

용출시험을 통한 불산 누출사고지역의 토양 내 불소(F)의 거동특성 Potential Environmental Influences in Soil by Accidental Fluorine (F) Leakage, Using Leaching Test

김도영 · 이준석* · 권은혜 · 이현아* · 윤혜은*^{,††} · 이상훈[†]

Doyoung Kim · Junseok Lee* · Eunhye Kwon

Hyun A Lee* · Hye-On Yoon*^{,††} · Sanghoon Lee[†]

가톨릭대학교 생명공학과 환경공학전공 · *한국기초과학지원연구원

Environmental Engineering Section, The Catholic University of Korea

^{*}Seoul Center, Korea Basic Science Institute, Republic of Korea

(Received February 27, 2015; Revised April 21, 2015; Accepted April 30, 2015)

Abstract : Various leaching tests were applied to the soil affected by accidental leakage of HF in an industrial area in Korea. Three different leaching methods including pH-stat, continuous batch leaching, and column tests were adopted to assess leaching characteristics and mobility of fluorine(F) in soil and the potential risks to ecosystem. Both natural and spiked samples were used for the leaching tests. F concentrations in the batch tests increased by leaching rapidly in the early stage of leaching and then maintained rather constant levels. Column leaching test also show similar result to that of the batch test. pH also controlled the leaching behavior of the soil. With increasing pH, more F was released in the pH-stat test. This is mainly due to the competition and exchange with hydroxyl ions, as pH increase to the alkaline range. Most of the F released by the accident seem to have removed in the very early stage of leaching, whereas some natural proportion from soil minerals are thought to have been released very slowly. Therefore, little F released during the accident remained, based on the results of this study on the samples after two years of the accident. We could conclude that soil contaminated by external effects such as chemical accidents should be managed immediately, especially with F.

Key Words : Fluorine, Leaching Behavior, pH-Stat Test, Continuous Batch Leaching Test, Column Test

요약 : 본 연구는 불산 누출사고로 인한 토양 내 불소의 잔류여부 및 용출특성을 파악하여 장·단기적 환경위해성을 조사하고자 하였다. pH 유지 용출시험, 연속 회분식 용출시험, 주상용출시험 등을 적용하였다. 이는 다양한 환경과 시간범위에서 불소의 용출정도를 조사하여 이동도 및 용출특성을 포괄적으로 이해하고자 함이다. 대부분의 토양시료에 대하여 pH가 알칼리성으로 증가할수록 수산화이온과의 경쟁 및 치환으로 인하여 불소의 용출농도 역시 증가하였다. 연속 회분식 용출시험에서는 인공오염 토양시료에서 초기 불소의 용출농도가 매우 높게 나타났으나 2차 용출 이후 현장토양시료와 유사한 낮은 용출농도를 보였다. 또한, 주상용출시험의 경우도 인공오염 토양시료에서의 초기 용출단계에서 다량의 불소가 용출되는 경향을 나타냈다. 다양한 용출시험 결과 초기 토양입자표면에 잔류한 불소는 비교적 초기에 쉽게 제거되는 것을 확인하였으며, 사고로 인한 잔류불소의 영향은 2년이 지난 현재 시점에서 매우 적다고 판단된다. 따라서 실제 화학물질 사고와 같은 외부적인 영향을 받은 환경피해지역 토양에 대하여 즉각적인 오염확산관리가 선행되어야 할 것이다.

주제어 : 불소, 용출특성, pH 유지 용출시험, 연속 회분식 용출시험, 주상용출시험

1. 서론

2012년 9월 경북 구미에 위치한 산업단지 내 화학공장에서 약 8톤의 무수 불산(anhydrous HF, AHF)이 탱크로리에서 공장 저장탱크로 옮기던 도중 누출되는 사고가 발생했다.^{1,2)} 사고로 근로자 5명이 사망하였고 18명의 부상자가 발생하였으며, 누출된 불산은 북동풍을 타고 공장인근에 있는 봉산리까지 확산되어 지역주민 및 가축, 농작물, 차량 등에 피해를 입히는 대기오염 사고를 발생시켰다.³⁾ 이와 같은 사고의 대표적인 예로 미국 텍사스지역에서 발생한 불산 누출 사고를 들 수 있는데, 약 24톤의 무수 불산이 유출되어 인근 주역 주민 939명 대부분이 눈 자극, 목 화상, 두통 등의 증상을 보였으며 2년이 지난 후에도 호흡장애, 호

흡기의 이상 증상을 나타냈다.^{4,5)}

불산은 불화수소의 수용액으로 19.5℃에서 가스상인 불화수소의 형태로 상 변화를 하며 대기 중으로 빠르게 퍼지는데, 이러한 불화수소는 매우 자극적인 냄새를 갖는 무색의 가스이며 대기중의 수분과 반응시 흰색의 흡을 발생한다.^{2,6)} 액상의 불화수소는 피부에 접촉 시 심한 화상을 일으킬 수 있으며, 가스상 불화수소의 경우 호흡기나 눈에 노출되었을 시 자극증상이 생길 수 있고 심할 경우 상기도에 출혈성의 궤양 및 폐수종, 전해질의 이상에 의한 부정맥 등의 증상을 나타낼 수 있다.⁶⁾ 미국 독성물질 질병등록국(Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR)에 따르면 일반적으로 성인 남자의 경우 0.5 mg/L의 불산에 노출되었을 때 경미할 정도의 상부 호흡기 자극이 나타났으며, 4.2~

[†] Corresponding author E-mail: slee@catholic.ac.kr Tel: 02-2164-4372 Fax: 02-2164-4374

^{††} Corresponding author E-mail: dunee@kbsi.re.kr Tel: 02-920-0792 Fax: 02-920-0749

4.5 mg/L의 불산에 노출되었을 시 심각한 상부 호흡기 자극을 보이는 것으로 나타났다.⁷⁾

불화수소는 강우 시 비가역적으로 물에 잘 용해되어 불소 이온을 생성하게 되며, 이는 지표로 강하되어 토양 및 지하수에 풍부하게 존재하는 마그네슘, 알루미늄, 칼슘 등의 성분들과 매우 강한 반응을 일으켜 안정한 화합물 형태로 변하게 된다.^{6,8)} 사고로 누출된 불산이 용해되어 토양에 침전하였을 때 주변토양환경에 미치는 영향을 판단하기 위해서 용출특성평가를 통한 오염잠재성 평가가 실시되어야 한다. 현재까지 국내에서는 토양 내 불소의 용출특성에 관한 연구가 상대적으로 미비하며, 장기적으로 초래될 수 있는 오염 확산 및 거동특성에 대한 추가적인 연구가 필요한 실정이다. 용출특성을 평가하는 방법으로 미국의 EPA (Environmental Protection Agency)의 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), 유럽의 가용 용출시험(Dutch availability leaching test-NEN 7341), 연속 회분식 용출시험(Serial batch leaching test-modified after DIN 38414-S4), pH 유지 용출시험(pH-stat leaching test-CEN/TC 293/WG6, EU standard method of pH dependence test), 주상용출시험(Column leaching test NEN 7343, standardised as CEN-TC292/wg6, prEN 14405), 탱크 확산 시험(Tank diffusion test-NEN7345, Dutch diffusion leaching test) 등이 있다. 이와 같은 용출특성평가를 통하여 환경기준 적합성 판단 및 잠재적 독성물질의 용출가능성 평가, 실제 발생 가능한 용출정도의 측정 등을 도출해 낼 수 있다.⁹⁾

본 연구에서는 연속 회분식 용출시험, pH 유지 용출시험, 주상용출시험을 통하여 다양한 물리·화학적 조건에서의 토양환경에 낙하된 불소의 잠재적 확산가능성을 평가하고자 하였다. 용출시험을 통한 잠재성 평가는 실제 시료채취에 앞서 오염물질의 거동을 빨리 예측할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 우선적으로 사고 현장지역의 현 토양 내 불소농도를 확인하였으며, 앞서 언급한 다양한 용출시험을 통해 토양 및 지하수 내에서의 불소의 총 용출량 및 용출정도를 측정하였다. 추가적으로 사고 당시 불소의 용출특성을 확인하기 위하여 사고 이후 측정된 최대 불소농도에 대한 정보를 바탕으로 모사한 인공오염 토양시료를 포함하여 용출시험을 수행하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1. 시료채취

본 연구에서 사용된 현장시료는 경북 구미시 산업공단 내에서 발생한 불산 누출사고현장 지역의 토양으로 사고 당시의 바람조건(풍속: 1.6 m/s, 풍향: 북동풍) 및 사고지점과의 거리 영향을 고려하여 사고지점으로부터 반경 1 km내 토양시료를 채취하였다(Fig. 1). GM1시료는 환경피해범위를 벗어난 지점에서 채취되었으며, GM2, GM3시료는 환경피해범위 내에서 채취되었다. 채취된 시료는 풍건 후 2 mm 체로 걸러 토양분석 및 용출시험에 사용하였다.

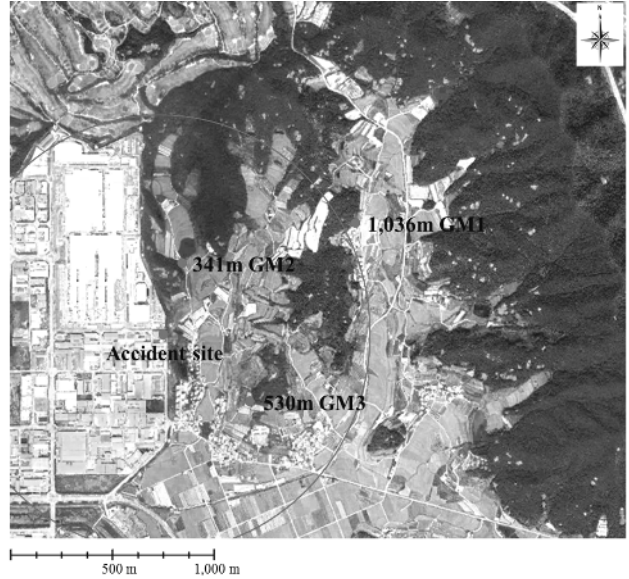


Fig. 1. Map showing the sampling sites where the accident of HF release occurred.

2.2. 시료분석

현장에서 채취된 토양시료는 Walkley-Black법을 이용하여 유기물 함량(Organic Matter, OM)을 분석하였으며,¹⁰⁾ ammonium acetate법에 따라 양이온치환용량(Cation Exchange Capacity, CEC)을 분석하였다.¹¹⁾ 총인(T-P)은 H₂SO₄-HClO₄에 의한 분해방법을 통해 분석하였으며, 토양 pH는 1:5 비율의 토양-중류수 현탁액을 이용하여 분석하였다.¹²⁾ 토성(Soil texture)은 pipet법을 이용하여 분석하였으며, 미국 농무부(United States Department of Agriculture, USDA)의 토양분류 기준에 의해 분류하였다. 토양 내 10개 주원소의 총 함량은 한국기초과학지원연구원 서울센터의 X선 형광분석기(PW2404, Phillips, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 각각의 용출시험에서 얻은 액상시료의 경우 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 이온크로마토그래피(DX-120, Dionex, United States of America)를 이용하여 분석하였다.

2.3. 용출시험

용출시험을 통하여 장·단기적 토양 내 다양한 형태로 존재하는 원소의 용출가능성을 측정할 수 있다. 본 연구에서는 연속 회분식 용출시험과 주상 용출시험을 통하여 토양 내 불소의 장·단기적 용출특성을 평가하고자 하였으며, 토양의 pH변화에 따른 특성변화를 파악하기 위해 pH 유지 용출시험을 진행하였다.^{13,14)} 또한, 사고 당시의 불소농도를 모사한 인공오염 토양시료를 제조하여 사고 직후 토양 내 불소의 용출특성을 확인하고자 하였다. 인공오염 토양시료는 당시 불산 누출사고로부터 영향을 받지 않은 비오염 지역에서 채취된 GM1토양시료와 플루오린화나트륨 수용액을 혼합하여 제조하였으며, 혼합된 토양의 총 불소농도는 662 mg/kg이다.

2.3.1. 연속 회분식 용출시험

연속 회분식 용출시험은 단계적으로 토양 입자 표면에 존재하는 불소의 용출정도를 알아보기 위하여 대상 시료를 교환하지 않고 용액만을 교환하는 방식으로 연속적인 원소의 용출을 유도하는 시험이다.¹³⁾ 본 시험에서는 증류수 500 mL에 건조된 3개 지점의 현장시료(GM1, GM2, GM3)와 인공오염 토양시료를 각각 50 g씩 1:10 비율로 혼합하여 End-over-end shaker에 24시간동안 교반시킨 후 상등액은 별도로 제거/보관하였고, 토양시료는 증류수 500 mL에 넣어 동일한 방법으로 총 4회 반복하였다.

2.3.2. pH 유지 용출시험

pH 유지 용출시험은 다양한 토양 pH범위에서의 용출특성을 파악하기에 유용한 시험 중 하나이다. 본 시험에서는 pH를 4, 7, 9의 3단계로 조정하였으며, pH는 0.1 M 질산과 0.1 M 수산화나트륨을 이용하여 조절하였다. 토양시료와 증류수의 혼합비율은 1 : 10 비율로 건조된 토양시료 30 g 과 증류수 300 mL을 혼합하였으며, 24시간 동안 자력교반기를 이용하여 교반하였다.

2.3.3. 주상용출시험

주상용출시험은 회분식 용출시험에 비하여 장기적인 용출과정을 고찰할 수 있으며, 자연용출 조건에 보다 가깝게 모사할 수 있는 시험이다.¹⁴⁾ 본 시험에서는 직경 5 cm, 높이 30 cm 크기의 컬럼에 건조시킨 토양시료를 컬럼의 하부부터 조금씩 다져가며 충전 하였다. 충진이 끝난 후 정량펌프를 이용하여 12 mL/h의 유속으로 증류수를 상향 주입하였으며, 첫 포화 이후 용출되는 액상시료는 300 mL씩 24시간 주기로 채취하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 현장토양시료 내 총 불소함량

본 현장토양시료의 이화학적 특성분석결과는 Table 1과 같다. 본 연구결과의 평균 불소농도는 296±65 mg/kg으로 환경부 토양환경보전법에서 제시한 불소의 토양오염우려기준치인 400 mg/kg보다는 낮은 농도 값을 나타냈으나, 토양오염 실태조사결과에 따른 전국 평균 농도인 222 mg/kg 보다 다소 높게 나타났다.¹⁵⁾ 일반적으로 토양 내 총 불소함량은 인지질 비료시비에 의한 축적 또는,¹⁶⁾ 화강암류 및 화강편마암 등 광물상에 의해 증가하게 된다.^{17,18)} 본 연구에서 채취한 토양시료는 주로 모래 및 점토로 구성되어 있으며, 구미지역 일대가 농경지로 이용되고 있음을 고려할 때 비료시비에 의한 불소의 농도 상승이 일어난 것으로 보인다. 그러나 본 연구의 시료 수가 한정적임에 따라 대상지역에 대하여 보편화하기에 어려움이 있고, 그에 따라 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

Table 1. Physicochemical properties of selected soil samples

Soil characteristics		GM1	GM2	GM3
Texture (%)	Sand	70.5	44.6	51.4
	Silt	27.2	46.5	44.1
	Clay	2.29	8.86	4.52
F Conc. (mg/kg)		362	319	207
CEC (cmol/kg)		6.93	7.42	8.62
T-P (mg/kg)		684	467	282
OM (%)		2.86	1.09	4.38
Major constituents (%)	Al ₂ O ₃	14.9	7.90	11.1
	CaO	2.22	0.561	0.118
	Fe ₂ O ₃	4.24	1.96	2.06
	K ₂ O	3.06	2.46	3.23
	MgO	1.06	0.650	0.510
	MnO	0.085	0.047	0.023
	Na ₂ O	3.30	0.593	0.576
	P ₂ O ₅	0.136	0.107	0.074
	SiO ₂	69.6	83.3	83.4
	TiO ₂	0.485	0.454	0.372
LOI	0.040	0.032	0.060	

3.2. 용출시험 결과

3.2.1. 연속 회분식 용출시험

본 시험의 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 현장토양시료와 인공오염 토양시료 모두에서 초기 1회차 용출결과, 다량의 불소(GM1 0.740 mg/L, GM2 2.150 mg/L, GM3 1.090 mg/L, Spiked Soil 14.7 mg/L)가 용출되었다. 이는 불소 대부분이 토양 표면에 쉽게 용출 가능한 형태 또는 쉽게 용해되는 광물상에서 기인한 것으로 보인다. 그러나 초기 용출되는 농도가 높은 것에 비해 2-4회차의 용출농도가 2 mg/L 이하의 비교적 일정한 낮은 농도를 보이는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 불소를 함유한 광물의 형태에서 기인(용출)하는 것으로 판단되며 이에 대하여 추가적인 연구가 필요할 것으로

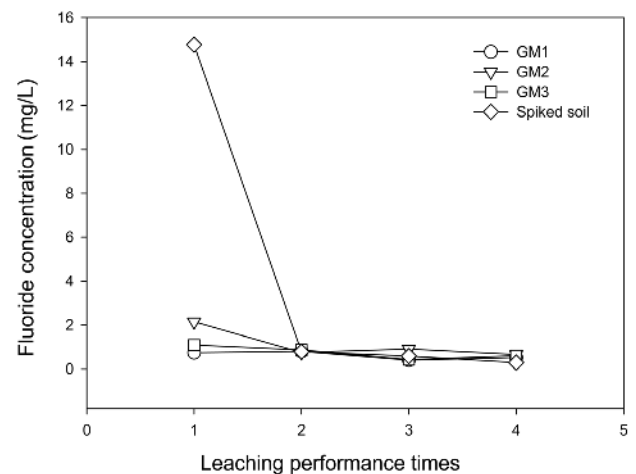


Fig. 2. Variation of F concentration in leaching solution from serial batch leaching test.

로 보인다. 일반적으로 토양 내 존재하는 음이온의 상당 부분은 비료시비에 의한 오염 또는 기타 외부인입에 따른 영향으로 주로 토양표면에 존재하며,¹⁶⁾ 이러한 음이온들은 토양 표면에 분포하는 Ca, K, Na 등의 양이온들과 결합한 형태로 존재하게 되고, 물과 접촉함에 따라 용해되어 초기에 용출 시 다량 용출되는 경향을 나타낸다.^{9,19)} 인위적으로 고농도의 불소를 오염시킨 인공오염 토양시료의 경우 1차 용출 시 현장시료에 비해 가장 높은 용출농도(14.7 mg/L)를 나타냈으나 2-4회차 용출 시 2 mg/L 이하로 현장시료와 비슷한 농도를 나타내었다. 따라서 사고의 영향으로 인한 토양입자표면에 약하게 흡착된 대부분의 불소는 물과 접촉함에 따라 초기에 쉽게 용출됨을 알 수 있다.

3.2.2. pH 유지 용출시험

일반적으로 토양은 pH의 변화에 따라 표면전하가 변하며 이는 이온들의 이동성 및 용출성에 영향을 준다.^{20,21)} Table 2에서 확인할 수 있듯이, 모든 토양시료에서 pH가 증가할수록 불소의 용출용량이 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 불소의 전기음성도가 크고 반응성이 높아 다른 이온들과 쉽게 결합하며, 또한 수산화기(OH)와 비슷한 전하의 이온반경을 가짐에 따라, 높은 pH조건에서 수용액의 수산화기와 입자표면에서 서로 쉽게 치환되어 용출용량이 증가한 것으로 보인다.²²⁾ 또한, 일반적으로 수중에서의 불소존재형태는 pH 6 이하에서 알루미늄과 같은 양이온들과 결합된 형태(i.e., AlF₃, CaF₂, SiF₄ 등)로 대부분 존재하다 pH 6 이

Table 2. Properties of Fluoride leaching with different pH levels (unit : mg/L)

pH	GM1	GM2	GM3	Spiked soil
4	0.77	0.77	0.64	9.38
7	1.05	1.16	1.03	12.4
9	1.32	1.28	1.10	13.6

상에서 불소이온(F⁻)의 형태로 해리된다.²³⁾ 따라서 pH가 증가함에 따라 불소이온이 해리되어 용출용량이 많아지는 것을 확인할 수 있다. 동일한 pH조건에서 현장토양시료와 인공오염 토양시료의 불소의 용출농도는 토양 내 총 불소농도에 따라 다소 차이를 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 인공오염 토양시료의 불소 용출농도가 현장토양시료에 비해 현저히 높은 것을 확인하였다.

3.2.3. 주상용출시험

주상용출시험은 연속 회분식 용출시험에 비하여 상대적으로 장기적인 용출특성을 반영한다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 현장시료의 경우 GM2 > GM1 > GM3시료 순으로 높은 초기 용출농도를 보였으며, 용출과정상 GM1과 GM2 두 시료에서 5 pore volume 이후 비슷한 용출경향을 나타내었다. 이는 시료채취지역 일대가 농경지로 이용됨에 따라 사고 영향에 의한 것이 아닌 토양에 사용되었던 비료 내의 불소가 초기 용출 시 다량 용출된 것으로 판단된다.²⁴⁾ 반면, GM3시료의 경우 초기 불소의 용출농도는 1.39 mg/L로

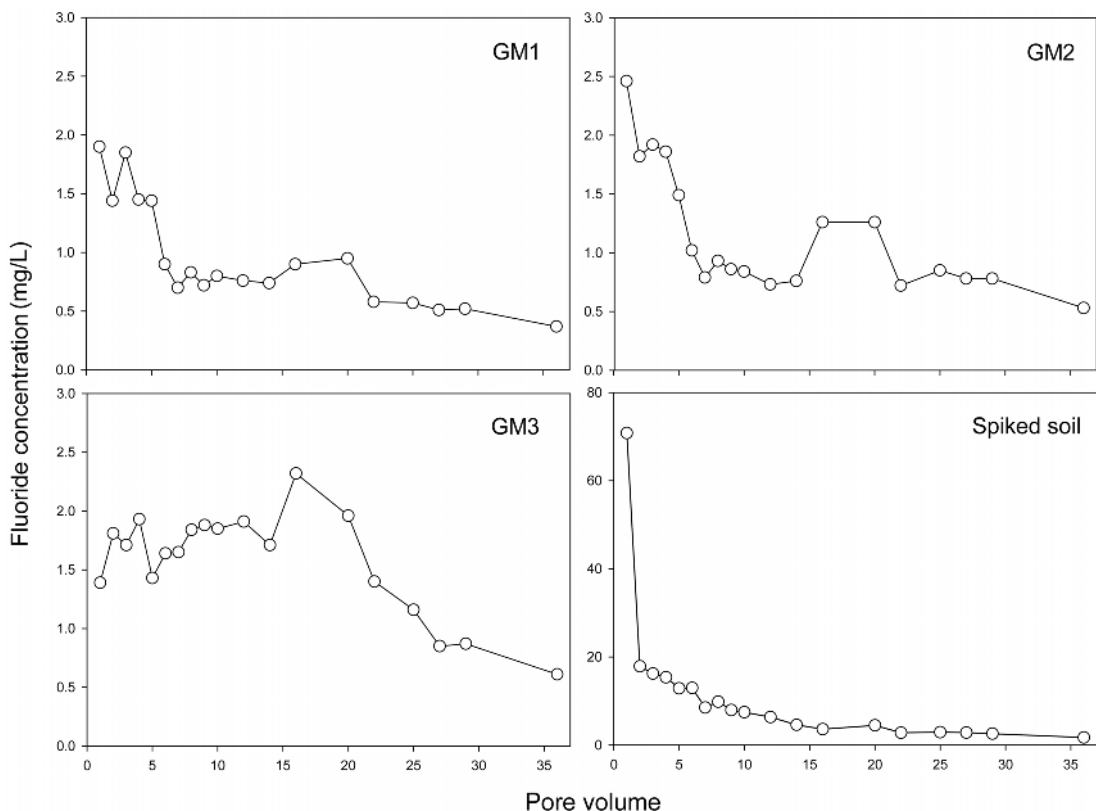


Fig. 3. Variation of F concentration in leaching solution from column leaching test.

GM1시료와 GM2시료에 비해 다소 낮은 농도로 용출되었으나 증가와 감소를 반복하며 20 pore volume에서 2.32 mg/L의 용출농도를 보인 후 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 토양 표면에 기인하여 용해된 것이 아닌 일정 시간 동안 물과 접촉함에 따라 토양 입자 내부의 불소이온이 치환되거나 잔여분이 용출된 것으로 판단된다.²⁵⁾ 인공오염 토양시료의 경우 초기 불소의 용출 농도는 70.7 mg/L로 매우 높은 농도의 불소가 용출되었으며, 2 pore volume에서 17.8 mg/L로 급격한 농도감소를 보인 후 가동 종료 직전까지 지속적으로 감소/유지하는 경향을 나타내었다. 이는 앞서 언급한 연속 회분식 용출시험의 결과와 비슷한 용출경향으로 불산 누출사고와 같은 외부적인 영향에 의해 토양에 흡착된 불소의 경우 단기간에 물에 용해되어 다량 용출될 수 있다. 그러므로 불소는 실제 화학물질사고 직후 중금속과 같은 장기적인 토양오염관리와는 달리, 환경피해 지역에 대해 즉각적이고 단기적인 관점에서의 오염관리가 더 중요할 것으로 사료된다.

3.3. 불소의 거동 및 잠재적 위해성

앞서 수행한 다양한 용출시험결과에 따르면 pH 변화에 따라 토양 내 불소이온의 이동성 및 용출특성이 다르게 나타났으며, pH가 불소 거동의 중요한 조정인자임을 알 수 있다. 특히 알칼리 환경에 접근할수록 불소이온이 더 많이 용출되는 것을 확인할 수 있어 산성에 많이 용출되는 일반적인 금속 이온들과는 상충하는 경향을 보인다. 또한, 인공오염 토양시료 뿐만 아니라 자연토양인 현장토양시료 모두에서 초기 불소의 용출농도가 매우 높았으며 2차 용출시 그 농도가 급격히 감소한다. 1차 용출시 환경부에서 제시한 음용지하수 수질기준인 1.50 mg/L 보다 상대적으로 높은 수치를 나타내며, 이는 사고로 용출된 불소가 주로 토양 입자 표면에 수반되어 물과 접촉이 용이함을 시사한다.

기존 선행 연구결과에 따르면 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 등 대부분의 음이온은 용출초기에 다량 용출되며, 이는 본 연구의 용출시험에서의 불소와 비슷한 경향을 보인다.²⁶⁾ 즉, 토양입자표면에 잔류한 음이온의 경우, 물과 접촉함에 따라 초기에 쉽게 용출되는 것으로 판단된다. 따라서 화학물질 누출사고와 같은 외부인입 또는 비료시비 등에 의해 과잉으로 유입된 불소의 경우, 강우나 관개수 등에 의하여 쉽게 용해되어 주변으로 오염이 확산될 수 있으며, 지하수 수질환경에도 절대적으로 영향을 미칠 수 있다.²⁷⁾ 이러한 용출특성을 바탕으로 불산 누출사고 시 환경피해지역 토양에 대해서는 사고 초기에 다량의 불소가 주변 매체로 이동할 수 있으므로 이를 차단할 수 있는 즉각적인 오염확산관리가 실시되어야 할 것이다. 조사가 이루어진 시점은 사고로부터 2년이 지났으며 사고로 인한 불소의 잔류농도는 매우 낮아 사고의 영향이 미미한 것으로 판단된다. 그러나 총 유출량은 이미 초기에 특히 지하수와 주변 수계에 영향을 미쳤을 것으로 예상되며, 초기 대응을 통한 2차 확산의 중요성이 더욱 강조된다.

4. 결론

본 연구에서는 연속 회분식 용출시험, pH 유지용출시험, 주상용출시험을 이용하여 불산 누출사고 피해지역에 대한 현 토양의 불소 오염도 및 다양한 물리·화학적 조건에서의 불소의 용출특성을 살펴보고자 했으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 본 현장토양시료의 평균 불소함량은 296 ± 65 mg/kg으로 토양환경보전법에 제시된 불소의 토양오염우려기준치인 400 mg/kg보다 낮은 농도 값을 나타냈다.
- 2) pH 유지 용출시험을 통하여 모든 시료에서 pH가 증가할수록 불소의 용출용량이 증가하는 것을 확인하였다.
- 3) 장·단기적 불소의 용출특성을 확인하고자 수행했던 연속 회분식 용출시험 및 주상 용출시험 결과, 비료시비 또는 본 사고와 같은 외부인입에 따른 토양입자표면에 잔류한 불소는 비교적 초기에 물과 접촉함에 따라 쉽게 용출/제거되는 것을 확인하였다.
- 4) 그러므로 실제 사고에 따른 토양 내 불소의 오염관리는 장기적 관리 보다는 즉각적이고 단기적 관리가 더 중요함을 알 수 있다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부의 토양, 지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA (Geo-Advanced Innovative Action) Project(과제번호 2013000530001)의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 2014년도 가톨릭대학교 교비연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사합니다.



References

1. Na, J. Y., Woo, K. H., Yoon, S. Y., Cho, S. Y., Song, I. U., Kim, J. A. and Kim, J. S., "Acute Symptoms after a Community Hydrogen Fluoride Spill," *Annal. Occupat. Environ. Medicine*, **25**, 1~12(2013).
2. Koh, D. H., Kim, J. S. and Choi, K. H., "Defining Area of Damage of 2012 Hydrofluoric Acid Spill Accident in Gumi, Korea," *J. Environ. Health Sci.*, **40**(1), 27~37(2014).
3. Park, S. B., "Alter over South Korea toxie Leaks," *Nature*, **494**, 15~16(2013).
4. Wing, J. S., Sanderson, L. M., Brender, J. D., Perrotta, D. M. and Beauchamp, R. A., "Acute health effects in a community after a release of hydrofluoric acid," *Arch. Environ. Health*, **46**(3), 155~160(1991).
5. Daul, H. H., Brodwick, M., Morris, R., Baronowski, T., Trieff, N., Harrison, J. A., et al., "A community-based epidemiologic study of health sequelae of exposure to hydro-

- fluoric acid," *Annal. Epidemiol.*, **2**(3), 213~230(1992).
6. An, J. S., Lee, H. A., Lee, J. S. and Yoon, H.-O., "Fluorine distribution in soil in the vicinity of an accidental spillage of hydrofluoric acid in Korea," *Chemosphere*, **199**, 588~582(2015).
 7. ATSDR, "Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorines," Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry Press, p. 190(2003).
 8. Barrow, N. J. and Ellis, A. S., "Testing a mechanistic model. III. The effects of pH on fluoride retention by a soil," *J. Soil Sci.*, **37**, 287~293(1986).
 9. Kang, S. H., Lee, S. H., Kwak, K. S., Lee, J. Y. and Chung, M. K., "Characterization of Leaching Behaviour of Recycled Concrete for Environmental Assessment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(3), 293~301(2005).
 10. Walkley, A. and Black, I. A., "An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method," *Soil Sci.*, **37**, 29~38(1934).
 11. USEPA, Method 9080: Cation-Exchange Capacity of Soils (Ammonium Acetate). National Technical Information Service, Springfield, VA, USA(1986).
 12. Sparks, D. L., 'Methods of Soil Analysis. part 3 - Chemical methods. SSSA Book Ser. 5. Soil Science Society of America,' Madison, WI, USA(1996).
 13. Lee, S. W., Chun, S. H., Lee, K. K. and Lee, S. H., "Environmental Assessment of Vitrified Mine Tailing Aggregate Using Various Leaching Methods," *J. Environ. Impact Ass.*, **16**(1), 35~43(2007).
 14. Lee, S. H., Kang, S. H., Kim, J. H. and Chang, Y. S., "Environmental Leachability of Electric Arc Furnace Dust for Applying as Hazardous Material Treatment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(3), 329~336(2006).
 15. KMOE, "Soil Quality Monitoring Network and Soil Contamination Investigation in 2013," Korea Ministry of Environment(2014).
 16. Bohn, L. H., Brianz, L. M. and George, A.O'Connor, "Soil Chemistry," A Wiley-Interscience Publication, pp. 149~286 (1979).
 17. Lisa, S. B., "Factors influencing fluoride concentration in Norwegian lakes," *Water Air, Soil Pollut.*, **77**, 151~167(1994).
 18. Berger, T., Peltola, P., Drake, H. and AstrOm, M., "Impact of a fluorine-rich granite intrusion on levels and distribution of fluoride in a small boreal catchment," *J. Aquat. Geochem.*, **18**, 77~94(2012).
 19. Lee, S. and Hahn, J., "Geochemistry of leachate from fly ash disposal mound," *Environ. Sci. Health Part A*, **32**, 649~669(1997).
 20. Bolan, N. S., Adriano, D. C. and Curtin, D. "Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability," *Adv. In Agron.*, **8**, 215~272(2003).
 21. Kaasalainen, M. and Yli-Halla, M., "Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils," *Environ. Pollut.*, **126**, 225~233(2003).
 22. Choo, C. H., Kim, J. T., Kim, N. W. and Jeong, G. C., "Geochemical Aspects of Groundwater in Granite Area and the Origin of Fluoride with emphasis on Water-Rock Interaction," *J. Eng. Geol.*, **18**(1), 103~115(2008).
 23. Elrashidi, M. A. and Lindsay, W. L., "Solubility of aluminium fluoride, fluorite and fluorophlogopite minerals in soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 594~598(1986).
 24. Jung, J. H. and Chang, Y. Y., "Study on Fate of Nitrogen and Phosphorus in Agriculture Site (Seasonal Effect)," *Korean J. EHS Ass.*, **3**(1), 29~40(2005).
 25. Choi, S., Lee, S., Song, Y., Moon, H., "Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound," *Fuel*, **81**, 1083~1090(2002).
 26. Kim, P. J., Chung, D. Y. and Lee, B. L., "Elution Patterns of Anions in Multi-layered Soils amended with Cow Manure Compost," *J. KoSES*, **2**(2), 26~33(1997).
 27. Tracy, P. W., Robbins, C. W. and Lewis, G. C., "Fluorite precipitation in a calcareous soil irrigated with high fluoride water," *Soil Sci. Soc. America J.*, **48**(5), 1013~1016(1984).