



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0008659
(43) 공개일자 2024년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 17/40 (2006.01) B09C 1/00 (2020.01)
B09C 1/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 17/40 (2013.01)
B09C 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0085770
(22) 출원일자 2022년07월12일
심사청구일자 2022년07월12일

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

전체 청구항 수 : 총 7 항

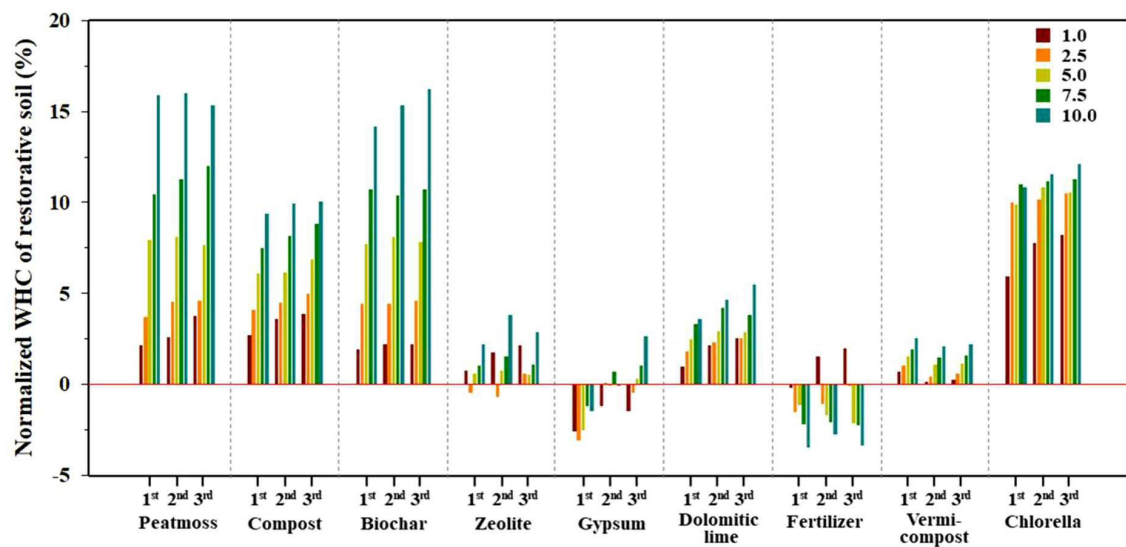
(54) 발명의 명칭 토양세척 정화토의 건강성 회복을 위한 요소방법

(57) 요약

본 발명은 토양 건강성 회복을 위한 요소방법에 관한 것으로서 토양세척 정화토의 열화된 건강성을 경작지 수준으로 회복시킬 수 있는 제제의 종류, 투여량, 회복기간 등을 포함한 일련의 방법을 제공한다.

본 발명은 정화토의 열화된 건강성 지표를 특정하고, 이를 기초로 열화된 건강성 지표를 회복시킬 수 있는 제제별 효능을 정량적으로 평가한 후, 최적의 제제를 선정하기 위한 유의성 분석을 수행하는 등을 포함하는 토양 건강성 요소회복방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B09C 1/10 (2013.01)

(72) 발명자

이우춘

경상남도 진주시 사들로 35, 805동 1704호(충무공
동, 혁신도시엘에이치아파트8단지)

이중환

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	2021.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 토양세척법으로 정화한 정화토를 수집하는 단계;
- 2) 상기 정화토로부터 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)를 포함하는 토양지표를 측정하는 단계; 및
- 3) 상기 정화토의 토양지표가 비오염토에 비해 감소되거나 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우에는 피트모스, 퇴비, 바이오차, 석고, 석회고토, 제올라이트, 클로렐라 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나의 토양개량제를 처리하여 혼합하는 단계; 및
- 4) 상기 3 단계로부터 제조된 혼합물을 2 내지 10주간 숙성하여 열화된 정화토를 복원하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 토양의 요소회복방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1) 단계에서의 정화토는 중금속으로 오염된 오염토를 토양세척법으로 정화한 것을 특징으로 하는 토양의 요소회복방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 3) 단계에서, 상기 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로, 1 내지 10 중량부 처리하는 것을 특징으로 하는 토양의 요소회복방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 3) 단계는,

- 3-1) 상기 정화토의 수분보유력(WHC)이 비오염토에 비해 감소되는 경우 피트모스, 바이오차 또는 클로렐라를 처리하여 혼합하는 단계;
- 3-2) 상기 정화토의 토성(texture)이 비오염토에 비해 감소되는 경우 제올라이트를 처리하여 혼합하는 단계;
- 3-3) 상기 정화토의 pH가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비, 석회고토, 분변토 및 클로렐라 중에서 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;
- 3-4) 상기 정화토의 교환성 양이온 Na이 농경지의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비 또는 제올라이트를 처리하여 혼합하는 단계;
- 3-5) 상기 정화토의 교환성 양이온 K가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 바이오차 또는 클로렐라를 처리하여 혼합하는 단계;
- 3-6) 상기 정화토의 교환성 양이온 Ca가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석고, 퇴비, 석회고토 및 분변토 중에서 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;
- 3-7) 상기 정화토의 교환성 양이온 Mg가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석회고토, 클로렐라 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;
- 3-8) 상기 정화토의 CEC가 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석고, 퇴비, 분변토, 피트모스, 석회

고토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;

3-9) 상기 정화토의 토양유기물(SOM)은 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 피트모스, 클로렐라 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;

3-10) 상기 정화토의 총질소가 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비 또는 분변토를 처리하여 혼합하는 단계;

3-11) 상기 정화토의 질산태질소는 비오염토에 비해 감소되는 경우 클로렐라 또는 분변토를 처리하여 혼합하는 단계;

3-12) 상기 정화토의 유효인산은 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 클로렐라, 퇴비 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 및

3-13) 상기 정화토의 토양효소 중 arylsulfatase를 제외한 효소는 비오염토에 비해 감소되는 경우 클로렐라, 퇴비 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;인 것을 특징으로 하는 토양의 요소회복방법.

청구항 5

제5항에 있어서,

상기 3-1) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 처리하고,

상기 3-2) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며,

상기 3-3) 단계에서 퇴비는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 2.5 중량부, 상기 석회고토는 1.0 중량부, 상기 분변토는 2.5 내지 10 중량부, 클로렐라는 5-10 중량부 처리하며,

상기 3-4) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 5 내지 7.5 중량부 처리하며,

상기 3-5) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 5 중량부 처리하며,

상기 3-6) 단계에서 석회고토는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 10 중량부 처리하고, 석고, 퇴비 및 분변토 중에서 어느 하나인 경우에는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 중량부 미만으로 처리하며,

상기 3-7) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 처리하며,

상기 3-8) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며,

상기 3-9) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며,

상기 3-10) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며,

상기 3-11) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며,

상기 3-12) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 2.5 중량부 처리하며,

상기 3-13) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하는 것을 특징으로 하는 토양의 요소회복방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 3-4) 단계는 숙성기간이 2 내지 6주이고, 상기 3-7) 단계는 숙성시간이 6-10 주인 것을 특징으로 하는 토양의 요소회복방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 3-1) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로, 10 중량부 처리하는 것을 특징으로 하는 토양의 요소회복방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중금속으로 오염된 토양의 토양세척으로 복원한 후 열화된 토양의 건강성을 회복시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[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 유발시키기 때문에 오염된 토양은 반드시 빠른 시간 내에 정화시켜 복원되어야 한다.

[0003] 국내 중금속으로 오염된 토양은 금속 광산, 산업시설, 군부대 사격장 등에서 발생되며, 2000년대 이후부터 토양 정화사업이 활발히 진행되었다. 특히 국내 사격장은 약 1,400여개 존재하며, 군부대의 사격장은 1,300여개로 대부분 차지한다. 납, 구리, 니켈 등으로 구성되어 있는 탄두, 탄피, 총알 파편이 토양 내 입자형태로 방치되면서 금속 파편의 풍화로 대부분 납으로 오염된다.

[0004] 중금속으로 오염된 사격장 부지는 토양세척과 동전기법을 주로 이용되고 있으며, 토양세척은 입자형태 오염물질의 제거를 위해 입자선별과정, 오염물질을 분리하는 세척과정, 폐세척액을 처리하는 후처리 과정을 통해 정화한다. 토양세척에서 세척용액의 종류 및 농도에 따라 세척효율이 좌우되기 때문에 세척용액의 선정이 중요하다. 세척용액으로는 염산, 질산, 황산과 같은 산 종류와 아세트산 및 구연산의 유기산도 이용된다. 납을 비롯한 중금속으로 오염된 사격장은 주로 강산을 이용되기 때문에 정화과정 후 정화토의 낮은 pH와 이동성 높은 중금속으로 인해 건강성이 열화된다.

[0005] 토양의 건강성은 오염물질로 인하여 1차적으로 낮아지고, 또한 정화과정을 거치면서 2차적으로 열화된다. 이렇게 열화된 토양의 건강성을 농경지 수준으로 회복시키기 위해서는 단순한 토양개량제의 투입만으로는 불가능하고 체계적인 회복과정이 필요하다.

[0006] 이에 본 발명에서는 중금속으로 오염된 토양을 대상으로 토양세척 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] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 토양세척으로 정화된 정화토의 열화된 건강성을 오염되기 전인 비오염토 또는 경작지(농경지 및 임야 토양) 수준으로 회복시킬 수 있는 토양 건강성 회복을 위한 요소방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여,

[0010] 1) 토양세척법으로 정화한 정화토를 수집하는 단계;

[0011] 2) 상기 정화토로부터 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)를 포함하는 토양

지표를 측정하는 단계; 및

- [0012] 3) 상기 정화토의 토양지표가 비오염토에 비해 감소되거나 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우에는 피트모스, 퇴비, 바이오차, 석고, 석회고토, 제올라이트, 클로렐라 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나의 토양개량제를 처리하여 혼합하는 단계; 및
- [0013] 4) 상기 3 단계로부터 제조된 혼합물을 2 내지 10주간 숙성하여 열화된 정화토를 복원하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 토양의 건강성 회복을 위한 요소방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 1) 단계에서의 정화토는 중금속으로 오염된 오염토를 토양세척법으로 정화한 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 3) 단계에서, 상기 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로, 1 내지 10 중량부 처리하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 3) 단계는, 3-1) 상기 정화토의 수분보유력(WHC)이 비오염토에 비해 감소되는 경우 피트모스, 바이오차 또는 클로렐라를 처리하여 혼합하는 단계; 3-2) 상기 정화토의 토성(texture)이 비오염토에 비해 감소되는 경우 제올라이트를 처리하여 혼합하는 단계; 3-3) 상기 정화토의 pH가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비, 석회고토, 분변토 및 클로렐라 중에서 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-4) 상기 정화토의 교환성 양이온 Na이 농경지의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비 또는 제올라이트를 처리하여 혼합하는 단계; 3-5) 상기 정화토의 교환성 양이온 K가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 바이오차 또는 클로렐라를 처리하여 혼합하는 단계; 3-6) 상기 정화토의 교환성 양이온 Ca가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석고, 퇴비, 석회고토 및 분변토 중에서 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-7) 상기 정화토의 교환성 양이온 Mg가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석회고토, 클로렐라 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-8) 상기 정화토의 CEC가 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석고, 퇴비, 분변토, 피트모스, 석회고토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-9) 상기 정화토의 토양유기물(SOM)은 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 피트모스, 클로렐라 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-10) 상기 정화토의 총질소가 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비 또는 분변토를 처리하여 혼합하는 단계; 3-11) 상기 정화토의 질산태질소는 비오염토에 비해 감소되는 경우 클로렐라 또는 분변토를 처리하여 혼합하는 단계; 3-12) 상기 정화토의 유효인산은 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 클로렐라, 퇴비 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 및 3-13) 상기 정화토의 토양효소 중 arylsulfatase를 제외한 효소는 비오염토에 비해 감소되는 경우 클로렐라, 퇴비 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 3-1) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 처리하고, 상기 3-2) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며, 상기 3-3) 단계에서 퇴비는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 2.5 중량부, 상기 석회고토는 1.0 중량부, 상기 분변토는 2.5 내지 10 중량부, 클로렐라는 5-10 중량부 처리하며, 상기 3-4) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 5 내지 7.5 중량부 처리하며, 상기 3-5) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 5 중량부 처리하며, 상기 3-6) 단계에서 석회고토는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 10 중량부 처리하고, 석고, 퇴비 및 분변토 중에서 어느 하나인 경우에는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 중량부 미만으로 처리하며, 상기 3-7) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 처리하며, 상기 3-8) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며, 상기 3-9) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며, 상기 3-10) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며, 상기 3-11) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며, 상기 3-12) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 2.5 중량부 처리하며, 상기 3-13) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 3-4) 단계는 숙성기간이 2 내지 6주이고, 상기 3-7) 단계는 숙성시간이 6-10 주일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 3-1) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로, 10

중량부 처리하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 토양세척을 통해 1차적으로 정화된 정화토의 열화된 토양지표들을 국부적인 제제들의 처리만으로 경작지 수준으로 회복시킬 수 있는 방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 토양 요소회복방법은 정화토에 대한 각 지표별, 제제별 회복력을 분석한 것을 기초로, 유의성을 분석하여 정화토의 열화된 특성만을 효율적으로 회복시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 내지 도 21은 토양세척으로 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 측정하여 나타낸 그래프이다. 다양한 제제를 처리한 후, 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 파란선은 농경지(cultivated land) 건강성의 상한 기준선(upper limit)이며, 파란 점선은 농경지 건강성의 하한 기준선이며, 빨간선은 임야 토양(forest soil) 건강성의 상한 기준선이며, 주황색 점선은 임야 토양 건강성의 하한 기준선을 의미한다. 도 1은 수분보유력(WHC), 도 2는 토성, 도 3은 입단안정도, 도 4는 pH, 도 5는 전기전도도(EC), 도 6은 교환성 양이온 Na, 도 7은 교환성 양이온 K, 도 8은 교환성 양이온 Mg, 도 9는 교환성 양이온 Ca, 도 10은 CEC, 도 11은 토양유기물(SOM), 도 12는 총질소(T-N), 도 13은 질산태질소(NO₃-N), 도 14는 유효인산(available P), 도 15는 β -glucosidase, 도 16은 N-acetyl- β -glucosaminidase, 도 17은 Urease, 도 18은 acid phosphatase, 도 19는 alkaline phosphatase, 도 20은 arylsulfatase, 도 21은 dehydrogenase를 분석한 것이다.

도 2는 토양세척으로 1차 복원된 정화토(RS)에 제올라이트(a-c), 석고(d-f), 석회고토(g-i)를 적용한 후 시간별(2주(1_{st}), 6주(2_{nd}), 10주(3_{rd}))로 시료를 채취하여 토양의 입도를 분석하여 토성 삼각도(Soil textural triangle)를 분석한 결과이다.

도 22는 토양세척기법으로 정화된 정화토(RS)에 제제(피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라, 복합비료, EM제제)를 숙성시간별로 처리하고, 이들 각각에 대한 토양지표(WHC(a), 교환성양이온 Na(b), 교환성양이온 K(c), 교환성양이온 Ca(d), 교환성양이온 Mg(e), ECE(f), SOM(g), T-N(h), NO₃-N(i), 유효인산(Av. P)(j), 효소(k))의 수치를 얻은 후, 이에 대한 통계적 회귀분석을 수행한 결과 그래프이다.

도 23은 도 22의 회귀분석으로 분석한 결과로부터, 전체 토양지표에 대한 각각의 제제별 평균순위를 분석한 결과이다. 구체적으로 도 22로부터 얻은 토양지표별 유의성을 가지는 기율기값을 높은 순으로 정렬하여 제제(피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라, 복합비료, EM제제)별로 순위를 점수화하였다. 상기 전체 토양지표 순위점수를 제제별로 합한 후, 토양지표 수로 나누어, 점수화하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0024] 토양세척을 통해 오염토로부터 납 등의 중금속 정화가 가능하나, 수분보유력(WHC), 토성(texture), pH, 교환성 양이온(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 토양지표는 여전히 열화된 상태로, 경작지뿐만 아니라 임야 토양의 기준치조차 만족하지 못하는 것을 확인하였다. 상술한 토양지표들은 작물의 발아, 생장, 생육 및 미생물 활성 등에 영향을 미치기 때문에 경작지로의 활용을 위해서는 추가적인 정화/복원이 필요하다.

[0025] 현재 다양한 정화기술이 개발되어 있기는 하나, 이들은 모두 극심한 오염의 회복만을 다루고 있을 뿐이고, 회복된 후 저하된 토양의 건강과 영양성분을 회복하는 연구는 미진한 실정이며, 있다고 하더라도 단순히 저하된 영양성분을 보완하기 위해 비료나 제제들을 무작위로 처리하는 것이 전부이다. 무분별한 제제의 처리는 또 다른 토양지표의 초과나 감소를 유발하기 때문에 극심한 오염에서 정화된 정화토(RS)가 가지고 있는 본질적인 문제는 해결되지 않으므로, 대부분의 정화토(RS)들은 작물의 생산성이 낮다는 이유로 경작지로 활용되지 못한다.

[0026] 특히, 후술하는 실험예에서 확인된 바와 같이, 복합비료만 적용하는 경우 수분보유력, 입단안정성, Ca, SOM 및

효소에 대해 오히려 감소시키고 있으므로, 토양세척으로 열화된 토양지표를 경작지 수준으로 회복시킬 수 없다는 것을 확인할 수 있다.

- [0027] 따라서 상술한 문제를 인지하고, 이를 해결하기 위하여 다방면으로 노력한 결과, 본 발명은 토양세척 과정을 거쳤음에도 불구하고 여전히 기준치 미달의 토양지표를 갖는 정화토(RS)를 경작지 수준으로 완전히 회복시킬 수 있는 '요소회복기술'을 개발하기에 이르렀다.
- [0028] 본 발명의 일 측면은 하기 단계를 포함하는 토양의 요소회복방법에 관한 것이다.
- [0029] 1) 토양세척법으로 정화한 정화토를 수집하는 단계;
- [0030] 2) 상기 정화토로부터 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)를 포함하는 토양지표를 측정하는 단계; 및
- [0031] 3) 상기 정화토의 토양지표가 비오염토에 비해 감소되거나 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우에는 피트모스, 퇴비, 바이오차, 석고, 석회고토, 제올라이트, 클로렐라 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나의 토양개량제를 처리하여 혼합하는 단계; 및
- [0032] 4) 상기 3 단계로부터 제조된 혼합물을 2 내지 10주간 숙성하여 열화된 정화토를 복원하는 단계;를 포함한다.
- [0033] 본 발명에서 용어 '토양개량제'는 토양의 물리적, 화학적 및 생물적 특성을 식물생육에 알맞도록 개선하기 위하여 사용하는 약제를 의미하는 것으로, 본 발명에서는 유기질 개량제, 무기질 개량제, 생물학적 개량제를 사용하였으며, 바람직하게는 피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라 및 EM제제 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게는 피트모스, 퇴비, 바이오차, 석고, 석회고토, 제올라이트, 클로렐라 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 용어 '피트모스(peat moss)'는 약 3,000년 이전 늪지대의 수생식물, 갈대, 이끼 등의 식물이 높아진 지하수위에 의해 혐기 상태로 오랜 세월 동안 퇴적 침적된 유기물이다. 피트모스는 캐나다 등 북미지역, 북유럽, 시베리아, 알래스카 등과 같이 한랭한 지역에서 주로 매장되어 있으며 주로 유기질 비료 및 상토 원재료로 많이 활용되고 있다.
- [0035] 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.
- [0036] 본 발명에서 용어 '바이오차'는 바이오매스(biomass)와 숯(char)의 합성어로 유기물과 숯의 중간 성질을 갖도록 만든 물질로, 산소가 제한된 환경에서 바이오매스를 열분해(pyrolysis)하여 얻을 수 있는 탄소 함량이 높은 고체 물질이다.
- [0037] 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.
- [0038] 본 발명에서 용어 '석고'는 황산칼슘 99%이상 포함하는 것으로, 토양 수분 보유력을 높이고, 입단안정성을 높이는 기능이 있다.
- [0039] 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.
- [0040] 본 발명에서 용어 '분변토(earthworm casts)'는 지렁이가 흡수 유기물을 섭취 소화시켜서 배설한 지렁이 배설물로서, 매우 부드러운 입자로 되어 있어서 토양과 쉽게 혼합될 수 있다. 상기 지렁이 분변토는 티오바실러스 티오옥시단스(Thiobacillus thiooxidans), 슈도모나스(Pseudomonas), 오소박터(Arthobacter), 하이포마이크로비움 엑스(Hyphomicrobium X), 메틸로박테리움(Methylobacterium sp.) 등과 같은 다양한 미생물을 함유하고 있어서 생물학적 탈취체로서 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 제

한되지 않으나, 바람직하게는 세경팜으로부터 구입한 분변토가든을 사용할 수 있다.

[0041] 본 발명에서 용어 '클로렐라'는 클로렐라속(*Chlorella* sp.)을 포함하는 녹조류로 이루어진 생물학적 개량제로, 상기 클로렐라속(*Chlorella* sp.) 녹조류에는 클로렐라 아니트라타(*Chlorella anitrata*), 클로렐라 안타르크티카(*Chlorella antarctica*), 클로렐라 아우레오비리디스(*Chlorella aureoviridis*), 클로렐라 캔디다(*Chlorella Candida*), 클로렐라 캡슐라타(*Chlorella capsulata*), 클로렐라 데식카타(*Chlorella desiccata*), 클로렐라 엘립 소이데아(*Chlorella ellipsoidea*), 클로렐라 에메르소니이(*Chlorella emersonii*), 클로렐라 푸스카(*Chlorella fusca*), 클로렐라 푸스카 var. 바쿠올라타(*Chlorella fusca* var. *vacuolata*), 클로렐라 글루코트로파(*Chlorella glucotropha*), 클로렐라 인퓨시오눔(*Chlorella infusionum*), 클로렐라 인퓨시오눔 var. 악토피라(*Chlorella infusionum* var. *Actophila*), 클로렐라 인퓨시오눔 var. 아우세노필라(*Chlorella infusionum* var. *Auxenophila*), 클로렐라 케슬러리(*Chlorella kessleri*), 클로렐라 루테오비리디스(*Chlorella luteoviridis*), 클로렐라 루테오비리디스 var. 아우레오비리디스(*Chlorella luteoviridis* var. *aureoviridis*), 클로렐라 루테 오비리디스 var. 루테센스(*Chlorella luteoviridis* var. *Lutescens*), 클로렐라 미니아타(*Chlorella miniata*), 클로렐라 미누티시마(*Chlorella minutissima*), 클로렐라 무타빌리스(*Chlorella mutabilis*), 클로렐라 녹투르나(*Chlorella nocturna*), 클로렐라 파르바(*Chlorella parva*), 클로렐라 포토필라(*Chlorella photophila*), 클로렐 라 프링세이미이(*Chlorella pringsheimii*), 클로렐라 프로토테코이드(*Chlorella protothecoides*), 클로렐라 피 레노이도사(*Chlorella pyrenoidosa*), 클로렐라 레귤라리스(*Chlorella regularis*), 클로렐라 레귤라리스 var. 미니마(*Chlorella regularis* var. *minima*), 클로렐라 레귤라리스 var. 움브리카타(*Chlorella regularis* var. *umbricata*), 클로렐라 레이시글리이(*Chlorella reisigii*), 클로렐라 사카로필라(*Chlorella saccharophila*), 클로렐라 사카로필라 var. 엘립소이데아(*Chlorella saccharophila* var. *ellipsoidea*), 클로렐라 살리나(*Chlorella salina*), 클로렐라 심플렉스(*Chlorella simplex*), 클로렐라 소로키니아나(*Chlorella sorokiniana*), 클로렐라 중(*Chlorella* sp.), 클로렐라 스파에리카(*Chlorella sphaerica*), 클로렐라 스티그마토포라(*Chlorella stigmatophora*), 클로렐라 반니엘리이(*Chlorella vanniellii*), 클로렐라 바리아빌리스(*Chlorella variabilis*), 클로렐라 불가리스(*Chlorella vulgaris*), 클로렐라 불가리스 에프. 테르티아(*Chlorella vulgaris* f. *tertia*), 클로렐라 불가리스 var. 아이리디스(*Chlorella vulgaris* var. *airidis*), 클로렐라 불가리스 var. 불가리스(*Chlorella vulgaris* var. *vulgaris*), 클로렐라 불가리스 var. 불가리스 에프. 테르티아(*Chlorella vulgaris* var. *vulgaris* f. *tertia*), 클로렐라 불가리스 var. 불가리스 에프. 비리디스(*Chlorella vulgaris* var. *vulgaris* f. *viridis*), 클로렐라 크산텔라(*Chlorella xanthella*), 클로렐라 조핀지엔시스(*Chlorella zofingiensis*)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게 본 발명에서는 통상 식용 또는 농업용 클로렐라 제품이라면 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로 클로렐라 생분말(99 중량%, 베타카로틴, 마그네슘, 미네랄, 칼륨함유)과 비타민C 1 중량%를 포함하는 것을 사용하였으며, 가장 바람 직하게는 푸른들판으로부터 구입한 클로렐라분말을 사용할 수 있다.

[0042] 본 발명에서 용어 'EM(Effective Microorganisms)'은 유용미생물(EM)원액분말로, 유용미생물을 모아 공생시켜 배양된 분말이다. EM은 1980년대에 류쿠대학(the University of the Ryukyus, Japan) 농학부 Higa 교수에 의하여 토양개량, 병해충 방제 등을 목표로 2000여종의 미생물을 수집하여 그 중 5과 10속 80여종의 유익한 미생물 의 조합으로 개발된 액상의 미생물 혼합 배양액으로 광합성 세균, 젖산균, 효모가 EM을 구성하는 주요한 유용미 생물이다. 구체적으로 본 발명에서 EM은 당업계에서 널리 사용되는 EM 제제라면 특별히 제한되지 않으나, 바람 직하게 상기 EM은 10종 이상의 미생물을 포함하는 것을 사용하였고, 상기 10종의 미생물은 *Vacillus Laterosporus*, *Bacillus Megaterium*, *Paenibacillus Polymyxa*, *Bacillus Licheniformis*, *Bacillus Punilus*, *Bacillus Subtills*, *Trichoderma Virde*, *Trichoderma Harzianum*, *Trichoderma Polysporum*, *Trchoderma Koningii*일 수 있다. 보다 바람직하게 상기 EM은 효토피아로부터 구입한 EM 제제일 수 있다.

[0043] 이하, 본 발명의 일예에 따른 토양의 요소회복방법에 대하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 본 발명은 현장에서 복원하는 지중처리(원위치 처리)(*in-situ*) 방식이 아니라 오염토양을 굴착한 후 별도의 시설에서 처리하는 굴착 처리(탈위치 처리)(*ex-situ*) 방식일 수 있다.

[0044] 우선, 토양세척법으로 정화한 정화토를 수집한다. 이때 상기 토양세척법(soil washing)은 대표적인 비원위치 복 원방법으로 국내에서도 다수의 중금속 오염토양복원에 적용되고 있는 방법이다.

[0045] 본 발명에서 토양세척은 적절한 세척수를 사용하여 토양입자에 결합된 유해한 오염물질의 표면장력을 약화시키 거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 분리시켜 처리하는 기법으로서 광범위한 유기 및 무기오염 물 질을 제거할 수 있다. 상기 토양세척은 당업계에서 사용되는 통상적인 토양세척 방법이라면 특별히 제한되지 않

으며, 구체적으로 산 세척에 의한 화학적 처리법일 수 있다.

- [0046] 상기 정화토는 오염토를 토양세척법으로 정화한 것이고, 상기 오염토는 납 등의 중금속으로 오염된 오염토가 아니어도 다양한 오염물질에 노출되어 오염된 오염토를 포함할 수 있다. 다시 말해 토양세척법으로 정화가 가능한 오염물질 및 오염정도를 갖는 오염토라면 납이 아닌 다른 오염물질로 오염된 경우라도 사용할 수 있으며, 바람직하게는 납으로 오염된 중금속 오염토일 수 있다.
- [0047] 상기 정화토로부터 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)를 포함하는 토양지표를 측정한다.
- [0048] 본 발명에서 상기 정화토에 토양개량제를 농도별로 첨가한 후, 시간에 따라 21종의 토양지표를 측정된 결과, 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 18종의 토양지표에서 열화가 발생하는 것을 확인하였다. 이들은 경작지나 임야의 기준치에 못미치는 수치를 갖는 것으로 확인되었다. 즉 토양세척법으로 정화된 정화토는 중금속은 제거되었으나, 다른 토양지표들이 열화되어 임야나 농경지로 활용되지 못한다는 것을 알 수 있다.
- [0049] 특히 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)는 모두 작물의 발아율, 생장을 및 미생물 활성에 주요한 영향을 미치는 항목들이므로, 이들 중 어느 하나라도 기준을 만족하지 못할 경우, 경작지로서 활용성이 떨어지게 되는 것이다.
- [0050] 따라서 토양세척법은 오염토로부터 중금속 오염은 제거할 수 있으나, 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 수준을 경작지 기준 이하로 열화시키는 문제가 있다. 토양세척을 반복하더라도 열화된 토양지표들의 회복은 어려우며, 종래 복합비료 등의 토양개량제를 단순 처리할 경우에는 후술하는 실험에 있어서와 같이 열화되지 않았던 수분보유력, 입단안정성, Ca, SOM 및 토양효소의 감소가 야기될 수 있다.
- [0051] 따라서 본 발명에서는 토양세척으로 열화되는 토양지표를 반복실험을 통해 확립하였고, 이에 대한 국부적이면서 정확한 회복이 이루어질 수 있도록 최적의 토양개량제를 제공하여, 토양세척으로 정화된 정화토의 열화된 건강성을 완전히 회복시키는데 목적이 있다. 이를 위해 상기 토양지표들이 비오염토를 기준으로 감소되었는지, 경작지 기준을 만족하는지를 비교분석하기 위하여, 상기 정화토의 토양지표(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))들을 측정한다(2 단계).
- [0052] 상기 정화토의 토양지표(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 측정방법은 당해 분야에서 널리 사용되는 측정방법이라면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게 수분보유력(WHC)은 OECD 측정법(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)을 사용할 수 있고, 토성은 흙의 입도 시험 방법 및 토양물리성 분석(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.)을 사용할 수 있으며, pH는 PH 미터를 사용하여 측정할 수 있으며, 교환성양이온 Na, K, Ca, Mg는 Brix(2008)의 1M ammonium acetate 법(Brix, H., 2008. Soil Exchangeable Bases (ammonium acetate method). Retrieved May, 2, 2013. 1-4)을 사용할 수 있으며, 양이온교환능(CEC)은 EPA Method 9081의 1M sodium acetate 법(SW-846 Test Method 9081: Cation-

Exchange Capacity of Soils (Sodium Acetate), 1986. United States Environmental Protection Agency, 1-4.)을 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, 총질소(T-N)은 토양화학분석법의 Kjeldahl법(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 62-66.)을 사용하여 측정될 수 있으며, 질산태질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 토양화학분석법의 Kjeldahl 증류법(토양화학분석법, 농촌진흥청 국립농업과학원; Methods of Soil Chemical Analysis, 2010. Rural Development Administration National Academy of Agricultural Science, 81-82.)을 사용하여 측정할 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, Urease는 Kandeler and Gerber(1988)의 방법(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.)을 사용하여 측정할 수 있으며, β -glucosidase(BG), N-acetyl- β -glucosaminidase(NAG), acid phosphatase(ACS), alkaline phosphatase(ALS), Aryl sulfatase(ARS), Urease(Ure) 및 Dehydrogenase(DHA)은 실험방법 11 내지 13에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

- [0053] 다음, 3) 단계는 상기 정화토의 토양지표 수치가 비오염토에 비해 감소되거나 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우에는 피트모스, 퇴비, 바이오차, 석고, 석회고토, 제올라이트, 클로렐라 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나의 토양개량제를 처리하여 혼합한다.
- [0054] 본 발명에서 용어 '비오염토'란 오염되지 않은 토양일 수 있으며, 오염되지 않은 경작지, 임야 토양 등을 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 3) 단계에서 상기 정화토의 토양지표 수치가 비오염토의 토양지표 수치에 비해 감소되거나 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우, 상기 정화토의 수분보유력(WHC), 토성(texture), pH, 교환성양이온(Na, K, Ca, Mg), 양이온교환능(CEC), 유기물함량(SOM), 총질소(T-N), 질산태질소($\text{NO}_3\text{-N}$), 유효인산(Av. P) 및 효소(β -glucosidase, N-acetyl- β -glucosaminidase, urease, acid phosphate, alkaline phosphate, dehydrogenase) 중에서 해당하는 토양지표는 열화된 것으로 판단할 수 있다.
- [0056] 상기 정화토의 토양지표가 열화로 판정되는 것은, 상기 정화토의 토양지표 수치가 비오염토의 토양지표 수치에 비해 낮거나, 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우이며, 경작지 기준은 농업진흥청에서 제공하는 농경지 기준과 국립산림과학원에서 제공하는 임야의 토양 기준이며, 해당 기준이 없는 경우 비오염토를 기준으로 판정하였다. 농경지 기준과 임야 기준이 공존하는 경우에는 농경지 기준을 경작지 기준으로 설정한다.
- [0057] 상기 정화토의 토양지표가 열화로 판정되는 것은 경작지 기준(상한 및 하한)에 정화토의 토양지표 수치가 부적합할 경우 열화된 것으로 판정하였다. 경작지 기준은 표 2의 '건강성 기준'에 표시하였다.
- [0058] 상기 정화토의 토양지표가 열화로 판정되는 것은, 상기 정화토의 토양지표 수치가 비오염토의 토양지표 수치에 비해 약 1% 이상 감소한 경우 열화된 것으로 판정할 수 있다. 바람직하게는 상기 정화토의 토양지표 수치가 비오염토의 토양지표 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 감소한 경우일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 3) 단계에서, 상기 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로, 1 내지 50 중량부 처리하는 것일 수 있다. 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부 처리되면 정화토의 건강을 회복 또는 복원되도록 효율적으로 작용할 수 있다. 바람직하게는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 40 중량부, 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부, 1 내지 10 중량부일 수 있고, 토양지표에 따라 1 내지 7.5 중량부, 2.5 내지 7.5 중량부, 2.5 내지 5 중량부를 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 3) 단계는, 3-1) 상기 정화토의 수분보유력(WHC)이 비오염토에 비해 감소되는 경우 피트모스, 바이오차 또는 클로렐라를 처리하여 혼합하는 단계; 3-2) 상기 정화토의 토성(texture)이 비오염토에 비해 감소되는 경우 제올라이트를 처리하여 혼합하는 단계; 3-3) 상기 정화토의 pH가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비, 석회고토, 분변토 및 클로렐라 중에서 어느 하나 이상을 처

리하여 혼합하는 단계; 3-4) 상기 정화토의 교환성 양이온 Na이 농경지의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비 또는 제올라이트를 처리하여 혼합하는 단계; 3-5) 상기 정화토의 교환성 양이온 K가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 바이오차 또는 클로렐라를 처리하여 혼합하는 단계; 3-6) 상기 정화토의 교환성 양이온 Ca가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석고, 퇴비, 석회고토 및 분변토 중에서 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-7) 상기 정화토의 교환성 양이온 Mg가 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석회고토, 클로렐라 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-8) 상기 정화토의 CEC가 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 석고, 퇴비, 분변토, 피트모스, 석회고토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-9) 상기 정화토의 토양 유기물(SOM)은 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 피트모스, 클로렐라 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 3-10) 상기 정화토의 총질소가 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 퇴비 또는 분변토를 처리하여 혼합하는 단계; 3-11) 상기 정화토의 질산태질소는 비오염토에 비해 감소되는 경우 클로렐라 또는 분변토를 처리하여 혼합하는 단계; 3-12) 상기 정화토의 유효인산은 농경지 및 임야 토양의 건강성 기준에 적합하지 않을 경우 클로렐라, 퇴비 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계; 및 3-13) 상기 정화토의 토양효소 중 arylsulfatase를 제외한 효소는 비오염토에 비해 감소되는 경우 클로렐라, 퇴비 및 분변토 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 처리하여 혼합하는 단계;일 수 있다.

- [0061] 상기 3-1) 상기 정화토의 수분보유력(WHC)이 비오염토에 비해 감소되거나 경작지 기준을 만족하지 못하는 경우 피트모스 또는 바이오차를 처리하여 혼합하는 것이 가장 바람직한데, 이외에 다른 토양개량제가 투입될 경우 오히려 수분보유력이 급격히 감소하는 문제가 있다. 상기 3-1) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 처리하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 중량부 처리하는 것일 수 있다.
- [0062] 상기 3-2) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로, 1 내지 10 중량부 처리하는 것이 바람직하다. 상기 3-2) 단계에서 토양개량제는 제올라이트일 수 있다.
- [0063] 상기 3-3) 단계에서 퇴비는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 2.5 중량부, 상기 석회고토는 1.0 내지 2.5 중량부, 상기 분변토는 10 중량부, 클로렐라는 5-10 중량부 처리하는 것이 바람직한데, 클로렐라의 경우 숙성기간이 길어지면 pH가 높아져 작물 생산성이 저하될 수 있으므로 2-6주로 진행하는 것이 바람직하다. 이중에서도 퇴비 2.5 중량부를 사용하는 것이 숙성기간에 따른 유의적 변화없이 일정하게 유지되므로 가장 바람직하다.
- [0064] 상기 3-4) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 5 내지 7.5 중량부 처리하는 것이 바람직한데, 숙성기간이 길어지면 교환성양이온 Na 함량이 점차 증가하므로 2-6주로 진행하는 것이 바람직하다.
- [0065] 상기 3-5) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량부 처리하는 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 1 내지 2.5 중량부일 수 있다. 상기 3-5) 단계에서 토양개량제는 클로렐라를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 3-6) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 10 중량부 처리하는 것이 바람직하다. 상기 토양개량제가 석회고토인 경우에는 전체 정화토 100 중량부를 기준으로 10 중량부 포함되는 것이 바람직하다. 상기 토양개량제가 석고, 퇴비, 분변토인 경우에는 전체 정화토 100 중량부를 기준으로 1 중량부 미만, 바람직하게는 0.5 중량부 미만 포함될 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량부 일 수 있다. 상기 석고, 퇴비, 분변토는 석회고토보다 낮은 함량으로 교환성 양이온 Ca의 회복을 유도할 수 있으므로 보다 경제적이다. 상기 3-6) 단계는 숙성기간 2주 내지 6주에 효과가 우수하여 6주 이내로 적용하는 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 3-7) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 처리하는 것이 바람직하며, 숙성기간이 6 내지 10 주인 것이 바람직하다. 상기 3-7) 단계에서 토양개량제는 석회고토, 클로렐라, 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 퇴비인 경우에는 전체 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 3-7) 단계는 숙성기간이 6 내지 10주인 것이 바람직하다.
- [0068] 상기 3-8) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하며, 바람직하게는 퇴비를 5 내지 10 중량부 처리하며, 숙성기간이 6 내지 10 주일 수 있다. 상기 3-8) 단계에서 토양개량제는 석고, 퇴비, 분변토, 피트모스 및 석회고토 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 석고는 정화토 100 중량부를 기준으로 1 중량부 이내로 이용하여도 임야 토양의 기준에 만족하기 때문에 매우 우수하며, 퇴비는 숙성기간이 지날수록 향상되고 정화토 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 10 중량부를 첨가해야 바람직하다.
- [0069] 상기 3-9) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하는 것일 수

있고, 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 2.5 중량부 처리하는 것일 수 있다. 상기 3-9) 단계에서 토양개량제는 피트모스, 클로렐라, 분변토 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나이상일 수 있다.

[0070] 상기 3-10) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하는 것일 수 있다. 상기 3-10) 단계에서 토양개량제는 클로렐라, 분변토, 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나이상일 수 있다.

[0071] 상기 3-11) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하는 것일 수 있다. 상기 3-11) 단계에서 토양개량제는 클로렐라 또는 퇴비일 수 있다.

[0072] 상기 3-12) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 2.5 중량부 처리하는 것일 수 있고, 바람직하게는 1 중량부 처리하는 것일 수 있다. 상기 3-12) 단계에서 토양개량제는 클로렐라, 분변토, 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나이상일 수 있다.

[0073] 상기 3-13) 단계에서 토양개량제는 상기 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 처리하는 것일 수 있다. 상기 3-13) 단계에서 토양개량제는 클로렐라, 분변토 및 퇴비 중에서 선택되는 어느 하나이상일 수 있다.

[0074] 상기 조건에 따라 토양세척으로 정화된 정화토의 열화 토양지표들을 선택적이고, 즉각적으로 조치하여 경작지 수준으로 회복시킬 수 있으므로, 토양세척 후, 수많은 반복된 지표측정없이 토양의 건강성을 회복시킬 수 있다.

[0075] 마지막으로 4) 단계는, 상기 3 단계로부터 제조된 혼합물을 2 내지 10주간 숙성하여 열화된 정화토를 복원한다. 상술한 과정을 통해 복원된 복원토는 토양세척으로도 회복되지 않았던 정화토의 열화된 토양지표들이 모두 회복된 것으로, 부가적인 공정이나 장치 및 기계없이 경제적이고 효율적으로 토양 건강을 이전의 건강 상태 및/또는 강화된 건강 상태로 되돌릴 수 있다는 장점을 갖는다.

[0076] 본 발명의 요소회복기술은 정화토(RS)에 다양한 토양개량제를 처리한 후, 열화된 토양지표에 대해 수 많은 반복 실험을 통해 회복 효과를 확인한 것으로, 이는 통계적 유의성을 확보한 측정결과를 기반으로 하므로, 신뢰성을 갖는다. 통계적 유의성이라는 개념은 통계분석법을 통해 유의적인 차이를 보이는 경우로 정량적인 경우 p value 가 0.05 미만으로 차이가 나는 경우를 포함하여 분석하였다.

[0077] 본 발명에 따른 요소회복기술은 정화토의 열화된 토양지표를 10주 이내의 숙성만으로, 열화된 토양지표를 국부적으로 회복시킬 수 있다. 보다 효과적이고 강력하게 정화토를 경작지 수준의 건강으로 정확하고 쉽게 회복 또는 복원할 수 있다는 효과를 감안한다면, 환경오염에 노출되어 오염된 토양의 완전한 회복을 통해 경작지를 쉽고 경제적이며 빠르게 제공할 수 있는 이러한 방법은 사회에 큰 이익을 제공할 수 있다.

[0078] 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.

[0079] **실험방법 1. 수분보유력(Water holding capacity, WHC)**

[0080] 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).

[0081] **실험방법 2. 토성(Soil texture)**

[0082] 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 °C 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.).

[0083] **실험방법 3. 입단안정도(Aggregate stability)**

- [0084] 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.).
- [0085] **실험방법 4. pH 및 전기전도도(electrical conductivity, EC)**
- [0086] 1:5 H₂O 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.).
- [0087] **실험방법 5. 교환성양이온(Exchangeable cation Na, K, Ca, Mg)(Ex-Na, K, Ca, Mg)**
- [0088] 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).
- [0089] **실험방법 6. 양이온교환능(Cation exchange capacity, CEC)**
- [0090] 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 3 회 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.).
- [0091] **실험방법 7. 토양유기물(Soil organic matter, SOM)**
- [0092] 토양화학분석법의 Walkely & Black법을 참고하여 수행하였다. 체질한 토양 시료(No.200 체 사용) 1~4 g을 250mL 삼각플라스크에 취하고 10mL의 0.167M K₂Cr₂O₇을 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).
- [0093] **실험방법 8. 유효인산(Available phosphate)(Av. P)**
- [0094] 토양화학분석법의 Bray No.1 (추출) 및 SnCl₂에 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 μg의 P가 함유되는 시료액을 넣은 후 ammonium molybdate 10 ml와 SnCl₂ 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.).
- [0095] **실험방법 9. 총질소(Ttotal nitrogen, T-N)**
- [0096] 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 옅은 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 혼합지

시약을 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_4 으로 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.).

[0097] **실험방법 10. 질산태질소(Nitrate nitrogen, NO_3-N)**

[0098] 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.).

[0099] **실험방법 11. β -glucosidase(BG), N-acetyl- β -glucosaminidase(NAG), acid phosphatase(ACS), alkaline phosphatase(ALS), Aryl sulfatase(ARS) 측정**

[0100] 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.

[0101] 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 ml를 넣고, 0.5 ml의 기질은 A와 B에만 넣는다. 마개를 닫고 잘 흔들어 준 다음 배양기에서 37 $^{\circ}C$, 60분동안 배양한다. 이후 각 플라스크(A, B, C)에 $CaCl_2$ 용액 0.5 ml를 넣는다. 반응정지 완충액 혹은 용액 2.0 ml를 A와 B에 먼저 넣어주고, 다음으로 C에 넣는다. C 플라스크에 기질 용액 0.5 ml를 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.).

[0102] 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.

[0103] **실험방법 12. Urease(Ure) 측정**

[0104] 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 ml를 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 $^{\circ}C$, 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.).

[0105] **실험방법 13 Dehydrogenase(DHA) 측정**

[0106] Pepper and Gerba(2004)의 방법을 참고하여 수행하였다. 멸균된 15 ml 튜브에 토양 시료 6 g을 넣는다(Blank 시료1 개, 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 ml를 넣은 후 용액과 토양이 잘 섞어준다(glucose 용액 넣을 경우, 물은 넣지 않음). Shaking incubator에서 150 rpm, 25 $^{\circ}C$, 1주일간 배양한다. 이후 각 튜브에 10 ml의 HPLC grade methanol을 넣고 vortex mixer로 섞어 준 다음 50 ml 튜브에 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.).

실험예 1. 토양세척기법으로 정화된 오염토양의 제조 및 토양지표 분석

본 연구에 이용된 오염토양은 40년간 방치된 경기도 사격장의 토양을 오염토로 사용하였고, 1차 정화를 위해 당 업계 널리 알려진 토양세척법으로 정화하였다. 구체적으로 40년간 방치되어 탄피, 탄두, 총알파편에 의해 납으로 장기간 오염된 사격장의 오염토를 오염처리장으로 운반하고, 75 μm 이하의 미세토만을 분리하여 제거하고, 75~2000 μm 의 오염토만을 사용하였다. 상기 오염토에 3% 염산 용액을 1:3의 고액비(부피비)로 12시간 세척(200 rpm)하였으며, 세척용액을 제거하기 위하여 청수로 3번 세척하여 1차 정화하였다(정화토 제조).

상술한 과정을 통해 제조된 정화토의 열화된 특성을 파악하기 위해 오염부지의 인근의 비오염토(대조군), 오염토, 정화토를 채취하였으며, 채취한 토양에 대해 토양오염공정시험법에 따라 납의 농도(ICP-OES 법으로 분석함)를 비롯한 물리·화학적 특성의 7개 항목(수분보유력(water holding capacity, WHC), 토성, 입단안정도(Aggregate stability), pH, EC, 치환성 양이온 4종(exchangeable cation Na, K, Mg, Ca), 양이온교환능력(cation exchangeable capacity, CEC)), 비옥도 특성의 4개 항목(유기물 함량(soil organic matter, SOM), 총질소(total nitrogen, T-N), 질산태 질소($\text{NO}_3\text{-N}$), 유효인산(available P), 토양효소 특성의 7개 항목(β -glucosidase, N-acetyl- β -glucosaminidase, urease, acid phosphate, alkaline phosphate, arylsulfatase, dehydrogenase)과 같은 토양지표를 분석하여 열화 특성을 비교 평가하였다. 납 농도, 물리·화학적, 비옥도 특성의 분석방법은 국내 정부의 주요기관에서 제공하고 있는 방법을 이용하였고, 상기 토양지표는 실험방법에 기재한 대로 측정하였으며, 각각의 측정방법은 표 1에 정리하였다.

표 1

	토양지표	분석방법(참고문헌)
오염도	납	토양오염공정시험법
물리·화학	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($\text{NO}_3\text{-N}$)	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	Pepper and Gerba, 2004 ¹⁵
	Dehydrogenase	

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

[0112]

토양 특성		비오염토 (NS)	오염토 (CS)	정화토 (RS)	(비오염 토-정화 토) 차이	(오염토 -정화토) 차이	정화토 건 강성 회복 필요성	건강성 기준
물리화학	WHC (%)	24.31	19.94	18.85	-5.47	-1.09	0	NS
	토성	Sandy loam	Sandy loam	Loamy sand	-	-	0	NS
	입단안정도	20.2	32.3	23.2	3	-9.1	X	NS
	pH	5.35	6.34	3.26	-2.09	-3.08	0	5.5-7.0 [*] 4.5-8.0 ^{**}
	EC (μ S/cm)	89.89	18.73	353.67	263.78	334.94	X	2,000이하 [*] 1,000 이하 ^{**}
	치환성 양이온 Na (mg/kg)	0.072	0.089	0.048	-0.02	-0.04	0	NS 0.15-0.50 ^{**}
	치환성 양이온 K (mg/kg)	0.157	0.155	0.088	-0.07	-0.07	0	0.20-0.80 [*] 0.25-5.00 ^{**}
	치환성 양이온 Ca (mg/kg)	1.467	3.929	0.412	-1.06	-3.52	0	5.0-6.0 [*] 1.5 이상 ^{**}
	치환성 양이온 Mg (mg/kg)	0.332	0.859	0.892	0.56	0.03	0	1.5-2.0 [*] 0.25-5.00 ^{**}
비옥도	양이온교환능력 (cmolc/kg)	5.93	7.83	6.29	0.36	-1.54	0	NS 12-20 ^{**}
	토양유기물 (g/kg)	116.45	28.29	18.94	-97.51	-9.35	0	20-35 [*] 30 이상 ^{**}
	총질소 (mg/kg)	656.44	224	197.56	-458.89	-26.44	0	NS 250 이상 ^{**}
	질산태질소 (mg/kg)	300.35	30.61	50.21	-250.13	19.6	0	NS
	유효인산 (P ₂ O ₅ ,)(mg/kg)	31.86	8.68	4.85	-27.02	-3.83	0	80-550 [*] 100 이상 ^{**}
토양효소	β -glucosidase (μ g-PNP/g-soil-hr)	34.07	14.8	4.84	-29.23	-9.96	0	NS
	N-acetyl- β -glucosaminidase (μ g-PNP/g-soil-hr)	15.71	13.36	11.2	-4.51	-2.16	0	NS
	Urease (NH ₄ ⁺ produced/g-DW soil · hr)	10.31	1.51	1.33	-8.98	-0.18	0	NS
	Acid phosphatase (μ g-PNP/g-soil-hr)	51.74	46.56	18.96	-32.78	-27.6	0	NS
	Alkaline phosphatase (μ g-PNP/g-soil-hr)	45.08	30.81	9.77	-35.31	-21.04	0	NS
	Arylsulfatase (μ g-PNP/g-soil-hr)	6.47	8.21	6.32	-0.15	-1.89	X	NS
	Dehydrogenase (μ gTPF/g-DW Soil)	5.83	2.04	4.51	-1.32	2.47	0	NS

- [0113] 납 농도 분석결과, 비오염토(NS), 오염토(CS), 정화토(RS)에서 납의 농도는 비오염토(NS)에서는 미량이거나 거의 검출되지 않았고, 오염토(CS)는 1,034 mg/kg 검출되었으며, 정화토(RS)에서는 170 mg/kg으로 확인되었다. 토양세척 정화공정을 통해 오염토(CS)로부터 납과 같은 중금속의 제거가 효과적이라는 것을 확인하였다.
- [0114] 표 1에 나타난 바와 같이, 납 외에 토양의 열화수준을 파악하기 위하여 총 21개의 토양지표들에 대하여 분석하였다. 이때 국립농업환경과학원과 한국조경학회에서 제공하는 농경지 및 임야 토양의 특성을 표준기준으로 설정하여 비교하였다(표 2에서 '건강성 기준' 참고). 그 결과, 21개의 토양지표 중에서 3개 지표를 제외한 18개의 토양지표에서 열화된 것을 확인하였다. 구체적으로 물리화학 인자에서는 수분보유력, 토성, pH, 치환성 양이온(Na, K, Ca, Mg), CEC이며, 비옥도 인자 모두 열화되었다. 그리고 토양효소 인자 중 arylsulfatase를 제외한 β -glucosidase, N-acetyl β -glucosaminidase, urease, acid phosphatase, alkaline phosphatase 및 dehydrogenase이 열화되었다.
- [0115] 열화된 인자 중 pH, 비옥도 인자, β -glucosidase, N-acetyl β -glucosaminidase, urease, acid phosphatase가 심한 것으로 조사되었다. 토양의 기본 인자인 pH는 토양에 가장 크게 영향이 미치는 인자이다. 비옥도는 작물의 생육과 수량 증가에 가장 큰 영향을 미치므로, 경작지로서의 활용가능성을 낮출 것으로 확인되었다. 토양효소는 토양 미생물의 활성도를 나타내는 지표로 토양의 생산성을 증대시키는 주요 인자이다.
- [0116] 상술한 바와 같이, 종래 널리 알려진 토양세척법을 사용하여 오염토를 정화하면, 납 등의 중금속의 정화는 가능할지 몰라도 나머지 18개 토양지표가 회복되지 못하고 열화되는 것을 확인하였다. 따라서 토양세척법으로 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 토양세척법을 반복수행하거나, 이외의 종래 토양정화기법을 사용할 경우 토양지표의 완전한 회복을 장담할 수 없을뿐더러 시간 소요가 클 뿐만 아니라, 토양정화 후 반복되는 분석을 수행해야하므로 번거로워지는 문제가 있다. 따라서 상술한 문제점을 해결할 수 있는 쉽고 단순하면서 체계적인 회복방법이 요구된다.
- [0117] **실험예 2. 요소회복기술에 사용되는 다양한 제제들의 물리화학적 및 비옥도 특성 분석**
- [0118] 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 분석하여 표 3에 나타내었다.

표 3

특성			유기질 제제			무기질 제제			비료	생물학적 제제		
			피트모스	바이오차	퇴비	제올라이트	석고	석회고토		분변토	클로렐라	EM제제
물리화학	토성(%)	모래	-	-	-	69.10	72.11	56.87	-	-	-	-
		실트	-	-	-	28.79	25.34	38.30	-	-	-	-
		점토	-	-	-	2.11	2.55	4.84	-	-	-	-
	pH		3.91	10.14	6.98	6.91	5.69	10.09	7.16	6.40	6.73	7.52
	EC (mS/cm)		0.17	1.43	4.47	0.12	8.55	2.05	110.40	3.30	3.51	6.35
	치환성 양이온 Na (mg/kg)		0.27	0.35	11.24	8.46	2.28	1.95	23.56	5.75	3.62	-
	치환성 양이온 K (mg/kg)		0.27	13.88	4.26	6.44	4.42	0.14	149.36	4.44	24.49	-
	치환성 양이온 Ca (mg/kg)		3.92	0.51	18.04	9.92	19.31	1.62	0.59	18.21	18.21	-
	치환성 양이온 Mg (mg/kg)		4.45	1.01	41.75	21.37	19.43	112.38	10.93	57.88	6.28	-
	CEC (cmolc/kg)		-	-	10.83	44.82	2.87	2.50	8.84	65.61	9.67	-

비 옥 도	토양유기물 (g/kg)	44.06	11.00	51.78	1.79	12.43	35.93	19.21	47.09	72.23	3.36
	총질소 (mg/kg)	-	0.20	1.69	-	-	-	10.49	2.35	8.53	0.01
	질산태질소 (mg/kg)	-	0.39	0.70	-	-	-	19.82	3.64	9.25	0.15
	유효인산 (mg/kg)	-	2.66	5.34	-	-	-	52.08	0.69	7.66	0.00

[0120] 표 3에서 '-'로 표시된 수치는 제제의 용해, 원심분리 불가, 액상, 부유 등의 여러 이유로 분석 자체가 불가능한 경우를 모두 포함하여 수치가 측정되지 않은 경우이다.

[0121] 표 3에 나타난 바와 같이, 농경지에 사용되는 복합비료(질소(N) 11%, 인산(P) 7%, 칼륨(K) 10%, 고토(MgO) 2%, 붕소 1.2%를 함유)는 9종의 제제 대비 전체적으로 우수한 수치를 나타내는 바, 9종의 제제에 대한 양성대조군으로 사용하였다.

[0122] 실험예 3. 정화토(RS)에 요소회복을 적용하여 복원된 복원토(RTS)의 제조

[0123] 앞서 실험예를 통해 정화토(RS)의 질을 경작지 수준으로 회복시키기 위해서는 토양세척방법만으로는 충분하지 않다는 것을 확인하였다. 이에 정화토(RS)의 질을 경작지 수준으로 회복시키기 위해, 본 발명의 요소회복기술을 적용하고자 하였다.

[0124] 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.

[0125] 본 실험예에서는 토양세척으로 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 분석하였고, 각각의 분석항목은 표 5에 나타내었다. 시료의 채취는 총 3회 이루어졌으며, 제제를 투여한 시점으로부터 2주(1차; 1st), 6주(2차; 2nd), 10주(3차; 3rd) 채취하여 분석하였다(n=3). 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. 측정된 모든 토양지표에 대한 분석결과는 도 1 내지 도 21에 나타내었다.

표 4

[0126]

특성		유기질 제제			무기질 제제			비료	생물학적 제제		
		피트 모스	바이 오차	퇴비	제올 라이트	석고	석회 고토		분변토	클로 렐라	EM 제제
물 리 화 학	WHC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	토성				○	○	○				
	입단안정도	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	pH	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	EC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	치환성 양이온	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	CEC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
비 옥 도	토양유기물	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	총질소		○	○				○	○	○	○
	질산태질소		○	○				○	○	○	○
	유효인산		○	○				○	○	○	○

토양 효소	β -glucosidase		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	N-acetyl- β -glucosaminidase		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Urease		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Alkaline Phosphatase		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Acid phosphatase		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Arylsulfatase		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Dehydrogenase		○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0127] 도 1 내지 도 21은 토양세척으로 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 측정하여 나타낸 그래프이다. 다양한 제제를 처리한 후, 토양지표의 회복수준을 도시화한 것으로, 정화토의 토양지표 수치에 비오염토의 토양지표 수치를 뺀 결과이다. 파란선은 농경지(cultivated land) 건강성의 상한 기준선(upper limit)이며, 파란 점선은 농경지 건강성의 하한 기준선이며, 빨간선은 임야 토양(field soil) 건강성의 상한 기준선이며, 주황색 점선은 임야 토양 건강성의 하한 기준선을 의미한다. 도 1은 수분보유력(WHC), 도 2는 토성, 도 3은 입단안정도, 도 4는 pH, 도 5는 전기전도도(EC), 도 6은 교환성 양이온 Na, 도 7은 교환성 양이온 K, 도 8은 교환성 양이온 Mg, 도 9는 교환성 양이온 Ca, 도 10은 CEC, 도 11은 토양유기물(SOM), 도 12는 총질소(T-N), 도 13은 질산태질소(NO₃-N), 도 14는 유효인산(available P), 도 15는 β -glucosidase, 도 16은 N-acetyl- β -glucosaminidase, 도 17은 Urease, 도 18은 acid phosphatase, 도 19는 alkaline phosphatase, 도 20은 arylsulfatase, 도 21은 dehydrogenase을 분석한 것이다.

[0128] 도 1에 나타난 바와 같이, 정화토(RS)의 수분보유력(WHC)을 가장 효과적으로 회복시키는 제제는 유기질 제제 중에서도 피트모스, 바이오차 및 클로렐라는 것을 확인하였다. 특히 전체 정화토(RS)의 중량을 100 중량부로 하였을 때, 피트모스와 바이오차 및 클로렐라의 첨가량이 증가할수록 수분보유력(WHC)의 회복 효과 역시 동일 조건의 다른 제제들에 비해 유의적으로 높은 것을 확인하였다. 무기질 제제인 제올라이트, 석고, 석회고토는 효과가 매우 낮은 것을 확인하였다. 복합비료 역시 수분보유력에 대한 회복효과는 매우 낮은 것을 알 수 있는 바, 토양세척 기법으로 정화된 정화토(RS)의 수분보유력 회복을 위해서는 피트모스 또는 바이오차 또는 클로렐라가 1-10 중량부 첨가되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 7.5 내지 10 중량부, 10 중량부 첨가되는 것을 알 수 있다.

[0129] 도 2에 나타난 바와 같이, 토성은 무기질 제제(제올라이트, 석고, 석회고토)만이 유의한 효과를 나타내었다. 구체적으로 무기질 제제 적용시 정화토의 모래 함량이 높은 Loamy sand에서 모래 함량이 적은 Sandy loam으로 변한 것을 확인하였다. 이중에서도 제올라이트가 가장 효과적이라는 것을 확인하였다.

[0130] 도 3에 나타난 바와 같이, 입단안정성(aggregate stability)의 회복을 위해서는 클로렐라를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 확인하였다. 다른 제제들은 입단안정도를 유의적으로 크게 감소시키거나 불규칙적인 효과를 나타내었다. 복합비료 역시 입단안정도는 큰폭으로 감소시키고 입자간 응집을 유도하는 것을 확인하였으므로, 입단안정성 회복을 위해서는 클로렐라를 사용해야한다는 것을 확인하였다.

[0131] 도 4에 나타난 바와 같이, pH의 회복을 위해서는 퇴비, 석회고토, 분변토, 클로렐라를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 확인하였고, 첨가량의 증가에 따라 pH도 증가하는 것을 알 수 있다. 구체적으로 pH 회복을 위해 퇴비는 2.5 중량부 포함되는 것이 바람직하고, 석회고토는 1.0 중량부, 클로렐라는 5 내지 10 중량부 포함되는 것이 바람직하다. 다만 클로렐라의 경우 10 주 이상 사용될 경우에는 농경지의 상한선을 초과하여 pH가 증가하므로 장기간 사용시에는 사용하지 않는 것이 바람직하다. 이중에서도 퇴비 2.5 중량부를 사용하는 것이 임야의 상한 기준까지 모두 만족하는 pH 범위로 회복시킨다는 점에서 가장 바람직하다.

[0132] 도 5에 나타난 바와 같이, 토양의 전기전도도(EC) 기준을 만족하지 못하면 작물의 생육 및 생장에 악영향을 미치는 등 토양의 품질과 밀접한 관계가 있다. 따라서 토양의 전기전도도(EC)를 적정한 수준으로 유지하는 것이 중요하다. 다양한 제제들을 토양세척으로 정화한 정화토(RS)에 적용한 결과 석고와 복합비료는 적은 양으로도 농경지와 임야의 상한기준을 초과하므로 알맞은 양을 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 클로렐라와 석회고토를 이용하는 것이 가장 바람직하다는 것을 확인하였으며, 상기 클로렐라와 석회고토는 정화토 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부 사용될 수 있고, 바람직하게는 1 내지 7.5 중량부 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량부 사용될 수 있다. 이외의 다른 제제들은 정화토(RS)에 적용시 증가효과가 낮거나 함량에 따라 불

규칙적인 효과를 나타내는 것으로 확인되었다.

- [0133] 도 6에 나타난 바와 같이 교환성양이온 Na는 퇴비와 제올라이트가 바람직한 것을 확인하였다. 양성 대조군인 복합비료는 임야 상한기준을 초과하므로 사용하지 않는 것이 바람직하다. 상기 퇴비와 제올라이트는 적은양으로 회복 효과가 우수하므로, 정화토 100 중량부를 기준으로 5 내지 7.5 중량부 포함되는 것이 바람직하고, 특히 숙성기간은 2 내지 6주인 것이 바람직하다는 것을 확인하였다.
- [0134] 도 7에 나타난 바와 같이, 교환성 양이온 K는 농경지 기준으로 바이오차와 클로렐라가 효과적이었고, 바람직하게는 클로렐라인 것을 알 수 있다. 상기 클로렐라는 정화토 100 중량부를 기준으로 5 내지 10 중량부 첨가되는 것이 바람직하다. 복합비료의 경우에는 적은 양으로도 급격한 증가를 나타내므로 첨가량의 조절이 용이하지 않고 토성이나 입단안정성의 저하가 예상되므로 복합비료보다 클로렐라를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0135] 도 8에 나타난 바와 같이, 교환성 양이온 Ca는 농경지 및 임야 토양의 기준에 석고, 퇴비, 석회고토, 분변토가 효과적인 것으로 나타났다. 숙성기간 2주 내지 6주에 효과가 우수하여 6주 이내로 적용하는 것이 바람직하다는 것을 확인하였다. 특히 다른 토양개량제에 비해 퇴비가 가장 우수한 것으로 확인되었다. 구체적으로 석회고토는 전체 정화토 100 중량부를 기준으로 10 중량부 포함되는 것이 바람직하다. 석고, 퇴비, 분변토는 높은 함량의 경우 농경지 기준을 초과하므로, 전체 정화토 100 중량부를 기준으로 1 중량부 미만, 바람직하게는 0.5 중량부 미만 포함될 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량부 일 수 있다. 상기 석고, 퇴비, 분변토는 석회고토보다 낮은 함량으로 교환성 양이온 Ca의 회복을 유도할 수 있으므로 보다 경제적이다.
- [0136] 도 9에 나타난 바와 같이, 교환성양이온 Mg는 석회고토, 클로렐라, 퇴비가 효과가 있는 것으로 확인되었다. 교환성양이온 Mg의 경우 퇴비를 첨가하는 경우 전체 정화토 100 중량부를 기준으로 7.5 내지 10 중량부 첨가되는 것이 바람직하고, 6 내지 10주 숙성하는 것이 바람직하다.
- [0137] 도 10에 나타난 바와 같이 양이온교환능(CEC)는 석고, 퇴비, 분변토, 피트모스, 석회고토가 효과가 있는 것으로 확인되었으며, 바람직하게는 석고와 퇴비이다. 석고는 정화토 100 중량부를 기준으로 1 중량부 이내로 이용하여도 임야 토양의 기준에 만족하기 때문에 매우 우수하며, 퇴비는 숙성기간이 지날수록 향상되고 정화토 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 10 중량부를 첨가해야 바람직하다는 것을 알 수 있다.
- [0138] 도 11에 나타난 바와 같이, 토양유기물(SOM)은 유기질 제제와 생물학적 제제가 효과적인 것으로 나타내는데, 이 중에서도 피트모스, 클로렐라, 분변토, 퇴비가 가장 우수한 것으로 확인되었다.
- [0139] 도 12에 나타난 바와 같이, 총질소(T-N)는 클로렐라가 비료와 유사한 효과로 나타났으며, 퇴비와 분변토도 우수한 것으로 확인되었다. 함량이 증가할수록 총질소의 함량이 증가하며, 시간에 따른 효과는 뚜렷하게 효과가 나타나지 않았다.
- [0140] 도 13에 나타난 바와 같이, 질산태질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 비료에 비해 다소 낮지만 클로렐라와 퇴비가 효과적인 것으로 나타났으며, 토양개량제의 함량에 따라 뚜렷한 회복수준이 나타나지 않았다. 이는 토양 내 효소 및 미생물의 활동으로 인해 불규칙한 결과가 나타난 것으로 생각된다.
- [0141] 도 14에 나타난 바와 같이, 유효인산(Av. P)은 클로렐라, 퇴비, 분변토가 효과적인 것으로 나타났고, 클로렐라가 가장 바람직하다는 것을 확인하였다. 3종의 토양개량제는 정화토의 전체 중량 100 중량부를 기준으로 5.0 중량부 이상 처리할 경우 경작지의 상한선을 초과하여, 오히려 작물의 발아율과 미생물 활성도에 악영향을 미칠 우려가 있으므로, 1 내지 2.5 중량부로 처리되는 것이 바람직하다.
- [0142] 토양효소의 활성도는 토양비옥도를 반영하고 토양질을 평가할 수 있는 중요한 생물지표이다. 도 15 내지 도 21에 나타난 바와 같이, 토양효소의 활성도를 증가시키기 위해서는 클로렐라, 퇴비, 분변토가 유의적으로 가장 우수한 효과를 나타내었다. 강산으로 인해 토양 내 생물에 악영향이 미쳐 Arylsulfatase를 제외하고 6종 모두 열화되었다. 클로렐라가 가장 효과가 우수하며, 특히 β -glucosidase, N-acetyl β -glucosaminidase, dehydrogenase에 효과적인 것으로 확인되었다. 퇴비는 alkaline phosphatase에 효과적인 것으로 나타났고, 분변토는 클로렐라와 퇴비에 비해 효능은 낮지만 acid phosphatase와 alkaline phosphatase에 효과적인 것으로 확인되었다.
- [0143] **실험예 4. 토양세척을 통해 정화된 정화토(RS)의 회귀분석**
- [0144] 토양세척법으로 정화된 정화토를 경작지 및 임야 토양의 수준으로 회복시킬 수 있는 요소회복기술을 적용한 상기 실험예 3의 결과를 유의미한 결과를 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 $p\text{-value} \leq 0.05$, < 0.01 , $p \leq 0.001$ 로 나타내며, $p\text{-value}$ 가 0.05 미만이면 유의성을 갖는 것으로 평가하였다. 열화된 정화토의 인자 중 수분보유력, 교환성 양이온(Na, K, Ca, Mg), CEC, 토양유기물, 총질소, 질상태질소, 유효인산, 토양효소에 대해 회귀분석을 수행하였으며, 1차, 2차, 3차, 전체에 대한 유의성을 검증하였다. 본 발명에서 사용한 회귀분석 식은 다음과 같다(식 1 참조).

[식 1]

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$$

x_i : 토양개량제의 투여량

y_i : 토양지표 수치

β_1 : 회귀선형의 기울기

도 22는 토양세척기법으로 정화된 정화토(RS)에 제제(피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라, 복합비료, EM제제)를 숙성시간별로 처리하고, 이들 각각에 대한 토양건강성에 대한 회복수준을 회귀선형의 기울기를 토양개량제별로 나타낸 그래프이다.

도 22에 나타난 바와 같이, 정화토(RS)의 수분보유력(WHC) 회복에는 피트모스와 바이오차가 가장 유의적으로 우수하다는 것을 확인하였고, 교환성 양이온 Na는 퇴비와 제올라이트, 교환성 양이온 K는 클로렐라와 바이오차, 교환성 양이온 Ca는 퇴비, 교환성 양이온 Mg는 클로렐라와 석회고토, CEC는 석고, 토양유기물은 피트모스, 클로렐라, 퇴비 그리고 분변토, 총질소는 클로렐라, 질상태질소는 분변토, 유효인산은 클로렐라, 퇴비 그리고 분변토, 토양효소는 클로렐라와 퇴비가 가장 유의적으로 우수하다는 것을 확인하였다.

도 23은 도 22의 회귀분석으로 분석한 결과로부터, 전체 토양지표에 대한 각각의 제제별 평균순위를 분석한 결과이다. 구체적으로 도 22로부터 얻은 토양지표별 유의성을 가지는 기울기값을 높은 순으로 정렬하여 제제(피트모스, 퇴비, 바이오차, 제올라이트, 석고, 석회고토, 분변토, 클로렐라, 복합비료, EM제제)별로 순위를 점수화하였다. 상기 전체 토양지표 순위점수를 제제별로 합한 후, 토양지표 수로 나누어, 점수화하였다.

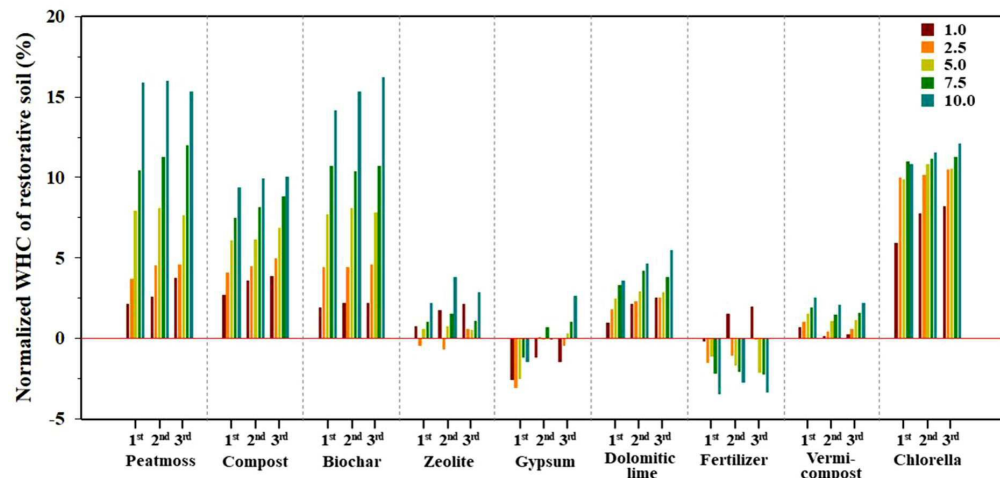
도 23에 나타난 바와 같이, 도 22에서 회귀분석된 결과들 중에서 95% 이상의 유의성을 가지는 기울기 값을 기준으로 각각의 제제가 갖는 전체 순위를 산출하였다. 그 결과 가장 높은 점수는 클로렐라이며, 다음으로 퇴비, 그 다음으로는 분변토가 정화토의 건강성을 회복시키는데 가장 우수한 방법임을 확인하였다.

토양세척을 통해 오염토로부터 납과 같은 중금속 오염 정화가 가능하나, 경작지로 활용하기 위한 다양한 토양지표들은 열화한다는 것을 확인하였다. 상술한 토양지표들은 작물의 발아, 성장, 생육 및 미생물 활성 등에 영향을 미치기 때문에 경작지로서의 활용을 위해서는 추가적인 정화/복원이 필요하다. 이에 토양세척을 통해 정화된 정화토(RS)로부터 21종의 토양지표를 모두 분석하였고, 열화된 공통의 지표를 확인하였다. 종래 9종의 제제들을 처리하여 각각의 토양지표 변화를 분석하였고, 그 결과 열화된 지표를 회복시키는 데 요구되는 제제들이 서로 전혀 상이하다는 것을 확인하였다. 이는 상기 제제들이 가지는 개별특성만으로 토양세척으로 정화된 토양에 적용시, 해당 효과를 얻을 수 있는지 유추하는 것이 불가능하다는 것을 확인할 수 있다.

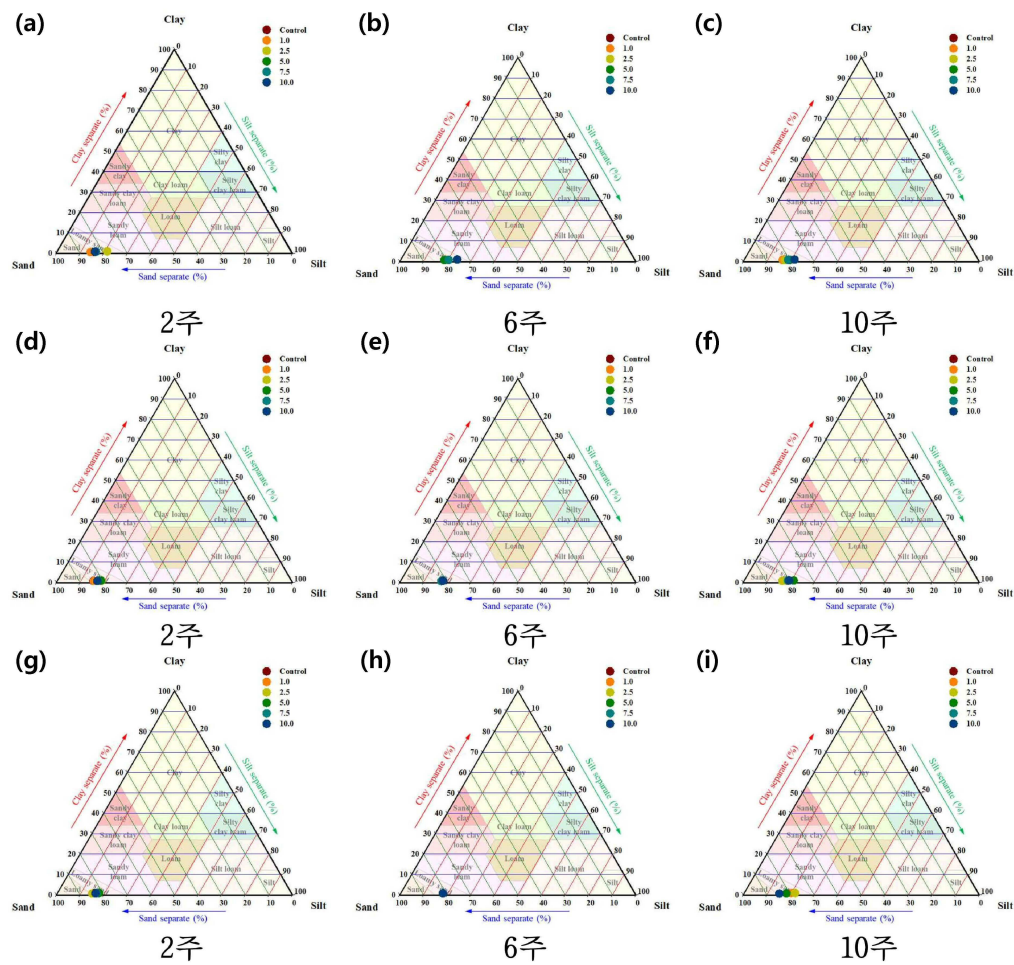
따라서 본 발명의 정화토(RS)를 경작지로 복원하기 위해 정화토(RS)의 토양지표를 측정 후, 열화된 지표에 따라 제제를 처리하는 본 발명의 '요소회복기술'을 확립함으로써, 토양세척 후 1회의 검출만으로 토양의 건강성을 경작지 수준으로 회복할 수 있는 유의한 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

도면

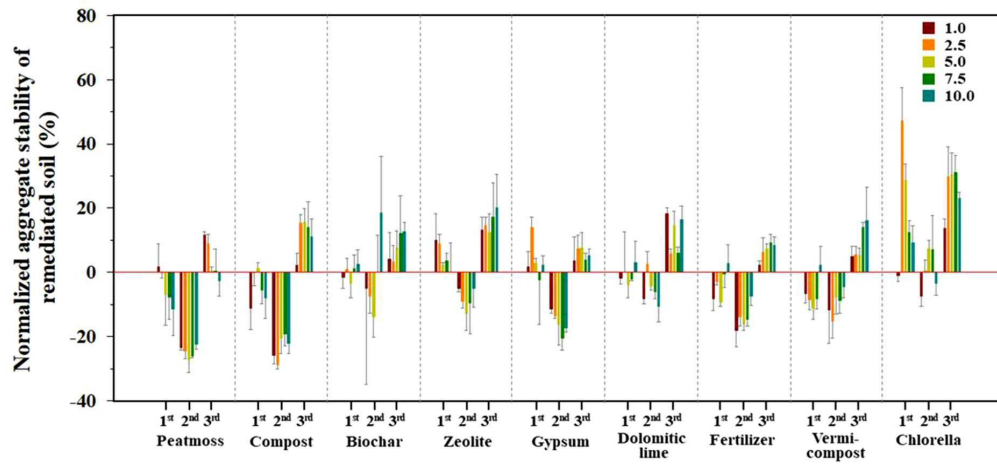
도면1



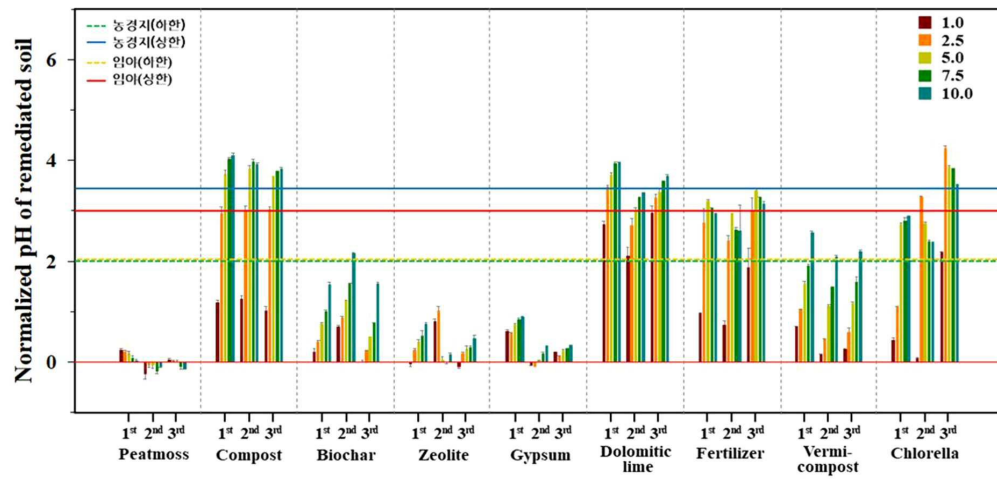
도면2



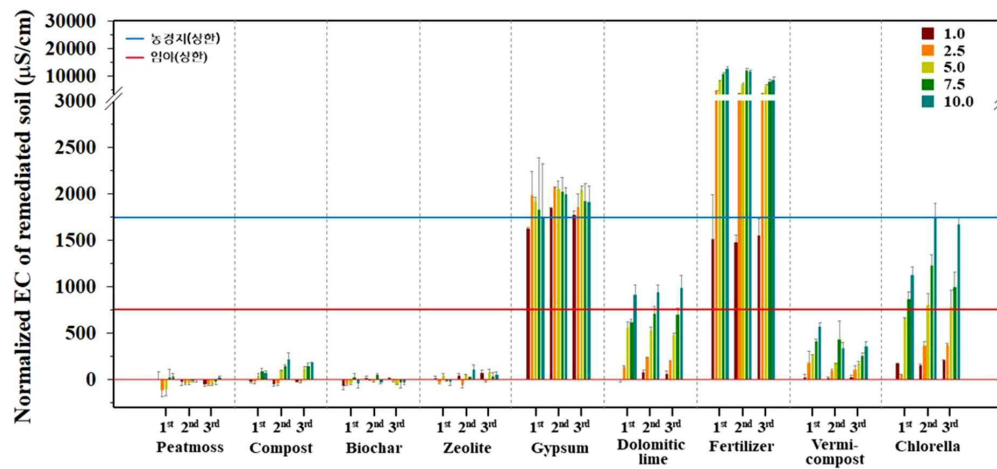
도면3



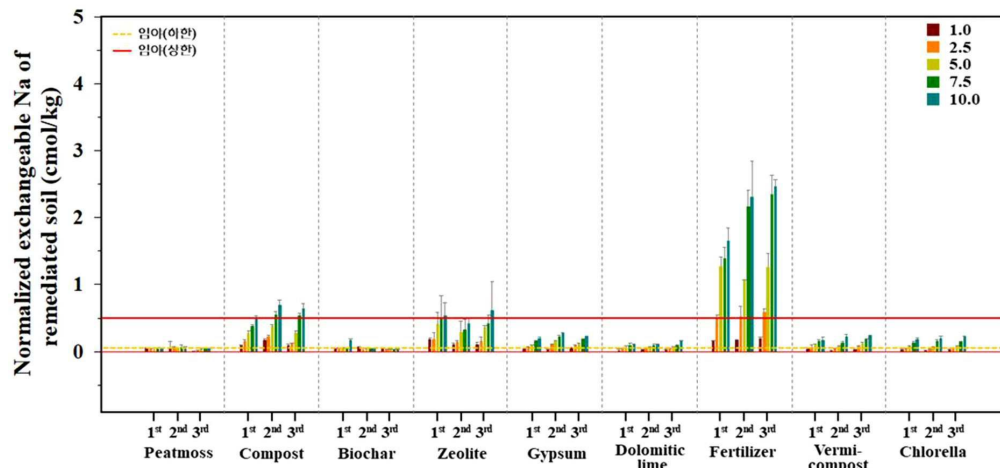
도면4



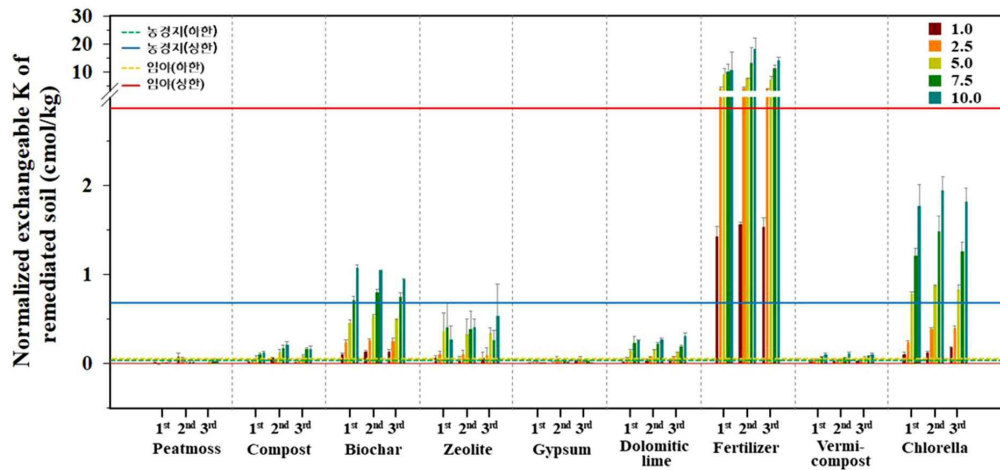
도면5



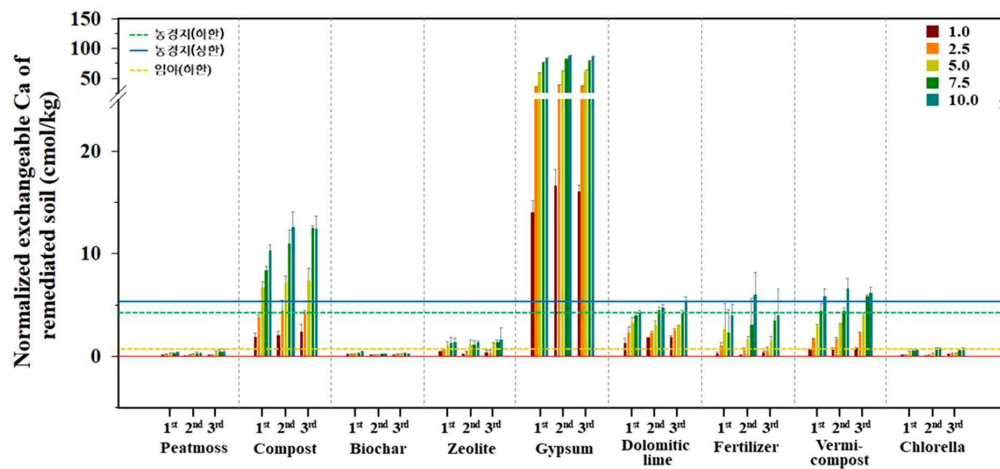
도면6



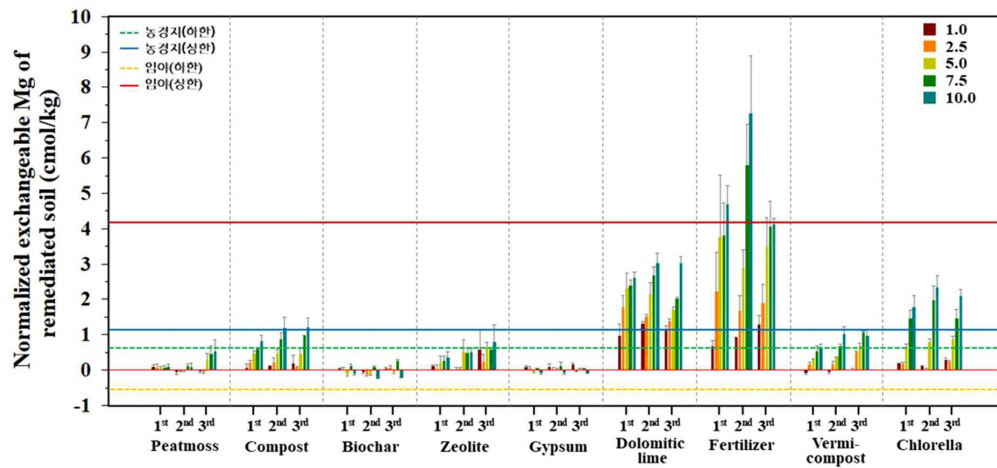
도면7



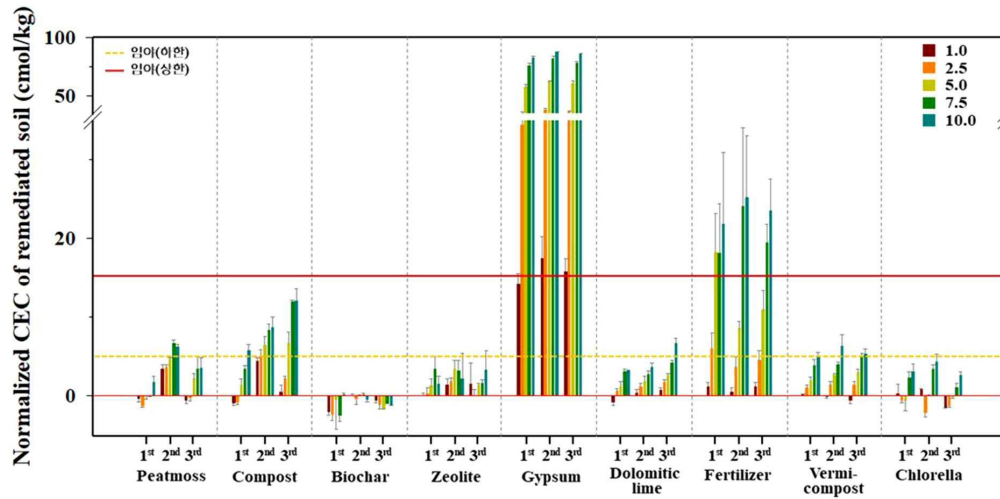
도면8



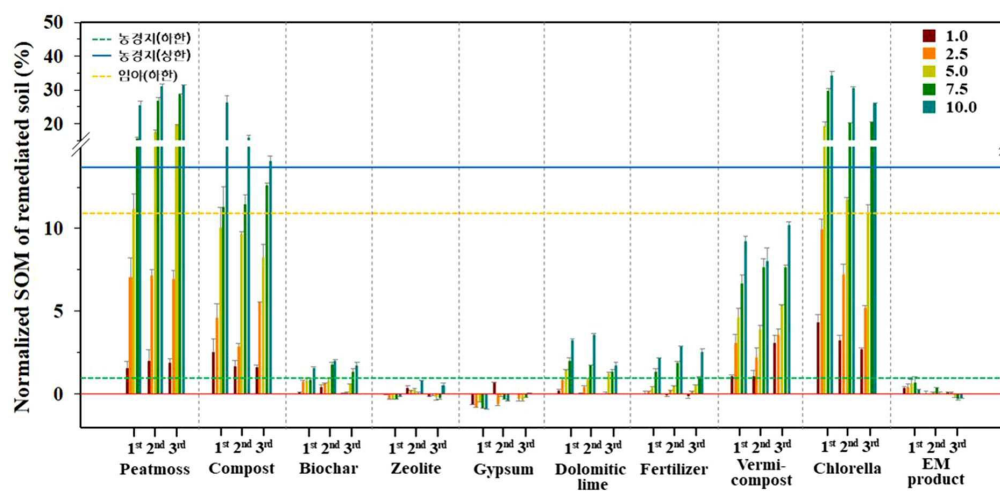
도면9



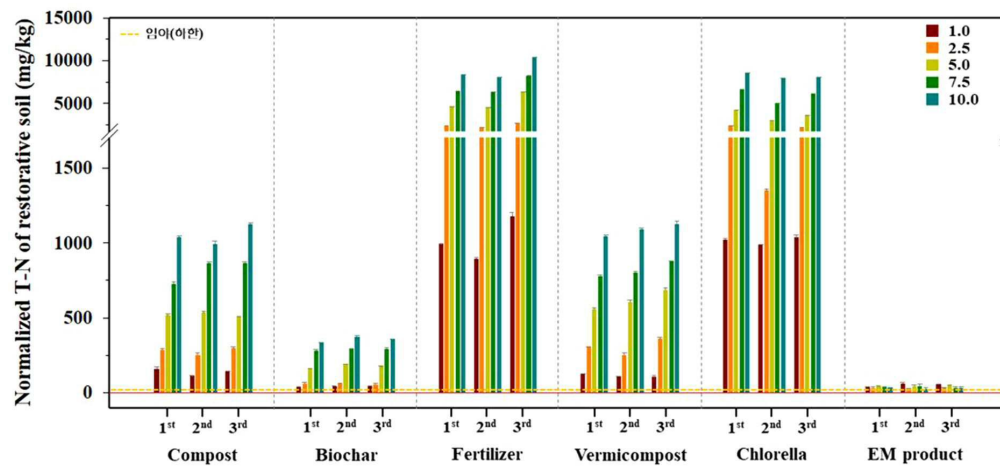
도면10



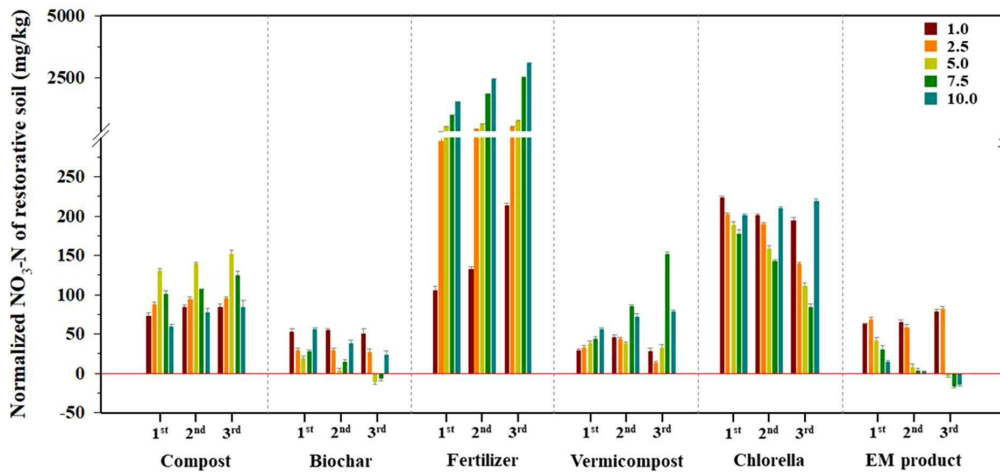
도면11



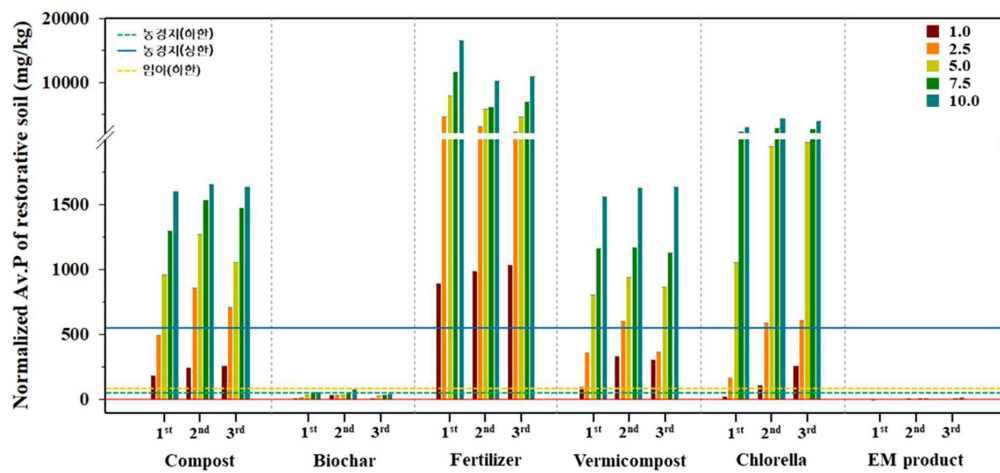
도면12



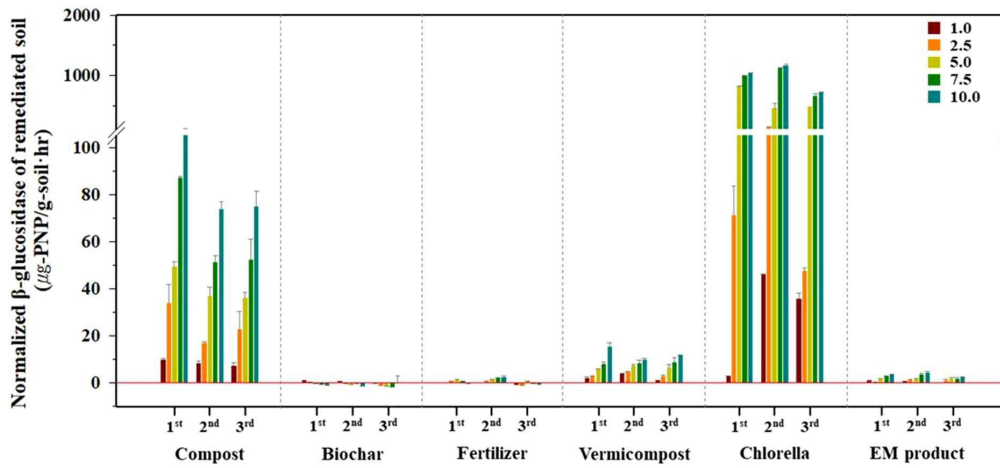
도면13



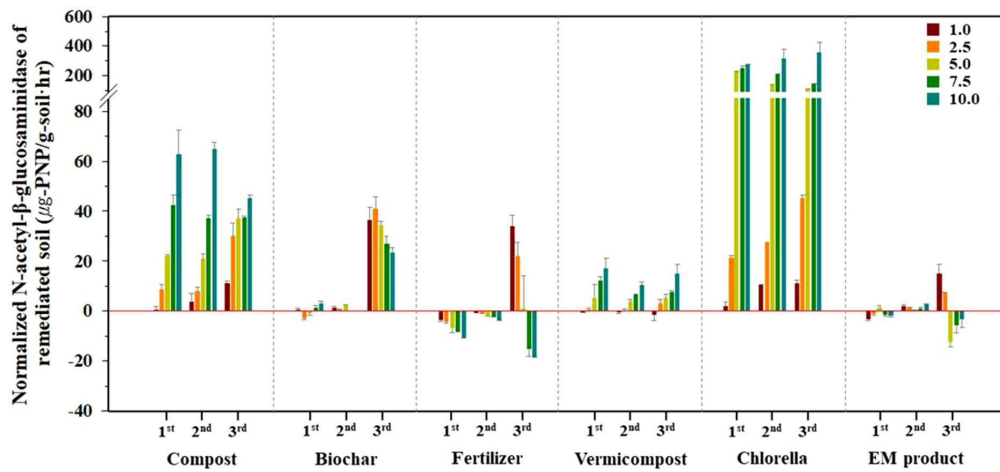
도면14



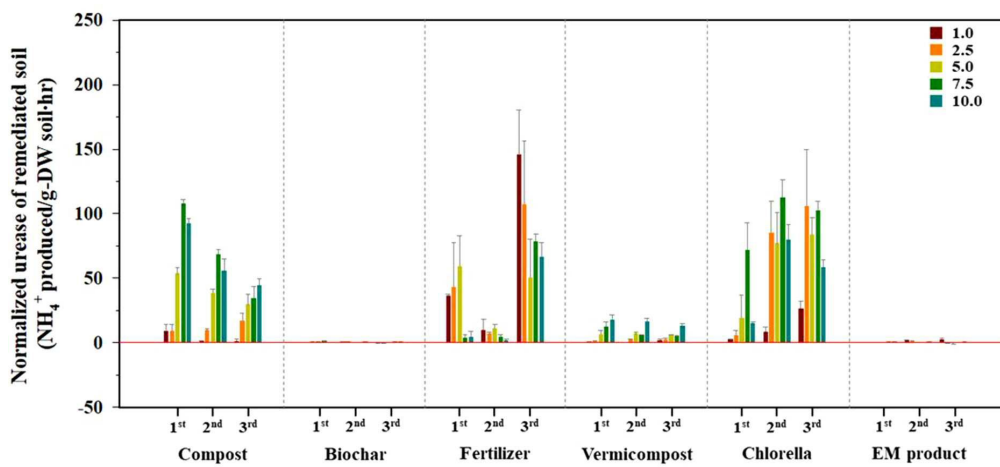
도면15



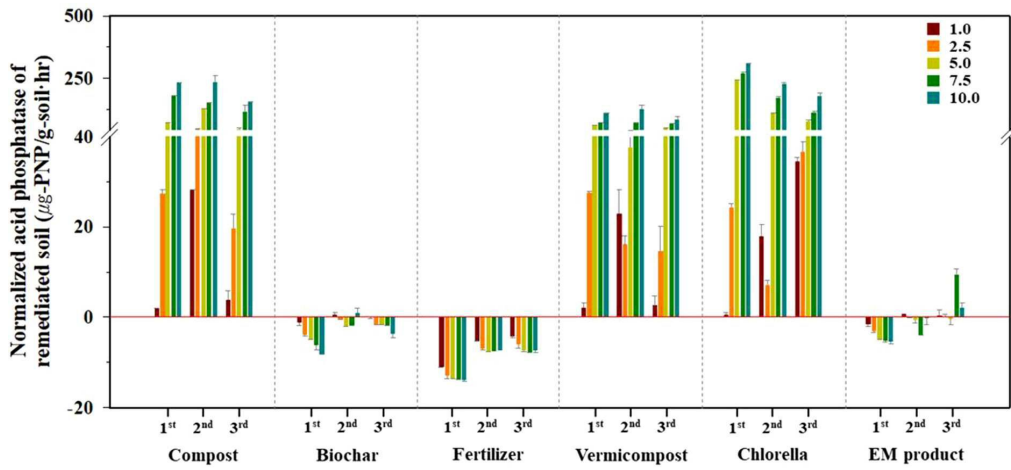
도면16



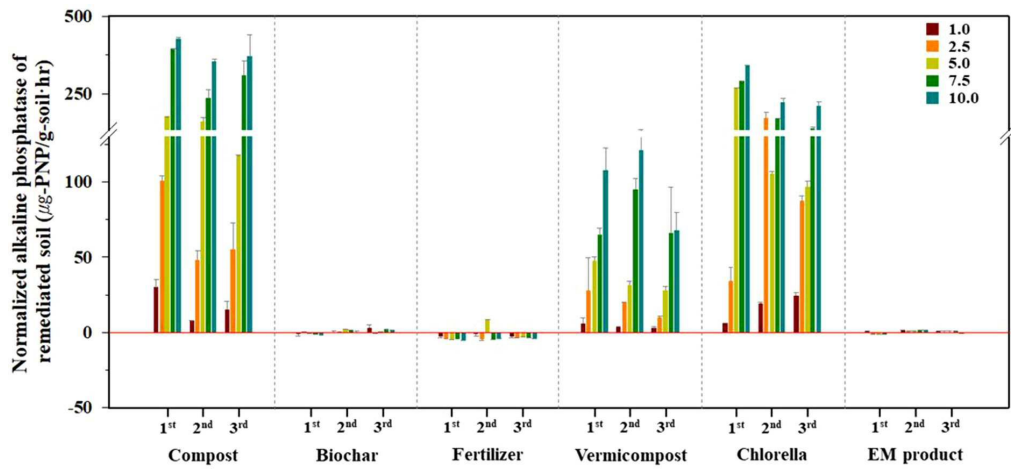
도면17



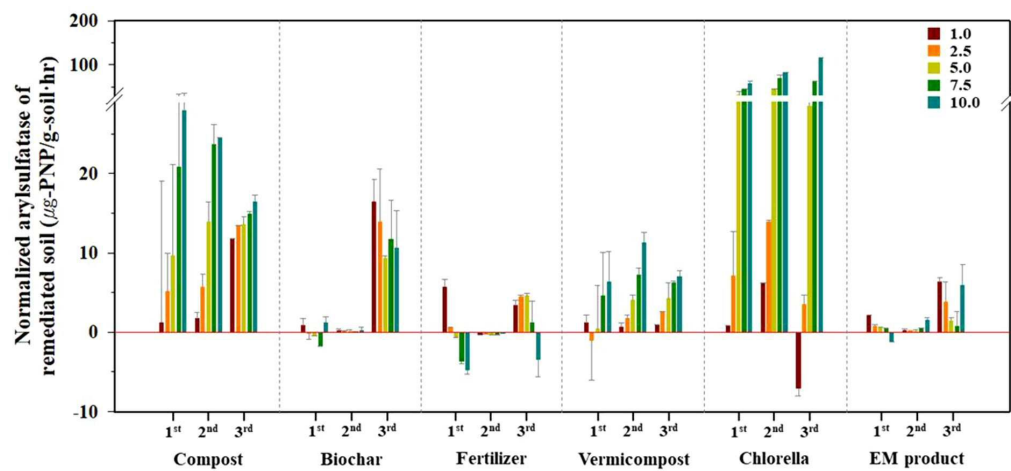
도면18



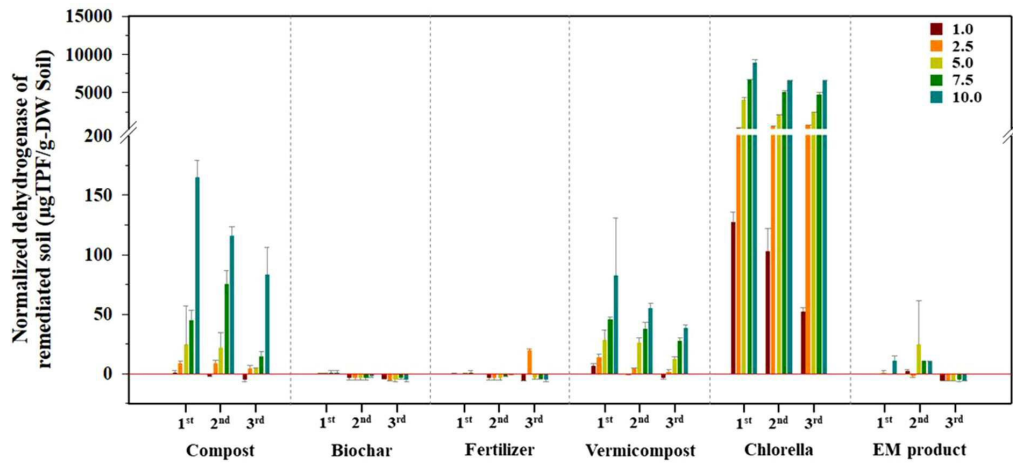
도면19



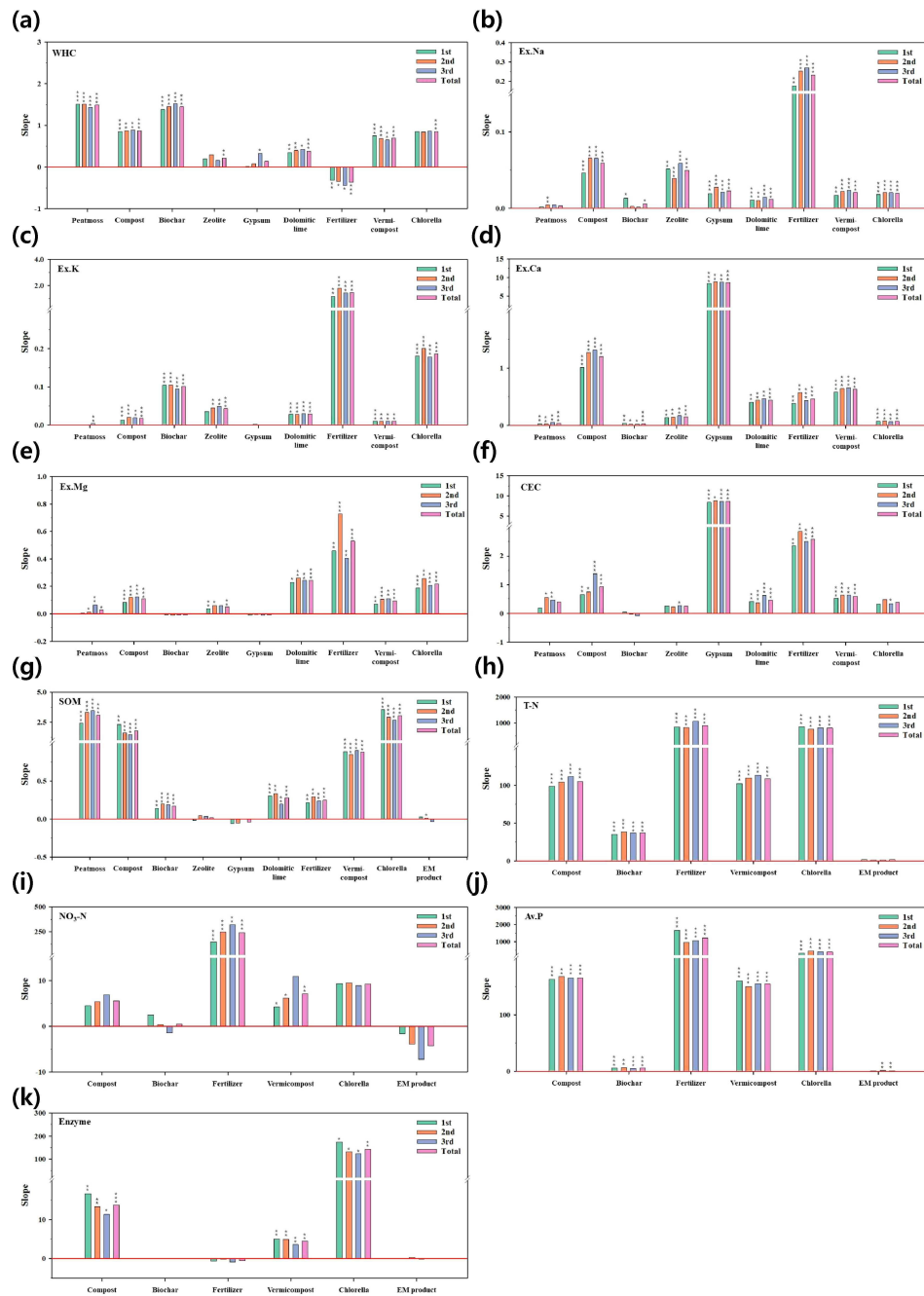
도면20



도면21



도면22



도면23

