

土壤中 砒素의 行動과 水稻의 砒素吸收에 依한 被害 生理, 生態에 關한 研究

I. 土壤中 砒素의 形態와 玄米中 砒素含量과의 關係

李 敏 孝** · 林 秀 吉* · 金 福 榮**

(1986년 3월 20일 접수)

Behaviors of Arsenic in Paddy Soils and Effects of Absorbed Arsenic on Physiological and Ecological Characteristics of Rice Plant

1. Distribution of Arsenic Fractions in Paddy Soils and their Relations to Arsenic Content in Brown Rice

Min Hyo Lee**, Soo Kil H. Lim* and Bok Young Kim**

Abstract

This study was carried out to investigate the distribution of arsenic (As) fractions in paddy soils in relation to some soil characteristics and to find out the relationship between As fractions in soil and As content in brown rice. Soils and rice samples were collected from paddy field adjacent to arsenic mining and refinery sites. Sequential extraction procedures were used to fractionate As in soils into the designated forms of water soluble-As, Al-As, Fe-As, Ca-As, and residual-As.

The results obtained were as follows:

1. The percent distribution of As fractions in soil showed a wide difference depending on some soil properties. The relative abundance of the extractable inorganic As fractions was in the order of Fe-As > Al-As > Ca-As > Water soluble-As regardless of mining and refinery sites. Residual-As fraction was more abundant in mining site than in refinery site.

2. With increasing soil pH, the percent distribution of Fe-As and Al-As fractions were decreased, but that of Ca-As and Residual-As fractions increased. The percent distribution of Al-As fraction in soil was negatively correlated with soil CEC, but others showed positive relationships.

3. Active Al and Fe content, and exchangeable Ca content in soil were positively correlated with the percent distribution of Al-As, Fe-As, and Ca-As fractions in soil respectively, and higher correlation between them was shown in mining site than in refinery site.

4. Soil As fractions, except for water soluble-As, showed significant correlation with among each others and also with 1N HCl extraction method using as the common soil As extractant

*高麗大學校 農科大學(College of Agriculture, Korea Univ., Seoul, Korea.)

**農業技術研究所(Institute of Agricultural Sciences, Suweon, Korea.)

in Korea.

5. Arsenic content in brown rice had highly significant correlation with Al-As fraction in soil and it also showed significant correlation with Fe-As and Ca-As fractions, Total-As, and 1N-HCl extractable As.

緒 論

砒素는 地殼中에 天然의으로 存在하는 元素들중 含量面에서 20번째로 많은 元素⁽¹⁾로써 鑛物, 岩石, 堆積物 및 土壤等에 널리 分布⁽²⁾하고 있다.

砒素는 作物의 生育을 阻害시킬뿐 아니라^(3,4) 人畜에 有害한 元素^(5,6)로써 일찍부터 알려져 왔다.

一般的으로 農耕地에서의 砒素汚染은 美國等地에서는 砒素系 農藥의 長期連用이 가장 큰 原因으로 報告^(7,8)되어 있으나 우리나라나 日本에서는 硫砒鐵, 銅金 및 鉛과 같은 鑛石의 採鑛 및 그 製鍊過程에서 排出되는 鑛微砂, 廢水 및 粉塵等에 의하여 주로 農耕地가 汚染되고 있다.

土壤中 砒素는 磷酸과 같은 樣狀으로 Clay Colloid에 吸着 또는 有機物에 結合되거나 土壤 matrix內에서 Al, Fe, Ca 및 Mg等과 結合하여 比較的 水溶性인 化合物을 形成하거나⁽²⁾ Fe, Al 등의 2,3酸化物 또는 水酸化物과의 침전물을 形成하여 難用化된다.⁽⁹⁾

또한 土壤中 砒素의 溶解性和 植物의 吸收는 pH, Eh, CEC, 有機物, 磷酸 및 鐵含量等 土壤條件에 따라 매우 相異하므로^(6,10,11,12) 土壤中 砒素의 形態變化和 植物吸收와의 關係에 對해서 檢討해볼 必要가 있다고 생각된다.

따라서 本 研究는 農耕地에서 砒素 主汚染源인 硫砒鐵 鑛山과 製鍊所 隣近地域에 對해 土壤中 砒素를 形態別로 分別分析하고 이들 形態와 土壤의 特性 및 現在 砒素 浸出液으로 通用되고 있는 1N-HCl溶液에 의 해 可溶化된 砒素와의 關係 및 玄米中 砒素含量과의 關係等을 比較 檢討하여 얻어진 몇가지 結果를 報告한다.

材料 및 方法

1. 試料採取 및 造製

砒素鑛山 및 製鍊所 隣近畚中 砒素 汚染이 甚할것으로 예상되는 鑛山隣近 34個所와 製鍊所隣近 14個所等 48個所를 選定하여 收穫期인 9月 20일부터 10月 5日 사이에 土壤과 正租를 同時에 採取하였다. 土壤試料는 表土(0~15cm) 3~5點을 採取 混合하여 風乾後

2.0mm체를 通過한 土壤을 一般分析 使用하였고 砒素分析을 위해서는 이를 다시 微細하게 粉碎하여 使用하였으며 玄米試料는 15~20株의 籼을 採取하여 風乾後 玄米도정기(Satake-35A)로 道정한후 이를 分析에 使用하였다.

2. 土壤의 化學性 分析

pH는 土壤 5g을 증류수와 1:5比率로 混合하여 硝子電極法으로 測定하였으며 有機物 含量은 Tyurin法으로 陽이온置換容量은 1N-Ammonieum acetate法(pH 7.0)에 依한 置換法으로 置換性 陽이온은 1N-Ammonium acetate(pH 7.0)으로 浸出하여 原子吸光分析器로 測定하였다. 또한 活性鐵含量은 Schwertman法으로, 活性알루미늄含量은 Yuan方法으로 추출하여 Aluminon法으로 比色定量하였다.

3. 土壤中 砒素分析

土壤中 砒素의 形態別 分析은 Johnston等⁽¹³⁾ 및 Akins等⁽¹⁴⁾이 使用한 方法을 土壤 對 浸出液의 比(1:20)를 달리하여 使用하였으며, 土壤中 砒素의 分別分析過程은 그림 1과 같다. 風乾土壤 2.5g을 100ml 遠心分離管에 秤取하여 그림 1의 順序에 따라 浸出液으로 浸出した後 遠心分離하여 그 上澄液을 砒素測定에 使用하였다. 0.5N NH₄F 浸出液으로 浸出した Al態 As含量은 ICP法⁽¹⁵⁾으로 測定하였고 此外 浸出液에서 浸出된 各 形態別 砒素含量은 AgDDC法⁽¹⁶⁾으로 測定하였다.

各 段階別 浸出時에는 20°±1°C에서 振盪하였고 浸出溶液은 2000rpm으로 10分間 遠心分離하여 그 上澄液을 No. 5 濾過紙로 濾過하여 砒素를 分析하였다. 한 단계가 끝나면 다음 段階의 浸出을 위하여 2段階 부터는 포화된 NaCl溶液으로 洗滌하고 上澄液은 버렸다.

4. 1N HCl 可溶性 및 全 砒素含量分析

日本農水産技術會議事務局方法⁽¹⁶⁾에 準하여 1N HCl 可溶性 砒素는 土壤 10g에 1N HCl溶液을 1:5비율로 하여 침출하고 全砒素含量은 濕式分解(질산, 황산, 과염소산使用)시킨후 여액중 砒素濃度を AgDDC法으로 測定하였다.

5. 玄米中 砒素含量 分析

玄米를 105°C에서 乾燥後 粉碎하여 60mesh체에 通

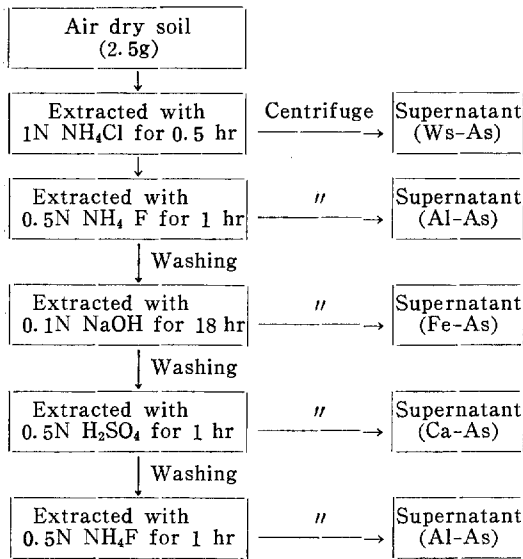


Fig. 1. Schematic diagram of As fraction in soil

過된 50gr을 乾式灰化法⁽¹⁷⁾으로 分解시킨 다음 여액중의 砒素含量을 AgDDC 法으로 測定하였다.

結果 및 考察

1. 土壤의 化學的 特性과 土壤中 砒素의 形態別 分布

地域別 供試土壤의 化學的 特性을 보면 表 1과 같이 鑛山地域의 土壤 pH는 5.4~8.2 範圍이고, 有機物과 C.E.C.는 平均 1.44%와 8.35me/100g로 우리나라 畜土壤平均値보다 낮은 편이었고 活性鐵含量은 平均 3.11%로써 높았고 活性알루미늄含量과 置換性 陽이온은 유사한 편이었다.

製鍊所地域의 pH는 5.4~7.0範圍이고 有機物, 活性鐵 및 置換性 K含量은 2.69%, 3.17% 및 0.57me/100g으로 우리나라 畜土壤平均値⁽¹⁸⁾ 보다 높은 편이었

고 外 成分은 유사하였다.

두 地域 間에 供試土壤의 化學的 特性中 砒素의 土壤中 行動에 큰 影響을 미칠것으로 보이는 有機物含量 및 C.E.C의 차이는 鑛山地域은 山間과 下川에 隣接하고 있어 土性이 粗粒質이고 따라서 有機物含量도 낮은 것으로 생각되며 反面 製鍊所地域은 平地에 位置하고 土壤이 비교적 肥沃하기 때문에 생각된다.

또한 이들 地域의 土壤中 活性鐵含量은 鑛山地域이 3.11%, 製鍊所地域이 3.17%로 一般 畜土壤中 含量보다 훨씬 높다. 이는 鑛山地域은 硫砒鐵을 採鍊하는 過程에서 鐵도 함께 廢水, 鑛微砂等에 依해 汚染되었기 때문에 생각되며 製鍊所地域은 硫砒鐵을 製鍊하는 過程에서 汚染되기 보다는 이 地域이 山積土를 多量 客土하였기 때문에 판단된다.

두 地域間 供試土壤의 全砒素含量과 形態別 砒素의 分布比率을 表 2에서 보면 全砒素含量은 鑛山地域이 6.9~701.3ppm의 範圍로 平均은 141.3ppm이었고, 製鍊所地域은 4.01~21.7ppm 範圍로 平均은 11.2ppm으로 鑛山地域이 製鍊所地域보다 砒素汚染度가 훨씬 높았다.

또한 全砒素含量에 對한 形態別 As의 分布比率을 보면 鑛山地域은 Fe態As가 37.6%로 가장 많았고 Al態As와 殘餘態As는 28~29%, Ca態As는 9.8%이었고 水溶性As는 0.01%로 매우 낮았으며, 製鍊所地域은 Fe態As가 47.3%로 가장 많고 Al態As가 38.8%, Ca態As와 殘餘態As가 5.5~7.5% 範圍였고 水溶態As는 없었다.

또한 두地域 모두 形態別 As分布比의 最高値와 最低値間에는 큰 차이를 보이고 있으며 이는 土壤特性에 따라 砒素의 形態變化가 매우 甚한 것으로 사료된다.

小山等⁽¹⁹⁾은 砒素鑛山 隣近 畜土壤의 無機態As 分布比는 Fe態As>Al態As>Ca態As의 順이었다고 하였고, Woolson等⁽²⁰⁾은 砒素系 農藥의 連用으로 汚染된 土壤中 砒素의 形態別 分布는 Fe態As가 가장 많았고 Al態

Table 1. Soil chemical characteristics of the soils used

		pH (1:5 H ₂ O)	OM (%)	CEC (me/ 100g)	Act. Fe (%)	Act. Al (ppm)	Ex. Cation(me/100g)			
							Ca	Mg	K	Na
Mining site	Maximum	8.2	2.04	14.7	3.63	80.9	5.90	3.47	0.56	0.15
	Minimum	5.4	0.80	5.6	2.01	4.50	1.47	0.29	0.09	0.06
	Average		1.44	8.35	3.11	35.46	3.46	0.77	0.26	0.10
Refining site	Maximum	7.0	3.30	11.3	3.95	57.0	4.91	0.84	0.98	0.39
	Minimum	5.4	1.88	8.4	2.57	22.0	2.76	0.44	0.17	0.07
	Average		2.69	9.76	3.17	48.43	3.49	0.58	0.57	0.12

No. of samples: Mining site-34, Refining site-14

Table 2. Percentage of soil As fraction to total arsenic

		Total	As fraction				
		As(ppm)	W.S-As	Al-As	Fe-As	Ca-As	Residue-As*
Mining site	range	6.9~701.3	0~0.39	12.0~47.9	5.6~59.9	0.8~18.5	5.0~59.5
	average	141.32	0.01	28.44	31.79	9.84	29.98
Refining site	range	4.01~21.73	0	17.1~51.0	30.6~75.4	1.0~15.6	0~11.6
	average	11.18	0	38.06	47.3	54	5.5

* : Indicates Orgnanic-As+Insoluble-As

As와 Ca態As는 土壤의 活性알루미늄과 活性鐵 및 置換性 Ca含量에 따라 다르다고 하였으며 洪等⁽²⁷⁾은 우리나라 主要 土壤中 大部分 磷酸은 無機態로 存在하며 이들의 一般的 分布는 Fe態P>Al態P>Ca態P의 順이었다고 하였다. 本 試驗에서도 두 地域 모두 土壤中 無機態 砒素의 分布比는 小山等 및 洪等이 報告한 바와 같이 Fe態As>Al態As>Ca態As>水溶態As의 順이었다.

또한 두 地域 間 無機態 砒素의 分布化率을 보면 製鍊所地域에서 Fe態As 및 Al態As의 分布比가 높았는데 이는 殘餘態As分布比가 鑛山地域에 비해 크게 낮아 相對的으로 이들 分布比가 높아진 것으로 생각된다.

한편 殘餘態As의 分布比가 鑛山地域이 30%로써 製鍊所地域의 5.5%보다 훨씬 높은 것은 鑛山地域은 鑛物이 硫黃化合物⁽²²⁾로 용해도가 매우 낮은 安定된 化合物로 存在하고 있기 때문에 採鑛過程에서 排出되는 物質에서도 이와같은 化合物의 形態로 存在하여 農耕地에 汚染되기 때문에 殘餘態As가 높으며 製鍊所地域은 硫砒鐵을 加熱하여 砒素의 沸點을 利用 鐵과 砒素를 分離하기 때문에 이때 汚染된 砒素는 可溶狀態로 存在할 것이므로 製鍊所地域에서는 殘餘態As가 더 적은 것으로 생각된다.

2. 土壤의 化學的 特性과 砒素形態別 分布

土壤特性과 砒素形態別 分布比와의 關係는 表 3에 나

타 단마와 같이 pH와 이들 形態와의 關係는 두 地域 모두 pH가 높아짐에 따라 Al態As와 Fe態As는 減少하는 反面, Ca態As와 殘餘態As는 增加하는 傾向을 나타내었으며 특히 鑛山地域에서는 pH와 Al態As 間에는 높은 負의 相關을 나타내었다.

Akins等⁽¹⁴⁾은 pH를 달리한 土壤에 라벨링한 砒素를 處理하여 土壤中 無機態砒素를 分別定量한 結果 Al態As는 pH 6~8에서 보다 pH 4에서 더 增加하였다고 하였고 Ca態As 및 不可溶態As는 pH 4 보다 pH 6~8에서 더 增加하였다고 하였다. 吳等⁽²³⁾도 우리나라의 畚土壤中 磷酸形態別 分布는 酸性土壤에서는 Al態P와 Fe態P가 많았고 中性以上の 土壤에서는 Ca態P가 많았다고 報告한 事實과 本 試驗 結果는 一致한다. 이와같이 pH가 높아짐에 따라 Al態As와 Fe態As는 分布比가 減少하고 Ca態As가 增加하는 것은 Al과 Fe이온은 pH가 낮을수록 溶解도가 높고 Ca이온은 pH가 높을수록 이온濃도가 높아지기 때문으로 사료된다.

有機物含量과 砒素 形態別 分布比와의 關係를 보면 두 地域 모두 이들 間에 有意性있는 相關은 보이지 않았으며 鑛山地域은 Fe態As 및 殘餘態As와 正相關을 나타내었고 製鍊所地域은 Al態As 및 Fe態As와는 正相關을 Ca態As와는 負의 相關을 나타내었다. 특히 이들 間의 相關程度를 地域別로 보면 鑛山地域이 製鍊所地域보다 낮게 나타났는데 이는 鑛山地域에 있어서 供試土壤 間에 有機物含量 차이가 적은데 그 原因이 있

Table 3. Correlation coefficients for relationships between the average percentage of As fractions and soil properties

		Al-As	Fe-As	Ca-As	Residue-As
Mining site	pH	-0.362*	-0.253	0.082	0.189
	OM	-0.025	0.209	-0.001	0.109
	CEC	-0.411*	0.528**	0.211	0.189
Refining site	pH	-0.213	-0.264	0.402	0.227
	OM	0.263	0.289	-0.368	-0.073
	CEC	-0.165	0.184	0.211	0.064

는 것으로 사료된다.

CEC含量과 砒素 形態別 分布比와의 關係를 보면 두 地域 모두 Al態As와는 負의 相關을 外 形態와는 正의 相關을 나타내었다.

地域間에는 鑛山地域이 製鍊所地域보다 이들間的 相關이 더 높았고 特히 鑛山地域에서는 Al態As와는 높은 負의 相關을 Fe態As와는 높은 正의 相關을 나타내었다. 一般的으로 C.E.C가 높아짐에 따라 Fe態As 및 Al態As 모두 增加되어야 할 것으로 생각되나 Al態As는 오히려 減少한 것은 그림 2에서 이 地域 土壤의 全 As含量과 活性Fe含量 間에는 높은 正의 相關을 活性

Al含量과는 높은 負의 相關을 나타내기때문에 이러한 關係가 나타나는 것으로 생각되며 이와같이 CEC가 높아짐에 따라 Al態As가 減少하는 것은 이 地域 土壤의 特性이라 생각되나 이 점에 대해서는 앞으로 더 研究 檢討가 있어야 할 것으로 사료된다.

또한 Fe含量과 Al態As, Al含量과 Fe態As間에는 자기 높은 負의 相關을 나타내고 있으며 特히 鑛山地域에서 이들간의 關係는 더 뚜렷히 나타나고 있다. 이와 같은 이유는 그림에서 土壤中 全As含量에 대해 Fe含量과 Al함량 間에는 서로 相反된 關係에 의해 설명될 수 있을 것으로 생각된다.

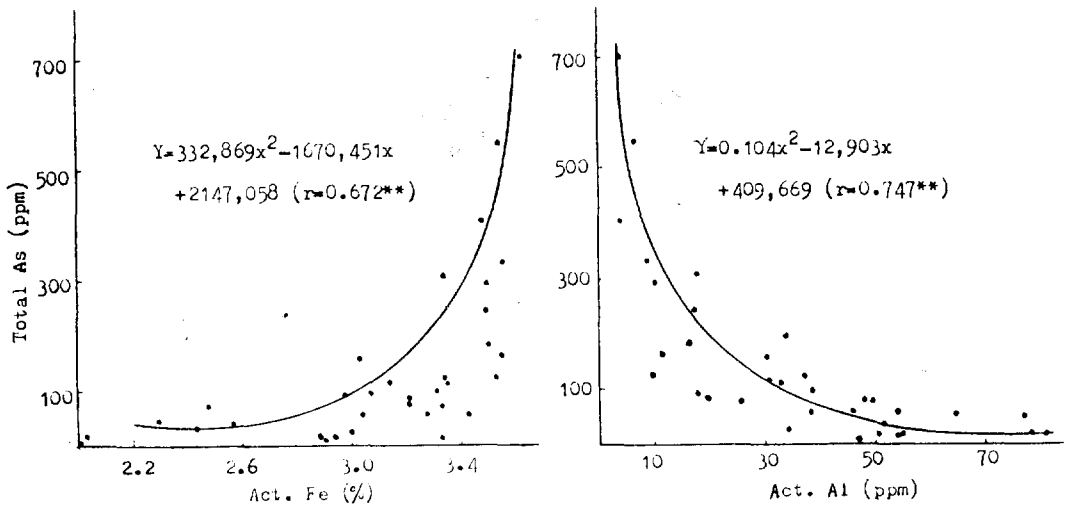


Fig. 2. Relationships between total As and act. Fe, and Act. Al in paddy soils nearing the mining site.

以上에서 보면 土壤中 活性 Fe, Al 및 置換性 Ca含量은 Fe態As, Al態As 및 Ca態As와 두 地域 모두 正의 相關을 보였으며 特히 鑛山地域에서는 Fe含量과 Fe態As, Al含量과 Al態As 間에는 높은 有意性 있는 正의 相關을 나타내었다. 이는 Woolson等⁽²⁰⁾이 砒素 汚染土壤에서 Al態As와 Ca態As 分布程度는 土壤中 活性Al 및 置換性Ca含量이 많을때 높았다는 報告와 유사하다.

또한 Ca含量은 鑛山地域에서 Al態As와 높은 負의 相關을 나타내었고 外 形態와는 有意性이 없었으며 製鍊所地域에서도 Ca含量과 이들 形態間에는 有意性 있는 相關은 없었다.

外 Mg, K, Na 成分中 Mg와 K 成分만이 鑛山地域의 Al態As와 높은 負의 相關을 나타내었고 外 形態와는 두 地域 모두 이들간 有意性 있는 相關은 없었다.

土壤中, 活性Fe, Al 및 置換性 K, Ca, Mg, Na와 土壤中 砒素의 形態別 分布比와의 關係를 表 4에서 보면 土壤中 Fe含量은 두 地域 모두 Al態As와는 높은 負의

相關을 Fe態As 및 Ca態As와는 높은 正의 相關을 나타내었다. Al含量은 鑛山地域에서는 Al態As와는 높은 正의 相關을 Fe態As 및 Ca態As와는 높은 負의 相關을 나타내었으며 製鍊所地域에서도 이와 유사한 傾向이나 有意性은 없었다.

3. 土壤中 砒素의 形態와 1N-HCl可溶性 砒素含量과의 關係

土壤中 砒素의 形態間 및 1N-HCl浸出液과 이들 形態와의 關係는 表 5에서와 같이 모두 높은 正의 相關을 나타내었으며 이중 Al態As가 他形態 및 1N-HCl과 가장 높은 相關을 보인 反面 殘餘態As는 이들과의 相關이 제일 낮았다. 이와같이 Al態As가 이들과의 相關이 가장 높다는 것은 Al態As 浸出液인 0.5N NH₄F가 地域에 關係없이 Fe態As 浸出液인 0.1N NaOH와 함께 砒素를 많이 浸出し킬뿐 아니라 土壤特性에 따른 影響을 덜 받기때문으로 생각되며 反面 殘餘態砒素가 이들과의 相關이 가장 낮은 것은 鑛山 및 製鍊所의 砒素

Table 4. Correlation coefficients for relationships between the average percentage of As fractions, and active and exchangeable cations

		Al-As	Fe-As		Residue-As
Mining site	Fe (act.)	-0.753**	0.514**	0.467**	-0.123
	Al (act.)	0.696**	-0.353*	0.415*	-0.004
	Ca (exch.)	-0.746**	0.303	0.315	0.112
	Mg (exch.)	-0.466**	0.059	-0.040	0.267
	K (exch.)	-0.362*	-0.032	0.313	0.148
	Na (exch.)	-0.141	0.033	-0.111	0.106
Refining site	Fe (act.)	-0.682**	0.377	0.691**	-0.430
	Al (act.)	0.348	-0.014	-0.139	-0.328
	Ca (exch.)	0.079	0.290	0.335	0.202
	Mg (exch.)	-0.381	-0.335	0.392	0.166
	K (exch.)	0.092	-0.321	0.156	0.478
	Na (exch.)	0.305	-0.096	-0.212	-0.193

*, ** Significant at 5% and 1% probability levels, respectively

Table 5. Regression equations and correlation coefficients between As fractions and 1N HCl extractable As

Variable		Regression	Coef. (r)
Dependant (Y)	Independant (X)		
Al-As	1N HCl extr.-As	$Y=1.6698x-0.7640$	0.919**
Fe-As	Al-As	$Y=2.0496x-11.6002$	0.948**
	1N HCl extr.-As	$Y=3.6578x-16.7836$	0.931**
Ca-As	Al-As	$Y=0.5460x-1.3562$	0.908**
	Fe-As	$Y=0.2416x+2.7080$	0.869**
	1N HCl extr.-As	$Y=0.9532x-2.413$	0.872**
Residue-As	Al-As	$Y=0.4526x+12.5061$	0.519**
	Fe-As	$Y=0.2350x+18.0820$	0.443**
	Ca-As	$Y=1.0436x+14.5774$	0.547**
	1N HCl extr.-As	$Y=1.1018x+10.4167$	0.529**

**Significant at 1% probability level

排出源에 따라 砒素含量이 크게 차이를 나타내며 토양 특성에 따른 影響을 가장 甚하게 받기 때문에 생각 된다.

또한 1N HCl 浸出液과 이들 形態間에 高度의 回歸關係가 있어 現在 可溶性 砒素浸出液으로 使用하고 있는 1N HCl 浸出液의 效用性이 좋은 것으로 사료된다.

4. 土壤中 砒素의 形態別 含量, 1N HCl 및 全砒素 含量과 玄米中 砒素含量과의 關係

土壤中 砒素의 形態別 含量, 1N HCl 및 全砒素含量

과 玄米中 砒素含量과의 關係는 表 6와 같이 鑛山地域에서는 玄米中 砒素含量과 無機態 砒素인 Al態 As, Fe態As 및 Ca態As와는 有意性있는 正의 相關을 나타내었고 1N HCl 可溶性As 및 全砒素와는 比較的 높은 正의 相關을 보이거나 有意性은 없었다. 反面 製鍊所地域에서는 玄米中 砒素含量과 이들과의 關係는 鑛山地域과 같은 傾向이나 相關이 매우 낮았다. 이와같이 製鍊所地域이 鑛山地域에 비해 殘餘態As分布가 크게 낮은데도 鑛山地域보다 이들形態, 1N HCl 및 全As含量과 玄米中 砒素含量 間에 相關이 낮은것은 地域間的 砒素

Table 6. Correlation coefficients for relationships between As contents in soils extracted by fractions, 1N HCl and Total, and that in brown rice

	Mining sites	Refining sites	All of area
Al-As	0.458**	0.232	0.488**
Fe-As	0.440**	0.193	0.467**
Ca-As	0.367*	0.012	0.403**
Residue-As	-0.098	0.126	0.003
1N HCl-As	0.338	0.189	0.381**
Total As	0.361	0.166	0.400**

*, **Significant at 5% and 1% probability levels, respectively

汚染 程度에 크게 起因된 것으로 판단되며 이는 砒素 汚染度가 낮은 土壤에서는 砒素가 粘土粒子에 強하게 吸着되어 있기 때문에⁽¹³⁾ 植物體의 吸收가 容易하지 못한 때 기인된 것이 아닌가 생각된다.

한편 이들 地域을 區分하지 않고 全體의으로 볼 때 이들 土壤中 砒素形態와 1N HCl 可溶性 및 全As含量과 玄米中 砒素含量과의 關係를 보면 殘餘態As를 除外하고는 玄米中 砒素含量과 모두 높은 相關을 나타내었으며 이 중 Al態As와 Fe態As가 가장 높은 相關을 나타내었다.

Misra等⁽⁹⁾은 土壤에 吸着한 砒素의 2/3程度는 Al과 Fe의 2,3酸化物과 複合體를 形成하여 固定態로 되어 있다고 하였고, Patrick等⁽²⁴⁾은 湛水狀態의 環元된 土壤에서 磷酸의 有效度 增加는 鐵과 알루미늄의 加水分解作用 때문이라 하였으며 Khalid等⁽²⁵⁾은 土壤中 磷酸濃度는 活性이 큰 無定型 水酸化鐵의 교질表面에서의 吸着과 放出에 依하여 支配된다고 하였다.

한편 磷酸은 砒素와 物理 化學的으로 매우 類似하여 土壤中 行動도 거의 비슷하므로⁽²⁰⁾ 土壤中 磷酸이 砒素와 置換될 경우 土壤中 可溶性 砒素濃度는 固定態로 되어있는 Al과 Fe 砒素化合物의 加水分解作用이나 無定型 水酸化鐵 表面의 吸着 放出作用에 依해 支配 받기 때문에 Al 및 Fe態As가 玄米中 砒素含量과 높은 相關을 나타내는 것으로 사료된다. 反面 殘餘態As와 玄米中 砒素含量과 有意性있는 相關이 나타나지 않은것은 이 形態의 砒素는 植物에 거의 吸收 利用되기 어려운 형태이기 때문으로 생각된다.

以上的 結果로 보아 現在 土壤의 可溶性 砒素 浸出液으로 使用하고 있는 1N HCl浸出液도 玄米中 砒素含量과 相關이 높아 使用 可能하나 Al態As와 Fe態As가 1N HCl浸出液보다 玄米中 砒素含量과 相關이 더 높을 뿐 아니라 土壤中 砒素의 行動과 植物體 砒素吸收와의

關係를 볼 때 Al態As나 Fe態As를 浸出 分析하는 것이 타당할 것으로 사료된다.

要 約

砒素鑛山 및 製鍊所 隣近畚에서 收穫期에 土壤과 正租를 同時에 採取하여 土壤中 砒素를 水溶態As, Al態As, Fe態As, Ca態As, 殘餘態As로 分別分析하고 이들 形態別 As와 土壤特性 및 1N HCl可溶性 As含量과의 關係와 砒素形態別 含量 및 1N HCl可溶性含量과 玄米中 As含量과의 關係를 調査한 結果는 다음과 같다.

1. 形態別 As分布比는 土壤特性에 따라 次異가 甚하였으며, 無機態 As의 分布는 鑛山 및 製鍊所 두지역 모두 Fe態As>Al態As>Ca態As>水溶性As의 順이었고 殘餘態As(有機態As+不溶態As)는 鑛山地域이 製鍊所地域 보다 월등히 높았다.
2. pH가 높은 土壤일수록 두地域 모두 Al態As 및 Fe態As는 減少하나 Ca態As 및 殘餘態As는 增加하는 傾向이며, 有機物 含量과 이들 地域의 形態別 As分布와의 關係는 뚜렷한 傾向이 없었고 C.E.C가 높은 土壤일수록 Al態As는 減少하나 그外 形態의 As는 增加하는 傾向임.
3. 土壤中 活性 알루미늄 및 鐵含量과 置換性 칼슘含量은 土壤中 Al-As, Fe-As 및 Ca-As分布比와 各各 正의 相關을 나타내었으며 이들간의 相關은 鑛山地域이 製鍊所地域보다 높았다.
4. 水溶性 砒素를 除外한 土壤中 砒素形間에는 서로 높은 正의 相關이 있었고 砒素形態와 1N-HCl 浸出法間에도 같은 傾向이었다.
5. 玄米中 砒素含量은 Al態As含量과 가장 높은 相關을 나타내었으며 Fe態As 및 Ca態As와 Total As 및 1N HCl 可溶性 As含量과도 有意性 있는 正의 相關을 나타내었다.

參 考 文 獻

1. Ronald. D. Hood and William P. Harrison. (1982) : Effects of prenatal arsenite exposure in the Hamster. Bull. Environm. Contom. Toxicol. 29, 671.
2. Ganje, T.J. and D.W. Rains. (1982) : Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Second edition p. 385.
3. Machlis, L. (1941) : Accumulation of arsenic in the shoots of Sudan grass and Bush bean. Plant

- physiology. **16**, 521.
4. Morris, H.E., and Swingle, D.B. (1927) : Injury to growing crops caused by the application of arsenical compounds to soil. *Jour. Agr. Res.* **34**, 59.
 5. 環境保全(1984) : 環境廳, p. 354.
 6. Y. David La Touche and Michael C. Mix. (1982) : Seasonal variations of arsenic and other trace elements in Bay Mussels(*Mytilus edulis*). *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **29**, 665.
 7. Daniel, W.H. (1960) : Arsenic toxicity-current progress. *Proc. North Central Weed Control Conf.* **17**, 25.
 8. Reitz, H.J. (1949) : Citrus nutrition Studies. Fla. Univ. Agr. Exp. Sta. Annu. Rep. p. 280.
 9. Misra, S.G., and Tiwari, R.C. (1963) : Studies on arsenite-arsenate system adsorption of arsenate. *Soil Sci. Plant Nut. (Tokyo)*, **9**, 216.
 10. 涉谷政父(編)(1979) : 土壤汚染の機構と解析-環境科學特論. 産業圖書, p. 38.
 11. Greaves., J.E. (1934) : The arsenic contents of soils. *Soil Sci.*, **38**, 355.
 12. 平井敬藏, 菅野一郎(1938) : 土壤中の微存化學成分(その 2). Arsenic 分布および含量について, *日土肥誌*, **12**, 282.
 13. Steven E. Johnston and Walter M. Barnard(1979) : Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting Arsenic from four Western New York soils. *Soil Sci. Soc. AM. J.*, **43**, 304.
 14. Michael B. Akins and Russell J. Lewis. (1976) : Chemical distribution and gaseous evolution of arsenic-74 added to soils as DSMA-74AS. *Soil Sci. Soc. AM. J.*, **40**, 655.
 15. 조대행, 정갑수, 손성완, 박근식, 박종명(1984) : 가금사료중의 유해물질 잔류량조사, 가축위생연구보고서, p. 7.
 16. 農林水産技術會議事務局(1972) : 土壤および作物體の分析法(Ⅰ) *日土肥誌*, **43**(7), 264.
 17. 農林水産技術會議事務局(1972) : 土壤および作物體の分析法(Ⅱ) *日土肥誌*, **43**(9), 349.
 18. 朴俊奎, 李景洙, 李相奎(1985) : 農地資源과 地力提高, 農業科學심포지움, p. 27.
 19. 小山雄生, 栗野博夫, 涉谷政父(1976) : 土壤中のAsと水稻生育との關係に關する研究 *日土肥誌*, **47**(3), 85.
 20. Woolson, E.A., J.H. Axley, and P.C. Kearney. (1971) : The chemistry and phytotoxicity of Arsenic in Soils: I. Contaminated field soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 938.
 21. 洪政國, 洪鍾雲(1977) : 우리나라 主要土壤中 磷酸의 特性에 關한 研究, *韓土肥誌*, **10**(1), 13.
 22. 박병철, 이동남, 장기현(1970) : 한국철광자원조사 연구보고, **4**, 1.
 23. 吳旺根, 辛相赫(1964) : 우리나라 畚土壤中의 磷酸形態에 關하여, *農振廳, 農試研報*, **7**(1), 25.
 24. Patrick, W.H. Jr., and C.N. Reddy. (1978) : Chemical changes in rice soils. *IRRI Los Banos Philippines.* p. 373.
 25. Khalid, R.A., W.H. Patrick, Jr., and R.P. Dalaune. (1977) : Phosphorus sorption characteristics of flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 305.