

Research Article

Open Access

## 산성광산배수슬러지의 토양 중금속 안정화 적용 가능성

김민석,<sup>1</sup> 민현기,<sup>1</sup> 이병주,<sup>1</sup> 장세인,<sup>1</sup> 김정규,<sup>1\*</sup> 구남인,<sup>2</sup> 박정식,<sup>3</sup> 박관인<sup>4</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 환경생태공학과, <sup>2</sup>국립산림과학원 산림수토보전과, <sup>3</sup>한국화학융합시험연구원 환경안전팀, <sup>4</sup>한국광해관리공단 광해기술연구소

### The Applicability of the Acid Mine Drainage Sludge in the Heavy Metal Stabilization in Soils

Min-Suk Kim,<sup>1</sup> Hyungi Min,<sup>1</sup> Byeongjoo Lee,<sup>1</sup> Sein Chang,<sup>1</sup> Jeong-Gyu Kim,<sup>1\*</sup> Namin Koo,<sup>2</sup> Jeong-Sik Park<sup>3</sup> and Gwan-In Bak<sup>4</sup> (<sup>1</sup>Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Korea, <sup>2</sup>Division of Forest Soil & Water Conservation, Korea Forest Research Institute, <sup>3</sup>Environmental Safety Team, Korea Testing & Research Institute, <sup>4</sup>Technology Research Center, Mine Reclamation Corporation)

Received: 16 May 2014 / Revised: 30 May 2014 / Accepted: 16 June 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 various industrial wastes for heavy metal stabilization in soil were conducted in order to find out new alternative amendments. The acid mine drainage sludge(AMDS) contains lots of metal oxides(hydroxides) that may be useful for heavy metal stabilization not only waste water treatment but also soil remediation. The aim of this study was to investigate the applicability of acid mine drainage sludge for heavy metals stabilization in soils

**METHODS AND RESULTS:** Alkali soil contaminated with heavy metals was collected from the agricultural soils affected by the abandoned mine sites nearby. Three different amounts(1%, 3%, 5%) of AMDS were applied into control soil and contaminated soil. For determining the changes in the extractable heavy metals, CaCl<sub>2</sub> and Mehlich-3 were applied as chemical assessments for metal stabilization. For biological assessments, lettuce(*Lactuca sativa* L.) and chinese cabbage(*Brassica rapa* var. *glabra*)

were cultivated and accumulation of heavy metals on each plant were determined. It was revealed that AMDS reduced heavy metal mobility and bioavailability in soil, which resulted in the decreases in the accumulation of As, Cd, Cu, Pb, and Zn in each plant.

**CONCLUSION:** Though the high level of heavy metal concentrations in AMDS, any considerable increase in the heavy metal availability was not observed with control and contaminated soil. In conclusion, these results indicated that AMDS could be applied to heavy metal contaminated soil as an alternative amendments for reducing heavy metal mobility and bioavailability.

**Key words:** Acid mine drainage sludge, Bioavailability, Heavy metals, Phytotoxicity, Stabilization

#### 서론

중금속 안정화공법(Stabilization)은 토양 중금속의 이동성(Mobility)과 생물 유효도(Bioavailability)를 저감시키는 방법으로, 토양 내 중금속의 총 함량은 변하지 않으나 그 존재 형태를 안정하게 변화시킴으로써 중금속의 생태 및 인체 유해성을 저감시키는 방법이다(Kim *et al.*, 2012; Kim *et*

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

al., 2014). 토양 중금속의 안정화를 위한 pH 교정물질, 유기물, 흡착제 등의 다양한 안정화제에 관한 연구들이 여럿 수행되어왔으며 최근에는 산업폐기물을 안정화제로 재이용하고자 하는 연구가 진행되고 있다(Lee *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2014).

토양 중금속 안정화공법에 적용 가능한 산업폐기물 중 하나가 산성광산배수슬러지(Acid mine drainage sludge, AMDS)이다. AMDS는 산성이 강하고 중금속함량이 높은 산성광산배수(Acid mine drainage, AMD)를 중화제 또는 침전제를 이용하여 처리한 뒤 남은 찌꺼기(슬러지)를 의미한다. AMDS의 특성은 AMD 원수의 특성과 그 처리과정에 의해 결정되지만(Sibrell *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2012), 일반적으로 칼슘, 철, 알루미늄 등의 금속들이 거대 또는 미세한 크기의 입자로 침전되어 금속산화물(수산화물) 형태로 존재하며 넓은 표면적과 많은 작용기를 갖는 것으로 알려져 있다(Sibrell *et al.*, 2009; Ruihua *et al.*, 2011; Tsang *et al.*, 2013). 최근 이러한 AMDS의 특성을 활용한 환경 분야에서 AMDS의 재이용에 관한 연구가 여럿 진행되고 있다.

Wei 등(2008)은 AMDS를 이용하여 하수처리장에서 발생하는 2차 방류수 내 인(Phosphorus)을 98%라는 높은 제거율을 달성함으로써 수 환경의 부영양화를 저감시키는 연구를 수행하였다. Penn 등(2007)과 Sibrell 등(2009)은 농업배수 내 인이 하천으로 다량 유입되는 것을 방지하기 위하여 AMDS를 이용하였다. 또한 Ruihua 등(2011)은 AMDS의 인 흡착 능력을  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ , polyferric sulfate 등과 비교 실험하여 AMDS의 흡착 능력이 다른 광물들과 유사하거나 또는 더 뛰어난 것을 확인하였다. Choi 등(2013)은 수용액 내 비소를 제거하기 위하여 AMDS와 ferrihydrite를 비교 실험하여 AMDS의 우수한 흡착능력을 밝혔으며, 더하여 pH와 자연유기물(Natural organic matter, NOM)이 비소의 흡착에 미치는 영향을 확인하였다.

최근에는 AMDS를 토양 분야에 적용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 인은 토양 환경에서 대부분 음이온으로 존재하여 다른 유기 음이온(Organic anion)들과 경쟁 흡착 관계에 있다. 그럼에도 불구하고 Sekhon과 Bhumbra (2013)은 AMDS의 흡착 능력이 매우 뛰어나 토양에 적용할 때 인의 유실 방지 및 조절에 효과적이라는 것을 밝혀냈다. AMDS를 토양에 이용하는 데에 있어 인 뿐만 아니라 오염물질의 조절에 대한 연구도 진행되어왔다. Song 등(2012)은 5종류의 중금속(As, Cd, Cu, Pb, 그리고 Zn)에 대한 흡착 및 용출실험을 수행하여 AMDS를 중금속 오염토양에 적용함으로써 중금속의 용출 억제 가능성을 확인하였다. 또한 Tsang 등(2013)은 AMDS를 이용한 batch 실험과 column 실험을 통하여 토양 내 구리와 비소의 유출이 저감되는 것을 확인하였으며, 이러한 토양 중금속 안정화 방법이 토양 세척(Soil washing)방법 보다 토지 이용에 더 적합함을 밝혔다(Tsang and Yip, 2014). 그러나 AMDS 자체의 중금속 함량이 높고, 수 처리 공정과는 다르게 토양에 처리하였을 때에는 환경에서 장기간 잔류하기 때문에 AMDS의 이용 시 그 안전성에

대한 우려가 높다. 또한 대부분의 연구들이 AMDS에 의한 토양 중금속의 이동성과 생물유효도의 변화를 화학적인 평가로 수행하는 데에 그쳐 실제 생물에게 미치는 영향에 대한 연구는 매우 미미한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 중금속 오염토양에 AMDS를 안정화제로 이용할 때, AMDS가 중금속의 이동성과 생물유효도에 미치는 영향을 화학적인 평가와 생물학적 평가를 병행하여 확인함으로써 향후 중금속 안정화 공법에 실질적인 적용 가능성을 제시하는 데에 있다.

## 재료 및 방법

### 공시 토양 및 산성광산배수슬러지

본 실험에 사용한 공시 토양은 충청북도 단양군 적성면 하원곡리에 위치한 밭 토양으로 인근 유진광산의 영향을 받아 중금속으로 오염된 토양이며, 대조구 실험을 위하여 인근 야산에서 비오염토양을 채취하였다. 채취한 토양은 풍건 후 2 mm 체로 걸러서 실험에 사용하였다. AMDS는 강원도 태백시에 위치한 함태탄광(Hamtae mine) 수질정화시설의 슬러지를 이용하였으며, 채취한 슬러지는 dry-oven 70°C에서 48 시간 건조시키고 0.5 mm 체로 거른 후 실험에 사용하였다.

### 실험방법

AMDS를 오염토양과 비오염토양에 각각 질량대비 0%, 1%, 3%, 5% 수준으로 토양 5 kg에 3반복으로 화분에 처리한 후 3차 증류수를 이용하여 포장용수량의 60%를 유지하면서 4주간 유리 온실(20±5°C)에서 aging 하였다. Aging 완료 후에 상토에서 4주간 키운 상추(*Lactuca sativa* L.)와 배추(*Brassica rapa* var. *glabra*) 모종을 각각 정식하고 동일 조건에서 4주간 재배한 다음 식물체의 가식부(Edible part)인 지상부(Shoot)를 수확하여 증류수로 3번 세척하고 생중량을 측정하였다. 생중량 측정이 완료된 식물체는 dry-oven 70°C에서 48시간 건조시킨 후 분쇄하여 중금속 분석에 사용하였다. 작물을 수확할 때 토양 시료를 채취하여 풍건 후 2 mm 체로 거른 후 토양 화학성 및 중금속 유효도 분석에 사용하였다.

### 시료의 분석

토양과 AMDS의 pH와 전기전도도(Electrical conductivity, EC)는 증류수를 1:5 비율로 한 시간 교반한 후 측정하였다(Thermo Orion 920A). 토양과 AMDS에서 비소와 중금속이 흡착 가능한 free iron / aluminium / manganese 자리를 확인하기 위하여 acid ammonium oxalate 침출방법을 이용하였다. 0.15 mm 체로 거른 토양과 AMDS 0.5 g과 0.175 M ammonium oxalate(pH 3.0) buffer 용액 30 mL를 2시간 교반한 후 Whatman No.42(pore size 2.5µm) 여과지로 거른 다음 여액 내 중금속의 농도를 Induced Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer(730 Seires, Agilent, USA)로 측정하였다(Tamm, 1922). 토양과 AMDS내 중금속 총 함량을 측정하기 위해 왕수(Aqua regia)

를 이용하여 습식산화 한 후 Whatman No.42(pore size 2.5 $\mu$ m) 여과지로 거른 다음 여액 내 중금속의 농도를 측정하였다. 토양환경에서 AMDS의 pH 조절 및 완충 능력을 확인하기 위하여 영전하점(Point of zero charge, PZC)을 측정하였다. 0.1M KNO<sub>3</sub>용액을 바탕용액으로 하여 0.1 M HNO<sub>3</sub>와 NaOH를 이용하여 초기 용액 pH(pH<sub>0</sub>)를 2부터 12까지 만든 후 AMDS 0.1 g과 각각의 용액 50 mL을 48시간 교반하여 pH를 측정한다(pH<sub>eq</sub>). 이때 초기 pH와 평형 pH의 차이가 0이 되는 지점( $\Delta$ pH = pH<sub>0</sub> - pH<sub>eq</sub>)을 pH<sub>pzc</sub>로 하였다(Mall *et al.*, 2006). AMDS에서 용출되는 중금속의 농도를 확인하기 위하여 국내의 폐기물용출시험방법을 따랐다. 염산으로 pH를 5.8 - 6.3으로 조절한 용매를 1:10 비율로 하여 6시간 교반한 후 여과한 여액 내 중금속의 함량을 측정하였다. AMDS에 의한 토양 중금속의 이동성 변화를 확인하기 위하여 CaCl<sub>2</sub> 침출방법을 이용하였다. 토양 3 g과 0.5 M CaCl<sub>2</sub> 용액 30 mL을 2시간 교반한 후 Whatman No.42 (pore size 2.5 $\mu$ m) 여과지로 거른 다음 중금속의 농도를 측정하였다(Esnaola and Millan, 1998). Mehlich-3 용액은 토양 중금속의 생물 유효도를 잘 모사하는 것으로 알려져 있어 AMDS에 의한 생물 유효도의 변화를 확인하기 위해 사용하였다. 토양 2 g과 20 mL의 혼합용액(pH 2.3, 0.2 M CH<sub>3</sub>COOH + 0.25 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 0.015 M NH<sub>4</sub>F + 0.13 M HNO<sub>3</sub> + 0.001 M EDTA)을 5분간 교반한 후 Whatman No.42(pore size 2.5 $\mu$ m) 여과지로 거른 여액 내 중금속을 측정하였다(Mehlich, 1984).

#### 데이터 분석

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

## 결과 및 고찰

### 시험 토양과 AMDS의 특성

실험에 사용한 토양과 AMDS의 기본 화학적 특성과 중금속의 총 함량을 Table 1에 나타내었다. 중금속으로 오염된 토양(Contaminated soil)의 pH는 8.15로 알칼리성을 띄었으며 비소(Arsenic, As), 카드뮴(Cadmium, Cd), 납(Lead, Pb), 아연(Zinc, Zn)에 대해 토양환경보전법상 우려기준(As, Cd, Pb, Zn에 대해 각각 25, 4, 200, 300 mg/kg)을 초과하였으며, 특히 As, Pb, Zn은 대책기준(As, Pb, Zn에 대해 각각 75, 600, 900 mg/kg)까지 초과하여 오염이 매우 심각한 것으로 나타났다. 비오염 토양인 대조구 토양(Control soil)은 pH 6.72로 약산성을 띄었으며 어느 중금속도 기준을 초과하지 않았다. AMDS는 pH 8.36의 알칼리성을 띄었으며 EC도 토양보다 높았다. 또한 AMDS가 산성광산배수 내 중금속을 침전시켜 농축된 슬러지이기 때문에 Cd와 Zn의 농도가 높게 나타났다. 미량일지라도 고농도의 슬러지가 토양에 투입 시 중금속 용출에 의한 2차 오염을 일으킬 수 있기 때문에 토양에 적용 가능성을 확인하기 위해 중금속 용출실험을 수행하였으며 그 결과 Pb만 0.01 mg/L로 검출되었으나 기준치인 3 mg/L를 초과하지 않았다. 이러한 결과를 통하여 AMDS의 토양 적용 가능성과 안전성을 확인할 수 있었다. AMDS에 As와 중금속이 흡착할 수 있는 Al, Fe, Mn의 자리(sites)를 ammonium oxalate 침출 방법으로 확인해본 결과(Table 1), AMDS가 Fe 작용기를 비오염토양 대비 약 300배, 오염토양 대비 약 60배 가량 많이 가지고 있는 것으로 나타났다. As는 Fe 뿐만 아니라 Al과도 흡착 결합하는 것으로 알려져 있으며(Goldberg and Johnston, 2001; Arai and Sparks, 2002), 그 Al 자리도 AMDS에서 가장 많이 확인되었으며 오염토양 그리고 비오염토양 순으로 나타났다. Mn 작용기는 As와의 강력한 흡착능력 보다는 3가 비소(Arsenite)를 5가(Arsenate) 형태로의 산화를 용이하게 하는 것으로 알려져 있는데(Driehaus *et al.*, 1995; Chiu and Hering,

Table 1. Selected chemical properties and heavy metals concentration of soils and acid mine drainage sludge

Parameters	Unit	Control soil	Contaminated soil	AMDS <sup>z</sup>
pH		6.72	8.15	8.36
EC <sup>y</sup>	ds/m	0.15	0.50	0.76
Fe <sup>x</sup>	g/kg	1.30	6.53	379.05
Al <sup>x</sup>	g/kg	0.25	1.85	25.67
Mn <sup>x</sup>	g/kg	0.73	7.47	1.04
As <sup>w</sup>	mg/kg	4	358	- <sup>w</sup>
Cd	mg/kg	2	11	30
Cu	mg/kg	18	35	-
Pb	mg/kg	13	810	6
Zn	mg/kg	86	1,246	966

<sup>z</sup>Acid mine drainage sludge; <sup>y</sup>electrical conductivity; <sup>x</sup>free metal oxides extracted using ammonium oxalate buffer;

<sup>w</sup>total concentration of trace elements extracted using aqua regia solution; <sup>w</sup>not detected

2000), 그 함량은 오염토양에서 가장 높게 나타났으며 AMDS 그리고 비오염토양 순이었다. 이러한 일련의 결과는 AMDS의 중금속 흡착 적용 가능성을 재확인시켜준다.

#### AMDS 처리에 따른 토양 pH와 중금속 유효도 변화

비오염토양과 오염토양에 AMDS를 여러 농도로 처리하였을 때 토양의 pH와 EC가 변화했다(Table 2). 비오염토양의 경우 AMDS의 처리량이 증가함에 따라 토양의 pH가 유의하게 증가하였으나 3%와 5% 사이에서는 차이가 없는 것으로 나타났다( $p < 0.05$ ). 반면 오염토양에서는 AMDS의 처리량이 증가함에 따라 pH가 유의하게 감소하였으며 비오염토양에서의 경우와 동일하게 3%와 5% 처리구 사이에는 차이가 없었다( $p < 0.05$ ). AMDS의 처리가 서로 다른 pH의 변화 양상을 보였는데 이는 AMDS 표면에서의 전하 특성에 기인한 것으로 보인다. 고형첨가방법(Solid addition method)에 따라 AMDS의 영전하점( $pH_{pzc}$ )을 측정하였을 때  $pH_{pzc}$ 가 7.55로 나타났다(Fig.1). 입자의 표면 전하는 주변의 pH에 따라서 달라지는데,  $pH_{pzc}$ 보다 주변 pH가 높으면 입자 표면에서 수소가 빠져나와 입자의 표면은 음전화를 띄며  $pH_{pzc}$ 보다 pH가 낮으면 반대로 양전화를 띈다(Jeong *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2012). 따라서 중금속 오염 토양(pH 8.15)에 AMDS( $pH_{pzc}$  7.55)를 처리할 경우 AMDS의 표면에서 수소이온이 빠져나오면서 토양의 pH가 감소하였으며 반대로 비오염 토양(pH 6.72)에서는 수소이온이 흡착되어 토양의 pH가 증가하였다. 알칼리 토양에 기존의 칼슘과 철과 같이  $pH_{pzc}$ 가 높은 안정화제들을 사용할 경우 토양의 pH가 더 상승하여 농작물의 생육에 저해를 일으킬 수 있다. 따라서 상대적으로 낮은  $pH_{pzc}$ 를 갖는 AMDS를 이용한다면 이러한 문제를 해결할 수 있을 것으로 판단되며 이러한 결과는 AMDS의 넓은 적용 범위와 그 가능성을 보여준다(Dzombak and Morel, 1990; Oladoja and Aliu, 2009; Kim *et al.*, 2012). 오염토양과 비오염토양 모두 AMDS의 처리량이 증가할수록 AMDS에서 빠져나오는 염도 늘어나기 때문에 토양의 EC 역시 증가하였으나, 그 정도가 염 스트레스로 식물의 생장을 저해할 수준은 아닌 것으로 나타났다(Bernstein, 1975).

AMDS의 처리에 따라 비오염토양과 오염토양에서 중금속의 유효도의 변화를 Table 2에 나타내었다. 토양환경에서 중금속의 이동성(Mobility)을 확인해볼 수 있는  $CaCl_2$  침출 분석 결과, 비오염토양과 오염토양 모두 AMDS를 처리함에 따라 As, Cd, Cu, Pb의 이동성이 유의하게 저감하였으며( $p < 0.05$ ), 특히 As의 이동성 저감효과가 뛰어났다. As는 산화환경의 토양에서 대부분 5가(Arsenate)의 음이온 형태( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ )로 존재하고 Ca, Al, Fe, 점토에 쉽게 흡착하는 것으로 알려져 있다(Jeon *et al.*, 2009; Koo *et al.*, 2012). 따라서 본 실험에서 As가 AMDS에 쉽고 빠르게 흡착하여 안정화 효과가 높게 나타난 것으로 판단된다(Goldberg and Johnston, 2001; Sherman and Randall, 2003; Koo *et al.*, 2011). Tsang과 Yip(2014)은 연구를 통

하여 AMDS에 의한 토양 As의 흡착효과가 coal fly ash, iron filings, lignite과 같은 물질들보다 우수하며, 용출실험으로 As의 유실이 거의 일어나지 않는 것을 확인하였다. 토양 환경에서 양이온 중금속은 석회시용효과(Liming effect), Al, Fe, Mn 산화물 표면으로의 침전(Precipitation), 광물질 형성(Mineral formation such as metal silicates)의 기작으로 안정화 되는 것으로 알려져 있다(Goldberg and Johnston, 2001; Mench *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2014). 본 연구에서 중금속이 다량 존재하는 오염토양의 경우 AMDS 처리 시 토양 pH가 감소한 점을 고려해볼 때, AMDS 표면으로의 침전이 주된 안정화 기작인 것으로 판단된다. 비오염토양의 경우에는 토양의 pH가 증가하여 흡착뿐만 아니라 석회시용효과도 안정화에 기여했을 것으로 판단된다.

Mehlich-3 용액침출 방법은 토양에서 식물의 양분 유효도를 검정하기 위해 개발되었으나 최근에는 토양 중금속의 생물 유효도도 잘 반영하는 것으로 연구되어 왔다(Mehlich, 1984; Tran and Simard, 1993; Zhang *et al.*, 2012). 중금속 오염토양에서 AMDS에 의한 생물유효도의 저감효율은 AMDS를 5%처리를 기준으로 대조구 대비 As(100%)에서 가장 높았으며, Pb(88%), Cd(62%), Cu(37%), Zn(23%) 순으로 효과가 있는 것으로 나타났다(Table 2). AMDS에 의한 As의 안정화는 앞선 설명에서와 표면에서의 흡착에 기인한 것으로 판단된다. 양이온 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn)은 토양 환경에서 pH가 낮아질수록 그 이동성과 유효도가 증가한다고 알려져 있다(Lee *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011). 본 연구에서는 AMDS의 처리 농도가 증가함에 따라 pH가 유의하게 감소하였음에도 불구하고 양이온 중금속의 유효도는 유의하게 감소하였다. 이러한 결과는 중금속의 생물 유효도에서 pH 감소에 의한 중금속의 이동성 증가 효과보다, AMDS 표면에서의 침전에 따른 안정화효과가 더 큰 영향을 미치는 것을 시사한다. 따라서 AMDS의 중금속 안정화 효과가 기존의 사용되어오던 안정화제들에 비해 토양 pH의 영향을 적게 받기 때문에 그만큼 적용 가능한 범위가 넓음을 의미한다. 반면 비오염토양에서는 As는 검출되지 않았으며, Cd과 Zn의 유효도는 AMDS를 처리하였을 때 유의하게 증가하였다( $p < 0.05$ ). AMDS 자체의 중금속 농도 (Table 1)와 처리량 증가와의 경향성을 고려해볼 때, 토양 중금속의 유효도 증가보다는 AMDS에서 용출된 것으로 판단된다. 용액의 조성에서 확인할 수 있듯이  $CaCl_2$ 용액과는 달리 Mehlich-3 용액의 침출기작은 다양하며 특히 킬레이트의 경우 식물 뿌리 삼출물 속의 여러 유기산들의 작용기를 모사하기 때문에(Mehlich, 1984; Dakora and Phillips, 2002; Wu *et al.*, 2003), Mehlich-3 용액이 토양 중금속 뿐만 아니라 AMDS 내 Cd과 Zn을 용출시킨 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 그 용출량의 최대값이 오염된 토양의 대조구의 것보다 매우 작기 때문에 오염된 토양에서는 AMDS에서 용출된 중금속의 영향을 확인할 수 없었으며, 이러한 일련의 결과는 AMDS의 현장 적용 가능성을 한층 더 높여준다.

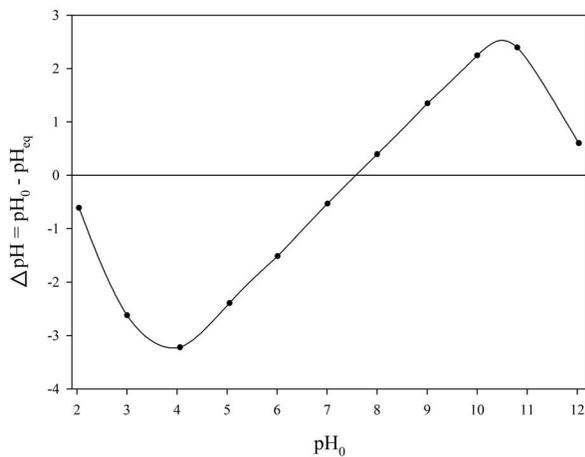
**Table 2. Changes in chemical properties and extractable trace elements concentration from control soil and contaminated soil with different input amount (%) of acid mine drainage sludge\***

		pH	EC <sup>z</sup>	CaCl <sub>2</sub> <sup>y</sup>				Mehlich-3 <sup>x</sup>					
		(1:5)	ds/m	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
C-soil <sup>w</sup>	0%	6.7c	0.03d	0.15a	0.15a	0.19a	0.15a	1.03a	- <sup>u</sup>	0.06b	1.76a	2.66a	2.9d
	1%	7.0b	0.09c	0.14a	0.14a	0.14b	0.07b	0.97a	-	0.11a	1.48a	2.20a	10.4c
	3%	7.3a	0.16b	0.11b	0.11b	0.14b	0.08ab	0.96a	-	0.13a	0.92b	0.38b	21.4b
	5%	7.4a	0.22a	0.10b	0.10b	0.13b	0.06b	0.96a	-	0.14a	0.82b	0.24b	31.9a
P-soil <sup>v</sup>	0%	8.2a	0.15c	0.59a	1.53a	0.11a	0.12a	1.24a	5.15a	6.72a	3.90a	41.5a	116a
	1%	7.9b	0.21b	0.43b	1.47a	0.12a	0.08ab	1.33a	1.61b	5.01b	2.98b	30.6b	104b
	3%	7.7c	0.34a	0.41b	1.25b	0.12a	0.05b	1.14a	0.44c	3.57c	1.84c	7.3c	96c
	5%	7.7c	0.34a	0.25c	1.03c	0.14a	0.06b	1.21a	-	2.57d	1.55c	4.9c	89d

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

<sup>z</sup>Electrical conductivity; <sup>y</sup>CaCl<sub>2</sub> extractable concentrations (mg/kg); <sup>x</sup>Mehlich-3 extractable concentrations (mg/kg);

<sup>w</sup>control soil; <sup>v</sup>contaminated soil; <sup>u</sup>not detected



**Fig. 1. Determination of the point of zero charge of acid mine drainage sludge.**

#### AMDS 처리에 따른 상추와 배추의 중금속 흡수 변화

비오염토양에서 자란 상추의 AMDS 처리 농도에 따른 생중량은 0%, 1%, 3%, 5%에 대하여 각각 6.0, 5.6, 5.7, 5.2 g으로 나타났다. 오염토양의 경우 AMDS 처리 농도에 따른 생중량은 0%, 1%, 3%, 5%에 대하여 각각 5.6, 4.8, 4.7, 7.3 g이었다. 배추의 경우 비오염토양에서 AMDS를 0%, 1%, 3%, 5% 처리하였을 때 그 생중량이 각각 27, 21, 18, 19 g이었으며 오염토양에서는 AMDS를 0%, 1%, 3%, 5% 처리하였을 때 그 생중량이 각각 4.5, 3.6, 3.4, 3.1 g으로 상추의 생장과는 달리 오염토양에서 배추의 생육이 매우 크게 저해 받은 것으로 나타났다.

비오염토양에서 자란 상추와 배추의 중금속 흡수량을 확인한 결과 두 작물 모두에서 As, Cd, Pb는 검출되지 않았으며 식물의 필수 미량 원소인 Cu와 Zn만 검출되었다(Table 3). Cu는 식물의 광합성과 호흡활동에 관여하는 미량원소로 AMDS 처리량 변화에 따른 흡수량의 변화 사이에 일정한 경

향성을 확인할 수 없었다(Droppa and Horváth, 1990). Zn은 효소의 활성화와 식물의 호르몬 대사에 관여하는 미량원소로(Rout and Das, 2003), AMDS의 처리량이 증가함에 따라 그 흡수량도 유의하게 증가하였다( $p < 0.05$ ). Cu와 Zn의 이러한 상반된 결과는 AMDS의 중금속 함량에 기인한 것으로 보인다. AMDS에서 Cu는 검출되지 않은 반면 Zn은 1000 mg/kg에 가까운 매우 높은 농도로 존재하였다(Table 1). 따라서 AMDS의 처리량이 증가함에 따라 토양 내 Zn의 절대적인 양도 증가하기 때문에 상추와 배추의 Zn 흡수량도 증가한 것으로 판단된다. 반면 Cd도 AMDS내에 30 mg/kg으로 존재하나 토양에 처리된 %를 고려해 볼 때 그 총량의 변화가 Zn보다 상대적으로 미미하여 식물체내로의 유의한 증가에는 미치지 못한 것으로 보인다.

오염된 토양에서 AMDS의 처리는 상추의 As, Cd, Cu, Pb, Zn 흡수량을 유의하게 감소시켰고, 배추의 경우는 As, Cd, Zn에 대하여 유의성을 나타내었다( $p < 0.05$ ). 식물의 미량원소 별 흡수량 저감은 앞선 절의 토양 중금속 유효도 저감 결과와 마찬가지로 As에서 높게 나타났으며 AMDS를 5%처리하였을 때 As 흡수량이 대조구 대비 60% 감소하였다. 이러한 일련의 결과는 토양 내 As가 AMDS에 빠르게 흡착되고 안정화되어 실제 식물로의 전이까지 감소시킨 것으로 해석된다. As뿐만 아니라 다른 중금속의 흡수량도 AMDS 처리에 영향을 받았으며, 상추는 Cd, Cu, Pb, Zn이 5%처리 시 대조구 대비 그 흡수량이 각각 31%, 43%, 67%, 43% 감소하였고 배추의 경우 Cd, Zn의 흡수량도 각각 26%, 29% 감소하였다. 이러한 중금속 흡수량 저감효과는 앞선 절의 결과의 연장선 상에서 AMDS의 표면에서 침전 또는 광물질형성을 통한 안정화에 따른 것으로 판단된다. 본 연구의 실험 결과 중금속 유효도의 화학적 검정방법과 생물학적 검정방법 사이에서 매우 유사한 경향성을 확인할 수 있었으며 기존의 다른 연구에서도 확인할 수 있다. Lee 등(2009)은 석회석과 적니, 제강슬래그를 중금속 오염 토양에 처리하여 증류수 및

**Table 3. Changes in trace elements concentration of lettuce (*Lactuca sativa* L.) and chinese cabbage (*Brassica rapa* var. *glabra*) from control soil and contaminated soil with different input amount (%) of acid mine drainage sludge\***

		Lettuce					Chinese cabbage				
		As <sup>z</sup>	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
C-soil <sup>y</sup>	0%	- <sup>w</sup>	-	6.7a	-	27c	-	-	3.3a	-	16b
	1%	-	-	8.3a	-	38ab	-	-	2.7b	-	22b
	3%	-	-	7.8a	-	40a	-	-	3.5a	-	38a
	5%	-	-	6.2a	-	36b	-	-	3.1ab	-	45a
P-soil <sup>x</sup>	0%	12.7a	3.9a	7.4a	5.8a	98a	9.1a	5.4a	3.9a	2.3b	224a
	1%	7.1b	3.4ab	6.1a	3.4b	70b	2.1b	3.0b	4.0a	2.5ab	118b
	3%	6.8b	3.0ab	5.8ab	2.5c	67b	2.6b	3.7b	4.0a	2.9ab	151b
	5%	5.0b	2.7b	4.2b	1.9c	56b	3.3b	4.0ab	5.7a	4.0a	158b

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

<sup>z</sup>Trace elements concentration in crops based on dry weight (mg/kg); <sup>y</sup>control soil; <sup>x</sup>contaminated soil; <sup>w</sup>not detected

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 침출방법으로 중금속 유효도가 감소하는 것을 확인하였고 더하여 상추의 재배실험을 통해 상추의 Cd, Pb, Zn 흡수량도 유의하게 감소하는 것을 확인하였다. 또한 Lee 등(2011)은 중금속 오염 토양에 영가철, 석회석, AMDS, 골분, 석탄회를 처리하여 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, DTPA로 침출되는 유효 중금속을 저감시켰으며 상추 재배를 통해 상추의 Cd, Pb, Zn 흡수량을 유의하게 감소시켰다. Kim 등(2012)은 중금속 오염 토양에 백운석, 제강슬래그, 석회, 제올라이트, 퇴비를 안정화제로 사용하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 침출되는 식물유효태 중금속을 저감시켰을 뿐만 아니라 파, 배추, 고추 체내로의 중금속 흡수량의 저감도 확인하였다. 반면 배추의 Pb는 AMDS의 처리 농도가 증가할수록 그 축적량도 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 처리에 따른 배추 생중량의 감소에 의한 상대적인 농축효과의 영향을 받은 것으로 판단된다. 상추와 배추에서 Pb에 대한 상이한 결과는 향후 여러 작물 종을 이용한 실험을 통하여 확인할 수 있을 것으로 보인다.

종합해보면 본 연구에서 AMDS를 안정화제로 사용할 때 As 뿐만 아니라 양이온성 중금속의 유효도가 유의하게 감소하였고 이러한 감소는 실제 상추와 배추의 흡수량 저감에도 영향을 끼친 것으로 나타났다. 그리고 AMDS가 자체 함유하고 있는 고농도의 Cd과 Zn의 유출에 의한 식물로의 전이 증가가 우려되었으나 비오염토양에서 Zn만 흡수량이 증가하였으나 나머지는 오염토양의 대조구에 매우 미치지 못하였다.

## 결론

본 연구의 목적은 중금속 오염토양에 AMDS를 안정화제로 사용하고자 할 때 그 적용 가능성을 확인하는 데에 있으며, AMDS가 여러 농도로 처리된 오염토양과 비오염토양에서 AMDS가 토양 중금속의 이동성과 생물유효도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 화학적인 평가와 생물학적 평가를 병행하여 수행하였다. AMDS의 중금속이 고농도로 존재함에

도 불구하고 용출 실험 결과 매우 안정한 상태로 존재하여 쉽게 용출되지 않은 것을 확인하였으며 중금속 오염토양에 적용하였을 때에도 AMDS의 처리 농도 증가에 따른 용출 또는 식물로의 전이 증가 현상은 나타나지 않았고 토양 내에서 이동성과 생물유효도를 감소시켜 안정화제로써의 이용 가능성을 확인하였다. 또한 이러한 결과는 최종 수용체인 상추와 배추의 중금속 흡수량을 저감시켰으므로 AMDS 적용 안전성을 확인할 수 있었다. 더하여 AMDS가 산업폐기물임에도 불구하고 기존 안정화제들보다 낮은 pH<sub>pzc</sub> 특성에 기인하여 알칼리 토양의 중금속 안정화에 적용하기에도 적합한 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 AMDS의 고농도의 중금속은 잠재 유해 요소이기 때문에 장기간의 모니터링을 통한 안정화제로써의 안전성과 지속성과 AMDS 표면에서의 구체적인 안정화 기작을 밝히는 후속 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

- Arai, Y., Sparks, D.L., 2002. Residence time effects in arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interfacem, *Soil Sci.* 167, 303-314.
- Bernstein, L., 1975. Effects of salinity and sodicity on plant growth, *Annu. Rev. Phytopathol.* 13, 295-312.
- Chiu, V.Q., Hering, J.G., 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surface. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved

- arsenic species, *Environ. Sci. Technol.* 34, 2029-2034.
- Choi, S.J., Lee, B.T., Kim, J.Y., Kim, K.W., 2013. Study on adsorption/desorption of As by mine sludge depending on pH and natural organic matter, *Geosys. Eng.* 16, 191-199.
- Dakora, F.D., Phillips, D.A., 2002. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments, *Plant Soil* 245, 35-47.
- Driehaus, W., Seith, R., Jekel, M., 1995. Oxidation of arsenite(III) with manganese oxides in water treatment, *Water Res.* 29, 297-305.
- Dropa, M., Horváth, G., 1990. The role of copper in photosynthesis, *Crit. Rev. Plant Sci.* 9, 111-123.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*, Wiley, USA, pp.279-297.
- Eснаоla, M.V., Millán, E., 1998. Evaluation of heavy metal lability in polluted soils by a cation exchange batch procedure, *Environ. Pollut.* 99, 79-86.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling, *J. Colloid. Interf. Sci.* 234, 204-216.
- Jeon, C.S., Baek, K., Park, J.K., Oh, Y.K., Lee, S.D., 2009. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite, *J. Hazard. Mater.* 163, 804-808.
- Jeong, H.Y., Lee, J.L., Hayes, K.F., 2008. Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: crystal structure, particle size, and specific surface area, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 72, 493-505.
- 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.
- Kim, M.S., Min, H., Lee, B., Kim, J.G., Koo, N., Park, J.S., Bak, G.I., 2014. Effects of various amendments on heavy metal stabilization in acid and alkali soils, *Korean J. Environ. Agric.* 33, 1-8.
- 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.
- Koo, N., Lee, S.H., Kim, J.G., 2012. Arsenic mobility in the amended mine tailings and its impact on soil enzyme activity, *Environ. Geochem. Health* 34, 337-348.
- Lee, S.H., Lee, J.S., Choi, Y.J., Kim, J.G., 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77, 1069-1075.
- 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.
- Lee, S.H., Ji, W., Lee, W.S., Koo, N., Koh, I.H., Kim, M.S., 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.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A., Mishra, I.M., 2006. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution, *Colloid. Surface. A* 278, 175-187.
- Mehlich, A., 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant, *Commun. Soil Sci. Plan.* 15, 1409-1416.
- Mench, M.J., Manceau, A., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Mocquot, B., 2000. Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc, *Agronomie* 20, 383-397.
- Oladoja, N.A., Aliu, Y.D., 2009. Snail shell as coagulant aid in the alum precipitation of malachite green from aqua system, *J. Hazard. Mater.* 164, 1496-1520.
- Penn, C.J., Bryant, R.B., Kleinman, P.J.A., Allen, A.L., 2007. Removing dissolved phosphorus from drainage ditch water with phosphorus sorbing materials, *J. Soil Water Conserv.* 62, 269-276.
- Rout, G.R., Das, P., 2003. Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc, *Agronomie* 23, 3-11.
- Ruihua, L., Lin, Z., Tao, T., Bo, L., 2011. Phosphorus removal performance of acid mine drainage from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 190, 669-676.
- Sekhon, B.S., Bhumbla, D.K., 2013. Competitive effect of organic anions on phosphorus attenuation capacity of acid mine drainage floc, *Environ. Earth Sci.* 70, 651-660.
- Sherman, D.M., Randall, S.R., 2003. Surface complexation

- of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 67, 4223-4230.
- Sibrell, P.L., Montgomery, G.A., Ritenour, K.L., Tucker, T.W., 2009. Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge, *Water Res.* 43, 2240-2250.
- Song, Y.J., Lee, G.S., Shin, K.H., Kim, Y.C., Seo, B.W., Yoon, S.N., 2012. Adsorption of heavy metals on sludge from the treatment process of acid mine drainage, *J. Korean Inst. Resour. Recy.* 21, 35-43.
- Tran, T.S., Simard, R.R., 1993. Mehlich-3 extractable elements. in: Carter, M.R. (Eds), Soil sampling and methods of analysis, Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 43-50.
- Tsang D.C.W., Olds, W.E., Weber, P.A., Yip, A.C.K., 2013. Soil stabilisation using AMD sludge, compost and lignite: TCLP leachability and continuous acid leaching, *Chemosphere* 93, 2839-2847.
- Tsang, D.C.W., Yip, A.C.K., 2014. Comparing chemical-enhanced washing and waste-based stabilisation approach for soil remediation, *J. Soil Sediment* 14, 936-947.
- Wei, X., Viadero Jr., R.C., Bhojappa, S., 2008. Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants, *Water Res.* 42, 3275-3284.
- Wu, L.H., Luo, Y.M., Christie, P., Wong, M.H., 2003. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil, *Chemosphere* 50, 819-822.
- 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.