

염기성 밭 토양에서 안정화제에 의한 엽채류, 근채류, 과채류 작물들의 중금속 전이 특성

Effects of Amendments on Heavy Metal Uptake by Leafy, Root, Fruit Vegetables in Alkali Upland Soil

김민석¹ · 민현기² · 이상환³ · 김정규^{4*}

¹고려대학교 오정에코리질리언스연구원 연구교수, ²고려대학교 환경생태공학과 박사과정, ³한국광해관리공단 광해기술연구소 실장
⁴고려대학교 환경생태공학과 교수

Min-Suk Kim¹, Hyun-Gi Min², Sang-Hwan Lee³ and Jeong-Gyu Kim^{4*}

¹Research Professor, O-Jeong Eco Resilience Institute, Korea University, Seoul 02841, Korea

²Doctoral Student, Division of Environmental Science and Ecological Engineering, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Seoul 02841, Korea

³Head of Division, Technical Research Institute, Mine Reclamation Corporation, Wonju 26464, Korea

⁴Professor, Division of Environmental Science and Ecological Engineering, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Seoul 02841, Korea

Received 24 February 2020, revised 16 March 2020, accepted 20 March 2020, published online 31 March 2020

ABSTRACT: Various types of amendments have been studied for heavy metal stabilization in soil. However, researches on the effect of amendments on alkali soil and their effects on the plants at various edible parts are insufficient. The aim of this study was to evaluate the stabilization efficiency of heavy metals and their transfer into edible parts of food crops. Abandoned mine area was selected and 3 types of amendments (lime stone, LS; steel slag, SS; acid mine drainage sludge, AMDS) was applied with 3% (w/w) in field. After 6 month aging, Chinese cabbage (leafy), bok choy (leafy), garlic (root) and red pepper (fruit) were transplanted and cultivated. For chemical assessment, total concentration and bioavailability using Mehlich-3 solution were determined. For biological assessment, fresh weight and heavy metal uptakes were analyzed. It was revealed that AMDS reduced bioavailability most effectively, resulting in the decrease in heavy metal concentration in edible parts of all crops. When explaining the heavy metal uptake of plants, the bioavailability was more appropriate than the total contents of soil heavy metals. Therefore, bioavailability-based further research and management practices should be carried out continuously for the sustainable environment management, safe crop production, and human health risk reduction.

KEYWORDS: Acid mine drainage sludge, Bioavailability, Heavy metals, Stabilization, Uptake

요 약: 토양에서 중금속 안정화를 위하여 여러 종류의 개량제들이 연구되어왔다. 그러나 알칼리 토양에서 개량제들의 영향과 그에 따른 작물 가식부로의 중금속 전이에 대한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구는 알칼리 토양에서 농작물의 가식부를 대상으로 중금속 안정화 효율 및 중금속 전이를 평가하기 위해 수행되었다. 중금속으로 오염된 광산 인근 농경지 토양에 3종류의 안정화제 (석회석, 제강슬래그, 산성광산배수슬러지)를 각각 3%씩 현장에 처리하였다. 6개월의 aging 이후 배추 (엽채류), 청경채 (엽채류), 마늘 (근채류) 그리고 고추 (과채류)를 정식하고 표준영농교본에 준하여 재배하였다. 화학적 평가를 위해 토양 내 중금속의 총함량과 Mehlich-3 용액을 이용한 생물유효도를 검정하였다. 생물학적 평가를 위하여 작물들의 생산량과 중금속 흡수량을 분석하였다. 그 결과, 산성광산배수슬러지 개량제의 유효도 저감 효과가 가장 우수하였으며 그에 따라 식물로의 중금속 전이

*Corresponding author: lemonkim@korea.ac.kr, ORCID 0000-0002-5734-1311

© Korean Society of Ecology and Infrastructure Engineering. All rights reserved.

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.

또한 감소하였다. 통계분석 결과 식물의 중금속 흡수를 설명하는 데에 있어 토양 내 중금속 총합량 보다는 생물유효도가 더 적합한 것으로 나타났다. 지속가능한 토양 환경의 관리, 안전한 농작물 생산, 그리고 중금속 흡수에 따른 인체 위해성 저감을 위하여 생물유효도에 기반한 연구가 지속적으로 수행되어야 할 것이다.

핵심어: 산성광산배수슬러지, 생물유효도, 중금속, 안정화, 흡수

1. 서론

광업활동은 환경을 오염시키는 중요한 인위적 오염 원인으로, 중금속은 광산배수 또는 광미를 통해 확산되어 인근 환경을 오염시킨다 (Al-abed et al. 2006). 국내의 경우 전국에 약 5,400여개의 광산이 존재하고, 그 중 85% 이상이 제대로 관리되어 있지 못하고 방치되어, 주변 환경과 인근 주민들의 건강까지 위협하고 있다 (KMoTIE 2010, Park et al. 2013). 대표 중금속인 납 (Pb)에 인간이 장기간 노출될 경우, 체내로 들어온 Pb는 심혈관, 신장, 간장에 악영향을 미치며, 유년기에 축적된 Pb는 장년기에까지 부정적인 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다 (Reuben et al. 2017, Obeng-Gyasi 2019). 광산 인근 환경 내 중금속이 지역 주민들의 건강 위해성을 야기할 수 있는 주된 경로는 크게 (1) 중금속을 포함하는 토양 입자의 호흡을 통한 흡입 또는 피부 흡착 (2) 중금속으로 오염된 지하수의 음용 (3) 중금속으로 오염된 농작물의 섭취 등으로 구분할 수 있다 (Zheng et al. 2013, Zhuang et al. 2014). 이에 식품의약품안전처의 식품공전 (Korean Food Standards Codex)에서는 다양한 발작물 (콩류, 엽채류, 엽경채류, 근채류, 과채류 등)에 대하여 카드뮴 (Cd)과 Pb를 대상으로 허용 기준을 정하고 유통되는 농산물을 관리하고 있다.

중금속으로 오염된 토양이 농경지일 경우, 복원이 완료된 이후에도 식물의 원활한 생육이 가능해야 하므로, 안정화 공법 (Stabilization)은 이에 가장 적합한 방법으로 인식되고 있다 (Lee et al. 2011). 안정화 공법은 개량제 (Amendment)를 토양에 투입함으로써 토양 내 중금속의 이동성 (Mobility)과 생물유효도 (Bioavailability)를 저감시킨다. 결국 중금속 총 함량에는 변화가 없지만, 오염물질의 이동성 저감 및 토양 비옥도의 유지 측면에서 농경지에 적용하기에 가장 타당한 방안이라 할 수 있다 (Hong et al. 2007, Ko et al. 2013).

중금속 오염 농경지에서 안정화공법의 성공적인 적용을 위해서는 토양의 이화학적 특성, 중금속 오염 특성

및 오염도, 재배 식물 중 등 여러 인자들을 종합적으로 고려하여 안정화제를 선발하는 과정이 핵심이라 할 수 있다 (Ko et al. 2013). Cd과 Pb과 같이 양이온 중금속의 이동성과 유효도 저감을 위해 사용되는 대표적인 안정화제로 폐각류, 난각류, 알칼리성 산업부산물, 그리고 석회 등이 있다 (Lim et al. 2015). 이들은 토양 투입 시 토양의 pH를 상승시키는데, 이 때 음전하가 증가하여 중금속이 쉽게 흡착되거나 수산화물과 반응하여 침전물을 형성하고 또는 알칼리 조건에서 점토로부터 방출되는 알루미늄 (Al)과 규소 (Si)의 포졸란 반응 (Pozzolanic reaction products)을 통해 안정화 된다 (Zhao and Masihiko 2007, Moon et al. 2013). 하지만 오염된 토양의 pH가 알칼리성을 띠는 상황에서 상기 안정화제를 사용할 경우, 더욱 높아진 토양 pH는 식물의 유효인산과 암모니아성 질소 등 양분유효도를 저하시켜 작물 생산성에 악영향을 끼칠 수 있다 (Lee 2007, Karimzarchi et al. 2014). 우리나라의 경우 석회암에서 유래한 토양은 영월, 제천, 단양 지역에서 쉽게 찾아볼 수 있으며, 이들 토양은 주로 pH가 높아 염기 특성을 띠고 염기포화도가 높은 것이 특징이다 (Hur et al. 2009). 2018년 광해관리공단의 통계연보에 따르면 영월군에 140여 개소, 제천시에 160여 개소, 그리고 단양군에 120여 개소의 광산이 분포하고 있는 것으로 나타나 (MIRECO 2018), 상기 지역에서 중금속으로 오염된 농경지 토양을 안정화 공법으로 복원할 경우, 여러 어려움이 따를 것으로 판단된다.

따라서 본 연구의 목적은, pH가 높아 알칼리 특성을 띠고 중금속으로 오염된 농경지 토양을 대상으로 여러 안정화제들의 중금속 안정화효율 및 다양한 식용부위의 농작물을 대상으로 중금속 전이를 평가하는 데에 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 시험 현장 및 처리구 설치

농업, 환경, 생태와 관련한 본 실험은 충청북도 OO군

△△면 □□□리에 위치한 밭 토양에서 진행되었다. 이 지역은 모암의 특성 및 인근광산의 영향을 받아 Cd와 Pb으로 오염된 곳이다. 양이온 중금속 안정화를 위한 안정화제로 석회석(Lime stone, LS), 제강슬래그(Steel slag, SS), 산성광산배수슬러지(Acid mine drainage sludge, AMDS)를 선정하였다. LS와 SS는 현장 인근의 지역 시장에서 구매하였으며, AMDS는 강원도 태백시에 위치한 함태광산의 수질정화시설의 슬러지를 이용하였다. 현장 처리구는 대조구(Control), LS 3%, SS 3%, 그리고 AMDS 3%로 구성하였다. 각각의 처리구에 대해 가로 2 m × 세로 2 m 규모로 작토층(40 cm)과 가밀도(1.25 g/cm^3)를 고려하여 투입되는 안정화제의 질량을 계산하였다. 처리구 내 토양과 안정화제는 포크레인을 이용해 교반하였으며, 모든 처리구는 3반복으로 설치하였다(총 12개 처리구).

2.2 작물 재배

처리구 설치 6개월 후, 여러 종류의 밭 작물을 재배하였다. 모종판에서 기른 배추(*Brassica campestris* ssp. *pekinensis*)와 청경채(*Brassica campestris* var. *chinensis*) 모종을 2013년 5월에 정식하고(하나의 처리구를 이등분하여 두 종류의 작물을 각각 정식), 5주 후에 수확하였다. 뒤이어 2013년 11월에 마늘(*Allium sativum*)을 파종하고, 2014년 5월에 마늘을 수확하였다. 마늘 수확 직후 고추(*Capsicum annuum* L.) 모종을 정식하였다. 그리고 고추의 과실부를 2014년 8월에 수확하였다. 모든 모종은 인근 육묘장에서 기른 것을 이용하였으며 각 처리구당 배추, 청경채, 고추는 3개의 모종을 정식하였고, 마늘은 16개 종자를 파종하였다. 원활한 재배를 위하여 비닐 멀칭을 병행하였고 농촌진흥청의 표준영농교본에 따라 재배하였다.

2.3 시료의 채취 및 분석

처리구 현장 토양은 2013년 5월, 첫 작물을 정식하기 직전에 각 처리구에서 개별적으로 시료를 채취하여 분석하였다. 오거(Auger)를 이용하여 각 처리구에서 3개의 시료를 채취한 후 하나의 균일한 혼합시료(Composite sample)로 만들었다. 채취한 시료는 풍건 후 2 mm 체로 걸러 분석에 사용하였다. 우선 엽채류(배추, 청경채)는 가식부인 잎을 전량 수확하여 현장에서 생중량을 측정하였다. 그 후 실험실에서 수돗물과 증류수로 세척한 뒤

60°C에서 72시간 건조 및 분쇄하여 분석하였다. 과채류(고추)와 근채류(마늘)은 가식 부위만을 대상으로 현장에서 전량 수확 및 생중량을 측정하고, 실험실에서 엽채류와 동일하게 전처리하여 분석하였다. 토양과 안정화제의 pH와 전기전도도(Electrical conductivity, EC)는 증류수를 1:5 비율로 한 시간 교반한 후 측정하였다(Thermo Orion 920A, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). 토양의 유기물함량은 loss-on-ignition (LOI) 방법을 같음하여, 400°C에서 16시간 가열하여 정량하였다(Nelson and Sommers 1996). 토양과 안정화제의 중금속 총 함량을 측정하기 위해 왕수(Aqua regia)를 이용하여 습식산화 시킨 후 그 여액 중 중금속 함량을 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer (ICP-OES, 730 Series, Agilent, Santa Clara, CA, USA)로 측정하였다. 토양 중금속의 생물유효도를 검정하기 위하여 Mehlich-3 침출법을 이용하였다(Mehlich 1984). 토양 2 g을 20 mL 혼합 용액(pH 2.3, 0.2 M CH_3COOH + 0.25 M NH_4NO_3 + 0.015 M NH_4F + 0.13 M HNO_3 + 0.001 M EDTA)으로 5분간 교반한 후 Whatman No.42 (pore size 2.5 μm) 여과지로 거른 여액 내 중금속을 ICP-OES로 측정하였다. 수확한 식물체 내 중금속 농도를 측정하기 위하여 질산과 과산화수소를 이용해 불록 분해기로 분해한 후 여액 중 중금속을 ICP-OES로 측정하였다. 토양과 식물체 중금속 분석의 정확도를 검증하기 위하여 표준시료(NIST 2711a Montana II Soil, White clover BCR No 402)를 이용하였다.

2.4 데이터 분석

모든 결과는 3반복의 평균을 이용하여 나타내었고, 유의성 분석은 통계분석프로그램(SAS 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)의 일원분산분석(One way analysis of variance) 후 Tukey test로 검정하였다. 토양 중금속의 화학적 평가방법과 식물의 중금속 흡수량 사이의 관계를 분석하기 위하여 Pearson 분석을 수행하여 상관계수를 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 토양 및 안정화제 특성

본 실험에 사용한 안정화제와 현장 토양의 기본 화학적 특성과 중금속 함량을 Table 1에 나타내었다. 우선

Table 1. Selected chemical properties and trace elements concentration of soil and amendments

Parameters	Unit	Soil	Lime stone	Steel slag	AMDS ^a
pH		8.2±0.2	9.1±0.2	11.0±0.1	8.4±0.2
EC ^b	ds/m	0.3±0.01	0.4±0.01	0.8±0.01	0.6±0.01
As ^c	mg/kg	834±13	- ^d	-	-
Cd ^c	mg/kg	14±1	-	24±2	30±3
Cu ^c	mg/kg	63±4	0.4±0.1	20±2	30±2
Pb ^c	mg/kg	3,358±113	1.9±0.2	8±1	6±1
Zn ^c	mg/kg	2,315±83	7.5±3	264±15	966±21

^aAcid mine drainage sludge; ^bElectrical conductivity; ^cTotal concentration of trace elements; ^dNot detected

토양의 pH는 8.2로 알칼리성을 띠었다. 농경지 토양의 비소와 중금속의 총 함량을 토양환경보전법 상 토양 내 오염물질 우려기준 및 대책기준과 비교해 볼 때, 비소 (As), Cd, Pb, 아연 (Zn)에 대해 모두 우려기준 (As, 25; Cd, 4; Pb, 200; Zn, 300 mg/kg)을 초과하였으며, 특히 As, Cd, Pb, Zn은 대책기준 (As, 75; Cd, 12; Pb, 600; Zn, 900 mg/kg)까지 초과하여 중금속에 의한 토양 오염이 매우 심각한 것으로 나타났다. 실험을 시작하기 이전까지 농경지로 사용되어오고 있었던 점을 고려해볼 때, 미세한 흙먼지를 통해 호흡기를 통한 중금속 유입과 농작 물을 통한 중금속 섭취 경로를 통해 인근 주민들의 건강에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 세 종류 안정화제의 pH는 모두 8 이상으로 토양과 마찬가지로 알칼리 특성을 나타내었고, SS와 AMDS에서는 Cd과 Zn이 상당한 농도로 검출되었으나, 두 안정화제 모두 재용출이 거의 일어나지 않는 선행 실험에 근거하여, 본 연구에 사용하였다 (Kim et al. 2016). 현재 비료공정규격에 있는 토양 개량제 중금속 기준은 총합량으로만 제한하고 있기 때문에, 용출 실험을 통한 개량제의 효율성에 대한 연구결과가 축적된다면 토양에 활용할 수 있는 개량제의 종류와 다양성이 확대될 수 있을 것으로 사료된다.

3.2 안정화제에 의한 토양 특성 및 중금속 유효도 변화

알칼리 특성을 띠는 중금속 오염 토양에 안정화제를 각각 3% 수준으로 처리하고 약 6개월 간의 aging을 거친 후 토양 특성의 변화를 확인하였다 (Table 2). AMDS는 토양 pH 변화에 유의한 영향을 미치지 못하였고, LS와 SS 처리는 토양 pH를 8.44와 8.52까지 증가시켰다. 실험에 사용한 AMDS의 영전하점 (Point of zero charge, pH_{pzc})은 7.55로, 알칼리 토양에 처리할 경우 수소이온

이 오히려 AMDS에서 용출되어 토양의 pH가 증가하지 않은 것으로 판단된다. 반면 강한 알칼리 특성을 나타내는 CaO를 많이 갖고 있는 LS와 SS는, 대조구 토양이 알칼리였음에도 불구하고 유의하게 증가시켰다 (Yun et al. 2011, Ko et al. 2015). 토양의 EC는 모든 안정화제 처리에 의해서 유의하게 증가하였으나 ($p < 0.05$), 식물의 생육에 저해를 일으킬 정도로 증가하지는 않아 실험을 수행하는 데에 큰 문제가 되지 않는 것으로 판단된다 (Bernstein 1975).

Mehlich-3 침출법은 토양 내 양분의 생물유효도 검정을 위하여 개발되었으나 최근에는 중금속을 포함하는 미량원소의 토양 내 생물유효도를 검정하는 데에도 활용되고 있다 (Mehlich 1984, Tran and Simard 1993). 모든 종류의 안정화제는 As 생물유효도를 유의하게 저감시켰으며 ($p < 0.05$), 그 효과는 AMDS에서 가장 높게 나타났다. 일반적으로 As의 이동성은 환경의 pH가 증가할 때 같이 증가한다. 하지만 pH 상승에 의한 이동성 증가효과 보다는 안정화제가 갖고 있는 Ca과 Fe과 흡착하여 고정된 효과가 더 크게 작용한 것으로 판단되며 (Koo et al. 2012), LS, SS, AMDS에 의한 As의 생물유효도 저감 효과는 다른 문헌들을 통해서도 확인된 바 있다 (Yun et al. 2011). 발 토양과 같이 호기성 환경에서 산소와 결합하여 주로 음이온 형태로 존재하는 As와 달리 양이온성 중금속인 Cd, Cu, Pb, Zn 또한 모든 안정화제에 의하여 생물유효도가 유의하게 감소하였다 ($p < 0.05$). 유효도 저감 효과는 대조구 대비 33%수준까지 감소한 Zn이 가장 높았으며, Pb, Cd, Cu 순으로 감소하였다. 대조구를 기준으로 보면, 토양 내 미량원소의 총합량 (mg/kg) 중 생물유효도 (mg/kg)가 차지하는 비율 [% , 유효도 (mg/kg) / 총합량 (mg/kg) × 100]은 As, Cd, Cu, Pb, 그리고 Zn이 각각 2.4%, 14.3%, 3.2%, 30.0%, 그리고 2.6%로, 안정화제를

Table 2. Changes in the soil chemical properties after application of amendments*

Parameters	Unit	Control	LS ^a	SS ^b	AMDS ^c
pH		8.21c	8.44b	8.52a	8.18c
EC ^d	ds/m	0.34c	0.55b	0.51b	0.67a
As ^e	mg/kg	19.6a	5.01c	5.81b	2.81d
Cd ^e	mg/kg	2.01a	0.98b	1.03b	0.78c
Cu ^e	mg/kg	5.71a	4.89b	4.52bc	4.37c
Pb ^e	mg/kg	1,006a	480b	479b	284c
Zn ^e	mg/kg	60a	20b	21b	26b

^aLime stone; ^bSteel slag; ^cAcid mine drainage sludge; ^dElectrical conductivity; ^eMehlich-3 extractable fraction

*Different letters indicate significant differences at the 5% level by Tukey's test.

처리하기 이전부터 생물유효도의 분율이 아주 높지는 않았었다. 다만 유일하게 Pb의 경우, 상대적으로 생물유효도 분율이 높게 나타났다. 토양에서 Pb의 생물유효도는 토양의 pH가 낮을수록, 인(Phosphorous, P)은 적을수록, 그리고 유기물은 많을수록 증가하는 경향을 보인다 (Jin et al. 2005). 토양의 초기 pH가 이미 알칼리이며, 인산질 비료는 식물 정식 이전에 시비하여 토양 분석결과에 영향을 주지 않은 점을 고려해 보면, 유기물에 의한 영향이 있었을 것으로 판단된다. LOI 결과 대조구 토양의 유기물함량은 3.4%로 아주 많거나 아주 적지 않은 수준이었다. 그러나, 알칼리 토양 조건에서는 유기물에서 기원하는 용존유기탄소가 쉽게 증가할 수 있으며 이로 인하여 Pb의 생물유효도가 상대적으로 다른 중금속에 비해 높게 나타난 것으로 판단된다 (Laura 1976, Rashad et al. 2010). 안정화제에 의한 토양 특성의 변화를 종합해보면, 생물유효도 저감 효과는 세 안정화제에 대하여 확연한 차이는 없었으나 AMDS의 안정화효율이 가장 높게 평가되었다. 그리고 AMDS 처리구에서 식물의 양분 유효도에 큰 영향을 미치는 pH의 변화가 가장 적었으며 오히려 중성 상태에 가깝게 이동한 점을 미루어볼 때, As와 양이온 중금속이 복합오염된 알칼리 토양에서는 AMDS의 활용을 고려해볼 수 있을 것이다. 그리고 이러한 일련의 변화는 식물의 생육 및 중금속 전이에도 유의한 영향을 미칠 것으로 예상된다.

3.3 안정화제에 의한 작물의 생산량 및 중금속 전이 변화

2013년 5월부터 2014년 단양군의 월별 평균 기온과 월별 강수량은 연도에 따른 온도변화는 없었으나 강수량의 경우 2013년에 비해 2014년에 매우 감소하였다

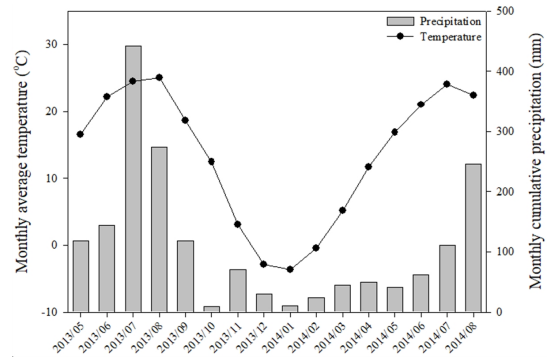


Fig. 1. Monthly average temperatures and monthly cumulative precipitation during crop cultivation period.

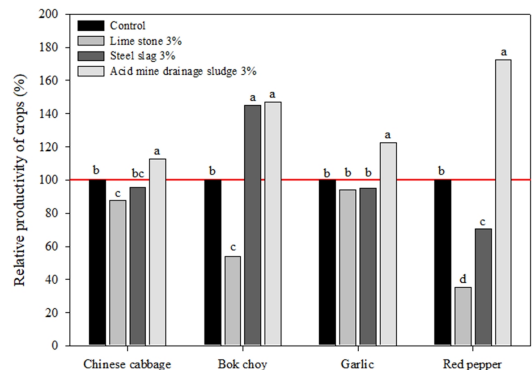


Fig. 2. Effects of amendments on relative productivity of crops compared to control (values are means of replicates, ANOVA and Tukey test, $p < 0.05$). Red line behind the bar graph indicated the baseline of control.

(Fig. 1). 강수 부족은 작물의 생산량에도 유의한 영향을 주었으며, 이러한 영향은 작물의 생체량 감소를 야기하여 상대적으로 중금속 흡수의 과대평가를 초래할 수 있다 (Chaney and Ryan 1993). 따라서 안정화제에 의한 작물의 생산성 변화량을 대조구에 기준한 상대적인 비율로 나타내었다 (Fig. 2). 배추의 경우, 대조구 대비 LS

처리구에서 생산량이 오히려 감소하였고, AMDS에서는 증가하였다. 배추와 같은 엽채류인 청경채 또한 LS 처리구에서는 생산량이 감소하였고, AMDS와 SS처리시 모두 증가하였다. 근채류인 마늘과 과채류인 고추 모두 AMDS 처리구에서만 생산량이 유의하게 증가하였다. 특히 고추의 경우 LS와 SS 안정화제에 의한 중금속 생물유효도 저감효과보다 양분유효도 저감에 의한 생산성 불량 효과가 더 크게 작용한 것으로 나타났다. 표준영농교본에 의거하여 정식하기 전에 적정 시비를 수행한 점을 고려해보면, 알칼리 토양에서 LS와 SS가 양분 이동성, 흡착, 침전 등에 미치는 영향에 관한 향후 연구가 필요해 보인다. 특히 고추의 경우 인산보다 칼륨 양분요구도가 높은 점을 고려해야 할 것이다 (Park et al. 2009). 종합해보면 안정화제 처리시 중금속의 생물유효도가 저감되었음에도 불구하고 작물의 생산성은 LS 처리구에서 가장 낮았으며, SS의 처리는 청경채에 대해서만 유의한 생산성 증가를 가져왔고, AMDS 처리구에서는 모든 작물의 생산성이 가장 높게 증가하였다.

식품의약안전처의 식품공전에서서는 밭 작물에 대하여 Cd과 Pb를 대상으로 허용 농도 기준을 제시하고 있다. 따라서 본 연구에서도 4종류 밭 작물의 Cd과 Pb 흡수량의 변화를 확인하였다 (Fig. 3). As의 경우 그 기준이 곡류에 한정되어 있으며, 본 연구에서도 식물체 분석시 검출한계 미만으로 나타나, 모든 밭 작물에 대하여 As 흡수량을 정량할 수 없었다. 엽채류인 배추와 청경채의 경우, 중금속 흡수량은 안정화제 처리에 의해 유의하게 감소하였다 ($p < 0.05$). 엽채류의 Cd과 Pb 허용농도는 생중량 기준 각각 0.2 mg/kg 그리고 0.3 mg/kg으로, 본 연구에서는 대조구와 안정화제처리구 모두 안전한 농작물을 생산할 수 있었다. 마늘의 대조구에서 Cd 흡수량은 0.20 mg/kg으로 식품공전 내 허용 기준인 0.1 mg/kg을 두 배 이상 초과하였으며, 오직 AMDS 처리구에서만 흡수량 감소하였다. 마늘의 대조구에서 Pb 흡수량 역시 식품공전 기준인 0.1 mg/kg을 초과하였으나 모든 안정화제 처리시 흡수량이 유의하게 감소하였고 AMDS의 저감효과가 가장 우수하였다. 고추의 경우 대조구에서 Cd 흡수량이 기준치 세 배를 초과하였고 모든 안정화제가 그 흡수량을 유의하게 감소시켰으나 허용 기준치 미만으로 저감된 것은 오직 AMDS 뿐이었다. Pb의 경우, 대조구에서 흡수량이 기준치인 0.2 mg/kg을 초과하였다. 안정화제 처리는 고추의 Pb 흡수량을

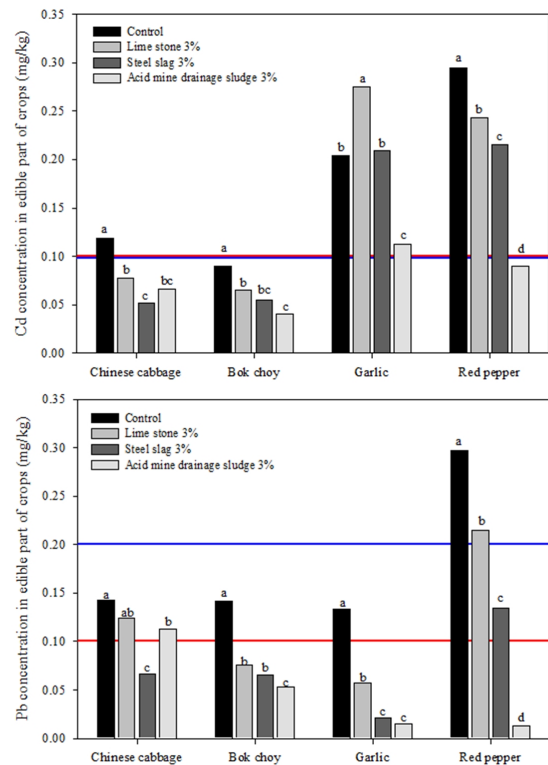


Fig. 3. Effects of amendments on Cd and Pb concentration in edible parts of crops based on fresh weight (values are means of replicates, ANOVA and Tukey test, $p < 0.05$). Red and blue lines indicated the legal concentration limit of garlic and red pepper, respectively by in Korean Food Standards Codex.

저감하였으나 오직 SS와 AMDS만이 기준치 미만으로 감소시킬 수 있었으며, 이 때에도 AMDS의 저감 효과가 가장 우수하였다. AMDS는 칼슘, 철, 알루미늄 등의 금속들이 다양한 크기의 입자로 침전되어 금속산화물 또는 수산화물 형태로 존재하고 넓은 표면적을 갖고 있어 유용한 산업부산물로 인식되고 연구되어 왔으며 (Sibrell et al. 2009, Tsang and Yip 2014), 본 연구에서도 그 효능을 확인할 수 있었다.

중금속으로 오염된 알칼리 토양에 본 연구에서 활용한 안정화제 이외에 유기성 안정화제를 사용할 수도 있다. 그러나 산성토양에 적용할 때보다 뚜렷한 안정화 효과를 보기 어려울 수 있다. Kim et al. (2016)은 알칼리 토양에서 무기성 안정화제보다 골분, 퇴비, 바이오차 등 유기성 안정화제를 처리할 때 중금속 생물유효도가 증가하였고, 식물로 전이되는 양도 증가하는 것을 보고 한 바 있다. 또한 유기성 안정화제를 사용하면 토양 호

Table 3. Correlation coefficients (*r*) between heavy metal index and plant uptakes

Cd	Chinese cabbage	Bok choy	Garlic	Red pepper
Total ^a	0.666*	0.776*	0.653*	0.542
M3 ^b	0.521	0.867***	0.834***	0.854***
M3/Total ^c	0.343	0.732*	0.811*	0.887***
Pb	Chinese cabbage	Bok choy	Garlic	Red pepper
Total ^a	0.612*	0.440	0.656*	0.614*
M3 ^b	0.611*	0.666*	0.619*	0.595*
M3/Total ^c	-0.505	0.256	0.274	-0.116

*, ***, Represents significant at $p < 0.05$ and $p < 0.001$, respectively, according to Pearson correlation analysis.

^aTotal concentration in soil (mg/kg); ^bMehlich-3 extractable fraction (mg/kg); ^cRatio of Mehlich-3 extraction and total concentration.

흡 및 식물 뿌리 신장은 단기적으로 촉진될 수 있으나 장기적으로는 용존유기탄소 함량을 증가시켜 중금속의 생물유효도를 점진적으로 증가시키기도 한다 (Koo et al. 2011). 따라서 작물의 생산성과 식품 안정성을 복합적으로 고려한다면, 알칼리 오염 토양에서는 pH 상승 효과가 뛰어난 물질보다는 흡착 및 침전 기작을 활용하는 무기성 기반의 안정화제를 선별하는 것이 적합할 것이다.

3.4 토양 중금속 및 식물 흡수량과의 상관분석

안정화제의 처리는 중금속 총 농도보다는 생물유효도에는 큰 변화를 일으키며, 본 연구에서도 안정화제의 종류에 따라 토양 중금속의 생물유효도 뿐만 아니라 실제 식물의 흡수량 또한 다양하게 나타났다. 따라서 토양 내 중금속의 존재 형태가 식물의 중금속 흡수량에 미치는 영향을 비교하기 위하여 토양분석결과와 식물체흡수량 사이의 상관관계를 통계적으로 분석하였다 (Table 3). Cd은 토양 환경에서 Cd²⁺ 형태로 식물 뿌리로의 흡수 및 지상부로의 전이가 쉬운 것으로 알려져 있다 (Smolders 2001). Zn 결핍 시 Cd 흡수가 증가하는 경우도 있지만, 본 연구에서는 Zn이 고농도로 존재하기 때문에 Zn에 의한 영향은 무시할 수 있을 것이다. 다른 중금속에 비해 상대적으로 이동이 용이한 Cd은 식물로의 흡수량이 토양 내 총합량과 생물유효도와 대부분 양의 상관관계를 갖는 것으로 나타났다. 총합량과 식물흡수량 사이의 상관관계 (*r*)는 0.653, 0.666, 0.776 범위로 나타났다. 생물유효도와 흡수량 사이의 계수는 0.834, 0.854, 0.867 범위로 나타나 총합량 보다는 생물유효도가 조금 더 강한 관계를 보여주었다. 특히 총합량 대비

생물유효도가 차지하는 비율 (%)도 고추, 마늘, 청경채가 흡수하는 경향을 설명할 수 있었다. 특히 본 연구 모든 결과들 가운데 고추의 Cd 흡수를 가장 잘 설명함으로써, 비율 지표의 향후 연구에서의 적용 가능성을 확인할 수 있었다. Cd에 비해 상대적으로 이동성이 낮은 Pb은 토양의 pH, 유기물, 인산 등 다양한 인자들의 영향을 복합적으로 받는 까닭에 Cd에 비해 상대적으로 약한 상관관계가 결정되었다. 그럼에도 불구하고 작물의 Pb 흡수 경향을 유의하게 설명할 수 있는 것은 Mehlich-3 생물유효도 검정 방법인 것으로 나타났다. 이처럼 총합량 보다는 생물유효도가 생물에게 미치는 영향력이 크게 나타나는 결과는 선행연구들을 통해서도 확인할 수 있다. Lee et al. (2011)은 토양 중금속의 다양한 생물유효도 검출방법, 연쇄추출 단계별 분획자료를 식물과 동물의 중금속 흡수량과 비교하여 생물유효도를 종합적으로 평가하였다. Koo et al. (2012)은 다양한 안정화제들의 안정화 효율 평가를 위해 dehydrogenase 및 β -glucosidase 토양 효소 활성과 연쇄추출 및 생물유효도 분석 자료를 활용하였다.

종합해보면, 중금속으로 오염된 알칼리 토양에서 중금속 흡수량 저감 및 생산성 증가 효과는 AMDS 처리시 뚜렷하게 나타났으며, 이러한 결과는 엽채류, 근채류, 과채류에서 모두 나타나 AMDS의 넓은 적용 가능성을 확인할 수 있었다. 결국 토양에 비해 상대적으로 산성을 띄어 알칼리 토양을 중화하고, 중금속에 대한 흡착과 착물형성이 가능한 안정화제가 효과적이었다. 그리고 토양 중금속의 총합량, 생물유효도, 그리고 그 비율 지표들이 작물들의 중금속 흡수 경향을 설명할 수 있으며 특히 생물유효도가 가장 높은 상관관계를 갖는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구는 중금속으로 오염된 밭 토양 가운데 알칼리 특성을 나타내는 토양을 대상으로, 안정화제의 중금속 생물유효도 및 식물로의 전이 특성을 평가하기 위해 현장 규모에서 수행되었다. 석회, 제강슬래그, 산성광산 배수슬러지를 안정화제로 선발하여 생물유효도를 비교하였고, 엽채류 (배추, 청경채), 근채류 (마늘), 과채류 (고추) 등 다양한 종류의 작물을 재배하여 중금속 전이를 비교하였다. 그 결과 pH 상승 효과가 뛰어난 석회 보다는 중금속을 흡착 및 침전 시킬 수 있는 자리 (site) 를 제공해주는 제강슬래그나 산성광산배수슬러지의 안정화효율이 우수하였다. 특히 토양에 비해 상대적으로 낮은 영전하점을 갖는 산성광산배수슬러지는 토양 pH의 과도한 상승을 억제하여 식물의 양분유효도 저감 가능성을 최소화하는 것으로 나타났다. 또한 산성광산 배수슬러지를 처리하였을 때, 서로 다른 가식 부위를 갖는 네 종류의 작물들 모두에서 흡수량 저감 및 생산성 증가 폭이 가장 높게 나타났다. 또한 식물의 중금속 흡수 및 전이를 설명할 때 토양 중금속의 총함량 보다는 생물 유효도가 더 적합하였다. 따라서 지속가능한 환경관리, 안전한 농작물 생산 그리고 인체 위해성 저감까지 고려한다면, 생물유효도 중심의 연구 및 관리가 지속적으로 수행되어야 할 것이다. 또한 다양한 안정화제를 활용하기 위하여, 총함량뿐만 아니라 안정화 효율에 기반한 평가 기준 확장의 필요성을 확인할 수 있었다.

사 사

This research was funded by grants as “Optimum Remediation Technology for Heavy Metal Stabilization and Soil Amelioration” from Mine Reclamation Corporation and “Improvement of soil resilience in heavy metal contaminated agricultural soil after stabilization application” [Grant Number : 2016R1D1A1B03932877] from National Research Foundation of Korea and partly supported by Korea University.

References

Al-Abed, S.R., Hageman, P.L., Jegadeesan, G., Madhavan and Allen, D. (2006). Comparative evaluation of short-

- term leach tests for heavy metals release from mineral processing waste. *Science of Total Environment* 364(1-3): 14-23.
- Bernstein, L. 1975. Effects of salinity and sodicity on plant growth. *Annual Review of Phytopathology* 13(1): 295-312.
- Chaney, R.L. and Ryan, J.A. 1993. Heavy metals and toxic organic pollutants in MSW-compost: Research results on phytoavailability, bioavailability, fate, etc. In, Hoitink, H.A.J. and Keener, H.M. (eds.), *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects*. Ohio State Univ., Columbus, OH, USA. pp. 451-506.
- Hong, C.O., Lee, D.K., Chung, D.Y. and Kim, P.J. 2007. Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52(4): 496-502.
- Hur, S.O., Jung, K.H., Sonn, Y.K., Ha, S.K., Kim, J.G. and Kim, N.W. 2009. Classification of hydrologic soil groups of soil originated from limestone by assessing the rates of infiltration and percolation. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 42(2): 103-109. (in Korean)
- Jin, C.W., Zheng, S.J., He, Y.F., Zhou, G.D. and Zhou, Z.X. 2005. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability. *Chemosphere* 59(8): 1151-1159.
- Karimizarchi, M., Aminuddin, H., Khanif, M.Y. and Radziah, O. 2014. Elemental sulphur application effects on nutrient availability and sweet maize (*Zea mays* L.) response in an high pH soil of Malaysia. *Malaysian Journal of Soil Science*, 18, 75-86.
- Kim, M.S., Min, H.G., Lee, S.H. and Kim, J.G. 2016. The effects of various amendments on trace element stabilization in acidic, neutral, and alkali soil with similar pollution index. *Plos One*, 11(11): e0166335.
- KMoTIE (Korea Ministry of Tradem Industry, and Energy). 2010. Annual report of environmental status in mining areas. KMoTIE, Sejong city, Korea. (in Korean)
- Ko, I.H., Lee, S.H., Lee, W.S. and Chang, Y.Y. 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. (in Korean)
- Ko, I.H., Kim, E.Y., Ji, W.H., Yoon, D.G. and Chang, Y. Y. 2015. The fate of As and heavy metals in the flooded paddy soil stabilized by limestone and steel-making slag. *Journal of Soil and Groundwater Environment* 20(1): 7-18. (in Korean)
- Koo, N., Jo, H.J., Lee, S.H. and 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.). *Journal of Hazardous Materials* 192: 381-387.

- Koo, N., Lee, S.H. and Kim, J.G. 2012. Arsenic mobility in the amended mine tailings and its impact on soil enzyme activity. *Environmental geochemistry and health*, 34(3), 337-348.
- Laura, R.D. 1976. Effects of alkali salts on carbon and nitrogen mineralization of organic matter in soil. *Plant and Soil* 44(3): 587-596.
- Lee, C.H. 2007. Effect of fly ash on productivity of tomato and improvement of soil. *Korean Journal of Plant Resources* 20(1): 93-98. (in Korean)
- Lee, S.H., Park, H., Koo, N., Hyun, S.H. and 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.
- Lim, J.E., Moon, D.H., Kim, K.R., Yang, J.E., Lee, S.S. and Ok, Y.S. 2015. Heavy metal stabilization in soils using waste resources – A critical review. *Journal of Applied Biology and Chemistry* 58(2): 157-174.
- Mehlich, A. (1984). Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 15(12): 1409-1416.
- MIRECO (Mine Reclamation Corporation). 2018. Yearbook of MIRECO Statistics. MIRECO, Wonju, Korea.
- Moon, D.H., Park, J.W., Chang, Y.Y., Ok, Y.S., Lee, S.S., Ahmad, M., Koutsospyros, A., Park, J.H. and Baek, K.T. 2013. Immobilization of lead in contaminated firing range soil using biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 20: 8464-8471.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In, Spark, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnson, C.T. and Summer, M.E. (eds.), *Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods*. Soil Science Society of America. Book series volume 5. SSSA, Madison, WI, USA. pp.961-1010.
- Obeng-Gyasi, E. 2019. Lead exposure and cardiovascular disease among young and middle ages adults. *Medical Sciences* 7(11): 103.
- Park, J.M., Lee, I.B., Kang, Y.I. and Hwang, K.S. 2009. Effects of mineral and organic fertilization on yield of hot pepper and changes in chemical properties of upland soil. *Korean Journal of Horticultural and Herbal Science* 27(1): 24-29. (in Korean)
- Park, J. H. and Choi, K. K. 2013. Risk assessment of soil, water and crops in abandoned Geumryeong mine in South Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 128, 117-123. (in Korean)
- Rashad, M., Dultz, S. and Guggenberger, G. 2010. Dissolved organic matter release and retention in an alkali soil from the Nile river delta in relation to surface charge and electrolyte type. *Geoderma* 158(3-4): 385-391.
- Reuben, A., Caspi, A., Belsky, D.W., Broadbent, J., Harrington, H., Sugden, K., Houts, R.M., Ramrakha, S., Poulton, R. and Moffitt, T.E. 2017. Association of childhood blood lead levels with cognitive function and socioeconomic status at age 38 years and with IQ change and socioeconomic mobility between childhood and adulthood. *JAMA* 317(12): 1244-1251.
- Sibrell, P.L., Montgomery, G.A., Ritenour, K.L. and Tucker, T.W. 2009. Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge. *Water Research* 43(8): 2240-2250.
- Smolders, E. (2001). Cadmium uptake by plants. *International Journal of Occupational Medicine Environmental Health* 14(2): 177-183.
- Tran, T.S. and Simard, R.R. 1993. Mehlich-3 extractable elements. In, Carter, M.R. (ed.), *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, Lewis, Florida, USA. pp. 43-50.
- Tsang, D.C. W. and Yip, A.C.K. 2014. Comparing chemical enhanced washing and waste-based stabilisation approach for soil remediation. *Journal of Soil and Sediments* 14: 936-947.
- Yun, S.W., Kang, S.I., Kim, H.J., Yi, J.M. and 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. (in Korean)
- Zhao, X.L. and Masaihiko, S. 2007. Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate. *Water, Air, and Soil Pollution* 183(1-4): 309-315.
- Zheng, J., Chen, K.H., Yan, X., Chen, S.J., Hu, G.C., Peng, X.W., Yuan, J.G., Mai, B. X. and Yang, Z.Y. 2013. Heavy metals in food, house dust, and water from an e-waste recycling area in South China and the potential risk to human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 96(1): 205-212.
- Zhuang, P., Lu, H., Li, Z., Zou, B. and McBride, M.B. 2014. Multiple exposure and effects assessment of heavy metals in the population near mining area in South China. *Plos One*, 9(4): e94484.