

Microcosm Experiment for Evaluating Efficiency of Chemical Amendments on Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil

Young Kyu Hong, Se Jin Oh¹, Seung Min Oh¹, Jae E. Yang¹, Won Hyun Ji², and Sung Chul Kim*

Department of Bio-environmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 305-764

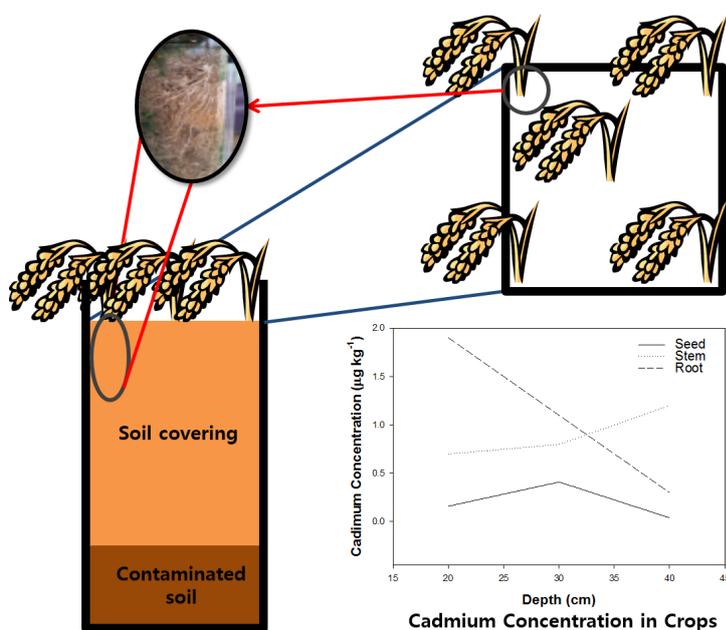
¹Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701

²Technology Research Center, Korea Mine Reclamation Corporation, Cheonan, 331-803

(Received: March 9 2015, Revised: April 16 2015, Accepted: April 18 2015)

Heavy metal pollution in agricultural field near the abandoned metal mines is a critical problem in Korea. General remediation technique is to apply chemical amendments and soil covering. However, there is no specific guidelines for conducting soil covering. Therefore, main objective of this research was to determine optimum soil covering technique with microcosm experiment. Three different chemical amendments, lime stone (LS), steel slag (SS), and acid mine drainage sludge (AMDS), were examined and varied soil covering depth, 20, 30, 40cm, was applied to determine optimum remediation technique. Bioavailable heavy metal concentration in soil and total concentration of heavy metals in crop were monitored. Result showed that average heavy metal concentration in varied soil covering depth was ordered as 40 cm (14.5 mg kg^{-1}) < 20 cm (14.6 mg kg^{-1}) < 30 cm (16.0 mg kg^{-1}) and also heavy metal concentration in crop was ordered as 40 cm ($100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) < 30 cm ($183 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) < 20 cm ($190 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$). In terms of chemical amendments, average heavy metal concentration was decreased as AMDS ($150 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) < SS ($151 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) < LS ($154 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$). Overall, depth of soil covering should be over 30 cm to minimize bioaccumulation of heavy metals and SS and LS could be applied in heavy metal contaminated soil for remediation purposes.

Key words: Heavy metal, Remediation, Chemical amendments, Soil covering, Crops



Schematic figure of column experiment with varied soil covering depth.

*Corresponding author : Phone: +82428216737, Fax: +82428216731, E-mail: sckim@cnu.ac.kr

§Acknowledgement: This research was supported by "Optimum Remediation Technology for Heavy Metal Stabilization and Soil Amelioration" through the Mine Reclamation Corporation (MIRECO) funded by the Ministry of Trade, Industry, and Energy.

Introduction

중금속이란 비중이 5.0 g cm^{-3} 이상으로 지각에 미량 함유되어 있는 원소들을 말하며, 환경학적으로는 잠재 유해 미량원소라고 말할 수 있다. 중금속 중 구리 (Cu), 아연 (Zn) 과 같은 원소들은 자연에 극소량 존재할 때 식물의 미량영양소로서 역할을 수행하기도 하지만 다량의 경우 독성을 나타낸다. 이러한 중금속은 환경에 유입될 경우 미생물의 활성 저해 및 작물 생장에 영향을 미치며, 먹이연쇄를 통해 인체로 유입되어 미나마타병, 이타이이타이 병 등을 유발시킬 수 있기 때문에 중요한 사회적 이슈로 대두되고 있다 (Jung et al., 2006; Kim et al., 2010).

중금속의 오염원으로는 공단, 광산, 및 도시 폐기물 등이 있으며 특히 광산 지역 농경지에서의 중금속 오염은 심각한 문제로 대두되고 있다. 국내의 광산 활동은 1960년대까지 활발히 이루어 졌으나 1980년대 후반부터 사회구조의 변화, 에너지 소비패턴의 변화, 3D 노동의 회피, 저렴한 가격의 광산물 수입, 부가가치의 하락 등으로 광업활동은 위축되기 시작하여 광산들은 휴·폐광하게 되었고, 휴·폐광 당시 철저한 광산보안조치 또는 환경보호조치가 미흡한 경우가 많았다 (Park, 1994; Na et al., 2013). 휴·폐광산에 대한 미흡한 조치로 인해 자연환경에 노출된 광미, 광산폐기물과 침출수, 갭내수 등은 폐광된 후에도 지속적으로 중금속을 유출시켜 광산 주변 농경지 및 수계 지역을 오염시켰다 (Sa, 2008; Jeon et al., 2012).

이로 인해 휴·폐광산으로 인한 환경오염에 대해 국내에서는 중금속에 대한 인체 위해성 평가, 오염 토양 복원 및 광해방지 사업 실시, 토양환경 보전법 등 많은 연구와 정책 등이 활발히 이루어지고 있다 (MOE 2007; Lee et al., 2010; Choi, 2012).

중금속으로 오염된 토양의 복원 방법은 크게 두 가지로 나뉜다. 중금속 오염 확산의 가능성을 최소화시키는 부동화 방법 (고형화, 안정화)과 중금속을 용출·분리하는 방법 (Soil washing, flushing)이다. 그러나 오염부지가 넓고 다양한 중금속으로 오염된 경우 오염 부지로부터 중금속의 제거가 용이하지 않기 때문에 중금속의 농도를 기준치 이하로 낮추는 방법으로 외부에서 비오염토양을 유입하여 기존 토양을 복토하는 방법을 이용한다. 그러나 이 방법은 넓은 오염 부지의 경우 많은 양의 비오염토양과 비오염토양을 구하는 장소, 운송비 등의 많은 경제적 비용이 들어가게 된다. 이에 중금속의 이동성 및 용출성을 감소시키는 안정화를 통하여 생물유효도 (Bioavailability)를 낮춰 작물로 흡수되는 중금속의 농도를 낮추는 안정화 공법이나 식물을 이용하여 중금속을 안정화 시키거나 추출하는 식물 정화법 (Phytoremediation)을 사용한다. 그러나 이러한 방법은 실질적으로 토양의 중금속 농도를 낮추는 것이 아닌 생물 유효도를 낮춰 작물로

전이되는 중금속 농도를 낮추는 방법이다. 다른 연구에서는 중금속에 대한 직접적인 해를 줄이기 위해 물리적 공법인 복토법과 화학적 공법인 안정화 공법 또는 식물 정화법을 복합적으로 적용하는 연구를 진행한 바 있다 (Jung et al., 2002; Song et al., 2009; Kim et al., 2010; Jung et al., 2010; Jeon, 2013).

복토법과 안정화 공법을 적용하여 연구한 사례는 많으나, 비오염토양을 복토하는 양에 대해서 연구한 바는 없는 실정이다. 본 연구는 안정화제와 복토법을 사용하는 토양 복원 방법에서 비오염토양에 대한 경제적 비용을 줄이고, 안정화 효율을 높이면서 적절한 복토의 높이를 산정하기 위해 실시하였다.

Materials and Methods

컬럼 시험 설치 중금속 오염 농경지에 대한 복원 공법 중 물리적 공법의 최적 복원방법을 산출하기 위해 컬럼시험을 실시하였다. 컬럼의 크기는 (30 cm × 30 cm × 80 cm, W × L × D)로 제작하였으며 안정화제는 석회석, 제강슬래그, AMD슬러지를 사용하였다. 처리구는 중금속 오염토양(약 8 kg, 20 cm높이)에 3가지의 안정화제를 약 3% 혼합 (W/W)하여 처리한 후, 물다짐을 실시하여 복토 깊이를 20, 30, 40 cm (총 깊이 40, 50, 60 cm)로 조절하였다. 각 처리구에는 벼 재배를 실시하였으며 파종하기 전 복합비료를 적정시비량 기준에 따라 시비한 후, 총 5군데에 벼를 파종하였다. 벼 뿌리는 직사광선이 닿지 않도록 검은 종이로 컬럼 주변을 감싸 암조건을 만들었다 (Fig. 1). 시험에 사용한 오염토에 대한 일반분석 결과는 Table 1과 같으며, 안정화제별 일반 분석, 중금속 농도 분석 결과는 Table 2와 같다.

시료 채취 처리구를 설치하여 파종 14주 후에 토양 시료와 작물 시료를 채취하였다. 토양 샘플 채취를 위해 컬럼

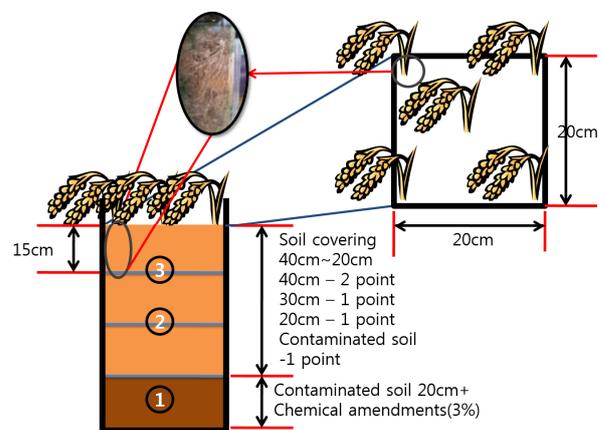


Fig. 1. Schematic figure of column experiment with varied soil covering depth

의 밸브를 열어 하루 동안 담수되어 있는 물을 배수시킨 후, 작물체 부위별 시료 채취 후에 칼럼을 뒤집어서 토양 깊이 별로 시료 채취하였다. 각 처리구별로 표토에서 15 cm 깊이 마다 토양 샘플을 채취하였으며 20 cm와 30 cm복토의 경우 비오염토 15 cm 지점 1곳 (Fig. 1의 ②), 40 cm 복토의 경우 비오염토 15 cm 지점마다 2곳 (Fig. 1의 ②, ③)을 채취하였다. 그리고 대조구와 처리구 모두 오염토와 안정화제를 혼합한 곳(Fig. 1의 ①)에서 토양 시료를 채취하였다.

작물체의 경우 낱알, 줄기, 뿌리를 구분하여 수확하기 위해 낱알을 먼저 수확하여 샘플백에 보관하였으며 비의 줄기와 뿌리는 수확 후 분리하였다. 작물체와 토양 모두 풍건시킨 후 낱알, 줄기, 뿌리는 잘게 잘라서 같았으며, 토양은 2 mm 체로 체거름을 하여 각각 샘플백에 보관하였다.

토양 시료 분석 토양의 화학성 및 중금속 분석은 “토양 및 식물체 분석법 (2000)”에 준하여 실험하였다. 토양 pH (1:5)와 EC (1:5)는 풍건토양 10 g에 증류수 50 mL를 가하여 약 120 rpm으로 30분 간 진탕하고 Whatman No. 2로 여과시킨 후 pH meter (METTLER TOLEDO, MP200)와 EC meter (METTLER TOLEDO, S230)를 이용하여 각각 측정하였

다. 유기물 함량은 Walkely-black 방법에 따라 1 N K₂Cr₂O₇을 가하여 반응시킨 후 UV/Vis Spectrophotometer (Schimadzu, UVmini1240, Japan)로 파장 610 nm에서 비색 정량하였다. 유효인산 함량은 Bray No.1 방법으로 추출하여 Ammonium paramolybdate로 발색시킨 후 파장 660 nm에서 UV/Vis Spectrophotometer (Schimadzu, UV 240, Japan)를 이용하여 비색 정량하였다. 교환성 양이온은 1 M NH₄OAc (pH 7.0) 용액으로 침출 후, AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer, Sihmadzu, AA-6800, Japan)를 이용하여 Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Potassium (K), Sodium (Na)의 함량을 측정하였다. 중금속 분석은 0.1 M HCl과 Melich-3 방법으로 추출하여 AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer, Sihmadzu, AA-6800, Japan)로 Cadmium (Cd), Copper (Cu), Lead (Pb), Zinc (Zn)의 함량을 측정하였다 (Table 3).

작물체의 경우 낱알에 대한 무게를 측정하였으며 낱알, 줄기, 뿌리 내 중금속의 농도는 “토양 및 식물체 분석법 (2000)”에 따라 HNO₃-H₂SO₄ (1:1)로 분해하여 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, Thero, iCAP 6000 series)로 분석하였다.

Table 1. Physicochemical properties and heavy metal concentration of contaminated soil.

Category	pH (1:5)	EC	Organic Matter	P ₂ O ₅	CEC
		dS m ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹
	6.2	2.5	8.3	22.5	15.3
	Cd	Cu	Pb	Zn	
	----- mg kg ⁻¹ -----				
Concentration	0.6	19.3	30.0	74.5	

Table 2. Physicochemical properties and heavy metal concentration of chemical amendments.

Category	pH	EC	Cd	Cu	Pb	Zn
	(1:5)	dS m ⁻¹	----- mg kg ⁻¹ -----			
Limestone	9.09	0.35	<LOQ [†]	0.41	1.89	7.48
Steel slag	11.04	0.76	23.9	19.55	8.27	263.9
AMD sludge	8.36	0.59	29.8	<LOQ [‡]	6.30	966.5

[†]LOQ of Cd: 0.1ppm, [‡]LOQ of Cu: 0.1ppm

Table 3. Summary of analysis methods and instruments.

	Method	Equipment
pH	Sample : D.W (1:5)	pH meter
EC		EC meter
Organic Matter	Walkely-black	UV/Vis Spectrophotometer
P ₂ O ₅	Bray No.1	
CEC	1 M NH ₄ OAc	Atomic Absorption Spectrophotometer
Heavy Metal	Mehlich-3	
	0.1 M HCl	

Results and Discussion

토양 특성 분석 컬럼의 깊이별 토양 pH는 안정화제를 처리한 컬럼 깊이 (sampling point 1)의 경우 석회석과 제강슬래그 처리구에서는 6.83–7.52로 대조구 (6.66–6.87)에 비해 평균 0.5 unit이 높았으며 EC의 경우 역시 석회석과 제강슬래그 처리구 ($0.95\text{--}5.93\text{ dS m}^{-1}$)가 대조구 ($0.46\text{--}0.56\text{ dS m}^{-1}$)에 비해 평균 약 6배 정도 높은 것으로 조사되었다. 이는 선행연구의 결과와 마찬가지로 석회석과 제강슬래그의 경우 다량의 칼슘이온에 의해 토양의 pH 상승효과가 있으며 이로 인한 중금속의 유효도를 저감시킨다 (Lee et al. 2008).

하지만 산성광산배수 슬러지의 경우 오염토와 혼합 처리된 토양의 pH (6.41–6.59)와 EC ($0.65\text{--}0.81\text{ dS m}^{-1}$)가 대조

구와 유사한 것으로 조사되었다. 이는 선행 연구에서도 AMD슬러지의 경우 수소이온이 빠져나오면서 pH가 감소한 것으로 판단된다 (Kim et al. 2014a). 산성광산 배수 슬러지 (AMD)와 제강슬래그는 Fe, Mg, Mn, Cu 등 금속물질을 함유하고 있어 이러한 금속 산화물은 pH 특성에 따라 표면 전하가 달라져 중금속을 흡착할 수 있게 된다. pH가 산성 (pH < 7)일 경우 금속산화물 표면은 양전하를 띠게 되며 pH가 염기성 (pH > 7)으로 변하게 되면 금속산화물의 표면은 음전하를 띠게 되는데 표면에 음전하가 생성되면 이온 상태의 중금속이 표면에 흡착된다 (Song et al. 2012; Cui et al. 2009).

안정화제 처리구의 pH는 안정화제 처리로 인해 오염토의 초기 pH 보다 전체적으로 소폭 상승하였으며, 복토층의 경우 pH 6.5 이내로 산출되었다. 오염토의 경우 석회석과 제

Table 4. Physicochemical Properties of soils with different depth in each columns.

Treatments	Soil covering depth		pH (1:5)	EC	OM	P ₂ O ₅	CEC
	(cm)			dS m ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹
Control	20	①	6.66	0.51	1.81	31.9	9.68
		②	6.47	0.42	1.50	81.8	6.60
	30	①	6.78	0.46	4.85	7.1	7.04
		②	6.36	0.58	1.29	97.8	5.50
	40	①	6.87	0.56	1.88	41.5	11.00
		②	6.59	0.34	1.26	93.3	6.16
③		6.28	0.78	2.39	156.9	5.50	
Lime stone	20	①	6.83	4.56	5.85	28.7	25.52
		②	6.52	0.47	1.72	101.4	5.28
	30	①	7.33	1.64	4.35	59.6	24.53
		②	6.47	0.50	2.20	128.9	6.16
	40	①	7.26	2.24	4.92	46.7	26.40
		②	6.62	0.81	2.69	85.9	7.04
③	6.51	0.47	2.61	101.1	6.14		
Steel slag	20	①	7.52	0.95	5.46	149.5	14.30
		②	6.56	0.13	2.30	122.3	5.50
	30	①	7.01	2.11	3.39	120.0	12.10
		②	6.59	0.69	2.12	114.4	7.70
	40	①	6.83	5.93	6.40	156.3	12.32
		②	6.40	0.58	2.56	110.6	6.38
③	6.52	0.47	2.27	159.4	6.40		
AMD sludge	20	①	6.43	0.65	5.08	57.8	8.26
		②	6.66	0.29	1.38	79.0	7.26
	30	①	6.59	0.81	4.29	33.1	11.88
		②	7.05	0.12	1.38	166.0	5.94
	40	①	6.41	0.81	4.95	42.7	6.60
		②	6.32	0.52	1.32	117.4	6.16
③	6.44	0.97	2.23	101.1	6.60		

① - ③; Soil sampling points (Fig. 1)

강슬래그 처리구의 pH가 다른 처리구에 비해 1.1배 높은 것으로 나타났다. 또한 EC가 평균 0.75 dS m⁻¹를 넘지 않았으며, 이에 비해 안정화제를 처리한 층은 평균 1.8 dS m⁻¹로 나타났다. 안정화제 처리층에서 석회석 + 20 cm 복토 처리구와 제강슬래그 + 40 cm 복토 처리구가 각각 4.56 dS m⁻¹, 5.93 dS m⁻¹로 높게 나타났다. 복토층에 비해 오염토와 안정화제를 처리한 층의 토양 유기물 함량이 4배 이상 나타났으며, 대조구보다 안정화제 처리구에서 유기물의 함량이 높게 나타났다. 유효인산은 복토층에서 약 120 mg kg⁻¹로 높게 나타났으며, 안정화제 중 제강슬래그 처리구의 유효인산이 다른 처리구보다 약 3.7배 높게 나타났다. 복토층의 CEC는 10 cmol_c kg⁻¹ 이하로 안정화제 처리한 오염토보다 낮게

나타났으며, 안정화제 처리는 석회가 다른 안정화제에 비해 CEC 값이 높게 나타났다 (Table 4).

토양 내 중금속의 생물유효도 변화 토양 내 잔류 중금속 중 작물 전이에 영향을 미치는 생물 유효도 측면의 중금속을 산정하기 위해 단일 추출법, Mehlich-3와 0.1 M HCl, 을 사용하였다 (Kim et al, 2014a). Mehlich-3 의 경우 식물의 양분 유효도를 검정하기 위해 개발되었으나, 최근에는 토양 중금속의 생물 유효도를 잘 반영하는 것으로 연구되어 사용되었다 (Oh et al, 2012; Kim et al, 2014b). 토양 내 중금속 농도 결과는 Table 5, 6과 같다.

토양 내에서 중금속의 생물유효도에 영향을 미치는 것은

Table 5. Heavy metal concentration in soil analyzed with Mehlich-3 extraction method.

Plot	Soil covering depth		Cd	Cu	Pb	Zn	
	cm						
Control	20	①	0.09	1.05	1.81	1.15	
		②	0.09	0.43	1.06	0.25	
	30	①	0.10	0.78	1.19	0.67	
		②	0.09	0.57	1.00	0.32	
	40	①	0.13	0.79	1.71	1.47	
		②	0.10	0.58	1.55	0.60	
		③	0.08	0.56	1.04	0.33	
	Lime stone	20	①	0.11	1.10	0.74	3.07
			②	0.07	0.54	0.99	0.28
		30	①	0.11	0.73	0.67	2.00
			②	0.08	0.60	1.06	0.28
		40	①	0.10	0.92	0.71	2.51
②			0.09	0.72	0.87	0.61	
Steel slag	20	①	0.11	1.30	1.11	2.97	
		②	0.08	0.63	0.91	0.34	
	30	①	0.12	1.12	1.02	2.72	
		②	0.08	1.02	1.11	0.33	
	40	①	0.15	1.14	1.28	2.88	
		②	0.08	0.59	0.91	0.25	
③		0.08	0.66	0.81	0.25		
AMD sludge	20	①	0.09	0.45	1.12	0.89	
		②	0.09	0.33	0.81	0.18	
	30	①	0.09	0.25	0.77	1.77	
		②	0.08	0.32	0.87	0.21	
	40	①	0.10	0.46	0.84	1.47	
		②	0.08	0.35	0.91	0.16	
③	0.08	0.95	0.73	0.26			

Table 6. Heavy metal concentration in soil with 0.1 M HCl extraction method.

Plot	Soil covering depth		Cd	Cu	Pb	Zn	
	cm						
Control	20	①	7.12	1.08	9.05	16.29	
		②	3.06	0.53	5.31	6.16	
	30	①	4.06	0.68	5.59	10.86	
		②	3.13	0.52	5.00	5.43	
	40	①	8.32	1.16	8.55	18.09	
		②	4.69	0.69	7.74	10.11	
		③	6.04	0.54	5.20	5.34	
	Lime stone	20	①	1.69	0.47	3.71	20.26
			②	2.89	0.42	4.95	4.94
		30	①	1.52	0.87	3.35	15.62
			②	4.62	0.44	5.30	4.70
		40	①	1.70	1.08	3.54	18.60
②			4.42	0.59	4.33	9.74	
Steel slag	20	①	7.75	1.66	5.57	21.41	
		②	3.33	0.45	4.55	5.70	
	30	①	7.72	0.45	5.57	21.33	
		②	7.16	0.45	5.09	6.26	
	40	①	8.05	1.82	5.29	21.61	
		②	2.30	0.44	4.57	5.08	
③		2.08	0.44	4.04	4.47		
AMD sludge	20	①	5.05	0.62	5.59	14.52	
		②	4.46	0.49	5.34	5.69	
	30	①	8.96	1.67	3.86	22.31	
		②	4.00	0.51	4.36	6.95	
	40	①	10.77	0.75	4.19	16.44	
		②	4.09	0.48	4.55	5.51	
③	5.44	0.49	3.67	5.82			

중금속의 종류, pH, 용존유기탄소, 양이온치환능력, 철-망간 산화물이 함량 등이 있으며 (Kime et al., 2009), 이들 중 토양 pH는 pH가 증가하면 토양 교질에서 원자(수소이온, H⁺)들이 토양 용액 내에 있는 중금속들과 치환되면서 식물 유효도가 떨어지게 된다 (Kim et al., 2009).

Mehlich-3 추출방법을 이용한 중금속 농도 모니터링 결과 AMD슬러지 (0.81배) < 석회석 (1.24배) < 제강슬래그 (1.47배) 순으로 나타났으며, 평균값으로 비교하지 않았을 경우 AMD슬러지+복토 40 cm 처리구가 0.70배로 가장 높은 저감율을 나타냈다.

0.1 M HCl 추출방법 결과는 대조구와 비교하면 석회석 (0.79배) < AMD슬러지 (1.01배) < 제강슬래그 (1.18배) 순으로 석회석에서 가장 높은 저감율을 보였으며, 석회석 + 복토 40 cm 처리구가 0.69배로 가장 높은 저감율을 나타냈다. AMD슬러지 처리구의 경우 평균 1.01배로 석회석보다 저감율이 낮았으나, AMD슬러지 처리구 복토 20 cm, 30cm의 경우 0.77배로 저감율이 높게 나타났다.

원소별로 보면 Mehlich-3 침출법에서 전체적으로 AMD슬러지의 효율성이 좋으나, Pb의 경우 석회석의 효율성이 더 좋다. 0.1M HCl 침출법에서는 석회석의 경우 전체적으로 저감율이 좋으나, Pb의 경우 AMD슬러지의 저감율이 더 좋게 나타났다. AMD슬러지 Zn의 저감율은 석회석보다 좋으나, Cd, Pb에 대한 저감율이 조금 낮았다.

Mehlich-3와 0.1M HCl 두 가지 추출법 결과 전체적으로 안정화제 처리층 (Fig. 1에서 ①)의 중금속 함량(Mehlich-3, 0.1M HCl; Average 3.88, 30.26 mg kg⁻¹)보다는 복토층 (Fig. 1에서 ②, ③)의 중금속 함량 (Mehlich-3, 0.1M HCl; Average 1.94, 16.31 mg kg⁻¹)이 낮게 나타났다.

Mehlich-3 추출방법 결과 복토층의 중금속 농도를 안정화제 처리층의 중금속 농도로 비교하였을 때 대조구에서는 20 cm (0.53배) < 40 cm (0.59배) < 30 cm (0.72배)순으로 농도가 높아졌으며, 석회석 처리구가 유사한 경향을 보였다. 제강슬래그 처리구는 40 cm (0.33배) < 30 cm (0.55배) < 20 cm (0.57배) 순으로 복토 40 cm 처리구에서 0.33배로 처리구 중 가장 낮은 이동율을 나타냈다. 평균 20 cm (평균 0.46배) < 40 cm 처리구 (평균 0.52배) < 30 cm 처리구 (평균 0.60배)순으로 나타났다.

다른 추출방법인 0.1M HCl을 이용한 분석 결과에서는 대조구에서 20 cm (0.45배) < 30 cm (0.65배) < 40 cm (0.77배)순으로 나타났다. 석회석은 대조구와 비슷한 경향을 보였으나 제강슬래그 처리구는 40 cm (0.32배) < 20 cm (0.39배) < 30 cm (0.71배) 순이며, AMD슬러지 처리구는 30 cm (0.42배) < 40 cm (0.62배) < 20 cm (0.63배) 순으로 복토 30 cm 가 낮은 이동률을 보였다. 복토 높이별 처리구 평균은 20 cm (0.49배) < 30 cm (0.58배) < 40 cm (0.59배) 순으로 나타났으며, 제강슬래그 + 복토 40 cm 처리구가 0.32배

로 가장 낮은 이동율을 보였다.

위의 결과로 보면 안정화제는 효율성으로는 석회석 처리구가 좋은 효율을 보였으나, 복토 높이에서는 대조구와 비슷한 경향을 보이며 오히려 복토 20 cm 처리구에서 가장 좋은 효율을 보였다. 제강슬래그는 40 cm에서 가장 낮은 이동성을 보였으나, 안정화 효율성에서는 가장 낮은 효율을 보였다. AMD 슬러지의 경우 두 가지 추출법에서 비교하면 가장 좋은 효율성을 보였으며, 복토 깊이별에서는 30 cm, 40 cm에서 이동성이 가장 낮게 나타났다.

복토 높이에 따른 작물체 내 중금속 농도 작물체 내 중금속 농도의 결과는 낱알, 줄기, 뿌리 순으로 Table 7~9에 나타났다. 적합한 복토 깊이를 선정할 때 낱알의 경우 인간이 식용하는 부분이므로 줄기, 뿌리 보다는 복토 깊이 선정 시 낱알의 결과를 좀 더 참고 해야 할 필요가 있다

Table 7. Heavy metal concentration in rice grains.

Plot	Soil covering depth	Cd	Cu	Pb	Zn
	cm				
Control	20	0.16	17.0	1.59	34.68
	30	0.41	173.5	9.84	124.7
	40	0.04	3.45	0.35	23.13
Lime stone	20	0.20	25.3	0.98	98.30
	30	0.07	14.7	2.82	36.76
	40	0.03	14.8	0.67	24.27
Steel slag	20	0.11	7.00	0.53	32.43
	30	0.06	12.1	0.95	30.94
	40	0.31	66.0	4.00	108.5
AMD sludge	30	0.19	46.3	0.59	62.53
	40	0.04	7.49	0.39	21.11

Table 8. Heavy metal concentration in stems.

Plot	Soil covering depth	Cd	Cu	Pb	Zn
	cm				
Control	20	0.7	23.6	7.5	138.2
	30	0.8	30.9	3.2	118.1
	40	1.2	35.4	1.4	22.0
	20	0.4	29.3	0.9	103.4
Lime stone	30	0.3	24.5	2.3	88.1
	40	0.3	23.3	2.4	83.4
	20	0.5	29.5	1.4	100.1
Steel slag	30	0.4	24.5	2.6	88.0
	40	0.5	28.7	3.6	103.0
	30	0.4	25.7	2.9	91.0
AMD sludge	40	0.6	28.0	2.0	130.5

Table 9. Heavy metal concentration in roots.

Plot	Soil covering depth	Cd	Cu	Pb	Zn
	cm				
Control	20	1.9	45.8	1.9	44.2
	30	1.1	45.2	0.9	19.6
	40	0.3	13.2	1.0	19.1
Lime stone	20	0.8	373.1	1.6	28.4
	30	0.3	12.7	1.0	19.1
	40	3.3	410.7	5.5	58.4
Steel slag	20	2.5	219.1	7.4	66.8
	30	2.9	1022.9	8.0	58.8
	40	5.3	238.0	4.9	74.7
AMD sludge	30	0.9	27.0	1.2	17.7
	40	0.3	29.9	1.6	26.1

고 사료된다. 낱알의 경우 대조구에서 복토 40 cm 처리구의 작물체 내의 중금속 농도가 총 26.97 μg kg⁻¹ 으로 가장 낮게 나타났으며, 중금속 농도의 총합에 대한 복토깊이별 평균값이 복토 20 cm, 30 cm, 40 cm 각각 72.8 μg kg⁻¹, 129.1 μg kg⁻¹, 68.6 μg kg⁻¹ 으로 나타났다. 또한 제강슬래그 처리구를 제외한 석회석 및 AMD슬러지 처리구의 경우 복토 20 cm, 30 cm 보다는 40 cm의 처리구의 작물체 내 중금속 농도가 가장 낮게 나타났다.

줄기의 경우 낱알과 대조구에서 복토 40 cm의 작물체 농도가 60 μg kg⁻¹으로 가장 낮게 나타났으며, 복토 깊이 별 평균값은 복토 40 cm가 116.6 μg kg⁻¹으로 복토 20 cm (145.2 μg kg⁻¹), 30 cm (125.9 μg kg⁻¹)보다 낮게 검출되었다. 또한 안정화제 처리구에서 복토 40 cm 처리구에서 20 cm, 30 cm 보다 농도가 낮게 검출되었다.

토양에 직접적으로 영향을 받는 뿌리의 경우 줄기, 낱알 보다 중금속의 농도가 높게 나타났으며, 뿌리 또한 낱알, 줄기와 같이 복토 40 cm 처리구에서 평균 223.1 μg kg⁻¹ 으로 가장 낮은 농도가 나타났다. Cu의 농도가 높게 측정되어 안정화제를 처리한 처리구에서 농도가 높게 나타났다. 이는 대부분의 중금속 원소가 뿌리에 축적되고 벼의 줄기로 이동되는 함량이 매우 적기 때문이다 (Lee et al., 2004).

작물체 부위별 분석 결과 뿌리 > 줄기 > 낱알 순으로 중금속 농도가 검출되었다. 이 결과로 보면 복토 깊이 별 작물체 내 중금속 농도를 비교하였을 때, 복토 40 cm 처리구에서 전체적으로 농도가 낮게 검출되었으므로 복토 복원사업 시 40 cm 적용이 더 적합하다고 판단된다. 반면 안정화제 처리구에서 복토 40 cm의 처리구 농도가 낮게 검출되나, 대조구와 비교하였을 때 전체적으로 조금 높은 농도가 나타나는 것에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

Conclusions

토양에 적용된 안정화공법과 물리적 공법인 복토법에서 복토의 양을 산정하는 시험을 한 결과 안정화제를 처리한 층의 일반 분석결과 초기 오염토에 비하여 이화학적 특성이 상승하였으며, 중금속 농도의 경우 생물 유효도 측면에서 AMD 슬러지 > 석회석 > 제강슬래그 순으로 높은 효율성을 보였다. 복토 높이별 비교에서는 복토 20 cm에서의 이동성이 낮았으나, AMD슬러지나 제강슬래그의 경우 복토 30 cm, 40 cm에서 복토로 가장 낮은 이동성을 보였다. 작물체에서 일부 중금속이 검출된 것은 소량이 영양소로서 기능으로 흡수된 것으로 사료된다. 뿌리>줄기>낱알 순으로 중금속이 검출되었으며, 복토 40 cm에서 전체적으로 중금속 농도가 낮게 나타났다. 중금속의 생물유효도로 비교한 결과 단 순 복토 처리보다는 안정화제를 복합적으로 사용하는 것이 효율적이라 판단되며 안정화제를 처리하였을 때는 30 cm 이상의 복토를 처리하는 것이 추천되어질 만한 것으로 판단된다. 또한 AMD슬러지나 제강슬래그에 대한 효율성은 좋으나 안정성 측면에서 화학적 평가와 작물체를 확장하여 작물체, 토양의 생물학적 평가를 하는 추가적인 연구가 필요해 보인다.

Reference

- Choi, J.W., K.J. Yoo, M.S. Koo and J.H. Park. 2012. Comparison of heavy metal pollutant exposure and risk assessments in an abandoned mine site. *Korean J. Civil Engineers.* 32(4B): 261-266.
- Jeon, J.W., B.H. Bae, and Y.H. Kim. 2012. Feasibility test for phytoremediation of heavy metals-contaminated soils using various stabilizers. 13(3):59-70.
- Jung, G.B., W.I. Kim, J.S. Lee and K.M. Kim. 2002. Phytoremediation of soils contaminated with heavy metal by long-term cultivation. *Korean J. Enviro. Agri.* 21(1):31-37.
- Jung, S.K., T.S. Kim and H.S. Moon. 2010. Characteristics of heavy metals uptake by plants: based on plant species, types of heavy metals, and initial metal concentration in soil. *Journal of Soil and Groundwater Environment.* 15(3):61-68.
- Kim, K.R., G. Owens, and R. Naidu. 2009. Heavy metal distribution, bioaccessibility and phytoavailability in longterm contaminated soils from Lake Macquaire, Australia. *Aust. J. Soil Research.* 47:166-176.
- Kim, W.I., J.J. Kim, J.H. Yoo, J.Y. Kim, J.H. Lee, M.K. Park, R.Y. Kim and G.J. Im. 2010. Arsenic fractionation and bioavailability in paddy soils near closed mines in Korea. *Korea J. Soil Sci. Fert.* 43(6):917-922.
- Kim, M.S., H.G. Min, B.J. Lee, S.I. Chang, J.G. Kim, N.M. Koo, J.S. Park and G.I. Bak. 2014a. The Applicability of the Acid Mine Drainage Sludge in the Heavy Metal Stabilization in

- Soils. *Korean J. Environ Agric.* 33(2):78-85.
- Kim, M.S., H.G. Min, J.G. Kim, N.M. Koo, J.S. Park and G.I. Bak. 2014b. Effects of Various Amendments on Heavy Metal Stabilization in Acid and Alkali Soils. *Korean J. Environ Agric.* 33(1):1-8.
- Lee, M., Y. Lee, M. Yang, J. Kim, and S. Wang 2008. Lime (CaO) and Limestone (CaCO₃) Treatment as the stabilization Process for Contaminated Farmland Soil around Abandoned Mine. *Korea, Econ. Environ. Geol.* 41(2):201-210.
- Lee, J.S., Y.N. Kim, K.H. Kim. 2010. Suitability assessment for agriculture of soils adjacent to abandoned mining area using different human risk assessment models. *Korea J. Soil Sci. Fert.* 43(5):674-683.
- Ministry of Environment. 2007. Report for heavy metal pollution of abandoned metal mines in Korea.
- Na, E.S., Y.J. Lee, K.Y. Ko, D.Y. Chung and K.S. Lee. 2013. Risk assessment for heavy metal in soil, ground water, rice grain nearby abandoned mine areas. *Korean J. Environ. Agric.* 32(4):245-251.
- Park, Y.H. 1994. Management of Wastes from Inactive or Abandoned Mines, p. 558, Korea Environment Institute.
- Sa, K.J. 2008. Investigation of relationship between heavy metal concentration and human health in abandoned metal mine area. *Korean J. Occupational and Environmental Medicine.* 21-30.
- Song, H.C., D.S. Song, D.W. Cho, S.W. Park, S.H. Choi, B.H. Jeon, J.H. Lee and J.H. Park. 2009. Stabilization of heavy metals using Ca-Citrate-Phosphate solution: Effect of soil microorganisms. *Korean J. Environ. Engineers.* 31(4):241-248.