

광산지역 비소오염 경사 농경지 토양의 안정화 및 유실 저감을 위한 석탄광산배수슬러지의 적용성 평가

고일하¹ · 권요셉¹ · 정문호^{2,3} · 지원현^{4*}

¹환경기술정책연구원 (NeLab)

²한국광해광업공단 기술연구원

³호서대학교 에너지기후환경융합기술학과

⁴호서대학교 창의교양학부

Soil Loss Reduction and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil in Sloped Farmland using CMDS (Coal Mine Drainage Sludge) under Rainfall Simulation

Il-Ha Koh¹ · Yo Seb Kwon¹ · Mun-Ho Jeong^{2,3} · Won Hyun Ji^{4*}

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

²Technology Research & Development Institute, Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corp., Wonju 26464, Korea

³Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Hoseo University, Asan 31499, Korea

⁴Department of General Education for Human Creativity, Hoseo University, Asan 31499, Korea

ABSTRACT

Soil aggregation begins with flocculation of clay particles triggered by interfacial reactions of polyvalent cation such as Ca^{2+} and Fe^{3+} , and they are also known as important elements to control the mobility of arsenic in soil environment. The objective of this study was to investigate the feasibility of CMDS (coal mine drainage sludge) for soil loss reduction and stabilization of arsenic-contaminated soil in a 37% sloped farmland under rainfall simulation. The amount of soil loss decreased by 43% when CMDS was applied, and this result was not significantly different from the case of limestone application, which yielded 46% decrease of soil loss. However, the relative amount of dispersed clay particles in the sediment CMDS-applied soil was 10% lower than that of limestone-applied soil, suggesting CMDS is more effective than limestone in inducing soil aggregation. The concentrations of bioavailable arsenic in CMDS amended soil decreased by 46%~78%, which was lower than the amount in limestone amended soil. Therefore, CMDS can be used as an effective amendment material to reduce soil loss and stabilize arsenic in sloped farmland areas.

Key words : Soil loss, Sloped farmland, CMDS (coal mine drainage sludge), Arsenic, Stabilization

1. 서 론

폐광산 지역에는 광산활동에 의해 발생했거나 발생하는 광폐석, 광미와 같은 광물찌꺼기와 산성광산배수(AMD, acid mine drainage) 등 다양한 형태의 오염원이 존재한

주저자: 고일하, 책임연구원

공저자: 권요셉, 선임연구원; 정문호, 과장

*교신저자: 지원현, 교수

E-mail: greenidea@hoseo.edu

Received : 2021.09.06 Reviewed : 2021.09.10

Accepted : 2021.10.13 Discussion until : 2022.02.28

다. 이러한 오염원에는 비소(As) 등의 준금속(metalloid)과 카드뮴(Cd), 납(Pb)과 같은 중금속(heavy metal)이 고농도로 집적되어 있을 가능성이 높다. 따라서 오염원의 유실이나 수계유입으로 인한 하류확산은 광산 주변지역 환경오염의 근본적인 원인이 된다. 이중 광산 주변지역 농경지 토양 오염은 오염물질이 전이된 농작물의 생산과 유통, 즉 지속적인 위해의 발생과 확산이라는 측면에서 반드시 조치가 필요하다고 할 수 있다.

국내에서는 폐광산 주변지역의 오염 농경지에 대한 처리대책으로 주로 안정화(stabilization) 기술을 적용하고 있다. 본 기술은 농경지 토양 내 오염물질의 이동성을 낮춰 농작물로의 전이를 억제하는 것이다. 특히, 비소의 오염빈

도가 높아 안정화 기술개발 역시 비소에 초점을 맞추고 있다. 일반적으로 비소나 중금속과 같은 무기원소로 오염된 토양의 처리대책으로 토양세척(soil washing) 기술을 우선적으로 고려할 수 있다. 그러나 농경지 토양엔 그 적용성에 한계가 있는데, 오염물질 부하가 많은 토양 점토 입자보다는 모래입자를 세척대상으로 하기 때문이다(Evanko and Dzombak, 1997). 점토입자는 오염물질 이외 농작물 생육을 위한 영양물질을 함유(흡착)하고 있다. 작물생산성 관점에서는 주요한 토양의 구성요소라 할 수 있다(Chae et al., 2013; Cho et al., 2010). 따라서 농경지 토양을 처리하기 위해서는 우선적으로 점토함량 유지를 고려해야 한다. 즉, 오염물질의 이동성을 낮추고 작물영양분 공급이라는 토양의 본질성을 지키는 복원(reclamation) 관점의 처리대책이 중요하다.

이러한 점토는 모래, 실트와 함께 토양을 구성하는 물리적 요소로 오랜 기간 암석의 풍화과정을 통해 형성되는 것이다. 특히, 식물이 흡수, 이용하는 대부분의 양분을 저장·공급하는 부위를 표토라고 하는데, 2.5 cm 두께의 표토 생성에 최대 300년이 소요된다고 알려졌다(KME, 2001). 따라서 표토는 그 자체로 희소자원으로 인식될 필요가 있다. 자원의 보전 관점에서 다루는 표토는 주로 경사지 밭 토양을 대상으로 한다. 이는 농경지 토양유실이 곧 농작물 생산성 저하로 이어지기 때문이다(Lee et al., 2012).

경사지 토양유실을 억제하기 위한 처리대책으로 농경지 토양개량이 많이 연구되고 있다. 이는 농경지 토양에 유실억제제를 혼합하여 토양입단을 생성·발달시키는 것이다. 토양유실에 저항하는 입단의 생성과 발달은 양이온, 토양 생물, 유기물질 작용 등이 있는 것으로 알려졌다(Brady and Weil, 2014; Cho et al., 2002). 이중 양이온 작용은 2가와 3가 양이온(Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+})이 토양점토입자 표면의 음전하를 중화시키고, 점토입자를 서로 묶을 수 있도록 다리를 형성하는 것이다. 따라서 생석회(CaO)와 소석회(Ca(OH)_2), 제강슬래그 등이 양이온 작용을 기반으로 하는 유실억제제로 연구된 바 있다(Hwang et al., 2016; Koh et al., 2018; Koh et al., 2019).

생석회와 소석회, 제강슬래그 등은 칼슘(Ca)을 기반으로 하는 알칼리 물질이다. 칼슘은 용액 내 비소(As)와 반응해 Calcium arsenate($\text{Ca}_3\text{As(AsO}_4)_2$)이나 Calcium arsenite($\text{Ca(AsO}_2)_2$)로 침전하며, Calcium arsenate의 용해도가 더 낮은 것으로 알려졌다(Bothe et al., 1999; Zhu et al., 2014). 이러한 칼슘 기반 물질로 비소 오염토양의 안정화 효과를 확인한 국내의 연구사례 역시 다수 확인된다(Lee et al., 2011; Lee and Jeon, 2010; Moon et al., 2009;

Moon et al., 2004; Son et al., 2009). 이에 국내 폐광산지역의 비소 및 중금속 오염 농경지를 대상으로 하는 토양개량·복원사업 시 석회석과 제강슬래그를 주요 안정화제로 적용하고 있다. 물론 제강슬래그의 비소 안정화 기작에는 슬래그 내 존재하는 철(Fe)에 의한 효과도 있다. 철은 비소와 반응해 Ferric arsenate(FeAsO_4)나 Ferric arsenite($\text{Fe(AsO}_2)_3$)으로 침전한다(Zhu et al., 2014). 이에 칼슘과 철을 함유하는 폐석탄광산배수의 슬러지(CMDS, coal mine drainage sludge) 역시 비소의 제어물질로 검토된 바 있다(Lee et al., 2018; Moon et al., 2016; Yang et al., 2014). 광산배수 슬러지는 황화광물을 포함한 광산 폐기물이나 갭구에서 발생한 산성광산배수를 알칼리물질로 중화처리한 후 침전시킨 것이다. 일부 광산에서는 중화처리 없이 전기분해 후 응집·침전으로 발생하기도 하나 금속수산화물로 알칼리의 특성을 가진다(Kwon and Nam, 2013). 따라서 안정화제로서 활용이 가능하다면 산업부산물물의 재활용이라는 측면에서 부가가치를 높일 수 있는 물질이다.

이에 본 연구에서는 CMDS를 혼합한 비소 오염 경사 농경지 토양의 유실억제 가능성과 비소의 안정화 효과 발현여부를 인공강우 실험을 통해 검토하였다. CMDS 역시 칼슘 기반의 알칼리 물질이므로 경사 농경지에 처리하는 경우 양이온 작용으로 인한 표토의 유실억제가 가능할 것으로 예상할 수 있다. 아울러 토양 비소의 제어와 관련해 다수의 연구사례가 있는 만큼 안정화제로서의 적용성도 있을 것으로 판단된다. 따라서 CMDS의 적용성이 확인된다면 산업부산물의 재활용이라는 긍정적인 측면과 함께 급경사 농경지 비소 오염토양에서 오염물질의 안정화와 토양유실의 억제라는 두 가지 목적 달성이 가능할 것으로 판단된다.

2. 연구내용 및 방법

본 연구는 인공강우 실험중에 발생하는 토양유실 특성, 실험 후 토양의 이화학 특성과 비소의 생물학적 유효도(bioavailability) 변화를 확인하는 2단계로 진행하였다. 검토대상 처리제(유실억제제·안정화제)는 CMDS이며, 실험에 사용된 CMDS는 산성의 석탄광산배수를 소석회(Ca(OH)_2)로 중화처리한 후 폴리머로 침전시킨 것이다. 아울러 CMDS 실험결과와의 비교검토를 위해 석회석 처리조건을 추가하였다. 석회석은 폐광산지역 농경지 광해방지사업(토양개량·복원사업)의 안정화제로 사용되는 물질이다.

Table 1. pH and the concentrations of inorganic contaminants of the studied soil

| | pH | Conc. (mg/kg) | | | |
|-------------------------|-----|---------------|-------------------|-----|-----|
| | | As | Cd | Pb | Zn |
| Standard ⁽¹⁾ | | | | | |
| Worrisome | - | 25 | 4 | 200 | 300 |
| Countermeasure | - | 75 | 12 | 600 | 900 |
| Studied soil | 6.1 | 204 | ND ⁽²⁾ | 26 | 58 |

(1) Criteria for agricultural soil from soil environment conservation act of Korea

(2) Not Detected

2.1. 실험 대상 토양 채취

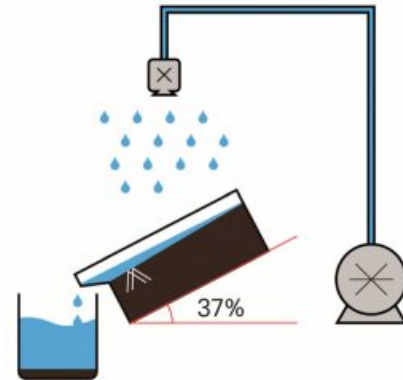
인공강우 실험 대상 토양은 강원도 영월군 소재 폐석탄 광산 주변지역의 실제 급경사 농경지에서 채취한 것이었다. 채취 시 현장에서 바로 5 mm 체질을 실시해 해당 크기 미만의 토양입자를 실험대상으로 하였다. 체질한 토양을 실험실 입고 후 균질하게 혼합하였고, 이후 7일 동안 자연건조하였다.

국내 토양오염공정시험기준(NIER, 2018)으로 분석한 대상 토양의 비소 농도는 204 mg/kg으로 토양환경보전법에서 제시하는 농경지 우려기준(25 mg/kg)을 8배 초과하는 것으로 나타났다. 이외 카드뮴이나 납과 같은 중금속 항목은 우려기준 미만으로 존재하였다(Table 1).

2.2. 인공강우 실험

2.2.1. 토조배치 및 강우모사

인공강우 실험을 위한 토조는 아크릴 재질로 가로, 세로, 높이 각각 20 cm, 40 cm, 15 cm의 크기로 3개를 배치하였다. 토조바닥에는 심부로 투습된 인공강우의 배수를 위해 지름 3 mm 이하의 구멍 6개를 일정간격으로 뚫었다. 우선 대조구(control)로서 1개의 토조 내부에 건조토양(5 mm 이하 입자, 자연건조) 10 kg을 적재하였다. 이외 2개의 토조에는 건조토양 10 kg에 건조토 무게의 3% 수준의 무게를 가진 CMDS와 석회석을 각각 혼합한 처리토양을 적재하였다. 처리제의 혼합비율 3%는 국내 광해방지사업(토양개량·복원사업)에서 주로 적용하고 있는 안정화제 투입량(1%~5%)을 고려한 것이었다. 실험에 사용된 CMDS는 분말상의 물리적 특성을 가진 것으로, 앞서 언급했듯이 광산배수의 알칼리 중화처리 과정에서 생성된 것이었다. 토양오염공정시험기준(NIER, 2018)에서 제시하는 원수추출 방식으로 무기원소의 함량을 분석한 결과 철

**Fig. 1.** Schematic diagram of rainfall simulation.

과 칼슘의 함량이 높게 나타났다(Table 2). 토조배치 후 처리제 혼합토양의 에이징(aging)을 위해 2일~3일 간격으로 포장용수량 유지를 위한 수돗물을 공급하였다.

최초 토조 설치 후 처리제와 토양의 반응이 충분히 발생한 것으로 예상한 8일 경과시점에서 인공강우 실험을 실시하였다(Fig. 1). 토조의 경사각은 급경사지임을 가정하여 국내 산지관리법의 산지특성 평가지표에서 제시하는 범위에 속하는 37% 조건을 적용하였다. 본 실험에서 모사한 인공강우량은 시간당 100 mm 수준이었다. 즉, 수도와 연결된 노즐을 이용해 토조 지표면으로부터 1.25 m 상부에서 60분 동안 100 mm의 강우량을 가정한 수돗물을 살수하였다.

2.2.2. 시료의 채취 및 분석

강우모사 시 첫 30분 동안은 5분 간격으로, 이후 30분 동안은 10분 간격으로 유거수를 채수한 직후 부유물질(SS) 농도를 측정하였다. 아울러 20분 간격으로는 추가적으로 유거수의 pH와 EC를 측정하였다. 인공강우 실험 시

Table 2. pH and the concentrations of inorganic elements of the CMDS

| | pH | Conc. (mg/kg) | | | |
|--------------|-----|---------------|-------|-------|---------|
| | | Fe | Mn | Al | Ca |
| Studied CMDS | 8.5 | 141,105 | 8,910 | 3,771 | 173,498 |

발생한 유거수는 토조 하부의 집수조에 전량 채수되었으며, 집수된 유거수를 대상으로 칼슘 농도를 분석하였다. 이는 앞선 pH, EC와 함께 토양 내 처리제의 반응여부를 확인하기 위한 것이었다.

강우실험 종료 후 집수조 내 토사를 함유한 유거수를 최대한 자연건조하였다. 이후, 이를 전량 수질오염공정시험기준(NIER, 2019)의 부유물질 측정방식에 따라 오븐 건조한 후 칭량하여 유실토량으로 하였다. 아울러 본 토양을 대상으로 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)에 따른 모래·미사·점토 함량을 측정하였다.

이외 토조 내 잔류토양을 대상으로 강우실험 종료 후 13일 동안 자연건조한 후 토양 비소의 생물학적 유효도 변화 확인을 위한 분석을 하였다. 생물학적 유효도는 용매에 따른 추출효과를 고려해 Mehlich-3 추출방법(Mehlich, 1984)과 Oxalic acid/Phytic acid를 이용하는 유기산추출법(Gonzaga et al., 2012) 등 2개 전처리 방식을 이용하였다. 아울러 토양의 처리제 투여에 따른 토양 이화학 특성변화를 검토하기 위해 토양화학분석법(NAAS, 2010)에 따른 pH, 유효인산, 교환성양이온의 농도 등을 분석하였다.

유거수의 SS 농도와 pH, EC는 휴대용 분광광도계(model DR 2800, HACH)와 현장 수질측정기(model Orion Star A329, Thermo SCIENTIFIC Inc.)를 이용하여 측정·분석하였다. 매질별 공정시험기준에 따라 전처리가 완료된 유거수와 토양의 비소나 칼슘 등의 무기원소는 ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하여 그 농도를 정량하였다. 이외 토양 이화학 항목인 유효인산은 UV-VIS(model Lambda 25, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인공강우 토양유실 특성

3.1.1. 유거수 이화학

Table 3은 수돗물을 이용한 인공강우 실험 중 발생했던 유거수의 pH, EC, 칼슘농도를 나타낸 것이다. 앞서 언급

한 바와 같이 pH와 EC는 강우발생 시 20분 간격으로 토조 내 배출구에서, 칼슘농도는 실험종료 후 최종 집수조에서 채취한 유거수를 대상으로 측정·분석한 것이다.

표에서 보는 바와 같이 처리제가 혼합되지 않은 대조구에서는 7.42~7.48의 높은 pH 분포를 보였고, EC 역시 0.21 dS/m 전후의 일정한 수치로 측정되었다. 석회석이나 CMDS 등의 처리제가 혼합된 경우 본 항목의 측정값은 대조구에 비해 높게 나타났다. 특히, CMDS 처리조건에서는 60분 경과 시점의 유거수 pH가 8.37, 전체 유거수의 칼슘 농도가 31 mg/L로 석회석 처리조건(pH 7.60, Ca 28 mg/L)에 비해 높았다. 이러한 결과는 입자상의 석회석과 분말상의 CMDS가 가지는 물리적 특성차이에 기반한 것으로 판단된다. 실험에 사용된 CMDS는 석탄광산 배수를 분말상의 소석회(Ca(OH)₂)로 중화처리한 침전슬러지를 건조한 것이었다. 따라서 CMDS 역시 분말상으로 비표면적이 높아 칼슘의 용출정도가 석회석에 비해 높았을 것이다.

처리제 혼합조건에서 발생한 유거수의 대조구 대비 상대적으로 높은 칼슘 농도는 점토입자를 뭉치게 해서 토양 입단을 형성하는 양이온 효과가 충분히 발휘될 수 있는 환경임을 의미한다. 본 연구에서는 입단화 규모의 정량화를 수행하지 않았다. 다만, 인공강우 실험 전 토조 토양의 물빠짐 확인으로 입단화 발현 유무에 대한 객관적 평가가 가능하였다. 즉, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 포장용수량 유지를 위한 수분공급 시 CMDS 처리조건의 물빠짐이 대



Fig. 2. Status of water drainage in the chambers before rainfall simulation (Left: control; Right: CMDS treated).

Table 3. Chemical properties of run-off water

| | pH [-] | | | EC [dS/m] | | | Ca [mg/L] |
|--------------|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|-----------|
| | 20 min. | 40 min. | 60 min. | 20 min. | 40 min. | 60 min. | |
| Control | 7.42 | 7.46 | 7.48 | 0.22 | 0.20 | 0.21 | 17 |
| Limestone 3% | 7.48 | 7.53 | 7.60 | 0.40 | 0.27 | 0.21 | 28 |
| CMDS 3% | 8.10 | 8.34 | 8.37 | 0.31 | 0.24 | 0.24 | 31 |

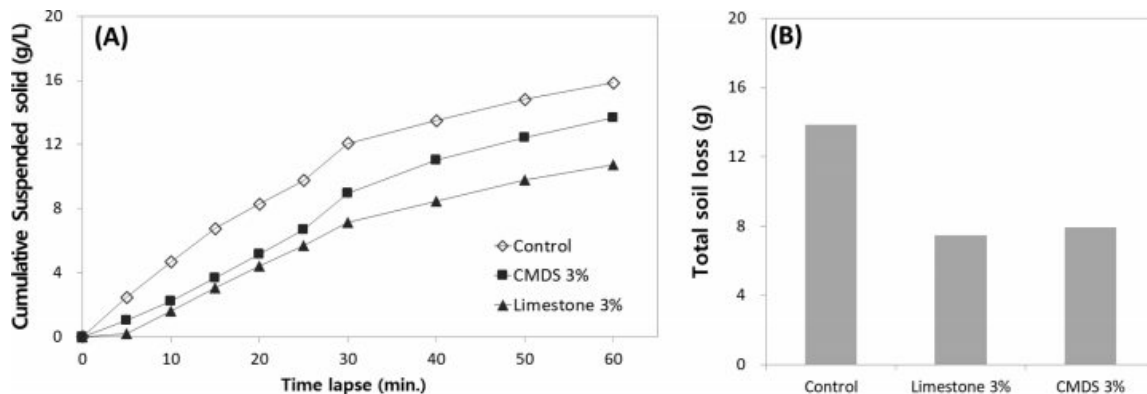


Fig. 3. Soil loss from amended soils in the rainfall simulation experiment ((A) the variation of cumulative suspended solid as time lapse; (B) total soil loss).

조구에 비해 빠른 것으로 나타났다. 이는 토양 입단화로 인한 공극발달로 물빠짐이 개선됐음을 나타낸 것이다. 따라서 CMDS 역시 토양유실 억제효과를 발현하는 개연성이 충분한 것으로 판단된다.

3.1.2. 토양유실 발생특성

Fig. 3은 인공강우 실험 중 발생하는 유거수 내 부유물질의 누적농도와 총 토양 유실량을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 석회석이나 CMDS를 처리하는 경우 토양유실 저감에 대한 유의한 결과가 도출되었다.

유거수 내 시간경과에 따른 부유물질의 누적농도는 토양 내 처리제 혼합유무에 상관없이 강우시작 30분 동안 지속적으로 증가하다가 이후 그 증가세가 완만하게 감소하는 것으로 나타났다. 실험종료 시점의 누적 부유물질 농도는 처리제 혼합조건에서 낮았는데, 대조구, 석회석 혼합조건, CMDS 혼합조건 각각 16 mg/L, 11 mg/L, 14 mg/L로 확인되었다. 유거수 내 부유물질은 토조 토양으로부터 유출된 미세입자이다. 따라서 처리제 혼합을 통해 점토입자의 입단화가 촉진되었고, 이러한 입단화된 토양이 강우에 의한 토양유실에 대응하여 유거수 내 부유물질의 농도를 낮췄던 것으로 볼 수 있다. 통상적으로 토양유실의 대부분은 초기강우로부터 발생한다(Dong et al., 2012; Eu et al., 2015). 본 연구와 유사한 조건인 Koh et al.(2020)의 인공강우 실험에서는 총 유실량의 93%가 강우발생 20분 경과시점에서 발생하였다. 본 인공강우 실험에서는 30분 경과 이후에도 대조구를 포함하는 3개 조건 모두 지속적인 유실발생이 나타났다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 그 증가세가 초기 30분 대비 감소함을 볼 때 토양유실 저감을 위해서는 초기강우에 적절하게 대응하는 것이 중요한 것으로 판단된다.

최종적으로 확인된 토양유실량은 대조구, 석회석 처리조건, CMDS 처리조건 각각 13.86 g, 7.47 g, 7.93 g였다. 즉, 석회석이나 CMDS를 유실억제제로 처리했을 때 토양유실의 감소는 각각 46%와 43%로 나타나 경사지 토양유실에 대한 적절한 억제효과를 발휘했던 것으로 판단된다. 특히, CMDS 처리조건에서 나타난 토양유실량은 유거수 내 누적 부유물질 농도와는 다른 경향을 보였다. 해당 조건의 최종 부유물질 누적 농도는 14 mg/L로 대체적으로 대조구(16 mg/L)와 석회석 처리조건(11 mg/L) 사이의 중간에 위치한다. 그러나 토양유실량에서는 CMDS 처리조건이 7.93 g으로 대조구(13.86 g)와 석회석 처리조건(7.47 g)의 중간이라기보다는 석회석 처리조건에 근접하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 토조 외부로 유출되는 유거수의 발생량이 낮았기 때문으로 판단된다. 강우가 발생하면 지중으로 유입되고, 유입되지 못한 나머지는 지표층을 흘러가는 유거수가 된다(Pierzynski et al., 1994). 지중으로 유입되는 강우량이 증가하면 그만큼 지표층을 흐르는 유거수량은 감소할 것이다. CMDS 처리조건은 분말상태의 CMDS를 토양과 혼합했으므로 칼슘의 공간적 분포 범위가 넓어 그만큼 토양입단의 형성도 광범위하게 이뤄졌을 것이다. 즉, 토양공극의 발달정도가 석회석 처리조건이 비해 높아 강우의 지중 함양능력도 개선되었던 것으로 보인다. 즉, 부유물질 농도가 높더라도 유거수의 외부 유출량이 저감되어 토양유실량 자체가 크게 증가하지 않았을 개연성이 있다.

Fig. 4는 각 조건별 유실된 토양 즉, 유거수 내 토사의 입자분포를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 처리조건에 상관없이 유실되는 토양의 입자무게는 점토 > 실트 > 모래의 순으로 나타났다. 이같은 결과는 미사와 점토함량이 증가할수록 유실량이 증가하고, 유실토의 대부분이 미사와 점토가 차지한다는 문헌내용이나 연구결과

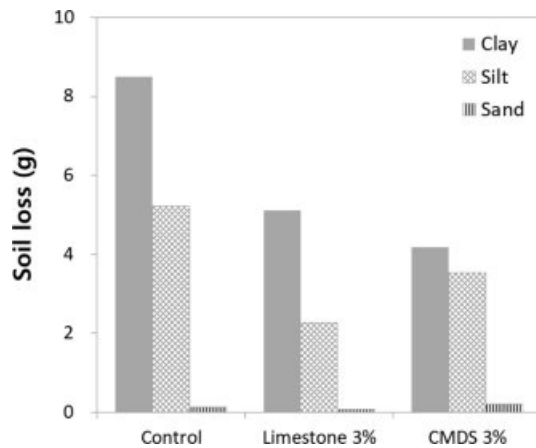


Fig. 4. Particle distribution of the sediments.

(KME, 2001; Choi et al., 2009)와 동일한 것이다.

유실토 내 점토를 기준으로 했을 때 석회석 처리조건과 CMDS 처리조건의 유실량은 5.12 g, 4.18 g으로 대조구 (8.5 g) 대비 각각 40%와 51% 감소한 것으로 나타났다. 따라서 석회석과 CMDS 모두 점토의 유실억제제로서 충분한 적용성을 가지는 것으로 판단된다. 특히, CMDS의 경우 석회석보다 높은 유실억제 효과를 나타내었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 분말상태로 적용되어 토양입단 형성의 공간적 범위가 석회석 처리조건보다 넓게 나타나 그만큼 유실억제 효과가 높았기 때문으로 판단된다. 다만, 실제 현장시공 시에는 분말상태인 물리적 특성으로 인해 토양혼합 시 비산먼지 발생에 대한 제어대책 수립이 필요할 것이다.

토양침식이나 유실을 억제하기 위해 MICP(microbially induced calcite precipitation) 기작이나 바이오폴리머 물질의 효과가 확인된 바 있다. MICP 기작은 칼슘이 풍부한 환경에서 미생물 작용으로 생성된 점착성의 CaCO_3 침전물로 사질토양의 안정성을 확보하는 것이다(Liu et al., 2019; Chung et al., 2021). 따라서 점토유실 억제를 우선하는 농경지 토양 관점에서는 연구가 더 필요하다고 할 수 있다. 아울러 바이오폴리머는 감자, 밀, 옥수수 등으로부터 얻어지는 전분(starch) 등으로 이의 물질을 얻기 위해서는 합성제조 공정이 필요하다(Choi et al., 2010;

Choi et al., 2012). 따라서 본 연구에서 검토한 CMDS의 농경지 토양에 대한 높은 적용성은 별도의 제조공정이 불필요한 수처리 부산물의 재활용이라는 측면에서 긍정적인 결과로 볼 수 있을 것이다.

3.2. 잔류토 특성

3.2.1. 이화학특성 변화

Table 4는 인공강우 실험 종료 후 토조 내 잔류 토양의 이화학 특성을 분석한 결과이다. 본 분석결과는 토양 내 칼슘을 함유한 알칼리 물질이 투입될 경우 변화가 발생될 것으로 예상되는 항목을 대상으로 한 것이었다.

pH는 CMDS 처리조건에서 pH 8.5로 다른 어느 조건에 비해 높은 증가가 확인되었다. 앞선 Table 2에서도 CMDS 처리조건의 유거수 pH가 8.10~8.37로 가장 높게 나타난 바 있다. 따라서 소석회를 이용한 광산배수 중화 처리 슬러지의 영향을 높게 받은 결과로 확인된다.

알칼리 처리제에 의한 교환성 양이온과 양이온교환능의 증가 역시 석회석 보다 CMDS 처리조건에서 확연하게 나타났다. 특히, 교환성 칼슘의 경우 석회석 처리 시 대조구 대비 1.12배 증가한 데 반해서 CMDS 처리 시 2.62배 증가하였다. 칼슘의 증가는 그만큼 음이온성의 점토입자를 뭉치게 하는 입단형성 환경에 긍정적인 요소로 작용한다(Brady and Weil, 2014; Cho et al., 2002). 아울러 입단이 형성되면 그만큼 배수성이 증가해 토양침식에 대한 저항력이 증가한다(Choi et al., 2009). 이러한 경향은 앞선 실험결과에서도 확인한 바 있다. 앞선 Fig. 4에서 보았듯이 점토를 기준으로 한 토양유실량은 교환성 칼슘의 농도가 가장 높은 CMDS 처리조건에서 가장 낮게 나타났다. CMDS의 유실억제 효과 지속성은 토양 내 칼슘 공급의 영향을 높게 받는다고 볼 수 있다. CMDS 처리에 따른 미세토양의 유실억제 기한에 대한 예측은 연구가 더 필요할 것으로 보인다. 다만, 산성토양 개량에 석회석 분말을 사용할 경우 3년~4년 효과가 지속된다는 보고(Cho et al., 2010)를 고려할 때, CMDS 역시 유사한 지속기한을 가질 것으로 사료된다.

농경지 토양이 가져야 할 중요한 인자 중 하나인 유효 인산은 CMDS 처리조건에서 13 mg/kg 수준으로 가장 급

Table 4. Chemical properties of the residual soils

| | pH [-] | Av.- P_2O_5 [mg/kg] | Exchangeable Cation [cmol _e /kg] | | | CEC [cmol _e /kg] |
|--------------|-----------|--|---|------|------|--------------------------------|
| | | | Ca | Mg | K | |
| Control | 6.5 | 516.39 | 5.26 | 0.44 | 0.21 | 10.13 |
| Limestone 3% | 6.9 | 346.53 | 5.91 | 0.48 | 0.13 | 9.88 |
| CMDS 3% | 8.5 | 12.84 | 13.80 | 0.75 | 0.11 | 14.72 |

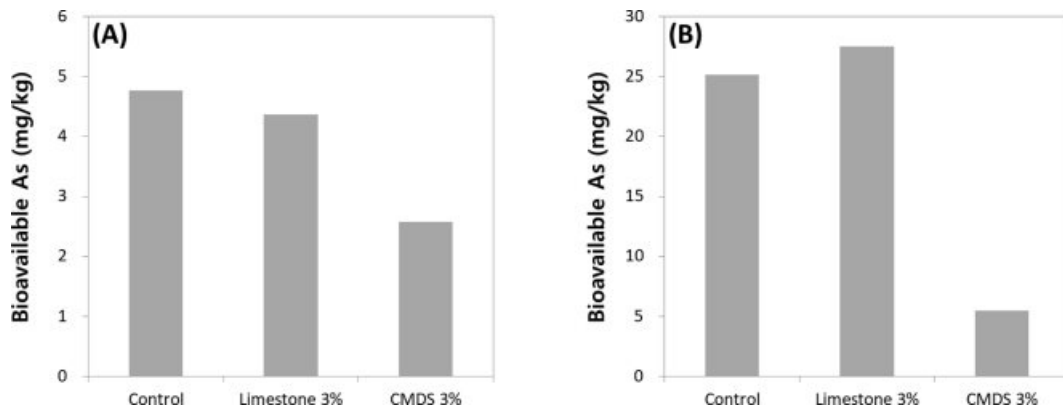


Fig. 5. Bioavailable As content in residual soils ((A) extracted with phytic/oxalic acid (Gongzaga et al. (2012)); (B) extracted with Mehlich 3 extractant including CH_3COOH , NH_4NO_3 , etc. (Mehlich, 1984)).

격하게 감소한 결과를 보였다. 밭 토양의 적정 유효인산 농도범위는 300~500이다(Yang et al., 2008). CMDS 처리 시 대조구(516.39 mg/kg)의 2.5% 수준이었으며, 석회석 처리조건(346.53 mg/kg)에 비해서도 3.7%로 급격하게 감소하였다. 칼슘은 인(P)과 결합해 불용화 침전하는 것으로 알려졌다(Brady and Weil, 2014). 따라서 CMDS 내 고농도로 존재하는 용탈성 칼슘이 토양 내 유효인산의 농도를 급격하게 감소시킨 것으로 판단된다. 이 같은 유효인산의 감소효과는 농경지(밭) 관점에서 보면 농산물의 생산력을 감소시키는 요인이 될 수 있다. 따라서 향후 CMDS나 석회석 등과 같은 알칼리 물질의 토양유실억제제 고려 시 토양 내 유효인산의 농도변화를 고려할 필요가 있다.

3.2.2. 비소의 생물학적 유효도

Fig. 5는 인공강우 실험 종료 후 토조 내 잔류 토양을 대상으로 토양 비소의 생물학적 유효도를 분석한 결과이다. 비소의 생물학적 유효도는 앞선 연구내용 및 방법에서 언급한 바와 같이 2가지 방식으로 산출하였는데, 식물체 전이관점에서 국내에서 사용되고 있는 유기산(phytic acid/oxalic acid) 추출법(Gongzaga et al., 2012)과 Mehlich 3 추출법(Mehlich, 1984)이었다. 즉, 비소의 생물학적 유효도 분석을 통해 농경지 토양 내 오염물질의 농작물 전이수준을 간접적으로 가늠할 수 있다.

실험대상 토양에 고부하된 비소의 생물학적 유효도는 석회석 처리조건에서 분석법에 따라 대조구 대비 높거나 낮은 농도를 보여 서로 다른 경향을 나타내었다. 이는 추출용매의 추출력, 용매와 토양 비소와의 화학적인 반응에 따라 비소의 추출효과가 달리 나타날 수 있음을 의미한다. 이에 비해서 CMDS 처리조건의 경우 두 가지 추출방식

모두 대조구 대비 낮은 농도를 보이는 일관적인 경향을 보였다. CMDS 처리 시 나타난 유효도의 감소는 유기산 추출방식에서 46%, Mehlich 3 추출방식에서 78%로 나타나는 등 그 효과가 비교적 높은 것으로 확인되었다. 이는 곧 CMDS가 비소의 토양 내 이동성이나 농작물로의 전이를 낮추는 안정화제로서의 적용성이 높음을 의미하는 것이다. 따라서 CMDS를 급경사 비소 오염 농경지(밭)에 혼합처리할 경우 토양의 유실억제와 함께 오염물질인 비소의 안정화까지 동시 처리가 가능할 것으로 판단된다.

CMDS는 광산배수 처리수 기반의 물질이므로 슬러지 내 존재하는 무기오염원의 토양 내 재용출에 따른 우려가 있을 수 있다. 본 연구에서 토양오염공정시험기준(NIER, 2018)으로 확인한 CMDS 내 비소는 니켈(Ni)과 아연(Zn) 항목에서만 150 mg/kg, 668 mg/kg으로 토양오염우려기준을 초과하는 것으로 확인되었다. 그러나 해당 항목이 알칼리 침전된 상태이므로 재용출의 가능성은 낮은 것으로 판단된다. 카드뮴과 아연의 함량이 높았던 CMDS의 적용성을 검토한 Kim et al.(2014)의 연구에서도 용출실험을 통해 해당 오염물질의 안정성을 확인한 바 있다.

다만, CMDS 처리 시 토양 내 유효인산에 대한 추가적인 고려는 필요할 것으로 판단된다. 앞선 이화학 특성 분석결과에서 확인한 바와 같이 CMDS를 토양과 혼합처리할 경우 토양 내 유효인산의 농도가 Ca-P 불용화 침전에 따라서 감소하였다. 이에 따라 농경지 토양 사용을 위해서는 인산질 비료와 같은 부가적인 인의 투여가 필요할 것이다. 그러나 토양 내 인의 증가는 인산(phosphate)과 비산(arsenate)의 토양흡착에 대한 음이온 경쟁효과로 인해 오히려 비소의 이동성을 증가시킬 가능성이 있다(Ko et al., 2010; Kumpiene et al., 2008). 그러므로 향후 CMDS의 실제 현장적용을 위해서는 비소의 안정화 수준

과 토양 유효인산의 함량에 대한 적정 교차점을 우선적으로 고려해야 할 필요가 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 비소로 오염된 급경사 농경지(밭)를 대상으로 CMDS의 토양유실억제와 비소의 안정화 효과를 실내 인공강우 실험(강우강도 100 mm/h, 토조 경사도 37%)을 통해 검토하였다. 아울러 광해방지사업 현장에서 안정화제로 적용되고 있는 석회석도 CMDS의 비교를 위해 추가 검토하였다. 토양유실억제 효과는 인공강우 실험 과정에서 발생한 유거수의 부유물질 농도와 유실토의 특성, 안정화 효과는 실험 후 잔류토양을 대상으로 비소의 생물학적 유효도 분석하는 것으로 확인하였다.

인공강우 발생 시 발생하는 유거수의 pH, EC, 칼슘농도는 CMDS와 석회석을 각각 혼합한 토양에서 모두 대조구 대비 높은 수치를 나타내었다. 이러한 결과는 해당 처리제 투여 시, 대상 토양에서 토양유실에 저항하는 토양입단을 형성하기 위한 양이온(Ca^{2+}) 효과가 발생하는 환경이 조성되었음을 나타낸 것이다. 따라서 토양 유실량 역시 대조구 대비 46%(석회석), 43%(CMDS)로 감소하는 것으로 나타나, 해당 물질의 토양유실 억제 효과가 있음을 확인하였다. 특히, 유실토양의 입자분포를 확인한 결과 점토의 유실 감소효과는 CMDS 처리 시 석회석보다 10% 높은 것으로 나타났다. 이는 CMDS가 분말상태로 혼합되어 토양입단 형성의 공간적 범위가 상대적으로 넓었기 때문으로 판단되었다.

2종의 생물학적 유효도 분석법을 통해 확인한 토양 비소의 유효도는 CMDS가 처리된 토양에서만 모두 감소한 결과를 보였다. 유효도 저감효율은 46%와 78%로 오염물질의 안정화 효과가 석회석보다 우위에 있음을 나타내었다. 따라서 비소 오염 농경지에 CMDS를 투여할 경우 농작물의 비소 전이감소에 효과가 있을 것으로 보인다. 다만, CMDS 투여 시 농경지 토양에 필수적인 유효인산이 Ca-P 결합으로 침전할 가능성, 이를 막기 위해 유효인산을 추가 투여할 경우 비소의 유효도가 역으로 증가할 가능성이 있다. 따라서 향후 실제 현장에서는 유효인산과 비소의 유효도에 대한 적정 교차점 설정이 필요할 것이다.

이상의 결과를 통해 CMDS의 경사지 토양유실억제, 토양 비소의 안정화제로서의 동시 적용성을 확인하였다. 이는 비소로 오염된 급경사 농경지(밭)에 대한 처리대안으로 긍정적인 결과라 할 수 있다. 아울러 본 연구결과는 수처리 산업부산물의 재활용 측면에서 다음단계 기술개발

을 위한 기초자료로 활용이 가능할 것이다.

사 사

본 연구는 2021년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 것임(20210472).

References

- Bothe, J.V. and Brown, P.W., 1999, Arsenic immobilization by calcium arsenate formation, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(21), 3806-3811.
- Brady, N.C. and Weil, R.R., 2014, Elements of the Nature and Properties of Soils, Pearson Education Limited.
- Chae, J.C., Park, S.J., Kang, B.H., and Kim, S.H., 2013, Principles of Crop Cultivation, Hyangmunsa.
- Cho, S.J., Park, C.S., Um, D.I., 2010, Soil Science, Hyangmunsa.
- Choi, B.S., Lim, J.E., Choi, Y.B., Lim, K.J., Choi, J.D., Joo, J.H., Yang, J.E., and Ok, Y.S., 2009, Applicability of PAM(Polyacrylamide) in soil erosion prevention: rainfall simulation experiments, *Korean J. Environ. Agric.*, **28**(3), 249-257.
- Choi, Y.B., Choi, B.S., Kim, S.W., Lee, S.S., and Ok, Y.S., 2010, Effects of polyacrylamide and biopolymer on soil erosion and crop productivity in sloping uplands: A field experiment, *Journal of KSEE*, **32**(11), 1024-1029.
- Choi, Y.B., Lim, J.E., Jung, Y.S., Lee, S.S., and Ok, Y.S., 2012, Best management practices for sloping upland erosion control: Feasibility of PAM and biopolymer application, *J Agri Life Environ Sci.*, **24**(2), 30-39.
- Chung, H.Y., Kim, S.H., and Nam, K.P., 2021, Application of microbially induced calcite precipitation to prevent soil loss by rainfall: Effect of particle size and organic matter content, *J Soil Sediment*, **21**, 2744-2754.
- Dong, J., Zhang, K., and Guo, Z., 2012, Runoff and soil erosion from highway construction spoil deposits: a rainfall simulation study, *TRANSPORT RES D*, **17**(1), 8-14.
- Eu, S., Li, Q., Lee, E.J., and Im, S.J., 2015, Predicting surface runoff and soil erosion from an unpaved forest road using rainfall simulation, *J. Korean Env. Res. Tech.*, **18**(3), 13-22.
- Evanko, C.R. and Dzombak, D.A., 1997, Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, GWRTAC Technology Evaluation Report.
- Gonzaga, M.I.S., Ma, L.Q., Pacheco, E.P., and Santos, W.M., 2012, Predicting arsenic bioavailability to hyperaccumulator *Pteris Vittata* in arsenic-contaminated soils, *Int. J. Phytoreme-*

diat, **14**, 939-949.

Hwang, W.J., Bang, H.W., Hyun, S.H., Ji, W.H., and Lee, S.H., 2016, Assessment of several amendments for soil erosion reduction in sloping land, *Proceedings of KoSSGE 2016 fall conference*, Daejeon, Korea, p.232.

Kim, M.S., Min, H.G., Lee, B.J., Chang, S.I., Kim, J.G., Koo, N.I., Park, J.S., and Park, 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.

KME(Korea Ministry of Environment), 2001, A Study on the Conservation of Surface Soil and Erosion Control.

Koh, I.H., Kang, H.C., Kwon, Y.S., Yu, C., Jeong, M.H., and Ji, W.H., 2020, Reduction of soil loss from sloped agricultural field by using organic compost, *J. Soil Groundwater Environ.*, **25**(4), 48-57.

Koh, I.H., Roh, H., Hwang, W.J., Seo, H.G., and Ji, W.H., 2018, Reducing soil loss of sloped land using lime-organic compost mixtures under rainfall simulation, *J. Soil Groundwater Environ.*, **23**(3), 43-50.

Koh, I.H., Yu, C., Park, M.J., and Ji, W.H., 2019, Reduction of soil loss from sloped agricultural field by using hydrated lime, *J. Soil Groundwater Environ.*, **24**(2), 1-7.

Ko, M.S., Kim, J.Y., Bang, S.B., Lee, J.S., Ko, J.I., and Kim, K.W., 2010, An investigation of arsenic stabilization in contaminated soil in the vicinity of abandoned mine using various soil additives, *J. Korean Soc. Geosystem Eng.*, **47**(6), 834-843.

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.

Kwon, H.H. and Nam, G.S., 2013, Mine Reclamation Engineering, DongHwa Technology Publing Co.

Lee, G.J., Lee, J.T., Ryu, J.S., Oh, D.S., and Kim, J.S., 2012, Effects of slope gradient and rainfall intensity on soil losses with rainfall simulator experiment, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 877-881.

Lee, G.Y., Cui, M., Yoon, Y.M., Khim, J.H., Jang, M., 2018, Passive treatment of arsenic and heavy metals contaminated circumneutral mine drainage using granular polyurethane impregnated by coal mine drainage sludge, *J. Clean Prod.*, **186**, 282-292.

Lee, J.R., Kim, J.J., Cho, J.D., Hwang, J.Y., and Lee, M.H., 2011, Feasibility study of the stabilization for the arsenic contaminated farmland soil by using amendments at Samkwang abandoned mine, *Econ. Environ. Geol.*, **44**(3), 217-228.

Lee, M.H. and Jeon, J.H., 2010, Study for the stabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone, *Econ. Environ. Geol.*, **43**(4), 305-314.

Liu, S., Wen, K., Armwood, C., Bu, C., Li, C., Amini, F., and Li, L., 2019, Enhancement of MICP-treated sandy soils against environmental deterioration, *J. Mater. Civ. Eng.*, **31**(12).

Mehlich, A., 1984, Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant, *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.*, **15**(12), 1409-1416.

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. Res.*, **23**, 2362-2370.

Moon, D.H., Cheong, K.H., Kim, T.S., Khim, J.Y., Choi, S.B., Moon, O.R., and Ok, Y.S., 2009, Stabilization of As in soil contaminated with chromated copper arsenate (CCA) using calcinated oyster shells, *Korean J. Environ. Agric.*, **28**(4), 378-385.

Moon, D.H., Dermtas, D., and Menounou, N., 2004, Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils, *Sci. Total Environ.*, **330**(1-3), 171-185.

NAAS (National Academy of Agricultural Science), 2010, Methods of soil chemical analysis.

NIAS (National Institute of Agricultural Science and Technology), 2000, Methods for soil and plant analysis.

NIER (National Institute of Environmental Research), 2018, Korea standard methods for soil analysis.

NIER (National Institute of Environmental Research), 2019, Korea standard methods for water analysis.

Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 1994, Soils and Environmental Quality, CRC Press, Inc., Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo.

Son, J.H., Roh, H., Lee, S.Y., Kim, S.K., Kim, G.H., Park, J.K., Yang, J.K., and Chang, Y.Y., 2009, Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and CaO., *J. Soil Groundwater Environ.*, **14**(6), 78-86.

Yang, J.E., Jung, J.B., Kim, J.E., and Lee, G.S., 2008, Ag-Environmental Science, CIR.

Yang, J.S., Kim, Y.S., Park, S.M., and Baek, K.T., 2014, Removal of As(III) and As(V) using iron-rich sludge produced from coal mine drainage treatment plant, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, 10878-10889.

Zhu, X., Qi, X., Wang, H., Shi, Y., Liao, T., Li, Y., Liu, C., and Wang, X., 2014, Characterization of high-arsenic sludge in copper metallurgy plant, In: J.S. Carpenter, C. Bai, J.Y. Hwang, S. Ikhtayies, B. Li, S.N. Monteiro, Z. Peng, and M. Zhang(ed), *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014*, John Wiley & Sons, Inc., p.173-184.