

Research Paper

## 철도부지 내 불포화대 납 오염토에 대한 구연산 적용성 평가

민상윤 · 장윤영

광운대학교 환경공학과

### Evaluation of Citric Acid Applicability for Unsaturated Lead-Contaminated Soil in Railway Sites

SangYoon Min · YoonYoung Chang

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

**요약:** 본 연구는 철도부지 불포화대 납(Pb) 오염토를 대상으로 구연산(Citric acid) 기반 원위치(In-Situ) 토양 세정(Soil flushing)의 정화효율과 현장 적용성을 회분식(Batch), 컬럼(Column), 현장(Field) 실증 단계로 평가하였다. 회분식 실험에서 유기산(구연산·옥살산) 및 무기산(염산) 효율을 비교한 결과, 0.1 M 구연산의 토양 납(Pb) 저감효율(35.7%)이 높은 것으로 나타났다. 염산의 경우 구연산보다 다소 높은 저감효율(37.9%)을 보였으나, 경제성 및 현장 적용성, 환경성 등을 고려해 0.1 M 구연산을 최적 세정제로 선정하였다. 컬럼 실험에서는 0.1 M 구연산 주입에 따라 공극체적(Pore volume) 별 주입량 증가와 함께 토양 잔류 납(Pb) 농도가 감소하였으며, 4-5 PV 부근에서 33.2%~38.3%의 저감효율을 보여 토양오염 우려기준 3지역(700 mg/kg)을 만족하는 것으로 나타났다. 연속추출 결과에서는 세정 전 납(Pb)은 F4(유기물 결합) 및 F3(철/망간 산화물 결합) 형태로 주로 분포하였으나, 세정 후에는 F4, F3 비율이 감소하고 F1(이온교환성)과 F2(탄산염 결합) 비율이 증가하는 경향을 보여 세정 과정에서 가용화 및 재분배 등이 이루어진 것으로 보인다. 현장 실증에서는 오염체적(36 m<sup>3</sup>)과 현장 수리지질특성 반영 유효공극률(0.416)을 적용하여 1 PV를 약 15 ton으로 산정하고, 0.1 M 구연산을 2주 간격으로 총 6 PV(약 90 ton) 주입하였다. 그 결과 토양 평균 납(Pb) 농도는 1,050 ± 64.6 mg/kg에서 670 ± 21.4 mg/kg으로 감소하여 총 36.2%의 저감률을 확인하였고, 컬럼실험과 유사한 저감 경향을 나타냈다. 이상의 결과로 구연산 기반 원위치 토양세정은 철도부지 납(Pb) 오염토에 대해 비굴착 조건에서 현장 적용 가능성을 보여준다.

**주요어:** 철도부지, 불포화대, 납 오염토, 구연산, 원위치 토양세정

**Abstract:** This study evaluated the remediation efficiency and field applicability of in-situ soil flushing using citric acid for Pb-contaminated soil in the unsaturated zone of a railway site through batch, column, and field-scale demonstrations. Batch tests compared organic acids (Citric and Oxalic acids) and an inorganic acid (HCl), showing a relatively high Pb reduction efficiency of 35.7% with 0.1 M citric acid. Although HCl exhibited a slightly higher reduction efficiency (37.9%) than citric acid, 0.1 M citric acid was selected as the optimal flushing agent considering cost-effectiveness, field

applicability, and environmental friendliness. In the column test, residual Pb concentrations decreased with increasing pore volume (PV) of 0.1 M citric acid injection, and a reduction efficiency of 33.2~38.3% was achieved around 4~5 PV, meeting the Area 3 soil contamination concern criterion (700 mg/kg). Sequential extraction results indicated that Pb was predominantly associated with F4(Organic matter-bound) and F3(Fe/Mn oxide-bound) fractions before flushing, whereas after flushing the proportions of F4 and F3 decreased and those of F1(Exchangeable) and F2(Carbonate-bound) increased, suggesting mobilization and redistribution during the flushing process. In the field demonstration, 1 PV was estimated as approximately 15 ton based on the contaminated soil volume (36 m<sup>3</sup>) and effective porosity (0.416) reflecting site hydrogeological characteristics, and 0.1 M citric acid was injected at two-week intervals for a total of 6 PV (approximately 90 ton). As a result, the mean soil Pb concentration decreased from 1,050 ± 64.6 mg/kg to 670 ± 21.4 mg/kg, corresponding to an overall reduction of 36.2%, showing a removal trend comparable to that observed in the column test. These findings indicate that citric acid-based in-situ soil flushing has practical potential for Pb-contaminated railway soils under non-excavation conditions.

*Keywords: Railroad site, Unsaturated zone, Lead contaminated soil, Citric acid, In-situ soil flushing*

## I. 서론

산업화와 도시화가 가속화됨에 따라 다양한 인위적 활동에서 기인한 오염물질이 토양에 축적되고 있으며, 그중 중금속 오염은 비가역적·장기 잔류 특성으로 인해 심각한 환경문제로 지목되고 있다. 납(Pb), 아연(Zn), 구리(Cu) 등의 중금속은 자연적으로 분해되지 않고 토양에 장기간 잔류하면서 토양의 물리·화학적 특성과 결합하여 이동성, 생물학적 이용성 및 독성을 좌우한다(Sparks, 2003).

특히 철도부지는 중금속 오염의 대표적인 고위험 지역으로 알려져 있다. 열차의 반복 운행에 따른 레일·차륜 마찰 분진, 윤활유 누출, 차량 정비 과정 등에서 발생하는 화학물질 등이 지속적으로 토양에 유입·축적되기 때문이다(Johansson, 2020). 국내 조사에서도 전국 철도부지의 약 81.3%에서 토양오염이 확인되었으며, 오염은 주로 불포화대 토양에 집중되는 경향을 보였다(Ministry of Environment, 2016).

지금까지 국내 토양정화 현장에서는 굴착 후 외부처리(Ex-situ) 방식이 주로 적용되어 왔으나, 대규모 비용 소요, 공사기간장기화, 비산먼지 및 운반 과정의 2차 오염 가능성 등 한계가 지속적으로 제기되어 왔다(Watts and Dilly, 1996). 이에 비해 지중정화(In-situ) 공법인 토양세정(Soil flushing)은 오염토의 굴착을 최소화하면

서 오염물질을 용출·회수할 수 있는 상대적으로 비용 효율적·환경영향을 최소화 하는 공법으로 평가된다(Dermont et al., 2008).

토양세정(Soil flushing) 공정에서 세정제 선택은 정화 성능과 현장 적용성을 좌우하는 핵심 요소라 할 수 있다. 무기산 또는 합성 킬레이트제(예: EDTA)는 중금속 제거에 효과적일 수 있으나, 생분해성이 낮고 잔류 가능성이 있어 2차 오염을 유발할 우려가 있다(Means et al., 1978). 반면 구연산(Citric acid)은 천연 유래 유기산으로 생분해성이 상대적으로 높고, 본 연구의 소재인 납(Pb)에 대한 리간드 결합(Complexation) 가능성이 보고되어 친환경 세정제로서 활용 가능성이 제시되어 왔으며(Bahemmat et al., 2010), 구연산 기반 토양세정에서 납(Pb) 저감 메커니즘(Mechanism)은 pH 저하에 따른 산성화를 통한 용출·탈착 촉진과 구연산 리간드에 의한 착물화로 용존 상태가 유지되는 효과의 복합 작용으로 설명되고 있다(Dermont et al., 2008).

다만, 실제 현장에서 구연산(Citric acid) 적용 시 기대되는 산성화에 의한 탈착·용출 및 리간드 결합에 따른 용존 활성 등에 의한 농도 저감 메커니즘은 토양의 완충능, 공존 이온 및 유기물 특성 등에 의해 달라질 수 있으므로, 현장 조건을 반영한 성능 검증과 해석이 필요할 것이다. 따라서 본 연구에서는 구연산(Citric acid) 기반 토양세정을 통한 납(Pb) 저감 효과와 현장 적용성

을 단계적으로 평가하고자 하였으며, 이를 위해 회분식(Batch) 및 컬럼(Column) 실험을 통해 세정제 조건별 납(Pb) 제거 효율을 비교·검토하여 기초 성능을 확인하였고, 이어 현장(Field) 실증을 통해 공정 운전조건(Pore volume 등)에 따른 농도 저감 경향을 평가함으로써 구연산 적용의 효율성을 평가하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 실험재료

납(Pb)으로 오염된 현장 적용성 평가 대상부지는 운영 중인 철도부지(Figure 1)로 불포화대(0~30 cm)에 납(Pb)이 오염된 지역이다. 오염면적은 120 m<sup>2</sup>, 오염

체적은 36 m<sup>3</sup>, 평균 오염농도 1,050 ± 64.6 mg/kg로 확인되었다.

$$\begin{aligned} \text{오염체적(m}^3\text{)} &= 120 \text{ m}^2\text{(오염면적)} \\ &\times 0.3 \text{ m(오염깊이)} = 36 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

해당부지는 철도시설로 공간정보의 구축 및 관리 등에 관한 법률에 따른 “철도용지”로 납(Pb) 오염의 경우 토양환경보전법상 “3지역” 우려기준 700 mg/kg에 해당된다.

실험에 사용된 토양은 대상부지에서 도상자갈을 걷어낸 후 지표하(下) 20~25 cm 깊이까지 인력굴착 후 바닥 시료를 채취하였으며, 평균값 산출을 위해 3개 지점에서 채취해 풍건 후 연구에 사용되었다(Figure 2).

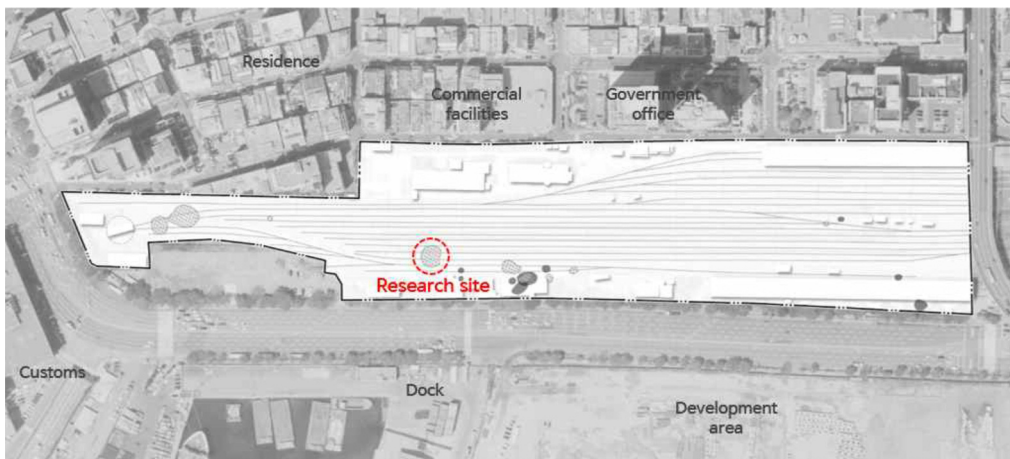


Figure 1. Status of railway site in the study

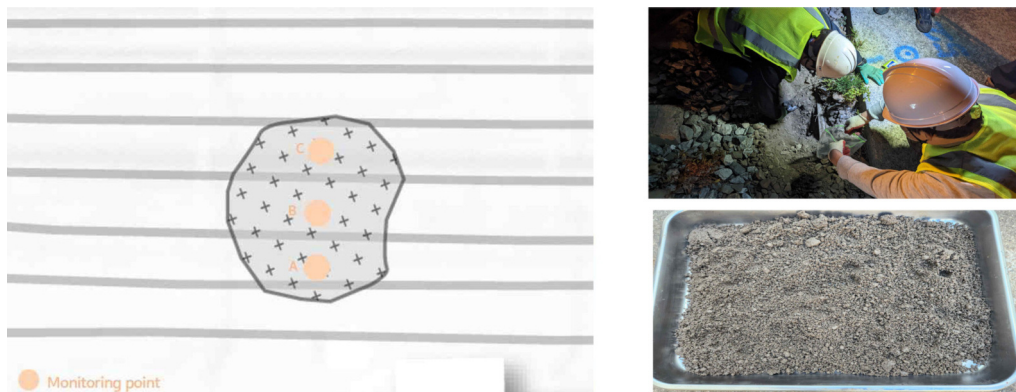


Figure 2. Soil sampling location & experiment material

## 2. 실내실험(세정제 효율 평가)

### 1) 토양특성실험

토양 입도분석은 농촌진흥청 토양·식물체 분석법의 건식 입도분석법을 준용하여 굵은 자갈을 제외한 시료 약 60g에 대해 20~200 mesh(4.75~0.075 mm) 7단 체를 사용해 풍건 후 체거름을 수행하였고, 0.075 mm 이하 미세입자는 별도로 분리하였다. pH 측정은 토양오염 공정시험기준(국립환경과학원고시 제2017-22호)을 바탕으로 유리전극연속추출법을 통해 분석하였으며, 교환성 양이온의 총량 확인을 위해 토양시료 0.5 g을 1 M 아세트산나트륨으로 원심분리 반복 후 95% 에탄올로 잔류염을 제거하고, 1 M 아세트산암모늄으로 치환·추출한 용액을 ICP-OES로 분석하여 Na 함량으로부터 양이온교환능력(CEC)을 산정하였다. 유기물 함량은 한국산업표준 KS F 2104 강열감량법에 따라 도가니 질량(Wc)과 건조시료 20 g을 담은 질량(Wa)을 측정한 뒤, 700°C에서 2시간 강열 후 냉각하여 질량(Wb)을 측정하고 강열감량(%) =  $(Wa - Wb) / (Wa - Wc) \times 100$ 으로 산정하였다. 또한, 토양 내 납(Pb) 존재형태 확인을 위해 Tessier et al., 1979 이 제안한 5단계 연속추출법을 수행하였다.

### 2) 회분식 실험

세정제별 추출실험을 위해 유기산(구연산, 옥살산) 과 무기산(염산)을 농도별로 적용하였다. 0.15mm 미만의 건토 시료 10g을 50mL 튜브에 넣고, 세정제(구연산, 옥살산, 염산) 30mL를 넣은 후(고액비 1 : 3), 교반기로 150 rpm에서 1 시간 동안 진탕하여 충분히 반응되도록 한다. 각 조건별 세정반응 후 현탁액을 5 분간, 4,000 rpm으로 원심분리(VS 5000i, VISION SCIENTIFIC Co., Ltd)하고 상등액을 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과한다. 다음, 일정량의 토양시료를 채취하여 수분을 측정하고 토양 중의 잔류 납(Pb) 농도를 분석하였다(Figure 3). 구연산( $C_6H_8O_7$ )은 CAS 77-92-9 분석용( $\geq 99.5\%$ ) 시약을 사용하였고, 옥살산( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ )은 CAS 6153-56-6 분석용 시약을 사용하였다. 염산(HCl)은 CAS 7647-01-0 35~37% (w/w) 농염산을 사용하였으며, 세정제는 초순수를 이용해 목표 몰농도로 희석·조제 하였다.

토양시료의 납(Pb) 분석은 조제한 시료를 분쇄하여 눈금간격 0.15 mm의 표준체(100 mesh)로 체거름한 것을 분석용 시료로 하였고, 시료 3 g을 0.001 g까지 정밀하게 취하여 250 mL 반응용기에 넣고 약 0.5~1.0 mL의 물로 시료를 적신 후 염산 21 mL를 첨가하면서 섞은 다음 질산 7 mL를 가하여 저어주었다. 흡수용기에 질산

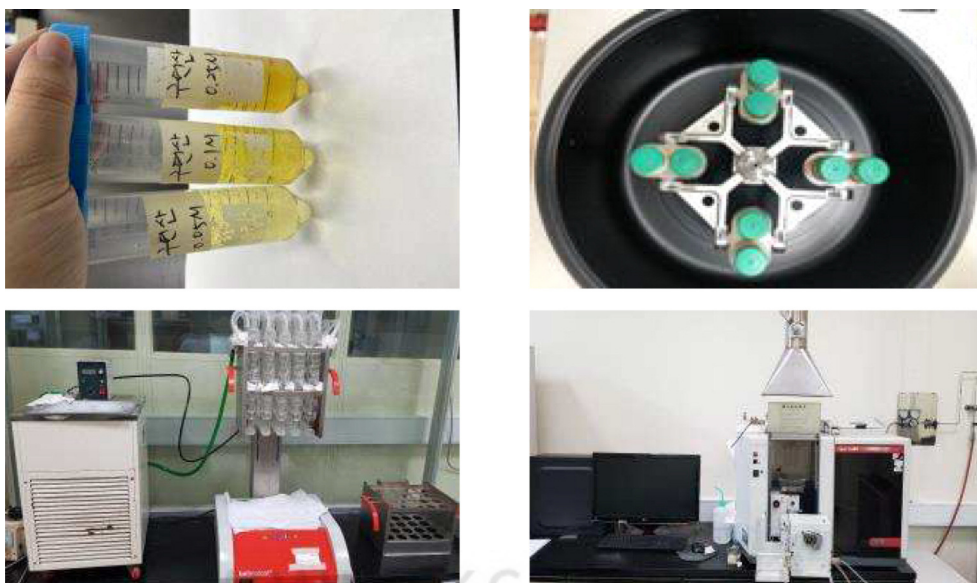


Figure 3. Batch experiment

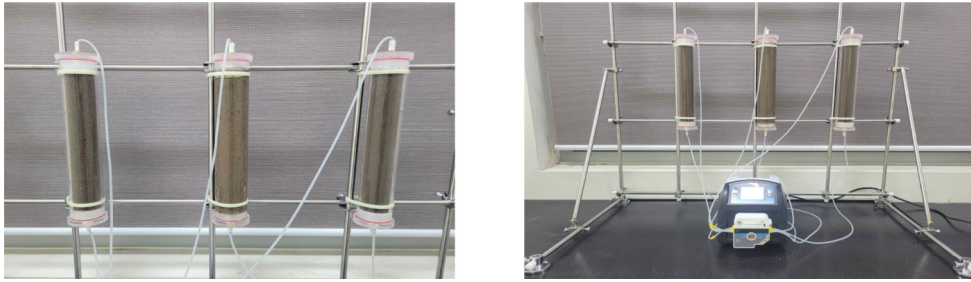


Figure 4. Continuous column experiment

Table 1. Column experiment data

PV	Column Volume (L)	Soil (g)	Porosity (%)	Void Volume (ml)	Passage Rate (ml/min)	Detention Period (min)
1 ~ 10	0.49	825	38.9	191	10	19.1

(0.5 M) 15 mL를 붓고 흡수용기와 환류냉각관을 반응용기에 연결시킨 후 상온에서 2 시간 이상 정치시켜 토양 내의 유기물이 천천히 산화되도록 하였으며, 정치 후 반응혼합물의 온도를 서서히 올려 환류조건에서 2 시간 동안 그 상태를 유지시킨 후 최종 증류 회수된 용매는 원자흡수분광도법(AAS)으로 측정하였으며, 검량선 ( $R^2 \geq 0.99$ ), 공시험(Blank), 표준물질 회수율(90~110%)를 통해 QA/QC를 확인하였다.

### 3) 컬럼실험

연속식 컬럼실험에 사용한 컬럼은 상하부에 개폐가 가능하고 수용액 주입/유출 밸브가 설치된, 직경 5 cm, 길이 30 cm 크기의 컬럼으로 제작하였으며, PVC 컬럼 하부에는 직경 1~4 mm의 조립사를 2.5 cm 두께로 충전한 후 오염토양을 일정량 충전하였고, 오염토양 상부는 다시 조립사로 2.5 cm 충전하였다. 컬럼마다 오염토양은 2 mm 미만의 825 g씩 충전하였으며(Figure 4), 이때 오염토양의 공극률은 약 39%를 나타냈다. 따라



Figure 5. Installation and operation of soil flushing facility

서 실험에 사용된 컬럼 내 오염토양의 공극체적(Pore volume)은 약 191 mL로 계산되었다. 세정액은 Coleparmer instrument사의 Master flex pump를 사용하여 상향류식으로 컬럼내부로 주입하여 1~10 PV별 세정 실험을 진행하였다.

### 3. 현장적용성 평가

토양세정시스템은 불포화대 오염을 감안해 수평정을 통해 세정액 주입을 실시하였으며, 선로침하 등 안전을 고려해 증력식 주입장치로 제작·설치하였다(Figure 5).

현장에서는 비균질화된 지중에 주입해야 함을 고려해, 실제 'OO역 오염토양정화 용역' 현장 수리지질시험 결과를 반영한 유효공극률(0.416)을 적용하여 세정제 주입량을 산정하였다.

$$-1 \text{ PV} = 36 \text{ m}^3(\text{오염체적}) \times 0.416(\text{유효공극률}) \times 1 \text{ g/cm}^3(\text{밀도}) \approx 15 \text{ ton}$$

현장평가는 0.1M 구연산을 2 주 간격으로 1 PV(약 15 ton) 씩 3 개월 간 총 6 PV(약 90 ton)를 주입하였으며, 1 PV 주입 일주일 후 토양 모니터링(총 6회)을 실시하였다. 토양시료는 3개 지점에서 채취하여 평균 농도를 확인하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 실내실험 결과

#### 1) 토양특성 평가결과

현장 오염토의 이화학 특성을 분석한 결과(Table 2), 사양토(Sandy loam), pH 7.8, 유기물함량(SOM) 6.6%, 양이온교환용량(CEC) 7.0 cmol/kg, 공극률 38.9%로 확인되었다.

입경별 농도분포 분석 결과(Table 3), 0.425 mm 미만 입경에서 3지역 우려기준(700 mg/kg)을 초과하였으며, 특히 0.075 mm 미만 미세입경에서는 1,241 ± 41.8 mg/kg로 오염이 집중된 것으로 확인되었다.

#### 2) 회분식 실험을 통한 세정제 효율 평가 결과

세정제 종류 및 농도별 회분식 실험 결과(Table 4, Figure 6), 0.1 M 구연산(35.7%)과 0.1 M 염산(37.9%)이 납(Pb) 저감에 효과적으로 나타났다. 이 중 무기산 염산은 유기산 구연산보다 상대적으로 높은 납(Pb) 저감 효과가 있는 것으로 확인되었지만, 토양 환경성 저해 및 현장 취급이 용이하지 못한 제약 등이 있다. 유기산인 구연산과 옥살산을 평가한 결과에서 구연산이 상대적으로 납(Pb) 저감효과가 우수한 것으로 확인되었고, 구연산 농도별 저감효율 비교 결과 0.25 M(37.4%)과

Table 2. Characteristics of the study soil

pH	SOM (%)	CEC (cmol/kg)	Water Content (%)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Particle Density	Bulk Density	Porosity (%)
7.8	6.6	7.0	15.1	81.2	7.5	11.3	2.75	1.68	38.9

Table 3. Particle size distribution and lead concentration

Particle size range (mm)	Size distribution (%)	Pb Conc.(mg/kg)
Raw	100	1,050 ± 64.6
> 4.00	9.7	35 ± 10.1
2.00 ~ 4.00	14.7	202 ± 25.7
0.850 ~ 2.00	19.7	309 ± 31.9
0.425 ~ 0.850	11.8	482 ± 24.3
0.250 ~ 0.425	8.8	756 ± 28.8
0.150 ~ 0.250	4.3	931 ± 46.4
0.075 ~ 0.150	4.1	1,009 ± 39.2
< 0.075	26.9	1,241 ± 41.8

Table 4. Results of batch experiments for Pb-contaminated soil using various detergent solution and concentrations

Division	Citric Acid			Oxalic Acid			HCl		
	0.05M	0.1M	0.25M	0.05M	0.1M	0.25M	0.05M	0.1M	0.25M
Average concentration (mg/kg)	798	675	658	863	790	757	789	652	633
Standard deviation	±21.2	±14.2	±10.7	±36.7	±4.6	±7.2	±13.7	±46.8	±8.5
Reduction Rate (%)	24.0	35.7	37.4	17.8	24.8	27.9	24.9	37.9	39.7
Effluent pH	1.8	1.6	1.3	1.0	0.8	0.5	1.6	0.9	0.6

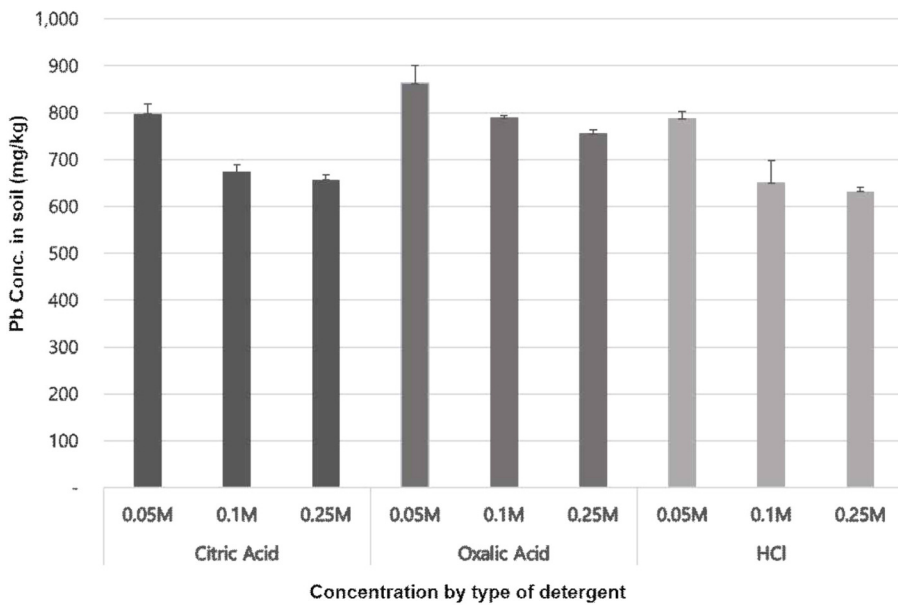


Figure 6. Results of lead-contaminated soil treatment by detergent type

0.1 M(35.7%) 제거 효율에 큰 차이가 나지 않아, 경제성 및 현장 적용성, 환경성 등을 고려하여 0.1 M 구연산을 최적 세정제로 선정하여 컬럼실험과 현장평가에 적용하였다.

### 3) 컬럼실험 결과

0.1 M 구연산을 이용한 컬럼실험 결과(Table 5, Figure 7), PV를 증가시킬수록 토양 내 잔류 납(Pb) 농도가 효과적으로 감소하는 것을 확인하였으며, 1 PV 주입 시  $878 \pm 26.1$  mg/kg이었던 농도는 4 PV 주입 시  $701 \pm 17.2$  mg/kg, 5 PV 주입 시  $648 \pm 27.8$  mg/kg으로 점차 감소하는 경향을 보였으며, 4~5 PV 부근에서 33.2%~38.3%의 저감효율을 보여 납(Pb) 오염 우려기준 3지역(700 mg/kg)을 만족하는 것으로 나타났다. 세정 후 발

생되는 용출수 납(Pb) 농도의 경우에도 1~5 PV 까지 상승하다가 6 PV 이후 감소하는 경향을 보였다.

컬럼실험은 비교적 균일한 토양 충전 조건에서 수행한 결과로, 정화기준에 도달하기 위한 세정제 주입량이 공극체적(Pore volume) 기준으로 어느 정도 범위에 존재하는지에 대해 확인할 수 있으며, 실제 현장에서는 수리지질 특성 등을 감안한 공극률을 적용함으로써 토양의 불균질성 및 이동경로(세정범위) 등을 현실적으로 반영할 필요가 있을 것이다.

### 4) 연속추출실험 결과

연속추출법을 통한 존재형태 분석 결과(Table 6, 7), 세정 전에는 F4(유기물 결합) 형태( $1,052$  mg/kg, 54.3%)와 F3(철/망간 산화물 결합) 형태( $524$  mg/kg, 27.0%)로

Table 5. Column experiment results

PV	Pb concentration in soil (mg/kg)	Effluent in Column (mg/L)	Removal efficiency (%)
Initial	1,050 ± 64.6	-	-
1	878 ± 26.1	4.3	16.4
2	803 ± 16.3	10.9	23.5
3	743 ± 37.2	22.2	29.2
4	701 ± 17.2	37.8	33.2
5	648 ± 27.8	42.1	38.3
6	652 ± 7.5	30.9	37.9
7	631 ± 2.6	11.2	39.9
8	622 ± 6.7	5.4	40.8
9	605 ± 12.7	3.8	42.4
10	591 ± 2.6	2.7	43.7

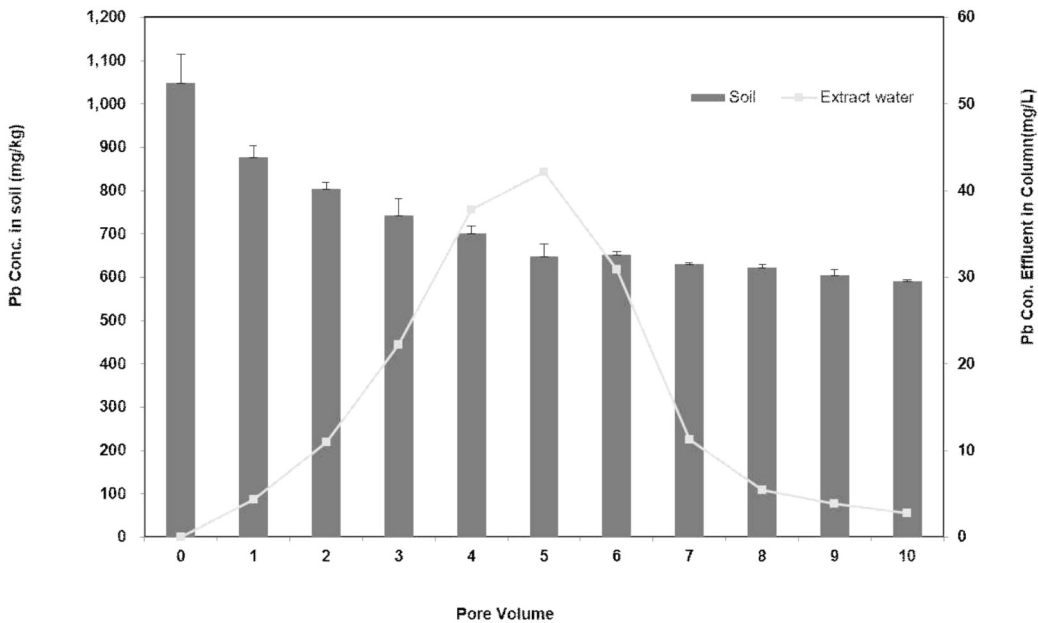


Figure 7. Results of lead removal experiments according to pore volume

주로 분포하여 상대적으로 안정한 결합 형태를 보였으나, 세정 후에는 염산과 구연산 모두에서 F4와 F3의 분포 및 농도가 감소하는 경향을 보였는데, 염산 처리 시 F4는 1,052 mg/kg(54.3%)에서 263 mg/kg(36.3%)으로, F3은 524 mg/kg(27.0%)에서 113 mg/kg(15.6%)으로 감소하였고, 구연산 처리 시에는 F4가 312 mg/kg(32.5%), F3가 152 mg/kg(15.8%)으로 감소하였다. 이는 산성 조건에서 낮은 pH에 의한 토양에 결합된 납(Pb) 이온의 탈착과 산화물 표면 흡착력 저하에 따른 용해도 증가

등에 의해 납(Pb) 일부가 용출 및 재분배되어 이동이 용이한 형태로 전환되었을 가능성을 보여준다.

반면 이동성이 큰 분획인 F1(이온교환성)은 세정 전 1 mg/kg(0.05%)에서 염산 처리 후 185 mg/kg(25.6%), 구연산 처리 후 310 mg/kg(32.3%)으로 크게 증가하여, 세정 과정에서 납(Pb)이 상대적으로 이동 가능한 형태로 전환되었음을 보여주고, F2(탄산염 결합)는 세정 전 85 mg/kg(4.4%)이었으며, 염산 처리 후에는 62 mg/kg(8.6%)로 농도는 감소하였으나 비율은 증가하여 강산

Table 6. The results of sequential extraction (batch experiment)

(Unit : mg/kg, %)

Division	F1	F2	F3	F4	F5
Before injection of detergent	1.0 (0.05)	85 (4.4)	524 (27.0)	1,052 (54.3)	276 (14.2)
After HCl injection	185 (25.6)	62 (8.6)	113 (15.6)	263 (36.3)	101 (14.0)
After Citric acid injection	310 (32.3)	92 (9.5)	152 (15.8)	312 (32.5)	95 (9.8)

Table 7. Monitoring results after detergent injection

No.	A (mg/kg)	B (mg/kg)	C (mg/kg)	Average (mg/kg)	Standard Deviation	Removal efficiency (%)
Initial	1,121	1,033	995	1,050	64.6	-
1PV	991	899	998	963	55.2	8.3
2PV	883	872	903	886	15.7	15.6
3PV	804	781	762	782	21.0	25.5
4PV	682	644	752	693	54.8	34.0
5PV	699	711	701	704	6.4	33.0
6PV	694	661	654	670	21.4	36.2

조건에서 탄산염 결합 형태의 납(Pb)이 용출되었을 가능성을 보여준다. 반면 구연산 처리 후에는 92 mg/kg (9.5%)으로 농도와 비율이 함께 증가하였는데, 이는 유기산 조건에서 용출·재흡착 또는 리간드 상호작용에 의해 일부 납(Pb)이 재분배되었을 가능성을 고려해 볼 수 있다. F5(잔류성) 형태의 경우 세정 전 276 mg/kg (14.2%)에서 염산 처리 후 101 mg/kg(14.0%), 구연산 처리 후 95 mg/kg(9.8%)으로 감소하여, 상대적으로 잔류성이 큰 분획에서도 제한적으로 재분배되었을 가능성을 볼 수 있다. 구연산 적용 시 납(Pb)의 이동성 증가에 있어 염산보다 상대적으로 높은 경향을 보였는데, 이는 Pb-citrate 착화물 형성을 통해 납(Pb)을 용존상태로 안정화시키므로, 용출된 납(Pb)이 토양 표면에 재흡착

되거나 침전되는 것을 상대적으로 억제시키는 효과가 있는 것으로 보인다.

## 2. 현장 적용성 평가결과

### 1) 세정제 효율 평가 결과

0.1 M 구연산 6 PV(90 ton)를 주입하고 1 PV별 1회씩 3지점(A,B,C)에 대한 현장 모니터링한 결과(Table 8), 토양 납(Pb) 농도는 초기 평균 1,050 ± 64.6 mg/kg에서 6 PV 주입 후 최종 670 ± 21.4 mg/kg으로 감소하여 총 36.2%의 저감률을 확인하였다.

컬럼실험 결과와 유사하게 4 PV 주입 시 693 ± 54.8 mg/kg, 5 PV 주입 시 704 ± 6.4 mg/kg로, 4~5 PV 구간에서 납(Pb) 오염 우려기준 3지역(700 mg/kg)에 근접

Table 8. Field test results

No.	Injection (ton)	Extraction (ton)	Pb Conc. in soil (mg/kg)	Extract water	
				Pb-concentration (mg/L)	Pb-mass (g)
Initial	0	0	1,050 ± 64.6	0	0
1PV	15	15	963 ± 55.2	0.04	0.6
2PV	15	15	886 ± 15.7	0	0
3PV	15	15	782 ± 21.0	0.02	0.3
4PV	15	15	693 ± 54.8	0.12	1.8
5PV	15	15	704 ± 6.4	1.69	25.4
6PV	15	15	670 ± 21.4	3.7	55.5

Table 9. The results of sequential extraction(field test)

(Unit : mg/kg, %)

Division	F1	F2	F3	F4	F5
Before citric acid injection	1.0 (0.05)	85 (4.4)	524 (27.0)	1,052 (54.3)	276 (14.2)
After citric acid injection	282 (24.1)	104 (8.9)	256 (21.9)	396 (33.8)	132 (11.3)

함을 확인하였고, 현장에서의 제거효율이 실내실험 대비 다소 낮았으나, 이는 현장의 불균질성 및 공극률 차이 등을 고려할 때 예측 가능한 범위였으며, 단계적 주입을 통해 정화 목표 달성의 가능성을 보여준다.

그러나 구연산은 생분해성 측면의 장점이 있고 무기산 보다는 친환경성을 지닌 것으로 알려져 있으나, 산성 세정액 주입은 토양 pH 저하, DOC 증가, 영양염류 및 공존 성분 용출을 유발할 수 있다. 따라서 현장 적용 시 주요 이온 변화 모니터링 등을 병행하고 필요에 따라 중화 또는 안정화 공정 적용을 검토할 필요가 있을 것이다. 또한, 토양오염 기준을 만족하는 것과 위해성 평가에 기반한 장기 용출성·생물학적 이용성 관점에 대한 차이는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

구연산 세정제 주입으로 인한 토양 납(Pb) 농도 저감 결과와 용출수 내 납(Pb) 농도를 통한 질량수지를 분석해 보았다. 현장평가에서 세정제는 각 공극체적(Pore volume) 별 주입량과 추출량을 동일하게 운영하였다. 다만 현장 불포화대에서는 투수계수, 수리전도도 및 지하 내 유동 경로의 불균질성에 의해 주입된 세정액이 단기간 내 추출정도로 도달하지는 못했을 것으로 판단된다. 이는 추출수 내 납(Pb) 농도가 세정제 5 PV 이상 주입할 때 급격히 증가하는 경향을 통해 확인할 수 있다(Table 9).

이를 통해, 추출수의 납(Pb) 농도를 통해 환산된 질량값으로 납(Pb) 오염도의 저감 효율을 설명하기는 어려워 보인다. 이는 제한된 시간 및 시점에서의 시료 분석만으로 전체 기간의 제거된 납(Pb) 질량을 완전히 대표하지 못하는 한계로 보이며, 본 연구에서는 PV별 주입량 및 추출량, 농도 자료가 제한적인 사항이므로 추출수 농도를 기반으로 한 상관관계는 납(Pb) 오염도 농도 저감 경향 및 현장적용 공극체적(Pore volume) 범위를 중심으로 결과를 해석해야 할 것이다.

## 2) 연속추출실험 결과

현장평가 후 토양 내 납 존재형태 변화(Table 10, 11) 역시 실내실험과 유사한 경향을 보였다. 세정 전 F4(유기물 결합) 형태가 1,052 mg/kg(54.3%), F3(철/망간 산화물 결합)이 524 mg/kg(27.0%)로 나타났으나, 세정 후 F1(이온교환성) 282 mg/kg(24.1%), 2단계(탄산염) 104 mg/kg(8.9%)로 재분배되는 경향을 확인하였다. 이는 실내실험 결과에서 보인 바와 같이, 현장평가 결과에서도 산성 조건에서 토양 내 납(Pb) 이온의 탈착과 산화물 표면 흡착력 저하에 따른 용해도 증가 등의 가능성을 설명해 준다.

## IV. 결론

본 연구는 철도부지 불포화대 납(Pb) 오염도에 대해 구연산(Citric acid) 기반 토양세정(Soil flushing) 공정을 적용하고, 회분식, 컬럼실험, 현장실증을 통해 정화 효율성을 통합적으로 검증하고자 하였다.

1) 회분식 실험 결과, 0.1 M 구연산(용출수 pH 1.6) 조건이 납(Pb) 제거 효율 및 경제성, 환경성 등을 고려해 최적의 세정제로 선정하였으며, 이를 바탕으로 한 컬럼 실험에서는 0.1 M 구연산 주입 시 4~5 PV에서 납(Pb) 3 지역 정화기준(700 mg/kg)을 만족하며, 이를 통해 구연산의 리간드 형성(Complexation) 및 pH 저하에 따른 용출, 가용화 가능성을 보여준다.

2) 연속추출실험 결과, 구연산 세정 전 납(Pb)이 주로 F4(유기물 결합)와 F3(철/망간 산화물 결합) 형태로 존재하였으나, 세정 후에는 F1(이온교환성) 및 F2(탄산염 결합) 형태가 증가하고 잔류성 형태가 감소하는 경향을 보였다. 이는 산성 조건에서의 탈착·용출 및 표면 흡착력 변화 등에 의해 납(Pb) 일부가 이동 가능한 형태로 전환되었을 가능성을 시사한다.

3) 현장실증을 통해서도 0.1 M 구연산을 6 PV 주입

한 결과, 토양 납(Pb) 농도가 초기  $1,050 \pm 64.6$  mg/kg에서 최종  $670 \pm 21.4$  mg/kg로 36.2% 저감되었으며, 4~5 PV(693~704 mg/kg) 범위에서 정화 목표에 근접함을 보였다. 이를 통해 철도부지와 같이 굴착 정화가 어려운 오염부지에서 중금속 오염토에 대한 비굴착 정화 대안 적용 가능성을 제시하였다.

4) 본 연구는 단계적 실험을 통해 구연산 기반 원위치 토양세정의 적용 가능성을 제시하였다. 다만 본 현장 실증은 운영 중인 철도부지 여건 및 연구장비 구성의 제약 등으로 정량적 자료의 한계가 있다. 따라서 향후 장기 운영 데이터 확보를 통해 해당 연구결과를 보완 및 검증하게 된다면 현장 적용성은 더욱 높아질 것으로 기대된다.

## References

- Bahemmat, R., Farrokhian Firouzi, M., & Khoshnood, H. (2010). Enhanced Pb removal from contaminated soil using citric acid. *Chemosphere*, 78(4), 495-498.
- Dermont, H., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafleche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 1-31.
- Johansson, P.-Å., & Lindgren, Å. (2020). Metals and trace elements in railway track bed materials. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(2), 1-14.
- 국가기술표준원. (2023). KS F 2104: 강열 감량법에 의한 흙의 유기물 함유량 시험방법. 국가기술표준원.
- Korean Agency for Technology and Standards. (2023). *KS F 2104: Test Method for Organic Matter Content of Soils by Ignition Loss*. Korean Agency for Technology and Standards.
- Means, J. L., Crerar, D. A., & Duguid, J. O. (1978). Migration of radioactive wastes: Radionuclide mobilization by complexing agents. *Science*, 200(4347), 1477-1481.
- 환경부. (2016). 제2차 토양보전 기본계획(2016-2025). 환경부.
- Ministry of Environment. (2016). 2nd Master Plan for Soil Conservation (2016-2025). Ministry of Environment.
- 국립환경과학원. (2017). 토양오염공정시험기준. 국립환경과학원고시 제2017-22호.
- National Institute of Environmental Research. (2017). Standard Methods for Soil Pollution. *NIER Notification No. 2017-22*.
- 농촌진흥청 농업과학기술원. (2000). 토양 및 식물체 분석법. 농업과학기술원.
- Rural Development Administration, National Institute of Agricultural Science and Technology. (2000). Methods of Soil and Plant Analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology.
- 농촌진흥청 국립농업과학원. (2010). 토양화학분석법. 국립농업과학원.
- Rural Development Administration, National Academy of Agricultural Science. (2010). Methods of Soil Chemical Analysis. National Academy of Agricultural Science.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
- Watts, R. J., & Dilly, S. E. (1996). Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 51(1-3), 209-224.