

(구)장항제련소 매입구역의 비소 오염도와 생물학적접근성을 반영한 위해성평가 및 정화수준 결정에 관한 연구

양 경¹ · 김영진² · 임진우¹ · 남경필^{1*}

¹서울대학교 건설환경공학부

²삼성물산주식회사 Civil 엔지니어링본부 물/환경팀

Determination of Human Health Risk Incorporated with Arsenic Bioaccessibility and Remediation Goals at the Former Janghang Smelter Site

Kyung Yang¹ · Young-Jin Kim² · Jinwoo Im¹ · Kyoungphile Nam^{1*}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

²Water/Environment Team, Civil Engineering Division, Samsung C&T Corporation

ABSTRACT

Metal concentrations in the former Janghang smelter area were determined and human health risk of arsenic (As) with bioaccessibility was investigated. Site investigation of the area within 1.5 km from the Janghang smelter showed the As concentrations of 4.8~169.8 mg/kg (avg. 37.8 mg/kg). For 85 samples out of 126 samples, As concentrations were higher than the Worrysome Level of the Korean Soil and Environment Conservation Act, and seven samples exceeded the Countermeasure Standard. Risk assessment for As incorporated with the bioaccessibility revealed that potential human health risk of the carcinogenic ($1.8\sim5.0 \times 10^{-5}$) was above the acceptable risk range ($10^{-5}\sim10^{-6}$) while the risk of the non-carcinogenic was not found. Remediation goals based on risk incorporated with bioaccessibility of As ranged from 10.8 to 20.0 mg/kg. Such difference in the remediation goals resulted from various bioaccessibility of As (i.e., between 8.7~66.3%) at the study site.

Key words : Former Janghang smelter, Arsenic, Bioaccessibility, Risk assessment

1. 서 론

제련소 주변에서는 원광석에 포함된 중금속의 제련 공정 중 굴뚝을 통한 비산, 공정 중 발생한 폐기물의 매립, 원광석 분진의 비산 등으로 인해 비소, 납, 카드뮴, 구리, 아연 등의 중금속 오염이 발생할 수 있다(Adriano, 2001). 이러한 중금속 중 비소는 미국의 National Priority List(NPL) sites의 오염물질 중, 발견 빈도, 독성, 인체로의 노출 가능성 등을 고려한 Agency for Toxic Substances & Disease Registry(ATSDR)의 Substance Priority List 중 1위를 차지하고 있고(ATSDR, 2014), U.S. Environmental Protection Agency(USEPA)와 World Health Organization(WHO)에 의해 인체발암물질로 확인

이 되어, 비소 오염토양에 대한 관리가 중요하다고 할 수 있다(USEPA, 2014; WHO, 2014).

토양 중 비소는 토양입자와 약하게 결합하고 있는 형태 (e.g., sulfate and phosphate extractable), 철/알루미늄/망간 산화물들과 결합한 형태, 유비철석(Arsenopyrite, FeAsS), 계관석(Realgar, AsS), 황화석(Orpiment, As₂S₃) 등과 같은 미네랄 형태 등으로 존재할 수 있고, 이처럼 다양한 비소의 존재형태는 사람이 섭취했을 때의 생물학적이용성에 영향을 미친다. USEPA(2012a)는 돼지, 원숭이, 쥐 등을 이용한 *in vivo* 실험을 통해 토양 중 비소의 생물학적이용성을 평가한 여러 연구사례들을 분석했는데, 생물학적이용성은 4.1~78%(평균 31%)로 매우 다양하게 나타났다. 이처럼 비소의 생물학적이용성은 비소의 오염

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

Received : 2014. 4. 15 Reviewed : 2014. 6. 27 Accepted : 2014. 6. 30

Discussion until : 2014. 10. 31

특성, 토양 특성 등에 따라 큰 차이를 보일 수 있으므로, 보다 정확하고 합리적인 위해성평가를 통한 비소 오염부지의 관리방안 마련을 위해 부지특이적인 생물학적이용성의 평가가 중요하다고 할 수 있다. USEPA에서도 이를 권장하고 있고(USEPA, 1989; USEPA, 2007; USEPA, 2012b), 제련소 주변 등 비소 오염부지에서 생물학적이용성을 분석하여 정화수준 결정에 활용한 여러 사례를 확인할 수 있다(Kelley et al., 2002). 하지만 국내에서는 현재까지 위해성평가에 근거하여 오염부지의 정화목표를 수립한 사례가 없고, 더구나 중금속의 생물학적이용성을 노출인자로 반영하여 위해성평가를 수행하거나 정화목표를 도출하는 시도는 없었다.

생물학적이용성은 동물을 이용한 *in vivo* 실험을 통해 구하는 것이 바람직하지만, 동물을 대상으로 실험을 수행하기에는 많은 시간과 비용이 필요하기 때문에, 인체의 위장의 조건을 모사한 Solubility/Bioavailability Research Consortium(SBRC) 방법(Kelley et al., 2002), Physiologically Based Extraction Test(PBET) 방법(Ruby et al., 1996), *In Vitro* Gastrointestinal(IVG) 방법(Rodriguez et al., 1999)등과 같은 다양한 *in vitro* bioaccessibility 실험 방법들이 개발되었다. 이러한 방법들을 통해 구한 생물학적접근성(*in vitro* bioaccessibility, IVBA)과 *in vivo* 실험을 통해 구한 상대적 생물학적이용성(relative bioavailability, RBA)은 상관성이 높은 것으로 연구되어, *in vitro* 실험을 이용해 토양 중 비소의 생물학적이용성을 간접적으로 예측할 수 있음이 확인되었다(Basta et al., 2007; Bradham et al., 2011; Brattin et al., 2013; Juhasz et al., 2009).

본 연구는 (구)장항제련소 주변 부지 중 매입구역의 관리대책 수립을 위한 사전 연구로서, 매입구역 중 일부 6개 구역을 선정하여 중금속 오염도를 분석하였다. 중금속 중 특히 오염도가 높은 것으로 나타난 비소에 대해 *in vitro* 실험으로 생물학적접근성을 분석하여 해당 부지에 대한 위해성평가를 수행하였고, 생물학적접근성과 위해도를 반영한 정화목표를 제안하여 각 구역별 정화필요구역을 산정하였다.

2. 연구 방법

2.1. 연구 대상 부지

(구)장항제련소 주변 1.5 km 이내 매입구역 중, 일부 6개 구역(OU(Operable Unit) 1~6)을 선정하여 중금속 오염도를 분석하였다. 각 구역의 면적은 22,500~26,000 m²,

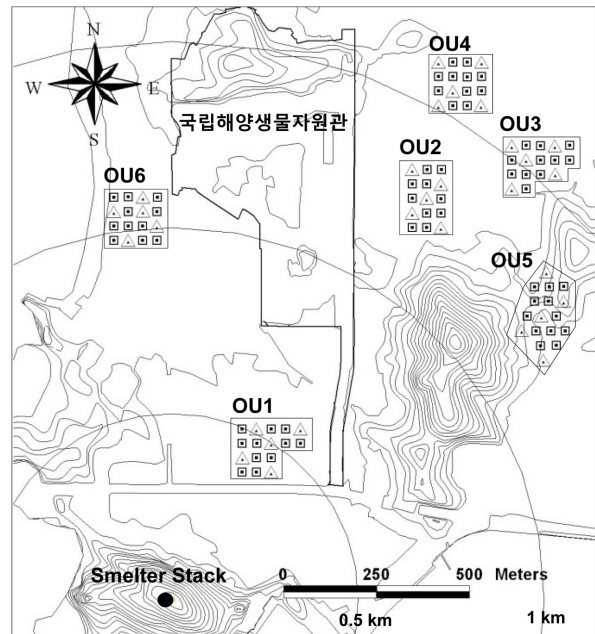


Fig. 1. Soil sampling points at the study site (Δ : surface and subsurface soil, analyzed for As, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Hg, Cr⁶⁺; \square : surface soil, analyzed for As, Pb, Cd).

6개 구역 면적의 합은 144,500 m²로, 매입구역 전체 면적 1,158,000 m²의 12.5%에 해당하는 면적이다. 각 구역의 위치는 Fig. 1에 나타났다. 각 구역의 토지이용용도는 OU1~OU4는 답, OU5는 전과 대지로 밭과 농가가 있으며, OU6는 임야로 송림산림욕장 내에 위치해 있다.

2.2. 시료 채취 및 분석

토양시료 채취 및 분석은 환경부(Korea Ministry of Environment)의 토양정밀조사지침(KMOE, 2010) 및 토양오염공정시험기준(KMOE, 2009)을 따라 수행하였다. 표토 시료(~15 cm)의 경우, 1,500 m² 당 5개의 표토 시료를 채취해서, 하나의 분석 시료로 하여, 구역당 15~17개의 분석 시료, 전체 96개의 분석 시료를 채취하였다. 심토 시료(15 cm~1 m)는 구역당 5개씩, 전체 30개의 시료를 채취하였다. 표토 96개 시료 중 30개 시료와 심토 30개 시료는 비소, 납, 카드뮴, 구리, 아연, 니켈, 수은, 6가크롬 등 8개 중금속의 농도를 분석했고, 나머지 표토 66개 시료에 대해서는 본 연구진의 예비조사 결과에 근거해 주요 오염물질로 생각되는 비소, 납, 카드뮴 등 3개 중금속에 대해서만 농도를 분석했다. 토양 중 중금속 분석은 서울대학교 농생명과학공동기기원에서 수행했고, 토양오염공정시험기준에 따라 왕수 추출법으로 추출한 후, 유도결합플라즈마발광광도기(Inductively Coupled Plasma Optical

Emission Spectrometer, ICP-OES)로 분석하였다.

비소의 생물학적접근성은 SBRC 방법(Kelley et al., 2002)을 따라 결정하였다. SBRC 방법은 현재 USEPA Region 8에서 생물학적접근성을 결정하기 위한 standard operating procedure(SOP)로 활용되고 있으며(USEPA Region 8, 2012), *in vivo* 실험을 통해 구한 RBA값을 가장 잘 예측할 수 있는 *in vitro* 실험 방법으로 알려진 바 있다(Juhasz et al., 2009). 자연건조 된 토양 중 입자 크기 150 μm 이하의 토양 1 g과 HCl을 이용해 pH 1.5 로 조절한 0.4 M glycine buffer 용액 100 mL을 HDPE bottle에 넣고, 37°C에서 1시간 동안 교반시킨 후, 상등액을 0.45 μm cellulose acetate 필터로 거른 후, ICP-OES 로 추출액 중 비소의 농도를 분석하였다.

2.3. 비소에 대한 위해성평가

매입구역 토양 중 비소에 대한 위해성평가는 토양오염 물질 위해성평가 지침(KMOE, 2011)의 기본값 및 방법을 준용하되, 일부 수정이 필요한 부분은 수정하여 적용하였다. 수정된 부분은 토양노출농도 결정 방법과 물질의 체내흡수계수(Gastrointestinal Absorption, ABS_{GI}) 관련 부분이다. 토양노출농도에 대해서 지침에서는 오염물질의 농도값들이 모두 정규분포를 보임을 가정하여, 95% Upper Confidence Limit(UCL)을 구해 토양노출농도로 사용하도록 하고 있다. 하지만 실제 오염분포는 로그정규분포, 특정 분포를 따르지 않는 경우 등 다양하고, 그 분포 특성에 따라 95% UCL값은 달라지므로, 농도값들의 분포 특성을 확인한 후, 그 특성에 맞는 방법을 사용해 토양노출 농도를 결정해야 한다. 본 연구에서는 USEPA의 ProUCL 4.1 프로그램(USEPA, 2011)을 사용하여 오염도 값들의 분포 특성을 확인한 후, 95% UCL을 산정하였다. 현행 지침에서 ABS_{GI}와 관련하여 두 가지 문제점이 발견되어 아래와 같이 수정하여 적용하였다. 첫째, 지침에서는 토양 섭취를 통한 위해도 산정 시, 체내흡수계수(ABS_{GI})를 반영하여 노출량을 계산하도록 하고 있는데, ABS_{GI}의 원래 목적은 섭취 독성값을 접촉 독성값으로 전환하기 위한 계수이므로 이를 사용하는 것은 적절하지 못하다. 위해성평가에 사용되는 발암 및 비발암 독성값(i.e., slope factor와 reference dose)은 대부분의 경우 평가대상 물질을 경구 투여하여 도출된 값이므로 독성값은 그 물질의 섭취량을 기준으로 하고 있다. 그러므로 토양 섭취를 통한 오염물질의 노출량 또한 섭취량 기준으로 도출되어야 한다. 이를 위하여 지침에서는 ABS_{GI}값을 적용하도록 하고 있으나, 올바르게 적용하는 방법은 토양을 섭취했을 때 오염

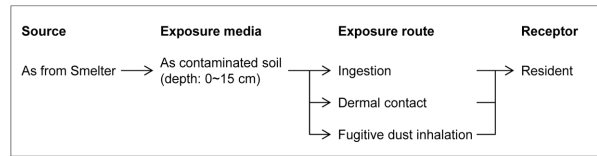


Fig. 2. Conceptual Site Model (CSM) for risk assessment at the study site.

물질이 위장관에서 흡수될 수 있는 형태로 떨어져 나오는 비율을 적용하는 것이고, 그 방법은 동물 경구 투여 실험을 통하여 해당 오염물질의 생물학적이용성(RBA)을 도출하는 것이다. 만약, 오염물질의 부지특이적인 RBA를 도출하지 않는다면, 그 이용성이 100%라고 가정하는 것이 일반적이며 이는 보수적인 노출량 평가이다. 또 다른 방법은 생물학적이용성을 예측할 수 있는 SBRC 방법과 같은 화학적 추출법을 이용하는 것이며(e.g. IVBA), 본 연구에서는 이 방법을 사용하였다. 둘째, 피부 접촉 위해도 산정 시 ABS_{GI}가 사용되어야 하는데(현행 지침도 동일함), ABS_{GI}는 오염물질 별로 상이하며, 그 값이 0.5 이상일 경우에는 보수적인 평가를 위해 1로 적용하고, 그보다 작을 경우에만 실제 ABS_{GI} 값을 적용하는 것을 원칙으로 하고 있다(USEPA, 2004). 비소의 ABS_{GI}는 0.95이므로 본 연구에서는 비소의 ABS_{GI}를 1로 적용하여 피부 접촉에 의한 위해도를 산정하였다.

매입구역의 향후 토지이용계획은 아직 결정되지 않았으나 보수적인 평가를 위해 주거지역으로 가정했다. 본 연구에서는 다음 Fig. 2의 Conceptual Site Model(CSM)과 같이 토양 섭취, 접촉 및 비산먼지 흡입 등의 직접적인 노출경로만 가정하였다. 과거 해당 지역에 대한 한국환경공단(Korea Environmental Corporation)의 정밀조사에서 지하수에서의 비소 오염은 발견되지 않아(KECO, 2008), 지하수를 통한 노출경로는 제외하였다. 각 노출경로 별 노출량 산정식은 다음 식 (1), (2), (3)과 같고, 노출량 산정에 필요한 인자들은 Table 1에 제시되어 있다. 노출계수 및 독성값은 위해성평가 지침(KMOE, 2011)을 참조하였다.

$$\text{Soil ingestion: Average Daily Dose} = [C_s \times CR_s \times IVBA \times EF \times ED \times CF] / [BW \times AT] \tag{1}$$

$$\text{Dermal contact: Average Daily Dose} = [C_s \times AF \times ABS_D \times SA \times EF \times ED \times CF] / [BW \times AT] \tag{2}$$

$$\text{Fugitive dust Inhalation: Average Daily Exposure} = [C_s \times TSP \times frs \times Fr \times EF \times ED \times CF] / [AT] \tag{3}$$

각 구역별 생물학적접근성(IVBA)은 토양섭취량(CR_s),

Table 1. Exposure factors and toxicity values used for risk assessment in this study

		Parameters	Values	Units
Exposure factors	EF	Exposure frequency	350	days/year
	ED	Exposure duration (adult)	25	years
		Exposure duration (child)	6	
	AT	Averaging time	28,689 (78.6 years)	days
	BW	Body weight (adult)	62.8	kg
		Body weight (child)	16.8	
	CR _s	Soil ingestion rate (adult)	50	mg/kg
		Soil ingestion rate (child)	118	
	IVBA	<i>In vitro</i> bioaccessibility	OU specific	%
	SA	Soil exposure skin surface area (adult)	4,271	cm ²
		Soil exposure skin surface area (child)	1,828	
	AF	Soil skin adherence factor (adult)	0.07	mg/cm ²
		Soil skin adherence factor (adult)	0.2	
	ABS _{inh}	Relative sorption factor for soil inhalation	1	-
	TSP	Amount of suspended particles in air	0.07	mg/m ³
frs	Fraction soil particles in air	0.5	-	
Fr	Retention factor soil in lungs	0.75	-	
Toxicity values	SF	Slope factor	1.5	(mg/kg-day) ⁻¹
	IUR	Inhalation Unit Risk	0.0043	(g/m ³) ⁻¹
	RfD	Reference Dose	0.0003	mg/kg-day
Chemical Property	ABS _D	Dermal absorption factor (arsenic)	0.03	-

노출빈도(EF), 노출기간(ED) 등과 같이 노출계수의 개념으로 식 (1)과 같이 위해도 산정에 반영하였다. 이러한 노출계수들은 오염물질에의 노출을 과소평가하지 않기 위해 상위 90%값과 같은 보수적인 값을 사용하는 것이 일반적인데(USEPA, 1992), 본 연구에서도 각 구역 내 생물학적 접근성값들의 상위 90%값을 구역의 대표 생물학적접근성값으로 사용하였다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1. 매입구역의 중금속 오염도

조사된 중금속 오염도 분포는 다음 Table 2와 같다. 비소, 납, 구리의 최대 오염도는 각 169.8, 932.8, 255.1 mg/kg으로, 비소와 납은 토양환경보전법의 1지역 토양오염대책기준을 넘었고, 구리는 토양오염우려기준을 넘는 수준이었다. 카드뮴, 아연, 니켈, 수은의 표토 및 심토의 평균 농도는 자연배경농도를 약간 넘는 수준으로 나타났으며(Adriano, 2001; KMOE, 2011), 6가크롬은 모든 시료에서 검출되지 않았다. 표토와 심토의 농도를 비교했을 때, 비소를 비롯한 대부분의 중금속에서 표토의 농도가 심토에 비해 물질별로 평균 1.2~2.8배 정도 높았는데(수은

은 제외), 이는 해당 지역에서의 중금속 오염이 주로 제련소로부터 비산된 중금속이 지표면에 낙하하여 발생하였기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3에 토양환경보전법의 토양오염우려기준 및 대책기준 초과 시료 수를 나타냈다. OU1~5는 현재 토지이용도가 담, 전, 대지로 토양오염우려기준 및 대책기준 중 1지역 기준을, OU6은 임야로 2지역 기준을 적용하였다. 표토의 비소는 전체 96개 시료 중, 78개가 우려기준을, 3개가 대책기준을 초과했고, 납과 구리는 각 4개, 1개 시료가 우려기준을 초과했다. 심토에서는 30개 시료 중, 7개 시료가 비소 우려기준을 초과했다. 대부분의 시료에서 비소가 우려기준 또는 대책기준을 초과해, 매입구역의 전반적인 비소 오염 분포가 확인되었다. 비소 외에 다른 중금속들의 오염은 비소에 비해 심각하지 않았는데, 기준을 초과한 납과 구리의 경우 기준 초과 빈도가 비소에 비해 매우 낮았다. 또한 납과 구리 오염이 발견된 지점이 비소의 오염지역과 겹쳐, 국내에서 비소 오염토양에 많이 적용되는 산을 이용한 토양 세척 등의 정화공법 적용 시, 납과 구리도 같이 처리될 것으로 예상되어(Dermont et al., 2008), 이후 본 연구는 비소의 생물학적접근성만을 대상으로 하였다. 심토의 비소 오염의 경우도, 표토에 비해

Table 2. Concentrations of heavy metals at the study site and Korean soil regulatory levels (mg/kg)

Metals	Surface soil (0~15 cm)			Subsurface soil (15 cm~1 m)			Worrisome Levels (Region 1)	Countermeasure Standards (Region 1)	Background concentrations ¹⁾
	Min	Average	Max	Min	Average	Max			
As	9.8	42.7	169.8	4.8	21.9	52.4	25	75	6.83
Pb	22.0	127.8	932.8	10.8	46.0	118.9	200	600	18.4
Cd	0.3	0.7	2.1	0.2	0.6	1.0	4	12	0.3
Cu	19.9	79.4	255.1	8.8	34.1	112.5	150	450	15.3
Zn	25.3	72.4	256.2	23.1	47.8	98.3	300	900	54.3
Ni	7.4	21.6	47.1	6.3	18.2	46.6	100	300	17.7
Hg	ND	0.1	0.3	0.0	0.6	2.0	4	12	0.07(0.02-0.25) ²⁾
Cr ⁶⁺	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	15	-

1) KMOE (2011)
2) Adriano (2001)

Table 3. Numbers of soil samples exceeding the Korean regulatory levels at the study site

Depth	Heavy metals	Region 1 standards	Numbers of soil samples exceeding regulatory level							Region 2 standards	Note
			Total	Region 1				Region 2			
				OU1	OU2	OU3	OU4	OU5	OU6		
		Number of samples	96	16	15	16	16	17	16	-	-
Surface soil (0~15 cm)	As	Exceeding Worrisome Level (25 mg/kg)	78	13	15	14	10	17	9	50 mg/kg	Total 96 samples
		Exceeding Countermeasure Standard (75 mg/kg)	3	-	-	-	-	3	150 mg/kg		
	Pb	Exceeding Worrisome Level (200 mg/kg)	4	2	-	-	-	2	400 mg/kg		
	Cu	Exceeding Worrisome Level (150 mg/kg)	1	-	-	-	1	-	500 mg/kg	Total 30 samples	
Subsurface soil (15 cm~1 m)	As	Exceeding Worrisome Level (25 mg/kg)	7	3	-	-	3	1	50 mg/kg		

오염도와 기준 초과 빈도가 낮고, 현재 가능한 노출경로가 존재하지 않아 심토의 오염에 대해서는 더 이상 다루지 않았다. 다음 Fig. 3과 Table 4에 표토에서의 비소 농도를 나타냈다. OU6의 비소 농도는 14.3~169.8 mg/kg(평균 85.9 mg/kg) 수준으로, OU1~5에서의 비소 농도(9.8~52.8 mg/kg, 평균 34.1 mg/kg)보다 평균 2.5배 가량 높았다. OU6을 제외한 OU1~5의 구역별 평균 농도는 26.5~39 mg/kg으로 상대적으로 비슷한 분포를 보였다.

한편, 송림산림욕장에 위치하고 있는 OU6은 다른 구역들과는 상이한 비소오염 특성을 갖고 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 다른 구역들에 비해 비소 농도가 높을 뿐만 아니라(평균 2.5배 높음), 구역 내에서도 비소의 오염도가 다름이 확인 되었다. OU6 내에서 소나무 및 기타 수목으로 우거져 사람의 출입이 어려운 지점들과 산책로 등 사람들이 접근 가능한 지점들의 비소 평균농도는 각각

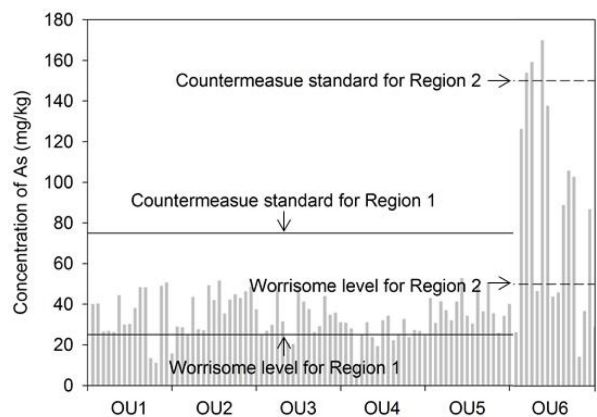


Fig. 3. Concentrations of arsenic of the surface soil at the study site and Korean soil regulatory levels.

125.7, 34.7 mg/kg으로 3.6배 가량 차이가 났다. 이러한 차이는 산책로 등 사람들의 접근이 가능한 지점들은 지속

Table 4. Concentrations of total and bioaccessible arsenic and bioaccessibilities

Operable Unit	Total As ¹⁾ (mg/kg)			Bioaccessible As ²⁾ (mg/kg)			Bioaccessibility ³⁾ (%)		
	Min	Average	Max	Min	Average	Max	Min	Average	Max
OU1	11.2	33.7	50.6	3.5	5.9	9.0	10.3	19.7	44.3
OU2	25.2	39.0	51.6	2.2	11.7	18.2	8.7	30.0	52.8
OU3	20.4	33.6	49.2	3.6	9.8	19.8	12.3	29.2	52.6
OU4	9.8	26.5	34.3	6.5	14.4	21.6	44.6	55.1	66.3
OU5	25.1	37.7	52.8	3.5	7.0	10.5	10.4	19.2	32.7
OU6	14.4	85.9	169.8	4.3	20.1	44.6	17.3	23.5	30.5

1) *Aqua regia* extractable As

2) SBRC extractable As

3) Bioaccessibility (%) = (Bioaccessible As / Total As) × 100

적인 교란에 의해 지표면의 비소가 다른 지역으로 이동하여 농도가 낮아지고, 소나무가 우거져 접근이 어려운 지점들에서는 교란이 발생할 가능성이 낮아 비소 농도가 그대로 유지되어 발생한 것으로 생각되며, 또한 산림욕장 내 산책로 및 놀이터 등 조성 시 굴착, 외부 토양의 반입 등의 이유일 가능성도 있다.

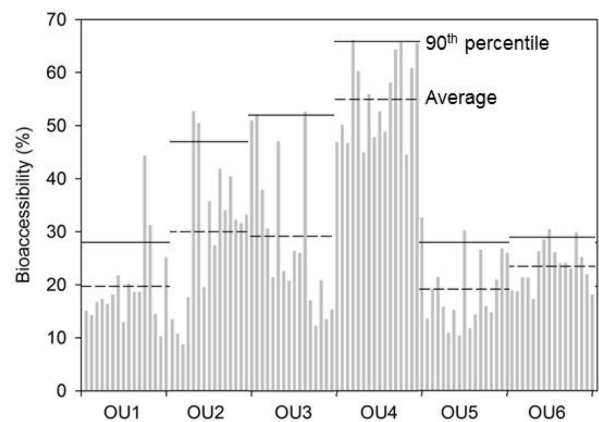
3.2. 비소의 생물학적접근성

생물학적접근성을 분석하기 위한 방법인 SBRC (Solubility/Bioavailability Research Consortium) 방법으로 추출되는 비소 농도와 생물학적접근성 분석 결과를 Table 4와 Fig. 4에 나타냈다. 생물학적접근성값은 SBRC로 추출되는 비소와 왕수로 추출되는 전체 비소의 비율로 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

Bioaccessibility (%) =

$$\frac{\text{SBRC extractable As (mg/kg)}}{\text{Aqua regia extractable As (mg/kg)}} \times 100 \quad (4)$$

분석 대상 96개 시료의 SBRC 방법으로 추출되는 비소 농도는 2.2~44.6 mg/kg, SBRC 방법으로 추출되는 비소의 비율(생물학적접근성)은 8.7~66.3%(평균 29.3%)로 나타났다. 연구 대상 부지는 동일한 비소 오염원(제련소 굴뚝으로부터 배출되는 As₂O₃ 및 원광석의 비산, 폐기물의 매립 등)에 의해 오염되었을 것으로 추정되나, 부지 내에서 비소의 생물학적접근성은 매우 다르게 나타났다. 본 연구에서 분석된 (구)장항제련소 부지에서의 비소의 생물학적접근성값의 범위는 USEPA(2012a)의 조사 결과와도 유사하다. USEPA에서는 비소의 생물학적이용성을 분석한 16개 연구 사례들을 조사했는데, 제련소 주변 부지에서의 비소의 생물학적이용성은 4.1~78%(평균 31%)로 본 연구 결과와 유사했다. 그리고 부지특이적인 비소의 생물학적이

**Fig. 4.** Bioaccessibilities of arsenic of the surface soil at the study site.

용성을 분석하도록 권하고 있으나, 가능하지 않을 경우에는 기본적으로 60%(수집된 자료의 상위 95% 값)를 적용하도록 하고 있다.

SBRC 방법으로 추출되는 구역별 평균 비소 농도는 5.9~20.1 mg/kg, 생물학적접근성은 구역별 평균 19.2~55.1% 수준으로, 왕수로 추출되는 비소 농도의 구역별 차이(구역별 평균 26.5~39 mg/kg)에 비해 상대적으로 큰 차이를 보였다. 왕수 추출법은 105°C의 고온에서 강산인 HNO₃와 HCl를 이용하여 토양입자를 용해시켜 대부분의 비소를 추출하는 방법인 반면, SBRC 방법은 37°C에서 pH 1.5인 glycine buffer 용액으로 위에서 토양으로부터 탈착될 수 있는(즉, 생물학적으로 접근가능한) 비소만 추출하는 방법이므로 두 방법으로 추출되는 비소의 농도의 차이가 발생한다. 구역별 생물학적접근성값의 상위 90% 값과 평균값을 Fig. 4에 나타냈는데, 각 구역에서 상위 90% 값이 구역 내에서 일부 높은 값을 제외한 대부분의 값을 포함하여, 각 구역의 대푯값으로의 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. 비소에 대한 위해성평가

위해성평가에 사용된 각 구역의 비소의 95% UCL, 생물학적접근성, 생물학적접근성이 반영된 노출농도 및 위해성평가 결과를 Table 5에 나타냈다. 각 구역에서 비소의 오염도 분포는 모두 정규분포를 따르는 것으로 나타났고, 95% UCL은 구역별로 39.5~108.9 mg/kg이었다. 생물학적접근성값은 각 구역의 상위 90% 값을 사용했고, 구역별로 28.2~65.8%이었다. 생물학적접근성이 반영된 노출농도는 구역별로 11.1~31.8 mg/kg이었다. 생물학적접근성을 반영하지 않았을 때의 발암위해도는 각 3.5×10^{-5} ~ 1.3×10^{-4} , 비발암위해도는 0.7~2.7 수준으로 나타났다. 발암위해도는 모든 구역에서 허용 가능한 위험도 수준(10^{-5} ~ 10^{-6})을 초과했으며, 비발암위해도는 OU2, OU5, OU6에서 1을 초과했다. 비소의 생물학적접근성을 반영했을 때의 발암위해도는 1.8 ~ 5.0×10^{-5} , 비발암위해도는 0.3~0.9 수준으로 나타났다. 생물학적접근성이 반영된 발암위해도는 생물학적접근성이 반영되지 않았을 때에 비해 구역별로 29.5~62% 감소했다. 생물학적접근성이 65.8%로 가장 높은 OU4에서는 발암위해도가 29.5% 감소했고, 생물학적접근성이 28.2%로 가장 낮은 OU1과 OU5에서는 발암위해도가 62% 가량 감소했다. 그러나 구역별 생물학적접근성을 반영하더라도 모든 구역에서 발암위해도가 허용 가능한 수준을 초과했으며, 비발암위해도는 모든 구역에서 1 이하였다.

3.4. 위해도와 생물학적접근성을 반영한 정화목표 및 정화구역

각 구역별로 위해도와 생물학적접근성을 반영한 정화목표를 결정하였고, 결정된 정화목표에 따른 정화필요구역을 산정하였다. 앞선 위해성평가와 동일한 조건으로 주거지역에서 토양 섭취, 접촉 및 비산먼지 흡입을 통한 비소로 인한 발암위해도가 10^{-5} 가 되는 토양 내 비소 농도를 구역별로 제안하였다(Table 6). 비소의 생물학적접근성을 100%로 가정했을 경우(구역별 생물학적접근성이 반영되지 않은 경우)에는 정화목표가 7.6 mg/kg으로 산정되었는데, 이 값은 우리나라 비소 배경농도인 6.83 mg/kg과 유사한 값이다. 구역별 생물학적접근성이 반영된 경우에는 10.8~20 mg/kg의 정화목표가 산정되었다. 생물학적접근성이 65.8%로 가장 높은 OU4에서 가장 낮은 10.8 mg/kg의 정화목표가 산정되었고, 생물학적접근성이 28.2%로 가장 낮은 OU1과 OU5에서 가장 높은 20 mg/kg의 정화목표가 산정되었다. 산정된 정화목표는 현재 우리나라에서 정화기준으로 사용되고 있는 1지역 우려기준인 25 mg/kg보다 모두 낮았는데, 이는 우려기준 대신 본 연구에서 산정된 정화목표를 적용할 경우, 해당 지역의 수용체가 보다 더 안전한 수준으로 보호될 수 있음을 의미한다. 송림산 림용장이 위치한 OU6의 경우, 주거지역이 아닌 상업 및 산업지역 등을 가정하여 정화목표를 산정할 경우, 생물학적접근성이 반영되었을 때, 현재 OU6의 비소 최고 농도 수준인 169.8 mg/kg의 정화목표가 산정되어, 현재 오염농

Table 5. Exposure concentrations of arsenic and carcinogenic and non-carcinogenic risks

	Soil As concentration ¹⁾ (mg/kg)	Bioaccessibility of As ²⁾ (%)	Exposure concentrations of As ³⁾ (mg/kg)	Carcinogenic risk		Non-carcinogenic risk	
				Without IVBA	With IVBA	without IVBA	with IVBA
OU1	39.5	28.2	11.1	4.8E-05	1.8E-05	0.97	0.33
OU2	43.2	47.1	20.3	5.2E-05	2.8E-05	1.06	0.55
OU3	37.5	51.5	19.3	4.5E-05	2.6E-05	0.92	0.51
OU4	29.2	65.8	19.2	3.5E-05	2.5E-05	0.72	0.49
OU5	41.1	28.2	11.6	4.9E-05	1.9E-05	1.01	0.35
OU6	108.9	29.2	31.8	1.3E-04	5.0E-05	2.67	0.94

1) 95% UCL of As

2) 90% percentile value

3) Exposure concentration of As = Soil As concentration × Bioaccessibility of As

Table 6. Estimated risk-based remediation goals (target carcinogenic risk: 10^{-5}) without and with *in vitro* bioaccessibility of each OU (mg/kg)

Risk-based remediation goal (without IVBA)	Risk-based remediation goals (with OU-specific IVBA)					
	OU1	OU2	OU3	OU4	OU5	OU6
7.6	20.0	14.0	13.1	10.8	20.0	19.6

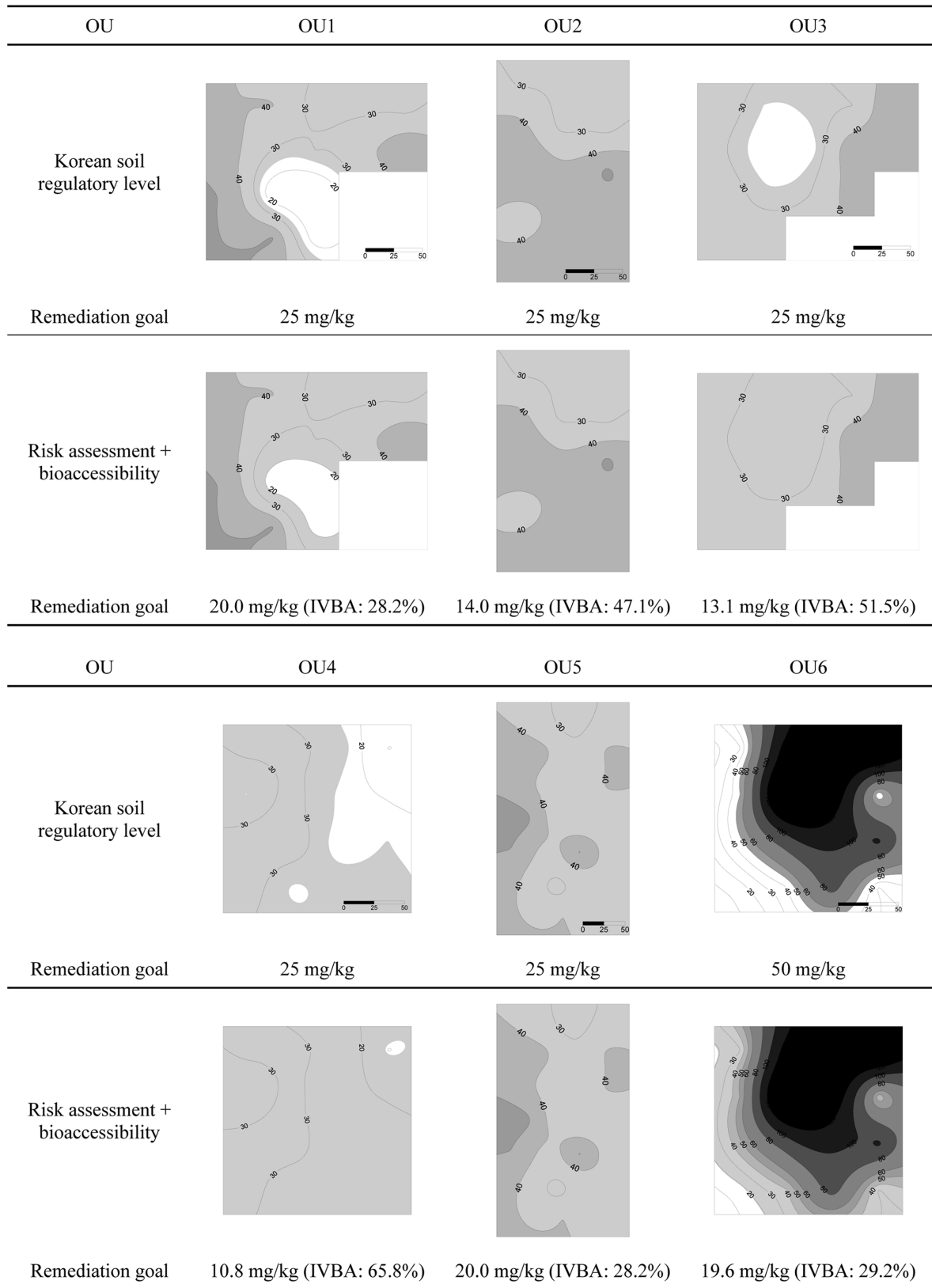


Fig. 5. Estimated remediation areas by Korean soil regulatory levels and remediation goals based on risk (target carcinogenic risk: 10^{-5}) with *in vitro* bioaccessibility of each OU (Gray shaded area is the area to be remediated.).

Table 7. Areas to be remediated of each OU based on the Korean soil regulatory levels and *in vitro* bioaccessibility incorporated risk-based remediation goals

		OU1	OU2	OU3	OU4	OU5	OU6	Total
Total area (m ²)		24,000	22,500	24,000	24,000	26,000	24,000	144,500
Remediation area (m ²)	Korean soil regulatory level ¹⁾	19,692	22,500	20,632	13,350	26,000	17,691	119,865
	Risk-based remediation goal (with IVBA)	20,520	22,500	24,000	22,983	26,000	23,000	139,003

1) Worrysome Level (25 mg/kg for OU1-5; 50 mg/kg for OU6)

도가 시급한 위해성을 나타내지는 않았다.

위해도와 생물학적접근성에 기반한 구역별 정화목표에 따라 정화가 필요한 범위를 산정하였다. 토양 중 비소 농도가 정화목표보다 높은 부분을 정화가 필요한 면적으로 간주하여, Surfer 10 프로그램(Golden Software, USA)을 이용하여 각 구역별로 정화구역과 면적을 결정하였다. 현재 우리나라에서 정화기준으로 사용되고 있는 비소의 우려기준(1지역: 25 mg/kg, 2지역: 50 mg/kg)에 따른 정화구역과 각 구역별 비소의 생물학적접근성이 반영된 위해도에 기반한 정화구역 및 정화면적을 산정하였다(Fig. 5, Table 7). 본 연구에서 조사한 전체 면적은 총 144,500 m²인데, 현재 우리나라 우려기준에 따른 정화면적은 119,865 m²으로 전체 조사면적의 83.0%를 차지했다. 본 연구에서 제시된 위해도와 비소의 생물학적접근성에 기반한 구역별 정화목표에 따른 정화면적은 139,003 m²(전체 조사면적의 96.2%)로, 우려기준에 따른 정화면적보다 13.2%의 면적이 더 정화가 필요한 것으로 나타났다. 정화대상 면적의 증가는, 연구대상 부지에서 목표발암위해도 10⁻⁵에 근거한 각 구역별 오염도 판정기준(i.e., OU1 20 mg/kg, OU2 14 mg/kg ...)이 현행 규제기준(1지역 25 mg/kg, 2지역 50 mg/kg)보다 더 낮기 때문이다. 그러나 위해도에 기반한 정화 시, 현행 기준에 따른 경우와 비교하여 항상 정화범위가 증가한다고 볼 수는 없다. 예를 들어, 오염된 비소의 존재형태가 광물화적인 특성을 가진다면 생물학적접근성이 아주 낮을 것이며, 이런 경우라면 정화면적이 감소할 수도 있다. 또한, 본 연구는 주거지로 재개발되는 것을 가정하여 평가한 결과이지만, OU6과 같은 송림지역의 경우 그 용도가 유지된다면 목표위해도를 만족시키는 토양 내 비소의 허용농도가 달라지며 따라서 정화대상 구역이 변경될 것이다.

4. 결 론

(구)장항제련소 주변 부지 매입구역 중 일부 구역에 대해

중금속 오염도 조사를 수행하여, 대부분의 시료에서 우려기준 또는 일부 대책기준을 초과한 비소에 대해 생물학적 접근성을 분석하고, 위해성평가를 수행했다. 임야인 OU6을 제외한 나머지 구역들의 왕수로 분석한 비소 농도는 구역별 평균 26.5~39 mg/kg, 생물학적접근성은 구역별 평균 19.2~55.1%로, 비소 농도는 상대적으로 비슷한 반면, 생물학적접근성은 구역별로 큰 차이를 보였다. 이는 생물학적 접근성은 왕수로 추출되는 전함량 농도와는 관계가 없는 값으로, 생물학적접근성을 반영한 오염부지 관리를 위해서는 생물학적접근성의 추가적인 분석이 수행되어야 함을 의미한다. 연구대상부지에 대해 위해성평가를 수행한 결과, 생물학적접근성이 반영되지 않았을 때는 6개 구역의 발암위해도는 3.5×10^{-5} ~ 1.3×10^{-4} 수준으로 나타났으며, 구역별 생물학적접근성이 반영되었을 때는 29.5~62.0%가 감소했으나, 발암위해도는 1.8 ~ 5.0×10^{-5} 수준으로 나타나, 여전히 허용 가능한 수준을 넘었다. 위해도와 생물학적접근성에 기반한 정화목표는 구역별로 10.8~20 mg/kg로 산정되어, 기존의 1지역 우려기준인 25 mg/kg에 비해 낮아, 보다 안전한 정화가 가능할 것으로 보인다. 본 연구 결과에 비춰 볼 때, 매입구역에 대한 정밀조사 결과에 따른 구역별 정화전략 수립이 필요한 것으로 생각된다. 특히, 송림산림욕장에 위치한 OU6과 같이 비소 오염도가 높고 수목으로 우거져 굴착 후 세척 등의 적극적인 정화 공법의 적용이 어려운 지역의 경우, 토양오염물질의 제거뿐만 아니라 환경보전의 측면에서 볼 때 주변 환경을 훼손하지 않으면서 토양 중 비소의 이용성을 저감시키거나 제거하고, 수용체와의 접근을 차단하는 등의 조치도 고려해볼 만 하다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수 오염방지 기술개발사업”과 “폐자원에너지화 전문인력 양성사업”의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 서울대학교 건설환경종합연구소의 기술적 지원에도 감사 드립니다.

References

- Adriano, D.C., 2001, Trace Elements in the Terrestrial Environment, 2nd ed, Springer-Verlag, New York, NY, USA, 255 p.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry), 2014, Priority List of Hazardous Substances, available at <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>.
- Basta, N.T., Foster, J.N., Dayton, E.A., Rodriguez, R.R., and Casteel, S.W., 2007, The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **42**(9), 1275-1281.
- Bradham, K.D., Scheckel, K.G., Nelson, C.M., Seales, P.E., Lee, G.E., Hughes, M.F., Miller, B.W., Yeow, A., Gilmore, T., Serda, S.M., Harper, S., and Thomas, D.J., 2011, Relative bioavailability and bioaccessibility and speciation of arsenic in contaminated soils, *Environ. Health Perspect.*, **119**(11), 1629-1634.
- Brattin, W., Drexler, J., Lowney, Y., Griffin, S., Diamond, G., and Woodbury, L., 2013, An in vitro method for estimation of arsenic relative bioavailability in soil, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, **76**(7), 458-478.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, **152**(1), 1-31.
- Juhasz, A.L., Weber, J., Smith, E., Naidu, R., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., and Sansom, L., 2009, Assessment of four commonly employed in vitro arsenic bioaccessibility assays for predicting in vivo relative arsenic bioavailability in contaminated Soils, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(24), 9487-9494.
- KECO (Korea Environment Corporation), 2008, Detailed Soil Survey Report for Former Janahang Smelter Area.
- Kelley, M.E., Brauning, S., Schoof, R., and Ruby, M., 2002, Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil, Battelle Press, Columbus, OH, USA, 75-85 p.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2009, Official Test Methods of Soil Quality, 2009-255.
- KMOE, 2010, Detailed Soil Survey Guidance, 2010-104.
- KMOE, 2011, Soil Contaminant Risk Assessment Guidance, 2011-139.
- Rodriguez, R.R., Basta, N.T., Casteel, S.W., and Pace, L.W., 1999, An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(4), 642-649.
- Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., and Sellstone, C.M., 1996, Estimation of lead and arsenic bioavailability using a Physiologically Based Extraction Test, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(2), 422-430.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1989, Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A), Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, USA, EPA/540/1-89/002.
- USEPA, 1992, Guidelines for Exposure Assessment, Risk Assessment Forum, Washington, DC, USA, EPA/600/Z-92/001.
- USEPA, 2004, Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment), Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC, USA, EPA/540/R/99/005.
- USEPA, 2007, Guidance for Evaluating the Oral Bioavailability of Metals in Soils for Use in Human Health Risk Assessment, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC, USA, OSWER 9285.7-80.
- USEPA, 2011, ProUCL 4.1 software, available at <http://www.epa.gov/osp/hstl/tsc/software.htm>.
- USEPA, 2012a, Compilation and Review of Data on Relative Bioavailability of Arsenic in Soil, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC, USA, OSWER 9200.1-113.
- USEPA, 2012b, Recommendations for Default Value for Relative Bioavailability of Arsenic in Soil, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC, USA, OSWER 9200.1-113.
- USEPA, 2014, Integrated Risk Information System (IRIS), available at <http://www.epa.gov/iris/>.
- USEPA Region 8, 2012, Standard Operating Procedure, In Vitro Bioaccessibility (IVBA) Procedure for Arsenic.
- WHO (World Health Organization), 2014, Agents Classified by the IARC Monographs, available at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>.