

칼슘 및 칼륨 용액을 이용한 원자력발전소 주변 스트론튬과 세슘 오염토양 세척기술 연구

송호재¹ · 남경필^{1*}

¹서울대학교 건설환경공학부

Soil Washing Technology for Sr and Cs-contaminated Soil Near Nuclear Power Plants using Calcium and Potassium Based Solutions

Hojae Song¹ · Kyoungphile Nam^{1*}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Gwanak-ro 1, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

ABSTRACT

Calcium (Ca) and potassium (K) were introduced to remove Sr and Cs in soil, respectively. Four factor and three level Box-Bhenken design was employed to determine the optimal washing condition of Ca- and K-based solutions, and the ranges tested were 0.1 to 1 M of Ca or K, L/S ratio of 5 to 20, washing time of 0.5 to 2 h, and pH of 2 to 7. The optimal washing condition determined was 1 M of Ca or K, L/S ratio of 20, washing time of 1 h, and pH of 2, and Ca-based and K-based solutions showed 68 and 81% removal efficiency for Sr and Cs, respectively in soil. For comparison, widely used conventional washing agents such as 0.075 M EDTA, 0.01 M citric acid, 0.01 M oxalic acid, and 0.05 M phosphoric acid were tested, and they showed 25 to 30% of Sr and Cs removal efficiency. Tessier sequential extraction was employed to identify the changes in chemical forms of Sr and Cs during the washing. In contrast to the conventional washing agents, Ca-based and K-based solutions were able to release relatively strongly bound forms of Sr and Cs such as Fe/Mn-oxide and organic matter bound forms, suggesting the involvement of direct substitution mechanism, probably due to the physicochemical similarities between Sr-Ca and Cs-K.

Key words : Soil washing, Box-Bhenken design, Substitution, Physicochemical similarity

1. Introduction

현재 우리나라에는 24개의 원자력발전소가 가동 중에 있고 이중 11곳이 2030년까지 해체 예정이다. 원자력 발전소의 운영 및 해체 시 원자력발전소와 그 주변 부지는 스트론튬(Sr)과 세슘(Cs)을 포함한 다양한 중금속으로 오염될 수 있다(Lukšienė et al., 2012; Singh et al., 2008). 스트론튬(Sr)과 세슘(Cs)은 물에 대한 높은 용해도, 유기체에 쉽게 흡수되는 특성, 긴 반감기로 인하여 인체에 유해하다(Burger and Lichtscheidl, 2019; Ma et al., 2011). 특히 스트론튬, 세슘은 각각 칼슘(Ca), 칼륨(K)과 많은 물

리화학적 유사성을 가지고 있어서 비방사성인 경우에도 인체에 유해하다고 알려져 있다. 스트론튬의 경우 체내에 유입되면 칼슘 대신 뼈에 축적되어 백혈병과 골수암을 유발하며(Cabrera et al., 1999; Comar et al., 1957), 세슘은 수증기를 통해 인체에 흡수되는데 한번 유입되면 잘 배출되지 않고 근육에 축적되어 불임, 전신마비, 폐암, 갑상선암 등을 유발한다(Dye, 1979)

토양에서 스트론튬, 세슘 제거를 위해 연구자들은 동전기정화법(Electrokinetic remediation), 식물정화법(Phytoremediation) 및 토양세척법(Soil Washing)등의 기술을 적용해왔다(Abumaizar and Smith, 1999; Baek et al., 2007; Cheong et al., 1997; Pamukcu and Wittle, 1992; Seo et al., 2008; Van Bergeijk et al., 1992). 동전기정화법은 소요되는 전기량이 많아 운영비가 높아 경제성이 낮고, 토양 내 수분함량이 10% 미만인 경우 오염물질 정화효율이 급격하게 감소한다는 단점이 있고(Pamukcu and Wittle,

주저자: 송호재, 서울대학교, 박사과정

*교신저자: 남경필, 서울대학교, 교수

E-mail: kpnam@snu.ac.kr

Received : 2022. 02. 21 Reviewed : 2022. 03. 02

Accepted : 2022. 04. 11 Discussion until : 2022. 06. 30

1992), 식물정화법은 친환경적이라는 장점이 있으나 목표 정화를 달성하는데 너무 오랜 시간이 소요된다는 단점을 가지고 있다(Fuhrmann et al., 2002; Van Bergeijk et al., 1992). 반면, 토양세척법은 적용이 쉽고 시간이 절약 되기에 높은 경제성과 효율성을 보여준다(Abumaizar and Smith, 1999). 토양 세척 분야에서는 어떠한 세척제(Washing agent)를 사용하는지가 중요한데(Lee et al., 2008), 원자력관련 시설 토양 세척에 일반적으로 사용되는 세척제는 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), 시트르산(Citric acid), 옥살산(Oxalic acid) 및 인산(Phosphoric acid) 등이 있다. EDTA는 각종 중금속에 대해 높은 제거 효율을 나타내는 킬레이트제로 잘 알려져 있으며, 시트르산과 옥살산은 유기산으로 마찬가지로 킬레이트 효과에 의해 중금속을 추출하며, 높은 양성자 전도성을 지닌 인산은 토양 입자에 특이적으로 흡착하여 중금속을 제거한다(Andrade et al., 2007; Apelblat, 2014; Fiume et al., 2014; Oustan et al., 2011; Vilčiauskas et al., 2012). 그러나 위와 같은 토양세척제들은 토양 영양소와 매질을 파괴하기 때문에 토양 재사용이 어렵다는 문제점이 있다(Lanigan and Yamarik, 2002; Zhang et al., 2010).

본 연구에서는 물리화학적 유사성을 이용하여 스트론튬과 세슘으로 오염된 토양을 칼슘 및 칼륨 용액으로 세척하는 기술을 개발하고, 기존의 세척제들과 그 효율을 비교하여 효율성을 검증하며, 연속추출법통해 어떠한 원리로 세척되는지를 규명하고자 하였다. 다른 일반적인 세척제와는 달리 칼슘 및 칼륨 세척제는 물리화학적 유사성으로 인한 치환을 통해 스트론튬과 세슘을 제거할 것으로 보여진다. 본 연구 결과들은 국내뿐만 아니라 해외의 원자력발전소 지역, 핵무기 및 원자핵공학 관련 설비 지역 등에서 오랜 기간 동안 오염된 토양을 효과적으로 정화하는데 필요한 정화 공정 설계 및 개발에 중요하게 이용될 수 있을 것이다.

2. Materials and methods

본 실험에 사용된 토양 샘플은 한국의 원자력발전소 부근의 표층(0-20 cm)에서 채취하였으며 공기중에 완전 건조 후 2 mm체로 거른 후에 실험에 사용하였다. 토양의 pH, 총유기물함량(TOC), 양이온교환능(Cation exchange capacity), 토성, 토양 밀도, 공극률 등의 물리화학적 특성을 조사하여 Table 1에 나타내었다. pH 측정을 위해서 유리 전극 pH 미터(HM-30 R, DKK-TOA, Japan)를 사용하였으며(Sumner, 1994), 유기물 함량은 Walkley-Black

Table 1. Physicochemical properties of the soil used in this study

Property	Value
pH	6.4
Total organic carbon (TOC)	3.83%
Cation exchange capacity	13.90 cmol/kg
Soil texture	sandy loam
Soil bulk density	1.25 g/cm ³
Porosity	0.46
Sr concentration	89.32 mg/kg
Cs concentration	1.16 mg/kg

방법으로 총유기물함량값을 계산하였다(Schumacher, 2002; Singer and Janitzky, 1986). 양이온교환능 측정을 위해서는 Ammonium acetate method가 사용되었다. 이 방법은 토양 샘플 5 g을 50 mL의 1-N 암모늄아세테이트($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH=7.0)로 포화시킨 후 아이소프로필 알코올($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) 50 mL, 10% 염화나트륨 용액 50 mL 첨가한 뒤 최종 용액 5 mL를 0.1-N H_2SO_4 로 적정하고 Kjeldahl 시스템(Kjeltec Auto 2400 System, Tecator AB, Sweden)을 사용하여 측정하는 방법이다(Bache, 1976).

칼슘 및 칼륨 용액에 의한 스트론튬과 세슘 각각의 최적세척조건 도출을 위하여 반응표면설계(Response surface methodology)중 하나인 박스벤켄 설계법(Box-Bhenken design)을 사용하였다. 이 모델링은 해결하고자 하는 문제에 대하여 최소의 실험 수로 최대의 정보를 얻기 위한 통계적 데이터 분석 방법이다(Solanki et al., 2007; Song et al., 2021b; Yetilmezsoy et al., 2009). 본 연구에서는 3수준 4요인 박스벤켄 설계법을 구성하였고 세척조건의 구성 요인으로서 칼슘 및 칼륨의 농도, 고액비, 세척 시간, pH 4가지를 선택하였다. 각 요인의 범위는 실제 토양세척 현장의 상황을 고려하여 합리적으로 설정하였으며, 농도의 범위는 0.1~1 M, 고액비의 범위는 5~20, 세척 시간의 범위는 30분~2시간, pH는 2~7로 설정하였다. 각 요인에 대하여 Low(-), Middle(0), High(+)로 구성된 박스벤켄 설계법 결과가 칼슘 용액은 Table 2에, 칼륨 용액은 Table 3에 나타나 있다. 박스벤켄 설계법에 따라 총 27개의 실험 세트가 생성되었으며, 각 조건에 맞게 실험을 진행하였다. 용액의 농도는 CaCl_2 와 KCl 로 맞추었고, pH는 HCl 과 NaOH 로 조절하였으며, 실온에서 회전교반기에 30 rpm으로 교반하였다. 모든 실험 진행 후 분산분석(ANOVA)을 통하여 디자인한 모델의 적합성을 평가하였다.

박스벤켄 설계법을 통하여 도출한 최적 조건의 세척제가 스트론튬 및 세슘 제거에 얼마나 효율적인지 평가하기 위해 토양세척 분야에서 일반적으로 사용되는 세척제와

Table 2. Box-Behnken design matrix and Sr removal efficiency

Number	Pattern	Ca Concentration (M)	L/S ratio	Washing time (h)	pH	Experimented Sr removal efficiency (%)	Predicted Sr removal efficiency (%)
1	0+0	0.5	20	0.5	4	56.5	56.6
2	++00	1	20	1	4	62.8	64.5
3	0-0+	0.5	5	1	7	46.6	46.0
4	+00	1	5	1	4	52.5	52.7
5	0+0	0.5	5	2	4	45.2	45.5
6	0-0	0.5	5	0.5	4	43.2	44.1
7	0000	0.5	10	1	4	50.7	50.7
8	-00	0.1	5	1	4	30.3	28.5
9	-0-0	0.1	10	0.5	4	32	32.4
10	+0+0	1	10	2	4	57.9	56.6
11	-00-	0.1	10	1	2	32.6	32.9
12	-0+0	0.1	10	2	4	31.8	30.7
13	0000	0.5	10	1	4	50.7	50.7
14	00++	0.5	10	2	7	45.2	46.1
15	0+0-	0.5	20	1	2	57.9	56.6
16	-+00	0.1	20	1	4	35.2	36.3
17	+0-0	1	10	0.5	4	58.2	57.7
18	00+-	0.5	10	2	2	48.9	50.1
19	0+0+	0.5	20	1	7	54.5	52.9
20	0++0	0.5	20	2	4	49.4	49.4
21	0-0-	0.5	5	1	2	44.1	45.2
22	-00+	0.1	10	1	7	31.5	32.6
23	0000	0.5	10	1	4	50.7	50.7
24	00-+	0.5	10	0.5	7	50.7	50.5
25	00-	0.5	10	0.5	2	50.3	49.6
26	+00-	1	10	1	2	59.2	58.7
27	+00+	1	10	1	7	57.3	57.7

제거효율을 비교해보았다. 세척제의 종류와 농도는 참고 문헌을 통해 결정하였으며, 0.075 M EDTA(Wei et al., 2016; Zhang et al., 2010), 0.01 M 시트르산(Apelblat, 2014; Fiume et al., 2014), 0.01 M 옥살산(Oustan et al., 2011; Wei et al., 2016), and 0.05 M 인산(Vilčiauskas et al., 2012)이 스트론튬 및 세슘 세척실험에 사용되었다. 직접 샘플링한 토양 2 g을 50 mL 코니컬튜브에 담은 후 용액 40 mL를 투여하여 18°C에서 1시간 동안 교반하였다. 스트론튬, 세슘의 토양 내 중금속은 USEPA Method 3052(EPA, 1996)를 따라서 추출하였으며 중금속 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)를 통해 측정하였다. 또한, 일반적인 세척제들의 토양 영향을 알아보기 위해 세척 후 잔여 토양의 철 및 망간 농도를 측정하였다.

칼슘 및 칼륨 용액의 스트론튬 및 세슘에 대한 세척 제거 원리를 파악하기 위하여 Tessier 5단계 추출법을 활용

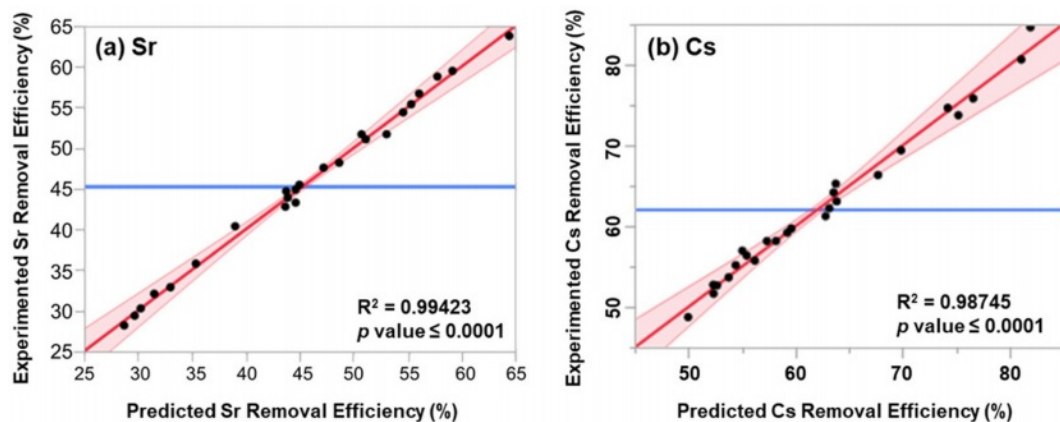
하여 화학적 존재 형태에 따른 제거효율을 측정해보았다(Tessier et al., 1979). Tessier 5단계는 순차적으로 1단계 교환가능형태(Exchangeable form), 2단계 탄산염 결합형태(Carbonate bound form), 3단계 철 및 망간 산화물 결합형태(Fe/Mn-oxide bound form), 4단계 유기물 결합형태(Organic matter bound form), 5단계는 자연상태에서 유출가능성이 거의 없는 잔류성 형태(Residual form)으로 구성되어 있다. 각 단계에 따라 사용한 용액과 실험 방법은 Table 4에 정리되어 있다.

3. Results and discussion

박스벤켄 설계법을 통해 스트론튬 및 세슘 제거를 위한 칼슘 및 칼륨 용액의 최적 세척조건이 도출되었다. Table 2와 Table 3에서 설정한 각 조건의 실험결과를 토대로 2

Table 3. Box-Behnken design matrix and Cs removal efficiency

Number	Pattern	K Concentration (M)	L/S ratio	Washing time (h)	pH	Experimented Cs removal efficiency (%)	Predicted Cs removal efficiency (%)
1	0-0-	0.5	5	1	2	59.7	59.6
2	+0+0	1	10	2	4	75.8	76.6
3	0+-0	0.5	20	0.5	4	62.2	63.2
4	0+0+	0.5	20	1	7	61.3	62.8
5	-0-0	0.01	10	0.5	4	51.7	52.4
6	-+00	0.01	20	1	4	57.0	55.0
7	0000	0.5	10	1	4	58.2	58.2
8	00+-	0.5	10	2	2	64.2	63.6
9	-00	0.01	5	1	4	48.8	50.0
10	00++	0.5	10	2	7	59.2	59.3
11	0+-0	0.5	5	2	4	56.4	55.5
12	+0-0	1	10	0.5	4	73.8	75.2
13	+00+	1	10	1	7	74.7	74.2
14	0+0-	0.5	20	1	2	66.4	67.7
15	00+-	0.5	10	0.5	7	58.2	57.3
16	-00-	0.01	10	1	2	55.8	56.2
17	0-0	0.5	5	0.5	4	55.2	54.4
18	00-	0.5	10	0.5	2	65.3	63.8
19	-00+	0.01	10	1	7	52.7	52.3
20	0000	0.5	10	1	4	58.2	58.2
21	+00	1	5	1	4	69.4	69.9
22	-0+0	0.01	10	2	4	52.7	52.7
23	0++0	0.5	20	2	4	63.1	63.9
24	+00-	1	10	1	2	80.7	81.1
25	0-0+	0.5	5	1	7	53.7	53.8
26	0000	0.5	10	1	4	58.2	58.2
27	++00	1	20	1	4	84.7	82.0

**Fig. 1.** Parity plot showing the correlation between the experimental and predicted values of (a) Sr and (b) Cs removal efficiency.

차 회귀식을 도출할 수 있었으며, Table 2로부터 얻은 스트론튬 제거효율에 대한 회귀식은 식 (1)에, Table 3으로

부터 얻은 세슘 제거효율에 대한 회귀식은 식 (2)에 나타내었다.

$$Y = 53.51 + 13.11x_1 + 3.98x_2 - 1.67x_3 - 1.13x_4 - 6.51x_1^2 - 2.07x_2^2 - 1.22x_3^2 - 0.16x_4^2 - 1.00x_1x_2 + 0.15x_1x_3 - 0.18x_1x_4 - 2.16x_2x_3 - 1.11x_2x_4 - 1.22x_3x_4 \quad (1)$$

$$Y = 58.19 + 11.70x_1 + 4.29x_2 + 0.42x_3 - 2.68x_4 + 5.51x_1^2 + 0.52x_2^2 + 0.52x_3^2 + 2.27x_4^2 + 1.75x_1x_2 + 0.27x_1x_3 - 0.75x_1x_4 - 0.09x_2x_3 + 0.24x_2x_4 + 0.53x_3x_4 \quad (2)$$

각 조건의 실제 실험결과와 회귀식을 활용한 예측 결과를 비교하여 Parity Plot(Fig. 1)을 얻었고, 이를 통해 박

스벤켄 설계의 정확성을 파악하였다. 분산분석(ANOVA) 결과를 칼슘 용액은 Table 5에, 칼륨 용액은 Table 6에 나타내었으며, 이 결과를 토대로 각 요인의 변화에 따라 어떻게 제거효율이 변하는지를 통계적으로 분석하였다. 각 요인들의 계수는 스트론튬 및 세슘 제거효율에 미치는 영향을 수치화한 값으로서 절대값이 클수록 영향력이 크다고 판단할 수 있다. 또한 많은 인자들 중 어떠한 인자가 유의한지 판단하는 척도가 *P*-value인데, 이 값이 0.05 보다 낮은 요인들을 ‘유의한 인자’라고 한다. 칼슘 용액의

Table 4. Sequential extraction procedure applied in this study (Tessier et al., 1979)

Steps	Extraction Method
Exchangeable	8 mL of 1 M MgCl ₂ , pH 7, 1 h mixing at room temperature, continuous agitation
Bound to carbonates	8 mL of 1 M NaOAc, pH 5 (adjusted by HOAc), 5 h mixing at room temperature, continuous agitation
Bound to Fe & Mn oxides	20 mL of 0.04 M NH ₂ OH·HCl in 25% (v/v) HOAc, 6 h mixing at 96°C, occasional agitation
Bound to organic matter	(1) 3 mL of 0.02 M HNO ₃ and 5 mL of 30% H ₂ O ₂ , pH 2 (adjusted by HNO ₃), 2 h mixing at 85°C, occasional agitation (2) 3 mL of 30% H ₂ O ₂ , pH 2 (adjusted by HNO ₃), 3 h mixing at 85°C, intermittent agitation (3) 5 mL of 3.2 M NH ₄ OAc in 20% (v/v) HNO ₃ , diluted to 20 mL, 30 min mixing at room temperature, continuous agitation
Residual	(1) 2 mL of HF and 10 mL of HClO ₄ , waited until dry (2) 1 mL of HF and 10 mL of HClO ₄ , waited until dry (3) 1 mL of HClO ₄ , evaporated until the appearance of white fumes (4) residue dissolved in 12 N HCl and diluted to 25 mL

Table 5. Regression results and significance of the model components (Ca-based solution)

Factor ^a	(Coded)	Coefficients	SE ^b	<i>t</i> ratio	SS ^c	PC (%) ^d	<i>P</i> -value ^e
Intercept	β_0	53.51	0.9270	57.72	-	-	
Conc.	x_1	13.11	0.4507	29.08	1535.4271	76.2271	0.0000
L/S.	x_2	3.98	0.4256	9.35	158.7626	7.8819	0.0000
WT.	x_3	-1.67	0.4256	-3.93	28.0583	1.3930	0.0015
pH	x_4	-1.13	0.4429	-2.55	11.8338	0.5875	0.0231
Conc. * Conc.	x_1x_1	-6.51	0.5925	-10.98	218.8436	10.8646	0.0000
L/S. * L/S.	x_2x_2	-2.07	0.6724	-3.08	17.2235	0.8551	0.0081
WT. * WT.	x_3x_3	-1.22	0.6724	-1.82	6.0230	0.2990	0.0902
pH * pH	x_4x_4	-0.16	0.6133	-0.26	0.1251	0.0062	0.7986
Conc. * L/S	x_1x_2	-1.00	0.6480	1.54	4.3277	0.2149	0.1458
Conc. * WT.	x_1x_3	0.15	0.6480	0.23	0.0986	0.0049	0.8214
Conc. * pH	x_1x_4	-0.18	0.6626	-0.27	0.1277	0.0063	0.7910
L/S. * WT.	x_2x_3	-2.16	0.6280	-3.44	21.4493	1.0648	0.0039
L/S. * pH	x_2x_4	-1.11	0.6428	-1.72	5.3985	0.2680	0.1074
WT. * pH	x_3x_4	-1.22	0.6428	-1.90	6.5816	0.3267	0.0782

^a Conc.; Ca concentration, L/S.; L/S ratio, WT.; washing time

^b Standard error

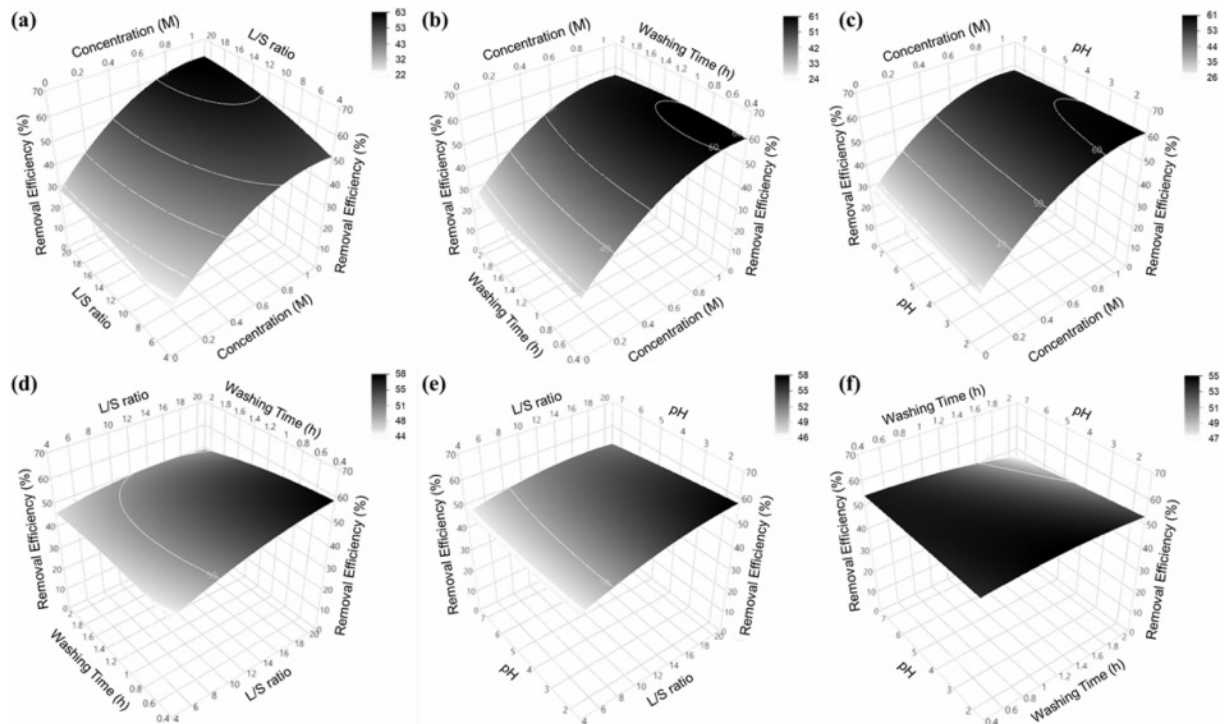
^c Sum of squares

^d $PC = \frac{SS}{\sum SS} * 100$

^e *P*-values <0.05 are considered to be significant

Table 6. Regression results and significance of the model components (K-based solution)

Factor ^a	(Coded)	Coefficients	SE ^b	<i>t</i> ratio	SS ^c	PC (%) ^d	<i>P</i> value ^e
Intercept	β_0	58.19	0.8718	66.75	-	-	
Conc.	x_1	11.70	0.4359	26.85	1643.2768	76.0418	0.0000
L/S.	x_2	4.28	0.4359	9.84	220.6656	10.2112	0.0000
WT.	x_3	0.42	0.4359	0.98	2.1795	0.1009	0.3475
pH	x_4	-2.68	0.4359	-6.16	86.6364	4.0091	0.0001
Conc. * Conc.	x_1x_1	5.51	0.6539	8.42	161.6863	7.4820	0.0000
L/S. * L/S.	x_2x_2	0.52	0.6539	0.79	1.4229	0.0658	0.4449
WT. * WT.	x_3x_3	0.52	0.6539	0.79	1.4358	0.0664	0.4429
pH * pH	x_4x_4	2.27	0.6539	3.47	27.5076	1.2729	0.0046
Conc. * L/S	x_1x_2	1.75	0.7550	2.32	12.3089	0.5696	0.0385
Conc. * WT.	x_1x_3	0.27	0.7550	0.36	0.2898	0.0134	0.7276
Conc. * pH	x_1x_4	-0.75	0.7550	-0.99	2.2320	0.1033	0.3420
L/S. * WT.	x_2x_3	-0.09	0.7550	-0.11	0.0296	0.0014	0.9112
L/S. * pH	x_2x_4	0.24	0.7550	0.31	0.2223	0.0103	0.7602
WT. * pH	x_3x_4	0.53	0.7550	0.70	1.1237	0.0520	0.4961

^a Conc. stands for Ca concentration, L/S. stands for L/S ratio, and WT. stands for washing time.^b Standard Error^c Sum of Squares^d $PC = \frac{ss}{\sum ss} * 100$ ^e *p* values <0.05 were considered to be significant**Fig. 2.** Three-dimensional response surface plots for reciprocal action effects of operating parameters on Sr removal efficiency: (a) Ca concentration and L/S ratio, (b) Ca concentration and washing time, (c) Ca concentration and pH, (d) L/S ratio and washing time, (e) L/S ratio and pH, and (f) washing time and pH.

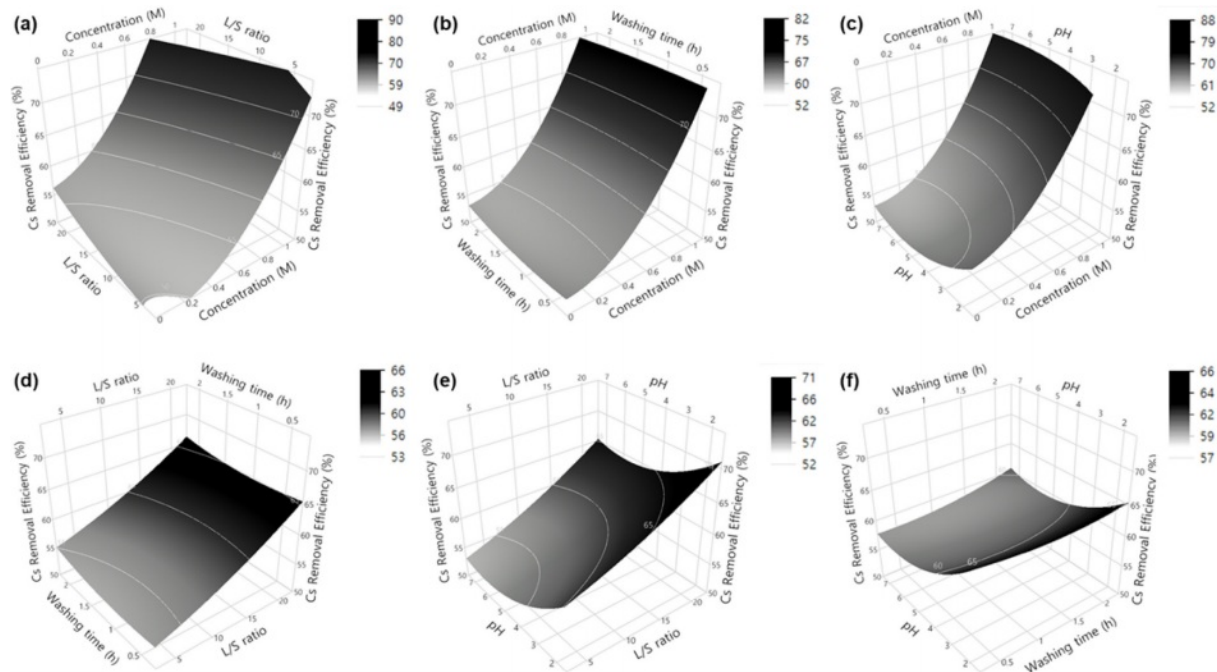


Fig. 3. Three-dimensional response surface plots for reciprocal action effects of operating parameters on Cs removal efficiency: (a) K concentration and L/S ratio, (b) K concentration and washing time, (c) K concentration and pH, (d) L/S ratio and washing time, (e) L/S ratio and pH, and (f) washing time and pH.

경우 농도, 농도*농도, 고액비, 세척시간, 고액비*세척시간, 고액비*고액비, pH가 유의한 인자이며, 칼륨의 경우 농도, 고액비, 농도*농도, pH, pH*pH가 유의한 인자로 판단된다. 이러한 결과들을 종합하면 3D 반응표면도를 얻을 수 있고, 칼슘 용액의 반응표면도는 Fig. 2에, 칼륨 용액의 반응표면도는 Fig. 3에 나타내었다. 각 반응표면도에서 (a)는 칼슘 및 칼륨의 농도와 고액비, (b)는 농도와 세척 시간, (c)는 농도와 pH, (d)는 고액비와 세척시간, (e)는 고액비와 pH, (f)는 세척시간과 pH에 따른 스트론튬 및 세슘의 제거효율 변화를 나타낸다. 두 실험결과 모두 농도 1 M, 고액비 20, 세척시간 1시간, pH 2일 때 최대세척효율을 보였으며 칼슘 용액은 스트론튬을 68.2%, 칼륨 용액은 세슘을 81.3% 제거하였다. 본 연구결과에서 도출된 최적세척조건은 칼슘과 칼륨의 농도가 각각 1 M로서 상당히 높은 수준으로, 세척 장치 운전이나 세척수 처리 등에서 문제가 될 우려가 있다. 이를 보완하기 위해 0.1 M의 농도로 반복세척실험을 진행한 결과, 4번 이상의 반복세척부터 1 M과 비슷한 제거효율을 나타내었다.

칼슘 및 칼륨 용액의 스트론튬 및 세슘 제거효율을 0.075 M EDTA(Wei et al., 2016; Zhang et al., 2010), 0.01 M 시트르산(Apelblat, 2014; Fiume et al., 2014), 0.01 M 옥살산(Oustan et al., 2011), and 0.05 M 인산

(Vilčiauskas et al., 2012)과 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. EDTA는 고성능의 킬레이트제로, 발톱 모양의 구조로 중금속을 제거하는 효과적인 토양 세척제로 알려져 있다(Paolieri, 2017; Zhang et al., 2010). 시트르산은 유기산으로, 킬레이트 효과로 중금속 및 알칼리 금속 양이온과 complex를 형성하여 제거하는데(Graham, 1843), 이렇게 생성된 complex는 높은 안정성을 지닌다(Apelblat, 2014). 옥살산 또한 유기산으로, 옥살레이트가 양이온 중금속에 제거에 효과적인 킬레이트로 작용한다(Pelc et al., 2005). 옥살산은 토양의 산화철을 용해하여 산화철에 포함되어 있는 중금속을 용출한다(Lee et al., 2007). 인산은 높은 농도의 양성자를 가지고 토양 입자에 특이적인 흡착을 유도하여 중금속을 추출한다(Becker, 1983; Vilčiauskas et al., 2012). 위와 같은 이유로 해당 세척제들은 토양 세척 분야에서 활발하게 연구되고 있다(Lanigan and Yamarik, 2002; Wei et al., 2016). 스트론튬의 경우에는 EDTA, 시트르산, 옥살산, 인산은 각각 32.3, 29.7, 29.9, 21.7%의 제거효율을 보였고(Fig. 4 (a)), 세슘의 경우에는 각각 30.0, 21.9, 25.5, 30.7%의 제거효율을 보였으며(Fig. 4 (b)), 이는 칼슘 및 칼륨 용액의 제거 효율보다 매우 낮은 수준이었다. 추가적으로, 각 세척용액으로 세척한 뒤의 잔여 토양에 대한 철과 망간의 농도를 측정된 것을 Fig. 5

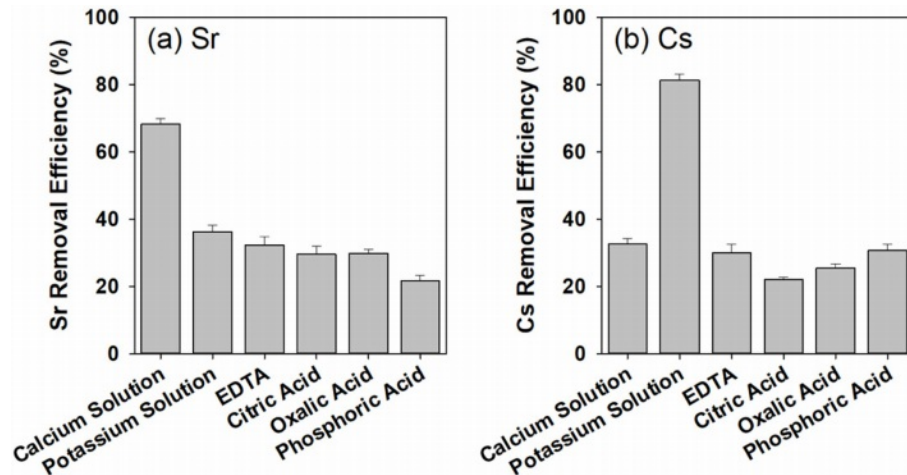


Fig. 4. Removal efficiency of (a) Sr and (b) Cs by calcium solution, potassium solution, EDTA, citric acid, oxalic acid, and phosphoric acid.

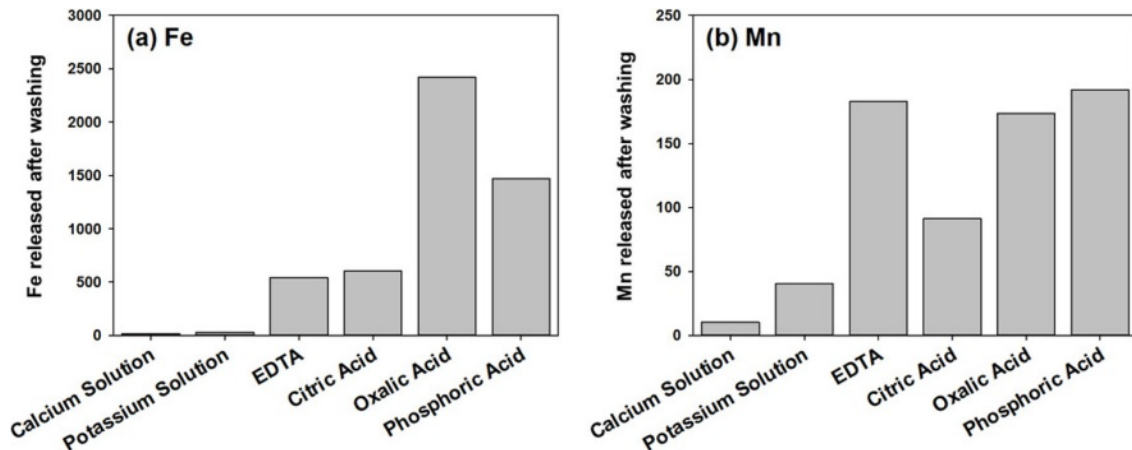


Fig. 5. Released (a) Fe and (b) Mn by calcium solution, potassium solution, EDTA, citric acid, oxalic acid, and phosphoric acid.

에 나타내었다. Fig. 5를 보면 칼슘 및 칼륨 용액은 다른 세척제들과 달리 토양 매질 성분인 철과 망간을 거의 용출하지 않았는데도 효과적으로 스트론튬 및 세슘을 제거한 것으로 보아, 물리화학적 유사성으로 인하여 치환제거되었다는 추측의 간접적인 증거라고 보여진다.

Tessier 5단계 추출을 통해 칼슘 및 칼륨 용액으로 세척 전과 세척 후에 측정된 스트론튬과 세슘의 농도를 Fig. 6에 나타내었으며, 이 결과를 통해 세척 전과 세척 후에 중금속이 어떠한 화학적 형태로 얼마나 흡착되어 있다가, 얼마나 탈착 되었는지를 파악하였다. Fig. 6 (a)를 보면 칼슘 용액이 비교적 약한 결합 형태인 1단계 교환가능형태(Exchangeable form)와 2단계 탄산염 결합형태(Carbonate bound form)의 스트론튬을 각각 84.0, 82.9% 제거했을 뿐만 아니라(Kabata-Pendias, 1993), 상대적으로

강한 결합인 3단계 철 및 망간 산화물 결합형태(Fe/Mn-oxide bound form)와 4단계 유기물 결합형태(organic matter bound form)의 스트론튬도 각각 86.2, 64.5% 제거하였음을 확인하였다. 마찬가지로 Fig. 6 (b)에서 칼륨 용액은 1단계의 세슘부터 4단계의 세슘까지 각각 96.7, 81.9, 93.8, 73.0%를 제거하였다. 5단계의 스트론튬과 세슘은 자연상태에서는 용출되지 않는 잔류성 형태이므로, 5단계를 제외한 나머지 1, 2, 3, 4단계를 합한 스트론튬과 세슘의 제거효율은 각각 81.1, 89.5%로 상당히 높은 값을 나타내었다. 총 함량의 경우 스트론튬은 초기 농도 89.32 mg/kg에서 세척 후 31.16 mg/kg으로, 세슘은 초기 농도 1.16 mg/kg에서 세척 후 0.27 mg/kg로 나타났다. 칼슘 및 칼륨 용액은 다른 세척제에 비해 스트론튬 및 세슘의 총 제거효율은 물론 상대적으로 강한 화학적 결합형태조차도

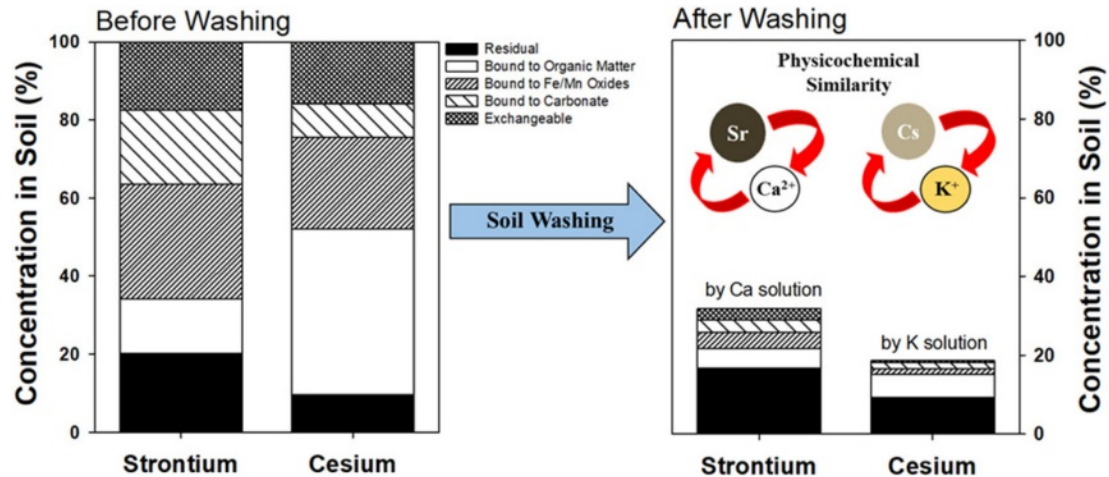


Fig. 6. Tessier's five-step sequential extraction results of Sr and Cs concentrations by calcium and potassium solutions, respectively, before and after washing.

제거하는 것을 확인하였다.

토양 매질로의 이온의 유입은 토양 내 이온 조성을 변화시켜 토양의 자유매질평형을 파괴하는데(George et al., 2014), 유입되는 양이온의 농도가 높을수록 더 많은 음이온이 토양 흡착층에서 중성화된다(Su, 2014). 이러한 중성화는 흡착층의 전력 전위의 감소를 유발하여 전기 이중층의 확산을 초래하는데, 이러한 확산으로 인해 이온화 평형이 파괴되면서 흡착된 중금속이 방출된다(Wuana and Okieimen, 2011). 이때 유입된 양이온은 불안정해진 흡착층의 중금속 오염 물질을 치환하여 제거한다(Li et al., 2019). 그렇기 때문에 이온 용액에 의한 토양 세척에서는 세척제와 목표 중금속의 물리화학적 특성이 유사할 때 더 많은 치환이 발생하여 제거 효율이 높아진다(Lenoble et al., 2005; Song et al., 2021a; Williams and Ferrell, 1991). 예를 들어, 인산염(PO_4^{3-})은 물리화학적 유사성을 지니는 비소(As)를 치환을 통해 제거한다(Lenoble et al., 2005). ‘스트론튬과 칼슘’과 ‘세슘과 칼륨’은 전기음성도, 원자반지름, 전자친화도 등의 물리화학적 유사성을 갖기에(Comar et al., 1957; Greenwood and Earnshaw, 2012) 치환을 통해 높은 제거효율을 나타낸 것이라고 판단한다. 추가적으로, 칼슘은 토양의 표면 흡착 site에 대하여 스트론튬과 경쟁하여 스트론튬의 토양분배계수(K_d)를 낮춤으로 토양에서의 스트론튬 탈착을 유발한다는 연구결과도 있다(Bunde et al., 1997). 이러한 특성은 세척할 때 탈착된 스트론튬이 토양에 재흡착하는 것을 막는 것으로 판단된다.

4. Conclusion

본 연구에서는 물리화학적 유사성을 이용하여 스트론튬 및 세슘 제거를 위하여 각각 칼슘 및 칼륨 용액을 세척제로 선정하는 것이 세척 제거에 유리함을 밝혔다. 반응표면 모델과 결합된 Box-Bhenken design을 통해 최적의 세척 조건을 결정하였다(농도 1 M, 고액비 20, 세척시간 1시간, pH 2). 세척 조건을 결정하는 요인들의 개별적인 효과를 각 요인들의 계수와 P -value를 통해 밝혀냈고, 상호 효과로부터 발생하는 제거효율의 변화를 3D 반응표면도를 통해 시각적으로 나타내었다. 또한, 결정된 최적의 칼슘 및 칼륨 세척제는 제염 분야의 선행 연구에서 사용되는 일반적인 세척제들에 비해서도 높은 제거효율을 보여주었으며, 일반 세척제들의 단점인 2차 오염 및 토양 매질 파괴와 같은 환경적 부작용을 극복하였다. 경제적이고 친환경적인 칼슘 및 칼륨 세척제는 실제 토양 세척 현장에 효율적인 기술 지원을 제공할 수 있을 것이라고 기대된다. 향후 연구에서는 세척효율에 있어서 토성 및 유기물함량 등의 영향을 알아보고, 물리화학적 유사성을 기반으로 하는 치환 제거의 구체적인 기작을 밝히는 연구가 진행 중이다.

Acknowledgment

본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 지중환경오염 위해관리기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(2018002450002). 또한, 서울대학교 공학연구원의 기술적 지원에도 감사드립니다.

References

- Abumaizar, R.J. and Smith, E.H., 1999, Heavy metal contaminants removal by soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, **70**(1-2), 71-86.
- Andrade, M., Prasher, S., and Hendershot, W., 2007. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils, *Environmental Pollution*, **147**(3), 781-790.
- Apelblat, A., 2014, Citric acid, Springer.
- Bache, B.W., 1976, The measurement of cation exchange capacity of soils, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **27**(3), 273-280.
- Back, K.T., Kim, D.H., Seo, C.I., Yang, J.S., and Lee, J.Y., 2007, Remediation of pb-contaminated soil by soil washing using hydrochloric acid, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **12**(3), 17-22.
- Becker, P., 1983, Phosphates and phosphoric acid, Marcel Dekker, Inc.
- Bunde, R., Rosentreter, J., Liszewski, M., Hemming, C., and Welhan, J., 1997, Effects of calcium and magnesium on strontium distribution coefficients, *Environmental Geology*, **32**, 219-229.
- Burger, A. and Lichtscheidl, I., 2019, Strontium in the environment: Review about reactions of plants towards stable and radioactive strontium isotopes, *Science of the Total Environment*, **653**, 1458-1512.
- Cabrera, W.E., Schrooten, I., De Broe, M.E., and d'Haese, P.C., 1999, Strontium and bone, *Journal of Bone and Mineral Research*, **14**(5), 661-668.
- Cheong, D.C., Lee, J.H., and Choi, S.I., 1997, Application of soil washing technology to the soil contaminated by heavy metals, *J. of KoSES*, **2.2**, 53-60.
- Comar, C.L., Russell, R.S., and Wasserman, R.H., 1957, Strontium-calcium movement from soil to man, *Science*, **126**(3272), 485-492.
- Dye, J.L., 1979, Compounds of alkali-metal anions, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **18**(8), 587-598.
- EPA, U., 1996, Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.
- Fiume, M.M., Heldreth, B.A., Bergfeld, W.F., Belsito, D.V., Hill, R.A., Klaassen, C.D., Liebler, D.C., Marks Jr, J.G., Shank, R.C., and Slaga, T.J., 2014, Safety assessment of citric acid, inorganic citrate salts, and alkyl citrate esters as used in cosmetics, *International Journal of Toxicology*, **33**, 16S-46S.
- Fuhrmann, M., Lasat, M.M., Ebbs, S.D., Kochian, L.V., and Cornish, J., 2002, Uptake of cesium-137 and strontium-90 from contaminated soil by three plant species; application to phytoremediation, *Journal of Environmental Quality*, **31**(3), 904-909.
- George, R., Joy, V., Aiswarya, S., and Jacob, P., 2014. Treatment methods for contaminated soils-translating science into practice, *International Journal of Education and Applied Research*, **4**, 17-19.
- Graham, T., 1843, Elements of Chemistry: Including the Applications of the Science in the Arts, Lea & Blanchard.
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., 2012, Chemistry of the Elements, Elsevier.
- Kabata-Pendias, A., 1993, Behavioural properties of trace metals in soils, *Applied Geochemistry*, **8**, 3-9.
- Lanigan, R.S. and Yamarik, T.A., 2002, Final report on the safety assessment of EDTA, calcium disodium EDTA, diammonium EDTA, dipotassium EDTA, disodium EDTA, TEA-EDTA, tetrasodium EDTA, tripotassium EDTA, trisodium EDTA, HEDTA, and trisodium HEDTA, *International Journal of Toxicology*, **21**(Supple 2), 95-142.
- Lee, S.H., Kim, E.Y., Seo, S.K., Kim, G.B., Kim, J.H., and Lee, J.K., 2008, Remediation of heavy metal contamination in OBOD site with soil washing: selection of extractants, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **13**(2), 44-53.
- Lee, S.O., Tran, T., Jung, B.H., Kim, S.J., and Kim, M.J., 2007, Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy*, **87**(3-4), 91-99.
- Lenoble, V., Laclautre, C., Deluchat, V., Serpaud, B., and Bollinger, J.-C., 2005, Arsenic removal by adsorption on iron (III) phosphate, *Journal of Hazardous Materials*, **123**(1-3), 262-268.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., and Han, W., 2019, A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, **28**(4), 380-394.
- Lukšienė, B., Marčiulionienė, D., Rožkov, A., Gudelis, A., Holm, E., and Galvonaitė, A., 2012, Distribution of artificial gamma-ray emitting radionuclide activity concentration in the top soil in the vicinity of the Ignalina Nuclear Power Plant and other regions in Lithuania, *Science of the Total Environment*, **439**, 96-105.
- Ma, B., Oh, S., Shin, W.S., and Choi, S.-J., 2011, Removal of Co_2^+ , Sr_2^+ and Cs^+ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM), *Desalination*, **276**(1-3), 336-346.
- Oustan, S., Heidari, S., Neyshabouri, M., Reyhanitabar, A., and Bybordi, A., 2011, Removal of heavy metals from a contaminated calcareous soil using oxalic and acetic acids as chelating agents, International Conference on Environment Science and Engineering IPCBEE, pp. 152-155.
- Pamukcu, S. and Wittle, J.K., 1992, Electrokinetic Removal of

- Selected Heavy-Metals from Soil, *Environmental Progress*, **11**(3), 241-250.
- Paolieri, M., 2017, Ferdinand Münz: EDTA and 40 years of inventions, *Bull. Hist. Chem.*, **42**(2), 133-140.
- Pelc, H., Elvers, B., and Hawkins, S., 2005, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim.
- Schumacher, B.A., 2002, Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments.
- Seo, S.K., Lee, S.H., Son, J.H., and Son, J.H., 2008 Application of a full scale soil washing process for the remediation of contaminated soil around an abandoned mine, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **13**(2), 70-75.
- Singer, M.J. and Janitzky, P., 1986, Field and laboratory procedures used in a soil chronosequence study, Department of the Interior, US Geological Survey.
- Singh, S., Eapen, S., Thorat, V., Kaushik, C.P., Raj, K., and D'Souza, S.F., 2008, Phytoremediation of ¹³⁷cesium and ⁹⁰strontium from solutions and low-level nuclear waste by *Vetiveria zizanioides*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **69**(2), 306-311.
- Solanki, A.B., Parikh, J.R., and Parikh, R.H., 2007, Formulation and optimization of piroxicam proniosomes by 3-factor, 3-level Box-Behnken design, *Aaps Pharmscitech*, **8**(43).
- Song, H., Chung, H., and Nam, K., 2021a, Effect of monovalent and divalent ion solutions as washing agents on the removal of Sr and Cs from soil near a nuclear power plant, *Journal of Hazardous Materials*, **412**, 125165.
- Song, H., Chung, H., and Nam, K., 2021b, Response surface modeling with Box-Behnken design for strontium removal from soil by calcium-based solution, *Environmental Pollution*, **274**, 116577.
- Su, C., 2014, A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques, *Environmental Skeptics and Critics*, **3**(2), 24-38.
- Sumner, M.E., 1994, Measurement of Soil-Ph - Problems and Solutions, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **25**(7-8), 859-879.
- Tessier, A., Campbell, P.G., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Van Bergeijk, K.E., Noordijk, H., Lembrechts, J., and Frissel, M.J., 1992, Influence of pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and-strontium as analyzed by a nonparametric method, *Journal of Environmental Radioactivity*, **15**(3), 265-276.
- Vilčiauskas, L., Tuckerman, M.E., Bester, G., Paddison, S.J., and Kreuer, K.-D., 2012, The mechanism of proton conduction in phosphoric acid, *Nature Chemistry*, **4**, 461.
- Wei, M., Chen, J., and Wang, X., 2016, Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na₂EDTA, oxalic and phosphoric acid: optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks, *Chemosphere*, **156**, 252-261.
- Williams, L.B. and Ferrell, R.E., 1991, Ammonium substitution in illite during maturation of organic-matter, *Clays and Clay Minerals*, **39**, 400-408.
- Wuana, R.A. and Okieimen, F.E., 2011, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *Isrn Ecology* 2011.
- Yetilmezsoy, K., Demirel, S., and Vanderbei, R.J., 2009, Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, **171**(1-3), 551-562.
- Zhang, W., Huang, H., Tan, F., Wang, H., and Qiu, R., 2010, Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils, *Journal of Hazardous Materials*, **173**(1-3), 369-376.