J. Soil Groundw. Environ. Vol. 21(6), p. 87~100, 2016 https://doi.org/10.7857/JSGE.2016.21.6.087
ISSN 1598-6438 (Print), ISSN 2287-8831 (Online)

≪ **Research Paper** ≫

단풍잎돼지풀 기반 바이오차를 이용한 비소 및 중금속 오염 농경지의 안정화

고일하[1] · 김정은[1] · 김지숙[1] · 박미선[2] · 강대문[2] · 지원현[2]*

[1]환경기술정책연구원
[2]한국광해관리공단

Stabilization of Agricultural Soil Contaminated by Arsenic and Heavy Metals using Biochar derived from Buffalo Weed

Il-Ha Koh[1] · Jungeun Kim[1] · Gi Suk Kim[1] · Mi Sun Park[2] · Dae Moon Kang[2] · Won Hyun Ji[2]*

[1]National Environment Lab. (NeLab)
[2]Korea Mine Reclamation Corporation (MIRECO)

ABSTRACT

Biochar, which has high alkalinity, has widely studied for amendment of soil that contaminated with heavy metals. The aim of this study is assessment of amendment for arsenic and heavy metals contaminated acidic agricultural soil using biochar that derived from buffalo weed (*A. trifida L. var. trifida*). Pot experiments were carried out including analysis of soil solution, contaminants fractionation, soil chemical properties and plant (lettuce) uptake rate. Arsenic and heavy metals concentrations in soil solution showed relatively low in biochar added experiments when compared to the control. In the heavy metals fractionation in soil showed decrease of exchangeable fraction and increase of carbonates fraction; however, arsenic fractionations showed constant. Soil chemical properties indicated that biochar could induce recovery of soil quality for plant growth in terms of soil alkalinity. However, phosphate concentration in biochar added soil decreased due to Ca-P precipitation by exchangeable calcium from biochar. Arsenic and heavy metals uptake rate of plant in the amended experiment decreased to 50% when compared to the control. Therefore biochar derived from buffalo weed can be used as amendment material for agricultural soil contaminated with arsenic and heavy metals. Precipitation of As-Ca and metal-carbonates are major mechanisms for soil amendment using char.

Key words : Biochar, Stabilization, Arsenic, Heavy metal, Plant uptake

1. 서 론

중금속은 자연계에서 지속성을 갖는 특성으로 인해 유기오염물질과 달리 자체적인 분해가 어렵다. 따라서 중금속과 같은 무기원소가 토양을 오염시킨 경우 토양입자와의 결합력을 약화시켜 오염물질만을 회수하여 처리하는 방식으로 정화를 실시한다. 국내의 정화현장에서 주로 적용되고 있는 토양세척(soil washing) 기술도 이와 다르지 않는데, 산성 세척제를 사용하여 토양 내 존재하는 중금속을 탈리시켜 토양농도를 저감하는 것이 기본적인 원리이다. 다만 토양입자의 비표면적이 증가할수록 이에 흡착된 오염물질의 농도 역시 증가하므로, 비표면적이 높은 미세토를 별도로 선별하여 세척대상에서 제외하거나, 미세토 선별만으로도 정화목표를 달성하기도 한다(Evanko and Dzombak, 1997; Dermont et al., 2008).

그러나 중금속으로 오염된 농경지를 정화대상으로 하는 경우 세척토양의 재사용 관점에서 보면 그 적용성은 다소 떨어진다. 이는 식물체 성장에 필요한 영양원소 대부분이 미세토에 흡착된 상태로 존재하는데, 토양세척 공정에서는 미세토의 선별폐기가 우선적으로 실시되기 때문이다.

*Corresponding author : greenidea@mireco.or.kr
Received : 2016. 10. 25 Reviewed : 2016. 10. 27 Accepted : 2016. 11. 9
Discussion until : 2017. 2. 28

아울러 일부 미세토양의 세척을 실시하더라도 세척과정 중 영양원소 역시 제거되어 토양이 가진 고유의 생태적 기능이 상실된다(Koh et al., 2013; Ok et al., 2011). 이에 국내에서는 폐금속광산 주변 오염 농경지에 대해 토양개량사업의 일환으로 안정화 공법이 많이 적용되고 있다. 본 공법은 토양으로부터 오염물질의 회수가 이루어지지는 않지만, 용출이 용이한 형태의 농도 즉, 생물학적 유효도(bioavailability)만을 감소시킴으로써 농작물에 대한 영향을 최소화 하는 것이다(Kim et al., 2010; Kim et al., 2003). 따라서 안정화 공법은 오염된 농경지 토양에 대해 물리적 특성을 유지하면서 생산성을 고려한 위해성 기반의 토양처리에 있어서 현실적으로 가장 타당한 방안이라 할 수 있다(Koh et al., 2015a).

국내에서도 알칼리 기반의 물질이나 철산화물 등 다수의 안정화제를 통해 비소(As) 및 중금속과 같은 무기원소의 안정화 기작이 연구되어 왔으며, 이의 기작은 대체적으로 Fe-As 흡착이나 Ca-As 침전, 수산화물이나 탄산염 침전 등의 형태로 알려져 있다(Kim et al., 2010; Kim et al., 2012; Yun et al., 2011; Ko et al., 2010; Lee and Jeon, 2010). 이의 기작을 바탕으로 실제 현장에서는 주로 석회석(limestone)과 제철공정의 부산물인 제강슬래그(steelmaking slag)가 안정화제로 사용되고 있다. 아울러 최근에는 바이오차(biochar)를 안정화제로 하는 연구가 국내외 활발히 진행되고 있다(Abdelhafez et al., 2014; Baek et al., 2014; Beesley et al., 2014; Fellet et al., 2011; Kim et al., 2013).

바이오차는 바이오매스를 산소가 없는 환경에서 열분해를 통해 얻어지는 탄소함량이 높은 고체물질이다. 다양한 종류의 원료를 통해 제조될 수 있는데, 이의 원료로는 옥수수나 콩, 땅콩 줄기와 같은 농업부산물이나 계분, 우분 등의 축산부산물, 하수슬러지와 같은 유기성 부산물 등이 있다(Lim et al., 2015). 바이오차는 미생물 분해에 대한 강한 저항성을 가지고 있어 이산화탄소의 대기 중 배출을 억제하는 기후변화 대응효과가 있는 것으로 알려져 있다. 이와 함께 토양에 첨가할 경우 산성토양의 개량효과, 보수력 및 이온교환능력의 증가로 인한 농업 생산성 향상이라는 측면에서 큰 주목을 받고 있다(Woo, 2013). 토양 안정화제로서 바이오차는 토양의 pH를 증가시켜 수산화물로의 침전, 토양 내 음전하 증가에 의한 흡착영향으로 양이온 중금속의 용출을 억제할 수 있으며, 아울러 바이오차 표면의 흡착을 통해 이동성을 제어할 수 있다(Beesley et al., 2014). 그러나 자연계에서 비산($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$)이나 아비산(H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$) 등의 음이온으로 존재하는 비소에 대해서는 다소 부정적인 연구결과가 도출되기도 했다. Beesley and Marmiroli(2011)는 비소에 대한 바이오차의 표면흡착 가능성을 확인하였으나 수분용탈 감소효과는 크지 않음을, Abdelhafez et al.(2014)은 철 · 망간 산화물로부터의 탈착으로 인해 비소의 용출이 증가함을 확인하였다. Beesley et al.(2014)은 토양 내 비소의 용출증가가 바이오차에 의한 토양 pH 및 유효인산의 증가에 기인한 것으로 보고하였다. 이러한 연구결과는 바이오차 내 칼슘(Ca)을 통한 Ca-As 침전이나 철산화물의 알칼리 침전으로 인한 철흡착 비소의 동반 침전효과가 확인되지 않았음을 나타낸 것이다. 이외 Beesley et al.(2013)은 바이오차를 적용한 후 토양용액(soil solution)과 식물체(토마토) 내 부위별 비소의 함량을 분석한 결과, 토양용액 내 농도가 증가했지만 뿌리표면 철(Fe)플라그 형성에 따라 식물체 내 전이는 감소하는 결과를 얻었다. 따라서 이들은 안정화 효과를 토양보다는 식물체의 관점에서 평가하는 것이 중요하다고 하였다.

이에 본 연구에서는 폐금속광산 주변 비소 및 중금속 오염 농경지에 대한 안정화제로서 바이오차의 적용가능성을 포트실험을 통해 검토하였으며, 바이오차로부터 유래된 칼슘을 통한 비소의 이동성 저감효과 발생가능성을 우선적으로 파악하고자 하였다. 본 연구에서는 환경부에서 '생태계 위해 외래잡초'로 지정된 단풍잎돼지풀(buffalo weed)을 기반으로 한 바이오차를 안정화제로 하였으며, 2단계에 걸쳐서 적용성을 평가하였다. 첫 번째 단계에서는 오염물질 안정화에 대한 다각적인 평가를 수행하였는데, 비소 및 중금속 항목의 토양용액 및 토양 내 특성과 토양 자체가 가지는 이화학 특성변화를 확인하였다. 특히, 본 단계에서는 안정화제로서 바이오차의 대안 가능성 확인을 위해 현재 폐금속광산 주변 농경지의 안정화 공정에 많이 적용되고 있는 안정화제인 석회석을 추가하여 비교하였다. 두 번째 단계는 안정화 효과의 검증단계로서 첫 번째 단계와 상이한 토양을 대상으로 실제 작물재배를 통해 바이오차 적용에 따른 오염물질의 식물체 전이감소 효과를 확인하고자 하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 오염물질 거동 및 토양 특성변화

2.1.1. 실험대상 토양 및 안정화제 특성

실험대상 토양은 경상북도 영덕군 소재의 폐금속광산 주변 농경지(밭)에서 채취한 것이다. 현장 시료채취 후 실험실로 이송하여 자연건조를 실시했으며, 건조작업 완료

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

		As	Pb	Zn
Standard(1)	Concern	25	200	300
	Countermeasure	75	600	900
Studied Soil		136	419	491

(1) Criteria for agricultural soil from Soil Environment Conservation Act of Korea

Table 2. Chemical properties of studied soil and biochar

	pH	OM (%)	Av.-P_2O_5 (mg/kg)	CEC ($cmol_c$/kg)	exchangeable cation ($cmol_c$/kg)		
					K	Ca	Mg
Studied Soil	6.03	2.26	1,001	16.28	1.27	7.63	2.90
Biochar	9.75	14.00	499	333.50	375.87	2.46	11.44

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

SiO_2(1)	CaO(1)	MgO(1)	Fe_2O_3(1)	Al_2O_3(1)	Others
3.00	50.5	2.27	0.64	1.66	41.93

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

후 체질을 하여 5 mm 이하의 입자크기를 가진 것을 실험대상으로 하였다. 체질 후 최종적으로 혼합작업을 실시하여 최대한 시료의 균질화가 이루어지도록 하였다.

건조시료를 대상으로 토양오염공정시험기준(KME, 2013)을 통한 오염도 분석결과는 Table 1에 나타난 바와 같이 비소(As)가 136 mg/kg으로 국내 토양오염대책기준(As 75 mg/kg)을 초과하는 고농도로 존재하였다. 이외 납(Pb)과 아연(Zn)의 경우에도 각각 419 mg/kg, 491 mg/kg으로 토양오염우려기준(Pb 200 mg/kg, Zn 300 mg/kg)을 초과하였다. 본 토양은 사양토(Sandy loam)로서 모래, 실트, 점토의 함량은 각각 68%, 15%, 17%였다.

안정화제로서의 적용가능성을 검토하고자 하는 바이오차는 단풍잎 돼지풀(*A. trifida L. var. trifida*)을 기반으로 제조한 것이다. 무산소 조건의 전기로(model 48000, Thermolyne)를 10°C/min의 속도로 승온하여 500°C 조건에서 4시간 동안 바이오매스를 열분해하였다. 상온냉각 후 전기 분쇄기(model A11, IKA)를 이용하여 분말로 분쇄(1 mm 이하)하고, 아세톤을 사용하여 회전 교반기에서 기름성분들을 40분간 추출한 후 증류수로 세정한 후 건조한 것(Park et al., 2012)을 실험에 사용하였다. 토양화학분석법(NAAS, 2010)에 따른 이화학분석결과 유효인산(P_2O_5) 및 칼슘(Ca)을 제외한 pH, 유기물 함량, 양이온교환능 등이 모두 실험대상 토양보다 높은 함량을 가진 것으로 나타났다(Table 2).

앞서 언급한 바와 같이 안정화제로서 바이오차의 대안 가능성 확인을 위해 석회석을 추가적으로 검토하였다. 석회석은 현재 폐금속광산 주변 농경지의 개량사업에 많이 적용되고 있는 안정화제이다. 본 실험에서는 시중에 유통되는 제품(5 mm 이하)을 사용하였다. Table 3에 본 실험에 적용된 석회석의 화학조성 분석결과를 나타내었다. 정량분석 대상 5개 항목(SiO_2, CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3)을 제외한 나머지 함량은 41.9%로 기타 미량원소와 CO_2 등이 차지한다.

2.1.2. 포트조성

실험에 사용된 포트는 1/5000a 규격의 와그너포트로써 하단에 토양용액(soil solution)의 채수가 가능하도록 RHIZON Soil Moisture Sampler(Rhizosphere Research Products bv)를 설치하였다. 포트 내 3 kg의 건조토양을 적재하였으며, 바이오차는 오염토양의 무게비 대비 0.5% 수준, 석회석은 3% 수준으로 혼합하였다. 바이오차의 혼합 비율은 1% 미만으로 적용했을 경우 산성토양의 토양질 회복효과가 높게 나타난다는 연구결과(Ra, 2013)를, 석회석은 관련 현장에서 안정화제의 혼합비율이 주로 1%~5%의 범위인 것을 바탕으로 선정한 것이다. 포트는 각 적용조건별 3반복으로 구성하여 대조구(control) 포함 총 9개가 배치되었다.

토양이 적치된 포트는 상부가 개방된 상태로 상온에서 실험을 진행하였다. 실험기간 중 토양의 함수량은 20%~25%가 유지되도록 하였다.

2.1.3. 시료의 채취 및 분석

실험기간 중 분석대상 검체는 토양용액(soil solution), 토양이다. 토양 내 오염물질의 용출특성 파악을 위해 토양용액을 최초 포트배치 후 2일 경과시점부터 주 1회 빈도로 총 5회에 거쳐서 채취하였다. 포트의 운영기간 즉, 마지막 회차의 토양용액 채수일은 포트설치 후 31일이 경과된 시점이다. 토양용액은 포트에 설치된 RHIZON Soil Moisture Sampler를 주사기에 연결하여 압력강하를 시킨 후 감압작용에 의해 추출된 수분이다. 토양은 토양용액의 마지막 채취시점에 채취하여 분석용 시료로 하였다.

토양용액 내 무기원소를 국내 수질오염공정시험기준(KME, 2014)의 절차를 준용하여 정량하였으며, 그 대상은 안정화 대상인 비소(As), 납(Pb), 아연(Zn)이다. 아울러 알칼리 물질과 철산화물에 의한 영향정도를 파악하기 위해 칼슘(Ca)과 철(Fe)을 추가적으로 분석하였다. 이외 채취과정에서 pH와 전기전도도(EC)를 측정하여 포트 내 토양용액의 이화학적 특성변화를 지속적으로 모니터링하였다.

토양용액 모니터링 종료시점에서 채취한 안정화 토양을 대상으로 토양 자체의 이화학특성을 분석하였다. 이화학특성은 앞선 Table 2에 제시된 항목을 토양화학분석법(NAAS, 2010)에 따라 분석하였다. 아울러 토양 오염항목(As, Pb, Zn)의 생물학적 유효도(bioavailability)와 토양 내 분획특성도 검토하였는데, 생물학적 유효도는 1 M NH_4NO_3 추출법(KS I ISO 19730), 분획특성은 연속추출법에 따른 전처리를 준용하였다. 특히, 연속추출법의 경우 항목특성에 따라 분석절차를 달리하였는데, 자연계에서 음이온으로 존재하는 비소는 Wenzel et al.(2001)이 제안한 추출법을, 양이온으로 존재하는 중금속 2개 항목(Pb, Zn)은 Li et al.(1995)의 분석절차를 준용하였다. 다만, 마지막 단계에 해당하는 잔류형(residual)은 국내 토양오염공정시험의 왕수추출법을 통해 분석하였다(Table 4, Table 5 참조). 이외 추가적으로 분획특성 분석대상 시료에 대해 단일추출법(왕수추출)으로 전함량 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.

이상의 과정을 통해 전처리가 완료된 토양용액 및 토양 내 분석 항목의 정량분석은 ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)와 UV-VIS(model Lamda 25, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다.

2.2. 식물체 전이감소 효과검증

2.2.1. 실험대상 토양

단풍잎돼지풀 기반 바이오차에 의한 오염토양 안정화 효과의 검증을 위해 작물 재배실험을 실시하였다. 이는 농경지 토양 안정화의 근본적인 목적인 식물체(농작물)로의 오염물질 전이감소를 확인하기 위해서이다. 작물 재배실험은 앞선 실험대상과 다른 토양을 선정하여 실시하였다. 본 연구의 목적은 특정 안정화제에 대해 최적의 효과를 나타내는 적용비율을 확인하는 것이 아닌, 안정화제로서의 적용가능성 여부를 확인하는 것이다. 따라서 앞선 2.1절의 실험을 통해 오염물질의 생물학적 유효도, 토양용액 내 용출저감 효과가 관찰되어 안정화제로서 바이오차의 적용성이 확인되었는데(3.1절 참조), 이의 적용성이 다른 토양에서도 유사하게 나타나는 지 확인할 필요가 있을 것

Table 4. Sequential extraction procedure for As

Step	Phase	Extraction condition	Note
1	Non-specifically sorbed	0.05 M $(NH_4)_2SO_4$, 4 h shaking, 20°C	Wenzel et al. (2001)
2	Specifically sorbed	0.05 M $(NH_4)_2H_2PO_4$, 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	
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 Pb and Zn

Step	Phase	Extraction solution	note
1	Exchangeable	0.5 M $MgCl_2$ (pH 7)	Li et al. (1995)
2	Bound to carbonate	1 M CH_3COONa (pH 5)	
3	Bound to Fe & Mn oxides	0.04 M NH_2OHHCl in 25% HOAc	
4	Bound to organic and sulphides	0.02 M HNO_3, 30% H_2O_2 (pH 2), 3.2 M NH_4OAc in 20% HNO_3	
5	Residual	Aqua regia	KME (2013)

Table 6. pH and contaminants concentration of the soil for plant growth experiment

		pH	Concentration (mg/kg)					
			As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Standard(1)	Concern	–	25	4	150	100	200	300
	Countermeasure	–	75	12	450	300	600	900
Studied Soil		5.76	35	0.23	90	23	58	159

(1) Criteria for agricultural soil from Soil Environment Conservation Act of Korea

Fig. 1. Photograph of pot experiment for plant growth.

으로 판단되었기 때문이다. 즉, 바이오차의 안정화 효과가 2.1절에서 사용한 오염토양에서만 나타난 특이적인 현상이 아닌 복수의 오염토양에 적용이 가능한 범용성을 가지는지 검증이 필요하다고 볼 수 있다.

본 작물 재배실험 대상 토양은 충남 논산시 소재의 폐금속광산 주변 농경지(밭)에서 채취한 것이다. 이 역시 현장채취 후 실험실에서 건조하였으며, 최종적으로 5 mm 이하 입자크기를 실험대상으로 하였다. 토양오염공정시험기준(KME, 2013)을 통한 오염도 분석결과 비소(As)가 35 mg/kg으로 국내 토양오염우려기준(As 25 mg/kg)을 초과하였다. 이외 나머지 양이온 중금속의 경우 모두 우려기준의 이내의 수준으로 존재하는 것으로 나타났다(Table 6).

2.2.2. 포트조성

실험에 사용된 포트는 지름 10 cm, 높이 9 cm의 소형크기로, 포트 내 0.3 kg의 건조토양을 적재하였다. 본 실험에서는 안정화제로 바이오차 적용조건만 검토하였으며, 앞선 실험과 마찬가지로 안정화 조건은 오염토양의 무게비 대비 0.5% 수준의 바이오차가 혼합된 토양이다. 포트는 3반복으로 구성하였으며, 대조구(control)를 포함하여 총 6개가 배치되었다(Fig. 1).

비소(As) 및 중금속 전이량 검토를 위한 실험대상 식물체로 상추(흑치마)를 선정하였으며, 직파방식으로 포트당 15개 전후의 씨앗을 파종하였다. 최초 파종일로부터 3일 경과 후 발아가 확인되었고, 발아 후 40일 경과시점에 포트운영을 중단하였다. 실험기간 중 수분 이외의 영양물질은 공급하지 않았고, 수분은 일 1회 관행살수 방식으로 공급하였다.

2.2.3. 시료의 채취 및 분석

최초 발아일로부터 40일 경과 후 채취된 상추(잎)에 대해 식품공전(KMFDS, 2015)에 따라 전처리를 수행하였다. 전처리 과정은 채취된 상추 1 g을 분석용 시료로 하여, 시료를 마이크로웨이브(model ETHOS EASY, Milestone)에 넣고 180°C에서 HNO_3로 산분해한 후 증류수를 가한 후 여과하여 분석액으로 하는 것이다. 분석항목은 앞선 Table 6에 기재한 바와 같이 국내 토양오염물질로 지정된 비소(As) 및 양이온 중금속 5개 항목(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)이며, 토양 내 알칼리 물질과 철산화물에 의한 영향정도를 파악하기 위해 칼슘(Ca)과 철(Fe)을 추가하였다.

해당 검체의 추출액 내 금속항목의 농도정량은 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb)에 대해 ICP-MS(model iCAP Q, Thermo SCIENTIFIC)를, 이외 항목(Ca, Cu, Fe, Ni, Zn)은 ICP-OES((model 8300, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하여 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오염물질 거동 및 토양 특성변화

3.1.1. 토양용액 모니터링

Fig. 2는 모니터링 기간 동안 석회석과 바이오차가 적용된 안정화 토양 내 토양용액(soil solution)의 pH와 전

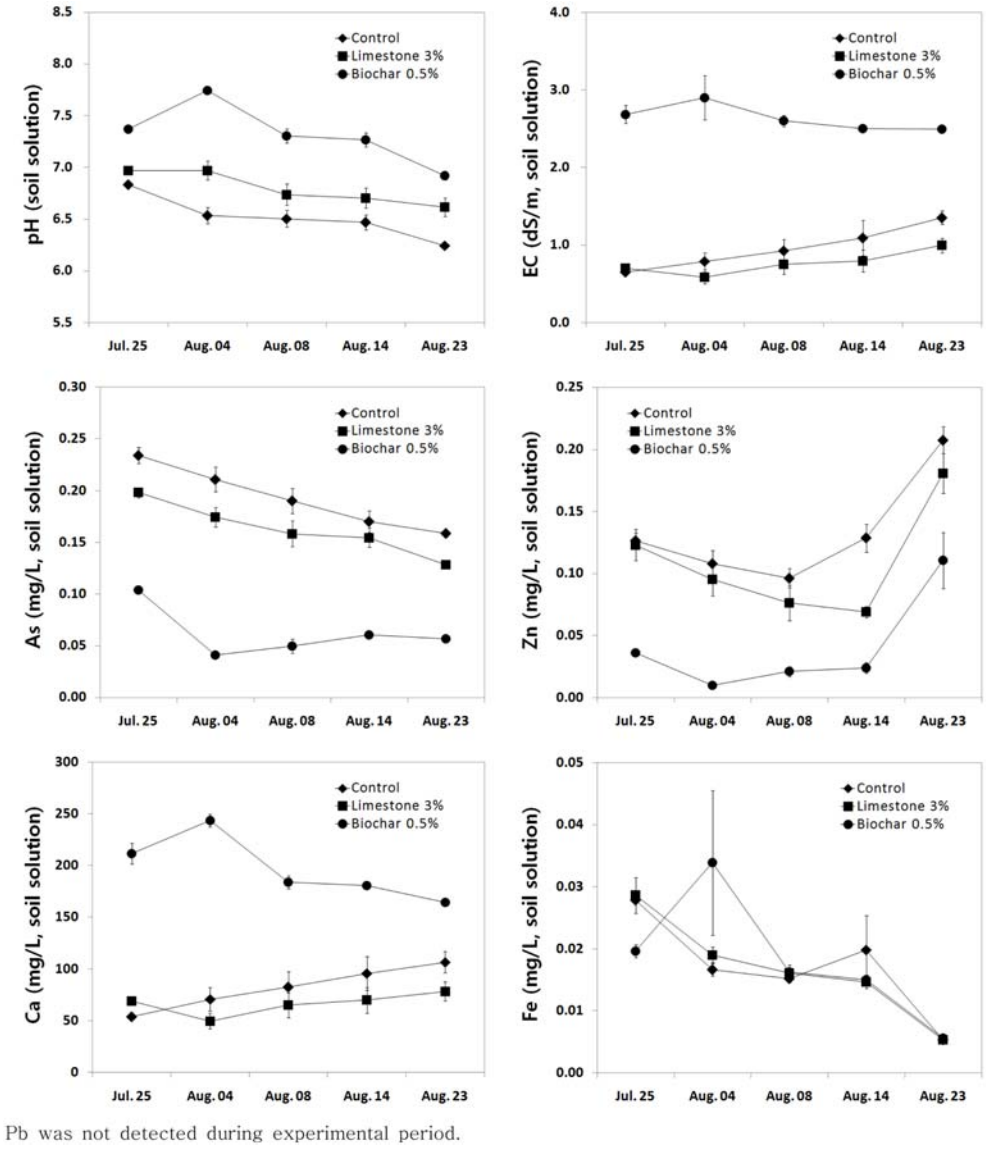

Fig. 2. The variation of pH, EC and concentration of inorganic elements in soil solution.

기전도도(EC)의 변화경향과 무기원소 4개 항목(As, Ca, Fe, Zn)의 용출특성을 그림으로 나타낸 것이다. 비소(As), 아연(Zn)과 함께 대상 토양의 오염물질 중 하나인 납(Pb)은 모니터링 기간 내 모두 검출되지 않았다. 이는 토양입자의 납에 대한 흡착선호성이 다른 양이온 중금속에 비해 높고(Sparks, 1995), 토양 내 교환가능형(exchangeable) 형태의 존재량이 아연에 비해 낮았던 것에 영향을 받은 결과로 판단된다(3.1.3절 참조).

pH와 전기전도도는 바이오차(0.5%, w/w)가 적용된 조건에서 다른 조건에 비해 상당히 높게 나타났다. 모니터링 기간 중 대조구(control)와 석회석(3%, w/w) 적용조건이 pH 7 미만의 산도를 나타낸 반면에 바이오차 적용조건에서는 6.9~7.7의 범위로 전 기간에 걸쳐서 높게 측정되었다. 이러한 결과는 바이오차가 가지는 이화학적 특성 중 하나인 높은 pH에 영향을 받은 것으로 풀이된다(Van Zwieten et al., 2010). Table 2에서 볼 수 있듯이 본 실험에 적용된 바이오차 자체의 pH는 9.75이다. 아울러 전기전도도의 경우에도 대조구와 석회석 적용조건이 모니터링 기간 동안 1.4 dS/m 이하의 수치를 나타낸 반면에, 바이오차 적용조건에서는 2.6 dS/m 전후로 상대적으로 높게 나타났다. 이는 상대적으로 큰 비표면적과 높은 알칼리 특성을 가지는 바이오차의 특성에 기인한 것으로, 앞서 언급한 pH와 함께 칼슘(Ca)의 농도 역시 본 조건에서 높게 나타난다. 바이오차 적용으로 전기전도도가 높게 나타나

지만, 본 수치(2.6 dS/m 전후)는 4 dS/m 미만으로 식물생육에 정상적인 범위이다(Kim et al., 2009). 석회석 적용조건의 경우 전기전도도는 오히려 대조구에 비해 낮은 것으로 측정되었다. 알칼리물질 용탈효과로 인해 전기전도도가 증가할 것으로 예상되었으나, 본 실험에서는 이의 반대로 나타났다. 여러 가지 원인이 있을 수 있겠으나 석회석으로부터 용출된 칼슘의 침전효과로 판단된다. 실험에 사용된 석회석은 바이오차에 비해 낮은 비표면적을 가지며, 광물원석으로 용해가 느린 지효성의 성질을 갖는다. 따라서 알칼리 물질의 용탈이 바이오차에 비해 충분하지 않았으며, 용탈된 알칼리 물질 역시 산성토양과 반응하며 침전된 것으로 보여진다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 전기전도도의 변화는 칼슘 농도의 변화와 상당히 유사한데, 석회석 적용조건의 칼슘농도 역시 대조구에 비해 낮게 나타났다. 이는 용출된 칼슘이 전기전도도에 큰 영향을 미치는 것을 확인한 기존의 연구(Koh et al., 2015b)와 유사한 결과이다.

대상토양의 주요 오염물질인 비소의 농도는 안정화제가 적용된 2개 조건 모두 대조구에 비해 낮은 경향을 보였다. 특히 바이오차 적용조건에서의 농도는 석회석에 대비 50% 수준의 낮은 용출농도를 나타내었다. 이러한 결과를 볼 때 바이오차가 폐금속광산 비소오염 농경지 토양에 대한 안정화제로서의 적용성이 있는 것으로 판단된다. 본 실험결과는 바이오차 적용에 의해 발생하는 토양의 pH 증가가 비소의 용출 또한 증가시킨다는 Beesley et al. (2014)의 연구내용과 반대되는 것으로, 상대적으로 낮은 비소의 용출농도는 $Ca_3(AsO_4)_2$ 침전에 따른 영향으로 판단된다(Zhu et al., 2014). 토양 내 비소의 거동에 큰 영향을 미치는 원소는 인(P), 철(Fe), 칼슘 등이 있으며, 산성토양에서의 주요 결합형태는 Al-As, Fe-As, 알칼리성 토양에서는 Ca-As로 알려져 있다(Kabata-Pendias, 2011). Zhu et al.(2014)은 석회/철 투여에 따른 비소의 제어에 있어서 비소가 5가(As^{5+})인 경우 $Ca_3(AsO_4)_2$, $FeAsO_4$, 3가(As^{3+})인 경우 $Ca_3(AsO_3)_2$, $FeAsO_3$로 침전한다고 보고하였다. 철의 경우 본 분석결과에서는 각 조건별 큰 용출농도 차이를 보이지 않았다. 이는 곧 철의 거동이 비소의 거동에 큰 영향을 주지 않았던 것으로 보여진다. 이와는 반대로 칼슘의 경우 바이오차 적용조건에서 상당히 많은 용출이 일어나 그만큼 Ca-As 화합물 형성 및 침전의 발생가능성이 높았던 것으로 판단된다. 즉, 토양용액 분석결과 나타난 비소와 철의 농도감소 경향을 볼 때 해당 포트 내 토양은 환원상태가 아닌 산화상태로 운영된 것으로 보여지며, 주된 제어인자가 철이 아닌 칼슘인 것으로 판단되는 만큼 안정화 조건에서의 토양 비소는 5가 형태인 $Ca_3(AsO_4)_2$로 침전된 것으로 풀이된다.

아연의 경우에도 비소와 마찬가지로 안정화제가 적용된 2개 조건 모두 대조구에 비해 낮은 경향을 보였고, 이중 바이오차 조건에서의 농도는 석회석에 대비 60% 미만수준의 용출농도를 보였다. 이 역시 다른 연구결과(Beesley et al., 2014; Lim et al., 2015; Pierzynski et al., 1994)와 마찬가지로 토양 pH 증가에 따른 알칼리 침전, 토양입자 및 바이오차 표면흡착 등의 영향으로 판단된다.

안정화제 적용에 따른 오염물질(As, Zn)의 용출저감 효과가 확인되었으나, 그 용출거동은 대조구를 포함한 모든 조건에서 유사하게 나타났다. 즉, 비소는 시간경과에 따라 감소하였고, 아연은 증가하는 것으로 나타났다. 안정화제 적용유무에 따른 용출경향의 큰 차이가 없었던 철의 경우에도 비소와 마찬가지로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 각 원소의 특성에 기반하여 나타난 것으로 보여지는데, 비소와 철의 토양용액 내 감소경향은 환원성 금속으로서 산화상태에서 이동성이 감소하는 특성을, 아연은 역시 동일한 산화상태에서 이동성이 증가하는 특성을 보인 것으로 판단된다(Gwon et al., 1998; Kabata-Pendias, 2011).

3.1.2. 오염물질의 생물학적 유효도 변화

Fig. 3은 토양용액 모니터링 종료시점에 채취된 토양을 대상으로 오염물질인 비소(As), 납(Pb), 아연(Zn)의 1 M NH_4NO_3 추출법(KS I ISO 19730)에 의한 생물학적 유효도(bioavailability) 분석결과를 나타낸 것이다.

실험대상 토양 내 대책기준을 초과하는 고농도로 존재하는 비소는 바이오차(0.5%, w/w) 적용조건에서 검출되지 않아 토양용액 내 용출이나 식물체로의 전이정도가 낮을 것임을 나타내었다. 이는 앞선 Fig. 2의 토양용액(soil solution) 모니터링 결과와 일치되는 것이다. 석회석(3%, w/w) 조건의 경우 예상과 달리 앞선 토양용액 모니터링 결과와 반대되는 것으로 도출되었는데, 대조구(control)에 비해 상대적으로 높은 추출농도를 나타내었다. 해당 조건의 3개 포트 분석결과는 불검출~0.06 mg/kg의 비교적 큰 농도범위를 나타내 균질하지 못한 시료의 분취가 이루어진 것으로 사료된다.

양이온 중금속 오염물질인 납과 아연의 경우에도 바이오차 적용조건에서 가장 낮은 추출효율을 나타내었다. 특히, 석회석 적용조건에 비해 낮게 나타난 유효도 수준은 앞선 토양용액 분석결과와 마찬가지로 단풍잎돼지풀 기반 바이오차가 석회석 이외의 대안 안정화제로서의 가능성을

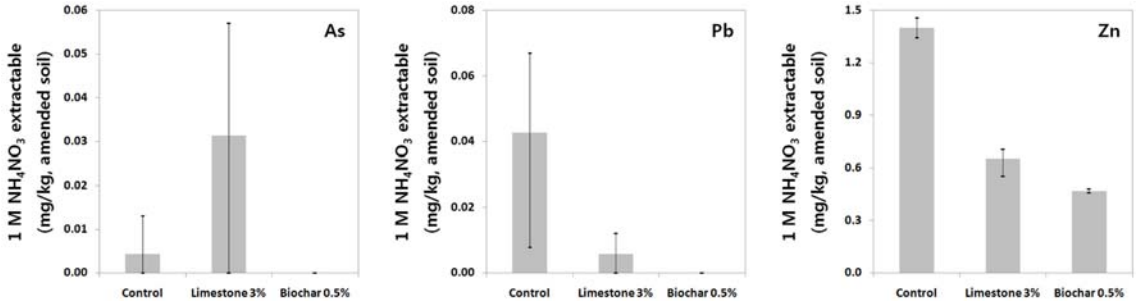

Fig. 3. Bioavailability of As, Pb and Zn in stabilized soil by 1 M NH_4NO_3 extraction (vertical bar means data range).

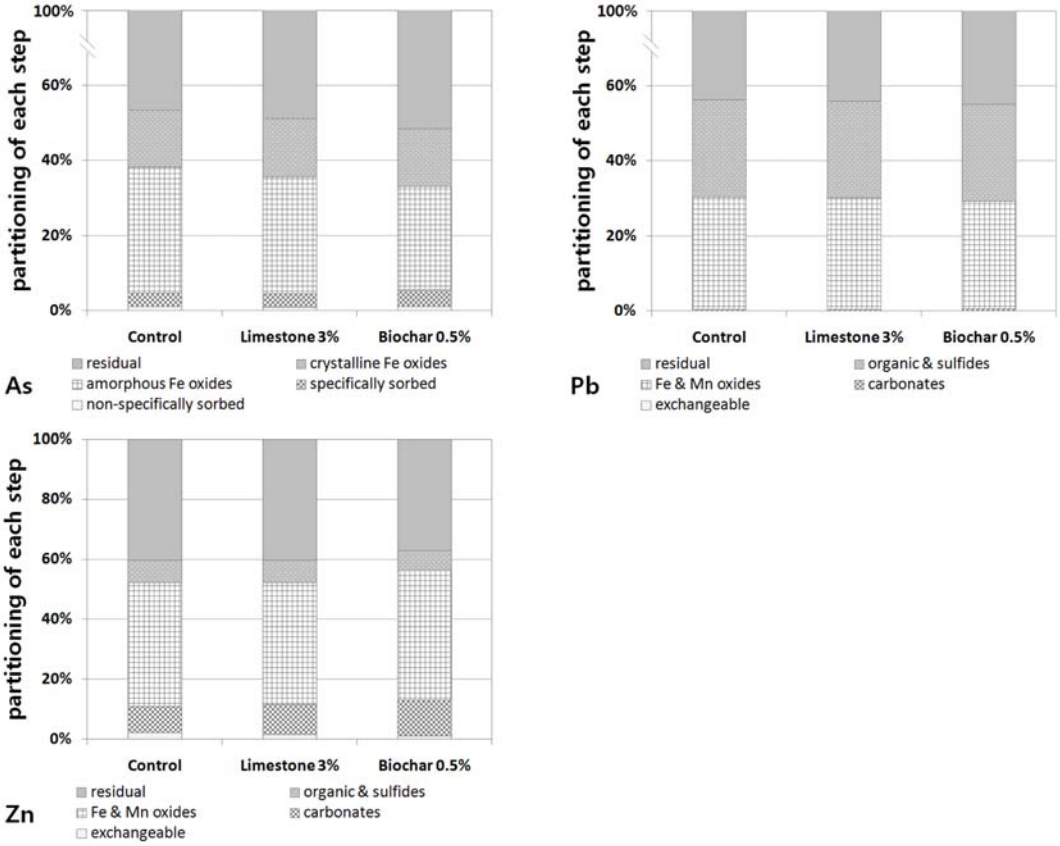

Fig. 4. The fractionation of As, Pb and Zn in stabilized soil.

보여준 결과로 판단된다. 바이오차를 적용했을 때 납은 검출되지 않았고, 아연의 유효도는 대조구에 비해 66%, 석회석 적용조건에 비해 30%가 감소된 것으로 분석되었다.

3.1.3. 오염물질의 토양 분획특성 변화

Fig. 4는 3.1.2절과 동일한 토양을 대상으로 오염물질(As, Pb, Zn)의 분획특성 분석결과를 나타낸 것이다. 우선 연속추출 결과의 회수율을 검증 즉, 단일추출(왕수추출) 분석농도에 대한 각 단계별 농도의 총합은 비소(As) 82%~84%, 납(Pb) 87%~90%, 아연(Zn) 79%~89%의 수준을 나타내었다. 이러한 80% 이상의 회수율은 연속추출 과정에서 발생하는 시료의 손실이나, 분석항목의 토양 재흡착으로 발생하는 분석절차 과정의 오류(Li et al., 1995; Wenzel et al., 2001)가 결과해석에 있어서 우려할만한 수준은 아닌 것으로 판단된다.

Wenzel et al.(2001)의 추출방식에 따른 비소의 분획특성 분석결과 안정화제 적용에 따른 큰 변화는 확인되지 않았다. 바이오차(0.5%, w/w) 적용조건에서는 특이적 흡착형태(specifically sorbed)가 3.6%에서 4.4%, 잔류형(residual)이 46.5%에서 51.4%로 비교적 강한 결합형태의

증가가 확인되었는데, 그 증가폭이 크지 않아 직접적인 해석엔 무리가 있는 것으로 판단된다. 비결정질 철산화물(amorphous Fe oxides)은 33.6%에서 27.6%로 다소 감소하는 것으로 나타났다. 이 역시 미세한 차이로 인해 직접적인 해석은 어려우나, 철산화물 흡착에 있어서 바이오차로부터 유래된 용존유기탄소(DOC)가 비소와 경쟁하여 비소의 이동성을 증가시켰을 개연성이 있다(Abdelhafez et al., 2014; Mladenov et al., 2010).

Li et al.(1995)의 추출방식에 따른 양이온 중금속(Pb, Zn)의 분획특성 분석결과 알칼리 안정화제가 투입된 조건에서 대체적으로 교환가능형(exchangeable)의 감소와 탄산염결합형(carbonates)의 증가가 확인된다. 이러한 분획특성 변화는 기존의 연구결과(Koh et al., 2015a; Koh et al., 2015b; Lee et al., 2014; Lim et al., 2013)와 유사한 것으로, 토양 안정화가 가지는 특징인 중금속의 용출저감 효과를 직접적으로 보여주는 예로 설명할 수 있다.

특히, 본 실험결과에서는 납보다는 아연에서, 석회석보다는 바이오차 적용조건에서 탄산염결합형의 증가가 상대적으로 높게 나타난다. 대조구와 석회석, 바이오차 적용조건의 탄산염결합형 농도는 납이 각각 1.4 mg/kg, 1.8 mg/kg, 2.0 mg/kg이며, 아연이 각각 34.3 mg/kg, 39.6 mg/kg, 50.4 mg/kg으로 분석되었다. 납보다는 아연에서 탄산염결합형 형태가 높게 나타나는 이유는 토양입자의 흡착선호성을 볼 때 아연의 이동성이 납보다 높았기 때문으로 판단된다(Sparks, 1995). 이는 교환가능형의 농도에서도 나타나는데, 대조구(control)에서 나타난 이의 농도는 납과 아연 각각 0.2 mg/kg, 8.8 mg/kg이다. 즉, 아연의 이동성이 높아 상대적으로 많은 양이 토양입자로부터 탈리되었고, 그만큼 안정화제와 쉽게 반응해 탄산염으로 전환되었던 것으로 풀이된다. 바이오차에 존재하는 탐산염은 원료 자체나, 유기탄소의 열분해 과정에서 발생한 CO_2에 기반한다(Singh et al., 2010; Yuan et al., 2011). Yuan et al. (2011)은 농작물을 원료로 제조한 바이오차의 특성연구에서 바이오차에 주로 $CaCO_3$ 및 $MgCO_3$로 존재하는 탄산염이 유기성 음이온과 함께 알칼리도를 증가시키는 주요 물질이라고 보고한 바 있다. 따라서 본 실험에서 나타난 바이오차 혼합조건 토양에서 보여지는 탄산염결합형 중금속의 농도증가 역시 바이오차에서 유래된 탄산염의 영향을 높게 받은 것으로 판단된다.

탄산형결합형의 형태로 존재하는 중금속은 토양이 산성화될 경우 탈리되므로 이동성을 갖는 형태로 보기도 한다(Jeong et al., 2011; Yun et al., 2010). 그러나 토양이 지나치게 산성화되지 않는 이상 탄산염과 연계된 형태의 중금속의 식물 가용성이 낮으므로(Brady and Weil, 2014), 알칼리 특성의 안정화제를 이용한 본 실험결과는 오염농경지 내 재배작물에 대한 위해저감의 긍정적인 형태로 판단할 수 있을 것이다.

3.1.4. 토양 이화학특성 변화

최초 포트설치 후 31일 경과시점에 채취한 안정화 토양의 이화학특성 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 본 그림에서 pH와 전질소(T-N)의 분석결과는 나타내지 않았다.

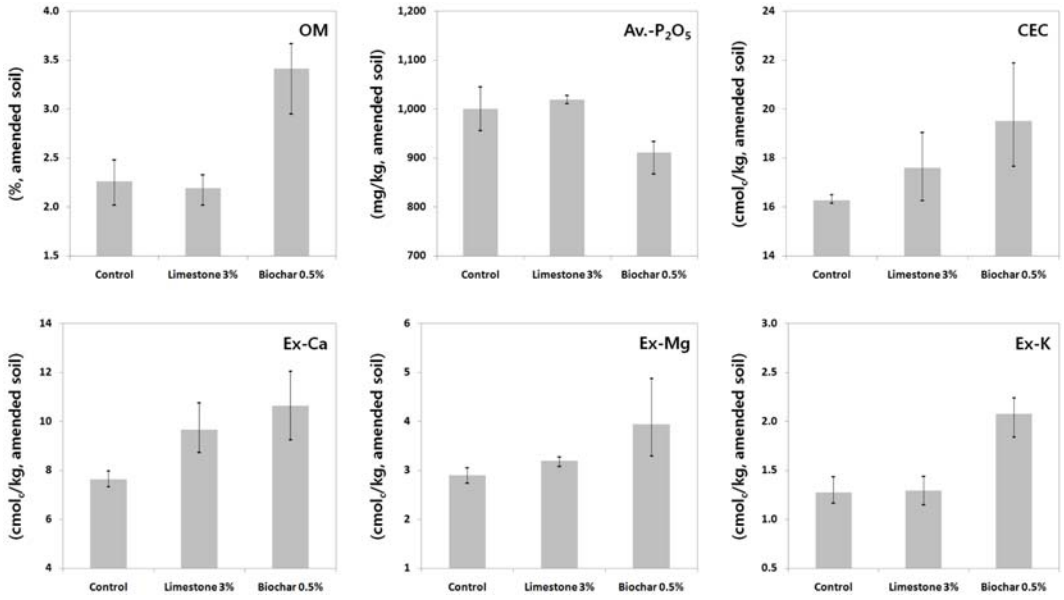

Fig. 5. Chemical properties of stabilized soil (vertical bar means data range).

pH는 대조구(control) 6.03, 석회석(3%, w/w) 조건 6.23, 바이오차(0.5%, w/w) 조건 6.72로 알칼리 안정화제에 의한 산성토양 개량효과가 확인된다. 특히, 바이오차에 의한 pH 개선효과가 석회석보다 높았으며, 이는 앞선 Fig. 2의 토양용액(soil solution) 분석결과에서도 나타난 바 있다.

전질소(T-N)는 대조구, 석회석 조건, 바이오차 조건에서 각각 0.15%, 0.15%, 0.2%의 함량으로 바이오차 조건에서만 증가하는 것으로 나타났다. 유기물(OM) 함량의 경우에도 바이오차 조건에서만 증가하는 것으로 나타나, 유기물을 기반으로 하는 바이오차의 영향을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 농업생산량 증가를 위한 토양질 회복이라는 측면에서 긍정적인 것으로 볼 수 있다(Woo, 2013).

양이온교환능(CEC)은 안정화제가 적용된 2개 조건 모두 대조구(16.3 $cmol_c$/kg)보다 증가하였다. 특히, 바이오차 적용조건은 19.5 $cmol_c$/kg로 석회석 적용조건 17.6 $cmol_c$/kg보다 높았다. 이는 분말상태로 적용된 바이오차가 입상상태로 적용된 석회석에 비해 상대적으로 높은 비표면적과 많은 치환성 양이온을 보유한 것에 기인한 것이다. 즉, 토양 내 바이오차의 적용비율은 0.5%(w/w)로 석회석(3%, w/w)에 비해 낮지만, 가비중이 낮아 소량으로도 비교적 넓은 면적의 토양을 대상으로 균일한 개량이 가능하다고 볼 수 있다. 치환성 양이온인 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 칼륨(K)은 대조구 대비 석회석 적용조건에서 각각 27%, 10%, 2%, 바이오차 적용조건에서는 각각 40%, 36%, 64% 증가하였다. 양이온교환능에서 본 3개 항목이 차지하는 수준은 대조구 72%, 석회석 조건 81%, 바이오차 조건 85%이다. 따라서 바이오차의 경우 석회석 대비 소량 적용으로도 식물체 성장에 필요한 필수원소 제공량이 높은 것으로 나타났다.

유효인산(P_2O_5)은 바이오차 적용조건에서 대조구에 비해 낮은 수치를 보였다. 대조구에서 1,001 mg/kg의 농도를 보였으나, 바이오차를 적용한 경우 910.78 mg/kg으로 9% 감소한 수준을 나타내었다. 이는 바이오차로부터 탈리된 칼슘으로 인해 원토양 내 존재하는 인산염이 안정화되는 즉, Ca-P 침전의 영향을 받은 것으로 판단된다(Brady and Weil, 2014). 따라서 향후 농경지에 바이오차 적용 시 유효인산의 감소수준이 식물체 성장에 영향을 미치는 수준인지에 대한 사전검토가 필요할 것으로 보인다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 단풍잎 돼지풀 기반의 바이오차는 폐광산 주변의 오염원 안정화와 함께 농경지 토양질 개선의 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 다만 바이오차 내 존재하는 칼슘을 통해 비소의 제어(Ca-As 화합물 침전)를 유도할 수 있으나, 식물체 성장에 필요한 인(P)의 거동에도 영향을 미칠 수 있으므로 식물성장의 관점에서 적정 수준의 투여량 검토가 수행되어야 할 것이다.

3.2. 식물체 전이감소 효과검증

앞선 실험을 통해 비소(As) 및 중금속으로 오염된 농경지 토양 안정화를 위한 안정화제로서 바이오차의 적용가능성을 검토하였다. 그 결과 오염물질의 안정화에 유의한 결과를 얻었으며, 아울러 산성토양의 토양질 회복효과도 확인할 수 있었다. 이에 본 절에서는 오염농경지를 대상으로 안정화를 실시하는 궁극적인 목적인 식물체 내 오염물질의 전이감소 정도를 검토하였다. 실험은 앞선 3.1절과 달리 비소(As)로만 오염된 토양을 대상으로 실시하였다(Table 6 참조). 다음의 Fig. 6은 검토대상 식물체로 선정된 상추의 비소를 포함한 무기원소 함량을 나타낸 것이다.

대상토양 내 오염물질인 비소의 농도는 대조구(control)에서 0.04 mg/kg, 바이오차가 적용된 안정화 조건에서 0.02 mg/kg의 수치로 50% 수준의 전이감소 효과를 나타내었다. 이때의 칼슘(Ca)은 바이오차 처리전후 3.7 g에서 2.4 g, 철(Fe)은 86 mg에서 47 mg으로 감소하였다. 이러한 결과를 볼 때 상추에서 나타난 비소의 전이감소 원인은 바이오차로부터 유래된 칼슘에 의한 오염토양 내 Ca-As 공침 및 pH 증가에 의한 Fe-As 화합물의 침전에 기인한 것으로 판단된다. 아울러 상추의 뿌리표면에 생성된 철 플라그에 의한 비소의 흡착도 이의 원인 중 하나로 볼 수 있다(Beesley et al., 2013; Li et al., 2014; Rahman et al., 2008). 비소화합물의 토양 내 침전은 토양용액으로의 비소 용출을 저감시켰고, 이는 곧 상추의 뿌리흡수 및 지상부 이행을 감소시키는 결과를 도출했을 것이다. 특히, 본 실험결과 나타난 철의 감소효과는 앞선 3.1절에서 검토한 토양용액 모니터링 결과와 상이한 것이다. 비소, 납(Pb), 아연(Zn)으로 오염된 토양을 대상으로 한 앞선 실험에서는 바이오차 적용조건에서 칼슘의 농도가 높았고, 토양용액 내 철의 용출정도는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이에 해당 토양에서 나타난 비소의 용출저감은 Ca-As 공침에 기인한 것으로 판단하였다. 제조원료와 열분해 온도에 따라 바이오차의 특성이 달라지긴 하지만(Singh et al., 2010), 앞선 실험과 본 실험결과만을 고려할 때 토양의 특성이나 식물체의 생장반응 또한 바이오차를 이용한 비소의 안정화에 영향을 미치는 것으로 보여진다. 상추를 대상으로 한 본 실험에서는 Ca-As 화합물의 침전 이외에 토양과 식물체 뿌리표면의 철산화물 침전기작이 영향을 미친 것으로 판단된다.

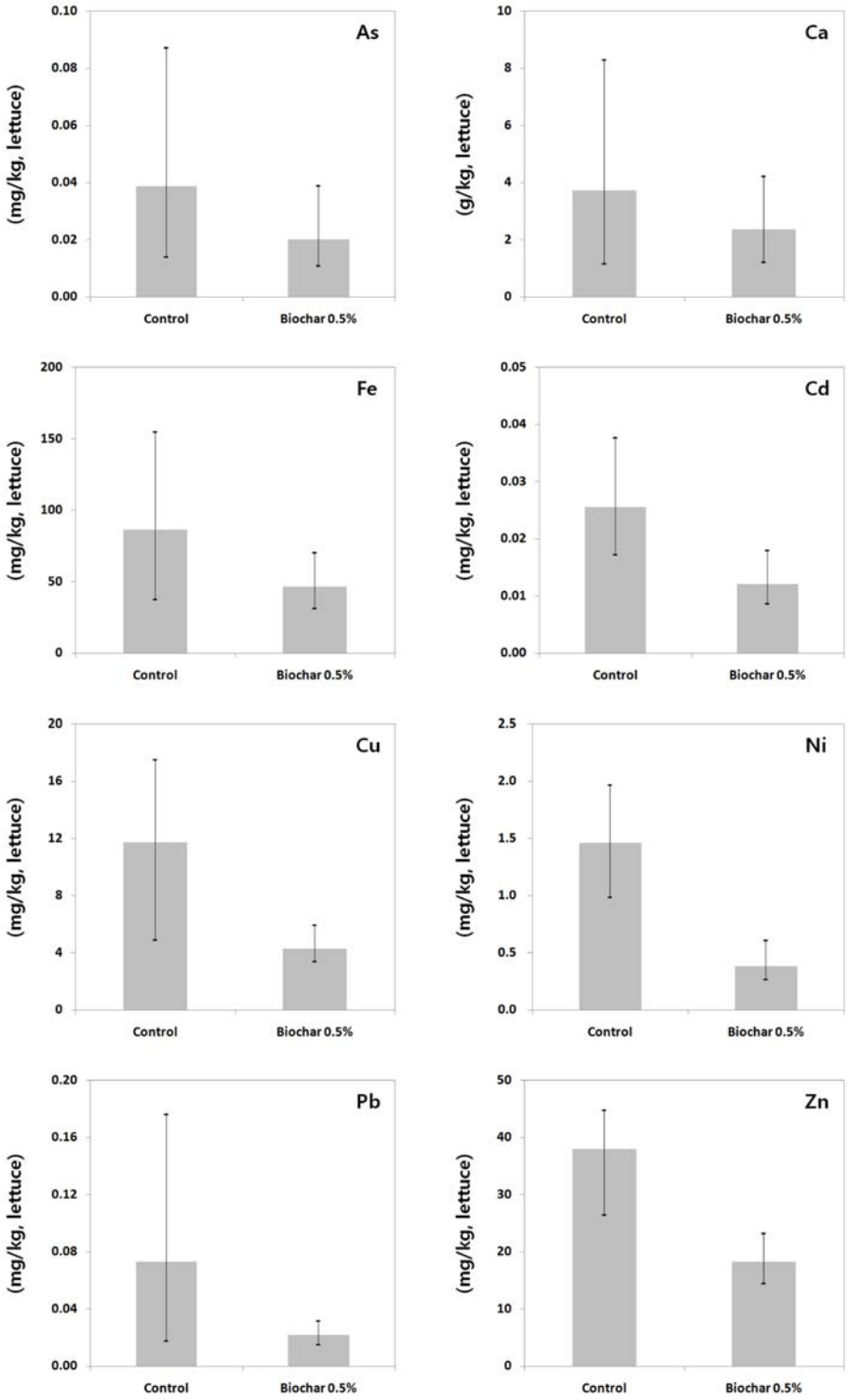

Fig. 6. The content of inorganic elements in lettuce grown in the biochar-stabilized soil (vertical bar means data range).

이외 양이온 중금속 항목의 전이감소도 확인되는데, 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 납, 아연 모두 50% 이상의 감소효과를 나타내었다. 본 항목들은 실험대상 토양 내 우려기준 미만의 농도수준을 가지지만, 동일 항목으로 오염된 토양을 대상으로 안정화를 진행했을 경우도 이와 유사한 전이감소 효과를 보일 것으로 판단된다. 각 항목별

처리전후 농도변화는 카드뮴 0.03 mg/kg에서 0.01 mg/kg, 구리 11.74 mg/kg에서 4.27 mg/kg, 납 0.07 mg/kg에서 0.02 mg/kg, 아연 37.97 mg/kg에서 18.29 mg/kg이다. 양이온 중금속의 전이감소 효과는 바이오차 적용에 따른 산성토양의 pH 개선효과를 일차적인 원인으로 들 수 있다. 본 실험에서는 바이오차 적용전후 5.76에서 6.0으로 토양 pH가 증가하였다.

이상의 결과를 통해 단풍잎돼지풀 기반 바이오차를 안정화제로 활용하는 경우 토양으로부터 식물체로의 비소 및 양이온 중금속 전이를 감소시키는 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 이는 곧 바이오차가 주변 오염 농경지에서 재배되는 농작물의 인체위해성을 감소시킬 수 있는 안정화제로서의 적용성을 가짐을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐금속광산 주변 비소(As) 및 중금속 오염 농경지를 안정화하는데 있어서 단풍잎돼지풀 기반 바이오차의 안정화제 적용성을 확인하였다. 본 적용가능성의 검토는 비소(As) 및 중금속(Pb, Zn) 오염토양을 안정화하여 토양용액(soil solution) 모니터링, 오염물질의 생물학적 유효도(bioavailability) 및 토양분획특성, 토양이화학특성을 검토하는 단계와 비소 오염토양을 대상으로 실제 식물체를 재배함으로써 전이감소효과를 검증하는 단계로 구분하여 진행하였다.

토양용액 모니터링 결과 대상 토양의 오염원으로 작용하는 비소와 아연(Zn) 모두 대조구에 비해 낮은 용출농도를 보였다. 아울러 비교 대상 안정화제로 선정했던 석회석 적용조건에 비해서도 50% 이상 낮은 수준을 보여 검토대상 바이오차가 오염물질 안정화제로서의 적용성이 있는 것으로 판단된다. 바이오차에 의한 용출저감효과는 비소의 경우 Fe-As 보다는 Ca-As 화합물 침전, 아연의 경우 토양 pH 증가에 따른 침전, 입자 표면흡착 등의 영향으로 보여진다. 납(Pb)은 전 모니터링 기간 동안 불검출되었다.

1 M NH_4NO_3 추출법에 의한 비소, 아연, 납의 생물학적 유효도 분석결과 바이오차를 적용한 조건에서 대조구나 비교대상 안정화제인 석회석 적용조건에 비해 낮은 수준을 보였다. 이는 토양용액 모니터링과 동일한 결과로 그만큼 해당 오염원의 이동성이 감소돼 식물체로의 전이 역시 저감될 수 있음을 나타낸 것이다. 분획특성 분석에서도 양이온 중금속인 납과 아연에서 교환가능형(exchangeable)의 감소와 바이오차로부터 유래된 탄산염(carbonate)과의 결합형태 증가가 확인되어 알칼리 안정화제에 의한 안정화 효과가 확인되었다. 비소는 잔류형(residual)이 증가하는 것으로 나타났으나, 대체적으로 모든 단계에서 변화가 크지 않았다.

토양 이화학 분석결과 바이오차 적용조건에서는 pH, 유기물 함량, 양이온교환능 등이 증가하여 산성토양의 개량효과가 확인되었다. 그러나 유효인산(P_2O_5)의 경우엔 10% 가까이 감소한 결과를 나타내었는데, Ca-P 침전의 영향으로 판단되었다. 따라서 바이오차 내 높은 칼슘함량이 식물체 성장에 필요한 유효인산의 거동에 영향을 미칠 수 있으므로 실제 현장에 적용하기 위해서는 식물체 성장에 위해가 없는 수준의 적정 적용비율 검토가 필요할 것으로 보인다.

비소오염이 확인된 토양을 대상으로 바이오차 적용 후 식물체(상추)로의 전이정도를 검토한 결과 50% 수준의 비소 전이감소 효과를 확인하였다. 이의 원인은 토양 내 Ca-As 화합물의 침전 이외에 토양과 식물체 뿌리표면의 철산화물 침전인 것으로 판단된다. 아울러 양이온 중금속 5개 항목(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) 모두 토양 pH 증가로 인한 이동성 감소로 50% 이상의 식물체 전이감소 효과를 나타내었다. 이는 단풍잎돼지풀 기반 바이오차가 폐금속광산 주변 농경지 토양 안정화에 있어서 안정화제로서의 적용성을 가지고 있음을 나타낸 결과이다.

References

Abdelhafez, A.A., Li, J., and Abbas, M.H.H., 2014, Feasibility of biochar manufactured from organic wastes on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil, *Chemosphere*, **117**, 66-71.

Baek, Y.S., Lee, J.Y., Park, S.K., and Bae, S.Y., 2014, The characteristics of the biochar with the synthetic food waste and wood waste for soil contaminated with heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(1), 1-7.

Beesley, L., Inneh, O.S., Norton, G.J., Moreno-Jimenez, E., Pardo, T., Clemente, R., and Dawson, J.J.C., 2014, Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil, *Environ. Pollut.*, **186**, 195-202.

Beesley, M. and Marmiroli, M., 2011, The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environ. Pollut.*, **159**, 474-480.

Beesley, M., Marmiroli, M., Pagano, L., Pigoni, V., Fellet, G., Fresno, T., Vamerali, T., Bandiera, M., and Marmiroli, N., 2013, Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases

arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum L.*), *Sci. Total Environ.*, 454-455, 598-603.

Brady, N.C. and Weil, R.R., 2014, Elements of the Nature and Properties of Soils, Pearson Education Liimited, 490 p., 624 p.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Laflèche, G., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field application, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.

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

Fellet, G., Marchiol, L., Vedove, G.D., and Peressotti, A., 2011, Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives, *Chemosphere*, **83**, 1262-1267.

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.

Jeong, S.K., An, J.S., Kim, Y.J., Kim, G.H., Choi, S.I., Nam, K.P., 2011, Study on heavy metal contamination characteristics and plant bioavailability for soils in the Janghang smelter area, *J. Soil Groundw. Environ*, **16**(1), 42-50.

Kabata-Pendias, A., 2011, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 355-356 p.

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, Hangmunsa, 214-216 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, H.W., Bae, S.Y., and Lee, J.Y., 2013, A study on the removal of heavy metals in soil by sewage sludge biochar, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**(3), 58-64.

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.

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.

KME (Korea Ministry of Environment), 2013, Korea Standard Methods for Soil Analysis.

KME (Korea Ministry of Environment). 2014, Korea Standard Methods for Water Analysis.

KMFDS (Korea Ministry of Food and Drug Safety), 2015, Korean Food Standards Codex.

Koh, I.H., Kim, E.Y., Ji, W.H., Yoon, D.G., and Chang, Y.Y., 2015a, The fate of As and heavy metals in the flooded paddy soil stabilized by limestone and steelmaking slag, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(1), 7-18.

Koh, I.H., Kim, E.Y., Kwon, Y.S., Ji, W.H., Joo, W., Kim, J., Shin, B.S., and Chang, Y.Y., 2015b, Partitioning of heavy metals between rice plant and limestone-stabilized paddy soil contaminated with heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(4), 90-103.

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.

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.

KS I ISO 19730:2009, Soil quality - extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution.

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.

Lee, S.H., Ji, W.H., Lee, W.S., Koo, N.I., Koh, I.H., Kim, M.S., and Park, J.S., 2014, Influence of amendments and aided phytostabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings, *J. Environ. Manage.*, **139**, 15-21.

Li, J., Dong, F., Lu, Y., Yan, Q., and Shim, H., 2014, Mechanisms controlling arsenic uptake in rice grown in mining impacted regions in south China, *PLOS ONE*, **9**(9), 1-8.

Lim, J.E., Ahmad, M., Lee, S.S., Shope, C.L., Hashimoto, Y., Kim, K.R., Usman, A.R.A., Yang, J.E., and Ok, Y.S., 2013, Effect of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil, *Clean-Soil, Air, Water*, **41**(12), 1235-1241.

Lim, J.E., Lee, S.S., and Ok, Y.S., 2015, Efficiency of poultry manure biochar for stabilization of metals in contaminated soil, *J Appl Biol Chem*, **58**(1), 39-50.

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.

Mladenov, N., Zheng, Y., Miller, M.P., Nemergut, D.R., Legg, T., Simone, B., Hageman, C., Rahman, M.M., Ahmed, K.M., and DMcknight, M., 2010, Dissolved organic matter sources and consequences for iron and arsenic mobilization in Bang-

ladesh aquifers, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 123-128.

NAAS (National Academy of Agricultural Science), 2010, Methods of Soil Chemical Analysis.

Ok, Y.S., Usman, A.R.A., Lee, S.S., El-Azeem, S.A.M.A., Chio, B., Hashimoto, Y., and Yang, J.E., 2011, Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil, *Chemosphere*, **85**, 677-682.

Park, Y.K., Yang, J.K., Na, J.K., Jung, J.A., Jung, H.J., Kang, C.H., Ko, K.M., Kim, W.H., and Chang, Y.Y., 2012, Physicochemical properties and Cu sorption of the biochar derived from woody biomass, *J. Soil Groundw. Environ.*, **17**(2), 54-61.

Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 1994, Soils and Environmental Quality, CRC Press, Inc., Boca Raton, 181-182 p.

Rahman, M.A., Hasegawa, H., and Ueda, K., 2008, Influence of chelating ligands on arsenic uptake by hydro ponically grown rice seedlings (*Oryza sativa L.*), *Clean-Soil Air Water*, **36**, 521-527.

Ra, J.K., 2013, Application of biochar for the amendement of acidic soil, *Ph.D. Thesis*, Kwangwoon University, Seoul, Republic of Korea, 62 p.

Singh, B., Singh, B.P., and Cowie, A.L., 2010, Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment, *Aust. J. Soil Res.*, **48**, 516-525.

Sparks, D.L., 1995, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, San Diego, 143 p.

Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., and Cowie, A., 2010, Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility, *Plant Soil*, **327**, 235-246.

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.

Woo, S.H., 2013, Biochar for soil carbon sequestration, *Clean Technol.*, **19**(3), 201-211.

Yuan, J.H., Xu, R.K., and Zhang, H., 2011, The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures, *Bioresource Technol.*, **102**, 3488-3497.

Yun, S.W., Jin, H.G., Kang, S.I., Choi, S.J., Lim, Y.C., and Yu, C., 2010, A comparison on the effect of soil improvement methods for the remediation of heavy metal contaminated farm land soil, *J. Korean Geotech. Soc.*, **26**(7), 59-70.

Yun, S.W., Kang, S.I., Jin, H.G., Kim, H.J., and Yu, C., 2011, Leaching characteristics of arsenic and heavy netals and stabilization effects of limestone and steel refining slag in a reducing environment of flooded paddy soil, *J. Agriculture & Life Sci.*, **45**(6), 251-263.

Zhu, X., Qi, X., Wang, H., Shi, Y., Liao, T., Li, Y., Liu, C., and Wang, W., 2014, Characterization of High-Arsenic Sludge in Copper Metallurgy Plant *in* 'Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014' John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 179 p.