Research Paper

Effect of Soil Washing Using Oxalic Acid on Arsenic Speciation and Bioaccessibility in Soils

Yeseul Gwon[✉] · Seong Ryeol Kim[✉] · Eun Jung Kim[†][✉]

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

(Received February 20, 2020; Revised March 25, 2020; Accepted April 6, 2020)

Objectives : Soil washing process has been widely applied for remediation of contaminated soil with arsenic and heavy metals in Korea. The application of soil washing could change physical and chemical properties of soils and metal speciation in soil, which could affect the risk to the environment and human health. Thus, it is necessary to evaluate metal and arsenic speciation and their mobility in soil after soil remediation in order to evaluate effectiveness of soil remediation process and manage soil quality effectively. The purpose of this study is to evaluate the risk of arsenic in soil after remediation of arsenic contaminated soil via soil washing.

Methods : Arsenic contaminated soil collected at the abandoned mine site was washing with oxalic acid. The arsenic contaminated soil was divided into 2,000-500 μm , 500-250 μm , 250-150 μm , 150-75 μm , 75-38 μm , < 38 μm particle size fractions. After soil washing for each soil particle size fraction, arsenic speciation via sequential extraction and bioaccessibility in the soils were evaluated.

Results and Discussion : Generally, arsenic and metal concentrations were higher in the soil fractions with smaller particle sizes. But high arsenic concentration was observed at the large particle size fractions (> 250 μm), which might be due to the presence of mineral phases containing arsenic such as arsenolite or pyrite in the large particle size fraction soils. Sequential extraction showed that arsenic in mine soils was majorly present as associated with amorphous oxides. After soil washing with oxalic acid, arsenic in soils associated with amorphous oxides was greatly decreased, whereas the arsenic fraction associated sulfide and organic matter was increased. Soil washing decreased the bioaccessible arsenic concentration (mg/kg) in soil, but increased the bioaccessibility (%) depending on the soil characteristics.

Conclusions : Soil washing changed arsenic species in soils, which affected mobility and risk of arsenic in soil.

Key Words : Soil, Arsenic, Speciation, Bioaccessibility, Risk

[†] Corresponding author E-mail: ejkim@mokpo.ac.kr Tel: 061-450-2486 Fax: 061-450-2489

연구논문

옥살산을 이용한 토양세척공정에 의한 토양 중 비소의 존재형태 및 생물학적접근성 변화

권예슬[✉] · 김성렬[✉] · 김은정[✉]

국립목포대학교 환경공학과

목적 : 국내에서 중금속 및 비소로 오염된 토양을 정화하기 위해 널리 사용되고 있는 토양세척공정은 공정 적용 후 토양의 물리/화학적 특성 및 토양 중 중금속의 결합형태를 변화시켜 정화 후 토양 중 중금속의 환경 및 인체에 미치는 위해성에 영향을 줄 수 있다. 따라서 오염토양 정화공정의 효용성을 평가하고 효과적으로 토양을 관리하기 위해서 오염토양 정화 전후의 토양 중 중금속 및 비소의 존재형태 및 이동성의 변화를 평가해야 한다. 본 연구의 목적은 토양세척에 의한 비소오염 토양의 정화 후 토양 중 비소의 위해성의 변화를 평가하고자 하였다.

방법 : 고농도의 비소로 오염된 폐광산 주변 토양을 대상으로 옥살산을 이용한 토양세척방법으로 토양을 정화한 후 토양 중 비소의 존재형태와 생물학적접근성을 평가하였다. 비소로 오염된 토양을 2,000-500 μm , 500-250 μm , 250-150 μm , 150-75 μm , 75-38 μm , 38 μm 미만으로 나누어 입경별 비소의 오염특성을 평가하고 입경별 토양세척 전후 토양에 대한 연속추출에 의한 비소의 존재형태와 생체접근성을 평가하였다.

결과 및 토의 : 토양의 입경이 작아질수록 비소와 중금속의 농도가 증가하는 경향을 보였지만 비소의 경우 250 μm 이상의 큰 입경의 토양에서 높은 농도가 검출되었으며 이는 큰 입경의 토양에 비소를 포함한 arsenolite나 pyrite와 같은 원광석이 일부 포함되어 비소가 고농도로 검출된 것으로 여겨진다. 연속추출에 의해 토양 중 비소의 존재 형태를 알아보았을 때에 광산 토양 중 비소는 대부분 비결정질 철산화물과 결합되어 있는 형태로 존재하였으며 옥살산을 이용한 토양세척 이후엔 철산화물에 결합되어 있는 비소의 형태가 크게 감소한 반면 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상 형태의 비소의 비율이 크게 증가하였다. 토양 세척 후 토양 중 생물학적 접근 가능한 비소 용출량(mg/kg)은 감소하였으나 토양 중 비소의 농도 대비 생물학적 접근 가능한 비소량을 나타내는 생물학적접근성(%)은 토양의 특성에 따라 세척 전보다 증가한 결과를 보여주었다.

결론 : 본 연구결과 토양 세척에 의해 토양 중 비소의 존재형태가 입경별 토양 중 비소의 결합특성에 따라 변화하였으며 이러한 변화는 토양 중 비소의 위해성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 토양, 비소, 존재형태, 생물학적접근성, 위해성

1. 서론

광산과 제련활동 등으로 인하여 국내 토양 중 비소와 중금속의 오염이 심각하게 나타나고 있다. 환경부가 2013년과 2014년도에 조사한 폐광산 토양오염 실태조사 결과에 따르면 조사대상 250개 광산 중 58%에 해당하는 145개소에서 토양 중 중금속이 기준치를 초과하였으며 그 중에서 82%에 해당되는 119개소가 비소로 오염된 것으로 보고되었다.¹⁾ 우리나라는 1980년대까지 급격한 산업화로 광산을 이용하여 광물자원을 개발하여 왔으나 1980년대 말 이후부터 산업구조가 변화하고 채산성 악화 등으로 인하여 광산의 90% 이상이 휴·폐광산으로 변화하게 되었다.²⁾ 많은 휴·폐광산 주

변에 방치되어 있는 광미, 폐석 등의 광산폐기물들은 다량의 중금속을 함유하고 있으며 강우나 바람에 의해 주변 토양 및 지표수와 지하수에 유입되어 주변 환경을 중금속으로 오염시키게 된다. 특히 국내 광산 주변 농경지와 광미에서 토양 중 비소의 농도가 4-250 mg/kg^{3,4)}, 72-8,700 mg/kg⁵⁾와 같이 고농도로 존재하는 것으로 보고되어 폐광산 주변 토양 중 비소의 오염이 심각한 것을 알 수 있다. 비소는 독성이 강한 발암물질로 토양 중 비소의 오염은 오염토양의 피부접촉이나 토양입자의 섭취 등으로 비소가 인체에 직접 노출될 수 있을 뿐 아니라 주변 수계 및 식물과 농작물을 오염시켜 먹이사슬을 통해 인체에 심각한 위해를 끼칠 수 있게 된다.^{6,7)} 따라서 폐광산 주변의 비소로 오염된 토양의 효과적인

이고 적절한 관리가 매우 중요하다.

비소로 오염된 토양 중 비소는 토양광물과의 다양한 반응을 통하여 AsS , As_2S_3 , FeAsS 와 같은 황화물과 AsO_3 , $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 산화물 등 다양한 형태로 존재하며 이러한 토양 중 비소의 존재형태는 비소의 이동성과 정화효율에 영향을 줄 수 있다.^{8,9)} 토양 중 중금속 및 비소를 정화하기 위한 방법으로 고형화/안정화, 토양세척, 식물정화, 동전기적정화 등의 공정이 사용되고 있다.^{10,11)} 그 중 토양세척공정은 토양 중 중금속을 물리/화학적으로 토양으로부터 완전히 분리하여 처리하는 방법으로 단시간에 오염 토양의 부피를 크게 줄일 수 있는 정화방법으로 현재 우리나라에서 중금속 및 비소로 오염된 토양을 정화하기 위해 널리 사용되고 있다.¹¹⁾ 중금속 오염토양의 토양세척은 산, 염기, 계면활성제 등의 세척제를 사용하여 토양에 존재하는 중금속을 화학적으로 추출하여 정화하는 방법으로 세척제의 종류와 토양 중 토양과 중금속의 결합형태가 정화효율에 영향을 주게 된다.^{12,13)} 따라서 토양세척공정에 의해 중금속 오염토양을 효과적으로 정화하기 위해서는 오염토양의 물리/화학적 특성을 이해하고 토양 중 중금속의 종류와 결합특성에 적합한 세척제를 선정하여야 한다. 또한 토양 세척제에 의한 화학적 추출공정은 공정 적용 후 토양의 물리/화학적 특성 및 토양 중 남아있는 중금속의 결합형태를 변화시킬 수 있으며 이러한 토양의 특성 변화는 중금속의 이동성에 영향을 주어 환경 및 인체에 미치는 위해성에 영향을 줄 수 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 따라서 오염토양 정화공정의 효율성을 평가하고 효과적으로 토양을 관리하기 위해서 오염토양 정화 전후의 토양 중 중금속 및 비소의 존재형태 및 이동성의 변화를 평가해야 한다.

본 연구에서는 토양세척에 의한 비소오염 토양의 정화 후 토양 중 비소의 위해성의 변화를 알아보기 위하여 고농도의 비소로 오염된 폐광산 주변 토양을 대상으로 실험을 수행하였다. 비소는 철산화물과 강한 친화력을 가지고 있어 비소로 오염된 토양 중 높은 비율의 비소가 철산화물에 결합하여 존재하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 이전 연구에서 옥살레이트(oxalate , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)가 철과 강한 킬레이트를 형성하고 약한 환원 반응에 의해 토양 중 철산화물을 용출시켜 옥살산을 이용한 토양 세척이 비결정질 철산화물에 결합되어 있는 비소의 추출에 효과적임을 보여주었다.¹⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 옥살산을 이용한 토양세척방법으로 토양을 정화한 후 토양 중 비

소의 존재형태와 생물학적접근성을 평가하였다. 비소로 오염된 토양을 입경별로 나누어 입경별 비소의 오염특성을 평가하고 입경별 특성이 토양세척에 의한 비소의 정화효율과 비소의 존재형태의 변화에 미치는 영향을 평가해 보았다.

2. 실험방법

2.1. 토양시료

본 연구는 북위 $34^\circ 47' 47.7''$, 동경 $126^\circ 32' 43''$ 에 위치한 전라남도 영암군 서호면 태백리에 소재하는 폐광산인 은적광산의 상부와 하부 입구 두 곳(상갱(M1), 하갱(M2))에서 토양시료를 채취하여 연구를 수행하였다. 은적광산은 1983년부터 1985년까지 총 739 g의 금을 생산한 금은광산으로 1992년 광업권이 소멸되었다. 은적광산의 영향권으로 볼 수 있는 백운동마을은 총 30세대가 거주하고 있으며 마을 내에서 주민들이 논농사와 밭농사를 통해 농작물을 재배하고 있다.¹⁸⁾ 은적광산의 토양은 갭구 입구 주변 표토층(0-30 cm)에서 채취하였으며 채취된 토양은 풍건 후 10 mesh 체를 이용하여 2,000 μm 이하만 거른 후 35, 60, 100, 200, 400 mesh 체를 이용하여 토양 입경을 2,000-500 μm , 500-250 μm , 250-150 μm , 150-75 μm , 75-38 μm , 38 μm 미만으로 분리하여 실험을 수행하였다.

2.2. 토양 입경별 특성 분석

토양 입경별 특성을 알아보기 위하여 입경별 토양의 중금속 농도, pH, 유기물 함량을 측정하였다. 비소를 포함한 모든 중금속의 농도는 질산과 염산을 사용한 왕수추출 후 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 토양의 pH는 토양: 증류수를 1:5로 하여 1시간 교반 후에 측정하였으며 유기물의 함량은 105°C 에서 건조한 시료를 550°C 에서 4시간 동안 강열감량을 통해 실험 전후의 무게 차를 이용하여 분석하였다. 토양 입경별 비소의 존재형태는 Wenzel이 제안한 연속추출방법을 사용하여 1) 이온교환형태, 2) 강하게 흡착된 형태, 3) 비결정질 산화물에 결합된 형태, 4) 결정질 산화물에 결합된 형태, 5) 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상으로 구분하여 순차적으로 추출하여 평가하였다.¹⁹⁾ 연속추출법의 추출조건은 Table 1에 나타내었다. 각 단계별 추출 후 추출된 비소 농도는 8,000 rpm에서 10분간 원심분리 후

Table 1. Experimental conditions for arsenic sequential extraction.¹⁹⁾

Fraction	Reagent	Extraction condition
1	0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4 h reaction at 150 rpm and 20°C
2	0.05 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16 h reaction at 150 rpm and 20°C
3	0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3.25	4 h reaction in dark at 150 rpm and 20°C
4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, pH 3.14	0.5 h reaction at 150 rpm and 99°C
5	Aqua regia (3:1 HCl:HNO ₃)	2 h reaction at 70°C

Table 2. Chemical characteristics of soils.

	pH	Organic Matter (%)	Concentration (mg/kg)							
			As	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn
M1	4.87	2.04	8,280	254	12.8	127	3.35	2.38	17,300	1,050
M2	5.67	1.02	3,730	141	42.3	600	2.88	2.23	13,600	783
Korea Concerning Level	-	-	25	200	150	300	4	-	-	-

여과하여 ICP-OES (SPECTRO Arcos, SPECTRO Analytical Instruments, Germany)로 분석하였다. 토양 중 광물학적 조성은 X-선 회절분석(XRD, MAX-2500, Rigaku, Japan)을 통하여 평가하였다. 본 연구에서 유기물 함량, 토양 중 중금속의 농도, 비소의 존재 형태 분석은 각 시료에 대하여 3개씩 분석을 수행하여 평균값을 보고하였다.

2.3. 토양 세척

비소로 오염된 토양을 각 입경별로 토양:세척제 비를 1:3으로 하여 3시간 동안 20℃에서 150 rpm으로 교반하여 토양 세척을 진행하였다. 토양 세척제는 이전 실험을 토대로 옥살산 0.2 M을 사용하였다.⁸⁾ 토양세척 후 원심교반기를 이용하여 고액분리한 후 토양은 풍건한 후 세척 후 토양에 대한 특성을 평가하였다.

2.4. 생물학적접근성

비소로 오염된 토양을 섭취하였을 때 인체에 미치는 위해성을 평가하기 위하여 인체의 위장의 조건을 모사한 조건에서 인체 내에서 용출 정도를 in vitro 실험을 통해 평가하는 방법인 생물학적접근성(bioaccessibility)을 SBRC (Solubility Bioaccessibility Research Consortium) 방법을 이용하여 평가하였다.^{20,21)} 입경별 토양에 대하여 옥살산을 이용한 토양 세척 전과 후에 토양 1 g과 pH 1.5 glycine 용액(30.03 g glycine/100 mL) 100 mL을 37℃ 항온 진탕기에서 1시간 동안 반응시킨 후 여과하여 여과액 중 비소의 농도를 ICP-OES로 분석하였다. 생물학적접근성(%)은 SBRC 추출액 중 비소의 농도(Bioaccessible As)와 전체 비소 농도(Total As; 왕수 추출액 중 비소의 농도)의 비로 다음 식으로 계산되었다.

$$\text{Bioaccessibility of As (\%)} = \frac{\text{Bioaccessible As} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right)}{\text{Total As} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right)} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 특성

본 연구에서 사용한 영암광산 M1, M2 토양의 pH와 유기물 함량, 중금속 농도를 국내 토양오염 우려기준과 함께 Table 2에 나타내었다. M1과 M2 두 토양 중 비소의 농도가

각각 8,280 mg/kg과 3,730 mg/kg으로 은적광산 주변 토양이 비소로 심각하게 오염되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 토양 중 다른 금속의 경우 M1 토양에서 납이 254 mg/kg으로 한국우려기준 200 mg/kg을 초과하였으며 M2 토양 중 아연이 우려기준을 초과하여 존재하였으나 다른 금속들에 대해서는 우려기준 이하로 존재하여 광산활동에 의하여 토양 중 비소가 주된 오염물질로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

자연 중 비소는 주로 arsenopyrite (FeAsS), realgar (AsS), orpiment (As₂S₃)와 같은 황화물이나 산화물 형태의 광물상으로 존재하며 특히, 환경 중 가장 흔히 존재하는 황화광물인 황철광(FeS₂, pyrite)에 포함되어 있는 비소형태가 광산지역의 주된 비소의 오염원으로 알려져 있다.⁷⁾ 환경 중 황철광은 비소 및 미량원소와의 강한 친화력으로 인하여 비소 및 미량원소를 고농도로 포함하여 존재할 수 있다.²²⁾ 황철광은 지중의 환원환경에서 안정적으로 존재하지만 광산활동으로 인하여 지상의 산화환경에 노출되면 산화반응에 의해 강산을 생성하고 황철광에 포함되어 있던 비소 및 미량원소가 용출되어 주변환경이 산성화되고 비소 및 중금속으로 오염될 수 있다.²²⁾

토양 중 pH는 4.87과 5.67로 두 토양 모두 산성을 나타내어 광산활동에 의해 산성화가 진행되었음을 확인할 수 있었으며 이는 황철광의 산화반응에 의해 비소의 오염의 발생 가능성을 나타낸다. 특히 두 토양 중 비소의 농도가 높은 M1 토양의 경우 pH 4.87로 M2 토양에 비해 보다 산성을 나타내었으며 철의 농도 역시 M2 토양보다 높은 농도로 존재하여 M1 토양에서 황철광의 산화에 의한 영향을 더 받았을 가능성을 보여주며 이러한 황철광의 존재량 또는 산화정도가 비소의 오염 정도에 영향을 준 것으로 여겨진다.

XRD 분석 결과 두 토양 모두 일반적으로 토양에서 많이 관측되는 quartz (SiO₂), muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂), kaolinite (Al₂(OH)₄Si₂O₅)가 주된 광물로 존재하였으며, 비소와 관련된 광물상으로는 비소산화물인 arsenolite (As₂O₃)가 검출되어 비소를 포함한 황철광과 같은 황화광물이 산화되어 2차광물인 arsenolite가 생성된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1). 황철광의 산화과정에서 황철광에 포함되어 있던 비소는 용출되거나 산화되어 scorodite (FeAsO₄·2H₂O)와 arsenolite와 같은 산화광물형태나 철수산화물에 흡착된 형태로 존재할 수 있다.²³⁾ 또한 M2 토양에는 황철광이 검출되

Fig. 1. XRD patterns of soil samples.

어 산화되지 않은 황철광이 일부 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

토양을 2,000-500 μm , 500-250 μm , 250-150 μm , 75-38 μm , 38 μm 미만의 다섯 단계의 입경으로 분리하여 입경별 퍼센트 함량과 유기물 함량을 Fig. 2에 나타내었다. M1과 M2 토양 모두 2,000-500 μm 입경 비율이 각각 46%와 39%로 전체 입자 중 가장 많은 부분을 차지하였으며 입경이 작아지면서 존재비율이 감소하여 150 μm 미만의 미세토의 비율은 각각 25%와 28%로 토양 중 조립토의 비율이 높은 것을 알 수 있다. 이는 시료채취가 이루어진 광산이 산림지역에 위치하여 산림의 경사 때문에 미세토의 유실이 쉽게 이루어질 수 있기 때문인 것으로 여겨진다.^{21,24)} 토양 중 유기물 함량은 M1과 M2 토양이 각각 2.04%와 1.02%로 국내 토양 중 평균 유기물 함량인 2.3%보다 약간 낮게 나타났으며 특히 M2 토양의 유기물 함량이 낮게 나타났다. 이는 광산활동의 영향으로 식물 생장이 적으며 토양 중 미세토의 비율이 낮기 때문인 것으로 판단된다.^{21,25)} 입경별 유기물 함량은 입경이 작아짐에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 토양 입자의 표면적이 증가하면서 입자 표면에 흡착할 수 있는 유기물의 양이 증가하였기 때문인 것으로 여겨진다.

Fig. 3은 토양 입경별 비소와 납, 구리, 아연의 농도를 보여준다. 토양 입경별 비소와 납, 구리, 아연의 농도는 M2 토양 중 아연의 농도를 제외하고 전반적으로 유기물 함량과 유사하게 입경이 감소하면서 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 입경이 감소하면서 표면적이 증가하며 토양 중 점토광물과 철산화물과 같은 산화물의 함량이 증가하여 이들의 높은 반응성으로 인하여 미세 입자에서 흡착 및 유기물과의 결합 등과 같은 반응에 의해 비소 및 중금속의 농도가 높게 나타난 것으로 볼 수 있다.²⁵⁾ 비소의 경우 입경 38 μm 미만에서 최대 농도 9,000 mg/kg (M1)과 6,890 mg/kg (M2)가 검출되었다. 하지만 M1 토양 중 비소의 경우 2,000-250

Fig. 2. (a) Particle size distribution and (b) organic matter contents in particle size fractions of soil M1 and M2.

μm 입경에서 250-150 μm 입경보다 높은 농도가 검출되었으며 이는 250 μm 이상의 입경의 토양에 비소를 포함한 arsenolite나 pyrite와 같은 원광석이 일부 포함되어 비소가 고농도로 검출된 것으로 여겨진다.

3.2. 옥살산을 이용한 토양세척

Fig. 4에 입경에 따른 0.2 M의 옥살산을 이용한 토양 세척을 통해 추출된 비소, 납, 구리, 아연의 농도(mg/kg)를 추출 효율(%)과 함께 나타내었다. 토양 입경이 작아짐에 따라 토양으로부터 추출된 중금속의 농도는 대부분 원소의 종류에 상관없이 증가하였다. 하지만 추출 효율은 토양에 따라 다른 경향을 나타냈다. 비소의 경우, 미세 입경으로 갈수록 M1 토양의 경우 49%에서 94%로, M2 토양의 경우 30%에서 83%로 추출 효율이 높아지는 경향을 보여 이전 제련소에 의해 비소로 오염된 토양에서 토양입경이 감소하면서 옥살산에 의한 비소 추출효율이 감소한 이전 연구결과와 반대의 결과를 보여주었다.⁸⁾ 일반적으로 토양세척의 경우 미세 토에서 반응성이 높은 점토광물과 산화물의 양이 증가하면서 중금속이 토양에 강하게 결합하여 존재하여 미세 입경의 토양 중 중금속의 추출효율이 감소하는 것으로 여겨지고 있다. 하지만 본 연구에서 사용한 광산토양의 경우 반대로 토양입경이 작아지면서 추출효율이 증가한 것은 광산토양의

Fig. 3. Concentrations of (a) arsenic, (b) lead, (c) copper and (d) zinc of soils in particle size fractions.

Fig. 4. Concentrations and efficiencies of extracted arsenic in particle size fractions of (a) M1 and (b) M2 soils by soil washing.

XRD 분석에서 검출된 바와 같이 광산 토양 중 arsenolite 광물 형태의 비소가 토양입경이 작아지면서 옥살산과의 반응표면적이 증가하였기 때문인 것으로 여겨진다.

또한 M2 토양의 경우 M1 토양에 비하여 상대적으로 낮은 추출효율을 나타내었다. 토양세척에 사용된 옥살산의 경우 킬레이트제이며 약한 환원제로 옥살레이트이온이 철과 강한 complex를 형성하여 철산화물을 용출시키고 철산화물에 결합되어 있는 비소 및 중금속을 추출시키며 또한 산화물의 환원적 용출에 의해 비소를 추출하여 특히 비결정질 (철)산화물에 결합되어 있는 비소의 추출에 효과적인 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ M2 토양의 경우 XRD 분석(Fig. 1) 결과 pyrite의 존재가 검출되어 토양 중 비소가 일부 pyrite와 같

은 황화광물 형태로 존재하는 것을 알 수 있었으며 이는 뒤 서 살펴본 연속추출결과(Fig. 5)에서도 토양 중 비소가 5단계 황화물 및 유기물에 결합되어 있는 비율이 M1 토양에 비해 높게 평가된 결과와도 일치하고 있었다. 따라서 M2 토양의 경우 토양 중 비소가 옥살산에 의한 추출이 잘 이루어지지 않는 황화물의 형태로 존재하는 비율이 상대적으로 높아 옥살산에 의한 비소의 추출효율이 M1 토양에 비하여 상대적으로 낮게 나타난 것으로 여겨진다.

3.3. 비소의 존재형태

토양세척공정에 의해 토양 중 비소의 존재형태가 변하는 지를 알아보기 위해 토양 입경별 토양세척 전과 후의 연속

Fig. 5. Sequentially extracted arsenic fractions of mine soils before and after soil washing (SW) with oxalic acid: (a) M1 before SW, (b) M2 before SW, (c) M1 after SW, (d) M2 after SW (F1: non-specifically sorbed, F2: specifically sorbed, F3: associated with amorphous iron oxides, F4: associated with crystalline iron oxides, F5: residual, organic matter bound and sulfide).

추출에 의한 존재형태 변화를 살펴보았다(Fig. 5). 연속추출에 의하여 토양 중 비소가 1) 이온교환형태, 2) 강하게 흡착된 형태, 3) 비결정질 산화물에 결합된 형태, 4) 결정질 산화물에 결합된 형태, 5) 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상으로 순차적으로 추출되며 연속추출 시 뒷 단계에서 추출될수록 토양광물과 더 강하게 결합되어 있는 것을 의미한다. 토양 세척 전(Fig. 5(a), (b)) M1과 M2 토양에서 모든 입경에 대하여 전체 비소의 72-81%와 65-81%로 각각 3단계에서 가장 많이 추출되었으며 4단계에서 각각 M1 토양에서 10-17%, M2 토양에서 8-12%가 추출되어 두 토양 모두 비소의 대부분이 3단계 비결정질 및 4단계 결정질산화물에 결합된 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 토양 광물은 비소의 흡착 및 반응에 의해 토양 중 비소의 존재형태 및 거동에 큰 영향을 주게 되며 그 중에서 특히 철(수)산화물은 비소와의 강한 친화력으로 인하여 환경 중 비소가 주로 철(수)산화물에 결합하여 존재하는 것으로 알려져 있다.^{7,23)} 토양 중 비소의 존재형태는 입경별 큰 차이를 나타내지 않았으나 2,000-250 μm 입경에서 5단계 황화물과 유기물에 결합된 형태 및 잔류상의 비율이 M1과 M2 토양에서 각각 전체 비소 농도의 12%와 21%로 존재하는 것을 볼 수 있었다. 이는 앞에서 XRD 분석과 입경별 비소의 농도 분포

에서 논의된 바와 같이 비교적 큰 입경의 토양에 일부 황철광과 같은 비소를 포함하는 황화광물이 산화되지 않은 상태로 존재하기 때문인 것으로 여겨진다. 반면 대부분의 황화광물은 산화환경에서 산화되어 arsenolite와 같은 산화물의 형태나 산화되어 용출된 비소가 토양 중 철(수)산화물에 흡착된 형태로 존재하여 토양 중 대부분의 비소가 연속추출 시 3, 4단계에서 추출되는 산화물에 결합된 형태로 존재하는 것으로 보인다. 토양 입경이 감소하면서 5단계에서 추출된 비소의 비율이 감소하고 3단계의 비율이 점점 증가하였는데 이것은 입경이 작아지면서 토양 중 반응성이 큰 점토광물과 철산화물의 함량이 증가하여 철산화물에 결합된 비소의 비율이 증가하는 것으로 여겨진다. 또한 M1 토양에 비하여 M2 토양이 전 입경에 걸쳐 5단계의 비율이 상대적으로 높게 나타났는데 이는 M2 토양이 산화가 이루어지지 않은 황화물을 더 많이 포함하기 때문인 것으로 여겨진다.

옥살산을 이용한 토양세척 후 토양 중 비소의 존재형태가 크게 변화하였다(Fig. 5(c), (d)). 두 토양 모두 토양세척 후 3단계 비결정질 산화물에 결합되어 있는 비소의 비율이 감소하고 상대적으로 5단계 유기물 및 황화물의 비율이 증가하였다. 이는 비결정질 (철)산화물에 결합되어 있는 비소의 추출에 효과적인 옥살산의 특성으로 인해 토양세척에 의해

Fig. 6. Bioaccessibility of arsenic in (a) M1 and (b) M2 soil samples before and after soil washing.

3단계 비결정질 (철)산화물에 결합되어 있는 비소의 추출이 이루어져 4, 5단계의 비소의 비율이 상대적으로 증가한 것으로 여겨진다. 입경별로 살펴보면 입경이 감소하면서 3단계의 비율이 증가하는 것은 입경이 감소하면서 반응성이 큰 산화물과 강하게 결합한 비소의 비율이 증가하여 옥살산에 의해 추출이 이루어지지 않았을 것으로 여겨지며 또한 고농도의 비소 중 일부가 추출되지 않고 남아 있을 것으로 생각된다. 토양별로는 세척 전 비소의 농도가 상대적으로 낮고 5단계의 비율이 높은 M2 토양이 토양세척 후 5단계 비율이 높게 존재하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 토양 세척 후 토양 중 비소의 존재형태가 변화하였으며 이러한 변화는 입경별로 토양 중 비소의 결합특성에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

3.4. 생체접근성

토양 입경별 비소의 이동성과 위해성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 SBRC 생물학적접근성을 토양세척 전과 후로 나누어 광산 토양 M1과 M2의 입경별로 평가하였다 (Fig. 6). 토양세척 전 입경별로 평가한 결과 생물학적 접근 가능한 비소 용출량(mg/kg)이 옥살산에 비소의 추출량과 마찬가지로 토양입경이 감소하면서 증가하였다. 생물학적 접근 가능한 비소추출량은 토양 중 비소농도의 3-15%(%, 생물학적접근성)로 낮은 수치이지만 광산토양 중 비소가 고농도로 존재하여 생물학적 접근 가능한 비소 용출량(mg/kg)은 235-1,190 mg/kg으로 광산토양에 의한 비소의 위해성이 상당히 높음을 알 수 있었다. 특히 두 토양 모두 토양 입경이 감소하면서 생물학적접근성이 증가하며 특히 <38 μm 입경의 토양에서 높은 생물학적접근성(%)을 나타내었다. 토양 중 중금속의 주된 인체 노출 경로로 토양 입자가 손과 같이 피부에 부착되거나 혹은 공기 중 비산 등으로 토양 입자를 섭취하는 경우가 토양 중 중금속의 주된 인체 노출 경로로 미세토에 의한 노출 가능성이 높다. 특히 유아들이 250 μm 미만의 토양입자의 피부 부착이나 토양입자의 섭취에 의한 체내 중금속 노출이 될 가능성이 높기 때문에 250 μm 미만

의 토양에 대한 생물학적이용성(bioavailability) 및 접근성(bioaccessibility)과 같은 위해성에 관한 연구가 이루어져 왔다.²⁵⁻²⁷⁾ 이와 같이 미세토에서 생물학적 접근 가능한 비소의 용출량이 증가하는 은적광산의 경우 토양 중 비소의 위해성이 매우 클 수 있음을 나타낸다.

광산토양의 경우 고농도의 비소를 포함하고 있어 옥살산을 이용한 토양 세척에 의해 초기농도의 90% 가까이 추출이 이루어진 이후에도 여전히 토양 중 비소의 농도가 토양 오염 대책기준 이상의 고농도로 존재하였다. 따라서 본 연구에서 토양 세척 후 비소의 위해성을 평가하기 위하여 토양 입경별로 토양 세척 후 토양 중 비소의 생체접근성을 평가해 보았다. 토양 세척 후 M1과 M2 토양 모두 생물학적 접근 가능한 비소 용출량(mg/kg)은 42-234 mg/kg으로 현저히 감소하여 토양세척에 의해 생물학적 접근 가능한 비소의 양이 감소하여 토양 중 비소의 위해성이 감소한 것을 알 수 있었다. 반면 토양 중 비소의 농도 대비 생물학적 접근 가능한 비소량을 나타내는 생물학적접근성(%)의 경우 M2 토양은 세척 후 생물학적접근성(%)이 세척 전에 비하여 모든 입경에 대하여 2.5~7% 가량 감소하였지만 M1 토양의 경우 세척 이후 생물학적접근성(%)이 75 μm 이상의 입경에서 세척 전보다 증가하였다. 연속추출결과 옥살산에 의한 토양세척에 의해 두 토양 모두 3단계 비결정질 산화물에 결합되어 있는 비소의 비율이 크게 줄어들고 5단계 유기물이나 황화물에 결합되어 있는 비소의 비율이 증가한 것을 볼 수 있었다. 특히 M2 토양의 경우 전 입경에서 세척 후 비소의 이동성이 낮은 5단계의 비율이 세척 전에 비하여 크게 증가하여 토양 중 비소의 이동성이 감소하고 생물학적접근성이 감소한 것으로 여겨진다. 하지만 M1 토양의 경우 세척 후 상대적으로 이동성이 높은 1단계의 비율이 증가하여 전체 토양의 비소 중 이동성이 높은 비소의 비율이 증가한 것을 볼 수 있었다. 이는 토양 세척 시 옥살산에 의해 용출되었던 비소가 일부 토양에 재흡착되어 토양 내에 약하게 결합하여 존재하는 것으로 보이며 이로 인해 생물학적접근성이 세척 전에 비하여 높게 나타난 것으로 여겨진다. 따라서 토양세

척에 의해 토양 중 비소의 존재형태가 변화하였으며 이러한 존재형태의 변화가 토양 중 비소의 위해성에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 토양세척에 의한 비소오염 토양의 정화 후 토양 중 비소의 위해성의 변화를 알아보기 위하여 고농도의 비소로 오염된 폐광산 주변 토양을 대상으로 옥살산을 이용한 토양세척방법으로 토양을 정화한 후 토양 중 비소의 존재형태와 생물학적접근성을 평가하였다. 비소로 오염된 토양을 입경별로 나누어 입경별 비소 및 중금속의 오염특성을 평가하였을 때 토양의 입경이 작아질수록 비소와 중금속의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 일반적으로 토양 입자의 입경이 작아질수록 입자의 표면적이 증가하고 점토 광물과 유기물이 많이 관찰되며 철-망간산화물 형태가 존재할 수 있어서 토양 입자의 입경이 작은 토양 중 비소의 농도가 높게 나타나는 것으로 보인다. 하지만 비소의 경우 250 μm 이상의 큰 입경의 토양에서 높은 농도가 검출되었으며 이는 큰 입경의 토양에 비소를 포함한 arsenolite나 pyrite와 같은 원광석이 일부 포함되어 비소가 고농도로 검출된 것으로 여겨진다.

토양 내의 비소의 존재 형태를 알아보기 위해 연속추출을 실시한 결과 광산 토양의 비소는 대부분 비결정질 철산화물과 결합되어 있는 형태로 존재하였으며 옥살산을 이용한 토양세척 이후엔 철산화물에 결합되어 있는 비소의 형태가 크게 감소한 반면 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상 형태의 비소의 비율이 크게 증가하여 옥살산에 의해 철산화물에 결합된 비소의 추출이 효과적임을 확인할 수 있었다. 토양 입자의 입경이 작아짐에 따라 비결정질 철산화물과 결정질 철산화물에 결합한 형태의 비소의 비율이 일정하게 증가하였는데 이는 작은 입경에서 반응성이 큰 산화물과 강하게 결합되어 있는 비소의 추출이 이루어지지 않았기 때문인 것으로 여겨진다. 토양 세척 후 M1과 M2 토양 모두 생물학적 접근 가능한 비소 용출량(mg/kg)은 감소하였으나 토양 중 비소의 농도 대비 생물학적 접근 가능한 비소량을 나타내는 생물학적접근성(%)은 M1 토양에서 세척 후가 세척 전보다 증가하였는데 이는 세척 시 용출되었던 비소가 일부 토양에 재흡착되어 토양 내에 약하게 결합하여 존재하였기 때문인 것으로 보여진다. 따라서 본 연구에서는 토양 세척에 의해 토양 중 비소의 존재형태가 변화하는 것을 보여주었으며 이러한 변화는 입경별로 토양 중 비소의 결합특성에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 이러한 존재형태의 변화가 토양 중 비소의 위해성에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 한국연구재단의 연구비 지원으로 수행되었습니다 (과제번호: 2016R1D1A3B03934814, 2019R1F1A1062675). 이에 감사드립니다.

References

1. Ministry of Environment, The Survey of the Abandoned Mine(2015).
2. M. C. Jung, M. Y. Jung, Y. W. Choi, Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea, *Econ. Environ. Geol.*, 37(1), 21-33(2004).
3. M. H. Kong, Y. M. Kim, Y. Roh, Geochemical and mineralogical characterization of arsenic-contaminated soil at Chonam Gold Mine, Gwangyang, *Econ. Environ. Geol.*, 44(3), 203-215(2011).
4. S.-W. Lee, J.-J. Kim, M. J. Park, S.-H. Lee, S.-O. Kim, Human risk assessment of arsenic and heavy metal contamination and estimation of remediation concentration within abandoned metal mine area, *J. Miner. Soc. Korea*, 28(4), 309-323(2015).
5. I. Ko, S.-W. Lee, J.-Y. Kim, K.-W. Kim, J.-S. Lee, H.-T. Chon, M. C. Jung, Potential impact of arsenic and heavy metals in the vicinity of the closed Au-Ag mining areas and its remediation priority, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, 40(5), 367-378(2003).
6. J. S. Lee, Human risk assessment by heavy metals contamination in agricultural soil around abandoned mining areas, Master's degree thesis, University of Seoul(2008).
7. S.-J. Park, J. Kim, Y. T. Jo, D. Shin, T. Nshizirungu, D. H. Moon, W. H. Ji, J. I. Ko, J.-H. Park, Risk assessment for co-contaminated soil including As and Hg in the vicinity of abandoned metal mine, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(2), 75-87(2020).
8. P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, 17(5), 517-568(2002).
9. Y. S. Gwon, E. J. Kim, Effects of soil particle sizes on soil washing, *J. Korean Soc. Urban Environ.*, 18(1), 53-60(2018).
10. E. J. Kim, J.-C. Yoo, S.-M. Park, E.-R. Park, K. Baek, Distribution of arsenic and heavy metals in soil particle sizes in the areas affected by the former smelter, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, 19(1), 54-62(2016).
11. C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Eng. Geol.*, 60(1-4), 193-207(2001).
12. J.-S. Hwang, S. Choi, S.-G. Han, Sequential washing techniques for arsenic-contaminated soils near the abandoned iron-mine, *J. Soil Groundwater Environ.*, 10(1), 58-64(2005).
13. T. S. Kim, M. J. Kim, Remediation of mine tailings contaminated with arsenic and heavy metals: removal of arsenic by soil washing, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*,

- 30(8), 808-816(2008).
14. Y. M. Yi, K. Sung, Influence of washing treatment on the qualities of heavy metal-contaminated soil, *Ecol. Eng.*, 81, 89-92(2015).
15. E. H. Jho, J. Im, K. Yang, Y.-J. Kim, K. Nam, Changes in soil toxicity by phosphate-aided soil washing: Effect of soil characteristics, chemical forms of arsenic, and cations in washing solutions, *Chemosphere*, 119, 1399-1405(2015).
16. J. Beiyuan, J.-S. Li, D. C. W. Tsang, L. Wang, C. S. Poon, X.-D. Li, S. Fendorf, Fate of arsenic before and after chemical-enhanced washing of an arsenic-containing soil in Hong Kong, *Sci. Total Environ.*, 599-600, 679-688(2017).
17. J.-C. Lee, E. J. Kim, H.-W. Kim, K. Back, Oxalate-based remediation of arsenic bound to amorphous Fe and Al hydrous oxides in soil, *Geoderma*, 270, 76-82(2016).
18. Ministry of Environment, The Survey on the Status of Soils of Abandoned Metal Mines (Gyeonggi, Gangwon, Jeonnam, Jeonbuk regional)(2005).
19. W. W. Wenzel, N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi, D. C. Adriano, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.*, 436(2), 309-323(2001).
20. Y. Liu, J. Ma, H. Yan, Y. Ren, B. Wang, C. Lin, X. Liu, Bioaccessibility and health risk assessment of arsenic in soil and indoor dust in rural and urban areas of Hubei province, China, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 126, 14-22(2016).
21. Y. S. Gwon, E. J. Kim, Effects of contamination source and particle size on arsenic speciation and bioaccessibility in soils, *J. Soil Groundwater Environ.*, 22(5), 89-97(2017).
22. J. B. Dixon D. G. Schulze, *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, 7th ed., W. A. Dick, Soil Science Society of America, Inc.: Madison, Wisconsin, USA(2002).
23. E. J. Kim, J.-C. Yoo, K. Baek, Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation, *Environ. Pollut.*, 186, 29-35(2014).
24. B.-K. Hur, S.-K. Rim, Y.-H. Kim, K.-Y. Lee, Physico-chemical properties on the management groups of paddy soils in Korea, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, 30(1), 62-66(1997).
25. J. Qian, X. Shan, Z. Wang, Q. Tu, Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil, *Sci. Total Environ.*, 187(2), 131-141(1996).
26. C. Bergstrom, J. Shirai, J. Kissel, Particle size distributions, size concentration relationships, and adherence to hands of selected geologic media derived from mining, smelting, and quarrying activities, *Sci. Total Environ.*, 409(20), 4247-4256(2011).
27. A. L. Juhasz, J. Weber, E. Smith, Impact of soil particle size and bioaccessibility on children and adult lead exposure in peri-urban contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, 186(2-3), 1870-1879(2011).

Authors

Yeseul Gwon

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Master Course Student, ORCID® 0000-0002-2439-1830

Seong Ryeol Kim

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Master Course Student, ORCID® 0000-0002-7183-119X

Eun Jung Kim

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Professor, ORCID® 0000-0002-3793-9690