

광산지역 수은 오염토양 안정화를 위한 석탄광산배수슬러지의 적용성 평가

고일하¹ · 권요셉^{1,2} · 문덕현³ · 고주인⁴ · 지원현^{4*}

¹환경기술정책연구원

²세종대학교 에너지자원공학과

³조선대학교 환경공학과

⁴한국광해관리공단 기술연구소

A Feasibility Assessment of CMDS (Coal Mine Drainage Sludge) in the Stabilization of Mercury Contaminated Soil in Mine Area

Il-Ha Koh¹ · Yo Seb Kwon^{1,2} · Deok Hyun Moon³ · Ju In Ko⁴ · Won Hyun Ji^{4*}

¹National Environment Lab. (NeLab), Seoul 02841, Korea

²Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Sejong University, Seoul 05006, Korea

³Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

⁴Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation, Gangwon-Do 26464, Korea

ABSTRACT

This study assessed the feasibility of coal mine drainage sludge (CMDS) as a stabilizing agent for mercury contaminated soil through pot experiments and batch tests. In the pot experiments with 43 days of lettuce growth, the bioavailability of mercury in the amended soil and mercury content of the lettuce were decreased by 46% and 50%, respectively. These results were similar to those of the soil amended with the sulfide compound (FeS) generally used for mercury stabilization. Thus, CMDS could be an attractive mercury stabilizer in terms of industrial by-product recycling. Batch tests were conducted to examine mercury fractionation including reactions between the soil and acetic acid. The result showed that some elemental fraction changed to strongly bounded fraction rather than residual (HgS) fraction. This made it possible to conclude that mercury adsorption on oxides in CMDS was the major mechanism of stabilization.

Key words : Mercury, Stabilization, CMDS (coal mine drainage sludge), Bioavailability, Fractionation

1. 서 론

수은(Hg)은 자연계에서 원소수은(elemental Hg, Hg⁰), 무기수은(inorganic Hg compound), 유기수은(organic Hg compound)의 형태로 존재한다(Park and Zheng, 2012). 자연계 내 존재형태에 따라서 대기 중 쉽게 휘발되기도 하고, 일부 조건에서는 높은 독성을 가지기도 한다. 일반적으로는 인체 및 생태 독성이 큰 오염물질로 가스상이나 액상, 입자상의 형태로 여러 환경매체를 활발히 순환하는

것으로 알려져 있다(Charlesworth et al., 2011). 수은은 미나마타병의 원인이 되는 물질인데, 1960년대 일본사회를 시끄럽게 했던 4대 환경공해(미나마타병, 제2 미나마타병, 옷카이치 친식, 이타이이타이병) 중 2개가 본 항목과 연관이 될 정도로 인체독성이 높은 물질이다(Koh, 2015). 국내에서는 2015년 남영전구 광주광장에서 집단 수은 중독사고와 2016년 포항 형산강 수은오염이 대표적인 환경오염 사례로 알려졌다.

1997년부터 2016년까지 국내의 토양측정망과 토양오염 실태조사 결과 나타난 수은의 연평균 농도범위는 0.0196 mg/kg~0.0909 mg/kg으로, 토지 이용형태별 관리기준 중 최저치(4 mg/kg, 논/밭 등 1지역 우려기준)에도 못 미치는 저농도 수준이었다(Kim et al., 2019). 다만, Kim et al. (2019)은 해당 기간 동안에 오염이 확인된 지역의 대부분이 공장용지와 철도용지, 폐기물 처리지역 및 광산지역 등

주저자: 고일하, 책임연구원

공저자: 권요셉, 선임연구원; 문덕현, 교수; 고주인, 차장

*교신저자: 지원현, 팀장

Email: greenidea@mireco.or.kr

Received : 2019. 12. 17 Reviewed : 2020. 02. 06

Accepted : 2020. 03. 17 Discussion until : 2020. 06. 30

이며, 2011년 이후 전국적으로 농도가 증가하는 경향이 있음을 확인하였다. 따라서 폐기물 처리지역, 광산지역과 같이 토양오염의 원인을 유추할 수 있는 오염원의 존재는 수은오염 관리/예방 측면에서 예의주시할 필요성이 있다.

광산지역 내 수은을 함유하는 대표적인 광물은 진사(cinnabar, HgS)이며, 진사광산은 역사적으로도 잘 알려진 수은의 지속적인 배출원이다(Fernández-Martínez et al., 2015). 그러나 국내의 광산지역에서는 진사가 거의 존재하지 않으므로, 광산지역에서 발견되는 수은오염은 과거 아말감법(amalgamation), 즉 금은의 추출과정에서 발생한 것으로 보고 있다(Jung et al., 2009). 따라서 국내 광산지역 주변에서 나타나는 수은 오염토양은 아말감 공정에 사용된 원소수은의 영향이 대부분 일 것이다.

수은 오염토양 대상의 많은 정화기술이 개발되어 왔는데, 주로 알려진 기술은 토양세척, 고형화/안정화, 열적 처리, 생물학적 처리 등이 있다(Xu et al., 2015). 토양세척은 물리적 선별이나 화학적 추출을 통해 고농도 미세 토양입자나 토양에 흡착된 수은을 탈리시키는 기술이다. 고형화/안정화는 수은을 안정하고 불용성의 화학형태로 전환시키는 것이며, 열적처리는 휘발성을 갖는 수은의 특성을 이용한 것이다. 생물학적 처리는 식물정화를 통한 농도저감이나 미생물을 이용해 고독성의 수은을 저독성의 수은으로 종(speciation) 변화를 유도하는 것이다.

국내에서는 폐광산 지역의 오염토양에 대해 주로 안정화 기술을 적용하고 있다. 본 기술은 현재까지 광산지역에서 주로 관측되는 오염물질인 비소(As)와 같은 준금속, 납(Pb), 구리(Cu), 카드뮴(Cd)과 같은 2가의 양이온 중금속을 주요 안정화 대상으로 하고 있다. 안정화기술 적용시 안정화제의 선택은 가장 중요하다고 할 수 있는데, 대체적으로 인산염이나 알칼리 물질, 점토광물, 유기물, 철(Fe)/망간(Mn) 산화물 등이 연구되었거나 현장에 적용되었다(Kumpiene et al., 2008). 아울러 산업폐기물의 재활용 관점에서 산성광산배수슬러지(acid mine drainage sludge, AMDS) 또는 석탄광산배수슬러지(coal mine drainage sludge, CMDS) 등의 광산배수슬러지도 안정화제로서의 적용성이 검토된 바 있다. Kim et al.(2014)과 Kim et al.(2017)은 AMDS를 이용해 토양 내 비소와 다수의 양이온 중금속의 이동성 저감과 토양 내 생물학적 유효도(bioavailability) 감소효과를 확인하였다. CMDS와 폐굴껍질을 혼합하여 오염토양에 처리한 Moon et al.(2016)의 연구에서는 비소의 제어기작으로 Ca-As, Fe-As 침전물 형성을 확인했고, 구리와 납은 calcium silicate hydrates(CSHs)와 calcium aluminum hydrate(CAHs)와

연관되어 이동성이 저감되는 것으로 결론지었다.

광산배수슬러지는 황화광물을 포함한 광산 폐기물이나 갱구에서 발생한 산성광산배수를 알칼리물질로 중화처리 후 침전시킨 슬러지를 의미한다. 일부 광산에서는 광산배수의 중화처리 없이 전기분해 후 응집/침전으로 슬러지가 발생하기도 한다(Kwon and Nam, 2013). 광산지역에서 발생하는 슬러지는 기본적으로 광산배수로부터 유래한 철이나 망간, 알루미늄(Al) 함량이 높다. 아울러 중화처리과정을 거쳤을 경우 칼슘(Ca) 함량이나 알칼리도 역시 높게 나타난다. 따라서 광산배수슬러지를 안정화제로 적용했을 경우 나타나는 안정화기작은 비소와 양이온중금속을 표면흡착하거나 침전시켜 안정한 물질로 전환하는 것이다(Kim et al., 2014; Ko et al., 2015). 이러한 슬러지의 생성기원에 근거한 성분학적 특성을 볼 때, 수은 오염토양의 안정화제로 적용 역시 가능할 것으로 보인다. 수은은 철, 망간, 알루미늄 산화물에 흡착되어 이동성이 저감되며, 황(S)과 결합하여 용해도가 낮은 HgS(mercuric sulfide)를 형성한다(Piao and Bishop, 2006; Xu et al., 2015). 즉, 광산배수슬러지 내 함량이 높은 무기원소들이 수은의 이동성을 제어할 수 있을 것이다.

이에 본 연구에서는 광산지역 수은 오염토양의 안정화제로서 CMDS의 적용성을 검토하고자 하였다. 아직까지 국내에서는 수은 오염토양에 대한 정화기술 적용사례가 많지 않다. 아울러 안정화 기술의 경우 광산지역을 중심으로 비소 및 2가의 양이온 중금속(Cd, Pb 등)을 대상으로 연구가 다수 이루어졌을 뿐, 이들 원소들과 거동이 상이한 수은을 대상으로 한 연구 역시 그 사례가 많지 않다. 따라서 수은 오염토양 안정화의 기초적인 자료확보를 위해 CMDS 적용에 따른 토양의 특성변화를 포트실험(pot experiment)과 회분식 실험(batch test)을 통해 확인하였다. 본 연구내용 중 일부 실험결과는 CMDS의 안정화 효율에 대한 다각적인 비교검토를 위해 선행연구(Koh et al., 2019) 결과를 일부 차용하였다.

2. 연구내용 및 방법

본 연구는 앞서 언급한 바와 같이 포트실험(pot experiment)과 회분식 실험(batch test)으로 구분하여 진행하였다. 포트실험에서는 CMDS의 안정화제 적용성의 객관적인 평가를 위해 대조군(control) 조건 이외 전통적 수은 처리제로 알려진 황화물(sulfide) 처리조건을 추가하였다. 실험에 사용된 황화물은 황화철(FeS, iron sulfide)이다. 회분식 실험에서는 CMDS 적용에 따라 나타나는 토양 내 수은

의 중형태(speciation) 변화를 파악하였다. 실험에 사용된 토양은 충남 천안시 소재의 폐금속광산 주변 농경지(밭)에서 채취한 pH 8의 광미 혼재토양으로 수은농도는 10 mg/kg 전후였다. 대상 토양의 토성은 모래 10%, 실트 75%, 점토 15%의 미사질식양토(silt loam)이었다.

2.1. 포트실험

2.1.1. 포트조성

실험에 사용한 포트는 지름 10 cm, 높이 9 cm의 소형 크기로서, 포트 내 0.4 kg의 입자크기 5 mm 이하의 건조토양을 안정화제와 혼합하여 적재하였다. 검토대상 안정화제는 토양무게비 대비 3% 수준의 CMDS와 FeS이다. 사용된 CMDS는 국내 폐석탄광산 수처리시설의 부산물로 광산배수를 별도의 중화처리 없이 전기분해 후 응집제로 침전처리한 것이다. 국내 토양오염공정시험기준(KME, 2013)인 왕수추출방식을 이용한 CMDS의 무기원소 함량은 철 41%, 망간 0.5%, 알루미늄 0.03%, 황 1%, 칼슘 5%로 나타나 다른 어느 원소보다 철의 함량이 높은 것으로 확인되었다. FeS는 와이엔케미칼(주)의 시중 유통제품(입자크기 1 mm 이하)으로 철과 황의 함량은 각각 46%, 50%이다.

포트는 안정화제가 투여되지 않은 대조군(control)을 포함해 각 조건별 3반복으로 구성하여 총 18개가 배치되었다. 안정화제 투여로 인한 토양 이외 다중 매체의 복합적인 안정화 효과 확인을 위한 식물체 전이농도를 파악하고자 직파방식으로 포트당 15개 전후의 상추(적치마) 씨앗을 파종하였다. 최초 파종일로부터 3일 경과 후 발아가 확인되었고, 발아 후 40일 경과시점에 포트운영을 중단하였다.

토양이 적재된 포트는 상부가 개방된 상태로 실험기간 중 영양물질은 공급하지 않았다. 다만, 수분을 관행 살수 방식으로 1회/일 빈도로 공급하였다. 상추 재배는 실내에서 진행됐으며, 실내온도는 수은의 휘발 가능성을 최대한 억제하기 위해 25°C 전후로 유지되었다.

2.1.2. 시료의 채취 및 분석

포트실험의 분석대상 검체는 토양 및 식물체(상추)이다. 토양과 식물체는 포트운영을 중단한 상추 발아 후 40일 경과시점에 채취하여 분석용 시료로 하였다(Fig. 1).

채취한 포트 토양을 대상으로 수은의 생물학적 유효도와 이화학 항목을 분석하였다. 생물학적 유효도는 1 M NH₄NO₃ 추출법(KS I ISO 19730), 토양 이화학 항목분석은 토양화학분석법(NIAST, 2010)에 따른 전처리를 준용하였다. 분석대상 이화학 항목은 pH, 유효인산, 양이온

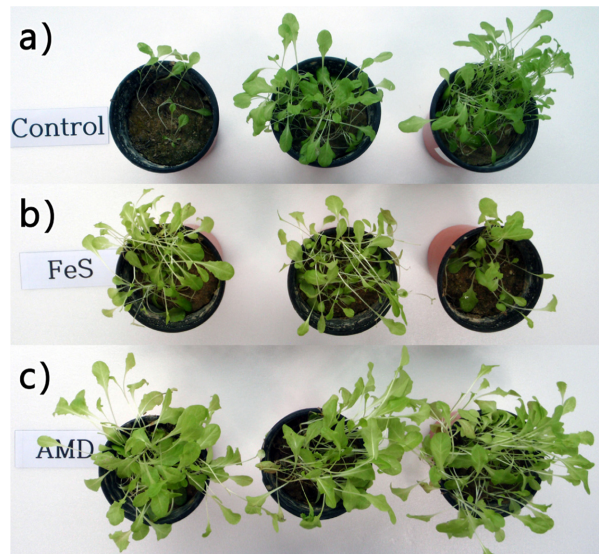


Fig. 1. Photograph of lettuce growth at the end of pot experiment((a) control; (b) FeS amended; (c) CMDS amended).

교환능(CEC) 등이다.

분석대상 식물체는 최초 발아일로부터 40일 경과 후 채취된 상추의 지상부(잎)이며, 이를 대상으로 식품공전(KMFDS, 2015)에 따른 전처리를 수행하였다. 전처리 과정은 채취된 상추 1g(수분포함중량)에 70% 농질산 12 ml를 첨가하여 테프론 용기에 넣고, 마이크로웨이브(model ETHOS EASY, Milestone)로 180°C에서 분해하였다. 이후 분해용액에 증류수 10 ml를 가하고 여과한 후 분석하였다. 분석항목은 토양 생물학적 유효도 분석항목과 동일한 수은이다.

이상의 과정을 통해 전처리가 완료된 토양 및 식물체 내 수은의 농도는 저농도 영역에서 농도정량이 가능한 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(ICP-MS) (model iCAPQ, Thermo SCIENTIFIC)를 이용하였다. 이는 총농도 대비 상대적으로 낮은 비율로 존재하는 생물학적 유효도 특성과 식물체 전이수준을 고려한 것이다. 이외 양이온교환능이나 유효인산 등 무기원소의 정량분석에는 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer(ICP-OES)(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다.

2.2. 회분식 실험

회분식 실험의 특징은 여액분석을 통해 토양 내 오염물질과 안정화제의 반응성을 비교적 빠른 시간에 확인할 수 있다는 것이다. 본 연구에서는 포트실험의 후속으로 수행되었으며, 수은(Hg) 오염토양 내 CMDS 투여로 인한 토

Table 1. Sequential extraction procedure for Hg (Lechler et al., 1997)

Step	Phase	Extraction condition	Note
I	Total conc.	Aqua regia	Direct Hg Analyzer
①	Elemental Hg	Oven for 48 h at 180°C (Total conc.-(conc. of heated sample))	
②	Exchangeable Hg	0.5 M MgCl ₂ , mixing 2 h	
II	③ Strongly bound Hg	0.5 N HCl, mixing 2 h	ICP-OES
④	Organic Hg	0.2 N NaOH, mixing 2 h 4% CH ₃ COOH, mixing 2 h	
⑤	Residual & HgS	Total conc.-(①+②+③+④)	-

양 수은의 분획(존재형태) 변화를 파악하고자 하였다. 즉, 여액보다는 잔류토양 분석이 그 목적이다. 실험과정은 광해관리-광산지역-오염토양 안정화제 및 혼합지 선정-회분식 교반 시험방법(KS E 1003:2014)의 절차를 준용하였다. 전처리 과정을 요약하면 200 mL 폴리에스테르(PE) 광구병에 입경 2 mm 이하의 건조토양 20 g과 이의 3% 수준인 0.6 g의 CMDS를 넣고 아세트산 용액(pH 2.88) 100 mL를 주입하여 항온 진탕기에서 100 rpm으로 한 시간 동안 반응시킨 것이다. 아울러 CMDS 투입유무에 따른 비교를 위해 CMDS를 투입하지 않은 조건을 추가하였다.

분석대상 검체는 광구병 내 잔류토양으로 진탕시험에서 발생한 여액을 제거한 후 자연건조 과정을 거친 것이다. 본 토양 내 수은의 존재형태 파악을 위해 Lechler et al.(1997)의 연속추출방법을 사용하였다. 사용된 연속추출 방법은 5개의 존재형태(elemental, exchangeable, strongly-bound, organic, residual & HgS)를 규명하기 위한 것이다(Table 1). 본 추출방법에서 제시하는 형태 중 하나인 organic Hg는 유기물에 결합된 형태(Hg associated with organic matter)이다. 따라서 생태독성이 가장 높은 것으로 알려진 유기수은, 즉 메틸수은(methyl Hg, [CH₃Hg⁺])을 의미하지는 않는다. 메틸수은은 자연계에서 총 농도 대비 아주 미미한 수준으로 존재하므로, 수은의 이동성 관점에서 보면 검토대상에서 제외가 가능하리라 판단된다(Lechler et al., 1997).

수은의 농도정량에는 2기의 분석기기를 사용하였다. 존재형태 규명방식의 특성상 산술계산 방식으로 농도가 도출되는 단계 즉, 잔류형(residual) 형태를 제외한 나머지 형태가 농도정량 대상이며, Direct Mercury Analyzer(model DMA-80, MILESTONE)와 ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다.

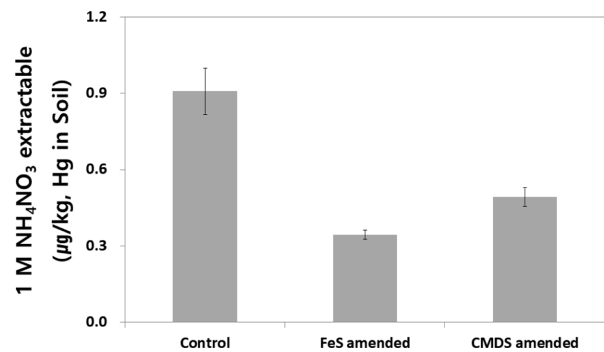


Fig. 2. Bioavailability of Hg in stabilized soil by 1 M NH₄NO₃ extraction. Hg concentration of control and CMDS is from Koh et al. (2019).

3. 결과 및 고찰

3.1. 안정화 토양 특성변화 및 식물체 전이

3.1.1. 토양 내 수은 생물학적 유효도 변화

Fig. 2는 실험종료 시점(포트조성 후 43일 경과)에서 채취한 토양 내 수은(Hg)의 생물학적 유효도 분석결과이다. 앞서 언급했듯이 본 실험에서는 1 M NH₄NO₃ 추출법(KS I ISO 19730)을 이용하여 유효도 변화를 검토하고자 하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 FeS와 CMDS를 안정화제로 활용한 경우 대조군 대비 뚜렷한 유효도 감소효과가 나타났다.

FeS 처리조건은 HgS 침전을 통해 수은의 이동성을 감소시키기 위한 것이다. HgS는 자연계에서 상당히 안정적인 물질이므로(Saniewska and Beldowska, 2017), FeS와 같은 황화물은 수은의 이동성 저감 또는 수은 함유 폐수의 처리에 보편적으로 사용되는 물질로 알려져 있다(Piao and Bishop, 2006). 이러한 특성은 본 실험결과에서도 잘 나타나는데, FeS가 처리된 포트 토양 내 수은의 유효도 농도는 0.34 µg/kg으로 대조군의 0.91 µg/kg에 비해 약 63%의 감소효과를 나타내었다.

CMDS를 처리한 경우도 유의미한 저감효과를 보였다. FeS와 동일한 무게비(3%)를 적용한 경우 수은의 유효농도는 0.49 µg/kg으로 46%의 저감율을 나타내었다. 이는 비록 FeS에 비해 약 17% 포인트 낮은 효율을 보인다. 그러나 산업부산물의 재활용 측면에서 봤을 때 수은오염 토양에 대한 안정화제로의 가능성을 충분히 나타낸 결과로 판단된다. Xu et al.(2015)은 HgS 침전 이외 수은의 이동성을 감소시키는 것으로 비결정질 형태의 산화물/수산화물 형태로 존재하는 철, 망간, 알루미늄 등의 흡착작용을 제시하였다. 이에 따르면 CMDS 처리 시 나타난 수은의 생물학적 유효도 감소효과는 CMDS 내 1% 수준의 소량으로 존재하는 황 보다는 41%의 비교적 높은 함량을 보인 철의 영향이 상대적으로 높았던 것으로 판단된다. CMDS 내 망간, 알루미늄에 의한 흡착효과도 들 수 있겠으나, 앞서 언급한 바와 같이 이들 원소의 함량 역시 1% 미만으로 그 영향은 크지 않았을 것으로 판단된다.

3.1.2. 토양 이화학 변화

Fig. 3은 수은의 생물학적 유효도를 분석한 것과 동일한 토양을 대상으로 한 pH, 유효인산(available P₂O₅), 교환성 칼슘(exchangeable Ca), 양이온교환능(CEC) 분석결과이다. 대체적으로 FeS를 안정화제로 활용한 경우 대조군과 큰 차이를 나타내지 않았다. 이에 비해 CMDS 조건

에서는 뚜렷한 변화가 확인되었다.

FeS 처리조건인 pH는 7.7로 대조군의 8.1에 비해 감소한 수준을 나타내었다. 실험과정 중 FeS 내 황의 산화로 생성된 황산(H₂SO₄)이 알칼리 토양의 pH를 감소시켰을 것이다(Brady and Weil, 2014). 이에 비해 CMDS 조건에서는 pH 8.7 수준으로 알칼리화 정도가 더 높아졌다. 이러한 pH 증가현상은 실험에 사용된 CMDS가 광산배수의 전기분해 후 발생한 수산화물 형태인 것에 기인한다. 본 슬러지는 광산배수를 전기분해할 때 전극표면의 pH가 증가하게 되고, 전극쪽으로 이동한 금속이온이 수산화물 형태로 전환된 후 침전된 것이다(Kwon and Nam, 2013). 따라서 CMDS 내 철 다음으로 함량이 높았던 칼슘수산화물의 영향으로 대상 토양의 pH가 증가했을 것이다.

알칼리 오염토양을 대상으로 광산배수슬러지를 처리할 경우 안정화된 토양의 pH가 무조건 증가하는 것은 아니다. 본 연구와 유사하게 pH 8.15의 비소 및 양이온 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn) 오염토양을 대상으로 한 Kim et al.(2014)의 연구에서는 AMDS를 처리한 경우 오히려 pH 7.8 전후로 감소했는데, 이는 사용된 AMDS의 영전하 pH(pH_{pzc})가 7.55로 낮았기 때문으로 보았다. 즉, 오염토양(pH 8.15)에 AMDS(pH_{pzc} 7.55)를 처리함에 따라 AMDS의 표면에서 수소이온(H⁺)이 빠져나와 토양의 pH가 감소되었다는 것이다. 따라서 Kim et al.(2014)의 연

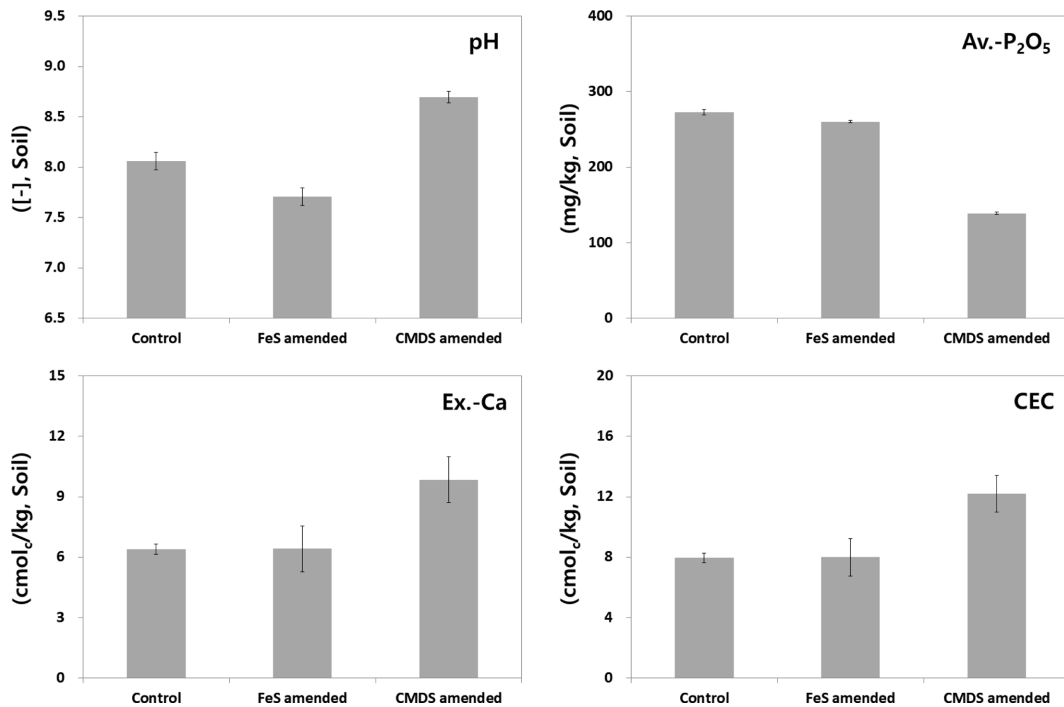


Fig. 3. Chemical properties of stabilized soil.

구결과를 고려한다면, 수은 안정화 실험에 사용된 CMDS의 pH_{pzc} 는 대조군 토양의 pH인 8.1보다 높았으며, 이러한 결과로 CMDS 표면에 토양의 수소이온이 흡착되어 안정화 토양의 pH가 증가했던 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과는 향후 오염 농경지를 안정화하고자 할 경우 식물체 생육을 고려해 해당 토양의 산성도에 따라 적절한 pH_{pzc} 를 가진 광산배수슬러지를 확보하는 것도 사전 검토단계에서 필요할 것임을 의미한다.

유효인산은 대조군과 FeS 처리조건 각각 273 mg/kg, 260 mg/kg으로 유사한 결과를 보였다. 그러나 CMDS 조건에서는 139 mg/kg으로 대조군 대비 약 50% 감소하였다. 유효인산은 산성토양에서 철(Fe^{3+}), 알루미늄(Al^{3+}), 망간(Mn^{3+}) 이온과 반응하여 침전하거나, 알칼리 토양에서 칼슘과 반응하여 용해도가 낮은 침전물을 형성한다(Brady and Weil, 2014). 즉, 알칼리 오염토양에서 칼슘의 용해도가 높았던 CMDS 처리조건이 인산의 유효도를 더욱 감소시킨 것으로 판단된다. 따라서 향후 오염 농경지를 대상으로 CMDS를 처리하고자 하는 경우 안정화 이후 농작물 성장에 적절한 유효인산 농도 보유 여부를 확인할 필요가 있다.

교환성 칼슘과 양이온교환능은 FeS 처리조건에서 변화가 없었으나 칼슘수산화물이 함유된 CMDS 조건에서 대조군 대비 150% 넘게 증가하였다. 본 그래프에서 나타내지는 않았지만, 교환성 마그네슘(exchangeable Mg) 역시 CMDS 조건에서 2.1 cmol/kg으로 대조군(1.3 cmol/kg) 대비 160% 증가한 결과를 보였다. 칼슘이나 마그네슘이 식물생육에 필수적인 다량요소(macroelement)에 속하는 만큼 비옥도가 낮은 오염 농경지를 대상으로 CMDS를 안정화제로 활용할 경우 농작물 생산성 증가에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다(Gwak and Yoon, 2011).

3.1.3. 식물체 성장량 및 수은 전이

Fig. 4는 실험종료 시점(포트조성 후 43일 경과)에서 채취한 상추의 지상부 무게(a)와 수은 함량(b)을 나타낸 것이다. 종료시점의 상추 성장현황은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 CMDS 처리조건 > 대조군 ≥ FeS 처리조건의 순서로 나타났다.

채취직후 바로 측정된 상추 지상부의 무게는 대조군, FeS 처리조건, CMDS 처리조건 각각 2.0 g, 1.6 g, 4.8 g으로 CMDS 조건에서 대조군 대비 2.4배의 높은 생체량을 나타내었다. 본 결과는 앞선 토양이화학 변화 검토에서 비옥하지 않은 오염 농경지에 CMDS를 안정화제로 적용할 경우 토양 내 등 식물생육에 필요한 필수 다량원소(Ca, Mg 등)의 공급으로 작물의 생산성 증대가 기대된다는 의견을 뒷받침하는 것이다. 아울러 철, 망간 등의 무기원소 역시 필수 미량원소로 이용되는 만큼 CMDS로부터 일부 용탈되어 상추의 성장을 촉진시켰던 것으로 판단된다(Gwak and Yoon, 2011).

토양으로부터 식물체(상추)로 전이된 수은(Hg)의 농도는 대조군($5.4 \mu\text{g}/\text{kg}$) > FeS 처리조건($4.0 \mu\text{g}/\text{kg}$) > CMDS 처리조건($2.7 \mu\text{g}/\text{kg}$)의 순서로 나타났다. 실험에 사용된 2개 안정화제 모두 대조군 대비 낮은 전이량으로 FeS 처리조건은 26%, CMDS 처리조건은 50%의 저감효과를 보였다. 이는 실제 자연환경 조건에서 안정화 처리에 따른 토양 내 수은의 생물학적 유효도 감소에 따라 수분 용탈능이 감소해 식물체 뿌리로의 전이가 그만큼 감소했음을 의미한다. 특히, CMDS 조건에서 나타난 상대적으로 높은 저감효율은 수은의 안정화제(처리제)로 일반적으로 알려진 FeS 등과 같은 황화물 못지않게 CMDS도 수은 오염토양의 안정화제로서의 적용성이 있음을 나타낸 것이다. 즉, FeS에 의한 황화물 침전 이외에 CMDS 내 철, 망간, 알루미늄 등에 의한 흡착도 현장 적용성을 가지는

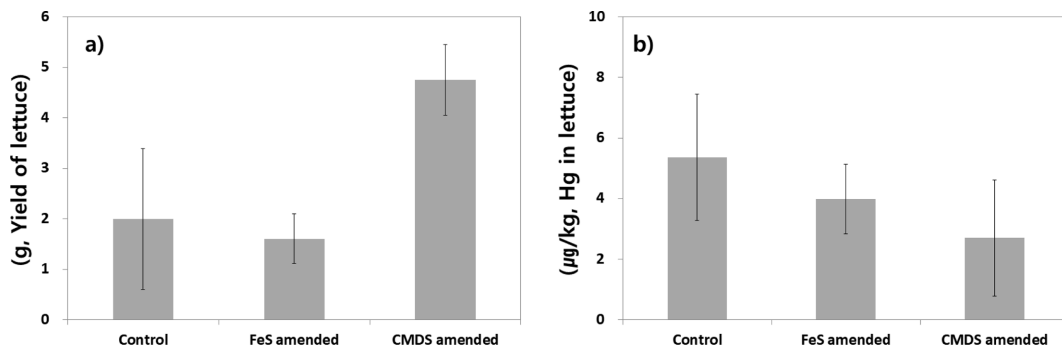


Fig. 4. Yield (a) and Hg concentration (b) of aerial part of lettuce at the end of pot experiment. Hg concentration of control and CMDS is from Koh et al. (2019).

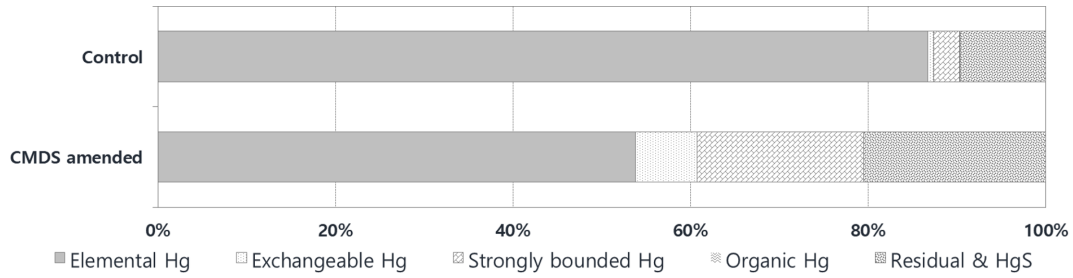


Fig. 5. Fractionation of Hg in stabilized soil.

수은의 이동성 저감 기작인 것이다(Xu et al., 2015).

3.2. AMDS 안정화에 따른 수은의 분획변화

앞선 포트실험을 통해 수은 오염토양에 대한 안정화제로서 CMDS의 적용성을 확인하였다. 이에 본 절에서는 CMDS 처리에 따라서 토양 내 수은의 분획(존재형태)에 어떤 변화가 발생하는지 검토하였다. 수은의 존재형태는 2.2 절에서 언급한 바와 같이 회분식 실험 후 잔류된 토양(아세트산 반응 후 건조)을 대상으로 Lechler et al. (1997)의 방식에 따라 분류했으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 대상 안정화 토양은 포트실험과 마찬가지로 건조토양 무게비 대비 3% 수준의 CMDS가 혼합된 것이다.

pH 2.88의 아세트산으로 반응시킨 대조군 토양 내 수은의 주요 존재형태는 원소수은(elemental Hg, Hg⁰)으로 나타났으며, 이의 존재비율은 87%였다. 즉, 앞선 서론에서 언급했듯이 원소수은의 높은 분포율은 시료가 채취된 광산지역에서 과거 금은의 추출을 위한 아말감 공정이 있었음을 의미한다. 대상 토양은 회분식 실험(아세트산 반응) 후 잔류토양을 분석한 것으로 자연상태의 원시료를 분석했었다면 원소수은의 비율은 더 높았을 것으로 판단된다. 원소수은 다음으로는 9%의 분포율을 보인 잔류형/HgS(residual & HgS) 형태이다. 본 형태는 자연계에서 가장 안정하며, 규소(Si)나 황과 결합한 형태를 의미한다. 특히, 토양환경 내 황의 존재는 수은을 비수용성 황화수은(HgS)으로 침전시키는 것으로 알려져 있다(Boszke et al., 2008). 다음으로는 각각 3%와 1%의 분포율을 보인 강한 결합형(strongly bounded Hg)과 교환가능형(exchangeable Hg)으로 나타났으며, 유기물 결합형(organic Hg)은 0.1% 미만으로 나타났다. 강한 결합형은 철/망간 산화물이나 광물입자 표면에 흡착된 형태로 잔류형/HgS 형태와 함께 가장 안정한 형태로 볼 수 있다. 교환가능형은 이와 반대되는 형태로 비교적 자연계 이동성이 높은 것으로 볼 수 있다.

CMDS 처리조건 토양의 분석결과에서 나타난 특징적인 변화는 원소수은의 감소와 강한 결합형 및 잔류형/HgS 형태의 증가로 볼 수 있다. 원소수은의 분포비율은 대조군 87%에서 처리조건 54%로 33% 포인트가 감소되었다. 이의 교환가능형은 7%로 대조군의 1% 대비 6% 포인트가 증가하였고, 결합형 및 잔류형/HgS 형태는 대조군 대비 각각 16% 포인트 및 11% 포인트가 증가하였다. 유기물 결합형은 대조군과 유사한 0.1% 포인트 미만으로 큰 차이가 없는 미미한 수준의 분포를 나타내었다.

원소수은은 영기수은(Hg⁰)으로 반응성이 낮다는 의견도 있으나, 본 실험결과에서는 안정화제 투여로 인한 비율감소 효과가 뚜렷하게 나타났다. 광산지역 주변 하천 퇴적물의 수은 존재형태를 파악한 Lechler et al.(1997)의 연구에서도 상류에서 하류로 갈수록 원소수은의 농도가 감소함과 동시에 교환가능형이 일시적으로 증가했으나, 최종적으로는 두 개 형태 모두 감소했다. Lechler et al. (1997)은 이를 하천수로의 용해 및 광물입자 재흡착의 영향으로 판단하였다. 따라서 원소수은이라고 하더라도 하천유입이나 토양 내 안정화제와의 혼합 등 물리화학적 접촉이 일어나는 자연계로 배출될 경우 원소수은의 반응성은 증가하는 것으로 볼 수 있다. 원소수은은 휘발성이 높아 주로 호흡을 통해 인체에 유입되며, 인체 내 여러 장기로 분배된다. 이에 따라 지속 노출 시 신경계통이나 신장 장애를 일으키게 된다(Park and Zheng, 2012). 따라서 CMDS 혼합에 따른 원소수은 분포비율의 감소는 독성의 감소라는 측면에서 긍정적인 신호로 해석될 수 있다.

이동성이 높은 형태로 볼 수 있는 교환가능형은 대조군 대비 6% 포인트가 증가한 것으로 나타났다. 이는 Lechler et al.(1997)의 연구사례에서 언급했듯이 원소수은의 반응으로 일부 용해도가 증가한 결과로 판단된다. 다만, 분획변화 검토를 위해 수행한 회분식 실험이 48시간의 비교적 단기간에 걸친 것임을 감안하면, 장기간 반응이 일어나는 실제 자연 조건에서는 교환가능형의 증가 경

량은 크게 나타나지 않을 것으로 판단된다.

앞서 언급했듯이 안정한 형태로 알려진 강한 결합형 및 잔류형/HgS 형태는 CMDS 처리에 따라 모두 증가하였다. 강한 결합형은 대조군 3%에서 처리조건 19%, 잔류형/HgS 형태는 대조군 9%에서 처리조건 20%으로 증가한 수준을 보였다. 이는 곧 CMDS 내 고부화된 철, 소량으로 존재하는 망간, 알루미늄 산화물이나 황이 토양 내 수은을 흡착하거나 수은과 불용성의 화합물을 형성하여 이동성을 감소시킨 결과로 볼 수 있다. 특히 강한 결합형의 증가율이 잔류형/HgS 형태보다 높게 나타난 것을 볼 때 CMDS 내 황보다는 철, 망간, 알루미늄 등의 무기원소에 의한 이동성 저감 효과가 상대적으로 더 큰 것으로 판단된다.

Lechler et al.(1997)의 연속추출방식을 통한 수은의 5개 존재형태를 볼 때 독성이 높거나 이동성이 높은 형태는 원소수은과 교환가능형이며, 자연계 이동성이 낮은 안정한 형태는 강한 결합형과 잔류형/HgS로 규정할 수 있다. 때에 따라서는 유기물 결합형도 이동성을 갖는 형태로 볼 수 있으나, 실험결과에서는 2개 토양(control, CMDS amended) 모두 0.5% 미만의 낮은 수준이므로 본 검토에서는 논외로 하였다. 원소수은과 교환가능형의 합계 분포율은 대조군 88%에서 CMDS 처리조건 61%으로 안정화 토양에서 27% 포인트가 감소하였다. 이렇게 감소한 비율은 CMDS 처리조건의 강한 결합형과 잔류형/HgS의 합계에서 증가한 것으로 나타났다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 CMDS는 수은 오염토양의 안정화제로서의 적용성을 충분히 가지며, 특징적인 안정화 기작은 원소수은의 감소와 강한 결합형, 잔류형/HgS 형태의 증가로 확인된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수은 오염토양의 안정화를 위한 안정화제로서 CMDS의 적용성을 포트실험과 회분식 실험을 통해 검토하였다. CMDS는 광산지역 광산배수의 환경학적 처리과정에서 부산물로 발생하는 것으로 실험결과 안정화제로서의 적용성을 충분히 가진 것으로 판단된다.

43일 동안 식물체(상추) 재배를 실시한 포트실험에서는 토양 내 CMDS를 처리한 결과 수은의 생물학적 유효도가 대조군 대비 46% 감소한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 수은의 전통적 처리제로 알려진 황화물로서 FeS로 처리했을 때 나타난 감소율(63%)에는 낮은 수준이지만, 산업부산물의 재활용 측면에서는 유의미한 결과로 보여진다. CMDS 처리 시 나타난 수은의 생물학적 유효도

저감효과는 CMDS 내 비교적 함량이 높은 철 산화물 등에 의한 흡착의 결과로 판단된다. 이러한 생물학적 유효도 저감은 곧 수은의 이동성 감소로 이어져 식물체 내 농도 역시 대조군 대비 50% 감소한 결과를 나타내었다. 다만, CMDS 내 칼슘 수산화물에 기인한 Ca-P 침전효과로 인해 토양 유효인산의 농도가 50% 가까이 감소한 만큼 향후 오염 농경지를 대상으로 CMDS를 적용하고자 할 경우 적정수준의 유효인산 농도 유지가능 여부를 사전에 검토할 필요가 있다.

회분식 실험을 통해 확인한 토양 내 수은 존재형태의 특징적 변화는 CMDS 처리 시 원소수은의 분포비율 감소(33% 포인트)와 강한 결합형, 잔류형/HgS의 증가(16% 포인트 및 11% 포인트)로 나타났다. 원소수은은 휘발성으로 호흡을 통해 인체에 유입되어 장애를 일으키는 만큼 본 형태의 감소는 위해의 감소측면에서 긍정적인 결과로 판단된다. 강한 결합형 및 잔류형/HgS 형태의 증가 역시 수은 이동성 감소의 근본적인 기작으로 설명될 수 있다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 CMDS는 수은 오염토양의 안정화제로서 충분한 적용성을 가지는 것으로 보여진다. 카드뮴, 납과 같은 양이온 중금속이나 비소와 같은 오염물질의 안정화에도 가능성을 확인한 연구사례가 있는 만큼 여러 무기원소로 오염된 부지에도 안정화제로 적용이 가능할 것으로 판단된다. 다만, 본 물질이 폐광산지역 수처리 과정에서 발생하는 산업부산물이므로 물질특성 정보 확보를 위한 추가적인 연구를 지속적으로 수행할 필요가 있다.

사 사

이 논문은 한국광해관리공단으로부터 기술개발사업비를 지원받아 수행된 연구임.

References

- Boszke, L., Kowalski, A., Astel, A., Barański, A., Gworek, B., and Siepak, J., 2008, Mercury mobility and bioavailability in soil form contaminated area, *Environ. Geol.*, **55**(5), 1075-1087.
- Brady, N.C. and Weil, R.R., 2014, *Elements of the Nature and Properties of Soils*, Pearson Education Limited.
- Charlesworth, S., De Miguel, E., and Ordóñez, A., 2011, A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to consideration of risk, *Environ. Geochem. Hlth.*, **33**(2), 103-123.
- Fernández-Martínez, R., Larios, R., Gómez-Pinilla, I., Gómez-

- Mancebo, B., López-Andrés, S., Loredó, J., Ordóñez, A., and Rucandio, I., 2015, Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines, *Geoderma*, **253-254**, 30-38.
- Gwak, B.H. and Yoon, K.E., 2011, Plant Physiology, Hyangmunsu.
- Jung, M.C., Kim, N.K., and Kim, H.K., 2009, Evaluation of environmental contamination and chemical speciation of mercury in tailings and soils from abandoned metal mines in Korea, *J. Korean Society for Geosystem*, **46(2)**, 228-238.
- Kim, M.S., Min, H.G., Lee, B.J., Chang, S.I., Kim, J.G., Koo, N.I., Park, J.S., and Bak, G.I., 2014, The applicability of the acid mine drainage sludge in the heavy metal stabilization in Soils, *Korean J Environ Agric.*, **33(2)**, 78-85.
- Kim, P.R., Kim, D.Y., and Han, Y.J., 2019, A review of the long-term trend and spatial distribution of soil mercury concentration in south Korea, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **41(6)**, 346-355.
- Kim, S.C., Hong, Y.K., Oh, S.J., Oh, S.M., Lee, S.P., Kim, D.H., and Yang, J.E., 2017, Effect of chemical amendments on remediation of potentially toxic trace elements (PTEs) and soil quality improvement in paddy fields, *Environ. Geochem. Hlth.*, **39**, 345-352.
- KME(Korea Ministry of Environment), 2013, Korea Standard Methods for Soil Analysis.
- KMFDS(Korea Ministry of Food and Drug Safety), 2015, Korean Food Standard Codex.
- Koh, I.H., 2015, Mine reclamation policies for reduction of water pollution in Japan, *J. Mine Reclamation Technology and Policy*, **9(1)**, 83-95.
- Koh, I.H., Kwon, Y.S., Moon, D.H., and Ji, W.H., 2019, A feasibility assessment for the stabilization of mercury contaminated soil using CMDS (coal mine drainage sludge), *Proceedings of Asian Conference on Civil, Material and Environmental Sciences*, Hokkaido, Japan, p.399-400.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Park, H.S., and Kim, K.W., 2015, Field assesment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge, *J. Clean. Prod.*, **108**, 1073-1080.
- KS E 1003:2014, Mine reclamation – Mine area – Selection of stabilization agent and mixing ratio for contaminated soil – Shake-flask batch test method
- KS I ISO 19730:2009, Soil quality – extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution.
- Kwon, H.H. and Nam, G.S., 2017, Mine Reclamation, Donghwa Technology Publishing Co.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review, *Waste Manage.*, **28(1)**, 215-225.
- Lechler, P.J., Miller, J.R., Hsu, L.C., and Desilets, M.O., 1997, Mercury mobility at the Carson river superfund site, west-central Nevada, USA: interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments, *J. Geochem. Explor.*, **58(2-3)**, 259-267.
- Moon, D.H., Cheong, K.H., Koutsospyros, A., Chang, Y.Y., Hyun, S.H., Ok, Y.S., and Park, J.H., 2016, Assessment of waste oyster shells and coal mine drainage sludge for the stabilization of As-, Pb-, and Cu- contaminated soil, *Environ. Sci. Pollut. R.*, **23(3)**, 2362-2370.
- NIAST(National Institute of Agricultural Science and Technology), 2010, Chemical methods for soil analysis.
- Park, J.D. and Zheng, W., 2012, Human exposure and health effects of inorganic and elemental mercury, *J. Prev Med Public Health*, **45(6)**, 344-352.
- Piao, H. and Bishop, P.L., 2006, Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide, *Environ. Pollut.*, **139(3)**, 498-506.
- Saniewska, D. and Beldowska, M., 2017, Mercury fractionation in soil and sediment samples using thermo-desorption method, *Talanta*, **168**, 152-161.
- Xu, J., Bravo, A.G., Lagerkvist, A., Bertilsson, S., Sjöblom, R., and Kumpiene, J., 2015, Source and remediation techniques for mercury contaminated soil, *Environ. Int.*, **74**, 42-53.