

# 제일인산칼륨과 벤토나이트 처리를 통한 토양 내 TNT와 중금속 이동성 및 인체위해도 저감 기술

정재웅\* · 유기현 · 남경필

서울대학교 건설환경공학부

## Risk Evaluation of Monopotassium Phosphate (MKP) and Bentonite Application via the Mobility Reduction of Soil TNT and Heavy Metals

Jae-Woong Jung\* · Gihyeon Yu · Kyoungphile Nam

Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

### ABSTRACT

Simultaneous mobility reduction of explosives and heavy metals in an operational range by monopotassium phosphate (MKP) and bentonite spreading technology was investigated. Potassium ion and phosphate ion in MKP act as explosives sorption enhancer and insoluble heavy metal phosphate formation, respectively, while bentonite acts as the explosives adsorbent. Then, the decrease in surface water concentration of the pollutants and resulting risk reduction for local residents of the operational range, by MKP/bentonite application was estimated. Under untreated scenario, the noncancer hazard index (HI) exceeded unity on February, July and August, mainly due to 2,4,6-trinitrotoluene (TNT); however, MKP/bentonite treatment was expected to lower the noncancer hazard index by decreasing the surface water concentration of explosives and heavy metals (especially TNT). For example, on July, estimated surface water concentration and HI of TNT were 0.01 mg/L and 1.1, respectively, meanwhile the sorption coefficient of TNT was  $3.9 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^n$ . However, by MKP/bentonite treatment, the TNT sorption coefficient increased to  $113.8 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^n$  and the surface water concentration and HI decreased to about 0.002 mg/L and 0.2, respectively. Based on the result, it can be concluded that MKP/bentonite spreading is a benign technology that can mitigate the risk posed by the pollutants migration from operational ranges.

**Key words :** Monopotassium phosphate, Explosives, Heavy metals, Risk assessment, Operational range

### 1. 서 론

최근 몇 년간 우리나라에서는 사격장 내 사격잔재물(불발탄, 방치된 총포탄 등)에서 발생하는 화약류 및 중금속이 사격장 지역주민이 사용하는 수계로 유입되는 문제가 환경적 이슈로 대두되었다. 예를 들어, 2011년에는 여주 백석리 공군사격장에서 발생한 화약류 및 중금속이 지역 주민이 사용하는 수계로 유입되어 지역주민의 발암확률이 증가하였을 가능성이 있다는 보도가 있었으며, 2012년에는 보령 공군사격장에서 발생한 화약류와 중금속이 주변 바다에서 서식하는 조개류에 축적되었다는 보도가 있었다. 사격장 내부로의 출입이 엄격히 제한되어 있기 때문에 지

역주민이 사격장 내부의 오염물질에 노출될 가능성은 거의 없다. 그렇지만, 강우로 인해 사격장 오염물질이 주변 수계로 유입되는 현상이 발생하며, 이로 인해 지역주민 및 주변환경에 악영향을 미칠 수 있기 때문에, 사격장 내 오염물질의 유출방지는 사격장 환경관리 시 필수적이라고 할 수 있다.

우리나라에서 주로 사용하는 화약물질은 2,4,6-trinitrotoluene(TNT)이며, 중금속 중에서는 납, 구리, 카드뮴 및 아연 등 2가 양이온이 주로 발견되었다. 화약류 및 중금속 오염토양에 대한 정화기술은 개발 중이거나 이미 상용화된 상태이나, 지속적인 사격훈련 및 불발탄으로 인한 위험성 등으로 인해 사격장 내부토양에 대한 정화공법의 적

\*Corresponding author : newsted1@snu.ac.kr

Received : 2015. 10. 1 Reviewed : 2015. 11. 12 Accepted : 2015. 11. 19

Discussion until : 2016. 1. 31

용은 거의 불가능하다. 따라서 토양굴착이나 원위치 정화 등 토양 관입(intrusion)을 실시하지 않고 사격장 내 오염 물질의 유출을 방지할 수 있는 공법의 적용이 이루어져야 한다.

제일인산칼륨에 포함되어 있는 칼륨은 화약류의 점토광 물로의 흡착을 증진시키며(Haderlein et al., 1996), 인산은 중금속과 결합해 중금속의 불용화를 유도하여(Liu and Zhao, 2007) 화약류와 중금속의 이동성을 모두 저감시킬 수 있다. TNT 등 방향족 화약류(nitroaromatic explosive)의 경우 벤젠 고리에 질산기(-NO<sub>3</sub>)가 치환된 화학적 구조를 보이는데, 질산기는 벤젠 고리의 전자를 끌어당겨(electron withdrawal) 방향족 화약류의 극성화가 일어난다. 이러한 극성으로 인해 방향족 화약류는 다른 유기오염물 질과 달리 점토광물에 흡착될 수 있는데, 점토광물 표면이 칼륨 등 수화에너지가 작은 양이온으로 치환되어 있으면 흡착이 크게 증진된다(Boyd et al., 2001; Haderlein et al., 1996; Qu et al., 2011). 또한, 2가 양이온 중금속이 인산과 결합하면 용해도적이 매우 낮아지며, 인산을 이용해 토양 내 2가 양이온 중금속을 안정화시키는 연구 및 현장적용이 널리 이루어져 왔다(Eighmy et al., 1997; Ryan et al., 2001). 따라서 제일인산칼륨(monopotassium phosphate, MKP)/벤토나이트(bentonite) 처리(살포) 공법이 토양 관입 없이 사격장 내 화약류/중금속의 유출을 방지할 수 있는 기술로써 적용 가능하다고 판단하여, 본 연구에서는 이 공법의 적용 가능성을 실내실험을 통해 확인하였다. 이를 위해 우선 제일인산칼륨에 의한 토양 내 화약류 흡착 증진 및 인산염 중금속 형성을 확인하였으며, 이때 벤토나이트를 화약류의 흡착제(sorbent)로써 추가로 주입하였다. 또한, 제일인산칼륨/벤토나이트 처리(살포) 공법을 통한 화약류/중금속 유출저감 효과를 사격장 지역주민 위해도 감소의 측면에서 정량화하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 제일인산칼륨에 의한 토양 내 화약류 흡착증진

제일인산칼륨에 의한 화약류 흡착증진을 Freundlich 등온흡착곡선(식 (1)) 해석을 통해 결정되는 Freundlich 흡착계수를 통해 확인할 수 있다.

$$\log C_s = n \log C_w + \log K_f \quad (1)$$

여기서,  $C_s$ 와  $C_w$ 는 각각 흡착평형상태에서의 흡착된 농도(mg/kg)와 액상 농도(mg/L)이며,  $K_f$ 는 Freundlich 흡착계수( $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^n$ )이고,  $n$ 은 비선형지수(nonlinearity index)이다.

**Table 1.** Properties of the soil used in this study

Properties	Value
Texture	Sandy loam
Sand	69.0%
Silt	18.2%
Clay	12.8%
Cation exchange capacity	17.37 cmol/kg
Exchangeable K <sup>+</sup>	0.007 cmol/kg
Exchangeable Ca <sup>2+</sup>	0.002 cmol/kg
Exchangeable Mg <sup>2+</sup>	0.004 cmol/kg
Exchangeable Na <sup>+</sup>	0.004 cmol/kg
Fractional organic carbon content	0.56%
Water holding capacity	16%

**Table 2.** Experimental sets for TNT sorption enhancement by MKP/Bentonite application

Set	Condition
A	4-g soil only
B	4-g soil + 0.2-g MKP
C	4-g soil + 0.2-g MKP + 0.4-g bentonite

흡착평형상태에서의 흡착된 농도와 액상 농도를 결정하기 위해 우선 토양 4g을 Teflon tube에 담고 20 mL의 TNT 용액(2, 4, 6, 8 및 10 mg/L)을 주입하였다. 이 때 사용된 토양은 우리나라의 OO 군 사격장에서 채취한 토양을 2 mm 체에 거르고 풍건시킨 것으로, 본 연구에서 사용한 토양의 특성을 Table 1에 요약하였다. 토양과 TNT 용액 주입 이후 Table 2와 같은 중량비로 조성된 제일인산칼륨/벤토나이트를 tube에 주입하였다. 이 때, 주입한 제일인산칼륨의 양을 토양 중량의 5%로 설정한 이유는 토양수분함량이 포장수수량(16%, v/w)일 때 용해될 수 있는 제일인산칼륨 최대량(제일인산칼륨 용해도: 330 g/L)이 토양 중량의 5%이기 때문이다. 또한, 벤토나이트 함량을 토양 중량의 10%로 설정한 이유는 예비실험 결과 벤토나이트 함량이 토양 중량의 10% 이상일 때에는 TNT 흡착증가가 거의 일어나지 않는 것으로 나타났기 때문이다. 제일인산칼륨/벤토나이트 주입 완료 후 tube를 알루미늄 호일로 감싼 후(광분해 방지 목적) 24시간 동안 교반시킨 후 tube를 20,000 g에서 10분간 원심분리하여 상징액 2 mL를 채취해 TNT 농도를 분석하였다. 상징액 내 TNT 농도 분석은 자외선 검출기(ultraviolet detector)와 분리모듈(separation module)로 구성된 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)를 이용해 이루어졌으며, 이 때 검출파장은 254 nm이었고, 용

매(carrier solvent)는 메탄올 80%와 3차 증류수 20%로 구성되었다(1.2 mL/min). 토양에 흡착된 TNT 농도는 초기 TNT 주입량과 흡착시험 후 TNT 농도의 차이로 결정하였다.

## 2.2. 제일인산칼륨에 의한 토양 내 중금속 불용화

납을 중금속 대표물질로 선정하여 제일인산칼륨에 의한 중금속 불용화를 확인하였다. 이를 위해 토양 4 g과 20 mL  $Pb(NO_3)_2$  용액(8 g/L)을 Teflon tube에 담았다. 이후 제일인산칼륨을 0.2 g(토양 중량의 5%) 넣고 24시간 동안 tube를 교반시킨 후 20,000 g에서 10분간 원심분리하였다. 벤토나이트는 중금속 불용화에 기여하는 부분이 없기 때문에 중금속 불용화 실험에서는 벤토나이트를 사용하지 않았다. 이 때, 제일인산칼륨을 주입하지 않은 tube를 대조군으로 사용하였으며, 제일인산칼륨 주입 여부에 관계없이 상징액에서는 납이 검출되지 않았다. 제일인산칼륨에 의한 중금속 불용화는 Ryan Method를 이용한 연속추출(sequential extraction) (Ryan et al., 2001) 및 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 관찰(Ma et al., 1993)을 통해 확인하였다. 우선 교환성 납(exchangeable Pb)을 추출하기 위해 교반이 완료된 토양 1 g을 10.0 mL의 pH가 7로 보정된  $MgCl_2$  용액으로 1시간 동안 추출하였다. 이후, 20,000 g에서 10분간 원심분리하여 상징액을 수집하였다.  $MgCl_2$  추출 이후의 토양 내에 존재하는 탄산납(lead carbonate) 수집을 위해 아세트산(HOAc)을 이용해 pH를 5로 보정한 1 M NaOAc 용액 10.0 mL으로 토양을 3시간 동안 추출하였다. 이후, 20,000 g에서 10분간 원심분리하여 상징액을 수집하였다. NaOAc 추출 이후, HOAc 25%(v/v)에  $NH_2OH \cdot HCl$  (0.04 M)이 함유된 용액 10.0 mL로 토양을 95°C 수조(water bath)에서 3시간 동안 추출하였다. 이후, 20,000 g에서 10분간 원심분리하여 상징액을 수집하였다. 이 상징액 내에 포함된 납은 “철 및 망간 산화물과 결합한 납(Fe-Mn oxides associated Pb)”으로 분류된다.  $NH_2OH \cdot HCl/HOAc$  추출 이후의 토양을 3 mL의 0.02 M  $HNO_3$ 와  $HNO_3$ 를 이용해 pH를 2로 보정한 30%  $H_2O_2$ (3 mL)를 이용해 85°C 수조에서 2시간 동안 추출하였다. 이후, 3 mL의  $H_2O_2$ 를 추가로 넣고 3시간 동안 토양을 더 추출하였다. 토양을 식힌 후 20%(v/v)  $HNO_3$ 에 3.2 M  $NH_4OAc$ 가 함유된 용액 5 mL와 3차 증류수 15 mL를 넣고 30분간 교반하였다. 이후, 20,000 g에서 10분간 원심분리하여 상징액을 수집하였다. 이 상징액 내에 포함된 납은 “유기물 및 황화물과 결합한 납(organic matter and

sulfide associated Pb)”이다. 마지막으로, 남아있는 토양에 60%  $HNO_3$  10 mL를 넣고 microwave oven에서 토양을 산분해(acid digestion)시켜 “잔류상 납(residual Pb)”을 추출하였다(USEPA, 2007). 연속추출 시 추출액에 함유된 납 농도를 graphite furnace가 장착된 원자흡광광도계(atomic absorption(AA) spectrometer)를 이용해 분석하였다.

제일인산칼륨에 의한 인산납 형성을 확인하기 위해 토양 중량의 5%에 해당하는MKP를 주입한 납 오염토양(800 mg-Pb/kg-soil)을 주사전자현미경(SEM)을 이용해 관찰하였다. 이 때, 대조군으로 토양 없이  $PbNO_3$  수용액과 제일인산칼륨의 반응을 통해 형성된 입자에 대한 SEM 관찰도 실시하였다.

## 2.3. 제일인산칼륨/벤토나이트 처리공법을 통한 위해도 저감 평가

사격장 오염의 가장 큰 문제는 사격장에서 발생한 화약류/중금속이 주변수계로 유입되어 지역주민에게 영향을 미치는 것이며, 제일인산칼륨/벤토나이트 처리공법은 화약류와 중금속의 유출을 저감시킴으로써 사격장 지역주민 위해도를 저감시킬 수 있다. 본 연구에서는 우리나라 OO곡사포사격장(artillery range) 지역주민 위해도 저감 평가를 아래의 절차를 통해 실시하였다.

### 2.3.1. 부지 현황 조사

대상부지에서는 1년 중 거의 매일 사격이 이루어지며, 주변에는 XX강이 흐른다. 2009년에서 2011년 사이에 사격장 내부토양에 대한 7차례 조사가 이루어졌으며, 본 연구에서는 각 조사결과별 산술평균에 대한 상위 95% 농도(95% upper confidence limit on the arithmetic mean)를 각 조사결과에 대한 대표농도(representative concentration)로 결정하였다. 도출된 각 대표농도 중 가장 높은 농도는 TNT 73.8 mg/kg, 납 108.8 mg/kg, 구리 245.2 mg/kg, 카드뮴 9.8 mg/kg, 아연 341.9 mg/kg이었다. 사격장에서 하류방향으로 약 10 km 떨어진 지점에 취수장이 있으며, 사격장에서 약 5 km 떨어진 지점에서 TNT가 검출되었다(검출농도: 0.003 mg/L).

### 2.3.2. 제일인산칼륨/벤토나이트 처리 여부에 따른 주변 수계 농도 예측

사격장 주변수계 내 오염물질 농도( $C_{river}$ )는 식 (2)를 통해 예측되며, 식 (2)에 들어가는 인자들에 대한 설명은 Table 3과 같다.

**Table 3.** Definitions of the parameters for the estimation of the surface water concentration

Parameter	Unit	Definition
$C_{sr}$	mg/m <sup>3</sup>	Surface runoff concentration of a contaminant
$C_{gr}$	mg/m <sup>3</sup>	Groundwater runoff concentration of a contaminant
$C_{soil}$	mg/ton	Concentration of a contaminant in eroded soil
$D_{sr}$	m/month	Surface runoff depth
$D_{gr}$	m/month	Groundwater runoff depth
$Y_{soil}$	ton/month	Amount of soil erosion
$Q_{up}$	m <sup>3</sup> /month	Upstream flow rate
A	m <sup>3</sup>	Area of the range

$$C_{river} = \frac{(C_{sr} \cdot D_{sr} + C_{gr} \cdot D_{gr} + C_{soil} \cdot Y_{soil}) \cdot A}{Q_{up} + (D_{sr} + D_{gr}) \cdot A} \quad (2)$$

식 (2)는 사격장에서 지표수 유출(surface runoff), 지하수 유출(groundwater runoff) 및 토사유출(soil erosion)을 통해 주변수계로 유출된 오염물질이 상류유량(upstream flow)에 의해 희석되는 현상을 반영한 물질평형식(mass balance equation)이다. 우리나라의 경우 여름철 집중호우로 인해 사격장에 동일한 양의 오염물질이 존재한다 하더라도 계절별로 유출량에 큰 차이가 날 수 있어 본 위해성평가 시에는 월별 수계농도를 예측하였다. 용출 가능한 오염물질 농도는 인공강우용출시험(synthetic precipitation leaching procedure, SPLP)를 이용해 예측하였으며(USEPA, 1994), 월별 지표수 및 지하수 유출깊이(surface runoff and groundwater runoff depth)는 Seasonal Soil Compartment Model(SESOIL) 프로그램을 이용해 예측하였다. 또한, 토사유출량은 Universal Soil Loss Equation (USLE)을 이용해 예측하였으며, 상류유량은 국립환경과학원의 물환경정보시스템에서 확인하였다.

### 2.3.3 노출평가

노출평가는 사람이 오염물질에 노출될 수 있는 노출경로(exposure pathway)를 설정하고, 각 노출경로별 일일노출량(daily exposure)을 산정하는 절차이다. 사격장 내부 출입이 엄격히 제한되기 때문에, 사격장 지역주민은 사격장 내부 토양과 접촉할 가능성이 거의 없지만, 물 사용으로 인해 사격장에서 주변수계로 유출된 오염물질에는 노출될 수 있다. 일반적으로, 사람은 음용수 섭취(water ingestion), 목욕/샤워 중 피부접촉(dermal contact with water during showering/bathing) 및 생활용수 사용 중 휘발물질 흡입(inhalation of volatiles during household water use)을 통해 오염물질에 노출될 수 있다(USEPA, 1989). 그렇지만 화약류와 중금속 모두 휘발성물질이 아니기 때문에 생활용수 사용 중 휘발물질 흡입 경로는 유효하지 않다.

**Table 4.** Weight-Of-Evidence (WOE), Oral Reference Dose (RfD<sub>o</sub>) and Absorbed Reference Dose (RfD<sub>abs</sub>) of TNT, Pb, Cd, Cu and Zn

Pollutant	WOE <sup>1)</sup>	RfD <sub>o</sub> (mg/kg-day) <sup>2)</sup>	RfD <sub>abs</sub> (mg/kg-day) <sup>3)</sup>
TNT	C <sup>4)</sup>	5.0E-04	5.0E-04
Pb	B2 <sup>5)</sup>	3.6E-03	3.6E-03
Cd	NA <sup>6)</sup>	1.0E-03	2.5E-05
Cu	NA	4.0E-02	4.0E-02
Zn	D <sup>7)</sup>	3.0E-04	3.0E-04

- 1) USEPA, 2015a
- 2) USEPA, 2015b
- 3) Derived by multiplying RfD<sub>o</sub> by ABS<sub>GI</sub> (fraction of a contaminant absorbed in gastrointestinal tract). ABS<sub>GI</sub> values of all pollutants except Cd are unity while that of Cd is 0.025 (USEPA, 2015b).
- 4) Possible human carcinogen
- 5) Probable human carcinogen (sufficient evidence in animals and inadequate or no evidence in humans)
- 6) Not available
- 7) Not classifiable as to human carcinogenicity

식 (2)를 통해 도출한 수질농도를 바탕으로 음용수 섭취와 목욕/샤워 중 피부접촉으로 인한 화약류/중금속 월별 노출량을 산정하였으며, 월별 노출량을 산정한 방법은 [첨부 2]와 같다. 이 때, 성인에 비해 어린이가 오염물질 노출에 더 민감하기 때문에 수용체(receptor)로는 어린이만을 고려하였다.

### 2.3.4. 독성평가

독성평가는 평가대상 오염물질의 발암성 여부를 확인하고, 발암독성치(단위노출에 따른 발암확률)와 비발암독성치(일일허용노출량)를 결정하는 절차이다. 현행 우리나라 위해성평가 지침에서는 USEPA 발암등급 A(human carcinogen, 인체발암이 확인된 물질)나 B(probable human carcinogen, 인체발암이 확인되지 않았거나 제한적으로만 확인되었으나 동물발암은 확인된 물질)를 발암성물질로 분류하며(KMOE, 2015), 본 위해성평가 대상물질의 발암등급은 Table 4와 같다.

Table 4에서 볼 수 있듯이, 본 위해성평가 대상물질 중 납만이 발암성 물질로 분류되며, 다른 물질은 비발암성 물질로 분류된다. 그러나 납의 경우에도 비발암성 영향인 어린이 중앙신경계(central nervous system) 손상이 가장 치명적인 문제이기 때문에(EFSA, 2010) 발암성에 대한 평가는 별도로 실시하지 않았다(즉, 비발암위해도가 허용 가능한 수준이면 발암위해도도 허용 가능하다). 본 위해성평가의 노출경로는 음용수 섭취 및 피부접촉이므로 본 위해성평가 시에는 섭취비발암독성치(oral reference dose, 하루섭취허용량)와 피부접촉비발암독성치(absorbed reference dose, 하루흡수허용량)에 대한 독성정보가 필요하며, 이는 Table 4에 수록되어 있다.

2.3.5. 위해도 산정

본 위해성평가 시에는 비발암위해도만을 산정하며, 비발암위해도는 일일허용노출량에 대해 산정한 일일노출량의 비율이다. 따라서 비발암위해도가 1을 초과하면 산정한 일일노출량이 일일허용노출량을 초과한다는 의미이므로 비발암 건강영향이 우려된다고 할 수 있다. 반대로, 비발암위해도가 1 이하이면 산정한 일일노출량이 일일허용노출량보다 같거나 낮다는 의미이므로 비발암 건강영향이 우려되지 않는다고 할 수 있다. 본 위해성평가에서는 음용수 섭취와 피부접촉 경로에 대한 월별 비발암위해지수(hazard quotient, HQ)를 산정한 후 이를 합산하여 개별물질의 월별 비발암위해도(hazard index, HI)를 결정하였다. 또한 산정된 개별물질의 월별 비발암위해도를 합산하여 누적비발암위해도(Total HI)를 도출하였으며(식 (3)), 식 (3)에 들어가는 인자들에 대한 설명은 Table 5와 같다.

$$\text{Total HI} = \sum_k HI_k = HQ_{i-k} + HQ_{d-k} = \frac{\text{Intake}_k}{\text{RfD}_{o-k}} + \frac{\text{DAD}_k}{\text{RfD}_{abs-k}}$$

Table 5. Parameters definition for the derivation of total hazard index

Parameter	Unit	Definition
HI <sub>k</sub>	unitless	Hazard index of kth chemical for ingestion of and dermal contact with water pathway
HQ <sub>i-k</sub>	unitless	Hazard quotient of kth chemical for water ingestion pathway
HQ <sub>d-k</sub>	unitless	Hazard quotient of kth chemical for dermal contact with water pathway
Intake <sub>k</sub>	mg/kg-day	Intake of kth chemical
DAD <sub>k</sub>	mg/kg-day	Dermal absorbed dose of kth chemical
RfD <sub>o-k</sub>	mg/kg-day	Oral reference dose of kth chemical
RfD <sub>abs-k</sub>		Absorbed reference dose of kth chemical

3. 결 과

3.1. 제일인산칼륨/벤토나이트에 의한 토양 내 화약류 흡착증진

제일인산칼륨/벤토나이트 처리를 하지 않은 토양에서 TNT의 Freundlich 흡착계수는 3.9 mg<sup>1-n</sup>kg<sup>-1</sup>L<sup>n</sup>이었으나, 제일인산칼륨을 주입하였을 때 흡착계수가 16.6 mg<sup>1-n</sup>kg<sup>-1</sup>L<sup>n</sup>으로 증가하였고, 벤토나이트를 같이 주입하였을 때에는 흡착계수가 113.8 mg<sup>1-n</sup>kg<sup>-1</sup>L<sup>n</sup>로 더욱 증가하였다(Fig. 1). 제일인산칼륨을 주입하지 않았을 때에는 치환성 칼륨이 0.007 cmol/kg으로 무시할 만한 수준이었지만(Table 1), 제일인산칼륨 주입을 통해 치환성 칼륨 함량을 토양 양이온 교환용량(cation exchange capacity, CEC)의 60%까지 향상시킬 수 있었다(자료는 제시하지 않음). 또한, TNT 흡착능력이 가장 뛰어난 점토광물인 벤토나이트를(Haderlein et al., 1996) 추가로 주입함으로써 TNT 흡착계수를 더욱 크게 증진시킬 수 있었다(Fig. 1).

점토광물 표면에 치환된 교환성 칼륨 함량이 CEC의

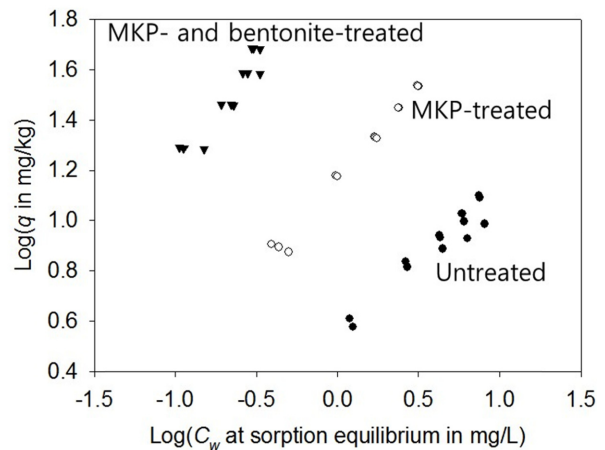


Fig. 1. Freundlich sorption isotherm of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in untreated soil (●), monopotassium phosphate (MKP)-treated soil (○), and MKP- and bentonite-treated soil (▼)

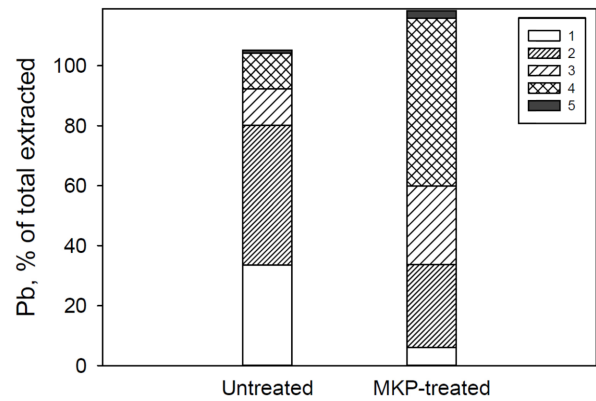
20% 이하인 경우 방향족 화약류는 점토광물에 거의 흡착되지 않으며, 교환성 칼륨 함량이 CEC의 40% 이상일 때 방향족 화약류의 흡착이 크게 증가된다(Weissmahr et al., 1999). Table 1에서 볼 수 있듯이, 본 연구에서 사용한 토양 내 양이온 함량이 무시할 수 있는 정도로 낮았기 때문에, MKP 처리를 하지 않은 토양 내 교환성 양이온은 수소나 알루미늄이라고 볼 수 있다(Bohn et al., 2001). 수소나 알루미늄의 경우 큰 수화껍질로 인해 방향족 화약류의 흡착을 방해하는 양이온이므로(Haderlein et al., 1996), MKP 처리를 하지 않은 토양에서는 화약류 방향족의 극성화에 의한 점토광물로의 특이적 흡착(specific sorption)보다는 소수성 흡착만이 발생하였다고 볼 수 있다. 반면, MKP 처리를 실시한 경우 점토광물 표면의 교환성 칼륨 치환량이 증가하면서 점토광물 표면에 TNT 등 방향족 화약류가 잘 흡착될 수 있는 환경이 조성되어 화약류의 특이적 흡착이 증진되며 흡착계수가 증진된다(Jung and Nam, 2014).

**3.2. 제일인산칼륨에 의한 토양 내 중금속 불용화**

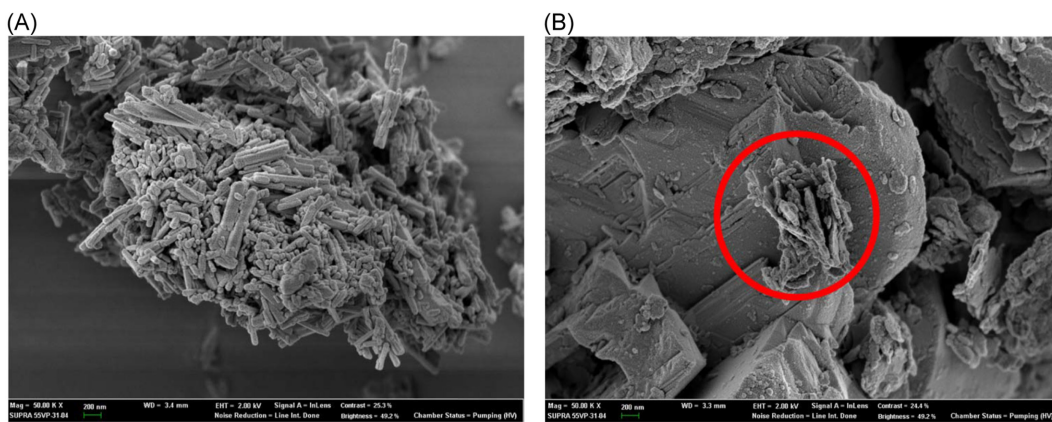
제일인산칼륨을 주입하지 않은 토양에서 납을 연속추출하였을 때, 대부분의 납이 1단계나 2단계에서 추출되었다(토양 내 전체 납의 약 80%). 반면, 제일인산칼륨을 주입한 토양에서는 1~2단계에서 추출된 납이 토양 내 전체 납의 약 30%로 감소하고 3~4단계에서 추출되는 납의 비율이 증가하였다(Fig. 2). 연속추출에서 1~2단계 추출은 중성이나 약산 용매를 이용해 상온에서 추출하는 방식으로 1~2단계 용출은 자연적으로도 발생할 수 있다. 그렇지만 3단계 이후의 추출은 강산 용매를 이용해 고온에서 추출하는 방식으로 자연계에서 거의 일어나기 불가능한 현

상이다. 즉, 제일인산칼륨 처리를 하지 않은 토양 내에 존재하는 납은 자연적으로도 용출되기 용이한 형태로 존재하나, 제일인산칼륨 처리를 통해 자연적으로 추출될 수 있는 납의 비율을 크게 감소시킬 수 있다고 볼 수 있다.

또한, 주사전자현미경 관찰을 통해 인산납이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 인산납은 막대기 형태의 모양을 보이며(Ma et al., 1993), 수용액 상에서 PbNO<sub>3</sub>와 제일인산칼륨이 반응해 형성된 광물 역시 막대기 형태의 모양을 보였다(Fig 3(a)). 제일인산칼륨으로 처리한 토양에서도 막대기 형태의 입자가 관찰되었다(Fig. 3(b)). 이와 같은 막대기 모양의 인산납은 hydroxypyromorphite(Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH)로써(Ma et al., 1993), 용해도적이 1.6E-63으로 매우 낮은 불용성 광물이다(Eighmy et al., 1997).



**Fig. 2.** Sequential extraction of Pb using Ryan Method from untreated and MKP-treated soils. Fraction number: 1, exchangeable Pb (extractable fraction by Mg); 2, Pb carbonates (extractable fraction by NaOAc); 3, Fe-Mn associated Pb (extractable fraction by NH<sub>4</sub>OH · HCl in HOAc); 4, organic matter and sulfide associated Pb (extractable fraction by HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); 5, residual Pb (digested fraction by HNO<sub>3</sub> in a microwave oven).



**Fig. 3.** Scanning electron microscopy (SEM) photograph of lead phosphate particles from Pb-contaminated (A) deionized water and (B) soil treated with monopotassium phosphate (MKP). The initial concentrations of Pb and MKP in aqueous solution (A) were 0.2 and 18.4 mM, respectively, while those in soil (B) were 800 and 50,000 mg/kg, respectively.

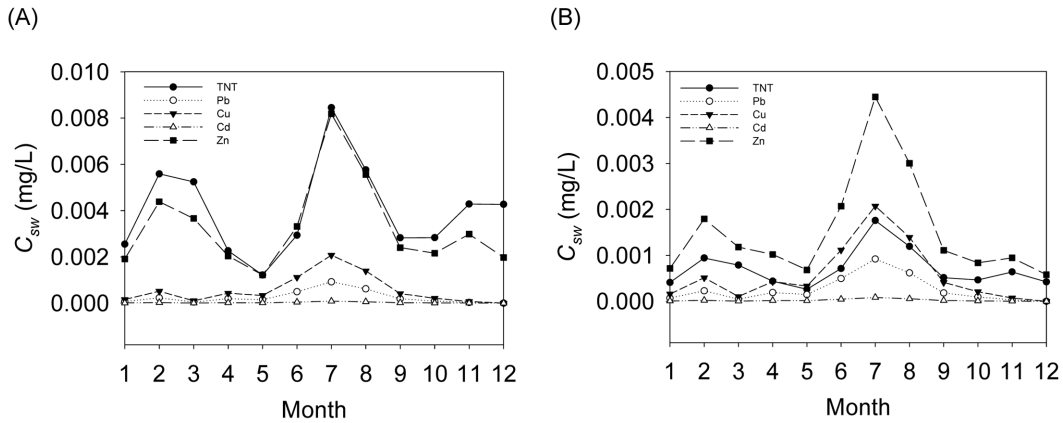


Fig. 4. The estimated surface water concentration ( $C_{sw}$ ) of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), Pb, Cu, Cd and Zn for (A) untreated scenario and (B) monopotassium phosphate (MKP)/bentonite-treated scenario.

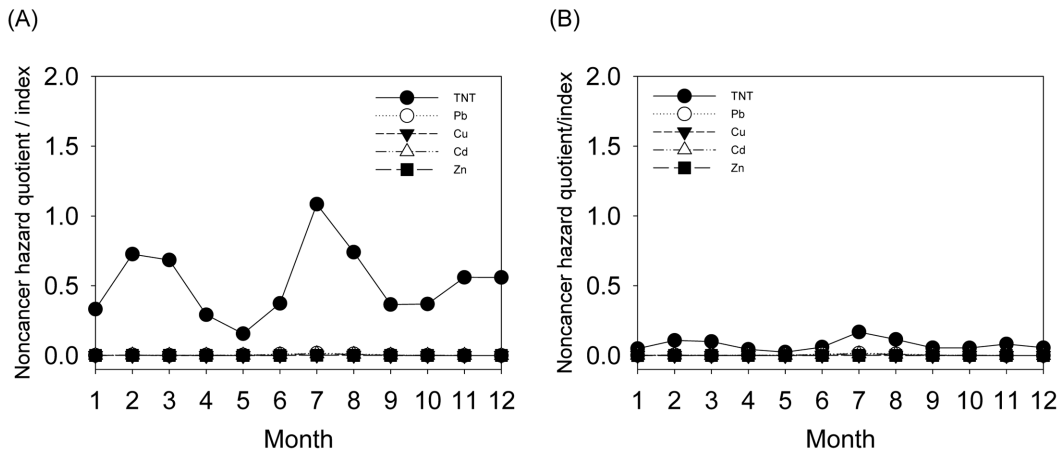


Fig. 5. The estimated noncancer hazard index of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), Pb, Cu, Cd and Zn under (A) untreated scenario and (B) monopotassium phosphate (MKP)/bentonite-treated scenario.

3.3. 제일인산칼륨/벤토나이트 처리공법을 통한 사격장 지역주민 위해도 저감 평가

3.3.1. 제일인산칼륨/벤토나이트 처리공법을 통한 화약류/중금속 월별 수계농도 저감

위해성평가대상 오염물질 중 납, 구리 및 카드뮴의 경우 제일인산칼륨/벤토나이트 처리 여부에 관계없이 수계농도가 매우 낮은 것으로 예측되었다(Fig. 4). 반면, TNT와 아연의 경우 제일인산칼륨/벤토나이트 처리를 통해 수계농도가 크게 감소되는 것으로 예측되었다(Fig. 4). TNT의 경우 MKP/벤토나이트 처리를 하지 않은 경우 7월 중 TNT 수계농도가 약 0.01 mg/L인 것으로 예측되었으나 MKP/벤토나이트 처리를 통해 수계농도가 약 0.002 mg/L로 감소되는 것으로 예측되었다. 아연 역시 처리를 하지 않은 경우 7월 중 수계농도가 약 0.01 mg/L로 예측되었으나 MKP/벤토나이트 처리를 통해 수계농도를 약 0.005 mg/L

로 감소시킬 수 있는 것으로 예측되었다. 이는 상기한 것처럼, 제일인산칼륨의 화약류 흡착증진 및 중금속 불용화 작용을 통해 TNT와 아연의 이동성이 감소하였기 때문이다.

3.3.2. 제일인산칼륨/벤토나이트 처리공법을 통한 화약류/중금속 월별 위해도 저감

제일인산칼륨/벤토나이트 처리를 하지 않은 경우 7월의 TNT 비발암위해도가 허용 가능한 비발암위해도인 1을 초과하는 것으로 나타났다(Fig. 5). 이는 7월의 집중호우로 인해 사격장 유출수가 상류 유량에 비해 급격히 증가해 오염물질 유출량이 많아지기 때문인 것으로 예측되었기 때문이다. 반면, 납, 구리, 카드뮴 및 아연 등 중금속은 예측된 수계농도가 매우 낮거나 비발암독성이 크지 않기 때문에 위해도에 거의 기여하지 않는 것으로 나타났다(Fig. 5(a)).



제일인산칼륨/벤토나이트 처리를 한 경우 월별 TNT 비발암위해도는 허용 가능한 비발암위해도인 1 이하로 저감되는 것으로 예측되었다(Fig. 5(b)). 7월에 예측된 TNT의 비발암위해도는 약 1.1이었지만, MKP/벤토나이트 처리를 통해 TNT 수계농도를 감소시킴으로써 TNT 비발암위해도를 약 0.2까지 저감시킬 수 있는 것으로 예측되었다(Fig. 5).

#### 4. 고찰

서론에서 언급한 것처럼, 지속적인 사격훈련 및 불발탄으로 인한 안전문제 등으로 인해 사격장에서는 굴착이나 원위치 정화 등 토양관입을 이용한 오염물질 처리가 거의 불가능하다. MKP 살포(MKP spreading)는 이러한 한계점을 극복할 수 있는 공법으로 소화기 사격장이나 클레이 사격장 등에서 중금속(특히 납)의 유출을 제어하기 위한 목적으로 적용되어 왔다(Larson et al., 2004; USEPA, 2005). 또한, Larson et al.(2004)은 다양한 방법으로 인산을 살포(MKP 살포(토양 중량의 1% 및 5%) 및 hydroxyapatite 살포(토양 중량의 1% 및 5%))한 결과 MKP를 토양 중량의 5%로 살포하였을 때 납의 이동성이 가장 크게 저감된다는 것을 확인하였다.

그러나 곡사포사격장 등 공용화기 사격장에서는 중금속 뿐 아니라 화약류 오염물질도 발생하기 때문에 중금속과 화약류의 이동을 모두 제어할 수 있어야 한다. 게다가 본 연구에서처럼 TNT가 사격장 지역주민에 대한 비발암위해도에 가장 크게 기여하는 물질로 나타나는 경우(Fig. 5), 화약류 물질에 대한 이동제어는 더욱 중요하다. MKP는 점토광물 표면을 칼륨으로 치환시켜 TNT 같은 방향족 화약류의 흡착을 증진시켜 화약류 이동성을 저감시키는 효과도 있기 때문에 MKP 살포공법은 중금속 오염이 대부분인 소화기 사격장뿐 아니라 공용화기 사격장 등 화약류/중금속 복합오염 사격장에도 적용 가능하다.

MKP 등 수용성 인산을 살포하였을 때 수용성 인산의 지표수 유입에 의한 부영양화(eutrophication) 현상이 발생할 수 있다. 그러나 국방부의 군 사격장 환경관리 지침(Korea Ministry of National Defense(KMND, 2014)에 따라 군 사격장 내부에 저류지 등의 오염확산방지시설을 설치하며, 저류지 등의 시설은 인산의 수계유입을 방지하는 데 탁월한 효과가 있기 때문에(USEPA, 1999), 사격장 내 MKP 살포가 주변 수계의 부영양화를 야기할 가능성은 거의 없을 것으로 예측된다.

#### 5. 결론

사격장에서는 화약류 및 중금속 등의 유해한 오염물질이 발생하며, 사격장 환경관리에서 가장 중점을 두어야 할 부분은 사격장 내 오염물질이 주변수계로 유입되어 지역 주민에게 노출되는 것을 방지하는 것이다. 그렇지만 사격장에서는 지속적인 사격훈련 및 불발탄 안전문제 등으로 인해 적극적 정화를 통한 오염저감기술 적용이 거의 불가능하기 때문에 굴착이나 원위치 정화 등 토양관입을 하지 않고 오염물질의 이동성을 저감시킬 수 있는 공법의 적용이 필요하다. 제일인산칼륨/벤토나이트 처리(살포)공법은 토양 내 화약류의 흡착을 증진시키고 중금속 불용화를 유도하여 화약류/중금속의 이동성을 저감시킬 수 있는 공법이다. 본 연구에서는 우리나라 OO 사격장을 대상으로 위해성평가를 실시하였고, 그 결과 7월에 유출된 오염물질로 인한 위해도가 목표위해도를 초과하는 것으로 나타났으며, TNT가 이에 가장 크게 기여하였다. 그러나 제일인산칼륨/벤토나이트 처리공법을 통해 TNT의 이동성을 크게 저감시켜 위해도를 목표위해도 이내로 저감시킬 수 있는 것으로 나타났다. 사격장 오염물질 유출로 인한 환경 문제가 큰 이슈로 대두되고 있는 실정에서 제일인산칼륨/벤토나이트 적용 공법은 적극적 정화공법을 실시하지 않고도 지역주민을 보호할 수 있는 공법인 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 환경산업기술원의 토양지하수오염확산방지사업과 환경부 폐자원에너지화 전문인력양성사업의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

Bohn, H.L., McNeal, B.L., and O'Connor, G.A., 2001, Soil Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 307 p.  
 Boyd, S.A., Sheng, G., Teppen, B.J., and Johnston, C.T., 2001, Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4227-4234.  
 Eighmy, T.T., Crannell, B., Butler, L.G., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Oblas, D., Krzanowski, J.E., Eusden, J.D., Jr., Shaw, E.L., and Francis, C.A., 1997, Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3330-3338.  
 EFSA, 2010, Scientific opinion on lead in food, *EFSA Journal*, **8(4):1570**, 1-151.



- Haderlein, S.B., Weissmahr, K.W., and Schwarzenbach, R.P., 1996, Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 612-622.
- Jung, J.-W. and Nam, K., 2014, Mobility and bioavailability reduction of soil TNT via sorption enhancement using monopotassium phosphate, *J. Hazard. Mater.*, **275**, 26-30.
- KMND, 2014, Management Guidance for Environmental Contamination of Military Ranges.
- Korea Ministry of Environment (KMOE), 2015, Risk Assessment Guidance for Soil Contaminants, KMOE Notice 2015-64.
- Larson, S., Tardy, B., Beverly, M., Hearn, A., Thompson, M., and Williams, G., 2004, Topical Application of Phosphate Amendments to Lead-Contaminated Small Arms Firing Range Soils, Final Report, US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center, Environmental Laboratory, Vicksburg, MS, USA, ERDC/EL TR-04-15.
- Liu, R. and Zhao, D., 2007, *In situ* immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles, *Chemosphere*, **68**, 1867-1876.
- Ma, Q.Y., Traina, S.L., Logan, T.J., and Ryan, J.A. 1993, *In situ* lead immobilization by apatite, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1803-1810.
- Qu, X., Zhang, Y., Li, H., Zheng, S., and Zhu, D., 2011, Probing the specific sorption sites on montmorillonite using nitroaromatic compounds and hexafluorobenzene, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 2209-2216.
- Ryan, J.A., Zhang, P., Hesterberg, D., Chou, J., and Sayers, D.E., 2001, Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3798-3803.
- USEPA, 1989, Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, EPA/540/1-89/002.
- USEPA, 1994, Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure, available at <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf>
- USEPA, 1999, Storm Water Technology Fact Sheet: Wet Detention Ponds, Office of Water, Washington, DC, USA, EPA 832-F-99-048.
- USEPA, 2005, Best Management Practices for Lead at Outdoor Shooting Ranges, Fourth Printing, Region 2, New York, NY, USA, EPA-902-B-01-001.
- USEPA, 2007, Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, Method 3051A, available at <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>.
- USEPA, 2015a, Integrated Risk Information System, available at <http://www.epa.gov/iris>.
- USEPA, 2015b, Regional Screening Table, available at [http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration\\_table/](http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/).
- Weissmahr, K.W., Hildenbrand, M., Schwarzenbach, R.P., and Haderlein, S.B., 1999, Laboratory and field scale evaluation of geochemical controls on groundwater transport of nitroaromatic ammunition residues, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2593-2600.