Exploration of Heavy Metal(loid)s Immobilizing Agents Available for Agricultural Lands and Their Combination Effects

Hyunuk Kim[†], Mina Lee[†], Hyuck Soo Kim¹, and Kwon-Rae Kim^{*}

Department of Agronomy and Medicinal Plant Resources, Gyeongsang National University of Science and Technology, Jinju 52725, Korea

¹Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

*Corresponding author: kimkr419@gntech.ac.kr

[†]These authors have equally contributed as primary authors.

ABSTRACT

Received: August 13, 2019

Revised: August 27, 2019

Accepted: August 29, 2019

Heavy metal(loid)s contamination in Korean agricultural lands is mostly caused by tailing wastes, debris, and leachate from abandoned mines. For safe agricultural production, immobilizing agents have been actively studied to reduce phytoavailability of heavy metal(loid)s. However, more various immobilizing materials need to be explored to achieve a practical application of this technique. This study aims to examine and compare the effects of known and unknown immobilizing agents on decrease plant-available heavy metal(loid)s. Lime, gypsum, guano, and bone meal were applied in metal contaminated soils in isolation or in combination. After the treatment, changes in soil pH and dissolved organic carbon were analyzed. Lettuce was grown for 7 weeks in each soil, and heavy metal(loid)s concentration in lettuce was determined. The mixed immobilizing agents reduced phytoavailability of heavy metal(loid)s more effectively than the isolate treatments. A mixture of lime, gypsum, and guano was the most effective combination, followed by a mixture of lime, gypsum, and bone meal. Future study on a practical application of the immobilizing agents is required to increase both safety and productivity of agricultural crops.

Keywords: Bone meal, Guano, Gypsum, Heavy metal(loid)s, Immobilizing agents, Lime, Phytoavailability

Cumulated heavy metal(loid) immobilizing rates of gypsum, lime, guano, and bone meal, treated either alone or in selected combinations

Introduction

중(준)금속으로 오염된 토양을 복원하는 방법의 하나로 안정화제를 이용하여 중(준)금속의 식물유효도를 저감하는 연구가 활발히 진행되고 있다 (Kumpiene et al., 2008; Bolan et al., 2014; Lwin et al., 2018). 중(준)금속으로 오염된 농경지를 복원할 때 오염물질의 총 농도를 감소시키기 위해 토양세척과 같은 방법을 사용하면 토양의 생산적 기능이 저해될 수 있다 (Efroymson et al., 2004; Gao et al., 2016). 또한, 토양 내 중(준)금속의 총 함량보다 생물유효태 함량이 생물 독성 및 환경 영향에 더 크게 관여한다 (Kim et al., 2012; Kim et al., 2015a). 최근 중국에서는 농경지 토양의 중(준)금속 관리 기준을 토양 pH에 따라 세분화하여 고시하였다 (Ministry of Ecology, 2018). 이것은 농경지 토양에서 식물의 중(준)금속 흡수율을 고려한 생물유효태 개념의 중요성을 받아들인 결과라고 할 수 있다. 그러므로 우리나라도 중(준)금속의 식물유효도를 저감하여 안전한 농산물을 생산하는 방안을 적극적으로 모색해야 한다.

지금까지 연구된 토양 중 중(준)금속의 식물유효태 농도를 저감하기 위한 안정화제에는 pH 조절제, 유기/무기 흡착제, 불용성 화합물을 형성하는 물질 등이 있다. 또한, 최근에는 토양 중 용존유기탄소 (Dissolved organic carbon, DOC)를 저감하는 원리를 이용한 기술도 보고된 바 있다 (Kim et al., 2018). pH 조절제는 석회질 성분을 포함하는 물질로 토양 pH를 증가시킨다. 토양 pH가 증가하면 토양의 흡착용량이 증가하여 양이온성 중금속 (카드뮴, 납 등)의 식물유효도를 감소시킬 수 있다 (Bolan et al., 2003; Kim et al., 2015b). 그러나 토양 pH가 높아지면 음이온성 준금속인 비소의 유효도는 증가하는 단점이 있다 (Beiyuan et al., 2017). 유기/무기 흡착제로는 바이오차 (Kim et al., 2015b), 무기 점토광물 (Xu et al., 2017) 등이 있는데 이들은 토양수에 존재하는 중(준)금속 이온을 직접 흡착하여 식물이 이용할 수 없도록 만든다. 불용성 화합물을 형성하는 기술의 대표적인 예는 인을 함유하는 물질을 투입하여 납과 같은 중금속을 불용성 인산염 형태로 침전시키는 것이다 (Cao et al., 2003). DOC를 저감하여 중(준)금속의 식물유효도를 떨어뜨리는 기술에는 석고가 활용된 것으로 보고되었다 (Kim et al., 2018).

위와 같이 안정화제 연구에 다양한 물질들이 이용되고 있는데, 안정화제를 농경지에서 실용적으로 사용하기 위해서는 안정화 효율 외에도 안정화제의 비용, 안정화제가 토양질에 미치는 영향 등을 함께 고려해야 한다 (Lwin et al., 2018). 일부 안정화제 (점토광물, 영가철 등)는 효과에 견줘서 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 또한, 최근에 저비용과 자원 재활용 목적으로 사용되고 있는 안정화제인 AMD 슬러지, 재강슬러지, 바이오차 등은 안전성이 확보되지 않아 농경지 활용에 제한이 있다. 이런 점들을 고려할 때 이미 보고된 안정화제 중 식물유효도 저감 효과, 안전성 확보, 토양질에 긍정적인 효과를 충족시키며 실용적으로 이용할 수 있는 물질로는 석회, 석고, 유기물 (부엽토, 퇴비) 등이 있다 (Huang et al., 2016; Kim et al., 2016a; Lwin et al., 2018). 그러나 적용 기술의 다양성과 작물을 재배할 농경지 토양의 특수성을 고려할 때 실용적으로 사용할 수 있는 안정화 재료를 더 다양하게 탐색해야 한다. 인산, 칼슘, 석회 성분을 많이 함유한 구아노와 골분이 그 대상이 될 수 있다. 구아노는 건조한 해안지대에 바닷새의 배설물이 퇴적 응고된 물질로서, 인산 함량이 10% 이상이다 (Stewart et al., 2005). 토양에 구아노를 처리하면 중(준)금속을 흡착하고 인산염을 형성하여 부수적인 안정화 효율을 기대할 수 있다. 골분은 동물의 뼈를 증재한 후 건조 분쇄하여 제조한 분말로 주성분이 인산석회이다 (Deydier et al., 2007). 중(준)금속을 안정화할 뿐만 아니라 DOC 농도를 저감하는 효과도 기대할 수 있으며, 질소, 칼륨과 같은 비료 성분도 포함하고 있어 농경지 오염 토양을 복원하기에 적합한 물질로 기대된다 (Stewart et al., 2005; Deydier et al., 2007).

중(준)금속에 의한 농경지 오염은 단일 성분으로 오염된 경우보다 다양한 조합의 중(준)금속으로 복합 오염된 경우가 많기 때문에 각 오염 중(준)금속 조합에 따라 이들을 동시에 저감하는 방안을 모색해야 한다. 이를 위해 각 단일 안

정화제를 혼합하여 양이온성 중금속과 음이온성 준금속을 동시에 저감하는 기술을 활용할 수 있다 (Kim et al., 2016a; Seo et al., 2017). 예를 들어, As, Cd, Pb으로 오염된 토양에 석회와 석고를 혼합 처리한 후 쪽파를 재배한 결과 쪽파의 As, Cd, Pb 함량이 무처리구 및 석회, 석고를 단독 처리한 토양에서 재배한 쪽파보다 낮아진 결과가 보고되기도 하였다 (Seo et al., 2017).

따라서, 본 연구는 기 보고된 석회, 석고에 의한 중(준)금속 안정화 효율과 비교하여 위에 제시한 구아노, 골분의 개별 안정화 효과를 검증하고 이 물질들로 혼합 안정화제를 구성하여 중(준)금속에 대한 동시 안정화 효율을 극대화하는 방안을 모색하고자 실시하였다.

Materials and Methods

공시토양 및 안정화제 본 연구에서는 충청남도에 위치한 폐금속광산 인근 밭 토양을 사용하였다. 토양 pH는 4.9로 산성이며 비소, 카드뮴, 납 농도가 우리나라 토양환경보전법에 명시된 우려 기준을 초과하는 중(준)금속 오염 토양이었다 (Table 1). 본 연구에 사용한 안정화제는 석회, 석고, 구아노, 골분이며 이들 물질의 화학적 특성 및 중금속 함량은 Table 2와 같다. 석회는 소석회를 사용하였고 석고는 시중에 유통 중인 중화 석고가 아닌 산성 상태의 인산 부산 석고를 공급받아 이용하였다. 구아노와 골분은 시중에서 비료로 유통되고 있는 물질을 사용하였다. 석회, 석고, 구아노, 골분 모두 칼슘의 함량이 높아 Liming effect가 있을 것으로 예상되었고 구아노와 골분은 칼슘 외에도 인의 함량이 높았다. 그리고 이 물질들의 중금속 농도는 우리나라 비료공정규격에 있는 비료 원료 규제 농도보다 낮아 농업에 활용이 가능하였다.

Table 1. Selected properties of soil used in this study.

pH	EC	OM	DOC	Clay	Exchangeable cations				As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
					Ca	K	Mg	Na							
	dS m ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	%	-----	cmol _c kg ⁻¹	-----	-----	-----	-----	-----	mg kg ⁻¹	-----	-----	-----
4.9	0.1	23.8	68	13	3.52	0.36	2.03	0.04	1,314	7.7	75.1	17.7	8.6	966	97.5

Table 2. Selected properties of the agents used in this study.

	pH	EC	DOC	Total elements				
				Ca	K	Mg	P	S
		dS m ⁻¹	mg kg ⁻¹	-----	-----	g kg ⁻¹	-----	-----
Lime	12.7	9.1	52	802	1.0	3.1	0.006	0.2
Gypsum	2.8	3.8	17	78	1.0	23.4	0.2	5.8
Guano	6.7	0.2	39	38	17.3	3.1	38.2	12.3
Bone meal	6.5	3.8	22	85	1.1	1.9	5.8	0.8

	As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Lime	3.9	0.4	6.0	3.2	1.3	0.7	4.2
Gypsum	3.6	ND	10.8	1.1	0.5	2.6	2.1
Guano	6.6	3.0	13.0	20.5	5.1	0.2	80.1
Bone meal	ND	0.04	3.1	20.5	5.1	0.2	80.1

안정화제 처리 및 재배실험 공시토양을 직경 1.5 cm 채로 거른 후, 건토 기준 2 kg을 4 L 플라스틱 박스에 넣고 석회, 석고, 구아노, 골분을 각각 토양 무게 대비 0.8%, 3%, 0.5%, 0.4% 처리하여 혼합하였다. 이후, 토양의 최대 포장 용수량의 약 70% 수준의 증류수를 넣어 토양을 습윤하게 만들었다. 석회 처리량은 사전연구에서 1% 처리가 공시토양의 pH를 8.4까지 높였기 때문에 목적으로 하는 pH 7.5 - 7.8 수준을 고려하여 0.8%로 결정하였다. 석고 처리량도 기존 연구에서 도출된 안정화 효율을 바탕으로 결정하였다 (Kim et al., 2018). 구아노와 골분 처리량은 이들 물질로 인해서 토양에 들어가는 인의 농도가 720 mg kg^{-1} 이 되는 수치로 계산하여 처리하였다. 구아노와 골분 처리량은 우리나라 농경지 인의 함량을 고려하여 안정화 효과를 최대화 할 수 있는 조건으로 설정하였다. 안정화제 복합처리구는 석회와 석고를 혼합한 시험구를 기본 (석회 + 석고)으로, 여기에 구아노 (석회 + 석고 + 구아노), 골분 (석회 + 석고 + 골분)을 추가로 혼합 처리하였다. 복합처리구에 들어간 각 안정화제의 양은 단일처리구에 넣은 양과 동일하였으며 습윤 과정도 동일하게 이루어졌다. 실험 처리구의 결과를 비교하기 위해 아무것도 처리하지 않은 공시토양을 대조구로 이용하였고, 모든 실험구는 4 반복으로 구성하였다.

공시토양에 처리한 각 물질의 화학적 작용이 안정화 될 때까지 실험구 플라스틱 박스를 암실 상태의 상온에서 10주간 방치 (Incubation)한 후, 모든 처리구 토양을 2.4 L 플라스틱 포트에 옮겨 상추를 재배하였다. 각 포트에 상추 종자를 직파하여 발아한 지 10일이 지난 뒤, 각 포트당 상추 한 주만 남겨 7주 동안 더 재배하였다. 상추는 일반 비닐온실에서 재배하였으며, 육안으로 관찰하여 필요할 때 관수를 실시하였다.

시료 전처리 및 분석 약 8주간의 재배 후, 상추의 지상부를 수확하여 수돗물과 증류수로 표면을 세척하고 건조 오븐 (60°C)에서 48시간 동안 건조한 후 분쇄기로 분쇄하였다. 상추 수확과 동시에 각 포트의 토양을 약 1 Kg 채취하여 풍건한 후 2 mm 채로 걸러 분석용 시료를 준비하였다.

토양 pH는 토양과 증류수를 1:5의 비율로 섞어 1시간 교반 후 pH 측정기 (MP220, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 토양 용존유기탄소 (DOC)는 50 mL 시험관에 풍건토 5 g과 증류수 25 mL를 넣어 1시간 동안 교반 하여 3,000 rpm에서 원심분리한 후, 유리섬유 필터 ($<0.45 \mu\text{m}$)로 여과하여 TOC 분석기 (2100S, Analytik Jena, Germany)로 측정하였다. 상추의 중금속 농도를 측정하기 위해서 1 g의 건조시료와 진한 질산 9 mL, 과염소산 2 mL를 분해관에 넣어 흑연블럭분해기 (OD-98-001, ODLAB, Korea)로 완전히 분해한 후, syringe filter ($0.45 \mu\text{m}$)로 여과하여 용액 중 중금속의 함량을 ICP-OES (8300DV, Perkin Elmer, USA)로 측정하였다. 중금속 총농도는 토양 1 g에 9 mL의 왕수 (aqua regia)를 넣고 흑연블럭분해기 (OD-98-001, ODLAB, Korea)로 분해한 후 (NAAS, 2010), 분해 용액을 Whatman No. 42 (pore size $2.5 \mu\text{m}$) 여과지로 여과하여 용액 중 중금속 함량을 ICP-OES (8300DV, Perkin Elmer, USA)로 측정하였다. 표준시료 (1570a trace elements in Spinach, National Institute of Standards & Technology)와 공시료 (blank)를 동시에 분해하여 분해과정을 검증하였다.

데이터 분석 각 안정화제 처리구의 중(준)금속 식물유효도 저감 효과를 확인하기 위하여 상추에 축적된 중(준)금속 농도를 분석하였다. 무처리구를 포함한 8개 시험구의 4 반복 실험 결과에서 상추 내 중(준)금속 평균 농도와 표준편차를 도출하여 그래프를 작성한 후 유의차 검정을 시행하였다. 유의성 분석은 8개 시험구의 토양 pH, DOC, 상추의 중(준)금속 농도를 대상으로 SAS 프로그램 (SAS version 9.1, SAS Inc., USA)을 이용하여 one way ANOVA 검정을 하였다.

Results and Discussion

안정화제 처리에 따른 토양 pH 및 DOC 변화 토양 pH는 중(준)금속의 식물유효도에 큰 영향을 끼치는 토양 환경인자이다 (Kim et al., 2018). 일반적으로 pH 증가는 카드뮴, 아연과 같은 양이온성 중금속의 식물유효도를 저감하는 작용을 하지만, 비소와 같은 음이온성 중금속의 식물유효도는 증가시킨다 (Kumpiene et al., 2008; Beiyuan et al., 2017). 본 실험에 사용된 공시토양의 pH는 4.9로 산성토양이었으며, 안정화제를 처리한 후, 석고 단일처리를 제외한 모든 실험구에서 pH가 증가하였다 (Fig. 1). 석회 단일처리구에서는 pH가 8.7까지 약 2.7 높아졌고, 석고 단일처리구에서는 pH 4.4로 약 0.5 낮아졌다. 그리고 석회와 석고를 혼용한 실험구에서는 pH 7.5 정도의 수준을 보였다. 석회에 의한 pH 상승은 Liming effect로 널리 알려져 있으며 산성토양 개량을 위해서 농경학적으로 활용되고 있다. 그러나 일반적으로 양분의 유효도는 pH 6.5 - 7.5 사이에서 가장 높기 때문에 (Parkpain et al., 2000; Demirezen and Aksoy, 2004) 토양 pH가 8.7까지 높아진 점은 농경지의 양분관리 측면에서 부정적으로 작용할 수 있다 (Fernández and Hoefft, 2009). 또한 Kim et al. (2018)에 따르면 오염 토양에 석회 (석고 혼합)를 처리한 후 토양 pH가 7.5 - 7.8일 때 약용작물의 뿌리에 축적된 카드뮴과 납의 농도가 현저하게 감소하였다. 따라서 중금속 안정화제로 석회를 활용할 경우 양분관리 및 토양의 적절한 기능 유지를 위하여 토양 pH를 7.5 수준까지만 높이는 것을 추천할 수 있다. 석고는 석회와 마찬가지로 많은 Ca를 함유하고 있지만 석회 처리구와 달리 석고 처리구의 토양 pH는 감소하였다. 그 원인은 실험에 사용된 인산 부산 석고의 pH가 2.8로 매우 낮았으며, 인산부산석고 처리 시 토양 내 SO_4^{2-} 가 증가하는 것도 토양 pH가 떨어지는 이유가 될 수 있다 (Kim et al., 2018). 석회 성분을 많이 함유한 구아노와 골분도 토양 pH를 각각 1.8, 1.6 높였으며 이는 이 물질들도 중금속의 식물유효도 감소에 효과를 보일 수 있음을 시사한다.

DOC 농도는 구아노와 석고의 단일처리구를 제외한 나머지 모든 처리구에서 유의하게 높아졌다 (Fig. 2). 석회 단일처리구에서 대조구 대비 (68 mg kg^{-1}) 약 54 mg kg^{-1} 오른 132 mg kg^{-1} 을 보였고, 골분 단일처리구에서도 약 21 mg kg^{-1} 이 상승한 89 mg kg^{-1} 으로 나타났다. 반면에 석고 단일처리구에서는 평균농도가 4 mg kg^{-1} 낮아졌으나 대조구와 유의한 차이는 없었다. 토양에 투입된 유기물의 양과 토양의 pH는 토양 중 DOC 농도에 주요한 영향을 미친다 (Kim et al., 2016b). 토양 pH가 높아지면 토양 내 H^+ 가 줄어들어 유기물 분자의 음전하 간 반발력이 높아지고, 이로 인해 유

Fig. 1. Effects of immobilizing agents, either alone or in selected combinations, on pH of the studied soils.

Fig. 2. Effects of immobilizing agents, either alone or in selected combinations, on DOC of the studied soils.

기물이 해체 또는 탈착되어 용존유기물 농도가 높아진다 (Oste et al., 2002). 그러므로 본 연구에서 DOC 농도가 대조구 대비 높아진 것은 안정화제에 의해 토양의 pH가 증가했기 때문으로 해석할 수 있다. 모든 시험구의 토양 pH와 DOC 농도 사이의 상관계수가 0.71로 매우 높게 나타나 이 사실을 뒷받침하였다 ($p < 0.001$). 석회와 석고를 함께 처리한 실험구의 DOC 농도 증가 정도는 석회 단일처리구보다 훨씬 낮았다. 석고가 석회의 토양 pH 증가 정도를 완화했으나 (Fig. 1) pH 증가 완화 정도보다 DOC 농도 증가 완화 정도가 더 컸다. 토양 중 DOC는 중(준)금속과 결합하므로 토양 용액 내 중(준)금속 농도를 높이는 효과가 있어서 (Gray et al., 2006), 석회 처리에 의한 토양 DOC 농도 증가는 식물유효태 중(준)금속의 함량을 증가시킬 가능성도 있다. 따라서, 석회에 석고를 혼용하는 것이 토양의 pH는 증가시키면서 DOC 농도 증가는 완화할 수 있어 중(준)금속의 식물유효태 농도를 저감하는데 더 유리할 것으로 판단되었다.

식물체 내 중(준)금속 농도 감소 석고 단일처리구를 제외한 모든 안정화제 처리구에서 대조구 대비 상추에 축적된 중(준)금속 농도가 감소한 것으로 나타났다 (Fig. 3). 감소한 정도는 중(준)금속의 종류와 처리한 안정화제의 종류 및 혼용 구성에 따라 다소 차이가 있었다. 토양 pH 증가에도 불구하고 비소는 대조구 대비 53 - 86% 감소하였으며 단일처리구보다 혼용처리구에서 감소한 폭이 더 컸다. 구아노와 골분은 비소의 식물유효태 농도를 저감하는데 큰 효과를 보였다. 골분의 비소 흡착 특성은 보고된 바 있으나 (Chen et al., 2008; Liu et al., 2014), 구아노에 관한 연구는 아직 부족하다. 구아노와 골분은 석회, 석고와 혼용했을 때 저감효과가 더 컸다. 석회는 토양 pH를 증가시키지만, 석회의 칼슘 성분이 Ca-As 화합물을 형성하여 토양 내 비소를 안정화한다 (Lee et al., 2011). 또한, 석고는 토양 용액 내 DOC의 응집 (coagulation)을 유도하여 DOC-As 형태의 비소 유효태 농도를 저감할 수 있다 (Kim et al., 2018).

양이온성 중금속인 카드뮴, 구리, 납, 아연에서도 안정화제에 의한 식물유효도 저감 효과가 나타났다. 석고 단일처리구를 제외한 다른 모든 처리구에서 상추 내 중금속 농도가 대조구 대비 카드뮴은 47 - 80%, 구리는 45 - 61%, 납은 83 - 95%, 아연은 83 - 92% 감소하였다. 기본적으로 이들 양이온성 중금속의 식물유효도가 감소한 것은 안정화제 처리 후 높아진 토양 pH 때문으로 판단된다. 토양 pH가 증가하면 토양 입자의 음전하량이 증가하여 토양에 흡착되는 양이온성 중금속이 많아진다 (Kim et al., 2012). 또한, 토양 pH가 높으면 중금속이 수산화이온 (OH⁻)과 결합한 형태가

Fig. 3. Accumulated heavy metal (loid)s concentrations in lettuce after immobilizing agent treatments either in isolation or as mixed treatments.

되어 흡착 부위에 대한 친화력이 높아지거나 (Lombi et al., 2003), CO_3^{2-} 와 결합하여 불용성 화합물을 형성한다. Lee et al. (2009)는 Cd, Pb, Zn 오염 토양에 다양한 개량제를 처리한 연구에서 이와 같은 결과를 발표했고, Lee et al. (2013)도 Cd과 Pb에 대해 같은 결과를 발표한 바 있다. 안정화제 종류별 저감효과를 비교할 때, 카드뮴에서만 안정화제 종류 및 구성에 따라 식물유효태 카드뮴 저감효과의 차이가 나타났고, 다른 중금속(구리, 납, 아연)에서는 극히 일부 처리구를 제외하고는 유의한 차이가 나타나지 않았다. 단일처리구들을 비교할 때, 석회 처리는 카드뮴의 식물유효도를 가장 많이 감소시켰고, 구아노 처리는 납에서 가장 큰 식물유효도 저감효과를 보였으며, 골분은 구리의 식물유효도를 감소시키는 데 가장 효과적이었다. 따라서, 본 연구에서 사용된 물질들은 중(준)금속의 종류별로 다소 차이가

Table 3. Reduced rates of heavy metal(loid)s concentrations in lettuce by immobilizing agent application against control.

	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Average*
	----- (%) -----					
L+Gyp+Gu	86	79	61	92	92	82
L+Gyp+Bo	80	67	56	93	92	78
Lme (L)	77	83	45	83	87	75
Guano (Gu)	64	52	60	95	88	72
L+Gyp	75	50	38	93	83	68
Bone meal (Bo)	53	47	61	93	85	68
Gypsum (Gyp)	3	-38	-58	-13	-60	-34

*Reduced rates for all heavy metal (loid)s in average.

있기는 하나 모두 높은 안정화 효과를 보여 농경학적으로 활용이 가능할 것으로 판단되었다. 석고는 단일처리에서는 안정화 효과가 나타나지 않았는데, 앞서 설명한 바와 같이 기존 연구에서 사용한 중화 석고가 아닌 산성의 부산 석고를 사용했기 때문으로 보인다. 그럼에도 본 연구에서 석고를 석회와 혼용할 경우 여전히 중(준)금속 안정화에 긍정적으로 작용하였다. 이 같은 결과를 종합적으로 판단할 때, 기존에 많이 연구가 진행되었던 석회, 석고 이외에도 구아노, 골분과 같은 물질들도 농경지 중(준)금속 식물유효도를 저감하는 안정화제로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한, 이 물질들을 혼용으로 사용할 경우 대상 중(준)금속에 대한 안정화 효율에 시너지 효과가 있음을 확인하였다 (Table 3). 각 안정화 물질이 서로 다른 중금속에서 가장 높은 안정화 효과를 보였으나, 모든 중(준)금속에 대한 안정화 효율의 평균을 계산해 본 결과, 석회 + 석고 + 구아노 처리구에서 가장 높은 82%의 식물유효도 저감효과가 나타났고, 그 다음으로 석회 + 석고 + 구아노 처리구에서 78%로 안정화제 단일처리구보다 저감효과가 높았다. 우리나라의 중금속 오염 농경지는 대부분 인근 광산이 원인인 경우가 많기 때문에 단일 중금속이 아닌 여러 가지 중(준)금속이 섞여 있다 (Kim et al., 2010; Yun et al., 2011). 따라서, 농도가 높은 여러 중(준)금속의 식물유효도를 동시에 저감하기 위해서는 안정화제 물질을 혼합하여 이용하는 방법을 추천할 수 있다. 본 연구는 석회, 석고를 기본으로 구아노와 골분의 혼합에 따른 효과를 검증하였지만, 향후 오염된 중(준)금속 종류에 따라 특이적으로 활용할 수 있는 혼합 안정화제 구성에 대한 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

Conclusions

우리나라 농경지 토양의 중금속 및 비소 오염은 주로 폐광산의 광미, 폐석 그리고 침출수 등에 의해 발생하고 대부분 중금속 및 비소가 복합적으로 오염되어 있다. 따라서 이들 복합오염 농경지에서 재배되는 농산물의 안전성 확보를 위해서는 중금속 및 비소를 각각 안정화할 수 있는 안정화제를 탐색하고, 혼합 처리에 따른 효과검증이 필요하다. 본 연구에서는 석회 + 석고 + 골분 또는 석회 + 석고 + 구아노와 같은 혼합 안정화제가 단일 안정화제보다 토양 중(준)금속 안정화에 더 효과적이었고, 실제 석회 + 석고 + 구아노 처리구는 가장 높은 토양 중(준)금속 안정화 효율을 보였다. 따라서, 앞으로 농업적으로 활용 가능한 안정화제에 대한 연구가 다양하게 진행된다면 농산물 안전성과 생산성을 동시에 향상할 수 있는 실용 기술들이 개발될 것으로 보인다.

Acknowledgement

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant in 2018-2020.

References

- Beiyuan, J., Y.M. Awad, F. Beckers, D.C.W. Tsang, Y.S. Ok, and J. Rinklebe. 2017. Mobility and phytoavailability of As and Pb in a contaminated soil using pine sawdust biochar under systematic change of redox conditions. *Chemosphere*. 178:110-118.
- 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.
- Bolan, N.S., D.C. Adriano, P.A. Mani, and A. Duraisamy. 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant Soil*. 251:187-198.
- Cao, R.X., L.Q. Ma, M.C. Chen, S.P. Singh, and W.G. Harris. 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environ. Pollut.* 122(1):19-28.
- Chen, Y.N., L.Y. Chai, and Y.K. Shu. 2008. Study of arsenic (V) adsorption on bone char from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 160:168-172.
- Demirezen, D. and A. Aksoy. 2004. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey). *Chemosphere*. 56:685-696.
- Deydier, E., R. Guilet, S. Cren, V. Pereas, F. Mouchet, and L. Gauthier. 2007. Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solutions and soils: "Chemical and ecotoxicological studies". *J. Hazard. Mater.* 146:227-236.
- Efroymson, R.A., J.P. Nicolette, and G.W. Suter. 2004. A framework for net environmental benefit analysis for remediation or restoration of contaminated sites. *Environ. Manage.* 34:315-331.
- Fernández, F. and R. Hoefft. 2009. Managing soil pH and crop nutrients. P. 91-112. In E.D. Nafziger et al. (ed.) *Illinois Agronomy Handbook* (twenty-fourth ed.), University of Illinois Extension, IL
- Gao, R., P. Zhu, G. Guo, H. Hu, J. Zhu, and G. Fu. 2016. Efficiency of several leaching reagents on removal of Cu, Pb, Cd, and Zn from highly contaminated paddy soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23(22):23271-23280.
- Gray, C.W., S.J., Dunham, P.G., Dennis, F.J., Zhao, and S.P., McGrath. 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red- mud. *Environ. Pollut.* 142:530-539.
- Huang, M., Y. Zhu, Z. Li, B. Huang, N. Luo, C. Liu, and G. Zeng. 2016. Compost as a soil amendment to remediate heavy metal-contaminated agricultural soil: mechanisms, efficacy, problems, and strategies. *Water Air Soil Pollut.* 227:359.
- Kim, H.S., B.H. Seo, J.S. Bae, W.I. Kim, G. Owens, and K.R. Kim. 2016a. An integrated approach to safer plant production on metal contaminated soils using species selection and chemical immobilization. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 131:89-95.
- Kim, H.S., B.H. Seo, S. Kuppusamy, Y.B. Lee, J.H. Lee, J.E. Yang, G. Owens, and K.R. Kim. 2018. A DOC coagulant, gypsum treatment can simultaneously reduce As, Cd and Pb uptake by medicinal plants grown in contaminated soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148:615-619.
- Kim, H.S., K.R. Kim, H.J. Kim, J.H. Yoon, J.E. Yang, Y.S. Ok, G. Owens, K.H. Kim. 2015b. Effect of biochar on heavy metal immobilization and uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.) in agricultural soil. *Environ. Earth Sci.* 74:1249-1259.

- Kim, K.R., J.G. Kim, J.S. Park, M.S. Kim, G. Owens, G.H. Youn, and J.S. Lee. 2012. Immobilizer-assisted management of metal-contaminated agricultural soils for safer food production. *J. Environ. Manage.* 102(15):88-95.
- Kim, K.R., J.S. Park, M.S. Kim, N.I. Koo, S.H. Lee, J.S. Lee, S.C. Kim, J.E. Yang, and J.G. Kim. 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, R.Y., J.K. Yoon, T.S. Kim, J.E. Yang, G. Owens, and K.R. Kim. 2015a. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation-a critical review. *Environ. Geochem. Health.* 37:1041-1061.
- Kim, S.C., H.S. Kim, B.H. Seo, G. Owens, and K.R. Kim. 2016b. Phytoavailability control based management for paddy soil contaminated with Cd and Pb: Implications for safer rice production. *Geoderma* 270:83-88.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist, and C. Maurice. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Manage.* 28(1):215-225.
- Lee, J.R., J.J. Kim, J.D. Cho, J.Y. Hwang, and M.H. Lee. 2011. Feasibility study of the stabilization for the arsenic contaminated farmland soil by using amendments at Samkwang abandoned mine. *Econ. Environ. Geol.* 44(3):217-228.
- Lee, S.H., J.S. Lee, Y.J. Choi, and J.G. Kim. 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere.* 77:1069-1075.
- Lee, S.S., J.E. Lim, S.A.M.A. El-Azeem, B.S. Choi, S.E. Oh, D.H. Moon, and Y.S. Ok. 2013. Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20:1719-1726.
- Liu, J., X. Huang, J. Liu, W. Wang, W. Zhang, and F. Dong. 2014. Adsorption of arsenic(V) on bone char: batch, column and modeling studies. *Environ. Earth Sci.* 72:2081-2090.
- Lombi, E., R.E. Hamon, S.P. McGrath, and M.J. McLaughlin. 2003. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environ. Sci. Technol.* 37:979-984.
- Lwin, C.S., B.H. Seo, H.U. Kim, G. Owens, and K.R. Kim. 2018. Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality—a critical review. *Soil Sci. Plant Nutr.* 64(2):156-167.
- Ministry of Ecology. 2018. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land. GB 15618-2018. China
- Oste, L.A., E.J.M. Temminghoff, and W.V. Riemsdijk. 2002. Solid-solution partitioning of organic matter in soils as influenced by an increase in pH or Ca concentration. *Environ. Sci. Technol.* 36:208-214.
- Parkpain, P., S. Sreesai, and R.D. Delaune. 2000. Bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended Thai soils. *Water Air Soil Pollut.* 122:163-182.
- Seo, B.H., H.U. Kim, C.S. Lwin, H.S. Kim, and K.R. Kim. 2017. Application of practical immobilizing agents for declining heavy metal (loid)s accumulation by agricultural crop (*Allium wakegi* Araki). *Korean J. Soil Sci. Fert.* 50(4):226-234.
- Stewart, W., L. Hammond, and S.J.V. Kauwenbergh. 2005. Phosphorus as a Natural Resource. *Phosphorus: Agriculture and the Environment*, Agronomy Monograph No. 46. Madison, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America.
- Xu, Y., X. Liang, Y. Xu, X. Qin, Q. Huang, L. Wang, and Y. Sun. 2017. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: a review. *Pedosphere.* 27(2):193-204.
- Yun, S.W., S.I. Kang, H.G. Jin, H.J. Kim, Y.C. Lim, J.M. Yi, and C. Yu. 2011. 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.