

## 중금속 오염 토양에서 안정화제가 청경채의 초기 생육과 중금속 흡수량에 미치는 영향

김민석 · 구남인 · 김정규\* · 양재의<sup>1</sup> · 이진수<sup>2</sup> · 박관인<sup>2</sup>

고려대학교 환경생태공학과, <sup>1</sup>강원대학교 바이오자원환경학과, <sup>2</sup>한국광해관리공단

### Effects of Soil Amendments on the Early Growth and Heavy Metal Accumulation of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in Heavy Metal-contaminated Soil

Min-Suk Kim, Namin Koo, Jeong-Gyu Kim, Jae-E Yang<sup>1</sup>, Jin-Su Lee<sup>2</sup>, and Gwan-In Bak<sup>2</sup>

Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Korea

<sup>1</sup>Department of Biological Environment, Kangwon National University, Korea

<sup>2</sup>Technology Research Center, Mine Reclamation Corporation, Korea

There have been many studies about efficiency of amendments for heavy metal stabilization through chemical assessment. The objective of this study was to evaluate the efficiency of several soil amendments (lime, agric-lime, dolomite, steel slag, fly ash and acid mine drainage sludge) on heavy metals stabilization through not only chemical but also biological assessments (phytotoxicity test) in abandoned mining area soil. In order to achieve the goal, we conducted preliminary screening experiment targeting 12 types of crop plants such as radish, young radish, chinese cabbage, winter grown cabbage, cabbage, bok choy, chicory, crown daisy, carrot, chives, spinach, and spring onion. The results of inhibition rates of early plant growth in metal-contaminated soil against non-contaminated soil and the correlations between inhibitions items showed that the bok choy was appropriate specie with respect to confirm the effect of several amendments. Several amendment treatments on contaminated soil brought about the changes in the root and shoot elongation of bok choy after 1 week. Agric-lime, dolomite and steel slag treatments showed the great efficiency of reducing on mobility of heavy metals using chemical assessment. But in contrary, these treatments resulted in the reduction of root and shoot elongation and only AMD sludge increased that of elongation, significantly. When considering both chemical and biological assessments, AMD sludge could be recommended the compatible amendment for target contaminated soil. In conclusion, biological assessment was also important aspect of decision of successful soil remediation.

**Key words:** Heavy metal, AMD sludge, Phytotoxicity, *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl.

## 서 언

전 세계적으로 비소와 중금속에 의한 토양 오염의 심각성이 지속적으로 보고되고 있으며 그 오염 피해가 발생하고 있다 (Lee et al., 2011; Smith et al., 1998). 토양 내 존재하는 오염물질은 대기로의 분진, 지하수로의 유출, 식물로의 전이 등 다양한 경로를 통해 생물에게 유해성을 나타낸다 (O'Neill, 1995). 국내의 경우 현재 1,000여개가 넘는 휴폐광산이 전국적으로 산재해 있으며, 470개 광산 주변 토양이 토양환경보전법 상 오염우려/대책 기준을 초과한 것으로

보고되어 (MOF, 2011a), 농경지의 중금속 오염뿐만 아니라 농작물을 통하여 인간의 건강을 위협하고 있는 실정이다. 중금속에 의해 오염된 토양을 복원하기 위한 방법으로 토양 세척 (soil washing), 토양세정 (soil flushing), 산추출 (acid extraction), 고형화 (solidification), 안정화 (stabilization), 식물정화 (phytoremediation) 등이 제시되고 있다 (Sikdar et al., 1998). 대상 오염 토양이 농경지일 경우 복원 후 식물 생육이 가능해야 한다는 특수성을 고려할 때 여러 복원 방법들 중에서 안정화 공법이 적합하다고 인식되고 있다 (Kim et al., 2010). 오염물질의 안정화 복원 방법은 토양에 해당 오염원에 적합한 안정화제를 투입하여 오염물질의 환경 내 이동성을 저감시킴으로써 오염 확산과 노출을 감소시켜 인간을 포함한 생물에게 미칠 유해성을 저감시키는 것이

접수 : 2012. 11. 22 수리 : 2012. 12. 3

\*연락처 : Phone: +82232903024

E-mail: lemonkim@korea.ac.kr

다 (Kim et al., 2010). 또한 안정화 방법은 토양 내 오염물질의 총량에는 변함이 없다는 한계점을 갖고 있음에도 불구하고 기존의 토양 복원 공법들에 비해 상대적으로 시공이 용이하며 저렴하다는 이점이 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 근래에 들어 새로운 안정화제의 탐색과 그 효율성 평가에 집중하고 있는 모습을 나타내고 있다 (Kumpiene et al., 2008).

안정화 공법은 환경 매체 내 오염물질의 총 함량을 감소시키는 것이 아니라 생물에게 전해질 수 있는 생물유효도 (bioavailability)를 저감시키는 것으로, 안정화제의 효율 역시 오염물질의 유효태에 초점을 맞추어 평가하게 되므로 그 대부분의 평가는 다양한 환경과 조건을 모사하는 여러 종류의 화학 침출제를 이용한 화학적 평가로 진행되고 있는 실정이다 (Basta and Gradwohl, 2000; Clemente et al., 2003). 화학적 평가방법은 그 실험방법이 용이하다는 이점을 안고 있으나 침출 방법적인 한계 때문에 생물에게 미칠 영향을 완전히 모사하지는 못하게 되며 과소 또는 과대평가될 소지가 충분히 존재한다. 따라서 이러한 부족한 부분을 보완해 줄 수 있는 것이 생물학적 평가 방법이다. 환경 매체에 따라 여러 생물학적 평가 방법이 있으며 토양을 대상으로는 토양에 직접 노출되어 있는 식물을 이용한 평가가 대표적이며 이 외에도 지렁이, 토양 미생물 군집, 토양 곤충, 토양 효소 활성 등의 평가 방법이 있다 (Koo et al., 2012; Lee et al., 2011). 그러나 아직까지 많은 현장 복원 연구에서 안정화제의 탐색과 선택에 있어 화학적 평가에 의존적이다. 최근 생물학적 평가가 병행되지 않고 단지 화학적인 평가 방법만으로 안정화제를 선택하고 그 처리량을 결정하였을 때 오히려 식물의 생육이 저해된 연구가 보고된 바 있어 (KMRC, 2012), 생물학적인 평가의 중요성을 시사하고 있으나 현재 안정화제의 생물학적 평가 방법을 제시한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구는 안정화제를 선발할 때 생물학적 평가를 이용하여 안정화 효율을 평가하고 향후 활용 가능한 방법을 제시하기 위해서 실시하였다.

## 재료 및 방법

**시험토양** 본 실험에 사용된 토양은 충청북도 단양군 적성면 하원곡리에서 채취한 밭 토양으로 (37°02'13.6", 128°15'00.9") 이 지역은 주변에 산재해 있는 광산의 영향으로 이미 비소와 중금속으로 오염되어 있는 곳이다 (Table 1). 오염 토양이 식물에게 미치는 독성을 비교하기 위한 비오염토양으로는 경기도 남양주시에 위치한 고려대학교 부설 농장의 밭 토양을 (37°34'59.8", 127°14'32.7") 채취하여 이용하였다 (Table 1). 채취한 토양은 풍건한 후 2 mm 체로 걸러서 실험에 사용하였다.

**시험작물** 여러 안정화제가 식물 독성에 미치는 영향을 확인하기에 앞서 실험에 사용할 적합한 작물 종을 선발하기 위하여 무, 열무, 배추, 얼갈이배추, 양배추, 청경채, 치커리, 쑥갓, 당근, 부추, 시금치, 파 등 12 종을 선택하였으며 종자는 ㈜다농에서 구입하였다.

**작물 선발 실험** Petri-dish (50 mm × 10 mm)에 오염 토양과 비오염토양을 각각 25 g 씩 넣고 종자를 12 개 씩 일정한 간격으로 심었으며 각 토양의 포장용수량 60%에 해당하는 증류수를 넣고 암실 20°C의 저온 배양기 (Low Temperature Incubator)에서 발아시킨 후 배양실로 옮겨 7 일간 재배하였다. 배양실에서의 작물의 재배는 140±5 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> 광도와 주간 (16 시간, 24±1°C), 야간 (8 시간, 18±1°C)의 광주기 조건에서 실시되었으며 모든 실험은 3 반복으로 수행하였다. 7 일간의 재배가 완료된 식물체는 US EPA (United States Environmental Protection Agency) 기준에 따라 발아율과 생중량을 측정하였고 (US EPA, 1996), 증류수로 세척한 후 스캐너를 이용하여 촬영한 후 이미지 분석 프로그램 (Winrhizo 5.0a, Rgent, Canada)으로 뿌리 길이와 지상부 길이를 측정하였고 두 길이를 합친 것을 전체 길이로 계산하였다.

**안정화제** 실험에 사용된 안정화제로는 석회 (Lime), 농용석회 (Agric-lime), 백운석 (Dolomite), 제강슬래그 (Steelslag), 석탄회 (Fly ash), AMD 슬러지 (AMD sludge) 등 6 종이다. 안정화제는 dry-oven에서 80°C 48 시간동안 건조시킨 후 분쇄하여 0.5 mm 체 친 후 실험에 사용하였다.

**안정화제 식물 독성 실험** 작물 선발 실험을 통해 선발된 종을 대상으로 6 종류의 안정화제의 독성 실험을 수행하였다. 안정화제의 처리량을 도출하기 위하여 한국용출시험방법 (Korea Leaching Test, KLT)과 수용액 batch 실험을 사전에 수행하였으며 토양의 용적밀도 (1.25 g cm<sup>-3</sup>)를 고려하여 3%로 그 처리량을 결정하였다. 안정화제가 혼합된 토양을 petri-dish (50 mm × 10 mm)에 각각 25 g 씩 넣고 포장용수량의 60% 수준으로 증류수를 가하여 1 주일간 aging 시킨 후 선발된 작물 종자를 하나의 petri-dish에 12 개씩 넣고 모두 3 반복으로 1 주일간 진행되었다. 후 발아, 재배 방법 및 분석은 작물 선발시험과 동일하게 실시하였다. 안정제에 의한 식물의 증근속 흡수량 변화를 확인하기 위해 독성 실험이 끝난 식물체를 다시 증류수로 3 번 세척한 후 dry-oven에서 80°C 48 시간동안 건조시킨 후 분쇄하여 분석에 사용하였다.

**시료의 분석** 토양과 안정화제의 pH와 전기전도도 (Electrical conductivity, EC)는 증류수를 1:5 비율로 한 시간 교반한 후 측정하였다 (Thermo Orion 920A). 토양과 안

정화제의 총 탄소는 작열감량 (Loss of ignition, LOI) 방법으로 측정하였다 (Nelson and Sommers, 1996). 토양과 안정화제 중 중금속의 총 함량을 측정하기 위해 왕수 (aqua regia)를 이용하여 습식산화 시킨 후 그 여액 중 중금속 함량을 ICP-OES (Vista POR, Varian, USA)로 측정하였다. 식물체 내 중금속 농도를 측정하기 위해서 질산과 과산화수소를 이용해 블록 분해기로 분해한 후 여액 중 중금속을 ICP-MS (Varian 820-MS, Varian, USA)로 측정하였다. 토양과 식물체 분석의 정확도를 검증하기 위하여 표준시료 (heavy metals in a loght sandy soil BCR No 142, White clover BCR No 402)를 이용하였다.

**데이터 분석** 실험 결과는 3반복의 평균값과 표준편차를 이용하여 나타내었고 처리별 유의성 분석은 SAS 프로그램 (SAS 9.2, USA)을 (PROC GLM: general linear model) 검정으로 실시하였다. 결과 인자들 간의 유의한 관계를 확인하기 위해 Pearson 상관계수를 구하였다.

### 결과 및 고찰

**시험 토양 및 안정화제의 특성** 실험에 사용한 오염 토양과 비오염토양 그리고 6종류의 안정화제의 기본 화학적 특성과 중금속의 총 함량을 Table 1에 나타내었다. 오염 토양과 비오염토양은 pH와 EC 그리고 총 탄소 양에서는 차이가 없는 반면 중금속의 양에는 매우 큰 차이가 있는 것으로 나타나 중금속에 의해 발현되는 식물 독성을 평가하기에 적당한 것으로 판단되었다. 장기간 식물을 재배할 경우에는 통기성과 투수성, 화학반응에 큰 영향을 미치는 점토의 함량 등도 고려되어야 하지만 본 연구에서는 식물의 재배로 짧고 실험이 pot가 아닌 petri dish에서 진행되었기 때문에 이를 배제하고 향후 실험을 진행하였다 (Frenkel et al., 1978). 농경지 토양오염을 기준으로 비소 (As), 카드뮴 (Cd), 납 (Pb), 아연 (Zn) 모두 우러기준 (각각 25, 4, 200,

300 mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하였으며 특히 As와 Pb은 대책기준까지 (각각 75, 600 mg kg<sup>-1</sup>) 초과하여 그 오염이 심각함을 보여주고 있다 (MOF, 2011b). 안정화제의 특성을 보면 pH는 모두 공시토양보다 높은 값을 보였고 그 중 AMD 슬러지가 가장 낮았으며 농용석회화 가장 높게 나타났다. 농용석회의 경우 EC까지 매우 높게 나타나 토양에 투입되었을 때 식물에게 염 스트레스 및 수분 스트레스를 초래할 가능성이 있다고 보여 진다 (Bradbury and Ahmad, 1990). 안정화제에 포함되어 있는 중금속 함량을 보면 제강슬래그와 AMD 슬러지의 Cd과 Zn 함량이 상당히 높게 나타났으나 한국용출시험방법 (Korea Leaching Test, KLT)에 따랐을 때에는 검출되지 않거나 매우 낮은 농도로 검출되어 안정화제 자체에 의한 오염도 상승 가능성은 매우 낮은 것으로 판단되었다 (분석 결과는 신지 않음).

**식물 독성 평가를 통한 작물 선정** 안정화제의 중금속 안정화 효율을 평가하는 실험에 적합한 작물을 선정하기 위하여 독성 실험을 수행하였으며 그 결과는 비오염토양에서 재배하여 도출된 결과를 기준으로 오염토양에서 재배하였을 때에 생육이 저해 받은 정도를 다음 식에 따라 백분율로 나타내었다 (Table 2).

$$Inhibition\ rate = \frac{(Plant\ growth\ \in\ control\ soil - Plant\ growth\ contaminated\ soil)}{Plant\ growth\ \in\ control\ soil} \times 100$$

계산식에 의하면 오염토양에 대해 저해를 더 많이 받을 수록 그 지표도 높게 나타나게 된다. 시금치의 경우 오염토양에서 12 개의 종자가 모두 발아되지 않아 발아뿐만 아니라 다른 지표에서도 모두 100% 저해 받은 것으로 나타났다. Kim et al. (1978)은 벼의 발아와 묘대기 생육이 여러 중금속 (Cd, Cu, Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Mo)에 다양한 농도로 노출되었을 때에 저해 받는 것을 보고하였고, Kim et al. (1998)은 벼의 종자를 Cu와 Zn에 노출시켜 그 발아율, 뿌리신장,

**Table 1. Selected physicochemical properties and heavy metals concentration of soils and amendments.**

	pH	EC <sup>†</sup>	T-C <sup>‡</sup>	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(1:5)	ds m <sup>-1</sup>	%	-----mg kg <sup>-1</sup> -----				
E-soil <sup>¶</sup>	8.1	0.12	4.1	363	10	35	667	829
C-soil <sup>¶</sup>	8.1	0.18	4.1	4	2	18	13	86
Lime	9.1	0.07	0.1	N.D. <sup>§</sup>	N.D.	0	2	7
Agric-lime	12.0	6.24	9.9	3	1	7	3	22
Dolomite	9.0	0.08	0.2	N.D.	N.D.	0	3	9
Steel slag	11.0	0.59	N.D.	N.D.	23	20	8	264
Fly ash	10.1	1.16	1.3	21	2	17	11	52
AMD sludge	8.4	0.76	9.9	N.D.	30	N.D.	6	966

<sup>†</sup>Electrical conductivity; <sup>‡</sup>Total carbon; <sup>§</sup>Not detective; <sup>¶</sup>Experiment contaminated soil; <sup>¶</sup>Control soil

**Table 2. Inhibition rate of plant growth in contaminated soil against control soil.**

	Germination	Total <sup>†</sup>	Root	Shoot	Fresh weight
	----- % <sup>‡</sup> -----				
Radish	53	25	36	6	12
Young radish	26	30	29	30	36
Chinese cabbage	24	31	41	UI <sup>§</sup>	28
Winter grown cabbage	44	47	52	36	41
Cabbage	77	12	25	UI	7
Bok choy	33	48	51	37	43
Chicory	24	38	48	1	1
Crown daisy	57	1	UI	31	22
Carrot	52	17	30	8	23
Chives	65	40	15	48	10
Spinach	100	100	100	100	100
Spring onion	76	42	12	63	38

<sup>†</sup>Total = root + shoot; <sup>‡</sup>Inhibited rate =  $\frac{(Plant\ growth\ \in\ control\ soil - Plant\ growth\ \in\ contaminated\ soil)}{(Plant\ growth\ \in\ control\ soil)} \times 100$ ; <sup>§</sup>Uninhibited

**Table 3. Correlation coefficients (r) between the inhibition factors from phytotoxicity test.**

	Germination	Total <sup>†</sup>	Root	Shoot	Fresh weight
Germination		0.1388**	-0.0840**	0.5175**	0.2548**
Total			0.7543**	0.6201**	0.6866**
Root				0.0951**	0.5681**
Shoot					0.7053**
Fresh weight					*

<sup>†</sup>Total = root + shoot

\* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$

엽록소 함량이 저해 받는 것을 확인하였다. 본 실험에 사용된 중금속 오염토양과 비오염토양 간에 화학적 특성에는 차이가 없는 점과 (Table 1) 선행 연구의 결과를 종합해 보면 12 종류의 작물 종자 가운데 시금치가 토양 중금속에 가장 민감한 것으로 판단된다.

발아 후 식물이 지속적으로 자라기 위해서는 뿌리 (지하부)의 초기 발달과 활착이 매우 중요하기 때문에 이러한 뿌리 신장을 지표로 한 독성 연구가 많이 진행되어 왔으며 (Koo et al., 2011; Wang, 1987), 본 연구 결과에서는 시금치의 특수한 경우를 제외하고서는 얼갈이배추, 청경채, 치커리가 중금속에 의한 뿌리신장 저해를 가장 많이 받은 것으로 나타났으며 부추와 파가 가장 적게 받았다.

1 주일 간의 재배 후 대부분의 작물에서는 지상부와 비교해서 지하부에서 더 큰 저해를 받았지만 부추와 파에서는 상이한 결과를 보였다. 이러한 결과는 다음과 같이 해석될 수 있다. 부추와 파 같은 단자엽 식물의 경우 쌍자엽식물과는 다르게 뿌리의 일차근이 일시적인 뿌리이기 때문에 생장 후반부에 도달해야만 일차근 주변에 다른 뿌리들이 점차 나

타나게 된다 (Graham et al., 2005). 따라서 단자엽 식물은 뿌리 생장보다 지상부 생장이 상대적으로 초기에 더 활발히 일어나 그만큼 지상부에서 오염물질에 의한 독성이 더 나타난 것으로 보인다. 이는 향후 식물 독성 실험에 있어 발아 자엽수에 따른 독성의 발현 확인 부위가 달라져야 함을 시사한다.

식물이 초기에 스트레스를 받을 때에 웃자랄 수 있기 때문에, 저해를 받은 여부를 확인하기 위해 생중량을 확인하였다 (Srivastava and Jaiswal, 1989). 뿌리와 지상부의 생중량을 합한 것을 기준으로 저해 받은 결과를 보면 청경채와 얼갈이배추가 상대적으로 많이 받았으며 치커리와 양배추는 덜 받은 것으로 나타나 전체적인 경향이 앞선 뿌리와 지상부의 신장의 결과와 유사하게 나타났다.

12 종의 식물들이 저해를 받은 부위 중에 상관관계가 높은 것을 확인하고 이를 기준으로 안정화제 독성실험에 적합한 종을 선정하고자 항목들 간 상관관계를 분석하였으며 (Table 3) 그 분석에 앞서 식물 종에 따른 저해 부위에 연관성이 있음을  $\chi^2$  검정을 통해 확인하였다 ( $p < 0.01$ ). 뿌리와

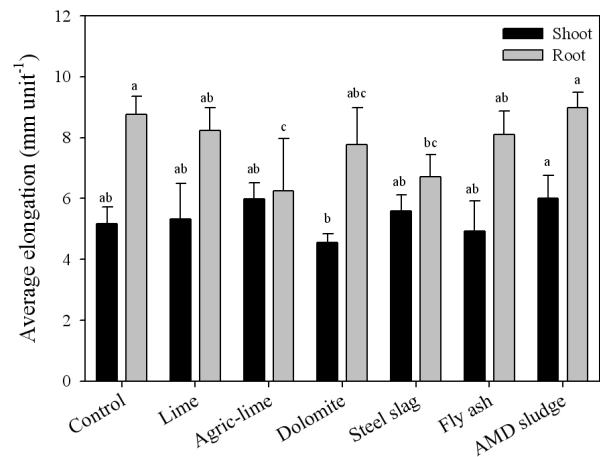
지상부 신장을 합한 전체 신장의 저해가 뿌리, 지상부, 생중량의 저해와 모두 유의한 관계에 있으며 특히 뿌리에서 더 높게 나타났다. 이 외에도 지상부와 생중량 사이에서도 유의한 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 초기 식물 생장에 있어 지상부의 무게가 뿌리의 것보다 매우 크기 때문에 지상부가 저해 받은 것이 바로 생중량으로 직결되기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다.

여러 종류의 안정화제 처리에 의한 식물 독성의 변화를 확인하기 위해서는 기존 오염 토양에 대해 저해를 많이 받은 종을 선발하는 것이 안정화제에 의한 저해 저감 효과를 확인하기에 적합할 것이다. 하지만 단순 식물체 모든 부위별 저해율의 합한 수치보다는 저해를 받은 부위들 간에 가장 유의한 관계에 있는 항목간의 합 (전체저해 + 뿌리저해)을 기준으로 하는 것이 더 의미 있고 그 합은 시금치 (200.0), 청경채 (99.0), 열갈이배추 (98.9) 치커리 (85.9) 순 이었다. 그러나 시금치의 경우 매우 민감하여 오염토양에서 발아 자체가 되지 않아 실험에 사용하기 부적합하기 때문에 시금치 다음으로 저해를 많이 받은 청경채를 향후 실험 종으로 선택하였다. 가장 저해를 덜 받은 종은 쑥갓으로 양배추와 당근, 파가 그 뒤를 이었으며 이들 종은 상대적으로 다른 작물에 비해 강한 내성기작을 갖고 있거나 덜 민감한 것으로 보여 진다 (Kim et al., 2009).

**안정화제 식물 독성 실험** 안정화제를 오염 토양에 처리하고 1 주일 aging 이후에 토양의 pH와 EC의 변화를 확인하였다 (Table 4). 토양의 pH는 대조구에 비하여 백운석, 석탄회, AMD 슬러지 처리구에서 유의하게 감소하였고 석회, 농용석회, 제강슬래그 처리구에서는 유의하게 증가하였다. 일반적으로 식물이 중성 및 약산성의 토양에서 생육이 원활하다는 점을 고려하면 오염 토양 자체의 pH가 높았기 때문에 pH가 상승하게 되면 식물의 양분 유효도가 더 저감되어 양분 스트레스를 받을 가능성이 있어 보여 이 측면에서는 석탄회와 AMD 슬러지가 더 적합한 것으로 나타났다

(Zhao et al., 2011). EC의 경우는 농용석회 처리구에서 현저히 증가하였으며 이는 농용석회 자체의 EC가 높았기 때문에 (Table 1) 3% 수준으로 처리되었더라도 토양의 EC를 높인 것으로 보인다. 따라서 기본 화학성의 변화만 보았을 때에는 농용석회는 약염기성 토양을 더 염기성으로 만들어 주며 토양의 EC를 증가시켜 식물에게 염 스트레스와 수분 스트레스를 가할 수 있는 가능성이 있는 것으로 판단된다. 청경채의 재배 종료 후 청경채 내 축적된 중금속 농도를 분석하였다 (Table 4). As, Cu, Pb, Zn은 안정화제에 의한 축적량 저감 효과가 없었으나 AMD 슬러지 처리구에서는 Cd의 유의한 저감을 확인할 수 있었다.

안정화제 처리에 의한 청경채의 뿌리와 지상부의 초기 성장 변화는 Fig. 1과 같았고, 뿌리 신장의 경우 농용석회와 제강슬래그에서 유의하게 감소하여 저해를 더 받은 것으로 나타났다. 청경채 지상부는 AMD 슬러지 처리구를 비롯한 안정화제 처리 효과는 없었다. 뿌리는 중금속을 가장 처음



**Fig. 1. Effect of amendments on root and shoot elongation of Bok choy (*Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl.) in heavy metal contaminated soil (values are means of 3 replicates, ANOVA and Duncan test,  $p < 0.05$ ).**

**Table 4. Effects of soil amendments on pH, EC and trace elements concentrations in Bok choy (*Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl.) exposed to soils. (values are means of 3 replicates, ANOVA and Duncan test,  $p < 0.05$ ).**

	pH	EC	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(1:5)	ds m <sup>-1</sup>		-----mg g <sup>-1</sup> -----			
Control	8.1 d <sup>†</sup>	0.12 b	34 bd	10 abd	9 bd	62 bd	160 bd
Lime	8.4 c	0.07 d	51 ab	11 abd	21 ad	90 ab	202 ab
Agric-ime	8.9 a	0.23 a	67 ad	11 add	21 ad	84 ab	259 ad
Dolomite	8.1 e	0.07 d	59 ab	10 abc	7 bd	105 ab	234 ad
Steel slag	8.8 b	0.07 d	68 ad	8 bcd	15 ab	110 ad	215 ab
Fly ash	7.9 f	0.10 c	46 ab	9 abc	15 ab	75 ab	226 ad
AMD sludge	7.8 f	0.11 b	59 ab	7 cdd	10 bd	120 ad	208 ab

<sup>†</sup>Means within a column followed by the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ) using Duncan's multiple range test.

접하는 부위이기 때문에 초기 생육 단계에서는 더 민감하게 반응하므로 지상부보다 뿌리에서 안정화제 처리효과를 분명히 확인할 수 있었다 (Wang, 1987). 농용석회 처리구에서 오히려 저해가 상승하였는데 이는 농용석회 처리에 의해 pH와 EC가 더 상승한 데에 기인한 것으로 보인다 (Yang et al., 2009). 또한 Table 4의 중금속 흡수량을 보면 농용석회 처리에 의해 전체적으로 증가하였고 특히 As는 2배 이상 흡수한 것으로 보아 중금속에 의한 저해도 상당 부분 기여했을 것으로 보인다. As의 경우는 산화조건에서 토양의 pH가 증가함에 따라 그 유효도가 증가하기 때문에 토양의 pH가 가장 많이 상승한 농용석회에서 그 전이 및 축적량도 높게 나타난 것으로 보이며 이러한 변화는 제강슬래그 처리구에서도 확인할 수 있었다 (Hartley et al., 2010). 종합해보면, 농용석회와 제강슬래그를 안정화제로 처리하였을 때에는 청경채의 초기 뿌리가 받는 저해를 증가 시켰으나 나머지 안정화제는 유의한 차이를 나타내지 않았다.

AMD 슬러지란 강산성에 중금속 함량이 많은 광산폐수를 중화제와 침전제를 이용하여 처리하고 남은 찌꺼기 (슬러지) 이다 (Sibrell et al., 2009). AMD 원수 특성과 처리 과정의 차이에 의해 슬러지 특성이 다양하게 나타나지만, 일반적으로 중화제에 의해 철과 알루미늄과 같은 금속이 비정형 거대/미세 금속 산화물/수산화물 상태로 침전된 형태로 존재하며 높은 표면적과 많은 작용기를 갖고 있는 것으로 알려져 있다 (Sibrell et al., 2009). 한편 AMD 슬러지의 처리장에서 발생량이 지속적이지 못하고 함수율이 매우 높아 직접적인 재이용이 어렵다는 한계가 있음에도 불구하고 높은 중화능력과 흡착 능력 때문에 그 활용 방안에 대한 연구가 진행되고 있다 (Adler and Sibrell, 2003; Evenson and Nairn, 2000; Penn et al., 2007). 본 연구에서 역시 AMD 슬러지를 토양에 안정화제로 처리하였을 때 효과를 화학적 평가 방법으로 쉽게 해석되지 않는 부분을 식물을 이용한 생물학적 평가 방법으로 일정 부분 확인하였다. 그러나 그 안전성과 지속성에 대한 검증이 이루어지지 않았으며 토양에 투여되었을 때에 진행되는 일련의 화학반응 기작이 명확히 밝혀지지 않아 후속 연구가 필요해 보인다.

## 요 약

본 연구에서는 6 종류의 안정화제의 중금속 안정화 효율을 평가하기 위해 생물학적 평가 방법을 이용하였다. 12종의 식물을 대상으로 한 스크린 실험에서 청경채를 선발하여 이를 안정화제 평가에 사용하였다. 식물 독성실험 결과 농용석회와 제강슬래그는 청경채의 뿌리 신장에, 백운석은 지상부 신장에 각각 악영향을 주었다. 화학적 평가 방법뿐만 아니라 생물학적 평가 방법을 고려하였을 때에는 AMD 슬러지가 가장 추천되어질 만한 것으로 판단된다. 그러나 토양

환경과 청경채의 특수성 때문에 위 결과를 일반화 하는 것은 어려우며 명확한 결과 도출을 위해서 재배기간의 조정과 추가적인 화학 침출 평가 방법 등이 필요해 보인다.

## 사 사

본 연구는 한국광해관리공단의 “토양개량복원 및 정화” 사업 중 “최적 토양개량 및 안정화기술 개발”의 지원으로 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

- Alder, P.R. and P.L. Sibrell. 2003. Sequestration of phosphorus by acid mine drainage floc. *J. Environ. Qual.* 32: 1122-1129.
- Basta, N.T. and R. Gradwohl. 2000. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. *J. Soil Contam.* 9:149-164.
- Bradbury, M. and R. Ahmad. 1990. The effect of silicon on the growth of *Prosopis juliflora* growing in saline soil. *Plant Soil.* 125:71-74.
- Clemente, R., D.J. Walker, A. Roig, and M.P. Bernal. 2003. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain). *Biodegradation.* 14:199-205.
- Evenson, C.J. and R.W. Nairn. 2000. Enhancing phosphorus sorption capacity with treatment wetland iron oxyhydroxides. In: *Proceedings, 17th National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation.* Tampa, Florida.
- Frenkel, H., J.O. Goertzen, and J.D. Rhoades. 1978. Effects of clay type and content, exchangeable sodium percentage, and electrolyte concentration on clay dispersion and soil hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:32-39.
- Graham, L.E., J.M. Graham, and L.W. Wilcox. 2005. *Plant biology.* 2nd. p.419-437. Pearson/Prentice Hall. New Jersey.
- Hartley, W., N.M. Dickinson, P. Riby, E. Leese, J. Morton, and N.W. Lepp. 2010. Arsenic mobility and speciation in a contaminated urban soil are affected by different methods of green waste compost application. *Environ. Pollut.* 158(12): 3560-3570.
- Kim, B.J., Y.L. Ha, J.O. Kim, and K.H. Han. 1978. Influence of toxic heavy metals on germination of rice seeds and growth of rice seedling. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 11(2): 119-126.
- Kim, D.Y., H. Park, S.H. Lee, N. Koo, and J.G. Kim. 2009. Arsenate tolerance mechanism of *Oenothera odorata* from a mine population involves the induction of phytochelatins in roots. *Chemosphere.* 75: 506-512.

- Kim, K.R., J.S. Park, M.S. Kim, N. Koo, S.H. Lee, J.S. Lee, S.C. Kim, J.E. Yang, and J.G. Kim. 2010. Changes in heavy metal phytoavailability by application of immobilizing agents and soil cover in the upland soil nearby abandoned mining area and subsequent metal uptake by red pepper. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(6): 864-871.
- Kim, S.K., S.C. Lee, G.G. Min, S.P. Lee, B.S. Choi, and S.K. Yeo. 1998. Effects of copper and zinc on germination, chlorophyll and organic compounds in seedling of rice (*Oryza sativa* L.). *Korean J. Soil Sci. Fert.* 31(1): 51-55.
- Koo, N., H.J. Jo, S.H. Lee, and J.G. Kim. 2011. Using response surface methodology to assess the effects of iron and spent mushroom substrate on arsenic phytotoxicity in lettuce (*Lactuca sativa* L.). *J. Hazard. Mater.* 192(1): 381-387.
- Koo, N., S.H. Lee, and J.G. Kim. 2012. Arsenic mobility in the amended mine tailings and its impact on soil enzyme activity. *Environ. Geochem. Health.* 34:337-348.
- KMRC (Korea Mine Reclamation Corporation). 2012. Development of the integrated physicochemical-biological technology for remediation of heavy metal contaminated arable soils. Korea Mine Reclamation Corporation.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist, and C. Maurice. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review. *Waste Management.* 28(1): 215-225.
- Lee, S.H., E.Y. Kim, H. Park, J. Yun, and J.G. Kim. 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma.* 161:1-7.
- Lee, S.H., H. Park, N. Koo, S. Hyun, and A. Hwang. 2011. Evaluation of effectiveness of various amendments on trace metals stabilization by chemical and biological methods. *J. Hazard. Mater.* 188:44-51.
- MOF (Ministry of Environment). 2011a. 2011 White paper of environment. p. 558-561. Ministry of Environment.
- MOF (Ministry of Environment). 2011b. Soil environment conservation act. Ministry of Environment.
- National Institute of Environmental Research. 2007. Waste official test method. p.30. Ministry of Environment.
- Nelson, D.W. and L.E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p. 961-1010. In D.L. Sparks et al. (ed.) *Methods of soil analysis, part 3.* 3rd ed. SSSA, Book Ser. 5. SSSA. Madison, WI.
- O'Neill, P. 1995. Arsenic. In "Heavy Metals in Soils" 2nd ed. (B.J. Alloway, ed.). p.105-121. Blackie. London.
- Penn, C.J., R.B. Bryant, P.J.A. Kleinman, and A.L. Allen. 2007. Removing dissolved phosphorus from drainage ditch water with phosphorus sorbing materials. *J. Soil Water Conserv.* 62(4): 269-276.
- Sibrell, P.L., G.A. Montgomery, K.L. Ritenour, and T.W. Tucker. 2009. Removal of phosphorous from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge. *Water Res.* 43(8): 2240-2250.
- Sikdar, S.K., D. Grosse, and I. Rogut. 1998. Membrane technologies for remediating contaminated soils: a critical review. *J. Membr. Sci.* 151: 75-85.
- Smith, E., R. Naidu, and A.M. Alston. 1998. Arsenic in the soil environment: a review. *Adv. Agron.* 64:149-195.
- Srivastava, A. and V.S. Jaiswal. 1989. Effect of cadmium on turion formation and germination of *Spirodela polyrrhiza* L. *J. Plant Physiol.* 134(3): 385-387.
- US EPA. 1996. Ecological effects test guidelines. OPPTS 850.4150 Terrestrial Plant Toxicity, Tier I (vegetative Vigor). EPA 712-C-96-163. Public Draft. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC.
- Wang, W. 1987. Root elongation method for toxicity testing of organic and inorganic pollutants. *Environ. Toxicol. Chem.* 6(5): 409-414.
- Yang, C.W., H.H. Xu, L.L. Wang, J. Liu, D.C. Shi, and D.L. Wang. 2009. Comparative effects of salt-stress and alkali-stress on the growth, photosynthesis, solute accumulation, and ion balance of barley plants. *Photosynthetica.* 47(1): 79-86.
- Zhao J., Y. Dong, X. Xie, X. Li, X. Zhang, and X. Shen. 2011. Effect of annual variation in soil pH on available soil nutrients in pear orchards. *Acta Ecol. Sinica.* 31:212-216.