

폐금속 광산 주변 비소 및 중금속 오염농경지의 안정화 처리를 위한 석회석과 제강슬래그의 처리효과 검토

윤성욱 · 강신일¹ · 진혜근¹ · 김하진¹ · 임영철² · 이지민² · 유 찬^{3*}

경상대학교 농업생명과학연구원, ¹경상대학교 대학원, ²한국광해관리공단,
³경상대학교 지역환경기반공학과 (농업생명과학연구원)

An Investigation of Treatment Effects of Limestone and Steel Refining Slag for Stabilization of Arsenic and Heavy Metal in the Farmland Soils nearby Abandoned Metal Mine

Sung-Wook Yun, Sin-Il Kang¹, Hae-Geun Jin¹, Ha-Jin Kim¹, Young-Cheol Lim², Ji-Min Yi², and Chan Yu^{3*}

Institute of Agriculture & Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

¹*Graduate school, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea*

²*Mine Reclamation Corporation, Seoul 110-727, Korea*

³*Department of Agricultural Engineering, Gyeongsang National University (Institute of Agriculture & Life Science), Jinju 660-701, Korea*

A soil stabilization method is an effective and practical remediation alternative for arsenic (As) and heavy metal contaminated farmland soils nearby abandoned metal mine in Korea. This method is a technique whereby amendments are incorporated and mixed with a contaminated soil. Toxic metal bind to the amendments, which reduce their mobility in soil, so the successful stabilization of multi-element contaminated soil depends on the combination of critical elements in the soil and the type of amendments. The objective of this study is to investigate the treatment effects and applicability of limestone (LS) and steel refining slag (SRS) as the amendment for farmland soil contaminated with As and heavy metals, and a lab-column test was conducted for achieving this purpose. The result showed that soil treated with LS and SRS maintained pH buffer capacity and, as a result, the heavy metal leaching concentration was quite low below the water quality standard compared to untreated soil which leachate exceeding the water quality standard was observed, however, the arsenic concentration rather increased with increasing mixture ratio of SRS. This was believed to be related to phosphorus (P) contained in SRS, and dominancy in the competitive adsorption relation between As and P binding strongly to iron might be different according to soil characteristic. We suggested that LS is a effective amendment for reducing heavy metals in soil, and SRS should be used after investigating its applicability based on the adsorption selectivity of arsenic and phosphorus in selected soil.

Key words: Arsenic, Farmland, Heavy metal, Limestone, Stabilization, Steel refining slag

서 언

최근까지 휴·폐금속광산 중 토양오염이 우려되는 광산에 대하여 실시한 토양오염방지사업의 대부분은 갱구처리, 광재 (광미 등) 처리에 중점 두어져 있었고 오염토양에 대한 처리는 지극히 제한적으로 수행되어 왔다. 특히 오염농경

지의 경우에는 절토, 성토, 순성토, 복토, 농경지개선, 오염농경지정비, 토양개량제 (소석회 등) 사용처리 등으로 제한적으로 수행되어 왔다 (Chung, 2001; Kim, 2005; Lee, 2007; 한국농촌공사, 2008). 그 이유는 휴·폐금속광산 주변 오염농경지 대부분이 낮은 오염농도로 광범위하게 분포하고 있어 그 처리량이 많고, 복원 이후 농경지로서 그 기능회복에 대한 문제 등으로 처리비용이 대단히 높기 때문이다 (한국농촌공사, 2008). 따라서 다량의 토양 굴착을 요하는 유리화법 (vitrification)과 토양세척/산추출법 (soil washing/acid extraction), 원위치 토양세정공법 (in-situ soil flushing)

접수 : 2011. 9. 8 수리 : 2011. 10. 14

*연락처 : Phone: +82557721932

E-mail: chanyu@gnu.kr

등의 외국 사례들과 같은 처리기술을 적용하기에는 현실적으로 한계가 있으며, 실제 위와 같은 처리기술을 적용한 사례 역시 극히 드문 실정이다 (한국농촌공사, 2008).

최근에 들어 중금속 오염토양을 처리하기 위한 기술로서 주목받고 있는 기술이 고형화/안정화 (solidification/stabilization) 공법이다. 이 기술은 in-situ와 ex-situ가 모두 가능한 기술로서 저렴한 비용, 짧은 처리기간과 복원 효율의 발현기간이 비교적 짧기 때문에 우리나라 폐금속 광산 주변에 위치한 중금속 오염 농경지와 같이 광범위한 저농도의 중금속 오염토양을 처리하기 위해 선택할 수 있는 매우 유용한 공법으로 인식되고 있다 (Lee, 2007). 고형화/안정화 공법은 토양개량제를 사용하여 오염물질을 화학적으로 유동성, 독성, 용해성이 낮은 형태로 전환시키는 안정화와 고화제를 첨가하여 폐기물을 비고형화상태에서 고형물로 바꾸어 오염물질의 용출을 물리적으로 차단하는 고형화로 나눌 수 있다 (Chi, 2005). 고형화에 사용되는 고화제로는 대표적으로 포틀랜드 시멘트와 아크릴, 비닐에스테르, 폴리머 등의 유기계 재료가 있으며 (Kim, 2010), 안정화제로는 석회석, 소석회등과 같은 알칼리 재료, 철산화물, 알루미늄산화물 그리고 망간산화물과 같은 금속산화물, 점토, 인산염, 퇴비 등의 다양한 무기물과 유기물 등이 적용될 수 있다 (Janos et al., 2010; Jeon et al., 2010; Kumpiene et al., 2008).

현재 대부분의 폐금속 광산 주변 오염농경지 복원사업에서 중점을 두고 있는 것은 고형화 보다는 안정화로 오염 농경지 지역에 적용한 사례들이 증가하고 있다 (Kim, 2010). 안정화제는 대상 오염성분에 따라 다양하게 적용될 수 있으며, 현재까지 많은 물질을 대상으로 비소 및 중금속 안정화제로서 처리효과와 적용성 등을 검토하기 위한 연구들이 진행되어 왔다 (Janos et al., 2010; Jeon et al., 2010; Kumpiene et al., 2008). 토양 내에서 중금속 성분의 이동성 및 식물이용성을 감소시키는 안정화제의 메커니즘은 안정화제로의 흡착, 착화합물 형성, 이온교환, 침전 및 공침 등이 있으며 (Janos et al., 2010; Park et al., 2010), 영향인자로 토양의 pH, 입경, 수분함량, 중금속 농도 및 존재형태, 투수성, 이화학적특성 등이 있는데 (Lee, 2007), 무엇보다도 토양의 중금속 성분을 효과적으로 안정화하기 위해서는 그 처리공정의 특성상 대상토양의 오염 특성에 따른 적절한 안정화제의 선정이 중요하다 (Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2011).

일반적으로 토양 pH가 증가하게 되면 토양의 음하전도가 증가하게 되고 양이온성 중금속 성분들은 토양교질에 흡착되어 불용화 및 침전되며, 이동성 및 용출성이 현저히 감소하게 된다 (Bolan et al., 2003; Kaasalainen et al., 2003). 석회질 재료는 토양 pH를 증가시켜 중금속의 용출성을 저감시키기 위해 가장 널리 사용되는 대표적인 알칼리 재료이다 (Basta and McGowen, 2004; Lee et al., 2004).

그러나 비소 (As)처리에 있어서는 부정적인 영향을 끼칠 수 있는 재료로 인식되어 있는데 비소는 토양 내에서 양이온성 중금속 성분과 상이한 거동을 나타내는 준금속 성분으로 pH가 증가하게 되면 오히려 이동성과 독성이 높아지기 때문이다 (Hartley et al., 2004; Kumpiene et al., 2008). 현재까지 연구된 비소의 안정화제들 중 철산화물은 토양 내 비소와 반응하여 $FeAsO_4 \cdot H_2O$, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, $Fe_3(AsO_4)_2$ 등의 불용성의 화합물이 생성되어 비소의 이동성을 매우 효과적으로 감소시켜 가장 좋은 비소 저감물질로 보고되었다 (Carlson et al., 2002; Kumpiene et al., 2008).

현재까지 중금속 안정화에 관련된 연구들은 다양한 안정화제들의 특정 중금속 처리효율에 관한 연구가 대부분이며 비소 및 중금속 성분이 복합적으로 오염된 토양에 대해서는 1종의 안정화제 적용의 한계를 보고한 연구는 많으나 (Jeon et al., 2010; Jun and Oh, 2002; Kumpiene et al., 2008) 그 해결방안에 대한 연구는 부족한 실정이다. 우리나라 폐금속 광산 주변의 오염토양은 2가지 이상의 중금속 성분들이 복합적으로 오염되어 있는 곳이 대부분이며, 금광의 경우 그 광종의 특성상 토양 내에서 중금속 성분과는 상이한 거동을 하는 비소와 함께 복합적으로 오염되어 있는 경우가 대부분이다. 따라서 광해로 인해 오염된 우리나라 농경지 토양을 효과적으로 안정화하기 위해서는 비소와 중금속 성분을 함께 고려한 안정화 연구가 절실히 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는 폐금속 광산 주변 비소와 중금속으로 오염된 농경지 토양을 효과적이고 경제적으로 안정화하기 위한 안정화제를 선정하고 그 처리효율과 적용성을 실내실험을 통해서 검토하였다. 이와 같은 연구를 통하여 폐금속 광산 주변에 위치한 비소 및 중금속 성분으로 복합 오염된 농경지를 복원하기 위한 안정화 방안을 수립하는데 있어서 활용할 수 있는 자료를 제공하는데 본 연구의 목적을 두었다.

재료 및 방법

대상토양 선정 및 시료채취 본 연구에서는 충청남도 서산시 지곡면에 위치한 ○○광산의 영향으로 비소 및 중금속 (Cd, Pb, Zn)오염이 확인된 농경지 토양을 실험에 이용하였다. 토양시료의 채취방법은 우리나라 토양 오염공정시험방법 (Ministry of Environment, 2009a)에 따라 지그재그형으로 채취지점의 거리를 일정하게 유지하며, 오거를 이용하여 채취한 다음 실험실에서 균일한 두께로 통풍이 잘 되는 곳에 약 일주일간 음건시켰다. 음건시킨 토양은 2 mm (No. 10)체에 통과시켜 공기가 통하지 않는 HDPE 박스에 넣어 보관하면서 분석에 이용하였

다. 그리고 실내컬럼실험을 위해 다량의 토양이 필요함에 따라서 2차 시료채취가 이루어 졌으며 이때는 삽을 이용하여 충분한 양을 채취하였다. 채취한 토양에 대해서는 일정한 두께로 pan에 고르게 펴서 일주일간 음건시킨 다음 9.54 mm 체에 통과시킨 후 실내컬럼실험용으로 사용하였다.

안정화제의 선정 본 연구에서는 pH를 상승시켜 토양 내에서 이동성 및 식물이용성이 높은 중금속 성분을 저감시킬 목적으로 석회석 (LS)을 안정화제로 선정하였으며, 또한 비소 처리에 있어서 가장 효과적인 철산화물을 다량 함유하고 있는 산업부산물인 제강슬래그 (SLS)를 선정하여 함께 사용함으로써 비소 처리에 대한 일반적인 알칼리 재료의 단점을 보완하도록 하였다. 본 실험에서 사용한 석회석과 제강슬래그는 각각 경기광업과 슬래그 업체인 효석에서 일반적으로 생산되는 것을 구입하여 사용하였으며, 사용한 안정화제에 대해서는 기본적인 물성시험을 한국산업규격 (KS F)에 의거해 실시하였고, 광물구성을 확인하기 위해 XRF분석을 실시하여 주요 구성 성분들의 함량을 알아보았다.

안정화제의 pH는 석회석과 제강슬래그가 각각 pH 9.6과 pH 11.07로 모두 높은 pH를 나타내었으며, 특히 제강슬래그는 석회석에 비해 상당히 높은 염기성을 나타내었

다. 그리고 XRF 분석결과 석회석은 칼슘 성분이 약 62% 이상으로 대부분을 차지하고 있었고, 제강슬래그는 철 성분과 칼슘 성분을 각각 35%와 32%이상 함유하고 있는 것으로 나타났다 (Table 1).

실내컬럼실험 실험을 위해 사용한 컬럼은 Fig. 1과 같은 제원으로 두께 0.5 cm, 지름 10 cm의 아크릴로 제작하였다. 이때 컬럼의 높이는 대상오염농경지의 중금속 오염분포 깊이가 표층토에서 최대 60 cm까지 오염된 것으로 나타나 안정화제 처리의 최대깊이로 오염토층을 형성시키고, 안정화제 처리 후 산업자원부 고시 제2006-75호 「광해방지사업의 핵심공법 또는 핵심기술의 범위」에 근거하여 그 상부에 비오염토로 복토층을 형성시켜 주기 위해 고안되었다. 그리고 대조구의 경우는 복토층 형성을 고려하지 않고 오염토층만을 적용시키기 위해 컬럼 높이가 설계되었다. 또한 실내컬럼실험의 운용시 수분조절이 용이하고 오염토 및 안정화제 처리토의 지중 배수 조건을 조절하기 위하여 컬럼 상부 20 cm와 맨 하부 지점에 배출밸브를 설치하였다.

안정화제의 혼합비는 중금속 처리를 위한 석회석 (LS)을 혼합비 5%로 하여 비소저감의 목적으로 제강슬래그 (SRS)를 각각 0.5%, 1.0%, 2.0%로 함께 적용하였다. 배수의 용이성을 위하여 하부에 5 cm 두께로 모래 (주문진 표

Table 1. pH and XRF[†] analysis results of the amendments.

Amendment	pH	XRF analysis						
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
	(1:5)	----- % -----						
LS	9.60	12.7	2.89	3.24	62.7	14.9	0.52	0.06
SRS	11.07	15.75	35.60	5.33	32.92	3.90	2.34	1.33

[†]X-ray fluorescence spectrometer.

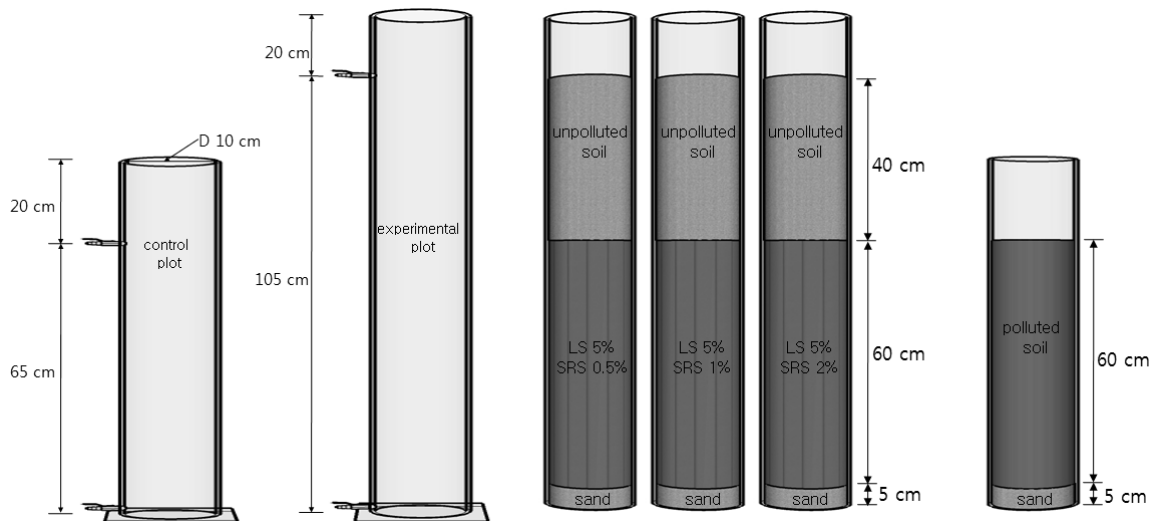


Fig. 1. The diagram of how to fill the acrylic columns with amendments and soils used.

준사)로 채워 여과층을 형성시킨 후, Fig 1과 같은 단면으로 컬럼 내 오염토양과 복토층을 충전시켰으며, 이때 대조구도 같은 방식으로 컬럼 내 대상토양을 채워 넣어 총 4개의 대조구 및 처리구를 제작하였다.

관측기간 동안 컬럼실험의 운용방법은 상부에 증류수를 일정한 수위 (5cm)로 가한 후, 하부 배출구에서 유출되는 침출수를 1 pore volume (PV) 간격으로 채취하여 pH, EC (전기전도도) 그리고 3 PV 간격마다 비소 및 중금속 성분 (Cd, Pb, Zn, As)의 농도를 관련분석방법에 따라 분석하였다.

10일 동안 총 10 PV의 침출수를 채취 한 후 일반적인 산화조건 외에 예상치 못한 상황이 발생하였을 경우에 우려되는 오염성분의 유출 가능성을 알아보기 위한 실험도 함께 실시하였다. 일반적으로 중금속으로 오염되었던 농경지 토양이 안정화 처리된 후에 예상되는 특이한 상황은 pH의 변화에 따른 중금속 성분의 재용출이며 이러한 문제 때문에 안정화 공법은 안정성에 관한 문제가 항상 제기되곤 한다 (Chung, 2001). 농경지의 경우는 인위적인 고산성 농약의 유출이나 특히 주변 산업시설에서 배출되는 분진이나 황사 등에 의한 산성비에 의해 발생될 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 실험에서는 이러한 상황을 가정하여 컬럼 내로 공급해 주는 증류수의 pH를 산성비의 주 성분이며 가장 영향이 큰 황산과 질산을 각각 0.1N 용액을 3 : 1 비율로 섞어서 조제한 용액 (Huh and Huh, 1998)으로 2006년도에 기록한 우리나라 평균 강우산도인 pH 4.8과 거제에서 기록된 전국의 최저 강우산도인 pH 3.6 (Ministry of Environment, 2007)으로 순차적으로 조절하여 같은 방식으로 컬럼실험을 운용하였다.

시료의 분석 토양 pH는 음건시킨 토양 5 g을 50 mL 팔콘튜브에 넣고 증류수 25 mL을 가한 뒤 유리봉으로 저어 주면서 1시간 방치 후 pH & EC meter (Orion 550A, Thermo)를 이용하여 측정하였다 (NIAST, 2000). 양이온 치환용량 (CEC)은 100 mL 삼각 플라스크에 토양을 넣고 1 M NH_4OAc (pH 7)용액 50 mL을 가하여 30분간 진탕한 다음 측정이 용이하도록 100 mL의 비커에 시료를 옮겨 pH & EC meter (Orion 550A, Thermo)를 이용하여 pH를 소수점 둘째자리 까지 정확히 측정하였다. 이후 Brown법으로 CEC를 계산하였다 (NIAST, 2000). 치환성 양이온은 CEC를 측정 후, 그 진탕액을 여과지 (Advantec No. 2)로 여과하여 (NIAST, 2000) 유도결합플라즈마분광계 (Optima 5300DV, Perkin Elmer)로 각 성분을 분석하였고, 유효인산은 Lancaster 법으로 비색계 (UV-1650 PC, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 토양의 유기물함량은 105°C로 24시간 동안 오븐에 건조시킨 토양 10 g을 회화로에 넣어 450°C로 6시간 동안 작열 시킨 후, 실온에서 냉각시킨 다음 무게를 측정하여 강열감량값을 이용하여 측정하

였다. 토성은 ASTM 표준체와 비중계법 (hydrometer method)을 통하여 미국농무성 (USDA)에 의한 입도분류를 실시하였다. 토양 내 중금속의 총 함량은 토양을 0.15 mm (No. 100)체로 통과시켜 3 g을 정량적으로 쟀 후, 시험장치에 넣어 왕수 (HCl (21 mL) + HNO_3 (7 mL))를 가하여 2시간 동안 정제하고, 이후 환류조건에 도달하도록 온도를 올려 2시간 동안 그 상태를 유지한 다음 그 분해액을 여과지 (Advantec No. 2)로 여과시킨 후, 유도결합플라즈마분광계 (Optima 5300DV, Perkin Elmer)를 이용하여 중금속 함량을 측정하였다 (Ministry of Environment, 2009a).

토양 내 중금속 존재형태를 알아보기 위한 연속추출법 (sequential extraction)은 토양 내에서 중금속 성분과 상이한 거동을 하는 비소 성분을 고려하여 2가지의 연속추출법을 이용하였다. 중금속의 존재형태는 0.15 mm (No. 100)체로 통과시킨 토양시료에 0.11 M HOAc를 가하여 교환성 및 탄산염 결합태 중금속 성분을 침출하고, 나머지 토양에 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 용액을 가하여 Fe/Mn oxide 결합태 중금속 성분을 침출하는 방식으로 Table 2에 나타난 모식도와 같이 각 단계별로 중금속 성분을 침출 및 분해하였다. 비소 성분의 존재형태는 0.15 mm (No. 100)체로 사분한 토양시료에 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 가하여 비특이적 흡착형태의 비소성분을 침출한 후 다음 단계의 침출액을 가하는 방식으로 Table 3에서 나타난 모식도와 같은 절차로 비소 성분을 침출 및 분해하였다. 비소 및 중금속 (Cd, Pb, Zn) 성분에 대한 연속추출법을 실시하는 동안 각 단계별 침출액을 가하기 전에 증류수로 토양을 세척하여 잔류 성분에 대한 오차를 최소화 하였으며, 원심분리기를 이용하여 침출액과 토양을 분리하여 연속추출과정 동안 토양 유실을 최대한 방지하였다. 각 단계별로 얻어진 침출액 및 분해액은 유도결합플라즈마분광계 (Optima 5300DV, Perkin Elmer)를 이용하여 비소 및 중금속 함량을 측정하였다.

컬럼에서 채취한 침출수는 수질분석용 여과지 (Whatman GF/C, 1.2 μm)로 진공펌프를 이용해서 여과한 후 분석에 이용하였다. 비소 및 중금속 성분에 대해서는 대상오염토양이 일반적으로 유기물 함량이 많은 농경지 토양인 것을 감안하여 수질공정시험방법 중 질산-황산 분해법을 이용하였다. 분석방법으로는 침출수 100 ml을 비이커에 넣고 질산 5 ml을 가하고 약 15 ml이 될 때까지 서서히 가열하여 증발시킨 후, 질산 5 ml과 황산 (1+1) 5 ml을 넣고 백색의 황산가스가 발생할 때 까지 가열한 후 방냉하고 이후 증류수 50 ml을 가하여 끓기 직전까지 서서히 가열한 다음 방냉시켜 유도결합플라즈마질량분광계 (ELAN DRC II, Perkin Elmer)로 측정하였다 (Ministry of Environment, 2009b).

데이터 관리 및 분석 모든 연구결과 데이터들은

Table 2. Sequential extraction schemes of heavy metals (Ure et al., 1993).

Step (Target phase)	Extractant (Step time)
1. Exchangeable and carbonate bound fraction	○ 20 mL of 0.11 M HOAc (16h)
2. Reducible phase (Fe/Mn oxides bound fraction)	○ 20 mL of 0.1 M NH ₂ OH HCl (pH 2) (16h)
3. Oxidizable phase (Organic matter bound fraction)	○ 5 mL of 30% H ₂ O ₂ (pH2~3) (2h), ○ 25 mL of 1 M NH ₄ OAc (pH 2) (16h)
4. Residual phases	○ Aqua regia (HCl : HNO ₃ = 3 : 1)

Table 3. Sequential extraction schemes of arsenic (Wenzel et al., 2001).

Step (Target phase)	Extractant (Step time)
1. Non-specifically sorbed phases	○ 25 mL of 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 20°C (4h)
2. Specifically-sorbed phases	○ 25 mL of 0.05 M (NH ₄)H ₂ PO ₄ , 20°C (16h)
3. Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phases	○ 25 mL of 0.2 M NH ₄ -oxalate buffer (pH 3.25) in the dark (4h)
4. Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al phases	○ 25 mL of NH ₄ -oxalate buffer + 0.1 M ascorbic acid (pH 3.25), in a water basin at 96 ± 3°C (30 min)
5. Residual phases	○ Aqua regia (HCL : HNO ₃ = 3 : 1)

Microsoft Exell 2010을 이용하여 관리하였고, 실험결과들의 상관관계 (Pearson)는 SPSS 12.0을 이용하여 분석하였으며, 그래프는 Sigmaplot 10.0을 이용하여 나타내었다.

결과 및 고찰

대상토양의 특성 대상토양의 이화학적 특성을 Table 4에 나타내었다. 토양 pH는 7.3으로 우리나라 농경지 토양의 평균 pH가 5.6의 약산성을 띠는 것을 고려해 볼 때 상당히 높은 pH를 보였는데 (Jung et al., 2001) 이는 본 지역 기반암인 편암층에 다량의 석회암이 협재되어 있기 때문인 것으로 판단되었다 (Hwang, 2000). 대상토양의 중금속 함량은 비소, 카드뮴, 납 그리고 아연 등이 각각 599 mg kg⁻¹, 90.8 mg kg⁻¹, 8,058 mg kg⁻¹ 그리고 5,196 mg kg⁻¹으로 우리나라 오염기준을 훨씬 초과하는 것으로 나타났으며 (Table 5), 이는 과거에 ○○광산의 광미폐기물이 본 농경지의 토양으로 이용된 것과 관계가 있을 것으로 판단되었다. 따라서 본 대상토양은 농경지 토양임에도 불구하고 광미 폐기물의 오염특성과 유사하게 대단히 높은 비소 및 중금속 함량을 나타내었다.

대상토양의 중금속 존재형태와 유효도를 알아보기 위해 실시한 연속추출법 결과를 Table 6~7에 중금속 형태별 함량과 그 분포비율로 정리하였다. 카드뮴의 함량 및 분포 비율은 잔류성 형태 > 교환성 및 탄산염 형태 > 산화성 형태 > 환원성 형태 순으로 높게 분포하였고, 이 중 토양 내 구성 성분과 약하게 결합되어 이동성 및 식물에 흡수 이행성이 용이한 것으로 알려진 교환성 및 탄산염 형태 (Narwal et al., 1999)의 카드뮴 함량이 24.7 mg kg⁻¹으로

우리나라 오염기준인 4 mg kg⁻¹ (전함량)을 훨씬 초과하는 것으로 나타났다 (Table 6). 납의 함량 및 분포비율은 산화성 형태 > 교환성 및 탄산염 형태 > 잔류성 형태 > 환원성 형태 순으로 높게 분포하였고, 납의 경우도 교환성 및 탄산염 형태의 함량 (1,611 mg kg⁻¹)이 우리나라 오염기준 (200 mg kg⁻¹)을 훨씬 초과하는 것으로 나타났다 (Table 6). 아연의 함량 및 분포비율은 잔류성 형태 ≈ 산화성 형태 > 교환성 및 탄산염 형태 > 환원성 형태 순으로 높게 분포하였고, 교환성 및 탄산염 형태 성분이 1,911 mg kg⁻¹으로 역시 오염기준 (300 mg kg⁻¹)을 훨씬 초과하였다 (Table 6). 비소의 함량 및 분포비율은 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물결합 형태 > 잔류성 형태 > 특이적 흡착 형태 > 결정형 철/알루미늄 수산화물결합 형태 > 비특이적 흡착 형태 순으로 높게 분포하였고 불안정한 형태인 비특이적 흡착 형태 성분은 5.50 mg kg⁻¹으로 비교적 높은 함량을 보였다 (Table 7).

Ramos et al. (1994)는 토양 내 카드뮴은 식물에 흡수 이행될 수 있는 유효태가 높고 토양 내의 이동성은 카드뮴 > 아연 > 납 > 구리 순으로 높다고 보고하였다. 그리고 Pueyo et al. (2003)과 Ullrich et al. (2003)은 Pb-Zn 광산 인근 및 중금속이 함유된 폐기물이 처리된 오염토양 내 총 함량에 대한 교환성 형태의 분포비율은 카드뮴 > 아연 > 납 순으로 높다고 보고하였다. 본 연구에서 실시된 연속추출법 결과에서도 토양 내 이동성이 높은 교환성 및 탄산염 형태 중금속 분포 비율이 카드뮴 (27.3%) > 아연 (20.5%) > 납 (19.9%) 순으로 높게 분포하고 있는 것으로 나타나 위의 연구결과들과 일치하는 결과를 얻었다 (Table 6). 이러한 원인은 납이 토양 내에서 구리 및 아연의 흡착

Table 4. Physical and chemical properties of soils used.

pH	OM	Avail. P ₂ O ₅	Exch. Cation			Soil texture		
			Ca	Mg	Na	Sand	Silt	Clay
(1:5)	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹			%		
7.3	26.5	546	4.09	0.84	0.51	40	58	2

Table 5. Total metal concentrations in soils used.

Arsenic and heavy metals [†]			
As	Cd	Pb	Zn
mg kg ⁻¹			
599	90.8	8,058	5,196

[†]Aqua regia extractable metal concentration.

[‡]Precautionary values of As, Cd, Pb and Zn are 25, 4, 200 and 300 mg/kg in Korea, respectively (Ministry of Environment, 2010a).

Table 6. Distribution of heavy metal fractions in soils used.

Fraction	Cd	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹ (%)		
F1 [†]	24.7 (27.3)	1,611 (19.9)	1,911 (20.5)
F2 [‡]	7.21 (7.94)	523 (6.49)	403 (4.32)
F3 [§]	16.9 (18.7)	4,334 (53.8)	3,508 (37.6)
F4 [¶]	41.9 (46.1)	1,590 (19.7)	3,514 (37.6)

[†]Exchangeable and carbonate fraction

[‡]Reducible fraction (bound to Fe/Mn oxides)

[§]Oxidizable fraction (bound to organic matter)

[¶]Residual fraction (Aqua regia)

“()” : Ratio of each extract to sum of each extraction.

Table 7. Distribution of arsenic fractions in soils used.

Fraction	As
	mg kg ⁻¹ (%)
F1 [†]	0.35 (0.06)
F2 [‡]	5.15 (0.86)
F3 [§]	2.46 (0.41)
F4 [¶]	352 (58.8)
F5 [§]	212 (35.5)

[†]Non-specifically sorbed phases

[‡]Specifically -sorbed phases

[§]Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phases

[¶]Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al phases

[§]Residual phases

“()” : Ratio of each extract to sum of each extraction.

을 저해하며 구리와 아연은 카드뮴의 흡착을 저해하여 토양 내 양이온의 중금속 성분이 납 > 구리 > 아연 > 카드뮴의 순서로 선호하여 흡착하기 때문인 것으로 판단되었다 (Kuo and Baker, 1980; McLean and Bledsoe, 1992). 따라서 우리나라 폐금속 광산 주변 중금속 성분이 복합적으로 오염된 농경지 토양의 경우 카드뮴이 다른 오염 성분

들에 비해 주변 환경에 영향이 큰 이동성 및 식물이용성이 높은 형태로 많이 분포할 것으로 예상되었으며, 가장 주위가 필요한 성분으로 판단되었다.

침출수의 pH 및 EC 변화 최초 pH 7의 수용액 (증류수)을 주입하여 채취한 침출수 (1 PV)의 pH는 관측기

간 동안 가장 낮은 pH를 보였는데, 안정화제를 처리하지 않은 대조구는 pH 6.81로 나타났고 안정화제를 처리한 처리구는 모두 pH 7.4이상으로 대조구보다 상당히 높게 나타났다 (Fig. 2). 이후 침출수의 pH는 일정하게 증가하는 경향을 나타내다가 대조구를 포함하여 모든 처리구들은 pH 4.8과 pH 3.6의 산성 수용액의 주입 초기인 11 PV와 21 PV에서 급격하게 감소하는 경향을 보였으며, 이후 pH 7의 수용액을 주입하였을 때와 유사하게 다시 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 2). 특히 수용액의 주입이 pH 7에서 pH 4.8로 접어드는 11 PV에서 그 경향이 뚜렷하게 나타났다. 이러한 경향으로 pH가 일시적으로 감소하는 11 PV와 21 PV에서 다소의 중금속 성분들이 용출될 것으로 예상되었다.

각 컬럼 내 토양 침출수의 EC 변화 경향은 pH와 강한 음의 상관관계를 나타내었다 ($P < 0.01$). 관측기간 동안 가장 낮은 pH 값을 나타내었던 1 PV에서 EC는 가장 높은 값을 보였고, 이후 pH 7의 수용액을 주입하는 동안 급격하게 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 2). 대조구를 포함하여 모든 처리구들은 pH 4.8과 pH 3.6의 수용액 주입 직후인 11 PV와 21 PV에서 급격하게 EC가 증가하는 경향을 나타내었고 이후 일정한 값을 유지하였다 (Fig. 2). 11 PV와 21 PV에서 다소 급격하게 EC가 증가하는 원인은 산성 용액의 주입으로 인해 pH가 일시적으로 낮아졌고 이에 기인하여 양이온의 성분들이 용출된 것으로 판단되었다. 따라서 pH가 가장 낮았던 1 PV과 pH가 일시적으로 급격하게 감소하고 EC는 증가하는 시점인 11 PV와 21 PV에서 양이온의 중금속 성분들이 다량 용출되었을 것으로 예상되었다.

침출수의 중금속 농도 변화 대조구의 카드뮴 농도는 pH와 강한 음의 상관관계를 나타내었다 ($P < 0.01$). pH 7의 수용액을 주입하여 채취한 1 PV에서 가장 높게 검출

되었으며, pH 4.8과 pH 3.6의 수용액 주입 직후인 11 PV와 21 PV에서 채취한 침출수의 카드뮴 농도는 이전에 채취한 침출수보다 급격하게 증가하는 경향이 나타났다 (Fig. 3). 대조구는 1 PV에서 $81.9 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ministry of Environment, 2010b)을 약 8배 이상으로 초과하였으나 이에 반해 안정화제를 적용한 처리구는 모두 지하수 수질기준 이하의 낮은 농도의 카드뮴이 용출되었다 (Fig. 3). 또한 대조구는 pH 4.8의 수용액을 주입한 11 PV와 14 PV에서 각각 $14.3 \mu\text{g L}^{-1}$ 와 $10.5 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 지하수 수질기준을 초과하였으며, 안정화제로 처리한 처리구는 모두 관측기간 동안 지하수 수질기준 이하로 매우 낮은 카드뮴 농도가 관찰되었다 (Fig. 3).

침출수의 아연농도도 카드뮴과 유사하게 pH와 강한 음의 상관관계를 나타내었다 ($P < 0.01$). 대조구에 수용액 (pH 7) 주입이 시작된 초기에 가장 낮았던 침출수의 pH와 관련되어 가장 높은 농도로 아연이 용출되었고, 이후 급격하게 감소하였으나 각 산성의 수용액을 주입한 초기에 중금속 성분이 뚜렷하게 증가하는 경향을 보였다 (Fig. 4). 자세히 살펴보면 첫 번째 pH 조건인 pH 7의 수용액을 주입한 경우 대조구가 최초 채취한 1 PV에서 $13,916 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 수질오염물질의 배출허용기준인 $1,000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ministry of Environment, 2010b)을 무려 13배 이상 초과하여 관측기간 동안 가장 높은 농도를 나타내었고 이후 급격하게 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 pH 4.8의 수용액의 주입 초기부터 이전의 농도 보다 다시 증가하였으며, 14 PV에서 $2,548 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 배출허용기준을 다시 초과하였고, 이후 pH 3.6의 수용액을 주입하여 채취한 침출수는 모두 아연농도가 $1,600 \mu\text{g L}^{-1}$ 이상으로 배출허용기준을 초과하였다. 반면 안정화제를 적용시킨 모든 처리구는 관측기간 동안 배출허용기준을 초과하는 침출수는 없었고 그 농도도 대조구에 비해 현저히 낮아 각 처리구에 적용한 안정화제의 뚜렷한 효과가 나타났다.

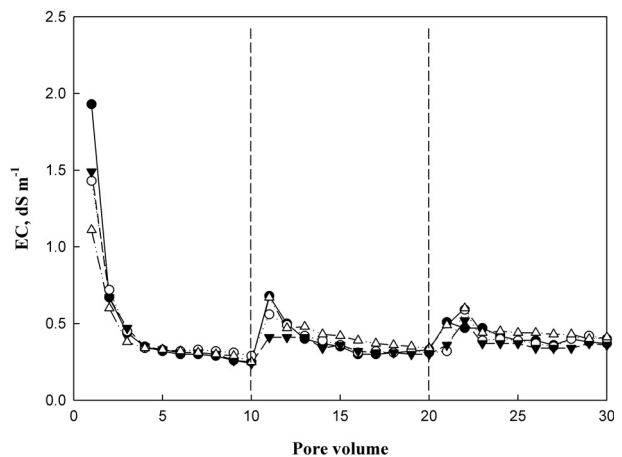
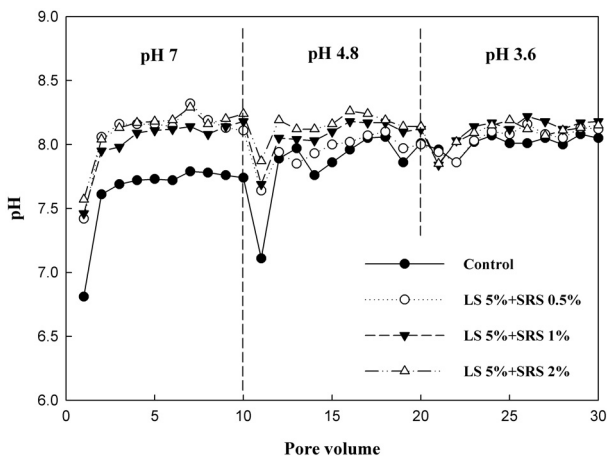


Fig. 2. The variation of pH and EC values according to amendment addition.

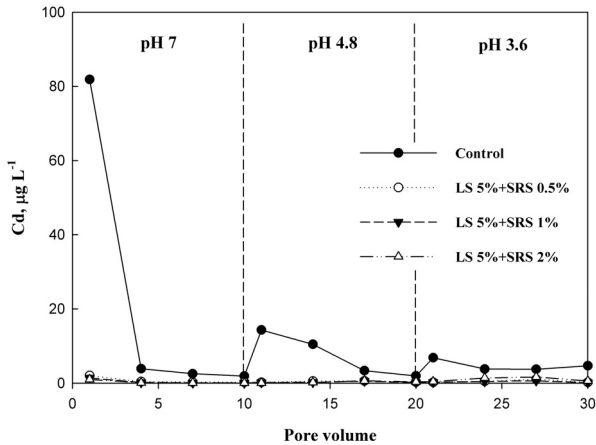


Fig. 3. Variation of Cd concentrations according to amendment addition.

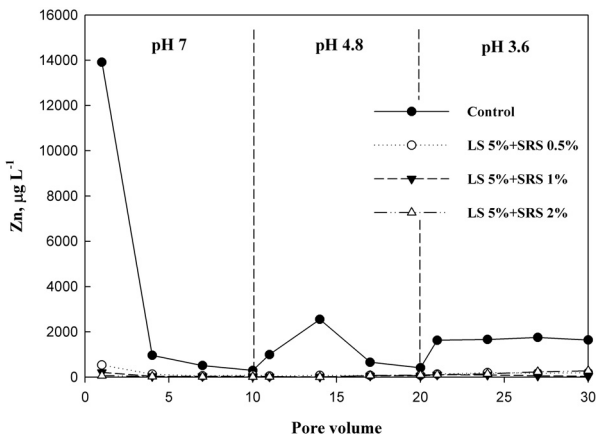


Fig. 4. Variation of Zn concentrations according to amendment addition.

침출수의 납의 농도는 실험 초기에 가장 낮았던 침출수의 pH와 관련되어 가장 높은 농도로 용출되었던 카드뮴과 아연과는 다르게 통계상으론 pH와 유의한 상관관계는 보이지 않았으나 대조구 및 처리구 모두 각 pH 값으로 조절된 수용액을 주입한 초기에 급격하게 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 경향은 주입한 수용액의 pH가 낮아수록 더 뚜렷하게 나타났다 (Fig. 5). 안정화제를 처리한 처리구 모두 대조구보다 낮은 농도를 보였고 특히 가장 높은 농도로 검출된 20 PV에서 측정된 결과를 비교해 보면 대조구는 $45.3 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도를 나타내었던 반면에 안정화제를 처리한 처리구는 모두 $15.3 \mu\text{g L}^{-1}$ 이하의 농도로 낮게 나타났다.

중금속인 비소의 농도는 다른 중금속 결과와 상이한 경향을 나타내었는데 pH 7의 수용액 주입 초기에는 다른 중금속 결과와 유사하게 대조구보다 안정화제를 처리한 처리구에서 낮은 농도로 용출되었으나 이후 pH 4.8의 수용액 주입 초기 (11 PV)에 대조구와 모든 처리구에서 비소가 급격하게 용출되는 경향을 보였다 (Fig. 6). 그리고 그 농

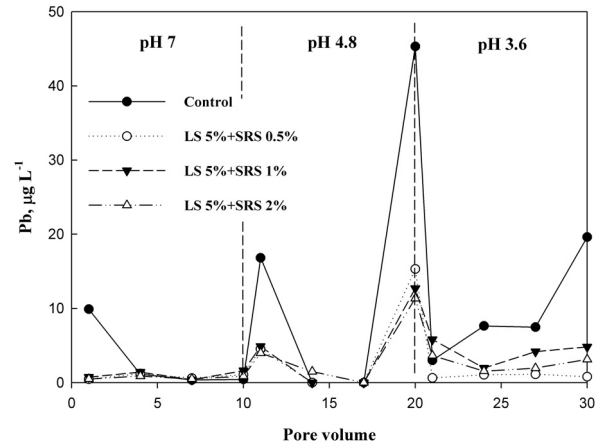


Fig. 5. Variation of Pb concentrations according to amendment addition.

도는 석회석 5% + 제강슬래그 2%로 제강슬래그의 적용비가 가장 높은 처리구에서 대조구보다 높게 검출되었고 이후 다른 처리구들도 대조구보다 높은 비소 농도를 보였다. 그러나 관측기간 동안 침출수 모두 지하수 수질기준인 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ministry of Environment, 2010b)을 초과하는 시료는 없었다.

관측기간 동안 채취한 침출수의 비소 농도를 모두 합산한 총 용출농도로 비교해보면 안정화제의 혼합비가 증가할수록 오히려 비소 농도가 뚜렷하게 증가하는 것으로 나타났다는데 석회석의 혼합비는 처리구와 관계없이 5%로 동일한 것을 감안할 때 제강슬래그의 처리량이 증가할수록 비소의 농도가 증가한 것임을 알 수 있었다 (Fig. 7). 이러한 원인은 Table 1에 제시된 제강슬래그의 XRF 분석결과에서 인 (P_2O_5) 성분이 1.33%로 다량 함유하고 있는 것과 관계가 있는 것으로 예상되었다. 인 성분은 토양 내에서 비소 성분과 유사한 거동을 하는 성분으로 철, 칼슘, 망간 그리고 알루미늄 등과 같은 성분들과 서로 강하게 결합하려는 흡착 경쟁관계를 보이며 (Tu and Ma, 2003), 이러한 흡착 경쟁관계에 의해 인 성분의 첨가는 토양 내 이동성이 높고 식물 흡수가 용이한 가용성의 비소 성분을 증가시킬 수 있다 (Cao et al., 2003).

제강슬래그를 이용한 비소 오염 토양의 안정화 연구는 국내외적으로 현재까지 많이 없는 실정이다. 최근의 관련 연구들을 검토해 보면 Lee and Jeon (2010), Lee et al. (2011) 그리고 Son et al. (2009)은 비소 오염토양에 대한 효과적인 제강슬래그의 처리효과를 보고 하였고, 특히 Lee et al. (2011)은 토양, 식물 그리고 미생물 활동도 (microbial activity) 등을 고려하여 실험한 결과 제강슬래그를 처리한 토양에서 대조구보다 토양과 식물체에서 비소 함량이 낮았고 미생물 활동도가 증가하였다는 결과를 보고하였다. 그러나 반면에 Lim et al. (2010)의 연구에서는 제강슬래그의 처리량이 증가함에 따라 오염 토양 내 유효태

비소 농도가 뚜렷하게 증가하는 경향을 보였으며, 유효인산의 농도는 반대로 감소하는 것으로 나타났다. 이를 비소와 인의 경쟁적인 흡착 관계의 영향으로 보았다. 이러한 연구결과들을 고려해볼 때 토양의 특성에 따라 비소와 인의 흡착 경쟁관계에서 그 우세함이 상이할 수 있을 것으로 예상되었고, 본 연구에서도 제강슬래그 처리로 인한 인의 증가가 철 성분과 비소의 흡착에 영향을 미쳤을 것으로 예상되었다.

이상의 결과들을 검토해 보면 pH 7의 증류수 주입 초기 대조구에서 중금속 성분 특히 카드뮴과 아연이 가장 높게 용출되는 것으로 나타났는데 수용액의 주입초기에 침출수의 pH가 가장 낮았고, 또한 토양 컬럼 내 간극이 커져 토양입자들이 수용액과의 접촉이 용이하고, 토양내 존재하는 교환성형태나 용해도가 높은 중금속 성분들이 일시에 용해되어 용출되기 때문인 것으로 판단되었다 (Jun and Oh, 2002). 그러나 납의 경우는 다른 중금속 성분에 비해 상이한 경향이 나타났고 오염기준을 초과한 시료가 관찰되었던 카드뮴과 아연에 비해 그 농도도 매우 낮게 관찰되었다. 이러한 원인은 납이 토양 내에서 카드뮴과 아연에 비해 이동성이 가장 낮은 성분이기 때문인 것으로 판단되었으며 (Ramas et al. 1994), 본 연구에서도 연속추출법 결과 토양 내 이동성이 높은 형태의 분포비율은 카드뮴 > 아연 > 납 순으로 납이 가장 낮은 것으로 나타났다 (Table 6).

그리고 본 대상토양은 분포한 지역의 지질적 특성으로 우리나라 일반적인 농경지 토양에 비해 매우 높은 알칼리를 나타내어 관측기간 동안 토양의 pH 완충력이 유지되는 것으로 나타났다. 그러나 산성의 수용액 주입 초기에는 일시적으로 pH가 급격히 감소하는 경향을 보였고 이러한 원인으로 중금속 성분이 급격하게 용출되는 경향이 나타났다. 반면 안정화제를 적용한 처리구에서는 갑작스럽게 변화하는 산성환경에 대하여 토양의 pH 완충력을 유지시켜

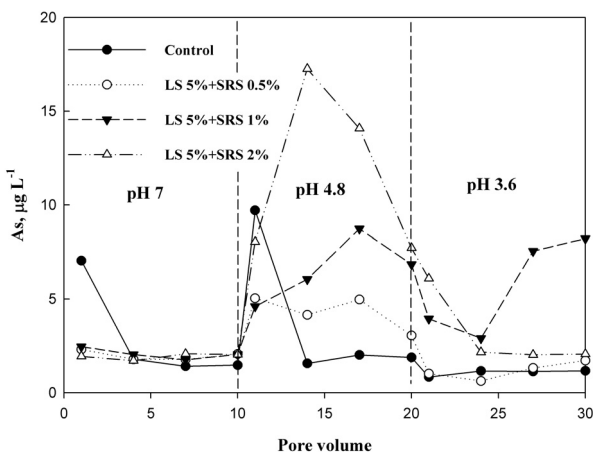


Fig. 6. The variation of As concentration according to amendment addition.

무처리 보다 현저히 낮은 농도를 나타내었다. 따라서 높은 알칼리를 나타내는 토양의 경우도 갑작스런 산성 환경의 변화로 인해 중금속의 용출 가능성이 높을 것으로 예상되었으며, pH 개선의 목적으로 알칼리성의 석회석을 적절하게 적용한다면 효과적으로 중금속 성분을 안정화 시킬 수 있을 것으로 예상되었다.

비소의 경우는 다른 양이온 중금속 성분들과 상이하게 제강슬래그의 혼합비가 증가할수록 총 용출농도가 증가한 것으로 나타났다 (Fig. 7). 이는 제강슬래그에 함유하고 있는 인 성분과 관계가 있는 것으로 판단되었으며, 토양의 특성에 따라 비소와 인의 흡착 경쟁관계의 우세함이 상이할 것으로 예상되었다. 따라서 비소를 저감하기 위해 토양에 제강슬래그를 적용하기 위해서는 서로 동일한 성분에 대하여 경쟁흡착관계에 있는 비소와 인에 대한 우세함을 평가한 후에 사용 여부를 검토해야 하며 향후 이와 관련된 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

본 대상토양의 중금속농도 (토양오염 공정시험기준)를 측정된 결과 납 8,058 mg kg⁻¹, 아연 5,196 mg kg⁻¹, 비소 599 mg kg⁻¹, 카드뮴 90.8 mg kg⁻¹으로 중금속 함량 순위가 납 > 아연 > 비소 > 카드뮴 순서로 납이 그 함량 면에서도 월등히 높게 나타났다 (Table 5). 그리고 토양 내에서 이동성이 높고 식물흡수도가 높은 불안정한 형태인 교환성 및 탄산염 형태 함량의 경우도 납이 1,611 mg kg⁻¹로 전함량 기준인 우리나라 우려기준 (200 mg kg⁻¹)을 상당히 초과하는 것으로 나타났다 (Table 6). 그러나 대조구에서 채취한 침출수의 분석결과들을 모두 합산하여 구한 총 용출농도는 납 111 µg L⁻¹, 아연 26,981 µg L⁻¹, 비소 31.1 µg L⁻¹, 카드뮴 139 µg L⁻¹으로 아연 > 카드뮴 > 납 > 비소 순으로 함량의 순위가 하강하였고 중금속 성분의 피해 영향에 따라 수질기준의 농도 차이는 있으나 아연과 카드뮴은 수질기준을 초과하는 시료가 관찰되었던 반면에 납은 농도는 매우 낮게 검출되었다 (Fig. 3 ~ Fig. 6). Hwang (2000)은 본 대상토양을 채취한 지역에 위치한 농경지에 대하여 27개 지점의 토양을 채취하고 17개 지점

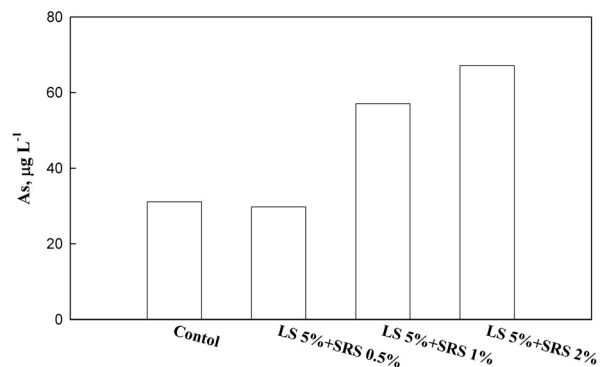


Fig. 7. Total As concentrations according to amendment addition.

의 토양 침출수를 채취하여 분석한 결과 토양 중금속 함량은 납 > 아연 > 비소 > 카드뮴 순서로 본 연구결과와 동일한 경향을 나타내었고, 토양 침출수의 중금속 함량은 아연 > 비소 > 납 > 카드뮴 순으로 본 연구결과와 다소 차이가 있으나 토양에서 다른 중금속 성분에 비해 가장 높은 농도를 나타낸 납이 침출수에는 낮게 나타났다. 이러한 원인을 대상지역의 토양이 그 지질적 특성에 의해 pH가 높고, 납은 다른 중금속에 비해 알칼리성 환경에서 이동성이 현저히 감소하기 때문인 것으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서 수행한 컬럼실험은 실제 대상오염지역의 토양오염특성이 대체로 잘 반영된 것으로 예상되었다.

요 약

본 연구에서는 안정화공법을 이용하여 폐금속 광산 주변 비소 및 중금속 성분이 복합적으로 오염된 농경지를 효과적으로 복원하기 위해 안정화제로써 석회석과 제강슬래그의 처리효과와 적용성을 실내컬럼실험을 통해서 검토하였다.

대상토양 내 중금속의 존재형태 중 이동성이 높은 형태인 교환성 및 탄산염 형태의 분포비율은 여러 문헌들의 결과들과 유사하게 카드뮴 > 아연 > 납 순으로 높게 분포하는 것으로 나타나 광해로 인한 농경지의 오염성분들 중 카드뮴은 주변 환경에 미치는 영향이 가장 크며 상당한 주위가 필요한 성분인 것으로 판단되었다.

본 대상토양과 같이 pH가 매우 높은 토양도 갑작스럽게 변화하는 산성환경에 의해 일시적으로 토양의 pH 완충력이 감소하여 다량의 중금속 성분들이 용출될 가능성이 높은 것으로 나타났다. 반면 석회석과 제강슬래그로 처리한 처리구는 수질기준을 초과한 침출수 가 관찰되었던 대조구에 비해 모두 수질기준 이하로 중금속의 농도가 매우 낮게 나타났다. 비소의 경우는 비소 저감의 목적으로 적용한 제강슬래그의 혼합비가 증가할수록 오히려 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 제강슬래그가 함유하고 있는 인 성분과 관계가 있는 것으로 판단되었으며, 비소와 인의 경쟁적인 흡착 관계에서 그 우세함이 토양의 특성에 따라 상이할 수 있을 것으로 예상되었다.

석회석은 카드뮴, 납 그리고 아연 등의 중금속 성분에 대해서 모두 좋은 처리효과를 나타내어 토양의 중금속 처리에 있어서 효과적인 안정화제로 판단되었다. 제강슬래그의 경우는 비소를 효과적으로 저감하는 물질인 철 산화물을 많이 함유하고 있기 때문에 비소 처리에 있어서 활용 가능성이 높은 재료로 판단되나 복원 대상토양 내에서 철 산화물과 서로 강하게 흡착하려고 하는 비소와 인의 흡착선호도를 먼저 평가한 후에 적용여부를 검토해야 하

며, 이와 관련된 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

인 용 문 헌

Basta, N.T. and S.L. McGowen. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ. Pollut.* 127:73-82.

Bolan, N.S., D.C. Adriano, and D. Curtin. 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Advances in Agronomy* 8:215-272.

Cao, X., L.Q. Ma, and A. Shiralipour. 2003. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. *Environ. Pollut.* 126:157-167.

Carlson, L., J.M. Bigham, U. Schwertmann, A. Kyek, and F. Wagner. 2002. Scavenging of As form acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environ. Sci. Technol.* 36:1712-1719.

Chi, H.K. 2005. A study on removal efficiency of heavy metals and possibility of soilification/stabilization in mine tailings by column test. Master Thesis. Semyung University, Korea.

Chung, I.J. 2001. Immobilization of heavy-metals in the tailing of closed metal mining site. Ph.D. Thesis. Sogang University, Korea.

Hartley, W., R. Edwards, and N.W. Lepp. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests. *Environ. Pollut.* 131:495-504.

Huh, H.W. and M.K. Huh. 1998. The effect of simulated acid rain on the growth of important crops. *J. Korean Environ. Sci. Soc.* 7:123-131.

Hwang, E.H. 2000. A study on the heavy metal contamination of paddy soil in the vicinity of the Seosung Pb-Zn mine. Master Thesis. Korea National University of Education, Korea.

Janos, P., J. Vavrova, L. Herzogova, and V. Pilarova. 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma* 159:335-341.

Jeon, J.W., B.H. Bae, and Y.H. Kim. 2010. Applicability test of various stabilizers for heavy metals contaminated soil from smelter area. *Korean Geo-Environmental Society* 11:63-75.

Jun, K.S. and S.E. Oh. 2002. Chemical fixation of heavy metal in contaminated soil from abandoned mine land. *KSCE. Journal of Civil Engineering* 22:67-80.

Jung, B.G., J.W. Choi, E.S. Yun, J.H. Yoon, and Y.H. Kim. 2001. Monitoring on chemical properties of bench

- marked upland soils in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 34:326-332.
- Kaasalainen, M. and M. Yli-Halla. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environ. Pollut.* 126:225-233.
- Kim, S.S. 2005. Heavy metal pollution characteristics and the remediation around abandoned mines in the Nakdong river basin. Ph. D. Thesis. Yeungnam University, Korea.
- Kim, T.H. 2010. Efficiency of chemical remediation technology and stabilization mechanism in heavy metal contaminated soil. Master Thesis. Kangwon National University, Korea.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist, and C. Maurice. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Management* 28:215-225.
- Kuo, S. and A.S. Baker. 1980. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:969-974.
- Lee, E.G. 2007. A study on the in-situ stabilization of heavy metals contaminated soils around the abandoned mine area. Master Thesis. Kwangwoon University, Korea.
- Lee, J.W. 2007. Study on the management of abandoned metal mines after restoration. Master Thesis. Kwangwoon University, Korea.
- Lee, M.H. and J.H. Jeon. 2010. Study for stabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone. *Econ. Environ. Geol.* 43:305-314.
- Lee, S.H., E.Y. Kim, H. Park, J.H. 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, T.M., H.Y. Lai, and Z.S. Chen. 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere* 57:1459-1471.
- Lim, J.E., K.R. Kim, S.S. Lee, O.K. Kwon, J.E. Yang, and Y.S. Ok. 2010. Stabilization of As (arsenic (V) or roxarsone) contaminated soils using zerovalent iron and basic oxygen furnace slag. *Journal of Korean society of environmental engineers* 32:631-638.
- McLean, J.E. and B.E. Bledsoe. 1992. Behavior of metals in soils, ground water issue. EPA/540/S-92/018. U.S. EPA.
- Ministry of Environment. 2007. Annual report of ambient air quality in Korea, 2006 Ministry of Environment, Korea.
- Ministry of Environment. 2009a. Standard methods of soil sampling and analysis. Ministry of Environment, Korea.
- Ministry of Environment. 2009b. Standard methods of water sampling and analysis. Ministry of Environment, Korea.
- Ministry of Environment. 2010a. Soil Environment Conservation Act, Korea.
- Ministry of Environment. 2010b. Water Quality Conservation Act, Korea.
- Narwal, R.P., B.R. Singh, and B. Salbu. 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30:1209-1230.
- NIAST. 2000. Methods of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- Park, D.H., Y.C. Cho, and S.I. Choi. 2010. The laboratory column examination of stabilization for agricultural land contaminated by heavy metals using sequential stabilization. *Soil & Groundwater Env.* 15:39-45.
- Pueyo, M., J. Sastre, E. Hernandez, M. Vidal, J.F. Lopez-Sanchez, and G. Rauret. 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.* 32:2054-2066.
- Ramos, L., L.M. Hernandez, and M.J. Gonzalez. 1994. Sequential fraction of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Donana National Park. *J. Environ. Qual.* 23:50-57.
- Son, J.H. and H. Roh., S.Y. Lee, S.K. Kim, G.H. Kim, J.K. Park, J.K. Yang, and Y.Y. Chang. 2009. Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and Cao. *J. Soil & Groundwater Env.* 14:78-86.
- Tu, S. and L.Q. Ma. 2003. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions. *Environmental and Experimental Botany* 50:243-251.
- Ullrich, S.M., M.H. Ramsey, and E. Helios-Rybicka. 2003. Total and exchangeable of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in upper Silesia, Poland. *Applied Geochemistry* 14:187-196.
- Ure, A.M., P.H. Quevauviller, H. Muntau, and B. Griepink. 1993. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *J. Environ. Anal. Chem.* 51:135-145.
- Wenzel, W.W., N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi, and D.D. Adriano. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta.* 436:309-323.
- 한국농촌공사. 2008. 토양오염과 농작물오염의 상관관계 연구 보고서.