

경작지 및 산지토양의 층위별 중금속농도의 분포 특성

최이송 · 박재영 · 오종민*

경희대학교 환경응용화학부, 449-701 경기도 용인시 기흥읍 서천리 1

The Distribution Characteristics of Heavy Metals at Field and Upland Soils

I-Song Choi · Jea-Young Park · Jong-Min Oh*

Department of Environmental Science and Engineering, Kyunghee University,
Yongin, Kyunggi 449-701, Korea

Abstract : Heavy metal concentrations (Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Cd(II)) at field and upland soils were investigated with two extraction methods, 0.1mole L⁻¹ HCl extraction and HNO₃-HClO₄ digestion, in order to estimate soil pollution and to understand their distribution and accumulation characteristics. Through an application of 0.1mole L⁻¹ HCl extraction method, the surface horizons of field soils were found to have higher concentrations of heavy metals (except Pb(II)) than those of upland soil. It was also seen that Cu(II), Zn(II) and Cd(II) were enriched in surface horizon of field soils, whereas upland soils did not show much difference across depth. When the method of HNO₃-HClO₄ digestion was used, upland soils showed higher concentrations than those of other soils, and the distribution of heavy metals did not show much difference between horizons of all soils. From these results, it was recognized that, although total natural contents of heavy metals were the largest in upland soil, surface horizons of field soils became gradually polluted with heavy metals. Especially, Cd(II) is considered as a potential metallic pollutant in field soils because of its weak adsorption strength. Concentrations of heavy metals also seemed to be influenced by their adsorption characteristics. When we computed 0.1HCl_{ex}/HNCl_{dig} ratios to estimate the adsorption strengths of soil heavy metals, their adsorption strengths decreased on the order of Cu(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd(II). The distribution characteristics of heavy metals in field soil, especially Cd(II), are required more detail study because of its importance of land use and complicated mobilization characteristic.

Keywords : heavy metal, HCl extraction, HClO₄-HNO₃ digestion, field soil, upland soil, distribution characteristic

요 약 : 토양중 중금속의 층위별 농도분포 및 경작지토양 표면의 축적현상을 파악하고, 오염가능성을 평가하기 위하여, 경작지 및 산지토양의 중금속농도(Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II))를 층위별로 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법과 HNO₃-HClO₄ 분해추출법을 이용하여 조사하였다. 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법에서 경작지토양의 표층 중금속농도는 산지토양에 비하여 Pb(II)를 제외하고 높은 농도를 보였다. 층위별 농도분포는 경작지토양의 표층에서 Cu(II), Zn(II), Cd(II) 농도가 심층에 비하여 월등히 높은 반면, 산지토양에서는 층위별 농도분포의 차가 없었다. HNO₃-HClO₄ 분해추출법에서, 중금속농도는 산지토양이 경작지토양보다 높았으며, 층위별 분포에 있어서는 모든 토양에서 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같은 결과를 종합해 보면, 중금속의 자연함량은 산지토양이 높았음에도 불구하고, 인간활동에 의해 유입된 중금속이 경작지토양의 표층에서 축적된 것으로 판단된다. 또한 이들 표층에 분포한 중금속은 토양으로부터 용출되기 쉬운 형태로 존재하며, 특히 Cd(II)는 경작지토양에서 잠재적인 오염원인 것으로 판단된다. 층위에 따른 중금속의 농도는 그들의 흡착 특성에 영향을 받는 것으로 판단된다. 토양에 대한 중금속의 흡착 강도를 판단하기 위하여 0.1HCl_{ex}/HNCl_{dig}의 값을 도입해 보면, 그들의 흡착 강도는 Cu(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd(II)의 순으로 감소하였다. 경작지토양에서의 중금속 분포특성은 그들의 복잡한 이동특성 및 토지이용의 중요성 때문에 더욱 자세한 연구가 요구된다.

주요어 : 중금속, HCl 추출법, HNO₃-HClO₄ 분해추출법, 경작지토양, 산지토양, 분포특성

서론

최근, 중금속을 포함한 미량원소에 대한 관심이 다시 증가하고 있다. 일본에서는 최근 토양중의 미량원소에 대한 환경기준을 강화할 목적으로 새로운 규제 대상 원소로 붕소(B)와 불소(F)를 추가하였다. Asami (1984)는 일본에서의 카드뮴에 관한 환경기준이 현실적으로 인간에게 독성을 미칠 수 있는 기준보다 높게 책정되어 있으므로 이를 낮추어야 한다고 주장하고 있으며, 현재 검토 중에 있다. 한국에서 중금속을 포함한 미량원소에 대한 환경기준은 현재 일본의 기준을 많이 반영하고 있는 것이 현실이며, 따라서 중금속에 대한 환경기준을 우리나라 현실에 맞도록 설정해야 할 필요성이 있다. 이를 위해서는 우리나라 토양의 중금속농도분포를 정확하게 파악하기 위한 데이터의 축적 및 해석이 절실하게 요구되고 있다.

중금속에 의한 오염은 여러 가지 경로를 거쳐 생태계에 유입되고, 인간이나 동물의 건강을 위협하게 된다. 특히 인간의 생존에 있어서 필수적인 작물을 생산하는 경작지(특히 본 논문에서는 밭)에서는 여러 가지 원인(농약과 비료 살포, 대기 강하물 등)에 의하여 유입된 중금속이 축적되어 간다. 결국, 토양 용액중에 용출된 중금속은 작물에 흡수되기 때문에 중금속에 의한 경작지의 오염은 인류의 보건학적 측면에서도 매우 중요하다고 할 수 있다.

일반적으로 토양은 중금속을 흡착할 수 있는 능력이 뛰어나다. 중금속의 흡착능력은 Ca, Mg와 같은 염류이온에 비하여 훨씬 뛰어나며(岡崎正規, 1987), 한번 흡착된 중금속은 토양 용액중으로 여간해서는 용출되지 않기 때문에 토양중에 축적되어 간다. 토양계에서 중금속의 일반적인 체재 시간에 대하여, Bowen(1979)은 Cd(II)가 75~380년, Cu(II), Zn(II), Pb(II)가 각각 1000~3000년이라고 발표하였다. 또한 많은 학자들(Shuman, 1978; Miller *et al.*, 1986; Xian and Shokohifard, 1989)은 중금속에 의한 환경오염을 평가하기 위하여 중금속의 자연 함유농도에 대하여 많은 관심을 가져왔다. Bowden *et al.*(1977)은 자연 상태에서 표면 토양중의 중금속 함량에 대하여 Cu(II)가 2~250mg kg⁻¹의 범위에 중간치가 30mg kg⁻¹, Zn(II)이 1~900mg kg⁻¹의 범위에 90mg kg⁻¹, Pb(II)가 2~300mg kg⁻¹의 범위에 35mg kg⁻¹ 그리고 Cd(II)가 0.01~2mg kg⁻¹의 범위에 0.35mg kg⁻¹인 것으로 발표하였다.

0.1mole L⁻¹ HCl 추출법은 우리나라에서도 농경지나 공장지역에서의 허용 한계농도를 판단하는 중금속의 추출방법으로 이용되고 있다. 이러한 방법은 토양으로부터 용출 가능한 중금속농도를 측정할 수 있는 방법으로써 많이 이용된다(Mathur and Levesque, 1983). 또한 HNO₃-HClO₄ 분해추출방법은 토양 구성 성분으로 또는 점토의 내부에 존재하는 중금속까지는 분해하여 추출할 수 없다 할지라도, 토양중의 중금속농도를 전량 측정하는 방법으로써 많이 이용되고 있다(Levesque and Mathur, 1986).

본 연구에서는, 한국의 경작지토양의 중금속 축적 현상 및 분포 특성을 파악하기 위하여, 경작지토양 및 오염되지 않은 산지토양의 층위별 중금속농도(Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)) 분포를 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법과 HNO₃-HClO₄ 분해추출법을 이용하여 분석하였다. 또한, 본 연구에서 조사된 자료는 다각적인 해석을 통해 중금속의 용출 및 위해 가능성을 평가하였다. 이러한 일련의 조사자료는 차후 한국 경작지토양의 중금속오염에 대한 특성을 파악하고, 기준을 설정하는데 있어 기초적인 자료로서 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

재료 및 실험 방법

토양시료

본 실험에서는 서로 다른 물리·화학적 특성을 가지고 있는 3종류의 토양을 각 층위별로 채취하여 분석하였다. 먼저 경작지토양들은 전라북도 정읍군 정우면 초강리로부터 평지의 경작지(JUF: Jeongup field soil)와 산지의 경작지(JUU: Jeongup upland soil)에서 층위별(A, B, C층)로 채취되었다. 또한, 경작지토양과 비교하기 위한, 오염되지 않은 산지토양은 경기도 용인시 기흥읍 서천리에 위치한 경희대학교내의 산지(KHU: Kyunghee University upland soil)에서 채취되었다. 각 토양의 분류방법은 Soil Taxonomy(United States Department of Agriculture, 1994)에 따랐다. 이러한 분류방식에 의하여, JUF는 Udults, JUU는 Ochrept, KHU이 Udults로 분류되었다. 본 실험에 이용된 토양의 층위별 특징은 Table 1에 나타내었다. 각 층위의 대표지점(5지점)으로부터 채취된 토양은 자연상태에서 건조되었고(風乾), 2mm의 체에 의하여 거른 후, 충분히 균일하게 혼합하여 시료로써 이용되었다.

Table 1. Description of soils collected from fields and upland with horizon.

	horizon depth (cm)	soil colour	soil texture	soil type	root	compactness	remarks
JUF ¹	A	0-18 10YR4/4 brown	Loam	crumb	fine very few	medium	
	B	18-38 10YR5/6 yellowish brown	Sandy Loam	crumb	none	compact	ignious rock
	C	more than 38 5YR7/8 orange	Silt Loam	subangular blocky	none	very compact	
JUJ ²	A	0-39 7.5YR4/6 brown	Silt Loam	granular	none	medium	
	B	39-78 7.5YR5/8 bright brown	Loam	subangular blocky	none	medium	ignious rock
	C	more than 78 7.5YR7/8 yellow orange	Silty Clay	angular blocky	none	medium	
KHU ³	A	0-26 7.5YR5/6 bright brown	Sandy Loam	crumb	fine very few	compact	
	B	26-56 7.5YR5/8 bright brown	Sandy Loam	granular	medium few	compact	ignious rock
	C	more than 56 5YR5/8 bright reddish brown	Silt Loam	subangular blocky	medium few	very compact	

¹JUF: Jeongup field soil, ²JUU: Jeongup upland field soil, ³KHU: Kyunghee University upland soil

실험방법

토양의 물리·화학적 특성

토양의 pH는 1:2.5의 탈이온수에 의하여 추출한 후, 현탁액 상태에서 pH 측정기(M-7, Horiba)로 측정하였다. 전기전도도(EC)는 1:5의 탈이온수로 추출하여, 현탁액 상태에서 EC 측정기(CM-5S, TOA Electronics)에 의하여 측정하였다. 교환성 양이온(ExC)은 pH 7의 1mole L⁻¹의 CH₃COONH₄ 용액으로 포화시켜 추출되는 Ca, Mg, Na, K 이온의 농도를 각각 원자흡광광도기(AAS)(170-10, Hitachi)로 측정 후, 이들을 합산하여 구하였다. 또한 양이온 교환용량(CEC)은 Na로 포화시킨 토양을 pH 7의 1mole L⁻¹의 CH₃COONH₄ 용액으로 교환 추출시켜, 용출된 Na 이온을 AAS기로 측정하여 결정하였다. 총탄소(T-C) 및 총질소(T-N)는 NC 분석기(NC-80 Auto, Sumitomo Chemistry)로 측정하였다. 비표면적은 Flowsorb II 2300(Shimadzu)를 이용하여, N₂ 가스 흡착방법(BET)에 의하여 결정되었다.

중금속의 측정방법

토양으로부터 중금속의 추출은 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법과 HNO₃-HClO₄ 분해추출법을 이용하였다. 먼저 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법은 토양과 추출용액(0.1

mole L⁻¹ HCl)을 1:5로 혼합하여 현탁액으로 만든 후, 1시간 진탕하여 얻어진 추출용액을 시료로 분석하였다. HNO₃-HClO₄ 분해추출법은 일정량의 토양에 HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ 용액을 가하여, 현탁액 상태의 토양에 온도를 증가시키면서 분해하여 구한 추출용액을 분석하였다. 또한 Pb(II)와 Cd(II)는 앞서의 전처리 과정을 거친 후, 용액을 DDTC(Diethyl-Dithiocarbamate)-MIBK(Methyl Isobutyl Ketone) 용액으로 추출하여 시료로 사용하였다. 이들 시료의 중금속농도는 원자흡광광도기(AAS; Hitachi 170-10)와 초음파분무기(Ultrasonic nebrizer; U-5000AT, Cetac)를 장착한 유도결합플라즈마(ICP; Spectro)를 이용하여 측정하였다. 각 분석기기의 중금속 검출한계는 AAS기가 Cu(II), Zn(II), Cd(II)에 대하여 1µg/L⁻¹였으며 Pb(II)는 100µg/L⁻¹였다. ICP는 Cu(II), Cd(II)가 0.1µg/L⁻¹, Zn(II), Pb(II)가 1µg/L⁻¹였다. 또한 모든 시료는 반복하여 3회 측정하였고, 표준편차 5% 이내의 값만을 데이터로써 이용하였다.

결과 및 고찰

토양의 물리·화학적 특성

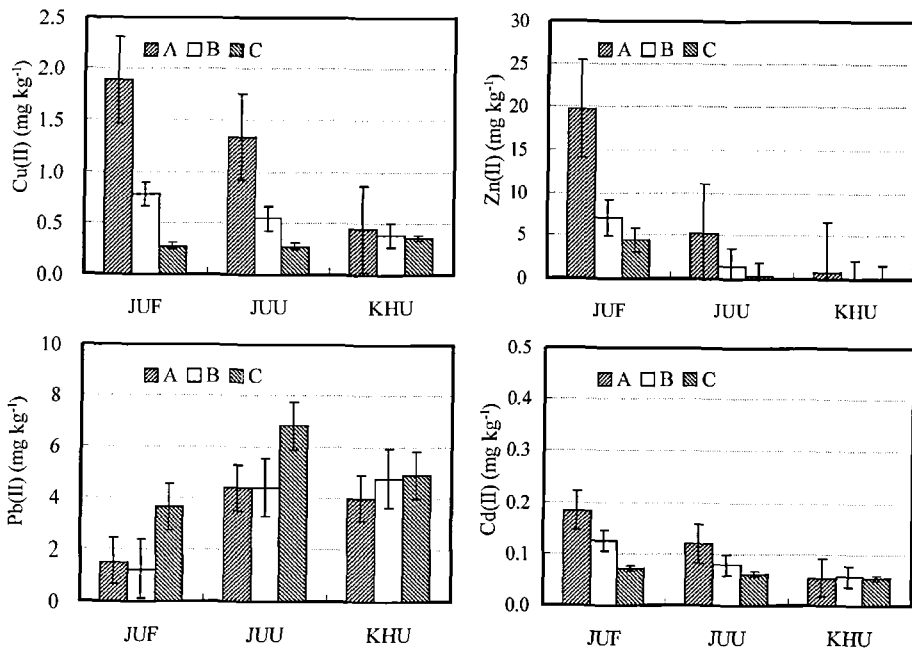
Table 2는 본 실험에 이용된 토양시료의 물리·화학적 특성을 보여주고 있다. 토양의 pH는 4.8~5.6의

Table 2. Physical and chemical properties of soils (n=2).

soils	pH	EC	ExC				CEC	T-C	T-N	specific surface area	
			Ca	Mg	Na	K					
JUF-A	5.6	0.050	2.90	0.950	0.036	0.810	12.8	13.8	1.40	10.8	
JUF-B	5.4	0.031	1.39	0.863	0.022	0.522	8.72	6.25	0.563	9.89	
JUF-C	5.4	0.039	2.30	1.65	0.054	0.453	8.53	1.31	0.181	15.5	
JUU-A	5.3	0.047	2.35	1.15	0.036	0.716	12.6	11.6	1.08	18.6	
JUU-B	4.9	0.052	0.882	0.802	0.025	0.391	9.53	9.14	0.738	21.8	
JUU-C	5.0	0.039	1.07	1.23	0.032	0.282	9.36	0.890	0.0397	19.3	
KHU-A	4.8	0.025	0.049	0.038	0.258	0.137	0.482	6.58	8.72	0.640	10.7
KHU-B	4.8	0.026	0.046	0.049	0.004	0.109	0.208	8.92	2.16	0.173	13.3
KHU-C	5.2	0.020	0.080	0.374	0.041	0.145	0.640	8.81	2.37	0.199	19.8

범위에, 그리고 EC는 0.020~0.052dS m⁻¹의 범위에 있었다. 각 토양의 ExC는 Ca가 다른 이온에 비하여 높았으며, Ca, Mg, Na, K에 대한 함량의 결과를 보면 JUF(2.80~4.70cmolc(+) kg⁻¹)와 JUU(2.10~4.25 cmolc(+) kg⁻¹) 토양이 KHU(0.208~0.640cmolc(+) kg⁻¹) 토양에 비하여 크게 높은 것으로 관측되었다. CEC도 역시 경작지토양인 JUF와 JUU 토양이 KHU 토양보다 높게 나타났다. 특히 경작지토양에서는 표층인 JUF-A와 JUU-A가 각각 12.8, 12.6cmolc(+) kg⁻¹으로 B나 C층보다 높은 반면, KHU 토양에서는

A층이 6.58cmolc(+) kg⁻¹로 가장 낮고, B와 C층은 각각 8.92, 8.81cmolc(+) kg⁻¹으로 비슷한 값을 보였다. 또한 토양중의 유기물 함유량을 평가할 수 있는 T-C와 T-N에서는 T-C가 0.890~13.8g kg⁻¹의 범위에 있었으며, T-N은 0.0397~1.40g kg⁻¹의 범위로 조사되었다. T-C와 T-N의 결과로부터, JUF와 JUU의 표층인 A층에서 유기물 양은 현저하게 높았으며, B층도 약간 높은 값을 보였다. 각 토양의 C층에서는 오히려 KHU 토양이 높게 측정되었다. 따라서, JUF와 JUU는 경작지로 이용됨에 따라 인위적으로 유입되는 유

Fig. 1. Concentrations of heavy metals in field and upland soils extracted by 0.1 mole L⁻¹ HCl solution.

기물이 A층에 축적되며, B층도 그에 따른 영향을 어느 정도 받고 있는 것으로 사료된다. 각 토양의 비표면적은 JUU 토양이 비교적 높으며, 이는 Table 1에 나타난 토양의 구성에 따른 영향인 것으로 판단된다.

0.1mole L⁻¹ HCl 추출법에 의한 중금속농도

0.1mole L⁻¹ HCl 용액으로 추출된 Cu(II)의 층위별 농도분포는 Fig. 1에 나타내었다. 전체 토양중 Cu(II)의 농도범위는 0.273~1.89mg kg⁻¹이었다. 토양들 중에서 JUF의 표층인 A층이 가장 높았으며, JUF 및 JUU의 C층이 가장 낮은 것으로 조사되었다. 특히 경작지로 이용되고 있는 JUF와 JUU는 산지의 KHU 토양보다 Cu(II)의 농도가 크게 높았다. 이러한 차이는 표층인 A층에서 두드러지게 나타났다. Zhang *et al.*(1997)은 Cu(II)의 토양에 대한 흡착능력이 매우 뛰어나다고 보고한 바 있다. 일반적으로 경작지에 살포되는 비료나 농약에는 미량의 중금속이 포함되어 있는 것으로 알려져 있다(Atanassova, 1999). 또한 Williams과 David(1976)와 Mortvedt(1987)는 Cu(II)나 Zn(II)과 같은 중금속이 비료중에 소량 함유되어 있음을 발표하였다. 본 실험에 사용된 토양중, JUF와 JUU의 A층은 경작지로 이용되고 있어, 비경작지인 KHU의 A층에 비하여 유기물이 많이 포함되어 있음을 알 수 있다(Table 2). 따라서 경작지토양의 중금속 농도가 산지토양에 비하여 표층에서 크게 높은 것은 이러한 인간활동에 의하여 유입된 Cu(II)가 토양 표면에 흡착되고, 일단 흡착된 Cu(II)는 그들의 강한 흡착력 때문에 표면에 고정되기 때문인 것으로 판단된다. 많은 학자들은 Cu(II)가 유기물에 의하여 쉽게 흡착된다는 사실을 보고하고 있다(Sanders, 1982; Sims, 1986; Bibak, 1994; Zhang *et al.*, 1997). 일반 산지 토양인 KHU 토양에서의 층위별 Cu(II) 농도가 비교적 일정한 것은 외부로부터의 유입이 거의 없기 때문으로 판단된다.

Zn(II)은 0.358~19.7mg kg⁻¹의 범위에 있었으며, JUF-A가 가장 높은 농도를 보였다. 특히 Zn(II)은 A층과 B, C층과의 농도차가 가장 현저한 것으로 나타났다. 이러한 경향은 KHU 토양에서도 마찬가지였다. 또한 경작지토양인 JUF와 JUU 토양의 농도가 산지 토양인 KHU 토양보다는 크게 높은 것으로 나타났다. Zn(II)은 Cu(II)와 마찬가지로 토양에 대한 흡착능력이 뛰어난 것으로 알려져 있으며, 여러 가지 경로를 통하여 유입된 Zn(II)은 대부분 토양의 표면에 집적

Table 3. The concentrations of heavy metals in Korea.

soil	Cu(II) mg kg ⁻¹	Pb(II) mg kg ⁻¹	Cd(II) mg kg ⁻¹
upland field	2.104	4.614	0.098
farm land	4.461	4.412	0.122
field	4.785	5.689	0.115
average concentration of the whole country, 2001	5.300	6.503	0.147
natural concentration	3.995	5.375	0.135

자연보전국 토양보전과 (2002)

된다는 것을 보여준다.

Pb(II)의 농도 범위는 1.23~6.80mg kg⁻¹이었고, Pb(II)의 층위별 농도분포는 다른 중금속과 확연히 다른 경향을 보였다. Figure 1에서 알 수 있는 것처럼 Pb(II)의 층위별 농도분포는 표면에서보다는 C층에서 높았으며, 경작지인 JUF 토양이 가장 낮다는 점이 특징적이다. JUU과 KHU 토양은 비슷한 값을 보였다.

Cd(II)의 농도 범위는 0.0527~0.184mg kg⁻¹으로 나타나, Cu(II)와 마찬가지로 JUF와 JUU 토양이 KHU 토양보다는 그 함유량이 높은 것으로 나타났으며, 그 차이는 표층에서 두드러졌다. 특히, 인간활동에 의한 영향이 미미할 것으로 판단되는 KHU 토양의 경우, 층위별 농도분포는 A층(0.0544mg kg⁻¹)보다 B층(0.0566mg kg⁻¹)의 농도가 약간 높게 나타났다. 그렇지만 대체로 전 층에 걸쳐서 큰 차이를 보이지는 않았다.

Table 3은 자연보전국 토양보전과의 2001년 토양측정망 운영결과를 나타내고 있다. 측정은 표층에서 이루어졌으며, 측정방법은 0.1mole HCl 추출방법이다. 경작지 토양의 표층인 JUF-A와 JUU-A는 Cu(II)와 Pb(II)에 있어서 토양측정망 운영결과와 값보다 크게 낮은 것으로 나타났다. 반면에 Cd(II)에 있어서는 JUF-A가 토양측정망 운영결과와 0.115mg kg⁻¹보다 높은 0.184mg kg⁻¹였으며, JUU-A는 0.120mg kg⁻¹으로 비슷한 값을 보였다. 또한 KHU-A를 토양측정망 운영결과와 임야토양 값과 비교한다면 Cu(II)와 Cd(II)는 크게 낮았으나 Pb(II)는 비슷한 값을 보였다. Cu(II), Pb(II), Cd(II)의 전국 평균농도는 각각 5.300mg kg⁻¹, 6.503mg kg⁻¹, 0.147mg kg⁻¹이었으며, 자연함량은 각각 3.995mg kg⁻¹, 5.375mg kg⁻¹, 0.135mg kg⁻¹이었다. 따라서 본 조사에 이용된 토양은 Table 2와 비교하여 현재 크게 오염된 것으로 보이지 않으며, 다만 JUF-A의 Cd(II) 농도만이 우리나라

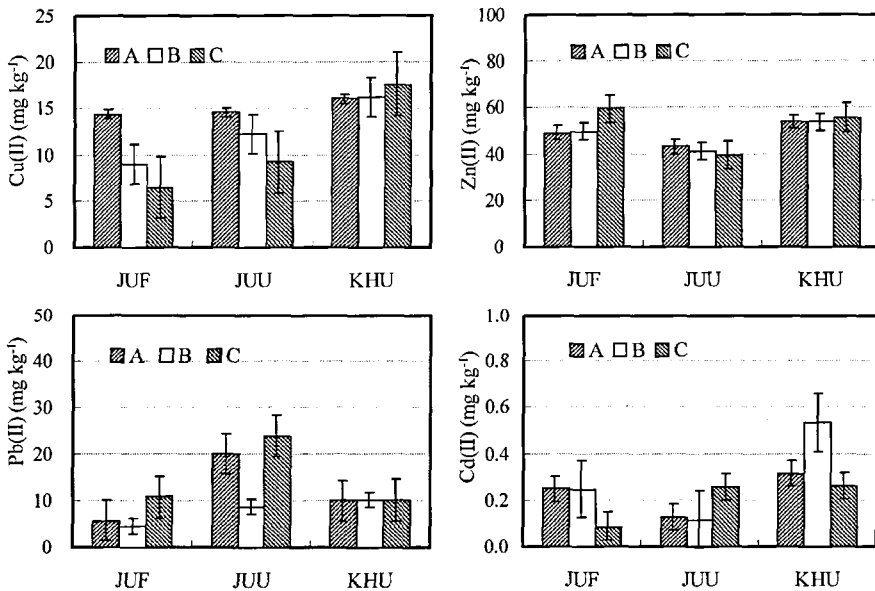


Fig. 2. Concentrations of heavy metals in field and upland soils digested by $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ solution.

라에서 같은 토지이용에 따른 농도 및 자연함량보다 높게 나타났다.

$\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 분해추출법에 의한 중금속농도

토양중의 중금속을 전량 측정하기 위해 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 분해추출법을 이용하여 분석한 중금속농도는 Fig. 2에 나타내었다. Cu(II)의 농도 범위는 6.45~17.6 mg kg^{-1} 이었으며, 최고 농도는 KHU-C의 17.6 mg kg^{-1} 으로 나타났다. 이는 Bowden *et al.*(1979)의 자연중 Cu(II) 농도 범위(2~250 mg kg^{-1})내에 있었으며, 중간치(30 mg kg^{-1})와 비교하여도 낮은 것으로 조사되었다. 지점별 농도는 0.1 mole L^{-1} 의 HCl 용액의 추출법에 의한 결과와는 달리, 산지토양인 KHU이 경작지토양보다 더 높은 것으로 나타났다. 이는 자연 토양중에 분포하는 Cu(II)의 농도는 KHU 토양이 높았으나, 경작지로 이용되는 과정에서 인위적으로 첨가된 Cu(II)가 JUJ과 JUF 토양에서 표층에 집적되었기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 추정은 층위별 농도분포에서 더욱 명확히 볼 수 있다. 즉 JUF와 JUJ 토양은 표층에서 높은 반면, KHU 토양은 층위별 농도분포에서는 큰 차이를 보이지 않는다.

Zn(II)의 농도는 39.4~59.4 mg kg^{-1} 의 범위에 있었다. 이는 Bowden *et al.*(1979)의 자연중 Zn(II) 농도 범위(1~900 mg kg^{-1})내에 있는 것으로 나타났으며, 중

간치(90 mg kg^{-1}) 보다도 낮은 것으로 조사되었다. 전량으로서의 Zn(II) 농도분포는 층위별로는 큰 차이를 보이지 않았으며, JUF, JUJ 토양보다 KHU 토양이 약간 높은 농도인 것을 제외하고는 비교적 비슷한 값의 분포를 보였다.

Pb(II)는 4.54~23.8 mg kg^{-1} 의 농도 범위에 있었다. 이는 Bowden *et al.*(1979)의 자연중 Pb(II) 농도 범위(2~300 mg kg^{-1})내에 포함되며, 중간치인 35 mg kg^{-1} 의 농도보다도 낮은 것으로 조사되었다. 따라서 이들 토양은 지금까지의 결과로부터 중금속에 의한 오염의 우려는 없는 것으로 판단된다. 전 토양에 대한 층위별 농도분포에서는 심층인 C층에서 Pb(II) 농도가 가장 높았고, 다음의 높은 농도는 JUF와 JUJ의 A층인 반면, KHU는 B층이었다. 특히 JUJ-A의 Pb(II) 농도는 20.1 mg kg^{-1} 인 반면, B층은 8.70 mg kg^{-1} 인 것으로 나타나, 그 차가 11.4 mg kg^{-1} 인 것으로 나타났다.

Cd(II)의 농도범위는 0.0880~0.534 mg kg^{-1} 으로 Bowden *et al.*(1979)의 자연중 Cd(II)의 농도 범위(0.01~2 mg kg^{-1})내에 있는 것으로 나타났으며, 중간치(0.35 mg kg^{-1})와 비교하여 KHU-B층 이외에는 낮은 것으로 조사되었다. Cu(II)와 Cd(II)의 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 분해추출법에 의하여 추출된 중금속농도의 결과로부터 자연중 본래의 중금속농도는 KHU이 JUF와 JUJ 토양에 비하여 높았다는 것을 알 수 있다. 특히 C층

Table 4. Correlation coefficient of concentrations of Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Cd(II) with physical and chemical characteristics of soils (n=9).

methods	heavy metals	pH	EC	ExC	CEC	T-C	T-N	specific surface area
0.1 mole HCl extraction	Cu(II)	0.79**	0.46	0.93**	0.69*	0.33	0.44	0.12
	Zn(II)	0.46	0.14	0.28	0.05	0.03	0.18	-0.23
	Pb(II)	-0.54	-0.55	-0.52	-0.72**	-0.68*	-0.69*	-0.24
	Cd(II)	0.82**	0.83**	0.82**	0.78**	0.85**	0.91**	0.01
HNO ₃ -HClO ₄ extraction	Cu(II)	0.73**	0.40	0.88**	0.70*	0.34	0.43	0.15
	Zn(II)	0.14	-0.50	0.10	-0.05	-0.37	-0.33	0.01
	Pb(II)	0.37	0.13	0.53	0.11	-0.14	-0.05	-0.12
	Cd(II)	0.53	0.52	0.65*	0.85**	0.70*	0.68*	0.26

*probability of no correlation: 5%

**probability of no correlation: 1%

에서 높은 농도를 보이는 것은 KHU 토양에서의 중금속은 심층에서 유래하였거나, Cd(II)의 경우, 토양에서의 흡착능력이 Cu(II)에 비하여 크게 떨어지므로 토양용액에 의하여 용탈되어 하강하기 때문인 것으로 생각된다. Iimura(1981)에 의하면 토양중의 Cd(II)는 산화/환원 작용의 영향을 많이 받으며, 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법에 의하여 전량 농도의 최대 85%까지가 용출될 수 있음을 보고하였다.

토양의 물리·화학적 특성과 각 중금속농도와의 상관 관계

토양의 물리·화학적 특성과 각 중금속농도와의 상관 관계는 Table 4에 나타내었다. Table 4으로부터, Cu(II)의 농도는 pH, ExC 및 CEC의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 특히 ExC는 Cu(II)와의 상관계수 값이 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법과 HNO₃-HClO₄ 분해추출법에서 각각 1% 유의차 수준에서 0.93, 0.88 (n=9)로 가장 높은 상관 관계를 보였다. 그러나, 높은 상관 관계를 보일 것으로 예상되었던 유기물(T-C, T-N)에 대해서는 비교적 낮은 상관성을 보여주었다. 이는 토양중, Cu(II) 본래의 자연 함유량 농도에 의한 영향 때문인 것으로 판단된다. 즉, 경작지토양은 인위적 활동에 의하여 유기물이 유입되어 표층이 심층에 비하여 극단적으로 높은 반면, 각 토양이 가지고 있던 자연 함유량은 큰 차이를 보이지 않았기 때문에 이러한 결과가 나온 것으로 생각된다.

Zn(II)의 농도는 본 실험의 결과에 한하여 모든 토양의 물리·화학적 특성과 낮은 상관성을 보여주었다. Pb(II)와 토양의 물리·화학적 특성과의 상관 관계는 Table 4에서 볼 수 있는 것처럼 특이한 경향을 보인

다. 즉, 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법과 HNO₃-HClO₄ 분해추출법에 의한 Pb(II)의 농도는 토양의 물리·화학적 특성과의 상관 관계에서 거의 모든 항목에 대하여 음의 상관을 보였다. 이는 층위에 따른 농도분포가 다른 중금속과 다른 경향을 보이기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 Pb(II)의 토양중 흡착 작용 및 존재 형태에 대한 더욱 많은 연구가 요구된다. Cd(II)는 거의 모든 토양의 물리·화학적 특성에 의하여 영향을 받고 있으며, 특히 유기물 및 양이온 교환 용량과 두드러진 상관 관계가 눈에 띈다. 많은 학자들(Asami, 1984; Salim *et al.*, 1996; Krishnamurti *et al.*, 1997)은 토양중의 Cd(II)는 대부분 이온 교환 형태나 유기물에 흡착된 형태로 존재하고 있음을 보고하고 있다.

0.1mole L⁻¹ HCl 추출법과 HNO₃-HClO₄ 분해추출법에 의한 농도 비의 평가

Mathur와 Levesque(1983)는 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법을 carbonate 형태나 이온 교환 형태와 같이 토양중에 약하게 흡착되어 있는 중금속의 농도를 측정하는데 유용한 방법이라고 하였다. 이는 환경중에 존재하는 중금속이 쉽게 토양용액에 용출되고, 식물이나 미생물에 이용될 수 있음을 말한다. 또한 Levesque와 Mathur(1986)는 유기질 토양에서 식물에 의하여 이용가능한 중금속의 전량을 측정하는데 가장 좋은 방법은 HNO₃-HClO₄ 분해추출법이라고 평가하였다. 따라서 이들의 비를 비교하는 것은 토양중 중금속의 흡착능력 및 용출 가능성을 평가하는 하나의 방법이라 할 수 있다.

본 논문에서 계산된 0.1mole L⁻¹ HCl 추출법과

Table 5. Ratios of heavy metal concentrations extracted from soil samples by $0.1\text{HCl}_{\text{ext}}$ and HNCl_{dig} .

	JUF-A	JUF-B	JUF-C	average	JUU-A	JUU-B	JUU-C	average	KHU-A	KHU-B	KHU-C	average	total average
Cu(II)	0.131	0.087	0.042	0.087	0.092	0.044	0.030	0.055	0.028	0.024	0.020	0.024	0.058
Zn(II)	0.402	0.143	0.075	0.207	0.122	0.033	0.009	0.055	0.015	0.001	0.001	0.006	0.097
Pb(II)	0.268	0.271	0.339	0.293	0.219	0.509	0.286	0.338	0.403	0.473	0.487	0.454	0.353
Cd(II)	0.739	0.510	0.808	0.686	0.945	0.684	0.243	0.624	0.173	0.106	0.200	0.160	0.520

$\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 분해추출법에 의해 측정된 중금속의 농도 비($0.1\text{HCl}_{\text{ext}}/\text{HNCl}_{\text{dig}}$)를 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸 것과 같이 JUF와 JUU 토양의 Cu(II), Zn(II)에 대한 $0.1\text{HCl}_{\text{ext}}/\text{HNCl}_{\text{dig}}$ 의 평균값(JUF가 각각 0.087, 0.207, JUU이 각각 0.055, 0.055)이 KHU 토양(각각 0.024, 0.006)보다 월등히 높은 것으로 나타났다. 이는 경작지로 이용되는 JUF와 JUU 토양의 중금속이 KHU 토양보다 용출되기 용이한 형태로 토양중에 존재하고 있다는 사실을 보여준다. 이들 중금속들의 층위별 농도도, JUF-A와 JUU-A층에서의 농도가 B나 C층과 비교하여 월등히 높다. 즉 경작지토양에 여러 가지 경로를 통하여 유입된 Cu(II) 및 Zn(II) 농도는 토양 표면에 흡착되고, 이들의 흡착력은 오랜 기간 자연중에 보지된 중금속에 비하여 떨어진다는 것을 의미하며, 이는 aging effect로도 설명될 수 있다. 즉 aging effect는 토양중에 유입된 중금속이 시간의 경과에 따라서 흡착 형태가 약한 쪽에서 보다 강한 쪽으로 이동하여 가는 현상을 말하며, 일반적으로 이온 교환태의 중금속이 철이나 망간과 같은 산화물 형태로 변화되어가는 것으로 알려져 있다. 따라서 비교적 최근에 유입된 중금속일수록 토양으로부터 용출되기 쉽다는 것을 의미한다.

Pb(II)의 농도는 전체적으로 C층에서 높은 것으로 나타나, 인위적인 오염의 직접적 영향으로는 보이지 않고, 오염되지 않은 자연중의 중금속농도분포를 반영한 것으로 생각된다. Cd(II)는 경작지토양인 JUF 및 JUU과 산지토양인 KHU의 $0.1\text{HCl}_{\text{ext}}/\text{HNCl}_{\text{dig}}$ 에 의한 값의 차가 더욱 확연하다. 전층을 평균하여 비교한다면, JUF가 0.686, JUU이 0.624, KHU이 0.160으로 약 0.5 정도의 차이를 보이고 있다(Table 5). 즉 JUF와 JUU의 토양은 많은 시간이 경과한 후, 토양 중에서 그들의 유동성 때문에 Cd(II)에 의한 토양 오염이 우려된다. 각 토양의 층위별 Cd(II)의 $0.1\text{HCl}_{\text{ext}}/\text{HNCl}_{\text{dig}}$ 값의 차는 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이는 앞의 결과에서 고찰한 것처럼, Cd(II)는 흡착력이 약

하여 토양의 전 층에 걸쳐 매우 유동적이라는 사실을 반영한 것으로 판단된다.

각 중금속의 토양중 용출능력을 비교하기 위하여 전체 토양에 대한 $0.1\text{HCl}_{\text{ext}}/\text{HNCl}_{\text{dig}}$ 값의 전체평균을 Table 5에 나타내었다. Table 5의 결과로부터 각 중금속의 용출되기 쉬운 순서는 $\text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Cd(II)}$ 의 순인 것으로 나타났다. 이는 Cu(II)가 Zn(II)보다 더욱 강하게 토양에 흡착되어 있다는 Zhang *et al.*(1997)의 보고와 일치한다. 또한 Cd(II), Pb(II), Zn(II)의 용출특성에 대하여 $\text{Cd(II)} \gg \text{Pb(II)} \geq \text{Zn(II)}$ 의 순으로 용출되기 쉽다고 한 보고와도 잘 일치한다(Sterckeman *et al.*, 2000).

토양중 중금속의 위해성 평가

생태환경에 중금속이 과다 농도로 존재할 경우, 인간이나 식물에 독성 피해를 일으킬 수 있다. 따라서, 한국이나 일본에서는 최대 허용 한계농도를 규정하고 있다. 예를 들어, 농경지 토양에 대하여, 0.1mole L^{-1} HCl 추출법으로 측정된 Cu(II) 농도를 125mg kg^{-1} 로 설정하였고, Cd(II)는 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 분해추출법에 의한 현미중의 농도를 1mg kg^{-1} 으로 설정하고 있다. 본 실험에 이용된 토양을 이러한 기준에 단순히 적용해 본다면, 각 토양시료는 최대 허용 한계농도에는 크게 못 미치는 것으로 나타났다. 그러나 Asami(1984)는 Cd(II)에 대한 최대 허용 한계농도가 너무 높게 책정되었다고 지적하였고, CCFAC(Codex Committee on Food Additives and Contamination)에서는 Cd(II)의 바람직한 최대 허용 농도로 쌀에 대해서는 0.2mg kg^{-1} , 채소에 대해서는 0.1mg kg^{-1} 인 것으로 보고하고 있다. 이러한 기준을 본 실험에 이용된 토양에 적용한다면, 식물에 쉽게 용출될 수 있는 형태의 중금속을 측정하는 0.1mole L^{-1} HCl 추출법으로 분석된 JUF-A, JUF-B, JUU-A의 Cd(II) 농도는 각각 0.184, 0.126, 0.120mg kg^{-1} 이었다. 즉, 본 토양이 경작지인 관계로 주로 채소가 재배되고 있기 때문에, 채소에

의한 기준인 0.1mg kg^{-1} 을 적용하여야 할 것이다. 또한 Cd(II)는 산화상태에서 식물에 이용되기 쉽다는 점을 감안한다면 결코 안전할 수 없다는 것을 알 수 있다.

본 연구에 이용된 토양에서, Cu(II)와 유기물의 상관 관계는 높지 않은 것으로 나타났지만, Cu(II)의 토양으로부터 용출특성은 토양의 pH, CEC, 유기물에 의하여 크게 영향을 받는다. 따라서 토양중 Cu(II)에 대한 환경기준을 설정하는데 있어, 어떤 형태의 Cu(II)에 의한 결과인가 판단을 통해 결정하지 않으면 안 된다. Lexmond(1980)는 Cu(II)가 토양중 유기탄소의 각 1%에 대하여 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 분해추출법으로 측정된 Cu(II)의 농도가 무게 비로 약 20~30의 범위에 있을 때, 식물에 대한 독성을 나타낸다고 보고한 바 있다. 본 실험에서는 전 탄소량을 측정하였지만, 이를 여기에 도입한다면 각 토양의 계산 값은 10.4~103의 범위에 있었다. 특히 KHU-B(74.9), KHU-C(74.3) 그리고 JUU-C(103)가 다른 토양에 비하여 현저하게 높은 값을 보였다. 또한 JUF-C의 49.2로 위에서 언급한 독성의 범위에 있는 것으로 나타났다. 이는 KHU-B(16.2mg kg^{-1})와 KHU-C(17.6mg kg^{-1})의 Cu(II) 농도가 토양 탄소의 1%에 비하여 높기 때문이며, JUU-C는 현저하게 낮은 탄소량(0.890g kg^{-1}) 때문인 것으로 판단된다. 하지만 본 실험에 적용된 탄소는 유기 탄소가 아닌 전 탄소라는 점을 고려한다면, 농도 비의 값은 더욱더 커질 수 있으므로 Cu(II)의 환경오염에 의한 식물에의 독성문제를 무시할 수 없다.

결 론

0.1mole L^{-1} HCl 추출법에 의한 측정 결과, 두 곳의 경작지토양(JUF와 JUU) 표층에서 Cu(II), Zn(II), Cd(II)의 농도가 산지토양(KHU)의 표층에 비하여 크게 높았다. 또한 전량 측정 방법($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 분해추출법)을 적용할 경우, 각 토양 표층의 농도분포는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 본래의 토양중 중금속 함유량은 비경작지인 KHU 토양에서 높은 것으로 판단되며, 경작지토양에서는 인간 활동에 의하여 유입된 중금속이 토양의 표면에 조금씩 축적된 것으로 보여진다. 이러한 경향은 층위별 농도분포에서 더욱 명확하게 알 수 있다. 층위별 중금속의 농도분포는 두 분석 방법 모두에서 Zn(II)을 제외하면 경작지

토양의 A층이 B나 C층에 비하여 크게 높은 반면, 산지토양은 층위에 따른 농도분포 차가 거의 없었다.

중금속의 용출가능성 및 흡착강도를 $0.1\text{HCl}_{\text{ex}}/\text{HCl}_{\text{dig}}$ 값으로부터 평가해 보았다. 그 결과에 의하면, KHU를 제외한 JUF 및 JUU 토양이 B나 C층에 비하여 A층에서 높은 값을 보였다. 이는 앞의 결론 내용과도 잘 일치한다. 중금속 별로는 Cd(II)의 $0.1\text{HCl}_{\text{ex}}/\text{HCl}_{\text{dig}}$ 값이 가장 높았으며, 이는 토양중에서의 이동성이 가장 크다는 사실을 반영하고 있다. 토양중에서 이번에 조사된 중금속들은 $\text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Cd(II)}$ 의 순으로 용출되기 쉬운 것으로 나타났다.

본 연구는 경작지토양 및 산지토양에서의 층위별 중금속농도분포특성을 파악하고, 그로부터 경작지토양의 중금속오염 및 용출가능성을 평가하기 위하여 수행되었다. 본 연구의 결과, 경작지토양의 표면층에서 중금속 집적현상은 모든 중금속에서 두드러지게 나타났다. 특히 토양중 Cd(II)는 다른 중금속에 비하여 토양에 대한 흡착력이 매우 약하며, 쉽게 용출될 수 있는 것으로 판단된다. 따라서 경작지토양중 Cd(II)의 농도분포특성 및 용출특성을 보다 정확하게 파악할 필요가 있으며, 그들의 생태학적 독성에 대한 보다 많은 연구가 요구된다.

사 사

본 연구는 프론티어의 지속개발 가능한 하천수 개발 기술(과제번호: 2-5-1)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 자연보전국 토양보전과, 2002, 2001년 토양측정망 운영결과, p. 1-9
- 岡崎正規, 土壤中における重金属の挙動. 水質汚濁研究, 10(7), 407-412
- Asami, T., 1984, Pollution of soils by cadmium. In Changing metal cycles and human health. Ed. J. O. Nriagu, p. 95-111, Life science research report 28, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo
- Atanassova, I., 1999, Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. Water, Air, and soil pollution, 113, 115-125
- Bibak, A., 1994, Cobalt, copper, and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 25,

3229-3239

- Bowden, J.W., Posner, A.M., and Quirk, J.P., 1977, Ionic adsorption on variable charge mineral surface. Theoretical-charge development and titration curves. *Australian Journal of Soil Research*, 15, 121-136
- Bowen, H.J.M., 1979, *Environmental chemistry of the elements*, Academic Press, London
- Iimura, K., 1981, Heavy metals in soil. In *Heavy metal pollution in soils of Japan*. Ed. K. Kakuzo and Y. Ichiro, p. 17-35, Japan Science Societies Press, Tokyo
- Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Kozak, L.M., Rostad, H.P.W., and Van Rees, K.C.J., 1997, Distribution of cadmium in selected soil profiles of Saskatchewan, Canada: speciation and availability. *Canadian Journal of Soil Science*, 77, 613-619
- Levesque, M.P. and Mathur, S.P., 1986, Soil tests for copper, iron, manganese, and zinc in Histosols: 1. The influence of soil properties, iron, manganese, and zinc on the level and distribution of copper. *Soil Science*, 142, 153-163
- Lexmond, T.M., 1980, A contribution to the establishment of safe copper levels in soil. *Europe Economic Communitying Workshop, Problems encountered with copper*, 8-10 October, Bordeaux, France
- Mathur, S.P. and Levesque, M.P., 1983, The effect of using for mitigating Histosol subsidence; 2. The distribution of copper, manganese, zinc, and iron in an organic soil, mineral sublayers, and their mixture in the context of setting a threshold of phytotoxic soil copper. *Soil Science*, 135, 166-176
- Miller, W.P., Martens, D.C., and Zelazny, L.W., 1986, Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 598-601
- Mortvedt, J.J., 1987, Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. *Journal of Environmental Quality*, 16, 137-142
- Salim, I.A., Miller, C.J., and Howard, J.L., 1996, Sorption isotherm sequential extraction analysis of heavymetal retention in landfill liners. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 107-114
- Sanders, J.R., 1982, The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. *Journal of Soil Science*, 33, 679-689
- Sims, J.T., 1986, Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 367-373
- Shuman, L.M., 1978, Zinc, Manganese, and Copper in soil fractions. *Soil Science*, 140, 11-12
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., and Fourier, H., 2000, Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107, 377-389
- United States Department of Agriculture, 1994, *Keys to Soil Taxonomy*, 6th ed., pp. 306, United States Department of Agriculture, Washington
- Williams, C.H. and David, D.J., 1976, The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants. *Soil Science*, 121, 86-93
- Xian, X. and Shokohifard, G., 1989, Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 45, 125-273
- Zhang, M., Alva, A.K., Li, Y.C., and Calvert, D.V., 1997, Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. *Soil Science*, 162, 181-188

2002년 2월 20일 원고 접수

2002년 5월 23일 수정원고 접수

2002년 5월 25일 원고 채택