

납 오염 농토양의 원위치 세척을 위한 FeCl₃의 Bench-scale 적용성 평가: 소석회를 이용한 토양산도 개선 및 납의 벼 전이특성

고일하¹ · 김정은¹ · 김지숙¹ · 장윤영² · 양재규³ · 문덕현⁴ · 최유림² · 지원현^{5*}

¹환경기술정책연구원

²광운대학교 환경공학과

³광운대학교 인제니엄학부

⁴조선대학교 환경공학과

⁵한국광해관리공단

Transition of Lead from Agricultural Paddy Soil Amended with Lime to Rice Plant after Bench-scale In-situ Washing with FeCl₃

Il-Ha Koh¹ · Jungeun Kim¹ · Gi Suk Kim¹ · Yoon-Young Chang² · Jae-Kyu Yang³
Deok Hyun Moon⁴ · Yulim Choi² · Won Hyun Ji^{5*}

¹National Environment Lab. (NeLab)

²Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

³Ingenium College of Liberal Arts, Kwangwoon University

⁴Department of Environmental Engineering, Chosun University

⁵Mine Reclamation Corporation (MIRECO)

ABSTRACT

Pot experiments were conducted to assess the applicability of ferric chloride (FeCl₃) as a washing agent for laboratory scale in-situ soil washing of paddy soil contaminated with Pb. During the monitoring period for nearly 90 days, the concentrations of Fe and Mn in the soil solution were lower than that of control soil due to lime (Ca(OH)₂) amendment for pH recovery. Lime amendment also affected solubility and fractionation of Pb into soil matrix. The result showed that Pb concentrations of soil solution were consistently lower than that of control soil, and the concentration in the exchangeable fraction in washed soil decreased from 13 to 2 mg/kg. There was no significant difference of biomass yield of rice plant in each pots, and Pb contents in rice roots and grains in washed soil decreased to 50 and 78%, respectively, of the control soil. Therefore, FeCl₃ could be used as an acceptable in-situ washing agent for agricultural paddy soil if appropriate soil pH management is subsequently practiced.

Key words : FeCl₃, Pb, In-situ, Soil washing, Paddy

1. 서 론

광산활동으로 인해 발생했거나 발생하는 광미, 광폐석, 산성광산배수 등은 비소(As)나 중금속과 같은 무기원소가 고농도로 존재한다. 따라서 이들은 수질오염이나 토양오염과 같은 다양한 매질의 환경오염을 유발하는 오염원으로 작용할 수 있다. 아울러 이들 오염원이 광산주변의 농

경지에 집적되는 경우 그 피해의 대상은 토양 뿐만 아니라 재배작물인 식물체까지 확대될 수 있다. 일정 농도 이상의 중금속이 식물체 내 집적되면 생육상의 문제가 발생할 수 있으며, 생육상의 문제를 일으키지 않는 수준이라도 인체섭취가 지속적으로 이루어지는 한 생물농축(bioaccumulation)에 의한 인체피해가 우려된다. 그러므로 광산지역의 농경지 토양오염은 토양 자체의 문제뿐만 아

*Corresponding author : greenidea@mireco.or.kr

Received : 2018. 1. 11 Reviewed : 2018. 2. 6 Accepted : 2018. 2. 23

Discussion until : 2018. 4. 30

나라 해당 토양에서 재배되는 농작물까지 인체위해의 범위가 넓다고 할 수 있다.

이러한 광산지역의 오염된 농경지에 대한 처리방안으로 국내에서는 안정화공법을 적용하거나 필요에 따라서는 오염된 토양의 상부에 양질의 비오염 복토층을 조성하기도 한다. 본 기술은 토양의 생산성이 고려된 즉, 식물체 성장에 필수적인 영양소를 가지는 미세토까지 처리대상에 포함하는 위해성 기반의 처리방안으로 볼 수 있다. 그러나 그 단점 또한 확연한데, 안정화공법은 오염물질의 식물체(농작물) 전이를 억제하기 위한 이동성 저감이 근본적인 목적으로 토양 내 오염물질의 제거나 회수행위를 동반하지는 않는다. 오염토 상부 복토층 조성은 가장 단순한 처리방안이지만 농작물 생산에 적정한 물리화학적 특성을 지닌 복토재의 확보가 어려운 것으로 알려져 있다 (Makino, 2014).

이에 최근에는 지중 불투수층이라 할 수 있는 경반층(hardpan)을 가지는 농토양을 대상으로 별도의 굴착작업 없이 세척작업을 실시해 오염물질의 토양 내 농도와 농작물로의 전이량을 감소시키는 원위치 세척기술이 중국과 일본에서 연구된 바 있다(Guo et al., 2016; Makino et al., 2007, Makino et al., 2008; Makino et al., 2016). 본 기술은 국내에서 통상적으로 사용하는 굴착 후 처리방식과 달리 비굴착 상태에서 세척작업을 실시한다. 따라서 세척 고액비가 상당히 낮고, 별도의 토양입경 분리를 하지 않으므로 세척전후 토양의 물리적 특성 변화없이 미세토 함량을 일정하게 유지할 수 있다. 아울러 지표로부터 경반층 이내의 구간 즉, 20 cm 전후 심도까지를 세척대상으로 하기 때문에 토양세척을 통한 오염물질 농도저감의 우선목표가 식물체로의 전이량 감소에 맞춰져 있다고 할 수 있다.

국내에서도 이러한 원위치 세척기술이 연구된 바 있다. Moon et al.(2016)은 세척전후 토양 내 중금속의 전함량 농도변화를 통해 FeCl₃의 원위치 세척제 적용가능성을 검토하였다. 아울러 Koh et al.(2017)은 Moon et al.(2016)의 후속연구로서 FeCl₃ 세척토양의 오염원 분획특성 및

이화학 특성을 검토하였다. 그 결과 농경지 토양으로의 재 활용을 위해서는 잔류 오염물질의 이동성을 저감시키고, 식물체 성장에 적합한 토양산도를 회복하는 것이 우선적으로 필요함을 확인하였다. 다만, 이러한 연구결과의 검증 을 위한 식물체 재배과정은 이루어지지 않았다. 즉, 원위치 토양세척의 궁극적인 목적이 농작물(벼)로의 오염물질 전이량 감소인 만큼 작물관점의 평가가 필요하다.

이에 본 연구에서는 원위치 세척토양의 식물학적 관점의 평가를 실시해 FeCl₃의 세척제로서의 적용가능성을 추가적으로 검증하고자 하였다. 실험실 규모의 소규모 반응조에서 현장조건을 모사한 조건(미세토 포함)의 원위치 세척을 실시해 충분한 양의 세척토양을 확보하였다. 본 세척토양을 대상으로 농경지(논)을 모사한 벼 재배실험을 실시해 FeCl₃ 세척유무에 따른 토양과 토양용액(soil solution) 간 반응특성, 수확시점 토양의 오염물질 분획 및 이화학 특성변화 등을 검토하였다. 아울러 최종적으로는 벼의 생체량과 오염물질 전이량을 파악하여 세척토양의 논 토양 재활용가능성과 함께 FeCl₃이 원위치 세척제로서의 적용성을 가지는지 확인하고자 하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 실험대상 토양특성

세척대상 토양은 경북 경주 소재의 폐금속광산 주변 농경지 토양이다. 2회 반복하여 분석한 결과 국내 관련 기준을 초과하는 납(Pb)의 농도가 확인되었다(Table 1). pH 4의 산성도를 갖고 있으며, 점토와 실트의 함량이 각각 26%, 23%인 사질식양토(sandy clay loam)이다.

금번 벼 재배를 위한 포트(pot) 실험용 세척토양은 현장조건을 모사한 세척실험을 통해 생산된 것이다. 세척실험은 0.1 M FeCl₃을 이용한 화학세척과 물세척의 2단계로 실시되었다. 각 세척 단위공정은 현장에서 채취한 심도 20 cm 이내의 미세토를 포함하는 표토(5 mm 이하)와 세척수를 내경 사이즈가 50 cm(L.) × 25 cm(W.) × 50 cm (H.)인 유효용적 60 L의 반응조에 고액비가 1:1.5가 되도록

Table 1. Arsenic and heavy metal concentration of the field soil

		Concentration (mg/kg)				
		As	Cd	Cu	Pb	Zn
Standard ⁽¹⁾	Worrisome	25	4	150	200	300
	Countermeasure	75	12	450	600	900
Studied Soil		3.42 ± 1.06	0.45 ± 0.02	27.18 ± 0.72	235.25 ± 5.60	102.84 ± 1.13

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

록 넣은 다음, 교반기를 이용하여 360 rpm의 조건으로 1 시간 동안 반응시키는 것이다. 세척 단위공정이 끝나면 24시간 정치 한 후 상등액을 제거하고 다음 세척단계로 돌입한다. 본 실험에서는 세척대상 토양 30 kg에 대해 화학세척 1회, 물세척 7회를 실시하였다. 물세척 7회는 토양공극 내 잔류 화학세척제를 제거하기 위한 것으로 상등액 내 염소(Cl) 농도가 벼의 성장에 영향이 없는 수준(400 mg/L 이하)이 될 때까지 실시하였다(Makino et al., 2016). 세척 후 토양 pH는 3.5, 납의 농도는 최초 235 mg/kg 전후에서 대략 30%가 저감된 160 mg/kg 전후로 국내 관련 환경기준(200 mg/kg)을 만족하였다.

2.2. 포트구성

세척 후 건조한 토양을 대상으로 포트 설치 전 pH 조정작업을 실시하였다. 이는 산세척제로 인한 잔류 산도의 영향으로 식물체의 성장에 영향이 미칠 것으로 판단되었기 때문이다. 이에 비교적 빠른 pH 상승효과를 얻기 위한 알칼리 물질로 미분상의 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 선정하였다. 벼의 성장에 적정수준인 토양 pH는 6.5로 알려져 있다(Yang et al., 2008). 따라서 본 pH 수준으로 개량하기 위한 NAAS(2010)의 석회소요량 실험결과 세척토양 1 kg당 35 g의 소석회가 필요한 것으로 나타났다. 따라서 포트적치 전 이의 비율에 따라 소석회와 세척토양을 혼합하였다.

벼의 재배실험에 사용된 포트는 1/2000a 규격의 와그너 포트에 주기적인 토양용액(soil solution) 채취를 위해 RHIZON Soil Moisture Sampler(Rhizosphere Research Products bv)를 포트 밑바닥 부위에 설치하였다. 포트는 세척토와 원토양(control) 적재대상 각각 2개씩 총 4개를 배치하였다(Fig. 1). 포트에 적재된 토양무게는 각각

10 kg으로 포트적재 직후 담수하였다. 담수조건 유지에 사용된 수분은 수돗물로 상시 5 cm의 수심을 유지하도록 하였다. 석회반응 안정화를 위해 담수 2일 경과 후 육묘이식 방식으로 벼 모종(새누리)을 식재하였다. 식재수량은 포트당 3포기로 6~7개의 모가 1포기이다.

모종식재로부터 6일 경과 후 두 조건을 대상으로 복합 화학비료를 이용한 시비처방을 실시하였다. 6.3 g의 복합 화학비료(N-P-K 비료)를 투입하였으며, 각 영양소별 투입량은 질소 1.3 g, 가용성 인산 1.1 g, 수용성 칼륨 1.1 g이다. 본 비료는 웃거름으로 시비되는 특성을 고려해 지표로부터 10 cm 이내 심도구간을 대상으로 혼합하였다.

2.3. 시료의 채취 및 분석

2.3.1. 시료의 채취

실험기간 중 분석대상 검체는 토양용액(soil solution), 토양, 농작물(벼)이다. 토양용액은 포트의 담수가 이루어진 6월 29일부터 9월 23일까지 3개월 동안, 토양은 벼의 수확시점(10월 12일)에 채취하였다.

토양용액은 대상토양의 오염물질인 납(Pb)의 용출특성 파악을 위해 주 1회 빈도로 7월초~9월 중순 동안 총 11회에 걸쳐 토양용액을 채취하였다. 토양용액은 앞서 언급한 RHIZON Soil Moisture Sampler를 주사기에 연결하여 압력강하를 시킨 후 김압작용에 의해 추출된 수분이다.

토양과 벼는 동일 시점에 채취하였는데, 벼 모종 식재 후 성장이 완료된 104일 경과시점이다. 토양은 벼 뿌리의 근권부위와 그 주변을 채취대상으로 하였다. 벼는 뿌리와 지상부로 구분하여 채취하였다. 지상부는 채취 직후 무게를 측정하였고, 이를 다시 줄기(지표로부터 상부 5 cm 구간), 잎, 쌀알(현미) 등 부위별로 분취하였다.

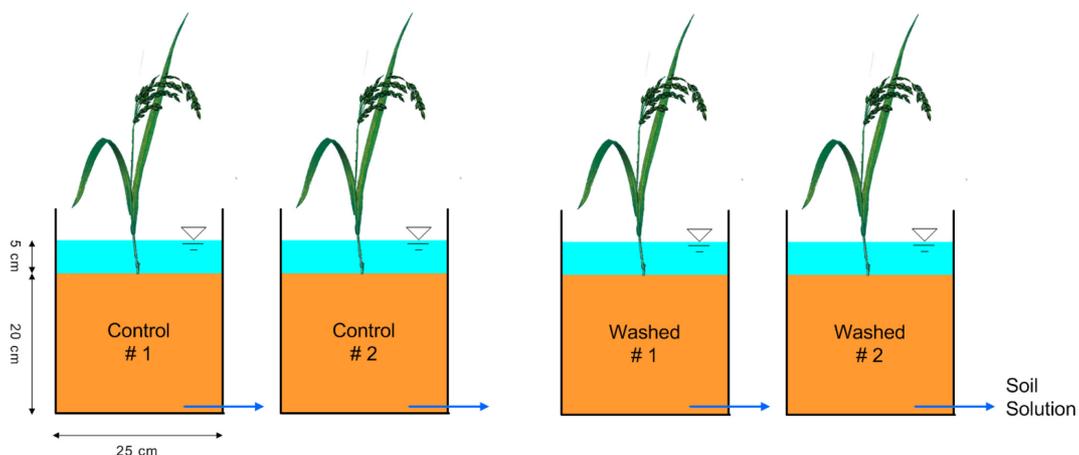


Fig. 1. The schematic diagram of pot experiment.

Table 2. Sequential extraction procedure for Pb fractionation in studied soil

Step	Phase	Extraction solution	note
1	Exchangeable	0.5 M MgCl ₂ (pH 7)	
2	Bound to carbonate	1 M CH ₃ COONa (pH 5)	
3	Bound to Fe & Mn oxides	0.04 M NH ₂ OH · HCl in 25% HOAc	Li et al. (1995)
4	Bound to organic and sulphides	0.02 M HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂ (pH 2), 3.2 M NH ₄ OAc in 20% HNO ₃	
5	Residual	Aqua regia	KME (2013)

2.3.2. 시료의 분석

토양용액(soil solution)을 대상으로 채취 직후 바로 휴대용 현장수질측정기(Orion Star A221/A223, Thermo SCIENTIFIC Inc.)을 이용하여 pH와 산화환원전위(oxidation/reduction potential, ORP), 전기전도도(electrical conductivity, EC)를 측정하였고, 잔여 시료는 중금속 및 염소(Cl) 분석을 위해 산처리 유무로 구분한 후 실험실로 이송하였다. 실험실 이송 후 국내 수질오염공정시험기준(KME, 2016)에 따라 분석을 수행하였다. 분석대상 중금속은 대상 토양의 오염물질인 납(Pb)이며, 이외 환원성 중금속인 철(Fe)과 망간(Mn)을 추가하였다.

벼의 수확시점에 채취한 근권 및 뿌리 주변부위 토양의 검토항목은 앞선 선행연구(Koh et al., 2017)와 마찬가지로 납의 토양 내 분획특성(존재형태)과 토양의 이화학적 상태이다. 납의 토양 내 분획특성은 연속추출방식으로 검토하였다. 본 실험에서는 5단계 연속추출법을 사용하였는데, Tessier et al.(1979)의 추출방식을 보완한 Li et al.(1995)의 분석절차를 준용하였다. 다만, 마지막 5단계 형태인 잔류형(residual) 형태는 국내 토양오염공정시험기준(KME, 2013)에서 제시하는 왕수추출방식으로 분석하였다(Table 2). 본 연속추출에서는 분석결과의 적정성을 확인하기 위해 회수율 검증을 실시하였다. 이는 동일 시료에 대해 왕수추출방식의 전함량 분석을 실시한 후 연속추출결과 나타난 개별 단계의 총합과 비교하는 것이다(Koh et al., 2015a). 본 과정을 통해 연속추출과정에서 나타날 수 있는 오차 즉, 시료의 손실 또는 분석항목의 재흡착으로 발생하는 추출과정의 오차를 확인할 수 있다(Li et al., 1995; Wenzel et al., 2001). 이외 pH 등 이화학과 관련된 개별 항목의 분석은 토양화학분석법(NAAS, 2010)을 준용하였다.

채취한 농작물(벼)의 분석항목은 납(Pb)이며, 식품공전(MFDS, 2016)에 따라 전처리를 수행하였다.

전처리가 완료된 토양용액과 식물체 각 부위별 중금속의 정량분석은 일차적으로 ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다. 본 분석결과가 정량한계 미만의 불검출 수준으로 도출되는 경우 정량한계가 상대적으로

로 낮은 ICP-MS(model iCAP Q, Thermo SCIENTIFIC)를 추가적으로 이용하여 그 농도를 정량하였다. 이외 토양 이화학 항목인 유효인산과 유효규산은 UV-VIS(model Lamda 25, Perkin-Elmer Inc.)를, 토양용액 중 염소는 IC(ICS-1100, Thermo SCIENTIFIC)를 이용하였다.

2.3.3. 생물학적 흡수계수 산출

세척유무에 따른 납(Pb)의 토양으로부터 벼로의 전이 차이를 확인하기 위해 생물학적 흡수계수(biological absorption coefficient, BAC)를 검토하였다. 생물학적 흡수계수는 토양 내 무기원소의 식물체 전이수준을 나타내는 값 즉, 무기원소의 상대적 흡수비를 의미하며(Brooks, 1983; Park et al., 2009), 생물농축계수(bioconcentration factor, BCF) 또는 전이계수(transfer factor, TF)로도 표현한다(Kim et al., 2012; Lee et al., 2012).

본 수치는 각 포트에서 채취한 벼의 부위(뿌리, 줄기, 잎, 쌀알) 별 납의 함량에 대한 토양 내 함량의 비율로 산출하였으며, 그 산출식은 아래와 같다.

$$BAC = \frac{\text{식물체 내 부위별 납(Pb) 함량(mg/kg)} / \text{토양 내 납(Pb) 함량(mg/kg)}}{\text{식물체 내 부위별 납(Pb) 함량(mg/kg)}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양용액 모니터링

3.1.1. pH, EC 및 ORP 변화

Fig. 2는 모니터링 기간 동안 측정된 토양용액(soil solution)의 pH와 전기전도도(electrical conductivity, EC), 산화환원전위(oxidation/reduction potential, ORP)의 변화를 그림으로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 0.1 M FeCl₃ 토양세척 유무에 따른 토양용액 내 각 항목의 차이를 비교적 쉽게 확인할 수 있다.

토양용액의 pH는 세척토양(washed)에서 원토양(control) 조건에 비해 지속적으로 높게 나타났다. 원토양은 초기 pH 5에서 모니터링 중후반 pH 6 전후로 증가하였다. 이러한 산성토양의 pH 증가는 미생물 호흡의 영향으로 발

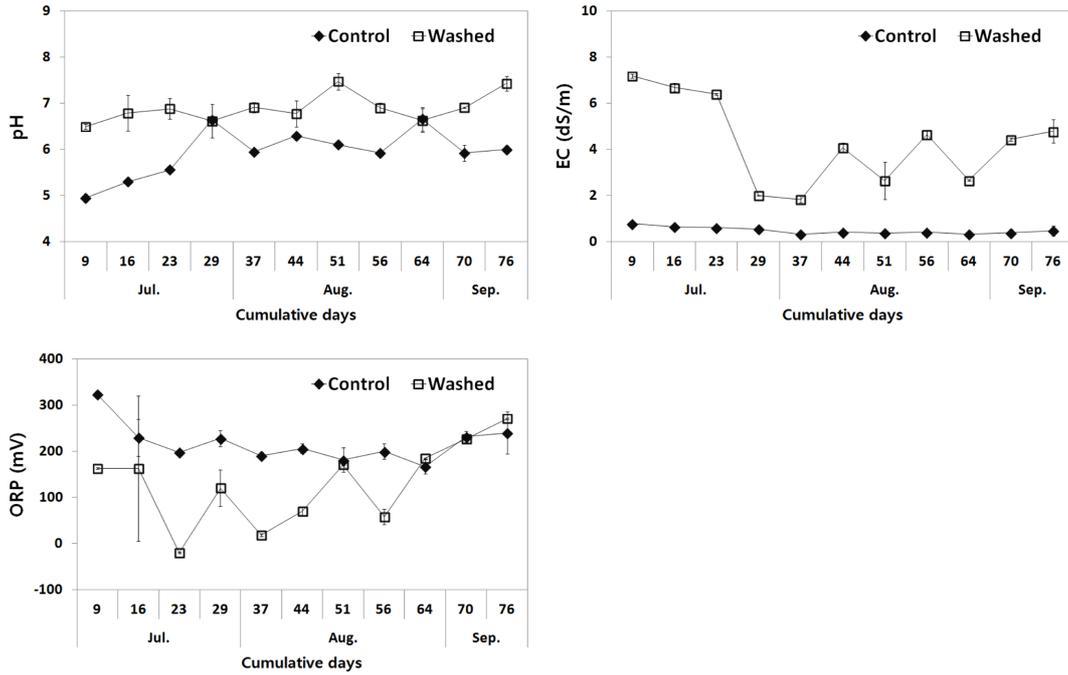


Fig. 2. The variation of pH, EC and ORP in soil solution.

생된 중탄산이온(HCO₃⁻)이 환원성 양이온 중금속(Fe²⁺, Mn²⁺)과 우선적으로 반응하기에 칼슘(Ca)과 같은 교환성 이온이 소모되지 않아 나타나는 현상으로 알려져 있다 (Meharg and Zhao, 2012; Kirk et al., 2014). 이에 비해 세척토양에서는 모니터링 전 기간 동안 pH 6.5~7.5의 상대적으로 높은 범위를 보인다. 이는 세척토양의 pH 고정에 사용된 소석회(Ca(OH)₂)에 의한 영향으로 볼 수 있다.

전기전도도 역시 pH와 마찬가지로 세척토양에서 원토양에 비해 지속적으로 높은 수준을 나타내었다. 모니터링 기간 동안 원토양에서 0.5 dS/m 전후의 일정한 수치를 나타낸 반면에 세척토양에서는 1.8 dS/m~7.2 dS/m의 범위로 최대 14배 높은 수준을 보였다. 세척토양에서 나타난 높은 전기전도도 수치는 토양 pH 고정을 위해 사용된 소석회와 토양공극 내 잔류한 세척제(FeCl₃)의 영향을 받았을 개연성이 높다. 일반적으로 토양 pH < 8.5 상태에서 전기전도도가 4 dS/m 이상이 되면 염류토양으로 판단하며, 식물체의 성장에 악영향을 줄 가능성이 있는 것으로 본다 (Brady and Weil, 2014). 이를 본 모니터링 결과와 비교하면 세척토양은 일부 염류의 영향을 받은 토양이라고 볼 수 있다. 그러나 그림으로 나타내진 않았지만, 벼의 성장에 있어서 염류로 인한 병해는 확인되지 않았다. 따라서 해당 수준의 전기전도도가 벼 생육에 미치는 수준은 미미한 것으로 판단된다.

산화환원전위는 pH, 전기전도도와 달리 세척조건의 토양에서 낮게 나타났다. 8월말 시점까지 원토양에서 대체적으로 200 mV 전후의 수준으로 보인 반면에 세척토양에서는 -20 mV~180 mV의 범위를 나타내었다. 세척토양에서 나타난 낮은 산화환원전위 수치에 대한 원인은 명확하지 않지만 pH 고정에 사용된 소석회가 일부 영향을 미쳤던 것으로 판단된다. 앞서 언급한 바와 같이 FeCl₃ 세척으로 인한 세척토의 빠른 pH 상승효과를 위해 입상이 아닌 미분상의 알칼리 물질(소석회)을 사용하였다. 이러한 미분상의 물질이 토양 공극내에 위치함으로 공기의 투과와 배수조건이 상대적으로 불량해졌을 것이다. 즉, 세척토양에 투여된 미분상의 소석회가 토양 내 공극을 막아 혐기조건이 형성되었고, 이는 곧 원토양에 비해 상대적으로 낮은 산화환원전위 수치로 나타난 것이다. 동일한 물질은 아니지만 석회석과 제강슬래그를 이용하여 담수된 논토양 내 비소 및 중금속의 안정화 효과를 검토한 Yun et al.(2011)의 연구에서도 안정화제로 인한 배수불량으로 산화환원전위가 감소함을 확인한 바 있다. 따라서 향후 원 위치 세척토양에 대한 pH 고정작업 시 미분의 소석회보다는 입자상의 알칼리 물질을 이용하면 소석회 대비 상대적으로 높은 산화환원전위의 유지가 가능할 것으로 판단된다.

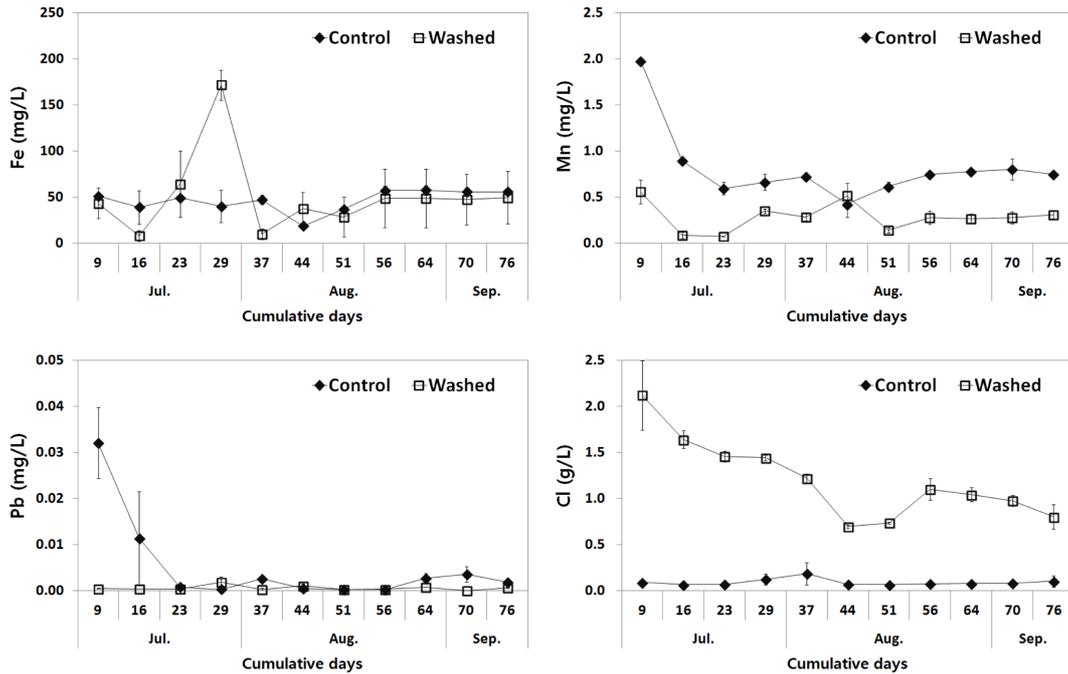


Fig. 3. The variation of inorganic elements concentration in soil solution.

3.1.2. 무기원소 농도변화

Fig. 3은 토양용액(soil solution) 내 환원성 중금속인 철(Fe)과 망간(Mn), 토양 오염물질인 납(Pb), 세척 잔류물질인 염소(Cl)의 농도변화를 나타낸 것이다. 염소 그래프의 Y축 단위는 g/L이다.

철과 망간은 담수환경에서 환원되어 토양용액 내 용출 정도가 증가하는 중금속으로 환원이 일어나는 산화환원전위 수준은 각각 120 mV 전후 및 200 mV 전후이다 (Pierzynski et al., 1994). 즉, 토양이 담수되면 망간의 환원($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$)이 먼저 일어나고, 이후 산화환원전위가 감소함에 따라 철의 환원($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$)이 발생한다. 따라서 앞선 Fig. 2의 산화환원전위 변화경향을 보면 0.1 M FeCl₃ 세척토양(washed)에서는 원토양(control) 대비 낮은 산화환원전위 수치를 보이므로 본 조건에서 높은 수준의 철·망간 농도를 예상할 수 있다. 그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 세척토양의 철과 망간은 오히려 원토양 대비 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 결과의 원인은 크게 두 가지로 생각할 수 있다. FeCl₃ 산세적으로 인한 철과 망간의 탈리효과와 소석회(Ca(OH)₂) 투입에 따른 안정화 효과 등이다.

FeCl₃는 최종적으로 3개의 수소이온을 배출($Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$)하므로 산성 세척효과가 다른 일양성자산(monoprotic acid)에 비해 높다(Guo et al.,

2016; Makino et al., 2008). 이에 대상 토양의 세척과정 중 오염물질인 납 이외에 철과 망간까지 탈리되어 농도가 감소했다고 추정할 수 있다. 그러나 세척토양에서 나타난 높은 염소농도를 주목할 필요가 있다. 해당 원소는 FeCl₃로부터 유래되어 토양공극 내 잔류하고 있는 것으로 원토양 대비 상당히 높은 농도로 존재하고 있다. 앞선 전기전도도(electrical conductivity, EC) 검토에서도 잔류된 세척제의 영향을 언급한 바 있다. 따라서 고농도로 존재하는 염소를 통해 세척제로부터 유래된 잔류 철 역시 토양 내 일정 농도로 존재함을 추정할 수 있다. 즉, 세척조건 토양용액 내 철의 낮은 용출원인이 산세적으로 인해 토양 내 철 농도가 낮아졌기 때문이라는 추정은 타당하지 않다. 따라서 세척제(FeCl₃)로 인해 일정량 이상의 철이 토양 내 잔류되었음에도 토양용액 내 낮은 용출농도를 보인 것은 pH 고정을 위해 세척토양에 투입된 소석회와의 반응을 통해 알칼리 침전($Fe(OH)_3$)되었기 때문으로 판단된다. 망간의 경우에도 세척조건의 산화환원전위가 원토양보다 낮았음을 고려하면 낮은 용출농도 역시 알칼리 침전의 영향을 받았던 것으로 보인다. 아울러 이러한 결과는 철과 망간의 용출특성이 산화환원전위의 변화보다는 pH 변화에 우선한다는 기존의 연구결과(Koh et al., 2015a; Koh et al., 2015b; Yun et al., 2011)와 동일한 것이다.

대상 토양의 오염물질인 납은 모니터링 초중반 이후 두

조건 모두 유사한 경향으로 감소하였다. 다만, 모니터링 초기 원토양 조건에서는 0.03 mg/L 전후의 농도로부터 감소하는 경향을, 세척조건에서는 초기부터 0.001 mg/L 전후의 저농도 수준을 보였다. 원토양에서 나타난 용출농도 감소경향은 토양환경 내 담수로 인한 pH 증가 및 이로 인한 이동성 저하 또는 PbS 등의 황화물 침전의 과정을 거친 것으로 볼 수 있다(Gwon et al., 1998). 이에 비해 세척토양에서는 초기 안정화 효과로 인해 용출저감 양상이 바로 나타난 것으로 판단된다. 이는 곧 세척토양에서 성장한 벼의 납 함량이 원토양에 비해 낮을 수 있음을 나타낸 것으로 볼 수 있다.

3.2. 포트 잔류토양 분석

3.2.1. 납(Pb)의 분획특성

벼 수확시점에서 채취한 포트별 토양의 납(Pb) 분획특성을 Fig. 4에 나타내었다. 분석결과와 적정성 확인을 위한 회수율(각 단계별 농도의 총합 ÷ 왕수추출 농도) 검토결과 원토양(control) 95%~101%, 0.1 M FeCl₃ 세척토양(washed) 117%~122%의 범위로 분석상의 오차는 무시할 만한 수준으로 판단된다.

포트 잔류토양에 존재하는 납의 분획특성은 상대적으로 이동이 용이한 형태인 1단계 교환가능형(exchangeable)과 2단계 탄산염 결합형(carbonates)의 감소와 4단계 유기물 및 황화물(organic and sulphides) 결합형의 감소가 확인된다. 즉, 0.1 M FeCl₃의 세척과 소석회(Ca(OH)₂)를 이용한 토양 pH 개량과정은 납의 철(Fe)·망간(Mn) 산화물이나 잔류형(residual) 형태변화에 큰 영향을 미치지 않았음을 확인할 수 있다. 세척을 한 경우 각 단계의 변화는 교환가능형 13 mg/kg 전후에서 2 mg/kg 전후, 탄산염결합형 42 mg/kg 전후에서 14 mg/kg 전후, 유기물 및 황화물 결합형 2 mg/kg 전후에서 1 mg/kg 전후로 감소하였다.

본 연구의 세척제 농도(0.1 M)보다 다소 높은 0.3 M FeCl₃로 세척한 후 세척토양의 특성변화를 확인한 선행연구(Koh et al., 2017)에서는 납의 전함량은 감소했지만, 교환가능형이 증가한 것을 확인한 바 있다. 선행연구에서 확인한 교환가능형 농도의 증가는 납이 산세척 효과로 인한 화학적 풍화의 영향으로 토양입자 표면에 탈리되지 못하고 결합력만이 약해졌던 것을 그 원인으로 판단하였다. 아울러 산세척 토양에 대한 pH 개량작업 시 본 형태의 비율 또한 감소가 가능할 것으로 판단하였다(Makino et al., 2008). 이에 본 연구결과 나타난 교환가능형의 감소효과는 pH 고정을 위해 투여한 알칼리 물질의 영향으로 납의 이동성이 감소한 것으로 볼 수 있다. 납의 이동성 감소는 앞선 토양용액(soil solution) 분석결과 나타난 세척토양에서의 낮은 용출농도에서도 확인이 가능하다. 또한 이러한 결과를 통해 벼로의 토양오염물질 전이가 감소할 것임을 예상할 수 있다.

중금속으로 오염된 토양에 석회 등의 알칼리 물질을 안정화제로 사용한 경우 탄산염 결합형 형태의 농도 증가가 확인된다는 다수의 연구가 있었다(Lee et al., 2014; Lim et al., 2013; Koh et al., 2015a; Koh et al., 2015b). 이를 감안하면 소석회를 이용하여 토양 pH 고정을 실시한 본 연구에서도 탄산염 농도의 증가가 예상되었다. 그러나 세척으로 인한 감소효과가 더 큰 것으로 나타나 실질적인 증가효과는 확인되지 않았다.

3.2.2. 이화학 특성

Table 3은 벼 수확시점에서 채취한 세척조건별 토양의 이화학 항목 분석결과를 나타낸 것이다. 세척토양(washed)은 검토대상 8개 항목 중 전질소(T-N)와 유효인산(Av.-P₂O₅), 교환성 마그네슘(Ex.-Mg)를 제외한 나머지 5개 항목에서 그 농도가 증가하는 것으로 나타났다.

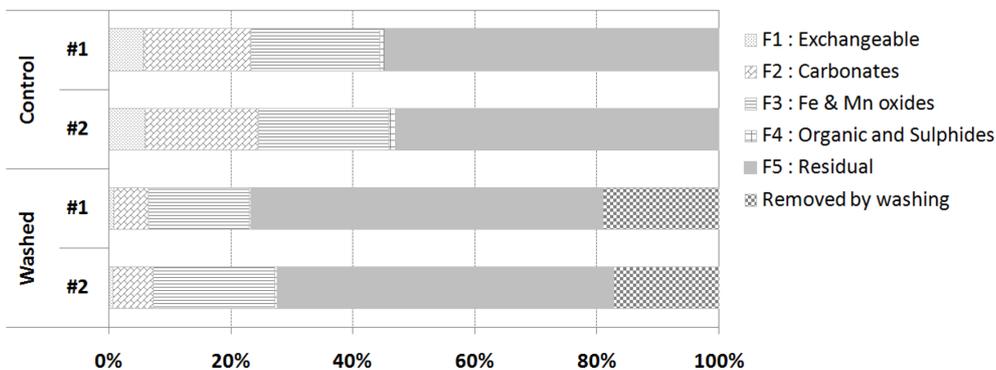


Fig. 4. Fractionation of Pb in the studied soil at postharvest of rice plant.

Table 3. Chemical properties of studied soil at postharvest of rice plant.

	pH	T-N (%)	Av.-P ₂ O ₅ (mg/kg)	Av.-SiO ₂ (mg/kg)	CEC (%)	Exchangeable cation (cmol _e /kg)		
						Ca	Mg	K
Acceptable range ⁽¹⁾	6.0-6.5	-	80-120	130-180	-	5.0-6.0	1.5-2.5	0.25-0.30
Control	4.76 ± 0.10	0.23 ± 0.01	160.09 ± 4.19	106.96 ± 13.29	10.74 ± 0.32	1.76 ± 0.03	0.44 ± 0.01	0.29 ± 0.05
Washed	8.07 ± 0.05	0.20 ± 0.01	87.06 ± 0.49	409.40 ± 16.40	30.97 ± 0.78	28.60 ± 0.49	1.79 ± 0.16	0.40 ± 0.12

(1) Yang et al.(2008)

pH는 원토양(control)에서 4.46, 세척토양에서 8의 수준을 나타내었다. 당초 소석회(Ca(OH)₂)를 이용한 석회소요량 실험에서 pH 6.5를 토양산도 고정목표로 설정하였으나, 실제로는 이보다 상당히 높게 측정되었다. 이는 실제 필요량 보다 많은 소석회가 투여됐음을 의미하는 것이다. 석회소요량 실험에서는 대상 토양이 논인 경우 보정계수로써 1.5배를 더 투여하도록 하고 있다(NAAS, 2010). 본 연구에서도 보정계수를 고려한 소석회를 투여했는데 실제 현상이 아닌 소규모 포트실험으로 진행된 결과 대상 토양의 pH가 목표 pH보다 높게 나타난 것으로 판단된다. 알칼리 물질의 증가는 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)과 교환성 양이온의 증가로 귀결된다(Yun et al., 2010). 본 연구에서도 동일한 결과를 나타내었는데, CEC 기준으로 3배 가까이 증가하였다. 전질소의 경우 원토양 0.23%, 세척토양에서 0.20% 다소 감소한 결과를 보였으나 그 감소폭은 큰 차이가 없었다.

유효인산과 유효규산(Av.-SiO₂)은 세척유무에 따른 결과가 두 항목 모두 다르게 나타났다. 원토양 대비 세척토양의 농도는 유효인산에서 감소, 유효규산에서 증가하였다. 일반적으로 토양을 대상으로 산세척을 적용한 경우 본 항목에 대한 두 가지 추론이 가능하다. 첫째는 산세척으로 인한 탈리를 증가로 관련 항목의 농도 자체가 감소하는 것이다. 둘째는 산세척으로 인한 화학적 풍화의 영향으로 관련 항목의 유효도가 증가하는 경우이다. 따라서 유효인산과 유효규산은 모두 증가하거나 감소하는 한 개의 추론으로 귀결될 것으로 예상하였으나, 실제로는 증가와 감소가 동시에 나타났다. 이의 원인을 검토한 결과 세척에 따른 유효인산의 감소와 유효규산의 증가는 원토양 내 존재하는 농도수준에 의해 좌우되는 것으로 사료된다. 원토양의 유효인산과 유효규산은 Yang et al.(2008)이 제시한 농경지(논) 토양 적정수준 대비 과량이거나 이에 못 미치는 수준으로 존재한다. 농경지 적정수준의 범주를 빌리기는 했지만, 일반적인 토양으로서도 유효인산과 유효규산의 함량은 다소 높거나 낮다고 볼 수 있을 것이다. 따라서 산세척 결과 대상 토양 내 과량으로 존재하는 항목(유효인

산)은 탈리되어 농도가 낮아지고, 소량으로 존재하는 항목(유효규산)의 경우 화학적 풍화의 영향으로 유효도가 증가한 것으로 판단된다.

3.3. 농작물(벼) 분석

3.3.1. 벼의 지상부 생성량 및 부위별 납(Pb) 함량

Fig. 5는 포트에서 재배한 벼의 납(Pb) 함량을 뿌리, 줄기, 잎, 쌀알(현미)의 부위별로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각 부위별 납 함량은 세척토양에서 재배한 벼에서 모두 낮게 나타났다. 벼의 수확시점에 측정된 지상부(줄기+잎+쌀알) 무게는 큰 차이를 나타내지 않았다. 원토양(control)의 벼에서 295 ± 15 g, 세척토양(washed)의 벼에서 400 g으로 오히려 세척토양에서 다소 높게 측정되었다. 이러한 결과는 농토양을 FeCl₃로 세척한 이후 pH 고정작업과 복합화학비료 시비처방 등의 후속조치가 수행된다면 산세척으로 인한 농작물 성장저하는 무시할만한 수준임을 나타낸 것이다.

토양 내 오염물질은 뿌리를 통해 식물체로 유입된 후 줄기나 열매로 전이된다. Salt et al.(1995)는 식물체 내 중금속의 축적경로를 뿌리흡수(root uptake), 체내 이행(translocation), 중금속 저항(heavy metal resistance)의 3가지 범주로 정리한 바 있다. 이에 따르면 체내 이행과 중금속 저항 등은 뿌리 흡수 후 지상부 이행과정에서 나타나는 식물체 고유의 특성이라 할 수 있다. 따라서 뿌리에서의 오염물질 농도는 토양 내 오염물질 저감과 관련해 가장 중요하다고 할 수 있는데, 이는 토양의 특성을 가장 먼저 반영하는 식물체의 부위가 뿌리이기 때문이다. 연구 결과에서 나타난 뿌리에서의 납의 평균농도는 원토양 조건 289 mg/kg, 세척조건에서 147 mg/kg으로 50% 가까이 감소하는 것으로 나타났다. 세척조건에서 나타난 식물체 전이농도 감소효과는 앞선 토양용액(soil solution)에서 나타난 납의 낮은 용출농도나 토양 내 교환가능형(exchangeable) 형태의 농도감소로부터 예상한 바 있다.

지상부의 경우 뿌리와 마찬가지로 식물체 내 급격한 농도감소가 확인된다. 줄기와 잎은세척조건에서 평균 95%

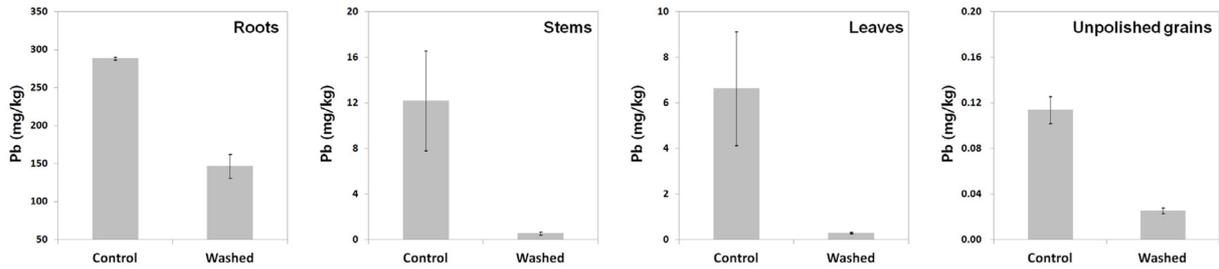


Fig. 5. The content of Pb in each part of the rice plant (vertical bar means data range).

Table 4. Biological absorption coefficients (BAC) of Pb from soil to the rice plant (Mean ± SD)

	Roots	Stems	Leaves	Unpolished grains
Control	1.229 ± 0.037	0.052 ± 0.020	0.029 ± 0.011	0.0005 ± 0.0000
Washed	0.931 ± 0.127	0.004 ± 0.001	0.002 ± 0.000	0.0002 ± 0.0000

가까운 농도감소가 확인되었다. 아울러 실질적인 가식부 위인 쌀알의 경우 현미를 기준으로 78% 전후의 농도가 감소하였다. 이러한 결과를 종합하면 FeCl₃를 이용하여 논 토양을 세척하는 경우 일정 수준의 오염농도에서는 국내 환경기준을 만족하는 세척효과를 달성할 수 있으며, 이를 통해 토양오염물질의 농작물(벼) 전이까지 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.3.2. 벼의 부위별 납 전이수준

Table 4는 납(Pb) 오염토양의 세척 유무에 따른 벼의 각 부위별 오염물질 생물학적 흡수계수(biological absorption coefficient, BAC)를 나타낸 것이다. 표에 나타난 바와 같이 세척토양에서 성장한 벼에서 납의 전이수준이 낮게 나타났다.

토양 내 오염물질인 납이 식물체로 유입되는 경로의 시작점이라 할 수 있는 뿌리에서의 흡수계수는 원토양(control) 1.23, 세척토양(washed) 0.93으로 나타났다. 특히, 세척토양의 벼 뿌리에서 나타난 수치는 원토양의 뿌리 대비 24% 감소된 형태로 나타난다. 이러한 결과는 세척과정을 거치면서 납의 토양 내 전함량이 30% 감소한 것에 영향을 받은 것이라 할 수 있다. 아울러 세척 이후 산성토양의 pH 고정을 위한 소석회(Ca(OH)₂) 투여로 납(Pb)의 이동성이 낮아졌던 것도 근본적인 원인으로 볼 수 있다. 앞선 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 벼 수확시점에서 채취한 토양 내 이동성을 가지는 교환가능형(exchangeable) 형태의 납은 원토양에서 6%, 세척토양에서 2% 수준이다. 즉, 세척으로 인한 토양 내 납의 농도감소 효과와 더불어 식물체 전이비율 감소 효과가 세척토양의 pH 고정을 통해 나타난 것이다.

줄기나 잎, 가식부인 쌀알 등 지상부로 이동할수록 세척토양에서의 흡수계수는 더욱 감소한 형태로 나타났다. 이는 뿌리 이후 지상부 이행에 세척토양 내 소석회(Ca(OH)₂)가 영향을 미친 것으로 판단된다. 소석회 투여로 인한 토양 pH의 증가는 토양용액(soil solution) 내 상대적으로 높은 이동성을 가지는 자유전자 형태의 납(Pb²⁺) 비율을 감소시켰을 것이다(Jung et al., 2013). 즉, 식물체 내 뿌리로부터 지상부로의 이행이 원토양에 비해 활발하지 않았던 것으로 볼 수 있다. 따라서 최종적으로 가식부인 쌀알의 흡수계수는 세척토양에서 원토양 대비 60% 감소된 수치를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 납(Pb)으로 오염된 농경지 토양을 대상으로 하는 원위치 세척 중 FeCl₃ 세척제의 적용성 검토와 세척 유무에 따른 토양의 특성변화를 검토한 선행연구의 후속 과정으로 수행하였다. 본 연구에서는 0.1 M FeCl₃ 세척토양에 대해 소석회(Ca(OH)₂)를 이용하여 토양산도를 개량한 후 실제 벼를 재배하면서 토양용액(soil solution) 모니터링, 벼 수확시점 토양 내 납 존재형태와 이화학특성변화를 검토하고 최종적으로는 벼의 오염물질 전이감소효과를 확인하고자 하였다.

토양용액 모니터링 결과 pH와 전기전도도(electrical conductivity, EC) 등은 토양공극 내 잔류 세척제의 영향과 pH 고정시 투여된 소석회(Ca(OH)₂)의 영향으로 세척 조건(washed)의 토양에서 원토양(control) 대비 높은 수치를 나타내었다. 세척토양의 전기전도도는 염류토양 기준(4 dS/m)에 근접하는 결과를 보였으나 실제 벼의 성장에

는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 산화환원전위 (oxidation/reduction potential, ORP)는 미분상으로 투여된 소식회의 영향으로 세척토양에서 -20 mV~180 mV의 범위로 원토양(200 mV 전후) 대비 낮은 수준을 보였다. 그러나 환원성 중금속인 철(Fe)·망간(Mn)의 용출농도는 pH 고정효과로 인해 원토양보다 낮은 것으로 나타났다. 이러한 pH 고정효과는 오염물질의 용출에도 영향을 미쳤는데, 담수조건의 원토양에서 납의 용출농도가 모니터링 초반 서서히 감소하는 경향을 보였다면, 세척조건의 토양에서는 원토양 대비 지속적인 저농도로 일관성 있는 용출율을 보였다.

벼의 수확시점에 채취한 토양 내 납의 존재형태는 세척 토양에서 교환가능형(exchangeable)과 탄산염 결합형(carbonates), 유기물 및 황화물(organic and sulphides) 결합형태가 감소하였다. 앞선 선행연구에서는 화학적 풍화의 영향으로 세척직후 교환가능형 형태의 납이 증가하였는데, 본 연구에서는 pH 고정을 목적으로 투여한 알칼리 물질의 영향으로 교환가능형이 67% 감소하였다. 세척토양에서 나타난 이동성이 높은 교환가능형 형태의 감소는 토양으로부터 벼로의 전이 역시 감소할 수 있음을 나타낸 것이다.

토양 이화학 분석결과 유효인산(Av.-P₂O₅)과 유효규산(Av.-SiO₂)은 세척토양에서 원토양 대비 각각 감소와 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 원토양 내 존재하는 함량수준에 좌우되는 것으로 사료된다. 즉, 토양 내 과부하된 경우 산세척으로 인한 감소, 적정수준 미만으로 존재하는 경우 화학적 풍화의 영향으로 인한 유효도 증가가 그 원인일 수 있다.

벼의 수확 시 측정된 지상부 무게는 세척유무에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 아울러 세척된 토양에서 재배한 벼의 납 함량은 원토양 대비 뿌리에서 50%, 쌀알(현미)에서 78% 전후수준으로 감소하는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 종합하면 FeCl₃는 논토양의 원위치 세척을 위한 세척제로서의 적용성을 충분히 확보한 것으로 판단된다. FeCl₃를 이용하여 원위치 세척을 실시한 경우 세척 후 세척토양의 pH 고정작업과 벼 재배를 위한 적정수준의 시비처방이 병행된다면 토양 내 오염물질의 전함량 감소와 함께 오염물질의 농작물 전이감소, 작물 생산성 확보가 가능할 것이다.

References

Brady, N.C. and Weil, R.R., 2014, Elements of the Nature and

Properties of Soils, Pearson Education Limited.

Guo, X., Wei, Z., Wu, Q., Li, C., Qjan, T., and Zheng, W., 2016, Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: Field experiments, *Chemosphere*, **147**, 412-419.

Brooks, R.R., 1983, Biological Methods of Prospecting for Minerals, John Wiley & Sons, New York, USA.

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, Hyangmuna.

Jung, K.B., Park, H.K., Yoo, K.K., Park, J.H., and Choi, U.K., 2013, The effect of pH on citric acid leaching of soil contaminated with heavy metals, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **22**(5), 13-19.

Kim, J.Y., Lee, J.H., Kunhikrishnan, A., Kang, D.W., Kim, M.J., Yoo, J.H., Kim, D.H., Lee, Y.J., and Kim, W.I., 2012, Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products, *Korean J Environ Agric*, **31**(4), 300-307.

Kirk, G., Greenway, H., Atwell, B.J., Ismail, A.M., and Colmer, T.D., 2014, Adaptation of rice to flooded soils, In: U. Lttge, W. Beyschlag, and J. Cushman(ed.), *Progress in Botany 75*, Springer, Berlin, Heidelberg, p.225

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

KME (Korea Ministry of Environment), 2016, Korea Standard Methods for Water Analysis.

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.H., Kim, J.H., 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., Kim, G.S., Chang, Y.Y., Yang, J.L., Moon, D.H., Choi, Y.L., Ko, M.S., and Ji, W.H., 2017, Characteristics of agricultural paddy soil contaminated by lead after bench-scale in-situ washing with FeCl₃, *J. Soil Groundw. Environ.*, **22**(1), 18-26.

Lee, J.H., Kim, J.Y., Go, W.R., Jeong, E.J., Kunhikrishnan, A., Jung, G.B., Kim, D.H., and Kim, W.I., 2012, Current research trends for heavy metals of agricultural soils and crop uptake in Korea, *Korean J Environ Agric*, **31**(1), 75-95.

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.

- 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, 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.
- 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.
- Makino, T., 2014, Heavy metal contamination in Japan, *Proceedings of International Forum on Soil and Groundwater*, KME (Korea Ministry of Environment), Seoul, Korea, p.31-49.
- Makino, T., Kamiya, T., Takano, H., Itou, T., Sekiya, N., Sasaki, K., Maejima, Y., and Sugahara, K., 2007, Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride: verification of on-site washing, *Environ. Pollut.*, **147**, 112-119.
- Makino, T., Maejima, Y., Akahane, I., Kamiya, T., Takano, H., Fujitomi, S., Ibaraki, T., Kunhikrishnan, A., and Bolan, N., 2016, A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field, with simple on-site wastewater treatment, *Geoderma*, **270**, 3-9.
- Makino, T., Takano, H., Kamiya, T., Itou, T., Sekiya, N., Inahara, M., and Sakurai, Y., 2008, Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification, *Chemosphere*, **70**, 1035-1043.
- Meharg, A.A. and Zhao, F.J., 2012, *Arsenic & Rice*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York.
- MFDS (Korea Ministry of Food and Drug Safety), 2016, Korean Food Standards Codex.
- Moon, D.H., Chang, Y.Y., Lee, M.H., Cheong, K.H., Ji, W.H., Koh, I.H., Choi, Y.L., and Park, J.H., 2016, Soil washing of heavy metal contaminated paddy soil using a FeCl₃ solution, *Proceedings of International Research Symposium on Engineering and Technology*, Singapore, p.152-153.
- NAAS (National Academy of Agricultural Science), 2010, *Methods of soil chemical analysis*.
- Park, S.W., Yang, J.S., Ryu, S.W., Kim, D.Y., Shin, J.D., Kim, W.I., Choi, J.H., Kim, S.L., and Saint, A.F., 2009, Utake and translocation of heavy metals to rice plant on paddy soils in "Top-Rice" cultivation area, *Korean J Environ Agric.*, **28**(2), 131-138.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 1994, *Soils and Environmental Quality*, CRC Press, Inc., Boca Raton.
- Salt, D.E., Blaylock, M., Kumar, N.P.B.A., Dushenkov, V., Dnsley, B.D., Chet, I., and Raskin, I., 1995, Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants, *J. Biotechnol.*, **13**, 468-474.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Blsson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- 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.
- 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. of the Korean Geotechnical Society*, **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 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.
- Yang, J.E., Jung, J.B., Kim, J.E., and Lee, G.S., 2008, *Ag-Environmental Science*, CIR.