Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2019;38(1):17-22. Korean
Published online 2019 March 31. https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.1.9

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

논토양 내 비소 불용화에 대한 안정화물질의 처리 효과

강민우[1†], 오세진[2†], 김성철[3], 이상수[1*]

[1]연세대학교 보건과학대학 환경공학과, [2]남동발전 영흥발전본부, [3]충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과

Stabilization of Arsenic in Paddy Soils Using Stabilizers

Min Woo Kang[1†], Sejin Oh[2†], Sung-Chul Kim[3] and Sang Soo Lee[1*] ([1]Department of Environmental Engineering, College of Health Science, Yonsei University, Wonju 26493, Korea, [2]Yeongheung Division, Korea South-East Power Co., Incheon 23120, Korea, [3]Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea)

Received: 16 January 2019/ Revised: 25 March 2019/ Accepted: 29 March 2019
Copyright ⓒ 2019 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.

ORCID
Min Woo Kang
https://orcid.org/0000-0003-1638-9367

Sang Soo Lee
https://orcid.org/0000-0001-7096-898X

Abstract

BACKGROUND: Soil contamination of As is a very sensitive environmental issue due to its adverse impact on human health and different characteristics with other heavy metals. With public awareness of As poisoning, there has been growing interest in developing guideline and remediation technologies for As-contaminated soil. The objective of this research was to evaluate the effectiveness of stabilizing amendments and soil dressing methods on the mobility of As in the contaminated rice paddy soils nearby mining area.

METHODS AND RESULTS: Different amendments were mixed with surface and subsurface contaminated soils at a ratio of 3% (w/w) and monitored for five months. Three different extractants including 0.01M $CaCl_2$, TCLP, and PBET were used to examine As bioavailability in the soil and the concentration of As in rice grain was also measured with an inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. The results showed that all amendment treatments decreased As concentration compared to the control. Especially, coal mine drainage sludge (CMDS) treatment showed the highest efficiency of decreasing As concentration in the soil and rice grain. The values of Pearson correlation (r) between As concentrations in the soil and rice grain were 0.782, 0.753, and 0.678 for $CaCl_2$, TCLP, and PBET methods, respectively. Especially, $CaCl_2$ method was highly correlated between As concentrations of the soil and soil solution (r=0.719), followed by TCLP (r=0.706), PBET (r=0.561) methods.

CONCLUSION: Stabilizing amendments can effectively reduce available As concentration in the soils as well as soil solution, and thereby potentially mitigating risks of crop contamination by As.

Key words: Arsenic, Coal Mine Drainage Sludge, Rice Paddy Soil, Stabilization, Stabilizer

서 론

산업화와 도시화가 진행되며 다양한 형태의 유해 중금속 원소가 인위적으로 생성・배출되었고, 이들은 물, 토양 등의 이동매체를 통해 다양한 생태환경으로 분산됨에 따라 잠재적으로 인간을 비롯한 유기생명체에 치명적인 피해를 가져왔다 (Thornton, 1983). 특히 휴・폐광산 주변에 방치된 광산폐기물에 의한 중금속 오염은 주변 농경지뿐만 아니라 농작물의 오염에 대한 개연성이 높아 오염지역에 대한 효과적인 토양 복원기술이 요구되고 있다(Roman-Ross *et al.*, 2006;

†These authors contributed equally this work
*Corresponding author: Sang Soo Lee
Phone: +82-33-760-2457; Fax: +82-33-760-2571;
E-mail: cons@yonsei.ac.kr

Singh and Pant, 2006).

중금속이나 준금속으로 오염된 농경지 토양의 복원을 위해 안정화 기작을 갖는 물질을 토양에 처리하여 용해도나 독성이 낮은 형태로 바꿔 잠재적인 위해성을 감소시키고 토양의 기능은 유지시킬 수 있는 안정화공법이 널리 적용되고 있다(Oh *et al.*, 2011; Ok *et al.*, 2011). 안정화공법은 1970년대 이후 가장 널리 적용되고 있으며, 미국의 경우 가장 효율적인 처리공법으로 슈퍼펀드의 24%가 적용되기도 하였다. 또한 미 환경보호국에서 높은 적용성과 저비용으로 오염지역의 고독성원소 처리에 대해 "Best Demonstrated Available Technology"로 선정되기도 하였다(Singh and Pant, 2006).

유해물질에 대해 미국의 종합 환경대응 배상 책임법에서는 비소(As) > 납(Pb) > 수은(Hg) > 염화비닐(Vinyl chloride) > 폴리염화바이페닐(PCBs) > 벤젠(Benzene) > 카드뮴(Cd)의 순으로 인체에 위해성이 큰 것으로 보고하였다(Muhammad *et al.*, 2008). 이중 가장 인체에 위해한 물질로 분류되어 있는 비소(arsenic)는 준금속(metalloid) 원소로 간, 콩팥, 폐 및 피부암을 유발하는 물질로 알려져 있으며, 국·내외 수질에 대한 비소의 허용기준은 점차 강화되고 있는 실정이다. 비소에 의한 토양오염은 화산활동, 풍화 등 자연적인 발생과 폐광산, 비산염 제조공장, 농약 및 비료의 사용 등 인위적인 활동이 주요 발생원이다. 특히 국내 폐광산 조사 자료에 의하면 조사대상 광산의 52% 이상이 비소에 오염된 것으로 보고되어, 매우 심각한 수준인 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2011). 비소의 오염은 폐광산으로부터 배출되는 광미 및 폐석이 함유하는 황화광물의 산화작용 또는 철산화물의 환원작용에 의한 환경 유출이 두드러지는 것으로 보고되고 있다(Lee *et al.*, 2010).

비소는 무기비소와 유기비소 형태로 존재하며, 환경 중에서 무기비소는 arsenate[As(V)]와 arsenite[As(III)], 유기비소는 MMAA[methylarsonic acid; $CH_3AsO(OH)_2$]와 DMAA [dimethylarsinic acid; $(CH_3)_2AsO(OH)$]가 주를 이룬다 (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999; Duker *et al.*, 2005). 비소의 독성은 유기비소에 비해 무기비소가 높고 As(III)이 As(V)에 비해 이동성 및 독성이 높은 것으로 알려져 있다. As(III)은 환원상태(지하수, 논토양)와 As(V)는 산화상태(지표수, 밭토양)에 주로 존재하지만, 다른 금속이온들과 달리 두 조건에서도 이온형태를 유지하며 독성을 나타내는 특징이 있다.

본 연구에서는 안정화공법을 이용한 비소오염 농경지의 복원 효율성을 평가하고자 대표적인 알칼리 물질인 석회석과 풍부한 금속산화물을 함유하는 광산배수슬러지, 제강슬래그를 실제 경작중인 논토양에 적용하여 검증하였다.

재료 및 방법

공시재료의 선정 및 특성

실증시험을 위한 농경지는 금속(금, 은, 연 및 아연)을 채광하던 광산 주변에 위치하였으며, 과거 적치되어 있던 광미가 강우에 의해 주변 농경지로 유입된 이력이 남아있는 곳을 선정하였다. 농경지의 위치는 충북 단양군 적성면에 소재하였고, 선행연구에서 비소에 의한 오염이 보고되기도 하였다 (Kim *et al.*, 2012a,b). 토양의 특성 분석은 농촌진흥청에서 제공하는 "토양 및 식물체 분석법"에 준하여 토성은 비중계법을 이용하였고, pH는 토양과 증류수의 비를 1:5로 진탕 후 측정하였다. 토양 유기물은 Tyurin법, 유효인산은 Bray No.1법 및 양이온교환용량은 Brown법으로 전처리 후 기기분석 하였다. 토양의 비소 함량은 금속 유효도 평가에 주로 사용되는 0.01 M $CaCl_2$, US EPA의 환경 위해도 평가에 사용되는 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, EPA method 1312)와 인체 위해성 평가에서 이용하는 PBET (Physiologically Based Extraction Test)로 평가하였다. 토양의 비소 안정화를 위해 선정된 안정화물질은 석회석 가공공정에서 발생하는 석회석 부산물(Limestone; LS), 석탄광산에서 배출되는 산성광산배수 처리장에서 발생한 슬러지(Coal Mine Drainage Sludge; CMDS)와 제철산업 부산물로 발생하는 슬래그(Steel Refining Slag; SRS)를 이용하였다. 안정화물질은 본 연구에서 토양 내 비소의 안정화를 목적으로 사용하는 만큼 안전성 평가를 위해 자체적으로 함유하는 비소의 전함량과 용출성함량(TCLP, KSLT; Korean standard leaching test)을 평가하였고, 안정화에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 pH를 측정하였다.

안정화공법의 적용

선정된 오염 농경지의 비소 불용화를 위해 안정화물질과 토양을 혼합 처리하는 방식의 안정화공법을 적용하였다(Ok *et al.*, 2011; Abd El-Azeem *et al.*, 2013). 처리구의 구성은 농경지를 동일한 크기(L: 2 m, W: 2 m)로 구획을 나누고, 관개(irrigation)에 의한 처리구 간의 간섭을 없애기 위해 개별 주입하였다. 안정화 처리는 Table 1과 같이 적용하였고, 안정화물질 혼합 및 혼합 후 비오염토양을 복토하는 방법으로

Table 1. Descriptions of monitoring plot in paddy field

Label	Description
NT	Non-treated
$LS^{1)}_M$	Mixed NT with LS (0-40 cm)
$SRS^{2)}_M$	Mixed NT with SRS (0-40 cm)
$CMDS^{3)}_M$	Mixed NT with CMDS (0-40 cm)
$AM^{4)}_M$	Mixed NT with AM (0-40 cm)
LS_C	Fresh soil covered (40 cm) after LS_M (20 cm)
SRS_C	Fresh soil covered (40 cm) after SRS_M (20 cm)
$CMDS_C$	Fresh soil covered (40 cm) after $CMDS_M$ (20 cm)
AM_C	Fresh soil covered (40 cm) after AM_M (20 cm)

1) limestone
2) steel refining slag
3) coal mine drainage sludge
4) amendments mixture (LS:CMDS=50:50[w/w])

9개의 모니터링 처리구를 설치하였다. 각 처리구는 주기적으로 관개하여 토양을 안정화하였고, 이후 벼(밀양 23호, *Oryza sativa* L.)를 식재하였다. 또한 토양에서 농작물로 이동하는 중간 단계의 비소 함량을 모니터링하기 위해 각 처리구마다 토양용액 수채취기(porous ceramic cup)를 설치하였다.

시료의 채취 및 분석

현장에 구성한 9개의 시험구는 표준영농기술법에 준하여 농작물을 재배하였고, 농작물의 수확 시기에 처리구의 표토와 토양용액을 채취하였다. 처리구에서 채취한 토양의 비소 함량은 금속의 유효태함량 측정법인 0.01 M $CaCl_2$, toxicity characteristic leaching procedure(TCLP), physiologically based extraction test(PBET)로 추출한 용액을 USEPA method 3051A에 따라 ICP-MS(Perkinelmer, NexION 300D, Shelton, CT USA)를 이용하여 평가하였다(n = 3) (Feng *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2011). 처리구별로 채취한 토양용액의 비소 함량은 유도결합플라즈마분광광도계 질량분석기를 이용해 비소 함량을 분석하였다(n = 3). 처리구로부터 수확한 농작물(벼)은 백미상태로 분쇄하여 습식분해(HNO_3-H_2O_2)하여 분해액을 ICP-MS로 비소함량을 분석하였다(n = 3).

결과 및 고찰

공시재료의 특성

시험에 사용한 토양은 Table 2에서 기술한 바와 같이 양토(모래, 미사 및 점토의 함량이 각 37, 45과 18%)의 특성을 나타냈고, 토양의 일반적인 화학적 특성은 농경지 적정범위에 있는 것으로 나타났다(Kim *et al.*, 2012b). 토양의 비소는 가용성 함량을 평가할 수 있는 추출법을 이용하였고, 1 N HCl, 0.01 M $CaCl_2$, TCLP 및 PBET에 대해 각각 15.82, 0.052, 0.153 및 3.290 mg/kg으로 나타났다. 국내 토양환경 오염도 기준 평가법으로 사용되던 염산 추출함량은 대책기준을 초과하는 수준이었고, TCLP 추출함량은 EPA에서 규정하는 기준치 이하인 것으로 나타났다. 토양 안정화를 목적으로 처리한 안정화제(석회석, 제강슬래그와 광산배수슬러지)가 함유하는 비소함량은 모든 평가방법에 대해 불검출(not detected, ND)로 나타났고, 이들의 pH는 석회석 9.09, 제강슬래그 11.04와 광산배수슬러지 8.36으로 알칼리 특성을 갖는 것으로 나타났다.

토양의 비소함량

안정화물질 처리에 따른 토양 내 비소의 추출제별 가용성 함량은 Table 3과 같이 나타났다. 추출법별 비소함량은 대조구를 기준으로 PBET(3.29 mg/kg) > TCLP(0.15 mg/kg) > $CaCl_2$(0.05 mg/kg)의 순으로 나타났고, 안정화공법 적용에 의해 모든 추출법의 총 비소함량은 감소하는 것으로 나타났다. 안정화공법 중 안정화물질을 오염토양과 직접 혼합하였을 때($CaCl_2$ 33-77%; TCLP 0-70%; PBET 42-75%)보다 복토하였을 때($CaCl_2$ 69-92%; TCLP 82-91%; PBET 60-71%) 비소의 불용화 효율성이 높은 것으로 나타났고, 이는 복토재로 사용한 비오염토양의 영향인 것으로 판단된다. 오염토양에 처리한 안정화물질에 따른 효율성은 $CMDS_M$, AM_M이 가장 좋았으며, 두 처리구에는 공통적으로 광산배수슬러지가 적용되었다. 광산배수슬러지는 다량의 금속산화물을 함유하는 것으로 알려져 있고, 금속산화물은 비소와 반응하여 흡착 또는 공침에 의해 불용화할 수 있는 것으로 알려져 있다(Cui *et al.*, 2012; Tsang *et al.*, 2013; Almaroai *et al.*, 2014). 또한 LS_M, SRS_M, AM_M의 석회석, 제강슬래그를 처리한 시험구도 비소의 안정화에 효율적인 것으로 나타났고, 이는 알칼리특성 하에서 다량의 칼슘이 비소와 반응하여 불용성 화합물을 형성하며 나타난 것으로 판단된다(James *et al.*, 1999; Jurate *et al.*, 2008). 동일 침출액을 이용해 As(III)과 As(V)의 무기화학종을 분석하였고, $CaCl_2$와 TCLP 침출액에서는 As(III)은 검출되지 않았고 PBET 침출액에서는 As(III)이 검출되었다. As(III)과 As(V)는 검출은 되었지만 대조구보다 감소하였고, Moon 등(2008)과 Yoon 등(2010)은 안정화물질의 처

Table 2. Physico-chemical properties and heavy metal concentration of paddy soil used in this experiment

pH	SOM[1)]	P_2O_5[2)]	CEC[3)]	Sand	Silt	Clay	Texture
1:5	g/kg	mg/kg	cmol/kg	---------- % ----------			
6.06	27.3	110	6.91	36.9	45.5	17.6	loam

[1)] soil organic matter
[2)] available phosphorus
[3)] cation exchange capacity

	1 N HCl	$CaCl_2$[1)]	TCLP[2)]	PBET[3)]
	---------- mg/kg ----------			
As	15.82	0.052	0.153	3.290

[1)] 0.01 M $CaCl_2$
[2)] toxicity characteristic leaching procedure
[3)] physiologically based extraction test

Table 3. Average available concentration of As for each treatment in soils (n = 3)

Treatment		NT	LS_M	SRS_M	$CMDS_M$	AM_M	LS_C	SRS_C	$CMDS_C$	AM_C
		mg/kg								
$CaCl_2$	Total	0.052	0.016	0.035	0.031	0.012	0.009	0.016	0.004	0.012
	As(V)	0.011	0.009	0.009	0.006	0.005	0.001	0.001	0.002	0.003
	As(III)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCLP	Total	0.152	0.090	0.152	0.064	0.045	0.032	0.014	0.019	0.027
	As(V)	0.165	0.070	0.111	0.030	0.026	0.004	0.008	0.004	0.004
	As(III)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PBET	Total	3.290	1.913	1.797	0.820	1.210	1.183	1.320	0.960	0.995
	As(V)	0.187	0.155	0.116	0.077	0.143	ND	ND	ND	ND
	As(III)	3.092	1.855	1.593	0.461	0.972	1.102	1.547	1.221	1.235

리로 토양의 As(III)는 calcium arsenite(Ca-As-O), As(V)는 sodium calcium arsenate hydrate($NaCaAsO_4 \cdot 7.5H_2O$)의 형태로 안정화된다고 보고한 결과와 일치하는 것으로 판단된다. As(V)의 경우 추출법별 총 비소함량과 유사한 경향으로 안정화 효율성을 보였고, 복토 처리구의 효율성이 더 큰 것으로 나타났다. As(III)은 PBET 침출액에서 검출되었고, 토양 내 비소의 분획(fraction)은 As(V)에 비해 As(III)의 함량이 더 높은 것으로 나타났다. 이는 시험부지가 논토양으로 담수된 환원환경에서 As(V)가 As(III)으로 환원되며 나타난 것으로 판단되며, 이러한 결과는 이동성이 증가하며 비오염토로 복토한 처리구 표토에서 검출되는 결과로 나타났다(Mandal and Suziki, 2002; Yoo *et al.*, 2007).

토양용액 및 농작물의 비소함량

안정화물질 처리에 의해 토양 내 비소가 안정화되는 것을 확인하였고, 이에 기인하여 토양용액과 농작물로 용출되거나 전이되는 비소의 양을 평가하였다(Fig. 1). 토양 내 비소가 안정화물질과 반응하여 감소하면 토양용액으로 용출되거나 농작물로 전이되는 양도 감소하는 것으로 나타났다. 토양용액과 농작물 내 비소의 함량도 토양과 마찬가지로 안정화물질을 직접 혼합한 시험구보다 복토한 시험구에서 검출되는 양이 적은 것으로 나타났다. 토양용액의 비소는 대조구 대비 혼합 시험구에서 40-100%과 복토 시험구에서 58-84%였고, 농작물은 혼합 시험구 54-100%과 복토 시험구 75-100%의 안정화 효율성을 나타냈다. 이는 Yang 등(1995), Ok 등(2011)과 Wagner and Kaupenjohann(2014)이 보고한 토양 내 오염물질의 안정화는 이동성을 감소시켜 식물이 흡수하거나 토양용액에 잔류할 수 있는 양이 감소한다는 결과와 일치하는 것으로 판단된다. 토양에 처리된 안정화물질의 효율성은 토양과 유사하였고, 금속산화물을 함유하는 광산배수슬러지(CMDS, AM)를 처리하였을 때 가장 높은 효율성을 나타냈다.

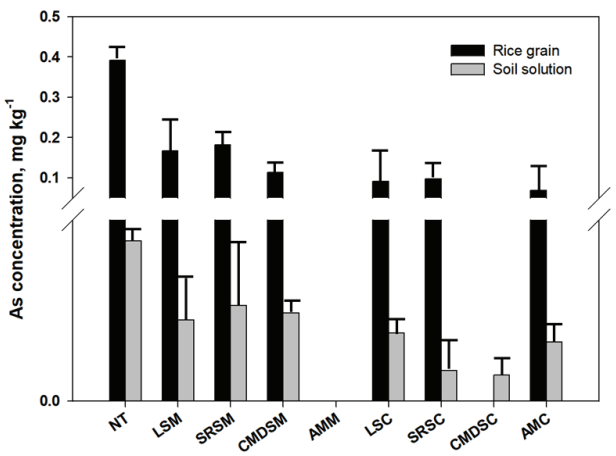

Fig. 1. Concentration of As in rice grain and soil solution (n = 3).

비소함량의 상관관계

안정화물질 처리에 따른 토양의 비소 안정화와 그에 따른 토양용액과 농작물 내 비소함량의 상관관계(pearson correlation analysis; PAC)는 SPSS (ver. 21)를 이용해 분석하였다(Table 4). 토양 내 비소에 대한 가용성 함량 간에는 TCLP와 PBET 추출법이 r=0.768(p<0.05)의 높은 상관관계를 갖는 것으로 나타났고, 토양용액과 농작물은 r=0.934(p<0.01)의 매우 높은 상관관계를 보였다. 토양과 농작물 간에는 $CaCl_2$, TCLP와 PBET 침출성 함량에 대해 r=0.782, 0,753과 0,678(p<0.05)로 높거나 비교적 높은 상관성을 보였고, 토양과 토양용액 간에는 $CaCl_2$, TCLP와 PBET 침출성 함량에 대해 r=0.719, 0.706과 0.561로 높거나 비교적 높은 상관성을 나타냈다. 이러한 결과는 토양-토양용액-농작물 시스템 간의 비소 순환에 있어 매우 밀접한 관계가 성립되는 것을 보여준다. 특히 안정화공법에 의한 토양의 비소 안정화는 환경 중으로 이동이 가능한 비소의 분획을 감소시켜 오염물질의 확산 방지 및 농작물의 안전성까지 확보할 수 있는 매우 유익한 방법임을 시사한다.

Table 4. Result of pearson correlation analysis for As concentration in soil, crop, and soil solution

	$CaCl_2$	TCLP	PBET	Crop
TCLP	0.436			
PBET	0.551	0.768*		
Crop	0.782*	0.753*	0.678*	
Solution	0.719*	0.706*	0.561	0.934**

*p<0.05; **p<0.01

요약 및 결론

본 연구는 비소 오염토양에 적용된 안정화공법의 효율성을 평가하고자 수행하였다. 시험에 사용한 오염토양은 일반적인 농경지 특성을 갖는 토양이었으며, 토양의 가용성 비소함량은 1 N HCl, 0.01 M $CaCl_2$, TCLP와 PBET에 대해 각각 15.82, 0.052, 0.153과 3.290 mg/kg으로 나타났다. 토양의 비소 안정화를 위해 석회석, 제강슬래그, 광산배수슬러지와 혼합물(석회석과 광산배수슬러지 혼합)을 사용하였고, 토양과 직접 혼합하거나 혼합 후 복토하는 방식의 안정화공법을 적용하였다. 토양 내 비소는 토양과 안정화물질을 혼합하였을 때 효율성이 $CaCl_2$ 33-77%, TCLP 0-70%, PBET 42-75%, 복토하였을 때 $CaCl_2$ 69-92%, TCLP 82-91%, PBET 60-71%로 복토 처리가 높은 것으로 나타났다. 토양의 비소가 불용성 형태로 변하며 토양용액과 농작물로 용출되거나 전이되는 양도 감소한 것으로 나타났다. 토양용액의 비소는 대조구와 비교하였을 때 혼합 시험구에서 40-100%과 복토 시험구에서 58-84%였고, 농작물은 혼합 시험구 54-100%과 복토 시험구 75-100%의 안정화 효율성을 나타냈다. 이렇듯 토양-토양용액-농작물 간에는 매우 유의한 상관성을 갖는 것으로 나타났고, 토양-농작물 $CaCl_2$, TCLP와 PBET 침출성 함량에 대해 r=0.782, 0.753과 0.678(p<0.05)와 토양-토양용액 $CaCl_2$, TCLP와 PBET 침출성 함량에 대해 r=0.719, 0.706과 0.561로 높은 상관성을 나타냈다. 비소로 오염된 농경지 토양에 대해 화학적 안정화공법의 적용은 가용성 비소함량을 감소시키고, 토양용액과 농작물로 이동되는 양을 감소시켜 궁극적으로 2차 오염 방지 및 농작물의 안전성을 확보하는데 매우 용이하게 적용될 수 기술로 판단된다. 안정화방법의 경우 현행 토양환경보전법에서 관리하는 전함량 분석법과 달리 농경지의 오염물질 관리를 위한 수단으로 적극 활용될 수 있는 방안이 마련되어야 할 것으로 판단된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF-2016R1C1B2006336).

References

Abd El-Azeem, S. A. M., Ahmad, M., Usman, A. R. A., Kim, K. R., Oh, S. E., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2013). Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials. Environmental Earth Sciences, 70(7), 3411-3420.

Almaroai, Y. A., Vithanage, M., Rajapaksha, A. U., Lee, S. S., Dou, X., Lee, Y. H., Sung, J. K., & Ok, Y. S. (2014). Natural and synthesised iron-rich amendments for As and Pb immobilisation in agricultural soil. Chemistry and Ecology, 30(3), 267-279.

Bothe, J. V., & Brown, P. W. (1999). Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. Environmental Science & Technology, 33(21), 3806-3811.

Carbonell-Barrachina, Á. A., Burló, F., Valero, D., López, E., Martínez-Romero, D., & Martínez-Sánchez, F. (1999). Arsenic toxicity and accumulation in turnip as affected by arsenic chemical speciation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47(6), 2288-2294.

Cui, M., Jang, M., Cho, S. H., Khim, J., & Cannon, F. S. (2012). A continuous pilot-scale system using coal-mine drainage sludge to treat acid mine drainage contaminated with high concentrations of Pb, Zn, and other heavy metals. Journal of Hazardous Materials, 215-216, 122-128.

Duker, A. A., Garranza, E. J. M., & Hale, M. (2005). Arsenic geochemistry and health. Environment International, 31(5), 631-641.

Feng, M. H., Shan, X. Q., Zhang, S., & Wen, B. (2005). A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl2, and NaNO3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. Environmental Pollution, 137(2), 231-240.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments–a review. Waste Management, 28(1), 215-225.

Kim, K. R., Owens, G., Naidu, R., & Kim, K. H. (2007). Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 40(4), 311-325.

Kim, M. S., Koo, N., Kim, J. G., Yang, J. E., Lee, J. S., & Bak, G. I. (2012a). Effects of soil amendments of Brassica campestris ssp. Chinensis Jusl. in heavy metal-contaminated soil. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 45(6), 961-967.

Kim, J. H., Chung, D. Y., Oh, S. J., Kim, R. Y., Yang, J. E., Park, G. I., Lee, J. S., & Kim, S. C. (2012b). Determining soil quality of heavy metal contaminated

agricultural field in Korea. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 45(6), 1237-1241.

Lee, W. C., Jeong, J. O., Kim, J. Y., & Kim, S. O. (2010). Characterization of arsenic immobilization in the Myungbong mine tailing. Economic and Environmental Geology, 43(2), 137-148.

Lee, S. H., Kim, E. Y., Park, H., Yun, J., & Kim, J. G. (2011). In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. Geoderma, 161(1-2), 1-7.

Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. Talanta, 58(1), 201-235.

Moon, D. H., Wazne, M., Yoon, I. H., & Grubb, D. G. (2008). Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, 159(2-3), 512-518.

Oh, S. J., Kim, S. C., Yun, H. S., Kim, H. N., Kim, T. H., Yeon, K. H., Lee, J. S., Hong, S. J., & Yang, J. E. (2011). Evaluating heavy metal stabilization efficiency of chemical amendment in agricultural field. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 44(6), 1052-1062.

Ok, Y. S., Kim, S. C., Kim, D. K., Skousen, J. G., Lee, J. S., Cheong, Y. W., Kim, S. J., & Yang, J. E. (2011). Ameliorants to immobilize Cd in rice paddy soils contaminated by abandoned metal mines in Korea. Environmental Geochemistry and Health, 33(1), 23-30.

Roman-Ross, G., Cuello, G. J., Turrillas, X., Fernandez-Martinez, A., & Charlet, L. (2006). Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. Chemical Geology, 233(3-4), 328-336.

Shafiq, M., Iqbal, M. Z., & Mohammad, A. (2008). Effect of lead and cadmium on germination and seedling growth of Leucaena leucocephala. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 12(3), 61-66.

Singh, T. S., & Pant, K. K. (2006). Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. Journal of Hazardous Materials, 131(1-3), 29-36.

Thornton, E. R. (1983). Applied environmental geochemistry, p. 64, Academic Press. London. UK.

Tsang, D. C., Olds, W. E., Weber, P. A., & Yip, A. C. (2013). Soil stabilisation using AMD sludge, compost and lignite: TCLP leachability and continuous acid leaching. Chemosphere, 93(11), 2839-2847.

Wagner, A., & Kaupenjohann, M. (2014). Suitability of biochars (pyro-and hydrochars) for metal immobilization on former sewage-field soils. European Journal of Soil Science, 65(1), 139-148.

Yang, J. E., Lee, K. W., Kim, J. J., & Lim, H. S. (1995). Changes of chemical species in soil solution induced by heavy metals. Korean Journal of Environmental Agriculture, 14(3), 263-271.

Yoo, K. Y., Ok, Y. S., & Yang, J. E. (2007). As (V) Immobilization in an aqueous solution by zerovalent iron under various environmental conditions. Korean Journal of Environmental Agriculture, 26(3), 197-203.

Yoon, I. H., Moon, D. H., Kim, K. W., Lee, K. Y., Lee, J. H., & Kim, M. G. (2010). Mechanism for the stabilization/solidification of arsenic contaminated soils with portland cement and cement kiln dust. Journal of Environmental Management, 91(11), 2322-2328.