

Research Paper

비소 오염토양의 안정화를 위한 나노 Fe⁰ 담지 바이오차 적용 연구

최유림* · Ganesh Kumar Reddy Angaru* · 안혜영* ·
박광진** · 주완호* · 양재규* · 장윤영*

광운대학교 환경공학과*, (주)대일이앤씨**

Application of Nano Fe⁰-impregnated Biochar for the Stabilization of As-contaminated Soil

Yu-Lim Choi* · Ganesh Kumar Reddy Angaru* · Hye-Young Ahn* ·
Kwang-Jin Park** · Wan-Ho Joo* · Jae-Kyu Yang* · Yoon-Young Chang*

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University*
Daeil Engineering & Consulting CO., LTD**

요약: 본 연구에서는 전정가지 부산물과 one-pot 합성방법을 이용하여 철 나노입자가 담지된 바이오차인 INPBC(Iron Nano-Particles Impregnated BioChar)를 제조하고 비소 오염토양의 안정화제로써의 적용 가능성을 평가하였다. INPBC는 전정가지 부산물과 Fe(III) 용액을 220°C에서 3시간 동안 수열반응하고 이후 N₂ 분위기에서 1시간 동안 소성하여 제조하였으며 FT-IR, XRD, BET, SEM을 이용하여 INPBC의 특성을 분석하였다. INPBC의 안정화 성능평가는 국내 E폐광산과 S폐광산의 인근 농경지에서 채취한 비소로 오염된 토양 Soil-E와 Soil-S를 채취하여 4주 동안의 배양실험을 실시하였다. 배양실험 후 토양중 비소의 안정화 정도를 알아보기 위해 TCLP와 SPLP 용출시험을 실시하였다. TCLP와 SPLP의 용출시험결과, INPBC의 적용 농도의 증가에 따라 토양 중 비소의 용출농도는 감소하여 안정화 효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 Soil-E의 경우 SPLP 용출액 중 비소의 농도는 먹는물 수질기준치 이하의 낮은 값을 나타내었다. 안정화 토양의 연속추출시험에서는 쉽게 용출되는 1단계 및 2단계의 분획비율이 감소되고 그 보다 용출이 어려운 3단계 및 4단계의 분획비율이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 오염토양에 주입한 INPBC의 표면에 존재하는 철 나노입자로 인해 토양에서 용출된 비소가 sorption에 의해 안정화된 것으로 판단된다. 본 연구에서 나타난 INPBC의 비소 오염토양의 안정화 효과는 대규모 비소 오염토양의 위해성 저감을 위한 안정화제로서 높은 적용 가능성을 보여 준다.

주요어: 바이오차, 안정화, 비소, 철 나노입자, 토양

First Author: Yu-Lim Choi, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: ryans85@naver.com, ORCID: 0000-0003-0909-2725

Corresponding Author: Yoon-Young Chang, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: yychang@kw.ac.kr, ORCID: 000-0002-9073-2138

Co-Authors: Ganesh Kumar Reddy Angaru, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: ganeshkumarreddy030@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5986-4271

Hye-Young Ahn, Tel: +82-2-940-5496, E-mail: ahnpty@naver.com, ORCID: 0000-0002-5804-9777

Kwang-Jin Park, Tel: +82-2-581-2502, E-mail: kjpark@daeilenc.co.kr, ORCID: 0000-0003-4079-766X

Wan-Ho Joo, Tel: +82-2-567-0810, E-mail: wanho.joo@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2295-8589

Jae-Kyu Yang, Tel: +82-2-940-5796, E-mail: jkyang@kw.ac.kr, ORCID: 0000-0003-3784-9422

Received: 1 September, 2020. Revised: 16 September, 2020. Accepted: 17 September, 2020.

Abstract : In this study, nano Fe⁰-impregnated biochar (INPBC) was prepared using pruning residues and one-pot synthetic method and evaluated its performance as an amendment agent for the stabilization of arsenic-contaminated soil. For the preparation of INPBC, the mixture of pruning residue and Fe (III) solution was heated to 220°C for 3hr in a teflon-sealed autoclave followed by calcination at 600°C under N₂ atmosphere for 1hr. As-prepared INPBC was characterized using FT-IR, XRD, BET, SEM. For the stabilization test of as-prepared INPBC, As-contaminated soils (Soil-E and Soil-S) sampled from agricultural sites located respectively near E-abandoned mine and S-abandoned mine in South Korea were mixed with different of dosage of INPBC and cultivated for 4 weeks. After treatment, TCLP and SPLP tests were conducted to determine the stabilization efficiency of As in soil and showed that the stabilization efficiency was increased with increasing the INPBC dosage and the concentration of As in SPLP extractant of Soil-E was lower than the drinking water standard level of Ministry of Environment of South Korea. The sequential fractionation of As in the stabilized soils indicated that the fractions of As in the 1st and 2nd stages that correspond liable and known as bioavailable fraction were decreased and the fractions of As in 3rd and 4th stages that correspond relatively non-labile fraction were increased. Such a stabilization of As shows that the abundant nano Fe⁰ on the surface of INPBC mixed with As-contaminated soils played the co-precipitation of As leaching from soil by surface complexation with iron. The results of this study may imply that INPBC as a promising amendments for the stabilization of As-contaminated soil play an important role.

Keywords : biochar, stabilization, arsenic, iron nano-particles, soil

I. 서론

국내 토양보전 기본계획에서는 기존의 오염원의 제거 중심의 정화 방식에서 위해도 저감 중심의 정화 방식의 도입을 추진하고 있는 것을 알 수 있다. 2020년부터 2029년까지 시행되는 제2차 토양보전 기본계획의 4대 추진전략 중에는 오염토양 정화 및 관리강화가 있으며 이의 추진과제인 위해성평가 관리체계 개선의 주요 내용은 토양오염물질 차단·차폐, 고품화·안정화 기술개발 및 적용 도입을 검토하고, 기술 적용 이후 평가방법 및 기준 등을 마련하는 것이다(MOE, 2020).

토양 안정화 기술은 토양 세척 등과 같이 토양 중 오염물질을 제거하여 함유량을 감소시키는 공법과는 달리 안정화제의 주입을 통해 오염물질을 화학적으로 더욱 안정화된 형태로 변환하여 이동성 및 생물유효도(bioavailability)를 저감시켜 독성을 감소시키는 기술이다(Kumpiene et al., 2008).

최근에 바이오매스(biomass) 폐기물의 탄화과정

(carbonization)을 통해 얻어지는 바이오차(biochar)의 활용 가치에 대한 주목이 커지고 있으며 이중 오염 토양의 안정화제로서의 활용 연구가 관심을 받고 있다(Ahmad et al, 2014; Moon et al., 2013; Park et al., 2011).

바이오차는 높은 pH, 비표면적, CEC와 풍부한 산소 함유 관능기를 보유하고 있어 토양 중 중금속의 이동성을 저감시킬 수 있는 성능을 보유하고 있는 것으로 알려져 있으며 중금속 오염토양의 안정화에 효과적인 것으로 보고하고 있다(Lehmann et al., 2011). 그러나 이와 같은 양이온 중금속의 안정화에 효과적인 바이오차는 비소와 같은 음이온 형태로 존재하는 오염물질의 안정화에는 효과가 낮은 것으로 알려져 있으며 오히려 이들 오염물질의 이동성을 증가시킬 수 있는 것으로 보고되었다(Major et al., 2010).

본 연구에서는 양이온 중금속 뿐 아니라 전국에 산재되어 있는 비소 오염토양의 안정화에 바이오차를 활용하고자 철 나노입자가 담지된 바이오차인 INPBC (Iron Nano-Particles Impregnated BioChar)의 적

용을 제안하였다. 기존의 일반적인 나노금속 담지 탄소 기반 물질의 제조방법은 (i) 나노 금속물질을 지지할 수 있는 탄소 기반 물질의 제조, (ii) 탄소기반 물질과 철 용액과의 혼합, (iii) 침전 등을 통해 표면의 금속을 고정화하는 과정으로 이루어져 있는데 이러한 과정은 여러 단계를 포함하고 시간이 오래 걸리는 단점을 가지고 있다(Gai et al., 2017). 따라서 본 연구에서는 바이오차 표면에 철 나노입자를 보다 간단히 담지시킬 수 있는 one-pot 합성 방법을 적용하였으며, one-pot 합성은 반응용기에 반응 혼합물들을 동시에 넣고 여러 단계의 반응을 거쳐 나노금속담지 물질을 얻는 방법으로 시간과 자원을 단축하고 수율을 증가시킬 수 있는 공정이다(Hayashi, 2016).

One-pot 합성방법으로 제조된 INPBC의 비소 오염도양의 안정화 효과를 평가하기 위하여 폐광산 부지 근처의 농경지에서 채취한 현장 비소오염도양을 대상으로 배양실험을 진행하였으며 INPBC에 의한 토양중 비소의 안정화 정도를 평가하기 위해 TCLP (Toxicity characteristics leaching procedure), SPLP

(Synthetic Precipitation Leaching Procedure), 연속추출 시험을 실시하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

안정화 제조를 위한 전정가지는 경기도 고양시 인근 폐목재 처리장에서 채취하였으며 처리장 내 전정가지는 인근 가로수 및 공원의 전정작업 부산물이다. 채취한 전정가지는 3회 세척을 실시한 뒤 1주일 동안 풍건하였고 이 후 절단하여 사용 전까지 보관하였다 (Figure 1). 안정화제의 제조에 사용된 Ferric nitrate ($Fe(NO_3)_3$)는 Daejung chemicals에서 구입하였다.

안정화 시험대상 비소오염토양은 경상북도에 위치한 E광산과 S광산 인근의 농경지에서 채취하였으며 (Figure 2). E광산과 S광산은 약 1920년부터 금, 은, 구리 등을 개발한 광산으로 현재는 폐광된 상태이나 개발 당시 발생한 광물찌꺼기, 폐석 등이 장기간 방



Figure 1. Sampling of pruning residues.

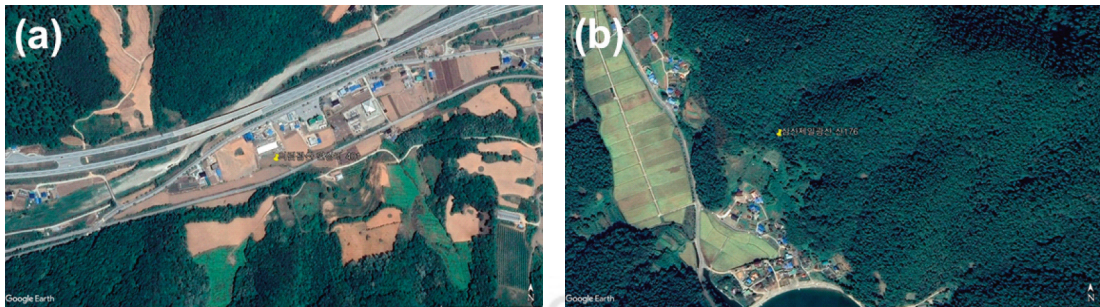


Figure 2. Location map of sampling points of contaminated soils in (a) E mine and (b) S mine.

Table 1. Physical and chemical properties of Soil-E and Soil-S compared with the general range of upland soils

	Soil texture	pH	OM ¹⁾ (g/kg)	T-N (%)	P ₂ O ₅ (mg/kg)	CEC ²⁾ (cmolc/kg)	Exchangeable cation (cmolc/kg)		
							Ca	Mg	K
Optimum range		6.0-7.0	2.0-3.0	—	300-550	—	0.5-0.8	5.0-6.0	1.5-2.0
Soil-E	Loam	6.1	3.52	0.19	231.1	19.9	13.5	2.04	1.19
Soil-S	Clay loam	6.6	8.71	0.42	444.3	14.7	9.71	1.03	1.93

¹⁾ OM : organic matter

²⁾ CEC : cation exchange capacity

치되어 주변지역에 광해가 발생되었다.

토양시료는 표토(~15cm)에서 채취하여 실험실로 이송하였으며 1주일 동안 실외에서 풍건(air-dry)한 후 2mm 이하의 토양을 체거름으로 분리한 후 실험에 사용하였다. E광산과 S광산 부지에서 채취한 토양은 각각 Soil-E와 Soil-S로 분류하였다. Soil-E와 Soil-S의 비소 농도 측정을 위해 국내 토양오염공정 시험법에 제시된 전 함량 분석을 실시하였다. Soil-E와 Soil-S의 비소 전 함량은 각각 92.4, 323.7mg/kg으로 두 토양 모두 환경부 오염토양의 대책기준(1지역, 75mg/kg)을 초과하는 것으로 나타났다. 토양화학분석법(NAAS, 2010)에 따른 Soil-E와 Soil-S의 물리화학적 특성분석 결과를 Table 1에 표기하였다. Soil-E와 Soil-S의 토성은 각각 양토(loam)과 식양토(clay loam)로 나타났고 두 토양의 유효인산과 교환성 양이온은 국내 밭토양의 적정범위 수준을 보였으며 유기물 함량(Organic Matter (OM))은 국내 밭토양의 적정 범위를 약간 넘는 수준을 보였다(Kim et al., 2019; Kim, 2002).

2. INPBC의 제조

Figure 3은 one-pot 합성 방법을 이용한 INPBC 제조 방법을 나타내고 있다. 분쇄된 전정가지를

0.25M Fe(III) 용액과 1:10(w/w)비율로 1시간 동안 혼합한 후, teflon-sealed stainless steel autoclave에 넣고 220°C에서 3시간 동안 수열반응을 진행하였다. 수열반응 결과물은 세척과 건조과정을 거친 후 600°C의 튜브형 강열기에서 1시간 동안 소성을 진행하였다. 소성 단계에서 온도 상승 속도는 10°C/min이 되도록 조절하였으며 산소의 차단을 위해서 온도를 상승시키기 이전 30분부터 소성기간 동안 N₂ 가스를 흘려주었으며 소성 후 상온으로 냉각될 때 까지 N₂ 분위기를 유지하였다. 소성과정을 마친 최종 결과물인 INPBC는 분쇄한 후 분말형태로 보관하였다. 이때 INPBC의 제조과정에서 Fe(III) 용액을 증류수로 대체하여 제조한 pristine BC (biochar)와 전정가지의 혼합 없이 제조한 pristine IPs (iron nanoparticles)를 특성평가에 사용하여 INPBC와 결과를 비교하였다.

3. INPBC 특성 분석

제조한 INPBC 표면의 관능기 분석은 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, Cary 610 Agilent)을 사용하였으며, 바이오차 표면의 결정성 분석은 XRD (X-ray Diffractometer, D8 Discover, Bruker AXS)를 사용하였다. BET (Brunauer Emmett Teller) 비표면적 및 기공크기 분석은 ASAP 2420

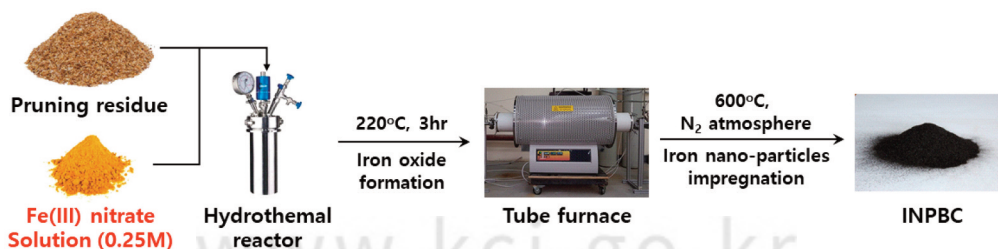


Figure 3. One-pot synthesis process of INPBC amendment.

(Micromeritics)을 사용하였으며, 안정화제 표면의 형태학적 분석과 담지된 철 나노입자의 크기 측정은 SEM (Scanning Electron microscope)과 JSM-7800F (JEOL)을 사용하였다.

4. 토양 배양 실험

토양 중 비소의 안정화 효율을 평가하기 위해 회분식 배양실험을 실시하였다. 오염토양 300g을 실험용 광구병에 담은 후 안정화제 INPBC를 토양 무게 대비 1, 2.5%(Soil-E)와 2.5, 5%(Soil-S) 비율로 주입하고 균일하게 혼합하였다. 안정화 주입 후 토양의 함수율을 30%가 되도록 조절하였고 광구병은 밀봉한 후 인큐베이터(GE300, Jeiotech)를 이용하여 암실 조건에서 4주 동안 배양하였다. 배양실험 과정을 Figure 4에 나타내었다.

TCLP 시험법은 US, EPA의 용출시험법으로 고상, 액상 및 다상의 폐기물 중 유·무기물질의 이동성을 평가할 때 사용되는 시험방법이다(USEPA, 1992). 일반적으로 오염물을 함유하고 있는 폐기물이 토양에 매립된 상황에서 발생 가능한 가장 높은 중금속의 용출 정도를 모사하고자 할 때 사용되는 시험방법이다

(Eo, 2007). TCLP 시험방법은 다음과 같다. 2mm 이하로 체 거름한 건조 토양 2g과 TCLP 용출액(pH 2.88의 acetic acid 용액) 40mL(토양:용출액=1(W):20(V))을 50mL 코니칼 튜브에 담고 상온에서 회전 교반기(rotary agitator)를 이용하여 30rpm에서 18시간 동안 진탕하였다. 이후 0.45 μm membrane filter를 이용하여 용출액을 분리한 후 용액 중 중금속 농도를 ICP-OES를 이용하여 분석하였다.

SPLP 시험법은 TCLP와 같이 US, EPA의 용출시험법 중 하나로 토양 및 폐기물 중 유·무기물질의 이동성을 평가할 때 사용되는 시험방법이다(USEPA, 1994). 일반적으로 산성강우에 의해 토양 및 지표수 내에서 용출 가능성이 있는 중금속을 알아보려고 할 때 사용되며 오염물질 아래의 지하수면에 대한 유해 유·무기 오염물질의 이동성을 확인하는데 사용하는 방법이다. SPLP 시험법은 다음과 같다. 2mm 이하로 체거름한 건조 토양 2g과 SPLP 용출액(pH 4.2의 H₂SO₄/HNO₃(3:2) 용액) 40mL(토양:용출액=1(W):20(V))을 50mL 코니칼 튜브에 담고 상온에서 회전 교반기를 이용하여 30rpm에서 18시간 동안 진탕하

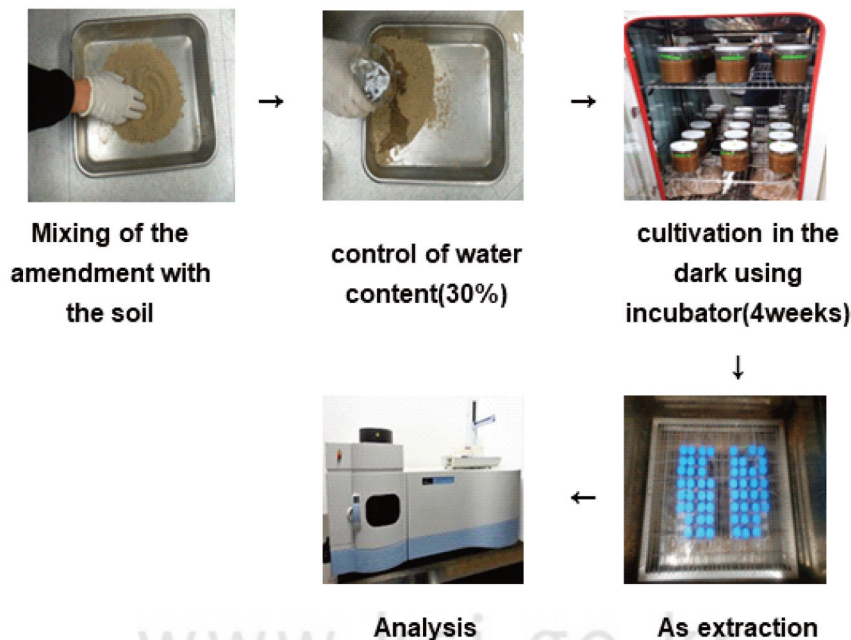


Figure 4. Stabilization test of As-contaminated soils amended with INPBC.

Table 2. Sequential extraction procedure for fractionation of arsenic in soils (Haque, 2007)

Fraction	Phase	Target phase	Extraction condition
1	Non-specifically sorbed	Physisorbed As (outer sphere surface complexes), commonly referred to as labile or reactive As	0.05M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 4h shaking, 20°C
2	Specifically sorbed	Chemisorbed As (inner sphere surface complexes; also labile)	0.05M (NH ₄)H ₂ PO ₄ , 16h shaking, 20°C
3	Amorphous hydrous oxide of Fe & Al	Non labile As associated with amorphous and poorly crystallized Fe (Mn, Al) oxide/oxyhydroxides	0.2M NH ₄ -oxalate buffer pH 3.25, 4h shaking in the dark, 20°C
4	Crystallized hydrous oxides of Fe & Al	Non-labile As associated with well crystallized Fe (Mn, Al) oxide/oxyhydroxides	0.2M NH ₄ -oxalate buffer + 0.1M ascorbic acid, pH 3.25, 30min in a water basin, 96±3C in the light
5	Residual	Liberate As associated with residual minerals such as orpiment	Aqua regia

었다. TCLP와 SPLP 시험에 의한 비소의 안정화 효율은 안정화 처리 전 대비 용출액의 농도가 저감되는 정도로 나타내었다(Eq. 1).

$$Stabilization\ efficiency(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

연속추출방법은 토양 중 비소 및 중금속의 분획특성을 해석하기 위해 제안되었으며 결합형태에 따른 비소 및 중금속을 선택적으로 용출시킬 수 있는 방법이다(Wenzel et al., 2001). 본 연구에서 안정화 전후에 대한 토양 중 비소의 분획특성 변화를 확인하기 위해 Wenzel 등이 제시한 연속추출 방법을 사용하였으며 단계별 토양과 비소의 결합 형태 및 용출방법을 Table 2에 나타내었다. 각 단계에서 얻어진 추출액은

0.45µm membrane filter를 이용하여 여과한 후 ICP-OES로 분석하였다.

III. 결과 및 토의

1. INPBC (Iron Nano-Particles Impregnated BioChar) 특성

Figure 5에 나타난 pristine BC, pristine IPs, INPBC의 FT-IR spectra를 보면, Pristine BC의 경우에 표면에 O-H, R-C(-O)=O, C-O 등 여러 산소 함유 관능기를 가지고 있는 것으로 관찰되었으며 (Mandal et al., 2020; Lyu et al., 2017) 이때

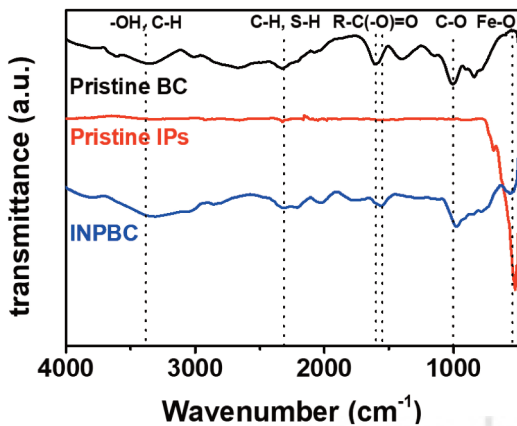


Figure 5. FT-IR spectral analysis of pristine BC, pristine IPs and INPBC.

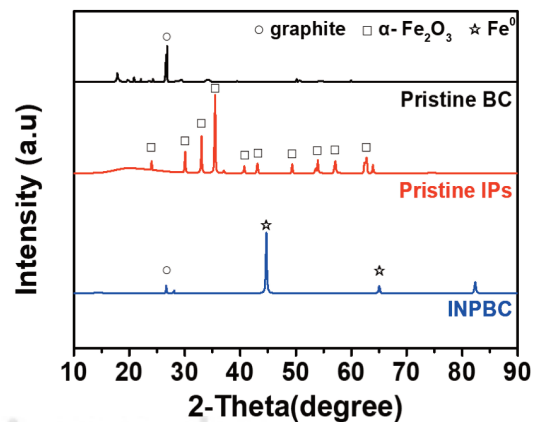


Figure 6. XRD patterns of pristine BC, pristine IPs and INPBC.

Table 3. BET surface area, t-plot pore volume and average pore width of pristine BC, pristine IPs and INPBC

	BET surface area (m ² /g)	t-plot pore volume (cm ³ /g)	Average pore width (nm)
Pristine BC	395.33	0.143	1.97
Pristine IPs	3.17	0.001	14.58
INPBC	322.38	0.112	3.33

pristine IPs의 800 cm⁻¹ 이하에서 형성된 피크는 Fe-O 또는 Fe₃O₄의 진동에 의한 것으로 판단된다 (Mandal et al., 2020). INPBC에서는 pristine BC와 pristine IPs에서 관찰된 피크가 모두 확인되어 INPBC의 표면에 바이오차와 철 입자의 관능기들이 함께 보유하는 것으로 나타났다.

Pristine BC, pristine IPs, INPBC의 XRD 분석결과를 보면(Figure 6) pristine BC와 INPBC 시료에서 2-Theta 26.6°에서 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 목질계 바이오매스가 수열 반응과 소성을 거치면서 표면의 탄소 구조가 graphite plane으로 변환되었음을 보여주고 있으며(Nelli et

al., 2018), Pristine IPs의 경우 철의 결정성이 주로 α-Fe₂O₃로 확인된 반면, INPBC의 경우 표면에 담지된 철의 결정성이 영가철로 확인되었다. 이러한 결과는 수열 반응에서 형성된 중간생성물(intermediate) 표면의 α-Fe₂O₃가 600°C 소성과정에서 환원반응에 의해 Fe⁰로 전환된 것으로 추측되며, Wu 등(2015)의 연구결과에서도 바이오매스 표면의 철 산화물은 무산소 조건과 높은 온도조건에서 증가되는 바이오차 표면의 탄소 원자의 반응성과 환원성에 의해 표면에 접촉하고 있는 철 산화물을 영가철로 환원한다고 보고하고 있다(Wu et al., 2015).

Table 3은 제조한 물질들의 비표면적 및 기공 특성

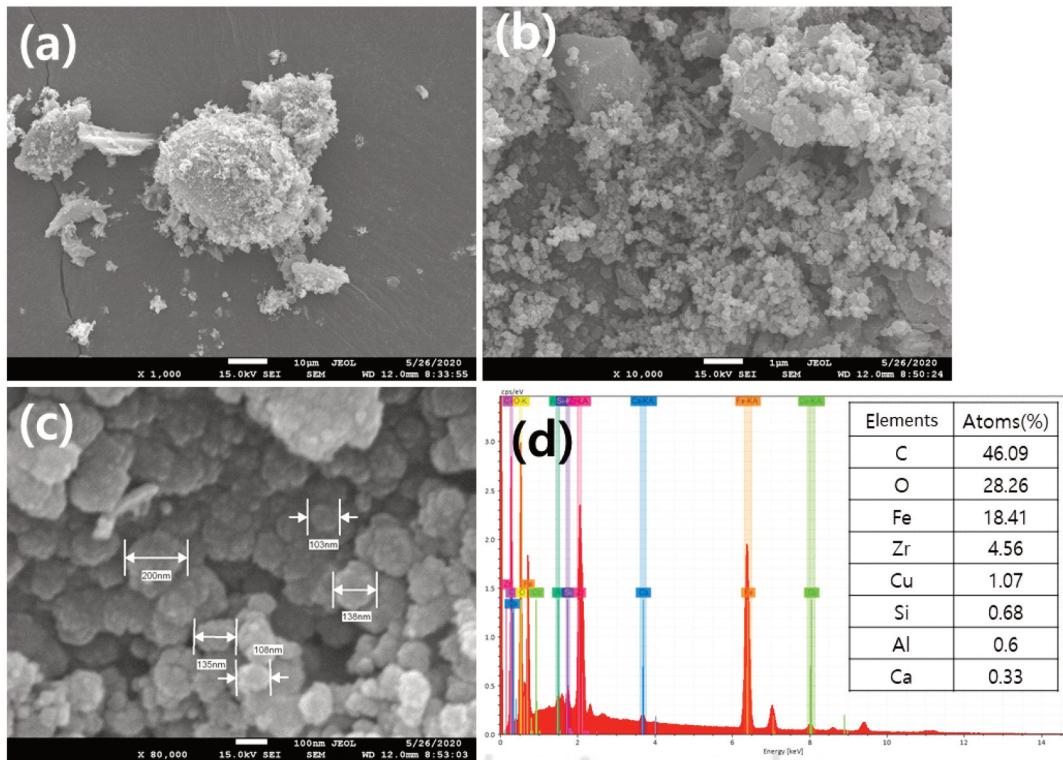


Figure 7. SEM images and EDS spectrum of INPBC0.25; (a) x 1,000, (b) x 10,000, (c) x 50,000, (d) EDS elemental mapping image, (e) EDS spectrum.

을 보여주고 있다. Pristine BC(395,3m²/g)에 비해 상대적으로 낮은 INPBC의 비표면적(322,3m²/g)은 철 나노입자가 바이오차 표면에 담지되는 과정에서 공극이 일부 막혀지는 현상이 발생한 것으로 설명할 수 있으며, 이때 INPBC의 평균 공극 크기는 3.33nm로 pristine BC(1,97nm)에 비해 약간 더 넓은 공극 크기를 보유하고 있는 것으로 나타났다.

Figure 7(a)과 (b)에서 보이는 것과 같이 INPBC 입자의 크기는 약 50 μ m이며 INPBC 표면에 나노 크기의 철 입자가 고르게 분포되어 있는 형태를 가지고 있는 것으로 관찰되었으며, Figure 7(c)에서는 나노 크기의 철 입자가 입자끼리 뭉쳐져 약 100–200nm의 더 큰 크기의 구(sphere)를 이루는 것으로 나타났다. Figure 7(d)는 INPBC의 표면의 원소 성분비율을 알아보기 위한 EDS mapping 결과로서 INPBC 표면의 높은 탄소(C) 비율은 목질계 바이오매스의 열분해 및 탄화의 결과에 따른 것이며 표면의 다른 원소에 비해

높은 철 성분 비율(18.41%)은 표면에 담지된 나노 영가철 때문이다.

2. 토양 배양시험 결과

1) 이화학적 특성 변화

Soil-E와 S의 안정화제 적용 전 토양의 pH는 각각 6.1과 6.6이며 안정화제를 형태별로 토양 무게 대비 1, 2.5, 5%(Soil-E의 경우 1, 2.5%, Soil-S의 2.5, 5% 비율로 적용)로 적용한 결과, 시간 경과와 함께 토양의 pH가 국립농업과학원의 국내 밭토양에서 제시하는 적정 토양 pH 6–7 보다 약간 높은 수준으로 상승하는 결과를 보였다(Figure 8). Soil-E의 경우 배양 4주 후 토양의 pH는 1, 2.5% 적용 조건에서 각각 7.48과 7.53으로 확인되었고 Soil-S의 경우 2.5와 5% 적용조건에서 각각 7.31과 7.46으로 확인되었는데 이러한 토양 pH의 상승은 높은 pH (11.79)를 보유한 INPBC의 혼합 때문인 것으로 판단된다.

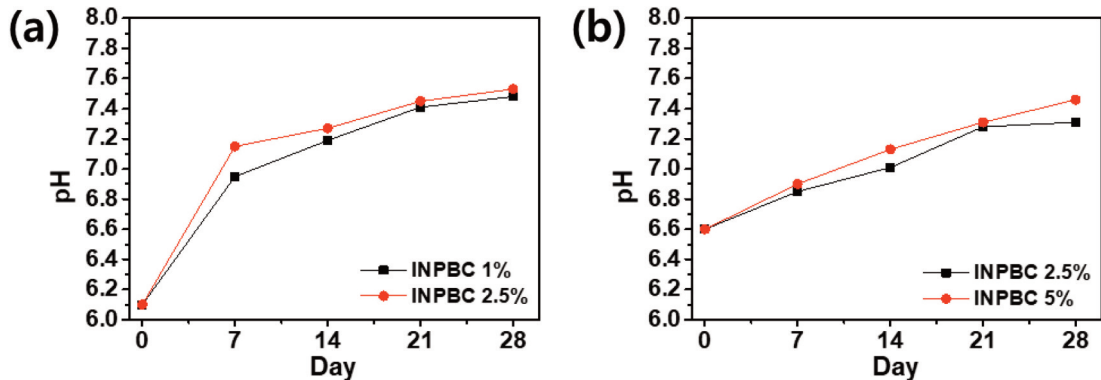


Figure 8. Temporal change of soil pH with addition of INPBC for (a) Soil-E and (b) Soil-S.

Table 4. CEC and exchangeable cation in the untreated/treated soil and INPBC

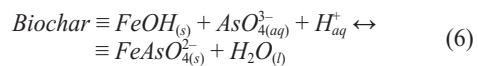
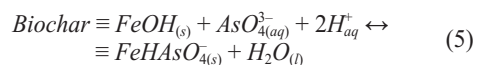
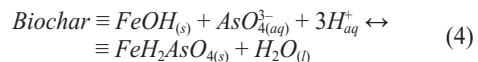
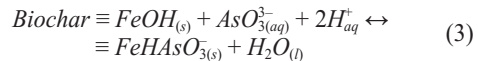
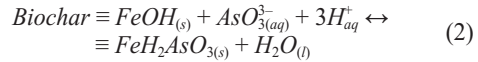
Materials	Conditions	CEC (cmolc/kg)	Exchangeable cation (cmolc/kg)		
			Ca	Mg	K
Soil-E	Raw	19.9	13.5	2.04	1.19
	INPBC 1%	19.9	16.8	1.82	1.18
	INPBC 2.5%	21.8	18.1	2.48	1.17
Soil-s	Raw	14.7	9.71	1.03	1.93
	INPBC 2.5%	18.6	15.1	1.23	2.24
	INPBC 5%	22.2	18.5	1.39	2.19
INPBC		83.1	81.6	1.17	0.11

Table 4는 안정화제의 적용 전·후의 CEC 등의 값을 나타내고 있는데 Soil-E와 Soil-S 모두 안정화제 적용 후 CEC가 상승하였으며 이는 INPBC가 보유한 높은 Ca 함량에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 다른 문헌에서도 유사하게 보고되었는데 Koh 등 (2016)의 연구에 의하면 단풍잎돼지풀(buffalo weed) 바이오차를 비소 오염 토양에 적용한 결과, 안정화제 적용 비율 0.5%에서 토양의 CEC가 16.3cmol_c/kg에서 19.5cmol_c/kg으로 상승하였으며 이는 석회석을 3% 적용한 토양에 비해서도 더 높은 값을 보여주었다(Koh et al., 2016).

2) TCLP 시험

Soil-E와 Soil-S의 TCLP 용출시험 결과와 안정화효율을 Figure 9에 나타내었다. 전함량 기준을 초과한 비소오염토양의 TCLP 용출시험에 의해 용출되는 비소 농도는 0.60 mg/kg(Soil-E)와 4.11mg/kg (Soil-S)로 나타났다. 안정화 효율은 Soil-E의 경우 INPBC 주입조건 1.0과 2.5% 조건에서 각각 44.0과 92.4%로 확인되었으며 Soil-S의 경우 INPBC 2.5과 5.0% 주입조건에서 각각 36.7과 53.5%로 확인되었다. 두 토양 모두 TCLP 시험 결과 INPBC의 적용에 의한 비소의 이동성 저감 및 안정화를 확인할 수 있었으며 적용 비율이 증가할수록 안정화 효율이 증가되는 결과를 보였다. 오염 토양 중 비소의 안정화는 바이오차 표면의 철산화물(biochar≡FeOH_(s))과 비소간의 착화물 형성(biochar≡FeAsO₄²⁻_(s) 등) 또는 영가철의 산화로 인해 비롯된 Fe³⁺와 비소가 반응

하여 ferric arsenate (FeAsO₄·2H₂O) 공침하였기 때문인 것으로 판단된다(Samsuri et al., 2013; Kumpiene et al., 2006). 이러한 기작을 식으로 표현하면 아래와 같다.



또한 토양 내 비소의 이동성은 철과 칼슘의 영향을 받으며, 산성 토양에서는 Fe-As의 형태로 토양과 결합되며 알칼리성 토양에서는 Ca-As 형태로 토양과 결합되는 것으로 알려져 있다(Kabata-Pendias and Pendias, 2000). Fan 등의 연구에 의하면 토양 용액 중 칼슘은 비소와 함께 FeOOH의 표면에서 Fe-O-Ca와 함께 (Fe, Ca)AsO₄ 형태로 공침된다. INPBC의 높은 Ca 성분과 안정화제 적용 후 상승된 토양의 Ca 성분(Table 4)결과를 고려하였을 때 본 연구에서도 유사한 반응이 일어난 것으로 판단된다.

3) SPLP 시험

SPLP는 일반적으로 산성강우에 의해 토양 및 지표수 내에서 폐기물의 용출 가능성과 오염물질 아래의

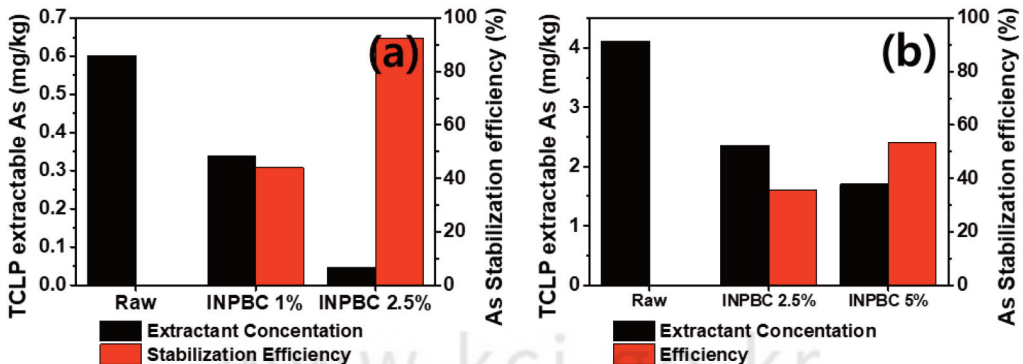


Figure 9. TCLP extractable As concentration and stabilization efficiency of (a) Soil-E and (b) Soil-S.

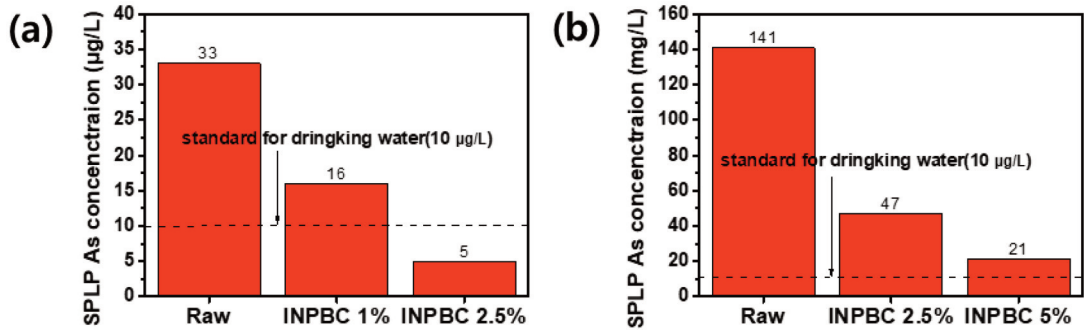


Figure 10. Concentrations of SPLP extracts of (a) Soil-E and (b) Soil-S and comparison with drinking water standards.

지하수면에 대한 오염물질의 이동성을 확인 방법이다. 따라서 안정화제의 적용이 비소의 이동과 이로 인한 오염물질 하부의 지하수 오염 가능성 방지 여부를 확인하고자 SPLP 시험에서는 용출액의 비소 농도를 먹는물 관리법 제5조의 먹는물 수질기준치와 비교하였다. Figure 10(a), (b)에서 확인할 수 있듯이 안정화 이전 토양의 SPLP 용출액 중 비소의 농도는 Soil-E와 Soil-S가 각각 33, 141(µg/L)로 먹는물 수질기준치(10µg/L)를 초과하는 것으로 나타났다. SPLP 시험에서도 TCLP 시험에서 얻은 결과와 같이 INPBC의 적용 비율이 증가할수록 용출액의 비소 농도는 저감되는 것을 확인할 수 있었다.

Soil-E의 경우에는 INPBC 2.5%로 처리한 조건에서 용출액 중 비소의 농도가 5µg/L으로 저감되어 먹는물 수질기준을 만족하는 결과를 보였다. Soil-S의 경우 INPBC 2.5와 5% 적용 조건에서 용출액의 비소 농도가 각각 47과 21µg/L으로 확인되었다. Soil-S는 Soil-E 대비 높은 비소 오염농도를 가지고 있어 안정화 후 SPLP 용출액의 농도가 수질기준치를 만족하지는 못하였으나 안정화 전 대비 저감 효율은 2.5와 5% 적용 조건에서 각각 66.6과 85.1%로 높게 나타났다. 이와 같은 결과를 볼 때, INPBC는 산성강우 등에 의한 오염토양 중 비소의 용출을 방지하고 오염 토양 아래에 위치한 지하수면으로의 오염 확산을 방지할 수 있는 안정화제로서의 가능성을 보여주고 있다.

4) 연속추출

안정화제 적용 전·후 Soil-E와 Soil-S의 비소에 대한 결합 형태별 농도와 분획비율을 Figure 11에 나

타내었다. Soil-E의 비소의 대한 연속추출 결과를 살펴보면(Figure 11(a)와 (b)), 안정화 이전의 1단계 비특이적 흡착(non-specifically sorbed) 분획비율이 0.72%로 존재하였으나 INPBC 1.0과 2.5% 적용 후 검출 한계미만으로 나타났으며 안정화 이전 2단계 특이적 흡착(specifically sorbed)의 분획비율 5.64%에서 안정화 후 2.11%(INPBC 1%), 1.93%(INPBC 2.5%)로 저감되는 것으로 나타났다. 한편 안정화 이전 3단계 비결정질 철 산화물(Amorphous hydrous oxide of Fe & Al, 25.2%)이 안정화 후 28.0%(INPBC 1%), 25.9%(INPBC 2.5%)로 증가하였으며, 4단계 결정질 철 산화물(Crystallized hydrous oxides of Fe & Al, 37.9%)의 분획비율 또한 40.9%(INPBC 1.0%)와 38.7%(INPBC 2.5%)로 증가하는 결과를 보였다.

Soil-S의 경우에 비소의 결합 형태별 농도와 비율은 Figure 11(c)과 (d)와 같으며 Soil-E와 유사한 결과를 보였다. 안정화 이전 분획비율이 0.5%인 1단계 비특이적 흡착은 모든 조건에서 검출 한계 미만으로 나타났으며 2단계 특이적 흡착의 분획비율은 4.91%에서 INPBC 2.5, 5% 적용 후 각각 2.61, 2.57%로 감소되었다. 3단계 비결정질 철산화물의 경우 31.3%에서 안정화 후 34.4%(INPBC 2.5%)와 33.5%(INPBC 5%)로 증가하는 경향을 보여주었는데, 앞서 설명한 바와 같이 철 나노입자가 담지된 안정화제의 적용으로 인해 토양 내 철의 농도가 높아졌으며 영가철의 산화로 형성된 철산화물과 비소의 공침현상과 철산화물 표면에서의 착화물 형성에 기인한 것으로 판단된다 (Fan et al., 2020; Qiao et al., 2018).

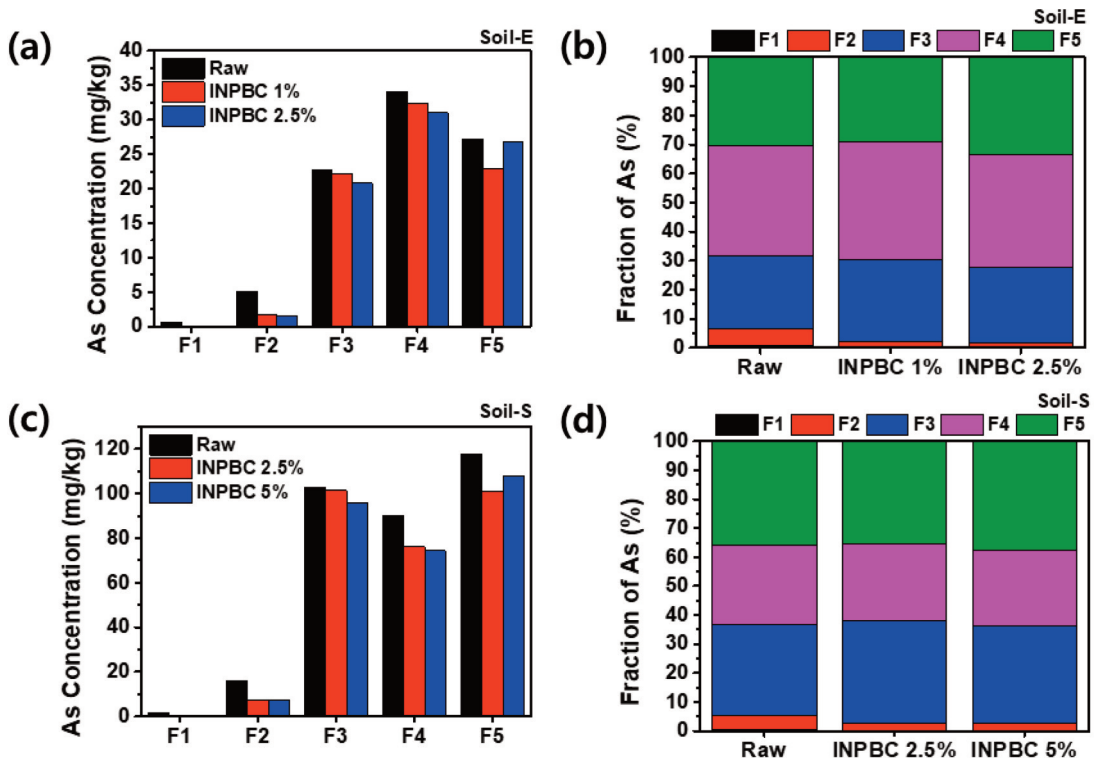


Figure 11. Concentrations and ratios of each fractions of As from ((a), (b)) Soil-E and ((c), (d)) Soil-S before and after application of amendments.

IV. 결론

본 연구에서는 폐 바이오매스인 전정가지를 재료로 one-pot 합성 방법에 의해 나노 Fe⁰ 담지 바이오차인 INPBC를 제조하여 현장 비소 오염 토양을 대상으로 오염토양의 안정화제로서의 활용 가능성을 알아 보았다.

바이오폐기물인 전정가지와 Fe(III) 용액을 혼합하여 수열 반응과 소성과정을 거쳐 제조한 INPBC는 넓은 비표면적(322.3m²/g)과 바이오차의 여러 산소 관능기와 Fe⁰ 및 Fe-O의 형태를 보유하고 있으며 토양 중 음이온인 비소에 대한 반응성을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 국내 폐광산 부지 농경지에서 채취한 비소 오염토양을 대상으로 INPBC의 안정화 효과를 알아본 결과, INPBC 적용 비율을 높일수록 토양중 비소의 용출은 비례적으로 낮아져 SPLP 용출액중의 비소 농도가 먹는물 수질기준치 이하의 값을 나타내었다.

안정화 토양의 연속추출시험결과, 토양중 비소의 형태가 자연조건에서 쉽게 용출되는 1단계 및 2단계의 존재형태 비율이 감소하고 그 보다 용출이 어려운 3단계 및 4단계의 존재형태로 증가되는 것을 확인할 수 있었으며 이는 토양에서 용출된 비소가 INPBC 표면의 Fe에 흡착또는 Fe 이온과 함께 공침되는 반응 경로에 의한 것으로 판단된다. 이상의 INPBC의 비소오염토양의 안정화 효과와 아울러 폐자원의 활용과 상대적으로 단순화된 제조과정에 의해 생산된 INPBC는 중금속 및 비소 오염 토양의 안정화제로서 실제 활용 잠재성이 매우 큰 것으로 예상된다.

사사

본 연구는 중소기업기술정보진흥원의 산학연 Collabo R&D사업인 “양이온 및 음이온계 복합 오염 토양의 위해성 확산 방지를 위한 IOHC(Iron Oxide

nanoparticles impregnated HydroChar) 기반 조기 안정화 기술 개발(기관과제번호:S2910834)” 연구의 지원으로 작성되었습니다.

References

- Ahmad M, Lee SS, Lim JE, Lee SE, Cho JS, Moon DH, Hashimoto Y, Ok YS. 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extraction. *Chemosphere*, 95, 433-444.
- Eo YS. 2007. A study on the immobilization of heavy metal contaminated in soil. Master dissertation, Kwangwoon University, Seoul.
- Fan J, Chen X, Xu Z, Xu X, Zhao L, Qiu L, Cao X. 2020. One-pot synthesis of nZVI-embedded biochar for remediation of two mining arsenic-contaminated soils: Arsenic immobilization associated with iron transformation, *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122901.
- Gai C, Zhang F, Lang Q, Liu T, Peng N. 2017. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 566-576.
- Haque S. 2007. Hydrogeochemical Evolution of Arsenic Along Groundwater Flow Paths: Linking Aqueous And Solid Phase Arsenic Speciation. Ph.D. dissertation, The University of Texas, Texas.
- Hayashi Y. 2016. Pot economy and one-pot synthesis, *Chem. Sci.*, 7, 866-880.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2020. Trace elements in soil and plants CRC Press, BocaRaton, Florida.
- Kim JD. 2002. Soil Washing of Mine Tailings and Contaminated Soil in the Vicinity of Disused Mine. Ph.D. dissertation, Konkuk University, Seoul.
- Kim YH, Kong MS, Lee EJ, Lee TG, Jung GB. 2019. Status and Changes in Chemical Properties of Upland Soil from 2001 to 2017 in Korea. *Korean J Environ Agric.*, 38(3), 213-218.
- Koh IH, Kim JE, Kim GS, Park MS, Kang DM, Ji WH. 2016. Stabilization of Agricultural Soil Contaminated by Arsenic and Heavy Metals using Biochar derived from Buffalo Weed. *J. Soil Groundw. Environ.*, 21(6), 87-100.
- Kumpiene J, Larerkvist A, Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - a review. *Waste Management*, 28, 215-225.
- Kumpiene J, Ore S, Renella G, Mench M, Lagerkvist A, Maurice C. 2006. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution*. 114(1), 62-69.
- Lehmann J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. 2011. Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biol. Biochem.*, 43, 1812-1836.
- Lyu H, Tang J, Huang Y, Gai L, Zeng EY, Liber K. 2017. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chem. Eng. J.*, 322, 516-524.
- Major J, Lehmann J, Rondon M, Goodale C. 2010. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global change biol.*, 16, 1366-1379.
- Mandal S, Pu S, Wang X, Ma H, Bai Y. 2020. Hierarchical porous structured polysulfide supported nZVI/biochar and efficient

- immobilization of selenium in the soil. *Science of the Total Environment*, 708, 134831.
- MOE (Ministry of Environment). 2020. The 2nd soil conservation plan(2020-2029).
- Moon DH, Cheong KH, Khim JY, Wazne M, Hyun SH, Park JH, Chang YY, Ok YS. 2013. Stabilization of Pb^{2+} and Cu^{2+} contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones, *Chemosphere*, 91, 1349-1354.
- NAAS (National Academy of Agricultural Science). 2010. *Methods of Soil Chemical Analysis*.
- Nelli ST, Ramsurn H. 2018. Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrix using biochar from biomass model compounds as a support, *Carbon*, 134, 480-490.
- Park JH, Lamb D, Pancerselvam P, Choppala G, Bolan N, Chung JW. 2011. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 549-574.
- Qiao JT, Liu TX, Wang XQ, Li FB, Lv YH, Cui JH, Zeng XD, Yuan YZ, Liu CP. 2018. Simultaneous Alleviation of Cadmium and Arsenic Accumulation in Rice by Applying Zero-Valent Iron and Biochar to Contaminated Paddy Soils, *Chemosphere*, 195, 260-271.
- Samsuri AW, Sadegh-Zadeh F, Seh-Bardan BJ. 2013. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1(4), 981-988.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1992. USEPA method 1311. Toxicity characteristics leaching procedure
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. USPEA method 1312 Synthetic Precipitation Leaching Procedure.
- Wenzel WW, Kichbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E, Adriano DC. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, 436, 309-323.
- Wu M, Ma J, Cai Z, Tian G, Yang S, Wang Y. 2015. Rational synthesis of zerovalent iron/bamboo charcoal composites with high saturation magnetization, *RSC Adv.*, 5, 88703-88709.