



논토양의 환원환경에서 비소 및 중금속의 용출특성과 제강슬래그의 처리효과

Leaching Behavior of Arsenic and Heavy-Metals and Treatment Effects of Steel Refining Slag in a Reducing Environment of Paddy Soil

윤성욱* · 유찬**† · 윤용철** · 강동현* · 이시영* · 손진관* · 김동현*

Yun, Sung-wook · Yu, Chan · Yoon, Yong-Cheol · Kang, Dong-Hyeon · Lee, Si-Young · Son, Jinkwan · Kim, Dong-Hyeon

Abstract

There have been only a few studies focused on the stabilization of metal (loid)s in anaerobic soils such as paddy soils. In this study, laboratory-scale column tests were conducted to artificially manipulate anoxic conditions in submerged paddy fields and we observed the release behavior of As, Cd, Pb, and Zn, as well as to examine the stabilization effect of steel refining slag (SRS) on the metal(loid)s. The leachate samples were collected and chemical parameters were monitored during the test period. Results suggest that anoxic conditions were developed during submersion, and that As or heavy metals (particularly Cd) fractions bound to ferrous (Fe) /manganese (Mn) oxides were easily dissociated. Moreover, As is also reduced by itself to a trivalent form with higher mobility in the reducing environment of rice paddy soil. However, it was also shown that SRS significantly decreased the dissolution of Zn, Pb, Cd, and As in the the leachates; their removal rates in the SRS-treated soil were 66 %, 45 %, 24 %, and 84 %, respectively, of those in the control soil.

Keywords: arsenic; heavy-metal; paddy; stabilization; Steel refining slag

1. 서 론

토양은 인간 및 그들의 건강을 위하여 여러 방면으로 매우 중요하며 (Brevik and Burgess, 2014), 특히 인간에게 주거지 및 식품생산을 위해 이용될 수 있는 자원들을 제공해준다 (Abrahams, 2002). 그러나 현재 인위적 오염원으로 부터 금속성분들에 의한 토양환경의 오염은 심각한 세계적 환경문제로 대두되고 있다 (Huang et al., 2013). 금속성분들이 토양으로 유입되는 원인은 매우 다양한데 금속성분을 함유한 천연 광물의 풍화로 인한 자연적 발생원과, 광산활동, 산업활동, 토목 및 건설활동 그리고 교통량 증가 등 산업화 및 도시화와 관련된 인위적인 오염원 등이 있다. 이러한 인위적 오염원들 중에서 광산활동은 세계곳곳의 광범위한 지역들에서 토양의 금속오염에 대한 원인이 된다 (Abreu et al., 2008; Liu et al., 2005; Thornton, 1996).

광산활동에 의해 발생하는 주요한 인위적 오염원인 광미 및 폐석더미에는 독성의 금속 성분들이 다량 함유되어 있다. 이러한 금속 성분들은 광미 및 폐석더미로부터 기후 및 수문학적 특성에 따라 산성광산배수 및 또는 비산먼지의 대기침적에 의해 주변 토양 및 농경지로 유입될 수 있다 (Batista et al., 2007; Jung et al., 2001; Liao et al., 2005; Liu et al., 2010). 농경지 토양에 유입된 오염물질들은 농작물의 성장에도 영향을 미쳐 궁극적으로는 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 야기할 수 있다 (Ok et al., 2011). 광산활동에 의한 토양오염은 여타의 환경오염과는 달리 환경적 위해성에 대한 높은 잠재성과, 오염의 발생 및 그에 따라 발생하는 환경적 문제들간에 상당한 시간적 차이를 가진다. 이 때문에 토양 오염이 장기적으로 진행이 될 때까지 인식이 어렵고, 이미 오염이 상당히 진행된 토양에 대한 정화 및 복원에는 지대한 노력과 막대한 경비가 소요된다.

오염토양의 정화를 위한 다양한 공법들 중 안정화 공법은 국내 폐금속 광산 주변 오염농경지의 복원을 위하여 많이 적용되고 있으며, 그 적용사례 또한 크게 증가하고 있다 (Koh et al., 2015; Yun et al., 2011). 본 공법은 토양 내 안정화제를 투입함으로써 오염물질의 이동성 및 식물유효도를 저감시키는 것으로 근본적인 오염원 제거공법은 아니다 (Kumpiene et al., 2008). 그러나 이 기술은 in-situ와 ex-situ가 모두 가능한 기술로서 저렴한 비용, 짧은 처리기간과 복원 효율의 발현 기

* Department of Agricultural Engineering, National Academy of Agricultural Science, RDA

** Dept. of Agricultural Engineering (Insti. of Agric. and Life Sci) Gyeongsang National University

† Corresponding author

Tel.: +82 55 772 1932 Fax: +82-55-772-1939

E-mail: chanyu@gnu.ac.kr

Received: April 8, 2016

Revised: April 28, 2016

Accepted: May 2, 2016

간이 비교적 짧기 때문에 우리나라 폐금속 광산 주변에 위치한 중금속 오염 농경지와 같이 광범위하게 분포하고 있는 저농도의 중금속 오염토양을 처리하기 위해 선택할 수 있는 현실적으로 가장 타당한 방안이라 할 수 있다 (Koh et al., 2015; Yun et al., 2011).

토양 내에서 중금속 성분의 이동성 및 식물유효도를 저감시키는 안정화제의 메커니즘은 안정화제로의 흡착, 착화합물 형성, 이온교환, 침전 및 공침 등이 있으며 (Janos et al., 2010; Park et al., 2010), 영향인자로 토양의 pH, 산화환원전위, 입경, 수분함량, 중금속 농도 및 존재형태, 투수성, 이화학적 특성 등이 있는데 (Lee, 2007), 무엇보다도 토양의 중금속 성분을 효과적으로 안정화하기 위해서는 그 처리공정의 특성상 대상 토양의 오염특성에 따른 적절한 안정화제의 선정이 매우 중요하다. 그리고 복원의 대상이 농경지일 경우에는 복원완료 후 농경지로서 기능회복도 반드시 고려되어야 한다.

논은 관개(담수)와 배수로 인하여 산화와 환원환경이 반복적으로 교차하여 발생하며, 이때 상당한 산화환원전위 (redox potential)의 변화를 수반하게 된다. 이러한 논토양의 특성은 다른 일반 농경지와는 크게 구별된다 (Boivin et al., 2002; Yun and Yu, 2015). 토양 내에서 산화환원전위의 변화는 비소 및 중금속의 이동 및 거동에 상당한 영향을 끼치며 (Takahashi et al., 2004), 또한 안정화제의 효과에도 영향을 크게 줄 수 있다. 그러나 관련연구들은 산화환원으로 볼 수 있는 밭토양을 대상으로 하였거나, 산화환원 조건에서 시험이 대부분 이루어 졌다 (Koh et al., 2015). 논토양의 환원환경을 고려하여 비소 및 중금속의 안정화를 고려한 연구는 극히 미미하다 (Suda and Makino, 2016).

안정화 공법의 성공여부는 그 공법의 특성상 적절한 안정화제의 선정과 적용에 달려 있다. 비소 및 중금속으로 오염된 논토양을 효율적으로 안정화하기 위해서는 우선적으로 대상 토양의 오염특성과 논토양 내에서 해당 오염성분들의 이동 및 거동에 대한 이해가 필수적으로 요구되며, 산화와 환원환경이 교차하는 논토양의 환경에서 가장 적절한 안정화제가 선정되고 적용되어야 될 것이다.

본 연구에서는 폐금속 광산 주변 오염농경지를 대상으로 논토양의 환원환경을 모사한 실내 모형컬럼실험을 수행하여 비소 및 중금속의 용출특성과 안정화제로서 산업부산물인 제강슬래그의 처리효과를 검토하였다. 본 연구에서 다루는 논토양의 환원환경에서 비소 및 중금속의 용출특성과 제강슬래그의 처리효과는 다양한 오염발생원들에 의해 비소 및 중금속으로 오염된 농경지에 대한 관리 및 그 대책을 수립하는데 중요한 기초자료를 제공할 수 있을 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 대상오염토양 선정 및 채취

본 연구의 컬럼모형실험에서는 강원도 영월군에 위치한 상동광산 주변 오염토양(논)을 채취하여 대상오염토양으로 실험에 사용하였다 (Fig. 1). 컬럼모형실험을 위해 다량의 토양이 필요함에 따라서 삼을 이용하여 토양오염공정시험방법에 따라 충분한 양을 채취하였다. 채취한 토양은 실험실에 운반하여 일정한 두께로 pan에 고르게 펴서 일주일간 공기건조시킨 다음 토양 이화학적 분석 및 중금속 분석을 위한 시료는 2 mm 체에 통과시킨 것을 사용하였고, 컬럼실험을 위한 시료는 9.54 mm 체에 통과시킨 것을 사용하였다.

2. 제강슬래그

본 실내 컬럼모형실험에서 대상오염토양에 대한 안정화제로 사용한 제강슬래그는 전라남도 광양에 위치한 POSCO에서 일반적인 공정에 의해 발생하는 제품으로 관련 재활용업체를 통하여 적당한 수량을 확보하였다. 제강슬래그의 주요 광물학적 구성성분은 X-선 형광분석법 (X-ray fluorescence)을 이용하여 분석하였으며, 그 분석은 창원대학교 공동실험관에 의뢰하였다. 분석을 위한 전처리는 분쇄기에 시료를 분쇄 후 #200번 표준체를 통과시킨 시료를 사용하였다. 대상 제강슬래그의 구성성분은 Table 1에 나타내었다. 제강슬래그의 주요 구성성분은 모두 일반적인 전로 제강슬래그의 구성성분과 유사한 범위로 나타났는데 Fe 및 Ca 성분이 가장 많이

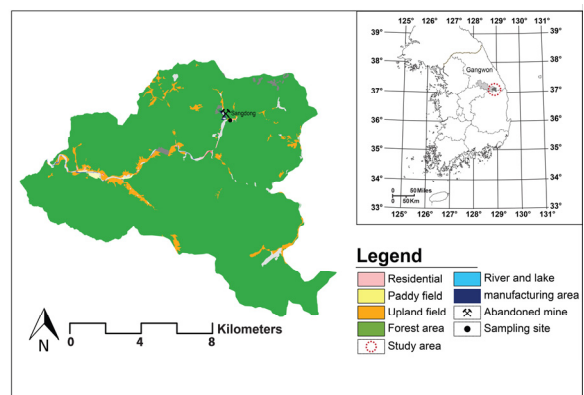


Fig. 1 Sampling point within the study area

Table 1 XRF analytical data of the stabilization agents used

Amendment	XRF analysis (%)						
	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅
Steel refining slag	31,5	32,9	3,5	4,3	3,1	19,4	3,0

분포하였으며, Fe 및 Ca 성분의 함량은 각각 약 32 % 및 33 % 정도로 서로 비슷하였다.

3. 컬럼모형실험 방법

컬럼은 직경 15 cm, 높이 50 cm 그리고 두께 0.5 cm의 아크릴로 제작하였다. 컬럼 내 토양층과 상부 담수층의 배수조건을 원활히 조절하기 위하여 컬럼 상부 10 cm와 맨 하부 지점에 계폐식 밸브가 연결된 배출구를 설치하였다. 각 컬럼 내 오염토양과 해당 제강슬래그의 처리방법은 하부에 10 cm 두께로 모래(표준사)를 채워 여과층을 형성시킨 후, 그 상부에 오염토양에 해당 제강슬래그 (<2 mm)를 4 % (w/w) 혼합비로 적용하여 혼합한 처리토를 30 cm 두께로 충전시켰다. 대조구도 같은 방식으로 오염토양만으로 채워 넣어 총 2개의 처리구를 설치하였다. 이때 오염토양 및 처리토는 5층으로 나누어 각 층마다 2.38 kg의 rammer를 이용하여 20 cm 높이로 15회 씩 타격을 주는 방식으로 다짐을 하며 채워 넣어 각 컬럼 내 안정화 처리토가 최대한 일정한 간극비를 갖도록 하여 컬럼 내 토양수를 채취 시 토양공극의 크기로 인한 오염성분의 농도나 그 밖에 이화학적 특성 등의 차이가 없도록 하였다. Table 2는 위와 같은 방법으로 토양을 처리하여 컬럼에 채워 넣은 후, 그 물리적 특성들을 나타낸 것이다.

컬럼의 운용방법으로는 컬럼 내 오염토 및 안정화 처리토에 논의 담수환경을 적용시키기 위하여 우선 각 컬럼 내 토양을 포화수분 상태로 조성하였다. 그 방법으로는 각 컬럼 하부 배출구와 그 상부 160 cm 높이에 위치한 수조를 실리콘 호스로 연결하여 모형컬럼 하부 배출구를 열어 포화수분 상태까지 이르도록 방지하였다. 각 컬럼 내 토양이 포화수분 상태까지 이르기까지는 약 8시간이 소요되었다. 포화가 완료된 컬럼토양에 토양 산화환원전위 (redox potential, Eh)를 측정하기 위해 백금 전극을 5 cm 깊이에 설치하였으며, 이후 컬럼토양에 담수심이 7 cm (심수관개)에 이를 때 까지 상수도를 공급하였고 관찰기간 동안 담수심이 5 cm 정도로 감소하면 상수도를 다시 공급하여 7 cm로 유지가 되도록 하였다. 담수 직후부터 각 토양 컬럼에 설치된 백금 전극에 Eh meter (PRN-41, FUJIWARA, Japan)를 연결하여 관찰기간 동안 산화환

Table 2 Physical properties of soils filled in columns with stabilization agents

Control soil	Void Ratio	Dry Unit Weight (g cm ⁻³)	Pore volume (L)
Control soil	0.69	1.45	2.0
Soil + SS	0.61	1.52	1.8

SS: steel refining slag

원전위를 일정한 간격으로 측정하였으며, 토양 컬럼 하부 배출구에서 유출되는 침출수를 일정한 간격으로 채취하여 이화학적 특성 및 As, Cd, Pb, Zn, Fe, Mn의 농도를 측정하였다. 이때 각 컬럼 배출구에서 침출수의 유출속도는 각 컬럼마다 다소 차이가 있었으나 약 2.64×10^{-4} mm/s 정도였다. Fig. 2는 본 컬럼모형실험의 개념도를 나타낸 것이다.

4. 토양 및 수질분석

가. 토양의 이화학적 특성

토양 pH는 음건시킨 토양 5 g을 50 mL 팔콘튜브에 넣고 증류수 25 mL을 가한 뒤 유리봉으로 저어 주면서 1시간 방치 후 pH & EC meter (Orion 550A, Thermo)를 이용하여 측정하였다 (NIAST, 2000). 치환성 양이온은 토양에 5 g을 50 mL 팔콘튜브에 넣고 1 M NH₄OAc (pH 7)용액 25 mL을 가하여 30 분간 진탕한 다음 그 진탕액을 여과지 (Advantec No. 2)로 여과하여 (NIAST, 2000), ICP/OES (Optima5300DV, Perkin Elmer, USA)로 각 성분을 분석하였고, 유효인산은 Lancaster 법으로 비색계 (UV-1650 PC, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 토양의 유기물함량은 105 °C로 24시간 동안 오븐에 건조시킨 토양 10 g을 회화로에 넣어 450 °C로 6시간 동안 작열시킨 후, 실온에서 냉각시킨 다음 무게를 측정하여 강열감량값을 이용하여 측정하였다. 토성은 ASTM 표준체와 비중계법 (hydrometer method)을 통하여 미국농무성 (USDA)에 의한 입도분류를 실시하였다. 토양산화환원전위는 KS 규격 (표준번호 : KS I ISO 11271에 준하여 측정을 하였다. 깨끗한 대기 상태에서 보관한 백금전극을 각 컬럼 내 토양에 5 cm 깊이로 삽입한 다음, Eh meter (FUJIWARA: PRN-41)와 연결하였으며 이후 염다리 (Salt bridge)를 토층 상부의 담수층에 설치하여 전위차를 측정하였다.

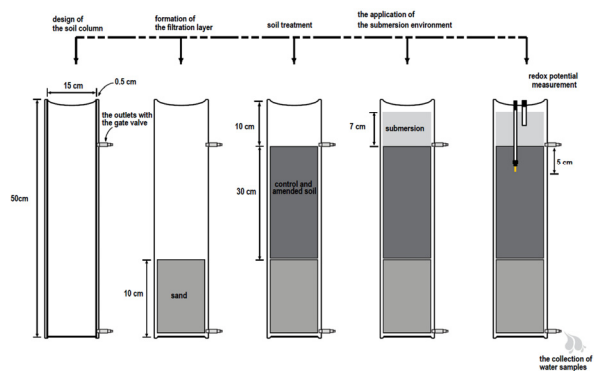


Fig. 2 The schematic diagram of column

나. 토양 내 비소 및 중금속의 총함량

토양 내 중금속의 총 함량은 토양을 0.15 mm (No.100)체로 통과시켜 3 g을 정량적으로 쟀 후, 시험장치에 넣어 왕수 (HCl [21 mL] + HNO₃ [7 mL])를 가하여 2시간 동안 정제하고, 이후 환류조건에 도달하도록 온도를 올려 2시간 동안 그 상태를 유지한 다음 그 분해액을 여과지 (Advantec No. 2)로 여과시킨 후, ICP/OES (Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 중금속 함량을 측정하였다 (KoME, 2015a).

다. 토양 내 비소 및 중금속의 존재형태

토양 내 비소 및 중금속의 존재형태는 0.15 mm (No. 100) 체로 통과시킨 토양시료에 0.11 M HOAc를 가하여 교환성 및 탄산염 결합태 성분을 침출하고, 나머지 토양에 0.1 M NH₂OH·HCl 용액을 가하여 Fe/Mn oxide 결합태 중금속 성분을 침출하는 방식으로 Table 3과 같이 각 단계별로 비소 및 중금속 성분을 침출 및 분해하였다. 연속추출법을 실시하는 동안 각 단계별 침출액을 가하기 전에 증류수로 토양을 세척하여 잔류 성분에 대한 오차를 최소화 하였으며, 원심분리기를 이용하여 침출액과 토양을 분리하여 연속추출과정 동안 토양 유실을 최대한 방지하였다. 각 단계별로 얻어진 침출액 및 분해액은 ICP/OES (Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 비소 및 중금속 함량을 측정하였다.

라. 수질분석

컬럼모형실험에서 채취한 침출수는 수질분석용 여과지 (Whatman GF/C, 1.2 μm)로 진공펌프를 이용해서 여과한 후 분석을 실시하였다. 침출수의 pH와 As, Cd, Pb, Zn의 농도는 수질오염공정시험방법에 준하여 분석하였으며 (KoME, 2015b), Mn과 Fe는 ICP/OES (Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA)로 측정하였고, As, Cd, Pb 및 Zn는 ICP/MS (ELAN DRC II, Perkin Elmer, USA)로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 대상오염토양의 특성

대상토양의 이화학적 특성과 중금속 총 함량을 Table 4에 나타내었다. 토양 pH는 5.2로 나타났으며, 치환성 양이온은 칼슘, 마그네슘 및 칼륨이 각각 1.21, 0.28, 0.11 cmol⁺/kg으로 나타났다. Lee et al. (2012)은 우리나라 폐금속 광산 주변 농경지 토양의 pH 값은 pH 5.2~pH 7.0 범위이며, 치환성 칼슘, 마그네슘 및 칼륨은 각각 1.4~18.3, 0.3~9.4, 0.02~1.3 cmol⁺/kg으로 보고하였다. 그리고 대상오염토양의 토성은 모래 52 %,

실트 40 %, 점토 6 %의 사양토로 나타났는데 모래함량이 많은 사양질 논토양은 우리나라에 넓게 분포하고 있다 (Ahn et al, 2012). 따라서 대상토양의 이화학적특성은 우리나라 농경지 토양의 이화학적특성과 비교적 일치하는 것으로 나타났다. 대상토양의 중금속 함량은 카드뮴, 납, 아연 및 비소가 각각 15.3, 56.7, 315 및 155 mg/kg으로 납을 제외한 카드뮴, 아연 및 비소가 오염기준을 초과하는 것으로 나타났다. 특히 비소와 카드뮴은 오염기준을 크게 초과하는 높은 농도를 보였다.

Table 3 Sequential extraction schemes of heavy metals (Ure et al., 1993).

Step (Target phase)	Extractant (Step time)
F1: Exchangeable and Carbonate bound	○ 20 mL of 0.11 M HOAc (16h)
F2: Reducible phase (Fe/Mn oxides bound)	○ 20 mL of 0.1 M NH ₂ OH HCl (pH 2) (16h)
F3: Oxidizable phase (Organic matter-bound)	○ 5 mL of 30% H ₂ O ₂ (pH2~3) (2h) ○ 25 mL of 1M NH ₄ OAc (pH 2) (16h)
F4: Residual phases	○ aqua regia (HCl : HNO ₃ = 3 : 1)

Table 4 Physicochemical properties and total metal(loid) contents of the soil sampled

Parameters	Values
pH	5,1
Available P (mg/kg)	22,8
OM ^a (%)	5,1
Exch. Cation ^b (cmol ⁺ /kg)	
Ca	1,21
Mg	0,28
K	0,11
Metal(loid) ^c (mg/kg)	
As	155
Cd	15,3
Pb	56,7
Zn	315
Soil texture (%)	
Sand	58
Silt	40
Clay	2

^a Organic matter

^b Exchangeable cations were extracted using 1 M NH₄OAc (pH 7) according to NIST (2000).

^c The total metal (loid) contents were digested by aqua regia according to the Korean standard method (KMoE, 2015a). The soil quality standards for Cd, Zn, Pb, and As are 4, 300, 200, and 25 mg/kg, respectively (KMoE,2016a).

Table 5 Results of sequential extraction of metal (loid)s in soil sampled

Fraction	Metal (loid) contents (mg/kg)			
	Cd	Pb	Zn	As
F1	0.16 (1.84)	0.95 (4.12)	6.61 (3.93)	0.08 (0.05)
F2	1.62 (18.6)	11.4 (49.5)	4.96 (2.95)	10.16 (6.16)
F3	0.33 (3.79)	2.36 (10.2)	10.57 (6.29)	3.71 (2.25)
F4	6.60 (75.7)	8.33 (36.2)	146 (86.8)	151 (91.5)

F1: Exchangeable and carbonate fraction

F2: Reducible fraction (bound to Fe/Mn oxides)

F3: Oxidizable fraction (bound to organic matter)

F4: Residual fraction

The values in parentheses are ratio of each extract to sum of each extraction

대상토양 내 비소 및 중금속의 화학적 결합형태별 그 분포에 대한 연속추출결과는 Table 5에 나타내었다. 대상토양 내 잔류성 형태 (Residual fraction)의 비율은 납을 제외한 대부분의 성분이 약 75%로 가장 높게 나타났으며, 비잔류성 형태 중 일반 산화환경에서 이동성 및 식물유효도가 높은 교환성 (Exchangeable and carbonate fraction) 형태는 다른 결합형태에 비해 가장 낮은 비율을 보였다. 이중에서 아연은 교환성 형태의 농도가 6.61 mg/kg으로 다른 성분에 비해 가장 높은 농도를 보였다. 그리고 환원상태에서 Fe 및 Mn의 환원으로 용해도가 증가하는 환원성 형태 (Reducible fraction)는 아연을 제외한 모든 성분이 잔류성 형태 다음으로 높게 분포하는 것으로 나타났다. 이는 토양 내 비소, 납, 아연 성분 등이 폐금속 광산의 영향 즉 광미의 영향으로 Fe/Me 산화물과 비교적 강하게 결합된 것으로 판단되었다.

2. 산화환원전위 (Eh) 및 pH변화

Fig. 3은 관측기간동안 각 토양컬럼에 대한 산화환원전위 값의 변화를 나타낸 것이다. 각 토양컬럼 내 산화환원전위는 실험기간동안 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 담수 직후는 모두 360 mV 이상의 값을 나타내었으나 이후 급격히 낮아져 관찰기간 동안 무처리 토양 -182 mV, 제강슬래그 -210 mV까지 산화환원전위가 감소하는 것으로 나타났다. 제강슬래그는 무처리 토양보다 환원속도가 훨씬 높았으며, 23일 이후부터 -100 mV 이하로 높은 환원성 토양환경이 형성되는 것으로 나타났다. Minamikawa and Sakai (2005)는 연속 관개의 논에서 산화환원전위값 (Eh)은 -200~0 mV 정도로 나타난다고 보고한바 있다. 각 처리구별로 환원속도는 다소 차이가 있었으나 관측기간 동안 담수로 인하여 논토양의 환원환경이 발달되는 것으로 나타났다.

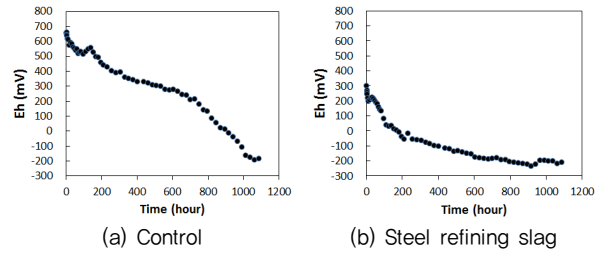


Fig. 3 Variations of Eh value of soil column during column test period

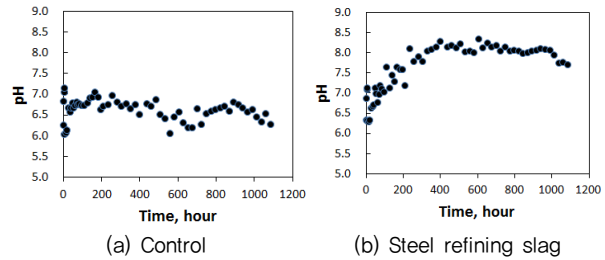


Fig. 4 Variations of pH of leachates with agents during column test period

Fig. 4는 관측기간동안 각 토양컬럼에서 채취한 침출수의 pH변화를 나타낸 것이다. 무처리 토양의 pH는 최초 pH 6.3에서 pH 7.1까지 7일 동안 비교적 지속적으로 증가하는 경향을 나타내다가 이후에는 다소 감소하여 pH가 비교적 일정하게 유지되는 경향이 나타났다 (Fig. 4(a)). 제강슬래그는 최초 pH 6.33에서 pH 8.28까지 약 17일 동안 pH가 지속적으로 증가하는 경향을 보였으며, 이후 관찰기간 동안 pH는 일정하게 유지되는 경향을 보였다 (Fig. 4(b)). 제강슬래그의 처리구는 무처리 토양보다 더 오랜 기간 동안 지속적으로 pH가 증가하는 것으로 나타났다.

일반적으로 담수로 인하여 환원상태로 진행되는 토양은 pH 변화를 수반하게 되는데 토양이 담수되면 미생물 호흡의 영향으로 CO₂가 축적되어 pH는 산성토양에서 증가하고 알칼리 토양에서는 감소하여 최종적으로 중성 범위로 유지된다고 알려져 있다 (Meharg and Zhao, 2012). 대조구 토양의 pH는 5.1의 약 산성으로 담수토양의 일반적인 특성이 그대로 반영된 것으로 보인다 (Table 4). 그리고 제강슬래그를 처리한 토양은 알칼리도가 높은 제강슬래그의 처리로 인한 영향으로 대조구에 비해서 상대적으로 높은 pH를 보였다.

3. 컬럼토양 침출수의 분석결과

가. 환원성 중금속 (Fe, Mn)의 변화

Fig. 5는 관찰기간동안 각 토양컬럼에서 채취한 침출수의 Fe 및 Mn의 농도변화를 나타낸 것이다. 무처리 토양의 경우

특정시점 부터 Mn과Fe의 농도가 급격하게 증가하는 경향이 나타났는데 Mn은 9일 그리고 Fe은 30일 이후부터 급격하게 증가하는 경향이 나타났다(Fig. 5A(a) 및 Fig. 5B(a)). 담수 후 토양 미생물의 환원 과정은 전자수용체로 사용되는 산소(O₂)가 급격히 소모된 후에는 NO₃⁻, Mn₄⁺, Fe₃⁺ 그리고 SO₄²⁻ 순서로 해당 이온들을 전자수용체로 사용하기 때문에 Mn이 Fe보다 먼저 환원하게 된다(Kogel-Knabner et al., 2010).

제강슬래그를 처리한 토양은 8일 후부터 Mn이 용출되는 경향을 보였는데 13일 까지 비교적 지속적으로 증가하였으며(Fig. 5A(b)), 그 이후에는 Mn의 농도가 일정하게 유지되는 경향을 보였고 그 용출농도도 무처리 토양보다 매우 낮게 관찰되었다. Fe의 경우는 무처리 토양보다 빠른 시간에 용출되는 경향을 보였는데 2~3일 후부터 Fe가 다소 급격하게 용출되는 경향을 보였다(Fig. 5B(b)). 그러나 12일 후부터는 Fe가 급격하게 감소하여 관찰기간동안 매우 낮은 농도로 용출되었다.

나. 비소 및 중금속의 변화

Fig. 6은 관찰기간동안 각 토양컬럼에서 채취한 침출수의 비소 및 중금속의 농도변화를 나타낸 것이다. Zn은 무처리 토양의 경우 최초 관찰시점부터 급격하게 증가하여 14일(347 µg/L) 까지 지속적으로 증가하는 경향이 나타났으며, 14일 이후부터는 급격하게 감소하여 약 20 µg/L의 수준에서 일정하게 용출되는 경향을 보였다(Fig. 6A(a)). 제강슬래그를 처리한 토양의 경우는 최초 관찰시점에서 가장 높은 농도를 보였으며, 이후 Zn의 농도는 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 그리고 아연의 농도는 관찰기간 동안 무처리 토양보다 매우 낮았다(Fig. 6A(b)).

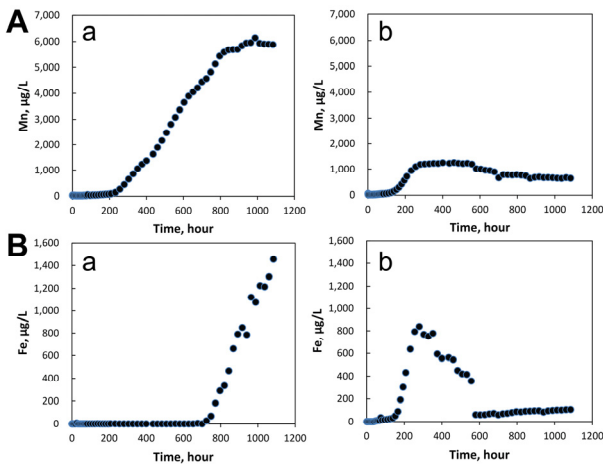


Fig. 5 The variation of A) Fe and B) Mn concentrations in leachates (a: control and b: steel refining slag).

Pb는 무처리 토양의 경우 Zn의 용출경향과 유사하게 최초 관찰시점부터 일정기간 동안 급격하게 증가하는 경향을 보였으며(Fig. 6B(a)), 이후 지속적으로 감소하여 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 그러나 초기 Pb의 농도가 급격하게 변화하는 2~3일에서 Pb의 수질기준인 100 µg/L를 초과하는 것으로 나타났다. 제강슬래그를 처리한 토양에서 Pb의 용출경향은 무처리 토양에서 Pb의 용출경향과 유사하게 최초 관찰시점부터 급격하게 증가하는 경향을 보였(Fig. 6B(b)). 그러나 무처리 토양보다 낮은 농도를 나타내었으며, 관찰기간 동안 수질기준(100 µg/L)을 초과하는 Pb의 농도는 관찰되지 않았다.

Cd는 무처리 토양의 경우 최초 관찰시점부터 23일 비교적 지속적으로 증가하는 경향을 보였으며, 해당시점까지 Cd의 농도가 증가하는 동안 수질기준인 10 µg/L를 초과하는 침출수가 관찰되었다(Fig. 6C(a)). 이후 24일~31일까지는 Cd가 용출되지 않았으나 이 시점 이후부터 관찰기간동안 Cd의 농도는 다시 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한

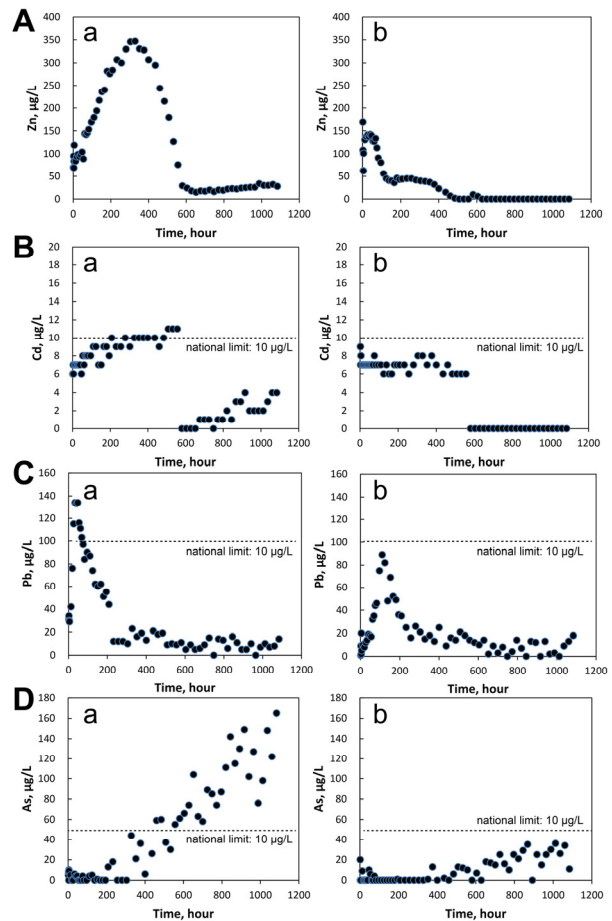


Fig. 6 The variation of A) Zn, B) Cd, C) Pb, and D) As concentrations in leachates (a: control and b: steel refining slag)

Cd의 용출특성은 초기에 가장 큰 농도로 용출된 이후부터 농도가 급격하게 감소하여 관찰기간동안 낮은 농도로 일정하게 유지된 Zn 및 Pb와는 뚜렷하게 구별되었다. 반면 제강슬래그를 처리한 토양의 경우는 최초 관찰시점부터 23일 까지 무처리 토양과는 달리 비교적 일정한 농도로 Cd가 용출되는 경향을 보였고, 수질기준을 초과하는 Cd의 농도는 관찰되지 않았다 (Fig. 6C(b)). 그리고 24일 시점부터 관찰기간동안 Cd는 거의 용출되지 않은 것으로 나타났다.

As는 다른 양이온의 중금속 성분과 비교해 볼 때, 상이한 경향이 나타났는데 무처리 토양의 경우 16일 이후부터 As가 지속적으로 증가하는 경향이 나타났으며, 19일 이후부터 As의 농도는 수질기준인 50 µg/L를 초과하여 관찰기간동안 최대 165 µg/L까지 증가하는 것으로 나타났다 (Fig. 6D(a)). 그리고 제강슬래그를 처리한 토양의 경우는 무처리 토양과 유사하게 16일 이후부터 As가 용출되기 시작하여 관찰기간동안 비교적 지속적으로 증가하는 경향을 보였는데 무처리 토양보다는 현저히 낮은 농도를 나타내었으며 (Fig. 6D(b)), 관찰기간동안 수질기준 (50 µg/L)을 초과하는 As의 농도는 관찰되지 않았다.

관찰기간동안 Zn, Pb, Cd 및 As의 총 용출농도는 대조구의 경우 8011 µg/L, 2272 µg/L, 364 µg/L 및 2716 µg/L로 각각 나타났으며, 제강슬래그를 처리한 토양은 2701 µg/L, 1244 µg/L, 274 µg/L 및 926 µg/L로 각각 나타났다. 대조구와 비교하여 제강슬래그를 처리한 토양은 Zn, Pb, Cd 및 As에 대하여 66 %, 45 %, 24 % 및 84 %의 처리효율을 보였다.

다. 컬럼토양 내 비소 및 중금속의 용출특성

본 연구에서 나타난 비소 및 중금속 성분들의 용출특성을 고찰하기 위해서는 토양 내에서 이 성분들의 거동을 고려해 볼 필요가 있다. As는 산화환경에서 주로 5가 형태 (arsenate)로 존재하는 반면에 산화환원전위가 감소되면서 환원환경이 형성되는 담수토양 (submerged soil)에서는 독성과 이동성이 훨씬 더 높은 3가 형태인 arsenite로 환원되고, 그 토양 내에서 용해된 As (III)의 농도는 급격하게 증가하게 된다 (Biterna et al., 2007; Burton et al., 2008). Takahashi et al. (2004)는 담수된 논토양에서 As (III)는 총 비소 함량의 약 70 % 정도로 존재한다고 보고하였다.

게다가 산화환원전위 변화에 따라 가변원자가 (variable valence)를 갖는 As와 함께 일정한 원자가 (constant valence)를 갖는 Cd, Pb 및 Zn 등과 같은 금속성분들은 철 및 망간 (수)산화물의 환원에 의해서도 그들의 거동이 간접적으로 영향을 받을 수 있다 (Vodyanitskii and Plekhanova, 2014). 일반적인 호기성환경에서 토양 내 풍부하게 존재하는 철 및 망간

(수)산화물들은 금속성분들이 포함된 다양한 미량 성분들을 고농도로 흡착한다 (Hall et al., 1996; Suda and Makino, 2015). 이렇게 흡착된 금속 성분들은 산화환경에서는 비교적 안정한 상태로 존재하게 된다 (Xian, 1989). 그러나 담수된 논토양의 환경에서 필수적으로 수반되는 철 및 망간 (수)산화물들의 환원성 용해에 의해 이 성분들은 함께 용해될 수 있다 (Hindersmann and Mansfeldt, 2014; Liu et al., 2013; Yun and Yu, 2015). 다만 이 환원성 용해에 의해 토양 공극수에 용출된 양이온의 금속성분들은 토양 내 금속산화물 (e.g., aluminum (hydr)oxides and remaining Fe (hydr)oxides) 및 점토광물 등에 의해서 재흡착이 될 수 있다 (Takahashi et al., 2004).

이상으로 설명된 관련 특성들을 고려해 보면 본 컬럼실험에서 나타난 Zn, Pb, Cd 및 As의 용출특성을 설명할 수 있다. 우선 Zn, Pb 및 Cd는 초기에 급격하게 용출되는 경향을 보인 후, 다시 크게 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 6). 실험초기에 이 성분들이 급격하게 증가하는 원인은 담수 직후에는 토양 컬럼 내 간극이 커서 토양입자들이 수용액과의 접촉이 용이하고, 토양 내 존재하는 용해도가 높은 교환성형태나 또는 철 및 망간 (수)산화물의 환원성 용해에 의해 해당 성분들이 용해되었기 때문인 것으로 판단되었다 (Jun and Oh, 2002). 이후 이 성분들의 용출농도가 급격하게 감소한 것은 앞에서 설명한 바와 같이 토양 공극수에 용해된 이 성분들이 토양 내 금속산화물 및 점토광물 등에 의해서 재흡착된 것으로 판단되었다.

본 연구에서 음이온의 As와 양이온 성분들 중에서 Cd는 다른 성분들에 비해 특이한 용출경향을 보였다. 무처리 토양에서 As는 관찰기간동안 지속적으로 그 농도가 증가하는 것으로 나타났고 (Fig. 6D), Cd는 초기에 Pb 및 Zn과 유사하게 높은 농도로 급격하게 용출된 후, 농도가 급격하게 감소하였으나 특정 기간 이후부터 Pb 및 Zn과는 달리 그 농도가 지속적으로 증가하는 경향이 나타났다 (Fig. 6B).

논토양의 환원환경에서 As는 이동성이 더 높은 3가 형태로 스스로 환원을 하며, 게다가 철 및 망간 (수)산화물들의 환원성 용해에 의해서도 그 이동성이 영향을 받는다. 따라서 컬럼모형실험 동안 무처리 토양에서 지속적으로 증가하는 경향을 나타낸 As는 담수 후 환원환경이 진행되면서 As의 일반적인 특성이 그대로 반영된 것으로 판단되었다. 그리고 철 및 망간의 환원성 용해는 또한 Cd, Pb 및 Zn 등 양이온 금속성분들의 이동성에도 영향을 줄 수 있다. 실험 초기에 Cd, Pb 및 Zn은 가장 큰 농도로 용출된 후, 앞에서 설명한 바와 같이 토양 내 금속산화물 및 점토광물 등에 의한 재흡착과 관계되어 급격하게 용출농도가 감소하는 유사한 거동을 나타내었다

(Fig. 6). 그러나 이 재흡착된 성분들은 환원환경의 담수된 논토양에서 pH 및 산화환원전위의 변화에 따라 언제든지 쉽게 재용출될 수 있다 (Yun and Yu, 2015). 특히 중금속 성분들 중에서 Cd는 일반적으로 토양 내에서 가장 이동성이 높은 성분으로 알려져 있다. 이는 토양 내 여러 광물들과 금속성분들 간의 흡착선호도와 관계가 있는데 일반적으로 $Cr \geq Pb \geq Cu > Co \geq Zn > Ni \geq Cd$ 순으로 흡착선호도가 높은 것으로 알려져 있으며 (Schultz et al., 1987), 흡착선호도에서 최하위 성분인 Cd는 토양 내에서 가장 이동성이 높다. 이러한 Cd의 특성은 본 연구에서 Cd가 Pb와 Zn과는 달리 특정 시점부터 용출농도가 지속적으로 증가하는 이유를 설명해주며 (Fig. 6B), 본 연구의 결과는 논토양에서 As 및 Cd는 다른 성분들보다 훨씬 그 이동성이 높을 수 있음을 뚜렷하게 보여준다.

반면 제강슬래그를 처리한 토양은 환원성 중금속인 Fe 및 Mn과 함께 Cd, Pb, Zn 및 As의 용출농도가 대조구 토양보다 상대적으로 크게 감소되는 것으로 나타났다. 본 연구에서 Fig. 5에 나타난 Fe 및 Mn의 용출특성은 Yun et al. (2011) 및 Koh et al. (2015)과 유사한 결과로 이는 환원환경에서 그 용해도가 증가하는 중금속인 Fe 및 Mn은 산화환원전위보다는 pH의 변화에 더 우선적으로 지배를 받을 수 있음을 나타낸다. 즉, 산화환원전위의 감소가 일어나더라도 pH가 증가하면 환원성 중금속 (Fe, Mn)은 불용화되어 토양 공극수 내 용출성이 억제될 수 있다. 제강슬래그를 처리한 토양은 대조구보다 pH가 상대적으로 크게 증가하였는데 pH가 증가하면 토양자체의 음전하가 증가하여 양이온성 중금속들은 토양 교질에 흡착 및 침전하게 되며 (Appel and Ma, 2002; Yun and Yu, 2012), pH가 증가할수록 토양에 흡착되는 물질에 대한 정전기적 인력도 크게 증가할 수 있다 (Naidu et al., 1997). 이러한 환원성 중금속의 불용화는 이 성분들과 흡착된 다른 중금속성분들의 안정화를 동시에 이룰 수 있을 것으로 판단된다. 또한 제강슬래그 내 다량 함유하고 있는 Fe, Al 등과 같은 금속산화물들은 pH 및 산화환원전위의 변화에 의해 재용출될 수 있는 중금속 성분들의 안정화에 기여할 수 있을 것으로 판단되었다. 본 연구에서 나타난 대조구와 제강슬래그 처리구에서 뚜렷하게 구별되는 Cd의 용출 특성은 이를 뒷받침한다 (Fig. 6B).

다만, As의 경우는 제강슬래그를 처리한 토양이 대조구에 비해 상대적으로 용출농도가 크게 낮고 그 용출경향 또한 안정한 편이었으나 특정 시점 이후부터 용출농도가 비교적 지속적으로 증가하는 경향이 나타났다 (Fig. 6D(b)). 이러한 결과는 제강슬래그의 투입으로 pH가 증가하여 환원성 중금속 (Fe 및 Mn)은 불용화와 그로 인한 Cd, Pb 및 Zn이 안정화되었으나 As는 그 스스로 이동성이 높은 3가 형태로 환원하기

때문에 지속적으로 토양 공극수 내에서 그 농도가 증가할 수 있음을 보여준다. 그러나 제강슬래그는 Table 1에 나타난 바와 같이 As의 흡착에 가장 효과적인 것으로 알려져 있는 Fe 및 Al 산화물을 다량 함유하고 있다 (Kumpiene et al., 2008). 본 연구에서 제강슬래그에 함유된 이 산화물들은 환원환경에서 용출농도가 증가하는 As를 저감하는데 크게 기여한 것으로 판단되며, 대조구와 비교하여 80% 이상 저감된 본 연구의 결과는 이를 뒷받침 해준다.

IV. 요약 및 결론

본 연구에서는 논토양의 환원환경을 모사하여 논토양 내에서 비소 및 중금속 (Cd, Pb, Zn)의 용출특성과 제강슬래그의 처리효과를 검토하였다. 논토양의 환원환경에서 As는 이동성이 높은 형태로 환원될 뿐만 아니라 또한 철 및 망간(수)산화물의 환원성 용해에 의해 그 농도가 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 철 및 망간(수)산화물의 환원성 용해는 대상토양 내 양이온 중금속 (Cd, Pb, Zn) 중에서 오염정도가 가장 높았고 토양 내에서 일반적으로 금속산화물 또는 점토광물 등과의 흡착선호도에서 최하위 성분인 Cd의 용출에 크게 영향을 주는 것으로 나타났다.

반면 제강슬래그를 처리한 토양은 대조구에 비해 As, Cd, Pb 및 Zn의 용출농도가 크게 저감되는 것으로 나타났으며, 특히 As는 대조구와 비교하여 약 80% 이상 용출농도가 저감되었다. 제강슬래그의 처리로 인한 토양 pH의 증가는 환원성 중금속인 철 및 망간을 불용화 시켜 이 성분들의 환원성 용해로 인하여 증가할 수 있는 양이온 중금속의 용출농도를 저감시키며, 제강슬래그 내 다량 함유되어 있는 금속산화물들은 As의 용출농도를 저감시키는 것으로 판단되었다. 다만 As는 대조구에 비해 그 용출농도가 크게 감소하였으나 환원환경에서 이동성이 높은 형태로 환원하는 특성과 관련되어 용출농도가 지속적으로 증가하는 경향을 보였다.

안정화 공법의 성공여부는 그 공법의 특성상 적절한 안정화제의 선정과 적용에 달려 있다. 비소 및 중금속으로 오염된 논토양을 효율적으로 안정화하기 위해서는 우선적으로 대상토양의 오염특성과 논토양 내에서 해당 오염성분들의 이동 및 거동에 대한 이해가 필수적으로 요구되며, 반드시 산화와 환원환경이 교차하는 논토양의 특성을 고려하여 가장 적절한 안정화제를 선정하여 적용해야 할 것이다. 본 연구의 결과는 이를 위한 기초자료를 제공해 줄 수 있을 것이다.

사 사

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업 (과제번호: PJ011693)의 지원에 의해 이루어진 것임.

REFERENCE

- Abrahams, P. W. 2002. Soils: their implications to human health. *Science of the Total Environment* 22(2002): 1-32.
- Abreu, M. M., M. J. Matias, F. Clara, M. Magalhães, and M. J. Basto, 2008. Impacts on water, soil and plants from the abandoned Miguel Vacas copper mine, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration* 96(2-3): 161-170.
- Ahn, B. K., J. H. Lee, K. C. Kim, H. G. Kim, S. S. Jeong, H. W. Jeon, and Y. S. Zhang, 2012. Changes in Chemical Properties of Paddy Field Soils as Influenced by Regional Topography in Jeonbuk Province. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45(3): 393-398 (in Korean).
- Appel, C., and L. Ma, 2002. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *J. Environ. Qual.* 31(2): 581-589.
- Batista, M. J., M. M. Abreu, and M. Serrano, 2007. Biogeochemistry in Neves-Corvo mining area, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration* 92(2): 159-176.
- Biterna, M., A. Arditoglou, E. Tsikouras, and D. Voutsas, 2007. Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column tests. *Journal of Hazardous Materials* 149(3): 548-552.
- Boivin, P., F. Favre, C. Hammecker, J. L. Maeght, J. Delarivière, J. C. Poussin, and M. C. S. Wopereis, 2002. Processes driving soil solution chemistry in a flooded rice-cropped vertisol: analysis of long time monitoring data. *Geoderma* 110(1-2): 87-107.
- Brevik, E. C. and L. C. Burgess, 2014. The Influence of Soils on Human Health. *Nature Education Knowledge* 5(12): 1.
- Burton, E. D., R. T. Bush, L. A. Sullivan, S. G. Johnston, and R. K. Hocking, 2008. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid sulfate soil. *Chem. Geol.* 253(1-2): 64-73.
- Hall, G.E.M., G. Gauthier, J. C. Pelchat, P. Pelchat, and J. E. Vaive, 1996. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *J. Anal. At. Spectrom.* 11(9): 787-796.
- Hindersmann, I. and T. Mansfeldt, 2014. Trace element solubility in a multimetal contaminated soil as affected by redox conditions. *Water Air Soil Pollut.* 225(2014): 2258.
- Huang, X., Y., Zhu, and H. Ji, 2013. Distribution, speciation, and risk assessment of selected metals in the gold and iron mine soils of the catchment area of Miyun Reservoir, Beijing, China. *Environ Monit Assess* 185(10): 8525-8545.
- Janos, P., J. Vavrova, L. Herzogova, and V. Pilarova, 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma* 159: 335-341.
- Jun, K. S. and S. E. Oh, 2002. Chemical fixation of heavy metal in contaminated soil from abandoned mine land. *KSCE. J. Civil Engin.* 22: 67-80 (in Korean).
- Jung, M. C., J. S. Ahn, and H. T. Chon, 2001. Environmental contamination and sequential extraction of trace elements from mine wastes around various metalliferous mines in Korea. *Geosystem Eng.* 4: 50-60.
- Kögel-Knabner I., W. Amelung, Z. Cao, S. Fiedler, P. Frenzel, R. Jahn, K. Kalbitz, A. Kölbl, and M. Schloter, 2010. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma* 157: 1-14.
- Koh, I. H., E.Y. Kim, W.H. Ji, D. G. Yoon, and Y. Y. Chang, 2015. The Fate of As and Heavy Metals in the Flooded Paddy Soil Stabilized by Limestone and Steelmaking Slag. *J. Soil Groundw. Environ.* 20: 7-18 (in Korean).
- Korea Ministry of Environment (KMoE), 20015b. Standard methods of water sampling and analysis. Sejong, Korea.
- Korea Ministry of Environment (KMoE), 2015a. Standard methods of soil sampling and analysis. Sejong, Korea.
- Korea Ministry of Environment (KMoE), 2016a. Soil Environment Conservation Act. Sejong, Korea.
- Korea Ministry of Environment (KMoE), 2016b. Water Quality Conservation Act. Sejong, Korea.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist, and C. Maurice, 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Manage.* 28: 215-225.
- Lee, J. M., W. R. Go, A. Kunhikrishnan, J. H. Yoo, J. Y. Kim, D. H. Kim, W. I. Kim, 2012. Model development for estimating total arsenic contents with chemical properties and extractable heavy metal contents in paddy soils. *Korean J. Soil Sci. Fert* 45: 920-924 (in Korean).
- Lee, J. W., 2007. Study on the management of abandoned metal mines after restoration. Master Thesis. Kwangwoon University, Korea.
- Liao, X. Y., T. B. Chen, H. Xie, and Y. R. Liu, 2005. Soil As contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China, *Environ. Int.* 31: 791-798.
- Liu, B., D. Qu, X. Chen, Q. Li, and L. Peng, 2013. Effects of flooding and ferrhydrite on copper fractionation in paddy soil. *Procedia Environmental Sciences* 18: 135-142.
- Liu, C. P., C. L. Luo, Y. Gao, F. B. Li, L. W. Lin, C. A. Wu, and

- X. D. Li, 2010. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, Southern China. *Environ. Pollut.* 158: 820-826.
28. Liu, H., A. Probst, and B. Liao, 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Sci Total Environ* 339: 153-166.
29. Meharg, A. A. and Zhao, F. J., 2012, *Arsenic & Rice*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, p. 74
30. Minamikawa, K. and N. Sakai, 2005. The effect of water management based on soil redox potential on methane emission from two kinds of paddy soils in Japan. *Agric. Ecosyst. Environ.* 107: 397-407.
31. Naidu, R., R. S. Kookana, M. E. Summer, R. D. Harter, and K. G. Tiller, 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *J. Environ. Qual.* 26: 602-617.
32. NIST, 2000. Methods of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology (RDA), Jeonju, Korea.
33. Ok, Y. S., A. R. Usman, S. S. Lee, S. A. Abd El-Azeem, B. Choi, Y. Hashimoto, and J. E. Yang, 2011. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* 85: 677-682.
34. Park, D. H., Y. C. Cho, and S. I. Choi, 2010. The laboratory column examination of stabilization for agricultural land contaminated by heavy metals using sequential stabilization. *Journal of Soil and Groundwater Environment* 15: 39-45 (in Korea).
35. Sahrawat, K. L., 2003. Organic matter accumulation in submerged soils. *Adv. Agron.* 81: 169-201.
36. Schultz, M. F., M. M. Benjamin, and J. F. Ferguson, 1987. Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid: *Environ. Sci. Technol.* 21: 863-869.
37. Suda, A. and T. Makino, 2015. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma* 270, 68-75.
38. Takahashi, Y., R. Minamikawa, K. H. Hattori, K. Kurishima, N. Kihou, and K. Yuita, 2004. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1038-1044.
39. Thornton, I. 1996. Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues. *Applied Geochemistry* 11: 355-361.
40. Ure, A. M., P. H. Quevauviller, H. Muntau, and B. Griepink, 1993. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities. *J. Environ. Anal. Chem.* 51: 135-145.
41. Vodyanitskii, Yu. N., and I. O. Plekhanova, 2014. Biogeochemistry of heavy metals in contaminated excessively moistened soils. *Eurasian Soil Science* 47: 153-161.
42. Xian, X. 1989. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil* 113: 257-264.
43. Yun, S. W. and C. Yu, 2015. The leaching characteristics of Cd, Zn, and As from submerged paddy soil and the effect of limestone treatment. *Paddy and Water Environment* 13: 61-69.
44. Yun, S. W., S. I. Kang, H. G. Jin, H. J. Kim, and C. Yu, 2011. Leaching characteristics of arsenic and heavy metals and stabilization effects of limestone and steel refining slag in a reducing environment of flooded paddy soil. *J. Agric. Life Sci.* 45(6): 251-263 (in Korean).
45. Yun, S.W., and C. Yu, 2012. Changes in Phytoavailability of Heavy Metals by Application of Limestone in the Farmland Soil nearby Abandoned Metal Mine and the Accumulation of Heavy Metals in Crops. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 54(3): 1-9 (in Korean).