

석회석과 제강슬래그를 이용하여 안정화한 담수된 논토양의 비소 및 중금속의 거동변화

고일하^{1,2} · 김의영^{2,3} · 지원현⁴ · 윤대근¹ · 장윤영^{1*}

¹광운대학교 환경공학과

²환경기술정책연구원

³광운대학교 환경대학원

⁴한국광해관리공단

The Fate of As and Heavy Metals in the Flooded Paddy Soil Stabilized by Limestone and Steelmaking Slag

Il-Ha Koh^{1,2} · Eui-Young Kim^{2,3} · Won Hyun Ji⁴ · Dae-Geun Yoon¹ · Yoon-Young Chang^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²National Environment Lab. (NeLab)

³Graduate School of Environmental Studies, Kwangwoon University

⁴Korea Mine Reclamation Corporation (MIRECO)

ABSTRACT

The characteristics of As and heavy metals depend on the oxidation/reduction condition of the soil environment. The most heavy metals are immobilized by the reduction condition whereas As, Fe and Mn become more soluble. Therefore this study estimated the stabilization efficiency of the agricultural paddy soil in the vicinity of the abandoned mine using a flooded column test including analysis of the soil solution, contaminants fractionation and rice grain. Limestone and steelmaking slag were used as amendments for stabilization of the contaminated soil. In an analysis of the soil solution, the mobile characteristics of Fe and Mn, which were used as electron acceptors of the microorganisms, were controlled by increasing the pH by adding alkali amendments. This means that the contaminants combined with Fe and Mn can be stable under flooded reduction condition. However, the concentrations of cationic heavy metals (Cd, Pb, and Zn) were also decreased without amendments because the carbonates produced from microbial respiration increased the pH of the soil solution. In the amended soil, the specific sorbed fraction of As and carbonates fraction of heavy metals were increased when compared to the control soil at the end of the column test. Especially in heavy metals, the increase of carbonates fraction seems to be influenced by alkali amendments rather than microbial respiration. Because of the stabilization effect in the flooded paddy soil, the contents of As and Zn in rice grain from amended soil were lower than that of the control soil. But additional research is needed because of the relatively higher Pb content identified in the rice grain from the amended.

Key words : As, Heavy metal, Stabilization, Paddy, Rice grain

1. 서 론

농경지는 직간접적인 오염원으로부터 환경오염의 영향을 받을 수 있다. 과도한 농약사용으로 인해 발생하는 토양오염을 직접적인 영향으로 본다면, 농경지 주변의 화학 공장이나 광산 등에 의한 영향은 간접적인 것으로 볼 수

있다. 특히, 농경지 주변 광산은 무기오염원의 주요 배출 원으로서 환경학적인 영향정도가 높다고 할 수 있다. 과거 광산활동으로 인해 발생된 광미 및 광폐석이나, 광산 폐쇄 후에도 지속적으로 발생하는 갭내수는 비소(As)나 중금속 등이 고농도로 존재하고 있을 가능성이 높다. 따라서 폐광산의 환경학적인 복구작업 시 가장 우선하여 제

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr

Received : 2014. 11. 25 Reviewed : 2015. 1. 21 Accepted : 2015. 1. 21

Discussion until : 2015. 4. 30

어해야 할 대상으로 보고 있다.

이러한 광미, 광폐석 등의 광산폐기물이나 갱내수는 다양한 형태로 광산주변의 농경지에 영향을 준다. 광미나 풍화된 광폐석 입자의 비산 또는 수계유입으로 인해 고농도의 오염물질이 주변지역으로 확산이 될 수 있다. 광산폐기물의 수계유입은 확산의 속도측면에서 토양오염의 영향이 높는데, 갱내수와 마찬가지로 오염물질을 함유한 수계가 농경지의 농업용수로 활용될 경우 농경지의 오염은 가속화된다. 특히, 농경지는 중금속과 같은 무기오염물질의 유입으로 발생하는 토양오염으로 끝나는 것이 아니다. 농경지 토양에 존재하는 오염물질은 토양용액(soil solution)과의 지화학반응을 통해 지속적으로 용출될 수 있으며, 용출된 오염물질은 농작물로 전이된다. 따라서 농경지 토양에서 중금속이 고농도로 존재할 경우 그만큼 농작물로의 전이량은 증가할 수 있으며, 최종적으로 이를 섭취하는 인체에 피해를 야기할 정도로 그 파급효과는 크다고 할 수 있다(Lee et al., 2000; Wu et al., 2011).

중금속 등의 무기오염원을 제거하기 위한 토양정화에 있어서 국내에 많이 적용되고 있는 공법으로 토양세척을 들 수 있으나 세척대상을 주로 모래입자로 한정하고 있다(Evanko and Dzombak, 1997). 이는 곧 식물체 성장에 필요한 영양분이 흡착되어 있는 실트나 점토 등의 미세입자가 필수적인 농경지 토양에 대해서는 현장적용성이 떨어진다고 볼 수 있다(Koh et al., 2013). 중금속 오염농경지의 경우 현재 국내에서는 농지법에 의한 토양개량사업의 일환으로 안정화공법이 적용되고 있다. 본 공법은 토양 내 안정화제를 통해 흡착, 착화합물 형성, 침전 등의 기작으로 오염물질의 이동성을 저감시키는 것으로 근본적인 오염원 제거공법은 아니다(Kumpiene et al., 2008). 그러나 중금속 오염토양에 대해 국내에서 일반적으로 적용되고 있는 토양세척공정과 달리 토양의 물리적 특성을 유지하면서 오염물질의 생물학적 유효도를 낮춰 식물체에 대한 영향을 최소화하는 것(Kim et al., 2010; Kim et al., 2003)으로 토양의 생산성을 고려한 위해성 기반의 농경지 토양정화에 있어서 현실적으로 가장 타당한 방안이라 할 수 있다.

이러한 안정화공법의 적용에 앞서 안정화제의 선정과정은 가장 중요한 요소라 할 수 있다. 국내에서도 폐금속광산 주변의 오염된 농경지 토양에 대해 석회석과 인회석, 제강슬래그 등을 이용하여 주요 오염원이라 할 수 있는 비소(As) 및 중금속의 토양내 거동특성검토로 안정화 경향을 연구하고 현장에 적용한 다수의 사례가 있다(Son et al., 2009; Yun et al., 2011; Lee and Jeon, 2010; Ko

et al., 2010). 아울러 더 나아가 실질적으로 오염토양에 영향을 받는 식물체를 분석함으로써 안정화제의 적용가능성을 검토하기도 하였다(Kim et al., 2010; Kim et al., 2012; Oh et al., 2012; Lee and Lee, 2012). 추가적으로 Koh et al.(2013)에 의하면 농경지 오염토양의 안정화 효율검증을 위해서는 토지이용형태를 고려하여 식물체 내 오염물질 전이량을 우선적으로 검토해야 하며, 불가능할 경우 후순위로 토양용액 내 오염물질 함량을 검토할 필요가 있다고 보고하였다.

그러나 식물체 영향정도 파악을 통해 안정화효율을 검토한 선행연구과제는 주로 산화환경으로 볼 수 있는 발토양을 대상으로 하였거나, 산화환경 조건에서 시험이 이뤄졌다. 일반적으로 토양 내 비소(As)나 중금속의 성질은 산화환원특성에 따라 그 거동특성이 다르게 나타난다. 철(Fe)이나 망간(Mn)은 산화환경에서 불용화되는 반면에 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 등과 같은 중금속은 환원환경에서 불용화된다(Gwon et al., 1998). 비소(As)의 경우에도 환원환경에서 5가(As^{5+})에서 3가(As^{3+})로 변환됨에 따라 이동성과 독성이 증가하는 것으로 알려져 있다(Cox, 1995). 따라서 중금속 오염농경지에 대한 안정화(개량) 검토과정에서 토지이용형태가 일반적인 산화환경의 발토양인지, 상시 담수상태로 운영되는 환원환경의 논토양인지를 우선적으로 고려할 필요가 있다.

본 연구에서는 폐금속광산 주변 논토양을 대상으로 벼를 식재한 담수형 켄립을 조성하여 안정화처리 유무 및 심도에 따른 토양용액 내 오염원의 용출특성과 안정화층 토양 내 오염원 분획특성을 검토하여 담수조건, 즉 환원환경변화에 따른 오염원 특성변화를 파악하고자 하였다. 또한 최종적으로 농작물(쌀)로의 전이량을 검토를 통해 안정화 효율을 검증하였다. 아울러 상시 담수상태로 이용되는 논토양에서의 안정화 효율 검토인자로서 식물체 전이량 외에 토양용액이나 오염원 분획특성 분석결과와 활용가능여부를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시험대상 토양특성 및 안정화제의 선정

시험대상 토양은 전라도 소재의 폐금속광산에서 채취한 논토양이다. 심도별 오염물질의 특성구명을 위해 대상 농경지에서 20 cm 심도간격으로 2개 층으로 구분하여 토양을 채취하였다. 현장 시료채취 후 실험실로 이송한 후 자연건조를 실시했으며, 건조작업 완료 후 체질을 하여 5 mm 이하의 입자크기를 가진 것을 시험대상으로 하였다. 체질

Table 1. Arsenic and Heavy metal concentration of studied soil (mg/kg)

		pH	As	Cd	Pb	Zn
Standard ⁽¹⁾	Concern	-	25	4	200	300
	Countermeasure	-	75	12	600	900
Soil depth	GL ~ 20 cm	5.46	17.91	4.27	181.87	410.54
	20 cm ~ 40 cm	5.23	7.80	3.22	68.71	218.10

Table 2. Chemical properties of studied soil

		OM (%)	T-N (%)	P ₂ O ₅ (mg/kg)	CEC (cmol _c /kg)	CaO (mg/kg)	MgO (mg/kg)	K ₂ O (mg/kg)
Soil depth	GL ~ 20 cm	1.60	0.118	22.80	17.13	1,463.11	480.73	178.36
	20 cm ~ 40 cm	1.29	0.071	5.36	15.63	1,901.14	931.74	191.92

Table 3. Chemical properties of amendments used in this experiment (%)

Amendment	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Limestone	3.00	50.5	2.27	0.64	1.66
Steelmaking Slag	15.5	35.9	6.91	31.2	5.45

Remark) Analyzed by Korea Testing & Research Institute(KTR)

후 최종적으로 혼합작업을 실시하여 최대한 시료의 균질화가 이뤄지도록 하였다.

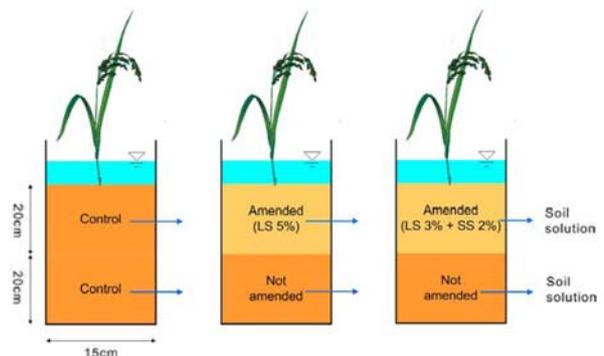
토양오염공정시험기준(KME, 2013)을 통한 오염도 분석 결과(Table 1 참조) 상부층에서 카드뮴(Cd)과 아연(Zn)이 우려기준을 초과하였고, 이외 비소(As)와 납(Pb)이 우려기준에 근접한 농도로 존재하는 것으로 나타났다. 하부층의 경우 상부층과 동일한 농도경향을 보이지만, 모두 우려기준 미만으로 분석되었다.

토성분석결과 해당 농경지의 상하층은 각각 식양토와 미사질식양토이며, 토양화학분석법(NIAST, 2010)에 따른 이화학분석결과 대체적으로 상부층의 토양에서 치환성 양이온 항목을 제외한 나머지 항목(CEC, OM, T-N, P₂O₅)이 하부층에 비해 상대적으로 높게 분포하는 것으로 나타났다(Table 2).

적용대상 안정화제는 석회석(Limestone)과 석회석 및 제강슬래그(Steelmaking slag)의 혼합물이며, 시중에 유통되는 제품(5 mm 이하)을 사용하였다. Table 3에 개별 안정화제의 화학조성 분석결과를 나타내었다.

2.2. 컬럼조성

시험에 사용된 컬럼은 벽면외부에 차광막이 부착된 지름 15 cm, 높이 50 cm의 규모로 하부 40 cm 구간에 대해 각 20 cm 별로 현장에서 채취한 동일심도의 토양을 채웠다. 토양이 채워진 상부 20 cm 구간은 오염토양 무게



LS : Limestone; SS : Steelmaking Slag

Fig. 1. The schematic diagram of flooded column test.

대비 5% 수준의 석회석과 석회석 및 제강슬래그의 혼합물(석회석 3% + 제강슬래그 2%)이 적용된 안정화층이다. 안정화층 하부는 원지반층으로 별도의 안정화처리를 하지 않았다. 컬럼상하부의 중앙엔 토양용액(soil solution) 채취를 위해 RHIZON Soil Moisture Sampler(Rhizosphere Research Products by 社)를 설치하였고, 컬럼의 최상부엔 논으로 활용되고 있는 부지의 특성을 고려하여 항상 5 cm 전후의 수심을 유지하도록 담수시켰다. 이상으로 비교검증을 위해 컬럼상층에 별도의 안정화처리를 하지 않은 대조구(control)를 포함해 총 3개 조건의 컬럼을 배치하였다(Fig. 1).

최초 컬럼조성(2월) 후 4개월 경과시점에 컬럼상부 안

Table 4. Sequential extraction procedure for As

Step	Phase	Extraction condition	Note
1	Non-specifically sorbed	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 4 h shaking, 20°C	
2	Specifically sorbed	0.05 M (NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄ , 16 h shaking, 20°C	
3	Amorphous hydrous oxides of Fe & Al	0.2 M NH ₄ -oxalate buffer, pH 3.25, 4 h shaking in the dark, 20°C	Wenzel et al. (2001)
4	Crystallized hydrous oxides of Fe & Al	0.2 M NH ₄ -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	KME (2013)

Table 5. Sequential extraction procedure for Cd, Pb and Zn

Step	Phase	Extraction condition	Note
1	Exchangeable	0.5 M MgCl ₂ , pH 7, 10 min shaking, room temp	
2	Bound to carbonate	1 M CH ₃ COONa, pH 5, 5 h shaking, room temp	Li et al. (1995)
3	Bound to Fe & Mn oxides	0.04 M NH ₂ OH·HCl in HOAc 25%, 3 h heating, 96°C	
4	Residual	Aqua regia	KME (2013)

정화층에 벼모종을 식재(6월)하였고, 벼모종 식재에서 쌀 알 채취까지 총 4개월이 소요되었다. 시험기간동안 지속적으로 담수조건을 유지하였으며, 수분 이외의 영양물질은 공급하지 않았다.

2.3. 시료의 채취 및 분석

시험기간 중 분석대상 검체는 토양용액(soil solution), 토양, 농작물(쌀알)이다. 비소(As) 및 양이온 중금속의 안정화도 파악을 위해 토양용액을 주 1회 빈도로 2월 ~ 8월에 거쳐서 채취하였다. 토양용액은 앞서 언급한 바와 같이 RHIZON Soil Moisture Sampler를 주사기에 연결하여 압력강하를 시킨 후 감압작용에 의해 추출된 수분이다. 안정화층 토양과 농작물(쌀알)은 시험종료시점에서 채취하였는데, 본 시험과정 중 9월에 해당하였다.

토양용액 내 비소(As) 및 중금속분석은 국내 수질오염 공정시험기준에 따라 수행하였다. 이외 pH와 ORP를 측정하여 컬럼 내 각 심도별 토양용액의 이화학적 특성변화를 지속적으로 모니터링하였다.

시험종료시점에서 채취한 안정화층 토양을 대상으로 연속추출법을 통해 오염원(As, Cd, Pb, Zn)의 분획특성을 분석하였다. 자연계에서 비산이나 아비산과 같은 음이온으로 존재하는 비소(As)는 Wenzel et al.(2001)이 제안한 추출법을, 양이온으로 존재하는 중금속 3개 항목(Cd, Pb, Zn)은 Tessier et al.(1979)의 추출법을 보완한 Li et al.(1995)의 분석절차를 준용하였다. 다만, 5단계 과정을 제시하는 Li et al.(1995)의 추출법 적용에 있어서 본 시험에서 검토하고자 하는 식물체의 오염원 전이, 즉 식물이 용형태와 큰 관계가 없을 것으로 예상되는 4단계 형태

(bound to organic and sulphides)는 제외하였다(Han et al., 2013). 각 추출시험의 마지막 단계에 해당하는 잔류형(residual)은 국내 토양오염공정시험의 왕수추출법을 통해 분석하였다. 따라서 양이온 중금속(Cd, Pb, Zn) 분석결과 나타나는 잔류형(residual)의 분포비율은 Li et al.(1995)의 유기물 및 황화물결합형(bound to organic and sulphides)이 포함된 결과이다. 이외 연속추출시험 대상 시료에 대해 동일하게 왕수추출법을 이용한 전환량 분석을 실시한 후 연속추출시험결과 나타난 각 단계별 농도의 총합과 비교해 회수율을 검증하였다. 이는 연속추출시험과정 중 시료의 손실이나 분석항목의 토양 내 재흡착 등으로 인해 발생할 수 있는 추출과정의 오차를 확인하기 위함이다.

개별 컬럼에서 채취한 벼의 쌀알은 현미로서 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)에 따라 전처리를 4회 반복 수행하였다. 2g의 시료를 대상으로 우선 HNO₃-H₂SO₄ 혼합용액으로 산분해한 후 HCl과 증류수를 가한 후 여과하여 분석액으로 하였다.

토양용액, 토양 용출액, 식물체(쌀알)의 비소(As) 및 중금속(Cd, Pb, Zn)의 정량 분석은 ICP-OES(model 7300DV, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양용액 분석결과

3.1.1. pH 및 ORP 변화

Fig. 2는 시험기간 동안 토양용액(soil solution)의 월평균 pH와 산화환원전위(ORP) 변화를 그림으로 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 pH는 각 컬럼별, 심도

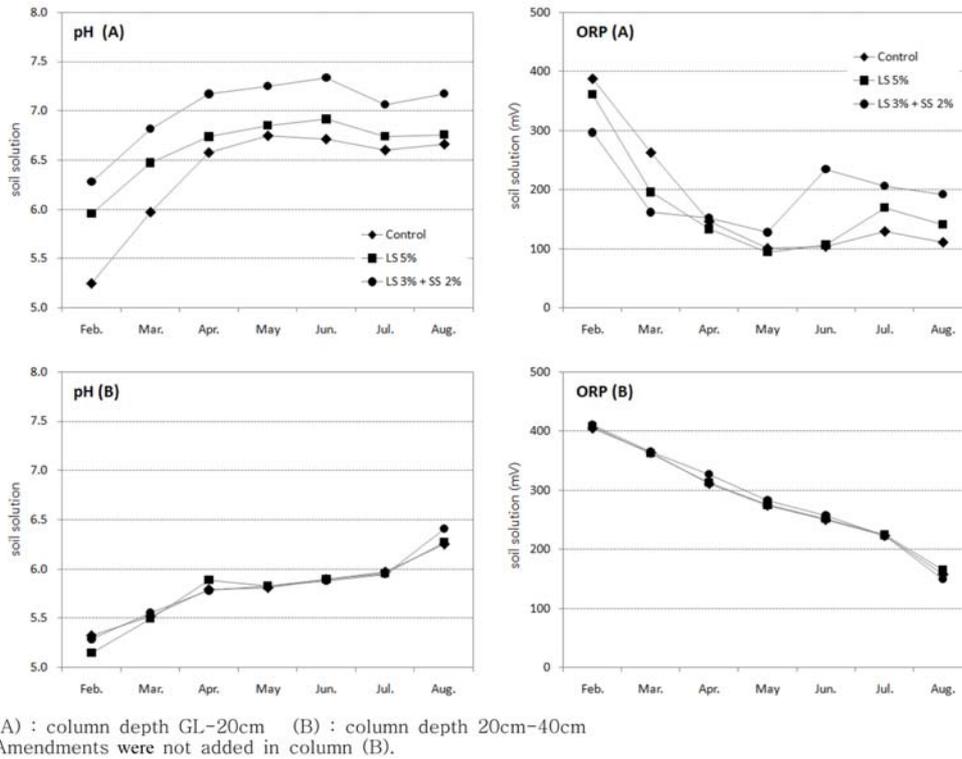


Fig. 2. The variation of pH and ORP of soil solution.

별로 증가하는 경향을 보인다. 이에 비해 산화환원전위는 경향의 차이를 보이기는 하지만 각 컬럼별, 심도별로 감소하는 것으로 나타났다.

토양이 담수되면 미생물 호흡의 영향으로 CO₂의 축적이 발생해 pH는 산성토양에서 증가하고, 알칼리토양에서 감소해 최종적으로 중성의 수준으로 유지된다고 알려져 있다(Meharg and Zhao, 2012; Kim et al., 2009). 본 시험에서도 이러한 경향을 보이는데, 컬럼상층(A)에서 그 상승폭이 하층(B)에 비해 높은 것으로 나타났다. 또한 컬럼상층(A)의 경우 안정화대상 토양에서 알칼리 안정화제 투입으로 인한 효과로 대조구(control)에 비해서 상대적으로 높은 pH를 보였다.

산화환원전위는 컬럼상층(A)의 감소속도가 하층(B)에 비해 높은 것으로 나타났고, 2달 경과시점에는 200 mV 이하의 수치로 논토양의 특성을 보였다. 일반적으로 담수된 토양에서는 미생물 활동의 영향으로 전지수용체로 사용되는 산소(O₂)가 급격히 소모되고, 이후 NO₃⁻-N, Mn⁴⁺, Fe³⁺과 같은 무기물이 순차적으로 전지수용체로 사용된다(Maier et al., 2010). 본 과정을 거치면서 산화환원전위는 지속적으로 감소하는데, 이러한 경향은 이론적으로 표층토양보다는 상대적으로 산소의 함량이 적은 심층토양에서

우세함을 예측할 수 있다.

그러나 본 시험에서 나타난 산화환원전위의 급격한 감소는 표층토양 즉 컬럼상층(A)의 토양에서 확인된다. 이러한 현상은 상층의 토양이 하층에 비해 미생물이 증식할 만한 인자가 더 많았기 때문으로 판단된다. 앞선 Table 2에 나타난 바와 같이 시험에 사용된 상층토양 즉 표토에서 유기물함량이나 총질소, 유효인산과 같은 영양물질 함량이 높은 것으로 분석되었다. 특히, 상층토양은 하층토양에 비해 총질소에서 1.7배, 유효인산에서 4배를 넘는 수치를 보여 그만큼 미생물의 증식에 좋은 조건이 형성된 것으로 보여진다. 이러한 미생물의 증식은 호흡량의 증가를 수반하므로 그만큼 CO₂의 발생량도 증가해 하층에 비해 상층에서 pH 증가폭도 높았던 것으로 판단된다.

3.1.2. 환원성 중금속(Fe, Mn) 변화

앞선 산화환원전위 분석결과에서 언급했듯이 담수토양 내 산소(O₂)농도가 감소하면서 철(Fe)과 망간(Mn)이 토양 미생물의 전지수용체로 작용한다. 전지수용체로 이용된 철(Fe)과 망간(Mn)은 각각 Fe²⁺와 Mn²⁺로 환원되어 그 용해도가 증가한다(Pierzynski et al., 1994). 따라서 지속적인 담수조건에서 토양용액 내 철(Fe) 및 망간(Mn)의 증가

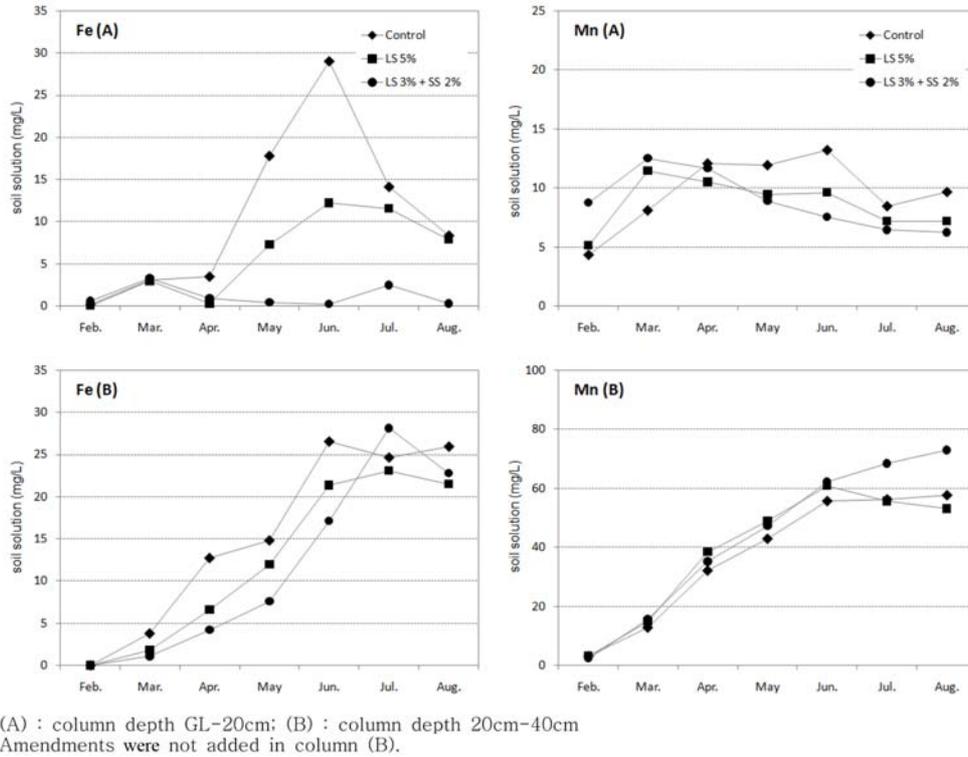


Fig. 3. The variation of Fe and Mn concentrations of soil solution.

가 발생하리라는 것은 쉽게 예측이 가능하다. 본 시험의 각 컬럼에서 나타난 해당 원소의 토양용액(soil solution) 내 농도역시 대체적으로 증가하는 형태를 보였다.

그러나 컬럼상층(A)에서 나타난 각 조건별 철(Fe) 및 망간(Mn)의 농도변화는 다소 다른데, 안정화제가 처리된 조건에서의 농도가 대조구(control)에 비해 비교적 낮게 나타난다(Fig. 3). 이는 Yun et al.(2011)과 유사한 결과로 환원환경에서 그 용해도가 증가하는 중금속인 철(Fe)과 망간(Mn)의 용출특성은 산화환원전위의 변화보다는 pH의 변화에 우선하여 반응함을 나타낸 것이다. 즉, 산화환원전위의 감소가 일어나더라도 pH가 증가하면 환원성 중금속(Fe, Mn)은 불용화되어 토양용액 내 용출이 억제된다고 볼 수 있다. 따라서 환원성 중금속의 불용화는 본 중금속과 흡착된 형태의 타 오염물질의 불용화를 동시에 이룰 수 있을 것으로 판단된다.

앞선 컬럼상층(A)의 산화환원전위 분석결과 검토대상 3개 조건 모두 4월 ~ 5월에 유사한 수치를 보이다가 6월에 석회석과 제강슬래그 혼합조건(석회석 3% + 제강슬래그 2%)에서만 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 철(Fe)의 농도경향은 4월부터 미세한 차이를 보이다가 6월에 그 차이가 크게 나타나는데, 이때의 농도는 29 mg/L(control), 12

mg/L(석회석 5%), 0.2 mg/L(석회석 3% + 제강슬래그 2%)이다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 안정화 처리된 토양의 경우 철(Fe)의 용출특성이 산화환원전위보다는 pH와 연관을 나타낸 것이다. 이러한 경향을 볼 때 6월에 나타난 석회석과 제강슬래그 혼합조건(석회석 3% + 제강슬래그 2%)에서의 상대적으로 높은 산화환원전위 수치는 시료의 채취과정에서 일부 산소(O₂)가 유입됐을 개연성을 가진 것으로 보여진다. 또한 이때의 낮은 철(Fe) 농도는 실험결과 나타난 높은 산화환원전위보다는 pH의 영향으로 판단된다.

컬럼하층(B)에서의 철(Fe)과 망간(Mn)은 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 본 층에서는 대조구(control)를 포함한 컬럼 3개 모두 안정화제가 적용되지 않아 알칼리제에 의한 pH변화로부터 자유롭다. 따라서 pH에 따른 환원성 원소(Fe, Mn)의 불용화효과보다는 전자수용체 작용으로 인한 용출효과가 더 우세하게 나타난 것으로 볼 수 있다. 다만, 철(Fe)의 경우 석회석, 석회석 및 제강슬래그의 혼합물이 적용된 컬럼상층(A)을 가진 하층(B)에서 그 농도증가량이 대조구(control)에 비해 낮게 나타난다. 이는 컬럼상층(A)에서 용출된 알칼리 안정화제의 영향을 미미하게 받은 결과로 판단된다.

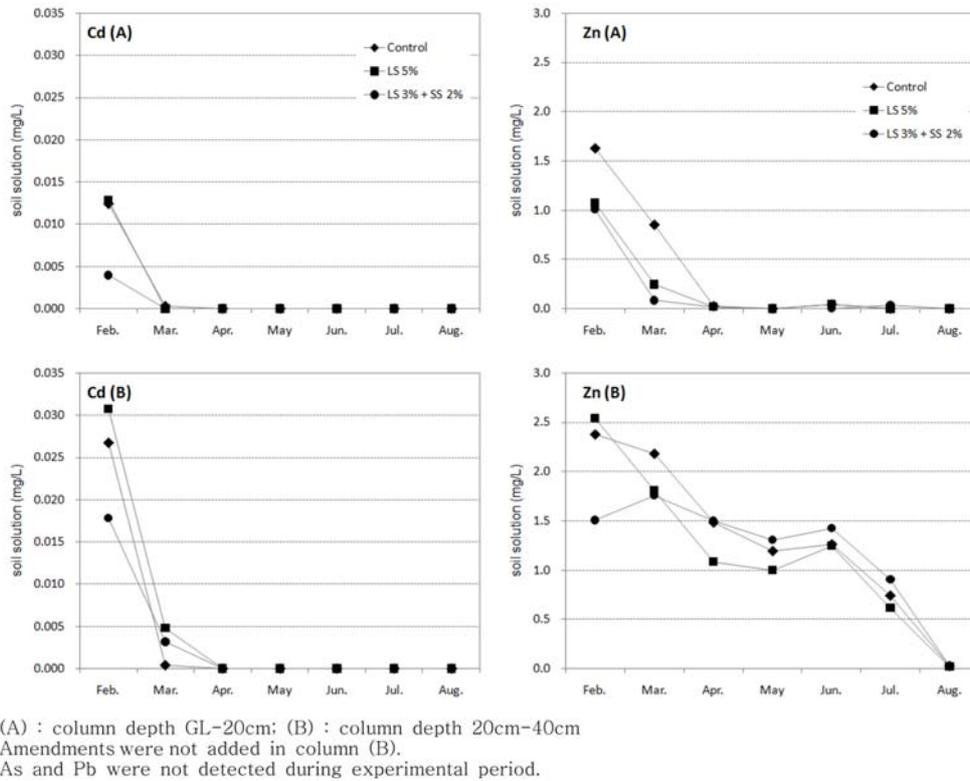


Fig. 4. The variation of Cd and Zn concentrations of soil solution.

3.1.3. 비소 및 중금속(Cd, Pb, Zn) 변화

Fig. 4는 본 시험기간 동안 채취된 토양용액(soil solution)을 대상으로 시험대상토양의 주요 오염원을 분석한 결과를 그림으로 나타낸 것이다. 시험 전 기간동안 비소(As)와 납(Pb)은 검출되지 않았다.

토양용액 내 검출이 확인된 카드뮴(Cd)과 아연(Zn)은 대체적으로 시험초중반 이후 대조구(control)를 포함한 전 조건에서 불검출되는 수준을 보였다. 특히, 컬럼상층(A)에서의 농도 감소경향은 안정화제가 적용되지 않은 컬럼하층(B)에 비해 빨리 나타나는 것으로 분석되었다. 본 항목들은 환원상태가 진행됨에 따라 CdS, ZnS 등의 형태의 난용성화합물로 생성되어 불용화 된다고 알려져 있다(Gwon et al., 1998).

그러나 본 시험결과에서 나타나는 컬럼상층(A)의 카드뮴(Cd)과 아연(Zn)의 토양용액 내 감소효과는 황화물 형태의 전환보다는 pH 증가에 따른 양이온 중금속의 침전 효과가 주요 원인으로 판단된다. 앞선 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 컬럼상층(A)의 pH는 하층(B)에 비해 급격한 증가를 보였다. 이러한 급격한 증가원인은 컬럼상층(A)내 미생물 호흡량 증가와 일부 컬럼에 적용된 알칼리 안정화제 투입의 영향으로 판단된다고 앞서 언급한 바 있다. 아연

(Zn)의 경우 컬럼상층(A)과 달리 하층(B)에서 비교적 시험종료시점까지 검출되는데, 하층(B)에서의 토양 내 농도는 218 mg/kg으로 상층(A)의 411 mg/kg보다 낮은 수준으로 존재한다. 이는 곧 컬럼상층(A)에서 상대적 고농도로 존재하더라도 해당 컬럼 내 pH가 높아 그 용출율이 상대적으로 낮게 나타났음을 의미하는 것이다.

카드뮴(Cd)과 아연(Zn)의 황화물 형태의 전환을 위해서는 토양미생물이 전자수용체로서의 황산염(SO₄²⁻) 사용을 고려해야 하는데, 이때의 산화환원전위는 -200 mV 전후의 극혐기성 수준이다(Sylvia et al., 2005). 따라서 본 시험과정 중 측정된 산화환원전위가 최종 100 mV ~ 200 mV의 범위를 나타냄을 고려하면 본격적인 황화물 전환과정은 미미했을 것으로 판단된다. 이러한 결과는 본 시험과정에서 나타난 ORP 범위가 200 mV 미만의 온전한 환원조건이 아니므로 오염물질의 황화물 침전보다는 pH증가에 따른 침전효과가 상대적으로 우세하게 나타났다고 풀이될 수 있다.

3.2. 컬럼잔류토양 비소 및 중금속의 분획특성

시험종료시점에서 채취된 컬럼상층(A)의 토양 내 비소(As) 및 중금속의 분획특성을 Fig. 5에 나타내었다. 일반

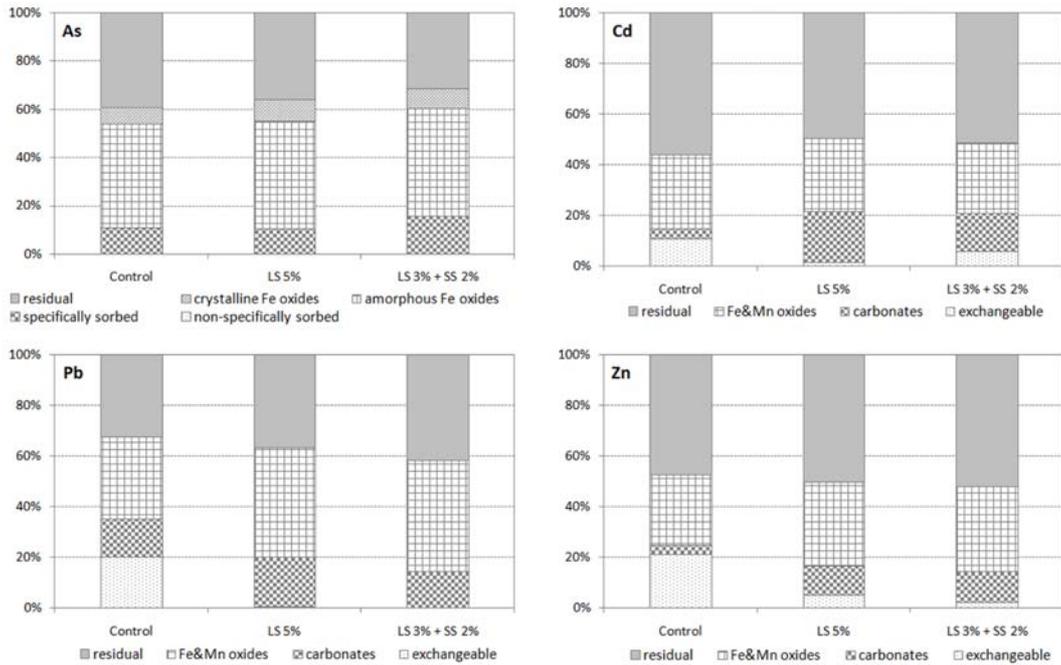


Fig. 5. The fractionation of As and Heavy metals in stabilized flooded paddy soil.

적으로 벼 뿌리의 90%가 지표로부터 23 cm 이내에 분포하고 있는 것으로 알려져 있다(Cho et al., 1995; Chae, 2012). 그러므로 본 시험에서 안정화제가 적용된 GL ~ 20 cm 구간인 킬럼상층(A) 토양에서의 오염원 분획특성 변화는 토양용액(soil solution) 용출과 농작물(쌀알)로의 전이를 비교하는데 중요한 검토인자가 될 수 있을 것이다.

분석대상 4개 오염원의 회수율, 즉 단일추출(왕수추출) 분석농도에 대한 연속추출과정에서 도출된 개별 단계 농도의 총합 비율은 76%~127%로 ±30% 이내의 범위를 나타내었다. 이는 각 단계를 거치면서 발생할 수 있는 시료의 손실이나 해당 원소의 토양 내 재흡착으로 인한 오차의 범위가 결과해석에 큰 무리가 없는 적정수준임을 나타낸 것이다. 항목별로 본 회수율은 비소(As) 76%~86%, 카드뮴(Cd) 94%~127%, 납(Pb) 96%~98%, 아연(Zn) 93%~101%이다.

Wenzel et al.(2001)의 추출방식에 따른 토양 내 비소(As)의 분획특성 분석결과 토양용액으로의 용출에 영향을 미치는 비특이적 흡착(non-specifically sorbed)형태는 모두 검출한계 미만으로 나타났다. 비소(As)는 앞선 토양용액(soil solution) 모니터링 결과에서도 모두 불검출 수준으로 분석된 바 있다. 특이적 흡착(specifically sorbed)형태는 석회석과 제강슬래그 혼합조건(석회석 3% + 제강슬래그 2%)에서 대조구(control)에 비해 5% 증가한 것으로 나타났는데, 이는 칼슘(Ca) 공침효과의 영향으로 판단된

다. 석회석 5%의 단일적용조건에서 특이적 흡착 형태의 분포비율은 대조구(control)와 큰 차이를 보이지는 않지만, 실질 농도는 0.5 mg/kg 정도 높은 것으로 나타났다. 토양용액 모니터링 결과 나타난 대조구(control)에서의 철(Fe) 농도 증가경향과 환원상태에서 토양미생물이 전자수용체로 사용하는 철(Fe)의 형태가 주로 비결정질 산화물임(Wahid and Kamalam, 1993)을 고려하면, 안정화층 내 비결정질 철산화물(amorphous Fe oxides)로 존재하는 비소(As)의 분포비율은 pH 증가로 인한 철(Fe)의 침전효과로 인해 대조구(control)에 비해 높을 것으로 예상되었다. 즉, 대조구(control)에서는 비결정질 산화물 형태의 철(Fe)이 미생물에 의해 환원되어 용출되는 경향이 안정화제가 적용된 조건보다 높다고 가정할 수 있다. 본 시험에서도 안정화 처리조건에서 비결정질(amorphous)과 결정질(crystalline) 형태 모두 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 그 증가폭은 1%~2%의 미미한 수준이다. 따라서 이러한 결과가 실제 철(Fe)의 이화학적 거동에 의한 영향을 받은 것인지는 판단이 어려운 것으로 보인다.

양이온 중금속항목인 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)은 안정화제 처리조건에서 교환가능형(exchangeable)의 감소와 탄산염결합형(carbonates)의 증가가 확인된다. 이러한 결과는 토양안정화 공정이 가지는 특징인 오염원의 용출능 저감효과를 직접적으로 보여주는 예로 설명할 수 있다. 특히, 대조구(control)보다는 안정화제 처리조건에서 나타

난 탄산염결합형의 증가로 볼 때 미생물호흡으로 발생한 CO₂의 영향보다는 CaCO₃ 형태로 제공된 안정화제(석회석)의 영향이 큰 것으로 판단된다. 본 형태는 안정화제 처리조건에서 대조구(control) 대비 카드뮴(Cd) 10%~15%, 납(Pb) 4%, 아연(Zn) 7% 정도가 증가하였다. 탄산염결합형 형태의 중금속은 토양 pH 감소로 인해 용출될 수 있으므로 본 형태를 환경학적 위해성을 가지는 것으로 인식하기도 한다. 그러나 Brady and Weil(1996)은 토양이 지나치게 산성조건이 아닌 한 교환가능형이나 유기물결합형에 비해 탄산염, 철(Fe)·망간(Mn) 산화물과 연계된 형태의 중금속에 대한 식물 가용성이 낮다고 보고한 바 있다. 따라서 본 시험결과 나타난 탄산염결합형의 증가는 오염물질의 식물전이를 억제하기 위한 안정화의 형태로서 긍정적인 평가가 가능한 것으로 판단된다.

이외 납(Pb)과 아연(Zn)에서는 추가적으로 철·망간 산화형(Fe&Mn oxides)의 증가도 확인된다. 본 형태는 탄산염결합형에 비해 토양입자 내 결합력이 높은 형태로 대조구(control) 대비 안정화제 처리조건에서 납(Pb)은 10%, 아연(Zn)은 6% 이상 증가한 형태로 분석되었다. 이는 대조구(control)에서 산화환원전위 감소로 인해 철(Fe)과 망간(Mn)이 지속적으로 토양용액으로 용출되었으나, 안정화제 처리 조건에서는 pH 증가로 인한 철(Fe)·망간(Mn)의 침전효과로 이에 흡착되었던 중금속이 공침되었기 때문으로 판단된다.

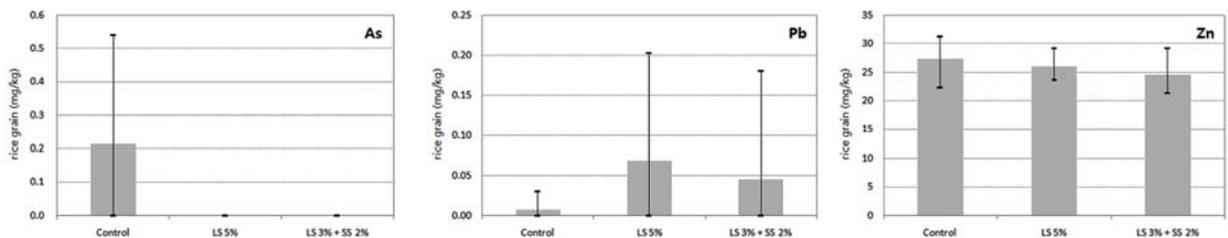
특히, 본 분획특성 분석결과는 토양입자의 중금속 흡착선호성과 동일한 경향을 나타낸다. 일반적인 토양입자의 중금속 흡착선호성은 납(Pb) > 아연(Zn) > 카드뮴(Cd)의 순서로 나타나는데(McLean and Bledsoe, 1992), 본 시험에서도 앞서 언급한 바와 같이 안정화처리된 토양에서 비교적 강한 결합형태인 철·망간 산화형이 납(Pb)에서 가장 높았다. 이에 비해서 카드뮴(Cd)은 상대적으로 결합력이 약한 탄산염결합형에서 가장 높은 것으로 분석되었다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 흡착선호성에 우선한 항목일 수록 분획특성 분석결과에서도 결합력이 높은 형태의 분포비율이 증가하는 것으로 판단된다.

3.3. 농작물(쌀) 비소 및 중금속 함량비교

시험종료시점의 최종 추수가 완료된 벼에서 채취한 쌀알(현미) 내 3개 오염원인 비소(As), 납(Pb), 아연(Zn)의 함량을 Fig. 6에 나타내었다. 본 오염원 함량은 각 컬럼에서 채취한 쌀알을 대상으로 4회 반복분석한 결과이다.

카드뮴(Cd)은 대조구(control)를 포함한 3개 조건 모두 불검출되어 안정화제에 의한 식물체 전이량 비교검토가 불가능하였다. 벼의 생육기간인 6월~8월 사이의 토양용액(soil solution) 분석결과에서도 카드뮴(Cd)은 지속적으로 불검출된 것으로 나타났다. 이에 비해 토양 내 분획특성분석결과에서는 식물의 생장에 영향을 미칠 수 있는 존재형태인 교환가능형(exchangeable)이 대조구(control)에서 가장 높은 분포를 보였다. 따라서 토양용액과 토양 분획특성 분석결과 나타난 카드뮴(Cd)의 거동특성을 비교해 볼 때 토양 내 중금속의 분획특성 변화가 토양용액의 특성변화에 직접적으로 이어지는 않는다고 볼 수 있다.

비소(As)는 대조구(control)에서 불검출 ~0.5 mg/kg의 범위를 보였으며, 이때의 평균농도는 0.2 mg/kg이다. 이에 비해 5% 수준의 안정화제(석회석, 석회석 + 제강슬래그)가 적용된 조건에서는 모두 불검출되었다. 이러한 결과는 안정화제 적용으로 인한 비소(As)의 토양용액 내 용출저감효과가 쌀알 내 전이량 감소로 이어졌음을 나타낸 것이다. 앞선 토양용액 분석결과에서 나타난 pH와 산화환원전위는 벼의 생육기간인 6월~9월 동안 각각 평균 6.5~7.5, 100 mV~250 mV 이내의 범위를 나타내었다. 본 결과로 Meharg and Zhao(2012)의 pH-Eh diagram를 통해 비소(As) 중 형태(speciation)를 추적해보면 벼의 생장이 이뤄졌던 시점의 토양용액 내 비소(As)는 비산(H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻)이며, 기기 검출한계 미만으로 존재한다. 즉, 쌀알 내 존재하는 비소(As)는 토양용액 내 3가(As³⁺)보다는 5가(As⁵⁺) 형태로서 저농도지만 지속적으로 벼뿌리를 통해 축적된 것이 그 원인으로 볼 수 있다. 비소(As)의 용해성은 pH와 산화환원전위, 철(Fe), 알루미늄(Al)과 같은 토양구성물질 그리고 점토나 유기물함량에 영향을 받는



Cd was not detected in rice grain produced in each column.

Fig. 6. As and Heavy metal concentration of rice grain as a function of amendment addition (vertical bar means data range).

것으로 알려져 있다(O'Neill, 1990). 그러나 본 시험에 사용된 토양조건은 대체적으로 동일하며, 안정화제 사용에 따른 토양용액 내 pH의 변화에 미미한 차이를 보이지만 대체적으로 모두 중성부근을 유지하였다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 대조구(control)의 싹알에서 나타난 상대적으로 높은 비소(As)의 함량은 이동성이 높은 3가 비소(As^{3+})의 영향이 아니며, 안정화제 적용조건에서의 불검출 수준의 함량은 석회석 등에 의해 토양 내 $CaHAsO_4$ 와 같은 As-Ca 화합물 형성으로 비소(As)의 이동성이 억제된 결과로 판단된다(James et al., 1999). 이외 토양분획 특성 분석결과를 통해 직접적인 확인이 어려웠지만, 알칼리 안정화제 적용에 의한 토양 내 철(Fe)의 침전으로 인해 이에 흡착된 비소(As)의 동반 침전효과(Meharg and Zhao, 2012)와 제강슬래그 내 포함된 철(Fe)에 의한 추가적인 흡착도 비소(As)의 이동성 저감에 한 원인으로 작용했음을 고려해 볼 수 있다.

납(Pb)의 경우 예상과 다른 결과가 도출되었는데, 대조구(control)에 비해 안정화제가 처리된 조건에서 싹알 내 농도가 높은 것으로 나타났다. 이는 납(Pb)의 용출능을 석회투어를 통해 급격하게 감소시킬 수 있으며, 높은 pH에서는 탄산염(carbonates) 등으로 침전된다는 Pendias(2011)의 보고와 반대되는 결과이다. 비소(As)와 마찬가지로 앞선 토양용액 분석결과 전 시험기간동안 불검출되었지만, 토양 내 분획특성분석결과에서는 안정화처리조건에서 교환가능형(exchangeable)이 불검출되는 등 간접적인 안정화효과를 보였다. 따라서 본 분석결과 나타난 납(Pb)의 식물체(싹알) 전이량 검토는 분석과정에서 발생한 오차의 영향이나 기타 다른 문헌검토가 추가적으로 필요할 것으로 판단된다.

아연(Zn)은 안정화처리조건인 싹알에서 대조구(control)에 비해 낮은 농도를 보였으나, 그 감소폭은 크지 않은 것으로 나타났다. 대조구(control)에서의 싹알 내 아연(Zn)의 평균함량은 27 mg/kg이며, 안정화조건에서의 함량은 92%~96% 수준이다. 앞선 토양 내 분획특성 비교에서는 안정화처리조건에서 납(Pb)과 마찬가지로 교환가능형의 분포가 크게 감소한 것으로 나타났으나, 토양용액 분석결과에서는 비의 재배기간 동안 각 조건별 농도차이가 크지 않았음을 고려하면 이에 상응하는 결과로 판단된다. 아연(Zn)은 식물체의 신진대사에 필요한 주요원소로 일반적인 싹알 내 함량은 1 mg/kg~41 mg/kg이다(Pendias, 2011). 따라서 시험대상 토양 내 아연(Zn)의 함량이 높다고 하더라도 본 분석결과에서 나타난 싹알 내 함량은 안정화처리유무에 관계없이 적정수준을 보인 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 농경지 토양(논토양)에 대한 안정화효율 검증은 식물체 전이량을 통한 검토가 우선적으로 이뤄져 할 것으로 판단된다. 앞서 언급하였지만 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 등은 비교적 장기간으로 볼 수 있는 비의 생육기간 동안 토양용액에서 분석기기의 검출한계 미만으로 나타났다. 그러나 싹알에서는 비교적 그 농도차이를 확인할 수 있는데, 이는 지극히 미량농도라도 토양용액으로부터 흡수하여 지속적인 축적이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 식물체 내 오염원의 함량 검토를 통해 직접적인 안정화효율의 검증이 가능하다. 산화상태의 발토양을 대상으로 안정화효율을 검증하는 경우 식물체 분석결과를 우선적으로 검토하고, 식물체 분석이 어려운 경우 토양용출특성 변화보다는 토양용액의 분석결과를 통해 검토하는 것이 더 적합하다고 보고된 바 있다(Koh et al., 2013). 그러나 장기간 담수조건으로 운영된 본 시험에서의 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)의 토양용액 내 농도는 시험 전기간 또는 초반이후 대조구(control)에서도 불검출되는 수준으로 나타내어 안정화제의 효율검증을 위한 직접적인 비교가 어려웠다. 이는 곧 토양용액 내 오염물질의 용출경향으로 담수토양의 안정화효율을 검증하는데 한계가 있음을 나타낸 것이다.

4. 결 론

본 시험에서는 국내 토양오염우려기준을 초과하였거나 근접하는 비소(As) 및 양이온 중금속(Cd, Pb, Zn)을 함유한 폐광산 주변 논토양을 대상으로 현장을 모사한 컬럼을 조성하여 실제 비를 재배하면서 안정화제(석회석 5%, 석회석 3% + 제강슬래그 2%) 처리유무에 따른 안정화공정의 효율을 실내시험으로 검증하였다.

토양용액(soil solution) 분석결과 나타난 pH는 안정화제 처리유무에 상관없이 컬럼상층에서 급격한 증가를 나타내었고, 본 층에서의 산화환원전위는 급격한 감소를 보였다. 이러한 결과는 심부토양(컬럼하층)에 비해 표토층(컬럼상층)의 이화학적 특성이 토양미생물 번식에 유리한 환경으로 작용했기 때문으로 판단된다. 환원성 중금속인 철(Fe)과 망간(Mn)은 안정화제 처리를 하지 않은 컬럼하층에서 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 컬럼상층에서는 안정화제가 미처리된 대조구(control)에서만 증가경향을 보여 해당 원소의 환원에 따른 용출보다는 안정화제에 의한 침전효과가 우선하는 것으로 판단된다. 비소(As) 및 중금속 3개 항목(Cd, Pb, Zn)의 토양용액(soil solution) 내 함량변화 모니터링 결과 대조구(control)를 포함한 모

든 컬럼에서 비소(As)와 납(Pb)은 전 시험기간 동안 검출되지 않았다. 이외 카드뮴(Cd)과 아연(Zn)은 컬럼상하층에 따른 미세한 차이를 보이지만 대체적으로 불검출되거나 감소하는 경향을 나타내는데, 미생물호흡 및 안정화제에 의한 토양용액 내 탄산의 영향인 것으로 판단된다.

컬럼상층의 안정화토양을 대상으로 오염원 분획특성 분석결과 비소(As)는 안정화제 적용조건에서 특이적 흡착(specifically sorbed)형태가 증가하는 것으로 나타나 칼슘(Ca) 공침효과의 영향이 있었던 것으로 보여진다. 양이온 중금속(Cd, Pb, Zn)에서는 안정화 토양에서 교환가능형(exchangeable)의 감소와 탄산염결합형(carbonates)의 증가가 확인되어, 토양안정화 공정이 가지는 오염물질의 이동성 저감효과가 확인되었다. 특히, 탄산염결합형(carbonates)의 증가는 미생물호흡으로 발생한 CO₂의 영향보다는 CaCO₃ 형태로 제공된 안정화제(석회석)의 영향이 큰 것으로 판단된다.

컬럼에서 재배된 벼에서 채취한 쌀알의 오염물질 함량은 전조건에서 불검출된 카드뮴(Cd)을 제외한 비소(As)와 아연(Zn)이 안정화 처리조건에서 대조구(control)에 비해 상대적으로 낮은 함량을 나타내었다. 이러한 결과는 안정화제 적용으로 인한 오염물질의 용출저감이 쌀알 내 전이량 감소로 이어졌음을 나타낸 것이다. 그러나 납(Pb)의 경우엔 다소 다른 경향을 보였는데 이에 대한 추가적인 검토가 필요한 것으로 나타났다.

벼의 재배기간 중 이뤄지는 담수효과로 인해 토양용액 내 오염물질의 용출경향은 안정화제 처리유무에 따른 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 논토양과 같은 담수환경의 토양을 대상으로 장기간에 걸친 안정화효과를 검증하기 위해서는 우선적으로 식물체 전이량을 검토하고, 후순위로 각 조건별 비교가 불가능한 토양용액보다는 토양 내 분획특성을 보는 것이 타당한 것으로 판단된다. 그러나 이러한 분획특성변화도 일부 원소의 경우 식물체 내 농도와는 불완전한 상관관계를 갖는 것으로 나타나 직접적인 검토인자 활용에는 무리가 있을 수 있음을 보였다.

사 사

본 연구는 환경부의 지식기반 환경서비스 전문인력 양성사업으로 지원되었습니다.

References

Brady, N.C. and Weil, R.R., 1996, The Nature and Properties of

Soils, Prentice-Hall, Inc., 618 p.

Chae, J.C., 2012, Science of Rice Production, Hyangmunsa, 70 p.

Cho, H.J., Jo, I.S., Hyun, B.K., and Shin, J.S., 1995, Effects of different tillage practices on changes of soil physical properties and growth of direct seeding rice, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **28**(4), 301-305.

Cox, P.A., 1995, The Elements on Earth, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, 110 p.

Evanko, C.R. and Dzombak, D.A., 1997, Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, GWRTAC Technology Evaluation Report, 28 p.

Gwon, S.G., Kim, B.Y., Kim, J.S., Kim, T.C., Yun, C.G., Jung, J.C., and Hong, S.G., 1998, Agricultural Engineering, Hyangmunsa, 231-232 p.

Han, H.J., Kim, J.Y., Lee, B.T., Kim, K.W., Kim, Y.S., and Lee, J.S., 2013, Comparative study on the characteristics of two sequential extraction methods for arsenic fractionations in the soil, *J. KSMER*, **50**(1), 35-43.

James, V., Bothe, Jr., and Paul, W.B., 1999, Arsenic immobilization by calcium arsenate formation, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3806-3811.

Kim, G.H., Kim, K.Y., Kim, J.G., Sa, D.M., Seo, J.S., Son, B.G., Yang, J.E., Eom, K.C., Lee, S.E., Jeong, G.Y., Jeong, D.Y., Jeong, Y.T., Jeong, J.B., and Hyun, H.N., 2009, Soil Science, Hyangmunsa, 222 p.

Kim, G.R., Park, J.S., Kim, M.S., Gu, N.I., Lee, S.H., Lee, J.S., Kim, S.C., Yang, J.E., and Kim, J.G., 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, M.S., Koo, N.I., Kim, J.G., Yang, J.E., Lee, J.S., and Bak, G.I., 2012, Effects of soil amendments on the early growth and heavy metal accumulation of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in Heavy Metal-contaminated Soil, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 961-967.

Kim, J.Y., Davis, A.P., and Kim, K.W., 2003, Stabilization of Available Arsenic in Highly Contaminated Mine Tailings Using Iron, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 189-195.

KME (Korea Ministry of Environment), 2013, Korea standard methods for soil analysis.

Koh, I.H., Lee, S.H., Lee, W.S., and Chang, Y.Y., 2013, Assessment on the transition of arsenic and heavy metal from soil to plant according to stabilization process using limestone and steelmaking slag, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**(7), 63-72.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A

- review, *Waste Manage.*, **28**, 215-225.
- Lee, H.J. and Lee, M.H., 2012, Investigation of the rice plant transfer and the leaching characteristics of copper and lead for the stabilization process with a pilot test, *Econ. Environ. Geol.*, **45**(3), 255-264.
- 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.*, **43**(4), 305-314.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Bang, S.B., Lee, J.S., Ko, J.I., and Kim, K.W., 2010, An investigation of arsenic stabilization in contaminated soil in the vicinity of abandoned mine using various soil additives, *J. Korean Soc. Geosyst. Eng.*, **47**(6), 834-843.
- Lee, J.S., Klinck, B.A., Moore, Y., and Chon, H.T., 2000, Environmental Contamination and Bioavailability of Toxic Elements around the Daduk Mine Area, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **33**(4), 273-282.
- Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., and Thornton, I., 1995, Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES, *Chem. Geol.*, **124**, 109-123.
- Maier, R.M., Pepper, I.L., and Gerba, C.P., 2010, Environmental Microbiology (Song, H.G., Kwon, O.S., Kim, J.S., Oh, G.H., Lee, Y.O., and Jo, Y.C., Trans.), Elsevier Korea L.L.C and Kyobo Book Centre co., Ltd., 55 p.
- McLean, J.E. and Bledsoe, B.E., 1992, Ground Water Issue; Behavior of Metals in Soils, US EPA, EPA/540/S-92/018.
- Meharg, A.A. and Zhao, F.J., 2012, Arsenic & Rice, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 74 p.
- NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology), 2000, Methods for soil and plant analysis.
- NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology), 2010, Chemical methods for soil analysis.
- Oh, S.J., Kim, S.C., Kim, R.Y., OK, Y.S., Yun, H.S., Oh, S.M., Lee, J.S., and Yang, J.E., 2012, Change of bioavailability in heavy metal contaminated soil by chemical amendment, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 973-982.
- O'Neill, P., 1990, Arsenic in 'Heavy Metals in Soils', Blackie, Glasgow, London, 94 p.
- Pendias, A.K., 2011, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 285-286, 356 p.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 1994, Soils and Environmental Quality, CRC Press, Inc., Boca Raton, 230-231 p.
- 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, *J. Soil Groundw. Environ.*, **14**(6), 78-86.
- Sylvia, D.M., Fuhrmann, J.J., Hartel, P.G., and Zuberer, D.A., 2005, Principles and Applications of Soil Microbiology (Shin, H.D., Choi, C.H., Kwon, O.S., Song, H.G., Yang, S.R., Oh, G.H., and Lee, E.S., Trans.), Pearson Education, Inc and Donghwa Technology Publishing Co., 80 p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Wahid, P.A. and Kamalam, N.V., 1993, Reductive dissolution of crystalline and amorphous Fe(III) oxides by microorganisms in submerged soil, *Biol Fertil Soils*, **15**, 144-148.
- Wenzel, W.W., Kichbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, **436**, 309-323.
- Wu, Z., Ren, H., McGrath, S.P., Wu, P., and Zhao, F., 2011, Investigating the contribution of the phosphate transport pathway to arsenic accumulation in rice, *Plant Physiol.*, **157**, 498-508.
- Yun, S.W., Kang, S.I., Jin, H.G., Kim, H.J., and Yu, C., 2011, Leaching characteristics of arsenic and heavy metals and stabilization effects of limestone and steel refining slag in a reducing environment of flooded paddy soil, *J. Agric. Life Sci.*, **45**(6), 251-263.