

## 영가철(Zerovalent Iron)과 제강슬래그를 이용한 비소(V) 및 록살슨(Roxarsone) 오염토양의 비소 안정화 효율 평가

### Stabilization of As (arsenic(V) or roxarsone) Contaminated Soils using Zerovalent Iron and Basic Oxygen Furnace Slag

임정은 · 김권래\* · 이상수 · 권오경\*\* · 양재의 · 옥용식<sup>†</sup>

Jung-Eun Lim · Kwon-Rae Kim\* · Sang Soo Lee · Oh-Kyung Kwon\*\* · Jae E Yang · Yong Sik Ok<sup>†</sup>

강원대학교 바이오자원환경학과, \*고려대학교 환경생태공학부, \*\*국립농업과학원

Department of Biological Environment, Kangwon National University

\*Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University

\*\*National Academy of Agricultural Science

(2010년 1월 13일 접수, 2010년 6월 25일 채택)

**ABSTRACT** : The objective of this study was to evaluate the efficiency of zerovalent iron and basic oxygen furnace slag on arsenic stabilization in soils. For this, arsenic (V) contaminated soil and roxarsone contaminated soil were incubated after incorporation with zerovalent iron (ZVI) or basic oxygen furnace slag (BOFS) at four different levels (0%, 1%, 3%, and 5%) for 30 days and then the residual concentrations of arsenic were analysed following extraction with aqua regia, 1N HCl and 0.01 M CaCl<sub>2</sub>. The total concentration of arsenic was 2,285 mg/kg in the As(V) contaminated soil and 6.5 mg/kg in the roxarsone contaminated soil. 1 N HCl extractable arsenic concentration in the As(V) contaminated soil was initially 1,351 mg/kg and this was significantly declined by 713~1,034 mg/kg following incubation with ZVI while BOFS treatment showed no effect on the stabilization of inorganic arsenate except 5% treatment which showed around 100 mg/kg reduction in 1N HCl extractable arsenic. Similarly, in the roxarsone contaminated soil 1N HCl extractable concentration of arsenic was reduced from 3.13 mg/kg to 0.69 mg/kg with ZVI treatment increased from 1% to 5% while BOFS treatment did not lead to any statistically significant reduction. Available (0.01M CaCl<sub>2</sub> extractable) arsenic was initially 0.85 mg/kg in the As(V) contaminated soil and this declined by 0.79 mg/kg following incorporation with 5% ZVI, which accounted for more than 90% of the available As in the control. When As(V)-contaminated soil was treated with BOFS, the available arsenic was increased due to competing effect of the phosphate originated from BOFS with arsenate for the adsorption sites. For the roxarsone contaminated soil, the greater the treatment of ZVI or BOFS, the lower the available arsenic concentration although it was still higher than that of the control.

**Key Words** : Stabilization, Zerovalent iron, Basic oxygen furnace slag, Arsenic, soil quality

**요약** : 다양한 오염원을 통해 토양에 유입된 비소는 작물을 통해 인체로 전이되어 심각한 질환을 유발한다. 특히 가금류 사료에 첨가되는 록살슨(roxarsone)의 경우 퇴비 중에 포함되어 토양으로 유입되면 독성이 강한 무기비소로 변환된다. 본 연구에서는 비소 오염토양의 안정화 공법 적용을 위해 산업부산물인 영가철과 제강슬래그를 투입하여 토양 내 비소의 안정화 연구를 수행하였다. 비소(무기비소)와 록살슨(유기비소)으로 오염된 토양에 영가철 및 제강슬래그를 0%(w/w), 1%(w/w), 3%(w/w), 5%(w/w) 처리하고 30일 간 반응시킨 후 비소의 저감정도를 살펴본 결과 왕수추출에 의한 비소의 총함량은 무처리구에서 비소 오염토양이 2,285 mg/kg, 록살슨 오염토양이 6.5 mg/kg으로 나타났다. 1 N HCl 가용성 비소는 비소 오염토양의 무처리구가 1,351 mg/kg, 영가철 처리구가 713~1,034 mg/kg로 무처리구 대비 최대 40% 이상 감소하였다. 제강슬래그 처리구의 경우 1 N HCl 가용성 비소농도가 소폭으로 감소하였으며 5% 처리구(1,245 mg/kg)에서 통계적으로 유의성 있는 감소효과가 나타났다. 록살슨 오염토양에서는 영가철 1~5% 처리 시 비소의 농도가 0.69~3.13 mg/kg으로 처리 간에 유의성 있게 감소하는 경향을 나타내었으며 제강슬래그의 처리는 통계적으로 유의성 있는 감소효과는 발생하지 않았다. 특히 록살슨 오염토양은 영가철과 제강슬래그 처리 시 검출되는 비소의 양이 무처리구보다 증가하는 것으로 나타나 유기비소인 록살슨이 무기비소로 변환되는 과정에서 영가철과 제강슬래그가 영향을 끼친 것으로 판단되었다. 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 에 의한 추출(유효태 비소) 결과 비소오염토양의 무처리구 유효태 비소농도는 0.85 mg/kg, 영가철 5% 처리구에서 0.06 mg/kg 로 무처리구 대비 90% 이상 감소하였다. 비소오염토양에 대한 제강슬래그 처리에서는 제강슬래그에 함유된 인과 토양 내 비소가 경쟁하면서 처리량이 증가함에 따라 비소농도가 증가하였다. 록살슨 오염토양의 경우 영가철과 제강슬래그 처리량 증가에 따라 비소의 농도가 감소하였으나 무처리구에 비하여 비소가 높게 검출되었다. 이는 토양에 투입된 영가철과 제강슬래그가 유기비소에서 무기비소로의 변환과정에 영향을 준 것으로 판단된다. 특히 토양 내 인산과 비소는 철에 대해서 경쟁반응을 하는데 이는 영가철 처리 시 검출되는 비소농도에 영향을 미친 것으로 판단되었다.

**주제어** : 안정화, 영가철, 제강슬래그, 비소, 토양질

<sup>†</sup>Corresponding author : E-mail : soilok@kangwon.ac.kr TEL : 033-250-6443 FAX : 033-241-6640

## 1. 서론

비소(arsenic)는 원자번호 33번의 준금속(metalloid) 원소로 토양환경에서 pH 및 산화환원 전위에 따라 다양한 존재형태를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 비소는 자연환경에서 무기비소(inorganic arsenic)와 유기비소(organic arsenic)의 형태로 존재하는데 지하수 및 지표수에서 대부분의 비소는 무기비소인 As(V)(arsenate)와 As(III)(arsenite)로 존재하게 된다.<sup>2)</sup> 일반적으로 무기비소는 유기비소에 비해 독성이 높으며 As(III)가 As(V)에 비해 독성이 높고 이동성이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

자연환경 중으로 방출된 비소는 지하수와 지표수를 오염시키며, 토양에 존재하는 비소는 작물을 통해 인체로 전이된다.<sup>4,5)</sup> 특히 방글라데시 및 인도 벵갈 지역의 경우 상당수의 주민들이 비소를 함유한 지하수를 음용수와 생활용수로 사용하고 있어 고질적인 비소중(arsenicosis)으로 고통을 받고 있는 실정이다.<sup>6,7)</sup> 이에 따라 세계보건기구(WHO) 및 유럽연합(EU)은 비소의 음용수 기준을 10 µg/L로 규정하였고,<sup>8)</sup> 미국 환경청(EUSEPA)에서도 2001년 음용수 중 비소의 허용기준치를 50 µg/L에서 10 µg/L 수준으로 강화하여 2002년부터 적용하고 있다.<sup>9)</sup>

비소의 오염은 광산지역 유출수, 비소를 포함한 살충제와 제초제의 사용, 산업폐수, 화학폐기물의 처리 등을 통해 발생하게 된다.<sup>10)</sup> 특히 1940년대 후반 이후 가금류의 성장촉진, 기생충 예방 등을 위해 사료 첨가용으로 사용한 록살손(Roxarsone, 3-nitro-4-hydroxyphenylarsonic acid, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>AsNO<sub>6</sub>)은 유기비소를 함유하고 있는데 가금류의 체내에 흡수된 후 배설에 의해 체외로 방출되며 이때 록살손이 함유된 배설물은 자연계로 유입되어 여러 가지 환경 문제를 일으키는 것으로 보고되었다.<sup>11,12)</sup> 특히 록살손에 함유된 유기비소는 토양환경 중에서 무기비소인 As(V)로 변환될 수 있기 때문에 이를 저감하기 위한 정화 기술의 개발이 요구된다.<sup>13)</sup>

비소로 인한 환경 문제를 해결하기 위해 다양한 물리화학적 처리 기술이 개발되어 왔다. 미국의 경우에는 고형화/안정화(solidification/stabilization), 유리화(vitrification), 토양세척/산 추출(soil washing/acid extraction), 건식법(pyrometallurgical recovery), 원위치 토양세정(in situ soil flushing), 동전기법(electrokinetics), 식물정화법(phytoremediation), 생물학적 처리(biological treatment) 등이 비소 오염토양의 처리기술로 사용되었다.<sup>14)</sup>

한편 국내의 경우에는 비소 오염토양의 정화 기술로 차수벽 설치 및 복토, 고형화/안정화, 토양세척, 식물정화 등이

적용되었다.<sup>15)</sup> 이 중 안정화기술은 오염물질의 용해성, 유동성 또는 독성형태를 최소화하기 위해 폐기물을 변형(modification) 시키는 방법으로,<sup>16)</sup> 중금속으로 오염된 지역에 적용 시 타 기술에 비하여 처리효과가 높고 비용 또한 저렴한 장점이 있다.<sup>17)</sup>

미국의 경우 1982년부터 2005년까지 실시된 오염정화 프로젝트 가운데 금속과 준금속(metals and metalloids)의 처리에 있어서 전체 229개 프로젝트의 78.6%인 180개 지역이 고형화/안정화 기술로 실시된 바 있다. 또한 국내에서 토양 내 비소 제거를 위해 많이 이용되는 토양세척의 경우 미국에서는 단 2개의 지역에서만 수행되었다는 점은 주목할 만한 부분이다.<sup>18,19)</sup> 현재까지 국내의 경우 고형화/안정화 기술을 광산 인근 지역 농경지의 복원에 적용한 사례는 극히 드문 실정이다.<sup>18)</sup> 이에 본 연구에서는 국내에 상대적으로 시급한 비소 오염토양의 복원기술을 개발하기 위해 다양한 개량제를 이용한 안정화 방법의 적용 가능성을 평가하였다.

비소의 안정화를 위한 물질 중 가장 많이 연구된 물질은 Fe 함유물질로<sup>20)</sup> 최근에는 비용이 저렴하고 독성을 유발하지 않는 영가철(zerovalent iron)이 많이 이용되고 있다. 특히 영가철의 경우 산업 활동을 통해 발생된 다량의 철 부산물을 원재료로 활용할 수 있는 장점이 있어 그 활용성이 높다.<sup>1)</sup> 이와 함께 제강슬래그(BOF slag, basic oxygen furnace slag)는 철 생산과정의 부산물로 철 생산 1 톤(ton) 당 약 150 kg 정도가 발생하고 있어 향후 이의 효율적인 이용방안에 대한 연구가 필요한 실정이다.<sup>21)</sup>

Kumpiene 등<sup>20)</sup>에 의하면 철 산화물뿐만 아니라 알루미늄 산화물, 망간 산화물, 알칼리물질 등도 비소와의 흡착에 기여를 하는 것으로 알려져 있다. 또한 제강슬래그는 토양 pH의 개선, Ca 및 Mg의 공급을 위한 개량제로 이용가능성이 높다고 알려져 있으며, 임 등<sup>22)</sup>의 연구에 의하면 제강슬래그, 석회석, 백운석의 비교실험에서 제강슬래그가 다른 토양 개량제와 유사한 효과를 나타내는 것으로 보고한 바 있다.

본 연구에서는 무기비소로 오염된 토양과 유기비소인 록살손으로 오염된 토양에 대하여 영가철과 제강슬래그를 적용하여 각각의 물질 처리에 의한 비소의 용출 저감효과와 사용량에 따른 효율성을 살펴봄으로써 향후 비소로 오염된 토양에 대한 안정화 기술의 적용가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 영가철 및 제강슬래그

본 연구에 사용된 영가철은 분말형태의 화학제품을 사용하였으며, 제강슬래그는 미방산업의 제강슬래그를 수거하여 분쇄 후 사용하였다. 사용된 영가철과 제강슬래그는 SEM-EDS(Hitachi S-4300, Japan)를 이용하여 표면의 물리적 특성 및 화학적 조성을 관찰하였다.

## 2.2. 오염토양

실험에 사용된 비소 오염토양은 강원도 홍천군에 위치한 화전대명광산 주변의 농경지(밭)에서 채취하여 실험실로 운반한 뒤 풍건 후 2 mm 이하의 토양을 사용하였다. 록살슨 오염토양은 본 연구에서 인위적으로 제조하였으며 Ok 등<sup>23)</sup>의 방법에 준하여 제조하였다. 비오염 토양은 강원대학교 주변 산림토를 채취하여 풍건한 후 2 mm 이하로 체거름한 뒤 록살슨(Roxarsone, 97.5%, Dr. Ehrenstorfer GmbH) 용액을 조제하여 토양이 20 mg · roxarsone/kg · soil 수준으로 오염되도록 처리한 후 균일하게 섞고 실온에서 풍건하여 사용하였다.

## 2.3. 향온배양실험

비소와 록살슨으로 오염된 토양을 용기에 적량 담은 후 처리제인 영가철과 제강슬래그를 각각 0%(w/w), 1%(w/w), 3%(w/w), 5%(w/w)의 수준으로 투입하여 균일하게 혼합하였다. 이후 토양 내에서 처리제와 비소, 록살슨의 반응을 촉진하기 위해 증류수를 일정한 간격으로 투여하여 수분을 유지시켰다. 처리 30일 후에는 시료를 채취하여 처리제 투입 후의 토양 내 비소 농도 변화를 측정하였다. 또한 처리제 투입 후 토양의 물리화학적 특성 분석을 위해 토양 및 식물체 분석법에 준하여 분석을 실시하였다.<sup>24)</sup>

## 2.4. 비소의 추출(0.01M CaCl<sub>2</sub>, 1N HCl, Aqua regia)

0.01 M CaCl<sub>2</sub> 추출은 유효태 추출 방법으로 토양 4 g을 centrifuge tube에 넣고 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 40 mL을 가하여 30 rpm으로 2시간 교반 후 3000G에서 원심분리한 뒤 그 상등액을 분석에 사용하였다.<sup>25)</sup> 비소에 대한 국내 토양오염공정시험방법인 1N HCl 추출은 토양 10 g에 1 N HCl 50 mL을 가하고 30°C 100 rpm에서 30분간 교반한 후 Whatman No. 42 여과지로 거른 후 여과액을 분석에 사용하였다.<sup>26)</sup> 공시시료 중 총 비소 함량은 왕수(aqua regia)에 의한 추출로 토양 3 g을 pyrex digestion tube에 취하고 28 mL의 왕수(37% HCl : 70% HNO<sub>3</sub> = 3:1)를 가한 뒤 실온에서 16시간 동안 반응시켰다. 16시간 뒤 환류장치를 갖춘 Block digester에서 2시간 동안 130°C로 가열한 후 방냉시킨 시료를 Whatman No. 41로 여과하고 그

여과액을 0.5 M HNO<sub>3</sub>로 100 mL까지 희석(표선)하여 분석에 사용하였다.<sup>27)</sup> 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, 1 N-HCl, 왕수로 추출한 용액의 비소는 수소화물발생장치(Hydride generator)가 장착된 유도결합 플라즈마 발광 광도계(ICP-OES, GBC Integra dual, Australia)를 이용하여 분석하였다.

## 2.5. 통계처리

분석 결과는 SAS 9.1 version을 이용하여 ANOVA 검정을 실시하였다.<sup>28)</sup> ANOVA 검정은 각 처리구 내에서 영가철과 제강슬래그의 투입량별(0%, 1%, 3%, 5%) 3반복 시료에 대한 비소 농도의 평균값을 산출하고 투입량 간의 유의성(P<0.05)을 검정하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1. 영가철 및 제강슬래그 특성

SEM-EDS를 이용하여 영가철과 제강슬래그의 특성분석을 실시하였다. 분석결과 영가철의 표면은 매끄러운 반면 제강슬래그는 다소 거친 표면을 나타내었다(Fig. 1, Fig. 2). EDS를 통한 표면의 원소분석 결과에서는 영가철은 대부분이 Fe로 구성되어 있는 것을 알 수 있었으며 소량의 O가 포함되어 있었다. 반면 제강슬래그는 Ca 및 Fe를 주성분으로 하였으며 그 외에도 Mg, Al, P, Si 등으로 구성되어 있었다(Fig. 2). 구 등<sup>29)</sup>의 연구결과에서도 제강슬래그는 CaO, SiO<sub>2</sub> 및 철분(Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 주성분이었고 그 외에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 함유됨이 보고된 바 있어 본 연구에 사용된 제강슬래그의 분석결과와 일치함을 알 수 있었다.

## 3.2. 왕수 추출 및 1 N HCl 추출 비소함량

비소 오염토양의 무처리구에 대한 비소의 총 함량은 2,285 mg/kg로 나타났다(Fig. 3). 비소를 포함하는 자연 암석 중에 비소가 1~40 mg/kg 정도로 존재하는 것을 감안한다면 본 연구에 사용된 공시토양은 상당한 수준의 비소로 오염된 것으로 판단되었다.<sup>3)</sup> 반면 록살슨 오염토양의 경우 무처리구에서 비소의 총 함량이 6.5 mg/kg으로 나타났다. 이 결과는 록살슨(분자량: 263.04) 분자에 포함된 비소(원자량: 74.92)의 함량이 약 28.5%임을 감안할 때 록살슨 20 mg/kg의 처리는 비소 5.7 mg/kg이므로 록살슨 오염토양의 비소 총 함량인 6.5 mg/kg은 자연함유량(1~40 mg/kg) 등을 고려할 때 적절한 농도인 것으로 판단되었다. 이와 유사하게 Blakley 등<sup>30)</sup>도 록살슨 133 mg/kg이 비소로는 38 mg/kg

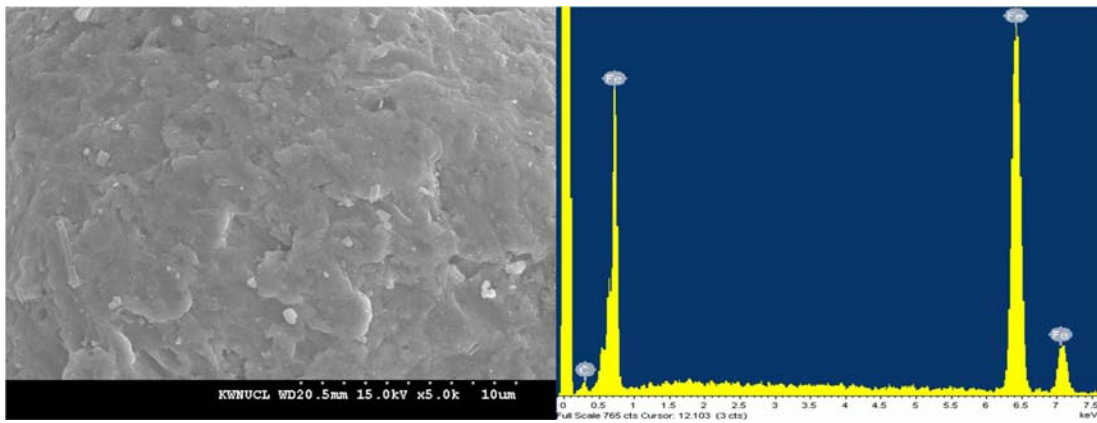


Fig. 1. SEM-EDS results of zerovalent iron used in the experiment.

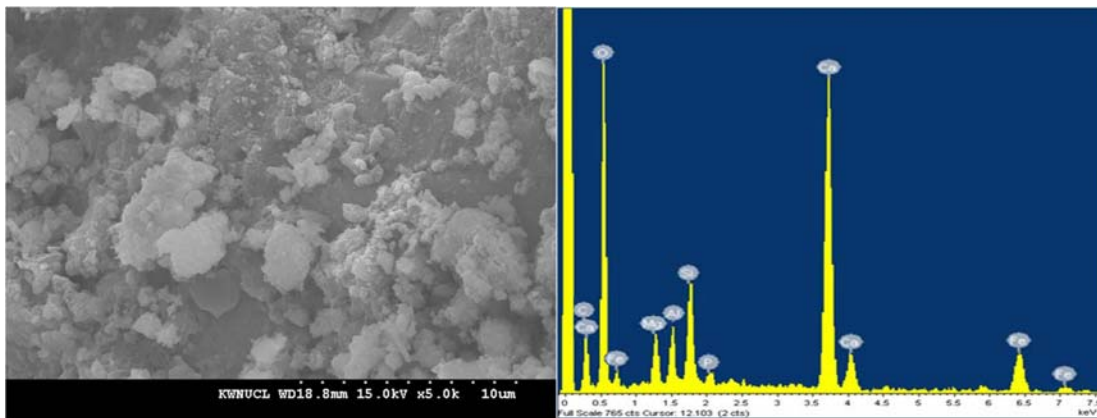


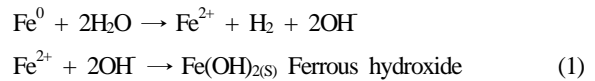
Fig. 2. SEM-EDS results of basic oxygen furnace slag used in the experiment.

임을 보고한 바 있어 이는 비소 함량이 록살슨의 총합량 중 28.5%인 결과와 유사하였음을 확인할 수 있었다.

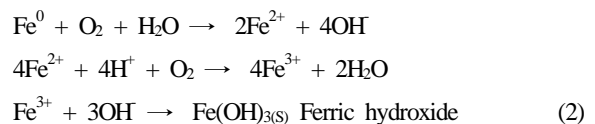
한편, 왕수 추출은 총합량 분석 시 사용하는 방법으로서 다른 처리구들도 통계적 유의성이 없는 것으로 나타나 각각의 개량제 처리가 토양 중 비소의 총농도 변화에는 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

비소 오염토양을 1 N HCl로 추출하여 분석한 결과(가용성 비소) 무처리구는 가용성 농도가 1,351 mg/kg로 비소의 토양 오염우려기준 및 대책기준이 각각 6 mg/kg, 15 mg/kg을 감안할 때 비소로 심각하게 오염되었음을 알 수 있었다(Fig. 4). 그러나 비소 오염토양에 영가철을 사용한 처리구에서는 처리량이 증가함에 따라 가용성 비소의 농도가 상당량 감소하는 것으로 나타났다. 일례로 영가철 5% 처리구의 가용성 비소 농도는 713 mg/kg로 무처리구의 가용성 비소 농도(1,351 mg/kg)에 비해 40% 이상 감소하는 것으로 조사되었다. 반면 제강슬래그 처리 효과는 무처리구에 비해서 뚜렷한 경향을 나타내지 않았으며 단지 제강슬래그 5% 처리구(1,245 mg/kg)에서만 비소가 유의하게 감소하는 것으로 나타났다.

일반적으로 철(Fe, iron)은 환경 중에서 0, +2, +3 등의 산화상태로 존재하며, 산소가 존재하지 않는 혐기성 조건에서는 물에 의한 산화가 진행된다. Fe<sup>0</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 산화되면 전자와 OH<sup>-</sup>가 생성되고 Fe<sup>2+</sup>와 OH<sup>-</sup>가 결합하여 Ferrous hydroxide를 형성한다(식1).<sup>31)</sup>



산소에 의한 철(Fe<sup>0</sup>)의 산화반응은 O<sub>2</sub>에 의해 Fe<sup>2+</sup>는 Fe<sup>3+</sup>로 더 산화되고, 발생된 OH<sup>-</sup>와 결합하여 Ferric hydroxide를 형성한다(식2).<sup>31)</sup>



본 연구에서 1 N HCl로 추출된 비소 함량의 감소는 영가

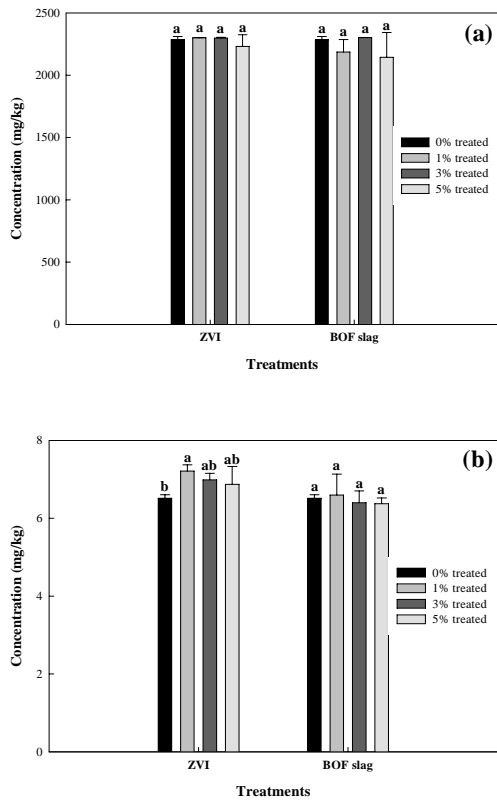


Fig. 3. Total concentrations of arsenic in arsenic contaminated soil (a) and roxarsone contaminated soil (b). The letters are indicating significant differences among the treatments at 95% confidence by ANOVA test.

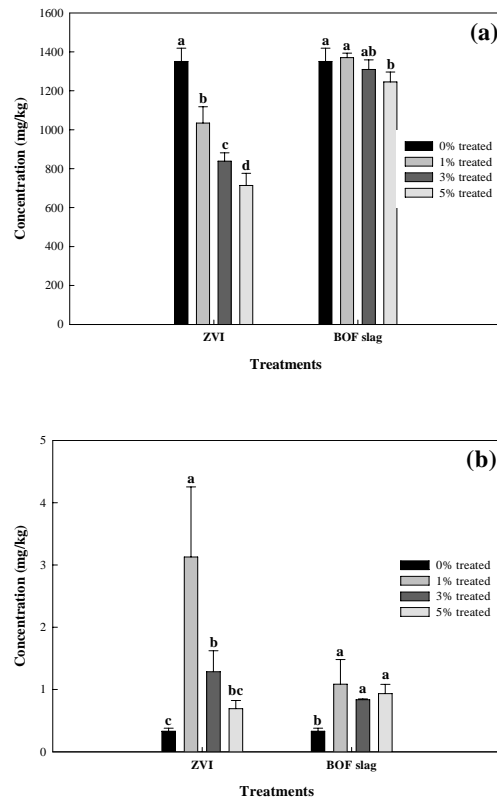


Fig. 4. 1 N HCl extractable concentrations of arsenic in arsenic contaminated soil (a) and roxarsone contaminated soil (b). The letters are indicating significant differences among the treatments at 95% confidence by ANOVA test.

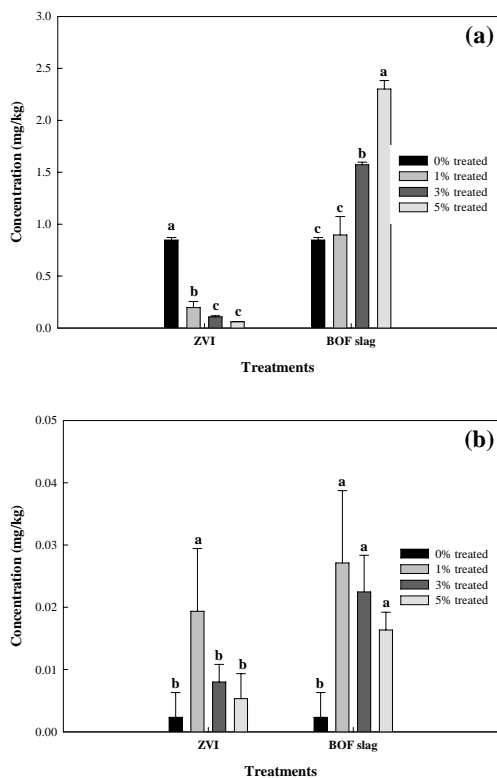
철( $Fe^0$ )이 산화되어 생성된 Ferrous hydroxide, Ferric hydroxide 등이 As와 결합하여 불용성의  $FeAsO_4 \cdot xH_2O$  (amorphous scorodite)를 형성함으로써 그에 따라 용출농도가 감소한 것으로 판단된다(Fig. 4a).<sup>31,32)</sup>

반면 록살손 오염토양에서 무처리구의 가용성 비소농도가 처리제를 투입한 처리구보다 낮게 검출되었다(Fig. 4b). Garbaino 등<sup>12)</sup>은 록살손이 토양에서 주로 As(V)와 확인되지 않은 다른 비소종으로 변환됨을 보고한 바 있다. 이와 마찬가지로 유기비소인 록살손이 무처리구에서 다른 처리구보다 무기비소로의 변환이 상대적으로 적게 발생되어 비소가 적게 검출된 것으로 판단된다. 특히 영가철 처리구는 영가철이 산화됨에 따라 무처리구보다 환원된 조건을 가지게 되고 환원된 조건하에서 록살손은 무기비소로 변환되기 때문에<sup>33)</sup> 이러한 조건이 유기비소에서 무기비소로의 변환에 촉매역할을 한 것으로 판단된다. 록살손 오염토양에서 영가철의 처리량이 1%보다 많아짐에 따라 가용성 비소가 감소하는 것은 Fig. 4a와 마찬가지로 산화된 영가철에 의해 생성된 철 수산화물과 비소가 결합하여  $FeAsO_4 \cdot xH_2O$ 를 형성한 것에서 기인한 것으로 판단된다.<sup>31,32)</sup> 제강슬래그 처리구 또한 무처

리구에 비해 무기비소로의 변환이 많은 것으로 판단되나 무기비소 오염 토양의 결과와는 다르게 제강슬래그의 처리량 증가에 따른 가용성 비소의 농도저감 효과는 유의성 있게 나타나지는 않았다. 향후 록살손 오염토양의 뚜렷한 결과를 확인하기 위해서는 HPLC-ESI-MS-MS, IC-ICP-MS 등을 이용한 유기비소와 무기비소의 정량화 방법이 필수적인 것으로 사료된다.<sup>34)</sup>

### 3.3. 0.01 M $CaCl_2$ 추출 비소함량

비소 오염토양을 0.01 M  $CaCl_2$ 로 추출(유효태 비소)하여 분석한 결과 무처리구에서 비소의 농도는 0.85 mg/kg으로 총 농도에 비해 극히 낮은 것으로 나타났(Fig. 5a). 또한 유효태 비소 함량은 영가철 처리의 경우 처리량이 증가함에 따라 그 농도가 급격히 감소하는 것으로 나타나 영가철은 유효태 비소 농도의 감소에 효율적임을 알 수 있었다. 특히 영가철 5% 처리구에서 비소의 농도(0.06 mg/kg)는 무처리구(0.85 mg/kg)와 비교할 때 90% 이상 감소하는 것으로 나타나 향후 비소 오염 토양의 유효도를 저감하기 위한 개량제로 활용될 수 있을 것으로 판단되었다. 반면 제강슬래그 처리의



**Fig. 5.** 0.01 M CaCl<sub>2</sub> extractable concentrations of arsenic in arsenic contaminated soil (a) and roxarsone contaminated soil (b). The letters are indicating significant differences among the treatments at 95% confidence by ANOVA test.

경우 무처리구보다 높은 수준의 유효태 비소가 검출되었으며 제강슬래그의 양이 증가함에 따라 비소의 검출량도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 비소와 유사한 화학종으로 존재하는 인산이 제강슬래그에 함유되어 있어 비소와 경쟁적으로 흡착함으로써 처리량이 증가함에 따라 검출되는 비소의 유효태 농도도 증가한 것으로 판단된다.<sup>35)</sup> 록살슨 오염토양에서 무처리구의 유효태 비소 농도는 0.0023 mg/kg 으으로써 처리제를 투입한 경우보다 낮게 검출되었다. 이는 영가철 및

제강슬래그의 처리가 토양 내에서 환원 조건을 조성함으로써 무처리구와 비교할 때 록살슨 내 유기비소가 상대적으로 쉽게 무기비소로 변환된 것으로 판단된다. 한편 영가철과 제강슬래그는 무처리구를 제외하면 처리량이 증가함에 따라 용출되는 유효태 비소를 감소시키는 것으로 나타났다.

### 3.4. 오염토양의 특성 변화

무기비소 오염토양의 pH는 7.36 으로 우리나라 밭 토양의 평균치인 5.6 보다 높게 나타났으며<sup>36)</sup> 영가철 처리구는 무처리구와 거의 차이가 없었다(Table 1). 그러나 알칼리 물질인 제강슬래그의 경우는 무처리구에 비해 처리량이 늘어남에 따라 pH가 증가(7.59~8.56)하는 것으로 나타났다. 유효인산의 경우 영가철의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈는데 Raven 등<sup>37)</sup>의 연구에 의하면 인산염과 As(V)는 철에 강하게 결합되며 서로 경쟁흡착을 하므로 이로 인해 영가철 처리구에서 비소와 철의 흡착에 영향을 미쳤을 것으로 판단되었다. 한편 치환성 양이온인 Ca와 Mg은 제강슬래그의 처리량이 늘어날수록 증가하였다. 이는 앞선 SEM-EDS 분석결과로 판단할 때 Ca, Mg가 함유된 제강슬래그의 투입으로 인한 결과로 판단되었다(Fig. 2). 그러므로 제강슬래그의 처리를 통하여 식물영양소로 사용되는 Ca와 Mg를 토양에 공급할 수 있어 토양의 질(soil quality) 개선 측면에서 뚜렷한 효과가 있음을 판단할 수 있었다.

앞선 결과와 마찬가지로 록살슨 오염토양에서도 무처리구의 토양의 pH는 5.37 이며(Table 2), 영가철 처리구의 pH는 5.73~5.92 로 거의 변화가 없었으며 알칼리 물질인 제강슬래그 처리구의 pH는 처리량이 증가함에 따라 상승(7.38~8.70)하는 것으로 나타났다. 한편 유효인산의 경우 영가철 처리구에서 검출이 되지 않는 것으로 나타났는데 이는 Table 1과 마찬가지로 인산염과 철의 흡착으로 인한 결과로 사료된다.<sup>37)</sup>

**Table 1.** Physicochemical properties of soils contaminated with arsenic(V) after application of zerovalent iron and basic oxygen furnace slag

Treatments	Soil Texture	pH (1:5)	EC(1:5) $\mu$ S/cm	O.M.* g/kg	Avail. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/kg	Ca cmol(+)/kg	K cmol(+)/kg	Mg cmol(+)/kg
Untreated 0%	Sandy loam	7.36±0.19	152.53±38.06	3.32±0.69	492.5±20.28	11.61±2.63	0.58±0.04	0.66±0.08
ZVI 1%		7.27±0.03	193.03±24.19	3.44±0.20	185.7±5.43	14.86±1.78	0.56±0.00	0.69±0.03
ZVI 3%		7.41±0.01	137.53±47.99	3.12±0.41	155.9±12.87	13.19±1.39	0.56±0.04	0.70±0.06
ZVI 5%		7.33±0.05	185.77±33.00	2.89±0.18	116.6±2.98	7.86±1.56	0.64±0.06	0.75±0.05
BOF slag 1%		7.59±0.12	189.33±15.50	3.02±0.30	436.7±184.34	19.28±0.92	0.54±0.03	1.02±0.02
BOF slag 3%	8.20±0.04	262.03±31.12	2.84±0.31	360.9±164.64	19.68±5.09	0.58±0.06	1.27±0.35	
BOF slag 5%	8.56±0.02	260.13±23.33	3.51±0.14	346.2±27.90	29.39±3.38	0.58±0.03	1.94±0.25	

\*O.M. = Organic matter

**Table 2.** Physicochemical properties of soils contaminated with roxarsone after application of zerovalent iron and basic oxygen furnace slag

Treatments	Soil Texture	pH (1:5)	EC(1:5) $\mu$ S/cm	O.M.* g/kg	Avail. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/kg	Ca cmol(+)/kg	K cmol(+)/kg	Mg cmol(+)/kg
Untreated 0%	Sand clay loam	5.37 $\pm$ 0.01	54.33 $\pm$ 1.78	1.70 $\pm$ 0.37	6.8 $\pm$ 0.35	2.72 $\pm$ 0.55	0.19 $\pm$ 0.01	0.24 $\pm$ 0.05
ZVI 1%		5.73 $\pm$ 0.01	22.43 $\pm$ 7.32	1.73 $\pm$ 0.29	N.D.*	2.98 $\pm$ 0.20	0.14 $\pm$ 0.03	0.35 $\pm$ 0.03
ZVI 3%		5.82 $\pm$ 0.08	18.99 $\pm$ 6.20	1.63 $\pm$ 0.34	N.D.	2.95 $\pm$ 0.22	0.15 $\pm$ 0.01	0.24 $\pm$ 0.03
ZVI 5%		5.92 $\pm$ 0.10	13.46 $\pm$ 2.26	1.41 $\pm$ 0.18	N.D.	3.03 $\pm$ 0.24	0.16 $\pm$ 0.01	0.29 $\pm$ 0.01
BOF slag 1%		7.38 $\pm$ 0.26	122.70 $\pm$ 9.87	1.69 $\pm$ 0.28	55.9 $\pm$ 2.50	11.28 $\pm$ 1.00	0.17 $\pm$ 0.02	0.69 $\pm$ 0.04
BOF slag 3%		8.48 $\pm$ 0.18	182.47 $\pm$ 23.35	1.29 $\pm$ 0.38	118.0 $\pm$ 7.56	19.56 $\pm$ 1.40	0.15 $\pm$ 0.02	0.82 $\pm$ 0.08
BOF slag 5%		8.70 $\pm$ 0.04	186.23 $\pm$ 14.64	1.80 $\pm$ 0.22	132.2 $\pm$ 11.91	20.00 $\pm$ 1.64	0.17 $\pm$ 0.02	1.33 $\pm$ 0.15

### 4. 결론

본 연구에서는 비소(무기비소)와 록살슨(유기비소)으로 오염된 토양에 영가철과 제강슬래그를 처리하여 30일 간 반응시킨 후 비소의 저감정도를 살펴보았다. 토양에 영가철과 제강슬래그를 각각 0%(w/w), 1%(w/w), 3%(w/w), 5% (w/w) 처리하여 30일 간 실내에서 항온배양한 후 비소분석을 실시하였다. 왕수추출에 의한 분석결과 비소의 총함량은 무처리구에서 비소오염토양이 2,285 mg/kg, 록살슨 오염토양이 6.5 mg/kg으로 나타났다. 1 N HCl 가용성 비소 추출결과에서는 비소 오염토양의 영가철 처리구(713~1034 mg/kg)는 무처리구(1,351 mg/kg)에 비해 비소의 농도가 최대 40% 이상 감소하였다. 제강슬래그 처리구의 경우 1N HCl 가용성 비소 농도가 감소하였으나 큰 감소는 없었으며 5% 처리구에서 통계적으로 유의성 있는 감소효과가 나타났다. 록살슨 오염토양에서는 영가철의 처리량이 1%에서 5%로 증가함에 따라 비소의 농도가 3.13 mg/kg에서 0.69 mg/kg으로 감소하는 경향을 나타내었으나 제강슬래그의 처리구의 경우 통계적으로 유의성 있는 감소효과는 발생하지 않는 것으로 나타났다. 특히 록살슨 오염토양의 경우 영가철과 제강슬래그 처리 시 검출되는 가용성 비소의 양이 무처리구보다 증가하는 것으로 나타났다. 이는 유기비소인 록살슨이 무기비소로 변환되는 과정에서 영가철과 제강슬래그가 영향을 끼친 것으로 판단되며 향후 영가철 및 제강슬래그가 록살슨의 분해에 미치는 영향에 대한 평가가 필요할 것으로 판단된다. 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 에 의한 유효태 비소 추출결과 비소 오염토양의 경우 무처리구의 비소는 0.85 mg/kg 이었으며 영가철 5% 처리 시 0.06 mg/kg 으로 나타나 무처리구 대비 90% 이상 감소하는 것으로 나타났다. 비소 오염토양에 대한 제강슬래그 처리구에서는 제강슬래그에 함유된 인과 토양 내 비소가 경쟁함에 따라 제강슬래그의 처리량이 증가함에 따라 유효태 비소농도가 증가하는 경향을 보였다. 록살슨 오염토양의 경우 영가철과 제강슬래

그의 처리량이 증가하면서 검출되는 비소의 농도가 감소하였으나 무처리구에 비하여 비소가 높게 검출되었다. 이는 유기비소에서 무기비소로의 변환에 영가철과 제강슬래그가 영향을 끼친 것으로 판단된다. 이와 함께 토양 내 인산은 비소와 함께 철에 대해서 경쟁흡착을 하며 이는 영가철 처리구에서 비소의 검출에 상당한 영향을 미친 것으로 판단되었다.

**KSEE**

### 사 사

본 연구는 2008~2010년 농업과학기술개발공동연구사업 "작물재배환경에서 중금속 및 항생물질의 안정성 평가"의 지원으로 수행되었습니다. 시료의 분석은 강원대학교 농업생명과학연구원 및 공동실험실습관의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. 유경열, 옥용식, 양재의, "영가철(Zerovalent Iron)을 이용한 수용액 중 비소(V)의 불용화," 한국환경농학회지, **26**(3), 197~203(2007).
2. 최영무, 최원호, 김정환, 박주양, "층상이중 수산화물을 이용한 5가 비소 흡착 특성," 대한토목학회지, **29**(1B), 91~96(2009).
3. 김대연, 김정규, "비소(Arsenic)에 의한 토양 오염과 복원기술," 생명자원연구, **12**, 103~118(2004).
4. 김병진, 안규홍, 정예진, "토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형," 대한환경공학회지, **25**(4), 407~414(2003).
5. 이효민, 최시내, 박송자, 황경엽, 조성용, 김선태, "폐광산 지역의 비소오염에 대한 복원목표 설정," 한국지하수토양환경학회지, **3**(2), 13~29(1998).
6. 임정은, 문덕현, 김동진, 권오경, 양재의, 옥용식, "농축수산 폐기물(굴껍질 및 달걀껍질)을 이용한 비소 오염토양의 안정화 효율 평가," 대한환경공학회지, **31**(12), 1095-1104.

7. Smedley, P. L., and Kinniburgh, D. G., "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochem.*, **17**(5), 517~568(2002).
8. Berg, M., Tran, H. C., Nguyen, T. C., Pham, H. V., Schertenleib, R., and Giger, W., "Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(13), 2621~2626(2001).
9. US EPA, Drinking water standards for Arsenic, EPA 815-F-00-015(2001).
10. 방선백, Xiaoguang Meng, 방기웅, "0가 금속철을 이용한 비소처리에서 용존산소와 pH가 미치는 영향에 대한 연구," 대한환경공학회지, **25**(11), 1429~1435(2003).
11. Nachman, K. E., Mihalic, J. N., Burke, T. A., and Geyh, A. S., "Comparison of arsenic content in pelletized poultry house waste and biosolids fertilizer," *Chemosphere*, **71**(3), 500~506(2007).
12. Garbarino, J. R., Bednar, A. J., Rutherford, D. W., Beyer, R. S., and Wershaw, R. L., "Environmental fate of roxarsone in poultry litter. I. Degradation of roxarsone during composting," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(8), 1509~1514(2003).
13. Jackson, B. P., Seaman, J. C., and Bertsch, P. M., "Fate of arsenic compounds in poultry litter upon land application," *Chemosphere*, **65**(11), 2028~2034(2006).
14. US EPA, Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, EPA 542-R-02-004(2002).
15. 김태석, 김명진, "비소와 중금속으로 오염된 광미의 정화: 토양 세척에 의한 비소 제거," 대한환경공학회지, **30**(8), 808~816(2008).
16. 구자공, 김경숙, 동종인, 박용하, 배우근, 양지원, 염익태, 윤석표, 이재영, 이주삼, 장윤영, 정재춘, 최상일, 황경엽, 황종식, 토양환경공학, 1판, 향문사, 서울, p. 176(2007).
17. 환경부, 오염토양 정화방법 가이드라인(2007).
18. 양재의, 옥용식, 문덕현, "중금속 오염토양의 안정화 기술," 광해방지기술, **2**(2), 121~142(2008).
19. US EPA, Treatment technologies for site cleanup: annual status report(twelfth edition), EPA 542-R-07-012(2007).
20. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C., "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments," *Waste Management*, **28**(1), 215~225(2008).
21. 박인협, 서영광, 임전택, 이충일, "제강슬래그의 적용이 묘포 및 소나무림의 토양과 식물생장에 미치는 영향," 한국임학회지, **90**(6), 699~706(2001).
22. 임준택, 이인, 박인진, 이충일, 현규환, 권병선, 김학진, "논토양 벼재배에서 제강슬래그의 토양개량제로서의 시용 효과," 한국토양비료학회지, **32**(3), 295~303(1999).
23. Ok, Y. S., Lee, H., Jung, J., Song, H., Chung, N., Lim, S., and Kim, J. G., "Chemical characterization and bioavailability of cadmium in artificially and naturally contaminated soils," *Agric. Chem. Biotechnol.*, **47**(3), 143~146(2004).
24. 농업과학기술원, 토양 및 식물체 분석법(2000).
25. Novozamsky, I., Lexmond, T. M., and Houba, V. J. G., "A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**(1-4), 47~58(1993).
26. 환경부, 토양오염공정시험방법, 도서출판 동화기술(2007).
27. ISO, Soil quality, Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia, ISO 11466(1995).
27. SAS, SAS user's guide, version 9.1., SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, USA(2004).
29. 구성은, 황경진, 김동수, "제강슬래그 처리 및 재활용의 최적화를 위한 분쇄 특성에 관한 연구," 대한환경공학회지, **22**(6), 1139~1148(2000).
30. Blakley, B. R., Clark, E. G., and Fairley, R., "Roxarsone (3-nitro-4-hydroxyphenylarsonic acid) poisoning in pigs," *Can. Veterinary J.*, **31**(5), 385~387(1990).
31. 유경열, "Zero-Valent Iron(ZVI)에 의한 As의 불용화 기작," 농학 석사학위논문, 강원대학교(2003).
32. Rau, I., Gonzalo, A., and Valiente, M., "Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions," *Reac. Functional Polymers*, **54**(1-3), 85~94(2003).
33. Cortinas, I., Field, J. A., Kopplin, M., Garbarino, J. R., Gandolfi, A. J., and Sierra-alvarez, R., "Anaerobic Biotransformation of Roxarsone and Related N-Substituted Phenylarsonic Acids," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(9), 2951~2957(2006).
34. Roerdink, A. R., and Aldstadt, J. H., "Sensitive method for the determination of roxarsone using solid-phase microextraction with multi-detector gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, **1057**(1-2), 177~183(2004).
35. Huang, P. M., and Fujii, R. Chapter 30 Selenium and Arsenic. In: Sparks, D. L. (ed) Methods of soil analysis, Part 3. Chemical method-SSSA book series no. 5. Segoe Rd., Madison, WI 53711, USA(1996).
36. 정병간, 최정원, 윤을수, 윤정희, 김유학, "우리나라 밭 토양 화학적 특성," 한국토양비료학회지, **34**(5), 326~332(2001).
37. Raven, K. P., Jain, A., and Loeppert, R. H., "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics equilibrium and adsorption envelopes," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(3), 344~349(1998).