

Research Article

Open Access

여러 안정화제가 산성 및 알칼리 토양에서 중금속 안정화에 미치는 영향

김민석,¹ 민현기,¹ 김정규,^{1*} 구남인,² 박정식,³ 박관인⁴

¹고려대학교 환경생태공학과, ²국립산림과학원 산림수토보전과,
³한국화학융합시험연구원 환경안전팀, ⁴한국광해관리공단 광해기술연구소

Effects of Various Amendments on Heavy Metal Stabilization in Acid and Alkali Soils

Min-Suk Kim,¹ Hyungi Min,¹ Jeong-Gyu Kim,^{1*} Namin Koo,² Jeong Sik Park³ and Gwan In Bak⁴ (¹Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea, ²Division of Forest Soil & Water Conservation, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea, ³Environmental Safety Team, Korea Testing & Research Institute, Gimpo 415-873, Korea, ⁴Technology Research Center, Mine Reclamation Corporation, Cheonan 331-803, Korea)

Received: 17 December 2013 / Revised: 24 January 2014 / Accepted: 4 February 2014

Copyright © 2014 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: Recent studies using many amendments for heavy metal stabilization in soil were conducted in order to find out new materials. But, the studies accounting for the use of appropriate amendments considering soil pH remain incomplete. The aim of this study was to investigate the effects of initial soil pH on the efficiency of various amendments.

METHODS AND RESULTS: Acid soil and alkali soil contaminated with heavy metals were collected from the agricultural soils affected by the abandoned mine sites nearby. Three different types of amendments were selected with hypothesis being different in stabilization mechanisms; organic matter, lime stone and iron, and added with different combination. For determining the changes in the extractable heavy metals, water soluble, Mehlich-3, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Simple Bioavailability Extraction Test method were applied as chemical assessments

for metal stabilization. For biological assessments, soil respiration and root elongation of bok choy (*Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl.) were determined.

CONCLUSION: It was revealed that lime stone reduced heavy metal mobility in acid soil by increasing soil pH and iron was good at stabilizing heavy metals by supplying adsorption sites in alkali soil. Organic matter was a good source in terms of supplying nutrients, but it was concerning when accounting for increasing metal availability.

Key words: Acid/alkali soil, Amendments, Bioavailability, Heavy metal, Stabilization

서론

중금속과 비소를 포함하는 미량원소에 의한 토양오염은, 여러 경로를 통한 생물체 내로의 이동 및 축적으로 유해성을 나타내기 때문에 국내뿐만 아니라 세계적으로도 중요한 환경 문제로 인식되고 있다(Smith *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2011). 이를 해결하기 위하여 연구 초기에는 물리적인 제거 및 격리 등의 방법들이 제시되었으나, 최근에는 효율성, 경제성 그리고 2차 오염 방지 측면을 고려한 안정화 방법

*교신저자(Corresponding author): Jeong-Gyu Kim
Phone: +82-2-3290-3024; Fax: +82-2-921-7628;
E-mail: lemonkim@korea.ac.kr

(Stabilization)에 대한 연구가 활발히 진행 중이다(Kim *et al.*, 2010). 중금속 안정화공법은 중금속의 토양 환경 내에서의 이동성과 생물 유효도(Bioavailability)를 저감시키는 것으로, 토양 내 중금속의 총 함량은 변하지 않으나 그 존재 형태를 변화시켜 중금속의 유해성을 저감시키는 방법이다(Kim *et al.*, 2012).

토양 중 중금속을 안정화시키기 위하여 pH 교정물질, 유기물, 흡착제 등의 다양한 안정화제들에 대한 여러 연구들이 수행되어 왔다. Choi과 Chiang(2003)은 아연으로 오염된 토양에 유기 슬러지와 인산, 유기질 비료, 석회 등을 개량제로 이용하여 썩과 해바라기의 생육이 증진되는 것을 확인하였고, Jung 등(1999)은 석회, 유기물, 규산 등을 토양 개량제로 이용함으로써 벼의 카드뮴 흡수량 저감을 확인하였다. 최근에는 기존 산업폐기물을 개량제로 이용하고자 하는 연구가 증가하고 있는 추세이다. Yang과 Kang(2011)은 적니(Red mud)와 유기성 슬러지 고화물인 Bio-Solids를 이용하여 비소와 중금속의 안정화 효과를 파악하였으며, Lee 등(2011)은 골분(Bone mill)과 바닥재(Bottom ash) 등을 안정화제로 이용함으로써 토양 중금속의 용출성과 생물유효도를 저감시켰다. 또한 Kim 등(2012)은 석탄회(Fly ash)와 Acid mine drainage 슬러지(Acid mine drainage sludge)를 이용하여 안정화제로서의 이용 가능성을 확인하였다.

지금까지 밝혀진 안정화제를 이용한 토양 내 중금속 안정화기작은 다양하다. 대부분의 pH 교정 물질들은 토양의 pH를 상승시켜 토양 내 양이온 중금속들의 이동성을 저하시키는 반면, 흡착제 물질들은 양이온 중금속뿐만 아니라 대표적인 음이온 준금속(Metalloid)인 비소를 그 표면에 흡착 및 침전 시키는 기작으로 오염물질을 안정화시키게 된다(Kim *et al.*, 2010; Oh *et al.*, 2011). 유기물의 경우 토양 내 중금속의 흡착 자리를 제공하고 유기물에서 기원한 인산염과 탄산염들은 일부 중금속과 안정한 착화합물을 형성하며 동시에 토양의 질(Soil quality) 향상을 목적으로 이용하게 된다(Choi and Chiang, 2003). 이러한 안정화제의 다양한 안정화 기작은 토양 환경 내에서 독립적으로 작용하는 것이 아니라 토양 특성에 의해 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 양이온의 중금속과 비소의 토양 내에서의 이동성은 특히 토양 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)에 의해 큰 영향을 받게 되며, 용존유기탄소는 다시 토양의 pH와 경쟁 이온 중 그리고 흡착 자리 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2010; Koo *et al.*, 2011). 이처럼 토양의 pH는 중금속의 유효도에 직·간접적으로 주요한 영향을 미침에도 불구하고 지금까지 진행되어온 안정화제 연구는 안정화제의 중금속 안정화 효율 평가에 집중되어 왔으며 토양의 pH 특성이 안정화제의 효과에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 여러 종류의 안정화제를 다양하게 조합하여 중금속 및 비소로 오염된 산성 토양과 알칼리 토양에 처리 시 안정화 효율에 미치는 영향을 평가하고 향후 적합한 활용 가능 방법을 제시하기 위하여 실시하였다.

재료 및 방법

공시토양 및 안정화제

본 실험에 사용된 산성 토양은 경상북도 봉화군 법전면 풍정리에 위치한 밭 토양으로 인근 풍정광산의 영향을 받아 비소, 카드뮴, 납, 아연으로 오염된 곳이다. 실험에 사용한 알칼리 토양은 충청북도 단양군 적성면 하원곡리에 위치한 밭 토양으로 이 토양 역시 인근 유진광산의 영향을 받아 오염된 토양이다. 채취한 토양은 풍건 후 2 mm 체로 걸러서 실험에 사용하였다. 토양의 pH가 안정화제에 미치는 영향을 명확히 구분하고자 서로 다른 안정화 기작을 갖는 안정화제를 선발하여 실험에 사용하였다. 대표적인 토양 pH 상승 기작을 갖는 석회석(Lime stone, Junsei Chemical, Tokyo, Japan, 98%+)과 oxides 또는 oxyhydroxides의 흡착 자리를 제공하는 철(iron powder, Junsei Chemical, Tokyo, Japan, 95%+)을 이용하였으며(Koo *et al.*, 2011), 유기물로는 커피 찌꺼기(Spent Coffee Grounds)를 사용하였다. 커피의 경우 곡물을 포함한 농산물 중 생산량과 국가 간 교역량 모두 수위를 차지하고 있으며 이에 따른 생산·소비과정 중 부산물 및 폐기물이 다량 발생하는 것으로 알려져 있다(Borrelli *et al.*, 2002). 또한 최근에는 커피 관련 폐기물들의 새로운 처리 방법과 환경 친화적 이용가능성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 점을 고려하여 커피찌꺼기를 유기물 재료로 선발하였다. 본 연구에 사용한 커피찌꺼기는 서울시에 소재한 커피전문점의 것으로 사용하였으며 채취한 커피찌꺼기는 풍건 후 0.5 mm 체로 걸러 실험에 사용하였다.

시료의 분석

토양의 pH와 전기전도도(Electrical conductivity, EC)는 증류수를 1:5 비율로 한 시간 교반한 후 측정하였다(Thermo Orion 920A). 토양의 양이온 치환 능력(Cation Exchange Capacity, CEC)의 측정을 위해 암모늄추출법을 이용하였다(Black *et al.*, 1965). 토양 중 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC) 함량은 토양 10 g을 20 mL의 증류수로 2시간 교반하고 침출하여 Total Organic Carbon 분석기(Shimadzu TOC-VCPH)로 측정하였다. 토양 유기물의 함량은 Walkely-Black 법(Nelson and Sommers, 1996)으로, 토성(Soil texture)은 마이크로펄렛법(Miller and Miller, 1987)으로 분석하였다. 토양 중금속의 총 함량을 측정하기 위해 왕수(Aqua regia)를 이용하여 습식산화시킨 후 Whatman No.42 (pore size 2.5 μ m) 여과지로 거른 다음 중금속의 농도를 Induced Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (Vista Pro, Varian, USA)로 측정하였다.

실험방법

선발한 세 종류의 안정화제를 서로 다른 조합으로 하여 총 투입량이 질량 대비 3% 수준으로 토양 100 g에 3반복으로 처리하였다(Table 1). 안정화제가 혼합된 토양은 포장용수량

의 60% 수준으로 4주간 암실의 저온배양기에서 20°C aging 시킨 후 다시 2 mm 체로 걸러 분석에 사용하였다. 중금속 유효도에 대한 안정화제 효율을 화학적으로 평가하기 위해 4 종류의 단일 침출 방법을 이용하였다(Water soluble, WS; Mehlich-3, M3; Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP; Simple Bioavailability Extraction Test, SBET). Water soluble한 중금속은 증류수를 이용하여 토양과의 비율을 1:5 질량비로 24시간 교반하였다. Mehlich-3 침출은 중금속의 생물유효도를 잘 반영한다고 알려져 있어 안정화제 처리에 따른 토양 환경 내 중금속 생물유효도의 변화를 확인하기 위해 사용하였으며, 토양 2 g을 20 mL 혼합 용액(pH 2.3, 0.2 M CH₃COOH + 0.25 M NH₄NO₃ + 0.015 M NH₄F + 0.13 M HNO₃ + 0.001 M EDTA)으로 5분간 교반한 후 Whatman No.42 (pore size 2.5µm) 여과지로 거른 여액 내 중금속을 Induced Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer로 측정하였다(Mehlich, 1984). TCLP는 현행 미국의 폐기물 용출 시험법으로 토양 내 오염물질의 용출 조건을 모사하여 중금속의 용출 정도를 검정하기 위해 많이 이용되고 있는 방법이다(US EPA, 1986). TCLP 방법을 이용하여 안정화제가 토양에 처리되었을 때 중금속의 용탈 이동성 검정을 위하여 토양 1 g을 pH 2.88의 acetic acid 용액 20 mL과 18시간 동안 혼합 교반 후 여액 내 중금속을 ICP-OES로 측정하였다. SBET는 인공위액을 사용하는 *in-vitro* 실험으로 비소와 유해 중금속의 체내 생물 유효도를 평가하기 위해 수행하였다(Kim et al., 2002). 강한 염산으로 pH를 1.5로 조절한 0.4 M glycine 용액을 인공위액으로 하여 토양(0.250 mm)과 용액을 1:100의 비율로 하여 37°C에서 한 시간 교반한 후 여액을 중금속 분석에 이용하였다.

안정화제의 효율을 생물학적으로 평가하기 위하여 토양 호흡(Soil respiration)과 식물독성평가(Phytotoxicity test)를 병행하였다. 토양호흡이란 토양 생물의 호흡작용에 의하여 토양으로부터 방출되는 CO₂ flux를 의미하며, 그 양은 식물이 없을 때에는 토양 내 중속영양생물의 호흡에 의존적이다. 본 연구에서는 안정화제의 투여가 토양 미생물활성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 이를 수행하였다(Alef and Nannipieri, 1995). 250 mL 부피 유리병에 0.05 M NaOH 20 mL을 넣고 포장용수량의 50-70% 수준의 수분의 포함된 토양 시료 20 g을 구멍이 뚫린 polypropylene 튜브에 넣어 용액과 직접 닿지 않게 유리병 상부에 고정된 후 밀봉하여 암실의 저온 배양기에서 3일간 26°C 배양하였다. 발생한 CO₂에 의하여 감소하고 남아있는 NaOH의 농도를 0.05 M HCl용액으로 역적정하여 계산하였다. 식물독성은 환경적 요인이나 특정 오염물질에 의해 식물의 생장 또는 생리에 피해를 끼치는 것을 의미하며 최근 오염된 환경의 위해성과 복원 효율 평가 시 유용하게 사용되는 방법이다(Baumgarten and Spiegel, 2004; Koo et al., 2011). 본 연구에서는 안정화제 처리에 따른 식물 독성의 변화를 청경채의 뿌리 신장(Root Elongation)으로 평가하였다. 청경채는 기존의 연구에서 토양 중금속에 민감하게 반응하는 것으로 알려져(Kim et al., 2012) 그 변화를 확

인하고 평가하는 데에 용이하여 선발하였으며 종자는 (주)다농에서 구입하였다. 안정화제의 처리와 aging이 완료된 토양을 Petri-dish (50 mm × 10 mm)에 각각 3 반복으로 30 g 씩 넣고 종자를 12개 씩 일정한 간격으로 심었으며 각 토양의 포장용수량의 60%에 해당하는 증류수를 넣고 암실 20°C의 저온 배양기(Low temperature incubator)에서 발아시킨 후 배양실로 옮겨 2주간 재배하였다. 배양실에서의 작물의 재배는 140 ± 5 µmol/m²/s¹ 광도와 주간(16시간, 24 ± 1°C), 야간(8시간, 18 ± 1°C)의 광주기 조건에서 실시되었다. 재배가 완료된 식물체는 US EPA 기준에 따라 발아율과 생중량을 측정하였고, 증류수로 세척한 후 스캐너를 이용하여 촬영한 후 이미지 분석 프로그램(WinRhizo 5.0a, Regent, Canada)으로 뿌리 길이를 측정하였다. 청경채 뿌리의 길이는 하나의 각각의 반복구에서 발아하고 자란 개체들의 뿌리 총 길이의 합으로 측정하였다.

데이터 분석

모든 실험은 3반복으로 수행하였으며 실험 결과는 3반복의 평균값으로 나타내었다. 처리별 유의성 분석은 SAS 프로그램(SAS 9.2, USA)의 Procedure general linear model (PROC GLM) 검정으로 실시하였다.

Table 1. Combination ratio of amendment treatments on each acid and alkali soil

	Organic matter ² (%)	Lime stone(%)	Iron(%)
Control	0	0	0
T1	3	0	0
T2	0	3	0
T3	0	0	3
T4	1.5	1.5	0
T5	1.5	0	1.5
T6	0	1.5	1.5
T7	1	1	1

²Spent coffee grounds was used for organic matter sources

결과 및 고찰

시험 토양의 특성

실험에 사용한 산성 토양과 알칼리 토양의 기본 특성과 중금속의 총 함량을(Table 2)에 나타내었다. 봉화(Bonghwa)에서 채취한 산성오염토양은 pH가 약 5.96으로 약산성을 띠었고 알칼리 오염토양은 단양(Danyang)에서 채취하였으며 pH가 8.18로 알칼리성을 나타내었다. EC와 CEC는 비슷한 수준으로 나타났으며 유기물함량은 알칼리토양에서 높게 나타났다. 두 종류 토양의 토성(Soil texture)은 미농무성법(Soil texture classification system)의 분류에 따라 산성토양은 사양토(Sandy loam), 알칼리 토양은 양토(Loam)로 나타났다. 각각의 토양 중 비소와 중금속 총 함량은 다양한 분

포를 보이고 있었다. 토양환경보전법 상 토양 내 오염물질 우려기준과 비교해 볼 때 산성토양과 알칼리토양에서 각각 비소(As)는 약 8배와 15배, 카드뮴(Cd)은 약 1.5배와 3배, 납(Pb)은 약 9배와 4배, 아연(Zn)은 약 2배와 4배가 초과하여 중금속에 의한 오염이 매우 심각한 것으로 나타났다. Chon 등(1998)이 제안한 오염지수(Pollution Index)를 이용하여 두 토양 내 5 종의 중금속 오염지수 합을 계산하면 산성토양과 알칼리토양이 각각 4.5과 5.1로 기준인 1을 4-5배 초과하였고 오염 정도는 유사한 것으로 나타났다. 또한 실험에 사용된 두 토양 모두 농경지로 사용되어오고 있어서 작물을 통한 체내로의 유입 가능성 및 그 위해성을 고려해 볼 때 대책이 시급한 것으로 보여진다.

Table 2. Selected chemical properties and heavy metals concentration of soil samples

Parameters	Unit	Bonghwa	Danyang	Warning level ^v
pH		5.96	8.18	
EC ^z	ds/m	0.27	0.15	
CEC ^y	cmol(+) /kg	8.29	7.96	
OM ^x	%	1.42	3.36	
Sand	%	77.6	41.4	
Silt	%	15.3	47.7	
Clay	%	7.1	10.9	
As ^w	mg/kg	200.2	357.5	25
Cd	mg/kg	6.6	11.4	4
Cu	mg/kg	89.0	34.6	150
Pb	mg/kg	1879.3	810.2	200
Zn	mg/kg	782.3	1246.4	300

^zElectrical conductivity; ^ycation exchange capacity; ^xorganic matter; ^wtotal concentration of trace elements extracted using aqua regia solution; ^vwarning level in the Korean soil regulation for Area I

안정화제 처리에 따른 토양 pH와 Dissolved Organic Carbon의 변화

3 종류의 안정화제를 여러 조합으로 처리하고 4주 후 토양의 pH와 EC가 다양하게 변화하였다(Table 3). 산성토양(BH)에서 안정화제에 의한 pH 증가는 각 제재를 3% 처리 시 석회석(7.82)에서 가장 높았으며 철(7.41), 그리고 유기물(6.54) 순으로 나타났다. 또한 산성토양에서 석회석과 철을 복합 처리하였을 때 토양 pH가 가장 큰 폭으로 상승하였고, 유기물의 경우 단독처리 또는 복합 처리 시 pH 증가가 다른 물질들에 비해볼 때 상대적으로 작게 나타났다. 산성토양에서 유기물의 투입은, 유기음이온(Organic anions)이 무기화되면서 토양 H⁺를 제거하여 토양의 pH를 상승을 야기한다고 알려져 있다(Helyar, 1976). 알칼리토양(Danyang)에서 pH의 유의한 변화는 안정화제의 단독 처리와 석회석과 철의 복합 처리 시에만 나타났다($p < 0.05$). 알칼리 토양에서도 석회석과 철은 토양의 pH를 증가시킨 반면 유기물은 토양 pH를

감소시켰으며 이는 유기물 투여에 따른 토양 내 H⁺ 농도의 증가를 의미한다.

동일한 유기물을 처리하였음에도 불구하고 다른 결과가 나타난 것은 유기물에 의한 H⁺의 방출이 토양의 초기 pH와 유기산의 분배계수(pK)에 의존적이기 때문이다(Helyar, 1976). 토양의 pH가 유기산 작용기의 pK 보다 낮을 경우 토양 내 H⁺가 유기물과 결합하여 감소하는 효과를 나타내기 때문에 토양의 pH는 증가하지만 반대의 경우에는 유기산의 H⁺가 토양으로 방출되기 때문에 토양 pH가 감소하게 된다(Ritchie and Dolling, 1985; McCauley *et al.*, 2000). 커피찌꺼기는 폐물기를 포함한 여러 작용기를 갖는 것으로 알려져 있으며(Boonamnuayvitaya *et al.*, 2004; Fiol *et al.*, 2008), 본 실험에 사용된 커피찌꺼기를 Furrier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR, Varian, 640-IR, USA)로 분석 한 결과 O-H, -CH₂-, C-H, C=O, COOH, S=O 등의 다양한 유기작용기가 있는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 토양의 초기 pH와 유기물 작용기의 pK에 의하여 토양 pH의 변화가 결정되며 유기물의 pH 완충 능력을 확인시켜준다.

토양으로 유기물의 투여(T1, T4, T5, T7)는 토양 DOC에 유의한 변화를 일으켰다(Table 3). DOC의 변화량은 각 처리구 별로 넣어준 유기물의 % 함량의 경향과 유사하게 나타났다. 토양 내 DOC의 함량은 넣어준 유기물의 함량뿐만 아니라 pH 변화에도 영향을 받으며, 이러한 변화는 최종적으로 토양 중금속의 식물유효도에 영향을 미치게 된다(Kim *et al.*, 2010). 본 연구에서 안정화 처리에 의한 pH와 DOC의 변화가 토양 중금속의 생물유효도와 이동성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

토양 중금속 유효도 변화

산성토양과 알칼리토양에서 여러 안정화제 처리 후 중금속의 유효도 변화(WS, M3, TCLP, SBET)는 다양하게 나타났다(Table 4). 토양과 가장 약하게 결합하고 있고 이동이 쉬운 WS 형태는 Cd, Pb, 그리고 Zn에 대해서는 그 용출량이 매우 적어 안정화제에 의한 영향을 확인하기 어려웠다. As의 경우 토양의 pH에 상관없이 그 안정화 효율이 철 처리 시(T3) 가장 높게 나타났으며, 철이 다른 안정화제와 복합적으로 처리 되었을 때에도 As의 안정화 효과가 나타났다. 이는 As가 철 표면의 수산화기에서 흡착이 쉽게 일어나 안정화되었기 때문이다(Koo *et al.*, 2011). 토양에서 Ca에 의한 비소의 안정화는 pH 7-9 사이일 때에 주로 일어난다고 알려져 있다(Sadiq, 1997). 따라서 산성토양에서는 석회석 처리(T2) 일 때 pH가 7 이상으로 증가하여 Ca에 의한 비소의 안정화 효과를 쉽게 확인할 수 있었다. 하지만 알칼리토양의 경우 대조구에 비하여 토양 pH의 증가가 산성토양에서 만큼 크게 나타나지 않아 Ca에 의한 유의한 차이를 확인하기 어려웠다. 이와 반대로 유기물을 처리하였을 때에는(T1) WS-As가 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 유기물에서 기원하는 DOC가 As와 흡착 부위를 두고 경쟁하거나 또는 As와 결합하여 용존 형태를 증가시키기 때문이다(Wang and Mulligan, 2009;

Table 3. Changes in chemical and biological characteristics of the different type of soil samples (Bonghwa, acid soil; Danyang, alkali soil) with different amendment combinations*

		pH	EC ^z	DOC ^y	Soil respiration	Root elongation
			ds/m	mg/kg	mg CO ₂ /100g soil	mm/seedling
Bonghwa	Control	5.96 f	0.27 d	43 d	5.97 e	20.24 d
	T1 ^x	6.54 e	0.19 ef	446 a	12.27 a	27.12 c
	T2	7.82 b	0.46 a	67 d	5.74 e	26.99 c
	T3	7.41 c	0.18 f	51 d	6.06 e	27.90 c
	T4	7.44 c	0.39 b	293 b	10.14 b	40.00 ab
	T5	6.82 d	0.22 e	185 c	8.96 c	30.01 c
	T6	8.24 a	0.22 e	27 d	5.74 e	37.23 b
	T7	7.81 b	0.32 c	196 c	7.39 d	43.78 a
Danyang	Control	8.18 cd	0.15 ef	44 e	6.61 d	20.37 c
	T1	7.83 e	0.22 a	272 a	10.10 a	26.31 b
	T2	8.32 b	0.18 c	40 e	6.49 d	21.87 c
	T3	8.40 a	0.14 f	39 e	7.66 c	27.47 ab
	T4	8.13 d	0.19 b	149 b	9.13 b	24.96 b
	T5	8.17 cd	0.17 d	118 c	8.89 b	29.91 a
	T6	8.42 a	0.15 e	33 e	6.75 cd	27.03 b
	T7	8.20 c	0.18 c	86 d	9.02 b	25.21 b

*Different letter indicates significant differences at the 5% level by Duncan's test

^zElectrical conductivity; ^yDissolved organic carbon; ^xT1, organic matter 3%; T2, lime stone 3%; T3, iron 3%; T4, organic matter 1.5% + lime stone 1.5%; T5, organic matter 1.5% + iron 1.5%; T6, lime stone 1.5% + iron 1.5%; T7, organic matter 1% + lime stone 1% + iron 1%

Koo *et al.*, 2011). 철에 의한 As의 안정화와 유기물에 의한 유효도 증가는 WS뿐만 아니라 나머지 침출방법들(M3, TCLP, SBET)에서도 매우 유사하게 나타났다. 이를 종합해 보면 As의 안정화에는 다른 요인들 보다 철의 영향이 더 큰 것으로 나타났으며, 유기물의 투여는 토양의 초기 pH와 상관 없이 유효도를 증가시킨다고 볼 수 있어 유기물 사용에 주의해야 할 것으로 판단된다.

Mehlich-3 용액 침출 방법은 토양 환경에서 중금속의 생물유효도를 잘 모사한다고 알려져 있다(Tran and Simard, 1993; Zhang *et al.*, 2012). 산성 및 알칼리 토양 모두, Pb에 대해 유기물이 처리되지 않았을 때(T2, T3, T6) 유효도가 상당부분 저감되었다. 이러한 결과는 Pb의 전자친화도가 높아 유기물과의 친화도 또한 높은 것과 관련 있다(Inyang *et al.*, 2012). 유기물의 사용은 Pb의 유효도를 증가시키고 이는 석회석과 철에 의한 안정화 작용을 억제한다. 따라서 Pb오염이 심한 토양에서는 유기물 사용에 주의해야 할 것으로 보인다.

토양 내에서 중금속의 용출은 지하수의 2차 오염을 유발시킬 뿐만 아니라 그 오염의 범위를 확대시키게 된다. TCLP는 토양 중금속의 용출성 및 용탈이동성을 확인하는 데에 많이 이용되는 실험 방법이다. 알칼리 토양과 산성토양 모두에서 Cd 뿐만 아니라 Cu, Pb, Zn이 T3, T5, T6, T7 처리구에서 Control 대비 대부분 높게 용출되었다(Table 4). 안정화제 처리에 따른 TCLP 용출 저감 효과는 토양의 pH에 상관

없이 석회석이 전체적으로 높게 나타났고 유기물은 오히려 용출량을 소량 증가시키는 것으로 나타났다. 반면 철이 처리된 처리구에서 중금속들의 용출량이 대조구보다 증가하였는데, 이는 철에 포함되어 있던 다른 미량 중금속들이 TCLP용액 내 아세트산의 영향 또는 다른 침출방법에서는 큰 변화가 없는 점을 고려해 볼 때 침출 방법 고유의 특성에 영향을 받은 것으로 보이며, 철 처리에 의한 다른 중금속들의 용출량 증가 현상은 일부 연구에서 확인할 수 있었다(Hartley *et al.*, 2004). 또한 Cd, Pb, 그리고 Zn 모두 산성 및 알칼리 토양에서 철이 포함된 복합 처리구(T5, T6, T7)의 용출량이 대폭 증가하여 안정화제 종류와 처리 비율 및 토양 특성 사이에 교호작용이 있는 것으로 보이나, 철 투여에 의한 중금속의 용출량 증가 현상은 Hartley 등(2004)의 연구에서도 확인할 수 있었다. 이러한 현상의 기작을 명확히 밝히는 것은 본 연구의 범위를 벗어나는 것으로 판단되며 이에 대한 향후 연구가 필요해 보인다.

오염물질이 흡착되어 있는 토양 미세 입자가 인체 구강으로 유입되어 산성(pH 2) 조건의 위에서 용출 및 흡수되는 유효도를 평가하는 SBET 실험 결과, TCLP에서의 결과와 유사하게 알칼리토양에서 철이 포함된 복합 처리구에서 유효도가 증가하였고 이는 SBET 침출용액 역시 pH 1.5의 산성용액이라는 특성으로 철에서 중금속이 상당부분 용출된 것에 기인한 것으로 판단된다. SBET 결과 석회석은 산성토양에서 Pb

Table 4. Trace elements concentrations (mg/kg) of water extractable, Mehlich-3 extractable, toxic characteristic leaching test extractable, and simplified physiologically based extraction test extractable from the different type of soil samples (Bonghwa, acid soil; Danyang, alkali soil) with different amendment combinations

		As				Cd				Cu				Pb				Zn			
		WS ^z	M3	TCLP	SBET	WS	M3	TCLP	SBET	WS	M3	TCLP	SBET	WS	M3	TCLP	SBET	WS	M3	TCLP	SBET
BH	Control	0.07*	0.98*	0.20*	0.27*	N.D.	0.15*	0.07*	0.05*	0.05*	3.23*	0.50*	0.92*	0.05*	191*	20.0*	48.2*	0.35*	7.57*	3.87*	1.64*
	T1 ^y	0.12*	1.08*	0.31*	0.35*	N.D.	0.20*	0.11*	0.07*	0.11*	2.76*	0.62*	1.09*	0.12*	186*	31.6*	48.7*	0.05*	7.89*	5.13*	2.04*
	T2	0.08*	0.67*	0.06*	0.27*	N.D.	0.12*	0.09*	0.04*	0.06*	2.64*	0.28*	0.82*	N.D.	140*	20.1*	41.8*	N.D.	4.13*	3.13*	1.38*
	T3	N.D. ^x	0.14*	N.D.	0.06*	N.D.	0.15*	0.17*	0.06*	0.02*	4.67*	6.00*	2.93*	N.D.	67*	40.0*	47.8*	N.D.	4.35*	6.61*	1.78*
	T4	0.13*	0.70*	0.10*	0.26*	N.D.	0.13*	0.10*	0.05*	0.15*	2.81*	0.29*	1.09*	N.D.	150*	20.3*	44.8*	0.01*	4.75*	3.91*	1.45*
	T5	0.04*	0.44*	N.D.	0.16*	N.D.	0.13*	0.11*	0.06*	0.05*	2.66*	2.56*	1.74*	N.D.	84*	32.2*	46.8*	0.01*	4.04*	4.06*	1.27*
	T6	0.04*	0.25*	N.D.	0.22*	N.D.	0.15*	0.19*	0.08*	0.03*	2.86*	3.62*	2.28*	N.D.	54*	44.8*	47.0*	N.D.	5.56*	8.28*	2.27*
	T7	0.05*	0.52*	N.D.	0.13*	N.D.	0.10*	0.17*	0.06*	0.07*	2.64*	2.68*	1.73*	N.D.	120*	55.0*	45.5*	N.D.	3.80*	9.41*	1.56*
DY	Control	0.09*	2.56*	0.04*	1.24*	N.D.	1.13*	0.52*	0.18*	0.03*	1.41*	0.08*	0.34*	N.D.	144*	7.9*	20.6*	0.01*	10.01*	3.85*	2.28*
	T1	0.10*	2.42*	0.07*	1.02*	N.D.	0.98*	0.39*	0.15*	0.05*	1.19*	0.06*	0.30*	N.D.	140*	4.7*	18.9*	0.01*	9.33*	3.78*	2.07*
	T2	0.13*	2.51*	0.06*	1.25*	N.D.	1.11*	0.47*	0.24*	0.04*	1.47*	0.04*	0.44*	N.D.	139*	5.7*	19.8*	0.01*	9.13*	2.08*	2.24*
	T3	0.04*	0.60*	N.D.	0.80*	N.D.	1.13*	0.78*	0.29*	0.02*	2.66*	2.23*	1.29*	N.D.	36*	8.2*	20.4*	N.D.	7.90*	3.98*	2.23*
	T4	0.10*	2.16*	N.D.	0.99*	N.D.	0.92*	0.36*	0.18*	0.03*	1.06*	0.06*	0.26*	N.D.	137*	3.6*	18.0*	0.01*	8.68*	2.34*	2.10*
	T5	0.06*	1.00*	N.D.	1.11*	N.D.	0.85*	0.63*	0.26*	0.03*	1.48*	0.68*	0.73*	N.D.	67*	16.1*	22.1*	0.01*	7.61*	4.76*	2.17*
	T6	0.07*	1.42*	N.D.	1.18*	N.D.	1.04*	0.74*	0.24*	0.03*	1.79*	0.75*	0.70*	N.D.	56*	15.7*	21.1*	0.01*	7.87*	4.11*	2.28*
	T7	0.04*	1.31*	N.D.	1.23*	N.D.	0.91*	0.59*	0.30*	0.03*	1.72*	0.39*	0.63*	N.D.	89*	13.9*	22.9*	0.02*	7.90*	3.87*	2.26*

^zWS, water soluble extractable; M3, Mehlich-3 extractable; TCLP, toxic characteristic leaching test; SBET, simplified physiologically based extraction test;

^yElectrical conductivity; ^yT1, organic matter 3%; T2, lime stone 3%; T3, iron 3%; T4, organic matter 1.5% + lime stone 1.5%; T5, organic matter 1.5% + iron 1.5%; T6, lime stone 1.5% + iron 1.5%; T7, organic matter 1% + lime stone 1% + iron 1%

^xSignificant differences at the 5% level by LSD test

의 유효도를 유의하게 저감시키는 효과를 보여주었으나 철과 복합 처리시에는 확인하기 어려워, Pb의 경우 석회석보다 철의 영향이 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 유기물은 명확한 경향이 나타나지는 않지만 중금속의 유효도를 소폭 저감시키는 것으로 보인다.

4 종류의 침출 용액을 이용한 안정화제의 화학적 평가의 결과를 종합해 보면 M3 용액의 조성에서 확인할 수 있듯이 미량원소 침출 기작들이 다양하기 때문에 다른 방법들에 비해 M3의 절대적인 침출량이 높게 나타났다. 음이온의 As는 철에 매우 의존적으로 높은 안정화 효율을 토양의 pH와 무관하게 보여주었다. 반면 양이온 중금속들의 경우, 산성토양에서는 안정화 처리 시 pH가 상승한 처리구에서 생물유효도(M3)가 저감되었으나 그 저감효율이 pH 상승 정도와 비례하게 나타나지는 않았다. 이러한 결과는 토양에서 중금속의 이동성과 유효도에 영향을 주는 인자는 pH 뿐만 아니라 DOC, 토양의 CEC, Fe/Mn/Al 산화물 함량 등 매우 다양하며 이러한 인자들의 영향력 정도도 중금속 원소마다 다른 데에 기인한 것으로 판단된다(Kim *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2010). TCLP와 SBET 평가 시 산성토양의 경우 대부분의 안정화 처리구에서 중금속 용출이 증가하였다. 이러한 결과는 상기 두 침출실험에 사용되는 용액이 단일 조성의 강한 산성 용액이라는 점을 고려해보면, 용액이 안정화제에 강하게 결합되어 있는 미량원소들까지 용출시킨 것에 기인한 것으로 보이며 이를 확증할 수 있는 향후 검증 실험이 필요할 것이다. 알칼리토양에서 양이온 중금속들은 토양의 높은 초기 pH로

인하여 안정화 처리에 따른 pH 상승과 확연한 중금속 안정화효과는 확인이 어려웠지만 유기물에 의한 저감 작용은 일부 확인하였다.

토양호흡 및 식물독성평가

산성토양에서의 토양호흡은 유기물이 투입된 처리구(T1, T4, T5, T7)에서만 유의적으로 증가하였다($p < 0.05$; Table 3). 토양호흡 측정 시 glucose 기질을 추가적으로 투여하지 않았기 때문에 유기물 안정화제는 토양 미생물에게 있어 기질로써의 역할을 하게 되어 미생물활성을 증진시킨 것으로 판단된다. 석회석이나 철 처리 시 토양의 pH가 조금 더 중성에 가깝게 됨으로써 환경이 개선되어 미생물활성이 증진될 수 있으나 그 증진 정도가 기질의 투여에 따른 증가보다 미미하여 통계처리 시 유의한 증가로 나타나지 못하였다. 산성토양에서 T4와 T5를 비교해보면 투여한 유기물의 함량은 동일하나 석회석 처리(T4)에서 철(T5)보다 미생물 활성이 더 높게 측정되었다. 하지만 다른 처리구의 결과와 비교해 볼 때 단순 석회석이 미생물활성 촉진 능력이 있다고 보기에는 무리가 있으며 석회석의 높은 pH 상승 효과가 미생물활성에 더 유의한 영향을 미친 것으로 판단된다.

알칼리토양에서도 마찬가지로 유기물이 처리된 처리구(T1, T4, T5, T7)에서 모두 토양 호흡이 유의적으로 증가하였다($p < 0.05$; Table 3). 산성토양의 경우와는 다르게 철 처리구(T3)에서도 유의적으로 증가하였다. 이러한 결과는 알칼리토양에서 양이온 중금속의 유효도가 초기부터 낮았기 때문에 중금

속 유효도 변화보다는 철 투입에 따른 비소의 안정화 효과가 상대적으로 큰 것에 기인한 것으로 보인다(Table 4). 이를 종합해보면 미생물 활성에 의한 토양 호흡은 산성 및 알칼리 토양 모두에서 유기물 투입 및 그 투입량에 절대적인 영향을 받으며, 알칼리 토양의 경우 철의 영향도 확인하였다. 안정화제에 의한 중금속 유효도 저감에 따른 토양 미생물 활성 증진 효과보다 유기물 투입에 따른 증진 효과가 상대적으로 매우 컸다. 따라서 전자의 효과를 명확히 밝히는 데에 어려움이 따랐으며 향후 후속 연구에 이 점을 충분히 고려해야 할 것이다.

토양에서 종자의 발아 후 식물의 지속적 생장을 위해서는 뿌리(지하부)의 초기 발달 및 토양으로의 활착이 매우 중요하기 때문에 뿌리 신장을 지표로 한 독성 연구가 많이 진행되어 왔다(Kim *et al.*, 2009; Koo *et al.*, 2011). 산성토양의 경우 모든 안정화 처리구에서의 뿌리 길이가 유의하게 증가하였으며($p < 0.05$), 특히 유기물과 석회석(T4) 및 철 복합 처리(T7) 시 청경채 뿌리의 발달이 크게 나타났다(Table 3). 석회석에 의한 pH 증가와 유기물에 의한 양분공급 및 미생물활성 증진 그리고 철에 의한 일부 미량원소 흡착 및 안정화 작용들이 복합적으로 동반상승효과를 내어 활발한 뿌리 발달을 일으킨 것으로 판단된다. 토양으로부터 식물뿌리로 흡수된 As와 중금속은 식물체 내에서 다양한 형태의 활성 산소(Reactive Oxygen Species)를 생성하여 식물세포막 파괴 및 물질대사 방해작용을 일으켜 뿌리의 발달을 저해한다(Gratão *et al.*, 2005; Koo *et al.*, 2011). 본 연구에서 석회석을 처리하여 중금속의 유효도를 저감시켰고 이는 중금속의 식물체 내로의 이동을 감소시켜 최종적으로 뿌리 신장 저해를 저감시킨 것으로 보인다. 본 연구 결과에서 중금속의 유효도 변화 뿌리길이 사이의 Pearson 상관계수를 산출하였을 때, WS한 비소와 납, M3 형태의 비소, 카드뮴, 납이 뿌리 길이와 음의 상관관계를 보였으며, 특히 M3의 카드뮴은 유의한 관계를 갖는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 알칼리토양의 경우 석회석을 단독으로 처리하였을 때(T2), 다른 처리구와 달리 청경채의 뿌리 길이에 대조구와 유의한 차이가 없었다. 이러한 결과는 알칼리토양의 높은 pH로 인하여 석회석에 의한 pH 상승효과가 상대적으로 미비하였을 뿐만 아니라 다른 안정화제들 보다 뿌리 발달에 필요한 양분 공급 효과도 낮았던 것으로 판단된다.

결론

본 연구는 토양 pH에 따른 여러 종류의 중금속 안정화제의 안정화 효율의 변화를 확인하기 위하여 수행하였다. 효율을 평가할 때 화학적방법과 생물학적방법을 병행하였으며, 최종적으로 향후 적용 가능성을 제시하는 데에 목적이 있다. As의 경우 산성토양 또는 알칼리토양에 상관없이 철이 가장 높은 안정화효율을 보여주었고, 석회석의 Ca과의 결합에 의한 안정화는 확인하기 어려웠다. 유기물로 사용한 커피찌꺼기의 투입은 Dissolved Organic Carbon을 증가시킴으로써 As의 유효도를 증가시켰으나 실제 생물학적인 평가에서까지 나타나지는 않았다. 양이온 중금속의 경우 산성토양에서는 pH 증가에 따른 생물유효도 저감을 확인하였으나 알칼리토

양에서는 pH 상승에 따른 효과를 확인하기 어려웠다. 본 연구를 통하여 유기물로 사용한 커피찌꺼기 자체의 pH 완충능력을 확인하였고 또한 유기물은 토양의 초기 pH에 상관없이 화학적 평가의 일부와 생물학적 평가에서 긍정적 역할을 하는 것으로 나타났다. 따라서 안정화제 처리의 화학적 평가와 생물학적 평가 결과를 종합하여보면, As오염에 대해서는 철의 단독 처리가 가장 적합하며 토양의 비옥도 증진 측면에서 유기물의 사용도 가능하나 주의해야 할 것이다. 기타 중금속의 경우 산성토양에서는 석회석의 단독처리 또는 유기물과의 혼합처리를, 알칼리토양에서는 유기물 단독처리 또는 석회석과의 혼합처리 방법이 적합할 것이다. 그러나 본 연구에서 다른 토양의 pH 뿐만 아니라 오염물질의 오염정도 및 토양 내에서의 분포형태, 그리고 pH와 Dissolved Organic Carbon 이외에도 주요 토양 특성들 또한 안정화제의 안정화기작 및 안정화효율에 영향을 미치기 때문에 영향 인자들과 인자들 간의 상호작용에 대한 향후 추가적인 연구가 필요해 보인다.

Acknowledgment

This research was supported by grant as "Optimum Remediation Technology for Heavy Metal Stabilization and Soil Amelioration" to J.G. Kim from the Mine Reclamation Corporation and partly by a grant from Korea University.

References

- Alef, K., Nannipieri, P., 1995. Methods in applied soil microbiology and biochemistry, Academic Press, London, UK, pp. 216-217.
- Baumgarten, A., Spiegel, H., 2004. *Phytotoxicity* (Plant tolerance), *Ecotox. Environ. Safe* 30, 221-251.
- Black, C.A., Evans, D.D., Ensminger, L.E., White, J.L., 1965. American Society of Agronomy, in: Methods of soil analysis, Clark, F.E. (Eds), Madison, Wisconsin, USA, pp. 891-901.
- Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., Jarudilokkul, S., 2004. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay, *Sep. Pur. Technol.* 35, 11-22.
- Borrelli, R. C., Visconti, A., Mennella, C., Anese, M., Fogliano, V., 2002. Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins, *J. Agric. Food Chem.* 50, 6527-6533.
- Choi, M.K., Chiang, M.H., 2003. Soil conditioner treatment and growth responses of *Artemisia princeps* and *Helianthus annuus* for ecological restoration in abandoned zinc mine area, *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 21, 447-450.
- Chon, H.T., Ahn, J.S., Jung, M.C., 1998. Seasonal variations

- and chemical forms of heavy metals in soils and dusts from the satellite cities of Seoul, Korea. *Environ. Geochem. Health* 20, 77-86.
- Fiol, N., Escudero, C., Villaescusa, I., 2008. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark, *Bioresource Technol.* 99, 5030-5036.
- Gratão, P.L., Polle, A., Lea, P.J., Azevedo, R.A., 2005. Making the life of heavy metal-stressed plants a litter easier, *Funct. Plant Biol.* 32, 481-494.
- Hartley W., Edwards, R., Lepp, N.W., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests, *Environ. Pollut.* 131, 495-504.
- Helyar K.R., 1976. Nitrogen cycling and soil acidification, *J. Aust. Inst. Agric. Sci.* 42, 217-221.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P., Cao, X., 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass, *Bioresource Technol.* 110, 50-56.
- Jung, G.B., Lee, J.S., Kim, W.I., Kim, B.Y., 1999. The effect of irrigation control and the application of soil amelioration on cadmium uptake in paddy rice, *Korean J. Environ. Agric.* 18, 355-360.
- Kim, D.Y., Park, H., Lee, S.H., Koo, N., Kim, J.G., 2009. Arsenate tolerance mechanism of *Oenothera odorata* from a mine population involves the induction of phytochelatin in roots, *Chemosphere* 75, 505-512.
- Kim, J.Y., Kim, K.W., Lee, J.U., Lee, J.S., Cook, J., 2002. Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag Mine, Korea, *Environ. Geochem. Health* 24, 213-225.
- Kim, K.R., Owens, G., Naidu, R., Kim, K.H., 2007. Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil - A critical review. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 40, 864-871.
- Kim, K.R., Park, J.S., Kim, M.S., Koo, N., Lee, S.H., Lee, J.S., Kim, S.C., Yang, J.E., 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, 864-871.
- Kim, M.S., Koo, N., Kim, J.G., Yang, J.E., Lee, J.S., 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, 961-967.
- Koo, N., Jo, H.J., Lee, S.H., Kim, J.G., 2011. Using response surface methodology to assess the effects of iron and spent mushroom substrate on arsenic phytotoxicity in lettuce (*Lactuca sativa* L.), *J. Hazard. Mater.* 192, 381-387.
- Lee, S.H., Park, H., Koo, N., Hyun, S. Hwang, A., 2011. Evaluation of the effectiveness of various amendments on trace metals stabilization by chemical and biological methods, *J. Hazard. Mater.* 188, 44-51.
- McCauley, D.J., DeGraeve, G.M., Linton, T.K., 2000. Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs, *Environ. Sci. Policy* 3(1), 133-144.
- Mehlich, A., 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant, *Commun. Soil Sci. Plan.* 15(12), 1409-1416.
- Miller, W.P., Miller, M., 1987. A micro pipette method for soil mechanical analysis, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 18, 1-15.
- Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Soil Science Society of America, in *Methods of Soil Analysis*, Sparks, D.L. (Eds), Madison, Wisconsin, USA, pp. 961-1010.
- Oh, S.J., Kim, S.C., Kim, T.H., Yeon, K.H., Lee, J.S., Yang, J.E., 2011. Determining kinetic parameters and stabilization efficiency of heavy metals with various chemical amendment, *Korean. J. Soil Sci. Fert.* 44, 1063-1070.
- Ritchie, G.S.P., Dolling, P.J., 1985. The role of organic matter in soil acidification, *Soil Res.* 23, 569-576.
- Sadiq, M., 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations, *Water Air Soil Pollut.* 93, 117-136.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., 1998. Arsenic in the soil environment: a review, *Adv. Agron.* 64, 149-195.
- Tran, T.S., Simard, R.R., 1993. Canadian Society of Soil Science, in *Soil sampling and methods of analysis*, Carter, M.R. (Eds), Lewis, Florida, USA, pp. 43-50.
- USEPA, 1986. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Laboratory Manual Physical/Chemical Methods SW-846, EPA Publication, Washington DC, USA, pp. 40643-40654.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2009. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid, *Chemosphere* 74, 274-279.
- Yang, J.K., Kang, S.H., 2011. A study on pre-red mud and bio-soils applicability as soil stabilizer, *J. Korean Soci. Water Wastewater* 25, 419-428.
- Zhang X., Lin, L., Chen, M., Zhu, Z., Yang, W., Chen, B., An, Q., 2012. A nonpathogenic *Fusarium oxysporum* strain enhances phytoextraction of heavy metals by the hyperaccumulator *Sedum alfredii* Hance, *J. Hazard. Mater.* 229-230, 361-370.