

비소로 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구

황정성^{1*} · 최상일¹ · 장 민²

¹명운대학교 환경공학과

²미국 위스콘신 매디슨대학교 토목환경공학과

Application of Soil Washing Technology for Arsenic Contaminated Soil

Jung-Sung Hwang^{1*} · Sang-il Choi¹ · Min Jang²

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison

ABSTRACT

Several tests were conducted to optimize design parameters of soil washing technique for arsenic contaminated tailings and soils. Arsenic contaminated tailings and soils have been sampled from the N mine, Kwangwondo and the K mine, Kyung-sangbukdo, respectively. According to the result of sequential extraction procedure, total arsenic concentrations were $21,028 \pm 190$, 443 ± 7 , and 37 ± 3 mg/kg, for mine tailings, dry field, and river sedimentary soil, respectively. The subtotal of weakly bonded and easily releasable arsenic concentrations which were $2,284 \pm 100$ (10.9%), 151 ± 5 (34.0%), 15 ± 3 (39.5%)mg/kg for mine tailings, dry field, and river sedimentary soil, respectively. Kinetics of arsenic extraction using NaOH showed that arsenic was extracted more than 90% after 6 hours for all samples. The optimized concentration of NaOH were 200 mM for all samples while the optimized dilution ratio were different to have 1:10 (mine tailings) and 1:5 (dry field, river sedimentary soil), respectively. Results of sequential soil washing tests using NaOH showed that arsenic concentrations obtained by Korean Standard Test Procedure were decreased to meet the regulation for both river sedimentary soil and dry field while they were not decreased largely for mine tailings, even though NaOH had much higher efficiencies of arsenic extraction than other extractants.

Key words : arsenic, soil washing, NaOH, sequential extraction method, sequential soil washing

요 약 문

비소로 오염된 토양에 대해 토양세척기법을 적용하기 위한 최적의 운전조건을 도출하고자 실험을 수행하였다. 대상시료는 강원도 N광산의 광미와 경상북도 K광산 하류의 밭 토양과 하천퇴적 토양을 선정하였다. 연속추출법 실험 결과, 비소의 총합량은 $21,028 \pm 190$ (광미), 443 ± 7 (밭 토양), 37 ± 3 (하천퇴적 토양)mg/kg으로 존재하였으며, 결합력이 약하고 쉽게 용출 가능한 비소의 농도는 최초 4단계 연속추출에 의한 총량으로 $2,284 \pm 100$ [광미(10.9%)], 151 ± 5 [밭 토양(34.0%)], 15 ± 3 [하천퇴적 토양(39.5%)]mg/kg으로 나타났다. 수산화나트륨을 이용한 시간에 따른 용출 실험 결과, 3가지 토양 모두 적용농도(50, 100 mM)에서 6시간 이후부터 90%이상의 비소 용출 효율을 보였으며, 세척제의 최적 농도는 모든 경우에 대해 200 mM이었고 진탕비는 각각 1:10(광미)과 1:5(밭 토양, 하천퇴적 토양)가 최적 조건이었다. 수산화나트륨에 의한 연속 토양세척 실험 결과, 하천퇴적 토양과 밭 토양은 연속 토양세척에 의해 세척된 토양 내의 잔존 비소 농도가 감소함을 알 수 있었으나, 광미의 경우는 거의 큰 변화가 없었다.

주제어 : 비소, 토양세척기법, 수산화나트륨, 연속추출법, 연속 토양세척

*Corresponding author : jumbback@kw.ac.kr

원고접수일 : 2004. 3. 5 게재승인일 : 2004. 3. 22

질의 및 토의 : 2004. 6. 30 까지

1. 서 론

우리나라에서 토양오염에 대한 사회적 관심이 증가되기 시작한 시기는 1990년대 이후이며, 최근 환경부의 중금속 오염에 대한 법적규제 강화로 휴·폐광산과 중금속 오염 지역 등의 토양오염 문제에 대한 관심이 대두되고 있다.

현재 국내에는 1910년대 이후부터 개발되었던 금속광산 900여개소중, 중금속을 다량 함유한 휴·폐광산이 894개소가 산재하고 있다. 휴·폐광산은 과거 광산활동으로 적절한 조치 없이 방치된 광산폐기물(폐석 및 폐광미)의 유실과 갭구내 유출수에 의하여 지하수, 주변농경지 및 하천토양이 중금속에 의해 오염되고 있다^{1,3)}.

이러한 휴·폐광산의 광산폐기물에는 유해 중금속인 비소, 카드뮴, 구리, 납, 수은, 크롬 등을 다량 함유하고 있다. 특히 비소는 독성이 강한 원소중에 하나이며, 자연계 내에서 무기물인 arsenate[As(V)]와 arsenite[As(III)], 그리고 유기물인 organic arsenic compounds(As-C-)등의 상태로 존재한다.

일반적으로 무기비소는 비산염(산화상태)과 아비산염(환원상태) 형태로 주로 토양과 수 질내에 존재하며, 아비산염은 비산염보다 25~60배 가량 더 유독하다^{4,6)}.

비소에 대한 인간의 주된 노출경로는 비소 오염물질을 포함하는 토양, 물, 음식물 섭취, 비소혼합물의 흡입, 피부 노출 등을 들수 있다. 인체로 유입된 비소에 대한 급성은 피부, 호흡계, 소화기계, 신경계 등 여러 기관에 걸쳐 독성이 나타나며, 심한 자극 증세를 보인다. 만성적인 노출의 경우에는 코뼈에 궤양이나 구멍이 나타나며, 간장의 손상, 혈관축소, 골수에서의 조혈작용 위축 등이 나타나는 것으로 보고되고 있다. 또한 비소가 인체의 폐, 피부 등 여러 기관에서 암을 유발시키는 발암성 물질로 알려져 있으며⁵⁾, 비소의 독성에 대한 영향은 타이완, 칠레, 방글라데시, 몽골리아, 아르헨티아 등과 같이 지하수 오염에 의해 영향을 받은 나라들의 연구를 통하여 알려져 있다⁶⁾. 이와 같이 비소는 심각한 환경오염원으로 부각되고 있으며, 일반적인 처리기술로는 고형화안정화, 매립처리, 토양 객토, 유리화, 식물정화법, 토양세척법 등이 있다^{7,8)}.

본 연구는 비소 처리를 위하여 오염된 토양의 오염부피를 크게 감소시킬 수 있으며, 오염물질 양을 단기간에 줄일 수 있는 측면과 경제성 및 효율성⁹⁾을 고려한 기술로 토양세척기법을 선정하였다. 토양세척기법은 토양내 흡착되어있는 오염물질을 세척제(물, 산, 염기, 계면활성제, 착염 물질 등)와 기계적 마찰력에 의해 용출시키는 기법이다. 세척제로 산을 이용시, 낮은 pH에 의한 이온화 현상으로

인해 토양내 대부분의 중금속들이 용출되어 선택적인 추출 및 제거가 불가피하게 된다. 또한, 착염물질을 이용한 중금속의 용출은 세척시, 토양내에 중금속과 안정된 상태로 착화합물을 형성하게 되어 수용액으로의 분리가 수월하지 않다는 단점이 있다. 수용액 상의 비소는 11 이상의 pH조건에서 금속성 화합물에 흡착이 거의 이루어지지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 pilot 규모의 실험에 대한 예비 실험인 회분식 실험을 통하여 선택적인 비소 추출 및 제거를 위해 이온교환 원리를 이용하기 위한 화학물질인 수산화나트륨을 적용하였다. 또한 비소 오염토양에 대하여 토양세척기법 운전시 경제적인 처리와 세척제에 의하여 용출 가능한 비소의 존재형태를 알아보고자 다양한 추출용매를 이용한 연속추출법(sequential extraction method)을 수행하였다. 이를 바탕으로 토양 세척기법의 가장 중요한 운전조건인 시간과 농도 조건을 최적화 하는데 목적을 두었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 시료채취

실험 대상 시료는 비소 오염 대책기준(가지역: 15 mg/kg, 나지역: 50 mg/kg) 초과 지역인 강원도 N광산의 광미와 경상북도 K광산 하류의 발 토양과 하천퇴적 토양을 선정하였다. 채취 토양 중 입경이 큰 입자 및 협잡물질을 제거한 후, 토양의 균일성을 위하여 표준 체 #20(0.833 mm)을 통과하는 토양만을 실험에 사용하였다. 각 토양의 기초 특성중 pH, 토양입자 밀도(particle density), 유효경(effective size D₁₀), 균등계수(uniformity coefficient), 유기물 함량(organic content)은 토양화학분석법에 의하여 수행하였으며,

Table 1. The Characteristics of the soil

Property	Measurement		
	Mine Tailings	Dry Field	River Sedimentary Soil
pH	2.50	6.18	6.66
particle density (g/cm ³)	1.82	1.67	1.82
effective size (D ₁₀)	0.33	0.34	0.26
uniformity coefficient (D ₆₀ /D ₁₀)	6.96	2.65	2.31
organic content (%)	3.3	1.0	2.2
CEC (meq/100g)	21.3	8.2	14.2

Table 2. Sequential Extraction Scheme for Fractionation of Soil-Fixed Arsenic

Step	Fraction	Extraction procedure
1	soluble	0.25 M KCl (2h)
2	adsorbed	0.1 M Na ₂ HPO ₄ (pH 8, 20h)
3	carbonate	1 M sodium acetate (pH 5, 1+4 h), then 0.1 M Na ₂ HPO ₄ (pH 8, 20 h)
4	soil organic matter	5% NaOCl (pH 9.5, 0.5h boil, repeated once)
5	easily reducible oxides	0.1M NH ₂ OH (pH 2, 0.5 h) followed by 0.1 M KOH (20 h)
6	amorphous oxides	0.25M NH ₂ OH/HCl (0.5 h at 50°C) followed by 0.1M KOH (20 h)
7	crystalline minerals	aqua regia (HCl + HNO ₃)

양이온 치환용량(cation exchange capacity, CEC)은 EPA Method 9080[1986]에 의하여 수행하였다. 토양의 전반적인 기초 특성은 Table 1에 나타내었다. 광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양의 초기 비소 오염농도는 토양오염공정시험법에 의거하여 측정하였으며, 각각 984±16, 141±4, 17±1 mg/kg임을 알 수 있었다.

2.2. 연속추출법에 의한 토양내 비소의 존재 특성 파악

광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양에 대하여 비소 제거시 효율성 및 경제적 처리를 위해 비소 존재 특성을 총 7단계의 연속추출법(sequential extraction method)에 의하여 수행하였다. 또한 실험의 정확도를 위하여 중금속에 대한 전용출법인 EPA Method 3050B를 3가지 토양에 대하여 수행하였다. 일반적으로 EPA Method 3050B는 7단계에 수행되는 aqua regia에 비하여 10~30%정도 더 용출이 되는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 각 단계별 실험방법은 다음과 같으며, Table 2에 요약 정리하였다.

Step 1: 0.25M KCl을 이용한 “soluble fraction”의 추출
토양 2.5 g을 250 ml 삼각플라스크에 취하여 제조된 0.25 M의 KCl을 25 ml 넣은 후, 2시간 동안 교반 하였다.

Step 2: 0.1M Na₂HPO₄(pH8)을 이용한 “adsorbed fraction”의 추출

Step 1의 토양에 0.1M Na₂HPO₄ 25 ml를 넣은 후, 20시간 동안 교반 하였다.

Step 3: 1 M sodium acetate(pH5)을 이용한 “carbonate fraction”의 추출

Step 2의 토양에 1 M sodium acetate 25 ml를 넣은 후, 5시간 교반 하였다.

3-2. 0.1 M Na₂HPO₄ 25 ml 넣은 후, 20시간 동안 교반 하였다.

Step 4: 5% NaOCl(pH9.5)을 이용한 “soil organic matter fraction”의 추출

Step 3의 토양에 1 M sodium acetate 10 ml를 넣은 후,

온도 70±0.5°C를 유지하며 30분간 가열하였다(1회 반복).

Step 5: 0.1 M NH₂OH(pH2)와 0.1M KOH을 이용한 “easily reducible oxide fraction”의 추출

Step 4의 토양에 NH₂OH 25 ml를 넣은 후 30분간 교반 하였다.

0.1 M KOH를 25 ml 넣은 후 20시간 동안 교반 하였다.

Step 6: 0.25M NH₂OH/HCl을 이용한 “amorphous oxides fraction”의 추출

Step 5의 토양에 0.25 M NH₂OH/HCl 25 ml를 넣은 후, 온도 50±0.5°C를 유지하며 30분간 교반 하였다.

0.1 M KOH를 25 ml 넣은 후 20시간 동안 교반 하였다.

Step 7: HCl/HNO₃를 이용한 “crystalline minerals fraction”의 추출

HCl/HNO₃ = 30 ml/10 ml로 하여 온도 70±0.5°C를 유지하며 1시간 동안 교반 하였다.

총 7단계의 교반 조건은 120 rpm으로 하였으며, 각 단계마다 토양내 잔존하는 비소를 제거하기 위하여 0.25M (mol/L) KCl¹⁰⁾ 20 ml를 넣은 후, 2분간 흔들어 주는 작업을 병행하였다. 시료 채취는 10 ml씩 상등액을 분취 하였으며, 원심분리를 3200rpm에서 20분간 한 후, 여지(0.45 μm)를 통과시킨 여액을 ICP(Model : ICPS-1000VI SHIMADZU)로 분석하였다.

2.3. 회분식 토양세척 실험

회분식 토양세척 실험은 pilot 규모의 실험에 대한 예비 실험으로, 각 실험마다 셰이커를 이용하여 교반된 시료는 10 ml씩 분취한 후 원심분리를 3200rpm에서 20분간 하였으며, 고액 분리된 여액은 토양환경보전법의 기준농도 적합여부 판별을 위해 토양오염공정시험법에서 이용되는 여지(5B, 0.1 mm)를 통과시켜 HNO₃ 1%를 첨가한 후 ICP로 분석하였다.

2.3.1 시간에 따른 용출 실험

각 토양 시료에 대하여 수산화나트륨에 의한 비소 용출

이 평형에 도달하는 시간을 알아 보았다. 세척시간은 토양세척기법 적용시 필요한 주요 운전인자로 시스템의 설계와 효율적인 운전에 중요하다. 중금속 제거에 효율적으로 알려진 염산¹¹⁾ 및 citric acid¹²⁾를 각각 50 mM과 100 mM로 적용하여 세척결과를 수산화나트륨과 비교하였으며 증류수에 의해 용출되는 비소의 양도 알아보았다. 각 시간별(1, 2, 3, 6, 14, 24 hr) 상등액을 10 mL씩 분취하였으며, 실험은 500 mL 삼각 플라스크에 15 g의 토양과 300 mL의 세척용액을 혼합한 후, 온도를 20±0.5°C로 유지하며 300 rpm의 진탕 속도에서 24시간 동안 셰이커를 이용하여 진탕하였다.

2.3.2 최적 농도 선정 실험

수산화나트륨을 농도 50, 200, 300, 500, 750, 1000 mM로 선정하여 세척실험을 실시하였다. 세척후 잔존하는 비소의 농도는 토양오염공정시험방법¹³⁾에 의하여 알아보았다. 250 mL 삼각 플라스크에 10 g의 토양과 수산화나트륨 용액 200 mL를 혼합한 후 온도를 20±0.5°C로 유지하여 300 rpm에서 6시간 동안 진탕하였으며, 상등액을 12 mL씩 분취하였고 분석방법은 위에서 기술한 것과 일치한다.

2.3.3 진탕비 선정 실험

토양세척기법을 효과적으로 적용하기 위해 효율적이며 경제적인 진탕비(토양중량: 세정용액 부피)의 선정은 매우 중요한 변수이다. 최적 농도 선정 실험에서 얻은 최적 농도를 적용하여, 밭 토양과 하천퇴적 토양은 진탕비를 각각 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30의 비로 적용 실험하였고 광미의 경우는 진탕비를 각각 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:50로 하였으며, 온도는 20±0.5°C의 온도로 유지하여 300 rpm에서 6시간 동안 셰이커를 이용하여 진탕하였다.

2.4. 연속 토양세척 실험

2.4.1 수산화나트륨에 의한 연속 토양세척 실험

연속 토양세척 실험은 3가지 토양에 대한 세척효율을 보다 향상시킬 수 있는 방안을 모색하기 위하여 수행하였다. 수산화나트륨 200 mM를 이용하여 각 토양에 대해 최적 진탕비인 1:10, 1:5, 그리고 1:5로 연속 토양세척을 하였다. 6시간 간격으로 연속 토양세척 실험은 총 5회에 걸쳐 수행하였으며, 각 회차에 따라 세척후 잔존하는 비소의 양을 토양오염공정시험방법으로 추출한 후 분석, 비교하였다. 온도를 20±0.5°C로 유지하며 300 rpm에서 6시간 동안 셰이커로 교반하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. 연속추출법에 의한 토양내 비소의 존재 특성 파악

광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양에 대하여 비소의 존재 특성을 알아보기 위한 연속추출법(sequential extraction method) 실험 결과는 Table 3에 제시한 바와 같으며, 연속추출법에 의하여 용출된 비소의 총 양은 각각 21,028±190, 443±7, 그리고 37±3 mg/kg로 광미가 가장 높았다. EPA Method 3050B와 연속추출법에 의하여 용출된 비소의 전 함량을 비교 분석한 결과 광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양의 %오차는 각각 약 13%, 16%, 19%로 연속추출법 실험이 비교적 정확하게 이루어졌음을 알 수 있었다. 연속추출법에 의하여 비소의 분포농도를 보면, 광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양 모두 7단계(crystalline minerals)에 존재하는 비소가 18,53±281(88.1%), 276±1(62.3%), 20±0(53.1%)mg/kg의 농도로 높게 존재하였다. 두 번째로 많은 비소의 함량은 광미와 밭 토양의 경우 4단계(soil organic matter)에서 각각 1,262±75(6.0%)와 55±3 mg/kg(12.4%)로, 하천퇴적

Table 3. Sequential Extraction Concentration for Arsenic in the Soil

Step	Fraction	Mine Tailings		Dry Field		River Sedimentary Soil	
		mg/kg dry soil	%	mg/kg dry soil	%	mg/kg dry soil	%
1	soluble	4±0	0.0	1±0	0.2	3±1	6.9
2	adsorbed	552±0	2.6	46±0	10.5	4±1	11.6
3	carbonate	466±25	2.2	48±2	10.9	5±1	13.7
4	soil organic matter	1,262±75	6.0	55±3	12.4	3±0	7.3
	subtotal	2,284±100	10.9	151±5	34.0	15±3	39.5
5	easily reducible oxides	180±9	0.9	10±1	2.2	2±0	4.6
6	amorphous oxides	32±0	0.2	7±0	1.5	1±0	2.8
7	crystalline minerals	18,532±81	88.1	276±1	62.3	20±0	53.1
	total	21,028±190	100	443±7	100	37±3	100
	EPA Method 3050	24,239		528		46	

토양은 3단계(carbonate)의 비소 함량이 51 mg/kg(13.7%)로 높게 존재하였다. 연속추출법에 의한 단계중 토양과 비소의 결합력이 약하고 쉽게 용출 가능한 특성을 갖는 단계는 4단계까지로 알려져 있다⁶⁾. 따라서 광미, 발 토양, 그리고 하천퇴적 토양내에 용출되기 쉬운 비소의 양은 각각 $2,284 \pm 100(10.9\%)$, $151 \pm 5(34.0\%)$, 그리고 $15 \pm 3(39.5\%)$ mg/kg의 농도로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 따라서, 연속추출법의 결과를 바탕으로 비소의 흡착특성을 파악한다면 비소 제거에 대한 효과적인 처리방법과 경제성을 고려한 세척제의 선정이 보다 수월하고 효과적일 것으로 판단된다.

3.2. 회분식 토양세척 실험

3.2.1 시간에 따른 용출 실험

시간에 따른 용출 실험 결과, 광미는 수산화나트륨이 citric acid나 염산에 비하여 10~20배, 발 토양은 수산화나트륨이 citric acid 보다 약 1.2배정도 우수하였으며, 하천퇴적 토양은 citric acid가 수산화나트륨과 비슷하거나 다소 우수하였다(Fig. 1). 하지만, 하천퇴적 토양의 경우 citric acid와 수산화나트륨의 경제적인 측면을 고려하면 수산화나트륨이 보다 경제적인 것으로 판단된다. 증류수에 의한 비소의 용출량은 12(광미), 14(발 토양), 그리고 6(하천퇴적 토양)mg/kg의 농도로 모든 경우에 대하여 미미한 것으로 나타났다. 광미와 발 토양에 대하여 수산화나트륨의 농도 50 mM과 100 mM의 비소 용출 패턴을 비

교하여 보면, 초기의 용출량이 50 mM 보다 100 mM에서 더 큰 것으로 나타났으며 약 6시간 후에는 비소의 용출량이 거의 일정하였고 90%이상의 용출효과를 보였다. 하천퇴적 토양의 경우에도 약 6시간 이후에는 비소 용출량이 거의 일정하였다.

3.2.2 최적 농도 선정 실험

광미의 경우에는 수산화나트륨의 농도가 100 mM에서 200 mM로 증가됨에 따라 비소의 용출이 급격히 증가되었으며, 그 이상의 농도에서는 용출 효율이 비슷하였다(Fig. 2). 발 토양과 하천퇴적 토양의 경우에도 200 mM일 때 비소 용출이 최대 효율을 보였으나, 수산화나트륨의 농도가 그 이상으로 증가되면 비소 용출 효율이 다소 감소되는 추세를 보였다. 세척후 토양의 잔류비소 농도를 살펴 보면(Fig. 3), 광미의 경우 수산화나트륨 200 mM 적용시 최소값(138 mg/kg)을 보였고, 발 토양과 하천퇴적 토양의 경우에도 200 mM에서 최소값(21 mg/kg, 4 mg/kg)을 나타내었으며 그 이상의 농도에서도 비슷한 값들을 보였다. 따라서, 경제성과 효율성 측면에서 3가지 토양 모두 수산화나트륨 200 mM의 적용이 최적이라고 판단되었다.

3.2.3 진탕비 선정 실험

토양세척기법 적용시 최적의 세척용액 농도와 진탕비를 결정하기 위하여 각 토양에 대한 진탕비를 변화시키며 실

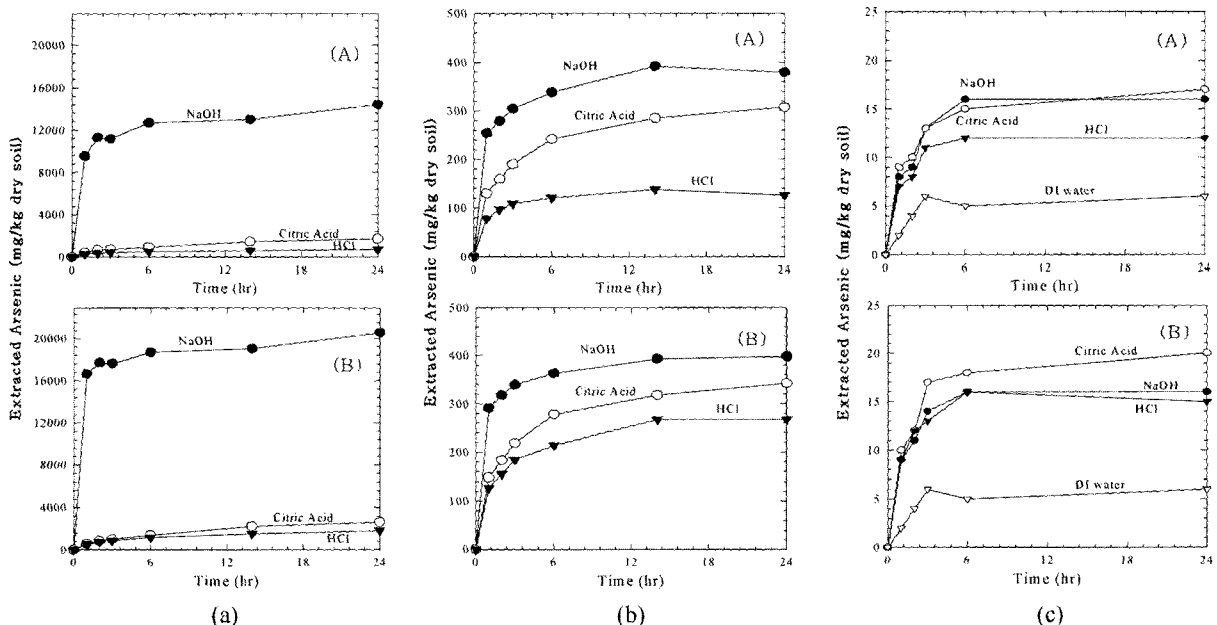


Fig. 1. Arsenic extraction kinetics of arsenic-contaminated soil using NaOH, citric acid, and HCl [mine tailings (a), dry field (b), and river sedimentary soil (c), solution conc. = 50(A), 100(B)mM, dilution ratio = 1: 20, shaking time = 24 hr, temperature = $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, Rpm = 300 rpm].

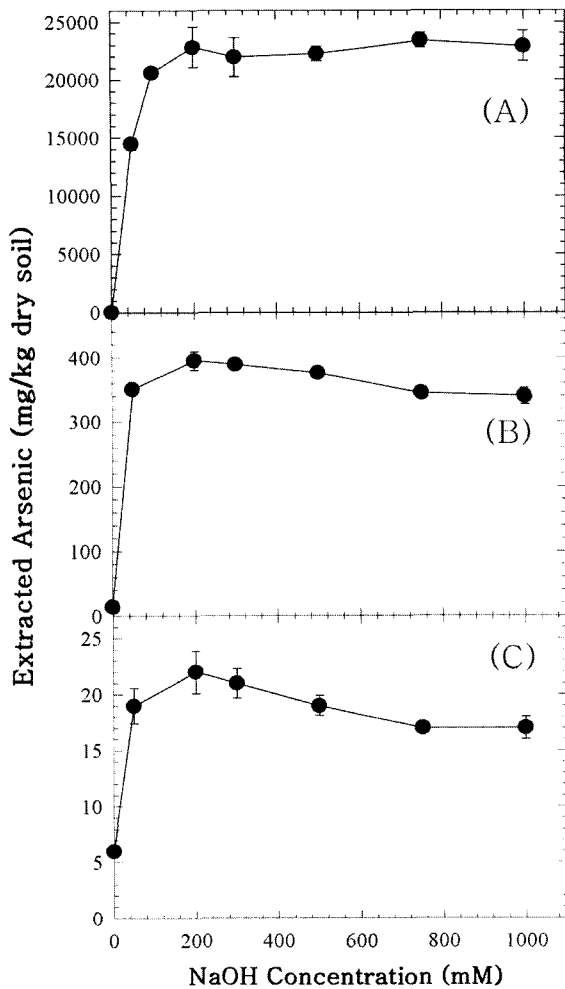


Fig. 2. Arsenic extraction tests of arsenic contaminated soil with various concentrations of NaOH[mine tailings (A), dry field (B), and river sedimentary soil (C), dilution ratio = 1 : 20, shaking time = 6 hr, temperature = 20 ± 0.5°C, Rpm = 300 rpm].

험한 결과, 진탕비가 커짐에 따라 광미는 용출농도의 변화가 일정하였으며, 밭 토양의 경우에는 용출농도가 증가하는 되나 그다지 크지 않았다. 하천퇴적 토양은 진탕비가 커짐에 따라 용출농도가 감소하였다(Fig. 4). 토양세척시 진탕비가 크면 많은 양의 세척용액이 소요되어 경제성이 낮아지므로, 오염토양에 대한 토양세척장치 운전시 원활한 운전관리를 위해 최적의 세척용액 진탕비를 결정하는 것이 무엇보다 중요하다. 따라서 광미, 밭 토양, 그리고 하천퇴적 토양에 대해 펌프의 손실 방지 및 효율성과 경제적인 측면을 고려한 진탕비는 각각 1:10, 1:5, 그리고 1:5가 적합하였다.

3.3. 연속 토양세척 실험

3.3.1 수산화나트륨에 의한 연속 토양세척 실험

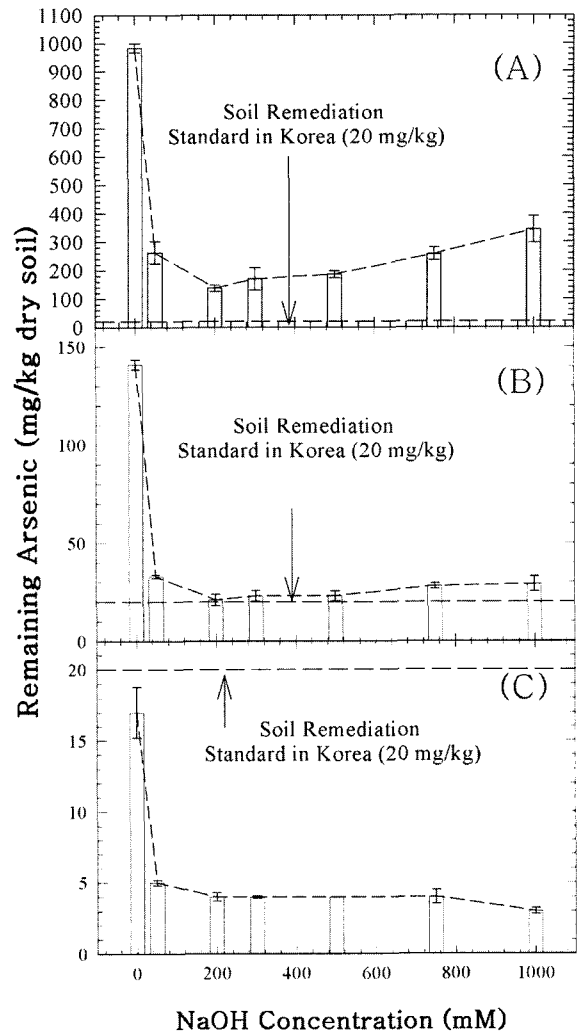


Fig. 3. Remaining arsenic tests of arsenic contaminated soil washed with various concentrations of NaOH[test = Korean Standard Test Methods for Soil, mine tailings (A), dry field (B), and river sedimentary soil (C), dilution ratio = 1:5, shaking time = 30 min, temperature = 30 ± 0.5°C, solution = HCl(1N)].

수산화나트륨에 의한 연속 토양세척 실험 결과(Fig. 5), 광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양에 대하여 토양오염공정시험 방법을 이용한 초기 비소 오염농도를 바탕으로 3가지 토양에 대한 1차 세척시 각각 104, 29, 그리고 3 mg/kg로 감소하여 약 90, 80, 82%의 제거효율을 보였으며, 광미는 총 5차까지 세척한 결과 잔존하는 비소의 농도는 거의 일정하였다. 밭 토양의 경우에는 3차 세척후 비소의 농도가 토양환경보전법의 우려기준 나지역(20 mg/kg)에 만족되는 농도(18 mg/kg)를 보였으며, 총 5차 세척후의 농도가 8 mg/kg로 우려기준 가지역(6 mg/kg)에 가까운 농도(6mg/mg)로 94%가 세척되었다. 하천퇴적 토양은 1차 세척후 농도가 우려기준 가지역의 농도에 적합한 농도(약 3 mg/kg)로

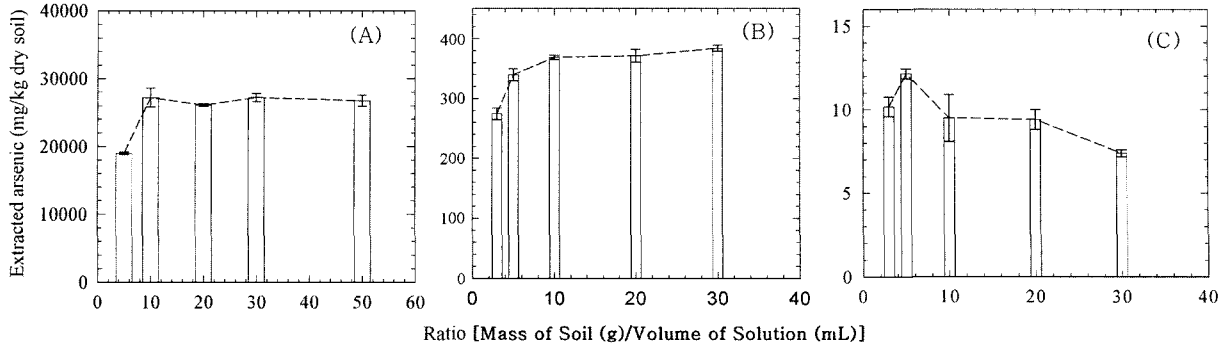


Fig. 4. Ratio effect on the soil washing with NaOH [mine tailings (A), dry field (B), river sedimentary soil (C), dilution ratio = (A) - 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:50, (B)&(C) - 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, shaking time = 6hr, temperature = 20 ± 0.5°C, Rpm = 300 rpm, NaOH conc. = 200 mM].

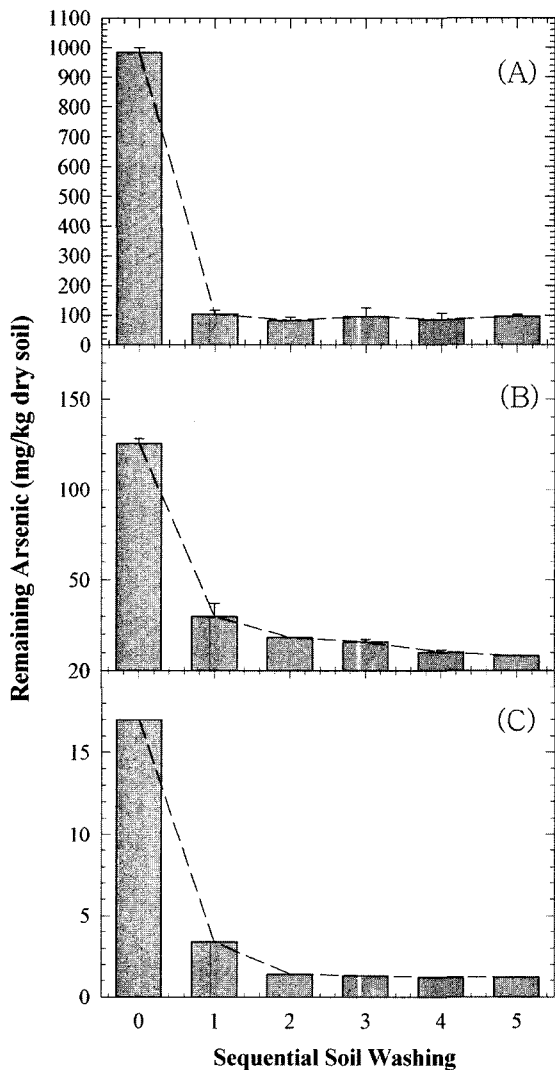


Fig. 5. Sequential soil washing of arsenic-contaminated soil using NaOH at 200 mM [mine tailings (A), dry field (B), river sedimentary soil (C), dilution ratios = (A) - 1:10, (B)&(C) - 1:5, shaking time = 6 hr, temperature = 20 ± 0.5°C, Rpm = 300 rpm, sequential soil washing = 5 times].

존재하였으며, 총 5차 세척후의 농도는 약 1 mg/kg 로 94%가 세척 되었다. 위의 실험결과를 종합해 보면, 광미는 총 5차 연속 토양세척한 결과 90~92%의 처리효율은 보여지나, 토양환경보전법의 기준에는 적합하지 않았다. 이는 광미가 미세토양으로 존재하여 비표면적이 크기 때문에 비소가 다량 흡착되어 있는 영향과 단계적 추출법에 의한 결과(Table 3)에서 보여지는 바와 같이 대부분의 비소가 가장 용출되기 어려운 부분(crystalline minerals)에 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 밭 토양의 경우에는 우려기준 나지역에 적합하였으며, 총 5차 연속 토양세척한 결과 우려기준 가지역에 근접한 농도를 보였다. 하천퇴적 토양은 1차 세척시 우려기준 가지역에 적합한 토양임을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양에 대하여 연속추출법에 의한 비소 존재 특성을 알아본 결과, 3가지 토양에 대한 총함량은 21.028±190, 443±7, 37±3 mg/kg으로 광미에 존재하는 비소가 가장 많았으며, 토양내에 용출되기 쉬운 비소의 양은 2,284±100(10.9%), 151±5(34.0%), 15±3(39.5%)mg/kg로 존재하고 있음을 알 수 있었다.
2. 3가지 토양에 대하여 시간에 따른 비소 용출 실험 결과, 6시간 이후 거의 일정한 비소 용출량을 보였으며 이때 비소의 용출량은 90%이상이 됨을 알 수 있었다.
3. 최적 농도 선정 및 진탕비 결정 실험 결과, 광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양에 대하여 효율성과 경제적인 측면을 고려한 최적의 토양세척 조건은 농도 200 mM에서 진탕비를 1:10(광미), 1:5(밭 토양, 하천퇴적 토양)로 하여 운전하는 것이 적합하다고 판단되었다.
4. 수산화나트륨에 의하여 연속 토양세척(총 5차)한 실

험 결과, 하천퇴적 토양은 1차 세척후 우려기준 가지역에 적합하였으며, 총 5차 세척시 1 mg/kg dry soil의 농도로 약 94%가 세척됨을 알 수 있었다. 밭 토양의 경우, 3차세척시 우려기준 나지역 에 적합하였으며, 총 5차 세척시 8 mg/kg dry soil의 농도가 됨을 알 수 있었다. 광미의 경우에는 총 5차 세척 효율이 90~92%였으며, 세척후 잔존하는 비소의 양은 83~100 mg/kg dry soil으로 거의 일정하였다. 광미의 경우 처리 효율성이 적은 것은 용출이 잘 되지 않은 crystalline minerals에 존재하는 비소의 양이 다량 인 점과 미세토양사의 양이 많은 이유로 판단되었다.

위의 결과를 종합해 보면, 비소로 오염된 3가지 토양에 대한 수산화나트륨의 적용성은 매우 우수함을 알 수 있었다. 특히 하천퇴적 토양과 밭 토양의 경우 그 적용성이 다른 세척제에 비하여 매우 우수하지만, 비소의 농도가 고농도인 광미의 경우에는 비소의 처리효율이 다른 세척제에 비해 상대적으로 월등하였으나, 잔류하는 비소의 양이 토양환경보전법상의 기준치를 초과하므로 후속 처리공정에 대한 방안이 필요하다고 판단되었다.

사 사

본 연구는 2003년도 환경부의 차세대핵심환경기술개발 사업 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 박용하, 윤서성, 방상원, 김미정, 양재의, 이양희, 토양오염지역의 관리 및 복원방안 I, 한국환경정책평가연구원 연구보고서(RE-07) (2002).
2. 환경부, 폐금속광산 토양오염실태 정밀조사(2003).
3. 양재규, 이성일, 유대환, 권혁기, 성준용, 조주환, "Iron-Coated Sand의 독성 3가 비소 흡착성능", 대한환경공학회지, **25**(7), pp. 853-859 (2003).
4. Kim, M.J., Ahn, K.H., and Jung, Y.J., "Distribution of inor-

- ganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea", *Chemosphere*, **49**, pp. 307-312 (2002).
5. 이효민, 윤은경, 최시내, 박송자, 황경엽, 조성용, 김선태, "폐광산 지역의 비소오염에 대한 복원목표 설정-미래 토지용도를 고려한 접근방법-", 한국토양환경학회지, **3**(2), pp. 13-29 (1998).
5. Tye, A.M., Young, S.D., Crout, N.M.J., Zhang, H., Preston, S., Bailey, E.H., Davison, W., McGrath, S.P., Paton, G.I., and Killham, K., "Predicting arsenic solubility in contaminated soils using isotopic dilution techniques", *Environmental Science and Technology*, **36**, pp. 982-988 (2002).
6. Kim, J.Y., Davis, A.P., and Kim, K.W., "Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron", *Environmental Science and Technology*, **37**, pp. 189-195 (2003)
7. Tokunaga, S., and Hakuta, T., "Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil", *Chemosphere*, **46**, pp. 31-38 (2002).
8. U.S. Environmental Protection Agency, "Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water", EPA/542/R/02/004, (2002).
9. 고일원, 이광표, 이철효, 김경웅, "비소 오염 토양, 하천 퇴적물 및 광미의 복원을 위한 토양 세척 공정 개발에 대한 연구", 2003년 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, 한국지하수토양환경학회, pp. 318-321 (2003).
10. Tokunaga, T.k., Lipton, D.S., Benson, S.M., Yee, A.W., Oldfather, J.M., Duckart, E.C., Johannis, P.W., and Halvorsen, K. E., "Soil Selenium Fractionation, Depth Profiles and Time Trends in a Vegetated Site at Kesterson Reservoir", *Water, Air, and Soil Pollution*, **58**, pp. 31-41 (1991).
11. Benschoten, B.J.V., Reed, B.E., Matsumoto, M.R., and McGrvey, P.J., "Metal Removal by Soil Washing for an Iron Oxide Coated Sandy Soil", *Water Environment Reserach*, **66**(2), pp. 168-174 (1994).
12. 정동철, 이지희, 최상일, "중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구", 한국토양환경학회지, **2**(2), pp. 53-60 (1997).
13. 환경부, 토양오염공정시험방법, pp. 160 (2002).