

## Effects of Industrial By-products on Reducing Heavy Metal Leaching in Contaminated Paddy Soil

Se Jin Oh, Seung Min Oh, Sung Chul Kim<sup>1</sup>, Yong Sik Ok, Tae Yol Ko,  
Won Hyun Ji<sup>2</sup>, and Jae E. Yang\*

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

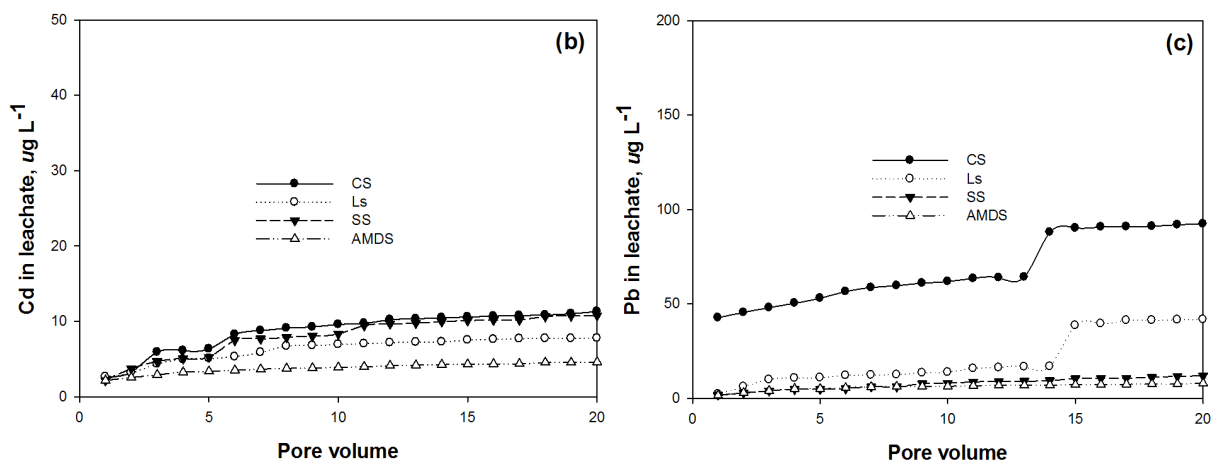
<sup>1</sup>*Department of Bioenvironmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*

<sup>2</sup>*Technology Research Center, Korea Mine Reclamation Corporation, Cheonan 331-803, Korea*

(Received: January 13 2015, Revised: February 17 2015, Accepted: February 18 2015)

Soil contamination with arsenic and heavy metals is a worldwide problem. Main objective of this research was to evaluate effects of reducing heavy metal leaching under reduced soil condition amended with industrial by-products. The contaminated soil was amended with 3% (w/w) of limestone (Ls), steel slag (SS) and acid mine drainage sludge (AMDS). Synthetic acid rain ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 6:4$ , pH 5.5 fixed) was used for feeding solution with flow rate of  $0.78\text{--}0.88\text{ mL min}^{-1}$ . Results showed that similar pH and EC of leachate was observed in all treatments regardless of applied industrial by-products. However, arsenic concentration of leachate increased when industrial by-products were mixed. Meanwhile, concentration of heavy metal in the leachate decreased from 11.3 to 4.59 mg for Cd, from 92.3 to 7.93 mg for Pb, and from 11,716 to 1,788 mg for Zn via immobilization in soil with AMDS amended, respectively. Overall, application of industrial by-products can be an environmentally-friendly way to remediate soil and(or) leachate contaminated with metal(loid)s in metal mine site.

**Key words:** Arsenic, By-products, Heavy metal, Immobilization



Cumulative concentration of leached Cd and Pb according to industrial by-products addition in leachate.

\*Corresponding author : Phone: +82332506446, Fax: +82332416640, E-mail: yangjay@kangwon.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

세계적으로 비소 및 중금속에 의한 토양 오염 사례가 지속적으로 보고되고 있으며, 특히 이러한 중금속은 동·식물 및 인간의 체내 성분과 친화성이 크기 때문에 인·축 및 농작물 등에 축적이 용이하여 국내·외에서 엄격히 관리되고 있다 (Kim et al., 2012ab; Lee et al., 2011). 중금속 중 니켈, 구리 및 아연과 같은 원소는 식물의 미량영양원으로 사용되기도 하지만, 한계량 이상을 흡수할 경우 축적되어 인·축 및 농작물에 피해를 입히는 비소, 납, 카드뮴 등의 원소도 있다 (Oh et al., 2011a; 2012).

토양의 중금속 오염은 산업지역, 매립지, 휴·폐광산 등의 환경오염유발시설로부터 발생하는 폐기물 등이 유입되어 발생하고 있으며, 특히 국내의 경우 휴·폐광산 부지 주변의 토양 오염이 심각한 수준인 것으로 보고되고 있다 (Kim et al., 2012a; Lee et al., 2011; Ok et al., 2011). 광해에 의한 토양오염은 지속성, 축적성 및 확산성의 특성을 갖고 있어 장기적으로 오염에 따른 문제점이 야기되고 있다 (Oh et al., 2011b; Yang et al., 2007). Almaroai et al. (2012), Ok et al. (2011)은 중금속의 이동성은 존재형태에 따라 다르나 토양 내 축적된 중금속 총함량은 결과적으로 인간에게 위해하며, 토양 내 존재하는 중금속 총함량은 수용성 (solubility) 과 독성 (toxicity) 함량과는 상관성이 있다고 보고하였다.

오염 토양의 복원은 물리·화학 및 생물학적 방법으로 분류되고, 대부분의 방법이 오염물질의 원천적인 제거에 따른 토양기능의 상실 또는 유기성 오염물질에 국한된 복원방법으로 실질적으로 중금속 오염 농경지에는 적용이 어려운 실정이다 (Kim et al., 2012a; Kim et al., 2012c; Oh et al., 2012). 농경지와 같은 부지 특이성을 갖는 경우 지속적인 토양의 기능 유지를 고려한 복원방법으로 국내·외에서 안정화 공법이 각광받고 있으며, 중금속에 대해 다양한 불용화기작을 갖는 물질의 연구가 수행되고 있다 (Lee et al., 2011; Oh et al., 2011c; Silveti et al., 2014). 특히, 안정화공법의 적용을 위해 오염물질의 총량 이외에 잠재적 이동성에 대한 연구가 요구되고 있다 (Silveti et al., 2014).

중금속을 불용화 (immobilization)하고자 사용되는 안정화물질의 종류는 기작별로 다양하며, 최근 산업부산물 (industrial by-products)을 이용하는 사례가 급증하고 있다. 산업부산물 중 수처리 발생 슬러지 (Lee and Cho, 2009; Silveti et al., 2014; Tsang et al., 2013), 석회석 (Lee et al., 2011), 제강슬래그 (Kim et al., 2012a; Lee et al., 2011), 석탄회 (Kim et al., 2012a; Oh et al., 2011c), 농수축 부산물 (Ahmad et al., 2012; Lim et al., 2013; Samy et al., 2013) 및 레드머드 (Lee et al., 2011; Silveti et al., 2014) 등을 이용한 중금속 불용화 사례가 보고되고 있다.

안정화물질의 중금속 불용화는 흡착이나 침전 등의 반응

을 통해 용해성 오염물질을 저감시키는 방법이다. 석회물질의 처리는 토양의 pH 증가로 음전하를 증대시켜 흡착량을 증가시킬 수 있고, 알칼리 조건에서 수산화물 또는 탄산염 침전을 형성하여 안정화할 수 있다. 또한, 금속산화물을 함유하는 물질의 처리는 비소와 같은 오염물질과 복합체를 형성하여 안정화하는 것으로 알려져 있다.

본 연구는 휴·폐광산 주변 비소 및 복합중금속 오염 농경지에 처리된 산업부산물 (광산배수슬러지, 제강슬래그 및 석회석)이 토양 내 중금속의 이동성에 미치는 영향을 인공 산성강우를 연속적으로 주입한 컬럼시험으로 평가하였다.

## Materials and Methods

**공시재료 및 특성 분석** 연구에 사용한 오염토양은 충청북도 단양군 적성면에 위치한 상공광산 주변 농경지로, 금-은 및 연-아연을 채광한 후 발생한 폐기물의 유입에 의해 오염된 것으로 알려져 있다. 연구 대상지의 주 오염원은 비소, 카드뮴, 납 및 아연으로 복합적인 원소에 의한 오염인 것으로 보고되고 있다 (Lee and Lee, 1998; Lee et al., 1999). 토양 내 중금속의 안정화를 위해 사용한 물질은 석회석, 광산배수슬러지와 제강슬래그를 2 mm 이하의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 석회석 (limestone; LS)의 경우 대성 MDI 제철산업소에서 부산물로 발생하는 것을 채취하였고, 산성 광산배수슬러지 (acid mine drainage sludge; AMDS)는 함태탄광에서 배출되는 산성광산배수 처리 후 배출되는 슬러지 케이크를 사용하였다. 제강슬래그 (steel slag)는 제철산업에서 발생하는 부산물을 가공하는 업체로부터 받아 연구에 사용하였다. 토양의 특성 분석은 국립농업과학기술원의 토양 및 식물체 분석법 (2000)에 준하여 수행하였다. 화학적 특성 중 pH와 EC는 고형물 10 g과 증류수 50 mL를 30분간 반응시킨 후 Whatman No. 2로 여과시킨 후 pH meter (FE 20, Mettler-Toledo)와 EC meter (FE 30, Mettler-Toledo)를 이용하여 각각 측정하였다. 유효인산 (Available-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)은 bray No.1법과 염화주석 환원법을 사용하여 ammonium paramolybdate로 발색시켜 파장 660 nm에서 UV/Visible spectrophotometer (UV 240 Shimadzu)를 이용하여 비색 정량하였고, 총질소의 경우 습식분해 후 여액을 킬달중류장치 (2300 Kjeltac analyzer, Foss)를 이용해 측정하였다. 부산물의 중금속 함량은 토양오염공정시험법 (MoE, 2012)의 왕수 추출을 이용한 중금속 전 함량 분석과 한국폐기물용출시험법 (Korea Leaching Test) 및 미국 EPA의 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, EPA method 1311)방법에 준하였으며, 기기분석은 유도결합플라즈마분광광도계 (ICP-OES, Thermo, iCAP 6000 series)를 이용하여 중금속을 정량 분석하였다.

**컬럼의 구성 및 시험조건** 산업부산물이 혼합 처리된 중금속 오염토양에서 토양 내 금속이온의 이동에 미치는 영향을 평가하기 위하여 혼합물이 충전된 수직이동형 컬럼을 제작하여, 인공산성강우를 연속적으로 상향 주입하며 수행하였다. 컬럼은 내경 50 mm, 높이 600 mm의 크기로 금속이온의 이동에 영향을 미치지 않는 아크릴로 제작하였다 (Table 1). 컬럼시험을 위한 처리구의 구성은 오염토양과 산업부산물 1,250 g을 50 cm 깊이 ( $BD\ 1.3\ g\ cm^{-3}$ )가 되도록 동일하게 충전하였고, 두 공시재료를 완전혼합하는 방법으로 하였다 (Table 2). 컬럼으로부터 발생하는 침출수의 수거량을 결정하기 위해 pore volume을 측정하였으며, 측정된 one-pore volume을 분석용으로 하여 처리구 당 20개의 시료를 채취하였다.

**토양컬럼을 통과한 침출수의 분석** 용출액의 컬럼 내 연속주입으로 발생하는 침출액은 one-pore volume의 양을 기준으로 하였고, 각 컬럼으로부터 총 20회 (약 10 L)의 침출액을 수거하였다. 수거된 침출액은 즉시 pH와 EC를 측정

하였고, 수질분석용 여과지를 통과시켜 중금속 등의 양이온 분석용시료에 대해서는 일정량의 농질산을 첨가하여 pH 2 이하의 상태로 냉장보관하거나 즉시 기기분석을 하였다. 침출액의 중금속 등의 양이온은 유도결합플라즈마분광광도계 (ICP-OES, Thermo, iCAP 6000 series)로 정량하였고, 비소의 경우 유도결합플라즈마분광광도계에 수소화물발생 장치 (hydride generation)를 결합하여 정량하였다.

## Results and Discussion

**공시 토양의 특성** 시험에 사용한 토양 및 산업부산물의 이화학적 특성은 Table 3과 같이 나타났다. 토성의 경우 논은 양토 (loam)의 특성을 나타내었고, 수분 함량의 경우 6.67%로 조사되었다. 토양의 화학적 특성 중 pH는 6.06으로 논토양의 적정범위 내에 존재하였고, 유기물 함량도  $27.3\ g\ kg^{-1}$ 으로 적정범위 수준인 것으로 조사되었다. 유효인산의 함량 역시  $110\ mg\ kg^{-1}$ 으로 적정범위 ( $80\text{--}120\ mg\ kg^{-1}$ ) 내에 존재하는 것으로 조사되었다. 중금속 함량의 경우 현행

**Table 1. Experiment conditions on mobility of heavy metals through soil column.**

Items	Dimension	Note
Column size	50 × 600 mm	diameter × height
Packed solid weight	1,250 g	
One-pore volume	460~530 mL	
Bulk density	1.30 g cm <sup>-3</sup>	dry weight
Extractant	Synthetic acid rain	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :HNO <sub>3</sub> =6:4 (pH 5.5)
Flow rate	0.78~0.88 mL min <sup>-1</sup>	
Sampling interval	9~10 hr	every one-pore volume

**Table 2. Soil column condition mixed with industrial by-products in column experiments.**

Treatment	Description
CS	Contaminated soil
Ls	[CS (500 g) + Lime stone (15 g) mixed] + CS 750 g
AMDS	[CS (500 g) + Acid mine drainage sludge (15 g) mixed] + CS 750 g
SS	[CS (500 g) + Steel slag (15 g) mixed] + CS 750 g

**Table 3. Physico-chemical properties and heavy metal concentrations (aqua regia extractable) of paddy soils used in experiments.**

Sand	Silt	Clay	Soil texture	Bulk density
----- % -----				g cm <sup>-3</sup>
36.9	45.5	17.6	Loam	1.50
pH <sub>(1.5)</sub>	EC <sub>(1.5)</sub>	SOM	Ava.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T-N
6.06	$\mu S\ cm^{-1}$	$g\ kg^{-1}$	$mg\ kg^{-1}$	%
As	Cd	Cu	Pb	Zn
----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
874	9.44	31.7	327	699

토양오염공정시험방법의 전함량 분석법에 준하여 수행한 결과를 토양환경보전법의 1지역 (농경지 포함)의 기준치와 비교하였다. 그 결과 As는 대책기준을 11배 이상 초과하였고, Cd, Pb 및 Zn은 우려기준의 약 2배를 초과하는 것으로 나타났다. 이렇듯 과량의 토양 중금속 총함량은 환경에 악영향을 미칠 수 있는 수용성 및 독성 함량과 매우 높은 상관성을 나타낸다는 선행연구의 결과를 토대로 산업부산물의 적용이 농경지 토양 내 중금속의 안정화에 미치는 영향을 평가하기에 적합한 것으로 판단된다 (Almaroai et al., 2012; Ok et al., 2011).

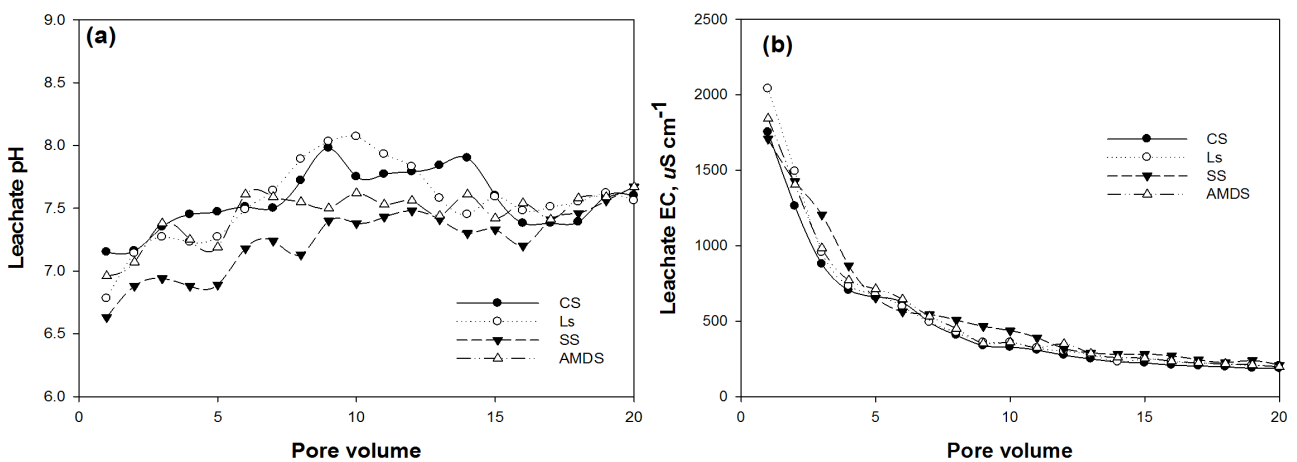
**산업부산물의 중금속 함량** 컬럼에 적용된 산업부산물의 경우 토양 내 중금속의 안정화를 위해 사용되었으므로, 물질들이 자체적으로 함유하는 중금속의 영향을 받을 수 있다. 본 연구에서 이러한 문제점을 해결하고자 물질이 함유하는 중금속의 총함량과 폐기물의 유해물질 함량을 측정하는 국내의 용출시험법 (Korean leaching test, KLT; Toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)을 이용하여 평가하였고, 그 결과는 Table 4와 같다. 석회석 (limestone; Ls)은 전함량 분석결과에서 As, Cd은 검출되지 않았고, Cu, Pb 및 Zn은 각 0.41, 1.59과 7.45 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양환경보전법의 우려기준 이하의 농도를 나타냈다. 또한 국내 용출

시험법의 경우 모든 중금속이 기기검출한계 이하였으며, 미국환경청 (EPA, Environmental Protection Agency) 용출시험에서 Pb과 Zn이 0.03 mg L<sup>-1</sup>으로 기준 이하의 함량으로 조사되었다. 이러한 결과에서 석회석은 토양 내 중금속의 안정화를 위해 처리하여도 큰 문제점이 없을 것으로 판단되었다. 제강슬래그 (steel slag; SS)와 산성광산배수슬러지 (acid mine drainage sludge; AMDS)는 전함량 분석결과 Cd과 Zn이 물질별로 23.9과 264 mg kg<sup>-1</sup> 및 29.8과 967 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염기준을 초과하거나 거의 근접한 수준으로 조사되었다. 하지만 국내 용출시험법의 결과 광산배수슬러지에서 Pb이 0.01 mg L<sup>-1</sup> 검출되었고, 이외의 원소는 검출되지 않았다. 또한 EPA의 용출시험법에 의한 중금속 함량은 SS와 AMDS에서 As, Cd 및 Cu는 검출되지 않았고, Pb과 Zn이 각각 0.08, 0.33 mg L<sup>-1</sup>와 0.01, 4.90 mg L<sup>-1</sup>으로 기준치 이하의 농도 수준인 것으로 조사되었다. SS와 AMDS의 경우 중금속의 총함량이 문제점으로 인식될 수 있으나, 오염토양에 처리되는 비율이 5% 이하임을 감안할 경우 처리 후 토양의 재오염에 대한 문제는 없을 것으로 판단되었다. 또한 자연환경에 노출될 경우 산성강우에 의한 중금속의 유해성을 평가할 수 있는 용출시험법에서 안전성이 검증되어 사용이 가능할 것으로 판단되었다 (Eo, 1994).

**Table 4. Heavy metal concentrations of industrial by-products extracted with different extractants.**

Classification	Aqua regia					KLT <sup>†</sup>					TCLP <sup>‡</sup>				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Criteria	25/75	4/12	150/450	200/600	300/900	1.5	0.3	3.0	3.0	-	2.0	1.0	-	5.0	-
Unit	mg kg <sup>-1</sup>					mg L <sup>-1</sup>									
Ls	ND <sup>§</sup>	ND	0.41	1.89	7.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03	0.03
SS	ND	23.9	19.6	8.27	264	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.33
AMDS	ND	29.8	ND	6.30	967	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01	4.90

<sup>†</sup>Korean leaching test, <sup>‡</sup>Toxicity characteristic leaching procedure (EPA method 1311), <sup>§</sup>Not detected



**Fig. 1. Variation of pH (a) and EC (b) according to industrial by-products addition in leachate [CS: contaminated soil, Ls: limestone, SS: steel slag, AMDS: acid mine drainage sludge].**

**침출수의 pH 및 EC 변화** 컬럼에 충전한 토양을 통과한 침출수의 pH 및 EC 변화는 Fig. 1에 나타내었다. 침출수의 pH는 모든 처리구에서 초기 (PV 1)보다 침출량이 증가함에 따라 상승하여 7 PV부터 안정화되는 것으로 조사되었고, 최종 침출액 (PV 20)을 기준으로 침출수의 pH는 Ls (7.56) < SS (7.67) = AMDS (7.67) 순으로 나타났다. 이러한 결과는 Lee and Lee (2012)와 Yun et al. (2011)이 보고한 선행 연구에서 담수상태의 토양에서 발생한 침출액은 pH가 증가하는 경향을 보이다가 중성의 범위로 안정화된다는 특성을 반영한 결과로 판단된다. 하지만 처리구간 침출액의 pH는 대조구에서 평균 7.56 (7.15–7.98)으로 가장 높았고, 부산물이 처리된 처리구와 비슷하거나 높은 수준으로 나타났다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용한 물질과 동일한 처리에 의해 침출액의 pH가 상승한다고 보고한 Cui et al. (2009), Lee and Lee (2012)과 Yun et al. (2011ab)의 연구와 반대의 결과를 보였다. 이는 컬럼의 구성과정에 있어 안정화층 (부산물 혼합)의 하부에 처리하지 않은 오염토양을 충전한 층을 통과하며 나타난 결과로 판단되었다. 전기전도도 (EC)의 경우 모든 처리구에서 초기 인공산성강우의 주입에 의해 급격한 이온의 용탈로 인해 10 PV까지 지속적으로 감소하였

고, 그 이후로 점차 안정화되어 약  $200 \mu\text{S cm}^{-1}$  수준의 농도를 유지하는 것으로 나타났다 (Oh et al., 2011b; Yun et al., 2011ab).

**침출수의 비소 및 중금속함량 변화** 컬럼에 충전한 토양 및 부산물과의 혼합 층을 통과한 침출수의 As 누적 함량은 Fig. 2(a)와 같이 조사되었다. 모니터링 기간 동안 컬럼을 통과한 침출수 내 As 함량은 평균 CS ( $4.13 \mu\text{g L}^{-1}$ ) < SS ( $13.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) < AMDS ( $15.3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) < Ls ( $18.5 \mu\text{g L}^{-1}$ )의 순이었고, 국내 수질환경보전법의 지하수 기준 ( $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$ )을 초과하는 시료는 없었다 (MoE, 2012). 침출수의 As 함량을 누적량으로 나타낸 Fig. 2(a)에서와 같이 대조구 (20 PV 누적량: 82.6 mg)에 비해 부산물 처리구 (Ls: 370, SS: 260, AMDS: 307 mg)에서 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Bolan et al. (2014), Lim et al. (2010)과 Yun et al. (2011b)이 보고한 인 (P)을 함유하는 안정화제의 처리는 토양 내 유사한 거동을 하는 As와 P이 양이온과 강하게 결합하려는 흡착경쟁에 의해 As의 이동성이 높아진다는 연구결과 및 Munksgaard et al. (2012)은 광산 폐기물에 의해 오염된 토양에 과인산 비료 (superphosphate)의 처리로 As와

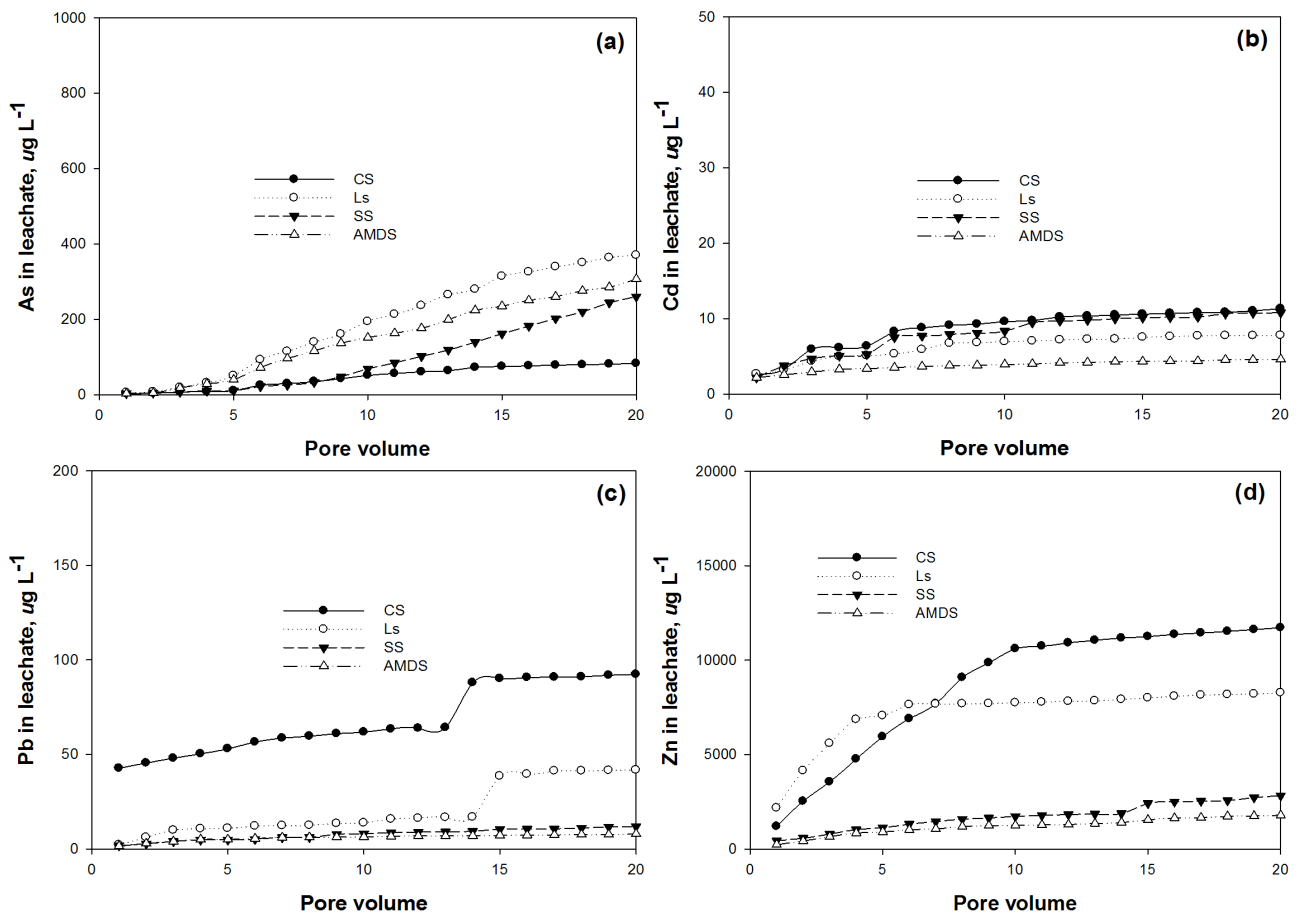


Fig. 2. Cumulative concentrations of leached As (a), Cd (b), Pb (c) and Zn (d) according to industrial by-products addition in leachate [CS: contaminated soil, Ls: limestone, SS: steel slag, AMDS: acid mine drainage sludge].

같은 준금속 (metalloids)의 이동성을 높일 수 있다는 보고와 일치하는 것으로 판단되었다. 또한, 본 시험의 조건이 컬럼의 상부에서 침출액을 지속적으로 주입하는 환원상태 (논토양 조건)였기에 As가 이동성이 높은 형태로 전환되며 나타난 것으로 판단되었다 (Bolan et al., 2014; Kumpiene et al., 2009). Cd, Pb 및 Zn의 경우 침출수의 EC 결과와 매우 유사한 결과로 초기에 높은 농도를 보이다가 점차 감소하는 경향을 보였고, Fig. 2의 (b)(c)(d)에서와 같이 금속 이온의 누적량의 기울기 값이 지속적으로 용출되던 As에 비해 크지 않은 결과로 도출되었다 (Yun et al. 2011b). 부산물의 적용 후 컬럼에서 용출되는 침출수의 Cd의 20 PV 누적 용출량이 AMDS (4.59 mg) < Ls (7.77 mg) < SS (10.8 mg)의 순으로 대조구 (11.3 mg)에 비해 감소하는 것으로 조사되었고, 이는 토양 내 Cd이 부산물의 적용에 따라 불용화되며 나타난 것으로 판단된다. Lee et al. (2011)은 Ls를 혼합처리한 중금속 오염 토양을 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 추출하였을 때 토양 내 Cd이 98% 안정화된 것으로 보고하였고, SS를 처리한 토양의 분획화 시험에서 이동성이 용이한 치환성 형태가 감소하고 상대적으로 이동성이 어려운 탄산염 또는 Fe, Mn 산화물 결합형태의 비율이 증가하는 것으로 보고하였다. Song et al. (2012)은 수용액의 Cd 안정화를 위해 AMDS를 적용하였을 때 1 g 100 mL<sup>-1</sup>의 처리비에서 99% 이상의 제거효율을 보였고, 9.5~16.5 mg g<sup>-1</sup>의 흡착능을 갖는 것으로 보고하였다. 이렇듯 각 물질별 Cd의 안정화는 lime-base material 첨가에 의해 Cd(OH)<sub>2</sub>와 같은 침전물의 발생으로 불용화 (Ok et al., 2011; Yang et al., 2007)되었고, 다량의 Fe 등 금속산화물을 포함하는 AMDS와 SS는 중금속과 반응하여 표면에 침전 또는 공침하여 불용화 (Lee et al., 2011; Oh et al., 2012)된 것으로 판단되었다. 침출수의 Pb와 Zn의 경우 대조구 (20 PV 평균 92.3 mg과 11716 mg)에 비해 부산물을 처리한 모든 처리구에서 누적 함량이 감소하였다. 하지만 부산물 간의 비교에서 Cd과 달리 Pb과 Zn에서 AMDS (7.93과 1788 mg) < SS (11.8과 2821 mg) < Ls (41.7과 8271 mg)의 순으로 AMDS와 SS의 효율성이 Pb에 대해 8, 13%와 Zn에 대해 15, 24%로 가장 높은 것으로 나타났다. Pb과 Zn에 대한 불용화도 Cd의 경우와 유사한 기작에 의한 것으로 연구자들은 보고하고 있다 (Bolan et al., 2014; Lee et al., 2011; Tsang et al., 2013). 향후, 다양한 선행연구에서 보고되어진 부산물의 특성에 의한 금속이온의 안정화; 1) 풍부한 음이온이 복합체를 형성하여 안정화 (Hong et al., 2008; Naidu et al., 1994; Ok et al., 2010), 2) 표면의 Fe, Al 및 Mn 산화물 등에 의한 수산화물로의 침전 (Bolan et al., 2014; Mouta et al., 2008), 3) 유기성 물질의 functional group에 의한 킬레이트 결합 (Bolan et al., 2011; Harter and Naidu, 1995)에 대한 명확한 기작의 평가가 필요할 것으로 판단된다

## Conclusions

본 연구는 금속광산 개발과정에서 발생한 광미의 환경 유입으로 초래된 농경지의 중금속오염에 대해 산업부산물 (석회석, 광산배수슬러지 및 제강슬래그)의 재활용 측면에서 오염토양 안정화 적용성을 컬럼시험으로 평가하였다. 컬럼에 충전한 중금속 오염토양의 이화학적 특성은 일반적인 농경지의 적정범위 수준의 특성을 나타냈으나, 광해의 영향으로 인한 중금속 함량은 토양환경보전법의 1지역의 기준치를 As 11배, Cd, Pb 및 Zn이 2배 이상 초과하였다. 중금속으로 오염된 토양의 안정화를 위해 사용된 산업부산물은 석회석 (Ls), 제강슬래그 (SS) 및 광산배수슬러지 (AMDS)를 사용하였고, 이러한 물질은 컬럼시험의 적용에 앞서 전함량 및 국외 용출시험으로 중금속에 대한 안전성을 검증하였다. 컬럼에 충전된 토양층을 통과한 침출수의 분석결과 pH 및 EC의 경우 대조구 (20 PV 평균 7.56과 484  $\mu\text{S cm}^{-1}$ )와 산업부산물이 처리된 처리구가 비슷한 수준으로 조사되었다. 침출수의 비소 함량의 경우 수거된 모든 시료에서 수질 환경보전법의 지하수 기준 (50  $\mu\text{g L}^{-1}$ )을 모두 만족하였지만, 부산물이 처리된 처리구의 누적량이 대조구 (20 PV 누적량: 82.6 mg)보다 증가하여 Ls: 370 mg, SS: 260 mg, AMDS: 307 mg으로 증가하였다. 이는 부산물에 함유된 인으로 인해 흡착경쟁에 따른 것으로 선행연구 결과와 유사한 것으로 판단되었다. Cd, Pb 및 Zn의 경우 처리된 부산물의 종류에 따라 안정화 효율성의 차이는 있었지만, 모두 대조구에 비해 감소하는 것으로 나타났다. Cd은 20 PV 누적 용출량이 AMDS (4.59 mg) < Ls (7.77 mg) < SS (10.8 mg)의 순으로 대조구 (11.3 mg)에 비해 감소하는 것으로 조사되었고, Pb과 Zn의 경우 대조구 (20 PV 평균 92.3 mg과 11716 mg)에 비해 누적 함량이 감소하여 AMDS (7.93과 1788 mg) < SS (11.8과 2821 mg) < Ls (41.7과 8271 mg)의 순으로 조사되었다. 이러한 결과로 유추할 때 중금속으로 오염된 토양에 산업부산물을 처리할 경우 토양 내 유효 중금속의 저감 및 그에 따른 토양용액으로의 이동성을 감소시켜 환경오염을 방지하는 기술로 매우 용이하게 적용이 가능할 것으로 판단된다.

## References

- Ahmad, M., D.H. Moon, K.J. Lim, C.L. Shope, S.S. Lee, A.R.A. Usman, K.R. Kim, J.H. Park, S.O. Hur, J.E. Yang, and Y.S. Ok. 2012. An assessment of the utilization of waste resources for the immobilization of Pb and Cu in the soil from a Korean military shooting range. *Environ. Earth Sci.* 67:1023-1031.
- Almaroai, Y.A., A.R.A. Usman, M. Ahmad, K.R. Kim, D.H. Moon, S.S. Lee, and Y.S. Ok. 2012. Effects of synthetic chelators and low-molecular-weight organic acids on chromium,

- copper, and arsenic uptake and translocation in Maize (*Zea mays* L.). *Soil Sci.* 177:655-663.
- Bolan, N.S., D.C. Adriano, A. Kunhikrishnan, T. James, R. McDowell, and N. Senesi. 2011. Dissolved organic carbon: biogeochemistry, dynamics and environmental significance in soils. *Adv. Agron.* 110:1-75.
- Bolan, N., A. Kunhikrishnan, R. Thangarajan, J. Kumpiene, J. Park, T. Makino, M. B. Kirkham, and K. Scheckel. 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?. *J. Hazard. Mater.* 266:141-166.
- Cui, M. J.H. Lim, Y. Son, M. Jang, Y. Shim, and J. Khim. 2009. Stabilization for heavy metal contamination soils which uses the coal mine drainage sludge. *Korean J. Environ. Sci.* 18(2): 239-244.
- Eo, S.M. 1994. Studies on the leaching test in industrial waste. *Korean J. Env. Health Sci.* 20(4):72-79.
- Harter, R.D.R., and R. Naidu. 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soil. *Adv. Agron.* 55: 219-264.
- Hong, C.O., D.K. Lee, and P.J. Kim. 2008. Feasibility of phosphate fertilizer to immobilize cadmium in a field. *Chemosphere.* 70:2009-2015.
- Kim, M.S., N. Koo, J.G. Kim, J.E. Yang, J.S. Lee, and G.I. Bak. 2012a. Effects of soil amendments of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in heavy metal-contaminated soil. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45(6):961-967.
- Kim, J.Y., J.H. Lee, K. Anitha, D.W. Kang, M.J. Kim, J.H. Yoo, D.H. Kim, Y.J. Lee, and W.I. Kim. 2012b. Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products. *Korean J. Environ. Agric.* 31(4):300-307.
- Kim, J.H., D.Y. Chung, S.J. Oh, R.Y. Kim, J.E. Yang, G.I. Park, J.S. Lee, and S.C. Kim. 2012c. Determining soil quality of heavy metal contaminated agricultural field in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45(6):1237-1241.
- Kumpiene, J., D. Ragnvaldsson, L. Lovgren, S. Tesfalidet, B. Gustavsson, A. Lattstrom, P. Leffler, and C. Maurice. 2009. Impact of water saturation level on arsenic and metal mobility in the Fe-amended soil. *Chemosphere.* 74:206-215.
- Lee, H.K. and C.H. Lee. 1998. Heavy metal contamination of soils and stream sediments at Sanggok mine drainage, upper Chungju lake, Korea. *Korean J. Soil Groundwater Env.* 5(1):10-20.
- Lee, H.K., C.H. Lee, and J.C. Lee. 1999. Hydrogeochemistry of some abandoned metal creeks in the Hwanggangri mining district, Korea: a preliminary study. *Korean J. Soil Groundwater Env.* 6(4):194-205.
- Lee, S. and J.H. Cho. 2009. In-situ stabilization of heavy metal contaminated farmland soils near abandoned mine, using various stabilizing agents: column test study. *Korean J. Soil Groundwater Env.* 14(4):45-53.
- Lee, S.H., E.Y. Kim, H. Park, J. Yun, and J.G. Kim. 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma.* 161:1-7.
- Lee, H. and M. Lee. 2012. Investigation of the rice plant transfer and the leaching characteristics of copper and lead for the stabilization process with a pilot scale test. *Korean J. Econ. Environ. Geol.* 45(3):255-264.
- 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. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 32(6):631-638.
- Lim, J.E., M. Ahmad, S.S. Lee, C.L. Shope, Y. Hashimoto, K.R. Kim, A.R.A. Usman, J.E. Yang, and Y.S. Ok. 2013. Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil. *Clean-Soil Air Water.* 41(12):1235-1241.
- Ministry of Environment (MoE). 2012. Water quality conservation act. Ministry of environment, Korea.
- Ministry of Environment (MoE). 2012. The Korean standard method of environmental pollutions for soil pollution. Ministry of environment, Korea.
- Munksgaard, N.C., B.G. Lottermoser, and K. Blake. 2012. Prolonged testing of metal mobility in mining-impacted soils amended with phosphate fertilizers. *Water Air Soil Pollut.* 223:2237-2255.
- Naidu, R., N.S. Bolan, R.S. Kookana, and K.G. Tiller. 1994. Ionic-strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soil. *Eur. J. Soil Sci.* 45:419-429.
- 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, J.I. Ko, J.S. Lee, and J.E. Yang. 2011b. Evaluating stabilization efficiency of coal combustion ash (CCA) for coal mine wastes: column experiment. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(6):1071-1079.
- Oh, S.J., S.C. Kim, R.Y. Kim, Y.S. Ok, H.S. Yun, S.M. Oh, J.S. Lee, and J.E. Yang. 2012. Change of bioavailability in heavy metal contaminated soil by chemical amendment. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45(6):973-928.
- Ok, Y.S., S.E. Oh, M. Ahmad, S. Hyun, K.R. Kim, D.H. Moon, S.S. Lee, K.J. Lim, W.T. Jeon, and J.E. Yang. 2010. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environ. Earth Sci.* 61:1301-1308.
- Ok, Y.S., S.C. Kim, D.K. Kim, J.G. Skousen, J.S. Lee, Y.W. Cheong, S.J. Kim, and J.E. Yang. 2011. Ameliorants to immobilize Cd in rice paddy soils contaminated by abandoned metal mines in Korea. *Environ. Geochem. Health.* 33:23-30.
- RDA. 2000. Analyses of Soil and Plant. NIAST.
- Samy, A.M., A. El-Azeem, M. Ahmad, A.R.A. Usman, K.R. Kim, S.E. Oh, S.S. Lee, and Y.S. Ok. 2013. Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials. *Environ. Earth Sci.* 70:3411-3420.

- Silvetti, M., P. Castaldi, P.E. Holm, S. Deiana, and E. Lombi. 2014. Leachability, bioaccessibility and plant availability of trace elements in contaminated soils treated with industrial by-products and subjected to oxidative/reductive conditions. *Geoderma*. 214-215:204-212.
- Song, Y.J., G.S. Lee, K.H. Shin, Y.C. Kim, B.W. Seo, and S.N. Yoon. 2012. Adsorption of heavy metals on sludge from the treatment process of acid mine drainage. *J. Korean Inst. Resources Recycling*. 21(4):35-43.
- Tsang, D.C.W., W.E. Olds, P.A. Weber, and A.C.K. Yip. 2013. Soil stabilization using AMD sludge, compost and lignite: TCLP leachability and continuous acid leaching. *Chemosphere*. 93(11):2839-2847.
- Yang, J.E., H.J. Kim, Y.S. Ok, J.Y. Lee, and J.H. Park. 2007. Treatment of abandoned coal mine discharged waters using lime wastes. *Geosci. J.* 11(2):111-114.
- Yun, S.W., S.I. Kang, H.G. Choi, H.J. Kim, and C. Yu. 2011a. Leaching characteristics of arsenic and heavy metals and stabilization effects of limestone and steel refining slag in a reducing environment of flooded paddy soil. *Korean J. Agric. Life Sci.* 45(6):251-263.
- Yun, S.W., S.I. Kang, H.G. Jin, H.J. Kim, Y.C. Lim, J.M. Yi, and C. Yu. 2011b. 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. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(5):734-744.