

초청강연 IV

중금속 오염토양의 위해성 평가 및 복원

양재의, 김원일, 이진수, 김성철

강원대학교, 국립농업과학원, 한국광해관리공단, 충남대학교

토양-물-작물 연속체에서 중금속에 관한 연구는 다양한 방면에서 진행되고 있다. 우리나라에서는 중금속의 오염원, 모니터링, 유효도 평가 및 흡착 등에 관한 연구가 주를 이루고 있는 실정이었으나 최근 분석기술과 융합기술의 향상으로 인해 중금속의 연구 범위가 넓어지고 있다. 그러나 중금속의 위해성평가와 실용적인 복원 및 안전성에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 본 발표에서는 중금속으로 오염된 토양에서 위해성평가 도구를 활용하여 중금속이 생태계와 인체건강에 미치는 영향을 파악하고, 이를 복원 정책에 활용하는 방안을 검토하고자 한다.

우리나라에서 중금속으로 오염된 토양을 복원하는 기준은 토양 중에 존재하는 중금속의 농도에 기준하여 시행되어 왔다. 현재 토양중금속의 농도는 왕수를 이용한 총 함량 분석법에 의해 결정된다. 이는 토양오염의 지표를 제공해 주고 향후 토양의 질과 위해성을 평가하는 유용한 수단이 될 수 있으나 중금속의 생물 유효도나 안전성을 평가하는 데는 미흡하다. 따라서 중금속 농도에 근거한 토양복원의 결정은 비용적인 측면과 기술적인 측면에서 비효율적인 경우가 많다. 왜냐하면 토양오염은 단일 중금속에 의해 오염된 것이 아니라 복합적으로 오염되며, 중금속의 종류에 따라 적용되는 복원기법도 달라질 수 있기 때문이다. 아울러 중금속이 영향을 가장 많이 주는 지역과 영향을 적게 주는 지역이 있으므로 이를 고려한 복원방법의 적용이 필요하다. 복원을 위한 Hot Spot의 제공이 필요한데 현재로서는 위해성평가 결과를 통해 이에 관한 정보를 제공받을 수 있다.

중금속으로 오염된 농경지의 경우는 도시, 산업지역과 달리 복원기법의 적용도 달라질 수 있다. 제한된 농경지를 복원하여 작물을 생산하고 토양이 질을 회복하여 생태학적 서비스 기능을 제공할 수 있어야 한다. 이를 위해 경제적이면서 실용적인 기법의 개발과 적용이 필요하며 위해성평가에 근거한 복원전략이 필요한 실정이다.

최근 환경부에서도 위해성평가 개념을 도입하여 중금속 등으로 인해 오염된 토양의 복원에 활용하는 정책적 근거를 마련하고 있다. 위해성 평가는 토양이 오염물질로 오염될 경우 악영향이 발생할 수 있는 확률과 악영향의 정도를 평가하는 과정으로 생태적 위해성평가와 인체 건강위해성 평가로 구분할 수 있다. 2가지 위해성 평가 도구는 평가과정에서 약간 상이하나 유사한 결과를 제공하여 중금속의 기준 설정, 안정성 제시, 복원 시기 및 방법 제시 등 정책 반영에 유용한 결과를 제공해 준다.

본 발표를 통해 중금속의 일반적인 특성, 중금속의 유효도와 안전성에 관여되는 결과를 검토하고, 생태적 위해성평가와 인체위해성 평가 절차 및 복원 적용 사례 연구결과를 제시하며 향후 중금속의 연구방향에 관해 고찰해 보고자 한다.

한국환경농학회
2013. 7. 4.

중금속오염토양의 위해성 평가 및 복원

Risk Assessment and Remediation of the Heavy Metal Contaminated Soil

양재의, 김원일, 이진수, 김정규, 김성철
강원대, 국립농업과학원, 한국광해관리공단, 고려대, 충남대

yangjay@kangwon.ac.kr



梁在義 Jae E. Yang
강원대학교 바이오자원환경학과 교수
Professor
Department of Biological Environ
Kangwon National University
Korea



世界土壤學會 會長
President
International Union of Soil Science
IUSS 2010-2014

Outline

중금속으로 오염된 토양에서 중금속의
생물유효도와 위해성 평가를 통해 복원과
관리전략 수립에 관련된 연구결과를 검토하고
향후 중금속 연구과제를 소개

Part I

•서론: 중금속

Part II

• 중금속의 생물유효도

Part III

• 중금속의 위해성평가

Part IV

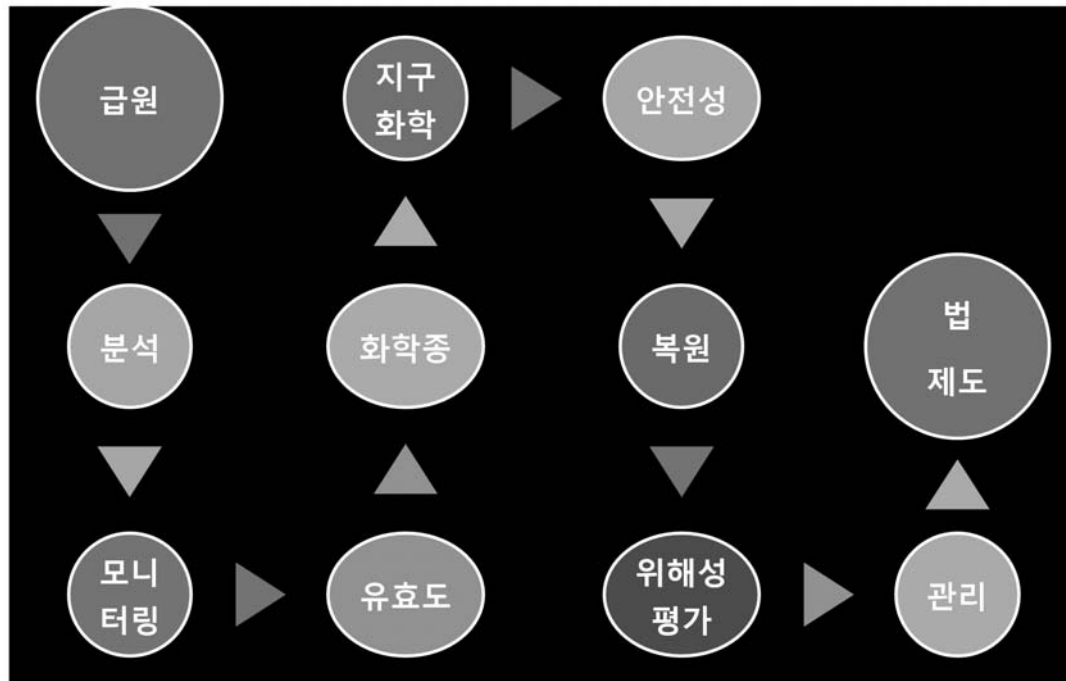
• 중금속 오염토양의 복원

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

2

중금속 연구분야



July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

3

Part I

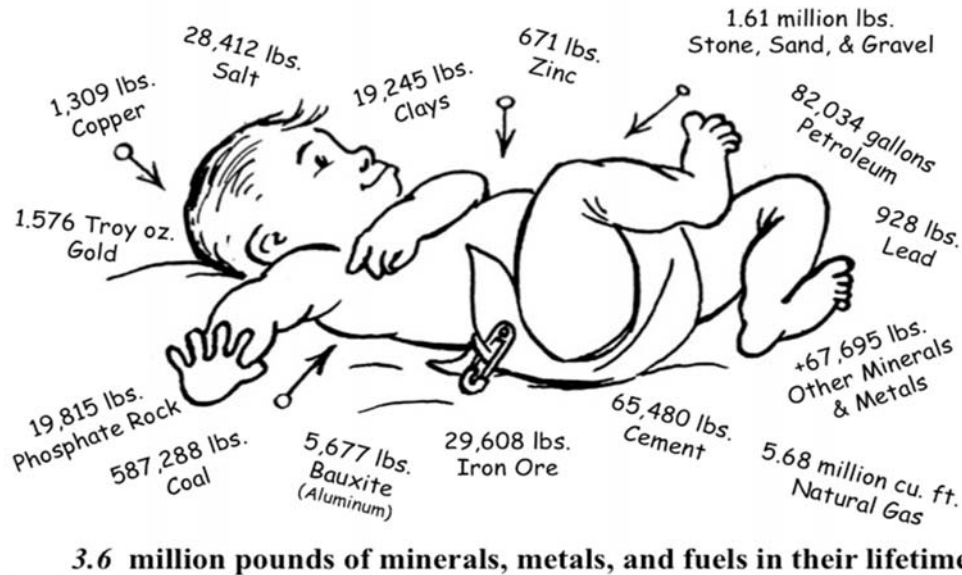
Heavy Metals in Soil-Water-Crop Continuum

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

4

Every American Born Will Need . . .



Mineral Information Institute, 2008

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

5

중금속 (Heavy Metal) 정의

- Higher atomic weight elements (>55.8 g/mol)
 - 비중이 약 5 g/cm³ 이상인 금속 원소의 총칭
 - 상온에서 금속성
 - 주기율표에서 Cu와 Bi 사이의 원소들의 group
 - 주기율표 맨 밑의 Rare earth element보다 무거운 원소
 - Toxic at low conc and non-essential to biological system
 - Potentially Toxic Trace Element
 - As, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Mo, Ni, Zn etc.
- 준금속(Metalloids): 금속태의 원소; 금속과 비금속의 중간적 성질; 상온에서 고체이나 전기 도체는 아님; 해당원소: 비소(Arsenic), 붕소, 규소 등

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

6

Classification of Heavy Metals

$M + :L \rightarrow M:L$		
M: electron-pair acceptors (Lewis acid)	L: electron-pair donor (Lewis bases)	ML: ion pair, complex, coordination complex etc
Hard Acceptor	Intermediate	Soft Acceptor
$Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$	$Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$
Hard Donor	Intermediate	Soft Donor
$OH^{-}, F^{-}, Cl^{-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, O^{2-}$	$Br^{-}, NO_2^{-}, SO_3^{2-}$	$S_2^{-}, SH^{-}, RS^{-}, CN^{-}, SCN^{-}, CO, RSH$
Hard acceptor prefers hard donor; Soft acceptor prefers soft donor		
Hard acceptor: low EN, high (+)charge density, high oxidation state, low radii (Soft: opposite)		
Hard donor: high electronegativity, high (-) charge density, low oxidation state (Soft: opposite)		

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

7

토양오염물질의 동태 [fate]

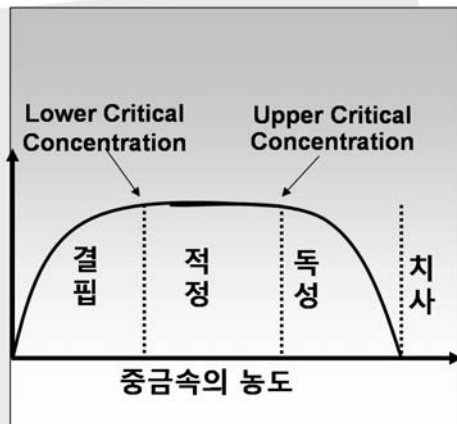
Inorganic Pollutants						Organic Pollutants	
Unionized molecules	Ions					Small molecules	Polymers
	Anions			Cations			
N, S molecules	Br ⁻ , Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	Heavy metals	Pesticides, solvent	Hydrocarbons
Transport in Solution			Transport in solution and sorbed on solid particles				
Miscible displacement							Immiscible displacement
Possible gas transport	No gas transport					Possible gas transport	
Transformations	No	Transformations		No		Transformations	
Sorption							

July 5, 2013

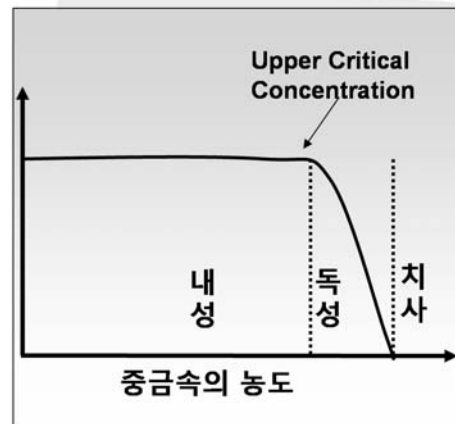
강원대학교 토양환경화학연구실

8

중금속이 식물생육에 미치는 영향 Yield Response Curve



Essential Micronutrients
(Cu, Zn)



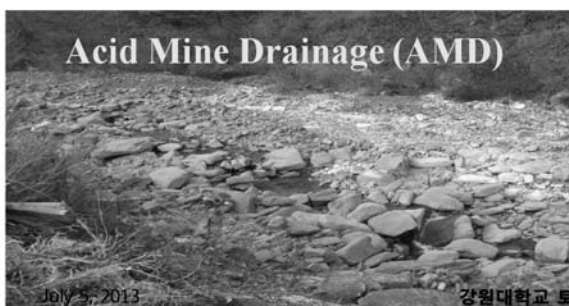
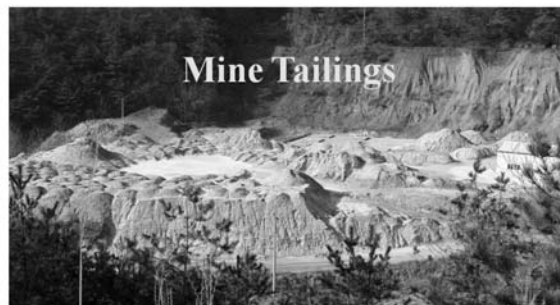
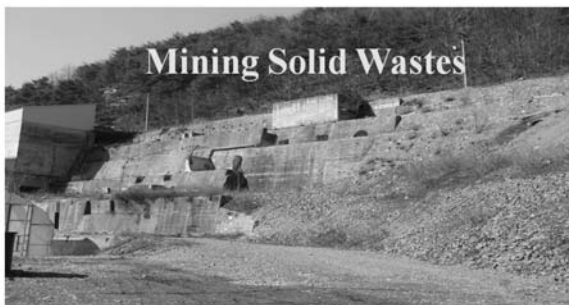
Non-Essential Micronutrients
(Cd, Pb)

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

9

Major Sources of Agricultural Land Contamination: Heavy Metals

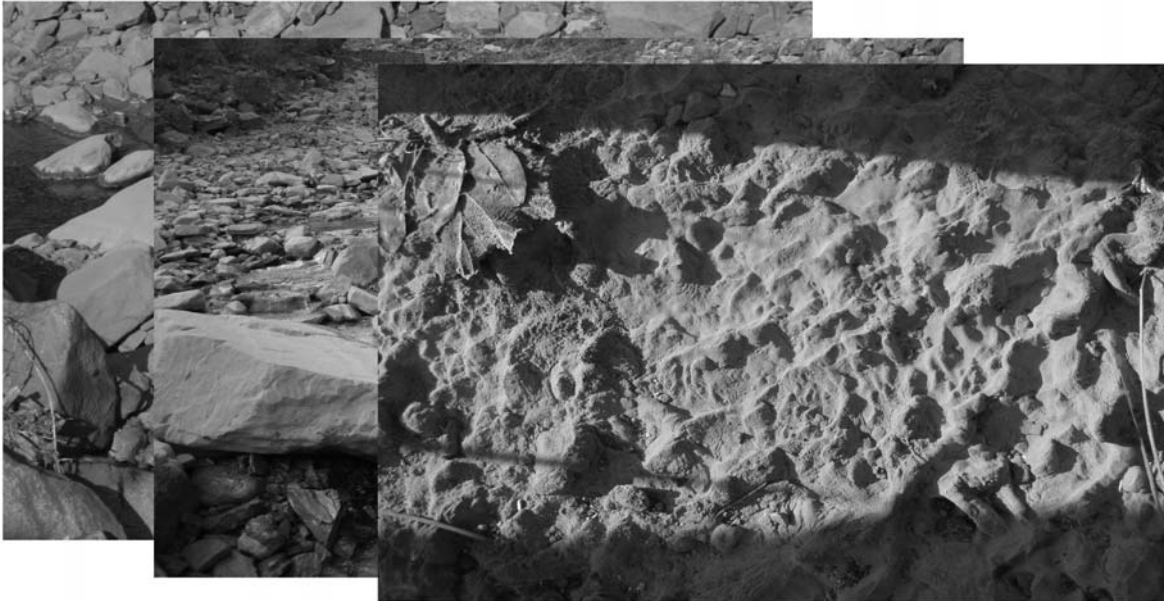


July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

10

Yellowboy



11

강원대학교 토양환경화학연구실

July 5, 2013

Aluminum Whitening



12

강원대학교 토양환경화학연구실

July 5, 2013

Part II

Heavy Metal Bioavailability & Safety

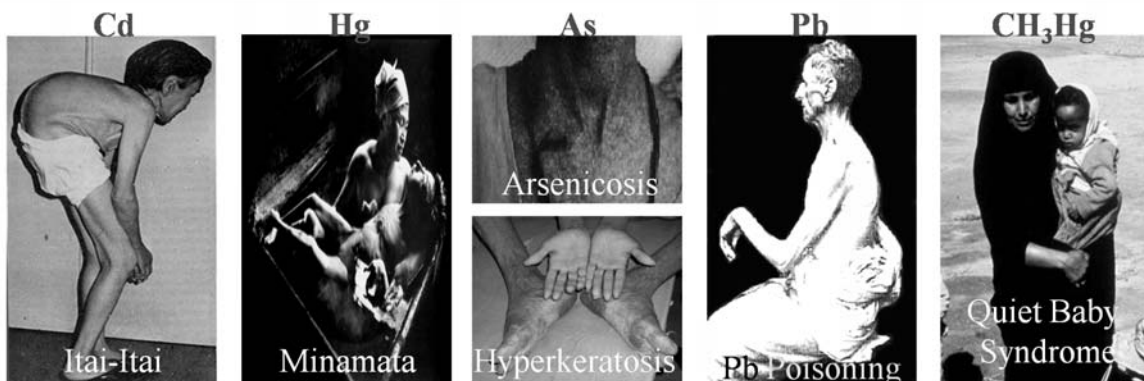
중금속 유효도 및 안전성

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

13

Heavy Metal Poisoning



- No direct evidence so far for the metal poisoning (e.g., Itai-Itai disease) from rice consumption in Korea
- Public Concerns: Detection of harmful substances regardless of safety criteria
- Risk communication and education are necessary

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

14

Crop Safety Issues : Cd in Rice (2004) & Pb in Kimchi (2005)



Mining Impacts

•Cd>0.2 ppm
•Urine Cd:
4-11 ppb



Itai Itai Diseases????

Economical and Social Impacts

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

15

abc

Cars

Home > Co

HOME

Arsen

Our fir

Consumer f

HOME > H

Arseni

Worrisome

FDA Consumer Health Information
www.fda.gov/consumer

FDA Looks for Answers on Arsenic in Rice

The Food and Drug Administration (FDA) monitors hundreds of foods and beverages that make up the average American diet. The agency looks for anything that could be harmful to consumers, including industrial chemicals, heavy metals, pesticides and radiation contamination.

Those dietary staples include rice and rice products, foods that FDA has identified as containing inorganic arsenic, which can be toxic.

The agency has analyzed about 200 samples of rice and rice products and is collecting nearly 1,000 more. Since rice is processed into many products

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

16

쌀 중 비소 농도를 낮추는 방법??

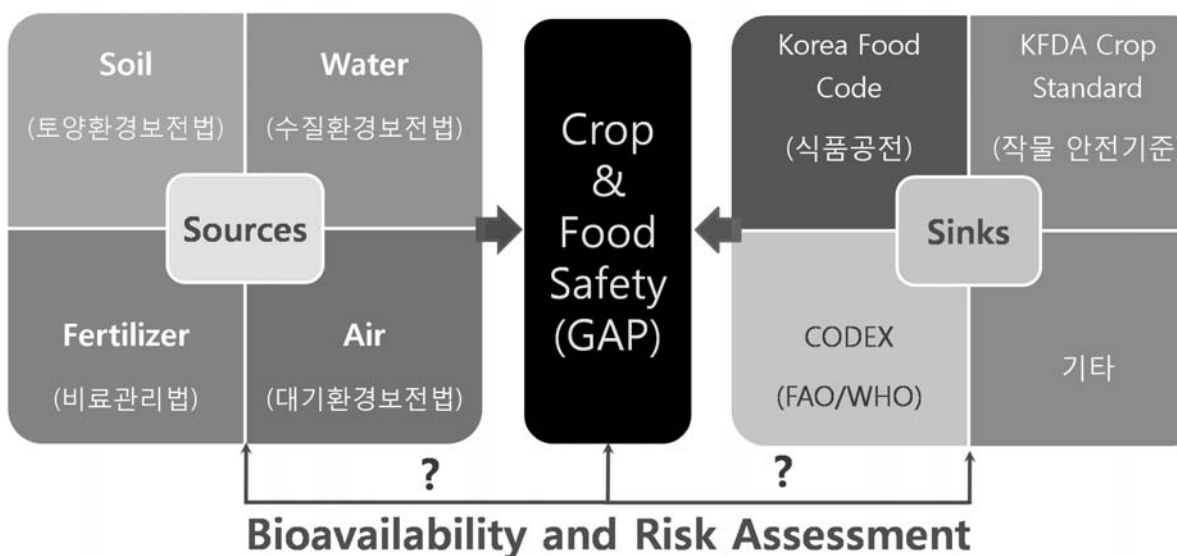
1. 쌀 품종을 잘 고른다
2. 쌀을 물로 깨끗이 씻는다
3. 쌀:물=1:6 비율로 솥에 넣는다
4. 밥을 한다
5. 밥을 더운물로 다시 씻는다!!
6. 밥을 용기에 넣고 건조시킨다
7. 잘 먹는다!!

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

17

Regulatory Standards of HMs for Crop and Food Safety

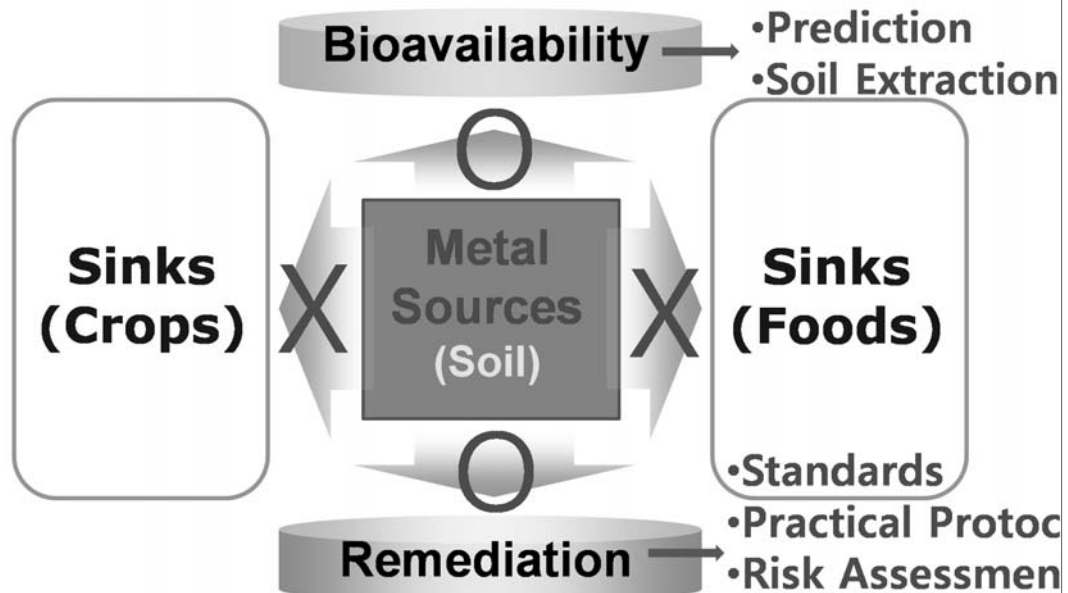


July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

18

Management Goals for HMs

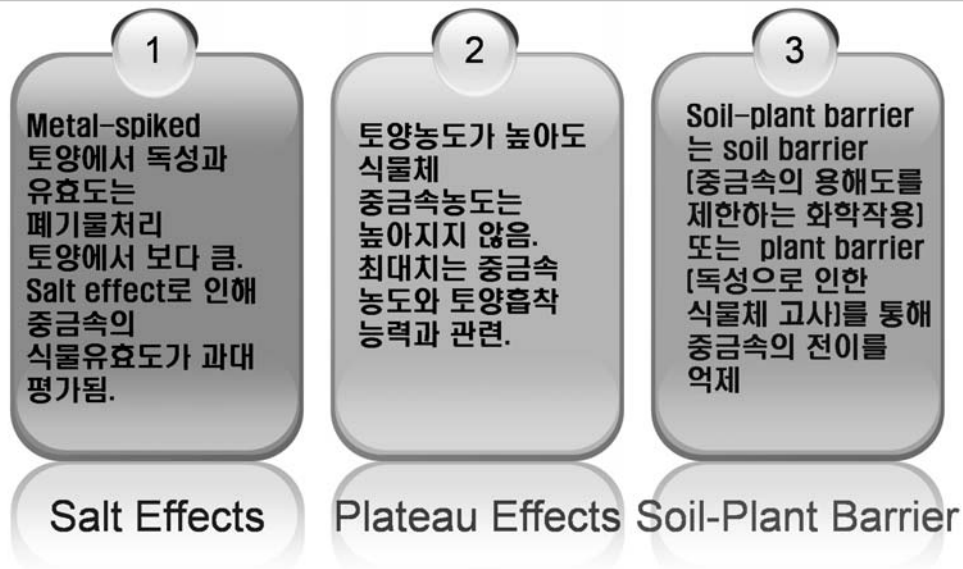


July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

19

중금속의 식물체 유효도 지배요인



July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

20

Soil Barrier

- 중금속의 용해도와 유효도는 중금속, 토양, 폐기물 사이의 화학반응에 의해 지배됨
- Fe, Al, Mn-oxides, OM, phosphates, carbonates, & sulfides 화합물은 중금속의 주된 수용체
- 불용성의 화합물이나 토양/뿌리에 강하게 흡착
- Soil barrier는 대부분의 중금속 전이를 억제하고 지상부의 생물축적을 억제하여 소비자에게 위해를 보여줄 가능성이 낮음
- 토양관리 : 토양개량제, 객토, 시비기술, 담수관리 등

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

21

Plant Barrier

- 식물종류 및 종에 따라 중금속 전이 다름
- Zn, Cu, Ni, Mn, Cr, As, F 등의 전이를 억제
- 작물의 가식부위에 중금속농도가 축적되어 소비자에게 해를 끼칠 수 있는 농도에 도달하기 전에 작물에 해를 초래하여 고사
- 품종 육종: Pollution Safe Cultivar Breeding

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

22

Soil-Plant Barrier에 따른 중금속 위해성 분류

Group I	Group II	Group III	Group IV
Solubility Limited	Translocation Limited	Phytotoxic	Higher Risk
Ag, Cr, Sn, Ti, Y, Zr, Au	As, Hg, Pb, F	B, Cu, Mn, Mo, Ni, Zn	Cd, Co, Mo, Se

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

23

중금속 유효도 예측: Soil Extractants

- 단일 추출액: Water, $MgCl_2$, $NaNO_3$, CH_3COOH , HCl, $HCOOH$, Na_2EDTA , EDTA, KNO_3 , Ammonium Citrate, Citric Acid, $K_2P_2O_7$, DPTA-TEA, Ammonium Acetate, $CaCl_2$, NH_4NO_3 등
 - Simplicity and ease of extractions
 - Reasonably correlated with metals taken up by crops
- Rhizosphere-based extraction: LMWOAs (acetic, lactic, citric, malic and formic acids)
- Aqua Regia (Total): pollution index
- Fractionation
- 기타

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

24

Part III

Risk Assessment of Heavy Metals

RA as the process of estimating both the probability that an event will occur, and the probable magnitude of its adverse effects over a specified time period

- Health-Based Risk Assessment
- Ecological Risk Assessment

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

25

Structure of risk analysis



Part III-1

Risk Assessment of Heavy Metals

생태적 위해성평가: 석담광산 사례연구

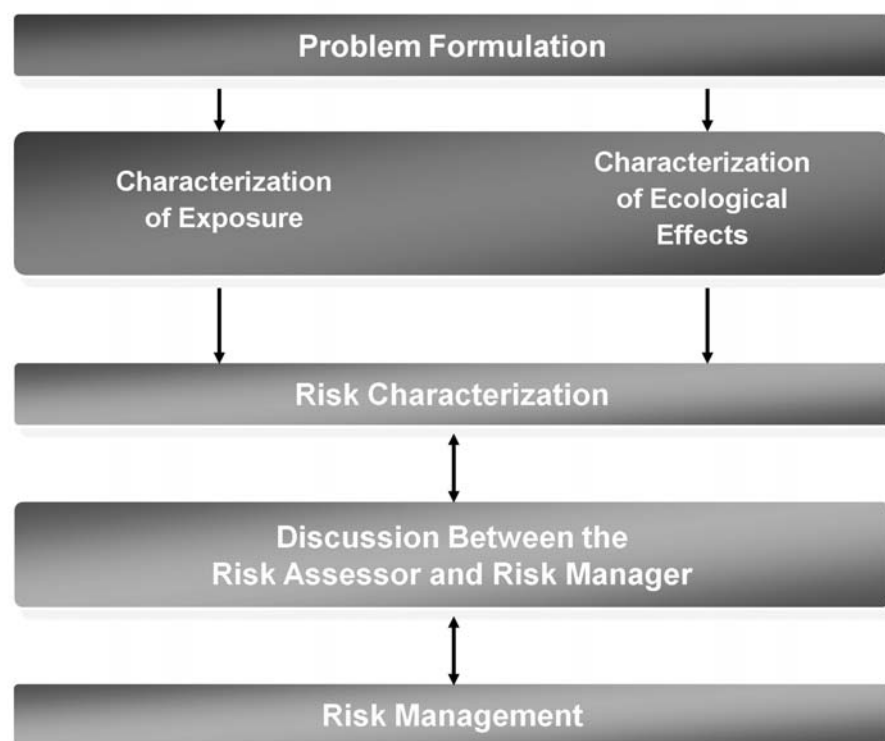
A process that evaluates the likelihood that adverse ecological effects may occur or are occurring as a result of exposure to one or more stressors

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

27

Ecological risk assessment

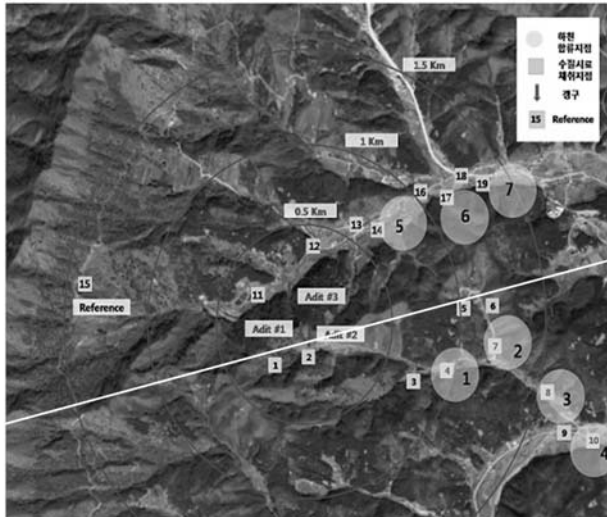


July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

28

Soil Sampling Locations: soil, water, sediment and plants



- Total of 174 samples were collected from 7 clusters within 2km from mine adit
- As, Cd, Cu & Pb analyses

- Mine name : Seok-dam Mine
- Ore: Gold, Silver, Copper, Zinc
- Adits : 3
- Abandoned year : 1988
- Mine waste : Tailings, Overburden
Acid mine drainage

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

29

Pollution Index

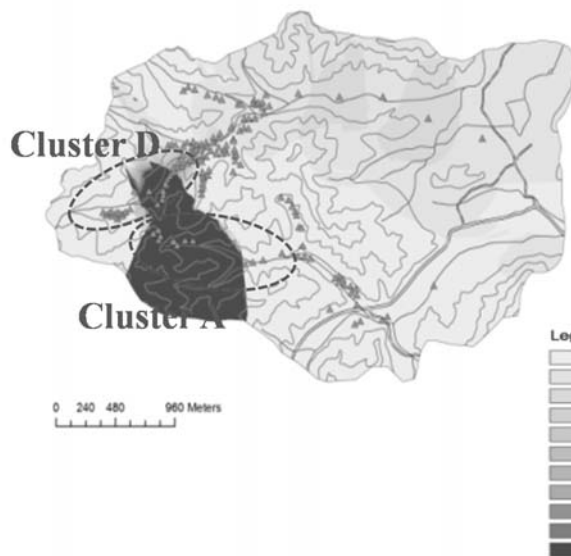
Matrixes	Equations	Description
Soil	$SPI = \frac{\sum \frac{\text{Heavy metal concentration in soil}}{\text{Tolerable level}}}{\text{Number of heavy metal}}$	
Surface water	$WPI = \frac{\sum \frac{\text{Heavy metal concentration in surface water}}{\text{Tolerable level}}}{\text{Number of heavy metal}}$	
Sediment	$SePI = \frac{\sum (I_{geo})^n}{\text{Number of heavy metal}}$ $I_{geo} = \log_2 \times \left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right)$	I_{geo} = index of geoaccumulation C_n = sample concentration B_n = background concentration
Plant	$PPI = \frac{I_{micro} - I_{unpolluted}}{I_{toxic level} - I_{unpolluted}} \times 100$ $I_{ionic impulsion} = \sum C_i^{1/n}$	C_i = sample concentration n = charge of heavy metals

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

30

Spatial Distribution of SPI



The closest region of each adit showed the highest soil pollution index (SPI) indicating that this region is highly polluted with heavy metals

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

31

Summary of Pollution Index

	Pollution index		
	Minimum	Average	Maximum
SPI	0.003	0.921	51.997
WPI	0.026	0.572	3.007
SePI	0.512	1.862	6.097
PPI	1.756	6.078	16.537

- Average pollution index among soil, surface water, and sediment was ordered as Sediment > Soil > Surface water
- Released heavy metals from abandoned metal mine had the most adverse impact on plant and remediation should be conducted in sediment prior to soil or surface water.

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

32

HQc: Hazard quotient chronic criteria

Quotient approach: One of the ecological risk assessment method to estimate environmental hazards associated with contaminant exposure

$$HQc = \frac{\text{Elemental Concentration}}{\text{USEPA Chronic Water-Quality Criterion}}$$

- Aquatic life criteria for fresh waters ($\mu\text{g L}^{-1}$, USEPA, 2003)

Heavy Metals	Aquatic life fresh water chronic
As	150
Cd	e 0.7409(in hardness) - 4.719*1.101672 - [(in hardness) (0.041838)]
Cu	e 0.8545(in hardness) - 1.702
Pb	e 1.273(in hardness) - 4.705

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

33

Calculation of HQc

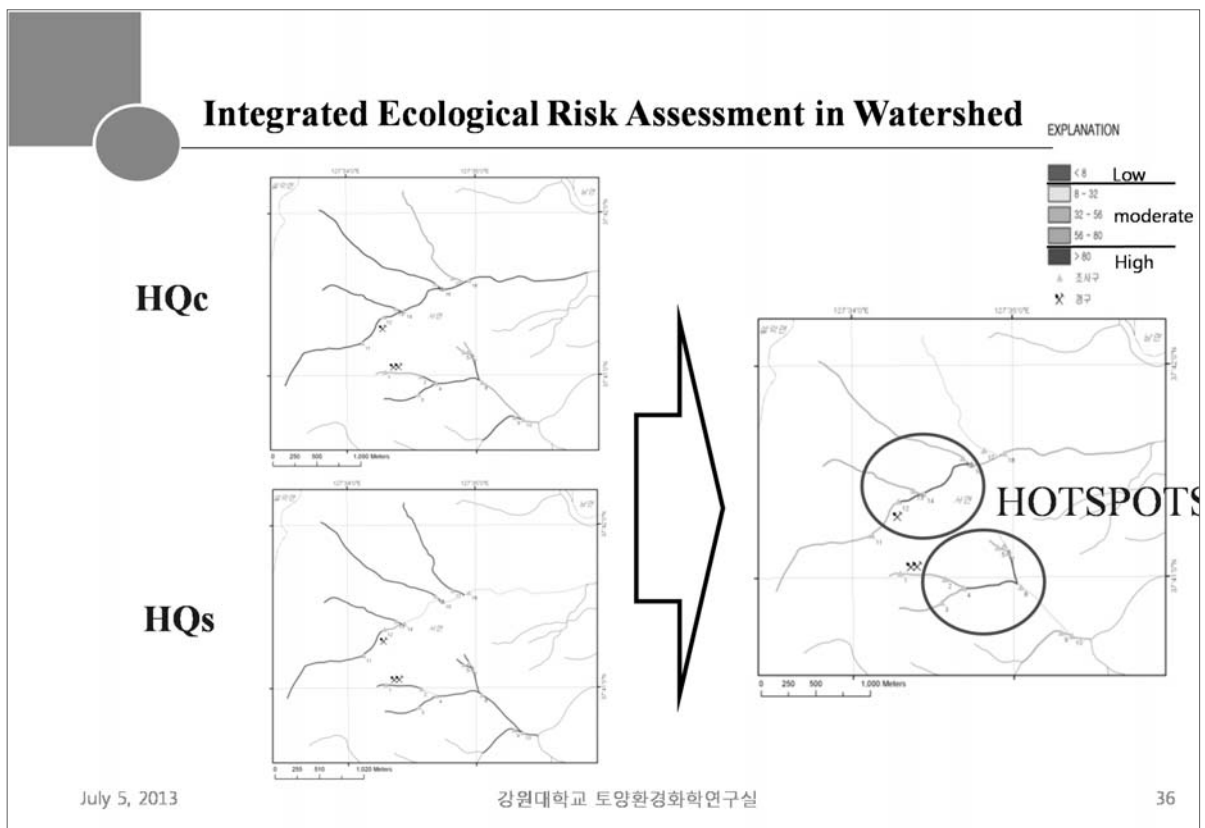
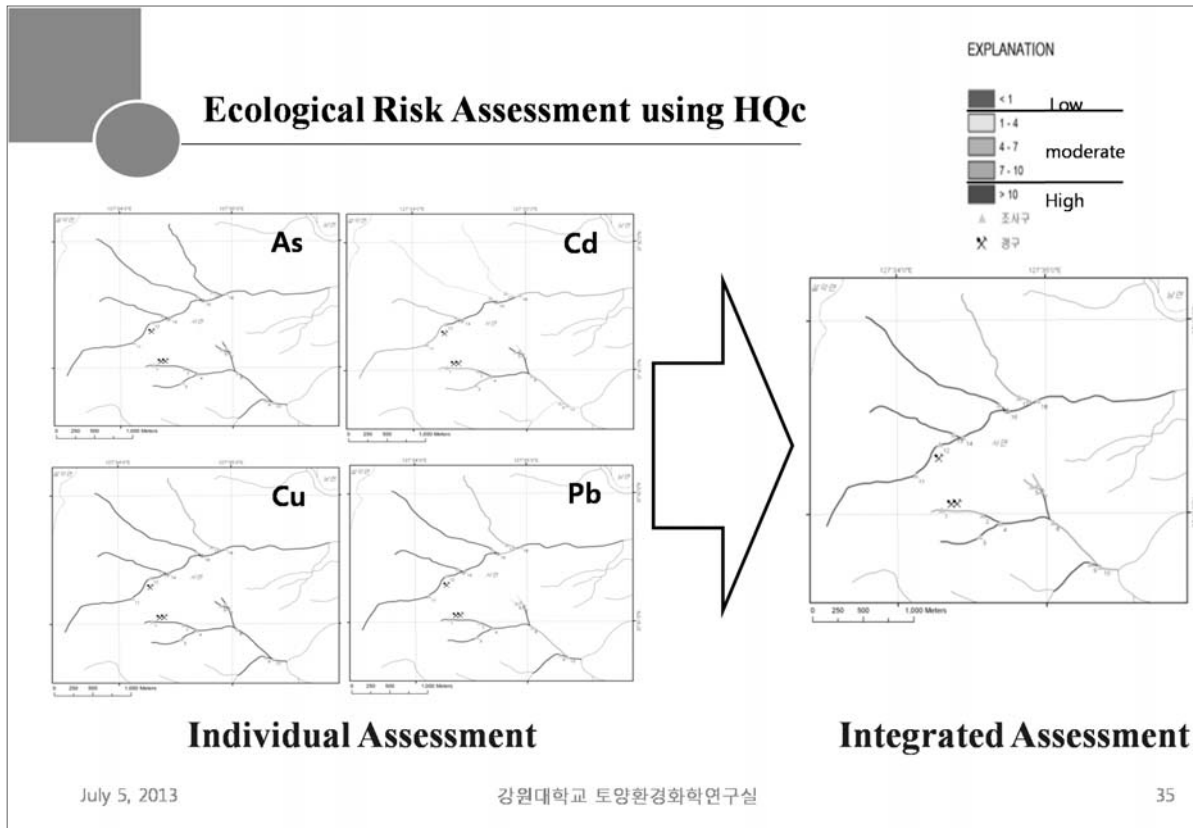
- Confluence of watershed showed higher HQc value indicating that high hazard is anticipated

Site	As	Cd	Cu	Pb	SUM
2	0.088	33.157	18.751	0.000	51.996
4	0.598	55.777	26.561	0.000	82.937
8	0.019	6.430	10.864	4.738	22.052
10	0.007	2.763	12.271	16.711	31.751
12	0.230	50.096	20.900	54.952	126.177
14	0.093	33.946	14.800	50.163	99.001
16	0.050	22.931	12.709	5.968	41.659
18	0.002	9.789	12.322	19.931	42.044

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

34



요약

- ❖ 환경시료 중 중금속 농도는 배출원과 밀접하게 관련되어 있으며 배출원에 근접할수록 높은 경향
- ❖ 오염지수의 산출을 통해 중금속이 식물에 가장 큰 영향을 줌.
- ❖ 중금속 위해성을 경감하기 위해 가장 먼저 저니토의 준설 및 처리가 요구
- ❖ 생태적위해성 평가 결과 가장 영향을 받는 Stressor와 중금속 종류, 위치, 환경요소 등에 관한 HOT SPOT을 알 수 있음.
- ❖ 관리 정책이나 제도에 유용하게 활용

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

37

Part III-2

Risk Assessment of Heavy Metals

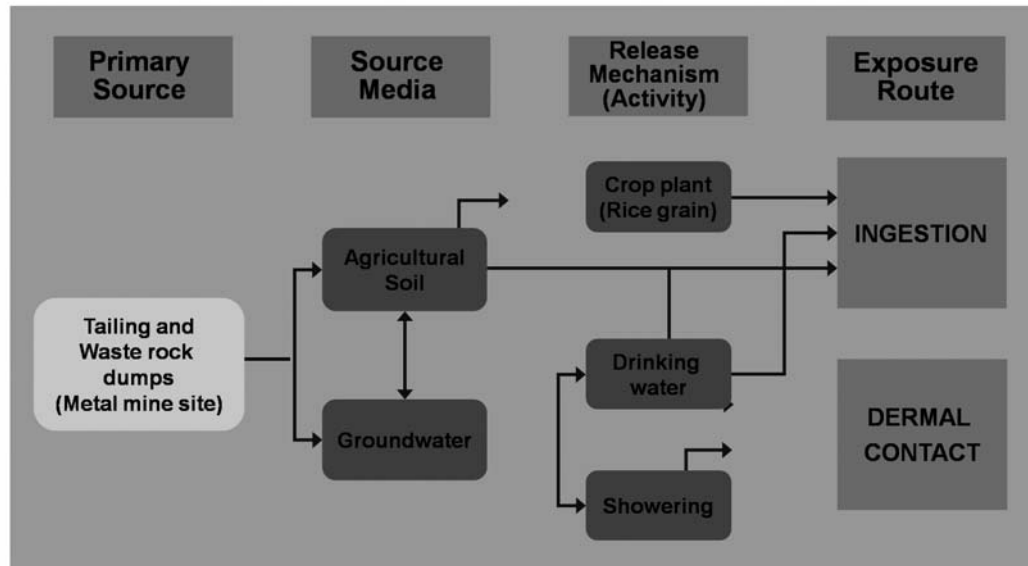
인체 위해성평가: 휴폐광산 사례연구

July 5, 2013

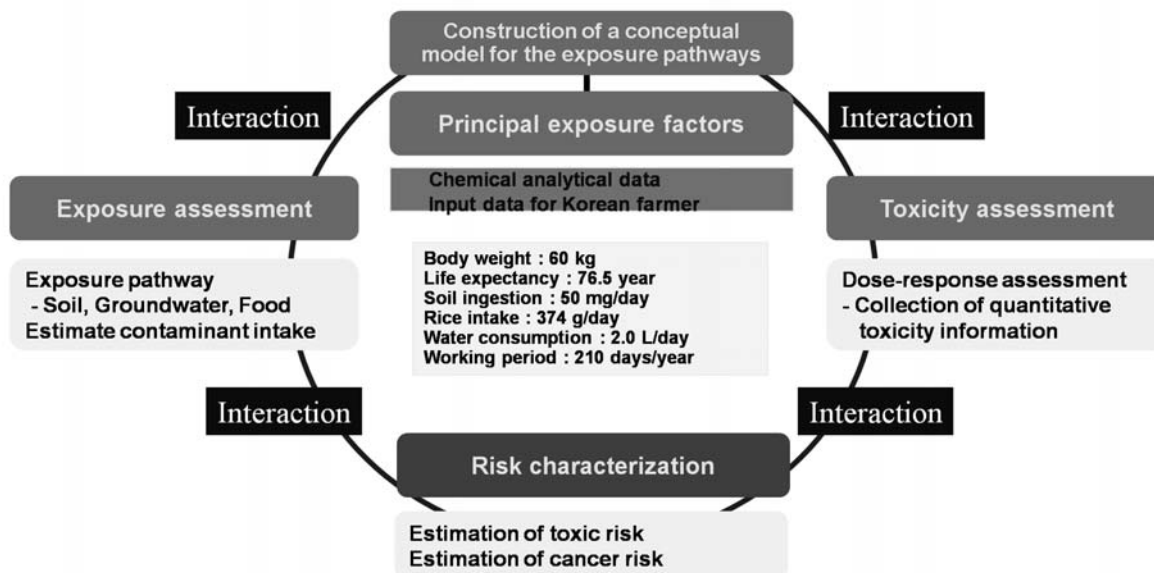
강원대학교 토양환경화학연구실

38

Conceptual Site Model (CSM)



Risk Assessment Modeling



Dose-Response (Toxicity) Assessment

- The process of characterizing the relationship between the extent of exposure and the increased likelihood of adverse health effects, i.e., dose-response relationship
- ◆ Two principal indices of toxicity
(quantitative expressions of dose-response information)
 1. Slope factor (SF) : zero-threshold effects
The gradient of the laboratory determined dose-response curve in the low-dose region, usually assumed to be linear and expressed as $(\text{mg/kg}\cdot\text{day})^{-1}$
 2. Reference dose (RfD) : threshold effects
An estimate of a daily exposure to the human population that is likely to be without ill effects during a lifetime

Toxicity Assessment (Toxicity information)

- Toxicity data sources
 1. EPA Integrated Risk Information System (IRIS) on-line database
(<http://www.epa.gov/iriswebp/iris/index.html>)
 2. EPA Health Effects Assessment Summary Tables (HEAST)
 3. EPA Environmental Criteria and Assessment Office (ECAO)
- Reference dose and slope factor (US-EPA IRIS database)

Element	RfD (mg/kg-day)	SF (mg/kg-day) ⁻¹
As	3×10^{-4}	1.5
Cd	1×10^{-3} (food) / 5×10^{-4} (water)	n.a.
Zn	3×10^{-1}	n.a.

Risk Characterization (Estimate of cancer risk)

- The process of combining results of toxicity assessment (slope factors, reference doses) and exposure assessment (estimated intake or dose of potentially exposed populations) in order to arrive at quantitative estimates of cancer risks and hazard indices

1. Cancer Risk

Is the probability of an individual developing any type of cancer from lifetime exposure to carcinogenic hazards

$$\begin{aligned}\text{Cancer risk} &= \text{average daily dose} \times \text{slope factor} \\ &\quad \text{(from exposure assessment)} \quad \text{(from IRIS)} \\ &= \text{ADD} \times \text{SF}\end{aligned}$$

Risk Characterization (Estimate of toxic risk)

2. Toxic (Noncancer) Risk

Is expressed in terms of *Hazard Quotient* (HQ) for a single substance or *Hazard Index* (HI) for multiple substances or exposure pathways

$$\text{Hazard Quotient (HQ)} = \frac{\text{intake or exposure}}{\text{reference dose}} = \frac{\text{ADD}}{\text{RfD}}$$

$$\begin{aligned}\text{Hazard Index (HI)} &= \text{ADD}_1/\text{RfD}_1 + \text{ADD}_2/\text{RfD}_2 + \cdots + \text{ADD}_i/\text{RfD}_i \\ &= \sum \text{HQs}\end{aligned}$$

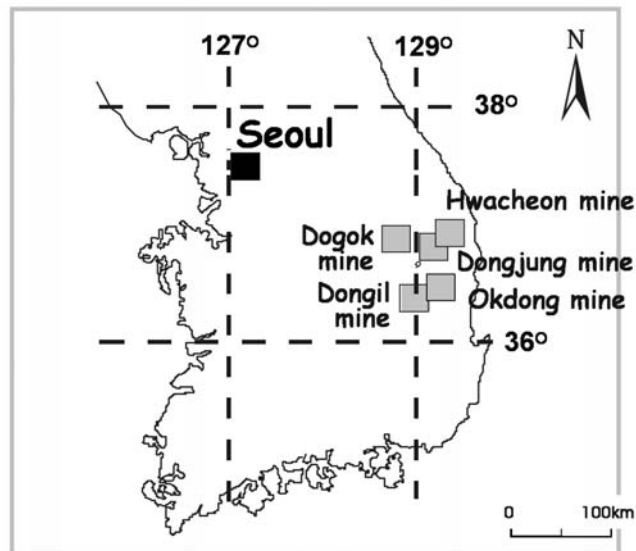
Average Daily Dose (ADD)

Exposure pathway	Average daily dose or intake
Soil ingestion	$ADD_s = \frac{C \times IR_s \times ED \times EF}{BW \times AT \times 365}$
Water ingestion	$ADD_w = \frac{C \times IR_w \times ED \times EF}{BW \times AT \times 365}$
Rice grain ingestion	$ADD_r = \frac{C \times IR_r \times ED \times EF}{BW \times AT \times 365}$
Dermal contact of soil	$ADD_{ds} = \frac{C \times SAs \times AF \times ABS \times ED \times EF}{BW \times AT \times 365}$
Dermal contact by showering	$ADD_{dw} = \frac{C \times SA_w \times PC \times ET \times ED \times EF}{BW \times AT \times 365}$

Exposure Factor/Parameter

Factor/Parameter	Symbol	Units	Residential	Data sources
Exposure Duration	ED	years	30	US EPA, 1997
Exposure Frequency	EF	days/year	350	US EPA, 1997
Averaging Time	AT			
Carcinogens	ATc	years	76.5	KNSO, 2001
Non-carcinogens	ATnc	years	30	US EPA, 1997
Body Weight	BW	kg	60	MOCIE, 1997
Ingestion rate	IR			
Soil	IRs	kg/day	50×10^{-6}	US EPA, 1997
Rice (Farmer)	IRr	kg/day	0.374	KNSO, 2002
Drinking water	IRw	L/day	2.0	US EPA, 1997
Skin surface area	SA			
Skin surface area (forearms, hands)	SAs	cm ²	1960	US EPA, 1997
Skin surface area (whole body)	SAw	cm ²	16000	US EPA, 1997
Adherence factor	AF	mg/cm ²	0.5	US EPA, 1997
Absorption factor	ABS	-	0.01	US EPA, 1997
Skin permeability constant	PC	cm/hr	3×10^{-4}	US EPA, 1996
Exposure time for showering	ET	hr/day	0.333	US EPA, 1997

Case Study : Abandoned metal mine sites



Heavy Metal Concentrations in Tailings and Soils

unit : mg/kg

Mines	Samples	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Okdong (OD)	Tailings	72	53.6	910	1590	5720
	Soils	14	3.5	57	44	104
Dogok (DG)	Tailings	220	98.2	2550	4200	18020
	Soils	8	3.0	37	52	137
Hwacheon (HC)	Tailings	72	12.4	34	580	1300
	Soils	20	3.8	19	173	255

Heavy Metal Concentrations in Rice Grains and Waters

Sample type	Mine	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Rice grain (mg/kg)	Okdong	0.17	0.12	4.1	4.1	21.2
	Hwacheon	0.23	0.16	2.2	0.1	28.3
Drinking Groundwater (mg/L)	Okdong	0.038	0.006	0.024	0.035	0.098
	Dogok	0.001	0.054	0.005	0.001	0.317
	Hwacheon	0.007	0.000	0.016	0.013	0.047

Risk Characterization (Toxic risk)

♦ Hazard index (HI) and hazard quotient (HQ) for As, Cd and Zn

Exposure Mine / Metal		Hazard Quotient (HQ)					ΣHQ	HI
		Soil ingestion	Water ingestion	Rice grain ingestion	Soil dermal contact	Water dermal contact		
Okdong	As	0.026	4.049	3.387	0.002	0.003	7.5	9.0
	Cd	0.002	0.384	0.717	0.000	0.000	1.1	
	Zn	0.000	0.010	0.422	0.000	0.000	0.4	
Dogok	As	0.015	0.107	NR	0.001	0.000	0.1	3.6
	Cd	0.002	3.452	NR	0.000	0.003	3.5	
	Zn	0.000	0.034	NR	0.000	0.000	0.0	
Hwacheon	As	0.037	0.746	4.582	0.003	0.001	5.4	7.0
	Cd	0.002	0.000	0.956	0.000	0.000	1.0	
	Zn	0.000	0.005	0.564	0.000	0.000	0.6	

NR : No risk for rice grain ingestion due to no cultivation of rice crops

Risk Characterization (Cancer risk)

◆ Cancer risk of As according to exposure pathways

Exposure Mine	Soil ingestion	Water ingestion	Rice grain ingestion	Soil dermal contact	Water dermal contact
Okdong	4.5×10^{-6}	7.1×10^{-4}	6.0×10^{-4}	8.8×10^{-7}	5.7×10^{-7}
Dogok	2.6×10^{-6}	1.9×10^{-5}	NR	5.1×10^{-7}	1.5×10^{-8}
Hwacheon	6.5×10^{-6}	1.3×10^{-4}	8.1×10^{-4}	1.3×10^{-6}	1.1×10^{-7}

NR : No risk for rice grain ingestion due to no cultivation of rice crops around the Dongjung and Dogok mine areas.

Summary

- Risk assessment is useful tool to predict the potential risk to human health and to decide the priority of remediation for metals and sites
- In this case study, Dongil and Okdong mine area had priority to be remediated focusing on the specific treatment options for As
- The uncertainty is inherent in every step of the risk assessment process

Part IV

Remedial Protocol for Contaminated Arable Soils

Soil-Plant Barrier를 이용한 Cd-오염 논 토양 복원사례

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

53

오염토양정화기술

분류			처리기술종류		
토양 처리 기술	In-situ	생물학적	Bioventing	Phytoremediation	Enhanced Bioremediation
		물리화학적	Chemical Oxidation Soil flushing	Electrokinetic separation Soil vapor extraction	Fracturing Solidification/Stabilization
		생물학적	Thermal treatment		
	Ex-situ	생물학적	Biopiles Landfarming	Composting	Slurry phase Bio-treatment
		물리화학적	Chemical extraction Separation	Chemical Redox Soil washing	Dehalogenation Solidification/Stabilization
		열적	Pyrolysis Incineration	Thermal desorption Open burn/open detonation	Hot gas decontamination
	차폐		Landfill Cap, Landfill cap enhancement		
	기타		Excavation, Retrieval, Off-site Disposal		

환경부 (2007) 오염토양 정화방법 가이드라인

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

54

중금속 오염 농경지 복원방안

- Superfund sites 적용 전통기술: 주로 유기화합물 복원기술 위주: 비용, 기술, 인력 등 제한요인
- 우리나라 농경지 적용 ?? : 경제성과 환경성 고려한 대안
- 농경지 토양 복원의 전제조건
 - 오염농도저감
 - 기능(질) 향상
 - 생산성(소득) 확보 및 안전한 농산물 생산
 - 토양자원과 국토의 보전

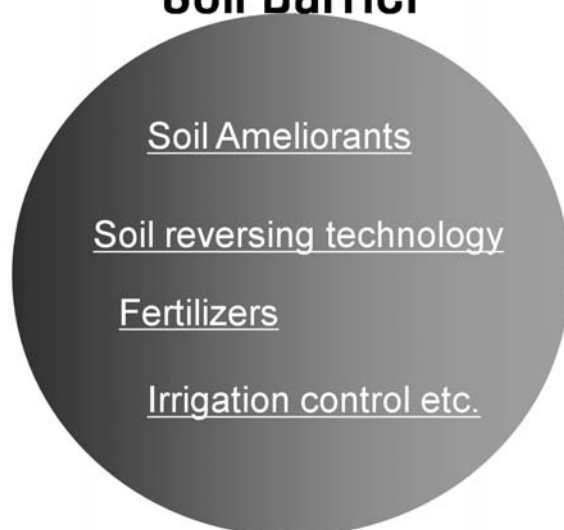
July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

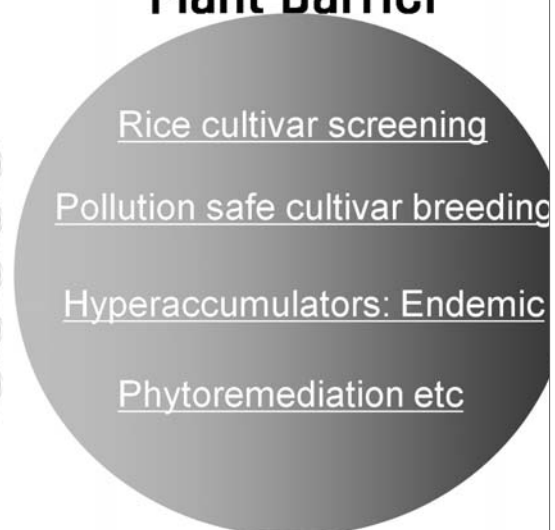
55

Two Approaches to Retard Cd Transfer into Rice

Soil Barrier



Plant Barrier



July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

56

Cd in Soil-Plant Barrier

- Cd has lower affinity for metal-sorbing phases
- Readily translocated to shoots at high levels before phytotoxicity is observed
- Has greater potential to escape the soil-plant barrier
- Transmission through the food chain in levels that have the potential to present risk to consumers

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

57

Part IV-1

Remedial Protocol for Contaminated Arable Soils

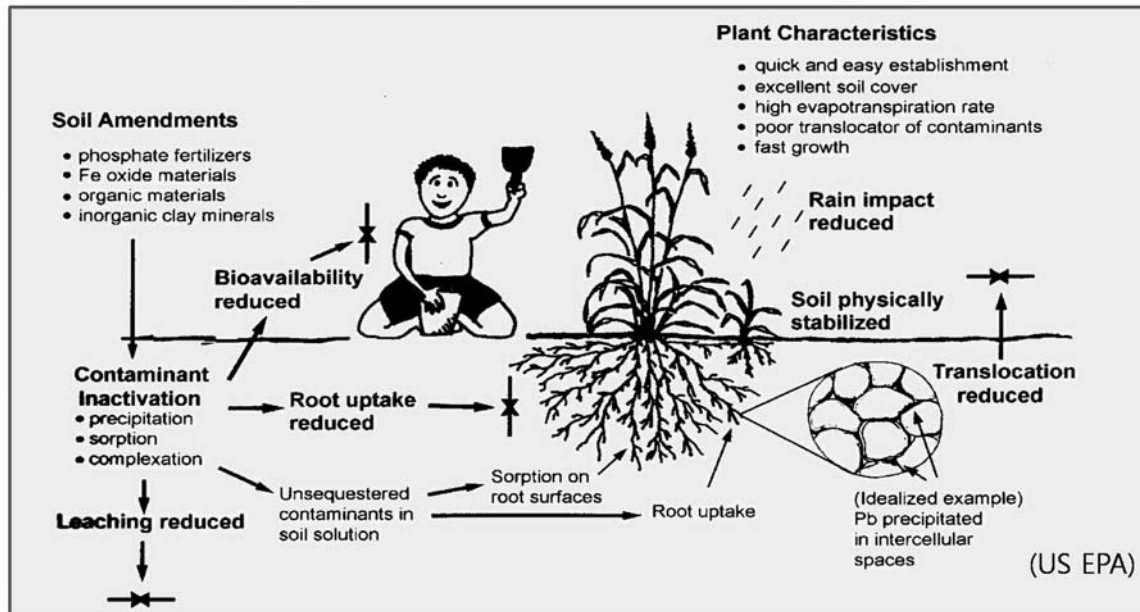
Paddy Soil Remediation by Metal Stabilization Using Chemical Amendments

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

58

Stabilization



July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

59

Stabilizing Agents

Mechanism	Amendments
pH control	Lime-base materials, Dolomite, Steel slag, Red mud, Coal combustion products(CCP) etc.
Minerals	Zeolite, Bentonite, Vermiculite, Diatomaceous earth, Foundry sand, Apatite, Phosphate-Magnesium fertilizer, Active carbon, ZVI, Coal combustion products(CCP), Gypsum etc.
Organics	Compost, Biosolids, Manure, Yard/Wood waste etc.

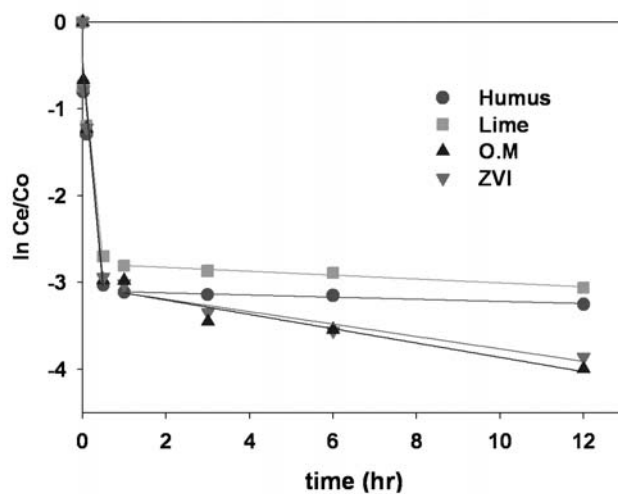
(US EPA, 2007a; Yang et al., 2008)

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

60

Kinetics of Cd Immobilization



Rate constants of the multiple 1st order kinetics

	Step I (hr ⁻¹)	Step II (hr ⁻¹)
Humus	5.255	0.030
Lime	4.728	0.027
O.M	5.270	0.087
ZVI	5.108	0.078

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

61

Solidification/Stabilization: Kinetic Batch Screening

18 Soil Amendments:

pH, Minerals and Organics

First order kinetic model

$$C_t = C_0 \times e^{-kt}$$

$$t_{1/2} = -0.693/k$$

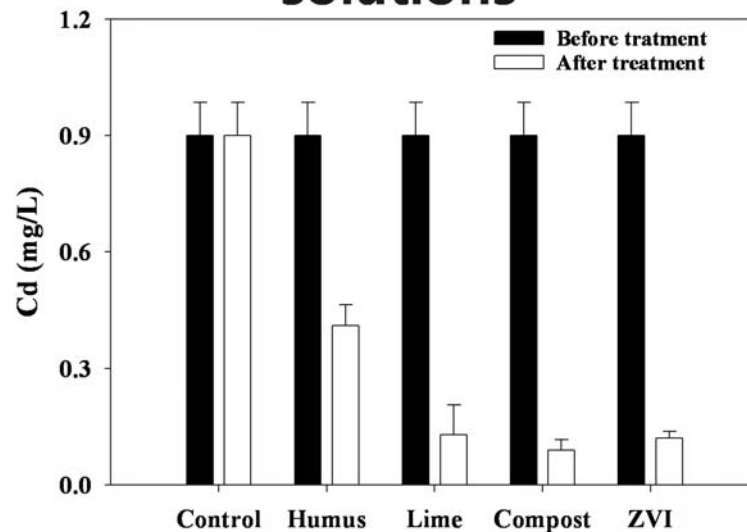
	Cd (1%)		Cd (3%)		Pb (1%)		Pb (3%)	
	t _{1/2} (min)	efficiency (%)	t _{1/2} (min)	efficiency (%)	t _{1/2} (min)	efficiency (%)	t _{1/2} (min)	efficiency (%)
Ag lime	0.01	99.30	0.01	99.01	1.58	99.60	1.48	99.37
Dolomite	9.02	56.06	10.54	66.56	2.29	99.46	1.60	99.97
Slags	27.86	79.48	9.05	92.89	2.46	99.97	1.56	99.96
Zeolite	0.02	93.47	0.01	99.20	0.01	99.90	0.01	99.91

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

62

Changes of Cd concentrations in soil solutions



Humus (1000 mg/kg as C), lime (3%), compost (2%), and zerovalent iron (5%).

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

63

Cd Uptake (Pot Exp)

Treatment	Transfer Factor	Uptake Rate
Control	3.75	100
Humus	3.23	76
Lime	1.31	36
Compost	2.02	58
ZVI	2.18	31
ZVI + Humus	1.17	49
ZVI + Compost	1.45	78

Transfer Factor: Cd content in rice / Cd content in soil solution

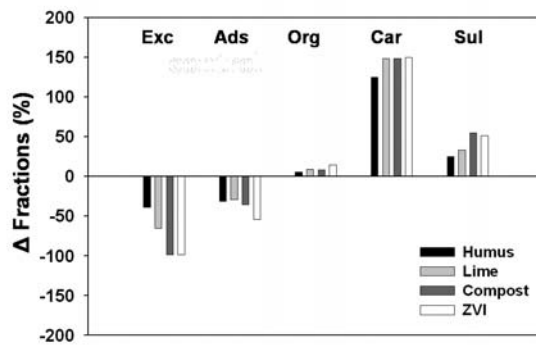
Uptake rate: treatment (uptake index) / control * 100

July 5, 2013

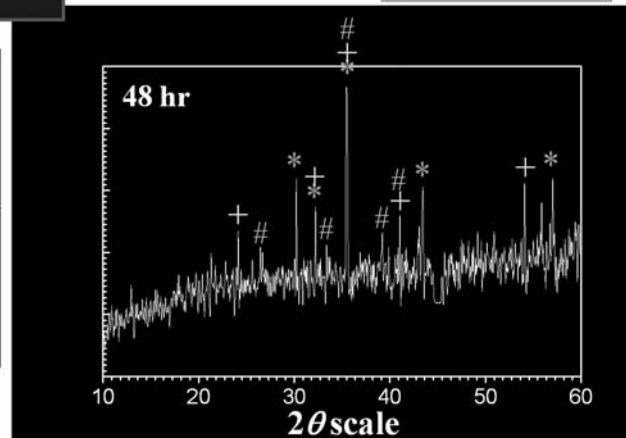
강원대학교 토양환경화학연구실

64

Remediation by Solidification/Stabilization: Pot Experiments



* Fe_2O_3
+ FeOOH
$(\text{Fe, Metal})_2\text{O}_3$



July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

65

Part IV-2

Remedial Protocol for Contaminated Arable Soils

Paddy Soil Remediation by Soil Layer Engineering

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

66

Combined Remediation: Physical, Chemical and Biological Treatments

- Physical Soil Layer Engineering
- Chemical Solidification/Stabilization
- Phytoremediation Using Endemic Plants
- Microbiological: in situ Immobilization



July 5, 2013

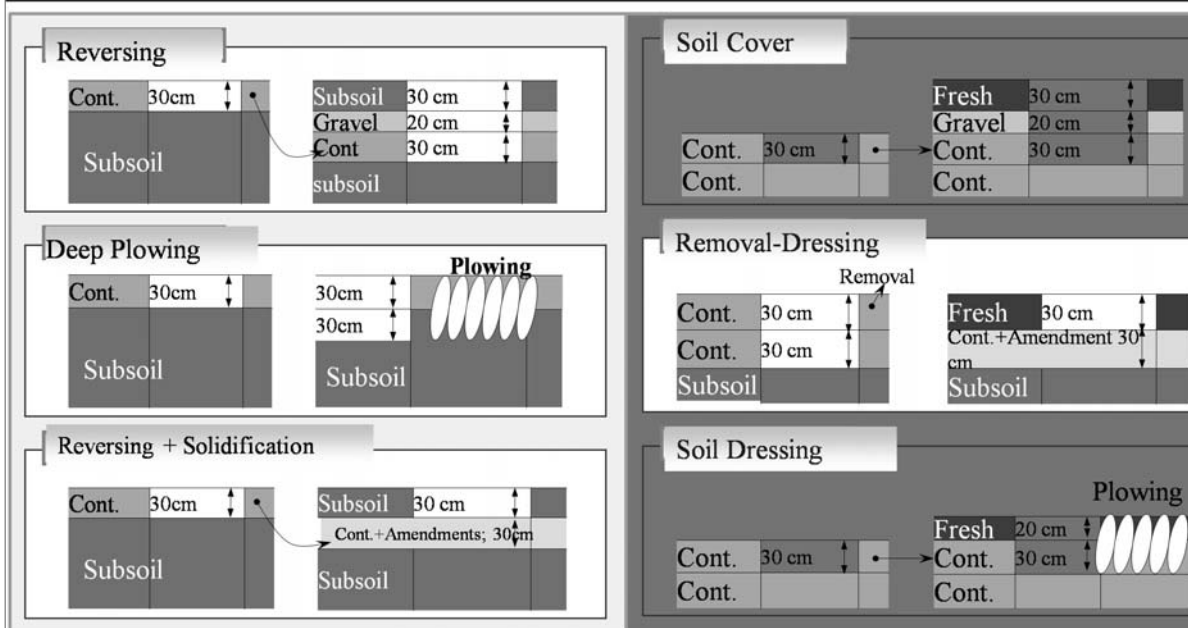


강원대학교 토양환경화학연구실



67

Soil Barrier Concept: Soil Layer Engineering



July 5, 2013

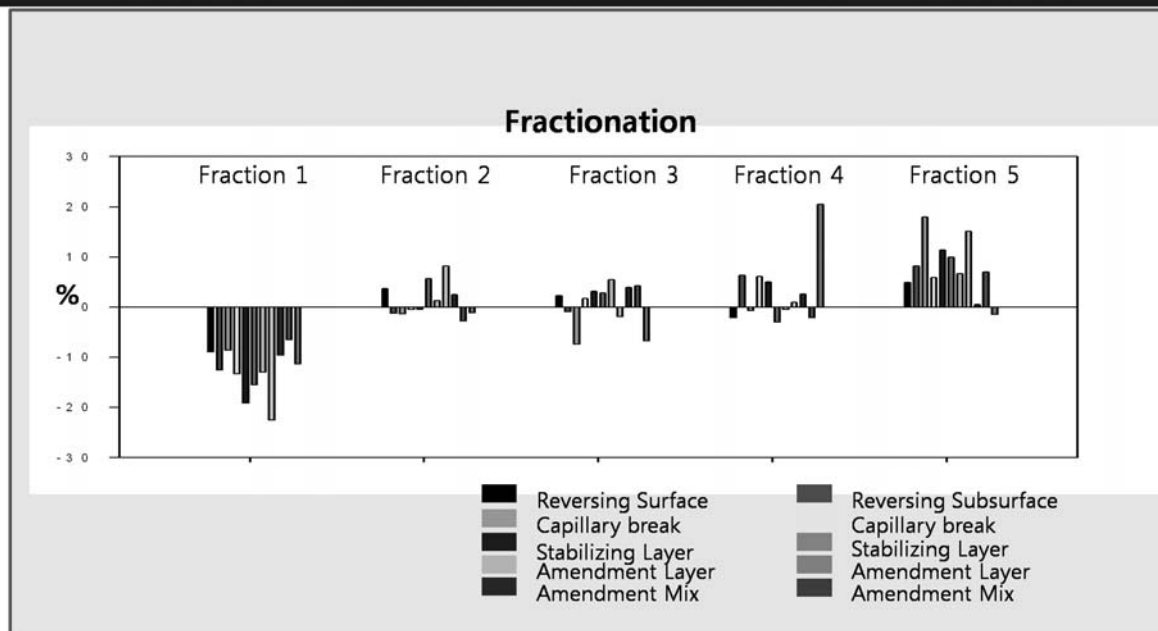
강원대학교 토양환경화학연구실

68

Field Trials: Seosung & Poongjung Mine



Efficiency of Amendments on Available Cd

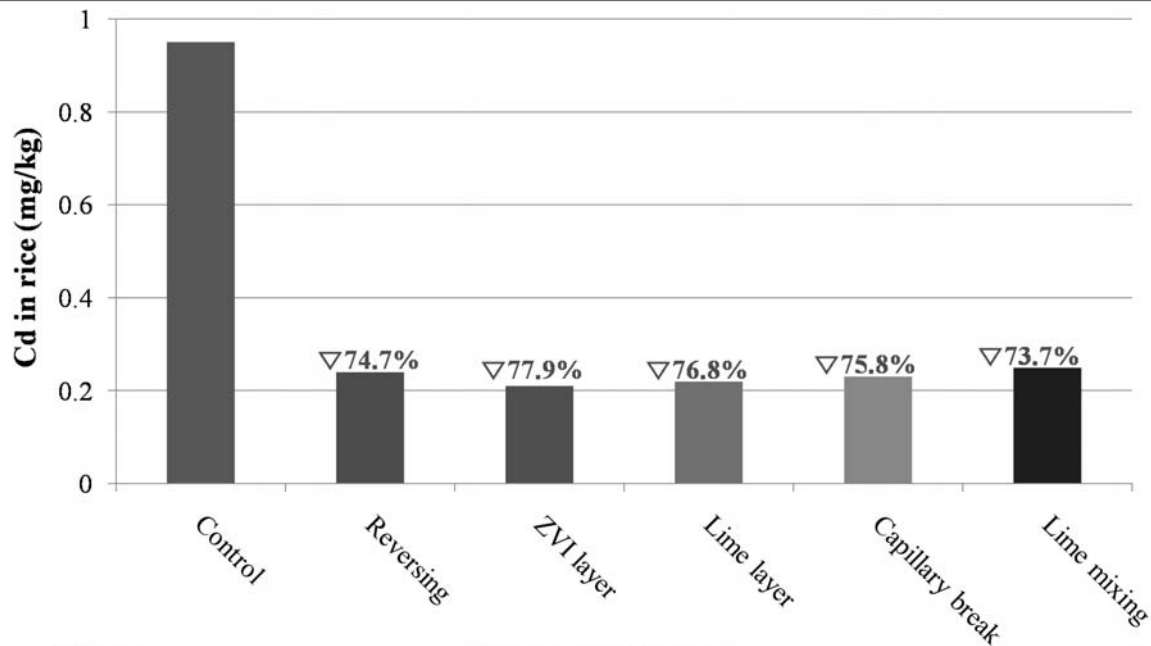


July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

70

Cd Uptake in Rice by Soil Layer



July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

71

Biological Transfer Factor

Treatments	Cd concentration in rice ($\mu\text{g/kg}$)	Biological Transfer Factor (*1000) (BTF) [¶]
Control (rice growth in contaminated soil)	98	83
Rice after winter cover crop	41	38
Rice after lime treatment	26	55
Rice after slag treatment	30	36
Rice after lime and winter cover crop	23	58
Rice after slag and winter cover crop	45	64

$$^{\text{¶}}\text{BTF} = \frac{\text{Cd concentration in rice (mg/kg)}}{\text{Bioavailable Cd concentration in soil (mg/kg)}}$$

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

72

Part IV-3

Remedial Protocol for Contaminated Arable Soils

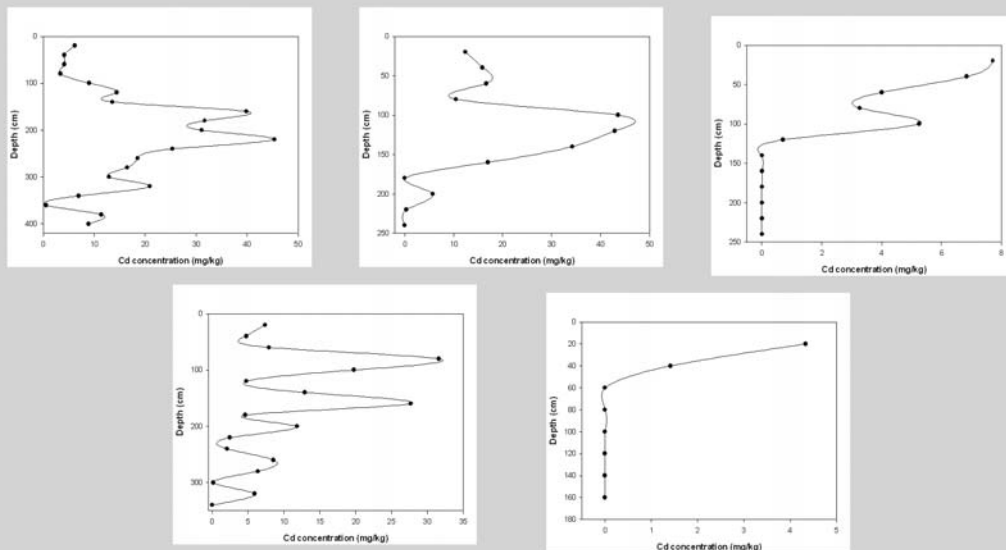
Protocols for Soil Remediation: General Discussions

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

73

Scenarios of Paddy Soil Contamination

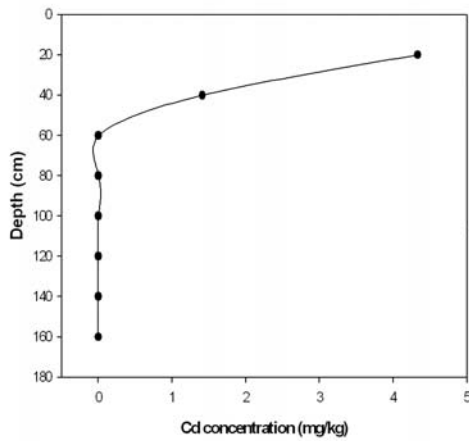


July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

74

Scenario I

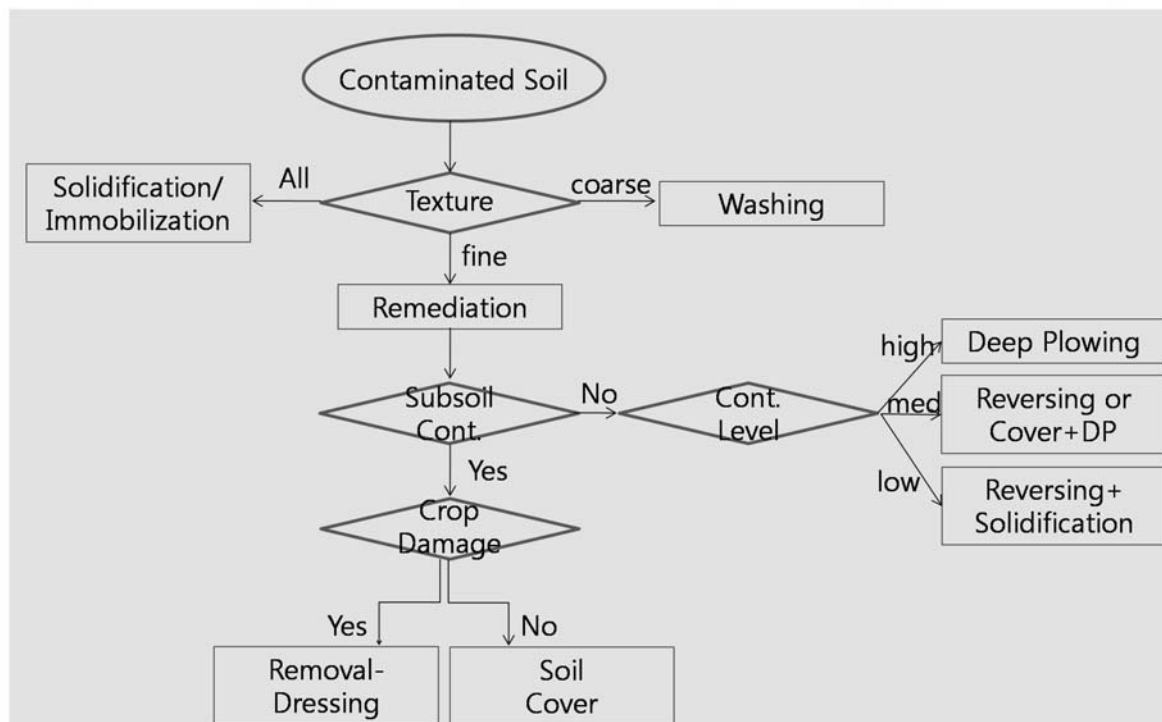


- Reversing
- Reversing+Amendment Layer
- Reversing+ Capillary break
- Amendment Mix
- Removal
- Surface Removal
- Dressing
- Mix surface & subsurface

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

75



July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

76

요약

- Soil amendments and Soil Layer Management
 - 토양유효태 중금속 분획을 비유효태 분획으로 전환
 - 용액 중 중금속 농도 저감
 - 중금속 작물 흡수를 억제
 - Relatively cheap and easily accessible
- 약 0.2M \$ per ha : 경제적, 환경적, 실용적
- More works are definitely needed!
 - Long-term monitoring
 - Verification of experimental results
 - Resilience
 - Productivity and Income for Farmers

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

77

Overall Discussion

- 오염물질 형태에 따라 인체 및 환경에 미치는 위해성이 다르나 이를 기준에 모두 반영하기 어려움
- 토양오염물질의 노출경로는 다양하므로 이를 밝히는 것은 불가능한 일이며, 관여되는 모든 요소를 기준에 정하기 어려움
- 사람과 대상 생물에 따라 오염물질에 대한 반응이 다름
- 제시된 기준 수치는 오염과 작물안전성을 결정하는 Magic Number가 될 수 없음

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

78

Overall Discussion

- 중금속 안전성 확보를 위해 Sources-Sinks 기준 연계성 확립
- 중금속 안전성 확보: Source로부터 Sink로 이전 억제
- 관리 방안: 유효도, 기능 및 위해성 평가에 근거한 기준 설정 필요
- 분석방법, 유효도 예측 모델 및 오염 농경지 복원 근거 마련이 가장 이상적 관리 방안

July 5, 2013

강원대학교 토양환경화학연구실

79