J. Soil Groundwater Environ. Vol. 23(2), p. 23~29, 2018

잔류 불산에 의한 모델 지질토양시료의 광물 용해 및 비소 용출 특성

전필용¹·문희선^{1,4}*·신도연^{2,5}·현성필^{3,4}

'한국지질자원연구원 지질환경연구본부 지하수생태연구센터 '한국지질자원연구원 광물자원본부 자원회수연구센터 '한국지질자원연구원 전략연구본부 방사성폐기물연구단 '과학기술연합대학원대학교 광물지하수자원학과 '과학기술연합대학교대학원 자원순환학과

Impact of Residual Hydrofluoric Acid on Leaching of Minerals and Arsenic from Different Types of Geological Media

Pilyong Jeon¹ · Hee Sun Moon^{1,4}* · Doyun Shin^{2,5} · Sung Pil Hyun^{3,4}

¹Groundwater and Ecohydrology Research Center, Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources ²Resource Recovery Research Center, Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

³Center for HLW Geological Disposal, Climate Change Mitigation and Sustainability Division,

TILW Geological Disposal, Climale Change Mulgalion and Susialidolity Di

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

⁴Department of Mineral and Groundwater Resources, Korea University of Science and Technology ⁵Department of Resource Recycling, Korea University of Science and Technology

ABSTRACT

This study explored secondary effects of the residual hydrofluoric acid (HF) after a hypothetical acid spill accident by investigating the long-term dissolution of minerals and leaching of pre-existing arsenic (As) from two soil samples (i.e., KBS and KBM) through batch and column experiments. An increase in the HF concentration in both soil samples resulted in a dramatic increase in the release of major cations, especially Si. However, the amounts of mineral dissolved were dependent on the soil type and mineral characteristics. Compared to the KBM soil, relatively more Ca, Mg and Si were dissolved from the KBS soil. The column experiment showed that the long-term dissolution rates of the minerals are closely associated with the acid buffering capacity of the two soils. The KBM soil had relatively higher effluent pH values compared to the KBS soil. Also, more As was leached from the KBM soil, with a more amorphous hydrous oxide-bound As fraction. These results suggest that the potential of heavy metal leaching by the residual acid after an acid spill will be influenced by heavy metal speciation and mineral structure in the affected soil.

Key words : Chemical spill accident, Hydrofluoric acid, Mineral dissolution, Arsenic, Residual acid

1. 서 론

최근 지속적인 화학산업의 성장과 유해화학물질 취급 작업장의 증가에 따라 화학물질 취급량도 매년 증가 하고 있다(Shin et al., 2014). 지속적인 화학산업의 성장에 따 라 취급시설의 노후화와 안전설비의 관리 미흡, 취급자 부 주의 등으로 인해 최근 유해화학물질의 누출 사고가 빈번 하게 발생하여 인명사고 및 환경피해를 야기시켜 국가경 제적 손실은 물론 사회적 혼란을 초래하고 있다(Kim et al., 2015; Jeong and Baik, 2014). 유해화학물질누출 사 고의 유형은 크게 누출된 화학오염물질의 대기확산, 화재 혹은 폭발, 그리고 토양 중으로의 누출 등으로 나누어볼 수 있다(Shin et al. 2014). 2012년 우리나라 구미산업단 지 내 화학공장에서 약 8톤의 무수불산(anhydrous

*Corresponding author:hmoon@kigam.re.kr

Received : 2018. 3. 20 Reviewed : 2018. 3. 28 Accepted : 2018. 4. 18

Discussion until: 2018. 6. 30

hydrofluoric acid)이 탱크로리에서 공장 저장탱크로 옮기 던 중 무수불산이 누출되어 근로자 5명이 사망하였고, 18 명의 부상자가 발생하였다. 누출된 불산이 대기 중으로 확 산되어 각종 농작물 피해와 지역민의 두통, 구토, 피부발 진 등의 건강 이상증세를 보이는 등의 사회문제가 발생했 었다(Na et al., 2013; Koh et al., 2014, Park, 2013; Lim and lee, 2012).

불산은 불화수소의 수용액으로 19.5°C에서 가스상인 불 화수소의 형태로 상 변화를 하며 대기 중으로 빠르게 퍼 지는 특성을 가지고 있으며, 대기중의 수분과 반응 시 흰 색의 흄(fume)을 발생한다. 가스상 불화수소는 호흡기나 눈에 노출되었을 시 자극증상이 생길 수 있고, 심할 경우 상기도에 출혈성의 궤양 및 폐수종 등의 증상을 나타낼 수 있으며, 액상의 불화수소는 피부에 접촉 시 심한 화상 을 일으킬 수 있다(An et al., 2015; Na et al., 2013). 2011년 현재 국내에서는 연간 6700여톤의 불산이 수송되 고 있으며, 이는 267가지의 독성유해물질 중 17번째에 해 당하는 많은 양이다(An et al., 2015).

한편, 토양으로 누출된 불산은 사고직후의 응급대응 후 에도 강우 등에 비가역적으로 물에 잘 용해되어 지표로 침투하여 주변 지질환경에 대한 직접적인 피해뿐만 아니 라 누출사고 후 환경 내에 잔류하는 불산은 인근의 하천 및 지하수, 저수지 등으로 이동 확산되어 2차 환경 피해 를 야기 할 수도 있다. 특히, 지질환경으로 유입된 잔류 불산은 지질환경 내 존재하는 광물 및 중금속들을 용해시 킬 수 있으며, 불산으로부터 해리된 불소 이온은 토양 및 지하수에 존재하는 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca) 등의 양이온들과 안정한 화합물을 형성하기도 한다(An et al, 2015; Barrow and Ellis, 1986).

그러나, 이러한 산 누출 사고 후 잔류 불산의 거동이 토양 지하수 지화학적 특성에 미치는 영향 및 2차 환경오 염 유발 잠재성에 대한 이해는 아직도 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구는 불산 누출 사고 후, 잔류 불산이 토양 및 지하수 환경으로 이동하면서 모델 지질시료와 반응하 여 나타나는 지화학적 특성 변화, 특히 토양 광물의 용해 및 중금속(비소) 용출 잠재 가능성을 회분식 실험과 컬럼 실험을 통해 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 모델 지질 토양 시료의 선정 및 물리화학적 특성

본 실험에 사용된 토양은 충남 금산군 복수면 수영리에 서 채취한 변성암 기원의 점판암 토양(KBS)과 금산군 복

	KBS KBM		
Parent material	Slate	Limestone	
Soil texture	Sandy loam	Silt loam	
pН	6.99	5.88	
Specific surface area (m²/g)	13.19	16.84	
Organic matter (%)	5.51	2.92	
CEC (meq/100g)	9.34	17.8	
As (mg/kg)	243.66	344.11	
Cr (mg/kg)	42.16	37.32	
Cu (mg/kg)	17.8	55.7	
Major constituents (%)			
SiO_2	53.01	56.32	
Al_2O_3	12.72	14.58	
Fe_2O_3	8.94	7.17	
CaO	1.93	3.31	
MgO	2.73	2.43	
K ₂ O	2.72	2.24	
Na ₂ O	1.03	0.56	
TiO_2	0.68	0.75	
MnO	0.06	0.17	
P_2O_5	0.24	1.75	
Ig. loss	16.75	10.61	

 Table 1. Physicochemical properties of model geomedia used in this study

수면 목소리에서 채취한 퇴적암 기원의 석회암 토양 (KBM)을 선정하여 이용하였다. 실험에 사용 된 토양 시 료들은 현장에서 밀봉하여 실험실로 가져와 풍건 시킨 뒤 2mm 체를 쳐 회분식 및 칼럼 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 모델 지질 토양 시료의 물리화학적 특성은 Table 1에 제시하였다. 점판암 토양(KBS)는 석회암 토양(KBM) 토양의 pH는 각각 6.99와 5.88로서 약산성을 나타냈으며 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)은 9.34 meq/100 g와 17.8 meq/100 g으로 KBM 토양의 양이온 교환능력이 더 높은 것으로 나타났다. 두 토양의 유기물 함량은 KBS가 5.51%로 2.92%인 KBM에 비해 약 2배 가량 높았다. 두 토양시료는 주변에 인위적인 오염원이 없 는 토양이었으나, 지질특성에서 유래했을 것으로 추정되 는 자연기원의 비소(As)가 244~344 mg/kg으로 다량 함유 된 특성을 가지고 있었으며, 크롬(Cr) 및 구리(Cu)은 소량 함유되어 있었다. 토양 내에 존재하는 비소의 존재형태는 Wenzel의 연속추출법을 이용하여 순차적으로 추출하였으 며(Wenzel et al., 2001), 추출 된 용액은 질산 원액 2방 울을 떨어뜨려 산성화 시킨 후, ICP-OES(7300 DV, Perkin Elmer, USA)로 총비소 농도를 분석하였다.

2.2. 잔류 불산 농도에 따른 회분식 용출 실험

회분식 용출 실험을 위해 50 mL 원심분리 튜브(Palcon tube)에 준비된 토양시료(KBS와 KBM) 5 g을 각각 넣고, 잔류 불산의 농도를 모사하기 위해 농도를 달리한 불산 용액(1, 0.1, 0.01 N)을 25 ml씩 첨가하여, 25°C에서 250 rpm으로 48시간 진탕 교반하여 용출 실험을 수행하였다. 회분식 용출 실험 반응 후 시료를 3,000 rpm에서 20분동 안 원심분리 후 상등액만 분리한 후 0.22 µm pore size 여과막으로 여과하여 pH를 측정하였다 여과한 상등액은 질산원액 2방울을 떨어뜨린 후, 용출된 양이온 및 중금속 농도 분석을 위해 사용하였다. 회분식 실험으로부터 얻은 상등액 주요 양이온 농도는 유도결합플라즈마홉광광도기 ICP-OES(7300 DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 분 석하였다.

2.3. 잔류 불산(0.1 N)에 의한 장기적 용출 칼럼 실험

회분식 실험에 사용한 같은 지질토양시료 2종(KBS와 KBM)에 대해 잔류 불산의 환경 내에서 장기적인 이동에 따른 지화학적 특성 변화를 평가하고자, 불산과의 반응을 최소화할 수 있는 폴리프로필렌 재질의 칼럼 2기(직경 5 cm, 길이 15 cm)를 제작하였다. 컬럼 내에 KBS와 KBM 토양을 각각 349.2 g과 287.9 g씩 충전하여 실험에 사용하였다. 한편, 지하수 내에서의 잔류 불산 흐름 유속 모시를 위해 0.1 N 불산 을 0.2 ml/min 상향류로 칼럼에 유입시 켰으며 운전 기간 동안 잔류 불산에 의해 용출되는 양이 온 및 중금속 농도를 약 20일간 연속적으로 모니터링 하였다. 칼럼 운전 중에는 주기적으로 칼럼의 유출수 시료 를 채취하여 바로 유출수의 pH를 pH전극을 이용하여 모 니터링 하였다. 분석에 앞서 채취한 유출수는 0.22 µm

pore size 여과막으로 여과하여, 유도결합플라즈마흡광광 도기 ICP-OES(7300 DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하 여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 잔류 불산 농도에 따른 토양종류별 용출 특성

두 종류의 모델 지질토양 KBS와 KBM 시료에 대해 잔류 불산 농도를 0.01에서 1 N까지 달리하여, 48시간 동 안 회분식 용출실험을 한 후, pH, 주요 용출 양이온 및 비소농도를 Table 2에 나타내었다. 다양한 잔류불산 농도 에 48시간 동안 반응한 KBS 토양시료의 경우, 잔류 불 산의 농도가 0.01, 0.1, 1 N로 증가함에 따라, 각각 pH가 6.58, 3.56, 2.49를 나타냈으며, KBM 토양시료는 0.01 N 조건을 제외하고는 KBS토양보다 상대적으로 약간 높은 pH를 나타내었다(Table 2). 초기 토양 자체의 pH는 KBS 토양이 더 높았음에도 불구하고, 잔류 불산 농도에 대한 토양 의 완충능에 의한 결과로 보여지며, 결과적으로 석 회암을 모암으로 하는 KBM 토양이 KBS토양보다 토양 완충능이 다소 높은 것으로 판단된다.

한편, 0.01 N KBS 시료의 경우를 제외하면, KBS와 KBM 토양 모두 잔류 불산 농도가 증가함에 따라 칼슘 (Ca), 마그레슘(Mg), 칼륨(K), 실리카(Si), 망간(Mn)의 용 출 농도가 두드러지게 증가하였다. 1 N 불산농도에 대해 KBM보다 KBS 토양으로부터 상대적으로 높은 농도의 양 이온이 용출되었다. 특히, 예상된 바와 같이, 잔류 불산의 농도가 증가할수록 Si가 급속히 용출되었는데, 이는 0.01~1 N의 잔류 불산 농도에도 누출 불산에 의해 토양의 구조가 파괴되어 Si가 용출될 수 있음을 시사한다. 일반

Table 2. Major cation and arsenic leaching characteristics from two model geomedia by hydrofluoric acid

	KBS		KBM			
	HF 0.01 N	HF 0.1 N	HF 1 N	HF 0.01 N	HF 0.1 N	HF 1N
Ca (mg/L)	123.7(±2.0)	45.5(±0.7)	171.5(±0.3)	17.7(±0.0)	52.0(±0.9)	91.9(±9.6)
Mg (mg/L)	8.5(±0.3)	31.2(±1.3)	103.9(±7.6.3)	3.7(±0.0)	14.8(±0.5)	32.4(±7.8)
Na (mg/L)	4.3(±0.1)	6.3(±0.1)	NA^*	9.4(±0.1)	7.8(±0.2)	22.1(±1.9)
K (mg/L)	3.0(±0.1)	6.1(±0.2)	68.7(±0.3)	2.7(±0.1)	9.4(±0.1)	42.5(±6.3)
Si (mg/L)	14.8(±2.4)	118.5(±26.4)	892.1(±29.6)	20.8(±1.2)	208.1(±3.1)	587.8(±22.6)
Fe (mg/L)	0.17(±0.2)	21.6(±7.7)	300.5(±9.8)	0.5(±0.0)	0.2(±0.0)	297.9(±2.0)
Mn (mg/L)	0.23(±0.0)	5.5(±0.1)	18.8(±0.5)	0.5(±0.0)	4.0(±0.1)	73.7(±1.3)
Sr (mg/L)	0.15(±0.0)	0.11(±0.0)	0.9(±0.0)	0.2(±0.0)	0.5(±0.0)	0.8(±0.2)
As (mg/L)	0.018(±0.0)	0.015	0.003(±0.0)	0.085(±0.00)	0.338±0.02)	0.090(±0.02)
pH	6.58(±0.01)	3.56(±0.08)	2.49(±0.02)	6.07(±0.06)	4.41(±0.07)	2.54(0.09)

* not available

J. Soil Groundwater Environ. Vol. 23(2), p. 23~29, 2018



Fig. 1. Arsenic speciation distributions in the KBS and KBM soil determined by the 5-step sequential chemical extraction by Wenzel et al. (2001).

적으로 토양중 규산염 광물(Silicate mineral)은 산과 반응 하여, 규산염을 구성하고 있는 금속양이온과 Si를 용해시 킨다(Park et al., 2015). 한편, 용해된 Si는 불소이온이 존재 시에 fluorosilicate 착염을 형성하여 모든 pH영역에 서 Si의 용해도를 증가시킨다(Hekim and Fogler, 1977). Fe의 용해는 두 토양모두 1 N 불산농도에서 두드러지게 관찰되었는데, 상대적으로 높은 불산농도에 따른 용액의 pH에 기인한 것으로 보인다.

다양한 잔류불산 농도에 대해서 KBS 및 KBM 토양에 서 초기 토양에 포함되어 있던 구리나 크롬의 용출은 관 찰되지 않았다. 한편, KBS 토양에서는 잔류불산 농도에 관계없이 비소가 거의 용출되지 않았으며, 0.1 N KBM 토양에서 0.338 mg/L의 가장 높은 농도의 비소가 용출되 었다(Table 2). 토양 내의 비소 존재형태는 Wenzel의 연 속추출법에 따라 non-specifically bound(F1), specificallybound(F2), amorphous hydrous oxide-bound(F3), crystalline hydrous oxide-bound(F4), residual(F5) 비소의 5단계로 구분할 수 있다(Wenzel et al., 2001). KBS와 KBM의 비소의 존재형태를 Wenzel 추출법에 따라 분석한 결과, KBS 토양은 상대적으로 결합력이 약해 용출이 용이할 수 있는 (F1) - (F3)의 비율이 약 38%, 결합력이 강한 (F4)와 (F5)의 비율은 62%로 나타났다(Fig. 1). 반면, KBM토양의 (F1) - (F3)의 비율이 67.3%, (F4) 와 (F5) 의 비율은 32.7%로 나타났으며, 특히, KBM토양에서 (F3)의 비율이 약 60%로 많은 비율을 차지했다. 한편, KBS와 KBM을 불산 0.01에서 1N 농도에서 27일간 노 출시킨 결과, KBS보다 KBM 토양에서 더 높은 비소의 농도의 비소가 용출되었으며, KBS토양은 시간이 경과함 에 따라 amorphous hydrous oxide-bound As의 비율이 증가하는 반면에, KBM 토양은 시간경과에 따라 amorphous hydrous oxide-bound As의 비율이 두드러지게 감소하면 서 용액으로 용출되어 나오는 비소의 농도가 증가하는 경 향을 나타냈다(KIGAM, 2016).

따라서, 본 연구에서 KBM토양에서 KBS보다 상대적으 로 더 많은 비소가 용출된 것은 이와 같은 비소와 토양 간의 결합 형태 차이 즉, 잔류 불산에 의해 비소가 결합 되어 있는 토양의 구조가 쉽게 영향을 받아 용출특성에 영향을 미친 것으로 판단된다. 한편, 1 N의 잔류 불산농 도에 대해 KBM에서 용출된 비소 농도가 감소한 것은 상대적으로 강한 산성 pH 토양에서 용해도 및 이동성이 떨어지는 비소의 특성 때문인 것으로 보인다(Jung et al, 2008; Kim and Baek, 2014). 토양이 산에 노출되면, 토 양은 산성화되어 음전하를 띄는 비소가 양전하를 띄는 토 양에 재흡착이 일어날수 있어, 상대적으로 용출이 적게 일 어날 수 있는 것으로 기존 연구에서도 유사한 결과를 보 고하고 있다(Kim and Baek, 2014).

3.2. 잔류 불산의 지하수 내 거동에 따른 용출 특성 평가

화학물질누출사고 후 잔류 불산의 이동에 따른 지질매 체로부터의 양이온 및 비소 용출특성을 알아보기 위해, KBS와 KBM 토양이 충전된 칼럼으로 0.1 N의 잔류 불 산을 약 20일 동안 연속적으로 유입하면서 유출수의 양이 온 및 비소 농도 변화를 모니터링하여 Fig. 3에 나타내었 다. 앞선 회분식 실험의 결과를 바탕으로 비소 용출 특성 을 잘 파악하기 위해 0.1 N 불산 농도로 용출 실험을 실 시하였다.

0.1 N 불산이 두 컬럼으로 유입되자마자 KBS와 KBM 토양 모두에서 Si가 급속하게 용출되어 4일경과후에 150 mg/L와 250 mg/L까지 증가하다 일정하게 유지되었다(Fig. 2). KBS 토양을 충전한 칼럼에서는 Fe와 K이 운전기간 동안 지속적으로 용출되는 특성을 보여 약 250 mg/L, 40 mg/L까지 증가하였고, Mg와 Mn는 초기에 빠르게 용 출된 이후에는 일정하게 유지 혹은 약간 감소하였다(Fig. 2(a) 와 (b)). 운전 초기에 빠르게 용출된 Ca은 운전시간 이 경과할수록 서서히 줄어드는 경향을 보였는데, 이는 유 입된 불소이온과 용해도가 낮은 CaF2와 같은 화합물을 생 성했을 가능성이 있다(Saxena and Ahmed, 2001). 또한, 10일 동안 용출되는 Na의 농도는 증가와 감소를 반복하 는 경향을 나타내었다. 향후 잔류 불산에 의해 지질시료 로부터 용출된 Ca, Mg, Al 등의 양이온들과 불소이온과 의 침전가능성에 대해 열역학적 접근의 추가 연구가 수행 되어야 할 필요가 있다.

한편, KBS를 충전한 컬럼의 불산 유입 직후 유출수의



Fig. 2. Major cation concentrations leached from (a) the KBS and (b) KBM soil by a 0.1N hydrofluoric acid through the column experiment.



Fig. 3. (a) pH and (b) arsenic conentration in the effleunt leached from the KBS and (b) KBM soil by a 0.1N hydrofluoric acid through the column experiment.

pH는 6.59였으나, 운전이 지속됨에 따라 감소하여 약 3.5 의 pH를 유지하였는데 이는 회분식 실험에서 0.1 N의 불 산을 주입 시 pH와 유사하였다(Fig. 3 (a)). 칼럼 실험기 간동안 KBS에서는 비소가 거의 용출되지 않았으며, 이는 회분식 실험결과와 일치하는 결과였다(Fig. 3(b)). KBM 토양을 충전한 칼럼에서도 KBS가 충전된 토양과

J. Soil Groundwater Environ. Vol. 23(2), p. 23~29, 2018

마찬가지로 초기에 용출된 Ca이 감속하다 일정하게 유지 되는 특성을 보였다(Fig. 3(b)). Mg와 K는 8일까지는 서 서히 증가하다 그 이후 급속하게 용출되어 각각 약 60 mg/L와 25 mg/L까지 증가하였다. 이는 Mg와 K를 포함 하는 광물들의 용해속도의 차이 때문인 것으로 사료된다. 한편, KBS토양에서와 달리, KBM 토양에서는 Mn이 지 속적으로 증가하여 30 mg/L까지 증가하였고, Na 이온은 빠르게 용출되다가 서서히 감소하는 경향을 보였다. Fe 이온은 KBS 토양과 다르게 거의 용출 되지 않았는데 KBM 토양의 pH가 약 5.6~5.9 정도로 유지 되었기 때문 으로 판단된다(Fig. 3(a)). 이러한 결과를 통해, KBS보다 KBM 토양이 잔류 불산에 대한 완충능력이 더 높은 것으 로 판단되며, 이는 KBM 토양이 더 높은 양이온 교환능 (CEC) 값을 나타낸 결과를 통해 설명할 수 있다(Table 1). 토양의 양이온 교환능은 산성토양의 산에 대한 완충능 (acid buffering capacity)을 결정하는데 중요한 인자 중 하나로 양이온 교환능이 클수록 이온교환과정을 통해 산 에 대한 완충능이 크다(Xu et al., 2012). 한편, 회분식 결과와 마찬가지로 KBM 토양에서는 비소의 용출이 두드 러졌는데, 비소는 초기 약 1.2 mg/L까지 용출량이 증가하 다가 0.6 mg/L로 감소하며 유지되었다(Fig. 3(b)). 이러한 결과는 초기에는 토양과 결합력이 약한 non-specifically bound As와 specifically bound As가 빠른 속도로 용출 되어 나오다가 상대적으로 결합력이 강한 비소화학종의 용출 속도가 느려져 나타난 결과로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학물질 누출사고 후, 잔류 불산의 장 기적 토양 및 지하수로의 이동 에 따른 잔류 불산에 의 한 두 가지 모델 지질 토양시료의 지화학적 특성 변화 및 중금속 용출가능성을 평가하였다. 점판암 기원의 토양 (KBS)과 석회암 기원의 토양(KBM)에 대한 영향을 평가 한 결과, 잔류 불산 농도의 증가에 따라 토양으로부터 용 출되는 주요 원소들의 농도 및 종류는 토양의 광물학적 특성에 의존하며, 이는 토양의 산에 대한 완충능과 직접 적으로 연관된다.

두 토양시료 모두 불산 농도에 따라 pH가 감소하는 경 향을 나타냈으나, 잔류 불산 유입에 의한 지질환경의 pH 변화 정도는 KBM 토양이 더 적게 나타나는 것으로 보 아 상대적으로 더 높은 산에 대한 완충능 즉 산 중화능 을 가지는 것으로 판단된다.

또한, 토양 내 포함된 중금속(비소)는 잔류 불산의 유입

에 따라 지질매체에 함유된 비소의 존재 형태 등에 의존 하여 그 용출 특성이 다를 수 있으며, 잔류 불산 유입에 따른 토양의 pH조건에도 일부 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 따라서, 같은 농도의 잔류 불산의 유입에도 토양 의 광물학적 특성, 물리화학적 특성에 따라 토양의 완충 능력은 다르게 나타날 수 있으며, 토양 내의 중금속 존재 형태 등에 따라서 산의 누출에 따른 토양 및 지하수로 중금속 용출 특성은 매우 복잡한 영향을 받음을 시사한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 주요사업인 "사고 누출 화학물질의 지질생태시스템 영향 평가 기술개발(GP2015-023)" 과제와 "기후변화대응 지하수/지열 자원 확보 및 생 태보전융합기술개발(GP2017-008)"의 지원으로 수행되었 습니다. 또한, 2017년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 국가과학기술연구회 "창의형 융합연구사업(CAP-17-05-KIGAM)"의 지원을 받아 수행되었습니다. 아울러 회분식, 칼럼 실험 및 화학 분석을 도와준 김태훈, 곽동호군에게 도 깊이 감사드립니다.

References

An, J., Lee, H.A., Lee, J., and Yoon, H.-O., 2015, Fluorine distribution in soil in the vicinity of an accidental spillage of hydrofluoric acid in Korea, *Chemosphere*, **119**, 577-582.

Barrow, N.J. and Ellis, A.S., 1986, Testing a mechanistic model. III. The effects of pH on fluoride retention by a soil, *J. Soil Sci.*, **37**, 287-293.

Hekim, Y. and Fogler, H.S., 1977, Acidization VI-On the equilibrium relationships and stoichiometry of reactions in mud acid, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1-9.

Jeong, G-S. and Baik, E.-S., 2014, A study on the improvement of safety management of hazardous chemicals handling in the workplace, *Fire Sci. Eng.*, **28**(1), 12-19.

Jung, Y.-I., Lee, W.-C., Cho, H.-G., Yun, S.-T., and Kim, S.O., 2008, Adsorption of arsenic onto two-line ferrihydrite, *J. Miner*. *Sco. Korea*, **21**(3), 227-237.

Kim, D., Lee, J., Kwon, E., Lee, H.A., Yoon, H.-O., and Lee, S., 2015, Potential environmental influences in soil by accidental fluorine (F) leakage using leaching test, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(4), 234-239.

Kim, E.J. and Baek, K., 2014, Effect of metal speciations on heavy metal removal from contaminated soils, *J. of the Korean Society of Environmental Analysis*, **17**(2), 88-94. Koh, D.H., Kim, J.S., and Choi, K.H., 2014, Defining area of damage of 2012 hydrofluoric acid spill accident in Gumi, Korea, *J. Environ. Health Sci.*, **401**(1), 27-37.

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), 2016, Technology development for the assessment of geoecosystem responses to chemical accidents (final report), Ministry of Science, ICT and future planning.

Lim, H.-S. and Lee, K., 2012, Health care plan for hydrogen fluoride spill, Gumi, Korea., *J. Korean Med. Sci.*, **27**, 1283-1284.

Na, J.-Y., Woo, K.-H., Yoon, S.-Y., Cho, S.-Y., Song, I.-U., Kim, J.-A., and Kim, J.S., 2013, Acute symptoms after a community hydrogen fluoride spill, *Ann. Occup. Environ. Med.*, **25**, 1-12.

Park, S.B., 2013, Alter over South Korea toxic leaks, *Nature*, **294**, 15-16.

Park, K.-H., Nam, C.-W., and Kim, H.-H., 2015, Dissolution and removal of silicates in acid leaching process, *J. of Korean*

Ins. of Resources Recycling, 24(1), 3-11.

Saxena, V.K. and Ahmed, S., 2001, Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study, *Environ. Geology*, **40**, 1084-1087.

Shin, D., Moon, H.S., Yoon, Y.Y., Yun, U., Lee, Y. Ha, K., and Hyun, S.P., 2014, The current status of strong acids production, consumption, and spill cases in Korea, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(6), 6-12.

Xu, R.-k, Zhao, A.-z., Yuan, Jiang J., 2012, pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars, *J. Soils. Sediments*, **12**, 494-502.

Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G, Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, **436**, 309-323.