

Research Article



CrossMark

Open Access

## 토양 특성에 따른 중금속 안정화 효율 평가

김영현<sup>1†</sup>, 오세진<sup>2†</sup>, 금동혁<sup>3</sup>, 신민환<sup>3</sup>, 김동진<sup>4</sup>, 이상수<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 환경에너지공학부, <sup>2</sup>(재)스마트팜연구개발사업단, <sup>3</sup>EM연구소, <sup>4</sup>강원대학교 환경연구소

### Efficiency of Heavy Metal Stabilizers in Various Soils

Young Hyun Kim<sup>1†</sup>, Se Jin Oh<sup>2†</sup>, Donghyuk Kum<sup>3</sup>, Minhwan Shin<sup>3</sup>, Dongjin Kim<sup>4</sup> and Sang Soo Lee<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup>Department of Environmental and Energy Engineering, Yonsei University, Wonju 26493, Korea, <sup>2</sup>Korea Smart Farm R&D Foundation, Sejong 30121, Korea, <sup>3</sup>EM Research Institute, Chuncheon 24408, Korea, <sup>4</sup>Environmental Research Institute, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea)

Received: 10 September 2021/ Revised: 24 September 2021/ Accepted: 27 September 2021

Copyright © 2021 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

Young Hyun Kim  
<https://orcid.org/0000-0002-7730-9626>

Se Jin Oh  
<https://orcid.org/0000-0002-7953-6216>

Minhwan Shin  
<https://orcid.org/0000-0001-8941-9729>

Donghyuk Kum  
<https://orcid.org/0000-0002-0438-5994>

Dong Jin Kim  
<https://orcid.org/0000-0002-7784-4928>

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

#### Abstract

**BACKGROUND:** Metal contamination of farmlands nearby abandoned mines is a serious environmental problem. This study was conducted to evaluate the efficiency of stabilizers on different type of the soils contaminated with metals.

**METHODS AND RESULTS:** The texture of silt loam soil initially contaminated with heavy metal was artificially adjusted to loam and sandy loam by adding sand, and the soil organic matter content (1.5%) was also altered by adding peat to the soils at 3.5 and 8.0%. The soils were mixed with 3% (w/w) of each limestone, dolomite, and steel slag. For the soils with different textures, the bioavailability of As was found to be the lowest in sandy loam compared to others metals such as Cu, Pb, and Zn. The efficacy of limestone and dolomite

was not significantly different compared to the soils having different organic matter contents, but the stabilization efficiency of steel slag increased as the soil organic matter content increased. Moreover, stabilizers showed inhibition effect on the uptake of metals to plant.

**CONCLUSION:** The stabilizers were found as effective materials to immobilize metals in soil and to decrease plant uptake of metals. Studies are needed to deeply elucidate the interaction between influencing factors and various stabilizers.

**Key words:** Bioavailability, Heavy Metals, Limestone, Soil Texture, Stabilizers

#### 서론

토양 내 중금속은 토양 건전성을 저하시키며 주변 환경으로 이동·확산되어 동식물을 포함한 인간에게도 악영향을 끼친다. 우리나라 중금속 오염은 산업단지, 광산, 제련소, 군사격장 등을 중심으로 보고된 바 있으며, 주요 오염 중금속으로는 As, Cd, Cu, Pb 및 Zn 등이 있다. 특히 국내에는 휴·

<sup>†</sup>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](mailto:cons@yonsei.ac.kr)

폐 및 가행 광산이 5,000개 이상 광범위하게 분포되어 있어, 광산에서 발생하는 폐석(mine debris), 광미(mine tailings), 산성광산배수(acid mine drainage, AMD) 등으로 인한 심각한 오염이 보고되고 있다[1,2].

전 세계적으로 중금속에 의한 토양오염, 수질오염 및 산림 훼손의 정화와 방제에 관한 많은 연구가 진행되었다. 기존의 연구들은 대부분 오염 중금속의 농도와 위해성을 낮추는데 초점을 맞춘 세척법(soil washing), 산추출법(acid extraction), 유리화법(vitrification), 고경화법(solidification), 반전개토(soil reversal), 복토(soil covering), 객토(soil addition) 등이 소개되었다. 하지만 기존의 방법은 대부분 복원비용이 많이 소요되며 복원 후 토양의 물리·화학·생물학적 기능을 상실하여 토양의 재사용이 어렵다는 문제점이 있다[3]. 특히 농경지와 같이 작물 생산을 위해 지속적으로 토양의 기능을 유지해야 하는 경우 오염물질 정화와 함께 토양질(soil quality)을 유지 또는 개선할 수 있는 방법이 요구된다.

안정화(stabilization) 공법의 경우 다양한 개량제를 오염토양에 처리하여 오염물질을 화학적으로 안정한 형태로 전환하여 안정화하는 동시에 토양의 물리·화학적 특성 개선 등의 이점을 제공할 수 있는 효율적인 방법으로 제시되고 있다[4,5]. 안정화공법에 사용되는 개량제는 토양 중금속과 반응하여 침전(precipitation), 흡착(adsorption), 복합체형성(complexation) 등을 통해 화학적으로 안정한 형태로 변환하여 이동성을 낮추며, 식물체에 대한 생물유효도를 감소시킨다[6]. 안정화제는 중금속과의 반응기작에 따라 산도조절물질, 광물성물질 및 유기성물질로 구분한다[7]. 산도조절물질의 경우 농업용으로 주로 사용되었던 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ ), 석회질 폐자원 유래 물질, 제조 공정 부산물 등을 활용하여 높은 토양 pH 조건에서 양이온성 중금속의 흡착, 불용화 및 침전을 유도한다[8]. 산도 조절물질들은 매우 광범위하게 존재하며, 중금속의 안정화에 매우 효율적인 것으로 보고되고 있다[9-11].

토양 내 중금속의 독성은 중금속 오염농도, 토성, 유기물함량, 양이온교환용량 및 pH 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[12-14]. 토양 점토(clay)와 유기물의 경우 중금속과 높은 결합 잠재력을 가지고 있다. 특히 토양 내 유기물은 중금속 고정 또는 방출을 유도할 수 있으며 토양 내 중금속 원소를 격리하여 식물이 중금속 흡수를 최소화하는데 도움을 줄 수 있다[15,16]. 높은 함량의 점토와 미사, 유기물은 높은 흡착 용량을 갖으며, 점토광물에 따라  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  순의 금속 양이온 친화도를 나타낸다[17,18].

토양 효소는 토양 생물학적 특성을 파악할 수 있는 지표로 토양 내 유기물질, 영양원소 순환 및 식물 성장의 측면에서 토양의 생물학적 특성을 구명하는데 활용하고 있고, 중금속과 같은 오염물질의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 토양 탈수소효소(dehydrogenase)는 전체 토양의 미생물 호흡을 가늠할 수 있는 생물학적 지표이며[19], 인산가수분해효소(phosphatase)는 식물이 이용하기 어려운 난용성 유기 인산을 이용 가능한 무기 인산으로 전환시키는 역할을 한다. 이러한 효소의 활동은 자연 현상이나 중금속 오염과 같은 인위

적인 활동에 인한 생태적 스트레스에 영향을 받게 된다[20].

본 연구에서는 상이한 토성과 유기물 함량을 가지고 있는 토양을 대상으로 석회석(limestone), 백운석(dolomite) 및 제강슬래그(steel slag)의 안정화 효율을 평가하였다.

## 재료 및 방법

### 토양 및 안정화물질

중금속 오염토양은 충청북도 단양군에 위치한 폐금속광산 주변의 농경지에서 채취하였다. 대상지역은 다수의 선행연구를 통해 광산 주변에 적치되어 있던 광미가 강우에 의해 유출되어 As 및 중금속으로 오염되었음을 확인한 바 있다. 실제 경작이 이루어지고 있는 밭 토양을 채취하여 풍건 후 2 mm 이하로 체거름(screening)하였다. 안정화물질로는 석회석, 백운석 및 제강슬래그를 건조 후 2 mm 이하 입자를 사용하였다.

토양의 이화학적 특성은 국립농업과학기술훈련의 표준 분석법에 준하여 수행하였다(NIAST, 2000). 토양 pH는 오염토양 10g과 증류수 50 mL를 30분간 혼합한 후 여과지(Whatman No.2)를 이용하여 여과하고 pH meter(FE 20, Mettler-Toledo)로 측정하였다. 유효인산(available  $\text{P}_2\text{O}_5$ )은 bray No.1법과 염화주석 환원법을 사용하여 ammonium paramolybdate로 발색시켜 전처리하였고, 유기물 함량은 1N 중크롬산칼륨으로 반응시킨 후 UV/Visible spectrophotometer(UV-240, Shimadzu)를 이용하여 비색 정량하였다. 토성은 비중계법(hydrometer method)을 이용하여 측정하였다.

토양과 안정화물질의 중금속 함량은 토양오염공정시험방법에 준하여 분석하였고, 토양과 안정화물질을 왕수(질산:염산3)를 이용하여 분해시켜 추출한 총함량을 유도결합플라즈마 분광광도계(iCAP 6000, Thermo)로 분석하였다(환경부, 2011). 토양 내 중금속의 생물유효도 평가는 환경부(2002)의 토양오염공정시험방법 및 선행연구를 참고하였다[5,10].

### 처리구 및 작물실험

토성과 유기물함량에 따른 안정화물질의 효율을 평가하였다. 채취된 오염토양은 체거름을 통하여 모래입자(0.15-2 mm)를 분리한 후, 인위적으로 모래 함량을 변화시켜 미사질양토(silt loam), 양토(loam) 및 사질양토(sandy loam)의 특성을 만족시켰다. 토양 유기물함량의 경우 기존 미사질양토(1.5%wt)에 이탄(peat)을 첨가하여 유기물 함량을 각각 3.5와 8.0%wt로 조절하였다.

각각의 안정화물질은 3%wt 균일 혼합한 후 포트(1/5000a)에 충전하였다( $n=3$ ). 토양을 충전한 포트는 표준 시비 후 난괴법(randomized block design)으로 비닐하우스에 배치하였으며, 1주일 동안 하루 2회 관수(irrigation)를 통해 안정화(stabilization)하였다. 이후 청경채(*Brassica campestris var. chinensis*) 묘묘를 이식하여 6주간 재배하였다.

### 토양 및 작물 분석

안정화물질의 토양 내 중금속 안정화 효율을 평가하기 위

해 수확 후 토양을 채취하여 분석하였다. 안정화물질의 중금속 안정화 효율성은 1.0(As)과 0.1(Cd, Pb 및 Zn) N HCl을 사용하여 토양 중금속의 생물유효도를 측정하였고, 토양의 화학적 특성 변화를 측정하였다. 또한, 작물 수확 후 토양 탈수소효소 활성도(dehydrogenase activity)와 인산가수분해효소 활성도(phosphatase activity)를 평가하였다. 효소 활성도 측정을 위해 채취한 모든 토양의 수분 함량이 유지되도록 4°C에서 보관하였다. 탈수소효소 활성도는 습윤토양을 triphenyltetrazolium chloride(TTC)으로 환원하여 생성된 triphenyl foemalzan을 추출하여 분석하였으며, 인산가수분해효소 활성도는 습윤 토양에 toluene, modified universal buffer(MUB, pH6.0)과 *p*-nitrophenyl phosphate(PNP, 15 mM)과 반응시킨 후 추출하여 분석하였다[21,22].

각 시험 포트에서 채배한 청경채는 수확 후 잎의 크기와 생체량을 측정하였다. 식물체 내 중금속 함량은 채취한 청경채를 흐르는 물에 세척 후 70°C 2일간 건조·분쇄하여 측정하였다. 분쇄 시료는 질산과 과산화수소를 이용하여 완전 분해하여 유도결합플라즈마 분광광도계(iCAP 6000, Thermo)로 분석하였다[18].

## 결과 및 고찰

### 오염토양 및 안정화물질 특성

오염토양은 pH 8.06의 알칼리성이었고, 유기물과 유효인산 함량은 각각 15.8 g/kg과 108 mg/kg으로 일반적인 밭 토양에 비해 다소 낮은 것으로 나타났다[36]. 토성의 경우 미사질양토(점토 13.4%, 미사 50.4%, 모래 36.2%)로 나타났다. 특히 중금속 농도의 경우 총함량 기준 As, Cd, Pb 및 Zn이 각각 165, 9.97, 279 및 315 mg/kg으로 모든 중금속이 국내 토양환경보전법 농경지 우려기준을 초과하였고, As의 경우는 대책기준도 초과하는 것으로 나타났다[18].

안정화물질의 산도는 제강슬래그(pH 10.2) > 석회석(pH 8.62) > 백운석(pH 8.56)의 순으로 모든 물질이 알칼리 특성을 보였다. 안정화물질이 함유하는 중금속 함량은 As, Pb 및 Zn이 각각 ND~0.67, 1.41~7.04 및 9.34~134 mg/kg으로 농경지 토양오염기준치를 만족하였다. 하지만 Cd의 경우 0.07~19.2 mg/kg으로 토양오염기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 중금속 함유량이 높은 안정화물질은 제강슬래그(Cd 19.2 mg/kg)로 농경지 토양 처리 시 주의가 필요한 수준인 것으로 판단된다. 안정화물질의 입도분석결과 유효입경(D10)은 제강슬래그(4.87 $\mu$ m) > 석회석(2.31 $\mu$ m) > 백운석(2.00 $\mu$ m)으로 백운석의 비표면적이 가장 넓은 것으로 나타났다.

### 토양 내 중금속 안정화 효율성

토성과 유기물 함량을 조절한 오염 토양에 안정화물질을 처리하고 6주간 배양하였을 때 토양 내 중금속 함량은 Fig. 1과 같다. 안정화물질을 처리한 동일한 유기물 함량을 가진 상이한 토성 처리구에서의 중금속 함량은 대조구 대비 감소하였지만, 제강슬래그 처리구 일부에서 As, Cd 및 Pb의 함량

이 대조구보다 높은 농도로 증가한 것으로 나타났다. 안정화물질의 처리 효율은 모든 처리구에서 대부분의 석회석 > 백운석 > 제강슬래그 순으로 나타났다. 토성 및 유기물 함량에 따른 As의 안정화 최대효율은 사질양토 25%, 양토 24%, 미사질양토 27%로 나타났다.

대체적으로 유기물 함량이 높은 토양에서 높은 As 안정화 효율을 보였으며, 제강슬래그의 경우 토성에 따라 상대적으로 낮은 효율(최대 5%)을 나타냈다. 이는 사질양토의 높은 모래 함량으로 인한 금속이온의 흡착이 감소한 결과로 판단된다[15]. 안정화물질 처리에 따른 알칼리(pH >7) 토양 조건에서 다량의 Ca<sup>2+</sup>와 As는 착화합물을 형성하여 안정화되는 것으로 보고된 바 있고[23], 이는 본 연구 결과에서 유효태 As가 감소한 것과 일치하는 것으로 판단된다. 본 연구에서 As의 안정화 효율은 석회석과 백운석의 처리가 제강슬래그와 비교하여 높게 나타났다. 이는 안정화물질의 영향과 석회석과 백운석에 비해 제강슬래그의 입자가 상대적으로 크기 때문에 흡착이 가능한 비표면적의 차이에 의한 영향이라고 판단된다.

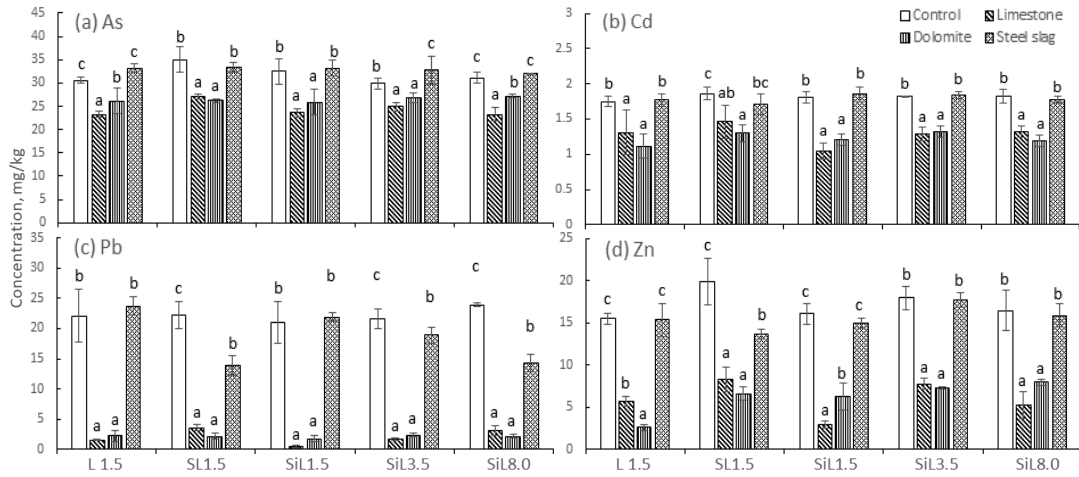
토양 내 Cd, Pb 및 Zn의 경우 석회석과 백운석의 처리 효율성은 대체적으로 미사질양토 > 양토 > 사질양토의 순이었고, 제강슬래그는 사질양토 > 미사질양토  $\approx$  양토의 순으로 토성에 따라 안정화물질의 효율에 차이가 있는 것으로 나타났다. 또한, 토양 내 유기물 함량이 달라져도 석회석과 백운석은 유사한 효율을 보이지만, 제강슬래그의 경우 유기물 함량이 높아지면 안정화 효율성도 증가하는 경향을 보였다.

토양 내 Cd, Pb 및 Zn과 같은 양이온성 중금속 농도의 감소는 안정화물질이 함유하는 다량의 탄산염과 수산화염이 금속과 반응하여 화학적으로 안정한 형태의 metal-carbonate 또는 metal-hydroxide 등과 같은 착화합물 형성하며 나타난 것으로 판단된다[4,5,10]. 안정화물질 별 효율차이는 제거된 안정화물질 분획의 분말도가 상대적으로 높았던 물질의 효과가 더 큰 것으로 나타났다.

토양 유기물 함량 증가에 따른 중금속의 안정화 효율성 증가는 토양 내 중금속의 화학종이 치환성 결합태에서 유기물 결합태로 변환되며 나타난 것으로 판단된다[24,25]. 토양에 처리한 퇴비로부터 방출된 유기성 관능기의 영향으로 유효태 Cd 함량이 대조구보다 90% 이상 감소한 것으로 보고된 바 있으며[5], 이는 본 연구의 결과와 일치하는 것으로 판단된다. 하지만, 본 연구의 결과에서 토양 내 중금속 안정화에 있어 유기물 함량의 영향보다는 안정화물질 자체의 영향이 더 크게 작용하는 것으로 판단된다.

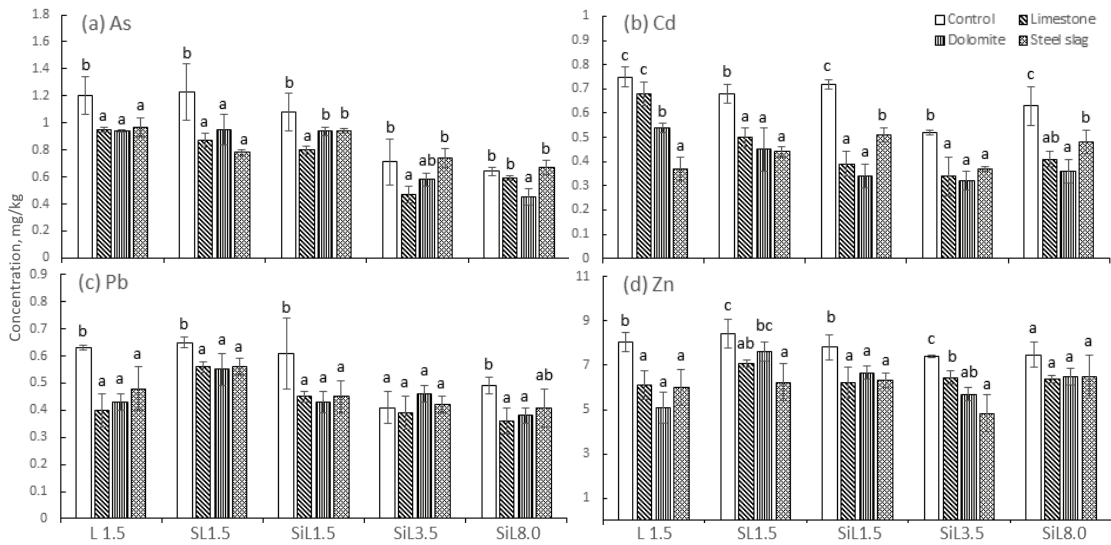
### 작물의 중금속 생물유효도

토성과 유기물 함량에 따라 안정화물질이 중금속 생물유효도에 영향을 미치는 것으로 나타났다(Fig. 2). As의 경우 석회석과 백운석의 처리는 각각 토성과 유기물 함량 조절한 모든 처리구에서 중금속의 생물유효도가 유의한 수준으로 감소하였다. 제강슬래그 처리는 토양 내 유효태 As 함량과 유사하게 사질양토 처리구에서 흡수량이 가장 적었고, 사질양토 처리구에서는 다른 안정화물질에 비해 효율도 가장 높은 것



† Vertical error bars are standard deviation of the mean ( $n=3$ ) and the different letters above each bar indicates the significant differences at a level of 0.05 by Duncan test.

Fig 1. Concentration of As, Cd, Pb, and Zn in the soils as affected by the stabilizers, including the control, limestone, dolomite, and steel slag. The letters of L, SL, and SiL indicate soil textures, namely loam, sandy loam, and silt loam, respectively. The numbers of 1.5, 3.5, and 8.0 also indicate the percentage of organic matter contents in the soils.



† Vertical error bars are standard deviation of the mean ( $n=3$ ) and the different letters above each bar indicates the significant differences at a level of 0.05 by Duncan test.

Fig 2. Concentration of As, Cd, Pb, and Zn in the crop body as affected by the stabilizers, including the control, limestone, dolomite, and steel slag. The letters of L, SL, and SiL indicate soil textures, namely loam, sandy loam, and silt loam, respectively. The numbers of 1.5, 3.5, and 8.0 also indicate the percentage of organic matter contents in the soils.

으로 나타났다. 하지만, 제강슬래그의 처리는 동일한 토성에서 유기물 함량이 2%를 초과하는 토양에서 농작물에 의한 흡수량도 증가하는 것으로 나타났다.

Cd, Pb 및 Zn의 생물유효도도 안정화물질의 처리에 따라 대조구보다 유의하게 감소한 것으로 나타났다. 토성과 유기물 함량에 따라 차이는 보이지만, 모든 양이온성 원소의 작

물 흡수량 저감에 대해 석회석과 백운석의 처리는 대부분의 처리구에서 가장 높은 효율성을 보장할 수 있는 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 토양의 pH가 알칼리성일 때 양이온 중 금속의 유효도가 낮아지기 때문에 상대적으로 pH 교정력이 낮은 제강슬래그 처리구보다 효율성이 높았던 것으로 판단된다[5,10,26].

안정화물질 처리에 따른 작물의 중금속 생물유효도는 대부분의 처리구에서 미사질양토와 양토에서 높았고, 이는 상대적으로 사질양토에 비해 모래 함량이 적고 점토 함량이 높은 토양으로 안정화물질과 오염물질 간에 반응성이 높아지며 효율이 증가한 것으로 판단된다[15]. 또한, 양이온성 중금속의 경우 토양 유기물 함량이 1.5%와 3.5%일 때 8.0%보다 농작물에 의한 생물유효도가 낮은 것으로 나타났다. 이는 유기물의 경우 중금속을 토양 내 고정하거나 방출을 유도할 수 있는 인자이기 때문인 것으로 판단된다[18,27,28].

### 토양 개량효과

오염토양 특성을 조절하고 처리한 안정화물질이 토양의 화학적 특성 변화에 미치는 영향을 평가하였다(Table 1). 토양의 pH는 알칼리성 안정화물질 처리에 따라 토성 및 유기물 함량을 조절하여도 대조구와 차이는 없는 것으로 나타났고, 이는 공시토양의 pH가 높았던 특성에 기인하여 완충작용에 의한 것으로 판단된다. 토양의 유기물 함량은 안정화물질 처리에 따른 토양 pH 변화는 없었고, 유기물 함량을 조절한 실험구의 경우 유기물 함량이 높아질수록 안정화물질 처리에 따라 대조구보다 유의하게 감소한 것으로 나타났다.

토양의 유효인산 함량은 모든 토성 조절 토양에서 안정화

물질 처리에 따라 대조구보다 유의하게 감소하였고, 토성에 따른 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 유기물 함량에 따른 토양 내 유효인산 함량의 변화는 안정화물질 종류에 따라 차이가 없었고, 이탄의 처리로 유기물 함량이 높아지면 유효인산도 높아지는 것으로 나타났다. 일부 안정화물질 처리구에서 유효인산 함량이 감소한 것은 알칼리조건 하에서 안정화물질이 함유하는  $Ca^{2+}$ 이 인과 반응하여 난용성 형태로 침전되며 나타난 결과로 판단된다[29].

토양의 양이온교환용량은 미사질양토와 양토에서 석회석 처리구에서 유의한 증가를 보였고, 사질양토에서 시험에 사용한 모든 안정화물질의 처리로 증가하였다. 또한 토양의 유기물 함량을 조절한 처리구의 경우에는 석회석 처리에 따라 토양의 양이온교환용량이 증가한 것으로 나타났다. 토양의 양이온교환용량은 단위질량당 흡착될 수 있는 양전하의 양을 나타내는 지표로 교환성 양이온, pH 및 점토함량 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[30,31]. 이에 따라 시험에 사용한 안정화물질 중 다른 안정화물질에 비해 다량의 교환성  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  등의 함량이 높았던 석회석 처리구에서 크게 증가한 것으로 판단된다. 또한, 토성을 조절한 시험구 중 상대적으로 낮은 점토의 비율을 갖는 사질양토에서 안정화물질 처리에 의한 영향이 가장 큰 것은 판단된다.

Table 1. Chemical properties of the metal contaminated soils treated with various stabilizers, including the control, limestone, dolomite, and steel slag. The letters of L, SL, and SiL indicate soil textures, namely loam, sandy loam, and silt loam, respectively. The numbers of 1.5, 3.5, and 8.0 also indicate the percentage of organic matter contents in the soils

Treatment	pH (1:5)	Soil organic matter g/kg	P2O5 mg/kg	Exchangeable cation			
				Ca	K	Mg	
				cmol <sub>c</sub> /kg			
L1.5	Control	8.14 ± 0.12a <sup>†</sup>	16.2 ± 0.50a	88.8 ± 3.04b	12.54	0.08	0.32
	Limestone	8.25 ± 0.08a	15.7 ± 0.51a	81.3 ± 4.82a	15.76	0.08	0.25
	Dolomite	8.14 ± 0.11a	14.7 ± 1.20a	83.0 ± 1.22a	11.53	0.08	0.35
	Steel slag	8.20 ± 0.08a	15.1 ± 0.82a	81.0 ± 0.52a	12.37	0.08	0.39
SL1.5	Control	8.16 ± 0.11a	13.8 ± 0.67a	91.0 ± 2.93b	12.41	0.09	0.31
	Limestone	7.97 ± 0.48a	14.6 ± 0.16a	87.1 ± 1.65a	16.27	0.11	0.25
	Dolomite	8.13 ± 0.23a	14.5 ± 0.34a	91.1 ± 1.43b	12.66	0.08	0.37
	Steel slag	8.22 ± 0.14a	16.1 ± 1.06b	86.9 ± 1.39a	12.46	0.08	0.37
SiL1.5	Control	8.25 ± 0.05a	14.8 ± 0.90a	95.8 ± 3.40b	12.20	0.09	0.32
	Limestone	8.15 ± 0.17a	16.3 ± 1.16a	87.6 ± 3.86a	15.88	0.09	0.29
	Dolomite	8.22 ± 0.09a	15.3 ± 0.48a	85.5 ± 4.31a	11.41	0.08	0.38
	Steel slag	8.08 ± 0.16a	15.4 ± 0.61a	85.0 ± 2.34a	12.23	0.08	0.35
SiL3.5	Control	8.05 ± 0.06a	37.1 ± 0.36b	120 ± 5.50a	13.21	0.09	0.47
	Limestone	8.11 ± 0.11a	35.6 ± 1.06b	121 ± 11.8a	17.32	0.08	0.41
	Dolomite	8.10 ± 0.10a	32.4 ± 1.56a	117 ± 1.87a	12.63	0.08	0.57
	Steel slag	8.10 ± 0.08a	33.6 ± 0.85a	121 ± 6.97a	13.19	0.09	0.53
SiL8.0	Control	7.99 ± 0.03a	83.3 ± 1.96b	127 ± 7.30a	14.26	0.11	0.63
	Limestone	8.01 ± 0.00a	81.4 ± 0.38b	138 ± 4.99a	18.58	0.09	0.54
	Dolomite	7.96 ± 0.05a	77.9 ± 2.44a	136 ± 4.13a	13.78	0.08	0.74
	Steel slag	8.10 ± 0.13a	82.8 ± 0.95b	127 ± 6.21a	13.80	0.09	0.70

<sup>†</sup> Numbers are mean with standard deviation ( $n=3$ ) and the different letters above each bar indicates the significant differences at a level of 0.05 by Duncan test.

Table 2. Enzyme activities of the metal contaminated soils treated with various stabilizers, including the control, limestone, dolomite, and steel slag. The letters of L, SL, and SiL indicate soil textures, namely loam, sandy loam, and silt loam, respectively. The numbers of 1.5, 3.5, and 8.0 also indicate the percentage of organic matter contents in the soils

Treatment	Dehydrogenase		Phosphatase
	$\mu\text{g-TPF/g/h}$		
L1.5	Control	17.1 $\pm$ 1.04ab <sup>†</sup>	35.5 $\pm$ 0.88a
	Limestone	15.6 $\pm$ 0.78a	35.5 $\pm$ 1.29a
	Dolomite	16.7 $\pm$ 1.52ab	36.3 $\pm$ 1.08a
	Steel slag	17.7 $\pm$ 0.31b	36.4 $\pm$ 1.63a
SL1.5	Control	16.3 $\pm$ 0.53a	36.4 $\pm$ 3.03a
	Limestone	16.6 $\pm$ 0.90a	38.8 $\pm$ 0.91a
	Dolomite	16.4 $\pm$ 1.14a	36.2 $\pm$ 1.52a
	Steel slag	17.5 $\pm$ 0.37a	37.0 $\pm$ 1.41a
SiL1.5	Control	17.4 $\pm$ 1.49a	35.5 $\pm$ 0.89a
	Limestone	16.2 $\pm$ 1.16a	36.4 $\pm$ 4.15a
	Dolomite	16.7 $\pm$ 0.21a	34.3 $\pm$ 1.38a
	Steel slag	17.2 $\pm$ 1.49a	37.0 $\pm$ 1.55a
SiL3.5	Control	27.8 $\pm$ 3.20a	45.5 $\pm$ 1.29a
	Limestone	24.1 $\pm$ 1.74a	48.8 $\pm$ 1.72b
	Dolomite	25.1 $\pm$ 4.68a	43.6 $\pm$ 1.90a
	Steel slag	24.3 $\pm$ 3.57a	43.2 $\pm$ 1.18a
SiL8.0	Control	29.9 $\pm$ 0.88a	58.5 $\pm$ 2.24b
	Limestone	25.4 $\pm$ 2.02a	52.3 $\pm$ 1.38a
	Dolomite	27.8 $\pm$ 5.05a	54.4 $\pm$ 2.74a
	Steel slag	26.2 $\pm$ 2.85a	55.0 $\pm$ 0.77ab

<sup>†</sup> Numbers are mean with standard deviation ( $n=3$ ) and the different letters above each bar indicates the significant differences at a level of 0.05 by Duncan test.

미생물, 식물근권 및 동물유체로부터 파생한 효소는 토양 중의 여러 가지 유기 및 무기 성분의 변환에 관여한다. 토양의 효소 활성도는 비옥도, 미생물의 활동, 다양한 원소들의 생화학적 순환, 중금속 오염도 등 생태계에서의 연속적인 단계를 평가하는데 있어 정보를 제공할 수 있다. 따라서 성능이 저하된 토양의 효소활성 측정은 환경 변화 또는 관리의 영향을 조사하는데 유용하게 활용될 수 있는 것으로 알려져 있다 [32]. 본 연구에서 특성을 조절한 토양에 처리한 안정화물질로 인해 변화한 탈수소효소 활성도와 인산가수분해효소 활성도는 Table 2와 같이 나타났다.

토성 조절 후 안정화물질 처리에 따른 토양 내 탈수소효소 활성도는 미사질양토에서 안정화물질 처리에 따라 유의하게 증가하였고, 양토와 사질양토는 대조구와 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 인산가수분해효소 활성도는 토성을 조절하여도 모든 안정화물질 처리구와 대조구 간의 차이가 없는 것으로 나타났다. 하지만 미사질양토에서 유기물 함량 3.5와 8.0% 처리구에서 유의하게 증가하는 것으로 나타났다.

토양 내 중금속 함량과 효소 활성도는 높은 상관성을 갖고 있는 것으로 보고되었다[33]. 이는 본 연구의 결과에서 안정화물질 처리로 인해 토양 내 중금속의 생물유효도를 감소시킨 것은 대조구보다 효소 활성도를 증가시킨 결과와 일치하는 것으로 판단된다. 또한, 토양 내 수용성 As 함량과 효소

활성도는 강한 음의 상관관계가 있는 것으로 보고되었고[24], 석회석의 처리가 생육 환경을 개선하여 미생물 활성이 증진될 수 있다고 보고한 결과와 일치하는 것으로 판단된다[34].

중금속 오염 토양의 탈수소효소 활성도는  $2.9 \pm 12.1 \mu\text{g-TPF/g/h}$ 와 복원 후 토양의 탈수소효소 활성도는  $53.0 \pm 0.5 \mu\text{g-TPF/g/h}$ 의 수준으로 보고되었고[34], 오염토양의 수준은 본 연구 결과와 유사한 수준으로 나타났다. 하지만 복원 토양의 경우 선행연구 결과와 차이를 보였는데, 이는 본 연구에서 수행한 안정화 기간이 상대적으로 짧았던 이유로 판단된다. 또한, 중금속 오염 토양에 처리한 유기성 물질은 탈수소효소 활성도를 증가시킬 수 있다고 보고되었고[35], 본 연구에서 처리한 이탄의 영향으로 토양 내 유기물 함량 증가에 따라 탈수소효소와 인산가수분해효소 활성도가 증가한 결과와 일치하는 것으로 판단된다.

## Note

The authors declare no conflict of interest.

## Acknowledgment

This subject is supported by Korea Ministry of

Environment as “The SS(Surface Soil conservation and management) projects; 2019002820004”

## References

1. Yang JS, Lee JY, Baek K, Kwon TS, Choi J (2009) Extraction of behavior of As, Pb, and Zn from mine tailing with acid and base solution. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 443-451.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.021>.
2. Rai PK, Lee SS, Zhang M, Tsang YF, Kim KH (2019) Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. *Environment International*, 125, 365-385.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067>.
3. Gu BW, Kim mj, Park SJ (2017) Application of zeolite with different cation exchange capacity for the stabilization of heavy metals in upland soil. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers*, 59(5), 41-49.  
<https://doi.org/10.5389/KSAE.2017.59.5.041>.
4. 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>.
5. Ok YS, Kim SC, Kim DK, Skousen JG, Lee JS, Cheong YW, Kim SJ, Yang JE (2011) Ameliorants to immobilize Cd in rice paddy soils contaminated by abandoned metal mines in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 33(1), 23-30. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9364-0>.
6. Koh IH, Lee SH, Lee WS, Chang YY (2013) Assessment on the transition of arsenic and heavy metal from soil to plant according to stabilization process using limestone and steelmaking slag. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 18(7), 63-72.  
<https://doi.org/10.7857/JSGE.2013.18.7.063>.
7. Allen HL, Brown SL, Chaney RL, Daniels WL, Henry CL, Neuman DR, Rubin E, Ryan J, Toffey W (2007) The use of soil amendments for remediation, revitalization, and reuse. EPA 542-R-07-013. pp.17-26, US Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
8. Yun SW, Kang SI, Jin HG, Kim hj, Lim YC, Yi JM, Yu C (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 Journal of Soil Science and Fertilizer*, 44(5), 734-744. <https://doi.org/10.7745/KJSSF.2011.44.5.734>.
9. Lee SH, Lee JS, Choi YJ, Kim JG (2009) In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere*, 77(8), 1069-1075.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.056>.
10. Lee SS, Lim JE, Abd El-Azeem SAM, Choi B, Oh SE, Moon DH, Ok YS (2013) Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3), 1719-1726.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1104-9>.
11. Yang JE, Kim HJ, Ok YS, Lee JY, Park JH (2007) Treatment of abandoned coal mine discharged waters using lime wastes. *Geosciences Journal*, 11(2), 111-114.  
<https://doi.org/10.1007/BF02913923>.
12. Abdu N, Abdullahi AA, Abdulkadir A (2017) Heavy metals and soil microbes. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1), 65-84.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-016-0587-x>.
13. Rosado D, Usero J, Morillo J (2016) Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary. *Chemosphere*, 153, 10-17.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.040>.
14. Carolin CF, Kumar PS, Saravanan A, Joshiba GJ, Naushad M (2017) Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782-2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.
15. Ociepa E, Kisiel A, Lach J (2010) Effect of fertilization with sewage sludge and composts on the change of cadmium and zinc solubility in soils. *Journal of Environmental Studies*, 2, 171-175.
16. Vamerli T, Bandiera M, Mosca G (2010) Field crops for phytoremediation of metal – contaminated land: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(1), 1-17.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-009-0268-0>.
17. Sheoran V, Sheoran AS, Poonia P (2009) Phytomining: a review. *Minerals Engineering*, 22(12), 1007-1019.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.04.001>.
18. Gang W, Hubiao K, Xiaoyang Z, Hongbo S, Liye C, Chengjiang R (2010) A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soil: issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.113>.
19. Campos JA, Peco JD, Garcia-Noguero E (2019) Antigerminative comparison between naturally occurring naphthoquinones and commercial pesticides. Soil dehydrogenase activity used as bioindicator to test soil toxicity. *Science of The Total Environment*, 694, 133672.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133672>.
20. Abd El-Azeem SAM, Ahmad M, Usman ARA, Kim KR, Oh SE, Lee SS, Ok YS (2013) Changes of biochemical

- properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials. *Environmental Earth Sciences*, 70(7), 3411-3420.
21. Koo N, Lee SH, Kim JG (2012) Arsenic mobility in the amended mine tailings and its impact on soil enzyme activity. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(3), 337-348. <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9419-x>.
  22. Lee SH, 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. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.046>.
  23. Brady NC, Weil RR (2010) *Elements of the natural and properties of soils*, p.37, 3<sup>rd</sup> edition, MacMillan, New York.
  24. Lim JE, Moon DH, Kim D, Kwon OK, Yang JE, Ok YS (2009) Evaluation of the feasibility of oyster-shell wastes for stabilization of arsenic contaminated soil. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 31(12), 1095-1104.
  25. Kumar S, Chaudhuri S, Maiti SK (2013) Soil dehydrogenase enzyme activity in natural and mine soil: a review. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 13(7), 898-906. <https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.13.7.2801>.
  26. Efron D, De La Horra AM, Defrieri RL, Fontanive V, Palma PM (2004) Effect of cadmium, copper, and lead on different enzyme activities in a native forest soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35(9-10), 1309-1321. <https://doi.org/10.1081/CSS-120037548>.
  27. Kim MS, Min H, Kim JG, Koo N, Park JS, Bak GI (2014) Effects of various amendments on heavy metal stabilization in acid and alkali soils. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 33(1), 1-8. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2014.33.1.1>.
  28. Mora de AP, Ortega-Calvo JJ, Cabrera F, Madejón E (2005) Changes in enzyme activities and microbial biomass after "in situ" remediation of a heavy metal-contaminated soil. *Applied Soil Ecology*, 28(2), 125-137. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2004.07.006>.
  29. Moon DH, Wazne M, Yoon IH, Grubb DG (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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.069>.
  30. Kim DY, Lee SH, Jung J, Kim JG (2006) Effects of organic amendments on introducing pioneer herbaceous plants in the abandoned zinc mine soil revegetation. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 11(3), 43-51.
  31. Tessier A, Cambell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
  32. Xian Y, Wang M, Chen W (2015) Quantitative assessment on soil enzyme activities of heavy metal contaminated soils with various soil properties. *Chemosphere*, 139, 604-608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.060>.
  33. Lim SK, Chung CY, Ok YS, Kim JG (2002) Competitive adsorption of Cd and Cu on surface of humic acid extracted from peat. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 35(6), 344-351.
  34. Lee SB, Kim JG, Lee DB, Lee KB, Han SS, Kim JD, Beak SH (2002) Changes of physico-chemical properties and microflora of pig manure due to composting with turning times and depth. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 35(2), 127-135.
  35. Havlin JL, Beaton JD, Tisdale SL, Nelson WL (2005) *Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management (Chapter 5 Phosphorus)*, pp.160-198, 7<sup>th</sup> edition. Pearson Education New Jersey, USA.
  36. Jung BG, Choi JW, Yun ES, Yoon JH, Kim YH (2001) Monitoring on chemical properties of bench marked upland soils in Korea. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 34(5), 326-332.