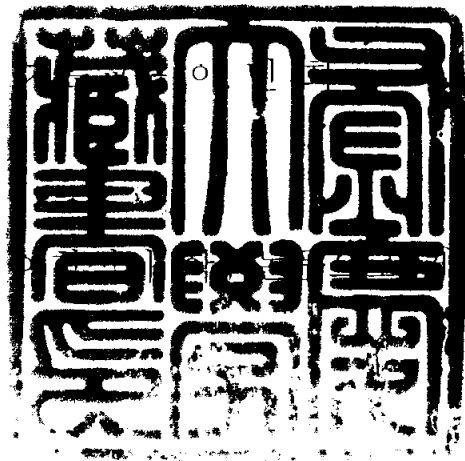


이학석사 학위논문

비소로 오염된 폐광산 주위
하천퇴적토의 오염특성 규명과
토양세척법을 이용한 복원

이 논문을



출함

2004년 2월

부경대학교 대학원

응용지질학과

이 정 산

이 정 산의 이학석사 학위논문을 인준함

2003년 12월

주 심 이학박사 최 정 찬



위 원 이학박사 정 상 용



위 원 이학박사 이 민 희



목 차

List of figures	iii
List of tables	vi
Abstract	vii
1. 서론	1
2. 토양오염의 국내외 동향	3
3. 중금속 정화기술	5
4. 토양세척법	7
4.1 토양세척법의 특징	7
4.2 토양세척 과정	8
4.3 정화원리	10
5. 연구지역의 지질	12
6. 토양 오염 정밀 조사	14
6.1. 시료채취 및 농도분석	14
6.1.1. 시료채취	14
6.1.2. 중금속 농도분석	16
6.2. 농도분석결과	17
6.2.1. 중금속농도 분석결과	17
6.2.2. 비소농도 분석결과	22
6.2.3. 비소농도 분포	23
6.3. 광석산출 상태	26
6.4. 오염지도 작성	33
6.5. 면적 및 물량산출	35
7. 토양세척 효율실험	37
7.1. 하천 퇴적토 특성	37

7.2. 토양세척 실험	39
8. 토양세척 실험 결과 및 고찰	41
8.1. 세척효율	41
8.2. pH와 세척효율 관계	45
9. 결론	47
참고문헌	49
요약	55
첨부	71

List of figures

Fig. 1. Flow chart for typical soil washing process.	9
Fig. 2. Geological map in the study area.	13
Fig. 3. Sampling locations for river deposits around Goro abandoned mine.	15
Fig. 4. Sampling and pretreatment processes for heavy metal analysis.	16
Fig. 5. Lead, cadmium and copper pollution distribution map for surface(A) and subsurface(B) river deposits in the study area.	18
Fig. 6. (A) Distriubution pattern of surface lead concentrations according to sample location from Goro mine, (B) Distriubution pattern of subsurface lead concentrations according to sample location from Goro mine.	21
Fig. 7. (A) Distriubution pattern of surface cadmium concentrations according to sample location from Goro mine, (B) Distriubution pattern of subsurface cadmium concentrations according to sample location from Goro mine.	22
Fig. 8. (A) Distriubution pattern of surface copper concentrations according to sample location from Goro mine, (B) Distriubution pattern of subsurface copper concentrations according to sample location from Goro mine.	23
Fig. 9. (A) Distriubution pattern of surface arsenic concentrations	

according to sample location from Goro mine,	
(B) Distriubution pattern of subsurface arsenic concentrations according to sample location from Goro mine.	
.....	26
Fig. 10. (A) Microphotographs showing pyrite and arsenopyrite in a waste rock from the mine.	
(B) Microphotographs showing galena and sphalerite in a waste rock from the mine.	
.....	30
Fig. 11. (A) BEI image by EPMA showing pyrite,	
(B) BEI image by EPMA showing arsenopyrite and galena,	
(C) BEI image by EPMA showing arsenopyrite,	
(D) BEI image by EPMA showing sphalerite.	
.....	31
Fig. 12. X-ray diffraction pattern of arsenopyrite castings into thin section.	
.....	32
Fig. 13. Arsenic pollution grade map for remediation in the study area.	
.....	36
Fig. 14. Grain size distribution curve for river deposits.	40
Fig. 15. Soil washing process.	42
Fig. 16. Arsenic removal efficiency of citric acid solution washing for three different river deposits.	
.....	44
Fig. 17. Arsenic removal efficiency of hydrochloric acid solution washing for three different river deposits.	
.....	44
Fig. 18. Arsenic removal efficiency of acetic acid solution washing for two different river deposits.	

.....	44
Fig. 19. Cadmium removal efficiency of acetic acid solution washing for four different river deposits.	45
.....	45
Fig. 20. Cadmium removal efficiency of citric acid solution washing for four different river deposits.	45
.....	45
Fig. 21. Cadmium removal efficiency of hydrochloric acid solution washing for four different river deposits.	45
.....	45
Fig. 22. Lead removal efficiency of acetic acid solution washing for four different river deposits.	46
.....	46
Fig. 23. Lead removal efficiency of citric acid solution washing for four different river deposits.	46
.....	46
Fig. 24. Lead removal efficiency of hydrochloric acid solution washing for four different river deposits.	46
.....	46
Fig. 25. pH change according to concentrations of citric acid.	48
Fig. 26. pH change according to concentrations of hydrochloric acid.	48
Fig. 27. pH change according to concentrations of acetic acid.	48

List of tables

Table 1. The number of samples in the river diposits of Goro abandoned mine	14
Table 2. Result of heavy metal concentration in the river deposit area	17
Table 3. Number and percentage of samples according to the arsenic contamination grade	22
Table 4. Average concentration of the background sample group	25
Table 5. Arsenic concentration of geoprobe samples	25
Table 6. Result of EPMA corespond to Fig. 13(A)	31
Table 7. Result of EPMA corespond to Fig. 13(B)	31
Table 8. Result of EPMA corespond to Fig. 13(C) and Fig. 14	32
Table 9. Result of EPMA corespond to Fig. 13(D)	32
Table 10. Arsenic contaminated area according to pollution grades	36
Table 11. Total volume of arsenic contaminated soil for remediation according to pollution grades	36
Table 12. The amount of waste after soil washing process	36
Table 13. The characteristics of the river deposit	37
Table 14. Grain type distribution of soil samples	38

Pollution assessment and remediation using soil washing for As contaminated river deposits around an abandoned mine, Korea

Jung-San Lee

**Department of Applied Geology, Graduate School
Pukyong National University, Republic of Korea**

ABSTRACT

Soil Precise Investigation (SPI) for river deposits around Goro abandoned Zn mine, Korea was performed to assess the pollution level of heavy metals (As, Pb, Cd, Cu) and the removal efficiency of the soil washing method was investigated with batch experiments to verify the applicability in the field. Total investigation area was about 188,000m², which was divided into each section of 1,500m² corresponding to one sampling site and 163 samples for surface soil (0~10 cm in depth) and 57 samples for deep soil (10~30 cm in depth) from the investigation area were collected to be analyzed. Concentrations of Cu, Cd, Pb at all sample sites were shown to be lower than Soil Pollution Warning Limit (SPWL). For arsenic concentration, in surface soils, 28% of sample sites (35 sites) were over SPWL (6 mg/kg) and 6.3% (8 sites) were over Soil Pollution Counterplan Limit (SPCL: 15 mg/kg) suggesting that surface soils were broadly contaminated by As. For deep soils, 15% of sample sites (6 sites) were

over SPWL and 2.6% (1 site) were over SPCL. Pollution grade map was drawn by the concentration of arsenic at each site, and total soil volume to be remediated was estimated based on the excess of SPWL at 10,200m³, 40% of SPWL at 54,300m³, and the background level at 56,500m³. Removal efficiency of soil washing to remediate river deposits was investigated with batch experiments. Hydrochloric acid, citric acid, acetic acid and distilled water were used as soil washing solution, and 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, and 1.0N of washing solutions were applied to extract As for 3 hours from contaminated river deposits. When washing with 0.05N of hydrochloric acid or citric acid, more than 99.9% of As was removed from river deposits. However, more than 30% of As still remained in the deposits after 1N of acetic solution washing, and with distilled water washing ,about 20% of initial As in deposits was removed. From soil washing experiments, it was suggested that As contaminated river deposits around Goro mine be successfully remediated with the soil washing process. As a result of experiment, arsenic polluted soil could be possibly remediated by soil washing process and the efficiency could be enhanced by assorting available washing solution according to contamination level. Results from this research could be directly used to make a comprehensive countermeasure to remediate contaminated area around Goro mine and also many contaminated areas similar to this study area.

1. 서 론

광산의 경제적 효용 감소에 따른 광산업의 사양화와 폐광의 증대는 필연적인 과정과 결과이다(Hedin, R.S. and Hedin, E.R. 1990). 그러나 폐광 이후의 관내부재로 인한 납, 구리, 수은, 카드뮴, 6가 크롬, 비소 등 여러 가지 중금속 오염물들과 산성폐수가 주변 토양과 지하수를 오염시키고 있으며 (Davidson et al., 1998), 이차적으로 주변 생태계에 서식하는 생물들의 생장을 방해하고 오염시키는 것으로 알려져 있다(Gibson et al., 1985).

2002년 경상북도 군위군에 위치한 고로폐광산과 연결된 주 하천하류에 댐건설 계획이 수립되어 이 지역의 환경영향평가의 한 부분으로 댐건설 계획 수립의 일환으로 폐광산 주변 하천 퇴적토에 대한 토양 정밀 조사를 실시하였다(한국수자원공사 2002a; 한국수자원공사, 2003a; 한국수자원공사, 2003b). 조사는 기존 개황조사를 통해 밝혀진 주 오염원으로 생각되는 구리, 납, 카드뮴, 비소의 4가지 항목을 조사 하였고 그 결과 구리, 납, 카드뮴은 토양오염우려기준 이하의 농도였으며 주로 비소에 의해 오염된 것으로 나타났다(이민희 외, 2003). 하천 퇴적토 내의 비소는 자연 분해가 거의 일어나지 않으므로 장기간 방치하면 인체에 중금속의 축적이 일어나 심각한 장애를 유발할 수 있다(정동철 외, 1997; 이진수 외, 2000; 이효민 외, 1997). 오염 토양을 복원하기 위한 토양세척기법(Soil washing)은 앞서 언급한 중금속 뿐만 아니라 휘발성 물질 및 생분해 가능한 물질들도 동시에 부수적으로 제거될 수 있으므로, 현장 적용성이 크고 경제적으로도 효율성이 뛰어난 정화기법이다(최상일, 1997). 이는 1970년대 말에 유류 유출로 인해 오염된 해안가 모래를 정화하기 위하여 미국환경보호청(United State Environmental Protection Agency; USEPA)에 의해 처음으로 개발되었다(최상일 외, 1997; Grasso, 1993). 본 연구지역의 주 오염물질인 비소를 제거하는데는 고형화/안정화 방법, 전기영동법, 객토/복토법, 식물경작법, 토양세척법 등 여러가지 방법이 있

지반(이기철, 1998; 이재영, 1998) 오염된 하천퇴적토는 하천 내에 존재하여 현장원위치(in situ) 방법의 적용이 불가능하다. 하천 퇴적토 입도 분석결과 94% 이상이 모래로 구성되어 있으며, 복원된 모래를 댐 건설의 재료로 활용할 수 있다는 점, 수계로의 오염을 막기 위해 대규모의 오염 퇴적토를 단기간에 처리해야 하는 등의 여러 가지 측면을 고려할 때 토양세척법이 가장 효과적으로 적용할 수 있는 복원방법으로 판단되었다. 현재까지 국내에서는 토양세척법의 중금속 제거 효율 자체에 대한 실내실험 연구가 대부분이어서, 실제 오염지역의 토양복원 적용에 한계가 있었다. 본 연구는 폐광산 주변 중금속 오염토양을 복원하기 위하여, 특정오염 지역을 대상으로 토양 오염도 조사, 오염특성 및 복원물량 산정, 오염토양의 토양세척 효율실험을 포함하는 종합적인 오염토양 복원공정 설계를 수립하는데 그 목적이 있으며, 국내에서는 최초로 중금속으로 오염된 하천 퇴적토를 복원하기 위한 토양세척 효율 규명을 실시하였다. 따라서 본 논문은 비소로 오염된 폐광산 주변 하천 퇴적토의 오염분포 특성을 규명하기 위하여 토양 정밀 조사를 실시하여 하천 퇴적토의 비소 오염 분포에 대한 오염지도를 작성하고 토양 복원 면적 및 물량을 산출하였으며, 오염토양에 대한 토양세척 배치실험을 실시하여 적절한 세척액을 선별하고 세척액의 적정 농도를 규명 하였다.

2. 토양오염의 국내외 동향

현대사회는 산업화의 발달로 인하여 수많은 종류의 화학물질이 생성, 소비되고 있다. 특히, 최근 유류저장시설과 공단밀집지역, 매립지역 등에서 토양과 지하수의 중금속 및 유기물질 오염이 심각하게 대두되고 있으며 그에 따른 체계적인 관리와 통제가 필요하다. 그러나 수질이나 대기와는 달리 토양의 경우 오염의 확산이 느리고 장기간 잠재되는 측면이 있기 때문에 사회적 관심이 부족한 실정이다. 또한 국내의 경우 조사비용이나 제도적인 뒷받침이 부족하여 기술개발이 늦어지고 있다. 이러한 오염토양의 복원을 위해서는 먼저 오염원의 성분을 분석하고 오염부지 특성을 규명하여, 현장 조건과 비용을 고려하여 정화방법을 결정하고 복원과정을 설계하여 실질적인 정화작업으로 들어가는 절차가 필요하다. 선진국가에서는 이미 제도적인 뒷받침과 기술력의 확보를 통하여 오염토양의 정화작업에 박차를 가하고 있다. 미국의 경우 1980년에 제정된 슈퍼펀드(Super Fund)법을 제정하여 유해물질을 제조·판매·운반한 기업 및 해당기업에 유자한 은행이 연대해 책임지도록 함으로써 오염자에 대한 정화의무를 명확히 하고 있다. 일본의 경우는 1982년에 전국적인 토양오염 실태조사를 시작하였고, 1998년 3월에 일본 환경청이 발표한 일본 전역의 시가지 토양오염 실태조사 결과에서는 조사 지점수의 약 13%에 해당하는 102 개소가 환경기준 이상으로 오염된 것으로 나타났다. 그리고 독일의 경우 1985년 토양법이 시행되면서부터 본격적으로 토양정화를 시작하였다. 독일의 연방환경청에 따르면 통일 전인 1978년에 밝혀진 토양오염발생지역은 80,000 개소이었으나 통일 후 1994년에는 143,000 개소로 증가하였는데 이는 대부분 구동독지역의 오염된 군사시설로 인해 발생한 것이다. 1997년도에 연방토양법을 제정함으로써 구동독의 오염지역을 포함한 토양오염발생지역에 대한 정화사업이 본격적으로 진행될 것으로 기대되고 있다. 마지막으로 국내에서는 환경부에서 1987년부터 전국 토양에 대한 체계적인 관리를 위하여 250개

소에 토양측정망을 설치하여 운영하였고 이후에도 계속적으로 규모를 늘려가다가 1996년 시행된 토양환경보전법에 따라 1997년부터는 전국망과 지역망으로 이원화하여 총2904개소(전국망 1000지점, 지역망 2000지점)를 운영하여 중금속 등 토양오염도를 주기적으로 조사하고 있다(국립환경연구원, 1999). 선진국에 비해서 출발이 늦었기 때문에 기술적인 측면에서 부족하지만 토양 오염에 대한 사회적 관심과 관련 법규가 강화되는 추세를 고려한다면 향후 토양정화사업이 활발하게 수행될 것으로 예상된다.

3. 중금속 정화기술

비소를 포함한 각종 중금속으로 오염된 토양정화방법에는 여러 가지가 있으나 오염 현장의 조건과 오염물질의 특성에 따라 가장 적절한 복원방법을 선택해야 한다. 대표적인 토양오염 복원방법은 다음과 같다.

1) 차폐처리(Isolation and containment)

차폐처리는 불투수 쉬트나 시멘트, 벤토나이트, 점토 등의 차단막을 이용하여 오염지역의 주위를 고립시켜 지하수의 유동을 막고 오염의 확산을 방지하는 기술이다. 이 기술은 오염원의 정화가 아니기 때문에 근본적인 해결책이라 할수 없다(Mulligan et al., 2001).

2) 고화처리 및 안정화(Solidification & Stabilization)

고화처리는 수정성시멘트나 각종 화학물 등을 오염토양과 혼합하여 물리적으로 오염토양을 고화해서 오염물 확산을 방지하는 기술이다. 그리고 안정화 기술은 화학적 처리를 이용하여 오염물 자체의 유동성을 떨어뜨림으로써 확산을 방지하는 처리법이다(Dutr   et al., 1998).

3) 유리화(Vitrification)

오염토양 및 슬러지에 전극을 삽입하고 전류를 흘려주어 토양중의 실리카를 전기적으로 용융시킴으로써 용출특성이 매우 적은 결정구조를 만드는 기법이다. 차폐처리나 고화 및 안정화와 마찬가지로 오염물 확산에 대한 지속적인 관찰이 필요하며 고가의 비용이 소요되므로 넓은 면적의 오염부지에서 본 기술을 적용하기는 어렵다(EPA, 1997).

4) 전기영동법(Electrokinetics)

오염토양에 양극과 음극을 연결하여 약한 전류를 흘려냄으로써 양이온의 중금속을 음극으로 이동시켜 제거하는 방법이다. 주로 투수성이 낮은 점토질의 토양에서 적용하며 여러 종류의 중금속을 한꺼번에 처리할 수 있다. 그러나 물로 포화가 이루어져야 하므로 오염물의 추가 확산 우려가 있으며 대규모 처리가 어렵고 사질의 하천 퇴적토에서는 적용이 어렵다(윤삼석, 2002)

5) 생물학적 분해법(Biochemical processes)

토양내 미생물에 의한 분해 및 중금속의 흡/탈착 증가를 이용하여 제거하는 방법이다. 자연 친화적이며 낮은 비용으로 처리가 가능하지만 처리시간이 길고 고농도의 중금속 오염에는 적용이 어렵다. 또한 현장에서 생물학적 분해 조건을 유지하기가 쉽지 않다.

6) 굴착 후 부지의 매립방법(Excavation & Reclamation)

오염토양을 굴착후 외부의 허가된 처리/처분시설로 이동하여 매립하는 방법으로 오염원 제거가 쉽지만 다른 지역의 처분지를 확보하기가 어렵고 비용이 많이 들며, 오염토양의 운반에 많은 법적 제한이 있다.

7) 토양 복토법

토양복토제를 이용하여 오염 중금속의 토양 내 농도와 용출률을 줄이는 방법으로 비용이 저렴하고 처리과정이 짧다. 하지만 하천퇴적토에 적용이 어렵고 지속적인 오염원의 용출을 관찰 하여야 한다.

4. 토양세척법

4.1. 토양세척법의 특징

각종 세척액을 사용하여 토양입자로부터 오염물질을 분리 제거하는 방법으로 주로 사질의 토양에 대하여 제거 효율이 높고, 중금속, 할로젠용매, 방향족원소, 가솔린, PCBs(Polychlorinated biphenyls) 등 여러 종류의 물질을 하나의 세척공정으로 제거 할 수 있다(Gatchett, 1995). 또한 외부 환경과 단절된 공간에서의 정화 운전이 가능하며, 공정 제어가 간편하고 여러 종류의 오염물질이 복합적으로 존재할 때에도 적용이 가능하다. 하지만 비용이 높고 처리 공정에서 발생하는 폐 세척액과 슬러지의 처리가 필요하며 silt나 clay가 20-30% 이상 존재하면 세척효율이 매우 떨어진다. 연구지역의 오염물질인 비소는 일반적으로 pH 2-8 사이에서 대체로 안정한 형태로 존재하며 2 이하 또는 8 이상의 환경에서는 토양으로부터의 탈착률이 급격히 상승하므로 알칼리(Legiec et al., 1997)나 산(Tokunaga et al., 2002)으로 세척하는 것이 매우 효과적임을 알 수 있다.

4.2. 토양세척 과정

전형적인 토양세척 공정이 Fig. 1에 나타나 있으며, 대표적인 과정은 다음과 같다.

1) 스크린 작업

토양세척의 효율을 결정하는 가장 중요한 과정으로 자갈과 모래, 실트, 그리고 점토로 분리하여 세척이 이루어 진다. 입도가 클수록 오염의 농도도 낮고 토양으로부터의 오염물 탈착도 용이하지만, 주로 오염물이 집중된 실트와 점토에서는 탈착에 어려움이 있다. 실트나 점토질에는 보다 높은 강도의 세척을 실시하여 효율을 높일수 있다(Feng et al., 2001; Mann, 1999; Grasso et al., 1997).

2) 세척조

토양과 세척액을 혼합하여 실질적인 세척이 이루어지는 과정으로 대부분 원통형의 회전식으로 설계되어 있다.

3) 세척수 순환장치

세척이 끝난 세척액은 따로 폐수처리 과정을 거치지만 폐액의 물량을 줄이기 위하여 가능한 범위내에서 다시 순환하여 사용한다.

4) 세척액 침전장치

사용한 세척액의 재사용을 위하여 화학적 방법으로 응집/침전시켜 내부의 중금속이나 콜로이드를 분리시킨다.

5) 기타장치

세척효율을 높이기 위한 부수장치로서 pH 조정조, 입자 선별기, Filter press 장치 등이 있다.

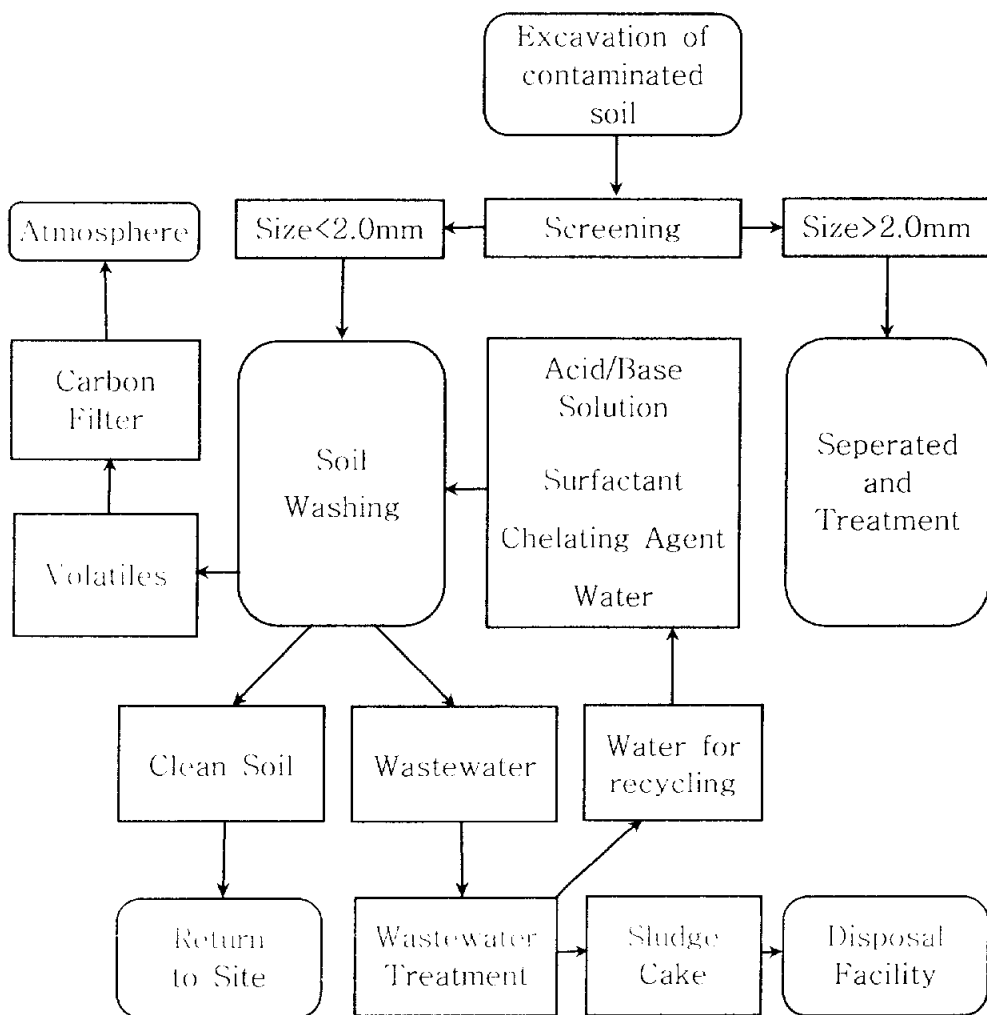
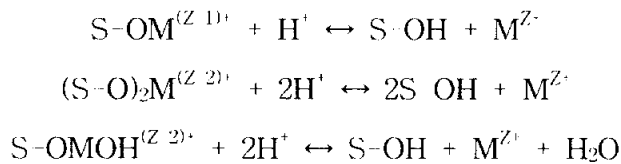


Fig. 1. Flow chart for typical soil washing process.

4.3. 정화원리

토양세척법은 정화의 목적이나 토양의 특성에 따라 조금씩 달라질 수 있지만 크게 오염토양의 굴착과 세척, 오염물의 정화, 그리고 정화된 토양의 되배움 과정을 거친다. 아래에 보이는 화학식은 세척과정에서 일어나는 토양으로부터 중금속의 대표적인 분리 과정을 보여주고 있다.



S는 토양입자의 표면을 나타내며 M은 중금속을 의미한다. 위의 식에서 볼 수 있듯이 안정한 형태로 토양 내에 존재하는 중금속을 이동시키는 요인으로는 다음의 세 가지를 들 수 있다(Franchi and Davis, 1997). 첫째, 토양과 접촉하고 있는 용액의 pH 변화로, pH가 낮아지면 중금속과 결합하고 있는 carbonate 혹은 hydroxide가 용해되고, 중금속이온과 수소양이온 사이에 흡착경쟁 현상이 발생하며 음전하를 띠고 있던 토양의 표면이 양전하를 띠기 때문에 토양과 중금속 이온간의 정전기적 인력이 감소하게 된다. 둘째, 토양과 접촉하고 있는 용액의 이온세기의 변화로, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속이 용액 내에 존재하게 되면 중금속과의 흡착경쟁 현상이 발생하며 이미 흡착되어 있던 중금속을 치환하기도 한다. 셋째, chelating agent의 존재로 chelating agent는 중금속과 결합하여 매우 안정한 화합물을 형성하며 chelating agent의 농도가 일정 수준 이상일 경우 안정한 metal chelating agent 화합물이 형성되어 토양에 흡착될 수 있는 중금속의 양은 줄어들게 된다. 이 밖에도 용액의 산화환원전위, 미생물의 활동 등도 중금속의 이동에 영향을 미친다(전효택 외, 2000).

토양 세척법을 이용하여 중금속을 제거하는 방법에는 크게 in situ 또는 ex situ의 두가지 방법이 있는데(Rampley and Ogden, 1998) 전자는 soil flushing과 같이 토양의 굴착 없이 EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid), NTA(Nitrilotriacetic acid)같은 chelating agent나 계면활성제를 세정액에 첨가하여 관정을 통하여 흘려 보냄으로써 오염물을 정화하는 방법이며, 후자는 토양의 굴착을 통하여 반응조에서 염산, 구연산, 초산 등의 적절한 산 용액이나 염기, 계면활성제 또는 chelating agent 등을 이용하여 세척하는 방법이다(Griffiths, 1995; 정동철 외, 1997; 장경수 외, 2002; 백정선 외, 1999). 연구지역은 오염의 분포가 지표에서부터 30cm 까지 분포하며 넓은 지역에 퍼져 있으므로 ex-situ의 방법이 적절한 것으로 판단된다.

5. 연구지역의 지질

본 논문의 연구지역은 경상북도 군위군에 위치한 고로 아연 폐광산과 연결된 주 하천의 퇴적도 지역으로, 폐광산으로부터 댐 예정지까지 직선거리 약 12km 구간에 해당한다. 전반적인 지질은 백악기 퇴적암층과 화성암류로 구성되어 있다. 백악기 퇴적암층은 심성암류와 점층대에서 호온펠스 등으로 변성되어 있으며 주로 댐 예정지의 남쪽 및 동쪽에 대상으로 넓게 분포하고 있고 북쪽 및 서쪽에서는 화성암체의 관입에 의하여 불규칙적인 분포를 보여 준다. 화성암류는 백악기 퇴적암층을 관입 또는 분출한 중성 및 염기성 화산암류, 유문석영안산암, 유문암질 각력암, 유문반암 또는 석영반암, 안산암질암류, 반려암, 화강암류, 산성 및 중성암류로 구분된다. 하천 상류인 폐광산 주변은 중성암맥류가 자리하고 있으며, 계곡 및 하천을 중심으로 분포하고 있는 제4기의 충적층은 미고결층으로 대부분 자갈 및 모래로 구성되어 있으며 일부 점토 및 실트층이 나타나기도 한다. 강 주변 지역은 유문반암, 화강반암, 그리고 유문암질 각력암으로 이루어져 있다. 하천 하류의 댐 예정지는 중생대 백악기의 석영반암이 광범위하게 분포하고 있으며 수몰 예정지의 기저를 이루는 기반암은 댐지역 및 양지리 북서측에 중생대 백악기의 석영반암이 분포하고 있으며 학성리와 양지리 일대의 저수지 북동측으로 유문암질 각력암이 석영반암을 관입하며 비교적 넓게 분포하고 있다. 수몰예정지의 상류 석산리 일대는 중성암맥류와 화강암류가 분포하고 있다. Fig. 2은 연구지역 주변의 지질도이다(한국수자원공사, 2002b).

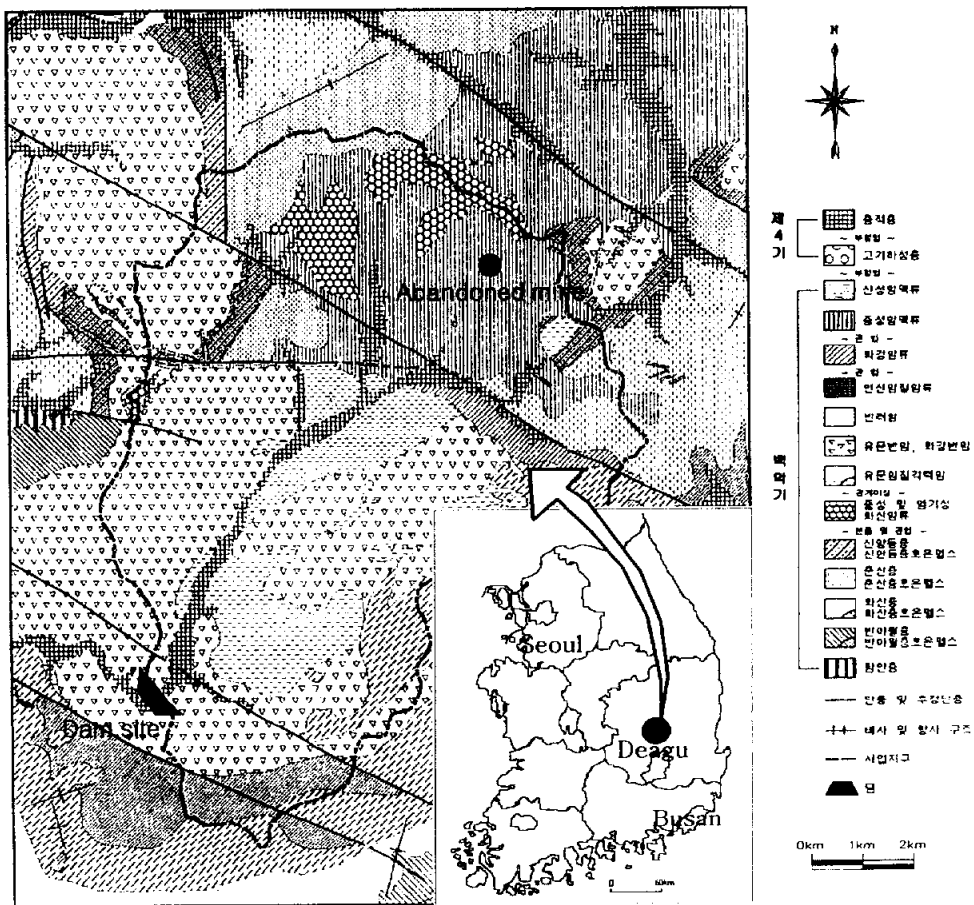


Fig. 2. Geological map in the study area. (Korea Water Resources Corporation, 2002b).

6. 토양 오염 정밀 조사

6.1. 시료채취 및 농도분석

6.1.1. 시료채취

연구지역의 하천퇴적토의 중금속 오염 분포를 규명하기 위하여, 토양 오염정밀조사지침(환경부, 2001)에 의거하여 화북댐 유역의 하천퇴적토에 대한 정밀조사(조사항목 : As, Cd, Cu, Pb)를 실시하였다. 폐광산 하부에서 댐 건설 예정지까지의 전 하천에 대하여, 표토 (0~10cm)는 1,500m²당 1개 시료를 채취하여 총 126 개의 시료를 채취하였으며, 심토(10~30cm)는 표토 시료수 3 개당 1개를 채취하여 총 38개의 심토 시료를 채취하였다. 대조군 토양 시료는 총 33개 지점에서 표토와 심토 시료를 모두 채취하였으며, 댐 하류구간에서도 총 4개 지점에서 1m 깊이의 연속 시료를 채취하여 하천 시료의 정밀 조사를 실시하였다. 총 163지점에 대하여 토양 시료를 채취하였으며, 표토 시료 개수는 163개, 심토 시료 개수는 57개로 총 시료수는 224개를 채취하였다 (Table 1). Fig. 3은 하천퇴적토 시료채취 지점을 보여주고 있다.

Table 1. Sampling number in the river deposits of Goro abandoned mine

Depth	River deposit samples	Background sample group	Geo-probe samples	Total
0~0.1m (surface area)	126	33	4	163
0.1~0.3m (subsurface area)	38	15	4	57
0.3~1m			4	4
Total sampling number	164	48	12	224

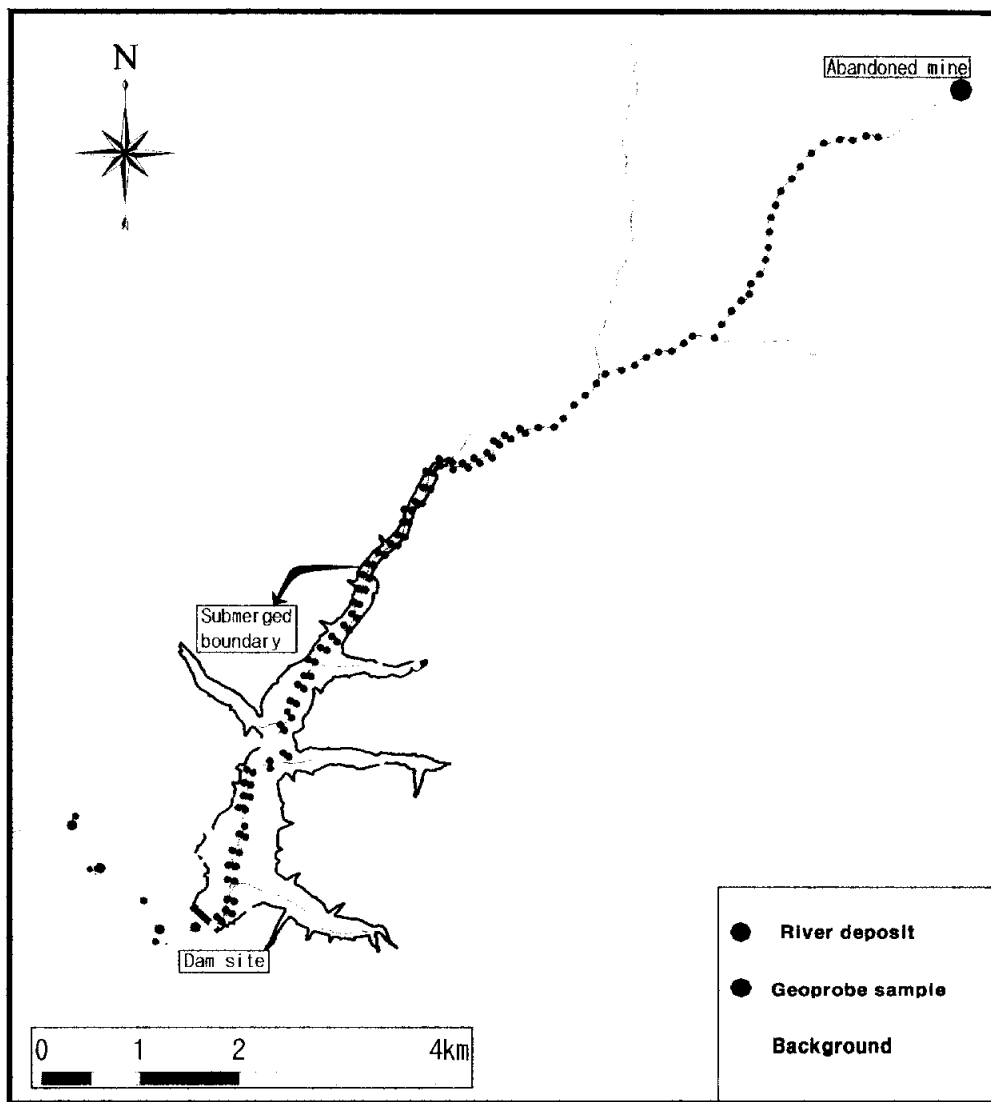


Fig. 3. Sampling locations for river deposits around Goro abandoned mine.

6.1.2. 중금속 농도분석

개황조사 자료에 근거하여 주 오염 중금속으로 판단되는 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 구리(Cu)에 대하여 실시하였으며, 토양공정시험방법에 따라, 채취 시료는 35°C 이하에서 건조 후, 직경 2mm 체를 통과한 시료에 대하여 비소 분석의 경우는 염산 1 N 수용액으로, 나머지 중금속의 경우는 염산 0.1 N 수용액으로 30°C에서 30분간 항온 진탕한 후, 한국수자원공사 수돗물종합검사센터에서 ICP-MS(Perkin Elmer ELAN 6000)로 분석하였다. Fig. 4는 토양 시료의 전처리 과정을 나타내고 있다.

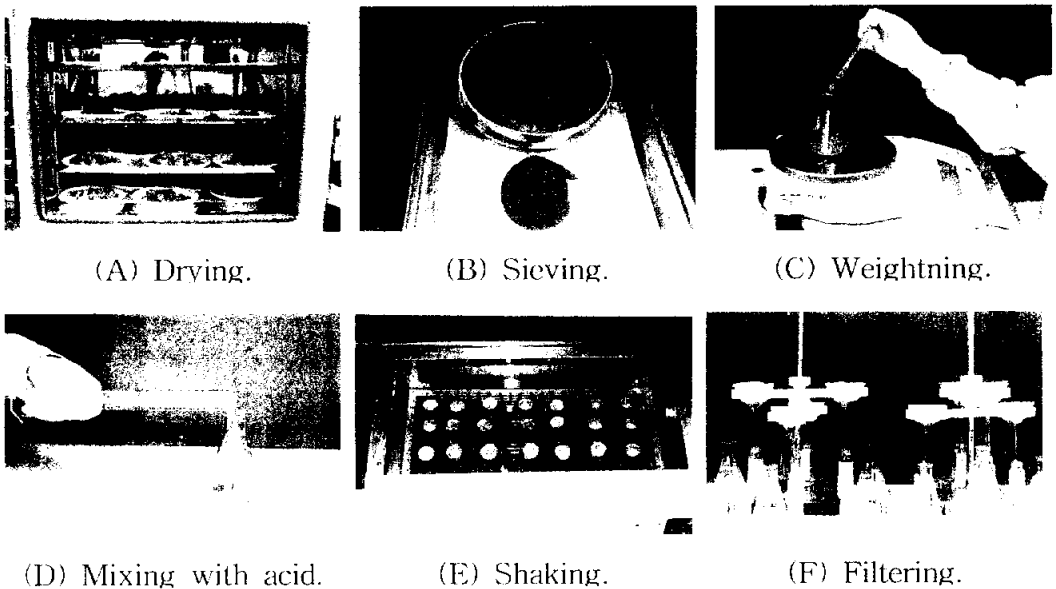


Fig. 4. Sampling and pretreatment processes for heavy metal analysis.

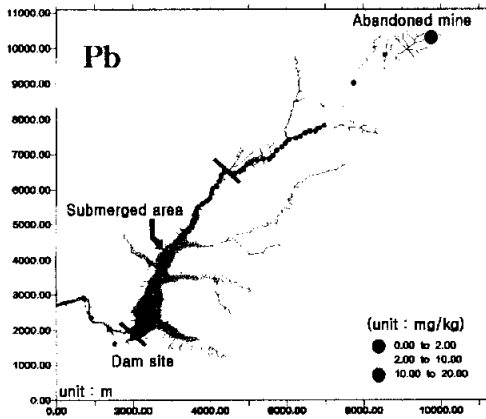
6.2. 농도분석결과

6.2.1. 중금속농도 분석결과(Pb, Cd, Cu)

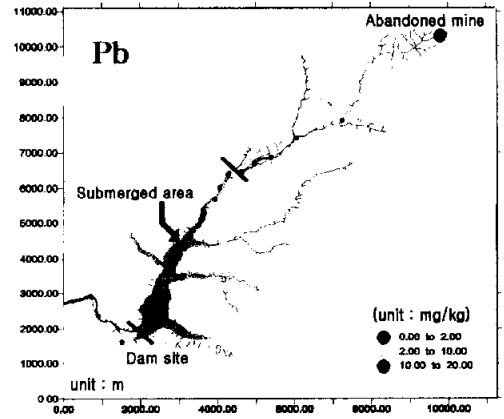
중금속 분석 결과는 측정항목별로 최소, 최대 및 평균농도를 토양오염 우려기준 및 대책기준과 함께 Table 2에 나타내었다. 구리, 납, 카드뮴은 모든 시료에서 토양오염우려기준 이하 농도를 나타내었으며, 시료채취지점의 오염 농도를 지도위에 표시하였다(Fig. 5). 또한 시료채취 지점별 농도의 변화를 Fig. 6, 7, 8과 같이 그래프로 도시하여, 폐광산으로부터 거리에 따른 중금속 분포를 규명하고자 하였다. 중금속의 분포가 폐광산과 가까운 곳에서 가장 높은 농도를 보였으며, 광산에서 멀어 질수록 점진적으로 농도가 하락하는 것을 알 수 있었다. 이러한 오염분포 형태는, 하천 퇴적토의 주 오염 메커니즘이 하천을 따라 폐광산 주변 광미들이 이동한 것임을 암시한다. 구리, 납, 카드뮴은 비소에 비하여 매우 낮은 오염농도를 보이고 있으므로 비소의 토양 세척 과정에서 함께 제거될수 있을 것으로 판단되었다.

Table 2. Result of heavy metal concentration in the river deposit area
(unit : mg/kg)

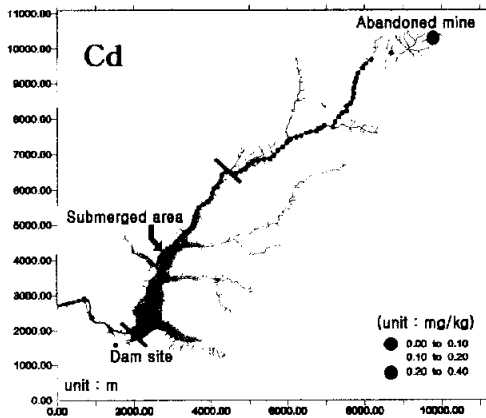
Heavy Metal Item	Warning Simit	Counterplan Limit	Surface river deposits			Subsurface river deposits		
			Min.	Max.	Ave.	Min.	Max.	Ave.
As	6	15	0.365	62.44	6.283	0.63	20.37	4.66
Pb	100	300	0	13.799	1.003	0.091	5.717	0.785
Cd	1.5	4	0	0.188	0.017	0.001	0.036	0.009
Cu	50	125	0	0.364	0.025	0.006	0.158	0.021



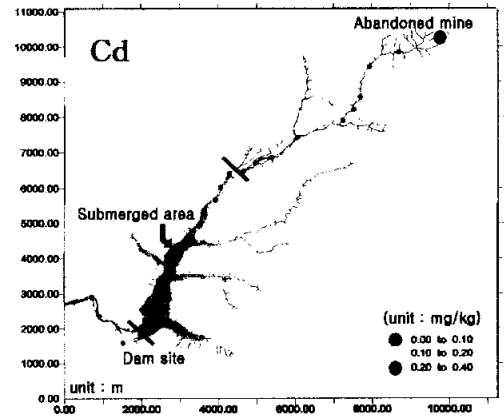
(A) Surface



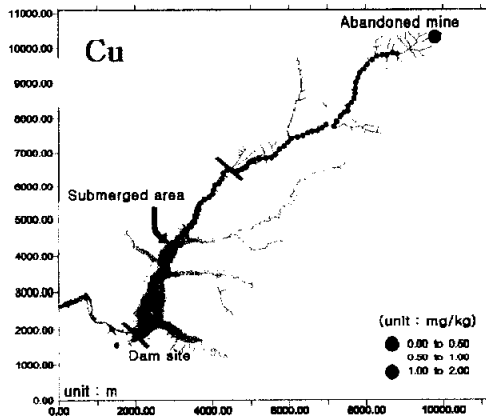
(B) Subsurface



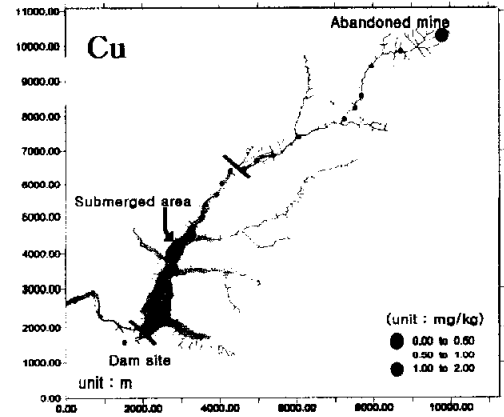
(A) Surface



(B) Subsurface

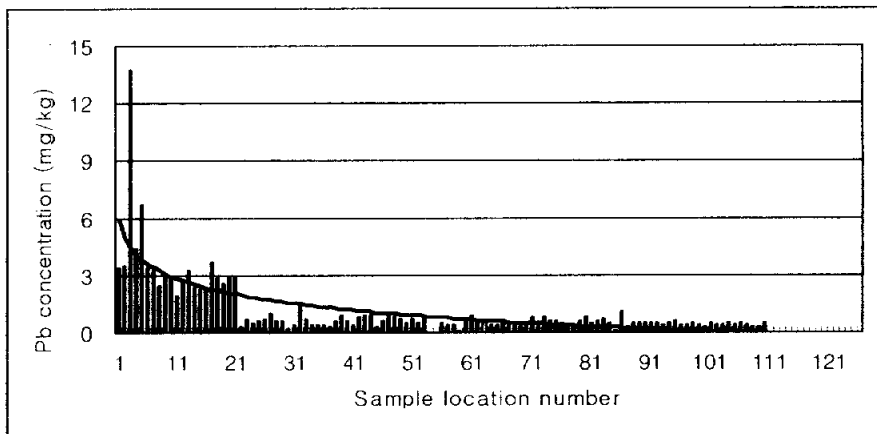


(A) Surface

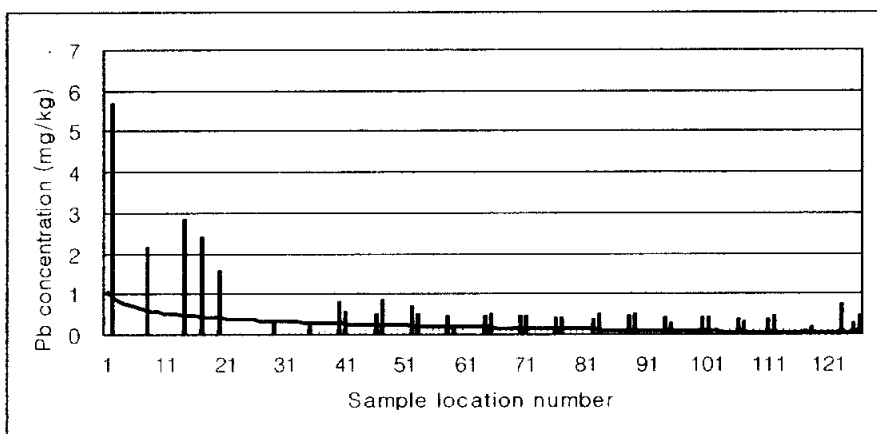


(B) Subsurface

Fig. 5. Lead, Cadmium and Copper pollution distribution map for surface(A) and subsurface(B) river deposits in the study area.

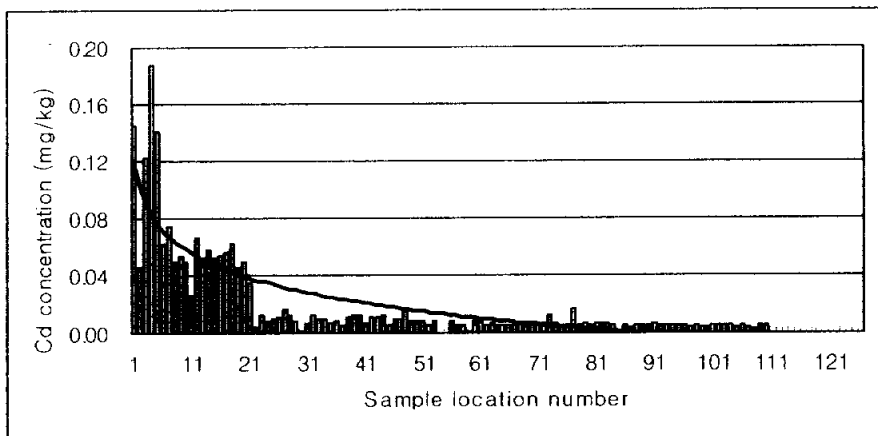


(A)

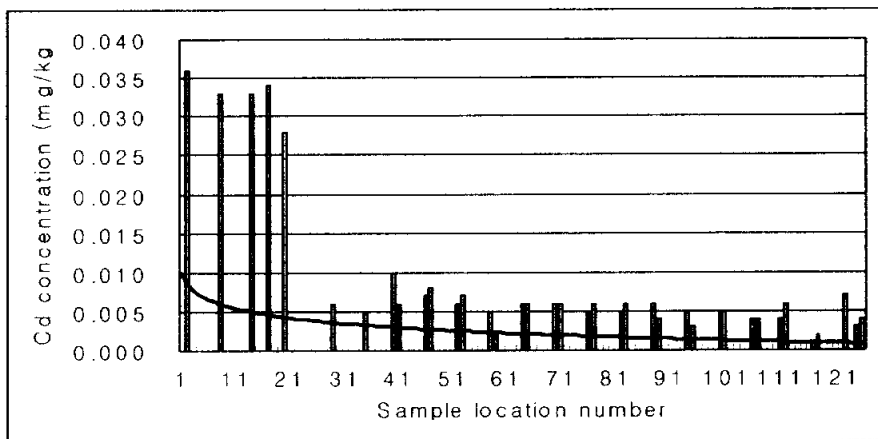


(B)

Fig. 6. (A) Distribution pattern of surface lead concentrations according to sample location from Goro mine (Distance increases from left to right),
(B) Distribution pattern of subsurface lead concentrations according to sample location from Goro mine.

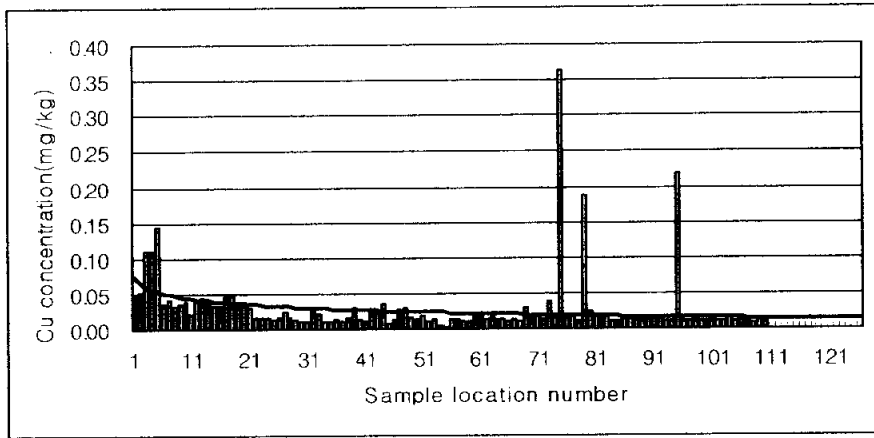


(A)

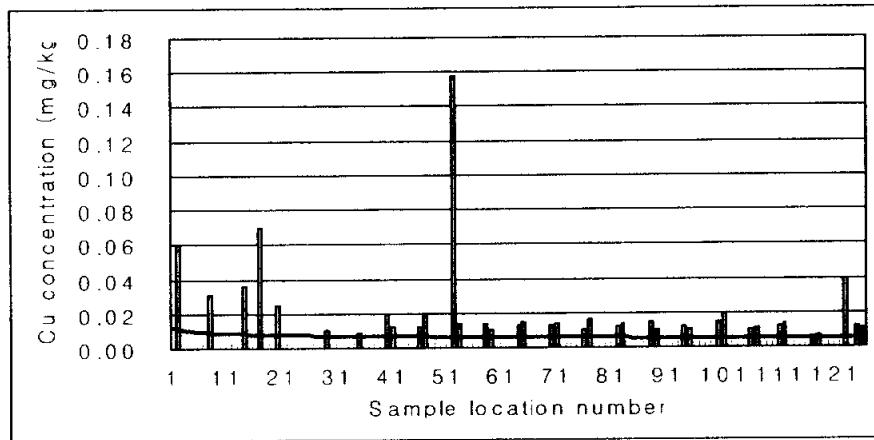


(B)

Fig. 7. (A) Distribution pattern of surface cadmium concentrations according to sample location from Goro mine (Distance increases from left to right),
(B) Distribution pattern of subsurface cadmium concentrations according to sample location from Goro mine.



(A)



(B)

Fig. 8. (A) Distribution pattern of surface copper concentrations according to sample location from Goro mine (Distance increases from left to right),

(B) Distribution pattern of subsurface copper concentrations according to sample location from Goro mine.

6.2.2. 비소농도 분석결과

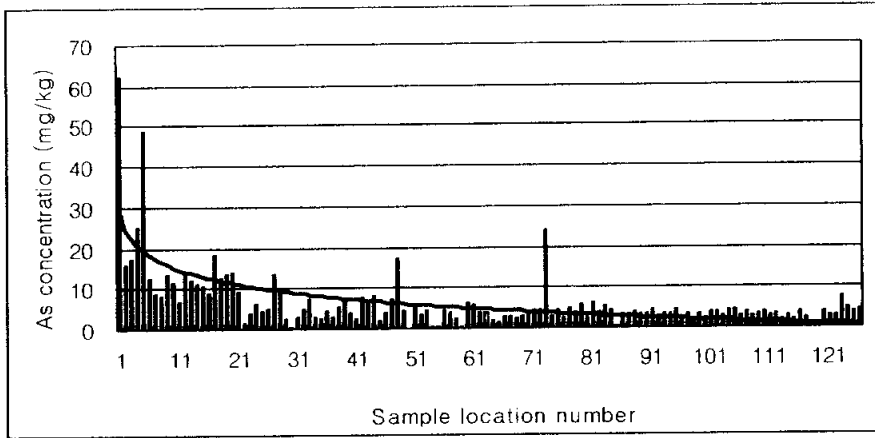
비소는 표토의 경우 토양오염우려기준(Grade C) 이상의 농도를 나타내는 시료가 25.6% 정도이며 토양오염대책기준을 초과하는 시료도 4.0% 이상 이어서 정밀조사 지역의 상당한 부분이 비소로 오염되어 있는 것으로 조사되었다. 또한 심토에 있어서는 토양오염대책기준치를 초과하는 시료는 1개 뿐으로 비소오염이 주로 표토에 집중되어 있다는 것을 알 수 있었다. Table 3에서는 오염농도에 따른 시료수와 전체 시료수에 대한 백분율을 나타 내었다.

Table 3. Number and percentage of samples according to the arsenic contamination grade

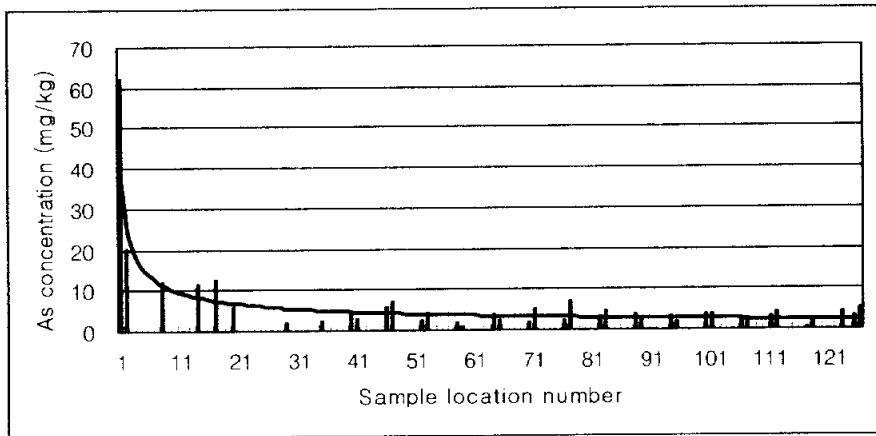
Grade	Range	Surface river deposits		Subsurface river deposits	
		Number	Percentage	Number	Percentage
Grade A	Below 1.2 mg/kg	7	5.6%	2	5.2%
	1.2~2.4 mg/kg	11	8.8%	5	13.2%
Grade B	2.4~6 mg/kg	72	57.6%	25	65.8%
Grade C	6~15 mg/kg	27	21.6%	5	13.2%
Grade D	Beyond 15mg/kg	5	4.0%	1	2.6%

6.2.3. 비소농도 분포

하천퇴적토의 비소함속에 대한 시료채취 지점별 오염도 농도를 Fig. 9에 나타내었다. 하천퇴적토의 오염 분포를 살펴보면 폐광산과의 거리가 멀어짐에 따라 오염도도 낮아짐을 알 수 있다. 폐광산 주변 배경치 농도를 알아내기 위하여 채취된, 대조군 토양 시료의 중금속 농도는 Table 4와 같으며 비소의 배경치 농도가 다른 지역의 토양보다 상대적으로 높게 나타났는데 그 원인은 이 지역의 암상 및 광화대와 연관이 있는 것으로 판단된다. 또한 현장의 하천 수질은 폐광산 갯내수와 침전지 주변을 제외하면 전체적으로 수질 1급 기준 한계 이하의 중금속 농도를 나타내어(이민희 외, 2003) 양호한 것으로 판명된 것으로 보아 오염이 하천 퇴적토의 수질에 의한 것보다 주로 폐광산으로부터의 광미 및 폐석입자들이 주 하천을 따라 하부로 이동되어 퇴적되 지표면에 균등하게 분포된 것으로 사료되며, 또한 하천 하류 지역의 지오프로브 농도를 조사한 결과 지표아래 0.3m~1m 부분의 농도에서 모두 토양오염 우려기준인 6mg/kg 이하의 농도를 보여 하천의 오염토양 분포는 지표에서부터 지표아래 30cm 에 국한된 것으로 판단된다. Table 5는 깊이에 따른 지오프로브 시료의 농도를 나타낸 것이다.



(A)



(B)

Fig. 9. (A) Distribution pattern of surface arsenic concentrations according to sample location from Goro mine (Distance increases from left to right),
(B) Distribution pattern of subsurface arsenic concentrations according to sample location from Goro mine.

Table 4. Average concentration of the background sample group
(unit : mg/kg)

	Warning Limit	Counterplan Limit	Surface sample	Subsurface sample
As	6	15	1.279	0.782
Pb	100	300	0.0136	0.085
Cd	1.5	4	0.005	0.002
Cu	50	125	0.09	0.055

Table 5. Arsenic concentration of geoprobe samples (unit : mg/kg)

Depth	Geo P1	Geo P2	Geo P3	Geo P4
0~0.1m	1.780	0.765	0.150	0.270
0.1~0.3m	0.700	7.880	0.235	0.270
0.3~1m	0.765	3.280	1.085	0.575

6.3. 광석산출상태

비소는 반금속(semimetallic) 또는 준금속(metalloid) 원소로 몇개의 동소체를 가지고 있으며 지구화학적으로 수반관계를 가지고 있는 원소들로는 Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W, Mo, Zn 등이 있다. 비소는 그 용출 특성이 광물 속에서의 존재 형태와(김희중, 2003) pH/Eh 환경변화에(이상훈 외, 2003) 밀접한 연관성을 가진 것으로 알려지고 있는데 연구지역과 같이 산성폐수에 노출되어 있는 지역에서는 그 피해가 더욱 우려되고 있다. 비소는 산화상태에 따라 무기형태의 경우 arsenate(As(V)), arsenite(As(III)), arsenic metal(As(0)) 등으로 존재하며 소량으로 메틸기나 다른 유기물과 결합한 형태로도 나타난다(Bhumbla and Keefer, 1994; Huang, 1994). 산화되지 않은 경우 비소는 주로 -1 가(85%)와 As^0 (15%)의 형태를 띄며 물이나 공기와의 접촉으로 산화 되었을 경우 유비철석의 표면으로부터 수용액으로 +3가인 아비산이온과 +5가인 비산이온으로 용출된다(안주성 외, 2003). 이때 +3가의 형태가 +5가에 비해 용해도와 이동도가 25~60배 이상 높기 때문에 자연계에서 훨씬 더 높은 독성을 가진다(Masscheleyn et al., 1991; Mok and Wai, 1994; Raven et al, 1998, 이종운 외, 2001). 이와같이 비소는 다양한 형태의 광물로 존재하며 세계적으로 경제적 효용가치를 가지는 대표적인 광석의 형태로는 유비철석(arsenopyrite)이 있다(EPA, 1997). 본 연구지역의 주 오염원인 비소의 주된 기원은 금이나 비소를 함유하고 있는 광석과 맥석 등의 산화에 의한 것으로 보여지는데, 폐광산의 광미가 유비철석(arsenopyrite)과 같은 광물을 포함하고 있어 이러한 황화광물 입자들이 풍화되어 하천에 유입되면서 하천퇴적토 및 주변지역의 오염원으로 작용했던 것으로 판단된다. 다음 화학식은 유비철석의 산화에 의한 여러 가지 비소 용출의 형태 가운데 두 가지 예를 보여주고 있다(안주성 외, 2003; Myoung-Jin Kim, 2002).

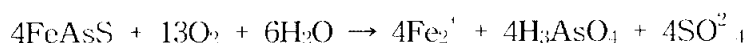
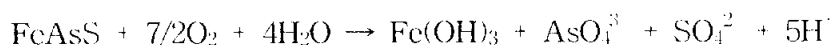
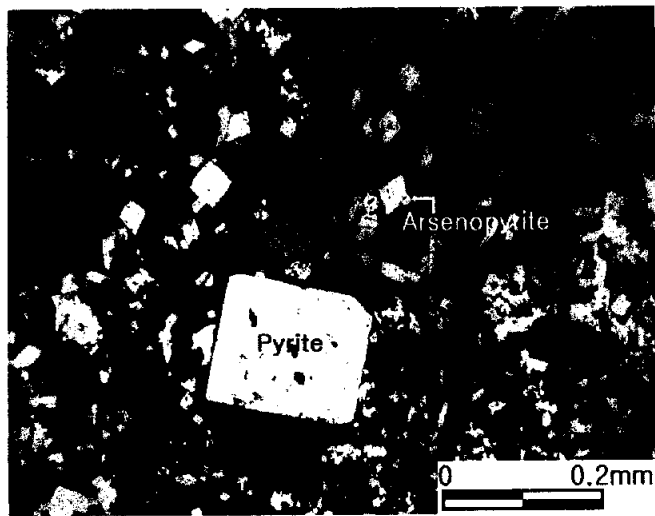
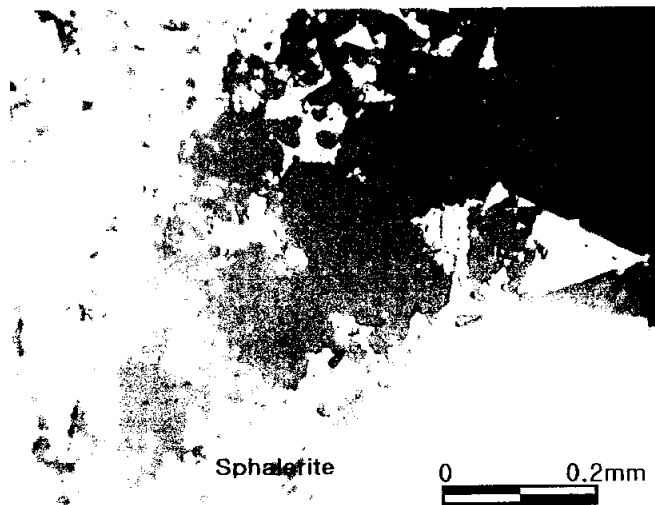


Fig.10는 고로 폐광산 입구에서 채취한 광폐석 내에 존재하는 황철석(Pyrite : FeS_2), 유비철석(Asenopyrite : AsFeS), 섬아연석(Sphalerite : $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$), 그리고 보우란제라이트(Boulangerite : $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$)의 모습을 보여주는 반사현미경(Nikon, Optiphot-2POL) 박편사진이다. Fig. 11은 박편을 이용하여 촬영한 황철석, 보우란제라이트, 유비철석 그리고 섬아연석의 전자현미분석기(EPMA-1600) 사진 모습이며 Fig. 12는 연구지역의 주 오염원으로 작용한 유비철석에 대한 EPMA 피크의 전형적인 모습을 보여주고 있다. 그리고 그에 따른 결과로 각 성분의 중량 백분율과 몰 백분율을 보여주고 있는데 (Table. 6, 7, 8, 9) 네가지 결과에서 모두 황을 포함하고 있으며 광물의 종류에 따라 황철석은 Fe를 보우란제라이트는 Pb, Sb, 유비철석은 As와 Fe, 그리고 섬아연석의 경우는 Zn와 Fe를 다량 함유하고 있는 것으로 나타났다. 지구화학적 수반 광물로는 유비철석에서 Sb, 그리고 섬아연석에서 미량의 Cd이 검출되었다.



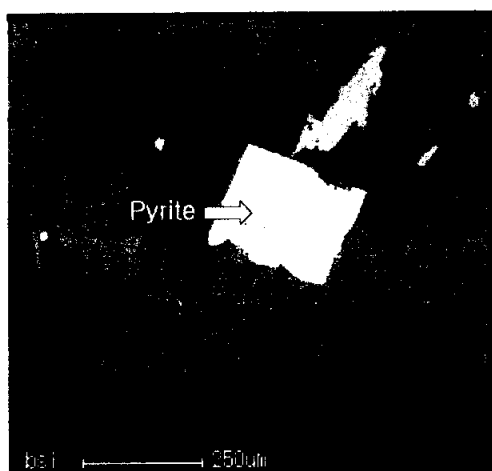
(A)



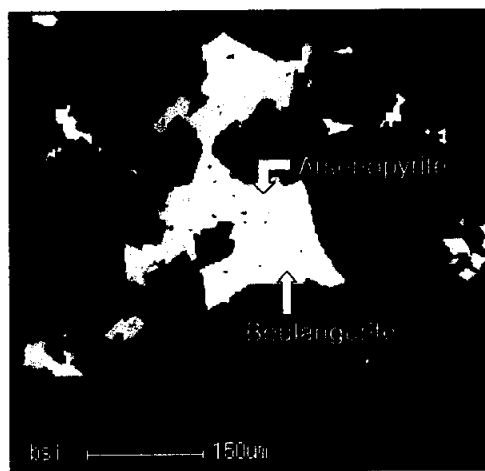
(B)

Fig. 10. (A) Microphotographs showing pyrite and arsenopyrite in a waste rock from the mine.

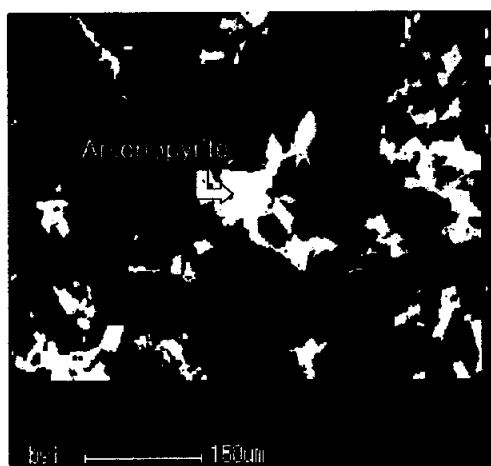
(B) Microphotographs showing galena and sphalerite in a waste rock from the mine.



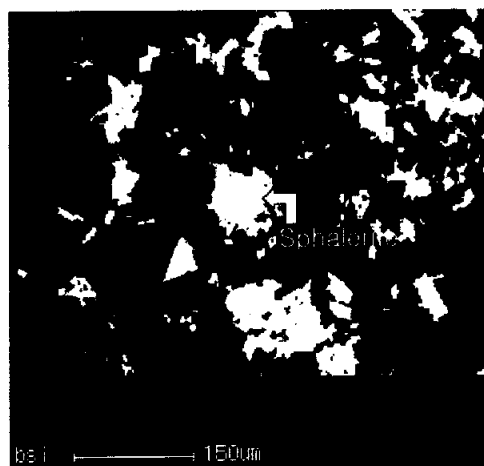
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 11. (A) BEI image by EPMA showing pyrite,
 (B) BEI image by EPMA showing arsenopyrite and boulangerite,
 (C) BEI image by EPMA showing arsenopyrite,
 (D) BEI image by EPMA showing sphalerite.

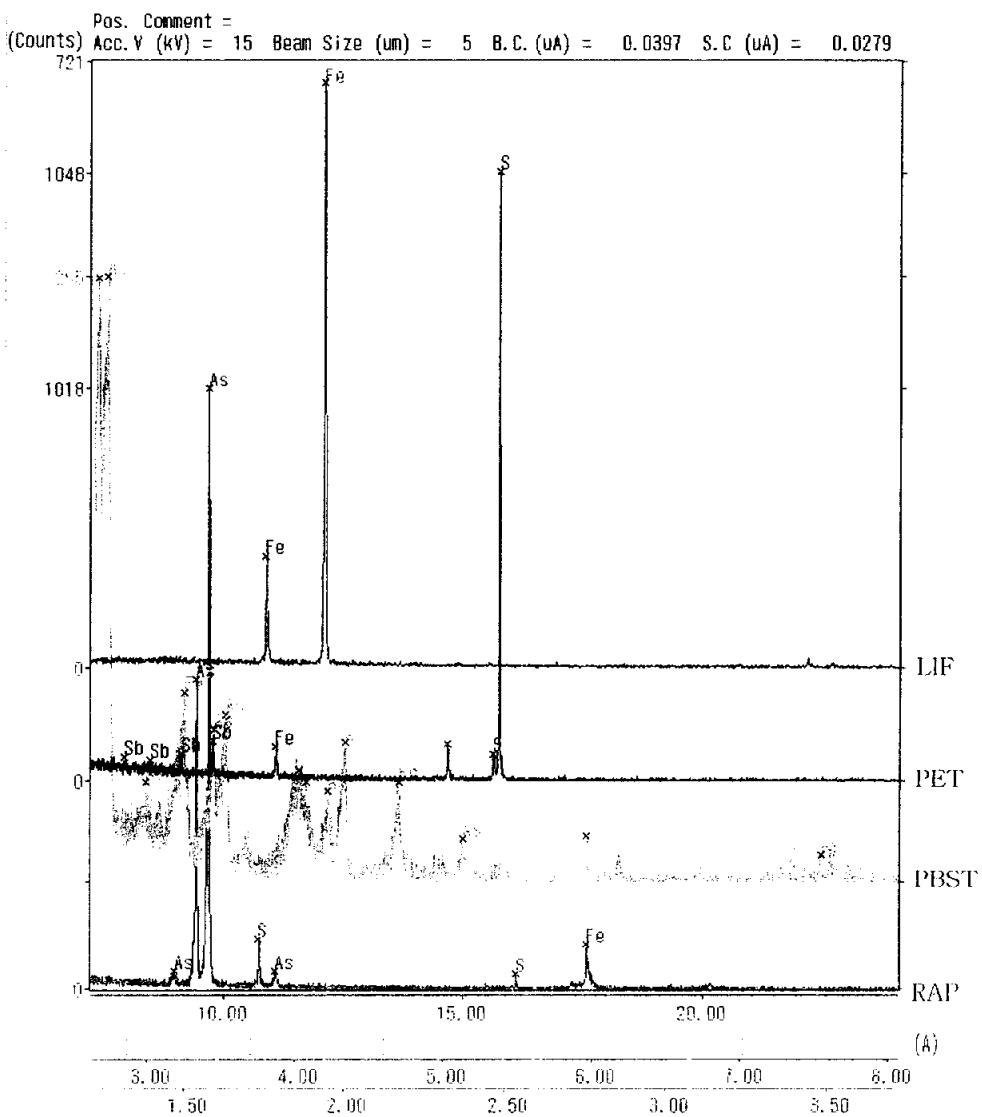


Fig. 12. X ray diffraction pattern of arsenopyrite on the thin section.

Table 6. Result of EPMA corespond to Fig. 13(A)

Element	Weight Percent (%)	Mole Percent (%)	Mineral
S	56.012	68.925	Pyrite (FeS ₂)
Fe	43.988	31.075	
Total	100	100	

Table 7. Result of EPMA corespond to Fig. 13(B)

Element	Weight Percent (%)	Mole Percent (%)	Mineral
Pb	30.685	12.124	Boulangerite (Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁)
S	20.893	53.352	
Sb	25.713	17.290	
Ag	22.709	17.235	
Total	100	100	

Table 8. Result of EPMA correspond to Fig. 13(C) and Fig. 14

Element	Weight Percent (%)	Mole Percent (%)	Mineral
Fe	36.175	33.096	Arsenoyrite (FeAsS)
As	36.041	24.578	
S	26.120	41.627	
Sb	1.664	0.698	
Total	100	100	

Table 9. Result of EPMA correspond to Fig. 13(D)

Element	Weight Percent (%)	Mole Percent (%)	Mineral
Zn	54.027	38.720	Sphalerite ((Zn,Fe)S)
S	37.091	54.210	
Fe	7.977	6.693	
Cd	0.905	0.377	
Total	100	100	

6.4. 오염지도 작성

연구지역의 세밀한 오염토양 분포 규명과 향후 복원이 필요한 오염토양의 면적과 물량을 산정하기 위해서 오염물에 대한 오염지도 작성은 반드시 필요하다. 먼저 연구지역의 비소에 대한 복원 목표가 설정 되어야 하며, 복원 목표 설정은 법적 근거와 국내외의 선례 그리고 토양의 용도에 따라 몇 가지 복원 목표 농도를 결정 할 수 있다. 토양환경보전법에서 정한 기준은 토양오염대책기준인 15 mg/kg 이지만, 모든 오염지역에서 획일적으로 적용하는데 무리가 있으며, 지역사회가 요구하는 복원수준과 차이가 있을 수도 있다. 현재 국내 오염토양 복원사업에서는 복원 목표를 토양오염우려기준의 40%인 오염확인기준농도로 설정하는 경우가 대부분이며, 특히 본 연구지역은 폐광산 하부 지하천 하류에 댐을 건설하여 수자원 활용이 기대되는 곳이므로, 비소에 의한 수계 오염이 확실히 처리 될 수 있는 복원목표가 설정 되어야 한다. 따라서, 본 연구지역의 오염하천 퇴적토 복원목표로 토양오염우려기준의 40%인 2.4 mg/kg과 주변 대조군 배경치 농도인 1.2 mg/kg으로 설정하여 오염분포를 나타내는 오염 지도를 작성 하였다(Fig. 13).

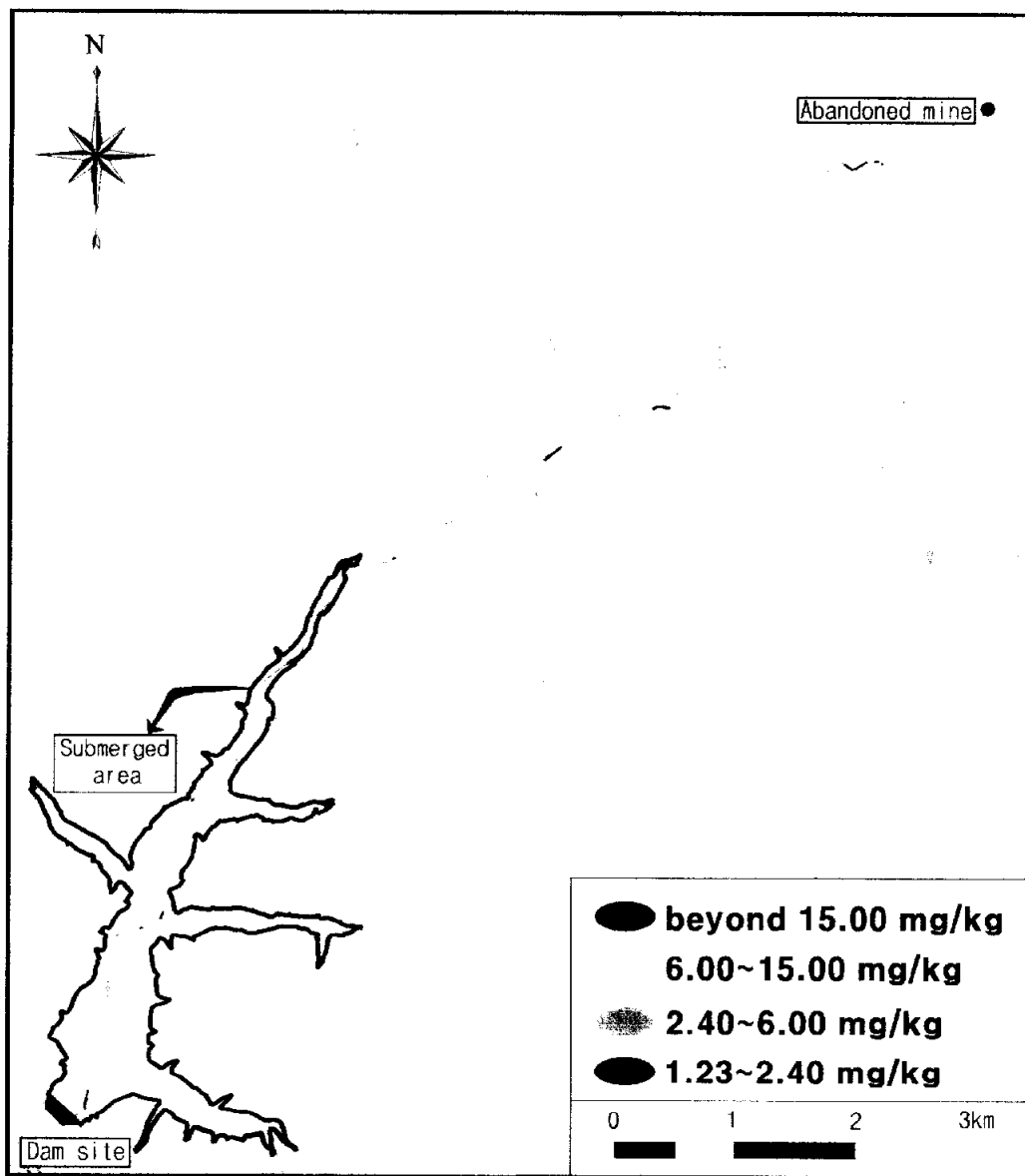


Fig. 13. Arsenic pollution grade map for remediation in the study area.

6.5. 면적 및 물량산출

토양오염 정밀조사 결과를 토대로 작성한 오염지도를 바탕으로 하여 오염 면적을 산출하였다(Table 10). 면적 산출의 기준은 토양오염 우려기준 이상, 우려기준의 40% 및 배경농도 이상의 지역으로 각각 계산 하였다. 토양오염우려기준 이상의 오염면적은 전체 화북댐 유역면적(87.5km²)의 약 0.3% 정도이고, 토양오염우려기준의 40% 이상의 오염면적은 전체 유역면적의 약 0.9%에 해당되며, 배경농도 이상의 오염면적은 전체 유역면적의 1.1%에 해당된다. 또한 댐건설후 형성되는 수몰지내 토양오염우려기준 이상의 오염면적은 전체 수몰면적(2.75km²)의 5.7% 정도이며, 토양오염우려기준의 40%와 배경농도 이상의 지역은 각각 전체 수몰면적의 12.0%, 14.3%에 해당된다. 토양정밀조사 결과 대부분의 비소 오염이 표토에 집중되어 있었으며, 오염토양 채굴작업의 현실성을 고려하여 복원이 필요한 오염퇴적토의 양을 산정하기 위한 복원 깊이를 0.3m로 설정 하였다. 오염 퇴적토의 물량 산정은 Table 11에 나타나 있으며, 토양세척에 의해 오염 물량을 처리하는 계획을 수립 하였다. 토양세척의 경우 산출되는 폐 세척액은 약 5%이고 발생하는 슬러리 양을 1%라고 가정하여 토양세척시 발생하는 폐 세척액과 슬러리 발생량을 산정하였으며(Table 12), 이들은 모두 외부 폐기물 업체에 위탁하여 연구지역으로부터 반출후 처리하는 것이 가장 환경적으로 안전할 것으로 판단 되었다.

Table 10. Arsenic contaminated area according to pollution grades
(unit : m²)

Range	Contaminated area		
	Submerged area	Non-submerged area	Total
Beyond 1.2(mg/kg)	83,900	104,200	188,100
Beyond 2.4(mg/kg)	78,600	102,400	181,000
Beyond 6(mg/kg)	3,200	30,800	34,000

Table 11. Total volume of arsenic contaminated soil for remediation
according to pollution grades (unit : m³)

Range	Submerged area	Non-submerged area	Total
Beyond 6.0 mg/kg	960	9,240	10,200
2.4 ~ 6.0 mg/kg	22,620	21,480	44,100
1.2 ~ 2.4mg/kg	1,600	600	2,200
Total	25,180	31,320	56,500

Table 12. The amount of waste after soil washing process (unit : m³)

Total contaminated soil	Wastewater	Sludge
56,500	2,825	565

7. 토양세척 효율 실험

7.1. 하천 퇴적토 특성

토양세척 실험에 앞서 하천퇴적토의 특성을 알아보았으며(Table 13), 하천퇴적토가 토양세척 공정에 적합한지 알아보기 위해 입도분석을 실시 하였다. 연구지역 하천퇴적토의 대표성을 가질수 있도록, 구간별로 채취한 총 10 개의 시료에 대하여 실험을 실시 하였으며, 그 결과 시료의 최소 94% 이상, 평균 97.3%가 모래로 구성되어 있어서 토양세척에 적합한 것으로 나타났다. Table 14는 하천 퇴적토의 모래함량을 보여주며, Fig. 14는 입도분포곡선을 나타낸다.

Table 13. The characteristics of the river deposit

Property	Measurement
Porosity	46.70 (%)
Dry density	1.37 (g/ml)
Cation Exchange Capacity	3.3 (cmol(p)/kg)

Table 14. Grain type distribution of soil samples

(unit : %)

Sample No.	Grain type	
	Sand	Silt and Caly
Soil A	95.7	4.3
Soil B	97.8	2.2
Soil C	94.5	5.5
Soil D	98.1	1.9
Soil E	97.5	2.5
Soil F	98.1	1.9
Soil G	98.1	1.9
Soil H	97.5	2.5
Soil I	98.1	1.9
Soil J	98.0	2.0

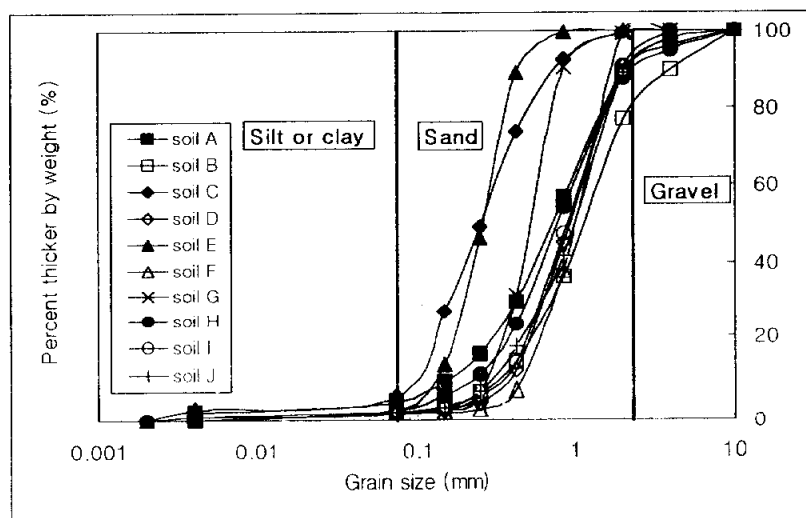
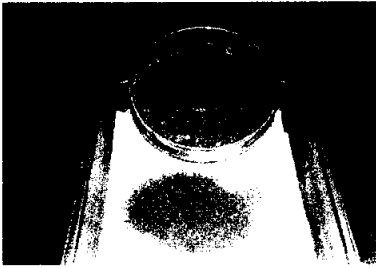


Fig. 14. Grain size distribution curve for river deposits.

7.2. 토양세척실험

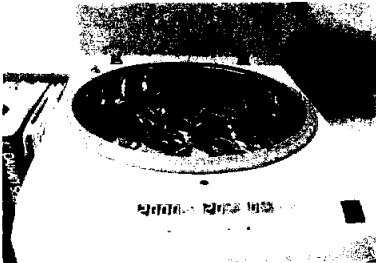
토양세척법은 주 세척액으로 물, 산/염기용액, 계면활성제용액 등을 이용하고 있으나, 오염물질의 종류와 농도에 따라 복원시마다 적절한 세정액을 설정 하여야 한다. 일반적으로 비소의 경우 구연산과 염산 등의 산 용액과 수산화나트륨과 같은 염기용액, EDTA용액 등에서 세척 효과가 좋은 것으로 나타났다(이재령 외, 1997; 한춘 외, 1998; 정익재 외, 1998). 본 연구지역의 하천퇴적토의 경우, 비소가 주 제거물질이나 하천 상류지역의 퇴적토는 다량의 구리, 납, 카드뮴을 함유하고 있으므로 이들이 한꺼번에 제거될 수 있는 세척액을 선택 하여야 한다(이동호, 박옥현, 1999). 이와 같은 조건을 고려하여 기존에 연구가 비교적 되어있는 초산, 염산, 구연산을 이용한 산세척 용액을 이용하여, 오염하천 퇴적토를 복원하는 세척 실험을 하였으며, 최적의 세척 조건을 설정하기 위하여 비소로 오염된 하천 퇴적토 3종류에 대하여 각각 초산 (Acetic acid) 0.01, 0.1, 1N, 구연산(Citric acid) 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1N, 염산 (Hydrochloric acid) 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1N, 그리고 증류수를 이용하여 세척실험을 실시하였다. 총 토양시료 164개중 비소 농도가 17.6 mg/kg, 6.2 mg/kg, 2.5 mg/kg인 3종류에 대하여 세척 효율 배치 실험을 실시하였다(초산의 경우 24.3 mg/kg, 7.2 mg/kg 퇴적토 사용). 세척 시간을 결정하기 위해 시간을 달리하며 세척효율을 측정한 결과 180분 이상에서 그 비율이 거의 일정하게 유지되어 적절한 세척 시간을 3시간으로 결정하였다. 먼저 각 세척액에 대한 pH를 측정하였으며, 다른 조건으로 제조된 각 세척액 500mL에 20g의 퇴적토 시료를 넣어 20℃에서 200rpm으로 3시간 항온 진탕 후, 상등액을 취하여 원심분리(2,000rpm에서 20분) 하고, 거름종이(5B)로 거른 상등액을 ICP/MS로 분석하였다. Fig. 15는 세척실험 과정을 보여주고 있다.



(A) Sieving.



(B) Washing(200rpm).



(C) Centrifuging(2,000rpm).



(D) Filtrating.

Fig. 15. Soil washing process.

8. 토양세척 실험 결과 및 고찰

8.1 세척 효율

염산, 구연산, 초산, 증류수를 세척액으로 선택하여 세척액 농도에 따른 제거 효율을 비교하였다. 먼저 비소에 관한 결과를 살펴보면(Fig. 16, 17, 18) 염산의 경우 비소 농도와 관계없이 0.05N의 세척액에 의해 전량 용출되었으며, 같은 농도에서 구연산은 오염농도 2.5 mg/kg의 경우 세척 효율이 84%인 경우를 제외하고 나머지 두 시료에서 비소가 100% 세척됨으로서 염산과 구연산의 세척 효율은 매우 매우 뛰어난 것으로 판단 되었다. 초산의 경우 세척액 1N의 가장 높은 농도에서도 24 mg/kg에서 36%와 7.2 mg/kg에서는 71%의 세척 효율을 보였으며, 증류수로 세척한 경우에는 20% 내외의 낮은 세척 효율을 나타내었다. Table 2의 결과에서 보는 것과 같이 본 연구지역의 하천 퇴적토의 비소 평균 농도가 표토와 심토의 경우 6.3 mg/kg과 4.7 mg/kg인것을 감안하면 적절한 세척 조건이 설정 된다면 염산이나 구연산의 농도 0.05N 이하의 세척액으로도 오염 퇴적토의 비소 농도를 배경치나 오염확인기준농도 이하로 낮출수 있을 것으로 판단 되었다. 비소를 제외한 중금속(Cd, Pb)에 대한 세척 효율은 Fig. 19~24에 나타내었으며, 납의 경우 초산 0.1N인것을 제외하면 나머지 모든 경우에서 0.01N의 농도에서 전량 제거 되므로 비소를 세척하는 과정에서 함께 제거 될 수 있는 것으로 나타났다.

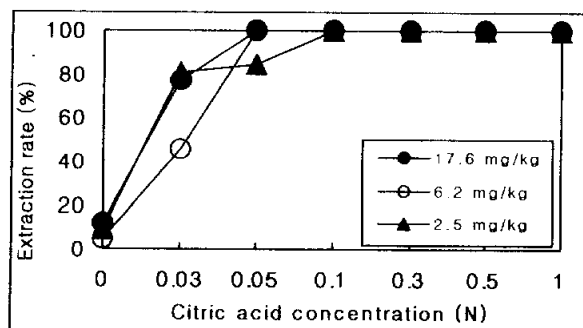


Fig. 16. Arsenic removal efficiency of citric acid solution washing for three different river deposits (Zero concentration : Only water washing).

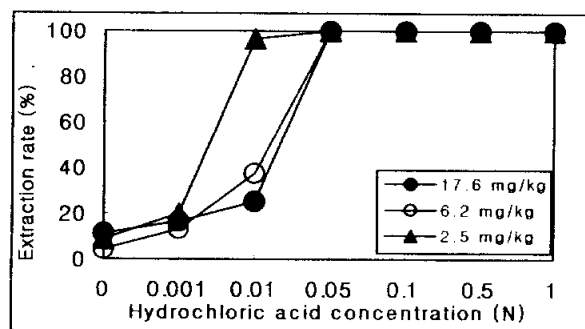


Fig. 17. Arsenic removal efficiency of hydrochloric acid solution washing for three different river deposits.

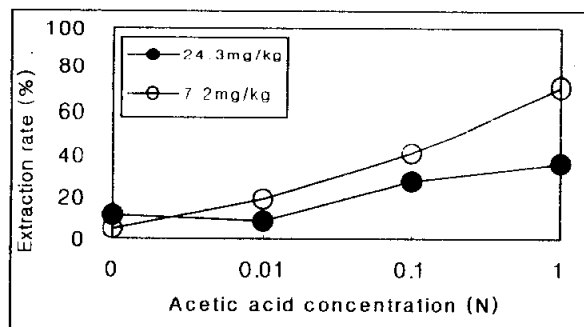


Fig. 18. Arsenic removal efficiency of acetic acid solution washing for two different river deposits.

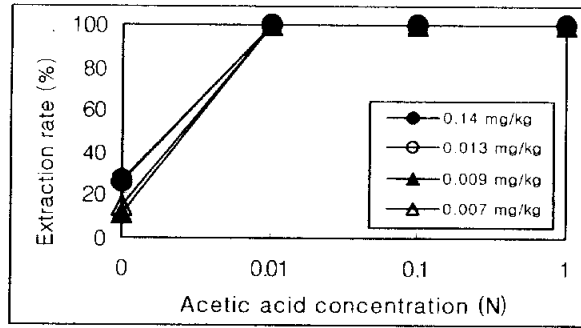


Fig. 19. Cadmium removal efficiency of acetic acid solution washing for four different river deposits.

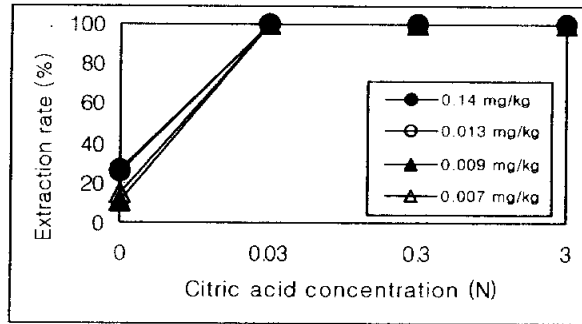


Fig. 20. Cadmium removal efficiency of citric acid solution washing for four different river deposits.

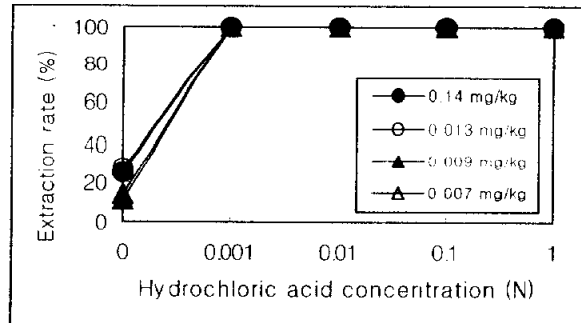


Fig. 21. Cadmium removal efficiency of hydrochloric acid solution washing for four different river deposits.

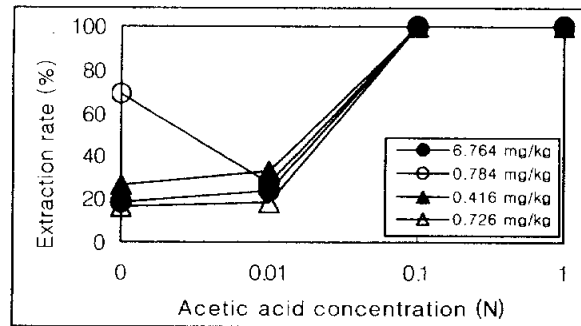


Fig. 22. Lead removal efficiency of acetic acid solution washing for four different river deposits.

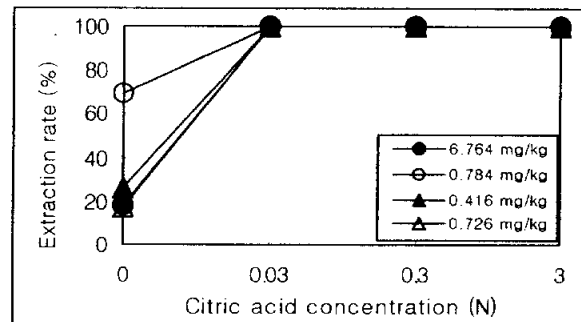


Fig. 23. Lead removal efficiency of citric acid solution washing for four different river deposits.

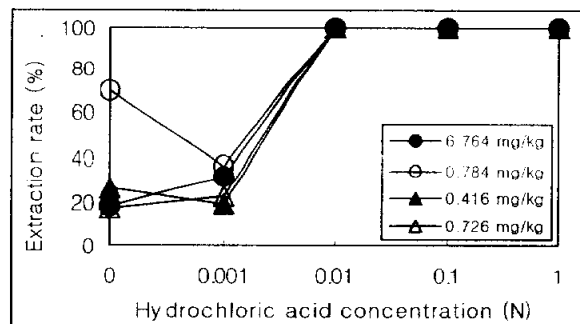


Fig. 24. Lead removal efficiency of hydrochloric acid solution washing for four different river deposits.

8.2 pH와 세척효율 관계

비소를 포함한 대부분의 중금속들은 pH가 감소함에 따라 토양으로 부터의 탈착이 증가되어 세척효과가 증가하므로, 세척액의 pH와 세척효율은 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 세척 효율과 pH가 갖는 상관관계를 규명하기 위하여 세척액의 농도에 따른 pH 변화를 Fig. 25, 26, 27에 나타내었다. 중류수의 경우 pH 5.41이었으며 0.1N의 농도에서 염산이 pH 1.07, 구연산이 pH 2.3, 그리고 초산이 pH 2.72로 같은 농도 대에서 비교할 때 염산 < 구연산 < 초산의 순서로 측정 되었으며 전체적으로도 이 순서를 유지하는 것을 알 수 있었다. 강산이라고 해서 항상 가장 뛰어난 추출률을 보이는 것은 아니지만 (Tokunaga et al., 2002), 실험결과로 볼 때 가장 낮은 pH값을 보이는 염산에서 세척 효율이 가장 높게 나타났으며, 초산의 경우 나머지 두 세척액과 비교할 때 가장 높은 pH값을 가지므로 세척효율 또한 가장 떨어지는 것을 알 수 있었다. 구연산의 경우 염산에 비해 세척 효율이 조금 떨어지기는 하지만 실제 오염토양을 세척할 경우 구연산 세척액 0.05N의 pH가 2.47 그리고 염산 세척액 0.05N의 pH가 1.37로 염산이 더 낮아, 세척을 위한 실제 반응조의 제작 측면에서는 구연산이 보다 적절한 세척액인 것으로 나타났다. 결과적으로 2.5 mg/kg의 저농도에서는 염산 세척액을 사용하고 17.6 mg/kg이나 6.2 mg/kg의 고농도 또는 중간 농도의 경우에서 구연산을 사용한다면 보다 안전하고 효율적인 토양세척을 할 수 있으리라 판단 되었다.

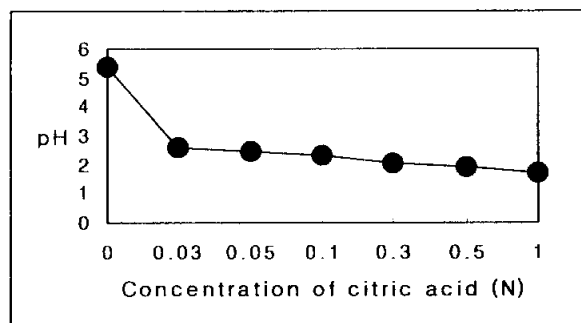


Fig. 25. pH change according to concentrations of citric acid.

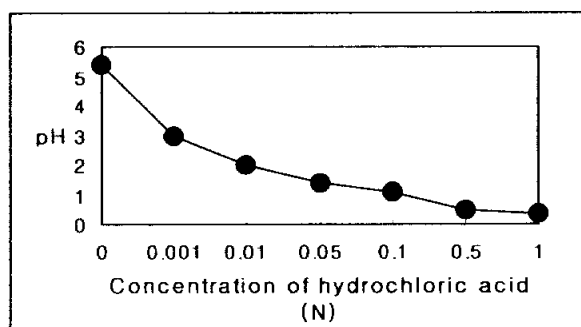


Fig. 26. pH change according to concentrations of hydrochloric acid.

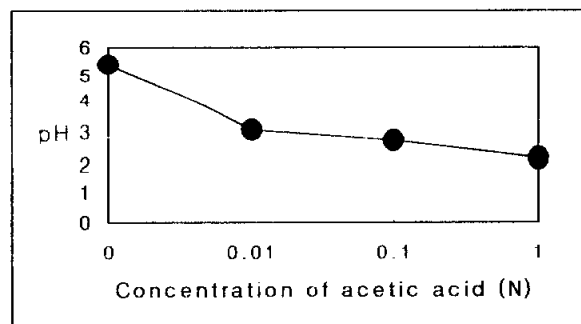


Fig. 27. pH change according to concentrations of acetic acid.

9. 결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 고로 폐광산 하천 퇴적토 오염토양 정밀조사결과 구리, 납, 카드뮴의 농도는 토양오염우려기준 이하의 농도를 나타내었으며 비소의 경우 우려기준을 초과하는 시료가 25.6%, 대책기준을 초과하는 시료는 4.0%로 대부분 비소로 오염되어 있는 것으로 조사되었다.
- 2) 중금속 오염 분포는 네 가지 중금속류 모두 표토와 심토에서 폐광산으로부터 멀어질수록 농도가 하락하는 분포를 보여주며 대부분의 오염이 표토에 집중되어 있는 것으로 나타나, 하천 퇴적토 중금속 오염의 기원이 폐광산 활동과 연관된 광미 및 광폐석의 하천운반 퇴적인 것으로 판단된다.
- 3) 토양오염 정밀조사에 근거하여 연구지역의 오염지도를 작성하여 오염규모와 면적을 산출하였으며, 적절한 오염목표를 설정하여, 오염 퇴적토의 복원 물량을 산정 하였다. 복원 깊이를 0.3m로 가정하는 경우, 복원목표가 비소오염 확인기준인 2.4 mg/kg과 배경치농도인 1.2 mg/kg인 경우, 복원 물량은 각각 54,300m³과 56,500m³ 이었다. 본 지역의 경우 오염확인기준과 배경치농도기준에 따른 복원물량 차이가 적어(4%), 수계 환경오염의 안전성 차원에서 배경치농도로 복원목표를 설정하는 것이 바람직하다고 판단된다.
- 4) 본 연구를 통하여 적절한 세척용액을 이용하여 비소로 오염된 하천 퇴적토의 오염을 충분히 제거 할 수 있는 것으로 나타났다. 초산의 경우 pH가 가장 높았으며 그에 따른 세척 효율도 1N의 경우 24 mg/kg에서 36%와 7.2 mg/kg에서 71%로 낮은 것으로 나타났다. 염산은 0.05N의 농도에서 1.37의 pH값을

가지며 오염농도에 관계없이 100%의 세척 효율을 보여주었다. 구연산도 염산과 마찬가지로 0.05N에서 2.5 mg/kg의 경우 세척효율이 84%인 경우를 제외하고 나머지 두 시료에서 비소가 100% 세척됨으로서 충분한 효율을 보여주었다. 세가지 종류의 세척용액의 pH를 측정한 결과 0.1N의 농도에서 염산이 1.07, 구연산이 2.3, 그리고 초산이 2.72로 같은 농도대에서 비교할 때 염산 < 구연산 < 초산의 순서로 pH가 측정 되었다. 세척효율 역시 pH 측정결과와 순서대로 염산이 가장 높은 효율을 보이고 있으며 구연산은 그에 비해 조금 낮은 효율을 보이고 있으나 토양 세정법의 세척 공정을 위한 반응조가 산에 대한 저항력이 있도록 제작 되어야 한다는 것을 고려해 볼 때 구연산이 보다 더 적절한 세척액임을 판단 할 수 있다. 따라서 오염 퇴적토의 비소농도분포에 따라 적절한 세척액을 선별하여 사용한다면 세척 효과를 훨씬 증대시킬 수 있을 것으로 사료된다.

5) 비소를 제외한 중금속(납, 카드뮴)에 대해서도 세척 효율이 높게 나타나 비소세척 공정에 의해 함께 제거될 수 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 국립환경연구원, 1999, 오염토양복원기술 및 제도발전에 관한 연구용역, p.146
- 김희중, 양재의, 이재영, 전상호, 2003, 휴·폐광산지역에서 폐채내 중금속의 존재형태 및 용출특성에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회지, Vol.8, No.3, p.45-55.
- 백정선, 현재혁, 김원석, 조미영, 1999, 토양 세척을 통한 중금속 (Cd, Zn) 오염 토양의 정화, 대한환경공학회 99추계학술연구발표회 논문집(Ⅱ), 광주과학기술원, p.191-192.
- 안주성, 김주용, 천철민, 문희수, 2003, 풍화광미내 고상 비소의 광물학적·화학적 특성 및 용출 가능성 평가, 자원환경지질, Vol.36, No.1, p.27-38.
- 윤삼석, 2002, Electrokinetic 정화기술에 의한 광산퇴적토의 중금속 제거 특성에 관한 연구, 경성대학교 대학원 박사학위논문, p.14-50
- 이기철, 1998, 저분자량 유기산 세척을 이용한 오염토양으로부터의 Cu제거에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회지, Vol.5, No.1, p.30-36.
- 이동호, 박옥현, 1999, 폐금속광산 광미 및 주변 오염토양 세정에 관한 연구, 한국토양환경학회지, Vol.4, No.2, p.87-101.
- 이민희, 최정찬, 김진원, 2003, 고로폐광산 주변농경지 토양 및 하천 퇴적토의 중금속 오염 분포 및 복원대책설계, 자원환경지질, Vol.36, No.2, p.89-101.

이상훈, 천찬관, 심지애, 2003, 유기물분해에 따른 유류·중금속 복합오염토양 내 비소화학적 변화의 기초연구, 자원환경지질, Vol.36, No.5, p.349-356.

이종운, 이상우, 김경웅, 2001, 호기성환경에서 비소의 지구화학적 거동에 미치는 미생물의 영향 및 오염복구에의 적용 가능성, 자원환경지질, Vol.34, p.345-354.

이진수, Ben A Klinck, Yvette Moore, 전효택, 2000, 다덕광산 주변지역에서의 독성원소들의 환경오염 및 인체흡수도, Econ. Environ. Geol. Vol.33, No.4, p.273-282.

이재령, 오종기, 이화영, 김성규, 박재구, 1997, 알칼리 용출법에 의한 폐광산 광미종의 비소제거에 관한 연구, 한국토양환경학회지, Vol.2, No.2, p.73-79.

이재영, 1998, 불량매립지 폐기물의 고형화를 위한 기초적 연구, 한국토양환경학회지, Vol.3, No.1, p.75-81.

이효민, 윤은경, 최시내, 박송자, 황경엽, 조성용, 김선태, 1997, 폐광산 지역의 비소오염에 대한 복원목표 설정, 한국토양환경학회지, Vol.3 No.2, p.13-29.

장경수, 강병희, 김우태, 2002, 토양세척기법에 의한 중금속 오염토의 정화, 한국지하수토양환경학회 춘계학술대회, p.44-48

전효택, 안주성, 오석영, 제현국, 윤정섭, 2000, 토양의 중금속 흡착 및 탈착이론(http://ieg.or.kr/ftp/ip02_02_02.htm), 환경지질연구정보센터.

정동천, 이지희, 최상일, 1997, 중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구, 한국토양환경학회지, Vol.2, No.2, p.53-60.

정익재, 서보희, 최용수, 박홍복, 1998, 과산화수소를 이용한 광미중에 함유된 비소의 불용화, 대한환경공학회, 논문초록집, p.513-514.

최상일, 류두현, 장민, 1997, Ex-situ 토양세척기법에 의한 소수성 유기오염물질로 오염된 토양의 정화에 관한 연구, 한국토양환경학회지, Vol.2, No.1, p.99-107.

최상일, 1997, 오염토양 정화를 통한 지하수 오염 방지, 지구환경연구소논문집, Vol.8, p.47-60.

환경부, 2001, 토양오염정밀조사지침, 환경부고시 제 2001-186호.

한국수자원공사, 2002a, 화북댐 건설사업 환경영향평가서, p.596-642.

한국수자원공사, 2002b, 화북댐 건설사업 환경영향평가서 초안, p. 104.

한국수자원공사, 2003a, 화북댐 건설사업 환경영향평가서(보완), p.337-348.

한국수자원공사, 2003b, 화북댐 유역 및 고로포광산 토양오염 복원대책 수립연구, p.45-76.

Bhumbla, D.K. and Keefer, R.E., 1994, Arsenic mobilization and bioavailability in soil. In Nriagu, J.O.(ed.) Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization, Wiley-Interscience, New York, p.51-82.

Davidson, W. H., Ashby, W. C. and Vogel, W. G., 1988, Progressive changes in minesoil pH over three decades, p.89-92. In Mine Drainage and Surface Mine Reclamation. Vol. 2. Bureau of Mines Inf. Circ. 9183. Bureau of Mines Information, Pittsburgh, PA, USA.

Dutr , Veronika, Christel Kestens, Johan Schaep, Carlo Vandecasteele, 1998, Study of the remediation of a site contaminated with arsenic., The Science of the Total Environment, Vol.220, p.185-194.

EPA, 1997, Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb, Engineering Bulletin, EPA/540/S-97/500.

Feng, D., L. Lorenzen, C. Aldrich and P. W. Mar , 2001, Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods, Minerals Engineering, Vol.14, No.9, p.1093-1100.

Franchi, A. and Davis, A.P., 1997, Desorption of cadmium(II) from artificially contaminated sediments: Water, Air, and Soil Pollution, Vol.100, p.181-196.

Gatchette, Annette, 1995, Pinaki Banerjee, Evaluation of the BioGenesis soil washing technology, Journal of Hazardous Materials, Vol.40, p.165-173.

Gibson, D. J., Johnson, F. L. and Risser P. G., 1985, Revegetation of unreclaimed coal strip mines in Oklahoma: II. Plant communities. Reclam. Reveg. Res., Vol.4, p.31-47.

Grasso, D., 1993, Hazardous Waste Site Remediation, Lewis Publishers, USA.

Grasso, D., Michael A. Butkus, Dennis O'Sullivan and Nikolaos P. Nikolaidis, 1997, Soil-washing design methodology for a lead-contaminated sandy soil, Wat. Res. Vol.31, No.12, p.3045-3056.

Griffiths, R.S., 1995, Soil-washing technology and practice, Journal of Hazardous Materials, Vol.40, p.175-189.

Hedin, R. S. and Hedin, E. R., 1990, Stimulation of aspen establishment on unreclaimed mine spoils. p. 589-594. In proc. of the Mining and Reclamation Conf., Charleston, WV. 23-26 Apr. 1990, West Virginia Univ., Morgantown, WV, USA.

Huang, Y.C., 1994, Arsenic distribution in soils. In Nriagu, J.O. (ed) Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization, Wiley-Interscience, New York, p.17-49.

Kim, Myoung Jin, Kyu Hong Ahn, Yejin Jung, 2002, Distribution of inorganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea., Chemosphere, Vol.49, p.307-312.

Legiec, I.A., Griffin, L.P., Walling Jr., P.D., Breske, T.C., Angelo, M.S., Isaacson, R.S., Lanza, M.B., 1997, DuPont soil washing technology program and treatment of arsenic-contaminated soils. Environ. Prog., Vol.16, No.1,

p.29-34.

Mann, Michael J., 1999, Full scale and pilot scale soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.66, p.119-136.

Masscheleyn, P., Delaune, R. and Patrick, J.W., 1991, Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, Vol.25, p.1414-1419.

Mok, W.M. and Wai, C.M., 1994, Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In Nriagu, J.O (ed), *Arsenic in the environment, Part I: cycling and characterization* Wiley Interscience, New York., p.99-117.

Mulligan, C.N., R.N. Yong, B.F. Gibbs, 2001, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation., *Engineering Geology*, Vol.60, p.193-207.

Rampléy, C.G. and Ogden, K.L., 1998, Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator: Adsorption and batch extraction: *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, p.987-993.

Raven, K.P., Jain A. and Loeppert, R.H., 1998, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, p.344-349.

Tokunaga, Shuzo, Toshikatsu Hakuta, 2002, Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil, *Chemosphere*. Vol.46, p.31-38.

요 약

경상북도 군위군에 위치한 폐아연광산 주변 하천 퇴적토에 대한 중금속 오염 (비소, 납, 카드뮴, 구리) 토양정밀조사를 실시하여 오염분포 특성과 오염 규모를 규명하였고, 하천퇴적토의 토양세척 실험을 통하여 오염퇴적토를 복원하기 위한 세척법의 현장 적용성과 효율을 규명하였다. 토양정밀 조사에서 총 조사 면적은 약 188,000 m² 이고 1,500 m² 당 1지점의 조사 밀도를 유지하여, 총 163개 지점에서 표토(0~10cm 깊이)를 채취하였으며, 57개 지점에서 심토(10~30cm 깊이)를 채취하였다. 카드뮴, 납, 구리의 세가지 항목은 모든 지점에서 토양오염우려기준 이하를 나타내었으나, 비소는 표토와 심토의 경우 각각 토양오염우려기준을 초과하는 지점이 28%와 15%, 그리고 토양오염 대책기준을 초과하는 지점이 6.3%와 2.6%가 발견되어 조사 지역 중 상당 부분이 비소로 오염되어 있음을 알수 있었다. 조사지점별 비소농도를 기준으로 하천퇴적토에 대한 오염지도를 작성하였으며, 오염 토양을 복원하기 위한 복원 목표를 토양오염우려기준농도 이상으로 하였을 경우 10,200 m³, 우려기준의 40% 농도(토양오염확인기준 농도) 이상에서는 54,300 m³, 그리고 배경치농도 이상에서는 56,500 m³의 토양 복원 물량을 각각 산출하였다.

오염퇴적토의 복원설계를 위하여 실내실험을 통해 하천 퇴적토에 대한 토양 세척법의 처리 효율과 적용성을 규명하였다. 오염 농도별 하천 퇴적토 3종류에 대하여 염산, 구연산, 초산 각 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 N 수용액과 증류수에 대하여 각각 토양 세척 효율 배치 실험을 실시하였다. 실험 결과 염산과 구연산 용액으로 세척하는 경우 0.05 N에서 한 시료를 제외하고는 비소에 대하여 99.9% 이상의 제거 효과를 나타내었다. 초산의 경우에는 1 N 용액에서도 비소 제거율이 50% 이하로 낮게 나타나 세척 효율이 떨어지는 것으로 나타났으며, pH 5의 증류수에 의해 세척하는 경우 20% 내외의 비소 제거율을 나타내었다. 결론적으로 비소로 오염된 하천 퇴적토는 적절한 세정용

액을 이용한 세척과정에 의해서 충분히 복원목표 이하로 제거 될 수 있는 것으로 나타나, 토양세척을 통하여 오염 퇴적토 내 중금속을 효과적으로 제거할 수 있는 것을 검증하였다. 오염 퇴적토의 비소오염농도 분포에 따라 세척액을 선별하여 세척한다면 세척 효과를 훨씬 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구 결과는 고로폐광산 주변 오염토양뿐 아니라 이와 비슷한 폐광산 주변 오염 토양의 실제 복원 공정 설계에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

APPENDIX

Soil Washing Experiment Data
&
발표논문

◆ Soil washing experimental data for arsenic.						
Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceces (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Acetic acid	1	1-1	10	24.29	19.50	19.71
		1-2	30		19.15	21.15
		1-3	60		18.77	22.71
		1-4	180		15.48	36.27
Acetic acid	0.1	1-5	10	24.29	21.13	13.02
		1-6	30		20.99	13.59
		1-7	60		19.77	18.60
		1-8	180		17.69	27.17
Acetic acid	0.01	1-9	10	24.29	23.31	4.02
		1-10	30		22.75	6.34
		1-11	60		22.55	7.18
		1-12	180		22.10	9.00
Acetic acid	1	2-1	10	2.64	-	-
		2-2	30		-	-
		2-3	60		-	-
		2-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	2-5	10	2.64	1.28	51.48
		2-6	30		-	-
		2-7	60		-	-
		2-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	2-9	10	2.64	1.14	56.65
		2-10	30		1.98	24.91
		2-11	60		1.81	31.16
		2-12	180		1.31	50.30
Acetic acid	1	3-1	10	7.22	-	-
		3-2	30		-	-
		3-3	60		-	-
		3-4	180		2.08	70.75
Acetic acid	0.1	3-5	10	7.22	4.56	35.98
		3-6	30		5.38	24.54
		3-7	60		4.85	31.87
		3-8	180		4.20	41.00
Acetic acid	0.01	3-9	10	7.22	6.07	14.80
		3-10	30		5.62	21.07
		3-11	60		6.00	15.81
		3-12	180		5.76	19.20
Citric acid	0.3	4-1	10	24.29	9.78	59.76
		4-2	30		14.85	38.86
		4-3	60		11.21	53.85
		4-4	180		-	-
Citric acid	0.03	4-5	10	24.29	18.97	21.90
		4-6	30		12.61	48.10
		4-7	60		13.70	43.58
		4-8	180		5.46	77.51
Citric acid	0.3	5-1	10	2.64	-	-
		5-2	30		-	-
		5-3	60		-	-
		5-4	180		-	-
Citric acid	0.03	5-5	10	2.64	1.29	51.18
		5-6	30		-	-
		5-7	60		1.07	59.51
		5-8	180		0.50	80.84

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.

Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceces (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Citric acid	0.3	6-1	10	7.22	-	-
		6-2	30		2.00	72.00
		6-3	60		-	-
		6-4	180		-	-
Citric acid	0.03	6-5	10	7.22	6.06	14.91
		6-6	30		5.83	18.18
		6-7	60		-	-
		6-8	180		3.87	45.74
Hydrochloric acid	1	7-1	10	24.29	-	-
		7-2	30		-	-
		7-3	60		-	-
		7-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	7-5	10	24.29	18.68	23.09
		7-6	30		14.99	38.27
		7-7	60		5.16	78.75
		7-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	7-9	10	24.29	21.39	11.95
		7-10	30		22.89	5.78
		7-11	60		22.27	8.32
		7-12	180		18.21	25.02
Hydrochloric acid	0.001	7-13	10	24.29	23.27	4.18
		7-14	30		22.95	5.51
		7-15	60		22.63	6.83
		7-16	180		20.37	16.14
Hydrochloric acid	1	8-1	10	2.64	-	-
		8-2	30		-	-
		8-3	60		-	-
		8-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	8-5	10	2.64	0.10	96.21
		8-6	30		0.44	83.32
		8-7	60		-	-
		8-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	8-9	10	2.64	2.21	16.08
		8-10	30		1.47	44.04
		8-11	60		1.73	34.30
		8-12	180		0.09	96.40
Hydrochloric acid	0.001	8-13	10	2.64	2.53	3.86
		8-14	30		2.27	14.02
		8-15	60		2.47	6.32
		8-16	180		2.11	19.84
Hydrochloric acid	1	9-1	10	7.22	-	-
		9-2	30		-	-
		9-3	60		-	-
		9-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	9-5	10	7.22	5.57	21.85
		9-6	30		4.03	43.45
		9-7	60		1.88	73.67
		9-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	9-9	10	7.22	6.73	5.56
		9-10	30		6.59	7.50
		9-11	60		6.41	10.10
		9-12	180		4.46	37.43

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.

Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceces (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Hydrochloric acid	0.001	9-13	10	7.22	5.49	22.89
		9-14	30		6.71	5.78
		9-15	60		6.45	9.49
		9-16	180		6.20	12.96
Distilled water	0	10-1	10	24.29	23.56	3.02
		10-2	30			
		10-3	60		22.97	5.44
		10-4	180		21.51	11.44
Distilled water	0	11-1	10	2.64	2.55	3.30
		11-2	30		2.52	4.22
		11-3	60		2.50	5.30
		11-4	180		2.40	8.83
Distilled water	0	12-1	10	7.22	7.04	1.18
		12-2	30		7.01	1.68
		12-3	60		6.98	2.01
		12-4	180		6.82	4.30
Citric acid	1	13-1	60	17.56	-	-
		13-2	180		-	-
Citric acid	0.5	13-3	60	17.56	-	-
		13-4	180		-	-
Citric acid	0.1	13-5	60	17.56	-	-
		13-6	180		-	-
Citric acid	0.05	13-7	60	17.56	-	-
		13-8	180		-	-
Citric acid	1	14-1	60	6.17	-	-
		14-2	180		-	-
Citric acid	0.5	14-3	60	6.17	-	-
		14-4	180		-	-
Citric acid	0.1	14-5	60	6.17	-	-
		14-6	180		-	-
Citric acid	0.05	14-7	60	6.17	-	-
		14-8	180		-	-
Citric acid	1	15-1	60	2.52	-	-
		15-2	180		-	-
Citric acid	0.5	15-3	60	2.52	-	-
		15-4	180		-	-
Citric acid	0.1	15-5	60	2.52	-	-
		15-6	180		-	-
Citric acid	0.05	15-7	60	2.52	0.40	84.25
		15-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.5	16-1	60	17.56	-	-
		16-2	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	16-3	60	17.56	-	-
		16-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.05	16-5	60	17.56	2.01	88.52
		16-6	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	16-7	60	17.56	14.06	19.91
		16-8	180		13.83	21.25
Hydrochloric acid	0.5	17-1	60	6.17	-	-
		17-2	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	17-3	60	6.17	-	-
		17-4	180		-	-

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.						
Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceses (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Hydrochloric acid	0.05	17-5	60	6.17	0.26	95.71
		17-6	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	17-7	60	6.17	3.82	38.12
		17-8	180		3.00	51.43
Hydrochloric acid	0.5	18-1	60	2.52	-	-
		18-2	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	18-3	60	2.52	-	-
		18-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.05	18-5	60	2.52	0.87	65.55
		18-6	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	18-7	60	2.52	1.72	31.69
		18-8	180		1.14	54.63
Distilled water	0	19-1	60	17.56	14.50	17.41
		19-2	180		12.85	26.78
Distilled water	0	19-3	60	6.17	5.15	16.46
		19-4	180		4.67	24.29
Distilled water	0	19-5	60	2.52	2.23	11.38
		19-6	180		2.06	18.16
Acetic acid	1	1-1	10	6.764	-	-
		1-2	30		-	-
		1-3	60		-	-
		1-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	1-5	10	6.764	0.167	97.53
		1-6	30		-	-
		1-7	60		-	-
		1-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	1-9	10	6.764	5.735	15.21
		1-10	30		5.379	20.47
		1-11	60		5.044	25.43
		1-12	180		5.160	23.72
Acetic acid	1	2-1	10	0.784	-	-
		2-2	30		-	-
		2-3	60		-	-
		2-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	2-5	10	0.784	0.059	92.45
		2-6	30		0.183	76.69
		2-7	60		-	-
		2-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	2-9	10	0.784	0.564	28.08
		2-10	30		0.651	16.99
		2-11	60		0.655	16.40
		2-12	180		0.572	27.08
Acetic acid	1	3-1	10	0.416	-	-
		3-2	30		-	-
		3-3	60		-	-
		3-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	3-5	10	0.416	0.182	56.13
		3-6	30		-	-
		3-7	60		-	-
		3-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	3-9	10	0.416	0.309	25.67
		3-10	30		0.337	18.87
		3-11	60		0.230	44.74
		3-12	180		0.280	32.70

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceses (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Acetic acid	1	3-1	10	0.726	-	-
		3-2	30		-	-
		3-3	60		-	-
		3-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	3-5	10	0.726	0.442	39.07
		3-6	30		0.341	53.01
		3-7	60		0.060	91.75
		3-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	3-9	10	0.726	0.478	34.11
		3-10	30		0.611	15.83
		3-11	60		0.587	19.20
		3-12	180		0.595	18.00
Citric acid	0.3	4-1	10	6.764	5.017	25.82
		4-2	30		-	-
		4-3	60		-	-
		4-4	180		-	-
Citric acid	0.03	4-5	10	6.764	-	-
		4-6	30		-	-
		4-7	60		-	-
		4-8	180		-	-
Citric acid	0.3	5-1	10	0.784	-	-
		5-2	30		-	-
		5-3	60		-	-
		5-4	180		-	-
Citric acid	0.03	5-5	10	0.784	-	-
		5-6	30		-	-
		5-7	60		-	-
		5-8	180		-	-
Citric acid	0.3	6-1	10	0.416	-	-
		6-2	30		-	-
		6-3	60		-	-
		6-4	180		-	-
Citric acid	0.03	6-5	10	0.416	-	-
		6-6	30		-	-
		6-7	60		-	-
		6-8	180		-	-
Citric acid	0.3	7-1	10	0.726	-	-
		7-2	30		-	-
		7-3	60		-	-
		7-4	180		-	-
Citric acid	0.03	7-5	10	0.726	0.258	64.49
		7-6	30		0.003	99.54
		7-7	60		-	-
		7-8	180		-	-
Hydrochloric acid	1	8-1	10	6.764	-	-
		8-2	30		-	-
		8-3	60		-	-
		8-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	8-5	10	6.764	-	-
		8-6	30		-	-
		8-7	60		-	-
		8-8	180		-	-

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

* Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.						
Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceces (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Hydrochloric acid	0.01	8-9	10	6.764	-	-
		8-10	30		-	-
		8-11	60		-	-
		8-12	180		-	-
Hydrochloric acid	0.001	8-13	10	6.764	3.452	48.96
		8-14	30		3.364	50.26
		8-15	60		3.521	47.94
		8-16	180		4.641	31.38
Hydrochloric acid	1	9-1	10	0.784	-	-
		9-2	30		-	-
		9-3	60		-	-
		9-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	9-5	10	0.784	-	-
		9-6	30		-	-
		9-7	60		-	-
		9-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	9-9	10	0.784	-	-
		9-10	30		-	-
		9-11	60		-	-
		9-12	180		-	-
Hydrochloric acid	0.001	9-13	10	0.784	0.344	56.16
		9-14	30		0.276	64.75
		9-15	60		0.071	90.99
		9-16	180		0.495	36.81
Hydrochloric acid	1	10-1	10	0.416	-	-
		10-2	30		-	-
		10-3	60		-	-
		10-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	10-5	10	0.416	-	-
		10-6	30		-	-
		10-7	60		-	-
		10-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	10-9	10	0.416	-	-
		10-10	30		-	-
		10-11	60		-	-
		10-12	180		-	-
Hydrochloric acid	0.001	10-13	10	0.416	0.271	34.87
		10-14	30		0.215	48.24
		10-15	60		0.234	43.66
		10-16	180		0.336	19.22
Hydrochloric acid	1	11-1	10	0.726	-	-
		11-2	30		-	-
		11-3	60		-	-
		11-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	11-5	10	0.726	-	-
		11-6	30		-	-
		11-7	60		-	-
		11-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	11-9	10	0.726	-	-
		11-10	30		-	-
		11-11	60		-	-
		11-12	180		-	-

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.

Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceces (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Hydrochloric acid	0.001	11-13	10	0.726	0.474	34.67
		11-14	30		0.449	38.18
		11-15	60		0.446	38.52
		11-16	180		0.563	22.45
Distilled water	0	12-1	10	6.746	6.651	1.41
		12-2	30		6.582	2.43
		12-3	60		6.504	3.59
		12-4	180		5.520	18.17
Distilled water	0	13-1	10	0.784	0.742	5.35
		13-2	30			
		13-3	60		0.606	22.70
		13-4	180		0.243	68.95
Distilled water	0	14-1	10	0.416	0.390	6.14
		14-2	30		0.393	5.54
		14-3	60		0.337	18.92
		14-4	180		0.307	26.21
Distilled water	0	15-1	10	0.726	0.687	5.43
		15-2	30		0.697	3.94
		15-3	60		0.653	10.05
		15-4	180		0.604	16.86
Acetic acid	1	1-1	10	0.140	-	-
		1-2	30		-	-
		1-3	60		-	-
		1-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	1-5	10	0.140	-	-
		1-6	30		-	-
		1-7	60		-	-
		1-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	1-9	10	0.140	-	-
		1-10	30		-	-
		1-11	60		-	-
		1-12	180		-	-
Acetic acid	1	2-1	10	0.013	-	-
		2-2	30		-	-
		2-3	60		-	-
		2-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	2-5	10	0.013	-	-
		2-6	30		-	-
		2-7	60		-	-
		2-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	2-9	10	0.013	-	-
		2-10	30		-	-
		2-11	60		-	-
		2-12	180		-	-
Acetic acid	1	3-1	10	0.007	-	-
		3-2	30		-	-
		3-3	60		-	-
		3-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	3-5	10	0.007	-	-
		3-6	30		-	-
		3-7	60		-	-
		3-8	180		-	-

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.

Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceces (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Acetic acid	0.01	3-9	10	0.007	-	-
		3-10	30		-	-
		3-11	60		-	-
		3-12	180		-	-
Acetic acid	1	4-1	10	0.009	-	-
		4-2	30		-	-
		4-3	60		-	-
		4-4	180		-	-
Acetic acid	0.1	4-5	10	0.009	-	-
		4-6	30		-	-
		4-7	60		-	-
		4-8	180		-	-
Acetic acid	0.01	4-9	10	0.009	0.001	86.97
		4-10	30		-	-
		4-11	60		-	-
		4-12	180		-	-
Citric acid	0.3	5-1	10	0.140	0.026	81.21
		5-2	30		-	-
		5-3	60		-	-
		5-4	180		-	-
Citric acid	0.03	5-5	10	0.140	-	-
		5-6	30		-	-
		5-7	60		-	-
		5-8	180		-	-
Citric acid	0.3	6-1	10	0.013	-	-
		6-2	30		-	-
		6-3	60		-	-
		6-4	180		-	-
Citric acid	0.03	6-5	10	0.013	-	-
		6-6	30		-	-
		6-7	60		-	-
		6-8	180		-	-
Citric acid	0.3	7-1	10	0.007	-	-
		7-2	30		-	-
		7-3	60		-	-
		7-4	180		-	-
Citric acid	0.03	7-5	10	0.007	-	-
		7-6	30		-	-
		7-7	60		-	-
		7-8	180		-	-
Citric acid	0.3	8-1	10	0.009	-	-
		8-2	30		-	-
		8-3	60		-	-
		8-4	180		-	-
Citric acid	0.03	8-5	10	0.009	-	-
		8-6	30		-	-
		8-7	60		-	-
		8-8	180		-	-
Hydrochloric acid	1	9-1	10	0.140	-	-
		9-2	30		-	-
		9-3	60		-	-
		9-4	180		-	-

*Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.

Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceses (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Hydrochloric acid	0.1	9-5	10	0.140	-	-
		9-6	30		-	-
		9-7	60		-	-
		9-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	9-9	10	0.140	-	-
		9-10	30		-	-
		9-11	60		-	-
		9-12	180		-	-
Hydrochloric acid	0.001	9-13	10	0.140	-	-
		9-14	30		-	-
		9-15	60		-	-
		9-16	180		-	-
Hydrochloric acid	1	10-1	10	0.013	-	-
		10-2	30		-	-
		10-3	60		-	-
		10-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	10-5	10	0.013	-	-
		10-6	30		-	-
		10-7	60		-	-
		10-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	10-9	10	0.013	-	-
		10-10	30		-	-
		10-11	60		-	-
		10-12	180		-	-
Hydrochloric acid	0.001	10-13	10	0.013	-	-
		10-14	30		-	-
		10-15	60		-	-
		10-16	180		-	-
Hydrochloric acid	1	11-1	10	0.007	-	-
		11-2	30		-	-
		11-3	60		-	-
		11-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	11-5	10	0.007	-	-
		11-6	30		-	-
		11-7	60		-	-
		11-8	180		-	-
Hydrochloric acid	0.01	11-9	10	0.007	-	-
		11-10	30		-	-
		11-11	60		-	-
		11-12	180		-	-
Hydrochloric acid	0.001	11-13	10	0.007	-	-
		11-14	30		-	-
		11-15	60		-	-
		11-16	180		-	-
Hydrochloric acid	1	12-1	10	0.009	-	-
		12-2	30		-	-
		12-3	60		-	-
		12-4	180		-	-
Hydrochloric acid	0.1	12-5	10	0.009	-	-
		12-6	30		-	-
		12-7	60		-	-
		12-8	180		-	-

※Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

◆ Soil washing experimental data for arsenic.

Washing Solution Item	Washing Solution Con.(N)	Sample No.	Time (min.)	Initial Arsenic Con. (mg/kg)	Con. After Washing Proceses (mg/kg)	Extraction Rate(%)
Hydrochloric acid	0.01	12-9	10	0.009	-	-
		12-10	30		-	-
		12-11	60		-	-
		12-12	180		-	-
Hydrochloric acid	0.001	12-13	10	0.009	-	-
		12-14	30		-	-
		12-15	60		-	-
		12-16	180		-	-
Distilled water	0	13-1	10	0.140	0.121	13.43
		13-2	30		0.118	15.93
		13-3	60		0.116	16.81
		13-4	180		0.104	25.95
Distilled water	0	14-1	10	0.013	0.012	4.23
		14-2	30			
		14-3	60		0.012	10.15
		14-4	180		0.009	27.22
Distilled water	0	15-1	10	0.007	0.006	7.21
		15-2	30		0.007	4.06
		15-3	60		0.007	6.58
		15-4	180		0.006	14.64
Distilled water	0	16-1	10	0.009	0.009	3.69
		16-2	30		0.009	5.34
		16-3	60		0.008	7.63
		16-4	180		0.008	10.91

*Hyphen means that extraction rate exceeds a hundred percentage.

토양 세척법을 이용한 하천 퇴적토 복원 설계

이정산, 차종철, 이민희, 이정만*

부경대학교 환경해양대학 환경지질과학과

*한국수자원공사 댐환경처

e-mail : jl420@hanmail.net

요약문

비소로 오염된 폐광산주변 하천 퇴적토 오염 복원을 위한 토양세척법의 복원효율을 규명하였다. 세척액에 대한 비소제거 효율을 규명하기 위해 오염된 3종류의 하천 퇴적토에 대하여 초산, 구연산, 염산 각 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1N 수용액과 증류수(pH 5.41)에 대한 세척실험을 실시하였다. 실험결과 세척 효율은 염산과 구연산 용액의 경우 0.05N 이상에서 저농도의 구연산을 제외하고 99.9% 이상의 제거 효과를 나타 내었다. 초산의 경우 1N의 경우에도 36%와 71%의 낮은 세척 효율을 보였으며, 증류수로 세척한 경우에는 20% 내외의 세척 효율을 나타내었다. 이러한 세척 효율은 본 오염지역의 복원목표를 토양오염 우려기준의 40% 농도(2.4mg/kg)로 설정하여 하천퇴적토를 복원할 수 있음을 나타내고 있으며, 결론적으로 오염 퇴적토의 농도 분포에 따라 적절한 세척액을 선택한다면 세척 효과를 훨씬 증대시킬 수 있으리라 사료된다. 본 연구를 통한 세척효율 결과는 연구지역을 포함한 전국 각지의 폐광산 복원공정 설계에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 중금속오염, 비소오염, 토양세척법

1. 서론

2002년 경상북도 군위군에 위치한 고로폐광산과 연결된 주 하천하류에 댐건설 계획이 수립되어 이 지역의 환경영향평가의 한 부분으로 댐건설 계획 수립의 일안으로 폐광산 주변 하천 퇴적토에 대한 토양 정밀 조사를 실시 하였다.^{1,2,3)} 하천 퇴적토 내의 비소는 자연 분해가 거의 일어나지 않으므로 장기간 방치하면 인체에 중금속의 축적이 일어나 심각한 장애를 유발할 수 있다.^{4,5,6,7)} 이러한 물질을 제거하는데 굴착/매립법, 고형화/안정화 방법, 전기영동법, 객토/복토법, 식물강작법, 토양세척법 등 여러가지 방법이 있다.^{8,9)} 그러나 본 연구지역의 오염된 하천퇴적토는 하천 내에 존재하여 현장원위치(in-situ) 방법의 적용이 불가능하다. 퇴적토 입도 분석결과 94% 이상이 모래로 구성되어 있으며 복원된 모래를 댐 건설의 재료로 활용할 수 있다는 점, 수계로의 오염을 막기 위해 대규모의 오염 퇴적토를 단기간에 처리해야 하는 등의 여러 가지 측면을 고려할 때 토양세척법이 가장 효과적으로 적용할 수 있는 복원방법으로 판단되었다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 하천 퇴적토의 비소 오염에 대한 토양 세척법의 적용을 위한 배치실험을 실시하여 적절한 세척액을 선별하고 세척액의 적정 농도를 규명하고자 하였다.

2. 토양 세척 효율 실험 준비

하천 퇴적토를 토양세척법을 이용하여 복원하는 경우, 세척 효율을 규명하기 위하여, 비소로 오염된 하천 퇴적토 3종류에 대하여 각각 초산(acetic acid) 0.01, 0.1, 1N, 구연산(citric acid) 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1N, 염산 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1N, 그리고 증류수를 이용하여 세척실험을 실시하였다. 총 토양시료 164개 중 비소 농도가 17.6mg/kg, 6.2mg/kg, 2.5mg/kg인 3종류에 대하여 세척 효율 배치 실험을 실시하였다(초산의 경우 24.3mg/kg, 7.2mg/kg 퇴적토 사용). 세척 시간을 결정하기 위해 시간을 달리하며 세척률을 측정한 결과 180분 이상에서 그 비율이 거의 일정하게 유지되어 적절한 세척 시간을 3시간으로 결정하였다. 먼저 각 세척액에 대한 pH를 측정하였으며, 제조한 각각의 세척액 500mL에 20g의 퇴적토 시료를 넣어 20℃에서 200rpm으로 3시간 항온 진탕 후, 상등액을 취하여 원심분리(2000rpm에서 20분) 하고, 거름종이(5B)로 거른 용액을 ICP/MS로 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 세척효율

기존의 토양 세척과 관련된 참고문헌⁴⁾으로부터 염산, 구연산, 초산, 증류수를 선택하여 세척액 농도에 따른 세척 효과를 비교하였으며 그 결과를 그림 1, 2, 3에 나타내었다. 세척 실험 결과 염산의 경우 비소 농도와 관계없이 0.05N의 세척액에 의해 전량 용출되었으며, 같은 농도에서 구연산은 2.5mg/kg의 경우 세척 효율이 84%인 경우를 제외하고 나머지 두 시료에서 비소가 100% 세척됨으로서 효율이 매우 뛰어난 것으로 판단된다. 초산의 경우 세척액 1N의 가장 높은 농도에서도 24mg/kg에서 36%와 7.2mg/kg에서는 71%의 낮은 세척 효율을 보였으며, 증류수로 세척한 경우에는 20% 내외의 세척 효율을 나타내었다.

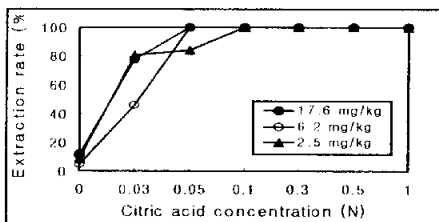


Fig.1. Removal efficiency of citric acid solution washing for three different river deposits.

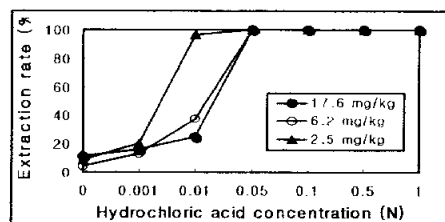


Fig.2. Removal efficiency of hydrochloric acid solution washing for three different river deposits.

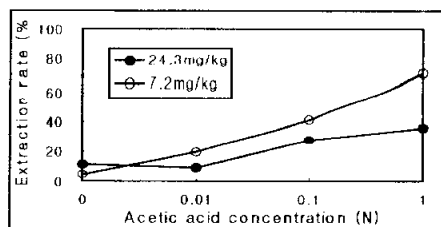


Fig.3. Removal efficiency of acetic acid solution washing for three different river deposits.

3.2 pH와 세척 효율의 연관성

세척 효율과 pH가 갖는 상관관계를 규명하기 위하여 측정된 pH 결과를 그림 4, 5, 6에 나타내었다. 증류수의 경우 pH 5.41이었으며 0.1N의 농도에서 염산이 1.07, 구연산이 2.3, 그리고 초산이 2.72로 같은 농도 대에서 비교할 때 염산 < 구연산 < 초산의 순서로 측정 되었으며 전체적으로도 이 순서를 유지하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 역시 가장 낮은 pH값을 보이는 염산에서 세척 효율이 가장 높게 나타났으며, 초산의 경우 나머지 두 세척액과 비교 할 때 가장 높은 pH값을 가지므로 세척효율 또한 가장 떨어지는 것을 알 수 있었다. 구연산의 경우 염산에 비해 세척 효율이 조금 떨어지기는 하지만 실제 오염토양을 세척할 경우 구연산 세척액 0.05N의 pH가 2.47 그리고 염산 세척액 0.05N의 pH가 1.37로 염산이 더 낮아 세척을 위한 실제 반응조의 제작 측면에서는 구연산이 보다 적절한 세척액인 것으로 나타났다. 결과적으로 2.5mg/kg의 저농도에서는 염산 세척액을 사용하고 17.6mg/kg이나 6.2mg/kg의 고농도 또는 중간 농도의 경우에서 구연산을 사용한다면 보다 안전하고 효율적인 토양세척을 할 수 있으리라 판단된다.

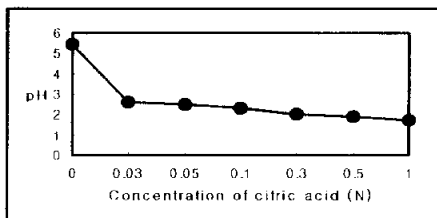


Fig.4. pH change according to concentrations of citric acid

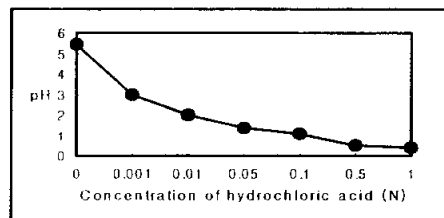


Fig.5. pH change according to concentrations of hydrochloric acid

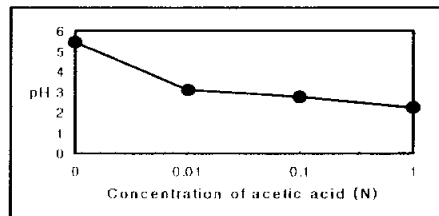


Fig.6. pH change according to concentrations of acetic acid

4. 결론

본 연구를 통하여 적절한 세척용액을 이용하여 비소로 오염된 하천 퇴적토의 오염을 충분히 제거 할 수 있는 것으로 나타났다. 초산의 경우 pH가 가장 높았으며 그에 따른 세척 효율도 1N의 경우 24mg/kg에서 36%와 7.2mg/kg에서 71%로 낮은 것으로 나타났다. 염산은 0.05N의 농도에서 1.37의 pH값을 가지며 오염농도에 관계없이 100%의 세척 효율을 보여주었다. 구연산도 염산과 마찬가지로 0.05N에서 2.5mg/kg의 경우 세척효율이 84%인 경우를 제외하고 나머지 두 시료에서 비소가 100% 세척됨으로서 충분한 효율을 보여주었다. 세가지 종류의 세척용액의 pH를 측정된 결과 0.1N의 농도에서 염산이 1.07, 구연산이 2.3, 그리고 초산이 2.72로 같은 농도대에서 비교할 때 염산 < 구연산 < 초산의 순서로 pH가 측정 되었다. 세척효율 역시 pH 측정결과와 순서

대로 염산이 가장 높은 효율을 보이고 있으며 구연산은 그에 비해 조금 낮은 효율을 보이고 있으나 토양 세정법의 세척 공정을 위한 반응조가 산에 대한 저항력이 있도록 제작되어야 한다는 것을 고려해 볼 때 구연산이 보다 더 적절한 세척액임을 판단 할 수 있다. 따라서 오염 퇴적토의 미소농도분포에 따라 적절한 세척액을 선별하여 사용한다면 세척 효과를 훨씬 증대시킬 수 있을 것으로 사료된다.

※ 참 고 문 헌

1. 한국수자원공사, 화북댐 건설사업 환경영향평가서, pp.596~642, (2002)
2. 한국수자원공사, 화북댐 건설사업 환경영향평가서(보완), pp.337~348, (2003)
3. 한국수자원공사, 화북댐 유역 및 고로폐광산 토양오염 복원대책 수립 연구, pp.63~76, (2003)
4. 정동철 외, 중금속에 의 해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구, 한국토양환경학회지, Vol.2, No.2 53~60, (1997)
5. 이진수 외, 다덕광산 주변지역에서의 독성원소들의 환경오염 및 인체흡수도, Econ. Environ. Geol. Vol.33, No.4
6. 이효민 외, 폐광산 지역의 미소오염에 대한 복원목표 설정, 한국토양환경학회지 Vol.3 No.2 13~29, (1997)
7. Hinrich L. Bohn., Brian L. McNeal., George A. O'Connor, Soil Chemistry, 3rd-ed.
8. 이기철, 지분자랑 유기산 세척을 이용한 오염토양으로부터의 Cu제거에 관한 연구, 한국지하수 토양환경학회지, Vol. 5, No. 1, pp. 30~36, (1998)
9. 이재영, 불량매립지 폐기물의 고형화를 위한 기초적 연구, 한국토양환경학회지, Vol.3, No.1 pp. 75~81, (1998)
10. 최상일 외, Ex-situ 토양세척기법에 의한 소수성 유기오염물질로 오염된 토양의 정화에 관한 연구, 한국토양환경학회지, Vol.2, No.1 99~107, (1997)

감사의 글

논문이 완성되기까지 부족하기만 한 저를 받아주시고 언제나 사랑과 열정으로 격려와 조언을 아끼지 않으셨던 이민희 교수님께 진심으로 감사드립니다. 논문의 심사를 맡아 세심한 부분까지 신경을 써주신 최정찬 교수님과 정상용 교수님께 감사드립니다. 그리고 직접 논문의 부족한 부분을 지적해 주시고 살피주신 박맹언 교수님, 백인성 교수님, 박계현 교수님께 감사드리며 학부시절 은혜를 베풀어주신 송용선 교수님, 환경탐사공학과 김대철 교수님, 공영세 교수님, 조태진 교수님께 감사드립니다. 대학생활 항상 후배들의 귀감이 되어주시고 이끌어 주신 김영 형, 영교 형, 동성 형, 승균 형, 동환 형, 학부시절 많은 도움을 주셨던 원진 형, 선옥 누나, 논문뿐만 아니라 학교 생활에 있어 여러가지 조언을 아끼지 않으셨던 병우 형, 그리고 함께 공부하는 동안 옆에서 힘이 되어준 동기 남훈, 자현에게 감사의 말을 전합니다. 부족한 선배에게 많은 도움을 주고 잘 따라준 형기, 현민, 종철, 원홍, 현정, 나인, 인수, 경화, 남호, 예선, 영재, 지혜 에게도 고마운 마음을 전합니다. 야외조사를 함께 하며 도움을 주었던 희석, 운주, 혜진, 현미경 관찰동안 도움을 주었던 필근, 박편제작에 도움을 주었던 미혜, 상민에게도 감사의 마음을 전합니다. 대학원 시절 곁에서 힘이 되어준 용준, 태형, 찬수, 민, 윤정은 물론 모든 대학원 선배님들 감사합니다. 어려운 가운데 끝없는 사랑과 믿음으로 가장 큰 후원자가 되어주신 부모님께 진심으로 감사드리며 사랑하는 할머니, 친지분들과 여러 친구들에게 고마움을 전합니다. 제게 이 결실이 있기까지 도움을 주신 모든 분들에게 다시한번 감사드리며 항상 건강과 행복이 함께 하시기를 바랍니다.