

(구)장항제련소 주변 송림산림욕장 지역 비소 오염토양의 철산화물을 이용한 비소 안정화 공법 적용 가능성 평가

양 경¹ · 김병철² · 유기현² · 남경필^{2*}

¹한국환경정책평가연구원 환경평가본부

²서울대학교 건설환경공학부

Applicability of Stabilization with Iron Oxides for Arsenic-Contaminated Soil at the Forest Area near the Former Janghang Smelter Site

Kyung Yang¹ · Byung Chul Kim² · Gihyeon Yu² · Kyoungphile Nam^{2*}

¹Environmental Assessment Group, Korea Environment Institute

²Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

This study evaluated the applicability of stabilization of arsenic (As)-contaminated soil with iron (Fe) oxides at the former Janghang smelter site. Three Fe oxides (magnetite, goethite, and hematite) were tested as stabilizing agents to one soil sample collected from the study site. Amendment of 5% of magnetite, goethite, or hematite for one week showed the 64, 58, and 36% of reduction of the SBRC (Solubility/Bioavailability Research Consortium)-extractable (bioaccessible) As, respectively. Duration of stabilization more than one week did not show an additional reduction in SBRC-extractable As. Amendment of 5% of magnetite, which showed the highest As stabilization efficiency, was applied to 24 soil samples collected from the same site for one week, and 72% of reduction in the bioaccessible As was observed. The potential carcinogenic human health risk at the study site caused by As was 1.7×10^{-5} , which could be reduced to 8.1×10^{-6} by the amendment of 5% magnetite for one week.

Key words : Former Janghang smelter, Arsenic, Stabilization, Iron oxides, Magnetite

1. 서 론

비소는 U.S. Environmental Protection Agency(USEPA, 2015)와 World Health Organization(WHO, 2015)에 의해 확인된 인체 발암물질로 독성이 매우 높아, 비소 오염 토양에 대한 관리가 중요하다. 비소 오염 부지에 대한 정화 기술로는 토양 세척, 동전기, 식물상 정화, 안정화 등의 공법이 적용될 수 있다. 토양 세척 공법은 신속하고 비교적 높은 정화 효율로 많은 오염 토양을 처리할 수 있어 우리나라에서 비소 오염 토양 정화를 위해 많이 사용되는 방법이다. 하지만 세척을 위해서는 부지에서 외부로의 토양 반출이 필수적으로, 이 과정에서 부지의 식생이 훼손되기 때문에 식생을 보존해야 하는 지역에서는 적

용이 불가능하다(Dermont et al., 2008). 동전기 공법은 굴착 없이 현장에서 바로 적용할 수 있다는 장점이 있지만, 투수성이 낮은 토양에만 제한적으로 적용이 가능해, 해안 주변의 모래질 토양에는 적용이 불가능하다(Acar et al., 1995). 식물상 정화 공법은 친환경적이고, 식생의 훼손을 줄일 수 있지만, 효율이 낮고 기간이 오래 걸린다는 단점이 있다(USEPA, 2002).

안정화는 토양, 폐기물 등의 매질 내에 안정화제를 주입하여 오염물질을 화학적으로 안정화된 형태로 변화시켜 생물학적이용성, 이동성을 낮추는 기술이다. 안정화 공법은 식생 훼손 없이, 토양에 안정화제 주입 후, 적당량의 수분과 함께 섞어주는 것만으로 적용이 가능하다는 장점이 있다(Dermont et al., 2008). 미국의 Superfund 부지

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

Received : 2015. 12. 8 Reviewed : 2016. 1. 1 Accepted : 2016. 11. 12

Discussion until : 2017. 2. 28

들에서는 62개 부지 중 45개 부지에서 안정화 공법이 이용될 정도로, 안정화 공법이 비소 오염 토양 정화를 위해 많이 사용되고 있다(USEPA, 2002). 우리나라에서는 중금속 측에 대한 토양오염기준이 왕수를 이용한 전함량법을 바탕으로 하기 때문에 안정화 공법의 적용이 불가능한 실정이다. 하지만 환경부(Korea Ministry of Environment)의 토양환경보전법 제15조5(KMOE, 2015b)와 토양오염물질 위해성평가 지침(KMOE, 2015a)에 따르면, 위해성평가 수행 결과를 토양정화의 시기, 범위 및 수준 등에 반영할 수 있으므로 안정화 공법이 위해도 저감 방안의 일환으로 적용될 수 있다.

토양 중 비소의 안정화를 위한 안정화제로는 ferrihydrite, magnetite, goethite, hematite 등의 철산화물, 영가철, 다량의 철을 함유한 광산 슬러지 등이 많이 사용되고 있다(Hartley and Lepp, 2008a; Hartley and Lepp, 2008b; Mench et al., 2003; Shipley et al., 2011). 이러한 철화합물을 이용한 비소의 안정화 기작은 토양에 주입한 철산화물 또는 철화합물 표면에 생성된 철산화물의 표면에서의 비소와 철의 outer-sphere 또는 inner-sphere complex의 형성으로 알려져 있다(Catalano et al., 2008; Fendorf et al., 1997; Goldberg and Johnston, 2001; Manning et al., 2002; Sherman and Randall, 2003; Voegelin and Hug, 2003).

본 연구에서는 비소로 오염된 (구)장항제련소 주변 매입구역 내 송림산림욕장 부지에 대해 철산화물을 이용한 비소 안정화의 효과를 평가하였다. 철산화물의 종류, 주입량, 반응기간에 따른 효과를 분석하여 해당 지역의 여러 토양 시료에 대해 비소 안정화 적용성을 평가하였다. 또한, 인체 위해성평가를 통하여 철산화물을 이용한 비소 안정화에 따른 위해도 저감 정도를 확인하였다.

2. 연구 방법

2.1. 철산화물의 종류, 주입량, 반응기간에 따른 비소 안정화 효과 분석

(구)장항제련소 주변 매입구역 내 송림산림욕장은 해안가에 위치한 방풍림 내 산림욕장으로 2013년 한국환경공단 토양오염정밀조사 결과, 비소 등의 중금속 물질이 1 지역 토양오염우려기준을 초과한 것으로 나타나, 현재 위해성평가에 기반한 위해도 저감 대책이 수립되고 있다. 위해도 저감 방안의 일환으로 안정화의 적용성을 평가하기 위해, 먼저 철산화물의 종류, 주입량, 반응기간에 따른 비소 안정화의 효과를 분석하였다. 실험에 사용한 토양은 송

림산림욕장에서 채취한 표토(0-15 cm)로, 토성은 모래이고(모래 88.4%, 실트 3.0%, 점토 8.6%), 풍건 후 2 mm 체로 걸러 실험에 사용하였다. 토양 중 비소 농도는 왕수 추출법으로 분석하였다(KMOE, 2013). 150 μ m 체를 통과시킨 토양 3 g을 100 mL Teflon vessel에 넣고 21 mL의 HCl, 7 mL의 HNO₃와 혼합한 후 heating block에서 105°C까지 천천히 가열시키고 2시간 동안 정치시킨 후 0.45 μ m GHP 필터를 통과시킨 추출액의 비소를 분석하였다. 비소 분석은 유도결합플라즈마발광광도기(Inductively Couple Plasma-Optical Emission Spectrometer, ICP-OES, iCAP7000 Series, Thermo Scientific, USA)를 이용해 수행하였다.

실험에 사용한 철산화물은 magnetite, hematite(이상 Daejung Chemical and Metals Co., Korea), goethite (Junsei Chemical Co., Japan) 등 세가지이다. 이 철산화물들은 비소와 outer-sphere 또는 inner-sphere complex를 형성함으로써 비소에 대한 안정화 능력을 가지는 것으로 알려져 있다(Cheng et al., 2009). 토양 10 g을 철산화물 각 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 g(토양 대비 중량비 0.1, 0.5, 1, 5%)과 토양의 수분보유능(중량비 13.5%) 만큼의 증류수(1.35 mL)와 함께 20 mL vial에 넣고 잘 혼합하여 각 3 개의 중복시료를 준비하였고, 이들을 1, 4, 8주 동안 반응시켰다. Solubility/Bioavailability Research Consortium (SBRC) 방법(Kelley et al., 2002)을 이용해 반응 전·후 비소의 생물학적접근성을 분석했다. 150 μ m 체를 통과시킨 1 g의 토양을 125 mL HDPE bottle에 넣고, HCl을 이용해 pH 1.5로 조절한 0.4 M glycine 용액 100 mL와 혼합한 후, 37°C에서 1시간 동안 교반시킨 후 0.45 μ m GHP 필터를 통과시킨 추출액의 비소를 분석하였다.

2.2. Magnetite를 이용한 비소 안정화 적용성 평가

세가지 철산화물 중 magnetite를 (구)장항제련소 주변 매입구역 내 송림산림욕장 지역에 안정화제로 적용하는 경우를 가정하여, 해당 지역에서 채취한 24개 표토(0-15 cm) 시료에 대해 magnetite를 이용한 비소의 안정화 효과를 비소의 생물학적접근성의 변화 분석(SBRC 추출 결과 분석)으로 알아보았다. 채취한 토양 시료는 풍건 후, 2 mm 체로 걸러 실험에 사용하였다. 각 토양 10 g을 magnetite 0.5 g(토양 대비 중량비 5%), 토양의 수분보유능(중량비 13.5%) 만큼의 증류수(1.35 mL)와 함께 20 mL vial에 넣고 잘 섞어주었다. 반응 전과 반응 1주 및 4주 후, SBRC 추출을 수행하여 토양 중 생물학적접근성 있는 비소를 정량화하였다.

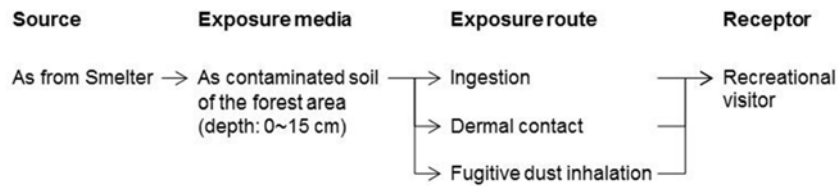


Fig. 1. Conceptual Site Model (CSM) for risk assessment at the study site.

Table 1. Exposure factors and toxicity values used for risk assessment in this study

	Parameters	Values	Units	Reference	
Exposure factors	C _s	Exposure concentration of As in soil	133.5	mg/kg	This study
	EF	Exposure frequency	100	days/year	CCME (2006)
	ED	Exposure duration (adult)	25	years	KMOE (2007)
		Exposure duration (child)	6		
	AT	Averaging time	28,689 (78.6 years)	days	KMOE (2007)
	BW	Body weight (adult)	62.8	kg	KMOE (2007)
		Body weight (child)	16.8		
	CR _s	Soil ingestion rate (adult)	50	mg/kg	USEPA (2011)
		Soil ingestion rate (child)	118		KMOE (2007)
	IVBA	<i>In vitro</i> bioaccessibility	25	%	This study
	SA	Soil exposure skin surface area (adult)	4,271	cm ²	KMOE (2015a)
		Soil exposure skin surface area (child)	1,828		
	AF	Soil skin adherence factor (adult)	0.07	mg/cm ²	USEPA (2004)
		Soil skin adherence factor (child)	0.2		
	ABS _{inh}	Relative sorption factor for soil inhalation	1	-	RIVM (2007)
TSP	Amount of suspended particles in air	0.0403	mg/m ³	This study	
Fr	Retention factor soil in lungs	0.75	-	RIVM (2007)	
Toxicity values	SF	Oral Slope Factor	1.5	(mg/kg-day) ⁻¹	
	IUR	Inhalation Unit Risk Factor	0.0043	(g/m ³) ⁻¹	USEPA (2015)
	RfD	Oral Reference Dose	0.0003	mg/kg-day	
Chemical Property	ABS _D	Dermal absorption factor (arsenic)	0.03	-	Health Canada (2004)

2.3. Magnetite를 이용한 비소 안정화에 따른 위험도 저감 분석

송림산림욕장에서 magnetite를 이용한 비소 안정화 전·후의 상황을 가정하여, 환경부의 토양오염물질 위해성평가 지침(KMOE, 2015a)의 기본값 및 방법을 따라 위험도를 산정하여 비소 위험도 저감 방안으로서의 안정화의 효과를 분석하였다. 앞서 사용한 24개 토양 시료에 대해 왕수추출법으로 비소 농도를 분석하고 USEPA의 ProUCL 5.0 프로그램(USEPA, 2013)을 이용해 산술평균에 대한 95% Upper Confidence Limit(UCL, 상위신뢰한계)을 결정하여 비소의 토양노출농도로 사용하였다.

송림산림욕장은 향후 생태복합단지 등으로 이용될 예정

이므로, 여가지역에서의 수용체와 노출경로를 가정하여 위험도를 산정하였다. 노출경로는 Fig. 1의 Conceptual Site Model(CSM)과 같이 토양섭취, 토양접촉, 비산먼지흡입 등의 직접적인 노출경로만 가정하였다.

한국환경공단(Korea Environment Corporation, KECO)의 토양정밀조사에서 지하수 오염은 발견되지 않았고(KECO, 2008; KECO, 2013), 해당 지역에 광역상수도가 보급되어 있고 지하수는 이용되고 있지 않아 지하수를 통한 노출경로는 제외하였다. 각 노출경로 별 노출량 산정식은 다음 식 (1), (2), (3)과 같고, 식에 포함되는 인자들에 대한 설명은 Table 1에 나타내었다.

Soil ingestion:

$$\text{Average Daily Dose (ADD, mg/kg)} = [C_s \times CR_s \times IVBA \times EF \times ED \times CF] / [BW \times AT] \quad (1)$$

Dermal contact:

$$\text{Average Daily Dose (ADD, mg/kg)} = [C_s \times AF \times ABS_D \times SA \times EF \times ED \times CF] / [BW \times AT] \quad (2)$$

Fugitive dust Inhalation:

$$\text{Average Daily Exposure (ADE, mg/m}^3\text{)} = [C_s \times TSP \times Fr \times EF \times ED \times CF] / [AT] \quad (3)$$

위 식 (1), (2), (3)에서 산정된 노출량에 아래 식 (4), (5), (6)과 같이 독성값을 반영하여 발암위해도와 비발암위해도를 각각 산정하였다.

$$\text{Carcinogenic risk (for soil ingestion and dermal contact)} = \text{ADD} \times \text{SF} \quad (4)$$

$$\text{Carcinogenic risk (for inhalation of fugitive dust)} = \text{ADE} \times \text{IUR} \quad (5)$$

$$\text{Non-carcinogenic risk (for soil ingestion and dermal contact)} = \text{ADD} / \text{RfD} \quad (6)$$

비소의 생물학적접근성(*In vitro* bioaccessibility, IVBA)은 SBRC 방법으로 추출되는 비소 농도와 왕수추출법으로 알 수 있는 비소 전환량 농도와의 비율로 결정된다. 철산화물을 이용한 안정화로 인해 토양 중 비소의 이동성, 이용성이 감소하는데, 이는 생물학적접근성 저감의 개념으로 위해성평가에 적용이 될 수 있다. 생물학적접근성은 토양섭취량, 노출빈도, 노출기간 등과 같이 노출계수의 개념으로 식 (1)에 포함되어 있는데, 이러한 노출계수들은 오염물질의 노출을 과소평가하지 않기 위하여 상위 90% 값과 같은 보수적인 값을 사용하는 것이 일반적이다 (USEPA, 1992). 앞선 24개 분석 시료에 대한 생물학적접근성값들의 상위 90% 값(25%)을 위해성평가에 사용하였다. 대기 중 비산먼지(TSP) 농도는 대기오염공정시험기준 (KMOE, 2014)을 준용하여 측정하였다. 부지 내에서 식생에 의한 피복비율이 낮아 비산먼지에 의한 노출 발생 우려가 높은 지점을 채취 지점으로 선정하였다. 미세먼지 채취기(PMS-104, APM Engineering Co., Korea)를 이용해 24시간 동안 대기 중 미세먼지(PM10)를 채취하여 무게를 정량하였고, 6회 측정 후의 평균값(0.0403 mg/m³)을 위해성평가에 사용하였다. 비산먼지 중 비소는 검출한계(0.01 µg/m³) 이하로 분석되었다.

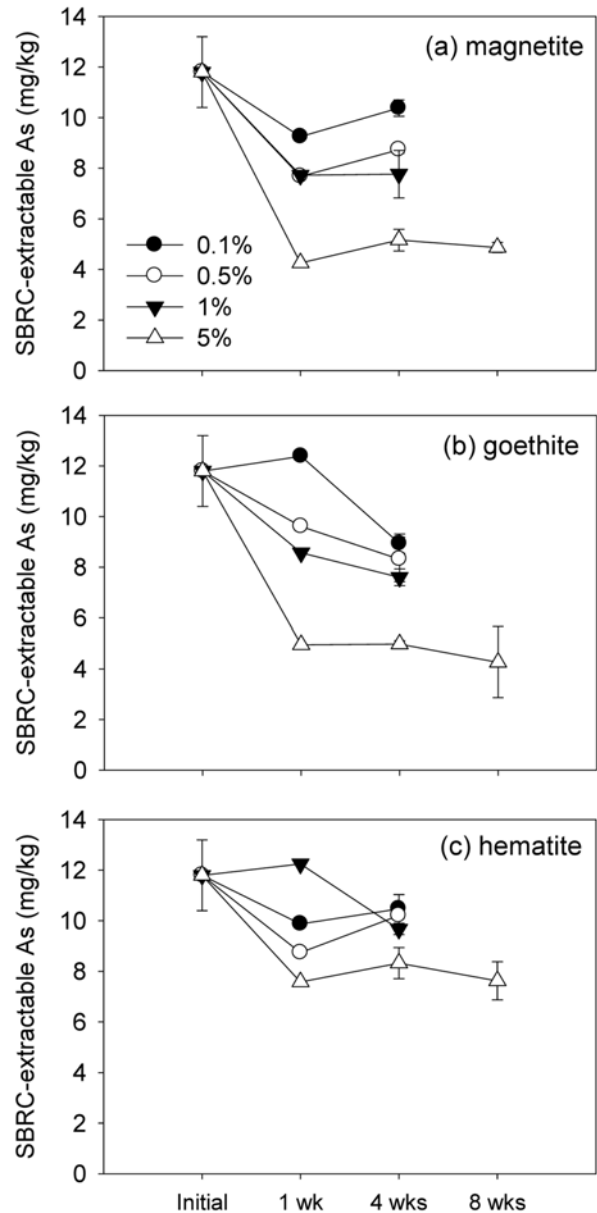


Fig. 2. Changes of SBRC-extractable As in soil depending on the types and amount of iron oxides and reaction period.

3. 결과 및 고찰

3.1. 철산화물의 종류, 주입량, 반응기간에 따른 비소의 생물학적접근성 감소 효과

철산화물의 종류, 주입량, 반응 기간에 따른 비소의 생물학적접근성 감소 효과를 SBRC 추출을 이용해 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 실험에 사용한 송림산림욕장 토양에서 왕수추출법으로 분석되는 비소 농도는 52.2 mg/kg 이고, 철산화물 주입 전 SBRC 방법으로 추출되는, 생물

학적접근성이 있을 것으로 예상되는 비소의 농도는 11.8 mg/kg 이었다. Magnetite의 주입 1주 후에 SBRC 방법으로 추출되는 비소는 0.1, 0.5, 1, 5% 주입 시 각각 9.2, 7.7, 7.7, 4.3 mg/kg으로, 주입량이 많을수록 SBRC 방법으로 추출되는 비소는 더 많이 감소했고, goethite, hematite에 대해서도 동일한 경향이 확인되었다. Magnetite, goethite, hematite를 각 5% 주입하고 1주 후, SBRC 방법으로 추출되는 비소 농도는 각 4.3, 5.0, 7.6 mg/kg으로, magnetite 주입 시 안정화 효과가 가장 컸다(각 64, 58, 36%의 SBRC 추출 비소 감소). 이러한 차이는 표면적의 차이 때문인 것으로 판단되는데, Brunauer - Emmett - Teller(BET) analyzer(Trista 3000, Micromeritics, USA)로 측정된 magnetite, goethite, hematite의 표면적은 각 22.6, 14.9, 6.6 m²/g으로, magnetite의 표면적이 가장 넓었다. 철산화물의 표면적이 커짐에 따른 비소의 흡착 또는 안정화 효율의 증가는 Dixit and Hering(2003), Kim et al.(2012)의 연구에서도 나타났다. 철산화물 주입 후 경과 시간에 따른 SBRC 추출 비소량은 0.1, 0.5, 1% 주입 시료에서는 시간이 증가함에 따라 감소하거나 유지되는 경향을 보였고, 5% 주입 시료에서는 안정화 처리 1주 이후에는 SBRC 추출 비소가 더 이상 감소하지 않았다. 1주 이후에 SBRC 추출 비소량이 증가하는 시료가 일부 있으나, 그 증가량은 미미하며 이는 분석 오차로 판단하였다. Magnetite의 경우 5% 주입했을 때, 1주, 4주, 8주 후에 SBRC로 추출되는 비소는 각 4.3, 5.2, 4.9 mg/kg로, 반응 기간의 증가에 따른 안정화 효율 증가는 나타나지 않았다. 따라서 5% magnetite를 주입하고 1주간 반응시키는 것이 최적 안정화 조건으로 판단된다.

3.2. 송림산림육장 지역에서 5% magnetite 주입으로 인한 비소 안정화 효과

철산화물의 종류, 주입양, 반응 기간에 따른 비소 안정화 효과를 알기 위한 실험 결과(3.1)에서, 안정화 효과가 가장 좋았던 magnetite를 (구)장항제련소 주변 매입구역 송림산림육장 지역에 안정화제로 적용하는 경우를 가정하여, 연구 대상 부지에서 채취한 24개 표토 시료에 대해 적용성을 평가하였다. 24개 토양에서 왕수추출법으로 분석된 비소는 8.9-254.1 mg/kg(평균 115.0 mg/kg), SBRC 방법으로 추출되는 비소는 2.8-45.1 mg/kg(평균 18.1 mg/kg) 수준이었다(Fig. 3). 5% magnetite 주입 1주 후, SBRC 방법으로 추출되는 비소는 1.4-9.6 mg/kg(평균 4.3 mg/kg) 수준으로, magnetite 주입 전에 비해 44-86%(평균 72%) 가량 감소했다. 4주 후 SBRC 방법으로 추출되는 비

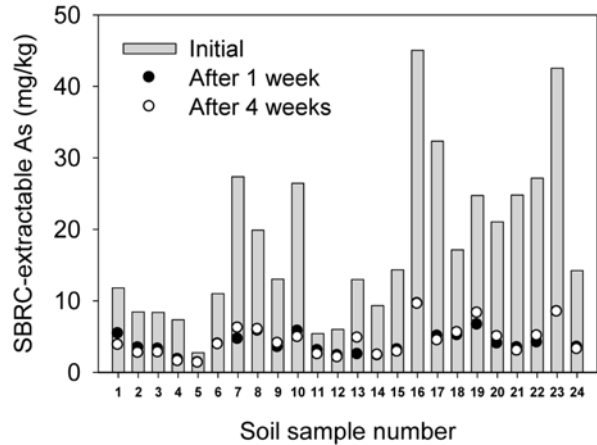


Fig. 3. Changes of SBRC-extractable As of the 24 forest soils amended with 5% magnetite.

소는 1.3-9.6 mg/kg(평균 4.3 mg/kg) 수준으로, magnetite 주입 1주 후의 분석 결과와 유사하여, 앞의 3.1에서의 여러 철산화물을 이용해 실험했던 결과와 마찬가지로 반응 기간에 따른 안정화 효과의 차이는 나타나지 않았다. 본 연구에서의 비소의 안정화 효율은 철화합물을 이용한 다른 연구자들의 연구 결과와 비슷한 수준이었다. 영가철을 이용한 Kumpiene et al.(2006)의 연구에서는 74%, ferrihydrite를 이용한 Nielsen et al.(2011)의 연구에서는 98%, 영가철과 magnetite를 이용한 Kim et al.(2012)의 연구에서는 각 53, 74%의 토양 중 비소 안정화 효율을 보였다.

3.3. 비소의 안정화로 인한 위해도 저감

Magnetite를 이용한 비소 안정화 전·후의 상황을 가정하여 안정화로 인한 위해도 저감 효과를 확인하였다. (구)장항제련소 주변 송림산림육장 지역의 비소 농도 분포는 정규분포를 따랐으며, 95% UCL값은 133.5 mg/kg이었고, 이 값을 위해성평가에서 토양노출농도로 사용하였다. 비소의 생물학적접근성은 앞서 3.2에서의 24개 분석 시료의 상위 90% 값인 25%로 결정하였다. 위해성평가 결과는 Table 2에 나타냈는데, magnetite를 이용한 안정화 전의 송림산림육장 토양의 발암위해도는 1.7×10⁻⁵, 비발암위해도는 0.33으로 나타났다. 앞의 3.2에서의 실험 결과를 이용하여 5% magnetite 주입 후 1주의 반응기간을 가정했을 때, 해당 지역에서의 비소의 생물학적접근성의 상위 90%값은 25%에서 5.2%로 79% 가량 감소한다. 감소된 비소의 생물학적접근성을 반영하여 위해도를 재산정한 결과, 발암위해도는 8.1×10⁻⁶, 비발암위해도는 0.14로 각 53, 58% 가량의 위해도가 저감되었다. 이는 (구)장항제련

Table 2. Changes of carcinogenic and non-carcinogenic risk by amendment of 5% magnetite for one week

Exposure routes	Carcinogenic risk		Non-carcinogenic risk	
	Before amendment of magnetite	After amendment of magnetite	Before amendment of magnetite	After amendment of magnetite
Soil ingestion	1.2×10^{-5}	2.4×10^{-6}	0.24	0.05
Soil dermal contact	5.6×10^{-6}	5.6×10^{-6}	0.09	0.09
Fugitive dust inhalation	1.4×10^{-7}	1.4×10^{-7}	NA	NA
Sum	1.7×10^{-5}	8.1×10^{-6}	0.33	0.14

NA: Not applicable, There is no toxicity data for risk evaluation for non-carcinogenic risk of inhalation of As.

소 주변 매입구역 송림산림욕장 지역에서 magnetite를 이용한 비소 안정화 공법으로 비소 위해도를 효과적으로 관리할 수 있음을 나타낸다.

3.4. 안정화제로서의 철산화물 주입의 안전성 및 현장 적용

철산화물로 인해 안정화된 비소가, flooded condition의 토양에서 발생하는 철산화물의 환원성 용해(reductive dissolution) 때문에 재용출될 수 있는 가능성이 있다 (Kumpiene et al., 2009; Nielsen et al., 2011). 본 연구의 대상 지역인 송림산림욕장 지역은 모래질 토양으로 배수가 원활하므로 비소의 환원성 용해가 발생하기는 힘든 조건으로 판단된다. 또한, 토양 중의 미생물 군집 분석 결과, 철산화물의 환원성 용해와 관련된 *Thiobacillus*, *Geobacter*, *Clostridium* 등의 미생물들이, (구)장항제련소 주변의 flooded condition이 유지되는 논 토양에서 4.5%의 비율을 보인 반면, 송림산림욕장 지역에서는 그보다 100배 가량 낮은 0.018%의 비율을 보였다. 이러한 점들을 고려해 볼 때, 송림산림욕장 지역에서 철산화물의 환원성 용해가 발생할 가능성은 다른 지역에 비해 매우 낮다고 판단되어, 장기적 안정성 측면에서도 magnetite를 이용한 비소 안정화의 적용성은 높을 것으로 생각된다. 추가적으로, 현장 상황의 변화에 따른 철산화물의 환원성 용해를 방지하기 위해 트렌치, 도랑 등 배수를 원활하게 하기 위한 시설의 설치가 고려될 수 있다(Evans, 2003).

비소 오염원이었던 장항제련소의 운영이 중단되어 해당 지역에 비소의 새로운 유입은 없을 것으로 예상된다. 그리고 앞서 언급한 바와 같이 철산화물의 환원성 용해의 가능성도 낮기 때문에 지속적으로 철산화물을 주입해 줄 필요는 없을 것으로 판단된다. 또한, 철산화물 주입 시 발열반응으로 인해 식생에 대한 영향이 우려될 수 있다. 오염물질 정화에 많이 사용되는 나노 영가철은 μm 단위의 철 함유 물질에 비해 표면적이 최대 30배 이상 크고, 10~10,000배 정도 반응성이 높아 공기와 접촉했을 때 발

화할 가능성이 있다(US NAVY, 2010). 이와는 대조적으로, 본 연구에서 사용한 magnetite는 μm 단위 이상의 크기로서(입도중간값 $5.6 \mu\text{m}$) 반응성이 낮아 매우 천천히 산화한다. 이러한 입자 크기의 철산화물에 의한 발화 또는 발열 피해는 보고되고 있지 않다. 또한, 5% 이하의 철산화물 주입에 따른 식생 악영향도 보고된 바가 없다 (Mench et al., 2000).

철산화물을 안정화제로서 실제 산림욕장 지역에 적용할 때에는, 철산화물을 표토에 살포 후, 표토 15 cm 깊이 또는 소나무의 뿌리가 손상되지 않는 깊이까지 적당량의 수분과 함께 인력 또는 장비를 이용하여 잘 섞어주는 방식으로 적용될 수 있다. 실제 안정화 적용시에는 안정화제로 고순도의 시약을 이용하는 방안 외에도 철산화물 함유 부산물을 이용하는 방안이 고려될 수 있다. Ko et al. (2013)의 연구에서는 goethite가 함유된 mine sludge를 이용해 73%의 비소 안정화 효율을 보였고, Nielsen et al.(2011)의 연구에서는 ferrihydrite가 함유된 water treatment residue를 이용해 98%의 비소 안정화 효율을 보여, 철산화물 함유 부산물의 안정화제로서의 가능성을 확인하였다.

철산화물 등 안정화제 주입 후에는 본 연구에서 사용한 SBRC 방법과 같은 생물학적접근성 분석법을 이용하여 비소의 생물학적접근성의 감소 여부의 확인이 필요하다. 또한, 철산화물로 인한 비소 안정화 효과가 지속되고 있는지 확인하기 위해 장기적인 비소 농도의 모니터링 계획이 수립되어야 할 것이다.

4. 결 론

비소로 오염된 (구)장항제련소 매입구역 중 송림산림욕장 지역에서 철산화물을 이용한 비소 안정화의 효율을 평가하고, 위해성평가를 수행하여 비소 안정화로 인한 위해도 저감 효과를 확인하였다. 5% magnetite를 토양에 주입하고 1주간 반응시켰을 때, 송림산림욕장 지역에서

SBRC 방법으로 추출되는 비소가 평균 72% 가량 감소할 것으로 예상되었다. 연구 대상 부지에서 현재 비소로 인한 인체 발암위해도는 1.7×10^{-5} 이었는데, 5% magnetite를 이용한 안정화를 적용할 경우, 발암위해도는 8.1×10^{-6} 으로 저감될 것으로 예상되었다. 따라서 철산화물을 이용한 비소 안정화 공법을 통해 (구)장항제련소 매립구역의 송림 산림욕장 지역에서 비소의 인체 위해도를 효과적으로 관리할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수 오염방지 기술개발사업”과 “폐자원에너지화 전문인력 양성사업”의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 서울대학교 공학연구원의 기술적 지원에도 감사 드립니다.

References

- Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshwabkeh, A.N., Marks, R.E., Pupala, S., Bricka, M., and Parker, R., 1995, Electrokinetic remediation: Basics and technology status, *J. Hazard. Mater.*, **40**(2), 117-37.
- Catalano, J.G., Park, C., Fenter, P., and Zhang, Z., 2008, Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(8), 1986-2004.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2006, A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., and Zhao, J., 2009, Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems, *J. Hazard. Mater.*, **165**(1-3), 13-26.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2008, Metal-contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies, *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manage.*, **12**(3), 188-209.
- Dixit, S. and Hering, J.G., 2003, Comparison of arsenic (v) and arsenic (iii) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(18), 4182-9.
- Evans, R.O., 2003, Water Table Management, In: Heldman, D.R. (Ed.), *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*, Marcel Dekker, New York.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., and Sparks, D.L., 1997, Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(2), 315-20.
- Goldberg, S. and Johnston, C.T., 2001, Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, **234**(1), 204-16.
- Hartley, W. and Lepp, N.W., 2008a, Effect of *in situ* soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (*Lolium perenne cv Elka*) grown in amended As-polluted soils, *Environ. Pollut.*, **156**(3), 1030-40.
- Hartley, W. and Lepp, N.W., 2008b, Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake, *Sci. Total Environ.*, **390**(1), 35-44.
- Health Canada, 2004, Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada Part I: Guidance on Human Health Preliminary Quantitative Risk Assessment (PQRA).
- KECO (Korea Environment Corporation), 2008, Detailed Soil Survey Report for Former Janahang Smelter Area.
- KECO, 2013, Detailed Soil Survey Report for Purchased Area of Former Janahang Smelter Area.
- Kelley, M.E., Brauning, S., Schoof, R., and Ruby, M., 2002, Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil, Battelle Press, Columbus, OH, 124 p.
- Kim, K.-R., Lee, B.-T., and Kim, K.-W., 2012, Arsenic stabilization in mine tailings using nano-sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating, *J. Geochem. Explor.*, **113**, 124-9.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2007, Korean Exposure Factors Handbook.
- KMOE, 2013, Official Test Methods of Soil Quality, 2013-113.
- KMOE, 2014, Official Air Pollution Test Method, 2014-9.
- KMOE, 2015a, Soil Contaminant Risk Assessment Guidance, 2015-64.
- KMOE, 2015b, Soil Environment Conservation Act, 13533.
- Ko, M.-S., Kim, J.-Y., Lee, J.-S., Ko, J.-I., and Kim, K.-W., 2013, Arsenic immobilization in water and soil using acid mine drainage sludge, *Appl. Geochem.*, **35**, 1-6.
- Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2006, Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil, *Environ. Pollut.*, **144**(1), 62-9.
- Kumpiene, J., Ragnvaldsson, D., Lövgren, L., Tesfalidet, S., Gustavsson, B., Lättström, A., Leffler, P., and Maurice, C., 2009, Impact of water saturation level on arsenic and metal mobility in the Fe-amended soil, *Chemosphere*, **74**(2), 206-15.
- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., and Yarmoff, J.A.,

- 2002, Arsenic (III) and arsenic (v) reactions with zerovalent iron corrosion products, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(24), 5455-61.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Lepp, N.W., and Edwards, R., 2000, In situ metal immobilisation and phytostabilisation of contaminated soils, In: Terry, N., Banuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of contaminated soil and water*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Mench, M., Bussière, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttens, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assunção, A., and Manceau, A., 2003, Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after *in situ* treatments, *Plant Soil*, **249**(1), 187-202.
- Nielsen, S.S., Petersen, L.R., Kjeldsen, P., and Jakobsen, R., 2011, Amendment of arsenic and chromium polluted soil from wood preservation by iron residues from water treatment, *Chemosphere*, **84**(4), 383-9.
- RIVM (Netherlands National Institute for Public Health and the Environment), 2007, CSOIL 2000: An Exposure Model for Human Risk Assessment of Soil Contamination, Laboratory for Ecological Risk Assessment, 711701054/2007.
- Sherman, D.M. and Randall, S.R., 2003, Surface complexation of arsenic (V) to iron (III) (hydr) oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**(22), 4223-30.
- Shibley, H., Engates, K., and Guettner, A., 2011, Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic, *J. Nanopart. Res.*, **13**(6), 2387-97.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1992, Guidelines for Exposure Assessment, Risk Assessment Forum, Washington, DC, USA, EPA/600/Z-92/001.
- USEPA, 2002, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water, Washington, DC, USA, EPA/542/R-02/004.
- USEPA, 2004, Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment), Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC, USA, EPA/540/R-99/005.
- USEPA, 2011, Exposure Factors Handbook, Office of Research and Development, Washington, DC, USA, EPA/600/R-09/052F.
- USEPA, 2013, ProUCL 5.0 software, available at <http://www.epa.gov/osp/hstl/tsc/software.htm>.
- USEPA, 2015, Integrated Risk Information System (IRIS), available at <http://www.epa.gov/iris/>.
- US Navy, 2010, Description of NZVI, available at https://portal.navy.mil/portal/page/portal/navfac/navfac_ww_pp/navfac_nfesc_pp/environmental/erb/nzvi.
- Voegelin, A. and Hug, S.J., 2003, Catalyzed oxidation of arsenic (iii) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: An *in situ* ATR-FTIR Study, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(5), 972-8.
- WHO (World Health Organization), 2015, Agents classified by the IARC monographs, available at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>.