Journal of Korean Society on Water Environment, Vol. 38, No. 1, pp. 10-18 (January, 2022)
pISSN 2289-0971 eISSN 2289-098X https://doi.org/10.15681/KSWE.2022.38.1.10

산불로 인해 변화하는 토양지하수 환경에서의 세슘 흡착 및 거동에 대한 새로운 고찰

배효진[1a,2a] · 정성욱[1b,†] · 정진아[2b]

[1]한국기초과학지원연구원 환경분석연구부 · [2]경북대학교 지질학과

A New Approach on Adsorption and Transport of Cesium in Organic Matter-rich Soil and Groundwater Environments Changed by Wildfires

Hyojin Bae[1a,2a] · Sungwook Choung[1b,†] · Jina Jeong[2b]

[1]Research Center for Geochronology and Isotope Analysis, Korea Basic Science Institute
[2]Department of Geology, Kyungpook National University
(Received 18 November 2021, Revised 10 January 2022, Accepted 11 January 2022)

Abstract

This study was conducted to investigate the effect of soil and groundwater environment changed by wildfire on cesium adsorption and transport. Soil samples (A, B) used in the study were collected from Gangwon-do, where wildfires frequently occur, and the adsorption and transport of cesium in the samples were evaluated through batch and column experiments. As a result of the batch adsorption experiments with various concentrations of cesium ($C_W \approx 10\sim10^5$ μg/L), the adsorption distribution coefficient (K_d) of cesium was higher in sample A for all observed concentrations. It means that the adsorption capacity of sample A was higher to that of sample B, which was also confirmed through the parameters of adsorption isotherm models (Freundlich and Langmuir model) applied to the experimental results. The fixed bed column experiments simulated the actual soil and groundwater environment, and they showed that cesium was retarded approximately 43 and 27 times than a nonreactive tracer in sample A and B, respectively. In particular, a significant retardation occurred in the sample A. Although sample A contains little clays, total organic carbon (TOC) contents were 3 times greater than sample B. These results imply that particulate organic matter caused by wildfire might influence the adsorption and transport of cesium in the organic matter-rich soil and groundwater environment.

Key words : Adsorption, Organic matter, Radiocesium, Retardation, Wildfire

[1a,2a] 석사과정(M.S. Student), wb03136@naver.com, https://orcid.org/0000-0002-4744-4130
[1b] Corresponding author, 책임연구원(Director), schoung@kbsi,re.kr, https://orcid.org/0000-0002-8849-7140
[2b] 교수(Professor), jeong.j@knu.ac.kr, https://orcid.org/0000-0001-5903-2494

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

방사성 핵종은 전 세계적으로 의료, 산업, 원자력 발전, 연구 등 다양한 분야에서 사용되고 있다(Kanwar et al., 2021; Rogers et al., 2012). 하지만 예기치 못한 사고로 유출된 방사성 핵종은 낙진, 강수와의 결합을 통해 토양지하수 환경으로 유입되어 심각한 환경오염을 야기한다. 실제로 과거 체르노빌과 후쿠시마에서 발생한 원자력 발전소 사고는 다량의 휘발성 방사성 핵종을 대기 중으로 유출시켰고, 환경으로 유입되어 심각한 방사능 오염을 일으켰다. 현재까지도 문제가 되고 있는 후쿠시마 원자력 발전소 사고는 사고 당시 대기로 방출된 방사성 핵종이 비활성 기체를 제외하고 총 520 PBq로 추정되었다(Steinhauser et al., 2014). 그중 방사성 세슘(^{137}Cs)은 원전사고 발생 시 가장 많이 방출되는 핵종 중 하나로, 긴 반감기(30.17년)와 높은 용해도, 칼륨(K)과 화학적으로 유사한 성질을 가지고 있어 방사성 핵종으로 인한 환경오염에서 가장 중요한 물질이다(Fan, Yamaguchi et al., 2014).

이러한 방사성 세슘은 지하 환경으로 유입되었을 때 점토광물에 강하게 흡착하는 것으로 알려져 있으며, 다양한 점토광물을 이용하여 세슘의 흡착 메커니즘을 규명하려는 여러 연구들이 수행되고 있다(Durrant et al., 2018; Lee et al., 2017). 점토광물은 1:1 및 2:1 점토광물로 구분할 수 있고, 점토광물의 흡착 자리는 크게 평면 지점(planer site, PS), 층간 지점(interlayer), 마모된 가장자리 지점(frayed edge site, FES)으로 분류될 수 있다(Park et al., 2019). 카올리나이트와 같은 비팽창성 1:1 점토광물은 주로 PS 지점에서 흡착이 일어나며, 일라이트와 같은 비팽창성 2:1 점토광물도 PS 지점에 흡착 자리가 많은 수로 존재하나 세슘에 대하여 높은 선택성을 가지는 FES에서도 흡착이 일어난다(Cygan et al., 1998; Hwang et al., 2016). 몬모릴로나이트를 포함하는 팽창성 2:1 점토광물은 주로 층간 양이온과의 이온교환 반응을 통해 세슘을 흡착한다.

그에 반해 토양을 구성하는 주요 구성 물질 중 토양 유기물은 일반적으로 세슘의 흡착을 방해한다고 알려져 있다. Dumat et al. (1997)은 유기물의 존재가 세슘에 대한 토양 점토광물의 친화력을 감소시킨다고 결론지었으며, Park et al. (2017)은 토양 유기물을 제거했을 때 세슘의 흡착량이 증가한다고 보고하였다. 또한 Tameta et al. (2021)은 용존 형태의 토양 유기물은 광물 내 흡착 지점을 막아 세슘의 흡착을 억제할 수 있다고 하였다.

최근 토양지하수 환경은 지구온난화와 그에 따른 기후변화로 인해 산불 등의 화재 발생이 증가하면서(Goss et al., 2020; Ruffault et al., 2018; Shi et al., 2021; Sung et al, 2010) 유기물의 특성이 지속적으로 변화하는 추세에 있다(Santín et al., 2008). 특히 산불 등의 식생 화재는 바이오매스(biomass)의 불완전연소를 일으켜 다양한 입자성 유기물을 생성 및 배출하고, 배출된 입자성 유기물들은 퇴적되어 토양지하수 환경으로 유입된다. 이들 입자성 유기물은 다량의 탄소(C)를 포함하고 있어 pyrogenic carbon (PyC) 또는 black carbon (BC)이라고도 하며, 토양지하수 환경으로 유입된 입자성 유기물은 토양 내 유기탄소 풀을 구성하면서 토양의 양이온 교환 능력(cation exchange capacity, CEC)이나 pH, 수분함량 등 토양의 물리화학적 성질을 변화시킨다(Borchard et al., 2014; Saarnio et al., 2013; Wang, Zhang et al., 2017; Yu et al., 2013). 뿐만 아니라 입자성 유기물은 토양에서 오염물질의 거동을 제어하는 주요 성분 중 하나로, 특히 유기 및 무기 오염물질에 대하여 높은 흡착 용량을 가지고 있으며 이에 대한 다양한 연구들이 활발하게 진행되고 있다(Hu et al., 2020; Koelmans et al., 2006; Li et al., 2017; Reddy and Lee, 2014; Wang, Sun et al., 2017).

이러한 입자성 유기물은 방사성 세슘과도 지화학적 반응을 하는 것으로 알려져 있으며(Ballová et al., 2020; Hamilton et al., 2016; Jeon et al., 2017; Pipíška et al., 2020), 이에 따라 산불 발생으로 변화된 토양지하수 환경은 우리의 예상과는 다른 방향으로 세슘의 흡착과 거동에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구는 산불이 자주 발생하는 지역의 토양 시료를 대상으로 세슘의 흡착 및 거동 현상을 실험적으로 규명하고 비교 분석함으로써 변화된 토양지하수 환경에서 발생할 수 있는 세슘 흡착 및 거동 특성을 새롭게 고찰해보고자 한다.

2. Materials and Methods

2.1 연구지역 및 시료 준비

연구에 사용한 토양 시료는 2017년 대형 산불이 발생했던 강원도 강릉시 성산면 일대 두 지점의 표층과 심층에서 각각 A, B시료를 채취하였다(Fig. 1). 해당 산불은 총 252 ha에 달하는 산림을 훼손시켰으며, 입산자 실화로 불이 발생하였으나 건조한 날씨와 강한 바람으로 산불이 크게 확산된 것으로 추정된다(Korea Forest Service, 2018). 채취한 시료는 60°C에서 24시간 건조 후 2 mm 표준체(10 mesh)로 체질하여 2 mm 이하의 입자 크기로 준비하였다. TOC 함량은 준비한 2 mm 이하의 시료로 분석하였고, XRD 분석 및 회분식 실험에는 토양 시료를 알루미나 볼 분쇄기(Planetary Mono Mill, FRITSCH)로 350 rpm에서 5분간 분쇄하여 사용하였다(~150 μm). 또한 분쇄하지 않은 시료를 45 μm 표준체(325 mesh)로 체질하여 0.045～2 mm 크기는 컬럼 실험에 사용하였고, 0.045 mm 이하의 크기는 SEM 분석에 이용하였다.

2.2 시료 특성 분석

토양 시료의 광물 동정을 위하여 XRD (X-ray diffraction) 분석을 실시하였다. XRD 분석은 다목적 X선 회절 분석기(EMPYREAN, Malvern Panalytical)를 사용하여 진행되었으며, 40 kV, 30 mA 조건에서 Cu-K_α 방사선($K_{\alpha1}$ 1.540598 Å, $K_{\alpha2}$ 1.544426 Å)을 사용하여 단계 당 0.013°로 5～65° 범위의 2 theta(θ)에 대하여 측정하였다. 이후 PANalytical의 HighScore Plus 프로그램으로 시료의 회절 패턴을 분석하여 반정량적으로 조성 광물을 동정하였다.

토양 유기물 함량을 추정하고자 Walkley-Black법을 사용하여 총유기탄소(total organic carbon, TOC) 함량 분석을 진행하였고, 주사전자현미경(SEM [JSM-6610LV, JEOL])을 이용

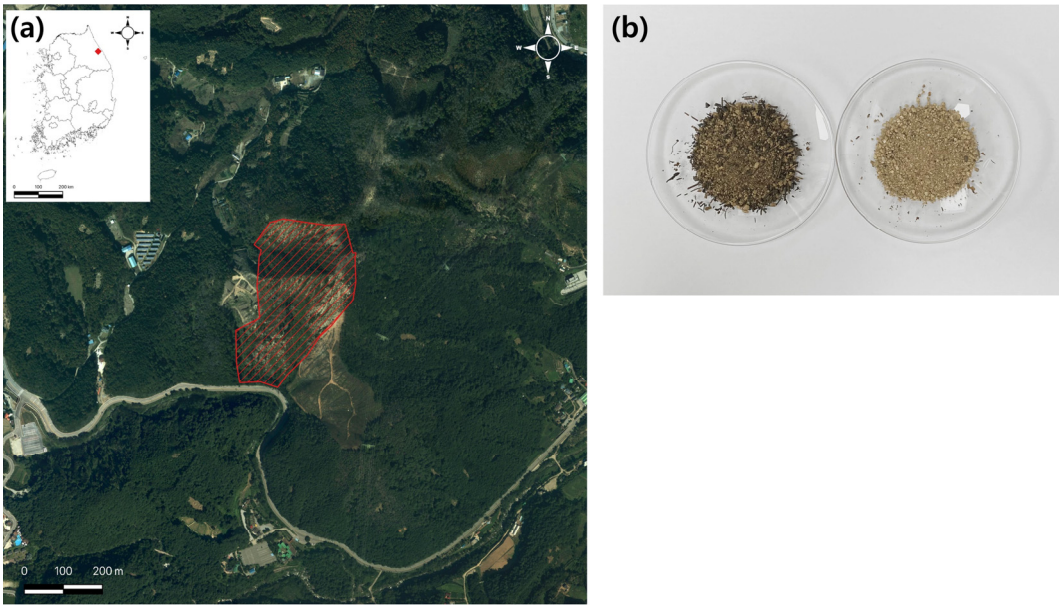

Fig. 1. (a) Location of sampling site and (b) soil sample image (left: A, right: B).

하여 시료 내 입자성 유기물을 정성적으로 분석하였다. SEM 분석을 위해 각 시료를 sputter coater (Q300T ES, Quorum Technologies)로 금(Au) 코팅하였고, 15 kV에서 800배의 배율로 시료를 관찰하였다.

2.3 회분식 세슘 흡착 실험

토양 시료의 세슘 흡착 특성을 파악하고자 회분식 흡착 실험을 실시하였다. 흡착 실험은 세슘 안정 동위원소(^{133}Cs)를 이용하여 농도별($C_w \approx 10 \sim 10^5$ μg/L)로 진행하였다. 세슘 용액은 초순수(Direct-Q® 3 UV, Merck Millipore) 50 mL에 염화 세슘(Sigma-Aldrich) 0.8418 g을 녹여 약 10^7 μg/L의 농축 용액을 제조하고 이를 희석하여 사용하였다.

50 mL 코니칼 튜브에 0.1～0.5 g의 토양 시료와 ～20 mL의 증류수를 넣고 교반기(SK-300 shaker, Jeiotech)로 130 rpm에서 하루 동안 교반시켜 시료가 물에 포화된 후, 설정된 목표 농도에 맞추어 세슘 수용액을 주입하였다. 여기서 토양 시료와 세슘 용액의 비율은 예비 흡착 실험을 통하여 실험 오차가 최소가 되도록 설정하였으며, 반응 시간은 세슘이 흡착 평형 상태에 도달하는 시간을 고려하여 24시간으로 설정하였다 (Bouzidi et al., 2010). 반응이 종료된 시료는 원심분리기 (Centrifuge 5702, Eppendorf)를 이용하여 3,500 rpm에서 30분간 원심 분리하였고, 분리해서 얻은 용액은 PTFE 0.45 μm 필터(Whatman® Puradisc 13 syringe filter, Cytiva)로 여과한 후 분석을 위해 농축 질산을 첨가하였다. 실험이 이루어지는 동안 온도는 23℃를 유지하였으며, 결과의 신뢰성을 확보하고자 모든 실험을 이중(duplicate)으로 실시하였다. 또한 세슘의 초기 농도를 측정하기 위해 매 실험마다 토양 시료를 첨가하지 않은 배경 시료를 삼중(triplicate)으로 준비하였고, 세 개의 배경 시료 농도의 평균값을 초기 농도로 사용하였다.

여과된 시료 및 배경 시료는 유도결합 플라즈마 질량분석기 (ICP-MS [XSERIES 2, Thermo Scientific])를 이용하여 시료 내 잔류 세슘 농도를 측정하였으며, 식 (1)을 통해 토양 시료에 대한 세슘의 흡착분배계수(Kd [L/kg])를 계산하였다.

$$K_d = \frac{C_0 - C_w}{C_w} \times \frac{V_w}{M_s} \tag{1}$$

위 식에서 C_0 [μg/L], C_w [μg/L]는 각각 세슘 용액의 초기 농도와 평형 농도이며, V_w [L]는 용액의 부피이고, M_s [kg]는 시료의 질량이다. 농도별 흡착 실험을 통해 얻은 평형 농도와 흡착량(qe [μg/kg])으로 흡착 등온선을 구하고 Freundlich(식 (2))와 Langmuir(식 (3)) 모델을 적용하여 흡착 파라미터를 산정하였다.

$$\text{Freundlich: } q_e = K_F \cdot C_w^N \tag{2}$$

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{Q \cdot K_L \cdot C_w}{1 + K_L \cdot C_w} \tag{3}$$

Freundlich 모델은 흡착제가 다층 흡착이 있는 서로 다른 친화성을 가진 불균질한 표면을 가진다는 가정을 따르며, 식 (2)에서 K_F [(μg/kg)/(μg/L)^N]와 N [-]은 각각 흡착 용량과 흡착 강도를 의미한다. Langmuir 모델은 단층 흡착 및 균일하고 독립적인 흡착 자리와 에너지를 가정하여 개발된 모델로, 식 (3)의 Q [μg/kg]는 단일 평면에서 최대 흡착량, K_L [L/μg]은 결합 에너지와 관련된 상수를 지시한다.

2.4 고정층 컬럼 실험

토양 시료들에 대하여 세슘의 거동 지연(retardation) 특성을 알아보고자 고정층 컬럼 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 컬럼은 내부 직경 2 cm, 높이 12 cm의 투명 아크릴 재질로,

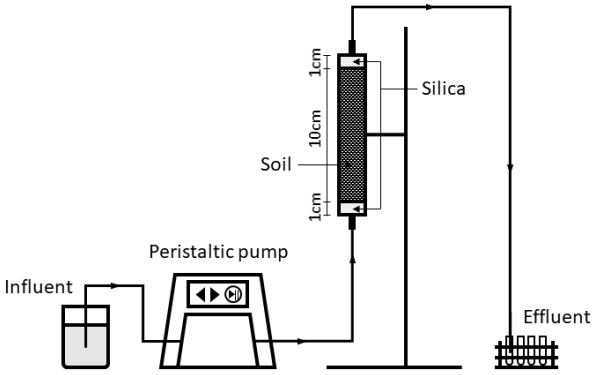

Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed column used for cesium transport study.

컬럼 내에 토양 시료 A와 B를 각각 29 g, 46 g 씩 채워 넣은 후, 시료 위아래에는 850 μm(20 mesh) 입자 크기의 석영(Taemyong Scientific Co.)을 5 g씩 채워 넣어 용액이 균일하게 흐를 수 있도록 하였다(Fig. 2). 토양 시료는 실험 전에 강제순환식 건조기(OF3-05W, Jeiotech)로 40℃에서 12시간 건조시킨 후 사용하였고, 석영은 불순물을 제거하고 오염을 방지하기 위해 muffle furnace (Isotemp® Programmable Muffle Furnace 750 Series, Fisher Scientific)에서 800℃로 12시간 동안 가열하여 사용하였다. 컬럼 상하부에는 부식에 강한 스테인리스 스틸 소재의 45 μm 거름망 사용하여 토양 시료가 유실되지 않도록 하였다.

대수층과 유사한 환경을 조성하고자 실험 전 초순수를 컬럼 내부로 20분간 흘려보내 시료를 포화시켜주었다. 그 후 컬럼 시스템이 가지는 분산계수(dispersion coefficient)와 공극수 유속(pore water velocity)을 결정하기 위하여 비반응성인 브롬화물을 사용하여 보존성 추적자(conservative tracer) 실험을 실시하였다. 브롬화물 용액은 초순수 1000 mL에 브롬화 칼륨(Sigma-Aldrich) 0.0149 g을 녹여 10^4 μg/L 농도로 준비하였다.

브롬화물 실험 후 초순수를 30분간 흘려보내 시료를 한 번 세척 해주고, 세슘 실험을 진행하였다. 세슘 용액은 100 mL 초순수에 1.6836 g의 염화 세슘을 녹여 10^7 μg/L의 세슘 농축 용액을 제조하고 이를 희석하여 총 3,000 mL ($C_0 \approx 10^5$ μg/L)를 준비하였다.

용액은 특정 경로를 선호하여 흐르는 것을 방지하고자 연동펌프(MASTERFLEX® L/S® 8-Channel, 4-Roller Cartridge Pump System, MASTERFLEX)를 사용하여 컬럼 하부로 공급하였으며, 유입되는 유량을 5 mL/min으로 조절해주었다. 일정 시간마다 채취한 브롬화물 및 세슘 용출액은 PTFE membrane 재질의 0.45 μm 시린지 필터로 여과하였고, 세슘 용출액은 분석을 위해 초순수로 1000배 희석 후 농축 질산을 첨가하였다.

실험을 진행하는 동안 실험실 온도는 23℃를 유지하였으며, 실험에 사용한 브롬화물과 브롬화물 용출액은 이온 크로마토그래프(IC [Dionex ICS-5000, Thermo Scientific]))로, 초기 세슘 용액과 세슘 용출액은 ICP-MS (XSERIES 2, Thermo Scientific)를 사용하여 잔류 농도를 측정하였다. 실험을 통해 얻은 브롬화물과 세슘의 breakthrough curve (BTC)는 CXTFIT 코드를 이용하여 이류-분산 방정식(convection-dispersion equation, CDE)(식 (4))의 매개변수를 획득하였다.

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

위 식에서 R [-]은 지연계수, D [cm^2/min]는 분산계수, v [cm/min]는 공극수 유속을 의미한다.

3. Results and Discussion

3.1 토양 시료의 물리화학적 특성

TOC 분석 결과, A 시료(8.46 wt%)가 B 시료(2.89 wt%)보다 높은 유기탄소 함량을 보여주었다 (Table 1). 이는 표층에서 채집한 A 시료에서 유기물이 더 풍부하게 분포한다는 것을 지시한다. A 시료를 육안으로 관찰했을 때 B 시료에 비해 어두운 색을 띠고 있으며, 산불의 영향에 의한 일부 타다 남은 입자성 유기물을 포함한 다양한 유기물질의 존재를 확인할 수 있었다(Fig. 1). 또한 SEM 분석에서 두 시료 모두 입자성 유기물이 관찰되었고(Fig. 3), A 시료에서 상대적으로 다량의 입자성 유기물이 분포해있는 것을 확인하였다. 관찰된 입자성 유기물들은 Fig. 3에서 볼 수 있듯 대부분 판상의 형태를 띠고 있었으며, 이는 소나무 기원의 BC인 것으로 추정된다(Jeon et al., 2017).

토양 시료들의 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 도시하였다. A, B 시료 모두 석영(Quartz)과 사장석(Plagioclase) 및 정장석(Orthoclase) 피크가 관찰되었으며, 제올라이트(Zeolite Y)와 백운모(Muscovite) 피크가 추가적으로 관찰되었다. 제올라이트와 백운모의 피크는 다른 광물의 피크들에 비해 강도가 낮고 폭이 넓은 형태를 보였는데 이는 두 광물의 결정화 정도가 낮음을 의미하며(Wang, Yuan et al., 2017), 이들 광물의 낮은 결정도는 석영 등 다른 광물에 비해 풍화에 취약하기 때문인 것으로 사료된다. 두 시료의 조성 광물 함량은 석영과 장석이 가장 우세하게 나타났으며, A 시료의 경우 석영의 함량(49.5 wt%)이 높은 반면, B 시료는 장석의 함량(52.5 wt%)이 상대적으로 더 높게 나타났다(Table 1). 또한 두 시료에서 관찰된

Table 1. Soil mineral composition and total organic carbon content

Sample	mineral composition(wt%)					TOC(wt%)
	Quartz	Plagioclase	Orthoclase	Zeolite Y	Muscovite	
A	49.5	22.2	16.2	trace	12.1	8.46
B	32.3	22.2	30.3	trace	15.2	2.89

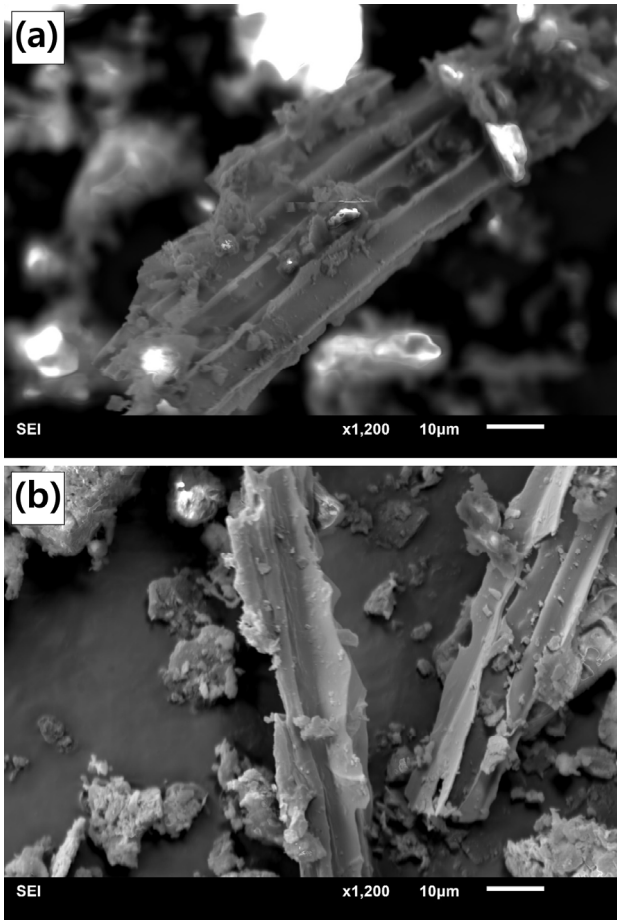

Fig. 3. SEM images of (a) BC in A and (b) BC in B.

제올라이트의 함량은 매우 미량으로 나타났으며, 백운모 함량은 A 시료보다 B 시료에서 높게 나타났다.

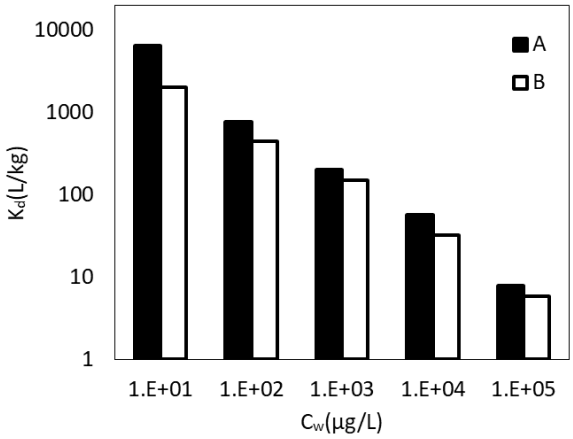

Fig. 5. Adsorption distribution coefficients of cesium for each soil sample (K_d at $C_w \approx 10 \sim 10^5$ μg/L).

3.2 회분식 흡착 실험 결과

두 토양 시료에 대한 농도별 세슘의 흡착 결과로 구한 평균 K_d 값을 Fig. 5에 도시하였다. 계산된 K_d 값은 A 시료가 B 시료보다 높은 값을 가지는 것으로 나타났으며, 이는 실험된 농도 범위($C_w \approx 10 \sim 10^5$ μg/L)에서 A 시료의 흡착 특성이 더 우수함을 보여준다. 또한 저농도($C_w \approx 10$ μg/L)에서 각각 6,528 L/kg, 2,026 L/kg의 K_d 값을 보여준 A, B 시료는 농도가 증가할수록 K_d 값이 감소하였다. 이는 토양에서 세슘을 흡착할 수 있는 지점이 제한적이며, 농도가 높을수록 자리가 빠르게 채워져 흡착지점이 줄어들기 때문이다(Bouzidi et al., 2010). 특히 $C_w \approx 10^5$ μg/L에서 B 시료의 K_d 값은 6 L/kg으로 약 347배 감소한 데에 반해, A 시료의 K_d 값은 8 L/kg으로 약 829배 대폭 감소하였다. 이를 통해 A 시료가 B 시료보다 흡착효율이 빠르게 감소함을 알 수 있다.

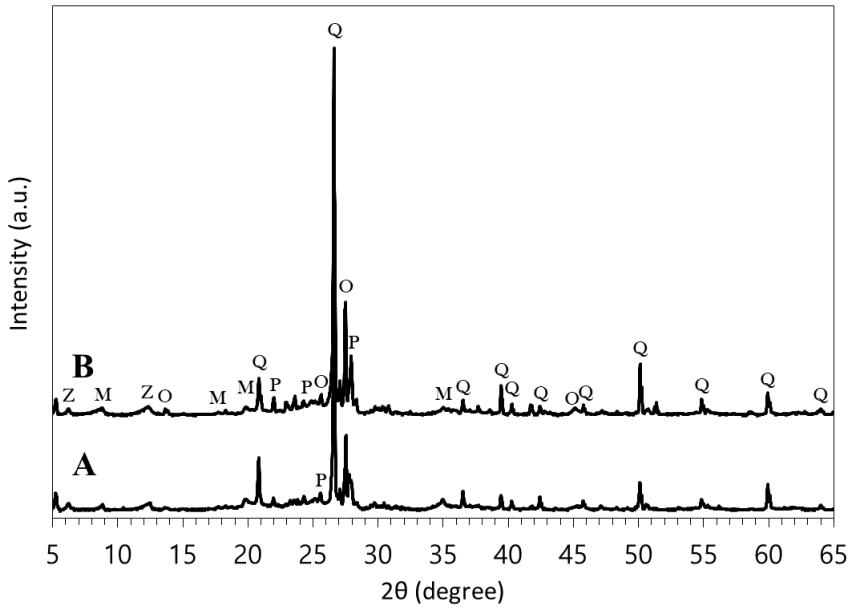

Fig. 4. XRD results for each soil sample (Q: Quartz; O: Orthoclase; P: Plagioclase; M: Muscovite; Z: Zeolite Y).

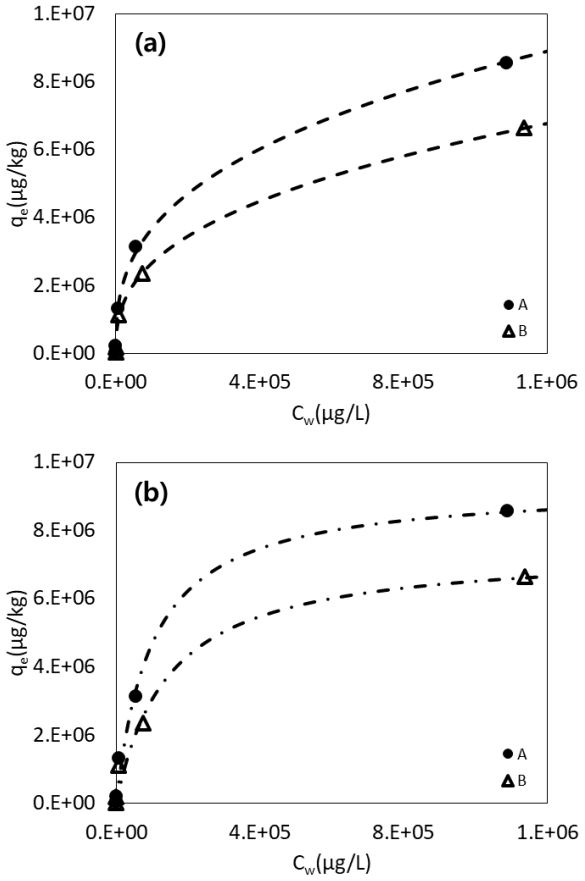

Fig. 6. The fitted isotherm using (a) Freundlich (dashed line) and (b) Langmuir (dash-single dotted line) adsorption model for cesium in soil sample A (dot symbol) and B (triangle symbol).

실험 결과로 얻은 흡착 등온선에 흡착 모델을 적용하여 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. 적용된 Freundlich 및 Langmuir 모델의 결정계수(R^2)는 모두 0.97 이상으로 두 모델 모두 통계적으로 흡착 실험 결과를 잘 반영하였다. A, B 시료 모두 Freundlich 모델의 지수(N) 값이 약 0.4로 1보다 작은 값을 나타내 저농도 세슘에 대해서 흡착이 더 효율적이고 농도가 증가함에 따라 흡착 성능이 감소하는 비선형 흡착 특성을 나타냈다. 흡착 용량과 관련된 KF 값이 A 시료에서 B 시료보다 1.74배 정도 높은 값을 가지면서 실험된 농도 범위($C_w \approx 10 \sim 10^5$ μg/L)에서 A 시료의 세슘 흡착 특성이 우수함을 보여주고 있다. 또한 Langmuir 모델에서 예측한 최대 흡착량(Q)이 A 시료와 B 시료에서 각각 $9{,}317\times10^3$ μg/kg과 $7{,}453\times10^3$ μg/kg로 A 시료가 1.25배 정도 더 큰 값을 나타내며 Freundlich 모델과 마찬가지로 A 시료가 B 시료보다 높은 흡착 용량을 가지고 있음을 보여주고 있다.

토양 광물과 세슘의 상호작용을 이해하는 것은 토양지하수 환경에서 세슘의 거동을 예측하는 데 중요한 요소로(Park et al., 2019), 가장 흔한 토양 구성 광물인 석영은 세슘에 대한 K_d 값이 매우 낮아 흡착 반응이 거의 일어나지 않으며 장석의 경우 K_d 값이 ~수 백 L/kg으로 비교적 높은 흡착 특성을 보여준다(Söderlund et al., 2016). 이에 비해 운모류 광물 및 점토광물은 소량일지라도 세슘을 강하게 흡착하는 토양 구성 물질로 알려져 있으며(Fan, Tanaka et al., 2014; McKinley et al., 2004; Staunton et al., 2002), 미량의 세슘(C_0 < 10 μg/L)에 대하여 약 1,000~60,000 L/kg의 K_d 범위를 가진다고 보고된 바 있다(Cornell, 1993; Söderlund et al., 2016). 이러한 운모류 광물 및 점토광물들은 서로 다른 흡착능력을 가지는 다양한 흡착지점을 보유하고 있는데, 그 중 FES는 광물의 가장자리 부분에서 풍화로 층간 팽창이 발생한 부분을 의미하며, 낮은 분포 비율을 보이지만 세슘에 대해 선택적으로 우수한 흡착을 하는 것으로 알려져 있다(Hwang et al., 2016; Koning and Comans, 2004; McKinley et al., 2004; Söderlund et al., 2016). 본 연구에 사용된 토양 시료의 경우, A 시료에서는 석영의 함량이 높게 나타났고, B 시료에서는 장석의 함량이 높게 나타나 B 시료의 흡착효율이 비교적 높을 것으로 기대하였다. 또한 B 시료의 경우에는 백운모의 함량이 15.2 wt%로 A 시료보다 높은 비율을 차지하며 세슘에 대하여 높은 흡착능력을 가질 것으로 예상하였지만 회분식 흡착 실험 결과는 이와 상반된 결과를 보여주었다. 이는 광물의 영향 외에 토양을 구성하고 있는 다른 구성성분이 영향을 미쳤음을 암시한다.

특히 산불에 의해 형성될 수 있는 입자성 토양 유기물의 영향에 주목할 필요가 있는데, 물에 용해되어 광물의 흡착지점을 차단, 세슘 흡착 반응을 방해하는 일반 유기물과 달리 BC 등의 입자성 유기물은 물에 용해되지 않으며 세슘과 지화학적 반응을 하는 것으로 알려져 있다. Pipíška et al. (2020)에 따르면 입자성 유기물의 비표면적이나 기공 특성 등의 물리적 특성은 세슘 흡착과 유의미한 관계는 없으며, 표면 작용기와 다른 화학적 메커니즘이 세슘 흡착에 관여한다. 특히 입자성 유기물 내 산소를 함유한 표면 작용기가 세슘 이온과 상호작용을 하는 것으로 알려져 있다. Jeon et al. (2017)은 최종 연소 온도(400°C, 600°C)를 달리하여 제조한 입자성 유기물에 대한 세슘의 흡착 특성을 평가하였고, 저온(400°C)에서 생성된 입자성 유기물의 경우 표면에 산소를 포함하는 작용기가 다수 분포할 수 있으며, 고온(600°C)에서 생성되는 입자성 유기물의 경우에는 표면에 C-H 작용기가 우세하여 저온에서 생성된 입자성 유기물이 고온에서 생성된 입자성 유기물보다 세슘 흡착능력이 우수하다고 보고하였다. 본 연구에 사용한

Table 2. Freundlich and Langmuir isotherm parameters

Sample	Freundlich model			Langmuir model		
	N [-]	KF [(μg/kg)/(μg/L)N]	R^2	Q [μg/kg]	KL [L/μg]	R^2
A	0.356	60,851	0.998	9,317×103	1.013×10-5	0.987
B	0.376	34,950	0.999	7,453×103	6.944×10-6	0.979

Table 3. Parameters obtained by inverse modelling for the breakthrough curve

Sample	physical properties of column				cesium	
	L [cm]	D [cm^2/min]	v [cm/min]	R^2	R [-]	R^2
A	10	1.248	1.692	0.982	43	0.957
B	10	0.976	1.871	0.994	27	0.947

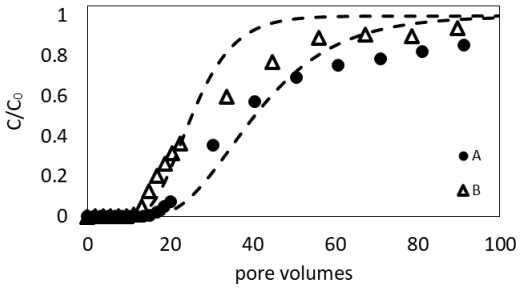

Fig. 7. The fitted breakthrough curve by CDE for experimental result of cesium adsorption on soil sample A (dot symbol) and B (triangle symbol) (fitted by CXTFIT code).

토양 시료들은 산불이 일어난 지역에서 채취한 시료로서 산불 발생 지역에서는 바이오매스의 불완전 연소 과정에서 생성된 BC와 같은 입자성 유기물이 증가한다(Santín et al., 2015). 일반적으로 BC 등의 입자성 유기물은 토양 유기탄소 풀의 4～9%를 차지하여 토양지하수 환경에 흔하게 존재하며 (Cornelissen et al., 2005), 화재가 자주 발생한 토양에서는 유기탄소 풀의 최대 45%까지 구성할 수 있다고 보고된 바 있다 (Schmidt et al., 1999). 특히 흡착효율이 높게 나타난 A 시료의 경우 표층에서 채취하여 육안으로 입자성 유기물을 포함한 다양한 유기물질의 존재를 확인할 수 있었으며, TOC 분석 결과도 높은 값을 보여 입자성 유기물의 영향을 암시하고 있다.

3.3 고정층 컬럼 실험 결과

회분식 흡착 실험의 결과를 토대로 A, B 시료에 대하여 실제 현장에서의 세슘의 거동 지연 특성을 알아보고자 고정층 컬럼 실험을 수행하였고, 실험값을 통해 산출한 BTC에 CXTFIT code를 이용하여 BTC를 예측하였다.

비반응성의 브롬화물 용액으로 구한 두 시료에 대한 컬럼 시스템의 물리적 특성과 이를 적용하여 세슘의 BTC를 예측한 결과를 Table 3와 Fig. 7에 나타내었다. 예측한 모델들의 R^2 값이 0.90 이상으로 높은 값을 보여 비교적 잘 예측되었음을 알 수 있다. 모델을 통해 얻은 세슘의 지연계수(R)가 A, B 시료에서 각각 43, 27로 나와 두 시료 모두 기준치(R = 1)에 비해 매우 높은 값을 보였으며(Table 3), 특히 A 시료에서 세슘에 대해 상당한 지연이 발생하였다. 실제로 같은 거리에 대하여 브롬화물과 세슘의 용출액의 농도가 초기 농도의 50%로 검출되는 pore volume (PV)의 수를 계산하였을 때 두 시료 모두 브롬화물은 1 PV 이내였고, 반면에 세슘은 A, B 시료 각각 40 PV, 25 PV에서 검출되었다. A 시료에서 장석 및 운모류 광물의 함량은 B 시료보다 낮은 수준을 보이고 있지만 세슘에 대하여 높은 지연효과가 나타나는 것은 앞서 언급한 산불 지역에서 발생할 수 있는 입자성 유기물의 영향일 수 있으며, 입자성 유기물의 분포는 세슘과 지화학적 반응을 통해 토양지하수 내에서 세슘의 이동을 제한할 수 있다.

4. Conclusion

본 연구는 산불이 발생한 지역에서 변화된 토양지하수 환경이 방사성 세슘의 흡착과 거동에 미치는 영향을 알아보고자 수행되었다. 산불 발생 지역에서 채취한 서로 다른 두 개의 토양 시료 A, B에 대한 특성 분석 결과 A 시료에서는 석영의 비율이 높고 운모류 광물인 백운모가 B 시료보다 적게 나타났으며 TOC 함량이 높게 나타났다. 반면 B 시료에서는 장석과 백운모의 비율이 높게 나타났다. 또한, B 시료의 TOC 함량이 A 시료보다 3배 정도 낮은 값을 가지는 것으로 나타나 두 시료의 특성이 확연한 차이를 보였다.

특성이 다른 두 시료에 대하여 농도별($C_w \approx 10 \sim 10^5$ μg/L) 세슘에 대한 회분식 흡착 실험을 수행하였고, 운모류 광물의 함량이 세슘 흡착에 지대한 영향을 미친다는 통념에 따라 본 연구에서 수행한 흡착 실험 결과도 백운모의 함량이 높은 시료에서 높은 흡착효율을 보일 것으로 기대하였다. 하지만 예상과는 다르게 실험된 모든 농도 범위에 대하여 백운모의 함량이 상대적으로 적고 TOC 함량이 높은 A 시료에서 세슘의 K_d 값이 높게 나타났다. 이는 A 시료가 B 시료보다 흡착효율이 높음을 의미하며, 실험 결과에 적용한 흡착 모델의 매개변수를 통해서도 이를 확인할 수 있었다.

실제 토양지하수 환경에서 세슘의 거동 지연 특성을 파악하고자 비교적 높은 농도($C_0 \approx 10^5$ μg/L)의 세슘에 대하여 실제 현장을 모사한 고정층 컬럼 실험을 실시하였고, 비반응성인 브롬화물과 비교했을 때 A, B 두 시료에서 세슘에 대해 각각 43배, 27배의 지연이 일어나는 것을 모델 피팅을 통해 확인하였다. 이러한 결과들은 유기물이 풍부한 A 시료에 세슘의 흡착 및 거동에 관여하는 요소가 존재함을 의미하며, 산불 지역에서 발생할 수 있는 입자성 유기물의 영향을 암시한다.

실제 토양 시료를 사용하여 세슘과의 지화학적 반응을 연구한 기존의 선행연구들에서는 대부분 휴믹산(Humic acid, HA), 풀빅산(Fulvic acid, FA) 등 일반적인 유기물의 효과를 다루고 있다. HA, FA 등의 토양 유기물은 특정 pH 조건에서 물에 용해된 상태로 존재할 수 있으며, 용존 형태의 유기물은 광물의 흡착지점을 차단하여 세슘의 거동 특성을 강화한다는 연구결과가 여러 차례 보고된 바 있다. 그러나 최근 몇몇 연구에 따르면 BC 등의 입자성 유기물은 세슘을 흡착할 수 있으며 높은 흡착효율을 가질 수 있다. 이러한 입자성 유기물은

산불 등의 식생 화재가 빈번하게 일어나는 지역에서 다량으로 발생될 수 있으며, 입자성 유기물의 발생 및 유입으로 변화한 토양지하수 환경에서는 세슘에 대한 흡착능력이 증가하고 세슘의 이동이 제한될 수 있다.

본 연구는 입자성 유기물이 포함된 토양 시료를 통해 토양 유기물이 세슘 흡착 및 거동에 미치는 영향에 대한 새로운 가능성을 제시하였고, 향후 입자성 유기물의 일종인 바이오차를 이용하여 세슘과 같은 방사성 물질의 거동 지연을 위한 토양 개량 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 연구는 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2019R1A2C1004891).

References

Ballová, S., Pipíška, M., Frišták, V., Ďuriška, L., Horník, M., Kaňuchová, M., and Soja, G. (2020). Pyrogenic carbon for decontamination of low-level radioactive effluents: Simultaneous separation of ^{137}Cs and ^{60}Co, *Progress in Nuclear Energy*, 129, 103484.

Borchard, N., Ladd, B., Eschemann, S., Hegenberg, D., Möseler, B. M., and Amelung, W. (2014). Black carbon and soil properties at historical charcoal production sites in Germany, *Geoderma*, 232, 236-242.

Bouzidi, A., Souahi, F., and Hanini, S. (2010). Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 640-646.

Cornell, R. (1993). Adsorption of cesium on minerals: A review, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 171(2), 483-500.

Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T. D., Jonker, M. T., Koelmans, A. A., and Van Noort, P. C. (2005). Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation, *Environmental Science & Technology*, 39(18), 6881-6895.

Cygan, R. T., Nagy, K. L., Brady, P. V., and Jenne, E. A. (1998). Molecular models of cesium sorption on kaolinite, *Adsorption of Metals by Geomedia,* Academic Press, New York, 383-399.

Dumat, C., Cheshire, M. V., Fraser, A. R., Shand, C. A., and Staunton, S. (1997). The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium, *European Journal of Soil Science*, 48(4), 675-683.

Durrant, C. B., Begg, J. D., Kersting, A. B., and Zavarin, M. (2018). Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite, *Science of the Total Environment*, 610, 511-520.

Fan, Q. H., Tanaka, M., Tanaka, K., Sakaguchi, A., and Takahashi, Y. (2014). An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 49-65.

Fan, Q., Yamaguchi, N., Tanaka, M., Tsukada, H., and Takahashi, Y. (2014). Relationship between the adsorption species of cesium and radiocesium interception potential in soils and minerals: An EXAFS study, *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 92-100.

Goss, M., Swain, D. L., Abatzoglou, J. T., Sarhadi, A., Kolden, C. A., Williams, A. P., and Diffenbaugh, N. S. (2020). Climate change is increasing the likelihood of extreme autumn wildfire conditions across California, *Environmental Research Letters*, 15(9), 094016.

Hamilton, T. F., Martinelli, R. E., Kehl, S. R., Hayes, M. H., Smith, I. J., Peters, S. K., Tamblin, M. W., Schmitt, C. L., and Hawk, D. (2016). A preliminary assessment on the use of biochar as a soil additive for reducing soil-to-plant uptake of cesium isotopes in radioactively contaminated environments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307(3), 2015-2020.

Hu, B., Ai, Y., Jin, J., Hayat, T., Alsaedi, A., Zhuang, L., and Wang, X. (2020). Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials, *Biochar*, 2(1), 47-64.

Hwang, J., Choung, S., Park, C. S., Han, J. H., and Jeon, S. (2016). Application of Yeongdong illite to remove radiocesium for severe nuclear accidents, *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 29(4), 229-238. [Korean Literature]

Jeon, S., Choung, S., Han, W. S., Jang, K. S., Shin, W., and Hwang, J. (2017). Physicochemical and adsorptive properties of black carbon for radioactive cesium under various combustion conditions and tree species, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 33(6), 689-695. [Korean Literature]

Kanwar, S., Shukla, P., and Kumar, S. A. (2021). Bio-medical applications of different radionuclides, *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 11676-11681.

Koelmans, A. A., Jonker, M. T., Cornelissen, G., Bucheli, T. D., Van Noort, P. C., and Gustafsson, Ö. (2006). Black carbon: The reverse of its dark side, *Chemosphere*, 63(3), 365-377.

Koning, A. and Comans, R. N. (2004). Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochimica et cosmochimica acta*, 68(13), 2815-2823.

Korea Forest Service. (2018). *2017 An annual report on forest fire statistics*, 11-1400000-000424-10, Korea Forest Service, 31-170. [Korean Literature]

Lee, J., Park, S. M., Jeon, E. K., and Baek, K. (2017). Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite, *Applied Geochemistry*, 85, 188-193.

Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., and Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications,

Chemosphere, 178, 466-478.

McKinley, J. P., Zachara, J. M., Heald, S. M., Dohnalkova, A., Newville, M. G., and Sutton, S. R. (2004). Microscale distribution of cesium sorbed to biotite and muscovite, *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1017-1023.

Park, S. M., Alessi, D. S., and Baek, K. (2019). Selective adsorption and irreversible fixation behavior of cesium onto 2: 1 layered clay mineral: A mini review, *Journal of Hazardous Materials*, 369, 569-576.

Park, S. M., Lee, J., Kim, Y. H., Lee, J. S., and Baek, K. (2017). Influence of physicochemical properties on cesium adsorption onto soil, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 22(1), 27-32. [Korean Literature]

Pipíška, M., Ballová, S., Fristak, V., Ďuriška, L., Hornik, M., Demcak, S., Holub, M., and Soja, G. (2020). Assessment of pyrogenic carbonaceous materials for effective removal of radiocesium, *Key Engineering Materials*, 838, 103-110.

Reddy, D. H. K., and Lee, S. M. (2014). Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454, 96-103.

Rogers, H., Bowers, J., and Gates-Anderson, D. (2012). An isotope dilution–precipitation process for removing radioactive cesium from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 243, 124-129.

Ruffault, J., Curt, T., Martin-StPaul, N. K., Moron, V., and Trigo, R. M. (2018). Extreme wildfire events are linked to global-change-type droughts in the northern Mediterranean, *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 18(3), 847-856.

Saarnio, S., Heimonen, K., and Kettunen, R. (2013). Biochar addition indirectly affects N_2O emissions via soil moisture and plant N uptake, *Soil Biology and Biochemistry*, 58, 99-106.

Santín, C., Doerr, S. H., Preston, C. M., and González Rodríguez, G. (2015). Pyrogenic organic matter production from wildfires: A missing sink in the global carbon cycle, *Global Change Biology*, 21(4), 1621-1633.

Santín, C., Knicker, H., Fernández, S., Menéndez-Duarte, R., and Álvarez, M. Á. (2008). Wildfires influence on soil organic matter in an Atlantic mountainous region (NW of Spain), *Catena*, 74(3), 286-295.

Schmidt, M. W. I., Skjemstad, J. O., Gehrt, E., and Kögel-Knabner, I. (1999). Charred organic carbon in German chernozemic soils, *European Journal of Soil Science*, 50(2), 351-365.

Shi, G., Yan, H., Zhang, W., Dodson, J., Heijnis, H., and Burrows, M. (2021). Rapid warming has resulted in more wildfires in northeastern Australia, *Science of the Total Environment*, 771, 144888.

Söderlund, M., Hakanen, M., and Lehto, J. (2016). Sorption of cesium on boreal forest soil I: The effect of grain size, organic matter and mineralogy, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 309(2), 637-645.

Staunton, S., Dumat, C., and Zsolnay, A. (2002). Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, 58(2-3), 163-173.

Steinhauser, G., Brandl, A., and Johnson, T. E. (2014). Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: a review of the environmental impacts, *Science of the Total Environment*, 470, 800-817.

Sung, M. K., Lim, G. H., Choi, E. H., Lee, Y. Y., Won, M. S., and Koo, K. S. (2010). Climate change over Korea and its relation to the forest fire occurrence, *Atmosphere*, 20(1), 27-35. [Korean Literature]

Tameta, Y., Tamura, R., Kimura, M., Sasamoto, M., Kamei-Ishikawa, N., and Ito, A. (2021). Effect of dissolved soil organic matter on cesium adsorption by zeolite and illite, *Journal of Environmental Management*, 289, 112477.

Wang, F., Sun, H., Ren, X., Liu, Y., Zhu, H., Zhang, P., and Ren, C. (2017). Effects of humic acid and heavy metals on the sorption of polar and apolar organic pollutants onto biochars, *Environmental Pollution*, 231, 229-236.

Wang, H., Yuan, L., and An, J. (2017). Crystallographic characteristics of hydroxylapatite in hard tissues of cololabis saira, *Crystals*, 7(4), 103.

Wang, R., Zhang, Y., Cerdà, A., Cao, M., Zhang, Y., Yin, J., Jiang, Y., and Chen, L. (2017). Changes in soil chemical properties as affected by pyrogenic organic matter amendment with different intensity and frequency, *Geoderma*, 289, 161-168.

Yu, L., Tang, J., Zhang, R., Wu, Q., and Gong, M. (2013). Effects of biochar application on soil methane emission at different soil moisture levels, *Biology and Fertility of Soils*, 49(2), 119-128.