

(구)장항제련소 주변 송림숲 등 식생지역에서의 비소오염토양 위해도 저감 조치: 안정화 공법 적용성 평가 및 사후관리 계획

안진성¹ · 양 경² · 강우재³ · 이정선⁴ · 남경필^{1*}

¹서울대학교 건설환경공학부

²한국환경정책평가연구원 환경평가본부

³(주)JM Enviro Partners

⁴한국환경공단

Risk Mitigation Measures in Arsenic-contaminated Soil at the Forest Area Near the Former Janghang Smelter Site: Applicability of Stabilization Technique and Follow-up Management Plan

Jinsung An¹ · Kyung Yang² · Woojae Kang³ · Jung Sun Lee⁴ · Kyoungphile Nam^{1*}

¹Dept. of Civil & Environmental Engineering, Seoul National University

²Environmental Assessment Group, Korea Environment Institute

³JM Enviro Partners Co., Ltd.

⁴Korea Environment Corporation

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the performance of four commercial chemical agents in stabilizing arsenic (As) in soil at the forest area near the former Janghang smelter site. After amending the stabilizing agents (A, B, C, and D) into As-contaminated soil samples, synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) and solubility bioavailability research consortium (SBRC)-extractable As concentrations significantly decreased except for agent D, which is mainly composed of fly ash and calcium carbonate. Increase of SPLP and SBRC-extractable As concentrations in four soil samples (S1, S2, S3, and J2) was attributed to desorption of As adsorbed on iron oxides due to high pH generated by agent D. It is therefore necessary to consider application conditions according to soil characteristics such as pH and buffering capacity. Results of sequential extraction showed that readily extractable fractions of As in soil (i.e., sum of SO₄- and PO₄-extractable As in soil) were converted into non-readily extractable fractions by amending agents A, B, and C. Such changes in the As distribution in soil resulted in the decrease of SPLP and SBRC-extractable As concentration. A series of follow-up monitoring and management plan has been suggested to assess the longevity of the stabilization treatments in the site.

Key words : Former Janghang smelter, Arsenic, Soil, Stabilization technique, Risk mitigation measures

1. 서 론

안정화(stabilization)는 환경매질 내에 안정화제를 주입하여 오염물질을 화학적으로 안정한 형태로 변화시켜 이동성(mobility) 및 생물학적이용성(bioavailability)을 낮추는 기술이다(Mulligan et al., 2001; Lee et al., 2011; Yang et al., 2016). USEPA(2017)에 따르면, Superfund

부지의 약 18.3%에 달하는 부지에서 안정화 및 고형화(solidification) 공법이 적용되었다. 안정화 공법은 오염물질의 종류와 현장특성에 따라 토양에 적절한 안정화제를 주입하는 것으로, 토양세척과 같이 폐쇄 또는 굴착을 필요로 하는 적극적 처리방법(active treatment)에 의한 정화가 곤란한 지역에서 효과적으로 적용될 수 있다(Jeong et al., 2016; Yang et al., 2016; Nejad et al., 2017).

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

Received : 2017. 9. 26 Reviewed : 2017. 10. 26 Accepted : 2017. 11. 20

Discussion until : 2018. 2. 28

(구)장항제련소에서는 1936년부터 2008년까지 비철금속의 제련활동이 진행되었다. 제련소가 운영되는 동안 제련 과정에서 사용된 원료 내 중금속이 배출되거나, 원료 이송 및 저장 시의 비산으로 인해 중금속의 확산이 일어나는 등 다양한 경로를 통해 주변 토양의 오염이 진행된 것으로 보인다. (구)장항제련소 주변 송림지역은 매입구역 내 다른 부지들과는 달리 식생으로 덮여있고, 관광부지로써의 토지이용도에 따라 식생의 보존이 중요하기 때문에, 토양세척과 같은 정화공법을 적용하기엔 한계가 있다 (Jeong et al., 2016). 따라서 오염토양의 굴착이 수반되지 않으면서 생태계 교란을 최소화할 수 있는 안정화 공법이, 목표위해도를 초과하는 송림숲 등 식생지역 비소오염토양의 위해도 저감 조치 방안이 될 수 있다(KMOE, 2016).

토양환경보전법 제15조의5(KMOE, 2017a)와 토양오염물질 위해성 평가 지침(KMOE, 2015a)에 따르면 위해성 평가 수행 결과를 토양정화의 범위, 시기 및 수준 등에 반영할 수 있기 때문에, 안정화 공법이 오염토양의 위해도 관리에 효과적으로 이용될 수 있다(Yang et al., 2016). 다만, 현행 토양환경보전법(제15조의3) 및 그 시행령(시행령 제10조)에서 토양오염우려기준을 오염토양의 정화기준으로 명시하고 있기 때문에, 토양 내 오염물질의 총 농도를 직접적으로 저감시키지 않고 오염물질의 노출을

차단하는 위해도 관리 기술(e.g., 안정화/고형화, 격리)의 실시에 대한 법적 근거가 미흡한 실정이다. 위해성 평가의 결과가 효과를 발휘하기 위해서는, 부지의 위해도 저감 조치에 이어 위해도 기반 부지관리(i.e., 부지에 남아있는 오염물질에 대한 지속적인 모니터링 및 사후관리)가 이루어져야 한다. 향후 위해도에 기반한 보다 합리적이고 경제적인 부지관리를 위해서 관련법령의 보완 및 개정이 필요하다.

본 연구는 (구)장항제련소 주변 송림숲 등 위해도 저감 조치 사업대상 식생지역의 비소오염토양에 적용 가능한 안전하고 효과적인 안정화제의 선정과 현장적용 가능성 평가를 목표로 한다. 문헌 및 사례조사를 바탕으로 대량 공급이 가능한 국내/외 상용 안정화제를 파악하고, 안정화제를 적용한 비소오염토양에 대해 강우모사 용출시험, 생물학적접근성 분석 및 연속추출 분석을 수행하고 그 결과를 상호 비교하였다. 또한 향후 위해도 기반 부지관리를 위한 안정화 공법의 사후관리 전략을 제시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양시료채취 및 토양특성분석

(구)장항제련소 인근 식생지역은 민간사유지를 제외하고 총 면적 325,426 km²로 이루어져 있으며 산림육장으로 사

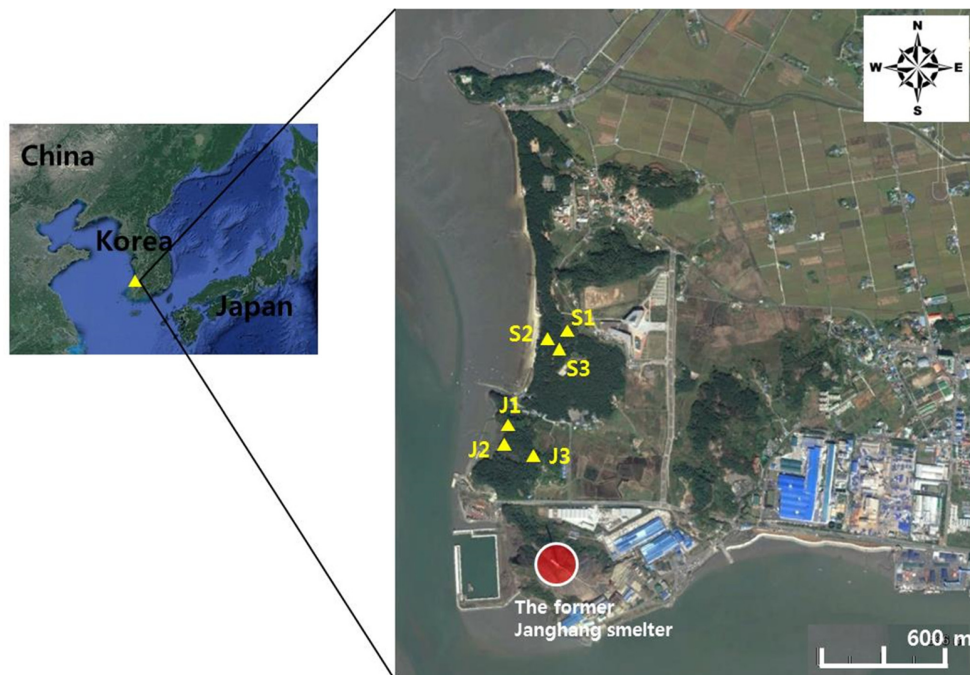


Fig. 1. Surface soil (< 15 cm) sampling points at the forest area near the former Janghang smelter site in Korea. Yellow triangles represent the sampling points and red circle indicates the former Janghang smelter (longitude: 126°39'59.40", latitude: 36°00'27.46").

용되고 있는 송림숲(249,187 km²)과 그 남쪽의 장암숲(76,239 km²)으로 나눌 수 있다(KMOE, 2016). 송림숲의 경우 관광지로 이용되고 있어 사람의 접근이 빈번하고 부지 내에 공터가 존재해 비산먼지의 발생가능성이 있는 구역이고, 장암숲의 경우 경사가 심하고 나무가 우거져 있어 사람의 접근이 드물고 부지 내 공터가 없이 식생으로 뒤덮여 있는 구역이다.

송림숲(S1, S2, S3) 및 장암숲(J1, J2, J3)에서 지표면 15 cm 이내의 표토시료를 각각 3점씩 채취하였으며(Fig. 1), 풍건하여 2-mm 체거름을 수행한 후 안정화제 적용성 평가에 사용하였다. 채취한 토양의 비소 전환량은 토양오염공정시험기준(KMOE, 2017b)에 따른 왕수분해 및 분석(aqua regia digestion)으로, 유기물 함량은 Walkley-Black 방법(Walkley and Black, 1934)으로, Fe/Al/Mn 산화물 함량은 dithionite-citrate-bicarbonate(DCB) 방법(SSSA, 1996)으로, 양이온 교환능(cation exchange capacity; CEC)은 sodium acetate 방법(USEPA, 2003)으로 결정하였다. 토성(texture)은 입자간 침강속도의 차이를 이용한 pipet 법을 사용한 후, 미국 농무성의 토양분류를 따라 결정하였다. 상기한 토양특성 분석은 서울대학교 농생명과학공동기기원(national instrument center for environmental management; NICEM)에서 진행하였다. 토양의 pH는 1(g):5(mL)의 비율로 토양과 증류수를 교반한 뒤 1 시간 후 상등액의 pH를 측정하였다. 토양의 포장용수량(field capacity)은 충분히 적신 토양에 감압펌프를 연결하여 0.33 bar의 압력을 걸어 중력에 의한 배수를 모사한 후, 잔존하는 수분의 양을 측정하여 계산하였다. 포장용수량은 안정화제를 토양에 주입한 후 수분첨가량을 결정하기 위해 산정하였다.

2.2. 안정화제

문헌 및 사례조사를 통해 상용화 되어 있고 대량 공급이 가능한 국내외 안정화제 4종(A, B, C, D)을 안정화 공법 적용성 평가 대상으로 선정하였다. 각 안정화제의 물질안전보건자료(material safety data sheet)에 기재되어 있는 구성성분 정보 또는 제조사가 제공한 구성성분 정보에 따르면, A와 C의 경우 영가철(zero valent iron; ZVI), 산화철(Fe₂O₃), 황산철(FeSO₄ 또는 Fe₂(SO₄)₃), 탄산염 및 황성탄으로 구성되어 있고, B는 S, Ca 및 Mg로 구성된 인공 제올라이트를 기반으로 하며, D의 경우 석탄재(fly ash) 및 탄산칼슘으로 구성되어 있다. 안정화제 C는 황산철 기반의 Part I과 S와 Ca 기반의 Part II를 4:1의 비율로 섞어 사용한다. 각 안정화제의 원소조성 및 결정질

회합물의 구조를 파악하기 위해, X선 형광분석(X-ray fluorescence spectrometry; XRF)과 X선 회절분석(X-ray diffraction analysis; XRD)을 수행하였다.

안정화제 자체로부터 용출 가능한 오염물질을 확인하기 위해, 강우에 의한 용출을 모사하는 synthetic precipitation leaching procedure(SPLP) 방법(USEPA, 1994)을 사용하였다. 자세한 SPLP 용출시험 방법은 2.4절에 서술하였다. SPLP 용출액에서 지하수 수질기준 내 특정유해물질에 해당하는 항목(As, Cd, Cr⁶⁺, CN, Hg, Pb, 유기인, 페놀, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 1,1,1-트리클로로에테인, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)을 분석하여 주변 토양 및 지하수의 잠재적인 오염 가능성에 대해 평가하였다. 철화합물 기반 안정화제인 A와 C에 대해서는 Fe의 농도를 추가적으로 분석하였다. SPLP 용출액 내 특정유해물질 및 Fe 분석을 서울대학교 NICEM에서 진행하였으며, 지하수의 수질보전 등에 관한 규칙(KMOE, 2017c)에 입각하여 분석하였다.

2.3. 비소오염토양에 대한 안정화제 주입

각 제조사로부터 제안받은 안정화제 주입방법(i.e., 안정화제 주입량, 수분 주입량, 토양 pH 조절 여부 및 방법, 반응시간)을 준수하여 송림숲과 장암숲에서 채취한 6개 비소오염토양시료에 안정화제를 주입하였다. 별도의 제조사 제안이 없는 경우, 실험조건을 동일하게 유지하는 방향으로 안정화제 주입방법을 결정하였다. A와 C 안정화제의 적용을 위해서는 토양의 pH가 6~8 범위에 들어와야 하는데, 이를 위해 적절량의 산화칼슘을 장암숲 토양에 주입하여 중화를 유도하였다. 사전 실험 결과, J1 및 J3 토양은 0.1~0.15%, J2 토양은 0.01%의 산화칼슘 주입 시 pH가 중성 영역으로 적정되었다. 적정 후 토양의 pH는 J1은 6.3, J2는 6.4, J3은 6.1이다(Table 4). 안정화제 C는 Part I과 Part II를 4:1의 비율로 혼합하여 송림숲 토양의 1% 무게비로 주입하였다. 안정화제 A는 제조사의 요청에 따라 송림숲 토양의 경우 1% 무게비로 주입하였고, 장암숲 토양의 경우 1%와 2% 무게비로 각각 주입하였다. 이 후, 각 토양 포장용수량의 90%에 해당하는 수분을 토양에 첨가하고, 7일간 반응시켰다. 안정화제 B는 송림숲 및 장암숲 토양의 0.5% 무게비로 주입하였으며, 토양 포장용수량의 90%의 수분을 첨가한 후, 1일간 반응시켰다. 안정화제 D의 경우, 제조사가 제공한 전처리제를 송림숲 및 장암숲 토양의 5% 무게비로 먼저 주입하고, 토양 무게 대비 50~60%의 수분을 첨가한 후, 토양의 5% 무게비로 안정화제 D를 주입하여 7일간 반응시켰다.

각 토양에 안정화제를 주입한 후 15분 이상 교반하였으며, 수분 첨가 시 탈이온수를 이용하였다.

2.4. 안정화 공법 적용성 평가

안정화제 적용 전/후 토양 내 비소의 강우에 의한 용출 정도를 평가하기 위하여 SPLP 용출시험을 수행하였다(USEPA, 1994). SPLP 용출시험은 H₂SO₄와 HNO₃를 3:2의 무게비로 이용하여 탈이온수의 pH를 4.2 ± 0.05로 적정하고, 토양과 용액의 비율을 1(g):20(mL)로 하여 23 ± 2°C에서 18시간 동안 30 ± 2 rpm으로 교반한 후, 상등액 내 비소의 농도를 측정한다. 측정된 SPLP 용출액 내 비소의 농도를 지하수 생활용수 수질기준(0.05 mg/L)과 비교하였다.

안정화제 적용 전/후 토양 내 비소의 생물학적접근성(bioaccessibility)을 평가하기 위해 solubility/bioavailability research consortium(SBRC) 방법(Kelly et al., 2002)을 사용하였다. 토양 입자에 붙어있는 비소가 인체 내에서 흡수되어 독성영향을 발휘하기 위해서는 토양 입자로부터 장을 통해 흡수될 수 있는 형태로 떨어져 나와야 한다. SBRC 시험은 위액을 인위적으로 모사하여 토양으로부터 탈착되어 인체 내 흡수될 수 있는 비소의 농도를 평가하는 방법이다. 토양을 150 µm 체를 사용하여 체거름하고, 1 g의 토양 시료를 pH 1.5 ± 0.05로 적정한 0.4 M glycine buffer 용액 100 mL과 혼합한다. High-density polyethylene(HDPE) 병에 넣고 37°C에서 1시간 동안 200 rpm의 속도로 교반한다. 이 후 상등액 내 비소의 농도를 분석한다.

안정화제 적용 전/후 토양 내 비소의 존재형태 분석을 위해 Wenzel et al.(2001)이 제안한 5단계 연속추출법을 사용하였다. Wenzel의 연속추출법에서는 토양 내 비소를 비특이적 결합(non-specifically bound As; F1), 특이적 결합(specifically bound As; F2), 비결정질 철/알루미늄 산화물 결합(amorphous Fe/Al oxides bound As; F3),

결정질 철/알루미늄 산화물 결합(crystalline Fe/Al oxides bound As; F4) 및 잔류형태(residual As; F5)로 구분한다. 각 결합형태를 추출하기 위해, F1은 0.05 M (NH₄)₂SO₄, F2는 0.05 M (NH₄)H₂PO₄, F3는 0.2 M NH₄-oxalate buffer (pH 3.25), F4는 0.2 M NH₄-oxalate buffer + 0.1 M ascorbic acid (pH 3.25)를 이용한다. 고액비 1(g):25(mL)의 조건에서 각각 4시간, 16시간, 4시간(암조건) 및 30분(96 ± 3°C) 반응시킨다. F5의 경우 USEPA 3052 방법(USEPA, 1996)으로 추출하였다.

SPLP, SBRC 및 Wenzel 연속추출로부터 발생한 상등액은 0.45 µm GHP filter(Pall, Port Washington, NY)를 사용하여 거르고, ICP-AES(iCAP 7400 DUO, Thermo Scientific, USA)로 189.042 nm에서 비소를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상토양의 물리화학적특성 및 비소오염특성

Table 1에 대상토양의 특성을 나타냈다. J1 및 J3 토양은 다른 4개 토양과 달리 실트(silt) 및 점토광물(clay) 함량이 높으며, CEC 또한 15.5 및 17.3 cmol/kg으로 상대적으로 크게 나타났다(Table 1). 한편, 송림숲 토양의 경우 pH 6.9~7.4의 중성영역의 pH를 나타냈으나, 장암숲 토양의 경우 pH 4.2~5.3의 산성영역을 나타냈다. 유기물 함량은 2.7~8.1%의 범위를 나타냈다. 각 토양의 포장용수량은 11.3~33.4%의 범위로 산정되었다(Table 1).

왕수분해/분석으로 결정된 비소의 전함량 농도는 58~233 mg/kg으로 나타나 모두 2지역 토양오염우려기준(50 mg/kg)을 초과하였다. 특히 높은 전함량 농도를 나타낸 J1(233 mg/kg) 및 J3(213 mg/kg) 토양의 경우 철/알루미늄 산화물 함량이 특이적으로 높다(Table 1). 이는 제련활동 중 토양으로 확산된 비소가 철/알루미늄 산화물과 수반(association)되어 토양에 존재하고 있음을 시사한다.

Table 1. Physicochemical properties and As concentrations of the soil samples used in this study

Sample ID	As conc. (mg/kg)	pH	Organic matter (%)	Cation exchange capacity (cmol/kg)	Field capacity (%)	Oxides (mg/kg)			Texture (%)			
						Fe	Al	Mn	Sand	Silt	Clay	Classification
S1	91	6.9	3.7	3.1	11.3	6895	383	87.9	97.0	2.3	0.7	Sand
S2	163	7.4	3.6	2.8	11.8	7280	376	132	95.9	1.6	2.5	Sand
S3	155	7.4	2.7	2.9	13.2	8372	428	89.6	97.2	1.4	1.4	Sand
J1	233	4.8	4.1	15.5	24.2	17895	1442	236	74.2	12.8	13.0	Sandy loam
J2	58	5.3	2.8	3.1	13.3	8711	638	318	95.0	1.3	3.7	Sand
J3	213	4.2	8.1	17.3	33.4	20333	1388	355	67.2	19.2	13.6	Sandy loam

다시 말하면, 유비철석(FeAsS)과 같은 비소-철 화합물을 포함한 입자형태의 비소가 제련활동으로 인해 토양에 축적되었거나, 일단 토양에 유입된 비소가 토양 내 기 존재 하던 철알루미늄 산화물에 흡착되었을 개연성이 있다. 실제로 Wenzel et al.(2001)의 연속추출법을 이용한 토양 내 비소 존재형태 분석 결과, 대상토양의 비소는 62.4~64.1%가 비결정질 및 결정질 철알루미늄 산화물에 흡착된 형태(F3 + F4)로 존재하는 것으로 판단된다(Fig. 4). 비특이적으로 흡착된 비소(F1)는 0.9~1.6%, 특이적으로 흡착된 비소(F2)는 19.2~23.3%, 잔류 비소(F5)는 11.5~17.5%로 나타났다(Fig. 4).

3.2. 안정화제의 특정유해물질 용출 가능성 평가

안정화제가 함유하고 있는 물질이 산성 강우에 의해 용출되어 주변 토양 및 지하수를 오염시킬 개연성을 평가하기 위해, SPLP 용출시험을 수행하고 용출액 내 특정유해물질(As, Cd, Cr⁶⁺, CN, Hg, Pb, 유기인, 페놀, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 1,1,1-트리클로로에테인, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)을 분석하였다(Table 2). 그 결과, 안정화제 C의 SPLP 용출액에서 0.002 mg/L의 톨루엔이 검출된 경우를 제외하고, 전 항목에서 불검출로 나타나 지하수 생활용수 수질기준을 만족하였다. 따라서

각 안정화제를 토양에 주입하더라도 안정화제 자체가 포함하고 있는 특정유해물질이 강우에 의해 용출되어 주변 토양 및 지하수를 오염시킬 개연성은 낮은 것으로 판단된다.

한편, 철화합물 기반 안정화제인 A와 C에 대해서는 SPLP 용출액 내 Fe 농도를 추가적으로 분석하였는데, 각각 2.27 mg/L와 6711 mg/L를 나타냈다(Table 2). 안정화제 C의 SPLP 용출액 내에서 고농도의 Fe이 측정되었는데, 이는 안정화제 C 구성성분 중 하나인 황산철(Szomolnokite; FeSO₄ · H₂O)로부터 다량의 Fe²⁺이 용해되기 때문으로 보인다. Fe은 지하수 수질기준이 책정되어 있지는 않으나, 토양 공극수 내로 다량이 용출될 경우 주변 생태계에 독성 영향을 끼칠 우려가 있기 때문에(Becker and Asch, 2005), 안정화제 C를 적용할 경우 토양 공극수 내 Fe의 농도를 면밀히 모니터링할 필요가 있다.

3.3. 안정화제 주입에 따른 비소 용출 농도 변화

SPLP 용출시험을 이용해서 안정화제 적용에 따른 토양 내 비소의 용출특성 변화를 확인하였다. 안정화제 주입 전 S2, J1, J3 토양으로부터 0.05 mg/L 이상의 비소가 용출되어 지하수 생활용수 수질기준을 초과하였다(Fig. 2). 전 함량 비소의 농도가 높은 토양 시료에서 SPLP 용출시험에 따른 비소 용출량이 많았다.

Table 2. Concentrations of hazardous substances and Fe in SPLP leachates of stabilizing agents and groundwater quality standards (unit: mg/L)

Hazardous substance	Stabilizing agent				Groundwater quality standard (drinking water)
	A	B	C ^a	D	
As	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.05
Cd	< 0.004	< 0.004	< 0.004	< 0.004	0.01
CN	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01
Cr ⁶⁺	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	0.05
Hg	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	0.001
Pb	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	0.1
Organic phosphorus	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	0.0005
Phenol	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.005
Trichloroethylene	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	0.03
Tetrachloroethylene	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	0.01
1,1,1-Trichloroethane	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	0.15
Benzene	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.015
Toluene	< 0.002	< 0.002	0.002	< 0.002	1.0
Ethylbenzene	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.45
Xylenes	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.75
Fe	2.27	NT ^b	6711	NT	NA ^c

^aStabilizing agent C is consist of Part I and Part II with the ratio of 4:1.

^bNT=not tested

^cNA=not available

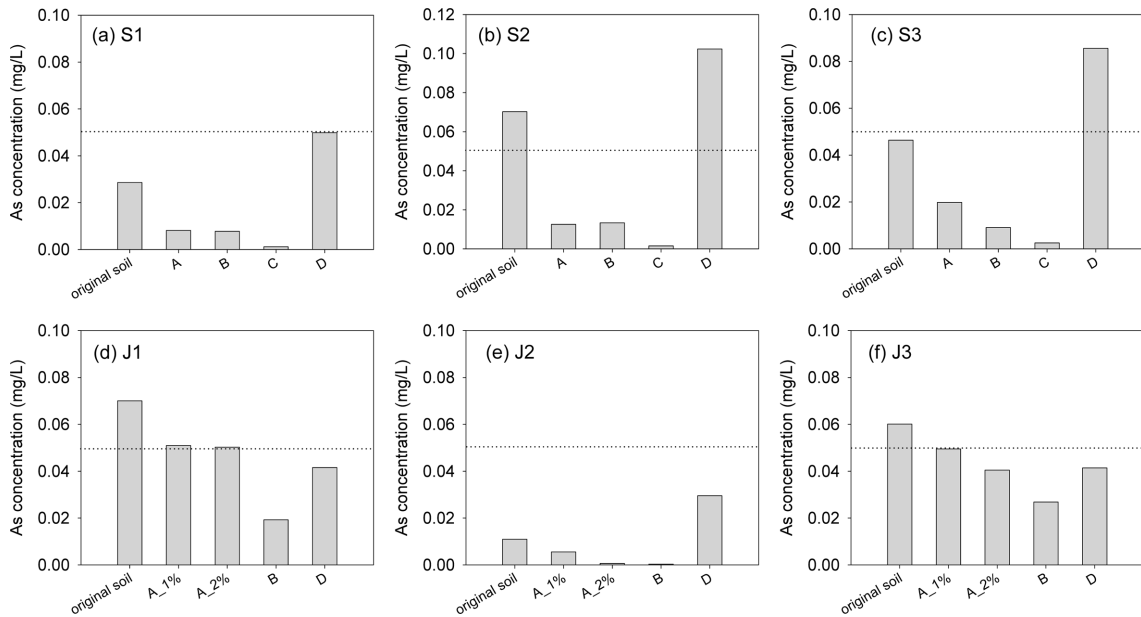
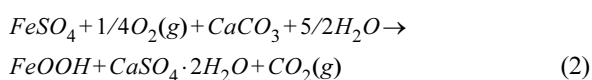
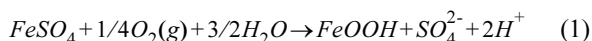


Fig. 2. Concentrations of As in SPLP leachates after various stabilizing agent treatments (i.e., A, B, C, and D). Dotted line indicates the groundwater quality standard of As for drinking water (0.05 mg/L).

각 안정화제를 주입함에 따라, 안정화제 D를 제외한 모든 경우에서 비소의 용출 농도가 저감되었다. S2 및 J3 토양에서는 안정화제 A, B 및 C 적용 시 0.05 mg/L 이하의 비소가 검출되었으며, J1 토양의 경우 안정화제 B 및 D 적용 시 0.05 mg/L 이하의 비소가 검출되었다. 송림숲 토양에 대해 안정화제 C를 적용할 경우, 비소의 용출 농도가 가장 큰 폭으로 저감되었으며, 안정화제 A와 B는 유사한 수준의 용출 농도를 나타냈다. 장암숲 토양에 대해서는 안정화제 B를 적용할 경우, 비소의 용출 농도가 가장 큰 폭으로 저감되었으며, 안정화제 A의 주입비율을 1%에서 2%로 상승시키기에 따라 비소 용출 농도가 소폭 저감되었다.

안정화제 C는 황산철($FeSO_4 \cdot H_2O$) 중심의 Part I과 S와 Ca으로 구성된 Part II를 혼합하여 사용한다(Table 3). 황산철은 식 (1) 또는 식 (2)의 반응을 통해 철산화물($FeOOH$)을 형성하면서 비소를 공침(co-precipitation)시키거나, 형성된 철산화물 표면에 비소를 흡착시킬 수 있다 (Moore et al., 2000; Kumpiene et al., 2008).



안정화제 C 주입에 따라 토양 중 비소가 철산화물과

공침되거나 철산화물에 흡착되어 안정화가 진행되고, 그에 따라 비소의 SPLP 용출 농도가 저감된 것으로 판단된다. 실제로, 토양 중 비소 존재형태 분석 결과에 따르면 송림숲 토양에 대해 안정화제 C를 1% 적용한 경우, F1과 F2의 비율이 각각 1.0~1.6% 및 23.2~24.1%에서 0.04~0.07% 및 16.3~18.1%까지 저감되었고(Fig. 4), F3의 비율이 34.4~39.5%에서 43.3~48.5%까지 상승하였다.

산화물 형태로 표현된 XRF 분석 결과에 따르면, 안정화제 A는 $Fe > Mg > Ca > S$ 의 구성성분 함유량 순서를 나타낸다(Table 3). 한편 XRD 반정량 분석결과에 따르면 결정질 화합물 중 84%가 dolomite, 3.6%가 hematite, 2.5%가 pyrite로 관찰된다. 46.1%에 달하는 Fe_2O_3 함량에 비해 결정질 철화합물의 양이 현저히 적기 때문에, 대부분의 철화합물이 비결정질(amorphous) 형태로 존재할 것으로 판단된다. 안정화제 A를 토양에 주입할 경우, 토양 중 비소가 양전하를 띠는 비결정질 철화합물 표면 또는 결정질 dolomite($CaMg(CO_3)_2$) 표면에 주로 흡착되고, 그에 따라 SPLP 용출 농도가 저감된 것으로 추정된다. Dolomite의 영전하점(point of zero charge; pzc)은 7.8~8.2 범위로 알려져 있기 때문에(Pokrovsky et al., 1999), 본 연구에서 사용한 6개 토양의 pH 범위(pH 4.2~7.4)에서 비소를 흡착할 수 있다.

안정화제 A를 적용한 송림숲 및 장암숲 토양에 대한 비소 존재형태 분석 결과, 안정화제 C와 마찬가지로 F1

Table 3. The content of constituents and the structure of crystalline compounds of stabilizing agents determined using XRF and XRD

Constituent (%)	Stabilizing agent				
	A	B	C-Part I	C-Part II	D
SiO ₂	8.3	1.2	30.5	- ^a	50.0
Al ₂ O ₃	1.7	1.9	8.4	-	20.5
Fe ₂ O ₃	46.1	0.1	33.1	-	4.7
CaO	14.3	33.3	1.4	9.3	17.0
Na ₂ O	-	-	1.1	-	0.7
K ₂ O	0.4	0.1	0.4	-	1.2
MgO	15.4	15.4	3.0	-	2.1
SO ₃	12.9	47.6	21.0	90.5	1.4
P ₂ O ₅	0.4	0.2	0.3	0.2	0.9
TiO ₂	0.1	-	0.6	-	1.0
MnO	0.2	-	0.2	-	0.1
	Dolomite (83.86%) ^c				
^b Well-defined crystalline compounds	Hematite (3.57%) Pyrite (2.47%) α-Copper 1,2,3-triazolate (2.22%) Gismondine (1.12%)	Anhydrite (92.98%) Gypsum (4.84%) Alunogen (1.47%)	Szomolnokite (68.9%) Alunogen (13.83%) Quartz (7.9%)	None	Calcite (64.75%) Dolomite (12.12%) Mullite (12.00%) Quartz (11.13%)

^a-,^c means below the limit of detection.

^bAlunogen: Al₂(SO₄)₃·17H₂O, Anhydrite: CaSO₄, Calcite: CaCO₃, Dolomite: CaMg(CO₃)₂, Gismondine: CaAl₂Si₂O₈·4H₂O, Gypsum: CaSO₄·2H₂O, Hematite: Fe₂O₃, Mullite: Al_{4.68}Si_{1.32}O_{9.66}, Potassium iron silicate: K(FeSi₂O₆), Portlandite: Ca(OH)₂, Pyrite: FeS₂, Quartz: SiO₂, Szomolnokite: FeSO₄·H₂O, α-Copper 1,2,3-triazolate: Cu(C₄N₆H₄)

^cThe value in parenthesis refers to the S-Q value (semi-quantitative analysis) obtained from the XRD analysis, which means the relative proportion of the crystalline compounds.

및 F2의 분율이 각각 0.92~1.64% 및 19.2~24.1%에서 0.05~0.27% 및 7.98~19.2%까지 저감되었고, F3의 분율이 29.2~39.5%에서 30.0~46.8%까지 상승하였다(Fig. 4). F1과 F2의 형태로 존재하는 비소는 공극수에 용해되어 존재하거나 토양입자로부터 상대적으로 쉽게 떨어져 나올 수 있기 때문에 생물학적이용성(bioavailability)이 높다. F1과 F2 분율의 저감과 F3 분율의 증가는 화학적으로 안정한 형태로 오염물질을 전환시키는 안정화의 목표에 부합하는 결과이다.

안정화제 B는 일반적인 제올라이트 격자에 포함된 Si 및 Al을 황산기, Ca 및 Mg로 치환시킨 합성 제올라이트이므로, XRF 분석결과 S > Ca > Mg 순의 구성성분 함유량을 보인다(Table 3). 넓은 비표면적에 분포된 황산기와 토양 중 비소의 이온교환 반응을 통해 비소를 안정화시킬 수 있다.

안정화제 D의 경우, S1, S2, S3 및 J2 토양에서 비소의 용출 농도를 안정화제 적용 전 보다 오히려 증가시키는 것으로 나타났다(Fig. 2). 이는 안정화제 D 주입에 따른 토양 pH의 증가에서 그 원인을 찾을 수 있다. 안정화제 D를 적용한 S1, S2, S3 및 J2 토양의 pH가 10 이상으로 상승하였기 때문에(Table 4), 원토양의 철산화물에

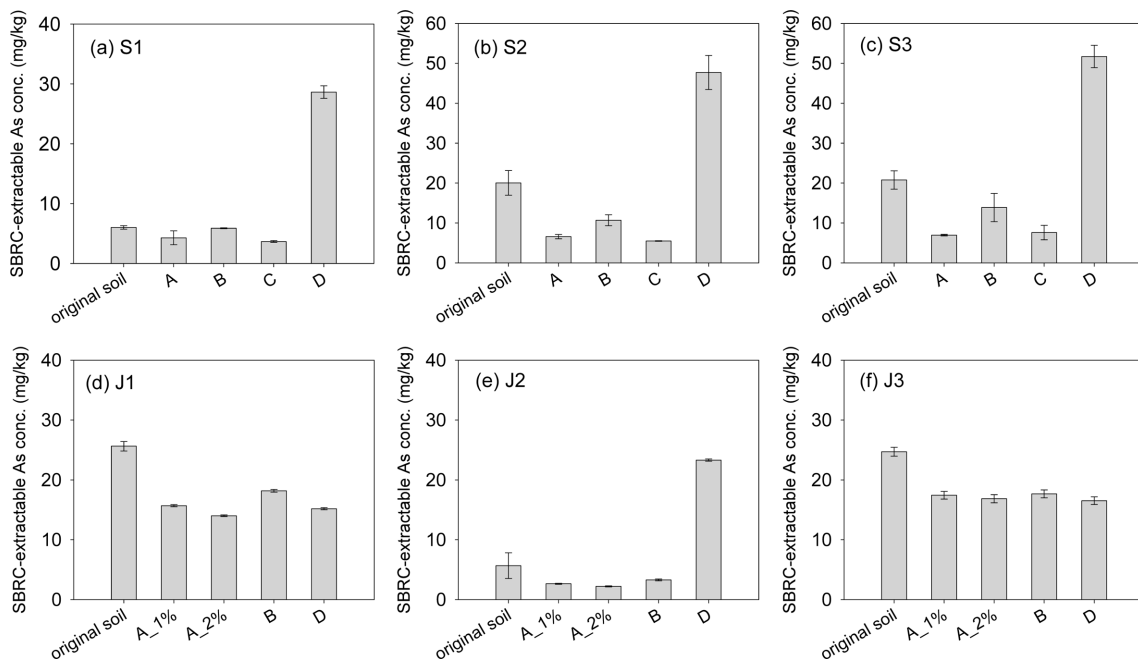
흡착되어 있던 비소가 탈착되어 나올 수 있으며(Miretzky and Cirelli, 2010), 그에 따라 비소의 용출 농도가 상승한 것으로 보인다. 토양 중 비소의 주요한 흡착사이트인 철산화물의 pzc는 6.4~9.5 사이에 분포되어 있는데, pH 상승에 따라 철산화물 표면이 음전하를 띄게 되고, 그에 따라 흡착되어 있던 비소가 탈착될 수 있다. 실제로 goethite(α-FeOOH)의 pzc는 7.5~9.2, ferrihydrite (β-FeOOH)의 pzc는 7.8, lepidocrocite(γ-FeOOH)의 pzc는 6.7~7.45, hematite(α-Fe₂O₃)의 pzc는 7.5~9.5, magnetite (Fe₃O₄)의 pzc는 6.4~7.1로 알려져 있다(Cornell and Schwertmann, 1996).

한편, J1 및 J3 토양의 경우 기존 pH가 4.8 및 4.2로 산성을 띄고 있었기 때문에 안정화제 D를 적용하더라도 pH가 8.2 및 8.3까지 상승하는데 그쳤고(Table 4), 그에 따라 비소의 SPLP 용출 농도 또한 안정화제 적용 전 대비 감소하였다(Fig. 2). 이는 안정화제 D와 그 전처리제의 주요 구성성분인 calcite(CaCO₃, pzc=8~9.5)(Somasundaran and Agar, 1967) 및 dolomite의 양전하 표면에 비소가 흡착될 수 있기 때문이다.

비소 용출 농도의 측면에서 볼 때, 안정화제 A, B 및 C는 토양의 종류에 따라 효율이 다르긴 하지만 전체적으로

Table 4. Soil pH after various stabilizing agent treatments

Sample ID	Stabilizing agent					
	Original soil	A_1%	A_2%	B_0.5%	C_1%	D_5%
S1	6.9	7.1	- ^a	6.9	5.2	10.0
S2	7.4	7.2	-	7.0	6.2	10.5
S3	7.4	7.3	-	7.0	5.8	10.3
J1	4.8 (6.3) ^b	6.1	5.9	4.6	-	8.2
J2	5.3 (6.4)	7.0	7.2	5.9	-	10.4
J3	4.2 (6.1)	5.9	6.1	4.9	-	8.3

^a-,^b-=not tested^bThe pH in parenthesis is the value measured after the neutralization with CaO.**Fig. 3.** Concentrations of As recovered by SBRC extraction after various stabilizing agent treatments (i.e., A, B, C, and D).

로 안정화 효과가 존재하였다. 반면, 안정화제 D는 안정화제 주입에 따른 토양 pH의 상승을 상쇄할 수 있는 산성토양 및 높은 완충능력(buffering capacity)을 지닌 토양에 대해 선별적으로 적용해야 한다.

3.4. 안정화제 주입에 따른 생물학적접근성 변화

안정화제 주입 전 원토양의 SBRC 추출 비소 농도는 5.7~25.6 mg/kg이다(Fig. 3). 왕수분해/분석을 통해 결정된 전함량 비소 농도와의 비로 나타내면, 6.7~13.4%이다. 송림숲 토양에 안정화제 C를 1% 적용할 경우, SBRC 추출 비소 농도가 원토양 대비 38.8~72.7% 감소하였다. 송림숲 및 장암숲 토양에 안정화제 A를 1% 적용할 경우, SBRC 추출 비소 농도가 원토양 대비 29.0~67.2%, 안정

화제 B를 0.5% 적용할 경우 원토양 대비 2.5~46.7% 감소하였다. 장암숲 토양에 안정화제 A를 2% 적용할 경우 31.7~61.1% 감소하였는데, 안정화제 A를 1% 주입한 경우와 유의미한 차이가 나지 않았다. 송림숲 및 장암숲 토양에 안정화제 D를 적용할 경우, J1 및 J3 토양은 원토양 대비 SBRC 추출 비소 농도가 각각 40.8% 및 33.1% 저감되었으나, S1, S2, S3 및 J2 토양은 원토양 대비 각각 375%, 138%, 149% 및 311% 증가하였다. 종합적으로, 송림숲 토양의 경우 안정화제 C > A > B > D 순의 안정화 효율을 나타냈고, 장암숲 토양의 경우 A > B > D 순의 안정화 효율을 나타냈으며, 안정화제 A의 주입량에 따른 SBRC 추출 비소 농도 차이는 미미한 것으로 판단된다.

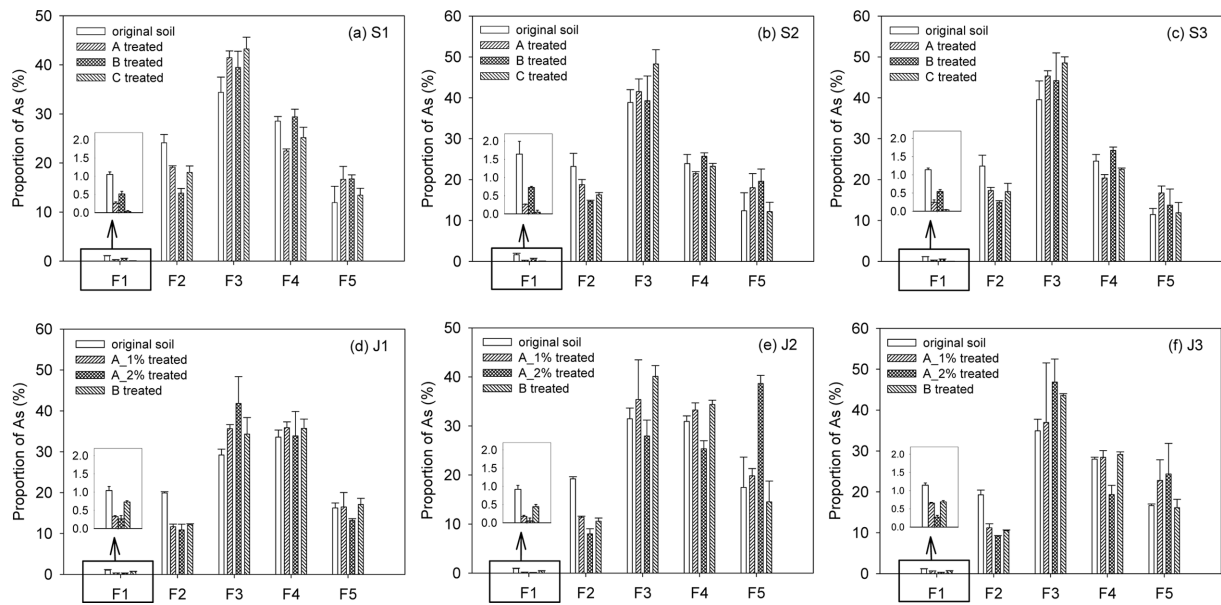


Fig. 4. Chemical forms of As determined by Wenzel's sequential extraction method after various stabilizing agent treatments (i.e., A, B, and C).

SBRC 실험 결과는 SPLP 용출시험과 동일한 경향을 나타냈으나, SPLP 용출 시험에서는 안정화제 A 보다 비교적 좋은 효율을 보였던 안정화제 B가 SBRC 시험에서는 안정화제 A 보다 다소 낮은 효율을 나타냈다. 이는 pH 1.5의 산성용액인 SBRC 추출액에 대한 저항성이 안정화제 B에 비해 A가 더 높기 때문으로 판단된다. 일반적인 철산화물은 pH 1.5의 조건에서도 쉽게 용해되지 않으므로, 안정화제 A는 B에 비해 비소를 잘 흡착하고 있을 것으로 판단된다.

3.5. 현장실증 및 사후관리 계획

실험실에서 수행한 안정화제 적용성 평가를 바탕으로, 안정화제 A와 B를 현장실증 대상 안정화제로 선정했다. 송림숲 토양에 대해 좋은 안정화 성능을 보인 안정화제 C의 경우, 안정화제의 산화를 방지하기 위해 진공포장이 되어있고, 두 종류의 안정화제를 혼합해야 하기 때문에 현장 시공성이 좋지 않을 뿐만 아니라 산성 강우에 의해 다량의 Fe이 주변환경으로 용출되어 생태독성학적 영향을 끼칠 개연성이 있으므로 실증 대상에서 제외하였다. 장암숲 내 J3 토양시료를 채취한 지점에서 부엽토 등을 제거한 3m x 3m 넓이의 실증구역을 조성하였다. 안정화제 A는 현장실증 부지 토양의 pH를 6-8 범위로 맞추기 위해 0.14%의 중화제(CaO)를 주입했다. 안정화제 A 및 B를 토양에 1% 중량비로 주입하고, 적당량의 수분을 살포한 후, 표토 15cm 깊이까지 잘 섞어주는 방식으로 안정화

공법을 적용했다(Fig. 5).

대상부지에 안정화제를 주입한 후에는 비소 안정화 효과가 지속되고 있는지 확인하기 위해 장기적인 모니터링이 수반되어야 한다(Yang et al., 2016). 안정화제 적용 후 2년동안 분기별로 연 4회 모니터링하고, 그 결과에 따라 향후 모니터링 기간, 주기 및 항목 등을 결정할 예정이다. 안정화제 적용 대상부지 내 모니터링 항목은 토양 중 비소의 전함량, 생물학적접근성 및 존재형태, 지하수 내 비소농도, 비산먼지 발생량과 비산먼지 내 비소의 농도 및 생물학적접근성, 그리고 토양으로부터 SPLP 방법으로 용출될 수 있는 비소의 농도와 토양 공극수 내 비소의 농도이다(Fig. 6). 철산화물 기반 안정화제를 적용할 경우, 환원성 용해(reductive dissolution)에 의한 비소의 재용출이 발생할 개연성이 있으므로(Kumpiene et al., 2009; Nielsen et al., 2011), SPLP, SBRC 및 Wenzel 연속추출법을 사용하여 비소의 용출농도 저감 여부, 생물학적접근성 저감 여부 및 존재형태 변화를 주기적으로 확인해야 한다. 여기저로써의 토지이용용도를 고려하여, 식생 및 주변환경에 미치는 영향 또한 면밀히 관찰해야 하는데, 이를 위해 토양 공극수 내 비소 농도의 변화 여부를 이용한다. 오염물질이 용해되어 있는 공극수는 생물에 직접적인 독성영향을 끼칠 수 있는 것으로 알려져 있으므로(An et al., 2012; An et al., 2015), 토양 공극수 샘플러를 지표면 하부 50cm 가량 깊이까지 설치하고 주기적으로 공극수를 채취하여 비소 농도 변화 추이를 확인함



Fig. 5. Procedure for application of stabilizing agents in As-contaminated soil at the forest area near the former Janghang smelter site.

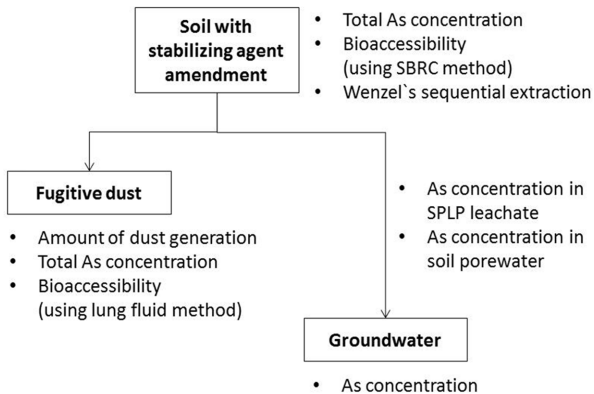


Fig. 6. Follow-up monitoring plan after stabilizing agent amendment at the forest area near the former Janghang smelter site.

으로써, 토양생물과 주변환경에 미치는 영향을 간접적으로 평가할 수 있다. 토양의 인체 위해도 저감 여부를 판단하기 위해, 생물학적접근성에 기반한 토양 섭취 및 토양 비산먼지 흡입 위해도를 산정하고, 목표위해도의 달성을 위해 복토 또는 식생매트의 설치와 같은 토양 노출 차단 조치 또한 병행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 (구)장항제련소 주변 송림숲 등 식생지

역 비소오염토양의 위해도 저감 조치의 일환으로 안정화 공법의 적용 가능성을 평가하였다. 대량 공급 가능한 4종류의 상용 안정화제를 비소오염토양에 주입하고 SPLP 용출시험 및 SBRC 시험을 통해 안정화 효율을 평가하였다. 안정화제 A, B 및 C는 원토양 대비 비소용출농도와 생물학적접근성을 저감시켰으나, 안정화제 D는 원토양의 pH에 따라 오히려 토양 중 비소의 탈착을 유발하기도 하였다. 따라서 대상토양의 특성(pH, 완충능력, 포장용수량 등)을 면밀히 파악한 후, 안정화제를 선정하고 주입조건을 구체화할 필요가 있다. 안정화 공법은 농도 저감기술이 아닌 위해도 저감기술이므로 환경조건의 변화에 따라 안정화된 비소가 재용출될 개연성은 없는지 확인해야 한다. 이를 위하여 안정화제 적용 대상부지의 장기 모니터링 및 사후관리 방안을 수립하였다.

사 사

이 연구는 2016년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(No. 2016R1A2B2015399). 또한 환경부의 토양 지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) project의 지원을 받아 수행되었습니다. 서울대학교 공학 연구원의 기술적 지원에도 감사드립니다.

References

- An, J., Jeong, S., Moon, H.S., Jho, E.H., and Nam, K., 2012, Prediction of Cd and Pb toxicity to *Vibrio fischeri* using biotic ligand-based models in soil, *J. Hazard. Mater.*, **203-204**, 69-76.
- An, J., Jho, E.H., and Nam, K., 2015, Effect of dissolved humic acid on the Pb bioavailability in soil solution and its consequence on ecological risk, *J. Hazard. Mater.*, **286**, 236-241.
- Becker, M. and Asch, Folkard, 2005, Iron toxicity in rice-conditions and management concepts, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **168**, 558-573.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 1996, The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH publishers, New York, NY.
- Jeong, S., Moon, H.S., Yang, W., and Nam, K., 2016, Applicability of enhanced-phytoremediation for arsenic-contaminated soil, *J. Soil Groundw. Environ.*, **21**(1), 40-48.
- Kelley, M.E., Brauning, S., Schoof, R., and Ruby, M., 2002, Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil, Battelle Press, Columbus, OH.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2015a, Soil Contaminant Risk Assessment Guidance, 2015-64.
- KMOE, 2016, Correction of Risk Assessment Report in the Forest Area Near the Former Janghang Smelter Site, 2016-397.
- KMOE, 2017a, Soil Environment Conservation Act, 14476.
- KMOE, 2017b, Official Test Methods of Soil Quality, 2017-22.
- KMOE, 2017c, Regulation on the Conservation of Groundwater Quality, 696.
- 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**, 62-69.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review, *Waste Manag.*, **28**, 215-225.
- Lee, S., An, J., Kim, Y.-J., and Nam, K., 2011, Binding strength-associated toxicity reduction by birnessite and hydroxyapatite in Pb and Cd contaminated sediments, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 2117-2122.
- Miretzky, P. and Cirelli, A.F., 2010, Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **40**, 93-115.
- Moore, T.J., Rightmire, C.M., and Vempati, R.K., 2000, Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution, *Soil Sediment Contam.*, **9**(4), 375-405.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments, *J. Hazard. Mater.*, **85**, 145-163.
- Nejad, Z.D., Jung, M.C., and Kim, K.-H., 2017, Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology, *Environ. Geochem. Health*, DOI: 10.1007/s10653-017-9964-z.
- 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**, 383-389.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., and Thomas, F., 1999, Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3133-3143.
- Somasundaran, P. and Agar, G.E., 1967, The zero point of charge of calcite, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 433-440.
- SSSA (Soil Science Society of America), 1996, Methods of Soil Analysis, Part 3- chemical methods, Soil science Society of America Inc. and American Society of Agronomy Inc., Wisconsin, USA.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1994, Method 1312: Synthetic precipitation leaching procedure, EPA/1312/SW-846.
- USEPA, 1996, Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, EPA/3052/SW-846.
- USEPA, 2003, Method 9081: Cation-exchange capacity of soils (sodium acetate), EPA/9081/SW-846.
- USEPA, 2017, Superfund Remedy Report 15th Edition, EPA/542/R-17/001.
- Walkley, A. and Black, I.A., 1934, An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, **37**, 29-37.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.*, **436**, 309-323.
- Yang, K., Kim, B.C., Yu, G., and Nam, K., 2016, Applicability of stabilization with iron oxides for arsenic-contaminated soil at the forest area near the former Janghang smelter site, *J. Soil Groundw. Environ.*, **21**(6), 14-21.