

Research Article



CrossMark

Open Access

비소 오염 토양의 복원을 위한 자철석과 바닥재 활용

오세진¹, 강민우¹, 이종철¹, 이훈호¹, 노현석¹, 전유권¹, 김동진², 이상수^{1*}

¹연세대학교 환경에너지공학과, ²강원대학교 환경연구소

Remediation of As-contaminated Soil Using Magnetite and Bottom Ash

Se Jin Oh¹, Min Woo Kang¹, Jong Cheol Lee¹, Hun Ho Lee¹, Hyun-Seog Roh¹, Yukwon Jeon¹, Dong Jin Kim², Sang Soo Lee^{1*} (¹Department of Environmental and Energy Engineering, Yonsei University, Wonju 26493, Korea, ²Environmental Research Institute, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea)

Received: 6 October 2022/ Revised: 14 October 2022/ Accepted: 18 October 2022

Copyright © 2022 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Se Jin Oh

<https://orcid.org/0000-0002-7953-6216>

Min Woo Kang

<https://orcid.org/0000-0003-1638-9367>

Jong Cheol Lee

<https://orcid.org/0000-0002-0417-2155>

Hun Ho Lee

<https://orcid.org/0000-0002-9404-1924>

Hyun-Seog Roh

<https://orcid.org/0000-0002-5064-2314>

Dong Jin Kim

<https://orcid.org/0000-0002-7784-4928>

Sang Soo Lee

<https://orcid.org/0000-0001-7096-898X>

Abstract

BACKGROUND: Mining activities, smelter discharges, and sludges are the major sources of heavy metal contamination to soils. The objective of this study was to determine the efficiency of magnetite and bottom ash derived from coal ash in remediating As-contaminated soil. **METHODS AND RESULTS:** An incubation experiment was conducted for 10 weeks. Magnetite and bottom ash at different rates and ratios were applied to each plastic bottle repacked with 1,000 g of dried As-contaminated soil. After 3-weeks of incubation, the concentrations of available As were measured by using Mehlich-3, SBET, and sequential extraction methods. All of the subjected soil amendments resulted in significant decreases in available As concentration compared to the controls. The addition

of magnetite at the highest rate was the best to stabilize As in the soils; however, the values of As concentration varied with the extraction methods.

CONCLUSION(S): To ensure the stabilization accuracy of heavy metals in soil, both single and sequential extractions are recommended. The magnetite derived from fly coal ash can also be applicable as a heavy metal stabilizer for the As-contaminated soil.

Key words: Arsenic, Bioavailability, Bottom ash, Contaminated soil, Magnetite

서론

토양의 비소 및 중금속 오염은 휴폐광산, 산업시설, 군사시설 및 제련소에서 배출되는 오염물질이 비산, 유실 등을 통해 광범위하게 발생하고 있으며, 다양한 경로를 통한 생물체 내로의 이동 및 축적에 따라 유해성이 나타나기 때문에 전 세계적

* Corresponding author: Sang Soo Lee
Phone: +82-33-760-2457; Fax: +82-33-760-2571;
E-mail: cons@yonsei.ac.kr

으로 중요한 환경문제로 인식되고 있다[10,18]. 특히 비소는 독성이 매우 높고, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)와 World Health Organization(WHO)에 의해 확인된 인체 발암 물질로서 국제 암 연구소에서 발암 물질 1급으로 지정하였다.

글로벌 에너지 35%를 석탄화력발전이 의존하고 있으며, 많은 양의 석탄연소부산물을 발생시키고 있다. Banaszkiwicz 등(2022)의 연구에 따르면 석탄 4톤을 연소하면 약 1톤의 석탄연소부산물이 발생하고, 전 세계적으로 발생한 석탄회는 11억 2천만 톤에 달하는 것으로 보고하였다. 석탄회는 250-500 m²/kg 범위의 넓은 비표면적과 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO 등의 원소로 구성되어 안정화제로 토양에 적용할 때 이질감 해소 및 높은 흡착효율을 갖는다[3]. 국내 석탄화력발전소들의 경우 석탄회의 재활용 방안 마련을 위하여 석탄회 기반의 다양한 소재를 연구·생산하고 있다. 일부 화력발전소에서는 비산재(Fly ash)를 이용하여 세노스피어(Cenosphere), 자철석(Magnetite) 등으로 자원화하고 있으며, 바닥재(Bottom ash)는 경량골재(Light-weight aggregate)를 생산하여 판매하고 있다.

과거 충남 서천군에 위치한 제련소의 경우 오랫동안 원광석 적지로 인한 비산과 굴뚝을 통한 오염물질의 확산으로 주변 토양의 중금속 오염이 발생하였고, 토양오염정밀조사 결과 제련소 반경 2 km까지 비소 및 중금속의 함량이 우려기준 및 대책기준을 초과, 2 km 외 범위까지 비소에 의한 오염으로 우려기준을 초과하는 것으로 보고되었다[14,15,18]. 당시 제련소 주변의 토지이용도 현황은 전, 답 등 농작물을 재배하는 경작지가 가장 높은 비율(46.1%)을 차지하고, 해안가 인근 송림산림육장 등 산림지역(26.7%) 및 국립해양생물자원관 부지(11.9%) 등 생활권에 인접한 이용도로 구성되어 있어 크게 우려된 바 있다. 이에 따라 관련 공공기관에서는 오염부지를 매입구역과 비매입구역으로 구분하여 토양세척법(Soil washing), 식물정화법(Phytoremediation), 안정화법(Stabilization) 등을 적용한 바 있다.

비소로 오염된 토양에 대한 정화기술로는 토양 세척법, 동전기법(Electrokinetic separation), 식물정화법, 고형화/안정화법(Solidification/Stabilization) 등이 적용될 수 있다. 토양 세척법은 단시간 내에 비교적 높은 정화효율을 보장하므로 국내외 중금속 오염 토양 정화에 많이 적용되고 있다. 동전기법은 투수계수가 낮은 포화토양에서 효율성을 증대시킬 수 있어 적용지역에 대한 한계가 있다. 식물정화법은 친환경적·경제적인 방법이지만, 고농도의 오염 수준에 적용이 어려우며 처리하는데 장기간이 소요되는 단점이 있다. 다양한 안정화제를 사용하는 안정화법은 토양 내 오염물질을 침전, 흡착, 복합체형성 등 화학적으로 안정한 형태로 변환시켜 이동성 및 생물유효도(Bioavailability)를 감소시키는 기술로 정화 후 토양의 화학적, 생물학적 건전성을 개선하여 기능을 유지할 수 있고, 농작물의 안전성을 확보할 수 있는 장점이 있다[4].

철은 지구상에서 네 번째로 풍부한 원소로서 다양한 천연 산화물 및 수산화물 형태로 토양 중에 널리 존재하고, 특히

비소로 오염된 환경의 정화에 많이 사용되고 있다. 비소로 오염된 토양의 정화를 위한 안정화법에 사용되는 안정화제는 Ferrihydrite(Fe₃O₇(OH)·4H₂O), Magnetite(Fe₃O₄), Goethite(FeO(OH)), Hematite(Fe₂O₃) 등의 철산화물과 Zero-valent iron(ZVI), Acid mine drainage sludge 등이 많이 사용되고 있다[11,14,20]. 철함량이 풍부한 안정화제의 처리는 넓은 비표면적, 풍부한 흡착량 및 토양 내에서 철산화물 또는 철화합물 표면에 생성된 철산화물의 표면에서 철과 비소가 내부권 또는 외부권 반응(Inner-sphere or Outer-sphere)으로 복합체를 형성하여 안정화된다[4,18]. 또한, 칼슘을 다량 함유하는 안정화제의 처리로 calcium-iron arsenate의 형태로 안정화할 수 있다[7].

안정화법은 토양 내 중금속 등 오염물질을 완전히 제거하는 방법이 아닌 이동성 및 유해성을 저감하는 방법으로 적용 후 오염물질의 농도를 총량 기준이 아닌 생물유효도로 효율성을 평가해야 한다. 토양의 생물유효도를 측정하는 방법은 목적에 따라 다양한 방법을 사용하고 있고, 한 가지 추출제를 이용하는 단일추출법(Single extraction)과 결합형태에 따라 다양한 추출제를 사용하는 연속추출법(Sequential extraction)으로 구분한다[3,4,11]. 단일추출법에 사용하는 추출용매는 이온교환제(NH₄Cl, NH₄NO₃, NaCl, NH₄OAc, Mg(NO₃)₂, CaCl₂, NaNO₃ 등), 킬레이트제(EDTA, DTPA 등) 및 침출제(HNO₃, HCl 등)를 주로 사용한다. 또한, 중금속 결합형태에 따른 존재형태를 평가할 수 있는 연속추출법은 Tessier 등(1979), Krishnamurti 등(1995), Wenzel 등(2001) 등의 방법이 주로 사용되고 있다. 환경부(2016)의 “중금속 존재형태와 광물학적 특성에 근거한 환경친화적 세척프로토콜 개발” 및 선행연구에 따르면 비소의 경우 일반 양이온 중금속과는 다르게 토양 내 음이온 형태로 존재하는 경우가 많기 때문에 별도로 분류하며, 연속추출법을 통한 비소의 존재형태를 5단계로 추출하는 Wenzel법을 주로 사용한다고 보고하고 있다[2,7,11].

본 연구는 비소 오염 토양의 정화를 위한 안정화제로 석탄화력발전소에서 발생하는 부산물 중 비산재로부터 추출한 자철석과 바닥재의 효율성을 평가하여, 오염물질 관리에 대한 기초자료를 확보하고 부산물의 선순환 방안을 마련하기 위해 수행하였다.

재료 및 방법

오염 토양 및 안정화제

본 연구에서 사용된 오염 토양은 충남 서천군에 위치한 제련소 인근 산림육장에서 채취하였고, 과거 제련소 운영 시 배출된 폐기물이 비산되어 토양환경보전법 기준치 이상의 비소로 오염된 토양을 사용하였다. 채취한 토양은 풍건 후 2 mm 체로 걸러서 실험에 사용하였다. 오염 토양의 정화를 위한 안정화제는 토양 내 비소의 생물유효도 저감에 효과적인 물질로 알려진 바닥재와 비산재에서 추출한 자철석을 선정하였다.

연구에 사용한 바닥재와 자철석은 인천광역시 옹진군에 위치한 화력발전소에서 생산 판매하는 바닥재(저회경량골재)와

자철석(철산화물)을 이용하였다. 저회경량골재는 석탄연소 후 보일러 하부에서 수집된 바닥재를 물리적으로 분쇄하여 체거름한 것으로 출하되는 규격 중 3-5 mm의 입도를 사용하였다. 시험에 사용한 저회경량골재는 pH 7.11의 중성, EC 및 교환성 칼슘의 농도는 각각 0.69 ds/m과 40.9 cmolc/kg으로 나타났다. 자철석은 석탄연소 후 보일러 상부로 이동되어 집진기에 포집된 비산재를 자력을 이용하여 선별한 소재를 안정화제로 사용하였다. 시험에 사용한 자철석은 공급처(화력발전소 석탄회 자원화 시설)에서 제공하는 정보에 따르면 물리적으로 구형의 형태를 보이고, 평균 입자크기 50.6 μm , 비표면적 34,060 cm^2/g 이었다. 또한 화학적조성이 Fe, SiO_2 와 Al_2O_3 가 각각 49.0%, 27.9%와 13.1%인 제품을 사용하였다.

실내 배양실험 구성

대상지에서 채취한 오염토양을 풍건시켜 체거름(2 mm 이하)하여 준비하였고, 1 kg의 오염토양과 안정화제의 처리 수준을 달리하여 질량비로 적용한 시험구를 3반복으로 준비하였다. 시험에 사용한 두 가지 안정화제 중 바닥재의 경우 10%와 20%의 처리 비율을 채택하였다. 이는 시험에 사용한 자철석의 평균 입자크기는 50.6 μm 이었지만, 바닥재의 경우 3-5 mm(유효입경 4.16 mm)의 상대적으로 큰 입자를 사용하였기 때문에 비표면적 감소 및 균일 혼합의 문제점을 보완하기 위함이었다. 안정화제의 처리는 동일한 지역의 토양을 대상으로 수행한 선행연구를 참고하여 동일 수준 또는 과량 처리하는 수준으로 결정하였다[2,15]. 안정화제가 혼합된 토양은 대상지에서 조사한 포장용수량(Not data shown)을 기준으로 약 15% 수준의 포장용수량을 유지하며 10주간 저온 배양기(20°C)에서 배양하였다.

토양 및 안정화제 분석

토양의 유기물 함량 측정은 Walkely-Black법을 사용하였대[19]. 토양 pH와 전기전도도(EC, Electrical conductivity)는 증류수를 1:5 비율로 상온에서 1시간 동안 혼합 진탕하여

측정하였고(Mettler-Toledo S475-B, Korea), 양이온교환용량(Cation exchangeable capacity)은 국립농업과학원의 토양 및 식물체 분석법에 준하여 1M ammonium acetate(pH 7.0)로 추출한 교환성 양이온(Ca, Mg, K, Na)의 함량을 이용하여 산출하였다. 또한 토성은 입자간 침강속도 차이를 이용한 피펫법을 사용한 후 토양의 분류를 결정하였다.

비소의 총 함량은 풍건한 시료 3 g을 왕수(Aqua regia, $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$) 28 mL에 넣고 상온에서 2시간 정치 후 105°C로 가온하며 습식산화 후 여과지(pore size 2.5 μm)로 거른 여액을 분석용으로 하였다. 토양 내 비소의 생물유효도 평가를 위한 단일추출법으로 Mehlich-3 침출법과 인체 내 중금속의 유효도를 모사하는 SBET(Simple bioavailability extraction test) 침출법을 사용하였다[2,13]. Mehlich-3 침출법은 풍건한 토양 2 g을 침출액(0.2 M CH_3COOH + 0.25 M NH_4NO_3 + 0.015 M NH_4F + 0.13 M HNO_3 + 0.001 M EDTA, pH 2.3) 20 mL와 혼합하여 5분간 혼합 진탕하여 여과지로 거른 여액을 분석용으로 하였고, SBET 침출법은 풍건한 토양 1 g을 침출액(glycine 30.03 g/1 L de-ionized water + HCl (12.1 mol/L), pH 1.5) 100 mL와 혼합한 후 water bath(37°C, 30 rpm)에서 1시간 추출하여 여과지로 거른 여액을 분석용으로 하였다.

토양 내 비소의 존재형태 평가를 위한 연속추출법은 음이온성 비소에 적합한 Wenzel법을 이용하였다. Wenzel의 연속추출법은 토양 내 비소를 i) F1: 비특이적 결합(non-specifically bound), ii) F2: 특이적 결합(specifically bound), iii) F3: 비결정질 철/알루미늄 산화물 결합(amorphous Fe/Al oxides bound), iv) F4: 결정질 철/알루미늄 산화물 결합(crystalline Fe/Al oxides bound) 및 v) F5: 잔류형태(residual)로 구분한다. 각 단계별 결합형태의 평가를 위한 추출제는 다음과 같다; F1은 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, F2는 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, F3는 0.2 M NH_4 -oxalate buffer(pH 3.25), F4는 0.2 M NH_4 -oxalate buffer + 0.1 M ascorbic acid (pH 3.25)를 사용하였다. 각 단계별로 풍건토양 1 g과 추출

Table 1. Applications of bottom ash and magnetite in As-contaminated soil

	Bottom ash (%)	Magnetite (%)	Description
CK	0	0	Contaminated soil only [1,000 g]
M1	0	1	CK + Magnetite [10 g]
M3	0	3	CK + Magnetite [30 g]
M5	0	5	CK + Magnetite [50 g]
B10	10	0	CK + Bottom ash [100 g]
B20	20	0	CK + Bottom ash [200 g]
M1B10	10	1	CK + Magnetite [10 g] + Bottom ash [100 g]
M3B10	10	3	CK + Magnetite [30 g] + Bottom ash [100 g]
M5B10	10	5	CK + Magnetite [50 g] + Bottom ash [100 g]
M1B20	20	1	CK + Magnetite [10 g] + Bottom ash [200 g]
M3B20	20	3	CK + Magnetite [30 g] + Bottom ash [200 g]
M5B20	20	5	CK + Magnetite [50 g] + Bottom ash [200 g]

제 25 mL를 각각 4시간, 16시간, 4시간(암조건) 및 30분(96 °C)의 조건으로 추출하였고, F5의 경우 왕수를 이용하여 추출하여 분석용 시료로 하였다[2,7].

연구에 사용한 2종의 안정화제가 함유하는 중금속 농도는 폐기물관리법 상의 용출시험방법으로 분석하였다[9]. 폐기물 용출시험방법은 100 g의 안정화제와 용출액(pH 5.8) 1 L를 혼합하여 상온에서 6시간 진탕(200 rpm) 후 여과지로 거른 여액을 분석용으로 하였다. 토양 및 안정화제의 비소 함량은 각 추출 방법에 따라 제조한 분석용 시료를 ICP-OES (Spectroflame mod. GBC Integra XM, EU)를 이용하여 분석하였다.

데이터 분석

본 연구의 실내 배양실험은 3반복으로 처리구를 구성하여 수행하였다. 안정화제 처리에 따른 비소의 안정화 효율성은 SAS 9.4(SAS Institute Inc., USA)를 사용하여 ANOVA 검정을 실시하였으며, 오차범위 95% 수준에서 각 처리구 간의 통계적 유의성을 평가하였다. Pearson 상관관계는 비소의 생물유효도와 연속추출법의 분획 1, 2, 3단계의 농도에 대해 분석하였다.

결과 및 고찰

시험 토양 및 안정화제의 특성

실험에 사용한 토양과 안정화제의 특성 및 시험방법에 따른 중금속 농도는 Table 2와 같다. 비소 오염 토양의 pH는 6.3으로 약산성을 띄었고, 유기물 함량과 양이온교환용량은 각

Table 2. Characterization of contaminated soil

Parameters	Unit	Soil	
pH	-	6.30 ± 0.24	
SOM ¹	g/kg	27.6 ± 1.21	
CEC ²	cmol(+)/kg	16.9 ± 2.52	
Sand	%	62.3	
Silt	%	35.6	
Clay	%	2.1	
Texture	-	Sandy loam	
T ³ -As	mg/kg	56.9 ± 3.56	
M ⁴ -As	mg/kg	0.81 ± 0.16	
S ⁵ -As	mg/kg	0.43 ± 0.07	
As Fraction	F1	mg/kg	1.05 ± 0.02
	F2	mg/kg	5.21 ± 0.06
	F3	mg/kg	14.3 ± 0.16
	F4	mg/kg	26.9 ± 2.95
	F5	mg/kg	15.9 ± 2.26

¹Soil organic matter; ²Cation exchangeable capacity; ³Total concentration; ⁴Mehlich-3 extractable concentration; ⁵SBET extractable concentration

각 7.6 g/kg과 26.9 cmolc/kg으로 동일지역을 대상으로 수행한 An 등(2019)과 Park 등(2020)의 선행연구 결과와 유사하거나 다소 높은 수준으로 나타났고, 이는 토양시료 채취 당시 산림육장 조성 후 식생의 재배를 위해 유기성 비료 및 유기물 멀칭을 시행한 후로 이에 영향을 받은 것으로 판단된다. 오염 토양의 토성은 사양토로 An 등(2017)과 Park 등(2014)의 결과와 일치하였고, 오염 토양 채취장소가 해변 인근 산림육장인 것을 고려할 때 지역 특성이 반영된 것으로 판단된다.

토양의 총 비소 함량은 56.9 mg/kg으로 토양환경보전법의 1지역 및 2지역의 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 동일 지역의 비소 오염도를 조사한 선행연구에서 An 등(2017) 58-233 mg/kg, An 등(2019) 142-152 mg/kg 범위를 보였고, 본 연구의 결과와 일치하거나 상당히 높은 수준의 오염도를 나타냈다. 이는 선행연구에서 분석한 토양이 본 연구와 동일한 산림육장인 경우 비슷한 수준의 오염 수준을 보였고, 농경지에서 채취한 토양의 오염도는 높은 수준으로 나타났다. 농경지의 경우 산림육장의 토양에 비해 점토 등의 함량이 상대적으로 높은 특성에 기인한 결과로 판단된다. 토양의 생물유효도 평가를 위해 수행한 Mehlich-3와 SBET 침출법에 따른 비소 농도는 각각 0.81 mg/kg과 0.43 mg/kg으로 총 함량의 1.4%와 0.8% 수준의 비율을 보였다. Kim 등(2020)의 선행연구에서도 본 연구와 동일한 단일추출법을 사용하여 토양 내 비소의 생물유효도와 총 함량을 비교하였고, 연구에서 제시된 0.1-0.5%보다 본 연구의 결과는 2-3배 높은 수준으로 나타났다. 이는 선행연구에서 사용한 토양은 농경지였고, 본 연구에서 사용한 토양은 산림육장으로 점토 함량 수준에 기인한 흡착량 및 흡착강도에 의한 차이로 판단된다.

오염 토양의 연속추출법에 의한 비소 함량은 F1-F5의 단계별 추출에서 1.05(1.7%), 5.21(8.2%), 14.3(22.6%), 26.9(42.5%)와 15.9(25.1%) mg/kg으로 나타났다. An 등(2019)과 Park 등(2020)의 선행연구 결과와 비교할 때 대상지에서 채취한 토양의 연속추출법에 의한 분획별 비소 함량이 채취 위치에 따라 차이가 있었다. 본 연구와 선행연구의 결과를 비교할 때 F1과 F2 분획은 총 함량의 약 7%, F3 분획은 13% 수준으로 본 연구의 결과와 유사한 수준으로 나타났다. 하지만, Park 등(2020)의 결과에서는 F1과 F2 분획이 약 25%, F3 분획이 50% 이상으로 큰 차이가 있는 것으로 나타났다. 오염 토양 내 비소의 안정화를 위해 처리한 바닥재와 자철석의 비소 용출시험 결과 0.08 mg/L와 0.02 mg/L로 폐기물관리법의 기준치인 1.5 mg/L를 만족하여 오염토양의 안정화를 위한 물질로 사용함에 있어 안전한 수준으로 판단되었다.

비소의 생물유효도 변화

제련소 인근 산림육장에서 채취한 비소 오염 토양의 안정화를 위해 두 가지의 부산물을 안정화제로서의 활용성을 평가하였다. 안정화제 처리에 따른 비소의 안정화 효율성 평가는 생물유효도에 기반한 두 종류의 추출법을 사용하였다. 안정화제 2종의 처리량 및 처리방법에 따른 토양 내 비소의 추출제별 안정화 효율성은 Fig. 1에 나타났다.

Fig. 1-(A)는 안정화제의 처리방법(단일, 복합)에 따른 토양 내 비소의 Mehlich-3 추출제에 의한 침출량을 나타냈다. 오염 토양에 자철석과 바닥재를 단일로 처리하고 10주 경과 후 각각의 안정화제 처리량이 증가하면 비소의 안정화 효율성은 M5(79.5%) > M3(66.7%) > M1(51.6%) > B20(20.5%) ≈ B10(15.5%)의 순으로 나타났다. 시험에 사용한 안정화제 2종의 단일처리에 대한 효율성은 바닥재보다 자철석이 높았고, M5 처리구가 B10 처리구에 비해 5배 이상의 효율성을 나타냈다. 바닥재와 자철석을 복합 처리하였을 때 M5B20(76.7%) ≈ M5B10(74.8%) ≈ M3B20(70.9%) > M3B10(58.9%) ≈ M1B20(57.8%) ≈ M1B10(56.2%)의 순으로 나타났고, 바닥재 처리량보다 자철석 처리량 증가가 비소 안정화에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다.

Fig. 1-(B)는 안정화제의 처리방법(단일, 복합)에 따른 토양 내 비소의 SBET 추출제에 의한 침출량을 나타냈다. SBET 추출제에 의한 비소 안정화 효율성은 Mehlich-3 추출제보다 다소 낮게 평가되었다. SBET 추출제에 의한 안정화제 단일 처리구의 효율성은 M5(61.8%) ≈ M3(57.0%) > M1(43.0%) > B10(27.9%) ≈ B20(26.7%)의 순으로 안정화제의 처리량이 증가하면 효율성도 증가하며, 바닥재에 비해 자철석의 처리효율이 높았다. 안정화제를 복합 처리한 경우 M5B20(61.2%) > M5B10(58.2%) ≈ M3B20(57.0%) ≈ M3B10(50.3%) ≈ M1B20(49.7%) > M1B10(47.3%)의 순으로 바닥재에 의한 영향보다는 자철석이 비소 안정화에 미치는 영향이 지배적인 것으로 나타났다.

비소 오염 토양에 철산화물 또는 철함량이 풍부한 안정화제를 처리하였을 때 토양 내 수용성 비소 함량 또는 비소의 생물유효도가 감소하는 선행연구와 일치하였다[2,11,20]. 또한, 안정화/고정화 방법에서 바닥재의 비율을 높일수록 고화체에서 용출되는 비소 및 중금속의 함량은 감소한다는 선행연구와 일치하였고, 다른 선행연구에서는 철과 바이오차를 혼합하여 제조한 개량제에 의한 폐수처리 효율 검토에서 바이오차를 단일로 처리하는 경우에 비해 혼합처리할 때 시너지효과에 의한 효율성이 증대함을 보고하였다[16,21]. 이는 토양 내 비소의 화학종이 전자 공여체로 작용하고, 수산화철 그룹이 전자 수용체로 작용하여 복합체를 형성하거나 철이 비소를 흡착 (Inner-sphere complexation)하는 기작에 의한 것으로 보고되고 있다[4,6,18].

비소의 존재형태 변화

안정화제 처리로 비소 안정화 효율성이 가장 높았던 M5와 M5B10 처리구 토양을 연속추출법을 사용하여 비소의 분획을 분석하였고, 안정화제 처리 후 10주간 배양한 토양의 분획화 결과는 Fig. 2와 같다. 안정화제의 처리방법은 비소의 안정화 효율성에 미치는 영향은 크지 않았고, 이는 생물유효도 평가 결과와 일치하였다. 안정화제 처리에 따른 비소 분획은 두 처리구에서 모두 분획 1-3의 농도가 감소하지만, 분획 4와 5는 대조구와 비슷한 수준의 농도를 나타냈다. 자철석 단일처리와 바닥재, 자철석 혼합처리에 따라 분획 1-3 농도의 합은 4.02

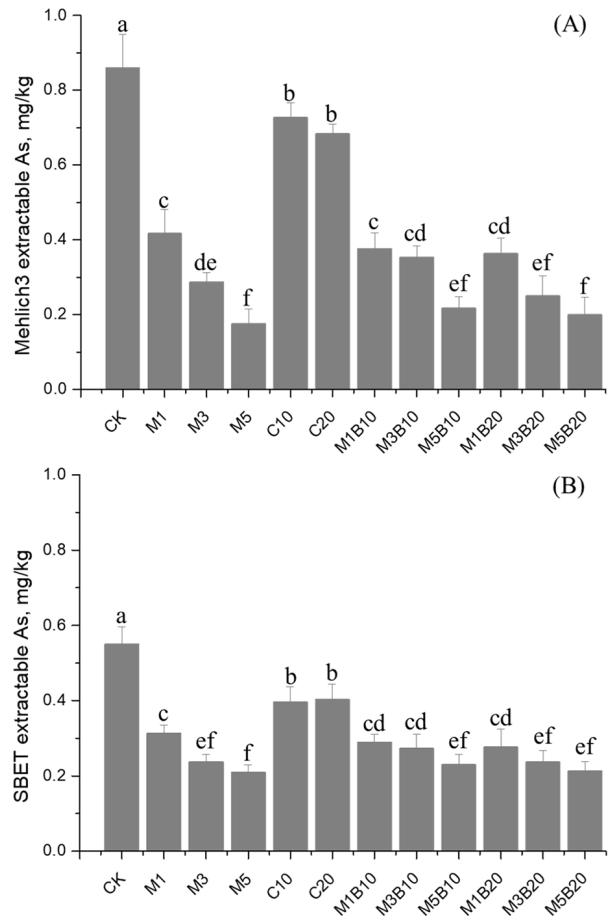


Fig. 1. Changes of (A) Mehlich-3 and (B) SBET extractable As concentration in the treated soils during 10-weeks incubation. Different letters indicate significant difference among subjected treatments at a significance level of 0.05.

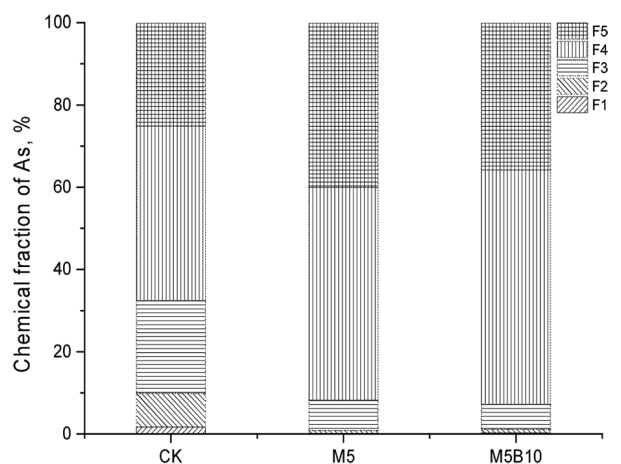


Fig. 2. Chemical fraction of As from soil by Wenzel's sequential extraction method after amendment treated. F1, non-specifically bound; F2, specifically bound; F3, amorphous Fe/Al oxide bound; F4, crystalline Fe/Al oxide bound; F5, residual phases.

Table 3. Correlation coefficient among the of As concentration in soil by various extraction

	Total	Mehlich-3	SBET	F1	F1+2	F1+2+3
Total	1	-0.092	-0.044	-0.231	-0.026	-0.111
Mehlich-3		1	0.968**	0.983**	0.808**	0.982**
SBET			1	0.962**	0.815**	0.987**
F1				1	0.769*	0.982**
F1+2					1	0.863**
F1+2+3						1

*,** Represent significant at $P < 0.05$ and < 0.001 , respectively

mg/kg와 3.48 mg/kg으로 대조구의 분획 1-3 농도의 합 (20.6 mg/kg)보다 80.4%와 83.1% 저감되었다(Fig. 2). 이에 따라, 분획 4와 분획 5가 차지하는 비율은 대조구 67.6%에서 자철석 단일처리 91.8%와 바닥재와 자철석 복합처리 92.8%로 증가하였다.

이러한 결과는 토양 내 비소 저감을 위해 철산화물 등 철함량이 풍부한 안정화제를 처리하면 비특이적(F1), 특이적(F2) 결합 형태의 비소 분획이 급격히 감소한다는 선행연구와 유사한 결과로 나타났다[6,15]. 또한 본 연구에서 생물유해도 추출법에 의한 농도보다 연속추출에 따른 분획 1-3의 농도가 현저히 높았고, 이는 안정화제 처리로 새로 생성된 Fe-As 산화물이 분획 3단계에서 용해되어 나타난 것으로 판단된다[5]. 정 등(2011)은 비소의 연속추출법에서 식물로 전이가 가능한 분획을 1단계와 2단계인 것으로 보고했고, 본 연구에서도 단일추출법과 연속추출법의 분획 1단계와 2단계 함량의 상관성이 매우 높은 수준($r=0.769-0.815$)으로 나타나 식물로의 전이량이 감소했을 것으로 판단된다.

단일추출법과 연속추출법 간의 생물유해도 상관관계

안정화제가 처리된 토양 내 비소의 생물유해도에 근거한 효율성을 평가하기 위해 단일추출법과 연속추출법 분획 간의 농도에 대해 상관관계를 분석하였고, 그 결과를 Table 3에 나타냈다. 토양 내 비소의 총 함량과 생물유해도(단일추출법에 의한 함량 및 연속추출법에 의한 분획 1-3단계 함량)는 유의성이 없었고, 이는 토양 중 비소의 총 함량 측정만으로 토양과 밀접한 관계에 있는 인간, 식물 등 생태계로 노출되는 수준을 평가하는 것이 의미가 없음을 시사한다. 하지만, 본 연구에서 사용한 단일추출법과 연속추출법은 안정화제의 처리로 비소의 안정화에 효과적이었고, 추출방법 간 매우 높은 유의성($r=0.769-0.987$)이 있는 것으로 나타났다. 이는 안정화제가 처리된 이후 생태계로 노출되는 수준을 평가하여 사후관리 계획 수립 등의 자료로 활용 때 매우 유용하게 활용이 가능할 것으로 판단되며, 노출 매체에 따라 선택적으로 추출방법을 사용해야 할 것으로 판단된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by the Basic Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the MSIT (2022R1A4A1029632).

References

- An J, Yang K, Kang W, Lee JS, Nam K (2017) Risk mitigation measures in arsenic-contaminated soil at the forest area near the former Janghang smelter site: application of stabilization technique and follow-up management plan. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 22, 1-11. <https://doi.org/10.7857/JSGE.2017.22.6.001>.
- An J, Jeong B, Nam K (2019) Evaluation of the effectiveness of *in situ* stabilization in the field aged arsenic-contaminated soil: Chemical extractability and biological response. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.050>.
- Banaszkiewicz K, Marcinkowski T, Pasiecznik I (2022) Fly ash as an ingredient in the contaminated soil stabilization process. *Energies*, 15, 565. <https://doi.org/10.3390/en15020565>.
- Hong YK, Kim JW, Lee SP, Yang JE, Kim SC (2022) Effect of combined soil amendment on immobilization of bioavailable As and Pb in paddy soil. *Toxics*, 10, 90. <https://doi.org/10.3390/toxics10020090>.
- Jeong S, An J, Kim YJ, Kim G, Choi S, Nam K (2011) Study on heavy metal contamination characteristics and plant bioavailability for soils in the Janghang smelter area. *The Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 16, 42-50. <https://doi.org/10.7857/JSGE.2011.16.1.042>.
- Kalaruban M, Loganathan P, Nguyen TV, Nur T, Johir MAH, Nguyen TH, Trinh MV, Vigneswaran S (2019) Iron-impregnated granular activated carbon for

- arsenic removal: Application to practical column filters. *Journal of Environmental Management*, 239, 235-243. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.053>.
7. Kim EJ, Yoo JC, Baek K (2014) Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation. *Environmental Pollution*, 186, 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.032>.
 8. Kim MS, Lee SH, Kim JG (2020) Assessment of fraction and mobility of arsenic in soil near the mine waste dam. *Sustainability*, 12, 1480. <https://doi.org/10.3390/su12041480>.
 9. Lee MY, Kang JH, Hwang DG, Yoon YS, Yoo MS, Jeon TW (2021) Environmental assessment of recycling (EAoR) for safe recycling of steelmaking slag in the Republic of Korea: Applications, leaching test, and toxicity. *Sustainability*, 13, 8805. <https://doi.org/10.3390/su13168805>.
 10. Lee JC, Kang MW, Choi GH, Oh SJ, Kim DJ, Lee SS (2022) Assessment of soil pollutant distribution characteristics and heavy metal pollution in Korea. *Korean Journal Environmental Agriculture*, 41, 9-15. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2022.41.1.02>.
 11. Li J, Zhang Y, Wang F, Wang L, Liu J, Hashimoto Y, Hosomi M (2021) Arsenic immobilization and removal in contaminated soil using zero-valent iron or magnetic biochar amendment followed by dry magnetic separation. *Science of the Total Environment*, 768, 144521. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144521>.
 12. Mehlich A (1984) Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15, 1409-1416. <https://doi.org/10.1080/00103628409367568>.
 13. Oh SJ, Kim YH (2017) Coal bottom ash application on park site soil and its impacts on Turfgrass growth and soil quality. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 50, 127-134. <https://doi.org/10.7745/KJSS F.2017.50.2.127>.
 14. Park J, An J, Chung H, Kim SH, Nam KP (2020) Reduction of bioaccessibility of As in soil through *in situ* formation of amorphous Fe oxides and its long-term stability. *Science of the Total Environment*, 745, 140989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140989>.
 15. Park J, Chung H, Kim SH, An J, Nam K (2020) Effect of neutralizing agents on the type of As co-precipitates formed by *in situ* Fe oxides synthesis and its impact on the bioaccessibility of As in soil. *Science of the Total Environment*, 743, 140686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140686>.
 16. Santa RAAB, Soares C, Riella HG (2016) Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. *Journal of Hazardous Materials*, 318, 145-153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.059>.
 17. Senila M, Cadar O, Senila L, Anryus BS (2022) Simulated bioavailability of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) in contaminated soil amended with natural zeolite using diffusive gradients in thin-films (DGT) Technique. *Agriculture*, 12, 321. <https://doi.org/10.3390/agriculture.12030321>.
 18. Tu Y, Zhao D, Gong Y, Li Z, Deng H, Liu X (2022) Field demonstration of on-site immobilization of arsenic and lead in soil using a ternary amending agent. *Journal of Hazardous Materials*, 426, 127791. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127791>.
 19. Walkley A, Black IA (1934) An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29-38.
 20. Wu K, Wu C, Jiang X, Xue R, Pan W, Li WC, Luo X, Xue S (2022) Remediation of arsenic-contaminated paddy field by a new iron oxidizing strain (*Ochrobactrum* sp.) and iron-modified biochar. *Journal of Environmental Science*, 115, 411-421. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.08.009>.
 21. Zhang X, Zhou X, Moghaddam TB, Zhang F, Otto F (2021) Synergistic effects of iron (Fe) and biochar on light-weight geopolymers when used in wastewater treatment applications. *Journal of Cleaner Production*, 322, 129033. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129033>.