



Research Paper

Stabilization of Heavy Metal Contaminated Soil Around an Abandoned Mine Using Starfish (*Asterina pectinifera*) and Cockle Shell

Se Hyun Park¹ · Ye Sol Kim¹ · Sang Hyeop Park¹ · Deok Hyun Moon^{1*}

Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju, Republic of Korea

(Received January 15, 2024; Revised January 29, 2024; Accepted January 30, 2024)

Objectives: The soil around waste mine sites can be contaminated with heavy metals by mine tailings and leachate, and heavy metals can accumulate in the body through crops harvested from contaminated soil. The stabilization method is often applied to the restoration of contaminated soil around abandoned mines, but it is necessary to develop natural stabilizers that are not harmful to the environment. In this study, starfish (*Asterina pectinifera*) and cockle shells were evaluated as stabilizers for arsenic and heavy metal (Pb, Zn) contaminated soil.

Methods: Starfish and cockle shells were processed into #10 mesh, #20 mesh, and calcined (900 °C, 2hr) #10 mesh to evaluate their characteristics through XRD and XRF analyses. The stabilized soil was eluted at 0.1 N HCl. Then the stabilization efficiency was evaluated with ICP-OES analysis, and the stabilization mechanism was identified with SEM-EDX analysis. Afterwards, lettuce was cultivated in the stabilized soil and the concentration of heavy metals transferred from the soil to the lettuce was evaluated.

Results and Discussion: The calcination process converts the CaCO₃ in the natural stabilizer into CaO. Arsenic and heavy metals are effectively immobilized within the soil through pozzolanic reactions and Ca-As precipitation. Nitric acid decomposition of lettuce grown in the stabilized soil demonstrated the absence of arsenic, meeting the safety standards outlined in the Korean Food Standard Codex.

Conclusion: The stabilization of soil contaminated with arsenic and heavy metals by starfish and cockle shell was confirmed to be attributed to pozzolanic reactions and the formation of insoluble precipitates. In addition, they could be used as natural waste stabilizers based on their high calcium carbonate content.

Keywords: Abandoned mine, Heavy metals, Stabilization, Starfish, Cockle shell

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

* Corresponding author

E-mail: dhmoon@chosun.ac.kr
Tel: 062-230-6629

© 2024, Korean Society of Environmental Engineers



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

별 불가사리와 꼬막 껍데기를 이용한 폐광산 주변 비소 및 중금속 오염 토양의 안정화

박세현¹ · 김예솔¹ · 박상협¹ · 문덕현^{1*}

조선대학교 환경공학과

목적: 폐광산 주변 토양은 광미, 침출수 등으로 인해 중금속으로 오염되며 중금속은 오염토에서 수확한 농작물을 통해 체내에 축적된다. 안정화 공법은 폐광산 주변 오염 토양 복원에 흔히 적용되고 있으나 환경에 유해하지 않은 천연 안정화제의 개발이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 고부가가치임에도 폐기되고 있는 별 불가사리와 꼬막 껍데기를 비소 및 중금속(Pb, Zn) 오염 토양에 적용하여 안정화제로서의 재활용 가능성을 평가하였다.

방법: 별 불가사리와 꼬막 껍데기를 #10 mesh, #20 mesh, 소성(900°C, 2hrs) #10 mesh로 가공하여 XRD 및 XRF 분석을 통해 특성을 평가하였다. 안정화 토양은 0.1N HCl로 용출 후 ICP-OES 분석으로 안정화 효율을 평가했고, SEM-EDX 분석으로 안정화 기작을 규명하였다. 이후, 안정화 토양에서 상추를 재배하여 토양으로부터 전이된 중금속 농도를 평가하였다.

결과 및 토의: 자연 상태 안정화제의 CaCO₃는 소성 과정에서 CaO로 변환되며, 비소 및 중금속은 포졸란 반응 및 Ca-As 침전을 통해 토양 내에 효과적으로 고정된다. 안정화 토양에서 재배한 상추를 질산분해한 결과, 식품공전 기준 원소인 As가 불검출되어 안전성을 입증하였다.

결론: 별 불가사리와 꼬막 껍데기 처리 안정화는 포졸란 반응과 불용성 침전물 형성에 기인하는 것을 확인하였으며, 탄산칼슘 기반의 천연폐자원 안정화제로서 사용 가능할 것으로 판단된다.

주제어: 폐광산, 중금속, 안정화, 별 불가사리, 꼬막 껍데기

1. 서론

우리나라는 국토면적 대비 금, 은, 철 등의 자원이 풍부하여 다수의 광산이 개발되었으나 1980년대부터 광물자원의 고갈과 채산성 악화로 인해 광산산업이 위축되며 대부분의 광산이 휴·폐광되었다. 이후 부족한 사후 관리로 인해 갭내수, 광석, 광미 등이 처리되지 않은 채 방치되었다. 광산 폐기물의 유실과 산성광산배수 및 침출수 유출은 비소, 구리, 납 등의 유해한 중금속으로 주변 토양을 오염시키며, 광산 폐기물 내의 중금속은 토양 미생물의 활동을 저해하여 토양의 정화능력을 약화시킨다.¹⁻³⁾

한국광해광업공단(2021)에 따르면 전국에 5,475개소의 휴·폐광산이 존재하며 그 중 폐광산은 5,115개소, 휴지광산은 360개소이다.⁴⁾ 또한, 폐광산 5,115개소 중 43.5%인 2,224개소가 금속광산으로 조사되었다.⁵⁾ 2011년 환경부에서 진행한 폐광산 광산 주변 토양오염실태조사의 조사대상 광산 중 46%에서 토양오염우려기준(1지역)을 초과했으며,⁶⁾ 2015년도 폐광

산 토양오염 실태조사에 의하면 충청북도와 세종시 소재 125개 폐광산 중 46개소에서 토양오염우려기준(1지역)을 초과하였다. 오염 물질은 비소, 아연, 납, 구리, 수은, 카드뮴, 시안 이온으로 검출량이 많은 것으로 보고되었다.⁷⁾ 또한, 이런 광산부산물 내 오염물질들이 토양에서 농작물로 전이되면 다양한 경로를 통해 인체에 흡수되어 유해한 영향을 미치게 된다.^{8,9)} 특히 비소와 납은 국제암연구소(IARC)에서 선정한 인체발암물질과 인체발암가능물질로서 체내에 축적될 경우 암, 말초신경 장애, 혈관질환 등의 질병을 유발할 가능성이 높다.^{10,11)}

중금속 오염 토양의 정화 기술은 토양 세정법, 토양 세척법, 동전기법, 식물정화법 및 안정화공법 등이 있으며 비교적 중금속 제거 효율이 높은 토양 세척 관련 연구가 많이 이뤄지고 있다. 토양 세척법은 부지 내에서 오염물의 이송 없이 바로 처리가 가능하며 적용 가능한 오염 물질의 종류가 다양하나, 오염 토양을 굴착하여 지상에서 처리하는 ex-situ 기술이기 때문에 굴착장비와 별도의 후처리 시설들이 요구된다. 특히, 토

양세척법은 굴착 및 이송, 세척장치 제작, 세척제 처리 등 높은 비용이 요구되어 타기술에 비해 경제성이 낮고, 토양 내에 중금속이 수용성 금속염으로 존재하거나 입자가 고온 토양에 흡착된 상태일 때만 적용이 가능하다는 단점이 있다.^{12,13)} 한국 환경공단의 토양정화업무 처리지침에서는 중금속과 같은 무기성물질에 적합한 기술로 토양세척법 이외에도 토양세정법과 안정화 공법을 제시하고 있다.¹⁴⁾ 그러나 토양세정법 역시 처리 이후 발생한 지하수의 배출 허용 기준 만족을 위해 후처리 공정이 필요하며 오염물질이 대상 지역을 벗어나 광범위한 오염을 초래할 수 있다.¹⁵⁾ 안정화 공법의 경우 토양 내 오염물질을 직접적으로 제거하지는 않지만, 화학적으로 오염물질을 고정하거나 유동성을 감소시켜 잠재적인 위험을 최소화하는 공법이다. 이는 저농도 중금속으로 오염된 방대한 지역의 정화에 적합하며 다른 기술들에 비해 효율 및 비용 측면에서 긍정적으로 평가된다.¹⁴⁾

중금속 오염 토양의 화학적 안정화에는 대체로 생석회, 소석회를 이용하며 이외에도 광산배수슬러지, 제강슬래그, 비산재 등이 적용되어왔으나 산업부산물 기반 안정화제의 처리는 잠재적 중금속 오염 및 백탁수 생성 등의 사례로 인해 유해성 논란 및 인식 문제 등 물의를 빚고 있다. 따라서 환경에 무해하면서 처리효율이 높은 안정화제의 개발이 불가피하며 가축똥, 폐각 및 달걀껍질 등의 폐자원을 활용한 토양 안정화 연구가 활발하게 수행되고 있다.¹⁶⁾ Ahmad et al.(2012a)과 Lim et al.(2013)은 낱, 카드뮴 오염 토양에 가축똥을 적용할 때 가축똥의 P와 중금속이 반응하여 중금속인산염을 형성하며 오염물질이 고정됨을 확인하였다.^{17,18)} 또한 Moon et al.(2011a)과 Ahmad et al.(2012b)은 CaCO₃ 함량이 높은 굴 껍질과 달걀껍질이 Ca-As 침전이나 포졸란 반응을 야기하여 비소 및 중금속의 안정화에 효과적인 것으로 보고하였다.^{19,20)} 따라서 본 연구에서는 비소 및 중금속 오염 토양을 정화하기 위해 굴 껍질과 CaCO₃ 조성이 비슷한 별 불가사리(*Asterina pectinifera*, SF) 및 꼬막 껍데기(Cockle shell, CS)를 안정화제로 선정하였다.

번식력이 강한 불가사리는 몸체가 절단되어도 6개월 이후 자체적으로 재생되며 마땅한 천적이 없어 매해 개체수가 증가하는 추세이다. 또한 우리나라 해안에서 쉽게 포착되는 별 불가사리는 굴, 홍합, 전복 등 연간 약 5천 7백 마리의 폐류를 섭취하여 연안어업 및 양식업에 막대한 경제적 피해를 발생시킨다.²¹⁾ 이에 해양수산부에서는 별 불가사리를 유해 해양생물로 지정하였고, 정부에서는 피해를 예방하고자 매년 수천 톤의 불가사리를 수매하고 있다.²²⁾ 수매된 불가사리는 정부와 체결된 제철제 또는 비료 업체에 소량을 무상 제공하고 대부분은 폐기물로 소각 처리되는 실정이다. 그러나 불가사리는 안정화 기반 물질인 CaCO₃를 다량 함유하고 있어^{23,24)} 안정화제로 적용하면 효과적인 것으로 판단되었다.

불가사리와 더불어 방치되고 있는 폐각 역시 어업인의 골칫거리이다. 전라남도에서는 매년 약 5만 톤의 폐각이 발생하고

있으나 이 중 약 20%만이 자원화되고 나머지는 방치되고 있다.²⁵⁾ 미처리된 폐각은 연안에 야적되어 해안 경관을 해치며 악취, 침출수 등을 유발하여 토양·해양 환경오염을 초래한다.²⁶⁾ 이에 따라, 정부는 2022년부터 「수산부산물 재활용 촉진에 관한 법률」을 시행하여 사업장폐기물로 분류되던 홍합, 꼬막 등 6종의 폐각을 수산부산물로 지정하였다. 특히 인기 수산물로서 대량 생산되고 있는 꼬막의 경우 버려진 껍데기의 미흡한 처리로 인해 해안가에 방치되거나 무단투기되고 있다.^{27,28)} 여수에서는 양식 꼬막의 90%가 집단폐사하여 약 7만 톤의 껍데기가 그대로 야적된 사례도 보도되었다.²⁹⁾ 그러나 꼬막 껍데기는 고순도 탄산칼슘으로 이루어져 있어³⁰⁾ 석회 대체제로서의 활용 가치가 높을 것으로 평가된다.

지금까지 중금속 오염 토양을 안정화 처리하기 위해 굴, 홍합 껍데기 등 다양한 천연폐자원을 이용한 연구가 진행되었으나, 별 불가사리와 꼬막 껍데기를 적용한 사례는 미흡하며, 더욱이 작물을 재배하여 중금속 전이에 대한 안전성을 평가한 사례는 전무하다.

따라서 본 연구에서는 별 불가사리와 꼬막 껍데기의 입경 및 소성여부를 달리하여 양생기간에 따른 안정화 처리효율을 비교하였고 안정화 처리 토양을 SEM-EDX(주사전자현미경)로 분석하여 안정화 기작을 규명하였다. 또한, 안정화 처리 후 토양에서 상추를 재배하고 작물로 전이된 중금속 농도를 분석하여 안전성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 비소 및 중금속 오염 토양

연구대상 오염 토양은 전라남도 나주시 덕읍광산 주변의 농경지 토양이며, 표토층(0-30 cm)에서 30 kg의 토양을 채취한 후 10 mesh 표준체로 체거름하였다. 채취한 토양은 토양오염 공정시험기준에 준하여 #100 mesh로 파쇄한 뒤 왕수추출하여 오염 토양 내 중금속 농도를 평가하였다. 추출 결과, 비소 85.65 mg/kg, 납 923.7 mg/kg, 아연 601.8 mg/kg이 검출되어 토양오염 우려기준(1지역)을 각각 3.4배, 4.6배, 2배 초과하는 것으로 확인되었다. 농촌진흥청의 토양 물리성 분석방법에 따라 입도분석한 결과 국내 토양의 가장 많은 비중을 차지하는³¹⁾ 사양토(모래 65.7%, 미사 33.9%, 점토 0.4%)로 분석되었다. 또한 토양을 강열감량하여 측정된 유기물 함량은 8.0%로 국내 농경지의 평균 유기물 함량(2.9%)보다 높은 것으로 나타났다.³²⁾ 오염 토양의 pH는 6.5로 국내 농경지 평균 pH 5.9~6.6과 유사하며, EC는 0.149 dS/m로 측정되어 재배 토양의 적정 EC 값인 2.0 dS/m 이하를 만족하였다(Table 1).³³⁾ 무기산화물 형태를 정량분석하기 위해 XRF(X-ray Fluorescence) 분석을 진행한 결과 오염 토양의 주요 원소 및 구성비는 SiO₂(51.74%), Al₂O₃(20.18%), Fe₂O₃(7.69%) 등으로 일반적인 사양토와 유사하게 나타났다(Table 2).³⁴⁾

Table 1. The physicochemical properties of contaminant soil.

Soil properties		Contaminated soil	Regulatory Limit (Korean Warning Standard ^a)
pH(1:5)		6.5	
EC(dS/m)		0.149	
CEC(cmol ⁺ /kg)		7.0	
Organic matter content ^b (%)		8.0	
Composition ^c (%)	Sand	65.7	
	Silt	33.9	
	Clay	0.4	
Texture ^d		Sandy Loam	
Contaminants (mg/kg)	As	85.65	25
	Pb	923.7	200
	Zn	601.8	300

^aKorean Warning Standard for soils in residential area; ^bMeasurement of organic matter content by Loss on ignition(LOI); ^cDetermination of soil classification by particle size analysis; sand(20–2000 μm), silt(2–20 μm), clay(<2 μm); ^dSoil texture by the United States Department of Agriculture(USDA) classification

Table 2. Major chemical composition of soil, *Asterina pectinifera*(SF), calcined *Asterina pectinifera*(CSF), cockle shell(CS) and calcined cockle shell(CCS).

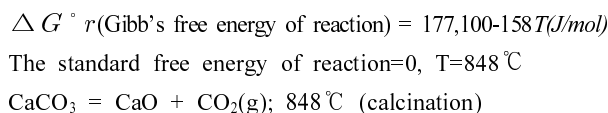
Compound	Proportion (%)				
	Contaminant soil	SF	CSF	CS	CCS
SiO ₂	51.74	0.26	0.28	1.19	0.13
Al ₂ O ₃	20.18	0.12	0.06	0.47	0.042
Fe ₂ O ₃	7.69	0.05	0.025	0.38	0.067
K ₂ O	4.30	0.14	0.038	0.09	0.02
SO ₃	3.34	2.22	1.66	0.68	0.26
MgO	1.05	6.00	11.38	0.23	0.079
CaO	0.95	71.28	84.26	91.97	96.92
Na ₂ O	0.89	1.14	1.29	1.07	1.07
MnO	-	0.02	0.012	0.16	0.024
LOI*	8.0	17.12	-	3.12	-
pH	6.50	6.72	12.3	8.19	12.6

* Loss on ignition

2.2. 안정화제

안정화제로 사용한 별 불가사리(*Asterina pectinifera*, SF)와 꼬막 껍데기(Cockle shell, CS)는 물에 3일 동안 담가 염분을

제거하였다. 이후 표면에 남아있는 이물질과 염분을 제거하기 위해 증류수로 수차례 세척하고 자연 건조시켰다. 완전 건조된 별 불가사리와 꼬막 껍데기를 믹서로 분쇄하고 #10 mesh, #20 mesh 표준체로 체거름하였으며, 이를 각각 SF-10, SF-20, CS-10, CS-20이라 명명하였다. 또한 소성유무에 따른 안정화 효율을 비교하기 위해 #10 mesh 이하로 체거름한 안정화제를 소성로에서 900 °C로 2시간 소성하여 소성 안정화제를 제조하였다. 소성은 별 불가사리와 꼬막 껍데기의 주성분인 CaCO₃를 CaO로 변환하기 위한 과정이며 소성반응식은 다음과 같다.³⁵⁾



소성반응식을 통해 계산된 적정 변환온도 848 °C에서 소성로의 오차 및 손실을 감안하여 소성온도를 900 °C로 설정하였다.³⁶⁾ 안정화제는 앞서 가공한 것과 같이 #10 mesh natural 별 불가사리(SF-10), #20 mesh natural 별 불가사리(SF-20),

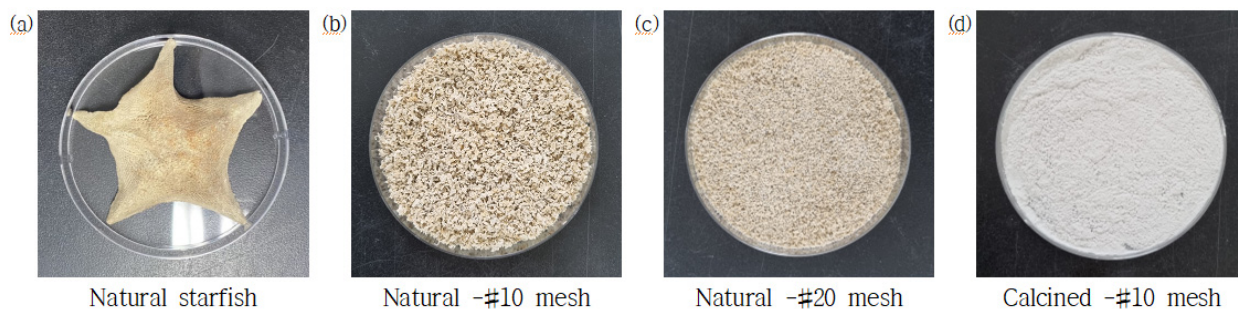


Fig. 1. *Asterina pectinifera* and three types of processed starfish. (Natural starfish(a); SF-10(b); SF-20(c); CSF-10(d)).

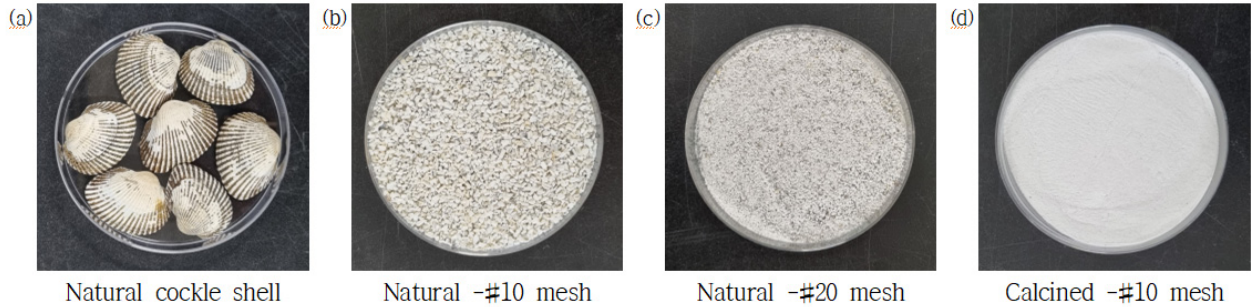


Fig. 2. Cockle shell and three types of processed cockle shell. (Natural cockle shells(a); CS-10(b); CS-20(c); CCS-10(d)).

-#10 mesh calcined 별 불가사리(CSF-10), -#10 mesh natural 꼬막 껍데기(CS-10), -#20 mesh natural 꼬막 껍데기(CS-20), -#10 mesh calcined 꼬막 껍데기(CCS-10) 6가지 유형으로 적용하였다(Figs. 1-2).

안정화제의 이화학적 특성을 파악하고자 오염 토양과 동일한 방법으로 pH와 유기물 함량을 측정하였다. pH 측정은 열분해 전후 값의 비교를 위해 -#10 mesh natural material과 -#10 mesh calcined material을 시료로 하였으며, pH 측정 결과 SF-10은 6.72, CSF-10은 12.3, CS-10은 8.19, CCS-10은 12.6으로 측정되었다. 자연 상태에 비해 소성 상태의 pH가 현저히 높았는데, 이는 소성 시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 해리로 인해 자연상태보다 더 많은 OH^- 의 방출에서 기인한 것으로 판단된다.³⁷⁾ 또한 별 불가사리와 꼬막 껍데기의 유기물 함량은 각각 17.12%, 3.12%로 나타났다. 안정화제의 무기산화물 형태 조사를 위해 XRF 분석을 진행한 결과 별 불가사리는 약 71% 이상, 꼬막 껍데기는 약 92% 이상의 CaO가 함유되어 있는 것을 파악하였다(Table 2). Park(2021)의 연구에서 아무르 불가사리와 꼬막 껍데기의 CaO 함량이 각각 81.3%, 98.7%이며³⁸⁾, Islam et al.(2017)의 연구에서도 소성 꼬막 껍데기에 95.9%의 CaO가 함유되어 있어³⁹⁾ 본 연구와 유사한 결과를 보였다.

2.3. 안정화 처리

비소 및 중금속으로 오염된 토양에 대한 별 불가사리 및 꼬막 껍데기 처리의 안정화 효율을 평가하기 위해 batch test를 진행하였다. 밀폐용기에 -#10 mesh로 체거름 한 오염 토양 50 g과 가공한 안정화제를 오염 토양 무게 대비 2-10 wt%를 투입하여 오염 토양과 균일하게 혼합하였다(Table 3). 수화반응이 원활히 일어나도록 안정화제를 첨가한 시료 대비 30 wt%의 수분을 첨가하고 수분의 이동을 억제하기 위해 뚜껑을 닫아 보관하였다. 이후 1주 및 4주간 습윤양생하고 양생이 끝난 시료는 2일 이상 자연 건조하였다.

본 연구에서는 악조건에서의 안정화 효율을 평가하기 위해 안정화 처리 이후 용출액으로 0.1N HCl(구 토양오염공정시험 기준, 2008)⁴⁰⁾을 적용하였다. 용출방법으로는 고루 분쇄한 안정화 토양에 0.1N HCl을 1:5 비율로 주입하여 교반기에서 3

Table 3. Treatment matrix for the contaminant soil.

Sample ID	Contaminant Soil (g)	Stabilizing Agent (g)	L:S Ratio
Control	50	0	30:1
2 wt%			
SF-10/SF-20/CSF-10 CS-10/CS-20/CCS-10	50	1	30:1
4 wt%			
SF-10/SF-20/CSF-10 CS-10/CS-20/CCS-10	50	2	30:1
6 wt%			
SF-10/SF-20/CSF-10 CS-10/CS-20/CCS-10	50	3	30:1
8 wt%			
SF-10/SF-20/CSF-10 CS-10/CS-20/CCS-10	50	4	30:1
10 wt%			
SF-10/SF-20/CSF-10 CS-10/CS-20/CCS-10	50	5	30:1

0°C, 100 rpm으로 1시간 교반하였다. 이후 3,000 rpm으로 10분간 원심분리하여 분리된 상등액을 0.45 μm 실린지 필터로 여과하고 ICP-OES(Perkin Elmer, DV-5700)로 분석하였다.

2.4. XRD 분석

오염 토양과 자연 및 소성 상태 안정화제(SF-10, CSF-10, CS-10, CCS-10)의 광물학적 특성 파악을 위해 XRD(X-ray diffraction) 분석을 진행하였다. 분석 시료는 #200 mesh 표준체를 통과하는 입자로 분쇄하여 제조하였다. XRD 패턴은 40 kV 및 40 mA에서 Cu 방사선을 사용한 회절 광선 흑연 monochromator가 장착된 XRD diffractometer (X'Pert PRO MPD, PANalytical, Almelo, The Netherlands)를 이용하여 분석했다. 분석 조건은 2θ 범위의 5~60θ, step size 0.02θ, 3s/step으로 수집했으며, 수집된 XRD 패턴 해석은 Jade software v.7.1 프로그램⁴¹⁾과 PDF-2 데이터⁴²⁾를 사용하여 규명하였다.

2.5. SEM-EDX 분석

SEM-EDX는 미세구조, 형태 등 물리적 정보뿐 아니라 전자빔이 시료 표면에 충돌했을 때 방출되는 2차 전자를 검출하여

시료의 화학적 구성 성분 및 조성을 분석할 수 있는 비파괴적인 분석법이다. 별 불가사리 및 꼬막 껍데기 투입 후 비소 및 중금속에 대한 안정화 기작을 규명하기 위해 FE-SEM (HITACHI, S-4800)으로 안정화 처리된 토양의 표면 형태를 관찰하고 EDX(HORIBA, ISIS310)로 그 표면의 구성 성분을 분석하였다. 분석은 가장 높은 안정화 효율을 보인 10 wt% CSF-10 및 10 wt% CCS-10 처리 시료를 대상으로 진행했으며, 소량의 안정화 토양을 백금으로 코팅하여 진행하였다.

2.6. 작물 재배 및 중금속 전이 평가

2.6.1. 포트 조성

별 불가사리 및 꼬막 껍데기 처리 안정화 토양의 복원성을 판단하기 위해 1주간 습윤 양생한 안정화 토양에 작물을 재배한 후 작물에 전이된 중금속 농도를 평가하였다. 실험군은 안정화 효율 평가 실험에서 높은 효율을 보인 10 wt% SF-20, CSF-10, CS-20, CCS-10 처리구들로 조성하고, 안정화제를 처리하지 않은 오염 토양으로 구성된 대조군(Control)까지 총 다섯 개의 pot를 제작하였다. 안정화 처리 토양에서의 중금속 전이 농도 저감 효율을 판단하기 위해 control 시료는 복토 처리 없이 8 cm 높이로 투입하였으며, 실험군의 경우 안정화 처리 토양을 4 cm 높이로 투입한 후 상부에 복토 4 cm를 덮어 주었다. 이는 한국광해광업공단의 광해방지기술기준에서 제시한 안정화 처리 토양과 복토처리 비율(1:2)에서 착안하였으며⁴³⁾, 보다 보수적으로 접근하고자 안정화층과 복토층을 1:1로 적용하여 작물 전이 평가를 수행하였다. 복토는 유기물 함량이 22.0%이며, pH 및 EC가 작물 재배 토양의 적정 범위를 만족하는(각각 pH 7.0, 5.16 dS/m) 상토를 구매하여 사용하였다.

작물은 중금속의 흡수율이 높고 토양 pH 5.0~8.0에서 재배 가능하며 재배 기간이 짧은 적상추로 선정하였다.^{44,45)} 1 cm 깊이에 적상추 씨앗을 30개씩 파종하여 28일 동안 재배하였으며 2~3일마다 관수하였다.

2.6.2. 식물체 분석

적상추 파종 4주 후, 식품의약품안전처 식품공전(KMFDS,

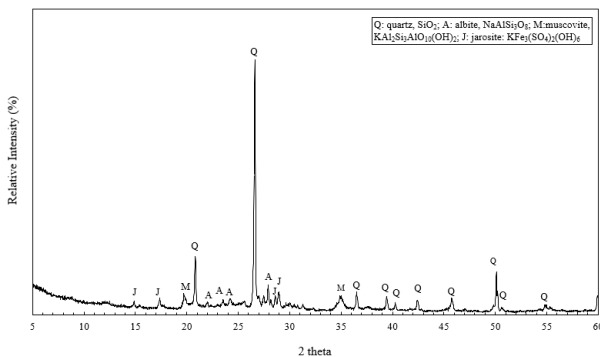


Fig. 3. XRD pattern of contaminant soil.

2022)⁴⁶⁾에 따라 뿌리 부분을 제외한 가식부를 채취하였다. 증류수로 세척하여 앞에 붙은 토양을 제거하고 105 °C에서 4시간 이상 건조하였으며, 완전 건조된 적상추 0.1 g을 분석 시료로 하였다. 시료 내의 중금속 함량 분석을 위해 시료에 10 mL의 질산을 가하고 하루 동안 예비반응 시킨 뒤 과산화수소 0.5 mL를 첨가하여 흑연블럭(200 °C, 5hr)으로 가열하였다. 분해된 시험용액은 증류수로 20% 희석한 후 여과하여 ICP-OES로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석 결과

오염 토양의 광물학적 형태 파악을 위해 XRD 분석을 진행한 결과, Quartz(SiO₂S, PDF# 46-1045)와 Muscovite(KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂, PDF# 07-002), Albite(NaAlSi₃O₈, PDF# 09-0466), Jarosite(KFe₃(SO₄)₂(OH)₆, PDF# 22-0827)의 피크가 관찰되었다(Fig. 3). Park(2021)의 폐금속광산 주변 비소 및 중금속(Cu, Pb, Zn) 오염 토양과 Moon et al.(2022a)의 금속광산 주변 중금속(Pb, Zn) 오염 토양 XRD 분석 결과, Quartz와 Muscovite, Albite로 구성되어 있어 본 연구의 대상 토양과 유사한 광물학적 특성을 나타내었다.^{38,47)}

안정화제도 마찬가지로 XRD 분석을 통해 광물학적 특성을

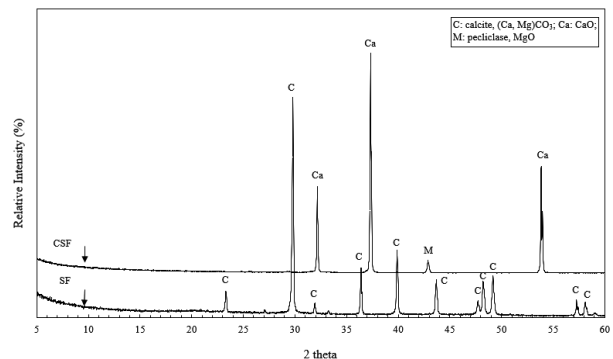


Fig. 4. XRD patterns of *Asterina pectinifera*(SF) and calcined SF(CSF).

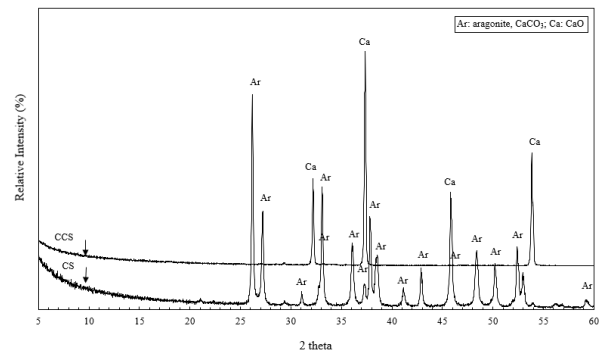


Fig. 5. XRD patterns of cockle shell(CS) and calcined CS(CCS).

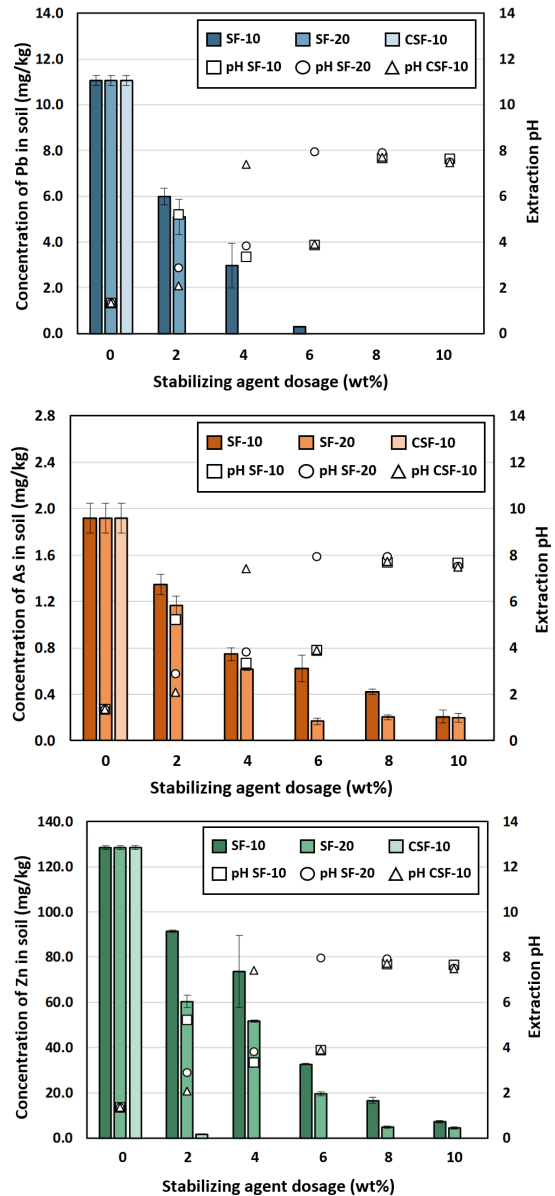
파악하였다(Figs. 4-5). 자연 별 불가사리에서는 Calcite(Ca, MgCO_3 , PDF# 43-0697)의 주 peak가 확인되었다. 소성 별 불가사리에서는 CaO를 주성분으로 하는 생석회(CaO , PDF# 37-1497)의 주 peak와 더불어 Periclase (MgO , PDF# 45-0946) peak를 확인하였다. 또한 꼬막 껍데기 안정화제의 주요 phase는 Aragonite(CaCO_3 , PDF# 41-1475)였으며, 소성 꼬막 껍데기 안정화제는 소성 별 불가사리와 같이 CaO로 phase 변화가 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 주 성분인 CaCO_3 를 고온(900°C , 2hr)에서 소성 시 CO_2 의 제거를 통해 CaO를 생성할 수 있음을 규명한 것이며, 이는 기존 문헌에서 여러 차례 보고되었다.^{36,47)}

3.2. 안정화 효율 평가

별 불가사리 및 꼬막 껍데기 안정화제는 #10 mesh natural material, #20 mesh natural material, #10 mesh calcined material로 가공하여 오염 토양에 투입하였다. 이후 1주 및 4주간 습윤양생하고 0.1N HCl로 추출한 오염 물질의 농도를 비교분석한 결과를 Figs. 6-9에 나타내었다. 모든 처리구에서 무처리구(control)에 비해 비소, 납 및 아연의 용출 농도가 유의미하게 저감되었으며 안정화제 함량이 증가함에 따라 용출 농도가 감소하는 경향을 보였다.

SF-10 적용 후 1주간 양생한 경우 10 wt% 처리구에서 As와 Zn의 용출이 control 대비 각각 89.2%, 94.4% 저감되어 최대 효율을 보였다(Fig. 6). SF-20의 8 wt% 처리구에서 As와 Zn이 각각 89.4%, 96.3% 저감되어 SF-10의 10 wt% 처리구와 비슷한 결과를 나타냈다. 이외에도 SF-20 처리구 대부분은 SF-10 처리구보다 적은 투입함량으로도 동일하거나 더 우수한 처리 효율을 보였다. Pb의 용출은 6 wt% SF-10에서 97.4% 효율을 보였으나 SF-20을 적용할 경우에는 4 wt% 투입만으로도 Pb가 거의 용출되지 않았다. 또한 SF-20 처리구들을 0.1N HCl로 용출한 용액의 pH(extraction pH)가 SF-10 처리구들보다 더 높게 측정되었는데(Figs. 6-7), 이는 비표면적의 증가에 따라 더 원활한 수화반응이 일어났기 때문이다.⁴⁸⁾ 따라서 자연 상태로 별 불가사리를 적용할 경우 #10 mesh보다 입경이 작은 #20 mesh가 안정화에 더 효과적인 것을 확인하였다. 수은 오염 토양에 불가사리를 적용한 Moon et al.(2022b)의 연구에서도 오염물질 용출능이 입경이 작은 안정화제 처리 토양에서 더 감소되어 본 연구와 유사한 양상을 보였다.⁴⁹⁾

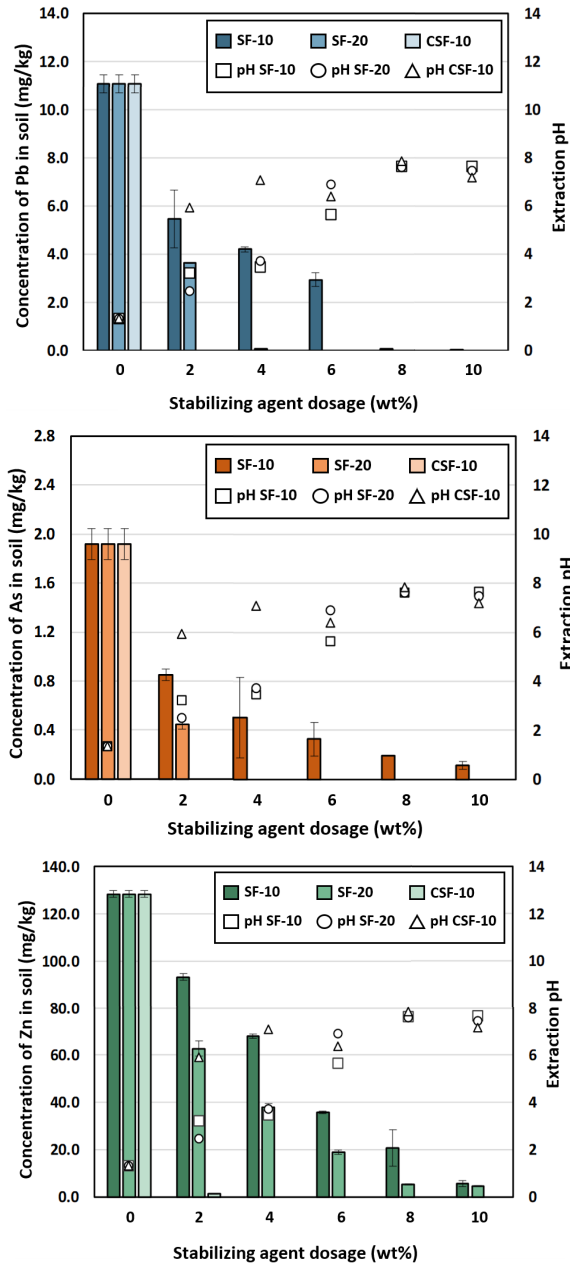
SF-10을 900°C 에서 소성시킨 CSF-10은 2 wt% 투입만으로도 As와 Pb의 용출 농도를 99.9% 이상 저감시켜 자연 별 불가사리의 처리보다 현저히 높은 효율을 보였다. 또한 2 wt% 처리구의 Zn 농도는 1.8 mg/kg(무처리구 대비 98.6% 저감)으로 동일한 투입량의 SF-10 처리에 비해 70.3% 더 높은 안정화 효율을 나타냈다. Ahmad et al.(2012b)은 CaO가 주성분인 소성 달걀 껍질 적용 토양에서 Pb가 Al, Si 및 Ca와 연관되어 있음을 확인했으며, 포졸란 반응의 산물인 CSHs(calcium



*Extraction pH corresponds to the pH of the solution extracted with 0.1N HCl

Fig. 6. As, Pb and Zn concentrations upon 0.1N HCl extraction after 1 week of curing using starfish.

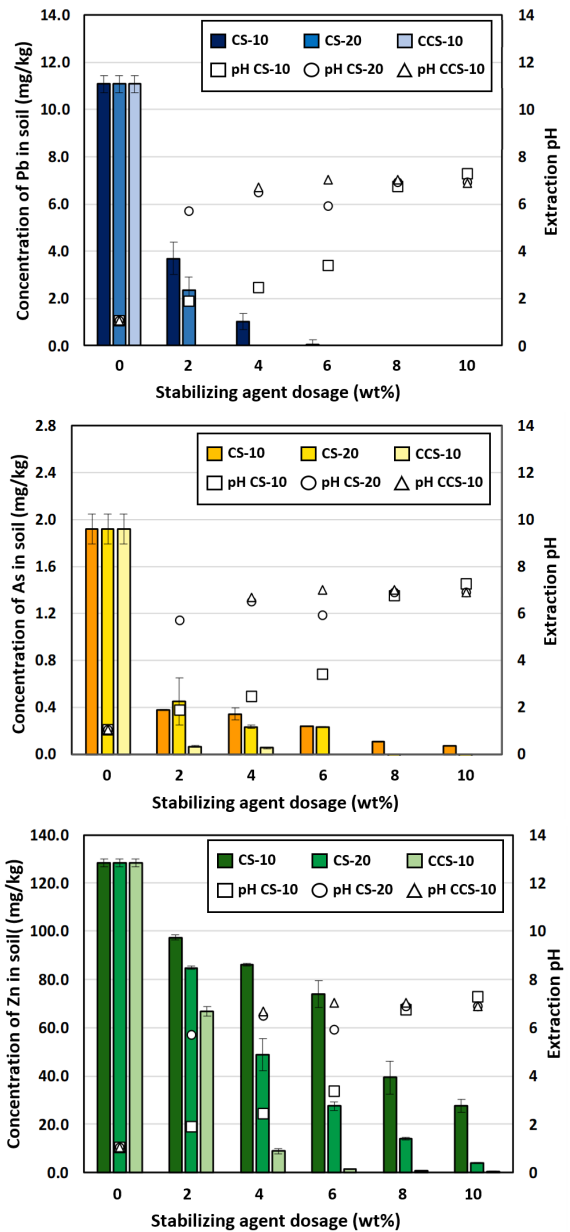
silicate hydrates) 및 CAHs(calcium aluminum hydrates) 수화물을 생성하여 Pb를 안정화 시킨다고 보고하였다.²⁰⁾ Moon et al.(2018) 역시 소성 별 불가사리 처리에 의해 높은 pH 조건에서 Pb와 Zn에 대한 CSH, CAH 화합물이 형성되었다고 보고하였다.⁵⁰⁾ 이러한 포졸란 반응 물질들은 분자구조 내부에 오염 물질을 가둬 토양으로부터의 용출을 억제한다.²⁰⁾ As 안정화의 경우 포졸란 반응과 더불어 CSF-10에 함유된 Ca와의 반응을 통해 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, CaHAsO_3 등의 불용성 Ca-As 침전물을 형성하여 고정된 것으로 사료된다.^{48,51)} 따라서 비소 및 중금속의 안정화는 포졸란 반응과 Ca-As 침전이 주요 기작인 것으로 평가된다. 또한, Ahmad et al.(2012c)과 Zhao and



*Extraction pH corresponds to the pH of the solution extracted with 0.1N HCl

Fig. 7. As, Pb and Zn concentrations upon 0.1N HCl extraction after 4 weeks of curing using starfish.

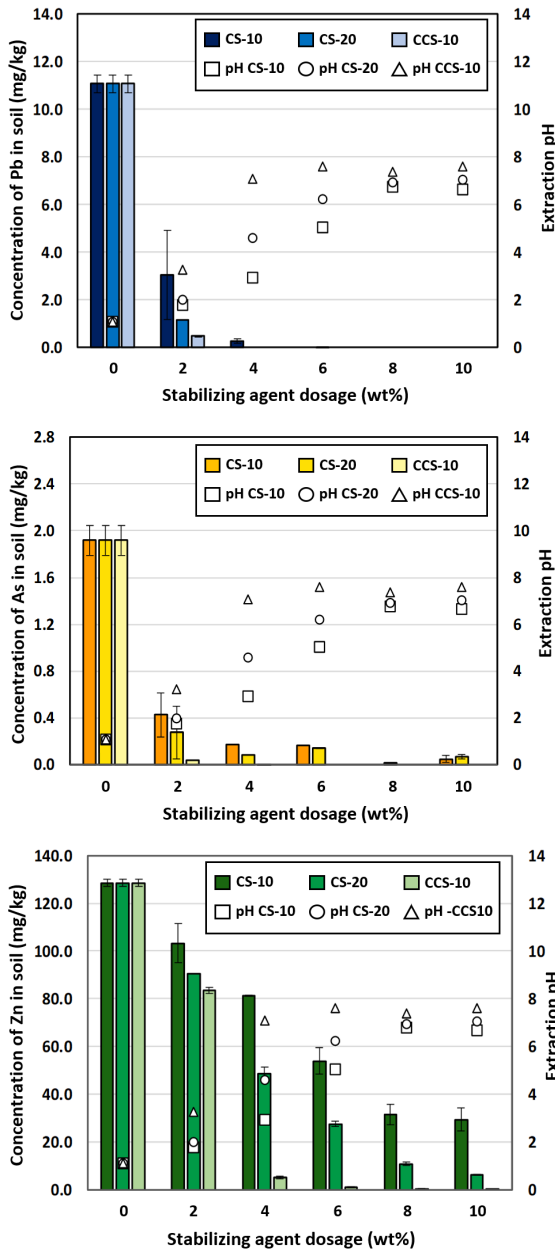
Masihiko(2007)에 의하면 CaO의 수화반응으로 발생된 $Ca(OH)_2$ 는 해리되면서 하이드록실 이온을 토양으로 방출시키고, 이로 인해 높아진 토양 pH는 토양 표면의 음전하를 증가시켜 양이온의 흡착을 야기한다.^{52,53)} 앞서 언급한 XRD 분석 결과(**Fig. 4**)와 pH 분석(**Table 2**)을 통해 소성 과정을 거친 별 불가사리의 주성분이 $CaCO_3$ (방해석)에서 CaO로, pH가 약 알칼리에서 강알칼리로 변환된 것을 확인하였다. 따라서 중금속 용출 농도 저감에 CaO 처리로 높아진 pH에 의한 양이온 고정도 기여한 것으로 판단된다.



*Extraction pH corresponds to the pH of the solution extracted with 0.1N HCl

Fig. 8. As, Pb and Zn concentrations upon 0.1N HCl extraction after 1 week of curing using cockle shell.

꼬막 껍데기를 이용한 안정화 처리 역시 안정화제 투입량의 증가에 따라 오염 물질 용출 농도가 저감되었다(**Fig. 8**). 오염 토양에 CS-10 처리 1주 후 As는 76.6~96.5%, Pb는 66.7~99.9%, Zn은 24.3~78.4%의 안정화 효율을 나타냈다. CS-10과 CS-20을 동일한 함량으로 투입할 경우 CS-10 처리구 보다 CS-20 처리구의 용출 저감 효율이 더 우수하였다. 예를 들면, 6 wt% 처리구를 기준으로 CS-20에서는 Zn이 27.6 mg/kg 용출되었으나 CS-10에서는 약 2.7배 더 높은 73.8 mg/kg이 용출되었다. 비소 및 중금속(Cu, Pb, Zn)에 꼬막 껍데기를 처리한 Park(2021)의 연구와 Cu 오염 토양에 굴 껍데기를 적용한



*Extraction pH corresponds to the pH of the solution extracted with 0.1N HCl

Fig. 9. As, Pb and Zn concentrations upon 0.1N HCl extraction after 4 weeks of curing using cockle shell.

Moon et al.(2011b)의 연구에서도 #10 mesh material 보다 #20 mesh material의 효율이 더 높아 본 연구의 결과와 비슷한 양상을 보였다.^{38,54)} 이는 입경이 작을수록 표면적이 증가하여 토양 내 오염 물질과 반응할 수 있는 안정화제의 면적이 넓어졌기 때문인 것으로 판단된다.⁵⁵⁾

CCS-10 적용 시에는 매우 적은 투입량(2 wt%)에서도 비소 및 중금속이 거의 용출되지 않아 자연 꼬막 껍데기 적용과 유의미한 차이를 보였다. As와 Pb의 용출은 2 wt% 처리구에 서부터 크게 감소되었고(99.9% 이상) Zn은 6 wt% 처리구에

서 98.8%의 저감 효율을 나타냈다. Islam et al.(2017)은 소성 꼬막 껍데기 처리 토양에서 중금속(Pb, Zn, Cd)과 Ca, Al, Si 및 O의 밀접한 관계가 있었으며 CSH/CAH의 포졸란 반응 산물에 의해 중금속이 고정되었다고 보고하였다.³⁹⁾ 그러나 2 wt% CCS-10에서 95% 이상의 높은 저감 효율을 보인 Pb에 비해 Zn의 안정화는 상대적으로 저조했다. 이는 토양의 일반적인 양이온 중금속의 흡착 선호도($Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$)에서 비롯된 것으로 판단된다.⁵⁶⁾ 포졸란 반응은 음이온인 As의 안정화에도 기여하지만 소성 꼬막 껍데기가 함유하고 있는 칼슘과 비소 사이에 고체 화합물이 형성되는 Ca-As 침전이 주요 기작인 것으로 파악된다.^{57,58)} 부가적으로 소성 안정화제의 높은 pH로 인해 금속 수산화물 탄산염의 침전이 촉진되어 중금속의 고정이 활성화됐으며¹⁸⁾ 수화반응을 통해 CaO가 Ca^{2+} 로 분해되면서 Pb^{2+} , Zn^{2+} 와 같은 2가 양이온과의 교환능이 향상된 것으로 추정된다.³⁹⁾

양생기간에 따른 안정화 처리효율 비교 시 별 불가사리와 꼬막 껍데기 처리 모두 1주 양생보다 4주 양생에서 더 높은 효율을 보였다(Figs. 6-9). Lim et al.(2010)의 연구에서도 양생기간이 길어질수록 납의 용출이 저감되었는데, 이는 안정화제와 오염 물질이 반응하는데 충분한 시간이 소요되기 때문이라고 보고하였다.⁵⁵⁾

결과적으로 별 불가사리 및 꼬막 껍데기 적용 시 비소 및 중금속 오염 토양에 대한 안정화 효율은 #10 mesh natural material < #20 mesh natural material < #10 mesh calcined material 순으로 뛰어난 안정화 효율을 보였다. 또한, 안정화 효율 80%를 기준으로 10 wt% SF-10 및 CS-10, 6wt% SF-20 및 CS-20, 4 wt% CCS-10 및 2 wt% CSF-10이 적정 안정화제 투입 함량으로 도출되었다. As와 Pb의 안정화에는 꼬막 껍데기의 적용이 더 우수하였으며 Zn의 경우 별 불가사리의 적용이 꼬막 껍데기보다 효과적이었다. As의 안정화는 두 가지 안정화제 모두 높은 효율을 보였으나 별 불가사리 적용의 경우 소성 유무에 따른 안정화 효율의 차이가 크게 나타났다. 별 불가사리는 유기물을 많이 함유(17.12%)하고 있는데 유기물로부터 기원된 용해성 유기탄소(DOC)는 As와 흡착 경쟁을 하거나 As와 결합하여 이동성을 증가시킨다.^{58,59)} 따라서 SF-10, SF-20 처리에서는 비소의 안정화가 저해됐으나, CSF-10의 소성 과정에서 흡착의 방해 요인인 유기물이 연소되어 안정화 효율이 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 Kim et al.(2014)은 유기물 안정화제의 적용은 전자친화적인 Pb(전자친화도=35.1 kJ/mol)의 유효도를 증가시키며 석회석에 의한 안정화 효과를 저감시킨다고 보고하였다.⁶¹⁾ 따라서 유기물 함량이 높은 별 불가사리보다 꼬막 껍데기에서 Pb의 안정화 효율이 더 높았던 것으로 파악된다. 아연의 경우 오히려 유기물 안정화제 적용에 따라 흡착량이 증가하기 때문에⁶²⁾ 별 불가사리의 처리가 유용했던 것으로 판단된다. 모든 물질에 대해 전반적인 안정화 효율은 SF-10 < CS-10 < SF-20 < CS-20 < CSF-10 ≒

CCS-10 순으로 확인되어 비소 및 중금속 오염 토양에 대한 안정화는 별 불가사리에 비해 꼬막 껍데기에서 우수한 성능을 보였다. 이는 꼬막 껍데기가 별 불가사리 보다 CaO 함량 및 pH가 더 높기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 안정화 기작 규명

비소 및 중금속 오염 토양에 대한 별 불가사리 및 꼬막 껍데기 적용의 안정화 기작을 규명하기 위해 가장 높은 효율을 보인 10 wt% CSF-10 처리구와 10 wt% CCS-10 처리구에 대해 SEM-EDX 분석을 진행하였다. 분석 결과 As가 Ca, Al, Si 및 O와 깊게 연관되어 있었으며, 특히 Ca 및 O와 강한 상관관계가 있음을 알 수 있었다(Figs. 10,12). 이는 Ca-As 결합으로 낮은 용해도의 물질이 형성되면서 고정되는 것으로 판단된다(Fig. 10). 기존 문헌들에서 토양 pH가 강알칼리로 상승할 경우 3가 비소($HAsO_3^{2-}$)는 $CaHAsO_3$ 로 침전되고 5가 비소는 $Ca_3(AsO_4)_2$ 를 형성하여 토양 내 비소가 고정됨을 보고하

였다.^{51,63,64)} Moon et al.(2009)은 비소 오염 토양의 안정화는 불용성 화합물인 Ca-As 침전물 형성과 함께 Al, Si로 인한 CAH와 CSH도 기여한다고 보고하였다.⁴⁸⁾ 또한 SEM-EDX 분석을 통해 Pb와 Zn의 안정화는 Al, Si와 상관관계가 깊은 것을 알 수 있으며(Figs. 11,13), 이는 Moon et al.(2018)의 연구에서와 같이 포졸란 반응을 통해 용해도가 낮은 CSHs, CAHs 등의 물질이 형성되어 고정된 것임을 파악할 수 있었다(Fig. 11).⁵⁰⁾ Moon et al.(2010b) 및 Moon et al.(2013)은 CaO의 처리로 인해 토양 pH가 상승함에 따라 토양의 점토 광물에서 Si 및 Al이 방출되며, 이로 인해 포졸란 반응 기반 물질인 CAH 및 CSH가 형성된다고 보고하였다.^{65,66)} 본 연구의 소성 안정화제 처리 토양 pH는 강알칼리(pH 11-12)로 측정되어, 소성 안정화제 투입에 의한 포졸란 반응이 활발하게 진행됨을 확인하였다. Rose et al.(2000)은 Pb가 CSH 구조 안에서 Si-O 사슬과 결합된다고 보고하였고⁶⁷⁾, Moulin et al.(1999)도 Si-O-P 결합을 통한 Pb의 고정화를 보고하였다.⁶⁸⁾ 따라서 비

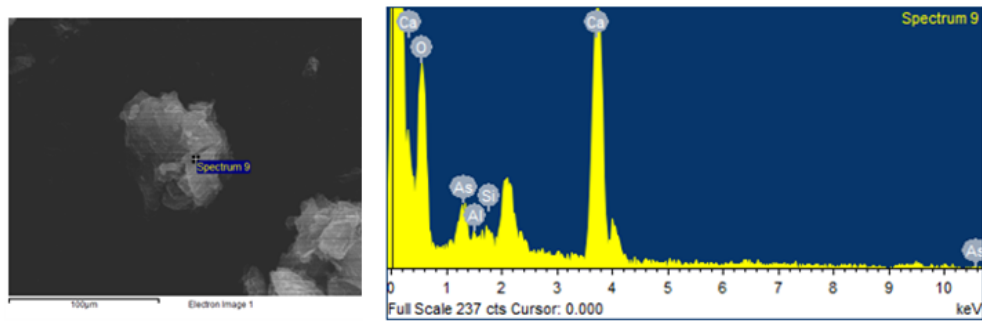


Fig. 10. SEM-EDX analyses for the As in the contaminated soil treated with 10 wt% CSF-10.

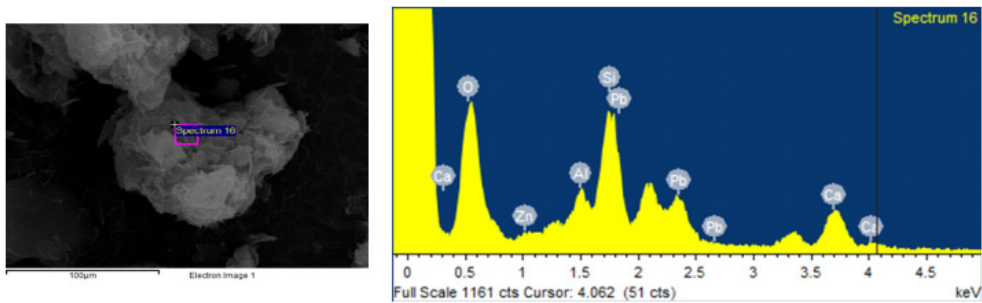


Fig. 11. SEM-EDX analyses for the Pb and Zn in the contaminated soil treated with 10 wt% CSF-10.

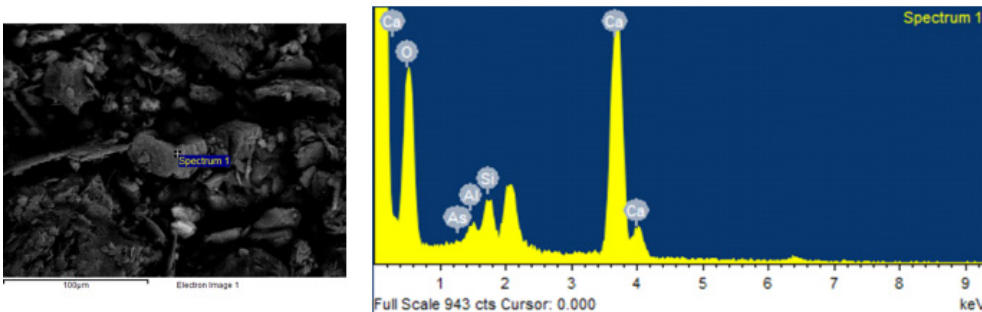


Fig. 12. SEM-EDX analyses for the As in the contaminated soil treated with 10 wt% CCS-10.

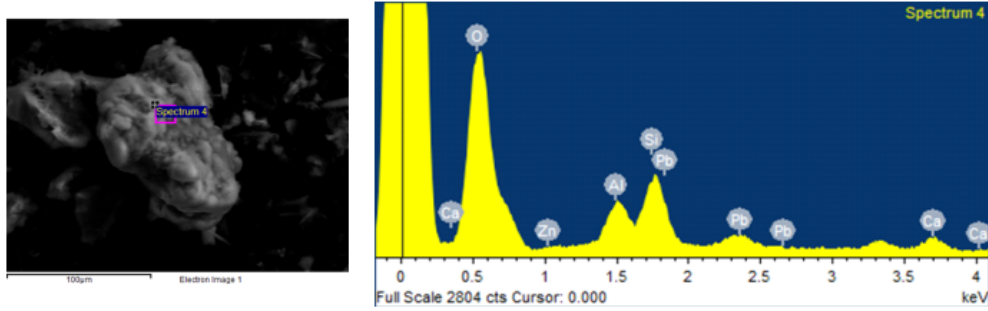


Fig. 13. SEM-EDX analyses for the Pb and Zn in the contaminated soil treated with 10 wt% CCS-10.



Fig. 14. The lettuce growth photographs at the end of the crop experiments.

소, 납, 아연 모두 As, Si로 결합된 포졸란 반응 물질과 상관관계가 깊으며, 비소의 경우 Ca-As로 인해 효과적으로 고정됐음을 평가할 수 있다.

3.4. 작물 생육 및 중금속 전이 평가

별 불가사리와 꼬막 껍데기를 적용하여 1주일간 양생시킨

안정화 토양에 복토 처리한 후 상추를 28일 동안 재배한 결과, Control과 SF-20, CSF-10, CS-20, CCS-10 pot의 상추 생육 차이를 육안으로도 확인할 수 있었다(Fig. 14). 가식부를 채취하여 생체량을 측정된 결과 Control < CSF-10 < CCS-10 < SF-20 < CS-20 순으로 우수한 성장률을 보였다(Table 4). CSF-10와 CCS-10 처리구의 안정화 효율이 우수함에도

Table 4. The amount of lettuce growth and heavy metal transition concentration to lettuce.

Pot	Weight (g)	Contaminant transition concentration (mg/kg)		
		As	Pb	Zn
Standard ^a		-	0.3	-
Control	1.860	0.07	1.75	29.1
SF-20	15.82	ND ^b	ND	1.50
CSF-10	7.971	ND	ND	1.25
CS-20	16.88	ND	ND	1.38
CCS-10	15.51	ND	ND	1.32

^a Standard for heavy metals in leafy vegetables for the Korean Food Code by KMFDS

^b Not detected(Limit of detection: As=19.6 ppb, Pb=3.2 ppb, Zn=4.2 ppb))

SF-20, CS-20 pot의 상추 생장률이 더 높은 것은 안정화제의 pH 차이에 따른 것으로 판단된다.

안정화 처리하지 않은 Control 시료에서는 비소, 납, 아연의 농도가 각각 0.07 mg/kg, 1.75 mg/kg, 29.1 mg/kg 검출되었으며, 납의 경우 식품공전에서 제시하는 엽채류 기준 농도 0.3 mg/kg을 5.8배 이상 초과하였다. 안정화제를 처리한 pot 시료들에서는 비소와 납이 검출되지 않아 식품공전 기준을 만족하였다. 비소와 납의 경우, 모든 pot에서 검출이 되지 않아 비교가 불가능하나 아연의 경우 SF-20 < CS-20 < CCS-10 < CSF-10 순으로 전이 농도가 저감되어 안정화 실험과 유사한 경향을 나타냈다. 아연은 소량 검출되었지만 작물 재배에 필수적인 양분이며⁶⁹⁾ 작물생장을 장애하는데 있어 무의미한 수준인 것으로 판단된다. 따라서 별 불가사리와 꼬막 껍데기의 처리 토양에서 재배한 작물들을 통해 안정화제로서의 안전성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 해양 생태계 교란 생물 중 하나인 별 불가사리와 대량 생산되어 방치·폐기되고 있는 꼬막 껍데기를 안정화제로 사용하여 비소 및 중금속으로 오염된 폐금속광산 주변 토양을 안정화 처리하였다. 안정화제 입경에 따른 효율 비교를 위해 #10 mesh, #20 mesh로 가공하여 오염 토양 무게 대비 2-10 wt% 투입한 후 충분한 수분과 혼합 교반한 다음 1주 및 4주간 습윤양생하였다. 또한 소성 상태 안정화제의 효율을 평가하기 위해 #10 mesh의 자연 상태 안정화제를 90 °C에서 2시간 소성한 후 동일한 투입량으로 적용하여 자연 상태의 안정화제와 처리 효율을 비교 분석하였다. 습윤양생을 마친 시료는 건조한 뒤 0.1N HCl로 비소 및 중금속을 용출하여 용출액 내 오염 물질의 농도와 pH를 분석하였다. 분석 결과 비표면적이 큰 #20 mesh material의 처리구에서 #10 mesh material보다 높은 안정화 효율을 보였으며, 주성분이 생석회(CaO)인 calcined material 처리구가 방해석(CaCO₃)을 주성분으로 하는 natural material 보다 우수한 안정화 효과를 보였다. 따라서 안정화 효율은 #10 mesh natural material < #20 mesh natural material < #10 mesh calcined material 순으로 우수함을 보였다. 또한 양생기간에 따른 안정화 효율을 비교하였을 때, 4주차의 효율이 더 높아 유의미한 차이를 보였다. 따라서 별 불가사리와 꼬막 껍데기를 중금속 오염 토양의 안정화제로 적용할 경우 900 °C에서 소성시키는 것이 최적 가공조건이며, 자연 상태로 적용할 경우 #20 mesh 이하의 입경으로 가공하는 것이 적합하다고 판단된다. 또한, 적정 안정화제 함량은 중금속 용출 저감 효율 80%를 기준으로 10 wt% SF-10 및 CS-10, 6wt% SF-20 및 CS-20, 4 wt% CCS-10 및 2 wt% CSF-10로 도출되었다. SEM-EDX를 이용하여 가장 높은 안정화 처리효율을 보인 CSF-10 및 CCS-10 처리구의

안정화 기작을 분석한 결과, 중금속(Pb, Zn)의 주 안정화 기작은 Al 및 Si와 결합된 포졸란 반응 물질로 판단되었고 비소의 경우 포졸란 반응과 더불어 Ca-As 침전물 형성으로 인해 효과적으로 고정화됨을 확인할 수 있었다. 또한 작물 전이 평가 실험에서 안정화 처리 후 인체에 유해한 As와 Pb가 불검출되어 별 불가사리와 꼬막 껍데기 처리의 안전성을 검증하였다. 따라서 별 불가사리와 꼬막 껍데기의 최적 가공조건을 도출하여 비소 및 중금속 오염 토양에 적용 시 효과적인 안정화 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 2023년도 정부(과학기술정보통신부) 재원의 한국연구재단(No. NRF-RS-2023-00247978)과 2022년도 환경부 지정 전남녹색환경지원센터(JNGEC/R-22-3-60-61-02-04)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. Y. H. Park, Pollution management strategies for abandoned metal mine areas, KEI, KETRI/1994/RE-14,(1994).
2. P. K. Lee, H. Y. Jo, S. J. Youm, Geochemical approaches for investigation and assessment of heavy metal contamination in abandoned mine sites, *Econ. Environ. Geol.*, 37(1), 35-48 (2004).
3. Y. H. Park, K. W. Suh, Contamination prevention and management of inactive or abandoned metal mines, KEI, WO-03(2005).
4. Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation (KOMIR), Statistics of national mine (by ore type), <https://www.data.go.kr/data/15067761/fileData.do>,(2021).
5. Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation (KOMIR), Statistics of national mine (Metal mines), <https://www.data.go.kr/data/3077829/fileData.do>,(2021).
6. Ministry of Environment (MOE), 2011 Assessment of soil and water pollution around a metal mining site, [http://www.me.go.kr/home/web/board/read.do](http://www.me.go.kr/home/web/board/read.do;),(2012).
7. Ministry of Environment (MOE), Investigation of soil contamination in abandoned mine, Sejong, Korea, pp. 1-19(2015).
8. J. S. Lee, H. T. Chon, Human risk assessment of toxic heavy metals around abandoned metal mine sites, *Econ. Environ. Geol.*, 37(1), 73-86(2004).
9. J. S. Lee, H. H. Kwon, Y. S. Shim, T. H. Kim, Risk assessment of heavy metals in the vicinity of the abandoned metal mine areas, *J. Soil Groundwater Environ.*, 12(1), 97-102(2007).
10. Ministry of Food and Drug Safety, Lead risk assessment report, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju, Korea, pp. 1-80(2016).
11. Ministry of Food and Drug Safety, Arsenic risk assessment report, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation,

- Cheongju, Korea, pp. 1-68(2016).
12. J. J. Park, E. C. Shin, Trends in contaminated soil remediation technologies, *J. Kor. Geoenviron. Soc.*, 9(2), 14-29(2008).
 13. H. R. Cho, D. J. Kim, J. H. Lee, Applicable remediation technologies for different types of soils contaminated by heavy metals: A review, *J. Agric. Life Sci.*, 47(2), 32-38(2016).
 14. Korean Environment Corporation(KEC), Research on standard yardstick of soil pollution survey and preparation of guidelines for soil remediation work, Incheon, Korea, pp. 1-194(2013).
 15. D. S. Lee, J. M. Park, Soil and groundwater contamination remediation technologies, *DICER Techno part I*, 4(1), 1-16(2005).
 16. J. E. Lim, D. H. Moon, K. R. Kim, J. E. Yang, S. S. Lee, Y. S. Ok, Heavy metal stabilization in soils using waste resources -A critical review, *J. Appl. Biol. Chem.*, 58(2), 157-174(2015).
 17. M. Ahmad, S. S. Lee, J. E. Yang, H. M. Ro, Y. H. Lee, Y. S. Ok, Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 79, 225-231(2012a).
 18. J. E. Lim, M. Ahmad, A. R. A. Usma, S. S. Lee, W. T. Jeon, S. E. Oh, J. E. Yang, Y. S. Ok, Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil, *Environ. Earth Sci.*, 69, 11 - 20(2013).
 19. D. H. Moon, K. W. Kim, I. H. Yoon, D. G. Grubb, D. Y. Shin, K. H. Cheong, H. I. Choi, J. H. Park, Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells, *Environ. Earth Sci.*, 64, 597-605(2011a).
 20. M. Ahmad, Y. Hashimoto, D. H. Moon, S. S. Lee, Y. S. Ok, Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: An integrated mechanistic approach, *J. Hazard Mater.*, 209, 392-401(2012b).
 21. I. Y. Choi, Biology of bat star *Asterina pectinifera*, Doctoral dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea(2008).
 22. S. J. Park, "There's nothing to throw away" Environmentally friendly utilization of starfish: Killing three birds with one stone, <https://shindonga.donga.com/3/all/13/2294194/1>, December(2020).
 23. H. G. Jeon, L. H. Cheong, J. W. Lee, J. S. Lee, D. H. Moon, Adsorption of heavy metals in an aqueous solution using starfish (*Asterina Pectinifera*) biochar, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(5), 267-279(2020).
 24. H. R. Jang, D. H. Moon, Surface analysis and heavy metal adsorption evaluation of chemically modified biochar derived from starfish (*Asterina pectinifera*), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38(2), 82 - 94(2022).
 25. Jeollanamdo, 2020 Marine fisheries statistics, pp. 41(2020).
 26. B. W. Kong, H. J. Goh, Y. S. Ryu, H. N. Seo, W. J. Lee, D. G. Ra, C. J. Cheong, Removal of nitrate and phosphate using the shell taken from Suncheon bay, *J. Korean Soc. Environ. Technol.*, 18(4), 293-301(2017).
 27. J. H. Park, 60,000 tons per year... The headache of processing shellfish in Jeollanam-do, <http://www.namdonews.com/news/articleView.html?idxno=522363>, May(2019).
 28. H. Kim, 'Nuisance' oysters and cockles shells... Processing status 'failure', <https://news.kbs.co.kr/news/view.do?ncd=5656923&ref=A>, December(2022).
 29. S. H. Park, How to deal with 'Mass mortality' of shells... A pile of 70,000 tons, https://news.sbs.co.kr/news/endPage.do?news_id=N1002792360&plink=ORI&cooper=NAVER&plink=COPYPASTE&cooper=SBSNEWSEND, January(2015).
 30. Y. S. Kim, E. O. Lim, S. G. Seo, The calcination temperature effect and characteristics of the cockle shell, *J. Korean Soc. Environ. Technol.*, 18(4), 339-345(2017).
 31. National Geography Information Institute(NGII), The National Atlas of Korea II 2020(2022).
 32. S. J. Lee, J. J. Kim, S. W. Jeong, Analysis of the organic matter content for soil samples taken at the new points of Korea soil quality monitoring network, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38(12), 641-646(2016).
 33. Rural Development Administration(RDA), Crop soil management technology(2022).
 34. Y. T. Jo, Determination of the source through characterization of polluted arsenic and heavy metals (Pb, Cu, Zn) in soils, Doctoral dissertation, Chonnam National University, Gwangju, Korea(2018).
 35. J. D. Gilchrist, *Extraction Metallurgy*, Pergamon Press, London, United Kingdom, pp. 145(1989).
 36. D. H. Moon, K. H. Cheong, T. S. Kim, J. H. Khim, S. B. Choi, Y. S. Ok, O. R. Moon, Stabilization of Pb contaminated army firing range soil using calcined waste oyster shells, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 32(2), 185-192(2010a).
 37. Y. S. Ok, S. E. Oh, M. Ahmad, S. Hyun, K. R. Kim, D. H. Moon, S. S. Le, K. J. Lim, W. T. Jeon, J. E. Yang, Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils, *Environ. Earth Sci.*, 61, 1301-1308(2010).
 38. C. O. Park, Evaluation of the stabilization efficiency of arsenic and heavy metal contaminated soil using fishery waste resources, Doctoral Dissertation, Chosun University, Gwangju, Korea (2021).
 39. M. N. Islam, G. Taki, X. P. Nguyen, Y. T. Jo, J. Kim, J. H. Park, Heavy metal stabilization in contaminated soil by treatment with calcined cockle shell, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 7177-7183(2017).
 40. Ministry of Environment (MOE), The Korean Standard Test (KST) Methods for Soils; Korean Ministry of Environment, Gwachun, Korea(2002).
 41. MDI, Jade Version 7.1, Material's Data Inc. Livermore, CA, USA(2005).
 42. ICDD, Powder Diffraction file.PDF-2 Database Release, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA(2002).
 43. Korea Mine Rehabilitation and mineral Resources Corporation (KOMIR), Guidebook: Mine rehabilitation technology in Korea(2022).
 44. J. H. Lee, J. Y. Kim, W. R. Go, E. J. Jeong, A. Kunhikrishnan, G. B. Jung, D. H. Kim, W. I. Kim, Current research trends

- for heavy metals of agricultural soils and crop uptake in Korea, *Korean J. Environ. Agric.*, 31(1), 75-95(2012).
45. Rural Development Administration, *Lettuce-agronomy guide* 160, 1-264(2020).
 46. Korea Mistry of Food and Drug Safety(KMFDS), *Korean Food Standard Codex*, Seoul, Korea(2022).
 47. D. H. Moon, A. Koutsospyros, Stabilization of lead-contaminated mine soil using natural waste materials, *Agriculture*, 12(3), 367(2022a).
 48. D. H. Moon, K. H. Cheong, T. S. Kim, J. H. Khim, S. B. Choi, O. R. Moon, Y. S. Ok, Stabilization of As in soil contaminated with chromated copper arsenate (CCA) using calcinated oyster shells, *Korean J. Environ. Agric.*, 28(4), 378-385(2009).
 49. D. H. Moon, S. H. Jung, A. Koutsospyros, Assessment of the stabilization of mercury contaminated soil using starfish, *Agriculture*, 12(4), 542(2022b).
 50. D. H. Moon, I. Hwang, A. Koutsospyros, K. H. Cheong, Y. S. Ok, W. H. Ji, J. H. Park, Stabilization of lead (Pb) and zinc (Zn) in contaminated rice paddy soil using starfish: A preliminary study, *Chemosphere*, 199, 459-467(2018).
 51. J. E. Lim, J. K. Sung, B. Sarkar, H. Wang, Y. Hashimoto, D. C. Tsang, Y. S. Ok, Impact of natural and calcined starfish (*Asterina pectinifera*) on the stabilization of Pb, Zn and As in contaminated agricultural soil, *Environ. Geochem. Health*, 39, 431-441(2017).
 52. M. Ahmad, D. H. Moon, K. J. Kim, C. L. Shope, S. S. Lee, A. R. A. Usman, K. R. Kim, J. H. Park, S. O. Hur, J. E. Yang, Y. S. Ok, An assessment of the utilization of waste resources for the immobilization of Pb and Cu in the soil from a Korean military shooting range, *Environ. Earth Sci.*, 67, 1023-1031(2012c).
 53. X. L. Zhao, S. Masaihiko, Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate, *Water Air Soil Pollut.*, 183, 309-315(2017).
 54. D. H. Moon, K. H. Cheong, J. Khim, D. G. Grubb, I. Ko, Stabilization of Cu-contaminated army firing range soils using waste oyster shells, *Environ. Geochem. Health*, 33, 159-166 (2011b).
 55. J. H. Lim, M. C. Cui, D. H. Moon, J. H. Khim, Stabilization of heavy metal contaminated soil amended with waste cow bone, *J. Environ. Sci. Int.*, 19(2), 255-260(2010).
 56. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, USA, pp. 43(1995).
 57. D. H. Moon, M. Wazne, K. H. Cheong, Y. Y. Chang, K. Back, Y. S. Ok, J. H. Park, Stabilization of As-, Pb-, and Cu-contaminated soil using calcined oyster shells and steel slag, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 22, 11162-11169(2015).
 58. D. H. Moon, K. H. Cheong, A. Koutsospyros, Y. Y. Chang, S. Hyun, Y. S. Ok, J. H. Park, Assessment of waste oyster shells and coal mine drainage sludge for the stabilization of As-, Pb-, and Cu-contaminated soil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 2362-2370(2016).
 59. S. Wang, C. N. Mulligan, Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid, *Chemosphere*, 74(2), 274-279(2009).
 60. N. Koo, H. J. Jo, S. H. Lee, J. G. Kim, Using response surface methodology to assess the effects of iron and spent mushroom substrate on arsenic phytotoxicity in lettuce (*Lactuca sativa* L.), *J. Hazard Mater.*, 192(1), 381-387(2011).
 61. M. S. Kim, H. Min, J. G. Kim, N. Koo, J. S. Park, G. I. Bak, Effects of various amendments on heavy metal stabilization in acid and alkali soils, *Korean J. Environ. Agric.*, 33(1), 1-8(2014).
 62. S. H. Yoo, H. N. Hyun, Behavior of cadmium, zinc, and copper in soils-I. Effect of organic matter treatment on adsorption of cadmium, zinc, and copper in soils-, *J. Appl. Biol. Chem.*, 28(2), 68-75(1985).
 63. D. H. Moon, D. Dermatas, N. Menounou, Arsenic immobilization by calcium - arsenic precipitates in lime treated soils, *Sci. Total Environ.*, 330(1-3), 171-185(2004).
 64. J. E. Lim, D. H. Moon, D. Kim, O. K. Kwon, J. E. Yang, Y. S. Ok, Evaluation of the feasibility of oyster-shell and eggshell wastes for stabilization of arsenic-contaminated soil, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 31(12), 1095-1104(2009).
 65. D. H. Moon, D. Y. Oh, S. J. Lee, H. H. Park, Stabilization of As contaminated soils using a combination of hydrated lime, portland cement, FeCl₃·6H₂O and NaOH, *Korean J. Environ. Agric.*, 29(1), 47-535(2010b).
 66. D. H. Moon, K. H. Cheong, J. Khim, M. Wazne, S. Hyun, J. H. Park, Y. Y. Chang, Y. S. Ok, Stabilization of Pb²⁺ and Cu²⁺ contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones, *Chemosphere*, 91(9), 1349-1354(2013).
 67. J. Rose, I. Moulin, J. Hazemann, A. Masion, P. M. Bertsch, J. Y. Bottero, F. Mosnier, C. Haehnel, X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates: 1. Case of lead, *Langmuir*, 16(25), 9900-9906(2000).
 68. I. Moulin, W. E. E. Stone, J. Y. Bottero, F. Mosnier, C. Haehnel, Lead and zinc retention during hydration of tri-calcium silicate: A study by sorption isotherms and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Langmuir*, 15(8), 2829-2835(1999).
 69. Farmhannong, Understanding farming materials, <https://www.farmhannong.com/kor/farm/makeout/fertilizer/contentsid/190/index.do>

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Se Hyun Park

Department of Environmental Engineering, Chosun University, Undergraduate student, ORCID[®] 0009-0007-6913-8672: Investigation,

Data analysis, Data curation, Visualization, Writing - original draft.

Ye Sol Kim

Department of Environmental Engineering, Chosun University,
Undergraduate student, ORCID[®] 0009-0009-0503-0632: Investigation,
Data analysis, Data curation.

Sang Hyeop Park

Department of Environmental Engineering, Chosun University, Ph.
D. course student, ORCID[®] 0009-0000-4747-675X: Investigation,
Data curation, Writing - review and editing.

Deok Hyun Moon

Department of Environmental Engineering, Chosun University,
Professor, ORCID[®] 0000-0003-1625-9642: Professor, Supervision,
Funding acquisition, Conceptualization, Methodology, Data analysis,
Writing - review and editing.