



Research Paper

# Transfer of Arsenic and Mercury from Stabilized Farmland Soil to Lettuce using Calcium Sulfate Fertilizer with Different Physical Properties as a Stabilizing Agent

Il-Ha Koh<sup>1</sup>, Yo Seb Kwon<sup>1,2</sup>, Min-Hyeon Lee<sup>1</sup>, Jung-Eun Kim<sup>1,3</sup>, So-Young Park<sup>1,3</sup>, Ju In Ko<sup>4</sup>, Won Hyun Ji<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>National Environment Lab. (NeLab), Seoul, 02841, Korea

<sup>2</sup>Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Sejong University, Seoul, 05006, Korea

<sup>3</sup>Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University, Asan, 31499, Korea

<sup>4</sup>Technology Research & Development Institute, Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation, Wonju, 26464, Korea

\*Corresponding author : greenidea@hoseo.edu

## ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 19 July 2023

Received in revised form 5 October 2023

Manuscript accepted 11 October 2023

Available online 30 October 2023

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2023.56.5.619>

## Research Highlights

- Calcium sulfate fertilizer can be used as a stabilizing agent for soils contaminated by As and Hg.
- The highest effect were identified in the soils when used with the solution, powder, and particulate-type agent in descending order.
- However, the solution-type agent was shown to negatively affect vegetation growth.

## ABSTRACT

In this study, we investigated the feasibility of calcium sulfate fertilizer as a stabilizing agent for As and Hg contaminated farmland soil and its stabilization characteristics in 3 different physical forms (particulate, powder, and solution) through a pot experiment including 34 days of lettuce growth. As and Hg contents of the lettuce grown in the stabilized soils were decreased by at least 70%. However the lettuce yield of the soil stabilized with the solution agent was decreased by 46% due to the overabundance of the nutrients from the solution agent. Thus, if a solution-type agent is planned for agricultural farmland soil stabilization, additional tests for optimal dosage are needed to preserve vegetation growth. In Hg fractionation, a lower concentration of elemental fractions and a higher concentration of residual/sulfide fractions were identified in the soils stabilized with the solution, powder, and particulate agents in descending order while there were no significant changes in As fractionation. Overall results suggest that calcium sulfate fertilizer can be used as a stabilizing agent, and a solution-type agent could be used when the operation of heavy machinery for the soil stabilization process is impossible.

**Keywords** : stabilization, calcium sulfate fertilizer, physical properties, arsenic, mercury

**Citation**: Koh, I.-H., Kwon, Y.S., Lee, M.-H., Kim, J.-E., Park, S.-Y., Ko, J.I., Ji, W.H. (2023) Transfer of Arsenic and Mercury from Stabilized Farmland Soil to Lettuce using Calcium Sulfate Fertilizer with Different Physical Properties as a Stabilizing Agent. *Korea Economic and Environmental Geology*, v.56, p.619-628, doi:10.9719/EEG.2023.56.5.619.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.  
pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2023 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

## 연구논문

# 안정화제로 사용된 황산칼슘비료의 물리적 형태에 따른 토양 비소 및 수은의 안정화와 식물체 전이특성

고일하<sup>1</sup> · 권요섭<sup>1,2</sup> · 이민현<sup>1</sup> · 김정은<sup>1,3</sup> · 박소영<sup>1,3</sup> · 고주인<sup>4</sup> · 지원현<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>환경기술정책연구원 (NeLab)

<sup>2</sup>세종대학교 에너지자원공학과

<sup>3</sup>호서대학교 일반대학원 에너지기후환경융합기술학과

<sup>4</sup>한국광해광업공단 기술연구원

\*책임저자 : greenidea@hoseo.edu

## 요약

본 연구에서는 토양 내 비소 및 수은의 안정화제로 황산칼슘비료의 적용 가능성을 검토하였다. 아울러 황산칼슘비료의 물리적 특성(입자상, 미분상, 용액상)에 따른 비소 및 수은의 안정화 특성을 상추 재배 포트실험으로 비교·검토하였다. 34일 간의 상추 재배를 통해 확인한 비소 및 수은의 전이감소 효과는 대체적으로 70% 이상인 것으로 나타나 안정화제로서의 적용성을 확인하였다. 다만, 용액상 안정화제 처리조건에서 성장한 상추의 생체량은 대조구의 46% 수준으로 가장 낮았는데, 이는 안정화제로부터 유래된 영양물질의 유효도가 극단적으로 높아 오히려 식물체 성장을 저해한 것으로 판단되었다. 토양 내 비소 및 수은의 분획특성 확인결과 수은에서만 존재형태의 변화가 크게 나타났다. 수은은 안정화 처리된 토양에서 원소수은의 감소와 잔류형/황화물 형태의 증가가 확인되었는데, 이러한 경향은 용액상 > 미분상 > 입자상의 순서로 나타났다. 본 연구를 통해 대형 교반장비의 진입이 어려운 농경지에서는 용액상 처리제의 살포만으로 안정화 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다. 다만, 높은 영양물질 유효도로 인해 염해토양의 특성을 보일 수 있으므로, 투여량 조절을 통해 농작물 피해를 사전 제어할 필요가 있다.

**주요어** : 안정화, 황산칼슘비료, 물리적 특성, 비소, 수은

## 1. 서론

현재 국내에서는 폐광산 지역의 오염 농경지에 대한 처리대책의 일환으로 주로 토양개량·복원공법을 적용하고 있다. 본 공법은 현장에 따라서 부지특이적인 차이는 있겠으나, 대체적으로 오염이 확인된 기존의 경작층 토양을 안정화제로 혼합처리하고 상부에 비오염 복토층 즉, 새로운 경작층을 조성하는 것이다(KOMIR, 2022; Kim et al., 2019). 오염관리 측면에서는 안정화 처리가 본 공법의 핵심이라고 할 수 있는데, 토양 내 오염물질의 이동성을 낮춰 식물체로의 전이를 감소시키는 것이 그 목적이다. 따라서 토양개량·복원은 오염물질의 토양 내 제거 또는 전함량 저감이 아닌 이동성 저감을 통해 환경학적 위해정도를 낮추는 공법이라 할 수 있다(Tack and Bardos, 2020).

안정화제는 오염물질의 지중 거동특성에 맞춰서 다양한 물질이 연구되고 있거나 현장에 적용되고 있다. 자연계에서 아비산( $H_3AsO_3^0$ ,  $H_2AsO_3^-$ )이나 비산( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ )과 같이 음이온으로 존재하는 비소(arsenic; As)

의 제이기작은 철(iron; Fe) 흡착이나 칼슘(calcium; Ca) 공침이 많이 알려져 있다(Cundy et al., 2008; Kumpiene et al., 2008; Moon et al., 2004; Zhu et al., 2014). 이는 곧 비소오염 부지의 안정화를 위해 철이나 칼슘이 함유된 안정화제를 우선적으로 고려해야 함을 의미한다. 이에 석회물질이나 철이 함유된 제철공정의 부산물과 광산 배수처리 슬러지의 적용성이 검토된 바 있다(Kim et al., 2014; Ko et al., 2015; Moon et al., 2015; He et al., 2017). 카드뮴(cadmium; Cd)이나 납(lead; Pb)과 같은 양이온 중 금속 대상으로는 착화물 형성이나 침전을 통한 이동성 저감을 위해 유기퇴비나 석회물질을 사용하고 있다(Huang et al., 2016; Lim et al., 2015; Pierzynski et al., 1994). 아울러 근래에는 탄소고정과 함께 토양의 생산성 증대의 목적으로 연구되고 있는 바이오차(biochar)의 무기원소 안정화 효과를 확인한 바 있다(Bessley et al., 2014; Enaime et al., 2020; Fellet et al., 2011; Kumar et al., 2022). 수은(mercury; Hg)은 원소수은(elemental Hg)의 형태로 금의 회수를 위해 아말감공정(amalgamation)을 사용한 광산지역에서 주로 확인되는 오염물질이다(Jung et al., 2009).

황(sulfur; S)과 결합하여 안정한 형태의 화합물(HgS)을 구성하는 만큼 안정화제로 황화물을 우선적으로 고려할 필요가 있는 것으로 보고 있다(Jung et al., 2009; Piao and Bishop, 2006; Xu et al., 2015).

현장에서 사용할 안정화제가 선정되면 어떠한 방식으로 오염토양에 주입해야 하는지에 대한 고민이 필요하다. 국내의 농경지 토양개량·복원사업에서는 일반적으로 농용 교반장치를 이용해 입자상의 안정화제를 토양과 균질하게 혼합하여 주입하는 방식을 이용한다. 즉, 기존의 토양개량·복원사업은 관련 중장비의 접근성 및 작업효율을 확보한 사업부지(농경지)를 주요 대상으로 하였다. 이러한 농경지는 벼, 옥수수과 같은 단년생 농작물을 재배하는 곳으로 경작자와의 협의를 통해 수확시점 이후의 제한된 기한에도 일시적 점용이 가능하다. 다만, 대형 중장비에 의한 안정화제의 부설/교반 및 혼합은 과수원이나 비닐하우스 등과 같은 다년생 작물재배지와 구조물이 있는 지상물 존치 농경지에서는 작업공간이나 작업효율 확보가 어렵다는 문제점을 가진다. 따라서 농경지 대상의 토양개량·복원사업에서 작물 재배특성에 기반한 공정개발이 필요하다.

본 연구에서는 비소와 수은으로 오염된 농경지 토양을 대상으로 칼슘과 황을 함유한 황산칼슘비료의 적용성을 실내 포트실험을 통해 검토하였다. 아울러 황산칼슘비료의 물리적 특성을 달리하였을 때 나타나는 안정화 효과를 비교하였다. 근본적으로는 용액상태의 안정화제 적용성을 파악하고자 하였다. 기존의 연구는 주로 고체상태의 안정화제를 대상으로 하였다. 안정화제의 기본적인 화학적 특성은 동일하지만 물리적 특성을 달리하였을 때 나타나는 안정화 효과 차이에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 용액상태의 안정화제는 오염부지 외부에서 펌프작업을 통해 부지 내부에서 단순 살포가 가능하다. 따라서 부지 내 별도의 중장비 활동에 대한 제약을 상대적으로 덜 받는다. 이에 본 연구에서는 용액상태의 안정화제를 토양 상부에 살포했을 때와 기존의 고체상태(입자상, 미분상) 안정화제를 토양과 교반·혼합했을 때 나타나는 안정화 효과가 어떤 차이를 보이는지 확인하고자 하였다.

## 2. 실험 방법 및 내용

본 연구에서는 광산지역 오염 농경지(밭) 토양개량·복원과정 중 안정화 처리를 모사한 포트실험을 실시하였다. 입자상(particulate-type), 미분상(powder-type), 용액상(solution-type) 등 안정화제의 물리적 특성을 달리하여 적용했을 때 나타나는 오염물질 식물체 전이감소 효과와 토양 내 존재형태 변화를 확인하였다. 이를 위해 실제 농경지 토양을 채취하고, 포트를 설치하여 상추재배 실험을 진행하였다.

### 2.1. 실험대상 토양채취

실험 대상 토양확보를 위한 사전 조사를 위해 충남 천안시에 위치한 폐금속광산 지역 내 임의의 후보지(밭)를 선정하였다. 농경지 내 5개 지점에서 채취한 표토를 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)으로 분석한 pH 및 무기원소 평균농도는 Table 1에 나타난 바와 같다. 표에서 볼 수 있듯이 대상 농경지 토양에서는 국내 토양환경보전법의 토양오염우려기준을 초과하는 비소와 수은이 확인되었다. 특히, 수은으로 인한 오염은 본 광산지역에서 과거 아말감법(amalgamation)에 의한 금·은의 추출공정이 있었음을 의미한다(Jung et al., 2009).

Table 1과 같이 대상 농경지의 비소 및 수은의 오염농도 수준을 사전에 확인한 후 특정지점에서 포트실험용 토양을 추가 채취하였다. 사전 조사지점을 중심으로 하여 지표로부터 30 cm 이내 심도의 표토를 대상으로 하였다. 채취한 토양을 실험실에 입고한 후 우선 10 mm 체질작업을 한 뒤, 3일간 자연건조를 하였다. 이후 자연건조된 토양을 대상으로 추가적으로 2 mm 체질작업을 하여 해당 입자크기 미만의 토양을 포트실험용으로 하였다.

### 2.2. 포트설치

#### 2.2.1. 안정화제 선정 및 물리적 특성변형

무기원소의 오염이 확인된 농경지 토양의 안정화를 위해 앞서 언급한 바와 같이 황산칼슘비료를 안정화제로 선정하였다. 본 비료는 남해화학(주)의 생산제품으로 제품명은 ‘칼슘유황비료’이었다. 제조사 제공정보를 기준으

**Table 1.** The pH and concentrations of inorganic contaminants in the farmland where the studied soil sampled from

	pH (-)	Conc. of inorganic elements (mg/kg)					
		As	Cd	Hg	Ni	Pb	
Standard <sup>(1)</sup>	Worrisome	-	25	4	4	100	200
	Countermeasure	-	75	12	12	300	400
Farmland Soil	7.1±0.1	1,061.00±569.57	N.D <sup>(2)</sup>	4.73±3.35	14.98±1.00	87.50±40.51	

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

(2) Not Determined

로 한 칼슘과 황산( $\text{SO}_3$ )의 함량은 각각 30%, 40%이었으며, As-Ca 및 HgS 침전으로 토양 내 비소와 수은을 안정화시켜 식물체로의 전이를 감소시킬 수 있을 것으로 예상되었다(Bothe and Brown, 1999; Moon et al., 2004; Saniewaska and Beldowska, 2017; Zhu et al., 2014).

앞서 언급했듯이 안정화제의 물리적 특성을 달리하기 위해 황산칼슘비료 제품을 입자상, 미분상, 용액상으로 구분하여 제조하였다. 우선 입자상은 원제품 상태 그대로 5 mm 이하의 비료입자를 대상으로 어떠한 물리적 변형을 하지 않은 것이었다. 미분상은 입자상의 비료를 로드밀을 이용하여 160 rpm에서 1시간 동안 분쇄하여 제조한 것으로 0.15 mm 미만의 입자크기를 가진 것이었다. 용액상은 미분상의 비료 20 g을 증류수 200 mL에 넣고 100°C로 설정된 핫플레이트(hot plate)에 마그네틱바를 이용해 한 시간 동안 교반한 것이었다.

### 2.2.2. 포트설치

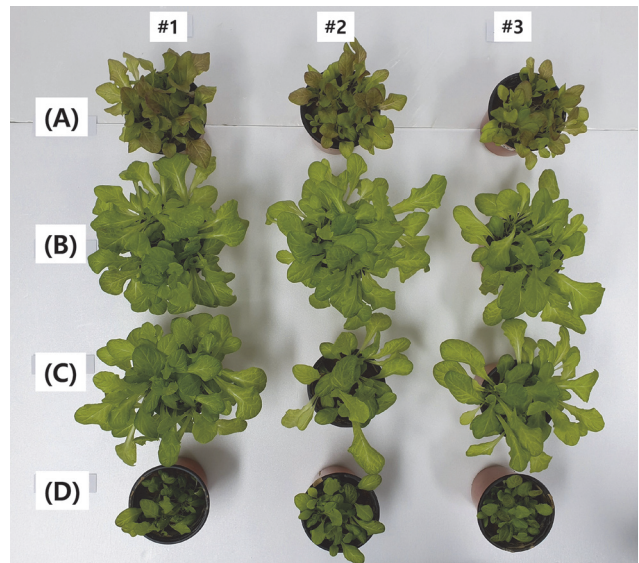
실험에 사용한 포트는 지름 9 cm, 높이 9 cm의 소형 크기로 내부에 400 g의 토양을 안정화제와 혼합하여 적재하였다. 안정화제의 무게는 토양 무게 대비 5% 수준인 20 g 이었다. 다만, 용액상의 안정화제는 혼합방식이 아닌 지표면에 살포하는 방식으로 주입하였다. 실제 현장에서는 입자상과 미분상의 안정화제를 지표에 부설한 후 교반장치를 통해 혼합하지만, 용액상의 안정화제는 지표에 살포하는 방식일 것으로 예상했기 때문이었다. 실험에서는 비료의 상대적으로 낮은 용해특성으로 인해 충분히 현탁액 상태에서 토양에 주입하기 위해 용액이 담긴 밀폐용기를 여러 번 흔든 후 살포하였다.

포트는 안정화제가 투여되지 않은 대조군(control)을 포함해 각 조건별 3반복으로 총 12개가 배치되었다. 포트 토양적재 직후 증류수를 가해 오염물질과 안정화제 사이에 사전 반응을 유도하였다. 본 시점으로부터 6일 경과 후 직파 방식으로 농작물을 파종하였다. 선정된 농작물은 상추(적치마)로 포트당 40여개 전후의 씨앗을 투여한 후 이를 기존에 적재된 토양으로 0.5 cm 두께가 되도록 덮었다. 이후 관행살수 방식으로 증류수를 공급하였고, 이외의 영양분은 공급되지 않았다. 상추 재배는 실내에서 진행됐으며, 수은의 휘발가능성을 최대한 억제하기 위해 실내 온도를 25°C 이내로 유지하였다.

## 2.3. 컬럼 시료의 채취 및 분석

### 2.3.1. 시료채취

포트실험 중 분석대상 검체는 토양 및 식물체(상추)였다. 우선 포트실험 전 실험대상 건조토양을, 이후 상추재



**Fig. 1.** The photograph of the lettuce at the end of cultivation ((A) control; (B) amended with the particulate-type agent; (C) amended with the powder-type agent; (D) amended with the solution-type agent, triplicate pots per treatment).

배 종료시점에서 상추와 포트 내 토양을 채취하여 분석용 시료로 하였다. 상추재배는 상추 파종 후 34일 경과 시점에서 종료되었다(Fig. 1). 시료로서의 상추는 가식부인 지상부를 분석대상으로 하여 채취하였다, 채취 직후 무게를 측정하여 각 처리조건별 생체량을 비교하였다.

### 2.3.2. 시료분석

우선 포트 적재용 건조토양을 대상으로 실험토양의 특성을 파악하기 위해 토성과 pH, 비소 및 양이온 중금속 4개 항목(Cd, Hg, Ni, Pb)의 농도를 토양 및 식물체분석법(NIAST, 2000)과 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)에 따라 분석하였다. 재배종료 후 채취한 상추의 비소 및 수은 함량분석을 위해 식품공전(MFDS, 2022)에 따른 전처리를 수행하였다.

포트내부의 잔류토양에 대해서는 안정화제 처리에 따른 비소와 수은의 분획특성(존재형태) 변화를 파악하였다. 해당 항목에 적절한 5단계 토양연속추출법을 적용하였는데, 비소는 Wenzel et al.(2001), 수은은 Lechler et al.(1997)의 전처리 방식을 준용하였다(Table 2, Table 3). 본 분석법에 따른 존재형태는 비소의 경우 ①비특이적 흡착(non-specifically sorbed), ②특이적 흡착(specifically sorbed), ③비결정질 철산화물(amorphous Fe oxides), ④결정질 철산화물(crystallized Fe oxides), ⑤잔류형(residual)이며, 수은은 ①원소수은(elemental), ②교환가능형

**Table 2.** Sequential extraction procedure for As in soils

Step	Phase	Extraction condition	Note
1	Non-specifically sorbed	0.05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4 h shaking, 20°C	
2	Specifically sorbed	0.05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 16 h shaking, 20°C	
3	Amorphous hydrous oxides of Fe & Al	0.2 M NH <sub>4</sub> -oxalate buffer, pH 3.25, 4 h shaking in the dark, 20°C	ICP-OES (Wenzel et al., 2001)
4	Crystallized hydrous oxides of Fe & Al	0.2 M NH <sub>4</sub> -oxalate buffer + 0.1 M ascorbic acid, pH 3.25, 30 min in a water basin, 96±3°C in the light	
5	Residual	Aqua regia	ICP-OES (NIER, 2022)

**Table 3.** Sequential extraction procedure for Hg in soils (Lechler et al., 1997)

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

(exchangeable), ③강한 결합형(strongly bounded), ④유기물 결합형(organic), ⑤잔류형 및 황화물(residual & HgS)이다. Lechler et al.(1997)에 따르면 유기물 결합형 수은은 유기물에 결합된 형태(Hg associated with organic matter)로 생태독성이 높은 유기수은, 즉 메틸수은(methyl Hg; [CH<sub>3</sub>Hg]<sup>+</sup>)을 의미하지는 않는다.

전처리가 완료된 상추의 무기원소 농도정량과 토양 비소의 존재형태별 농도정량은 inductively coupled plasma optical emission spectroscopy(ICP-OES; model 8300, Perkin-Elmer Inc., US)를 이용하였다. 토양 수은의 존재형태는 Table 3에 나타난 바와 같이 각 단계에 따라 Direct Mercury Analyzer(model DMA-80, MILESTONE, US)와 atomic absorption spectroscopy(AAS; model iCE 3000, Thermo SCIENTIFIC, US)를 이용하여 그 농도를 정량하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 실험대상 토양특성

Table 4는 포트실험에 사용된 토양의 비소 및 양이온 중금속 4개 항목의 농도와 pH를 나타낸 것이다. 대상 토양의 토성은 모래 67%, 미사 17%, 점토 16%의 사양토(sandy loam)로 확인되었다.

표에서 볼 수 있듯이 대상 토양의 pH는 중성에 가까운 6.9를, 비소와 수은의 농도는 각각 592 mg/kg, 2.23 mg/kg이었다. 이는 앞선 Table 1에 나타난 포트실험용 토양을 채취한 해당 농경지의 사전조사 농도범위에 포함되며, 저농도대에 위치한 것이었다. 다만, 토양오염우려기준을 초과한 비소와는 다르게, 수은은 우려기준(Hg 4 mg/kg)의 60% 수준이었다.

**Table 4.** The pH and concentrations of inorganic contaminants in the studied soil

	pH (-)	Conc. of inorganic elements (mg/kg)				
		As	Cd	Hg	Ni	Pb
Standard <sup>(1)</sup>	Worrisome	25	4	4	100	200
	Countermeasure	75	12	12	300	400
Studied Soil	6.9	591.99	N.D. <sup>(2)</sup>	2.23	11.69	74.1

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

(2) Not Detected

포트실험용 토양의 수은 농도가 토양오염우려기준 대비 상대적으로 낮게 나타났으나 비소와 함께 본 연구의 중점 검토대상 항목으로 선정하였다. 이는 실험대상 토양의 농도가 채취대상 농경지의 수은 농도범위에 존재하는 것이었고, 농경지 평균 농도가 우려기준을 초과하였기 때문이었다. 즉, 포트실험을 통해 확인되는 수은의 거동이 해당 농경지 전체 수은의 거동을 충분히 대표한다고 판단했기 때문이었다.

### 3.2. 포트실험

#### 3.2.1. 상추 성장현황

앞선 Fig. 1에 상추재배 종료시점의 성장현황을 사진으로 나타내었다. 다음의 Fig. 2는 이의 무게를 나타낸 것이다. 두 그림에서 볼 수 있듯이 대조구를 포함한 안정화제 처리조건별 상추의 성장정도는 입자상(12.53 g) > 미분상(9.19 g) > 대조구(4.35 g) > 용액상(2.34 g)으로 나타났다. 안정화제의 물리적 형태를 기준으로 비교하면 입자상으로 투여했을 때 가장 높았고, 용액상일 때 그 성장정도가 가장 낮은 것으로 확인되었다. 입자상과 미분상 처리조건에서 나타난 대조구 대비 높은 생체량은 비료효과로 인한 긍정적 효과로 해석할 수 있다. 포트 잔류토양의 평균 pH는 대조구 7.0이며, 이외 안정화 처리 조건에서 황산의 영향으로 다소 감소한 6.4 ~ 6.5를 나타내었다. 상추는 토양 pH 6.6 ~ 7.2가 가장 알맞은 생육 조건이며, 5.5 ~ 8.0의 범위에서도 잘 적응한다(Lee, 2013). 따라서 본 실험결과 나타난 안정화제 처리에 따른 토양 pH 변화는 상추의 성장에 영향을 미치는 인자는 아닌 것으로 판단되었다.

입자상태의 안정화제, 즉 황산칼슘비료를 어떠한 물리적 변형 없이 원상태 그대로 혼합처리한 토양에서 성장한 상추의 생체량은 12.53 g으로 용액상 처리조건(2.34 g)에

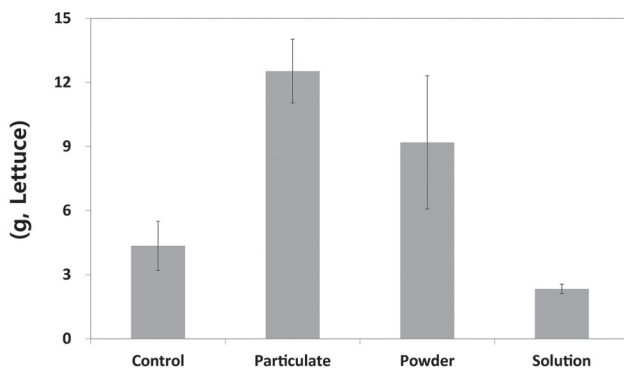


Fig. 2. The average biomass of aerial parts of lettuce grown in stabilized soils using the stabilizing agent with different physical properties.

비해 5배 높은 것으로 확인되었다. 미분상 처리조건(9.19 g) 역시 용액상 처리조건에 비해 4배 높은 결과를 보였다. 따라서 식물체 성장관점에서 비료로 활용될 수 있는 안정화제의 형태는 고체상을 우선적으로 선정할 필요가 있는 것으로 판단된다. 아울러 토양 무게비 대비 5% 수준으로 처리될 경우 입자상의 물리적 특성을 갖는 안정화제가 미분상이나 용액상 대비 식물체 성장을 높이는 것으로 판단된다. 입자상태의 제제는 동일 무게의 미분상에 비해 비표면적이 상대적으로 낮다. 따라서 수분에 용탈될 수 있는 영양물질의 양 역시 상대적으로 낮아 적정 수준의 영양물질이 공급되었을 것이다.

영양물질이라도 토양 내 농도가 높으면 염류가 집적되어 식물체 생육에 악영향을 주는 염해토양의 원인물질로 작용할 수 있다(Brady and Weil, 2014). 따라서 씨앗 파종으로 시작한 본 포트실험 특성상 입자상 안정화제 처리조건에서 영양물질에 의한 스트레스의 정도가 가장 낮아 상추의 성장정도가 가장 높았던 것으로 판단된다. 이는 영양물질의 유효도가 높은 용액상의 안정화제 처리조건에서 상추의 성장정도가 가장 낮았던 것에서도 확인이 가능하다. 따라서 안정화 처리대상 현장의 상황에 따라서 용액상태의 안정화제 처리가 계획된 경우 오염물질에 대한 효과검증과 함께 농작물의 스트레스 영향을 면밀히 검토할 필요가 있을 것이다.

#### 3.2.2. 상추 내 비소 및 수은의 함량

Fig. 3은 상추의 비소 및 수은 함량을 나타낸 것이다. 토양으로부터 유래된 비소와 수은은 안정화제를 처리한 조건에서 대조구 대비 낮은 농도를 보였다. 이는 토양 내 비소 및 수은의 안정화로 인해 식물체로의 전이량이 감소했음을 나타낸 것이다. 따라서 토양 내 비소나 수은의 이동성 저감을 위한 안정화제로서 황산칼슘비료의 적용성은 충분한 것으로 판단된다. 이러한 안정화는 앞서 언급한 바와 같이 국내외 다수의 연구에서 확인된 As-Ca 및 황화물 침전의 영향이 있었던 것으로 판단된다(Bothe and Brown, 1999; Kumpiene et al., 2008; Lee and Jeon, 2010; Moon et al., 2004; Saniewaska and Beldowska, 2017). 토양 내 비소 즉, 식물체로의 이동성을 갖는 토양수분 내 비소 이온은 비료로부터 용탈된 칼슘이온과 반응하여 불용성의  $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 이나  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 로 침전되었을 것이다(Zhu et al, 2014). 다만, 발 토양을 모사한 본 실험을 특성을 볼 때 그 침전의 형태는 산화된 형태인  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 가 우세했을 것으로 판단된다. 수은의 경우 토양 내 원소수은의 감소에 따른 잔류형/HgS 형태의 수은 증가가 그 원인으로 보여지는데 3.2.3절에서 다시 언급할 것이다.

용액상 안정화제 처리조건인 토양에서 성장한 상추의

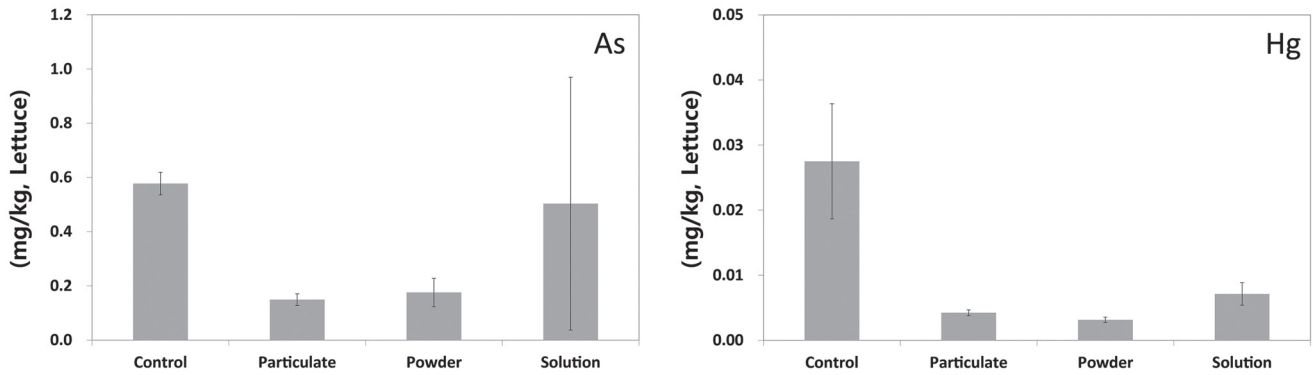


Fig. 3. As and Hg contents of the lettuce grown in the stabilized soils using the stabilizing agent with different physical properties.

비소농도는 평균 0.50 mg/kg으로 대조구의 0.58 mg/kg에 비해 약간 낮은 수준이었다. 이는 3배 전후의 전이농도 감소를 보인 다른 처리조건(입자상, 미분상)과는 확연한 차이를 나타낸 것이다. 용액상 처리조건에서 보인 고농도 결과는 3개 포트 중 첫 번째 포트(#1)에서 나타난 고농도의 이상 수치(1.16 mg/kg)에 기인한 것이었다. 따라서 해당 포트를 제외한 나머지 2개의 포트 분석결과만을 본다면 평균 0.18 mg/kg으로 다른 처리조건의 비소농도 (0.15 mg/kg ~ 0.18 mg/kg)와 유사하며, 70% 이상의 전이감소 효과를 보인 것으로 볼 수 있다. 이외 수은의 경우 안정화 처리 시 각 포트별 큰 농도차이 없이 평균 75% ~ 89%의 전이감소 효과가 나타났음을 확인하였다.

안정화제로 사용한 황산칼슘비료의 물리적 특성에 따른 상추 내 비소 및 수은의 농도는 용액상 처리조건에서 상대적으로 높게 나타났다. 용액상태의 안정화제는 공극을 타고 토양환경 내부로 쉽게 확산할 수 있다. 따라서 다른 조건에 비해서 보다 균질한 안정화 효과를 노릴 수 있을 것으로 판단되었으나, 식물체 내 농도로는 이에 반대되는 결과가 도출되었다. 이는 식물체의 성장정도와 관련이 있는 것으로 보인다. 상추의 수은 총량은 입자상,

미분상, 용액상 처리조건 각각 0.05  $\mu\text{g}$ , 0.03  $\mu\text{g}$ , 0.02  $\mu\text{g}$ 으로 나타났다. 즉, 용액상 처리조건 상추에 전이된 수은의 총량은 낮아도 앞선 Fig. 1과 Fig. 2에서 확인했듯이 생체량이 타 처리조건 대비 74% 이상 낮아서 수은 농도가 높게 나타난 것으로 판단된다.

### 3.2.3. 포트 잔류토양 내 비소 및 수은의 존재형태

Fig. 4와 Fig. 5는 상추 채취시점의 포트 내 잔류토양을 채취하여 분석한 비소와 수은의 존재형태를 나타낸 것이다. 대조구를 포함한 각 처리조건별 두 번째 포트(#2)의 토양을 분석대상으로 하였다.

잔류토양 내 비소는 As-Ca 결합에 따른 안정화 효과로 인해 특이적 흡착형태(specifically sorbed) 또는 잔류형(residual)의 증가가 예상되었다. 그러나 분석결과 나타난 각 존재형태의 농도는 Fig. 4에 나타났듯이 안정화 처리에 따른 뚜렷한 변화를 확인할 수 없었다. 이 같은 결과는 실제 토양 내 비소와 칼슘 사이의 결합력보다 연속추출 분석 시 사용한 개별 단계 추출용액의 추출력이 더 높았던 것이 그 원인일 것이다. 따라서 비소의 존재형태 분석결과를 통한 황산칼슘비료의 안정화 효과검토는 어

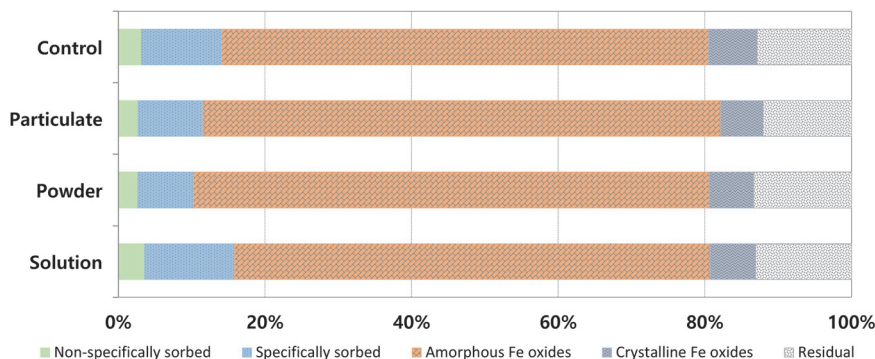


Fig. 4. As fractionation in the stabilized soils using the stabilizing agent with different physical properties.

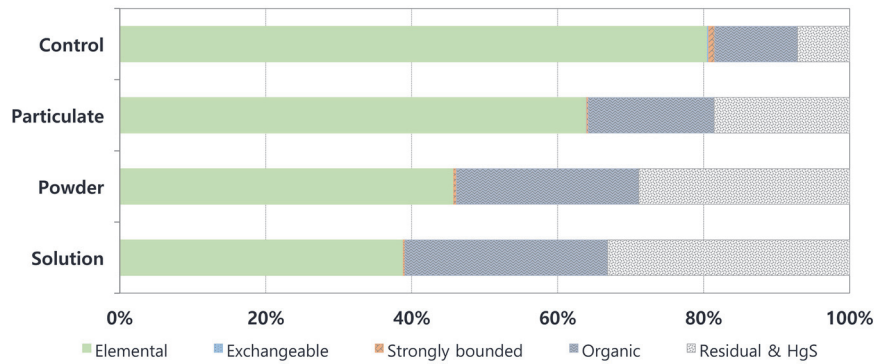


Fig. 5. Hg fractionation in the stabilized soils using the stabilizing agent with different physical properties.

려운 것으로 판단된다.

수은의 경우 비소와 달리 안정화 처리에 따른 토양 내 존재형태의 뚜렷한 변화가 확인되었는데, 원소수은(elemental)의 감소와 유기물 결합형(organic) 및 잔류형/황화물(residual & HgS)의 증가가 나타났다. 이러한 원소수은의 감소특성은 광산배수처리 슬러지를 안정화제로 한 Koh et al.(2020)의 연구에서도 확인된 바 있다. 교환가능형(exchangeable)이나 강한 결합형(strongly bounded)은 대조구를 포함한 모든 조건에서 불검출되었거나 전체 농도의 1% 미만 수준으로 존재하였다. 대조구 토양 내 수은 농도의 80%가 원소수은으로 나타난 것은 본 폐광산지역에서 과거 금 추출을 위한 아말감법 사용이 있었음을 의미하는 것이다. 원소수은은 휘발성이 높아 호흡을 통해 인체로 유입되어 신경계통이나 신장 장애를 일으킨다(Park and Zheng, 2012). 이러한 원소수은은 안정화 처리 시 39% ~ 64% 수준으로 감소하였는데, 특히 용액상(39%)이나 미분상(46%)과 같이 안정화제의 유효도나 비표면적이 높을수록 그 존재비율이 낮았다. 원소수은의 존재비율이 낮아지는 만큼 상대적으로 이동성이 가장 낮은 두 종류의 형태인 유기물 결합형(organic)과 잔류형/황화물(residual & HgS)의 분포비율이 2배 이상 증가하였는데, 안정화 효과측면에서 긍정적인 결과로 볼 수 있다. 특히, 잔류형/황화물의 증가폭이 가장 높았는데, 대조구 대비 3배 ~ 5배의 증가수준으로, 용액상 > 미분상 > 입자상의 순서로 그 효과가 높았다. 원소수은은 황화이온이 존재하는 경우 가장 안정한 형태, 즉 비반응성 중 형태인 HgS로 산화하여 침전한다(Kabata-Pendias, 2011; Clifford et al., 2010). 또한 비결정질 형태의 산화물/수산화물로 존재하는 철, 망간(Mn), 알루미늄(Al) 등에 의한 흡착이 수은의 이동성을 제어할 수 있다(Xu et al., 2015). 따라서 황산칼슘비료의 황이 황화 이온이 아닌 황산 이온의 형태일 가능성이 높음을 고려하면, 안정화 토양 내 잔류형/황화물 형태의 수은은 비료 내 미량의 황화물과

무기원소(철, 망간, 알루미늄 등)의 영향을 받았을 가능성이 있다.

앞선 상추의 비소 및 수은 농도로 본 황산칼슘비료의 안정화제로서의 효과는 비소 항목에 한 해 일부 고농도의 이상치를 나타낸 포트를 제외하면 입자상, 미분상, 용액상 모두 유사한 결과를 얻었다. 토양 내 수은의 존재형태 변화로 봤을 때 비교적 토양 내 안정화제 물질의 용탈 및 확산이 용이한 형태일 때 그 안정화 효과가 높은 것으로 나타났다. 다만, 이러한 효과가 가장 높았던 용액상 형태는 앞서 검토했듯이 안정화 물질의 용탈정도가 높고, 이로 인한 식물체 생육 약영향으로 작물 성장이 낮았다. 따라서 용액상과 같이 유효도가 높은 안정화제를 현장에 적용하고자 하는 경우엔 사전 검토단계에서 오염물질 안정화 효과와 식물체 성장 사이의 타협점을 찾는 것 또한 중요한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 비소와 수은으로 오염된 농경지 토양을 대상으로 안정화제로서 황산칼슘비료의 적용성과 함께 안정화제의 물리적 특성(입자상, 미분상, 용액상)을 다르게 했을 때 나타나는 안정화 특성을 실내 포트실험으로 확인하였다.

씨앗 파종 후 34일 경과시점에 채취한 상추의 비소 및 수은 함량은 고농도의 비소 이상치가 확인된 1개 포트를 제외하면 안정화 처리 시 70% 이상의 전이감소 효과를 보였다. 안정화제의 물리적 특성에 따른 토양 내 비소 및 수은의 존재형태 변화는 수은에서만 유의한 결과가 확인되었다. 광산지역 아말감공정의 증거로 볼 수 있는 원소수은의 감소(39% 이상), 상대적으로 결합력이 높은 형태(유기물 결합형, 잔류형/황화물)의 2배 이상 증가로 나타났다. 이러한 경향은 용액상 > 미분상 > 입자상으로, 안정화 물질의 유효도 또는 안정화제의 비표면적이 높을수



록 그 변화가 큰 것으로 확인되었다. 비소의 경우엔 안정화 처리에 따른 존재형태 변화가 크게 나타나지 않아 이를 통한 안정화 효과검토는 어려운 것으로 나타났다.

이상의 연구를 통해 황산칼슘비료의 비소 및 수은 오염토양에 대한 안정화제로서의 적용성을 확인하였다. 아울러 용액상 형태로 적용했을 때 안정화 효과가 다른 형태보다 높아 폐광산지역 광해방지사업(토양개량·복원사업) 시 중장비 활동에 제약이 있는 지장물 존치 농경지에서 활용도가 높은 것으로 나타났다. 다만, 안정화 물질의 높은 유효도는 농작물 성장의 스트레스로 작용할 수 있으므로, 안정화제 투입량 조절 등을 통해 오염물질 안정화와 농작물 생산성 사이의 타협이 필요하다. 본 연구를 통해 얻어진 결과는 향후 지장물 존치 농경지를 포함하는 오염 농경지 대상의 토양개량·복원사업 시 안정화제 선정의 참조자료로 활용이 가능할 것이다.

## 사 사

본 연구는 2022년 한국광해광업공단으로부터 기술개발 사업비를 지원받아 수행된 것이다.

## References

- Beesley, L., Inneh, O.S., Norton, G.J., Moreno-Jimenez, E., Pardo, T., Clemente, R. and Dawson, J.J.C. (2014) Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environ. Pollut.*, v.186, p.195-202. doi: 10.1016/j.envpol.2013.11.026
- Bothe, J.V. and Brown, P.W. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environ. Sci. Technol.*, v.21, p.3806-3811. doi: 10.1021/es980998m
- Brady, N.C. and Weil, N.N. (2014) Elements of the nature and properties of soils. Person Education Limited, p.361-364.
- Clifford, M.J., Hilson, G.M. and Hodson, M.E. (2010) Tin and mercury. In Hooda, P.S.(ed.) Trace elements in soils, John Wiley and Sons, Ltd., 506p. doi: 10.1002/9781444319477.ch21
- Cundy, A.B., Hopkinson, L. and Whitby, R.L.D. (2008) Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci. Total Environ.*, v.400, p.42-51. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.002
- Enaime, G., Bacaoui, A., Yaacoubi, A. and Lübken, M. (2020) Biochar for wastewater treatment-Conversion technologies and applications. *Appl. Sci.*, v.10, p.1-29. doi: 10.3390/app10103492
- Fellet, G., Marchiol, L., Vedove G.D. and Peressotti, A. (2011) Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation, *Chemosphere*, v.83, p.1262-1267. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.03.053
- He, H., Tam, N.F.Y., Yao, A., Qiu, R., Li, W.C. and Ye, Z. (2017) Growth and Cd uptake by rice (*Oryza sativa*) in acidic and Cd-contaminated paddy soils amended with steel slag. *Chemosphere*, v.189, p.247-254. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.069
- Huang, M., Zhu, Y., Li, Z., Huang, B., Luo, N., Liu, C. and Zeng, G. (2016) Compost as a soil amendment to remediate heavy metal-contaminated agricultural soil: Mechanisms, efficacy, problems, and strategies, *Water Air Soil Pollut.*, v.227, p.359. doi: 10.1007/s11270-016-3068-8
- 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*, v.46, p.228-238.
- Kabata-Pendias, A. (2011) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, London, New York, 307p.
- Kim, M.S., Min, H.G., Lee, B.J., Chang, S.I., Kim, J.G., Koo, N.I., Park, J.S. and Bak, (2014) The applicability of the acid mine drainage sludge in the heavy metal stabilization in soils. *Korean J. Environ. Agric.*, v.33, p.78-85. doi: 10.5338/KJEA.2014.33.2.78
- Kim, M.S., Park, M.J., Yang, J.H. and Lee, S.H. (2019) Human health risk assessment for toxic trace elements in the Yaro mine and reclamation options. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, v.16, 5077. doi: 10.3390/ijerph16245077
- Koh, I.H., Kwon, Y.S., Moon, D.H., Ko, J.I. and Ji, W.H. (2020) A feasibility assessment of CMDS (coal mine drainage sludge) in the stabilization of mercury contaminated soil in mine area. *J. Soil Groundwater Environ.*, v.25, p.53-61. doi: 10.7857/JSGE.2020.25.1.053
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Park, H.S. and Kim, K.W. (2015) Field assessment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge. *J. Clean Prod.*, v.108, p.1073-1080. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.06.076
- KOMIR(Korea Mine rehabilitation and Mineral Resources Corp.) (2022) Guidebook : Mine Rehabilitation Technology in Korea.
- Kumar, A., Bhattacharya, T., Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Owens, G. and Naushad, M. (2022) Valorization of fruit waste-based biochar for arsenic removal in soils, *Environ. Res.*, v.213, 113710. doi: 10.1016/j.envres.2022.113710
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C. (2008) Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Manage.*, v.28, p.215-225. doi: 10.1016/j.wasman.2006.12.012
- 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.*, v.58, p.259-267. doi: 10.1016/S0375-6742(96)00071-4
- Lee, J.M. (2013) Vegetable sciences crop details. Hyangmoonsa, 334p.
- 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.*, v.43, p.305-314.
- Lim, J.E., Moon, D.H., Kim, W.R., Yang, J.E., Lee, S.S. and Ok, Y.S. (2015) Heavy metal stabilization in soils using waste resources – A critical review. *J. Appl. Biol. Chem.* v.58, p.157-174. doi: 10.3839/jabc.2015.027
- MFDS (Korea Ministry of Food and Drug Safety) (2022) Korean Food Standards Codex.

- Moon, D.H., Dermtas, D. and Menounou, N. (2004) Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Sci. Total Environ.*, v.330, p.171-185.
- Moon, D.H., Wazne, M., Cheong, K.H., Chang, Y.Y., Baek, K.T., Ok, Y.S. and Park, J.H. (2015) Statbilization of As-, Pb-, and Cu-contaminated soil using calcined oyster shells and steel slag. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v.22, p.11162-11169. doi: 10.1007/s11356-015-4612-6
- NIAS(TNational Institute of Agricultural Science and Technology) (2000) *Methods for Soil and Plant Analysis*.
- NIER(National Institute of Environmental Research) (2022) *Korea standard 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*, v.45, p.344-352. doi: 10.3961/jpmp.2012.45.6.344
- Piao, H. and Bishop, P.L. (2006) Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide. *Eviron. Pollut.*, v.139, p.498-506. doi: 10.1016/j.envpol.2005.06.005
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T. and Vance, G.F. (1994) *Soils and environmental quality*. Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 181p.
- Saniewska, D. and Beldowska, M. (2017) Mercury fractionation in soil and sediment samples using thermo-desorption method. *Talanta*, v.168, p.152-161. doi: 10.1016/j.talanta.2017.03.026
- Tack, F.M.G. and Bardos, P. (2020) Overview of soil and groundwater remediation. In Ok, Y.S., Rinklebe, J., Hou, D., Tsang, D.C.W., and Tack, F.M.G. (ed) *Soil and Groundwater Remediation Technologies*, CRC Press, 7p.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. and Adriano, D.C. (2001) Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, v.436, p.309-323. doi: 10.1016/S0003-2670(01)00924-2
- 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.*, v.74, p.42-53. doi: 10.1016/j.envint.2014.09.007
- 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 Carpenter, J.S., Bai, C., Hwang, J.Y., Ikhmayies, S., Li, B., Monteiro, S.N., Peng, Z., and Zhang, M.(ed.) *Characterization of minerals, metals, and materials 2014*. John Wiley & Sons, Inc., p.173-184. doi: 10.1002/9781118888056.ch21