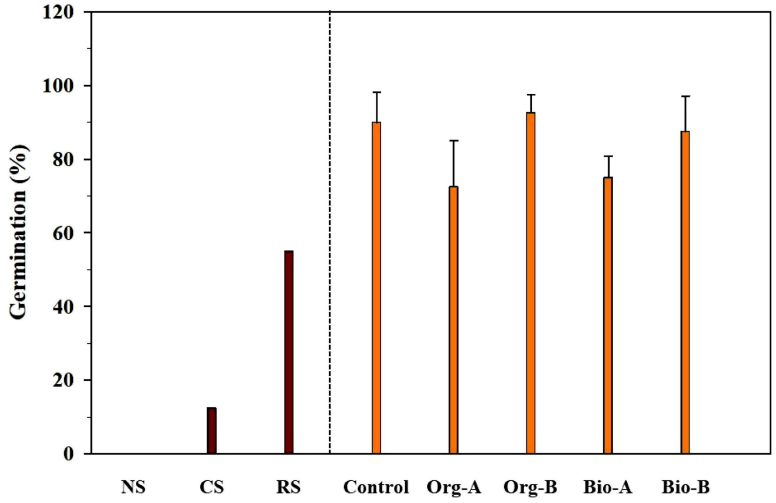
(54) 발명의 명칭 **열탈착 정화토의 건강성 회복을 위한 최적 방법**

(57) 요 약

본 발명은 토양 건강성 회복을 위한 방법에 관한 것으로서 열탈착 정화토의 열화된 건강성을 경작지 수준으로 회복시킬 수 있는 방법을 제공한다.

본 발명은 정화토의 열화된 건강성 지표를 특정하고, 이를 기초로 열화된 건강성 지표를 회복시킬 수 있는 제제별 효능을 정량적으로 평가한 후, 최적의 제제를 선정한 것으로, 열탈착 정화토의 열화된 토양 건강성을 모두 회복 시킬 수 있는 방법과 조성물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도35



(52) CPC특허분류
B09C 1/10 (2013.01)
(72) 발명자
이우춘
경상남도 진주시 사들로 35, 805동 1704호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트8단지)
이종환
경상남도 진주시 진양호로239번길 12(평거동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485018646
과제번호	ARQ202002022003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	지중환경오염위해관리기술개발사업
연구과제명	토양 건강성 회복기술 현장 적용 및 가이드라인 마련
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

1) 유류로 오염된 토양을 열탈착법으로 정화하는 단계; 및

2) 상기 1) 단계로부터 열탈착 정화토를 회수하고, 여기에 가축 분뇨 퇴비; 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 분변토;가 1:1:2 또는 2:1:1의 중량비로 혼합된 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물을 혼합한 후 10주 동안 숙성하는 단계;를 포함하여,

상기 열탈착 정화토의 열화된 특성인 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소 활성도를 회복시키는 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 열탈착 정화토 100 중량부를 기준으로 상기 조성물이 1 내지 20 중량부 혼합되는 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유류는 TPH 또는 석유인 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열탈착 기법으로 복원한 후 열화된 토양의 건강성을 회복시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 토양은 인류에게 매우 가치있는 중요한 자원으로, 토양이 오염될 경우 토양 뿐만 아니라 지표수 및 지하수의 수질에도 악영향을 미치게 되는 등 주변 환경에 2차 오염을 유발하여 인간 또는 토양에 서식하는 생물에 위해성을 가할 뿐만 아니라 토양의 기능을 열화시켜 건강한 토양이 제공하였던 서비스를 온전히 공급할 수 없도록 한다.

[0003] 산업구조의 고도화로 화학물질의 종류와 양이 다양해지고 많아지고 있으며, 이에 따른 토양오염물질의 종류와

양도 많아지고 있다. 실제로 토양오염실태 조사결과 2008년에는 총 2,516 지점 중 108지점(4.3%)에서 토양오염 우려기준을 초과하고, 이중 58지점(2.3%)이 대책기준을 초과한 것으로 확인되었으며, 오염토양의 규모는 지속적으로 증가하고 있다.

[0004] 최근 국내에서 미군부대 주군지, 유출 송유관 주변 등 다량의 오염된 토양의 정화가 이루어지고 있으나 비교적 단기간 내에 목표 농도 이하로 오염물질을 제거하는 것이 일반적이고 오염물질 또한 대부분 난분해성 물질로, 이를 토양에서 제거하기 위해서는 보다 강한 물리적 화학적 반응 기작들을 이용하므로 정화과정 중에 오염물질의 위해성은 낮아지는 반면 토양이 가지고 있던 생태적 기능은 열화된다.

[0005] 정화 과정 중에 기능이 약화 또는 상실된 토양은 처리 후 정화토양의 재이용과 재활용 범위가 제한된다. 따라서 정화토양 또는 토양자원으로서의 가치를 인식하고 이를 적극적으로 재이용/재활용하기 위해서는 정화기술별 정화과정 중에 발생할 수 있는 토양의 주요 특성 변화를 충분히 고려한 토양 질 및 건강성 회복 기술개발이 요구된다.

[0006] 이에 본 발명에서는 유류로 오염된 토양을 대상으로 열탈착 정화기법을 적용하여 처리된 정화토의 물리화학적, 비옥도, 토양효소 특성을 분석하여 정화토의 열화특성을 파악하여, 정화토의 질을 완전히 회복시킬 수 있는 기준과 방법을 제시하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0141429호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 열탈착으로 정화된 정화토의 열화된 건강성을 오염되기 전인 비오염토 또는 경작지(농경지 및 임야 토양) 수준으로 회복시킬 수 있는 토양 건강성 회복방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 열탈착으로 정화된 정화토의 열화된 건강성을 오염되기 전인 비오염토 또는 경작지(농경지 및 임야 토양) 수준으로 회복시킬 수 있는 토양 건강성 회복용 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여,

[0011] 1) 유류로 오염된 토양을 열탈착법으로 정화하는 단계; 및

[0012] 2) 상기 1) 단계로부터 열탈착 정화토를 회수하고, 여기에 가축 분뇨 퇴비; 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 분변토;로 이루어진 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물을 혼합하는 단계;를 포함하여,

[0013] 상기 열탈착 정화토의 열화된 특성인 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소(β-glucosidase) 활성도를 회복시키는 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 2) 단계에서, 상기 조성물은 퇴비, 무기질, 분변토가 1 : 1 : 1 내지 2 : 1 : 2의 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 2) 단계에서, 열탈착 정화토 100 중량부를 기준으로 상기 조성물이 10 중량부 혼합되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 유류는 TPH 또는 석유일 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 2) 단계에서, 상기 조성물을 혼합하고, 2 내지 10주동안 숙성하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, a) 가축 분뇨 퇴비; b) 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 c) 분변토;로 이루어지고, 상기 퇴비, 무기질, 분변토는 1 : 1 : 1 내지 2 : 1 : 2의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물을 제공한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 조성물은 열탈착 정화토의 열화된 특성인 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소(β-glucosidase) 활성도를 임야 또는 농경지 수준으로 회복시키는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 조성물은 열탈착 정화토의 식물 생장 발아율을 회복시키는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 열탈착을 통해 1차적으로 정화된 정화토는 열화된 토양지표들을 국부적인 제제들의 처리만으로 경작지 수준으로 회복시킬 수 있는 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명의 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물은 정화토에 대한 각 지표별, 제제별 회복력을 분석한 것을 기초로, 유의성을 분석하여 열탈착 정화토의 열화된 특성을 전체적으로 회복시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 열탈착법으로 정화된 정화토를 회수하는 장면을 촬영한 사진이다.

도 2 내지 도 7은 다양한 제제를 처리한 후, 물리· 화학적 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 도 2는 수분보유력(WHC), 도 3은 입단안정도, 도 4는 pH, 도 5는 교환성 양이온 Ca, 도 6은 교환성 양이온 K, 도 7은 교환성 양이온 Mg을 분석한 것이다.

도 8 내지 도 10은 다양한 제제를 처리한 후, 비옥도 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 도 8은 유효인산(available P), 도 9는 총질소(T-N), 도 10은 질산태질소(NO_3-N)를 분석한 것이다.

도 11 내지 도 17은 다양한 제제를 처리한 후, 토양효소 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 도 11은 β-glucosidase, 도 12는 N-acetyl-β-glucosaminidase, 도 13은 Urease, 도 14는 acid phosphatase, 도 15는 alkaline phosphatase, 도 16은 arylsulfatase, 도 17은 dehydrogenase를 분석한 것이다.

도 18 내지 도 25는 열탈착기법으로 정화된 정화토(RS)에 제제(피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라, 복합비료, EM제제)를 숙성시간별로 처리하고, 토양건강성에 대한 회복수준을 회귀선형의 기울기를 토양개량제별로 나타낸 그래프이다. 도 18은 수분보유능, 도 19는 입단안정도, 도 20은 교환성 양이온 K, 도 21은 교환성 양이온 Mg, 도 22는 유효인산(available P), 도 23은 총질소(T-N), 도 24는 질산태질소(NO_3-N), 도 25는 토양효소를 분석한 것이다.

도 26 내지 도 33은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 토양 건강성 평가 결과이고, 도 26은 용적밀도를 측정한 그래프이고, 도 27은 pH를 측정한 그래프이며, 도 28은 EC를 측정한 그래프이며, 도 29는 CEC를 측정한 그래프이며, 도 30은 SOM을 측정한 그래프이며, 도 31은 유효인산(Av. P)을 측정한 그래프이며, 도 32는 토양 호흡을 측정한 그래프이며, 도 33은 토양효소(β-glucosidase)를 측정한 그래프이다.

도 34는 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 토양 건강성 평가 결과를 표준화하여 나타낸 그래프이다.

도 35는 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물 발아율)를 나타낸 그래프이다.

도 36은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물 뿌리길이)를 나타낸 그래프이다.

도 37은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물의 생중량)를 나타낸 그래프이다.

도 38은 도 37은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물의 건조중량)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0025] 현재 다양한 정화기술이 개발되어 있고, 중금속 정화에는 토양세척을 유류 오염에는 열탈착 등이 알려져 있다. 토양세척을 통해 중금속을 정화한 정화토는 수분보유력(WHC), 토성(texture), pH, 교환성양이온(Na, K, Ca, Mg), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 총질소(T-N), 질산태질소(NO3-N), 유효인산(Av. P) 및 효소(β-glucosidase, N-acetyl-β-glucosaminidase, urease, acid phosphate, alkaline phosphate, dehydrogenase)의 토양지표가 열화되나, 열탈착에 의해 정화된 정화토는 물리화학 인자에서는 수분보유력, 입단안정도, pH, 치환성 양이온(K, Ca, Mg),이며, 비옥도 인자는 3(총질소, 질산태질소, 유효인산)이 열화되었다. 그리고 토양효소 인자는 모두 열화된 것을 확인하였다. 즉 1차 정화단계에 따라 오염토양의 열화되는 토양지표가 전혀 상이하다. 따라서 정화단계에 따라 경작지 또는 임야 토양 정도의 건강성을 회복시키기 위해서는 전혀 상이한 정화/복원 과정이 적용되어야 한다는 것을 확인한 바, 이를 해결하기 위하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0026] 현재 개발되어 있는 다양한 정화기술들은 모두 극심한 오염토양의 회복만을 다루고 있을 뿐, 열화된 토양의 건강과 영양성분을 회복하는데 사용하기에는 어려움이 있다. 비료나 다양한 제제들이 상용화되어 있기는 하나, 제제에 따른 토양지표 회복능이 다르고, 정화방법이 다르게 적용된 정화토에서의 효과 역시 완전히 상이하기 때문에, 이러한 고려없이 무분별하게 제제를 남용하거나 사용할 경우에는 오히려 열화된 토양지표를 악화시키거나, 어느 하나의 토양지표는 회복시키더라도 나머지 지표에 대해서는 전혀 해결되지 않는 등의 문제가 발생한다. 특히 작물 재배가 가능한 정도까지 건강성을 회복시키기 위해서는 어느 하나의 토양지표만 해결되어서는 안되며, 전체적인 토양지표 회복이 요구된다.

[0027] 따라서 상술한 문제를 인지하고, 이를 해결하기 위하여 다방면으로 노력한 결과, 본 발명은 열탈착을 거쳤음에도 불구하고 여전히 기준치 미달의 토양지표를 갖는 정화토(RS)를 경작지 수준으로 완전히 회복시킬 수 있는 '열탈착 정화토의 건강성을 회복시키기 위한 방법과 조성물'을 개발하기에 이르렀다.

[0028] 본 발명의 일 측면은 하기 단계를 포함하는 열탈착 정화토의 건강성 회복방법에 관한 것이다.

[0029] 1) 유류로 오염된 토양을 열탈착법으로 정화하는 단계; 및

[0030] 2) 상기 1) 단계로부터 열탈착 정화토를 회수하고, 여기에 가축 분뇨 퇴비; 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 분변토;로 이루어진 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물을 혼합하는 단계;를 포함하여,

[0031] 상기 열탈착 정화토의 열화된 특성인 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소(β-glucosidase) 활성도를 회복시키는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명에서 용어 '퇴비(Compost)'는 유기물로부터 유래되고 식물이 이용할 수 있는 화학적 형태의 양분으로 존재하는 퇴비를 말하며, 구체적으로 돼지분뇨 40 중량%, 닭분뇨 15 중량%, 톱밥 37 중량%, 천연부식토 20 중량%, 제올라이트 5 중량%, 토양미생물제 3 중량% 및 유기물 30 중량%를 혼합하여 발효시켜 형성된 것일 수 있다.

[0033] 본 발명에서 용어 '제올라이트'는 천연 광물질로, Na^+, K^+ 의 양이온이 풍부하여 높은 양이온 교환 능력으로 산성화된 토양을 중성으로 중화시키며, 작물에 유용한 원소들이 고루 들어 있고, 높은 흡착력으로 인해 비료의 성분을 충분히 흡착하고 서서히 작물에 나눠 줌으로써 비료의 유실을 방지하는 기능이 있다.

[0034] 본 발명에서 용어 '석회고토'는 석회고토는 탄산마그네슘 및 탄산석회가 혼합된 분말 또는 입상 형태의 물질이다. 일반적으로 토양 조건이 산성일 때 토양에 포함된 중금속들은 토양에서 유리되어 식물에 흡수되어 생물학적 농축이 일어나고, 이러한 농축현상에 의하여 중금속 중독 현상을 일으키게 된다. 상기 석회고토는 토양의 pH를 증가시켜 토양입자의 음전하량을 증가시킨다. 이에 의하여 양이온성 중금속의 유효태를 저감시킬 수 있다.

[0035] 본 발명에서 용어 '분변토(earthworm casts)'는 지렁이가 흙과 유기물을 섭취 소화시켜서 배설한 지렁이 배설물

로서, 매우 부드러운 입자로 되어 있어서 토양과 쉽게 혼합될 수 있다. 상기 지렁이 분변토는 티오바실러스 티오옥시단스(Thiobacillus thiooxidans), 슈도모나스(Pseudomonas), 오소박터(Arthobactor), 하이포마이크로비움 엑스(Hyphomicrobium X), 메틸로박테리엄(Methylobacterium sp.) 등과 같은 다양한 미생물을 함유하고 있어서 생물학적 탈취제로서 이용될 수 있다. 또한, 상기 지렁이 분변토는 비표면적이 크고 양이온 치환능력이 매우 우수하여 통기성 및 수분의 흡수성이 우수하다. 상기 분변토는 통상적으로 토양에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 세경팜으로부터 구입한 분변토가든을 사용할 수 있다.

[0036] 이하, 본 발명의 일예에 따른 열탈착 정화토의 건강성 회복방법에 대하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 본 발명은 현장에서 복원하는 지중처리(원위치 처리)(in-situ) 방식이 아니라 오염토양을 굴착한 후 별도의 시설에서 처리하는 굴착처리(탈위치 처리)(ex-situ) 방식일 수 있다.

[0037] 우선, 1) 유류로 오염된 토양을 열탈착법으로 정화한다. 이때 상기 열탈착법은 대표적인 유류오염토양의 복원방법으로 국내에서도 널리 적용되고 있다.

[0038] 본 발명에서 '열탈착법'이란 '열탈착 공법'이라고도 하며, 유류오염지역의 굴착된 오염토양을 열탈착 장치에 투입하여 토양 중에 포함된 유기성분이 휘발될 수 있도록 토양의 온도를 충분히 상승시키고, 토양 중의 유기성분을 기체 상태로 변화시켜 이를 연소 및 흡탈착 등의 방법으로 정화하는 오염토양 정화공법 중 하나이다. 열탈착에 필요한 열은 외부로부터 공급되어 토양입자에 전달되고 반대로 증발된 오염물질은 토양입자로부터 외부로 이송된다. 이 공법은 단기간에 오염토양을 처리해야 할 경우와 오염물질이 토양과 강하게 흡착되어 물리 · 화학적 및 생물학적 공법으로 처리하기 힘든 오염토양에 주로 적용한다. 열분해 형태는 오염물질을 제거하기 위한 운전 온도에 의해 고온열탈착(400~800 ℃)된다. 오염물질의 농도에 따라 열탈착 요구시간을 조절할 수 있다.

[0039] 상기 정화토는 오염토를 열탈착법으로 정화한 것이고, 상기 오염토는 TPH, 석유 등의 유류로 오염된 오염토가 아니어도 다양한 오염물질에 노출되어 오염된 토양을 포함할 수 있다. 다시 말해 열탈착으로 정화가 가능한 오염물질 및 오염정도를 갖는 오염토라면 유류가 아닌 다른 오염물질로 오염된 경우라도 사용할 수 있으며, 바람직하게는 TPH로 오염된 유류 오염토일 수 있다.

[0040] 상기 열탈착 정화토는 물리화학 인자에서는 수분보유력, 입단안정도, pH, 치환성 양이온(K, Ca, Mg),이며, 비옥도 인자는 3(총질소, 질산태질소, 유효인산)이 열화되었다. 그리고 토양효소 인자는 모두 열화된 것을 확인할 수 있다. 즉 열탈착법으로 정화된 정화토는 유류 성분은 제거되었으나, 다른 토양지표들이 열화되어 임야나 농경지로 활용되지 못한다는 것을 알 수 있다.

[0041] 상기 열탈착 정화토의 열화된 토양지표들은 모두 작물의 발아율, 생장율 및 미생물 활성에 주요한 영향을 미치는 항목들이므로, 이들 중 어느 하나라도 기준을 만족하지 못할 경우, 경작지로서 활용성이 떨어지게 된다.

[0042] 따라서 열탈착법은 오염토로부터 유류 오염은 제거할 수 있으나, 수분보유력, 입단안정도, pH, 치환성 양이온(K, Ca, Mg), 총질소, 질산태질소, 유효인산), 토양효소의 수준을 경작지 기준 이하로 열화시키는 문제가 있다. 열탈착법을 반복하더라도 열화된 토양지표들의 회복은 어려우며, 종래 복합비료 등의 토양개량제를 단순 처리할 경우에는 후술하는 실험예에서와 같이 양이온 교환성 Ca, 토양효소 활성의 감소가 야기될 수 있다.

[0043] 따라서 본 발명에서는 열탈착으로 열화되는 토양지표를 반복실험을 통해 확립하였고, 이에 대한 국부적이면서 정확한 회복이 이루어질 수 있도록 다양한 종류의 토양개량제를 농도별로 처리하여, 열탈착으로 정화된 정화토의 열화된 건강성 회복 수준을 비교 분석하였다. 이러한 결과를 바탕으로 토양지표의 회복에 유의성을 가지는 4종의 토양개량제 및 이들의 혼합비를 선정하였고, 본 발명의 일 실험예에서, 상기 최종 선정된 복합제제가 열탈착 정화토의 토양 건강성 지표(물리·화학적 특성(용적 밀도(Bulk density), pH, 전기전도도(EC; Electric conductivity), 양이온교환능력(CEC; Cation exchangeable capacity)), 3종의 비옥도 특성(토양유기물(SOM; Soil organic matter), 유효인산(Av.P; Available phosphate), 토양호흡(Soil respiration)) 및 1종의 토양효소 특성(β-glucosidase(C 순환)))에 모두 긍정적 영향을 미치는 것을 확인하였다.

[0044] 상기 정화토의 토양 건강성 지표(물리·화학적 특성(용적 밀도(Bulk density), pH, 전기전도도(EC; Electric conductivity), 양이온교환능력(CEC; Cation exchangeable capacity)), 3종의 비옥도 특성(토양유기물(SOM; Soil organic matter), 유효인산(Av.P; Available phosphate), 토양호흡(Soil respiration)) 및 1종의 토양효소 특성(β-glucosidase(C 순환)))의 측정방법은 당해 분야에서 널리 사용되는 측정방법이라면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게 용적 밀도는 시료중량다짐법(Kim and Cho, 2002)을 사용할 수 있고, pH, 전기전도도(EC)는 1:5 H_2O 측정법(토양화학분석법 (농촌진흥청 국립농업과학원))을 사용할 수 있으며, 양이온교환능(CEC)은 토양오염공정시험기준 (국립환경과학원)의 1M sodium acetate 법을 사용하여 측정될 수 있으며, 토양유기물(SOM)은

토양화학분석법의 Walkely & Black법(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 55-58)을 사용하여 측정될 수 있으며, 유효인산(Av. P)은 토양화학분석법의 Bray No.1 (추출) 및 $SnCl_2$에 의한 몰리브덴(Mo) 청법(정량)(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 114-119.)을 사용하여 측정할 수 있으며, 토양호흡은 알칼리성 흡수제에 의한 방법(양창술. 김종식. 토양미생물실험법. 월드사이언스. pp 392-394)을 사용할 수 있으며, 토양효소(β-glucosidase(BG))는 Eivazi and Tabatabai, 1988법(양창술. 김종식. 토양미생물실험법. 월드사이언스. pp 396-398. 및 R.W. Weaver et al. Methods of Soil analysis Part2. pp 823-826.)을 사용하여 측정할 수 있다.

[0045] 다음, 2) 단계는 상기 1) 단계로부터 열탈착 정화토를 회수하고, 여기에 가축 분뇨 퇴비; 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 분변토;로 이루어진 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물을 혼합하는 단계이다.

[0046] 상기 무기질은 제올라이트인 것이 가장 바람직한데, 생물학적 지표에 따른 건강성 검증 결과 식물의 발아율, 생장에 있어서 석회고토보다 제올라이트를 사용하는 것이 유의적으로 현저한 효과를 갖는다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 2) 단계에서, 상기 조성물은 퇴비, 무기질, 분변토가 1 : 1 : 1 내지 2 : 1 : 2의 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 조성물은 퇴비, 무기질, 분변토가 1 : 1 : 1 내지 2 : 1 : 2의 중량비로 혼합되면 정화토의 건강을 회복 또는 복원되도록 효율적으로 작용할 수 있다. 바람직하게는 상기 중량비는 1 : 1 : 1, 2 : 1 : 1 또는 1 : 1 : 2일 수 있고, 가장 바람직하게는 2 : 1 : 1 또는 1 : 1 : 2일 수 있다.

[0048] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 2) 단계에서, 열탈착 정화토 100 중량부를 기준으로 상기 조성물이 1 내지 20 중량부 혼합되는 것일 수 있다. 상기 열탈착 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부 처리되면 정화토의 건강을 회복 또는 복원되도록 효율적으로 작용할 수 있다. 바람직하게는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부, 5 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 5 내지 10 중량부일 수 있으며, 가장 바람직하게는 10 중량부 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우, 열탈착 정화토의 토양 건강성 지표 중에서 어느 하나 이상이 기준을 벗어날 수 있으므로 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0049] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 2) 단계에서, 상기 조성물을 혼합하고, 2 내지 10주 동안 숙성하는 것일 수 있다. 상기 열탈착 정화토에 조성물을 혼합하고, 2 내지 10주 동안 숙성 처리하면 열탈착 정화토의 건강을 회복 또는 복원되도록 효율적으로 작용할 수 있다. 바람직하게는 상기 숙성 기간은 10주일 수 있다.

[0050] 상술한 과정을 통해, 열탈착으로 정화된 정화토의 열화된 토양 건강성 수치를 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소(β-glucosidase) 활성도를 임야 또는 농경지 수준으로 회복시키는 것일 수 있다.

[0051] 상기 정화토의 토양 건강성 지표가 열화로 판정되는 것은, 상기 정화토의 토양 건강성 지표 수치가 임야 기준 또는 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우이며, 경작지 기준은 농업진흥청에서 제공하는 농경지 기준과 국립산림과학원에서 제공하는 임야의 토양 기준이며, 해당 기준이 없는 경우 비오염토를 기준으로 판정할 수 있다. 농경지 기준과 임야 기준이 공존하는 경우에는 농경지 기준을 경작지 기준으로 선택할 수도 있다.

[0052] 상기 정화방법에 따르면, 열탈착 정화토의 토양 건강성 지표를 임야 또는 농경지 수준으로 모두 회복시킬 수 있고, 상기 정화토의 토양 건강성 지표 수치 회복은 정화토의 토양 건강성 지표 수치에 비해 약 1% 이상 감소/증가한 경우 열화된 것으로 판정할 수 있다. 바람직하게는 상기 정화토의 토양 건강성 지표 수치가 정화토의 토양 건강성 지표 수치에 비해 1% 이상, 2% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 11% 이상, 12% 이상, 13% 이상, 14% 이상, 15% 이상, 16% 이상, 17% 이상, 18% 이상, 19% 이상, 20% 이상 감소 또는 증가한 경우일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 본 발명의 다른 측면은 a) 가축 분뇨 퇴비; b) 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 c) 분변토;로 이루어지고, 상기 퇴비, 무기질, 분변토는 1 : 1 : 1 내지 2 : 1 : 2의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물에 관한 것이다.

[0054] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 조성물은 열탈착 정화토의 열화된 특성인 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소(β-glucosidase) 활성도를 임야 또는 농경지 수준으로 회복시키는 것일 수 있다.

[0055] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 조성물은 열탈착 정화토의 식물 생장 발아율을 회복시키는 것일 수

있다.

[0056] 상기 무기질은 제올라이트인 것이 가장 바람직한데, 생물학적 지표에 따른 건강성 검증 결과 식물의 발아율, 생장에 있어서 석회고토보다 제올라이트를 사용하는 것이 유의적으로 현저한 효과를 갖는다.

[0057] 상기 조성물은 퇴비, 무기질, 분변토가 1 : 1 : 1 내지 2 : 1 : 2의 중량비로 혼합되면 정화토의 건강을 회복 또는 복원되도록 효율적으로 작용할 수 있다. 바람직하게는 상기 중량비는 1 : 1 : 1, 2 : 1 : 1 또는 1 : 1 : 2일 수 있고, 가장 바람직하게는 2 : 1 : 1 또는 1 : 1 : 2일 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 건강성 회복용 조성물은 열탈착으로 정화된 정화토의 열화된 토양 건강성 지표들을 모두 임야 또는 농경지 수준으로 회복시킬 수 있으며, 부가적인 공정이나 장치 및 기계없이 경제적이고 효율적으로 토양 건강을 이전의 건강 상태 및/또는 강화된 건강 상태로 되돌릴 수 있다는 장점을 갖는다.

[0059] 본 발명에 따른 건강성 회복용 조성물은 열탈착 정화토의 열화된 토양지표를 10주 이내의 숙성만으로, 열화된 토양 건강성 지표를 전체적으로 임야 또는 농경지 수준으로 회복 또는 복원시킬 수 있다. 복잡한 토양 건강성 지표의 반복적 측정 과정없이 효과적이고 강력하게 정화토를 경작지 수준의 건강으로 재현성있으면서 정확하고 쉽게 회복 또는 복원할 수 있다는 효과를 감안한다면, 환경오염에 노출되어 오염된 토양, 특히 유류에 노출되어 오염된 토양을 회복시켜 경작지로써 쉽고 경제적이며 빠르게 이용할 수 있게 하므로, 이러한 방법은 사회에 큰 이익을 제공할 수 있다.

[0060] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시한 예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 갖춘 자에게 자명할 것이다.

[0061] **실시예 1 내지 4 열탈착을 통해 정화된 정화토(RS)의 요소회복기술이 적용된 최적 요소회복용 복합제제**

[0062] 열탈착 정화토에 대한 열화된 토양지표를 확인하고, 제제에 따른 각 요소별 회복 정도를 평가하여 통계분석을 통해 열탈착 정화토의 요소별 회복 효과에 대한 유의성을 분석함으로써(실험예 1 내지 3), 물리학적, 화학적, 생물학적 특성을 평가하지 않더라도 열탈착 정화토의 건강성을 완전히 회복할 수 있는 최적의 열탈착 정화토의 요소회복을 위한 복합제제를 확립하였다(실험예 4). 확립된 복합제제의 조성은 다음과 같다.

[0063] 실시예 1(Org-A)은 퇴비, 석회고토, 분변토를 1:0.5:0.5 중량비로 혼합하여 제조된 복합제제이고, 실시예 2(Org-B)는 퇴비, 제올라이트, 분변토를 1:0.5:0.5 중량비로 혼합하여 제조된 복합제제이며, 실시예 3(Bio-A)은 퇴비, 석회고토, 분변토를 0.5:0.5:1 중량비로 혼합하여 제조된 복합제제이며, 실시예 4(Bio-B)는 퇴비, 제올라이트, 분변토를 0.5:0.5:1 중량비로 혼합하여 제조된 복합제제를 준비하였다.

[0064] **실험방법 1-1. 수분보유력(Water holding capacity, WHC)**

[0065] OECD 측정법을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 100 g을 시험관에 넣고 24시간 동안 증류수에 포화시킨 후 48시간 동안 배수시킨다. 이후 배수된 토양의 무게를 측정한 후 토양 시료의 무게 차이를 계산하여 기록한다(OECD, 2008. OECD Guideline for the Testing of Chemicals No. 314-Simulation Tests to Assess the Biodegradability of Chemicals Discharged in Wastewater. Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), Paris, France).

[0066] **실험방법 1-2. 토성(Soil texture)**

[0067] 흙의 입도 시험 방법 및 토양물리성 분석을 참고하여 수행하였다. 50 ml 튜브에 토양 시료 5 g을 넣은 후 분산제(0.1 M NaOH) 를 15 ml까지 채워 교반하고 18시간 이상 방치한다. 이후 증류수를 50 ml까지 채워 흔들어주고 체로 걸러준 후 110 ℃ 온도에서 4-5시간 동안 체를 건조시켜 모래 함량을 측정한다. 체 아래로 걸러진 현탁액을 입도분석기를 사용하여 실트와 점토의 함량을 측정하여 계산한다(KS F 2302, 국가기술표준원; 토양물리성 조사방법 및 분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원)(KS F 2032 Standard test method for particle size distribution of soils, 2017. Korean Agency for Technology and Standards, 1-18.; Investigation and analysis methods for physical properties of soil, 2017. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 13-31.).

[0068] **실험방법 1-3. 입단안정도(Aggregate stability)**

[0069] Kemper and Rosenau(1986)의 방법을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 4 g을 체 No.60(0.25 mm)에 담아 증류수에서 습식 체질 3분간 진행한 후 걸러진 현탁액을 55 ℃에서 건조시켜 기록한다. 체 위에 남은 토양을 0.1 M

NaOH에서 습식 체질을 8분간 진행한 후 걸러진 현탁액을 55 ℃에서 건조시켜 토양 무게를 측정하여 최종 계산식에 대입하여 입단안정도를 구한다(Kemper, W.D., Rosenau, R.C., 1986. Aggregate stability and size distribution. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods, 425-442.).

[0070] **실험방법 1-4. pH 및 전기전도도(electrical conductivity, EC)**

[0071] 1:5 H_2O 측정법을 참고하여 수행하였다. 50 ml 튜브에 토양 시료 5 g, 증류수 25 mL를 가하여 30~60분 동안 교반한 후 pH, EC meter를 활용하여 측정한다(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 23-29.).

[0072] **실험방법 1-5. 교환성양이온(Exchangeable cation Na, K, Ca, Mg)(Ex-Na, K, Ca, Mg)**

[0073] Brix(2008)의 1M ammonium acetate 방법을 기준으로 하기와 같이 수행하였다. 50ml 튜브에 토양 시료 5 g을 넣은 후, 1M ammonium acetate 25 ml를 가한다(고액비 1:5). 항온수평진탕기로 100 rpm, 30 ℃에서 60 분 동안 교반한 후 여과지를 사용하여 여과한다. 측정 항목에 따라 10, 100 배 희석 후, ICP 기기로 분석한다(Brix, H., 2008. Soil Exchangeable Bases (ammonium acetate method). Retrieved May, 2, 2013. 1-4).

[0074] **실험방법 1-6. 양이온교환능(Cation exchange capacity, CEC)**

[0075] EPA Method 9081의 1M sodium acetate 법을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 0.5g을 15 ml 튜브에 넣는 후, 1M sodium acetate 3 ml를 넣고 5분간 교반한다. 원심분리기를 사용하여 2000 rpm에서 2분동안 원심 분리한 후, 부유용액을 버린다. 이 과정을 4회 반복한 후, 95% ethanol 3 ml를 넣고 앞과 동일한 과정으로 3회 반복한다. 이후 1M ammonium acetate 3 ml를 넣고 교반 및 원심 분리한 후 부유용액을 새로운 튜브에 옮겨 담아 보관하며 3회 반복한다. 모은 ammonium acetate의 총량이 10 ml이 되도록 만들고 이 용액을 100배 희석한 후 ICP 기기를 사용하여 Na의 함량을 측정한다(SW-846 Test Method 9081: Cation-Exchange Capacity of Soils (Sodium Acetate), 1986. United States Environmental Protection Agency, 1-4.).

[0076] **실험방법 1-7. 토양유기물(Soil organic matter, SOM)**

[0077] 토양화학분석법의 Walkely & Black법을 참고하여 수행하였다. 체질한 토양 시료(No.200 체 사용) 1~4 g을 250 mL 삼각플라스크에 취하고 10 mL의 0.167M $K_2Cr_2O_7$을 가하여 흔들어 준 후 농황산 20mL를 넣고 서서히 흔들어 준다. 10분 후 증류수 10mL를 가하고 흔든 다음 여과지로 여과한다. 표준용액은 glucose의 양을 달리하여 사용한다(glucose 12.5, 25, 37.5, 50 mg 은 C 5, 10, 15, 20 mg에 해당). UV/Vis 분광 광도계(spectrophotometer)를 사용하여 파장 610nm에서 비색 정량한다(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 55-58).

[0078] **실험방법 1-8. 유효인산(Available phosphate)(Av. P)**

[0079] 토양화학분석법의 Bray No.1 (추출) 및 $SnCl_2$에 의한 몰리브덴(Mo) 청법(정량)을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 1 g을 50 ml 튜브에 취하여 Bray No.1 추출액 7 ml를 가하고 1분간 흔든 후 여과한다. 50 ml 용량플라스크에 2~40 ㎍의 P가 함유되는 시료액을 넣은 후 ammonium molybdate 10 ml와 $SnCl_2$ 1 ml를 가한 후 증류수로 표준선을 맞춘 후 잘 혼합한다. 5~10분 사이에 파장 660 nm에서 흡광도를 측정하며, 표준곡선을 작성하기 위하여 인산 표준용액도 함께 측정한다(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 114-119.)

[0080] **실험방법 1-9. 총질소(Ttotal nitrogen, T-N)**

[0081] 토양화학분석법의 Kjeldahl법을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 3 g을 켈달플라스크에 넣고 황산염혼합분말 5 g과 농황산 15 ml를 넣은 다음 잘 혼합한다. 이후 플라스크를 분해용 전기로에서 처음 30 분은 낮은 온도로 가열하고 탄화가 완료된 후 1시간 정도 고열에서 분해한다. 이후 시료 색이 엷은 청색을 띠면 냉각시킨다. 분해된 시료가 들어있는 플라스크에 유리알을 넣고 켈달 증류장치에 고정한 후 증류수 70 ml, 45% NaOH 60 ml를 가한다. 켈달 증류장치에 있는 냉각관에 냉각수를 틀어 흐르게 하고, 냉각관에 연결된 유도관의 끝에는 혼합지시약을 넣은 2% H_3BO_3 30 ml를 250 ml 삼각플라스크에 가하여 장치한다. 삼각플라스크에 증류액이 약 70~100 ml

정도 되면 떼어내고 내용물을 0.1N H_2SO_4으로 청색의 증류액이 분홍색으로 바뀌는 점까지 적정한다(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 62-66.).

[0082] **실험방법 1-10. 질산태질소(Nitrate nitrogen, NO_3-N)**

[0083] 토양화학분석법의 Kjeldahl 증류법을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 10 g을 삼각플라스크에 취하고 2M KCl 50 ml를 가하여 30분간 진탕하고 여과지로 여과한다. 여과액 25 ml에 sulfamic acid 1 ml를 가하여 잘 흔들어주고 MgO을 0.1~0.2 g 넣어준다. 이후 시료액에 devarda's alloy 0.2 g을 빨리 넣고 steam cock를 닫은 후 총질소 Kjeldahl법과 동일하게 증류하여 적정한다(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 81-82.).

[0084] **실험방법 1-11. β-glucosidase(BG), N-acetyl-β-glucosaminidase(NAG), acid phosphatase(ACS), alkaline phosphatase(ALS), Aryl sulfatase(ARS) 측정**

[0085] β-glucosidase(BG)의 경우 양창술. 김종식. 토양미생물실험법. 월드사이언스. pp 396-398 및 R.W. Weaver et al. Methods of Soil analysis Part2. pp 823-826에 기재된 'Eivazi and Tabatabai, 1988'법에 따라 분석하였다.

[0086] N-acetyl-β-glucosaminidase(NAG), acid phosphatase(ACS) 및 alkaline phosphatase(ALS)은 Stott(2019)의 방법을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 0.5 g을 25 ml 플라스크에 넣는다(3배수로 준비하고 A, B, C로 표기). 각 플라스크(A, B, C)에 시작완충시약 2.0 ml을 넣고, 0.5 ml의 기질은 A와 B에만 넣는다. 마개를 닫고 잘 흔들어 준 다음 배양기에서 37 ℃, 60분동안 배양한다. 이후 각 플라스크(A, B, C)에 $CaCl_2$ 용액 0.5 ml을 넣는다. 반응정지 완충액 혹은 용액 2.0 ml을 A와 B에 먼저 넣어주고, 다음으로 C에 넣는다. C 플라스크에 기질 용액 0.5 ml을 넣는다. 용액 총량 5.0 ml이 되도록 여과지로 여과한 다음 Spectrometer로 분석한다(Stott, D.E., 2019. Recommended Soil Health Indicators and Associated Laboratory Procedures. Soil Health Technical Note No. 450-03. U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.).

[0087] Aryl sulfatase(ARS)는 R.W. Weaver et al. Methods of Soil analysis Part2. pp 814-818.에 기재된 Tabatabai and Bremner, 1988법에 따라 측정하였다.

[0088] **실험방법 1-12. Urease(Ure) 측정**

[0089] Kandeler and Gerber(1988)의 방법을 참고하여 수행하였다. 토양 시료 5 g을 100 ml 삼각플라스크에 넣고, 0.72M Urea solution 2.5 ml와 Borate buffer(0.06M, pH 10) 20 ml을 넣는다(모든 실험은 3배수로 수행, Control 반응조는 Urea solution 대신 물 2.5 ml에 Borate buffer 20 ml를 넣고 반응시킴). 삼각플라스크를 마개로 막고 충분히 섞은 다음 배양기에서 37 ℃, 120 분동안 배양한다. 이후 1.0M KCl to 0.01M HCl 용액(KCl/HCl 용액) 30 ml를 넣고, Control에는 Urea solution 2.5 ml를 넣고 곧바로 KCl/HCl 용액을 넣은 후 교반기에서 30분간 교반한다. 교반 후 여과지로 여과하고 발색법으로 암모니아를 측정한다. 여과액:증류수를 1:9로 섞어 희석하고 최종용액을 10.0 ml로 만든 후 Na-salicylate 용액 5.0 ml과 0.1% Na-dichlorisocyanurate 용액 2.0 ml를 순서대로 넣는다. 실온에서 30분 반응시킨 다음, UV/Vis Spectrophotometer를 사용하여 파장 690nm에서 흡광도를 측정한다(Kandeler, E. and Gerber, H., 1988. Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium. Biology and fertility of Soils, 6(1), 68-72.).

[0090] **실험방법 1-13 Dehydrogenase(DHA) 측정**

[0091] Pepper and Gerba(2004)의 방법을 참고하여 수행하였다. 멸균된 15 ml 튜브에 토양 시료 6 g을 넣는다(Blank 시료 1개, 토양 시료 6 g만 넣은 시료 2개, 토양 시료 6 g과 0.5% glucose(glucose 용액을 넣어도 됨)를 넣은 시료 2개로 수행). 이때, 토양 수분함량이 다르므로 별도로 함수량을 측정해준다(함수량은 최종 DHA량 보정에 사용). 각각의 튜브에 3% TTC 용액 1 ml과 물 2.5 ml을 넣은 후 용액과 토양이 잘 섞어준다(glucose 용액 넣을 경우, 물은 넣지 않음). Shaking incubator에서 150 rpm, 25 ℃, 1주일간 배양한다. 이후 각 튜브에 10 ml의 HPLC grade methanol을 넣고 vortex mixer로 섞어 준 다음 50 ml튜브에 여과지로 여과한다(Methanol 용액에서 붉은 색이 없어질 때까지 3~5번 반복). 50 ml 튜브에 있는 용액을 50 ml까지 methanol로 채우고 잘 섞어 준다. UV/Vis Spectrophotometer를 사용하여 파장 485nm에서 흡광도를 측정한다(Pepper I.L. and Gerba, C.P., 2004, Environmental Microbiology: A Laboratory Manual, 2nd Ed., Elsevier Academic Press, MA, USA.).

[0092] **실험방법 2-1. 용적 밀도**

[0093] Kim and Cho, 2002의 시료중량다짐법을 참고하여 수행하였다. 50 ml 실리콘 튜브에 5, 10, 15 ml의 물을 넣어 눈금을 표기하고, 시료를 1회에 1-2 g 정도씩 튜브에 넣어 동일한 정도로 압착하였다. 튜브에 표기한 5, 10, 15 ml 눈금에 맞춘 후 무게를 측정하였다. 측정된 부피와 무게를 바탕으로 계산하여 용적 밀도 산출하였다.

[0094] **실험방법 2-2. pH**

[0095] 토양화학분석법(농촌진흥청 국립농업과학원)의 1:5 H_2O 측정법을 참고하여 수행하였다. 시료 5 g을 50 ml 튜브에 넣은 후, 증류수 25 ml을 넣어 혼합하였다. 상기 혼합물을 교반기에 넣고 30~60 min 동안 교반하였다. pH meter를 buffer 용액으로 잘 맞춘 다음, 깨끗하게 씻은 초자 및 표준전극을 넣고 60초 이내에 읽어 pH(1 : 5)로 기록하였다.

[0096] **실험방법 2-3. EC**

[0097] 토양화학분석법(농촌진흥청 국립농업과학원)의 1:5 H_2O 측정법을 참고하여 수행하였다. 시료 5 g을 50 ml 튜브에 넣은 후, 증류수 25 ml을 첨가하여 혼합하였다. 상기 혼합물을 교반기에 넣고 30~60 min 동안 교반하였다. EC meter를 이용하여 깨끗하게 씻은 초자 및 표준전극을 넣고 60초 이내에 읽어 EC값을 측정하였다.

[0098] **실험방법 2-4. CEC(1 M ammonium acetate법)**

[0099] 토양오염공정시험기준(국립환경과학원)을 참고하여 수행하였다. 시료 2.0 g을 50 ml 튜브에 넣은 후 1M Ammonium acetate 20 ml 첨가하였다. 상기 혼합물을 항온수평진탕기에서 180 rpm, 2 hr 동안 교반하였다. 교반한 시료를 원심분리기를 돌린 후 상등액 여과(Advantec 5B 등)하였다. 여과액을 희석 배율에 맞춰 희석한 후 ICP-OES로 분석하였다. 분석 결과를 계산하여 CEC를 산출하였다.

[0100] **실험방법 2-5. 토양유기물(Walkely & Black 법)**

[0101] 토양화학분석법 (농촌진흥청 국립농업과학원)을 참고하여 수행하였다. 시료 1.0-2.0 g(200 mesh 통과)을 채취하고, 250 ml 삼각플라스크에 넣은 후, 10 ml의 0.167 M $K_2Cr_2O_7$을 가하고, conc. H_2SO_4 20 ml(burette, pipette 사용)를 빨리 넣고 서서히 흔들어 섞어준 후 10 분간 방치하였다. 이후 물 100 ml를 가하고 UV 기기를 이용하여 610 nm에서 비색 정량하였다.

[0102] **실험방법 2-6. 유효인산(Bray No.1 & $SnCl_2$에 의한 몰리브덴(Mo) 청법)**

[0103] 토양화학분석법(농촌진흥청 국립농업과학원)을 참고하여 수행하였다. 시료 3 g을 시험관을 이용해 채취하고, Bray No 1.법 추출액 25 ml를 가한 후 1 분간 교반한 다음 여과하였다. 여기에 2 ml의 ammonium molybdate 용액과 $SnCl_2$ 희석액 1 ml를 첨가하고, 증류수 5 ml을 넣고 5-20 min 사이에 파장 660 nm에서 흡광도를 측정하였다. 인산 표준액에 대한 흡광도를 측정하여 인산 표준곡선을 작성하고, 측정된 흡광도 값을 대응하여 농도를 구하였다.

[0104] [식 2]

[0105] $P_2O_5(mg/kg)$ = 표준곡선 측정치(mg/L) × (25 ml/3 g) × 2.29

[0106] **실험방법 2-7. 토양 호흡(토양미생물실험법)**

[0107] 양창술. 김종식. 토양미생물실험법. 월드사이언스. pp 392-394.을 참고하여 수행하였다. 300 ml 병에 시료 100 g를 넣고, 여기에 0.5 M NaOH 10-20 ml가 담긴 튜브를 넣었다. 용기를 밀폐하고 배양기 25 ℃에서 3일 배양하였다. 배양이 완료된 후 밀폐된 용기에서 0.5 M NaOH 튜브를 꺼낸 뒤, 100 ml 비커에 옮겨 담았다. 여기에 지시약인 phenolphthalein을 1-2 방울 넣어 보라색이 되면 1 M HCl로 보라색을 무색이 되도록 적정하였다. 적정한 용액에 methyl orange 또는 bromocresol 등의 지시약 2-5 방을 넣어 푸른색이 되면 0.2 M HCl로 푸른색에서 노란색이 되도록 적정하였다. 적정에 사용된 용액의 양을 이용하여 CO_2 발생량을 계산하여 산출하였다(식 3).

[0108] [식 3]

[0109] $CO_2(mg/kg \cdot day) = (M \times T \times 44 \times 1000 \times S^{-1}) / day$

[0110] 상기 식 3에서,

[0111] M은 HCl 농도(0.2)이고, T는 0.2 M HCl 적정량이며, S는 Soil weight(g)이다.

[0112] **실험방법 2-8. β-glucosidase**

[0113] 양창술. 김종식. 토양미생물실험법. 월드사이언스. pp 396-398와 R.W. Weaver et al. Methods of Soil analysis Part2. pp 823-826.을 참고하여 수행하였다. 시료 0.5 g에 톨루엔 0.1 ml, 구연산-인산완충액(pH 4.9) 1.5 ml, 증류수 0.9 ml, 50 mM p-nitrophenyl-β-D-glucopyranoside(PNG, 기질용액)를 0.6ml 넣어 교반하였다. 상기 혼합물을 30 ℃에서 1시간 배양하였다. 대조군(기질 대신 증류수를 넣음)과 Blank(시료가 없는 혼합물)를 준비하였다. 배양이 완료된 후, 에탄올 8 ml를 넣어 15초 정도 교반 후 반응을 종결하고, 여과지를 이용해 여과하였다. 상기 여과액에 2M tris 용액을 넣어 발색시키고 UV로 400nm에서 측정하였다.

[0114] **실험방법 3. 토양 건강성의 생물학적 검증 방법**

[0115] 토양의 건강성을 직접적으로 평가하기 위하여, 토양과 직접적인 관계를 갖는 식물을 이용한 식물 발아 및 초기 생장을 통한 검증방법을 통해 토양의 건강성을 검증하였다.

[0116] 식물 발아 및 초기 생장을 통한 검증방법은, 상추(*Lactuca sativa L.*)를 사용하여 수행하였다. 이때 토양시료 170~180 g/pot을 준비하고, 그 위에 종자를 10립/pot를 파종한 후, 토양시료 20~30 g/pot으로 덮어주었다. 본 실험은 제어된 조건(온도 15~25℃, 상대 습도 60~70%)에서 수행되었으며, 수분은 하루에 한번 발아 전 15ml, 발아 후 12ml 보충하였다. 파종 후 14일이 경과하면, 각 pot로부터 식물을 채취하여 발아율, 초기 생장(뿌리 길이), 생중량을 측정하였으며, 이후 105~110 ℃ 오븐에서 4시간 동안 완전히 건조시킨 후, 건조 중량을 측정하였다. 발아 및 초기생장 시험은 3 반복실험하였다.

[0117] **실험예 1. 열탈착기법으로 정화된 오염토양의 제조 및 토양지표 분석**

[0118] 본 연구에 이용된 오염토양은 강원도 동해시의 사업장의 유류(TPH)로 오염된 토양을 오염토로 사용하였고, 1차 정화를 위해 경기도 여주시에 위치한 반입처리장에서 당업계 널리 알려진 열탈착법으로 정화하였다.

[0119] 구체적으로 열탈착은 오염물질의 제거를 위해 토양으로 가열된 공기(약 700℃)를 토양에 공급하여 오염물질을 휘발시켜 처리하였다(정화토 제조, 도 1).

[0120] 상술한 과정을 통해 제조된 정화토의 열화된 특성을 파악하기 위해 오염부지의 인근의 비오염토(대조군), 오염토를 채취한 후, 정화토와 함께 TPH 농도를 분석하였고, 그 결과 각각 107 mg/kg, 1,014 mg/kg, 169 mg/kg으로 수준을 보이는 것을 확인하였다.

[0121] 상술한 과정을 통해 제조된 정화토의 열화 특성을 파악하기 위해 비오염토(대조군), 오염토, 정화토에 대해 토양오염공정시험법에 따라 납의 농도(ICP-OES 법으로 분석함)를 비롯한 물리??화학적 특성(수분보유력(water holding capacity, WHC), 토성, 입단안정도(Aggregate stability), pH, 치환성 양이온 4종(exchangeable cation Na, K, Mg, Ca), 양이온교환능력(cation exchangable capacity, CEC)), 비옥도 특성(유기물 함량(soil organic matter, SOM), 총질소(total nitrogen, T-N), 토양효소 특성(β-glucosidase, N-acetyl-β-glucosaminidase, urease, acid phosphate, alkaline phosphate, arylsulfatase, dehydrogenase)과 같은 토양지표를 분석하여 열화 특성을 비교 평가하였다. 물리화학적, 비옥도 특성의 분석방법은 국내 정부의 주요기관에서 제공하고 있는 방법을 이용하였고, 상기 토양지표는 실험방법 1-1 내지 1-13에 기재한 대로 측정하였으며, 각각의 측정방법은 표 1에 정리하였다.

표 1

[0122]

	토양지표	분석방법(참고문헌)

물리화학	수분보유력(WHC)	Gravity drainage (OECD, 2008)
	토성(Soil texture)	KS F 2032 (KATS, 2017) Soil physical property analysis (NASS, 2017)
	입단안정도 (Aggregate stability)	Kemper and Rosenau, 1986
	pH	1 : 5 H_2O (NAAS, 2010)
	EC	
	치환성 양이온 (Exchangeable cation)	1M ammonium acetate (H. Brix, 2008)
	양이온교환능력 (CEC)	1M sodium acetate (US EPA, 1986)
비옥도	토양유기물(SOM)	Walkely & black (NAAS, 2010)
	총질소(T-N)	Kjeldahl (NAAS, 2010)
	질산태질소(NO_3-N)	Kjeldahl distillation (NAAS, 2010)
	유효인산 (Available P)	Bray No.1 (NAAS, 2010)
토양효소	β-glucosidase	Stott, 2019
	N-acetyl- β-glucosaminidase	
	Urease	Kandeler and Gerber, 1988
	Acid phosphatase	Stott, 2019
	Alkaline phosphatase	
	Arylsulfatase	
	Dehydrogenase	Pepper and Gerba, 2004[15]

[0123] 표 2는 토양세척 토양의 물성변화를 측정한 것으로, NS(non-contaminated soil)는 비오염토(대조군), CS(contaminated soil)는 오염토, RS(remediated soil)는 토양세척기법으로 정화된 정화토이다. 하기 표 2에서 *:농경지 기준, **:임야 기준이다.

표 2

[0124]

토양 특성		비오염토 (NS)	오염토 (CS)	정화토 (RS)	(비오염토-정화토) 차이	(오염토-정화토) 차이	정화토 건강성 회복 필요성	건강성 기준
물리화학	WHC (%)	30.5	27.3	26.0	-4.5	-1.3	O	비오염토
	토성	Loamy sand	Sandy loam	Loamy sand	-	-	X	비오염토
	입단안정도	41.8	46.9	11.9	-29.9	-35	O	비오염토
	pH	7.1	8.8	8.8	1.7	0	O	5.5-7.0* 4.5-8.0**
	EC (μS/cm)	141.7	670.2	680.5	538.8	10.3	X	비오염토 1,500 이하**
	치환성 양이온 Na (mg/kg)	0.11	1.42	1.13	1.02	-0.29	X	비오염토
	치환성 양이온 K (mg/kg)	0.51	0.56	0.44	-0.07	-0.12	O	0.25-0.80* 0.6 이상**
	치환성 양이온 Ca (mg/kg)	10.9	24.0	22.5	11.6	-1.5	O	5.0-7.0* 2.5 이상**
	치환성 양이온 Mg (mg/kg)	0.87	0.90	0.68	-0.19	-0.22	O	1.2-2.0* 0.6 이상**
	양이온교환능력 (cmolc/kg)	13.4	11.6	8.7	-4.7	-2.9	X	비오염토 6 이상**

비옥도	토양유기물 (g/kg)	74	40	35	-3.9	-5	X	20-30* 30 이상**
	총질소 (mg/kg)	1,480	280	170	-1,310	-110	0	비오염토 600 이상**
	질산태질소 (mg/kg)	10.7	6.11	7.64	-3.06	1.53	0	비오염토
	유효인산 (P_2O_5,)(mg/kg)	322.2	N.D	N.D	-322.2	-	0	80-500* 100 이상**
토양효소	β-glucosidase (㎍-PNP/g-soil-hr)	117.2	19.3	17.3	-99.9	-2	0	비오염토
	N-acetyl-β-glucosaminidase (㎍-PNP/g-soil-hr)	45.5	10.6	13.4	-32.1	2.8	0	비오염토
	Urease (NH_4^+ produced/g-DW soil · hr)	449.4	3.3	4.1	-445.3	0.8	0	비오염토
	Acid phosphatase (㎍-PNP/g-soil-hr)	241.1	49.4	71.7	-169.4	22.3	0	비오염토
	Alkaline phosphatase (㎍-PNP/g-soil-hr)	167.1	17.9	30.8	-136.3	12.9	0	비오염토
	Arylsulfatase (㎍-PNP/g-soil-hr)	75.6	0.8	1.1	-74.5	0.3	0	비오염토
	Dehydrogenase (㎍TPF/g-DW Soil)	8.1	31.8	3.5	-4.6	-28.3	0	비오염토

[0125] 표 1에 나타난 바와 같이, 토양의 열화수준을 파악하기 위하여 총 21개의 토양지표들에 대하여 분석하였다. 이때 국립농업환경과학원와 한국조경학회에서 제공하는 농경지 및 임야 토양의 특성을 표준기준으로 설정하여 비교하였다(표 2에서 '건강성 기준' 참고). 그 결과, 21개의 토양지표 중에서 5개 지표를 제외한 16개의 토양지표에서 열화된 것을 확인하였다. 구체적으로 물리화학 인자에서는 수분보유력, 입단안정도, pH, 치환성 양이온(K, Ca, Mg),이며, 비옥도 인자는 3(총질소, 질산태질소, 유효인산)이 열화되었다. 그리고 토양효소 인자는 모두 열화되었다.

[0126] 상술한 바와 같이, 종래 널리 알려진 열탈착법을 사용하여 오염토를 정화하면, THC와 같은 유류 오염은 정화될지 몰라도 나머지 토양지표가 회복되지 못하고 열화되는 것을 확인하였다. 따라서 열탈착법으로 정화된 토양은 생산성, 물리성 등이 현저히 감소하므로 토양의 가치 떨어져 농경지 및 임야 토양으로 재이용 및 재활용을 위해서는 실제적 한계점이 있는 것을 알 수 있다. 상기 열화된 토양지표의 회복을 위해 열탈착법을 반복수행하거나, 이외의 다른 토양세척 등의 토양정화기법을 사용할 경우 토양지표의 완전한 회복을 장담할 수 없을뿐더러 시간소요가 클 뿐만 아니라, 토양정화 후 반복되는 분석을 수행해야하므로 번거로워지는 문제가 있다. 따라서 상술한 문제점을 해결할 수 있는 쉽고 단순하면서 체계적인 회복방법이 요구된다.

[0127] **실험예 2. 요소회복기술에 사용되는 다양한 제제들의 물리화학적 및 비옥도 특성 분석**

[0128] 본 발명의 요소회복기술에 사용될 다양한 제제들은 유기질 제제 3종(피트모스, 퇴비, 바이오차), 무기질 제제 3종(제올라이트, 석고, 석회고토), 생물학적 제제 3종(분변토, 클로렐라, EM제제), 복합비료 1종을 선택하였다. 상기 제제들은 모두 국내에서 생산가능하면서 경제적인 제품들로 선정하였으며, 각 제제들의 물리화학적 및 비옥도 특성을 분석하였다.

[0129] ***1) 정화토(RS)에 요소회복을 적용하여 복원된 복원토(RTS)의 제조***

[0130] 앞서 실험예를 통해 정화토(RS)의 질을 경작지 수준으로 회복시키기 위해서는 열탈착방법만으로는 충분하지 않다는 것을 확인하였다. 이에 정화토(RS)의 질을 경작지 수준으로 회복시키기 위해, 본 발명의 요소회복기술을 적용하고자 하였다.

[0131] 본 발명에 따른 요소회복기술은 정화토(RS)의 토양지표를 분석하여 부족한 부분의 보완을 용이하게 할 수 있는 기술이다. 토양지표의 회복을 위해 종래에는 다양한 제제들이 개발되어 있으나, 이들은 모두 서로 다른 회복 정도의 차이를 가지고 있고, 토양의 상태에 따라 별도의 효과를 가지고 있으므로, 요소회복기술의 적용을 위해서는 정화토(RS)에 대한 제제별 회복효과를 비교할 필요가 있다.

[0132] 본 실험예에서는 열탈착으로 정화된 정화토(RS)에 다양한 제제들을 다양한 함량(정화토 1500 g을 100 중량부로 하여, 1.0 중량부, 2.5 중량부, 5.0 중량부, 7.5 중량부, 10.0 중량부)으로 처리하고, 충분히 교반하여 물을 MWHC 50%의 양만큼 투여하고 혼합한 후 10주동안 숙성하여, 다양한 제제들에 의해 복원된 복원토(RTS)를 제조하였다. 상기 각각의 복원토로부터 다양한 토양지표를 분석하였다. 시료의 채취는 총 3회 이루어졌으며, 제제를 투여한 시점으로부터 2주(1차; 1st), 6주(2차; 2nd), 10주(3차; 3rd) 채취하여 분석하였고(n=3), 이를 시간에 따른 토양 건강성 회복 수준을 파악하기 위하여 그래프에 나타내었다. 상기 토양의 수분함량(MWHC 50%)은 자연토양의 MWHC 수치 40-60%를 고려하여 설정하였다. 이때 정화토(RS)에 물외에 어떠한 제제도 투여하지 않은 것을 대조군으로 하였고, 정화토(RS)에 복합비료(Fertilizer)를 처리한 것을 양성대조군으로 하였다.

[0133] ***2) 열탈착 정화토에 대한 요소회복기술 적용결과(물리·화학적 특성))***

[0134] 열탈착으로 1차 복원된 정화토(RS)에 다양한 제제를 다양한 함량으로 처리한 후, 시간별(2주(1_{st}), 6주(2_{nd}), 10주(3_{rd}))로 시료를 채취하여 각각의 토양지표를 측정하였으나, 데이터가 너무 방대하여 요소 회복기술별 시간에 따른 토양 건강성 회복수준을 그래프(도 2-7)에 도시하였다.

[0135] 도 2 내지 도 7은 다양한 제제를 처리한 후, 물리· 화학적 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 도 2는 수분보유력(WHC), 도 3은 입단안정도, 도 4는 pH, 도 5는 교환성 양이온 Ca, 도 6은 교환성 양이온 K, 도 7은 교환성 양이온 Mg을 분석한 것이다. 도 2 상에 1.0%, 2.5%, 5.0%, 7.5%로 기재되어 있으나, 이는 복합제제 투여 함량에 따라 정화토 100중량부를 기준으로 각각 1.0 중량부, 2.5 중량부, 5.0 중량부, 7.5 중량부, 10.0 중량부 처리한 것이고, 해당 그래프의 표기는 도 2에 표기되어 있는 것을 도 3 내지 7에 동일하게 적용된다.

[0136] 도 2 내지 7에 나타난 바와 같이, 열탈착으로 정화된 정화토는 수분보유능, 입단안정도, pH, 치환성 양이온(Ca, K, Mg) 특성이 열화되어 회복이 필요하였으며, 요소 회복기술의 적용 결과 수분보유능은 피트모스가 투여량에 비례하여 가장 효과적이였으나 회복기간이 길어지면 효율이 급격하게 감소하였다(도 2).

[0137] 입단안정도는 퇴비와 석회고토가 유의적으로 우수한 회복효과를 나타내었으며, 다음으로 제올라이트가 투여량과 회복기간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다(도 3).

[0138] pH는 정화토에서 기본적으로 높은 값(8.8)을 띄고 있으므로, 대부분 제제는 감소하는 경향을 갖는 것으로 확인되었다. 무기질 제제 중 염화제이철이 가장 유의적 효과를 나타내었다. 그러나 효과가 강한만큼 다량 투여시 토양의 pH가 산성으로 바뀔 위험이 있으므로 사용에 주의가 필요하다(도 4).

[0139] 치환성 칼슘은 바이오차와 클로렐라가 가장 유의적 감소효과를 나타내는 것을 확인하였다(도 5).

[0140] ***3) 열탈착 정화토에 대한 요소회복기술 적용결과(비옥도 특성)***

[0141] 열탈착으로 1차 복원된 정화토(RS)에 다양한 제제를 다양한 함량으로 처리한 후, 시간별(2주(1_{st}), 6주(2_{nd}), 10주(3_{rd}))로 시료를 채취하여 각각의 토양지표 중에서 비옥도를 측정하였으나, 데이터가 너무 방대하여 요소 회복기술별 시간에 따른 토양 건강성 회복수준을 그래프(도 8, 9, 10)에 도시하였다.

[0142] 도 8 내지 도 10은 다양한 제제를 처리한 후, 비옥도 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 도 8은 유효인산(available P), 도 9는 총질소(T-N), 도 10은 질산태질소(NO3-N)를 분석한 것이다. 도 8 상에 1.0%, 2.5%, 5.0%, 7.5%로 기재되어 있으나, 이는 복합제제 투여 함량에 따라 정화토 100중량부를 기준으로 각각 1.0 중량부, 2.5 중량부, 5.0 중량부, 7.5 중량부, 10.0 중량부 처리한 것이고, 해당 그래프의 표기는 도 8에 표기되어 있는 것을 도 9 내지 17에 동일하게 적용된다.

[0143] 도 8 내지 10에 나타난 바와 같이, 유효인산은 클로렐라로 처리하였을 때, 가장 유의적 효과를 나타내었으며, 퇴비로 처리하는 경우에는 다량 투여되어야만 유의적 증가효과를 나타내는 것을 확인하였다(도 8).

[0144] 총질소는 퇴비, 분변토, 클로렐라로 처리하는 경우, 유의적 증가 효과를 나타내었고, EM 제제로 처리하는 경우

에는 6주, 10주에서 유의적 효과가 나타나는 것으로 확인되었다(도 9).

[0145] 질산태 질소는 분변토와 클로렐라로 처리하는 경우 유의적 증가 효과를 나타나는 것을 확인하였고, 분변토는 초기에는 회복효과가 높았다가 투여기간이 길어질수록 낮아지는 반면(반비례), 클로렐라는 유의적 회복효과를 기간에 상관없이 높게 유지하는 것을 확인하였다(도 10).

[0146] ***4) 열탈착 정화토에 대한 요소회복기술 적용결과(토양효소 특성)***

[0147] 열탈착으로 1차 복원된 정화토(RS)에 다양한 제제를 다양한 함량으로 처리한 후, 시간별(2주(1_{st}), 6주(2_{nd}), 10주(3_{rd}))로 시료를 채취하여 각각의 토양지표 중에서 토양효소 활성을 측정하였으나, 데이터가 요소 회복기술별 시간에 따른 토양 건강성 회복수준을 그래프(도 11 내지 17)에 도시하였다.

[0148] 도 11 내지 도 17은 다양한 제제를 처리한 후, 토양효소 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 도 11은 β-glucosidase, 도 12는 N-acetyl-β-glucosaminidase, 도 13은 Urease, 도 14는 acid phosphatase, 도 15는 alkaline phosphatase, 도 16은 arylsulfatase, 도 17은 dehydrogenase를 분석한 것이다.

[0149] 도 11 내지 도 17에 나타난 바와 같이, 열탈착으로 정화된 정화토는 7항목의 모든 토양효소 항목이 열화되어 회복이 필요하였으며, 대부분의 토양효소 회복 정도를 살펴보면 퇴비와 분변토, 클로렐라가 가장 유의적으로 우수한 회복 효과를 나타낸다는 것을 확인하였다. 반면 Urease에서는 클로렐라를 처리하였을 때, 감소한다는 것을 확인하였다.

[0150] **실험예 3. 열탈착을 통해 정화된 정화토(RS)의 유의성 분석**

[0151] 열탈착으로 정화된 정화토를 경작지 및 임야 토양의 수준으로 회복시킬 수 있는 요소회복기술을 적용한 상기 실험예 2의 결과에 대한 유의성을 분석하기 위하여 단순 회귀 분석(simple regression analysis)하였다. 상기 통계분석방법은 한 개의 독립변수 및 종속변수 간의 선형성을 분석하는 것으로, 독립변수를 투여량으로 설정하고 종속변수를 토양지표 수치로 설정하여, 이의 기울기에 대한 유의성을 분석하였다. R program에 패키지에 포함되어 있는 회귀식을 이용하였고, 유의성은 p-value ≤ 0.05, < 0.01, p ≤ 0.001로 나타내며, p-value가 0.05 미만이면 유의성을 갖는 것으로 평가하였다. 열화된 정화토의 16개 항목에 대해 회귀분석을 수행하였으며, 1차, 2차, 3차, 전체에 대한 유의성을 검증하였다. 본 발명에서 사용한 회귀분석 식은 다음과 같다(식 1 참조).

[0152] [식 1]

[0153] $$y_i = \beta_0 + \beta_1 \chi_i + \varepsilon_i$$

[0154] x_i : 토양개량제의 투여량

[0155] y_i : 토양지표 수치

[0156] β_1 : 회귀선형의 기울기

[0157] 도 18 내지 도 25는 열탈착기법으로 정화된 정화토(RS)에 제제(피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라, 복합비료, EM제제)를 숙성시간별로 처리하고, 토양건강성에 대한 회복수준을 회귀선형의 기울기를 토양개량제별로 나타낸 그래프이다. 도 18은 수분보유능, 도 19는 입단안정도, 도 20은 교환성 양이온 K, 도 21은 교환성 양이온 Mg, 도 22는 유효인산(available P), 도 23은 총질소(T-N), 도 24는 질산태 질소(NO3-N), 도 25는 토양효소를 분석한 것이다. 도 18 상에 1주차, 6주차, 10주차 및 총 결과를 각각의 그래프로 표기하였고, 이는 도 19 내지 25에도 동일하게 적용된다.

[0158] 도 18 내지 도 25에 나타난 바와 같이, 열탈착으로 정화된 정화토의 수분보유능 회복에는 피트모스가 가장 유의적으로 우수하다는 것을 확인하였다. 클로렐라와 퇴비, 바이오차 또한 수분보유능 회복에 유의한 성능을 갖는 것임을 확인할 수 있다(도 18).

[0159] 열탈착 정화토의 입단안정도 회복에는 퇴비, 제올라이트와 석회고토가 가장 높은 slope 값을 나타내었으나, 유의성은 퇴비와 제올라이트에서만 확인되는 것을 알 수 있다(도 19).

[0160] 열탈착 정화토의 치환성 양이온인 K의 회복에는 클로렐라, 바이오차가 가장 유의적으로 우수한 효과를 나타내었

으며(도 20), 열탈착 정화토의 치환성 양이온 Mg의 회복에는 인산과 클로렐라가 가장 유의적으로 우수한 효과를 나타내는 것을 확인하였다(도 21).

[0161] 열탈착 정화토의 유효인산 회복에는 클로렐라가 가장 높은 slope 값을 나타내었고, 클로렐라와 퇴비에서 높은 유의성이 확인되었다(도 22).

[0162] 열탈착 정화토의 총질소 회복에는 클로렐라, 분변토와 퇴비에서 가장 유의적 효과를 나타내었고(도 23), 질산태 질소 회복에는 분변토와 클로렐라에서 높은 유의성을 보이는 것을 확인하였다(도 24).

[0163] 토양효소의 활성도 회복에는 클로렐라와 퇴비에서 높은 slope 값과 유의성을 보이는 것을 확인하였다(도 25).

[0164] 도 18 내지 25의 회귀분석 결과로부터, 전체 토양지표에 대한 각각의 제제별 평균순위를 분석하여 표 3에 나타내었다. 구체적으로 도 18 내지 25로부터 얻은 토양지표별 유의성을 가지는 기울기값을 높은 순으로 정렬하여 제제(피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라, 복합비료, EM제제)별로 순위를 매기고, 이를 종합하여 최종 순위를 선정하였다.

표 3

[0165]

순위	물리화학적 특성	비옥도 특성	토양효소	전체
1	염화제이철	클로렐라	클로렐라	클로렐라
2	클로렐라	**퇴비**	**퇴비**	**퇴비**
3	석고	**분변토**	**분변토**	**분변토**
4	**석회고토**	바이오차	EM 제제	염화제이철

[0166] **실험예 4. 열탈착을 통해 정화된 정화토(RS)의 요소회복기술 적용성 평가결과로부터 4종의 복합제제 선정**

[0167] 도 2 내지 25의 열탈착 정화토에 대한 요소 회복기술 적용성 평가 결과를 종합하여, Org-A로 퇴비, 석회고토, 분변토를 2:1:1 중량비로 혼합한 것, Org-B로 퇴비, 제올라이트, 분변토를 2:1:1 중량비로 혼합한 것, Bio-A로 퇴비, 석회고토, 분변토를 1:1:2 중량비로 혼합한 것, Bio-B로 퇴비, 제올라이트, 분변토를 1:1:2 중량비로 혼합한 것을 최종 선정하였다.

[0168] 표 3에서 클로렐라, 퇴비, 분변토, 염화제이철 순으로 종합평가는 우수하였으나, 클로렐라는 투여량에 따라 생물 독성이 너무 강하게 나타나고, 염화제이철은 pH 조절에만 효과를 나타내므로 제외되었다. 또한 열탈착 정화토의 열화 특성 중에서 토성에 대한 유일한 회복 효과를 갖는 무기물인 제올라이트를 추가 선정하였다.

[0169] **실험예 5. 열탈착을 통해 정화된 정화토(RS)의 최적 회복기술별 건강성 회복수준 평가**

[0170] ***1) 토양 건강성 평가를 위한 측정인자***

[0171] 앞선 실험을 통해 열탈착에 의해 1차 정화된 정화토는 토양의 건강성이 16개 항목에서 열화되어 있음을 확인하였고, 이를 회복시키기 위하여 다양한 제제를 투여한 결과, 하나의 지표 회복에는 서로 다른 토양개량제가 유의한 경우가 있었으며, 더러 상기 토양개량제의 사용으로 인해 반비례 관계를 가지는 경우가 있었으므로, 상술한 결과를 바탕으로 열탈착 정화토의 열화된 건강성을 한번에 회복시킬 수 있는 복합제제를 개발하고자 하였다.

[0172] 토양 건강성 평가는 4종의 물리·화학적 특성(용적 밀도(Bulk density), pH, 전기전도도(EC; Electric conductivity), 양이온교환능력(CEC; Cation exchangeable capacity)), 3종의 비옥도 특성(토양유기물(SOM; Soil organic matter), 유효인산(Av.P; Available phosphate), 토양호흡(Soil respiration)) 및 1종의 토양효소 특성(β-glucosidase(C 순환))을 분석하여 수행되었다(표 4). 상기 토양지표는 실험방법 2-1 내지 2-8에 기재한 대로 측정하였다.

표 4

[0173]

	분석 항목	분석 방법	출처 및 참고문헌
물리 화학적 특성	용적 밀도	시료중량다짐법	Kim and Cho, 2002
	pH	1:5 H_2O 측정	토양화학분석법 (농촌진흥청 국립농업과학원)
	EC		
	CEC	1N ammonium acetate법	토양오염공정시험기준 (국립환경과학원)

비옥도 특성	유기물		Walkely & black 법	토양화학분석법 (농촌진흥청 국립농업과학원)
	유효인산		Bray No.1 (추출), $SnCl_2$에 의한 몰리브덴(Mo) 청법(정량)	토양화학분석법 (농촌진흥청 국립농업과학원)
	토양 호흡		알칼리성 흡수제에 의한 방법	양창술. 김종식. 토양미생물실험법. 월드사이언스. pp 392-394.
생물학적 특성	토양효소	β-glucosidase	Eivazi and Tabatabai, 1988	양창술. 김종식. 토양미생물실험법. 월드사이언스. pp 396-398. R.W. Weaver et al. Methods of Soil analysis Part2. pp 823-826.

[0174] ***2) 최적 회복기술별 건강성 회복수준 평가***

[0175] 열탈착으로 정화된 정화토(RS)에 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)를 각각 처리하고(정화토 1500 g을 100 중량부로 하여 10 중량부 복합제제를 투여함), 충분히 교반하여 물을 MWHC 50%의 양만큼 투여하고 혼합한 후 10주동안 숙성하여, 복합제제들에 의해 복원된 복원토를 제조하였다. 상기 각각의 복원토로부터 다양한 건강성 회복수준(실험방법 2-1 내지 2-8)을 분석하였다. 시료의 채취는 총 3회 이루어졌으며, 제제를 투여한 시점으로부터 2주(1차; 1st), 6주(2차; 2nd), 10주(3차; 3rd) 채취하여 분석하였다. 상기 토양의 수분함량(MWHC 50%)은 자연토양의 MWHC 수치 40-60%를 고려하여 설정하였다. 이때 정화토(RS)에 물외에 어떠한 제제도 투여하지 않은 것을 대조군(control)으로 하였고, 오염토(CS) 및 비오염토(NS)를 준비하였다.

[0176] 도 26 내지 도 33은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 토양 건강성 평가 결과이고, 도 26은 용적밀도를 측정한 그래프이고, 도 27은 pH를 측정한 그래프이며, 도 28은 EC를 측정한 그래프이며, 도 29는 CEC를 측정한 그래프이며, 도 30은 SOM을 측정한 그래프이며, 도 31은 유효인산(Av. P)을 측정한 그래프이며, 도 32는 토양 호흡을 측정한 그래프이며, 도 33은 토양효소(β-glucosidase)를 측정한 그래프이다.

표 5

[0177]

특성 항목	시료명					
	채취기간	Control	Org-A	Org-B	Bio-A	Bio-B
용적 밀도 (g/cm^3)	1차 (2주)	1.94	1.81	1.45	1.63	1.71
	2차 (6주)	1.75	1.61	1.54	1.41	1.54
	3차 (10주)	1.41	1.41	1.42	1.47	1.48
pH	1차 (2주)	9.11	8.28	8.67	8.43	8.69
	2차 (6주)	8.96	8.12	8.39	8.07	8.38
	3차 (10주)	8.90	8.01	8.32	8.00	8.38
EC (dS/m)	1차 (2주)	0.17	0.87	0.44	0.82	0.49
	2차 (6주)	0.21	0.87	0.53	1.04	0.61
	3차 (10주)	0.19	0.85	0.50	1.02	0.53
CEC (cmol/kg)	1차 (2주)	10.53	13.91	13.85	16.84	14.24
	2차 (6주)	12.03	15.57	18.44	15.42	15.06
	3차 (10주)	11.40	17.42	15.64	15.55	17.34
SOM (g/kg)	1차 (2주)	15.45	54.98	52.94	39.27	48.38
	2차 (6주)	15.27	42.70	38.74	34.04	35.62
	3차 (10주)	19.16	66.11	56.61	57.75	50.01
유효인산 (mg/kg)	1차 (2주)	26.69	142.4	149.3	209.7	181.1
	2차 (6주)	25.97	194.2	173.4	171.7	157.3
	3차 (10주)	33.76	211.2	175.4	182.7	172.4
토양 호흡 (CO_2 · mg/kg · day)	1차 (2주)	79.20	268.9	202.4	203.4	183.8
	2차 (6주)	79.20	261.1	192.6	197.5	176.0
	3차 (10주)	67.47	234.7	176.0	190.7	187.7
β-glucosidase (μmol-PNP/g-soil · hr)	1차 (2주)	0.40	2.22	1.41	1.27	1.40

2차 (6주)	0.34	1.86	1.55	1.20	1.18
3차 (10주)	0.36	2.30	1.48	1.43	0.94

[0178] 도 29 내지 도 33 및 표 5에 나타난 바와 같이, 대조군(control) 및 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)별 용적 밀도는 유사한 것을 확인할 수 있다.

[0179] 대조군(control), 오염토(CS), 정화토(RS)의 pH는 9.0으로 매우 높은 수치인 것을 알 수 있으나, 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)의 pH는 8로 낮으며, 시간이 지남에 따라 0.2~0.5만큼 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0180] 대조군(control), 오염토(CS), 정화토(RS)의 EC(전기전도도)는 0.2 정도로 매우 낮았으나, 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 경우 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)의 EC가 유의적으로 증가하는 것을 확인하였다.

[0181] 대조군(control)의 양이온교환능력(CEC)은 임야의 하한선 기준을 만족하지 못하지만, 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 경우 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)의 CEC는 모두 임야의 상한성과 하한선 기준을 만족하는 범위로 조절되는 것을 확인할 수 있다.

[0182] 대조군(control), 오염토(CS), 정화토(RS)의 SOM(토양유기물)은 농경지와 임야의 하한선 기준을 만족하지 못할 정도로 매우 낮았으나, 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 경우 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)의 SOM이 유의적으로 증가하는 것을 확인하였다.

[0183] 대조군(control), 오염토(CS), 정화토(RS)의 유효인산은 농경지와 임야의 하한선 기준을 만족하지 못할 정도로 매우 낮았으나, 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 경우 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)의 유효인산은 유의적으로 증가하는 것을 확인하였다.

[0184] 대조군(control), 오염토(CS), 정화토(RS)의 토양호흡이 67~79로 매우 낮았으나, 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 경우 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)의 토양호흡은 유의적으로 증가하는 것을 확인하였다.

[0185] 대조군(control), 오염토(CS), 정화토(RS)의 토양효소는 0.5 수준으로 매우 낮았으나, 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 경우 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)의 토양효소 활성도는 2.0으로 3~4배 이상 유의적으로 증가하였다.

[0186] **실험예 6. 토양 건강성 평가에 대한 표준화 분석**

[0187] 실험예 5로부터 얻은 토양 건강성(용적 밀도, pH, EC, CEC, SOM, 유효인산, 토양 호흡, β-glucosidase) 평가 결과를 바탕으로 토양 건강성 표준화시켜 점수화하여 표 6에 정리하였다. 이때 비오염토에 대한 실험은 수행하지 않았다.

[0188] 구체적으로 토양 특성에 대한 정량적인 평가를 위해서, 실험예 5로부터 얻은 토양 건강성(용적 밀도, pH, EC, CEC, SOM, 유효인산, 토양 호흡, β-glucosidase) 평가 결과를 100점과 0점으로 표준화시켜 점수를 계산한 후, 순위화하였다. 예컨대 높을수록 좋은 항목(CEC, SOM, 토양 호흡, β-glucosidase)은 최댓값이 100점, 최솟값이 0점이고, 낮을수록 좋은 항목(용적 밀도, EC)은 최솟값이 100점, 최댓값이 0점으로 하여 계산하였다. 특성 수치가 좋은 특성(특정 값이 좋은 특성; pH, 유효인산)은 가장 좋다고 판단되는 수치에서 결과값을 차한 후, 절댓값으로 나타내어 가장 낮은 수치를 100점, 가장 높은 수치를 0점으로 계산하였다.

[0189] 도 34는 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 토양 건강성 평가 결과를 표준화하여 나타낸 그래프이다.

표 6

[0190]

시료명		용적 밀도	pH	EC	CEC	SOM	유효 인산	토양 호흡	토양 효소	총 점수÷8
*비오염토										
오염토		57	27	83	65	13	44	2	13	38
정화토		64	5	95	56	0	56	0	5	35
Control	1차 (2주)	0	0	100	0	3	55	21	3	23

	2차 (6주)	36	14	95	19	2	54	21	0	30
	3차 (10주)	100	19	98	11	10	65	16	1	40
Org-A	1차 (2주)	25	75	20	43	79	100	100	96	67
	2차 (6주)	62	89	20	64	55	25	97	78	61
	3차 (10주)	100	99	22	87	100	0	86	100	74
Org-B	1차 (2주)	92	40	69	42	75	90	72	55	67
	2차 (6주)	75	65	59	100	47	55	68	62	66
	3차 (10주)	98	71	62	65	82	52	61	58	69
Bio-A	1차 (2주)	58	61	25	80	49	2	73	47	49
	2차 (6주)	100	94	0	62	38	57	70	44	58
	3차 (10주)	89	100	2	63	84	41	67	56	63
Bio-B	1차 (2주)	43	38	63	47	66	44	65	54	52
	2차 (6주)	75	66	49	57	42	78	61	43	59
	3차 (10주)	87	66	59	86	69	56	66	31	65

[0191] 도 34 및 표 6에 나타난 바와 같이, 전체 토양 건강성을 살펴보면 실시예 1 내지 4의 복합제제로 처리한 복원토는 오염토, 정화토 및 대조군에 비해 유의적으로 현저히 높은 것을 확인하였다.

[0192] 오염토의 전체 토양 건강성 점수가 정화토의 전체 토양 건강성 점수보다 약간 더 높았으나, 유의적 차이는 관찰되지 않았다.

[0193] 실시예 1 내지 실시예 4의 복합제제로 처리된 복원토는 토양의 건강성이 전체적으로 유의성있게 증가하는 것을 확인하였다. 이는 임야와 농경지의 기준을 만족하는 수준으로 회복되는 것을 알 수 잇다.

[0194] 실시예 1 및 실시예 2의 복합제제로 처리된 복원토는 정화토의 토양 건강성이 1.9~2배 이상 향상되었고, 실시예 3 및 실시예 4의 복합제제로 처리된 복원토는 정화토의 토양 건강성이 1.4~1.8배 수준으로 향상되는 것을 확인하였다.

[0195] 즉 실시예 1 및 실시예 2의 복합제제가 실시예 3 및 실시예 4의 복합제제보다 열탈착 정화토의 건강성 회복효과가 더 우수하다는 것을 확인하였다.

[0196] **실험예 7. 생물학적 검증 결과-식물 생장**

[0197] 본 실험을 위해 강원도 동해시의 주유소로부터 유류(TPH)로 오염된 토양을 채취하여 오염토(CS)로 사용하였고, 이를 경기도 여주시에 위치한 반입처리장에서 당업계 널리 알려진 열탈착법으로 정화하여 1차 정화한 열탈착 정화토(RS)를 제조하였다(실험예 1 참조).

[0198] 열탈착으로 정화된 정화토(RS)에 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)를 각각 처리하고(정화토 1500 g을 100 중량부로 하여 10 중량부 복합제제를 투여함), 충분히 교반하여 물을 MWHC 50%의 양만큼 투여하고 혼합한 후 10주동안 숙성하여, 복합제제들에 의해 복원된 복원토를 제조하였다. 상기 각각의 복원토, 오염토, 정화토를 사용하여 다양한 생물학적 검증(실험방법 3)을 수행하였다. 시료의 채취는 제제를 투여한 시점으로부터 10주후 채취하여 사용하였다. 상기 토양의 수분함량(MWHC 50%)은 자연토양의 MWHC 수치 40-60%를 고려하여 설정하였다. 이때 정화토(RS)에 물외에 어떠한 제제도 투여하지 않은 것을 대조군(control)으로 하였고, 오염토(CS) 및 비오염토(NS)를 준비하였다.

[0199] *1) 식물 발아율*

[0200] 도 35는 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물 발아율)를 나타낸 그래프이다.

[0201] 도 35에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4의 복합제제로 처리된 복원토에서 식물 발아율이 정화토(RS) 대비 증가한 것을 확인하였다. 이 중에서도 실시예 2 및 실시예 4의 복합제제(Org-B, Bio-B)로 처리된 복원토에서 식물 발아율이 유의적으로 가장 우수하였다(식물발아율 약 100%).

[0202] 실시예 1 및 실시예 3의 복합제제는 제올라이트가 아닌 석회고토가 포함된 것으로, 식물 생산에는 실시예 2 및

4의 복합제제로 열탈착 정화토를 복원하는 것이 가장 바람직하다는 것을 확인하였다.

[0203] *2) 식물 뿌리길이*

[0204] 도 36은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물 뿌리길이)를 나타낸 그래프이다.

[0205] 도 36에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 실시예 4의 복합제제로 처리된 복원토에서 식물의 뿌리길이가 정화토(RS)와 낮거나 유사한 수준인 것을 확인하였다. 이 중에서도 실시예 2 및 실시예 4의 복합제제(Org-B, Bio-B)로 처리된 복원토에서 식물 뿌리길이가 유의적으로 가장 우수하였다(식물의 뿌리길이 약 6 cm/plants).

[0206] 실시예 1 및 실시예 3의 복합제제는 제올라이트가 아닌 석회고토가 포함된 것으로, 식물 생산에는 실시예 2 및 4의 복합제제로 열탈착 정화토를 복원하는 것이 가장 바람직하다는 것을 확인하였다.

[0207] *3) 식물 생중량 및 건조중량*

[0208] 도 37은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물의 생중량)를 나타낸 그래프이고, 도 38은 도 37은 비오염토(NS), 오염토(CS), 열탈착 정화토(RS), 대조군(control), 실시예 1 내지 4로 제조된 복합제제를 처리한 복원토(Org-A, Org-B, Bio-A, Bio-B)에 대한 생물학적 검증 결과(식물의 건조중량)를 나타낸 그래프이다.

[0209] 도 37 및 도 38에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4의 복합제제로 처리된 복원토에서 식물의 생중량과 건조중량은 정화토(RS)보다 현저히 증가한 것을 확인하였다. 이 중에서도 실시예 2 및 실시예 4의 복합제제(Org-B, Bio-B)로 처리된 복원토에서 식물의 생중량과 건조중량이 3~4배 가까이 증가한 것으로 확인되었다.

[0210] 실시예 1 및 실시예 3의 복합제제는 제올라이트가 아닌 석회고토가 포함된 것으로, 식물 생산에는 실시예 2 및 4의 복합제제로 열탈착 정화토를 복원하는 것이 가장 바람직하다는 것을 확인하였다.

[0211] **실험예 8. 생물학적 검증 결과의 정량분석**

[0212] 실험예 7 부터 얻은 토양 건강성 검증(식물 발아 및 초기 생장) 결과를 표 7에 정리하였으며, 결과를 바탕으로 표준화시킨 점수를 표 8에 정리하였다. 이때 비오염토에 대한 실험은 수행하지 않았다.

표 7

[0213]

시료명		식물 검증			
		발아율	뿌리길이	생중량	건조 중량
오염토		12.5	6.3	29.0	1.8
정화토		55.0	4.6	160.6	8.6
Control	3차 (10주)	90.0	3.9	141.5	13.7
Org-A	3차 (10주)	72.5	3.8	230.5	17.6
Org-B	3차 (10주)	92.5	5.8	539.1	38.3
Bio-A	3차 (10주)	75.0	4.6	429.4	34.6
Bio-B	3차 (10주)	87.5	5.2	568.6	40.4

[0214] 구체적으로 토양 특성에 대한 정량적인 평가를 위해서, 실험예 5로부터 얻은 식물 발아율, 뿌리길이, 생중량, 건조중량 결과를 100점과 0점으로 표준화시켜 점수를 계산한 후, 순위화하였다. 예컨대 높을수록 좋은 항목은 최댓값이 100점, 최솟값이 0점이고, 낮을수록 좋은 항목은 최솟값이 100점, 최댓값이 0점으로 하여 계산하였다.

표 8

[0215]

시료명		식물 검증				총 점수 ÷ 4
		발아율	뿌리길이	생중량	건조 중량	
오염토		14	58	2	3	19
정화토		59	57	12	12	35
Control	3차 (10주)	97	48	10	20	44

Org-A	3차 (10주)	78	41	17	25	40
Org-B	3차 (10주)	100	71	40	55	67
Bio-A	3차 (10주)	81	56	31	50	55
Bio-B	3차 (10주)	95	64	42	58	65

[0216] 표 7에 나타난 바와 같이, 1차 열탈착에 의하여 오염토의 건강성이 회복되는 것으로 여겨지나, 임야, 농경지로 사용하기에는 부적합하다는 것을 확인할 수 있다(식물의 발아가 57% 미만으로 매우 낮음).

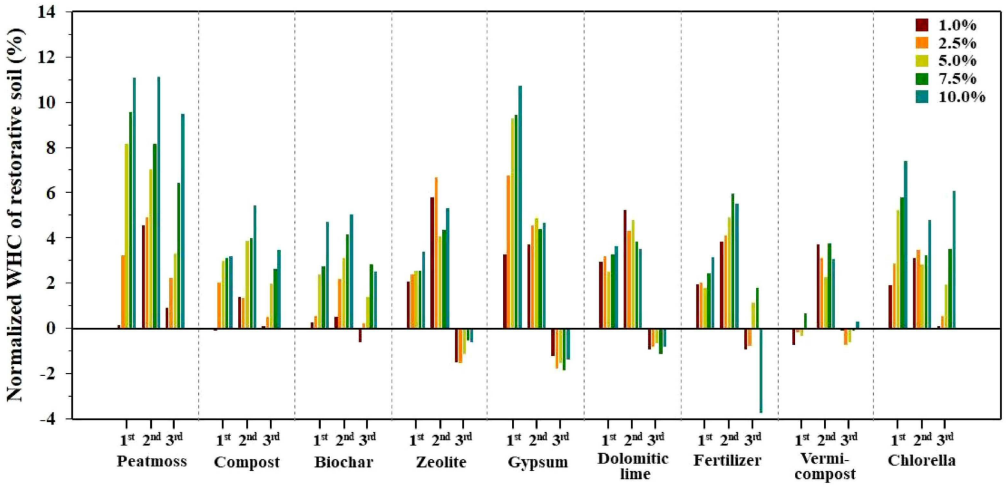
[0217] 반면 실시예 1 내지 4의 복합제제로 10주 처리한 복원토는 식물이 발아율 뿐만 아니라 생중량과 건조중량이 현저히 증가하여, 총 점수가 유의적으로 증가하였다. 이중에서도 실시예 2, 4의 복합제제로 10주 처리한 복원토의 점수가 가장 높으므로, 열탈착 정화토의 식물 생산이 가능한 정도까지 건강성을 회복시키기 위해서는 실시예 1, 3의 복합제제보다 실시예 2, 4의 복합제제를 사용하는 것이 가장 바람직하다는 것을 알 수 있다.

도면

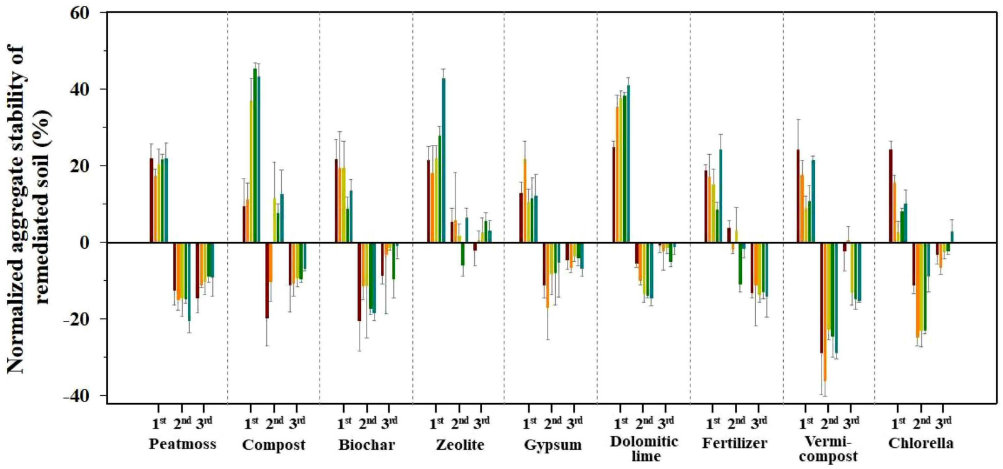
도면1



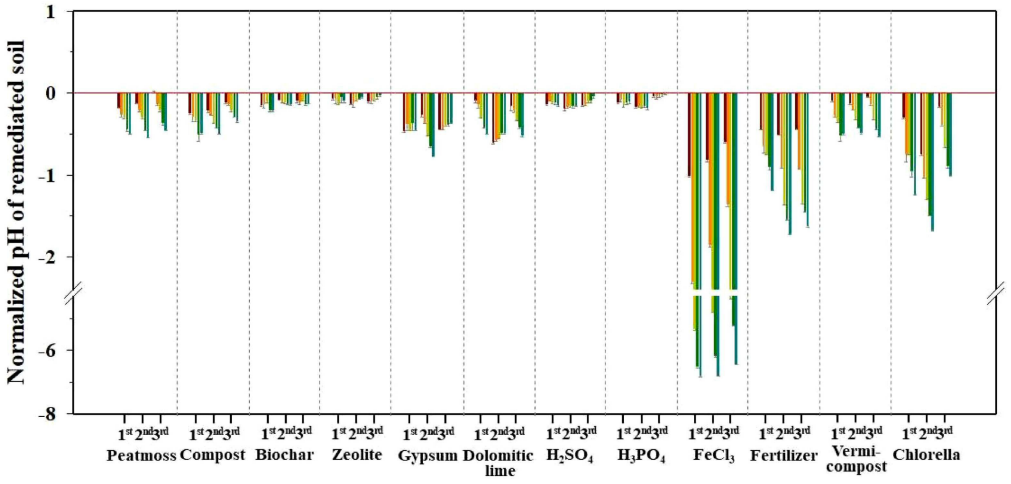
도면2



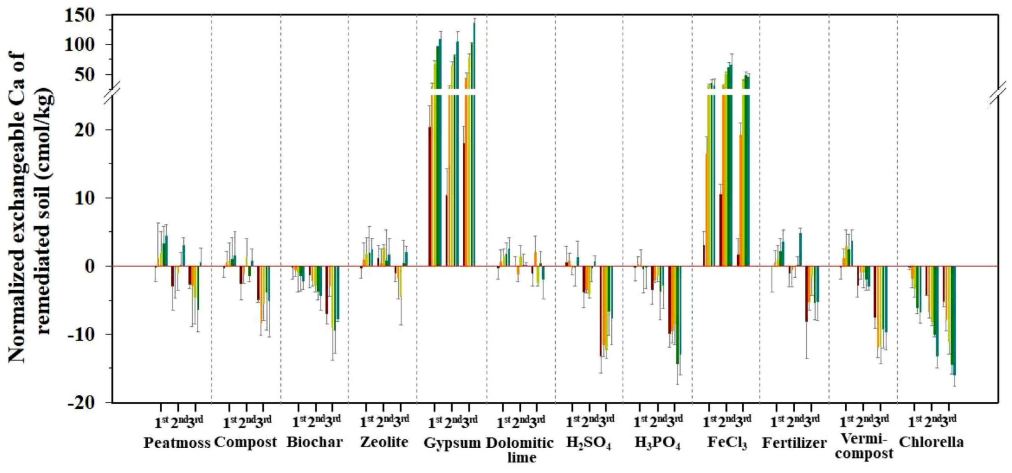
도면3


Normalized aggregate stability of remediated soil (%)
60
40
20
0
-20
-40
1st 2nd 3rd
Peatmoss
Compost
Biochar
Zeolite
Gypsum
Dolomitic lime
Fertilizer
Vermi-compost
Chlorella

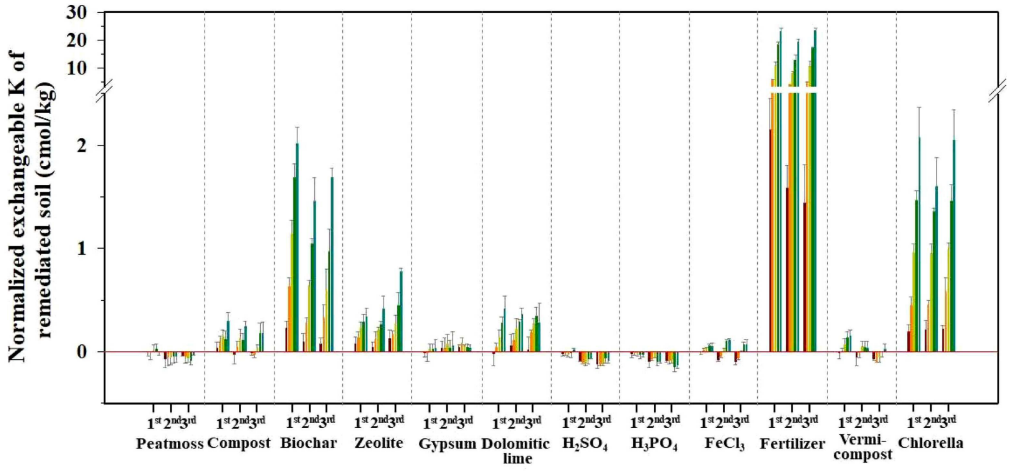
도면4


Normalized pH of remediated soil
1
0
-1
-2
-6
-8
1st 2nd 3rd
Peatmoss
Compost
Biochar
Zeolite
Gypsum
Dolomitic lime
H2SO4
H3PO4
FeCl3
Fertilizer
Vermi-compost
Chlorella

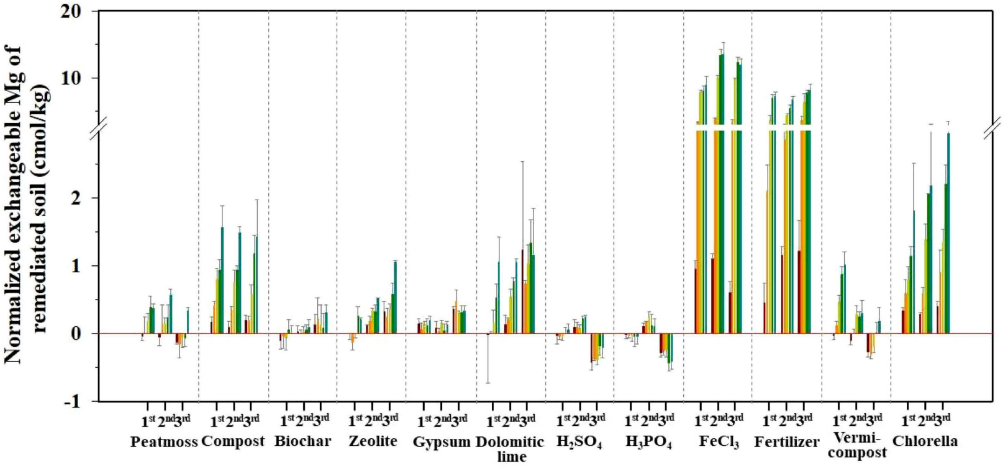
도면5


Normalized exchangeable Ca of remediated soil (cmol/kg)
150
100
50
20
10
0
-10
-20
1st 2nd 3rd
Peatmoss
Compost
Biochar
Zeolite
Gypsum
Dolomitic lime
H2SO4
H3PO4
FeCl3
Fertilizer
Vermi-compost
Chlorella

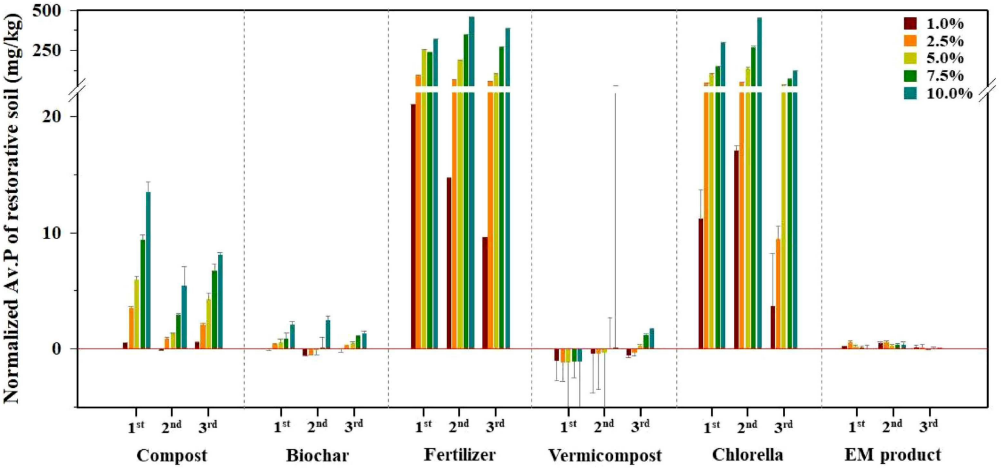
도면6


Normalized exchangeable K of remediated soil (cmol/kg)
30
20
10
2
1
0
1st 2nd 3rd
Peatmoss
Compost
Biochar
Zeolite
Gypsum
Dolomitic lime
H2SO4
H3PO4
FeCl3
Fertilizer
Vermi-compost
Chlorella

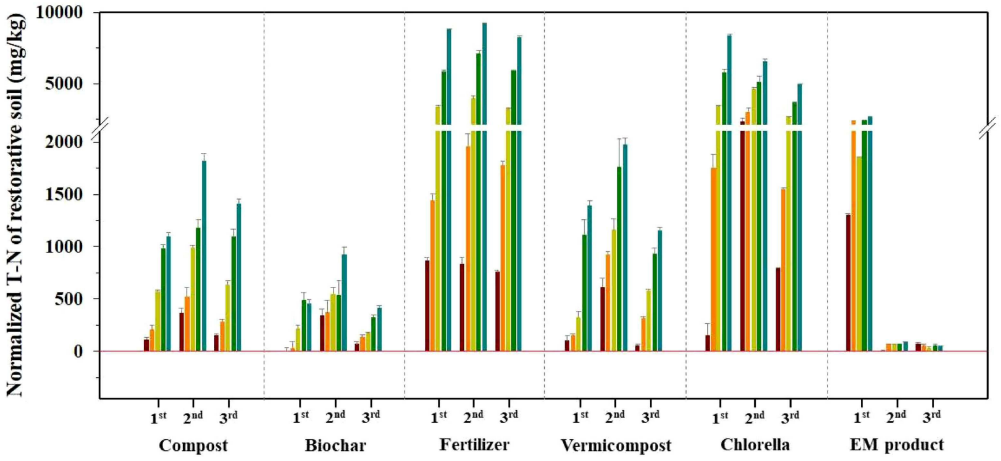
도면7


Normalized exchangeable Mg of remediated soil (cmol/kg)
20
10
2
1
0
-1
1st 2nd 3rd
Peatmoss
Compost
Biochar
Zeolite
Gypsum
Dolomitic lime
H2SO4
H3PO4
FeCl3
Fertilizer
Vermi-compost
Chlorella

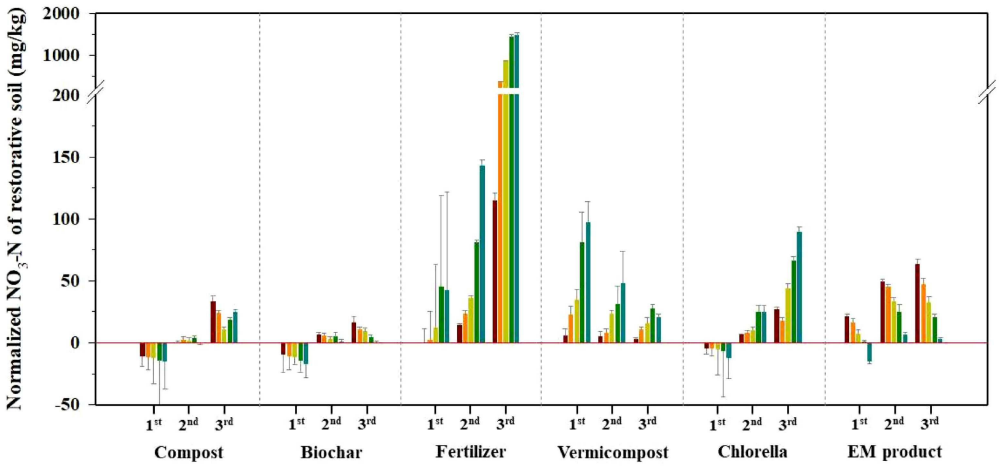
도면8


Normalized Av.P of restorative soil (mg/kg)
500
250
20
10
0
1.0%
2.5%
5.0%
7.5%
10.0%
1st 2nd 3rd
Compost
Biochar
Fertilizer
Vermicompost
Chlorella
EM product

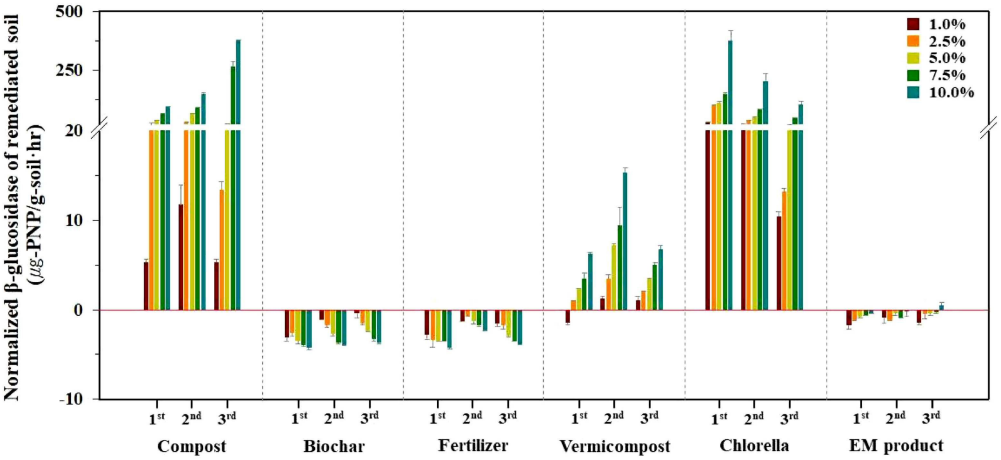
도면9



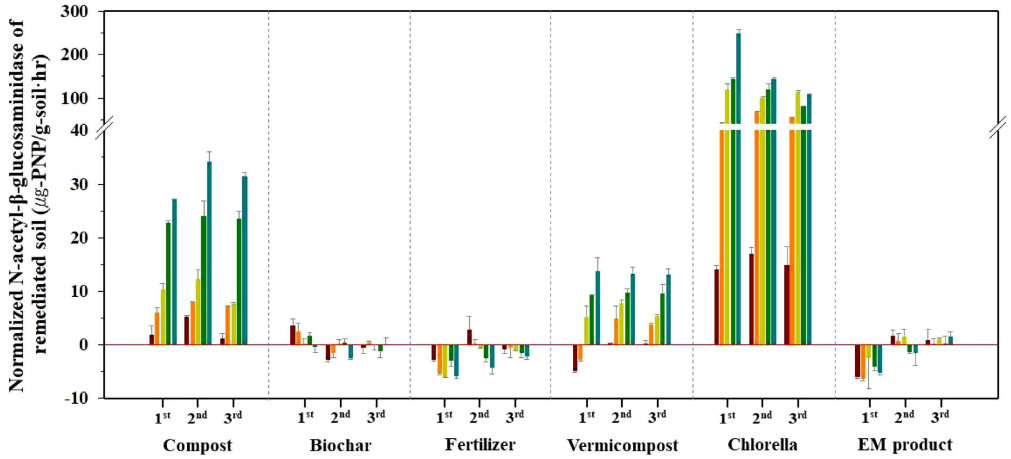
도면10



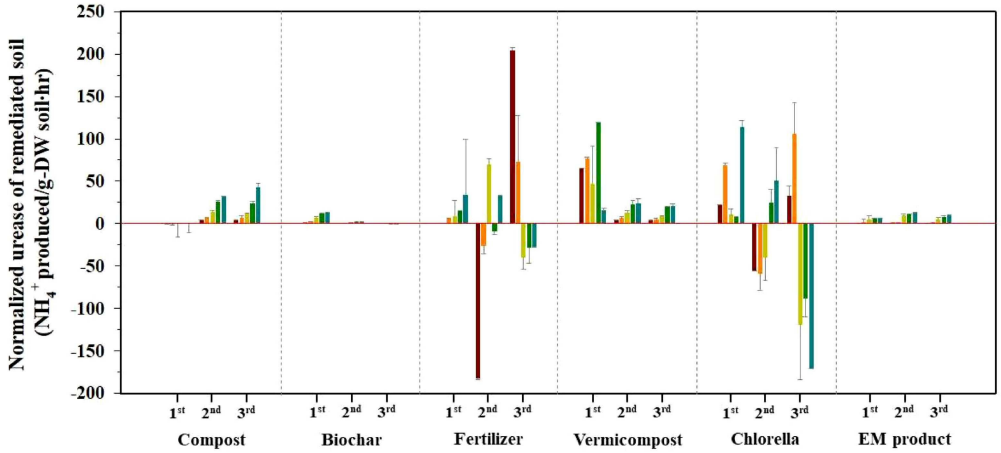
도면11



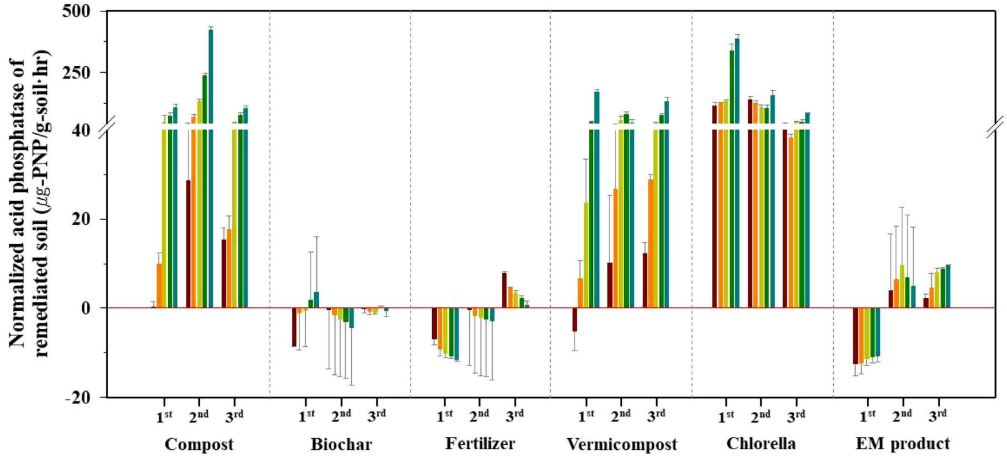
도면12



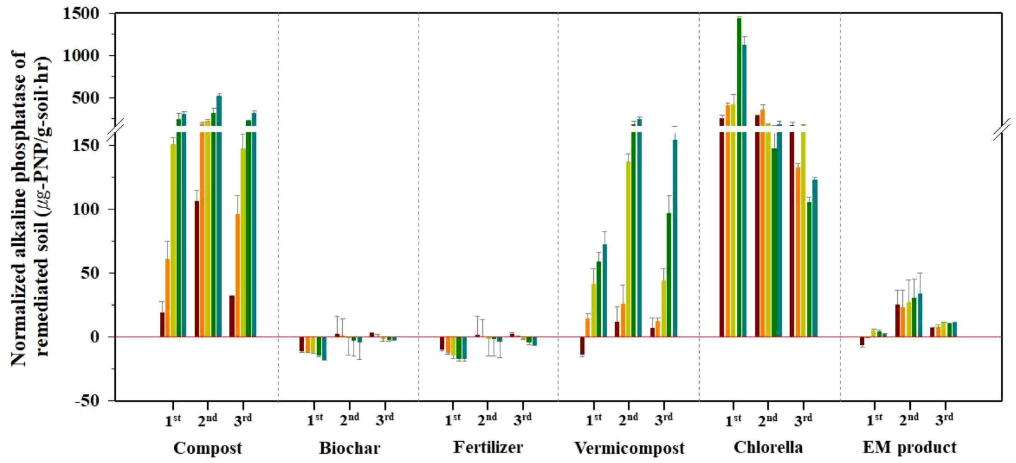
도면13



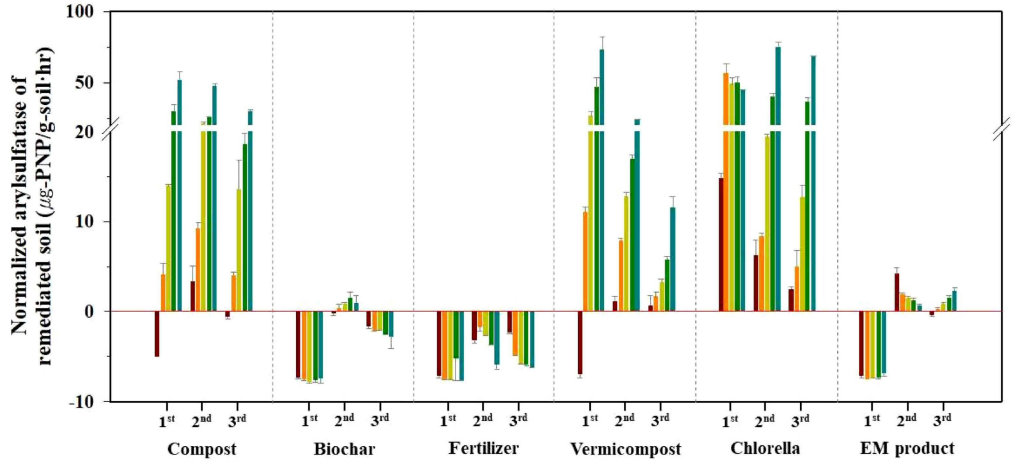
도면14



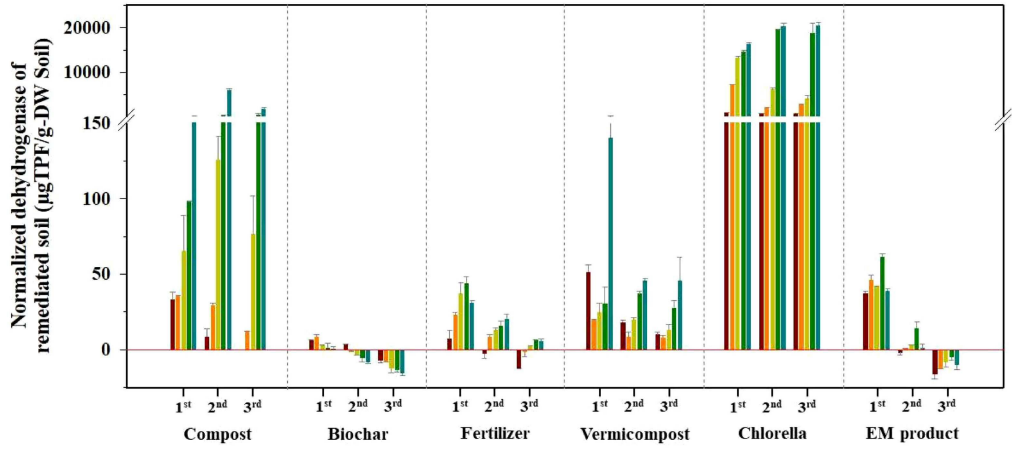
도면15



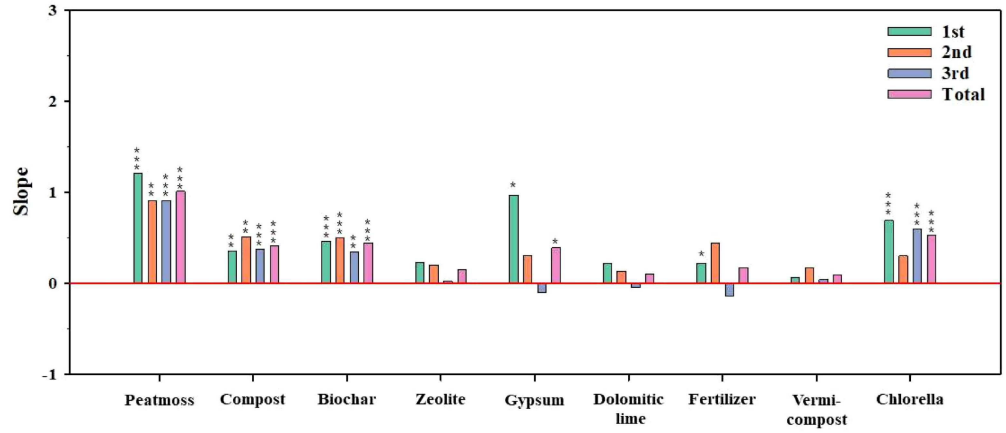
도면16



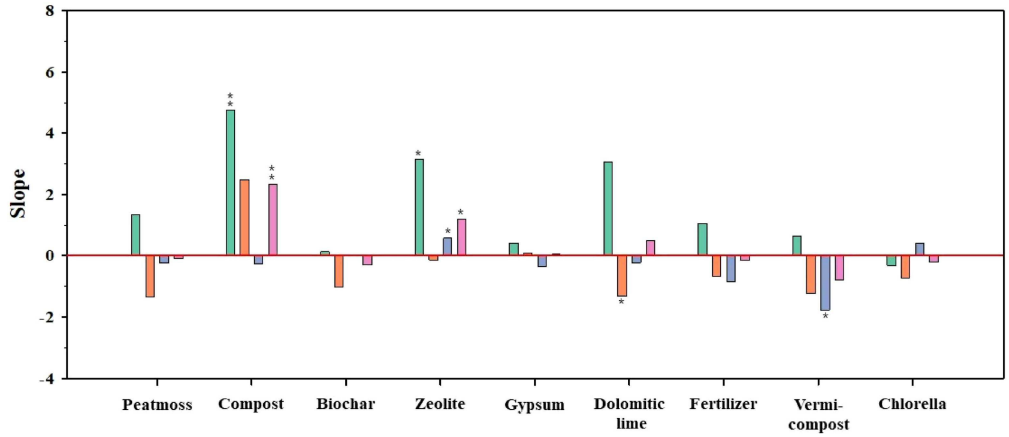
도면17



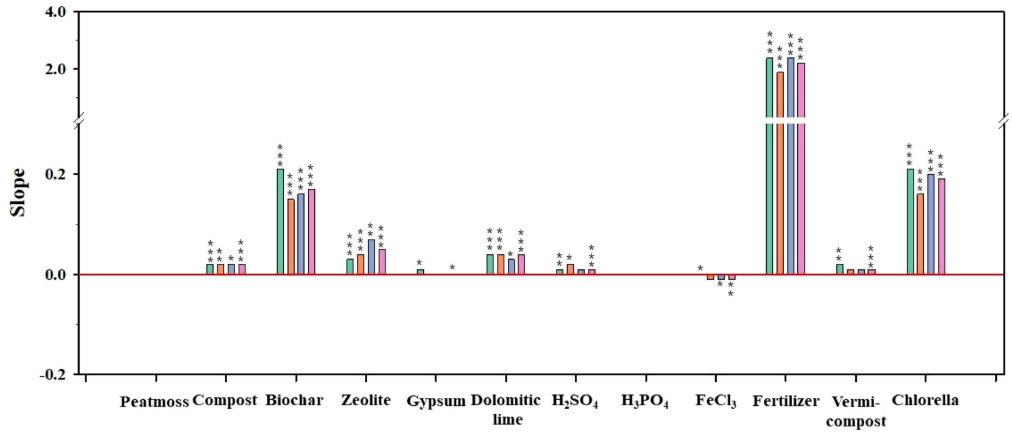
도면18



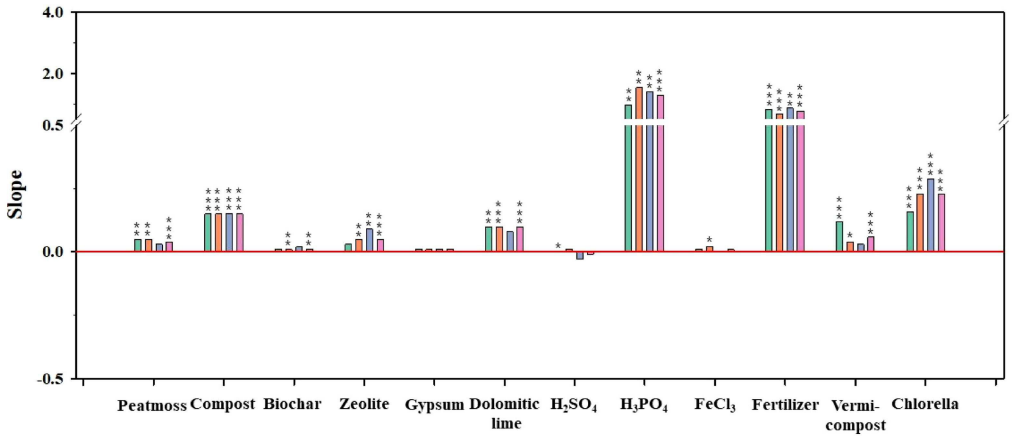
도면19



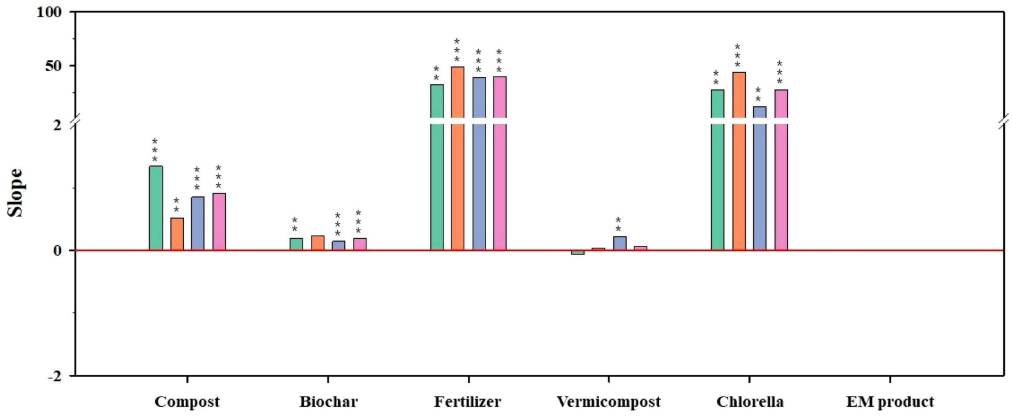
도면20



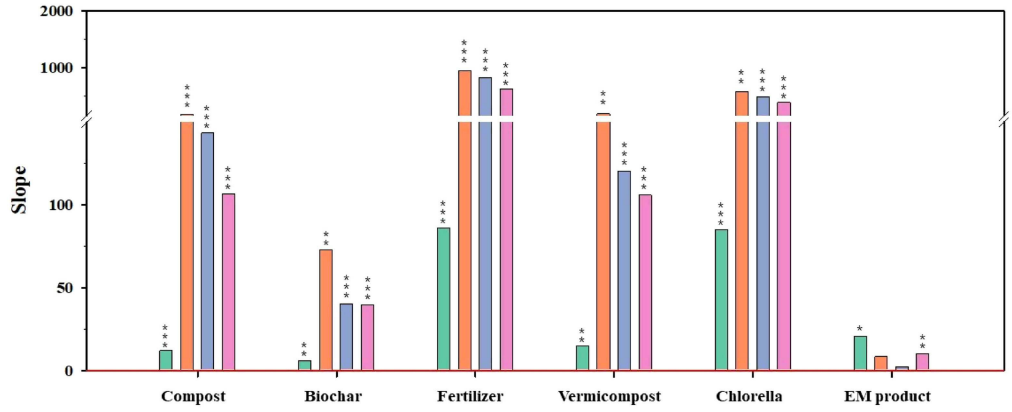
도면21



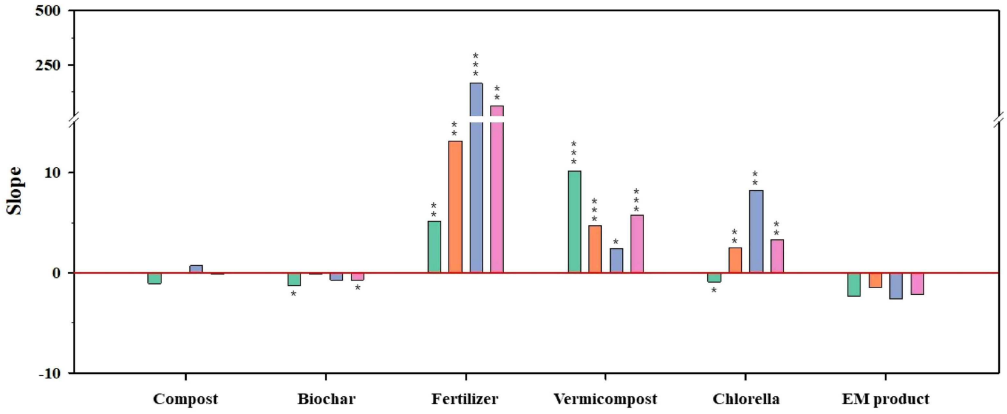
도면22



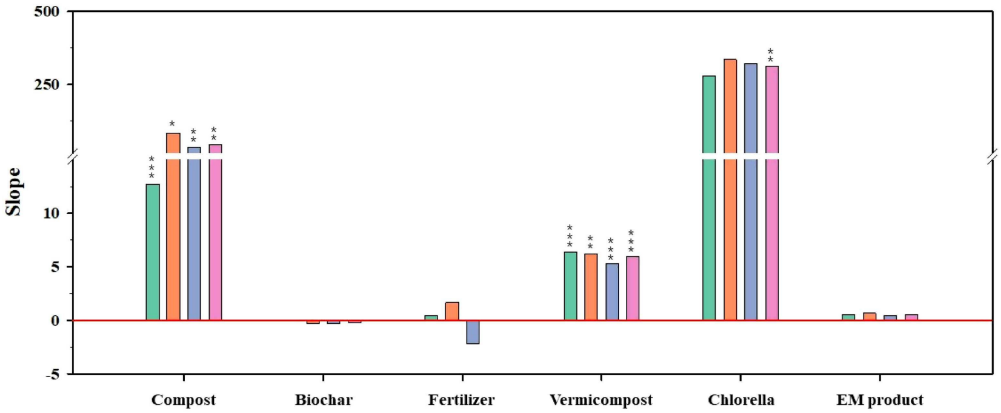
도면23



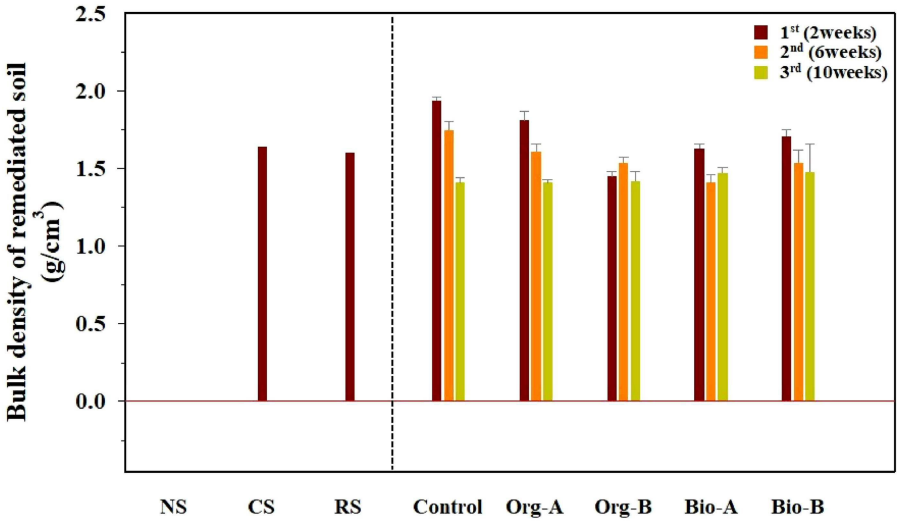
도면24



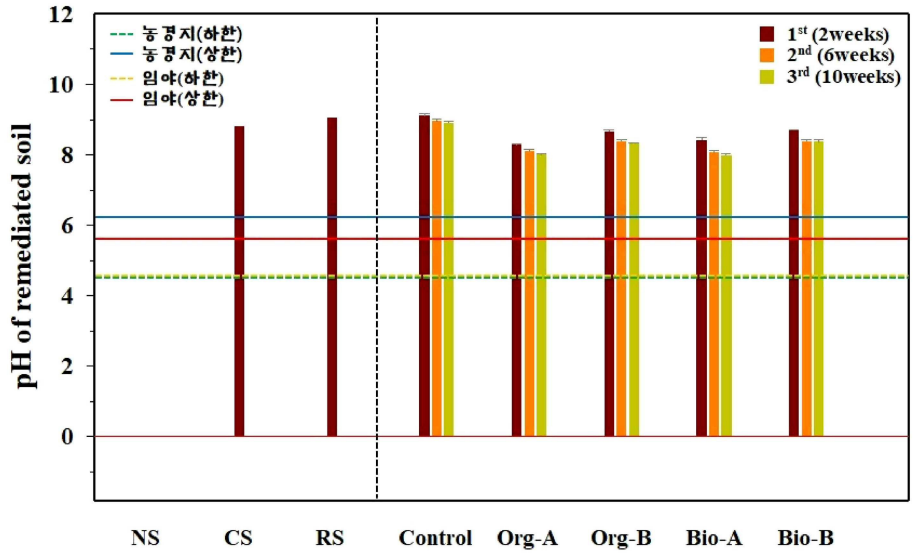
도면25



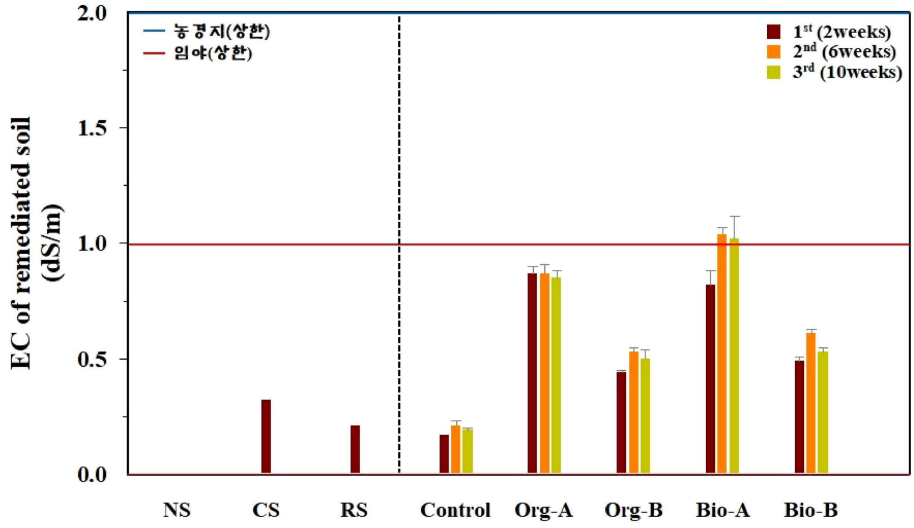
도면26



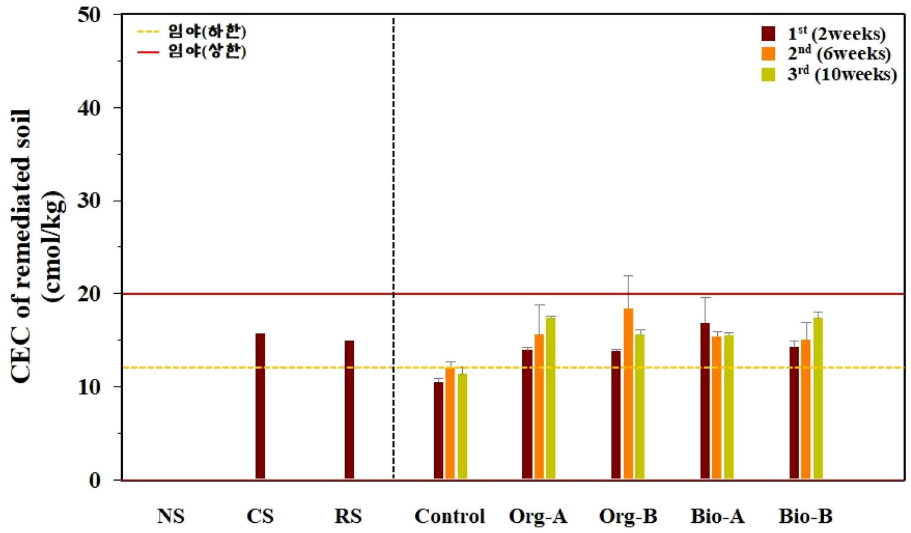
도면27


농경지(하한)
농경지(상한)
임야(하한)
임야(상한)
1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
pH of remediated soil
12
10
8
6
4
2
0
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

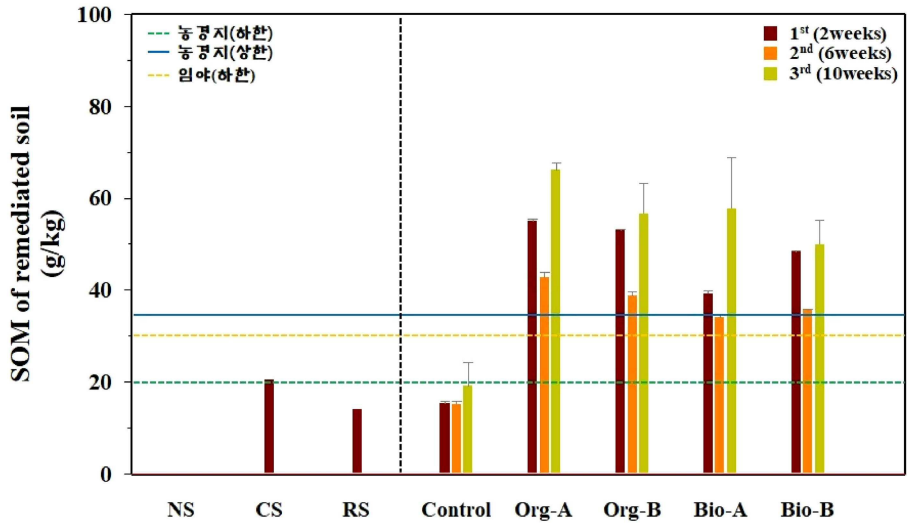
도면28


농경지(상한)
임야(상한)
1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
EC of remediated soil (dS/m)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

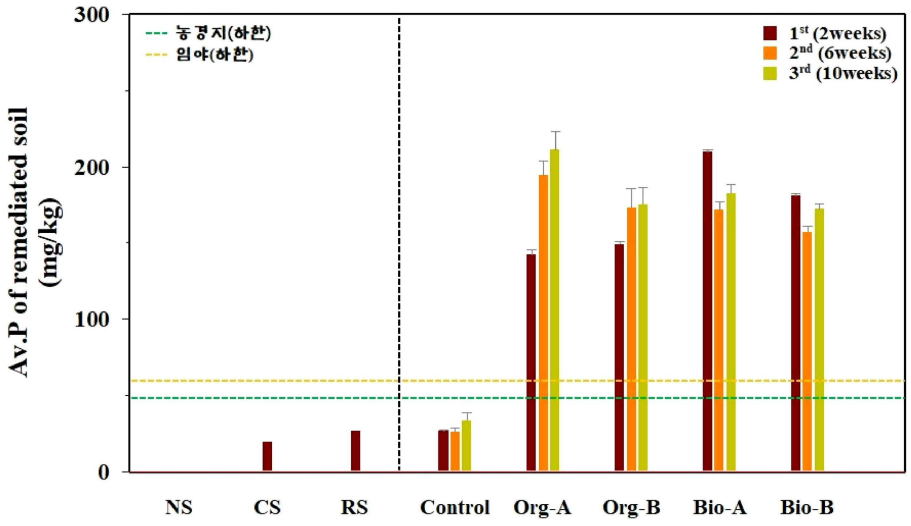
도면29


임야(하한)
임야(상한)
1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
CEC of remediated soil (cmol/kg)
50
40
30
20
10
0
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

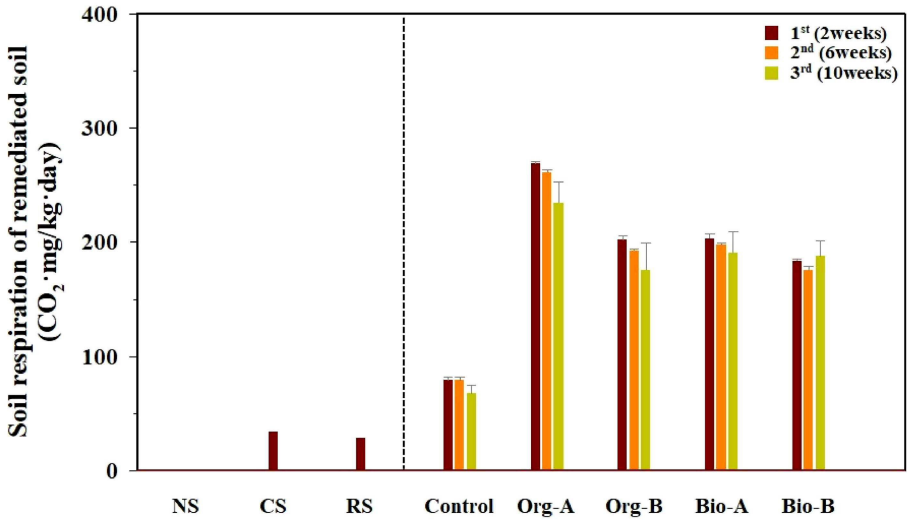
도면30


농경지(하한)
농경지(상한)
임야(하한)
1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
SOM of remediated soil (g/kg)
100
80
60
40
20
0
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

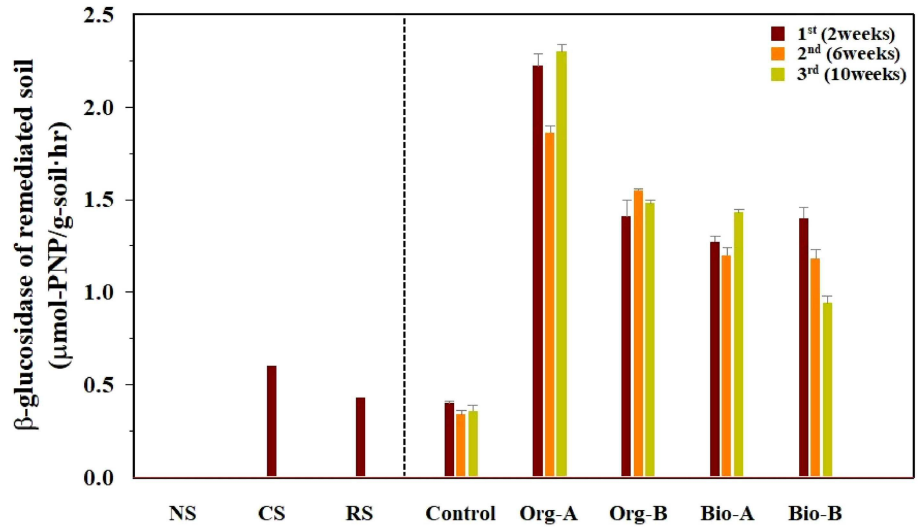
도면31


농경지(하한)
임야(하한)
1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
Av.P of remediated soil (mg/kg)
300
200
100
0
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

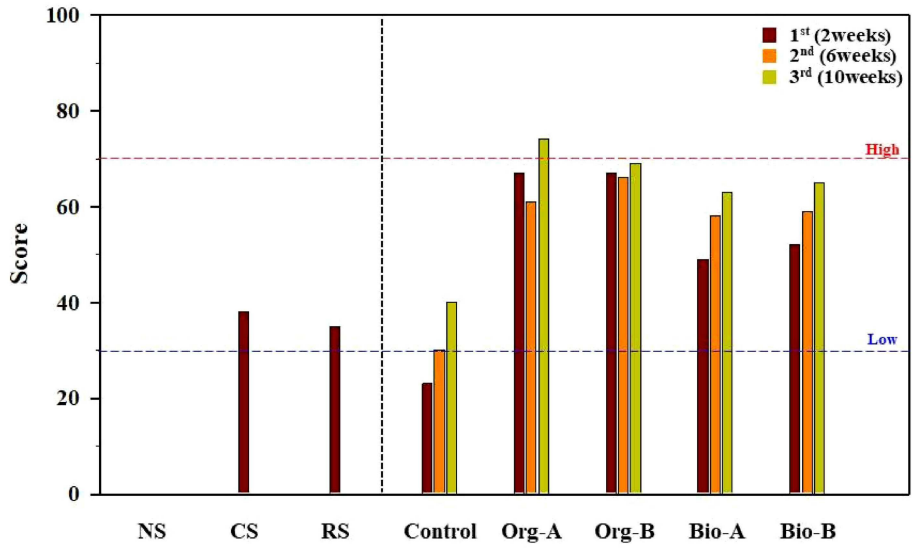
도면32


1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
Soil respiration of remediated soil (CO2·mg/kg·day)
400
300
200
100
0
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

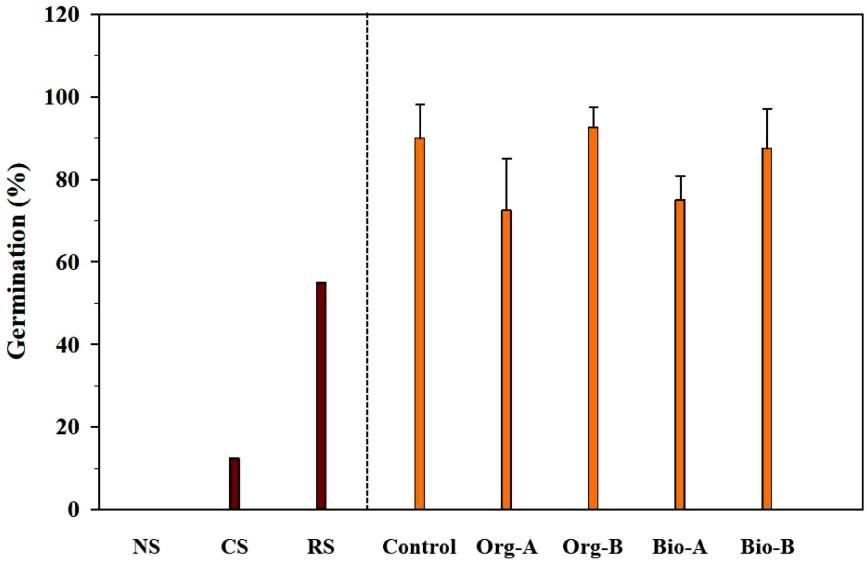
도면33


β-glucosidase of remediated soil
(μmol-PNP/g-soil·hr)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

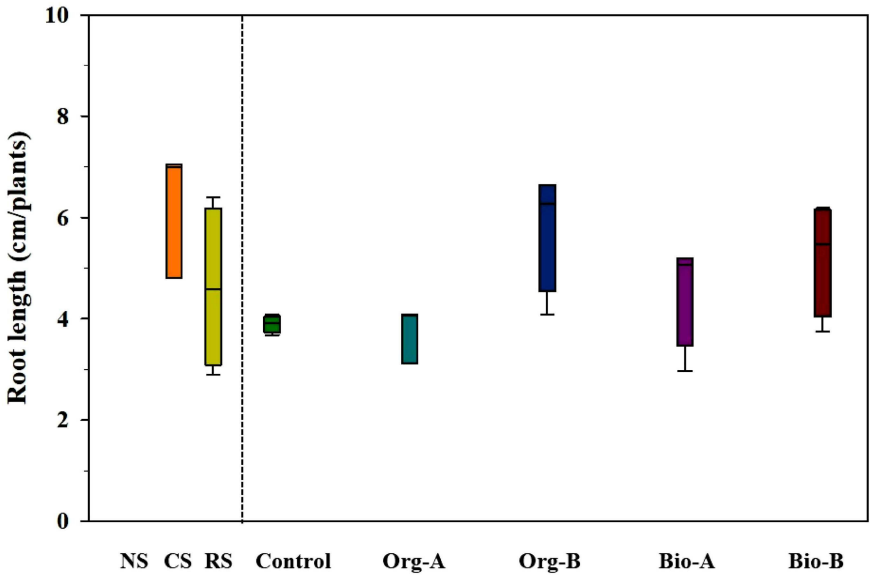
도면34


Score
100
80
60
40
20
0
1st (2weeks)
2nd (6weeks)
3rd (10weeks)
High
Low
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

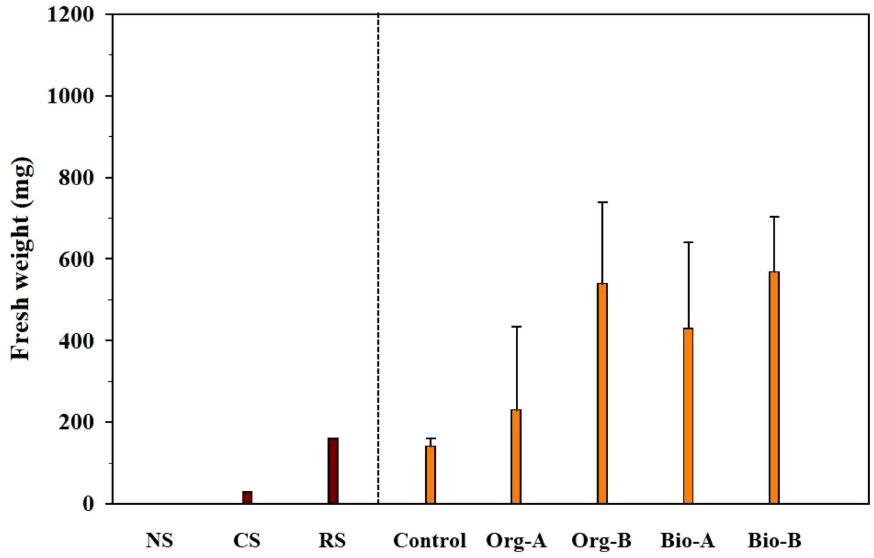
도면35


120
100
80
60
40
20
0
Germination (%)
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

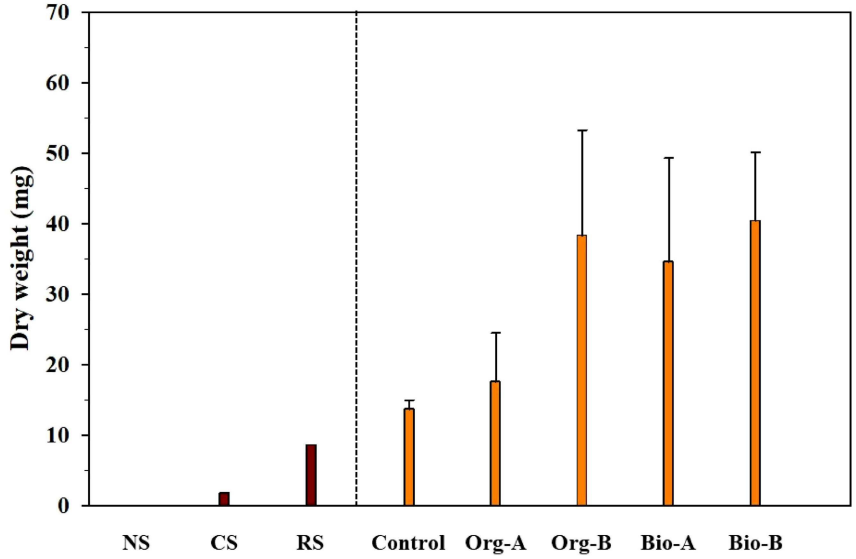
도면36


10
8
6
4
2
0
Root length (cm/plants)
NS
CS
RS
Control
Org-A
Org-B
Bio-A
Bio-B

도면37



도면38



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

1) 유류로 오염된 토양을 열탈착법으로 정화하는 단계; 및

2) 상기 1) 단계로부터 열탈착 정화토를 회수하고, 여기에 가축 분뇨 퇴비; 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 분변토;가 1:1:2 또는 2:1:1로 혼합된 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물을 혼합한 후 10주 동안 숙성하는 단계;를 포함하여,

상기 열탈착 정화토의 열화된 특성인 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소 활성도를 회복시키는 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복방법.

【변경후】

1) 유류로 오염된 토양을 열탈착법으로 정화하는 단계; 및

2) 상기 1) 단계로부터 열탈착 정화토를 회수하고, 여기에 가축 분뇨 퇴비; 석회고토 또는 제올라이트의 무기질; 및 분변토;가 1:1:2 또는 2:1:1의 중량비로 혼합된 열탈착 정화토의 건강성 회복용 조성물을 혼합한 후 10주 동안 숙성하는 단계;를 포함하여,

상기 열탈착 정화토의 열화된 특성인 pH, 전기전도도(EC), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 유효인산(Av. P), 토양 호흡 및 토양효소 활성도를 회복시키는 것을 특징으로 하는 열탈착 정화토의 건강성 회복방법.