

## 환원제를 이용한 지하수 내 고농도 카드뮴 및 아연 고정화 기술 현장 적용성 평가 및 미생물 생태 변화 모니터링

안상훈<sup>1,2</sup> · 김동훈<sup>1</sup> · 현성필<sup>1</sup> · 송수민<sup>1,2</sup> · 문희선<sup>1,2\*</sup> · 윤병용<sup>3</sup> · 차용훈<sup>3</sup> · 남경필<sup>4</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 기후변화대응연구본부 지하수환경연구센터

<sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교 지질과학전공

<sup>3</sup>(주)지오그린21

<sup>4</sup>서울대학교 건설환경공학부

## Evaluation of Field Applicability of Calcium Polysulfide for Cadmium and Zinc Immobilization in Groundwater and Its Impact on Microbial Ecology

Sang Hun An<sup>1,2</sup> · Dong-Hun Kim<sup>1</sup> · Sung Pil Hyun<sup>1</sup> · Soo Min Song<sup>1,2</sup> · Hee Sun Moon<sup>1,2\*</sup>

Byung Yong Yoon<sup>3</sup> · Yong Hoon Cha<sup>3</sup> · Kyoungphile Nam<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Groundwater Environment Research Center, Climate Change Response Division,  
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

<sup>2</sup>Geological Science, University of Science and Technology (UST)

<sup>3</sup>Geogreen21 Co., Ltd.

<sup>4</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

### ABSTRACT

This study investigated the effectiveness of calcium polysulfide (CPS;  $\text{CaS}_x$ ) injection for the in-situ immobilization of cadmium and zinc-contaminated groundwater. The research focused on the impact of CPS injection on groundwater quality parameters, such as dissolved oxygen (DO), oxidation-reduction potential (ORP), and pH, as well as heavy metal precipitate formation and aquifer's microbial community dynamics on a field scale. The results demonstrated that the injected CPS formed a reactive zone, effectively reducing cadmium and zinc concentrations for a limited period. However, contaminant rebound occurred over time, necessitating repeated CPS injections. A single injection of CPS achieved a removal efficiency of 70~99%, lasting approximately 20 days. In contrast, repeated injections sustained the removal effects up to 37 days. Chemical analyses confirmed the precipitation of cadmium and zinc sulfide ( $\text{CdS}$  and  $\text{ZnS}$ ), which remained stable in the aquifer even 86 days post-injection. Elemental sulfur (S) was detected in a significant quantity, contributing to the observed low DO levels. Microbial community exhibited a shift from an initial prevalence of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria to a later dominance of sulfate-reducing bacteria following the cessation of high DO recycled water inflow, potentially enhancing the formation of  $\text{CdS}$  and  $\text{ZnS}$ .

**Key words :** CPS (calcium polysulfide), Heavy metals, Microbial community, In-situ immobilization

### 1. 서 론

주저자: 안상훈, UST 석사과정  
공저자: 김동훈, 책임연구원; 현성필, 책임연구원; 송수민, UST  
박사과정; 윤병용, 팀장; 차용훈, 이사; 남경필, 교수  
\*교신저자: 문희선, 센터장, UST 교수  
Email: hmoon@kigam.re.kr

Received : 2024. 9. 21      Reviewed : 2024. 9. 25  
Accepted : 2024. 10. 10      Discussion until : 2024. 12. 31

광산 또는 제련소에서 행해지는 채광, 선광 그리고 제련 과정에서 발생하는 슬러지와 침출수는 높은 농도의 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn 등)을 함유하는 경우가 많으며(Ashley et al., 2003; Hudson-Edwards and Edwards, 2005), 이러한 중금속이 인근 토양과 지하수에 유입되게 되면 주변 생태계를 파괴할 뿐만 아니라 인체에 심각한 위해를

입될 수 있어 적절한 토양 및 지하수의 정화가 이루어져야 한다(Akpor et al., 2004; Li et al., 2019; Parvin and Tareq, 2021).

중금속으로 오염된 지하수는 일반적으로 물리·화학·생물학적 방법 및 자연저감법 등으로 정화 할 수 있으며(Kikuchi and Tanaka, 2012; Hashim et al., 2011; Zamora-Ledezma et al., 2021), 그 중 화학적 방법으로 황산제일철( $\text{FeSO}_4$ ), 나노 영가철( $\text{Fe}^0$ ), Calcium polysulfide (CPS), 티오황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 유기물질(유화 식물성 오일, 폐당밀) 등의 환원제를 이용하여 지하수 내 중금속 이온을 침전시켜 용존 농도를 낮추고 안정화하는 방법이 널리 사용된다(Chrysochoou et al., 2010; Ding et al., 2021; Ludwig et al., 2007; Mpouras et al., 2020; Mystrioti et al., 2018; Yang et al., 2021; Yang et al., 2024). 특히, CPS는 2~7개의 황이 사슬형태로 결합된 화합물로 화학식은  $\text{CaS}_x$ 이며,  $\text{CaS}_x$ 로부터 해리된  $\text{S}_x^{2-}$ 는 중금속 이온과 반응하여 용해도곱( $K_{sp}$ ) 값이 매우 낮고 넓은 pH 범위에서도 안정한 금속황화물(metal sulfide)을 생성하는 것으로 알려져 있다(Huang et al., 2021; Najafi et al., 2022; Pohl et al., 2020).

특히, 지하수 흐름을 따라 중금속으로 오염된 범위가 넓게 퍼져 있어 양수에 의한 지상 처리에 한계가 있는 지역에서는 환원제 주입을 통한 중금속을 안정화 하여 지중 처리하는 것이 효과적인 것으로 보고되고 있다(Huang et al., 2021; Yoon et al., 2024). 실제로 헨포드 100-케이(Hanford 100-K, Washington, USA), 네바다 환경대응 위탁부지(Nevada Environmental Response Trust site, Nevada, USA)에서 크롬(Cr) 오염 현장부지에 CPS를 주입하여 지하수의 크롬을 효과적으로 환원 침전시켜 정화한 바 있다(Petersen et al., 2006; NERT, 2018). 이와 같이 CPS 환원제를 이용한 중금속 안정화 기술은 지하수 내 Cr 정화를 위한 연구가 주로 수행되었으며, 고농도의 카드뮴(Cd)과 아연(Zn)을 포함한 지하수에 적용하기 위한 실험실 규모의 연구가 최근 수행된 바 있다(Go et al., 2023; Yoon et al., 2024).

최근 들어 국내에서도 제련소 등에서 발생한 고농도의 카드뮴과 아연과 같은 중금속으로 오염된 지하수의 정화가 시급한 상황이며, 실험실 규모의 연구뿐만 아니라, CPS 환원제를 이용한 지하수 내 고농도 중금속 안정화 기술의 현장 운영의 다양한 변수를 고려한 현장 적용 가능성 평가가 이루어질 필요가 있다. 이와 더불어 CPS와 같은 화학적 환원제 주입으로 인해 지하수의 생지화학적 특성이 변화할 수 있으므로, 대수층 내의 미생물 생태 변화를 함께 고려한 생지화학적 모니터링이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 고농도의 Cd과 Zn으로 오염된

연구현장 부지에서 환원제인 CPS 주입에 따른 지하수 내 Cd과 Zn 농도를 모니터링 함으로써 현장 적용성을 평가하였고, 대수층 내 미생물 군집 특성 변화를 장기적으로 모니터링하여 CPS 주입에 따른 대수층 미생물 생태 영향 및 생지화학적 특성을 종합적으로 분석하고자 하였다.

## 2. 연구 지역 및 실험방법

### 2.1. 연구지역 특징 및 현황

연구지역의 지질특성은 심도별로 충적층(0~8 m), 풍화암(5~9 m), 그리고 연암(6~12 m)으로 구성되어 있었으며, 지표하 평균 지하수위는 6.84 m로 지하수 유동 방향은 Fig. 1과 같이 대체로 남서 방향으로 흐르고 있다. 환원제 CPS 주입을 통한 고농도 중금속 지중정화 기술의 현장 적용성을 평가하고 모니터링하기 위해 오염원 하류 방향으로 대략 9 m 심도의 주입정 13개(IW01~13)와 관측정 12개(OW01 ~21)를 가로 2.5 m, 세로 1.5 m 간격의 격자 형식으로 설치하였으며(Fig. 2), 2022년 12월부터 2023년 2월에 걸쳐 주기적으로 현장 수질 및 중금속 농도를 모니터링 하였다(Table 1). 관측된 지하수의 pH는 관정에 따라 2.72~6.42, 카드뮴은 0.910~304 mg/L, 아연은 51.46~5097 mg/L로, 제련 등 작업에 사용되는 산성용액의 영향으로 매우 낮은 pH와 용해된 고농도의 중금속이 지하수로 지속적으로 유입되고 있었다.

### 2.2. CPS 주입 농도 및 주입시나리오

중금속 이온의 침전 및 고정화를 위한 CPS 주입은 CPS

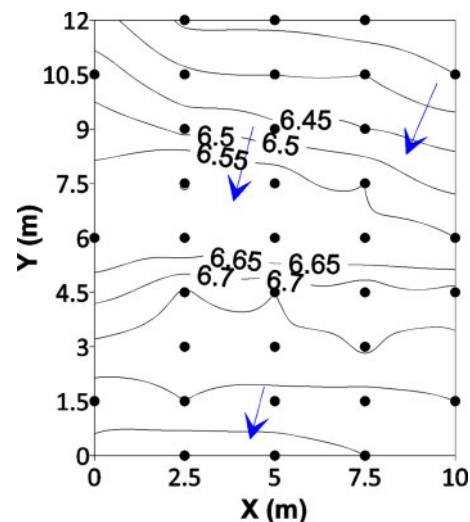


Fig. 1. Groundwater flow distributions and water table depth (below ground surface).

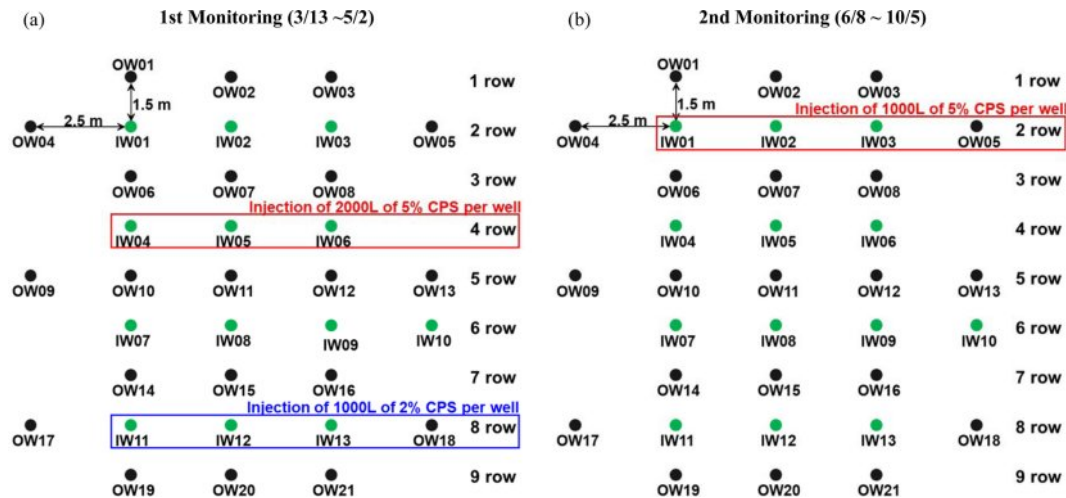


Fig. 2. CPS injection schedule of (a) 1<sup>st</sup> (3/14) and (b) 2<sup>nd</sup> monitoring (6/13, 6/27, 7/19, 8/1, 8/17, 8/29) (note: water quality of recycled water: pH = 5.86, ORP = 13.7 mV, DO = 9.22 mg/L, Cd = not detected, Zn = 2.14 mg/L, Ca = 3.59 mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = not detected).

Table 1. The initial water quality data (mean ± standard error) from the remedial action site

	pH	DO (mg/L)	EC (μs/cm)	ORP (mV)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)	Ca (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)
1 row	4.01 (±0.23)	1.75 (±0.08)	7168.33 (±230.30)	349.00 (±18.45)	4220.63 (±552.52)	262.26 (±23.73)	295.57 (±12.16)	10452.83 (±1227.41)
2 row	3.99 (±0.07)	1.78 (±0.34)	7470.60 (±379.37)	329.80 (±38.41)	3713.28 (±374.56)	220.22 (±30.58)	324.47 (±21.61)	9914.70 (±710.56)
3 row	3.39 (±0.01)	0.93 (±0.34)	7455.00 (±153.87)	444.67 (±23.33)	4345.03 (±74.03)	257.84 (±9.27)	239.39 (±2.60)	10437.42 (±155.40)
4 row	3.68 (±0.15)	1.52 (±0.60)	7373.33 (±133.61)	399.00 (±17.21)	3768.88 (±208.35)	266.50 (±9.25)	307.67 (±29.84)	9280.25 (±463.41)
5 row	3.58 (±0.20)	1.87 (±0.53)	7516.20 (±426.59)	394.00 (±14.98)	3873.75 (±141.43)	215.10 (±21.80)	286.58 (±10.45)	10065.82 (±162.38)
6 row	3.88 (±0.12)	2.37 (±0.78)	8783.50 (±119.32)	269.50 (±15.51)	2897.25 (±96.05)	115.99 (±6.03)	355.56 (±35.66)	9199.50 (±198.86)
7 row	2.94 (±0.17)	3.35 (±1.01)	9027.67 (±83.75)	385.33 (±17.17)	3192.00 (±26.88)	121.51 (±3.12)	287.83 (±20.11)	9448.08 (±31.66)
8 row	3.69 (±0.34)	3.46 (±0.56)	8338.00 (±338.02)	264.00 (±47.14)	2343.69 (±349.01)	87.91 (±11.11)	417.38 (±43.28)	8368.81 (±533.52)
9 row	3.49 (±0.27)	5.70 (±0.41)	7414.50 (±258.08)	145.50 (±87.76)	2513.38 (±124.37)	103.12 (±5.74)	402.80 (±67.88)	9596.31 (±457.45)

용액(중량비 29%)을 희석하여 사용하였다. 이론적인 CPS 주입 농도는 앞선 회분식 실험에서 카드뮴과 아연이 99% 이상 제거되는 최소 주입 비율(중량비 1.45, 2.50)과 카드뮴과 아연의 초기농도를(각각 262.26, 4220.63 mg/L) 참고하여 식 (1)과 같이 계산하였다(Yoon et al., 2024). 이는 지하수에서 CPS 농도 약 1%에 해당되지만, 지질매체의 불균일성과 CPS 전달의 불확실성 등 현장 요인들을 고려하여 최종적으로 2% 또는 5%의 CPS를 관정에 주입하는 것으로 결정하였다.

$$\text{Theoretical concentration of CPS(\%)} = \frac{(\text{Cd(ppm)} \times 1.45) + (\text{Zn(ppm)} \times 2.50)}{10,000 \left( \frac{\text{ppm}}{\%} \right)} \quad (1)$$

CPS 주입은 두가지 시나리오로 나누어 진행했다. 제1차 시나리오는 2023년 3월 13일부터 2023년 5월 2일까지로 3월 14일에 5% CPS를 제4열 관정(IW04, IW05, IW06)에 각각 2000 L, 2% CPS를 제8열 관정(IW11, IW12, IW13, IW14)에 각각 1000 L를 주입했으며, 제 2차 시나리오는

2023년 6월 8일부터 10월 5일까지로 제2열 관정(IW11, IW12, IW13, IW14)에 5% CPS를 각각 1000 L씩 약 2주간격으로 주입했다(Fig. 2). 단, 제2차 시나리오에서 CPS를 주입하지 않은 날에는 주입된 CPS의 확산을 증대시키기 위한 목적으로 같은 위치에 동일한 양의 공장 재이용수를 주입하였다(Fig. 2).

### 2.3. 지하수 시료채취 및 분석

#### 2.3.1. 지하수 현장 수질 및 중금속 이온 모니터링

CPS 주입에 따른 지하수 현장 수질특성 및 중금속농도를 모니터링하기 위해, 2023년 3월부터 10월까지 총 10회에 걸쳐 모든 지하수 관정 굴착 심도의 최하부로부터 1 m 상부 지점에서 베일러를 이용하여 지하수 시료 4 L를 채취하였다. 채취한 지하수 시료는 현장에서 즉시 현장수질 항목(용존산소(DO), 수소이온농도(pH), 산화 환원 전위(ORP), 전기전도도(EC))를 측정하였으며, 채취한 지하수 시료는 0.45  $\mu\text{m}$  여과막(Whatman, UK)으로 여과한 후 산 처리하여 유도결합플라즈마 광학방출분광기(inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 중금속(Cd과 Zn) 및 Ca 농도를 분석하였고, 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography, DIONEX ICS 1500, USA)를 이용하여  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 측정하였다.

#### 2.3.2. 침전물 분석

CPS 주입으로 형성된 지하수 내 중금속 침전물의 동정과 화학 조성 분석을 위해 X선 회절분석(X-ray diffraction: XRD) 및 전계방사 전자현미분석(Field Emission Electron Probe Micro-Analysis: FE-EPMA)을 수행했다. XRD 및 FE-EPMA 분석을 위해 CPS가 주입되었던 IW05 관정에서 49일이 지난 5월 2일과 86일이 지난 6월 8일에 각각 지하수 시료 1 L를 채취하였고, 이를 원심분리기로 2478.34 g에서 10분간 회전시켜 침전물을 분리했다. 분리된 침전물은 60°C에서 24시간 건조하여 분말 형태의 시료로 가공한 후 광물학적 조성을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시했으며, 침전물의 구성 원소 및 결합 형태를 조사하기 위해 6월 8일 시료 일부는 에폭시 수지와 섞어 연마편을 제작하고 20 mA로 60초 동안 백금으로 코팅한 후 FE-EPMA 분석을 실시했다.

#### 2.3.3. 지하수 미생물 DNA 추출 및 군집 분석

미생물 군집분석을 위해 모니터링 관정 각 열의 가운데

지점인 OW02, IW02, OW07, IW05, OW11, IW08, OW15, IW12, OW20 관정에서 모니터링 기간 동안 총 6회(5월 2일, 6월 8일, 7월 6일, 8월 8일, 9월 6일, 10월 5일)에 걸쳐 지하수 시료 3 L를 채취하고 0.45  $\mu\text{m}$  여과막(Millipore, USA)으로 여과한 후 여과막에 대해 분석을 실시했다. CPS 주입에 따른 지하수 미생물 생태 특성을 비교하고자 여과막으로부터 DNeasy PowerWater Kit (QIAGEN, Germany)를 이용하여 제조사의 방법에 따라 genomic DNA (gDNA)를 추출하였다. 추출된 DNA의 농도와 순도에 대한 QA/QC는 Multiskan SkyHigh Microplate Spectrophotometer (ThermoFisher scientific; USA)와 아가로스(Agarose)겔을 사용한 전기영동실험을 통해 확인하였다.

차세대 염기서열분석(next-generation sequencing, NGS)은 Macrogen Inc. (Korea)의 Miseq (Illumin, USA) 장비를 이용하여 미생물의 16S ribosomal RNA (16S rRNA) 유전자의 V4 영역을 대상으로 제조사의 방법에 따라 수행하였다. NGS 결과로 얻어진 염기서열들은 QIIME 2 (version 2022.02)를 사용하여 전처리 및 통계학적 분석을 수행하였다(Bolyen et al., 2019). 염기서열은 demultiplexing 과정을 거쳐 서열을 정렬하고, DADA2 파이프라인을 사용하여 오류를 보정하고 노이즈를 제거하여 amplicon sequence variants (ASV)를 구성하였다(Callahan et al. 2016). 구성된 ASV는 q2=phylogeny plugin을 사용하여 mafft method로 정렬하였고 Fasttree method로 phylogeny를 분석하였다(Katoh et al. 2002; Price et al. 2010). ASV는 Silva 16S ribosomal RNA database (release 138)를 참고하여 분류학적으로 구분하였다. 또한 미생물 군집의 종 다양성과 균등도, 샘플 간 유사도 등의 다양성 분석을 QIIME 2 pipeline (<https://qiime2.org>)을 이용하여 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. CPS 주입에 따른 지하수 수질 특성 및 중금속 농도 변화

#### 3.1.1. 제1차 CPS 주입 시나리오

Fig. 3는 제1차 CPS 주입 시나리오 기간동안 지하수 수질(pH, ORP, DO,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )과 중금속(Cd, Zn) 농도 변화를 모니터링한 결과이다. CPS 주입 후, 주입점을 중심으로  $\text{Ca}^{2+}$ 농도가 증가하다가 감소하였는데, 이는  $\text{SO}_4^{2-}$  농도와 같이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는  $\text{CaS}_x$ 가 해리되어  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 증가하다가  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 반응하여 침전물을 형성하는 것으로 판단되며(Go et al., 2023), 침전물의 XRD 분석결과 gypsum ( $\text{CaSO}_4$ )이 검출된 것을



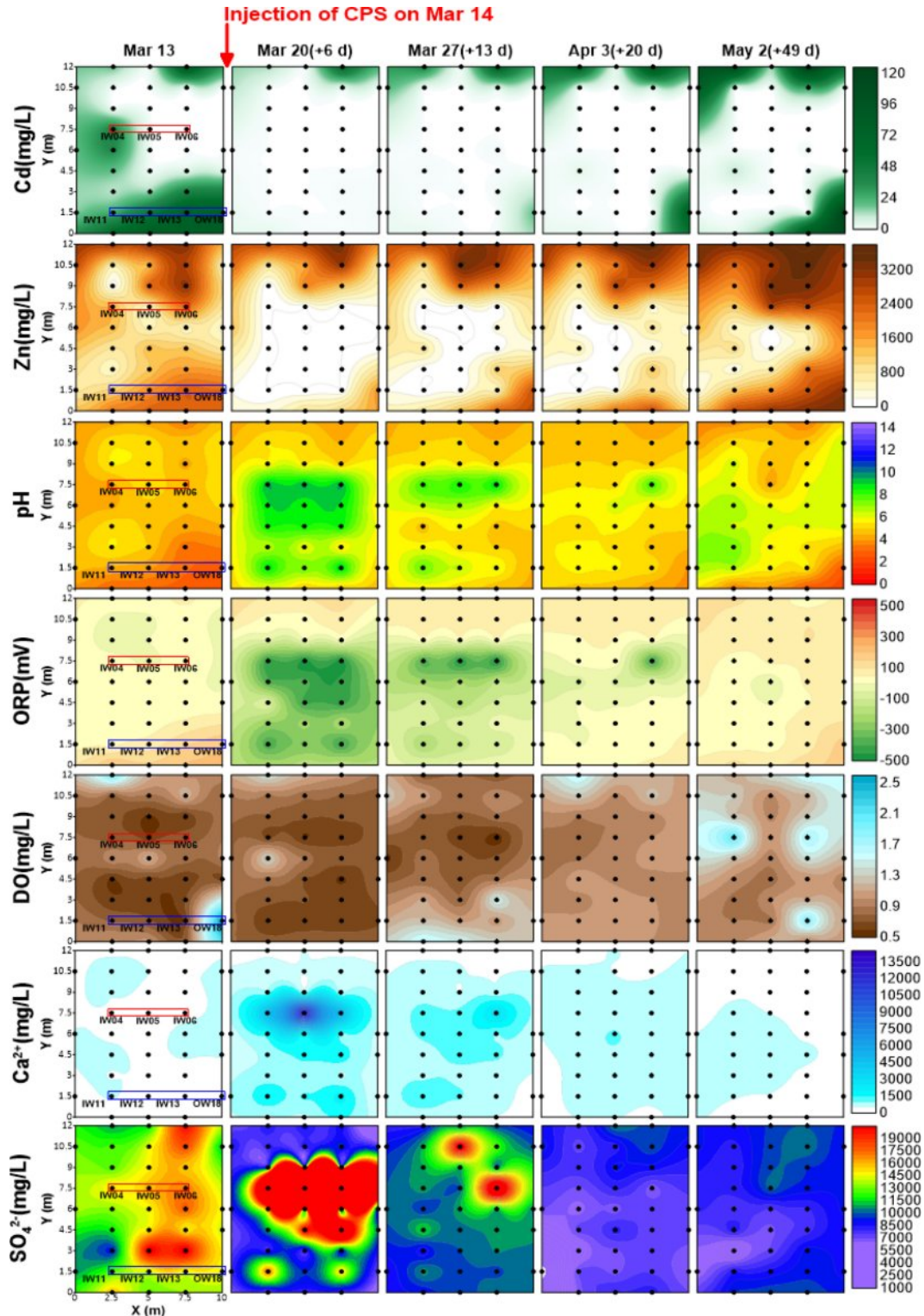


Fig. 3. The concentration changes of Cd, Zn, pH, ORP, DO,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  during the first monitoring period.

확인할 수 있었다(Fig. 7).

CPS 주입 후 주입정과 하류방향 각 열(제4~9열)의 평균 Cd 제거율은 20일이 경과한 후에도 최소 70% 이상을

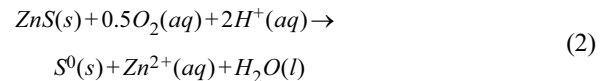
유지하였지만 제1, 2, 3열의 관정은 6일이 지난 시점부터 약 50% 이하의 제거율을 보였다(Fig. 4). 이처럼 주입정 앞단의 제거율이 저조한 결과는 지하수 흐름 방향을 따라

남서 방향으로 오염원이 지속적으로 유입되는 것과 더불어 CPS가 상류로 잘 확산하지 못하는데 기인하는 것으로 판단된다. Zn도 Cd와 비슷한 경향을 보였으나, 주입 후 7일이 지난 시점까지 주입정과 하류 방향의 각 열(제4~9열)에서 평균 Zn 제거율은 67~98% 이었고, 이후 제거율이 크게 감소하였다. 이처럼 CPS에 의한 중금속 저감 및 지속효과는 Cd보다 Zn이 낮았는데, 용해도 곱 상수가 낮은 Cd ( $K_{sp,Cd} = 8.0 \times 10^{-27}$ )이 Zn ( $K_{sp,ZnS} = 1.0 \times 10^{-21}$ )보다 우선적으로 반응하여 더 높은 제거율과 지속효과를 유지한 것으로 판단된다.

제1차 시나리오 기간동안 DO는 평균 0.89 mg/L에서 CPS 주입 후 0.80 mg/L으로 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 보였고, 주입 후 49일이 지나서도 2.7 mg/L 이하로 낮게 유지되었다(Fig. 3). 이전의 CPS와의 반응으로 형성된 CdS와 ZnS 용액을 대기 중에 49일 동안 노출한 연구에 의하면 두 시료 모두 DO가 8 mg/L에 도달하여도 재용출되지 않았는데(Yoon et al., 2023), 연구지역의 낮은 DO (2.7 mg/L)를 포함하고 있는 지하수에서도 CdS와 ZnS가 산화되어 재용출되지 않을 것으로 판단된다.

pH는 CPS 주입이후 최대 9.68까지 상승한 관정도 있었

지만 20일이 지난 4월 3일의 관정들의 pH는 대부분 7이하였다(Fig. 3). 앞선 연구에 의하면, 수용액의 DO가 8.4 mg/L이며 pH가 5, 7, 8인 조건에서 ZnS의 재용출특성은 pH가 8인 경우를 제외하고는 72시간 후 침전물 단위표면적당 약 2 mg/L/m<sup>2</sup>가 재용출되었는데, 식 (2) 처럼 ZnS가 수소이온(H<sup>+</sup>)과 산소를 소비하며 이온화되었다(Chou et al., 2018). 한편, 본 현장과 같은 낮은 DO조건에서도 pH에 의한 재용출이 일어나는지 추가적인 실험이 필요할 것으로 보인다.



### 3.1.2. 제2차 CPS 주입 시나리오

Fig. 5은 6월 8일부터 10월 5일까지 제2열 관정(IW11, IW12, IW13, IW14)에 5% CPS를 각각 1000L씩 약 2주간격으로 수질변화를 모니터링한 결과이다. 제 1차 모니터링 결과와 마찬가지로 주입정을 중심으로 Ca<sup>2+</sup>의 농도가 증가하다가 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 함께 감소하는 경향을 보였다. 다만 CPS 주입 후 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 주입정에서 상승하였는데,

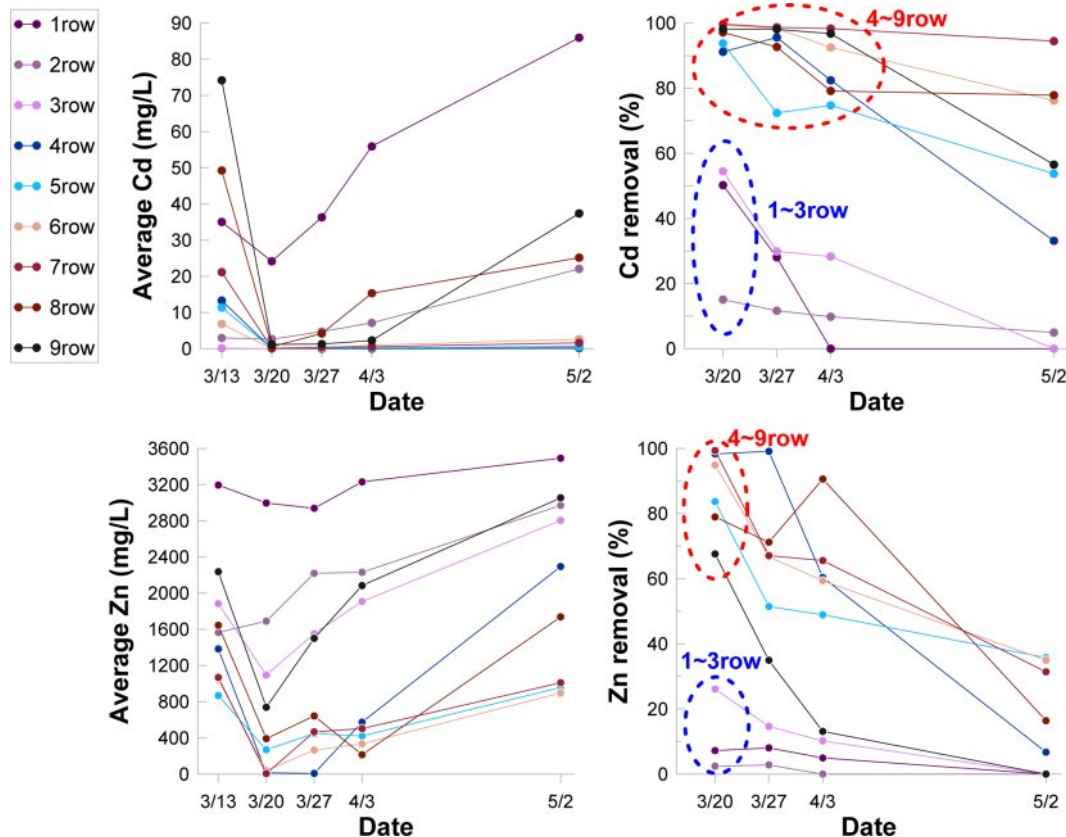


Fig. 4. The concentration changes and removal rates of the row-averaged Cd and Zn during the first monitoring period.



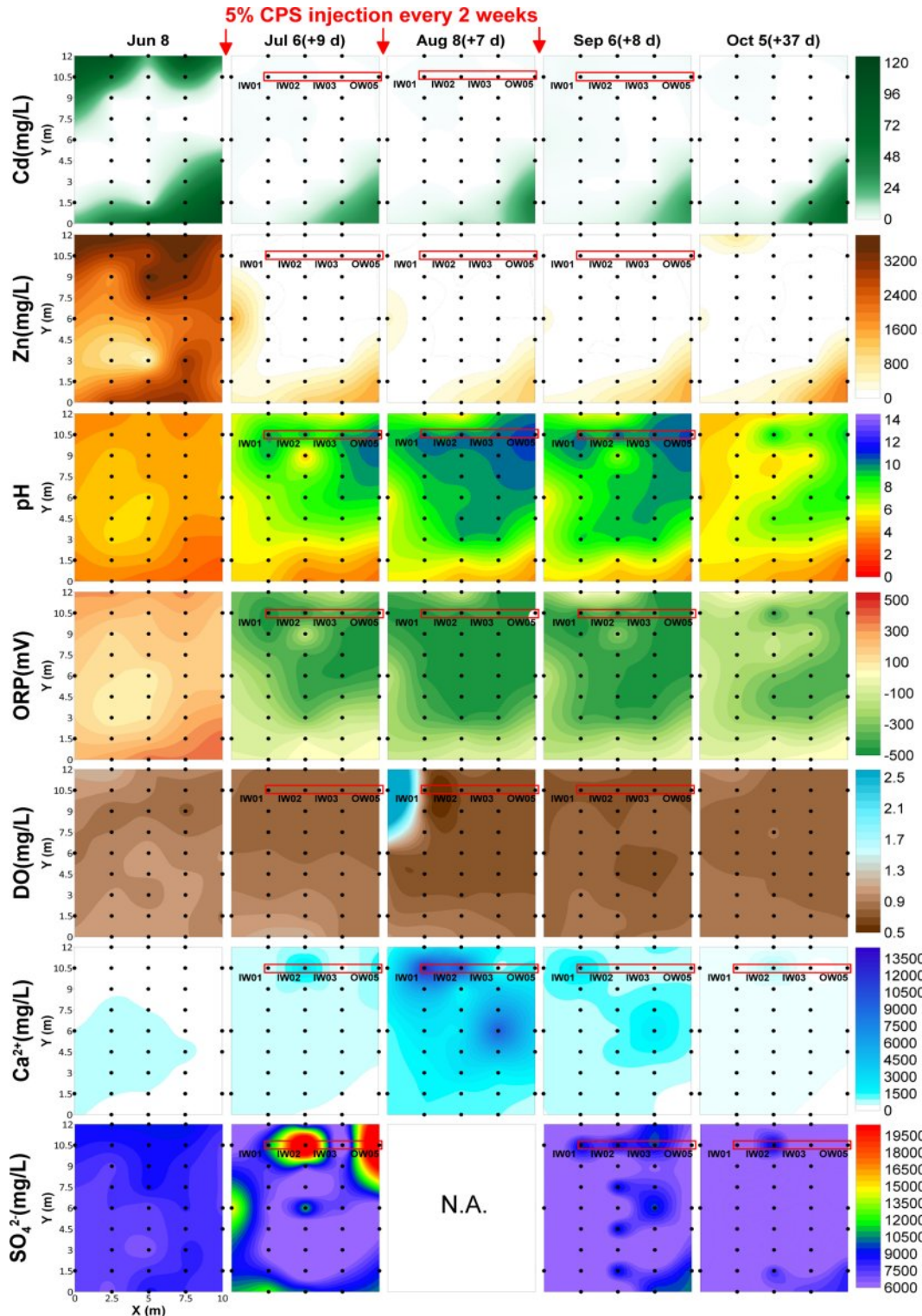


Fig. 5. The concentration changes of Cd, Zn, pH, ORP, DO,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  during the second monitoring period.

이는  $\text{CaS}_x$ 로부터 해리된  $\text{S}^{2-}$ 가 DO농도가 높은 재이용수가 주입되는 환경에서 산화된 것으로 보이며 정확한 판단을 위해서는 좀더 자세한 분석이 필요할 것으로 보인다.

제2차 모니터링 기간 동안 제1열에서 제7열까지의 관정에서 카드뮴의 농도는 CPS 주입 후 평균 0.12 mg/L, 최대 0.63 mg/L 이하로 낮게 유지되었으나, CPS가 주입된

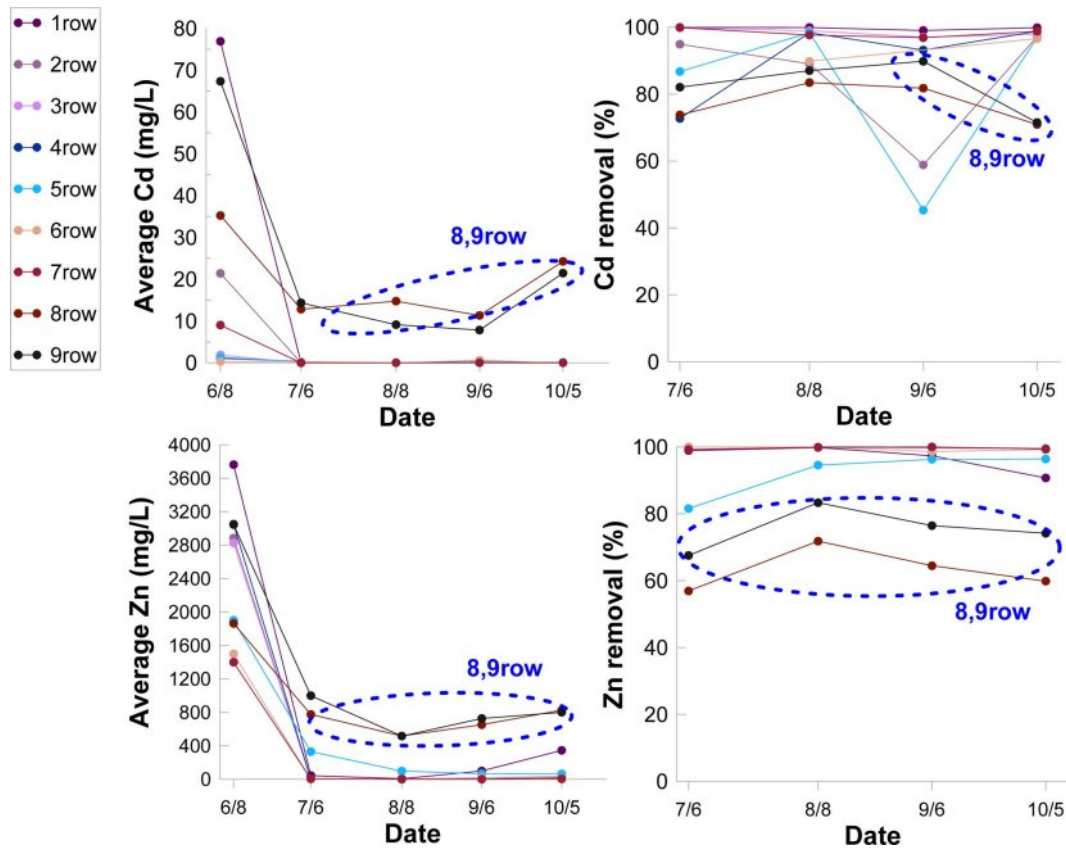


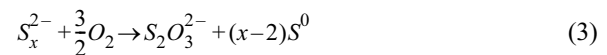
Fig. 6. The concentration changes and removal rates of the row-averaged Cd and Zn during the second monitoring period.

열로부터 9 m 떨어진 하부 제8열과 9열의 카드뮴 농도는 평균 14.49 mg/L, 최대 72.23 mg/L로 제1~7열과 큰 차이를 보였다. 이는 지하수 유동방향에 따라 CPS가 미치는 영향이 9 m 이상부터는 미미한 것으로 판단된다. 또한 각 열의 카드뮴 평균제거율은 9월 6일에 제2열과 제5열을 제외하고 모든 기간 동안 모두 70% 이상을 유지했다(Fig. 6).

이러한 경향과 유사하게 제2차 모니터링 기간 동안 제1열에서 7월까지의 관정에서 Zn의 농도는 CPS 주입 후 평균 55.61 mg/L, 최대 1646.93 mg/L 이하였으나, 하부 제8열과 9열의 Zn 농도는 평균 726.61 mg/L, 최대 2040.50 mg/L로 제1~7열보다 높았다. 또한 제1차 모니터링 실험의 경우 CPS 주입 후 약 20일이 경과한 시점부터 모든 관정에서 Zn의 제거율이 급격히 하락한 것과 반해, 반복적인 CPS 주입 후 각 열 평균 Zn의 제거율은 CPS 주입 후 37일이 지나도 제8열과 9열을 제외하고 모든 열에서 90% 이상을 유지했다(Fig. 6).

제2차 CPS 주입 시나리오기간 동안 DO가 9.22 mg/L인 재이용수를 반복적으로 주입하여도 CPS 주입 이후 DO는 대부분의 관정에서 1 mg/L 이하를 유지하였는데(Fig. 5),

이는 산화반응으로 산소가 소비되는 것을 의미한다. 앞서 언급한 것처럼 DO가 1 mg/L 이하인 환경에서는 CdS와 ZnS의 산화반응이 일어나지 않을 것으로 예상되며, 오히려 식 (3)처럼 CPS 주입으로 생성된  $S_x^{2-}$ 가 용존산소와 우선적으로 반응하여 중금속의 산화를 억제하여 현장에서 생성된 CdS와 ZnS 침전물이 산화 조건의 지하수에 노출되더라도 산화에 의한 영향으로부터 안정할 것으로 사료된다(Yoon et al., 2023).



pH의 경우 CPS를 반복 주입한 결과, 제1차 CPS주입 시나리오보다 pH 8이상을 유지하는 관정들이 많았지만 주입정과 거리가 먼 관정들은 pH 7이하였으며, CPS 주입 후 37일이 지난시점에서는 주입정 IW02, IW03, OW05와 일부 관정(OW12, OW13)을 제외하고는 모두 7이하였다(Fig. 5). 이전 연구에서 DO가 8.4 mg/L 인 조건에서 수소이온과 용존 산소에 의하여 중금속 침전물의 재용출이 일어났지만, DO가 1 mg/L 이하로 낮은 조건에서도 재용출이 일어나는지 추가적인 연구가 필요하다(Chou et al., 2018).



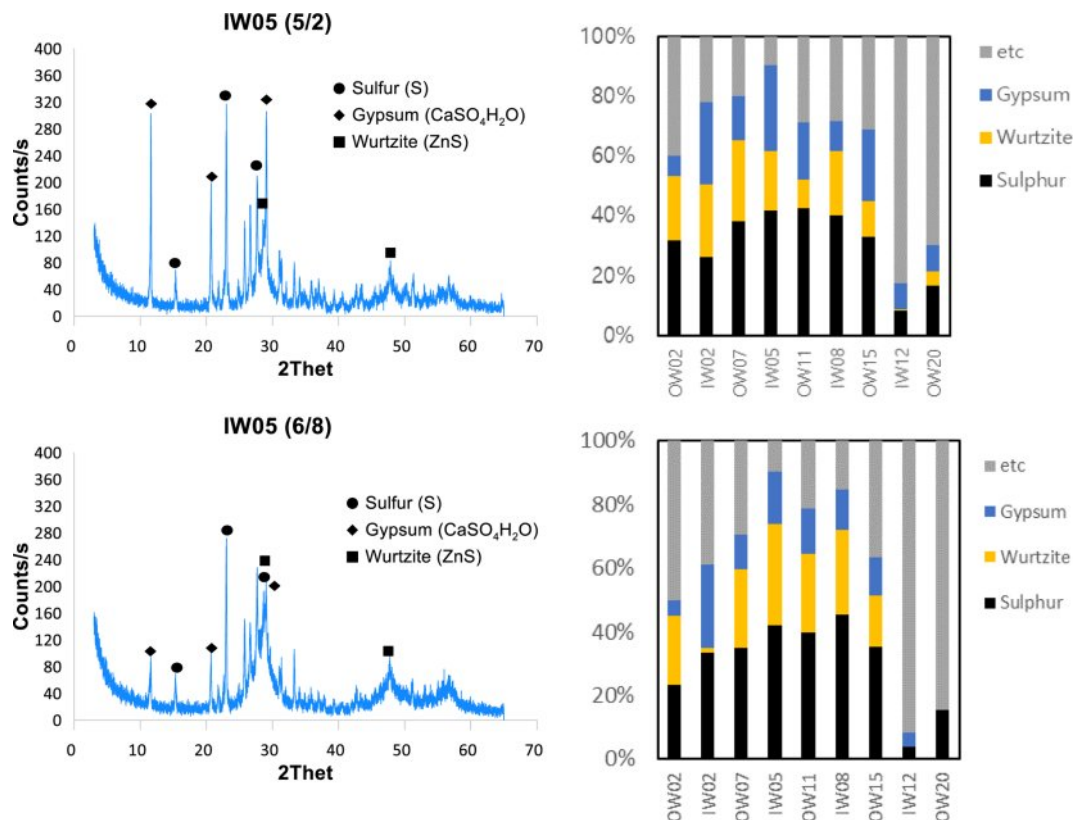


Fig. 7. XRD patterns of the precipitates from injection well IW05 (a) 5/2 (49 days) and (b) 6/8 (86 days).

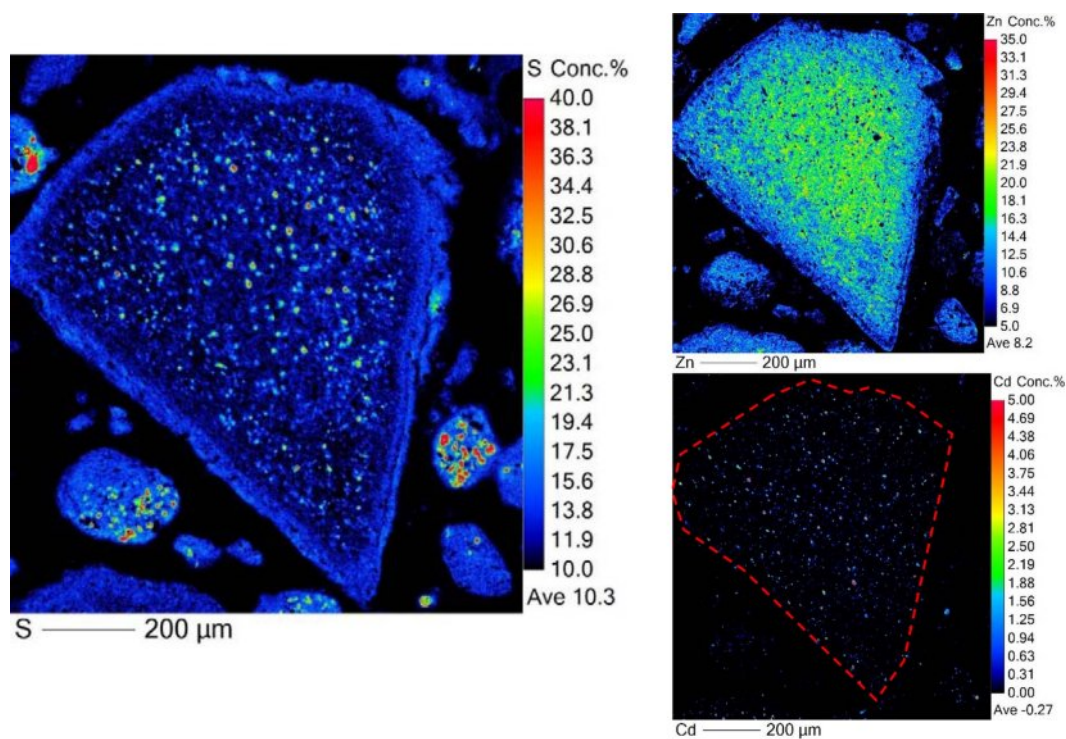


Fig. 8. FE-EPMA mapping of precipitates from injection well IW05.

### 3.2. 침전물 특성

CPS 주입으로 형성된 침전물의 성분을 조사하기 위해 5% CPS가 주입된 IW05 관정의 지하수 시료에서 침전물을 분리하여 XRD 분석을 실시했다(Fig. 7). CPS를 주입하고 각각 49일, 86일이 지난 5월 2일 시료와 6월 8일 시료에서 황(elemental sulfur ( $S^0$ )), 워자이트(wurtzite ( $ZnS$ )), 석고(gypsum ( $CaSO_4$ ))가 검출되었는데, 이는  $CaS_x$

로부터 해리된  $S_x^{2-}$ 가 Zn과 만나  $ZnS$ 를 형성하고, 나머지는 황 형태로 침전되거나  $SO_4^{2-}$ 로 산화된 후  $Ca^{2+}$ 와 반응하여 석고(gypsum ( $CaSO_4$ ))를 형성하는 것으로 해석된다. 또한, CPS를 주입하고 86일이 지난 시점까지도 워자이트가 검출되는 것으로 보아 이 침전물은 관정에서 안정적으로 존재하는 것으로 보인다.

반면, Cd는 XRD 분석에서 검출되지 않았는데, 이는

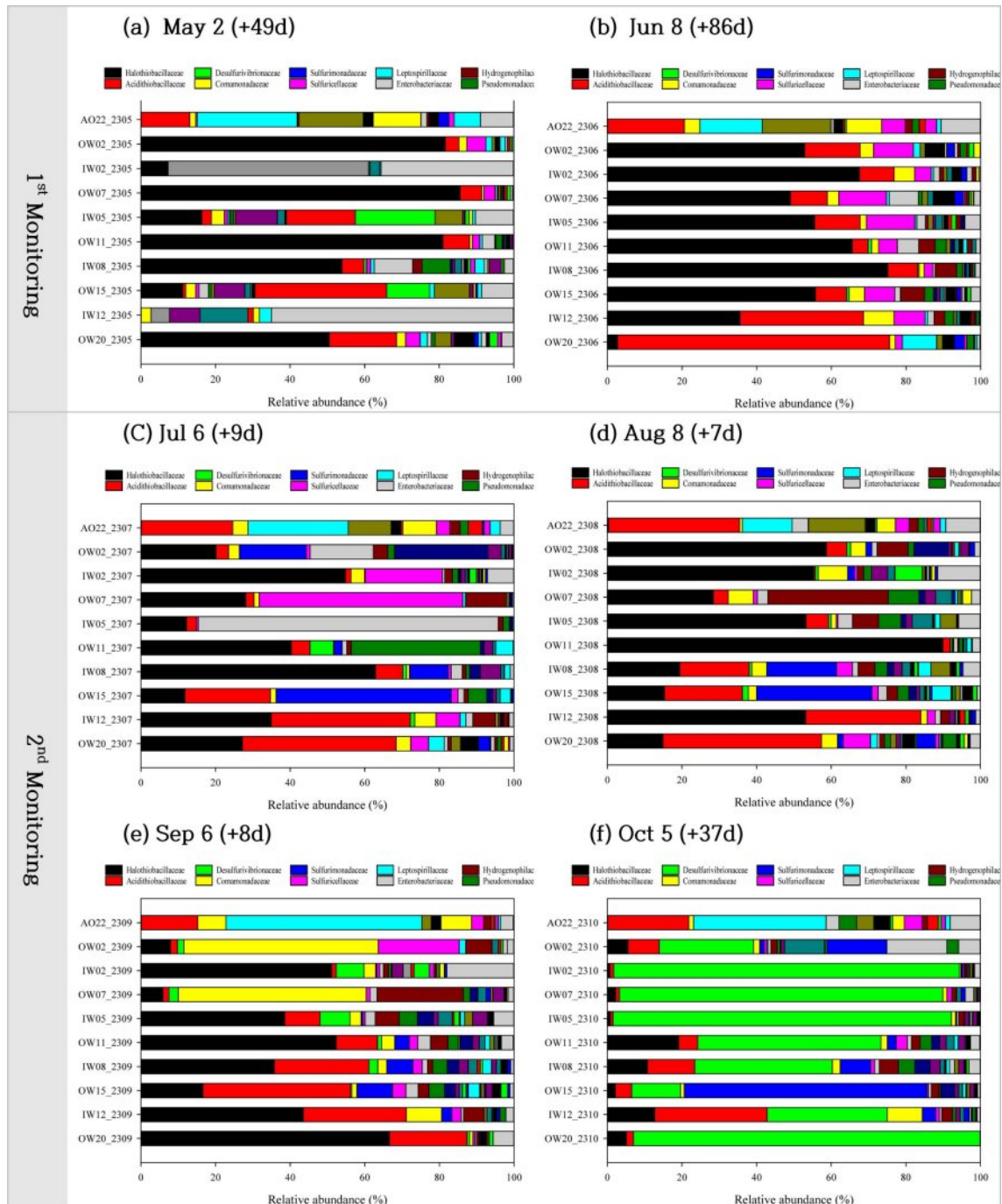


Fig. 9. Groundwater microbial community monitoring.

$Cd^{2+}$ 가 지하수 중 낮은 농도(IW05: 0.09 mg/L)로 존재했기 때문인 것으로 보인다. FE-EPMA 맵핑 분석 결과, 침전물 중 S와 Zn의 구성 비율은 약 20%인것에 비해 Cd가 차지하는 비율은 약 5% 이하로 매우 적었으나, Cd의 공간적 분포가 S의 분포와 유사한 위치에서 확인되어 CdS가 형성된 것으로 판단된다(Fig. 8).

### 3.2. 미생물 군집 특성

CPS 주입이 지하수 미생물 생태계에 주는 변화와 미생물 활동에 의한 중금속 침전물의 영향을 평가하기 위해 모니터링 기간동안 미생물 군집의 변화를 관찰하였다. CPS 주입으로부터 영향이 없을 것으로 판단되는 상류지역에 위치한 대조군인 AO22 관정에서는 pH가 낮음에도 모니터링 기간 동안 군집의 풍부도와 다양성이 높은 반면, 정화구역의 미생물 군집은 시간이 지남에 따라 황산화와 관련된 미생물로 군집구조가 단순화되는 것을 볼 수 있는데, 이는 CPS 주입이 주변 미생물 군집의 다양성에 변화를 주는 것으로 판단된다(Fig. 9). 또한, 5~8월까지 정화구역의 지하수 내에는 황 산화와 철 산화에 관여하는 *Halothiobacillaceae*와 *Acidithiobacillaceae* (Lopes et al., 2020)가 군집의 대부분을 차지하는 반면, 10월 5일 시료에서는 황산염환원균인 *Desulfovibrionaceae* (Zhang et al., 2017)의 비중이 급격히 늘어났는데, 이는 재이용수 주입 중단에 의한 영향으로 판단된다. CPS를 주입하지 않은 날에는 재이용수를 매일 주입한 것과 달리 10월 시료는 채수 전 약 6일 정도 재이용수를 주입하지 않았는데 이전 시료에 비해 황산염환원균의 비중이 크게 증가한 것으로 보아, 재이용수의 주입은 황산염환원균의 증가를 제약하는 것으로 보인다(Fig. 9(f)). 또한, 10월 시료는 CPS 주입으로부터 37일이 경과하였음에도 불구하고 Cd와 Zn의 제거율이 90% 이상이었는데(Fig. 6), 이는 황산염환원균인 *Desulfovibrionaceae*의 영향으로 CPS로부터 해리된 황화 이온이 산화되지 않고 중금속 양이온들과 결합하여 CdS나 ZnS로 침전 제거되는데 더 유리한 환경을 제공한 것으로 보인다(Zhao et al., 2021).

## 4. 결 론

본 연구에서는 고농도의 카드뮴(Cd)과 아연(Zn)으로 오염된 현장에서 환원제(CPS)를 이용한 중금속을 지중 정화 기술의 현장 적용성을 평가하기 위해 지하수에 CPS를 주입한 후 지하수 내 중금속 농도의 변화, 침전물의 화학적 조성 및 안정성, 그리고 미생물 생태의 변화를

종합적으로 모니터링하였다.

CPS 주입에 따른 지하수 내 카드뮴과 아연 이온의 제거율을 확인한 결과, CPS 주입 후 지하수 내 카드뮴과 아연은 주입정으로부터 하류 방향으로 7.5 m 떨어진 지점까지 약 70~99%의 제거율을 보였으며, 이러한 제거율은 제1차 모니터링 실험의 경우 약 20일, 제2차 모니터링 실험의 경우 약 37일이 경과한 후에도 유지되었다. 이러한 결과는 반복 주입된 CPS가 대수층에 잔류하여 지속적으로 유입되는 지하수 내 중금속 양이온과 꾸준히 침전 반응을 일으키는 것으로 해석되며, 단일 주입보다 반복 주입이 중금속 저감에 있어서 장기적으로 더 효과적인 방법임을 보여준다.

한편, 모니터링 기간 동안 전체적으로 낮은 용존 산소 농도(2.5 ppm 이하)가 관측되었는데, CPS 주입 후 반응하고 남은  $S_x^{2-}$ 가 산소를 소비하며 elemental sulfur ( $S^0$ )을 생성하기 때문인 것으로 사료되며, 주입정의 침전물 XRD 분석 결과 실제로 elemental sulfur ( $S^0$ )이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, XRD 및 FE-EPMA 분석 결과 시간이 경과된 침전물에서도 ZnS, 그리고 CdS가 검출된 것으로 보아 CPS와의 반응으로 형성된 중금속 침전물들은 안정적으로 존재하는 것으로 판단된다.

CPS 주입 후 미생물 군집의 변화도 관찰되었는데, 초기에는 황 산화 및 철 산화에 관여하는 미생물(*Halothiobacillaceae*, *Acidithiobacillaceae*)이 우세하였으나, 재이용수 유입이 중단된 후 황산염환원균(*Desulfovibrionaceae*)의 비중이 급격히 증가하였다. 이는 CPS 주입이 미생물 군집 구조에 변화를 유도하며, 특히 DO가 높은 재이용수의 유입이 없는 조건에서 황산염환원균이 활성화되어 CdS 및 ZnS와 같은 중금속 침전물 형성에 긍정적인 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상된다.

결론적으로, 카드뮴과 아연으로 오염된 지하수에 CPS를 주입하였을 때, 이들을 금속황화물의 형태로 효과적으로 침전시킬 수 있었으며, 오염수가 지속적으로 유입되는 경우 CPS의 주입 위치와 심도, 주입 빈도와 농도 및 주입량 등에 대해 최적화된 주입 전략에 따른 반복 주입을 통해 중금속 이온의 농도가 상승하는 것을 방지할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 주입 종료 후 산화 조건의 지하수가 유입되는 경우에도, 중금속 이온들과 반응하고 남은  $S_x^{2-}$ 가 용존 산소와 우선적으로 반응하여 황을 형성하면서 산소를 제거함으로써 금속황화물이 산소에 의한 산화로부터 안정할 수 있는 환경을 장기적으로 유지할 것으로 사료된다. 또한 재이용수를 주입하지 않았을 때, 황산염환원균이 금속황화물 침전에 기여할 것으로 판단



되나, 황산염환원 유전자(*dsrA*)의 발현과 침전물의 안정성과의 상관관계를 면밀하게 파악하기 위해서는 추가적인 연구가 요구된다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 “생지화학적 모니터링을 통한 중금속 오염 지하수 지중 고정화 기술 장기 안정성 평가(IP2023-010)” 과제의 재정적 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

## References

- Akpor, O.B., Ohiobor, G.O., and Olaolu, D.T., 2014, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation, *Adv. Biosci. Bioeng.*, **2**(4), 37-43.
- Ashley, P.M., Lottermoser, B.G., and Chubb, A.J., 2003, Environmental geochemistry of the Mt Perry copper mines area, SE Queensland, Australia, *Geochem.: Explor. Environ. Anal.*, **3**(4), 345-357.
- Bolyen, E., Rideout, J.R., Dillon, M.R., Bokulich, N.A., Abnet, C.C., Al-Ghalith, G.A., Alexander, H., Alm, E.J., Arumugam, M., Asnicar, F., Bai, Y., Bisanz, J.E., Bittinger, K., Brejnrod, A., Brislawn, C.J., Brown, C.T., Callahan, B.J., Caraballo-Rodriguez, A.M., Chase, J., Cope, E.K., Da Silva, R., Diener, C., Dorrestein, P.C., Douglas, G.M., Durall, D.M., Duvallet, C., Edwardson, C.F., Ernst, M., Estaki, M., Fouquier, J., Gauglitz, J.M., Gibson, D.L., Gonzalez, A., Gorlick, K., Guo, J., Hillmann, B., Holmes, S., Holste, H., Huttenhower, C., Huttley, G.A., Janssen, S., Jarmusch, A.K., Jiang, L., Kaehler, B.D., Kang, K.B., Keefe, C.R., Keim, P., Kelley, S.T., Knights, D., Koester, I., Kosciorek, T., Kreps, J., Langille, M.G.I., Lee, J., Ley, R., Liu, Y.-X., Loftfield, E., Lozupone, C., Maher, M., Marotz, C., Martin, B.D., McDonald, D., McIver, L.J., Melnik, A.V., Metcalf, J.L., Morgan, S.C., Morton, J.T., Naimey, A.T., Navas-Molina, J.A., Nothias, L.F., Orchanian, S.B., Pearson, T., Peoples, S.L., Petras, D., Preuss, M.L., Priesse, E., Rasmussen, L.B., Rivers, A., Robeson, M.S., Rosenthal, P., Segata, N., Shaffer, M., Shiffer, A., Sinha, R., Song, S.J., Spear, J.R., Swafford, A.D., Thompson, L.R., Torres, P.J., Trinh, P., Tripathi, A., Turnbaugh, P.J., Ul-Hasan, S., van der Hooft, J.J.J., Vargas, F., Vázquez-Baeza, Y., Vogtmann, E., von Hippel, M., Walters, W., Wan, Y., Wang, M., Warren, J., Weber, K.C., Williamson, C.H.D., Willis, A.D., Xu, Z.Z., Zaneveld, J.R., Zhang, Y., Zhu, Q., Knight, R., and Caporaso, J.G., 2019, Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using Qiime 2, *Nat. Biotechnol.*, **37**(8), 852-857.
- Callahan, B.J., McMurdie, P.J., Rosen, M.J., Han, A.W., Johnson, A.J.A., and Holmes, S.P., 2016, Dada2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data, *Nat. Methods*, **13**(7), 581-583.
- Chou, P.I., Ng, D.Q., Li, I.C., and Lin, Y.P., 2018, Effects of dissolved oxygen, pH, salinity and humic acid on the release of metal ions from PbS, CuS and ZnS during a simulated storm event, *Sci. Total Environ.*, **624**, 1401-1410.
- Chrysochoou, M., Ferreira, D.R., and Johnston, C.P., 2010, Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **179**(1-3), 650-657.
- Ding, L., Song, J., Huang, D., Lei, J., Li, X., and Sun, J., 2021, Simultaneous removal of nitrate and hexavalent chromium in groundwater using indigenous microorganisms enhanced by emulsified vegetable oil: Interactions and remediation threshold values, *J. Hazard. Mater.*, **406**, 124708.
- Go, H.W., Joo, J.C., Nam, K., Moon, H.S., Yoon, S.H., Lee, D.H., and Jang, S.Y., 2023, Feasibility evaluation for remediation of groundwater contaminated with heavy metal using calcium polysulfide in homogeneous media, *J. Soil Groundwater Environ.*, **28**(1), 1-14.
- Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., and Sengupta, B., 2011, Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *J. Environ. Manage.*, **92**(10), 2355-2388.
- Huang, C.Y., Cheng, P.C., Chang, J.H., Wan, Y.C., Hong, X.M., and Cheng, S.F., 2021, Feasibility of remediation lead, nickel, zinc, copper, and cadmium-contaminated groundwater by calcium sulfide, *Water*, **13**(16), 2266.
- Hudson-Edwards, K.A. and Edwards, S.J., 2005, Mineralogical controls on storage of As, Cu, Pb, and Zn at the abandoned Mathiatis massive sulphide mine, Cyprus, *Mineral. Mag.*, **69**(5), 695-706.
- Katoh, K., Misawa, K., Kuma, K., and Miyata, T., 2002, MAFFT: A novel method for rapid multiple sequence alignment based on fast Fourier transform, *Nucleic Acids Res.*, **30**(14), 3059-3066.
- Kikuchi, T. and Tanaka, S., 2012, Biological removal and recovery of toxic heavy metals in water environment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **42**(10), 1007-1057.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., and Han, W., 2019, A review on heavy metals contamination in soil: Effects, sources, and remediation techniques, *Soil Sediment Contam.: Int. J.*, **28**(4), 380-394.
- Lopes, A.R., Madureira, D., Diaz, A., Santos, S., Vila, M.C., and Nunes, O.C., 2020, Characterisation of bacterial communities from an active mining site and assessment of its potential metal solubilising activity, *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**(6), 104495.
- Ludwig, R.D., Su, C., Lee, T.R., Wilkin, R.T., Acree, S.D., Ross, R.R., and Keeley, A., 2007, In situ chemical reduction of Cr(VI) in groundwater using a combination of ferrous sulfate and sodium dithionite: A field investigation, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(15),

5299-5305.

Mpouras, T., Papassiopi, N., Lagkourdos, K., Mystrioti, C., and Dermatas, D., 2021, Evaluation of calcium polysulfide as a reducing agent for the restoration of a Cr(VI)-contaminated aquifer, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **106**, 435-440.

Mystrioti, C., Toli, A., Papassiopi, N., Dermatas, D., and Thimi, S., 2018, Chromium removal with environmentally friendly iron nanoparticles in a pilot scale study, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **101**, 705-710.

Najafi, A., Asjadi, F., and Safari, A.A., 2022, Effect of sulfide and hydroxide on the removal of heavy metal ions from hydro-metallurgical zinc effluent, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1-15.

NERT (Nevada Environmental Response Trust), 2018, In-situ chromium treatability study results report, Nevada Environmental Response Trust Site, Henderson, Nevada.

Parvin, F. and Tareq, S.M., 2021, Impact of landfill leachate contamination on surface and groundwater of Bangladesh: a systematic review and possible public health risks assessment, *Appl. Water Sci.*, **11**(6), 100.

Petersen, S.W., Hedquist, K.A., and Hanford, F., 2006, Treatability test report for calcium polysulfide in the 100-K Area, *US Department of Energy*.

Pohl, A., 2020, Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents, *Water Air Soil Pollut.*, **231**(10), 503.

Price, M.N., Dehal, P.S., and Arkin, A.P., 2010, FastTree 2: Approximately maximum-likelihood trees for large alignments, *PLoS One*, **5**(3), e9490.

Yoon, S., 2023, Remediation of cadmium and zinc in groundwa-

ter by calcium polysulfide: Precipitation mechanism, oxidation resistance, *Ph.D. thesis*, Seoul National University Graduate School, Seoul.

Yoon, S., Jeong, S., Moon, C., and Nam, K., 2024, Removal of cadmium and zinc by calcium polysulfide in acidic groundwater: Injection ratio and precipitation mechanism, *Chemosphere*, **364**, 143219.

Yang, Y., Wang, J., Xie, X., Xie, Z., Chen, M., and Zhong, F., 2024, Enhancing the bioreduction and interaction of arsenic and iron by thiosulfate in groundwater, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **274**, 116210.

Yang, X., Liu, P., Yao, M., Sun, H., Liu, R., Xie, J., and Zhao, Y., 2021, Mechanism and enhancement of Cr(VI) contaminated groundwater remediation by molasses, *Sci. Total Environ.*, **780**, 146580.

Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., and Guerrero, V.H., 2021, Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods, *Environ. Technol. Innov.*, **22**, 101504.

Zhang, P., He, Z., Van Nostrand, J.D., Qin, Y., Deng, Y., Wu, L., Tu, Q., Wang, J., Schadt, C.W., Fields, M.W., Hazen, T.C., Arkin, A.P., Stahl, D.A., and Zhou, J., 2017, Dynamic succession of groundwater sulfate-reducing communities during prolonged reduction of uranium in a contaminated aquifer, *Environ. Sci. Technol.*, **51**(7), 3609-3620.

Zhao, Q., Li, X., Xiao, S., Peng, W., and Fan, W., 2021, Integrated remediation of sulfate reducing bacteria and nano zero valent iron on cadmium contaminated sediments, *J. Hazard. Mater.*, **406**, 124680.