

## 중금속 오염 농경지에 처리된 안정화제의 적용에 따른 토양 내 생물유효도 변화

오세진 · 김성철<sup>1</sup> · 김록영 · 옥용식 · 윤현수 · 오승민 · 이진수<sup>2</sup> · 양재의\*

강원대학교 바이오자원환경학과, <sup>1</sup>충남대학교 생물환경화학과, <sup>2</sup>한국광해관리공단

### Change of Bioavailability in Heavy Metal Contaminated Soil by Chemical Amendment

Se-Jin Oh, Sung-Chul Kim<sup>1</sup>, Rog-Young Kim, Yong-Sik Ok, Hyun-Soo Yun, Seong-Min Oh, Jin-Soo Lee<sup>2</sup>, and Jae E. Yang\*

Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

<sup>1</sup>Department of Bioenvironmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

<sup>2</sup>Korea Mine Reclamation Corporation (MIRECO), Seoul 110-727, Korea

Crop safety in heavy metal contaminated agricultural field has been a critical issue in Korea and various remediation methods are proposed for minimizing heavy metal transfer from soil to crops. The main objective of this research was to evaluate remediation efficiency of two chemical amendments, lime and steel slag, and to decide extractant for assessing bioavailability of heavy metals. In order to select optimum extractant for evaluating bioavailability of heavy metals, four different single extractants, HCl, DTPA, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, and sequential extraction method were examined. Both chemical amendments showed high immobilization effect for Cd (66%, 33.62 mg kg<sup>-1</sup>) and Pb (74%, 27.65 mg kg<sup>-1</sup>) in soil by HCl extractant. In terms of heavy metal concentration in rice grains, concentrations for Cd (77%, 0.023 mg kg<sup>-1</sup>) and Pb (82%, 0.039 mg kg<sup>-1</sup>) decreased, with addition of chemical amendments. HCl, DTPA, and sequential extractant showed the higher correlation between heavy metal concentration in soil and crops than others. These results indicated that they could be used for assessing bioavailability of heavy metals.

**Key words:** Heavy metals, Agricultural field, Amendments, Extractants, Bioavailability

## 서 언

토양의 중금속 오염은 모암으로부터 자연적 (natural abundance)으로 발생하거나, 광산·제련소·금속공업 등의 산업활동에 의한 것으로 토양 및 수계를 오염시킬 수 있는 잠재성을 지니고 있다 (Kim et al., 2010a; Yang et al., 1995). 이러한 오염물질의 환경유입은 먹이사슬을 통해 동·식물은 물론 인간의 건강을 위협을 받고 있다 (Jung et al., 2006; Kim et al., 2010a; Ok et al., 2011; Yang et al., 2006). 특히, 중금속은 종류에 따라 특성이 다른데 (1) 식물이 생장에 필요한 한계량 이상을 흡수할 경우 피해를 받거나 지상부로 이행성이 적은 성분으로 비소 (As), 구리 (Cu), 납 (Pb), 크롬 (Cr) 및 아연 (Zn) 등이 있으며, (2) 식물로 중금속이 흡수될 때 방어진작 없이 작물에 쉽게 흡수되어 인체에 영향을 미치는 성분으로 카드뮴 (Cd), 셀레늄 (Se) 및

수은 (Hg) 등이 있다 (Chojnacka et al., 2005; Jung et al., 2006; Lee et al., 2012; Oh et al., 2011a). 중금속 오염농경지의 중금속 농도를 기준치 이하로 낮추기 위해 오염되지 않은 반입토를 이용하여 오염토양을 복토하는 방법이 이용되고 있다. 그러나 복토법의 경우 넓은 오염 농경지를 복원하기 위해서는 많은 양의 오염되지 않은 토양의 확보와 비용이 많이 소모된다는 단점이 있다. 따라서 복토법의 단점을 보완한 방법으로 토양 내 중금속을 화학물질을 이용해 침전 (precipitation), 흡착 (adsorb), 복합체형성 (complex) 등의 기작을 이용하여 불용화 (immobilization)하여 생물유효도 (bioavailability)를 감소시켜 작물체로의 흡수·이행을 줄이는 복원방법이 심도 있게 연구되고 있다 (Jurate, 2008; Kim et al., 2010a; Oh et al., 2010b). 토양 내 중금속을 안정화 시키는 물질은 많은 선행 연구자들에 의해 개발되고 효율성이 검증되었고, 실제 광산 폐기물이 유입된 농경지 중금속 복원에 다양한 안정화제 (석회, 백운석, 제강 슬래그, 제올라이트 등)가 적용되어 토양의 안정화를 통해 작물의 안전성을 확보하였다고 보고된 사례도 다수 조사되

접수 : 2012. 11. 30 수리 : 2012. 12. 12

\*연락처 : Phone : +82332506446

E-mail : yangjay@kangwon.ac.kr

고 있다 (Kim et al., 2010; Oh et al., 2010ab). 물론 이러한 방법은 농경지에 포함되어 있는 중금속을 완전히 제거하는 방법은 아니지만 토양의 특성, 중금속의 화학종, 토양-식물 반응 등을 조절하여 생물유효도 (bioavailability)를 감소시켜 농경지 토양의 기능을 지속시키고 재배되는 농작물의 안전성을 확보할 수 있다. 토양 내 중금속의 생물유효도를 측정하는 여러가지 방법이 있는데 (Feng et al., 2005b; Kim et al., 2007; Krishnamurti and Naidu, 2000) 추출액 약산을 이용하여 유효태함량을 측정하는 단일추출법과 다양한 산을 이용하여 연속추출 (Sequential extraction)에 의한 중금속 존재형태를 평가하는 방법으로 구분된다. 단일추출법에 사용되고 있는 추출제는 이온교환을 이용하는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ 와 EDTA, DTPA, EDDS 등의 킬레이트 (Chelate)제 그리고 점토광물 표면에 흡착 (sorption 등)된 금속을 치환하는 동시에 침전된 금속을 용해 (dissolution)하는  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  등의 추출법으로 나뉜다 (Feng et al., 2005ab; Jung et al., 2000; Kim et al., 2007; Kim et al., 2010b; Krishnamurti and Naidu, 2000; Meers et al., 2005). 그리고 중금속의 존재형태에 따른 연속추출 방법은 Tessier et al. (1979), Krishnamurti et al. (1995), Weng et al. (2002), Gleyzes et al. (2002) 등이 제안한 방법이 있으며, 이 중 Tessier et al. (1979)의 방법이 가장 널리 이용되고 있다 (Kim et al., 2007; Kim et al., 2010c). 위에 거론한 추출방법은 선행연구자들이 조사한 국한된 지역의 토양을 이용하여 탐색한 결과로 특성이 상이한 토양에 적용할 경우 중금속의 유효태함량을 측정할 수 있는 대표적인 추출방법으로 사용하는데 문제가 있을 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서는 중금속으로 오염된 농경지에 화학적 안정화제를 현장적용하였을 때 안정화제에 의한 중금속의 생물유효도 저감량을 다양한 추출방법으로 평가하여 복원사업 이후 사후관리나 효율성평가의 기초 자료로 활용하고자 수행되었다.

## 재료 및 방법

**시험토양 및 안정화제 처리** 안정화제가 처리된 중금속 오염농경지는 과거 채광활동으로 발생한 광산 폐기물이 유입된 논토양에서 수행하였다. 연구장소는 경북 봉화군에 위치하고 있는 풍정광산의 영향을 받아, 채광활동 부산물에 의한 카드뮴 (Cd) 오염이 토양환경보전법의 오염 우려기준 및 대책기준에 해당하는 곳이었다. 선행연구에서 조사된 토양 특성은 사양토 (Sandy loam), pH 5.5-6.3, 토양 유기물 함량 1.5-2.4%, 양이온교환능력  $8.5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 으로 조사되었다 (Kim et al., 2010a; Son et al., 2009). 농경지 내 중금속의 안정화는 원위치 안정화공법 (in-situ stabilization

method)으로 화학적 안정화제를 혼합하는 방법을 이용하였으며, 처리된 안정화제는 선행연구 자료를 참고하여 효율성이 검증된 농용석회와 제강슬래그를 사용하였다 (Brookings, 1988; Dermatas and Meng, 2003; US EPA, 2007). 안정화제의 처리량은 완충곡선법 (RDA, 2000)을 이용하여 농경지에 적정한 산도를 목표치로 설정하였으며, 토양과 혼합 비율을 농용석회 1% (14.6 kg), 제강슬래그 3% (43.8 kg)가 적정량으로 산정하였다. 안정화제가 처리되는 시험구 (plot)의 무게는 가로 1.5 m X 세로 1.5 m X 깊이 0.8 m, 용적밀도  $1.38 \text{ g cm}^{-3}$  기준으로 안정화제를 토양과 완전 혼합하였다. 농경지 내 중금속의 유효도 변화 평가를 위한 처리구는 (1) 대조구 (무처리), (2) 식물정화, (3) 석회 처리, (4) 제강슬래그 처리, (5) 석회 처리 및 식물정화, (6) 제강슬래그 처리 및 식물정화로 구성하여 모니터링 하였다.

**시료 채취 및 분석** 농경지에 처리된 안정화제의 중금속 안정화 효율성 검증을 하여 토양 시료의 채취는 안정화제 처리 직후부터 90주 경과 후까지 주기적으로 (1, 2, 4, 8, 16, 32주 등) 실시하였다. 하지만 본 연구에서는 대상지에 농작물 (벼)이 재배되는 32주와 수확 후 (90주)로 구분하여 평가하였다. 토양시료는 오거 (auger)를 이용하여 유기물층을 제거하고 10~30 cm 깊이의 토양을 시험구당 5점씩 채취하였으며, 토양을 혼합하여 풍건 후 2 mm 체거름하여 분석용으로 하였다 (ME, 2002, 2009; RDA, 2000). 벼재배는 2011년 4월에 이앙하여 관행농법 (농약, 비료 살포)으로 180일 동안 재배하여 2011년 10월 수확하였다. 쌀은 백미로 도정 후 세척하고 건조기를 이용하여  $70^\circ\text{C}$ 로 건조, 분쇄한 시료를 질산 ( $\text{HNO}_3$ )을 이용하여 분해한 것을 분석용으로 하였으며, 인증표준물질 (certified reference material, 108-01-002)을 동일한 전처리 후 분석하여 검토하였다 (RDA, 2000). 또한 토양시료의 가용성 중금속 함량은 토양환경보전법상의 토양오염공정시험방법 (ME, 2002)의 0.1 M HCl로 추출된 용액과 문헌조사를 통해 선정된 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5 mM DTPA와 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ 로 추출된 용액을 유도결합플라즈마분광광도계 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometry, Thermo, iCAP 6000 series)를 이용하여 정량 분석하였다 (Table 1).

**토양-농작물 전이계수 및 이동성 평가** 농작물 중 중금속의 농도는 분석에 사용한 시료량에 따른 상대적인 지표 값이므로 농도를 시료량 (건물중)으로 나누어 질량으로 표기하였다. 질량으로 환산된 중금속의 농도는 토양 내 유효태 함량과 축적량을 이용하여 식 (1)에 의해 식물로 이동되는 무기원소의 상대적 흡수비인 생물전이계수 (BTF)를 구하였다 (Kang, 2007; Park et al., 2009).

**Table 1. Extraction procedures of soil samples.**

Method	Procedure	Reference
Aqua regia	3.0 g soil in 28 mL HCl:HNO <sub>3</sub> (3:1), 105°C heating for 2 h	ME, 2009
HCl	10.0 g soil in 50 mL 0.1 M HCl, shaking for 1 h	ME, 2002
DTPA	10.0 g soil in 50 mL 0.005 M DTPA, 0.01 M TEA, 0.01M CaCl <sub>2</sub> (pH 7.3), shaking for 2 h	Lee et al., 1981
CaCl <sub>2</sub>	2.0 g soil in 20 mL 0.01 M CaCl <sub>2</sub> , shaking for 3 h	Feng et al., 2005ab
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10.0 g soil in 20 mL 1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , shaking for 1 h	Kim et al., 2010a
	Fraction1 (exchangeable): 1 M MgCl <sub>2</sub> adjusted by CH <sub>3</sub> COOH(or NH <sub>4</sub> ) to pH 7.0	
	Fraction2 (Bound of carbonates): 1 M NaOAc adjusted by CH <sub>3</sub> COOH to pH 5.0	
Sequential extraction	Fraction3 (Bound of Fe-Mn oxides): 0.04 M NH <sub>2</sub> OH·HCl(HOAc 25 %)	Tessier et al., 1979
ion	Fraction4 (Bound of Organic matter): 0.02 M HNO <sub>3</sub> + 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (adjusted by HNO <sub>3</sub> to pH 2.0) + 3.2 M NH <sub>4</sub> OAc	
	Fraction5 (Residual): aqua regia	

$$BTF = \frac{HM^* \text{ conc. in plant (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Bioavailable HM conc. in soil (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

\* *Heavymetal*

(1)

**통계분석** 안정화제 처리에 의한 중금속 생물유효도 통계분석은 SAS 프로그램을 (ver. 9.1)을 이용하여 ANOVA 검정을 실시하였으며, P-value < 0.05 수준에서 최소유의차 검정으로 각 처리 간의 통계적 유의성을 평가하였다.

### 결과 및 고찰

**시험토양 및 안정화제의 특성 분석결과** 본 연구의 안정화공법 적용부지의 토양 특성분석 결과는 Table 2와 같다. 연구대상지의 토양 시료는 대상지역을 10지점으로 구획을 나누어 환경부 (2009) 및 농촌진흥청 (2002)에서 정하는 채취방법에 준하여 채취 분석에 사용하였다. 본 연구의 현장실증시험에 앞서 안정화공법의 적용부지 토양 특성분석

결과는 Table 2와 같았다. 토성은 사질양토 (Sand 61.08%, Silt 28.52%, Clay 10.40%)로 조사되었다. pH는 6.64 ± 0.03이었고, 유기물 함량은 10.6±1.22 g kg<sup>-1</sup>, 양이온치환 용량은 7.33±0.17 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>이었으며 전반적으로 적정한 양분함량 범위를 나타내는 것으로 평가되었다. 물리적 특성 (토성) 중 silt나 clay의 표면 흡착 기작으로 Cd와 Pb 등의 중금속 함유량은 영향을 받을 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구의 시험에 사용된 토양의 중금속함량은 Table 3과 같다. 토양 중 중금속함량은 Cd이 0.88±0.51 mg kg<sup>-1</sup>으로 개정이전 토양오염공정기준의 우려기준 정도의 수준으로 나타나고, Pb은 117.60±63.41 mg kg<sup>-1</sup>으로 우려기준을 초과하는 것으로 나타나 재배되는 농작물의 안전성을 위협할 수 있는 수준인 것으로 조사되었다. 현장적용을 위한 안정화제의 선정은 농경지에 실제 적용 가능한 물질인 석회와 제강슬래그를 선정하여 수행하였으며, 선정된 석회와 제강슬래그의 화학적 특성은 다음과 같다 (Table 4). 농경지에 처리된 석회와 제강슬래그의 pH (1:5)는 11 이상의 강알칼리 물질로 나타나는데 이는 칼슘 및 마그네슘 등 다량의 치환성 양이온의 영향으로 판단된다. 치환성 칼슘 분석결과 석회는

**Table 2. Physico-chemical properties of paddy soil.**

Sand	Silt	Clay	Soil Texture	pH	EC	OM <sup>†</sup>	CEC <sup>‡</sup>
----- % -----				1:5	dS m <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>
61.1	28.5	10.4	Sandy Loam	6.6±0.03	0.06±0.01	10.6±1.22	7.33±0.17

<sup>†</sup> OM : Organic matter, <sup>‡</sup> CEC : Cation exchangeable capacity.

**Table 3. Concentration of Cd and Pb in paddy soil.**

	Cd <sup>†</sup>	Pb <sup>†</sup>
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----	
Paddy soil	0.88±0.51	117.60±63.41
Threshold of danger level / Corrective action level(ME, 2002)	1.5/4	100/300

<sup>†</sup>0.1N HCl extractable.

**Table 4. Properties of chemical amendments.**

Materials	pH	EC	Exch. K	Exch. Ca	Exch. Mg	Exch. Na
	1:5	dS cm <sup>-1</sup>	----- cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			
Lime	12.66±0.13	7.17±0.04	0.89±0.02	348.88±8.14	15.96±0.31	0.62±0.05
Steel slag	11.32±0.07	0.32±0.04	0.39±0.01	56.28±4.82	2.12±0.02	1.33±0.06

348.88±8.14 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, 제강슬래그는 56.28±4.82 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>으로 나타나며 치환성 마그네슘도 다량 존재하는 것으로 조사되었다. 안정화제로 선정된 제강슬래그의 경우 치환성 칼슘과 마그네슘이 다량 존재하는 것은 생산과정에서 낮은 온도에서 용융시키기 위해 첨가한 석회물질의 영향을 받은 것으로 판단된다 (Oh et al., 2011a; Oh et al., 2011b). 이러한 안정화물질을 토양에 처리할 경우 물질 내에 함유하는 산화물, 수산화물 또는 탄산염이 토양 내에 존재하는 이산화탄소와 물과 반응하여 중탄산을 생성하고, 치환성 칼슘과 마그네슘 이온 등은 토양 교질에 흡착하여 콜로이드의 산성 포화도를 감소시키며 토양의 pH를 증가시켜 중금속 이온의 흡착 및 침전반응 유도를 통한 안정화가 나타날 수 있을 것으로 판단된다 (Brady and Weil, 2003; Oh et al., 2011ab).

**토양 및 농작물 중금속함량** 현장에 구성된 모니터링 처리구에서 채취한 토양은 구성 직후와 32주 및 90주 경과한 후 3회에 걸쳐 모니터링을 실시하였다. 모니터링 방법에서 거론한 다양한 추출법을 이용하였다. Table 5, 6, 7, 8은 본 연구에 사용한 토양 시료의 분석결과를 보여준다.

위의 결과에서 보여지듯 안정화제가 처리된 농경지 토양 내 중금속 함량은 감소하는 것으로 나타났다. 총함량의 경우도 대조구에 비해 감소하였는데, 이는 농경지에 처리된 안정화제 양만큼 희석효과에 의해 감소한 것으로 판단된다. 또한, 유효태 중금속함량의 경우 안정화공법 종류에 따라 대조구보다 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Kim et al. (2009, 2010a)의 연구결과와 동일한 것으로 토양 내 처리된 안정화제가 pH를 상승시키며, pH 변화에 민감한 금속이온 (카드뮴, 납, 아연 등)이 흡착교질 및 친화력이 감소하고 토양 내 유효태 중금속함량이 감소한 것으로 보고하였고, 본 연구의 결과도 유사한 기작에 의한 것으로 판단된다. 각 시기별로 채취된 토양의 중금속 총함량 및 유효태함량은 일정하지 않았고, 유의성 있는 증가와 감소의 경향을 나타내었는데 이는 장기모니터링 과정에서 자연적인 기후 (강우, 온도 등)에 기인한 것으로 판단된다. 추출방법별 중금속 안정화 효율성을 살펴보면 다음과 같았다. 0.1 M HCl 추출방법의 경우 국내에서 현행 토양오염공정시험방법 (ME, 2009) 시행 이전에 사용되던 방법으로 다양한 선행연구에서 토양 내 유효태 중금속함량 평가에 사용되었다 (Jung et al., 2000; Kim et al., 2007; Lee et al., 1981; Lee et al., 2012). 대조구의 카

**Table 5. Change of Cd concentration in soil by treatment.**

Treatment	Control	Plant <sup>†</sup>	Lime <sup>‡</sup>	Slag <sup>§</sup>	P + L <sup>¶</sup>	P + S <sup>#</sup>
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----					
Initial	3.400	3.370	2.920	3.000	2.750	3.150
Aqua regia						
32weeks	3.230	3.000	2.990	3.200	2.870	2.800
90weeks	3.740	3.340	2.800	3.220	2.830	2.950
0.1 N HCl						
Initial	1.151	1.061	0.385	0.679	0.453	0.777
32weeks	1.034	1.072	0.672	0.924	0.770	1.060
90weeks	1.175	1.080	0.475	0.845	0.395	0.700
5 mM DTPA						
Initial	0.562	0.501	0.486	0.491	0.503	0.506
32weeks	0.468	0.459	0.312	0.410	0.324	0.488
90weeks	0.523	0.416	0.165	0.358	0.193	0.327
0.01 M CaCl <sub>2</sub>						
Initial	0.126	0.113	0.109	0.086	0.106	0.094
32weeks	0.114	0.106	0.014	0.015	0.023	0.031
90weeks	0.084	0.086	0.000	0.000	0.000	0.000
1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>						
Initial	0.121	0.124	0.104	0.113	0.115	0.109
32weeks	0.109	0.105	0.016	0.011	0.008	0.013
90weeks	0.103	0.042	0.021	0.008	0.009	0.011

<sup>†</sup>Phytoremediation, <sup>‡</sup>Lime mixed, <sup>§</sup>Steel slag mixed, <sup>¶</sup>Lime mixed and phytoremediation, <sup>#</sup>Steel slag mixed and phytoremediation

**Table 6. Change of Pb concentration in soil by treatment.**

Treatment	Control	Plant	Lime	Slag	P + L	P + S	
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
Aqua regia	Initial	353.350	354.130	231.360	256.690	234.890	258.730
	32weeks	297.010	260.330	207.870	265.000	239.980	219.210
	90weeks	389.080	314.730	205.550	239.870	222.530	216.120
0.1 M HCl	Initial	130.610	94.805	28.200	94.805	20.985	66.040
	32weeks	110.139	76.243	24.143	76.243	35.495	74.424
	90weeks	107.493	72.557	27.652	72.557	37.152	71.703
5 mM DTPA	Initial	56.469	57.582	51.264	52.713	49.871	55.256
	32weeks	66.044	62.891	23.322	36.979	29.566	45.226
	90weeks	70.329	61.377	21.097	35.991	26.584	37.486
0.01 M CaCl <sub>2</sub>	Initial	0.053	0.048	0.043	0.047	0.051	0.049
	32weeks	0.351	0.312	0.098	0.204	0.239	0.207
	90weeks	0.360	0.306	0.000	0.145	0.000	0.016
1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Initial	0.134	0.123	0.118	0.121	0.123	0.118
	32weeks	0.126	0.109	0.115	0.113	0.116	0.105
	90weeks	0.122	0.111	0.107	0.114	0.106	0.095

**Table 7. Concentration of Cd in each fraction.**

	F 1 <sup>†</sup>	F 2 <sup>‡</sup>	F 3 <sup>§</sup>	F 4 <sup>¶</sup>	F 5 <sup>#</sup>	
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----					
Initial	Contorl	0.530a	0.160b	0.892b	0.024c	1.534d
	L	0.206d	0.117e	0.614e	0.042a	1.950a
	S	0.297b	0.156c	0.823d	0.022c	1.593cd
	P	0.529a	0.161b	0.908a	0.025c	1.539d
	P + L	0.193e	0.127d	0.618e	0.042a	1.751b
	P + S	0.290c	0.181 a	0.863c	0.037b	1.645c
32 weeks	Contorl	0.515a	0.145c	0.907b	0.023d	1.471d
	L	0.177f	0.119e	0.719e	0.054a	1.863a
	S	0.328c	0.177a	0.946a	0.039c	1.557c
	P	0.359b	0.128d	0.857c	0.022d	1.485d
	P + L	0.193e	0.118e	0.720e	0.043b	1.744b
	P + S	0.236d	0.149b	0.787d	0.022d	1.510cd
90 weeks	Contorl	0.564a	0.195b	1.054a	0.044b	1.568e
	L	0.175e	0.132cd	0.622e	0.036c	1.808b
	S	0.233c	0.241a	0.847c	0.023d	1.723c
	P	0.392b	0.149c	0.914b	0.025d	1.680d
	P + L	0.162f	0.114d	0.618e	0.044b	1.943a
	P + S	0.208d	0.169b	0.771d	0.066a	1.669d

<sup>†</sup> Exchangeable, <sup>‡</sup> Bound of carbonates, <sup>§</sup> Bound of Fe-Mn oxides, <sup>¶</sup> Bound of organic matter, <sup>#</sup> Residual

드뎁과 납의 총합량 중 0.1M HCl 추출에 의한 유효태 함량은 각 31%, 28%로 나타났고, 안정화공법이 적용된 처리구에서는 적용기법에 따라 카드뎁의 경우 대조구 ≈ 식물정화 > 제강슬래그 ≈ 식물정화+제강슬래그 > 석회 ≈ 식물정화+

석회의 순이었고 납의 경우 대조구 ≈ 제강슬래그 ≈ 식물정화+제강슬래그 > 식물정화 > 식물정화+석회 ≈ 석회의 순으로 유효태함량이 감소하는 결과를 나타냈다 (Lee et al., 1981). 이는 석회 및 제강슬래그의 경우 안정화제에 함

Table 8. Concentration of Pb in each fraction.

		F 1	F 2	F 3	F 4	F 5
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
Initial	Contorl	2.827a	20.567a	226.131b	3.103a	121.552a
	L	0.084f	5.561f	129.683e	1.405c	118.903b
	S	0.428c	14.451d	176.033c	1.902b	88.908e
	P	2.783b	21.089b	242.802a	3.249a	117.425c
	P + L	0.154e	6.662e	136.648d	1.547c	110.571d
	P + S	0.243d	14.760c	176.570c	1.991b	86.188f
32 weeks	Contorl	3.035a	18.270a	206.994a	2.507a	91.647c
	L	0.089f	4.408f	119.868e	1.330d	97.203b
	S	0.285c	15.436b	176.512b	2.482a	89.446d
	P	1.028b	12.507d	177.142b	2.160b	87.028e
	P + L	0.113e	6.475e	141.559d	1.803c	107.125a
	P + S	0.242d	12.795c	151.323c	1.693c	75.064f
90 weeks	Contorl	2.796a	22.714a	248.406a	3.623a	132.003a
	L	0.124d	5.364e	116.124e	1.532c	94.754d
	S	0.140d	12.856c	155.419c	1.761c	83.873e
	P	1.658b	15.485b	200.486b	2.599b	110.219c
	P + L	0.078e	4.819f	116.230e	1.448c	114.481b
	P + S	0.304c	11.061d	140.611d	1.607c	77.120f

유되어 있는 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등 알칼리 물질의 용탈에 의한 pH 상승과 다량의 CaCO<sub>3</sub>에 의해 중금속 이온 (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>)이 CdCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> 형태 또는 높은 pH에서 metal hydroxide 형태로 착화합물을 형성하며 안정화제 표면에 흡착/침전되는 기작이 작용한 것에 기인한 것으로 판단된다 (Pickering, 1982; Rob et al., 1987; Oh et al., 2011ab). 또한 제강슬래그는 입자 표면에 포함된 금속산화물에 의해 흡착되어 안정화된다는 선행 연구결과와 상통하는 것으로 판단된다 (Oh et al., 2011ab, Lee et al., 2002). DTPA는 킬레이트 추출제로서 식물유효태 중금속함량을 측정하는 방법으로 널리 이용되었으며, Jung et al. (2000), Kim et al. (2007) 등이 사용한 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서 5 mM DTPA로 추출한 유효태함량의 경우 대조구에서 카드뮴과 납이 총함량 대비 14%, 18% 수준으로 0.1 M HCl 추출액보다 적은 수준으로 검출되었고, 카드뮴에 비해 납의 침출량이 높은 것으로 나타났다 (Jung et al., 2005). 이러한 결과는 Jung et al. (2000)의 선행연구 결과에서 나타나는 침출량 수준이 0.1 M HCl이 높다는 결과와 동일하였고, 납의 침출량이 높은 것도 킬레이트제를 사용할 경우 카드뮴보다 높다는 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 또한 처리구간 비교에서 안정화제 (석회 및 제강슬래그)가 처리된 토양에서 유효태 함량이 크게 감소하는 것으로 나타나고 있으며, Jung et al. (2000)과 Jung et al. (2005)는 높은 산도의 조건에서 납-킬레이트로 침출되는 특성을 나타내는 것으로 보고하고 있다.

Kim et al. (2007)은 DTPA가 토양용액의 완충능력을 증가시켜 유효태함량이 증가한다고 보고하고 있다. 이렇듯 유효태 추출방법으로 이용되는 0.1 M HCl과 5 mM DTPA의 유효태 중금속함량의 추출량이 차이가 나타나는 것은 중금속의 중금속의 결합력으로 함량비를 결정하는 분획화 시험에서 사용되는 추출단계의 차이에서 나타나는 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용한 DTPA의 경우 acid-soluble fraction (bound of carbonate)을 침출에 사용하는 추출액이며, HCl의 경우 유기물 결합태보다 강한 결합인 Fe, Mn과 Al 흡착 형태의 중금속을 침출할 때 사용되는 추출액이라고 보고하는 선행연구 결과에 상통하는 것으로 판단된다 (Gleyzes et al., 2002). 또한 0.01 M CaCl<sub>2</sub>와 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출법도 여러 연구자들에 의해 유효태 중금속함량을 측정하는 방법으로 널리 이용되어 왔다 (Feng et al., 2005ab; Kim et al., 2007, Kim et al., 2010a; Lee et al., 1981). 본 연구에 사용된 시료의 유효태함량 측정법 중 상기 두가지 추출법은 비슷한 수준이 검출되었다. 대조구에서 카드뮴의 경우 CaCl<sub>2</sub> 침출의 경우 0.084, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.103 mg kg<sup>-1</sup>, 납의 경우 CaCl<sub>2</sub> 0.360, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.122 mg kg<sup>-1</sup>으로 총함량 대비 1~2% 수준의 함량으로 평가되었다. 이러한 결과는 HCl과 DTPA를 이용한 추출법에 비해 카드뮴 5~10배, 납의 경우 최소 700배 정도 낮은 수준의 함량이 검출되어 본 연구에 사용된 토양의 유효태 함량 평가에는 적합하지 않은 방법으로 판단된다. 이러한 결과는 Feng et al. (2005ab)의 선행연구 결과에

서 토양 내 유효태 중금속함량과 작물 내 중금속함량이 상관성을 나타내지 않는다는 결과와 동일한 것으로 나타났다. 이러한 결과의 명확한 해답을 얻기 위해서는 토양의 이화학적 특성분석 결과 및 심도있는 연구가 뒷받침되어야 할 것으로 판단된다. 안정화제의 토양과 반응시간에 따른 안정화 효율성은 모니터링 기간 (초기, 32주, 90주) 동안 큰 차이를 나타내지 않았는데, 이는 토양 내에서 안정화되는 과정에서 용출되는 Ca, Mg 등이 중금속의 흡착을 억제하며 효율성이 발휘되지 않았던 것으로 판단되며 추후 주기적인 모니터링을 통하여 검증해야 할 것으로 사료된다 (Paik et al., 1997). Tessier et al. (1979)가 제안하고 많은 연구자들이 사용하는 중금속의 분획화 추출방법을 이용한 결과 작물이 이용 가능한 유효태함량 (F1: exchangeable step, F2: carbonate step) 이 카드뮴의 경우 5 mM DTPA 추출량과 비슷한 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 Gleyzes et al. (2002)의 선행연구 결과와 매우 흡사한 것으로 보이며 추후 다른 특성을 갖는 토양과 비교해 보아야 할 것으로 사료된다. 하지만 납의 경우 단일 추출법으로 사용된 4가지 방법의 결과와 일치하는 것이 없는 것으로 나타났다.

본 연구 대상지에서 모니터링 기간 동안 재배된 농작물은 비료써 90주차 토양 시료 채취시기에 수확하여 가식부위를 백미상태로 중금속 함량을 분석하였다. 처리구 내에서 재배된 쌀의 중금속 함량은 Table 9와 같았다. 대조구에서 재배된 쌀 중 카드뮴과 납 함량은 0.098, 0.222 mg kg<sup>-1</sup>이 검출되었으며, 안정화 기법이 적용된 처리구에서는 가식부위의 중금속함량이 감소하는 것으로 나타났다. 카드뮴의 경우 식물정화+제강슬래그 ≈ 식물정화 > 제강슬래그 > 석회 ≈ 식물정화+석회의 순으로 납의 경우 식물정화 > 제강슬

**Table 9. Concentration of Cd and Pb in rice grain after treatment.**

	Cd	Pb
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----	
Control	0.098	0.222
Plant	0.041	0.061
Lime	0.026	0.049
Slag	0.030	0.050
P + L	0.023	0.039
P + S	0.045	0.048

래그 ≈ 석회 ≈ 식물정화+석회 ≈ 식물정화+제강슬래그의 순으로 감소하였다. 이는 안정화제가 토양 내 유효태 중금속의 함량을 감소시키며 작물로 전이되는 양을 저감한데서 비롯된 것으로 판단된다 (Oh et al., 2011ab). 이러한 결과는 토양으로부터 농작물로 전이되는 중금속은 총함량보다 유효태 중금속의 영향을 크게 받을 수 있다는 선행연구와 일치하는 것으로 나타난다 (Kim et al., 2007, 2010a; Oh et al., 2011ab; Feng et al., 2005ab). 또한 안정화 기법의 도입은 중금속 오염 농경지의 실질적인 복원방법으로 적합하며, 생산되는 농산물의 안전성을 확보할 수 있다고 사료된다.

**토양-농작물 중금속함량 비교** Table 10은 연구에서 사용한 시료의 분석결과를 식 1을 이용하여 식물체의 무기원소 흡수·이동 연구에 널리 사용되는 생물 전이계수 (BTF; Biological Transfer Factor)로 나타내었다 (Kang, 2007; Park et al., 2009). 또한 각 추출기법에 따른 상관성은 Fig. 1

**Table 10. Calculation of biological transfer factor after 90 weeks result of soil sample.**

	0.1M HCl	5 mM DTPA	0.01 M CaCl <sub>2</sub>	1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Fractionation (F1 + F2)
Cd					
Control	0.083	0.187	1.167	0.951	0.129
Plant	0.038	0.099	0.477	0.976	0.134
Lime	0.055	0.158	0.000	1.238	0.055
Slag	0.036	0.084	0.000	3.750	0.055
P + L	0.058	0.118	0.000	2.537	0.083
P + S	0.064	0.136	0.000	4.047	0.118
Pb					
Control	0.002	0.003	0.617	1.820	0.009
Plant	0.001	0.001	0.199	0.550	0.011
Lime	0.002	0.002	0.000	0.458	0.004
Slag	0.001	0.001	0.345	0.439	0.003
P + L	0.001	0.001	0.000	0.368	0.008
P + S	0.001	0.001	3.000	0.505	0.004

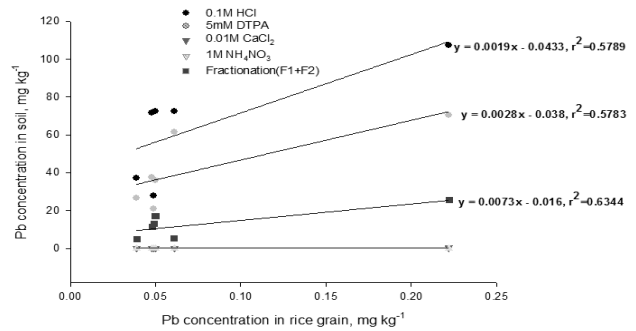
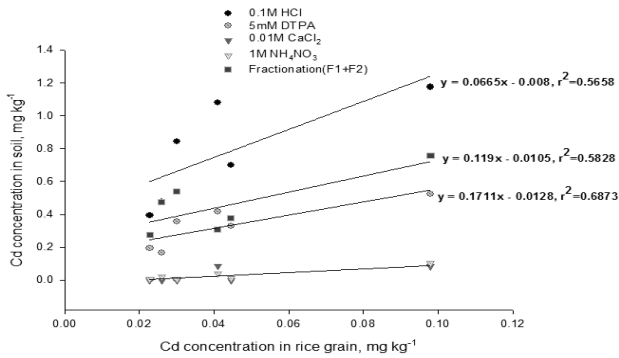


Fig. 1. Result of correlation analysis between available heavy metal in soil and rice grain.

에 나타내었다. 토양 중 유효태 중금속의 함량은 안정화 기법의 적용에 따라 순차적으로 감소하는 경향을 나타내었고 이에 따라 작물 내 중금속 함량도 감소하였지만, 추출방법 간 전이계수는 모두 상이한 것으로 나타났다. Fig. 1의 상관관계에서 토양 내 중금속의 유효태함량 추출방법으로 0.1 M HCl, 5 mM DTPA와 분획화 시험 이용할 경우 토양과 농작물 간의 상관성은 유의한 상관성을 갖는 것으로 나타났다. 상관관계를 살펴보면 카드뮴의 경우 0.1 M HCl, 5 mM DTPA와 분획화 시험에서 농도와 농작물 내 함량 사이에 각각  $R^2 = 0.5658$ ,  $R^2 = 0.5828$ 과  $R^2 = 0.6873$ 의 정 상관성을 보였으며, 납의 경우  $R^2 = 0.5789$ ,  $R^2 = 0.5783$ 과  $R^2 = 0.6344$  값을 보였다. 하지만, 0.01 M CaCl<sub>2</sub>와 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출법을 이용할 경우 상관성이 없는 것으로 평가되어 본 연구에 사용한 토양의 유효태 추출법으로는 적합하지 않은 것으로 판단된다. 본 연구의 결과에서 나타나듯 다양한 추출법이 토양 내 중금속의 식물이용 가능한 함량 평가방법으로 사용되고 있지만, 명확한 작물흡수량을 산정하는데는 문제점이 있는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 특성이 상이한 토양을 단지 중금속의 농도에만 의존하여 흡수량을 평가하는 방법의 문제점으로 판단된다. 향후 안전한 농산물의 생산을 위한 작물의 중금속 전이량 평가를 위해서는 각 토양의 이화학적특성(토성, pH, 유기물함량, 양이온교환용량 등)을 고려한 다각도의 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

요 약

토양에 적용된 안정화공법은 대조구에 비해 높은 수준의 안정화 효율성을 나타냈으며, 안정화 후 유효태 중금속함량의 경우 적용된 추출기법에 따라 많은 차이가 있는 것으로 평가되었다. 그렇지만, 토양의 안정화는 평가기법별로 농도의 차이는 있지만 식물 유효태를 감소시킬 수 있다는 결론을 얻었다. 농작물로의 전이량은 0.1 M HCl, 5 mM DTPA와 분획화 시험법이 높은 상관관계를 나타내었다. 하지만 토양

의 특성이 고려되지 않고 단지 중금속의 농도만을 고려한 시험이었기에 향후 다양한 토양의 이화학적 인자값을 평가하여 심도 깊은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 2012년 한국광해관리공단의 광해방지기술개발 사업의 일환으로 “최적토양 개량 및 안정화기술 개발”의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. 또한 시료분석에 사용된 분석 장비는 강원대학교 농업생명과학연구원의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

Brady, N.C. and R.R. Weil. 2003. Elements of the nature and properties of soil. Prentice Hall.  
 Brookins, D.G. 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag. Berlin. 200.  
 Chojnacka, K., A. Chojnacki, H. Górecka, and H. Górecki. 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. Sci. Total Environ. 337:175-182.  
 Dermatas, D. and Meng, X. 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. Engine. Geol.. 70: 377-394.  
 Feng, M.H., Z.Q. Shan, S.Z. Zhang, and B. Wen. 2005a. Comparison of a rhizosphere-base method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. Chemosphere. 59:939-949.  
 Feng, M.H., Z.Q. Shan, S. Zhang, and B. Wen. 2005b. A comparison of the rhizosphere-base method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. Environ. Pollut. 137:231-240.  
 Gleyzes, C., S. Tellier, and M. Astruc. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures.



- TrAC. 21(6,7):451-467.
- Jung, G.B., W.I. Kim, K.H. Moon, and I.S. Ryu. 2000. Comparisons of simple extraction methods and availability for heavy metals in paddy comparisons of simple extraction methods and availability for heavy metals in paddy. *Korea J. Environ. Agric.* 19(4):314-318.
- Jung, G.B., W.I. Kim, J.S. Lee, J.D. Shin, J.H. Kim, and S.G. Yun. 2005. Availability of heavy metals in soils with different characteristics and controversial points for analytical methods of soil contamination in Korea. *Korea J. Environ. Agric.* 24(2):106-116.
- Jung, G.B., W.I. Kim, J.S. Lee, J.D. Shin, J.H. Kim, and J.T. Lee. 2006. Availability of heavy metals in soil and their translocation to water dropwort (*Oenanthe javanica* DC.) cultivated near industrial complex. *Korea J. Environ. Agric.* 25(4):323-330.
- Jurate, K., L. Anders, and M. Christian. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments. *Waste Manag.* 28:215-225.
- Kang, M.J. 2007. Bioavailability of arsenic and cadmium to crops in the mining-affected soils. Kangwon National University.
- Kim, K.R., G. Owens, R. Naidu, and K.H. Kim. 2007. Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 40(4):311-325.
- Kim, K.R., G. Owens, and R. Naidu. 2009. Heavy metal distribution, bioaccessibility and phytoavailability in long-term contaminated soils from lake Macquarie, Australia. *Aust. J. Soil Research.* 47:166-176.
- Kim, K.R., J.S. Park, M.S. Kim, N.I. Koo, S.H. Lee, J.S. Lee, S.C. Kim, J.E. Yang, and J.G. Kim. 2010a. 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, R.Y., J.K. Sung, J.Y. Lee, Y.J. Lee, S.J. Jung, J.S. Lee, and B.C. Jang. 2010b. Accumulation, mobility, and availability of copper and zinc in plastic film house soils using speciation analysis. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(6):937-944.
- Kim, W.I., J.J. Kim, J.H. Yoo, J.Y. Kim, J.H. Lee, M.K. Paik, R.Y. Kim, and G.J. Im. 2010c. Arsenic fractionation and bioavailability in paddy soils near closed mines in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(6):917-922.
- Krishnamurti, G.S.R., P.M. Huang, K.C.J.V. Rees, L.M. Kozak, and H.P.W. Rostad. 1995. A new soil test method for the determination of plant-available cadmium in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26(17, 18):2857-2867.
- Krishnamurti, G.S.R. and R. Naidu. 2000. Speciation and phytoavailability of cadmium in selected surface soils of South Australia. *Aust. J. Soil Research.* 38:991-1004.
- Lee, M.H., B.J. Kim, Y.S. Park, and Y.H. Bin. 1981. Studies on the method of cadmium analysis in paddy soils. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 14(4):230-235.
- Lee, H.K., H.S. Jin, I.S. Hwang, and J.Y. Park. 2002. Prediction of leaching behavior of steel slag using a chemical equilibrium model. *J. Waste Manag.* 19:79-87.
- Lee, J.H., J.Y. Kim, W.R. Go, E.J. Jeong, K. Anitha, G.B. Jung, D.H. Kim, and W.I. Kim. 2012. Current research trends for heavy metals of agricultural soils and crop uptake in Korea. *Korea J. Environ. Agric.* 31(1):75-95.
- Meers, E., A. Ruttens, M.J. Hopgood, D. Samson, and F.M.G. Tack. 2005. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere.* 58:1011-1022.
- ME (Ministry of Environment). 2002. The Korean standard method of environmental pollutions for soil pollution. Ministry of Environment, Korea.
- ME (Ministry of Environment). 2009. The Korean standard method of environmental pollutions for soil pollution. Ministry of Environment, Korea.
- Oh, S.J., S.C. Kim, T.H. Kim, K.H. Yeon, J.S. Lee, and J.E. Yang. 2011a. Determining kinetic parameters and stabilization efficiency of heavy metals with various chemical amendment. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(6):1063-1070.
- Oh, S.J., S.C. Kim, H.S. Yoon, H.N. Kim, T.H. Kim, K.H. Yeon, J.S. Lee, S.J. Hong, and J.E. Yang. 2011b. Evaluating heavy metal stabilization efficiency of chemical amendment in agricultural field; field experiment. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(6):1052-1062.
- Ok, Y.S., R.A. Usman, S.S. Lee, A.M. Azeem, B.S. Choi, Y. Hashimoto, and J.E. Yang. 2011. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil. *Chemosphere.* 85:677-682.
- Paik, K.H., D.H. Kim, and S.H. Choi. 1997. Effect of light metal ions and competition among heavy metal ions during the adsorption of heavy metal ions by bark. *Korea J. Environ. Agric.* 16(2):115-118.
- Park, S.W., J.S. Yang, S.W. Ryu, D.Y. Kim, J.D. Shin, W.I. Kim, J.H. Choi, S.L. Kim, and F.S. Andrew. 2009. Uptake and translocation of heavy metals to rice plant on paddy soils in "Top-Rice" cultivation areas. *Korea J. Environ. Agric.* 28(2):131-138.
- Pickering, W.F. 1982. Extraction of copper, lead, zinc or cadmium ions sorbed on calcium carbonate. *Water, Air and Soil Pollution.* 20:299-309.
- RDA. 2000. Analyses of soil and plant. NIAST.
- Rob, N., J. Comans, and J. Middelburg. 1987. Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 51:2587-2591.
- 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. *Kossgge*. 14(6):78-86.
- Tessier, A., P.G.C. Cambpbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analy. Chem.* 51:844-851.
- US EPA. 2007. The Use of soil amendments for remediation, revitalization, and reuse. EPA. 5203.
- Weng, L., E.J.M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, and W.H.V. Riemsdijk. 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36(22):4804-4810.
- Yang, J.E., K.W. Lee, J.J. Kim, and H.S. Lim. 1995. Changes of chemical species in soil solution induced by heavy metals. *Korea J. Environ. Agric.* 14(3):263-271.
- Yang, J.E., J.G. Skousen, Y.S. Ok, K.R. Yoo, and H.J. Kim. 2006. Reclamation of abandoned coal mine wastes using lime cake by-products in Korea. *Mine Water Environ.* 25:227-232.