

폐광인근 논토양 비소의 형태별 함량과 생물학적 유효도

김원일* · 김종진 · 류지혁 · 김지영 · 이지호 · 백민경¹ · 김록영² · 임건재

국립농업과학원 유해화학과, ¹농자재평가과, ²토양비료관리과

Arsenic Fractionation and Bioavailability in Paddy Soils Near Closed Mines in Korea

Won-Il Kim*, Jong-Jin Kim, Ji-Hyock Yoo, Ji-Young Kim, Ji-Ho Lee, Min-Kyoung Paik¹,
Rog-Young Kim², and Geon-Jae Im

Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon 441-707, Korea

¹Agro-materials Safety Evaluation Division, National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon 441-707, Korea

²Soil & Fertilizer Management Division, National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon 441-707, Korea

To assess the bioavailability of As in soils and to provide a basic information for adequate management of As contaminated fields, paddy soils and rice grains near 5 closed mines were collected and analyzed for As using sequential extraction procedure. The As contents extracted with 1M HCl against total As content in soils were ranged from 5.4 to 41.9% ($r=0.90^{**}$). However, these two contents of As in soils were not positively correlated with As concentration in rice grains. Major As fractionation of paddy soils was residual form ranging 38.1 to 84.1% except NS mine. Also, specially adsorbed fraction and fraction associated with amorphous Fe and Al oxyhydroxides, which are partially bioavailable As fractionation to the rice plant, were positively correlated with As in rice grains while fraction associated with crystalline Fe and Al oxyhydroxides and residual form were not correlated.

Key words: Arsenic, Fractionation, Paddy soil, Rice

서 언

최근 농경지, 용수 등 농업환경에서의 오염물질의 증가는 농산물 안전성과 관련하여 사회적 관심이 되고 있으며, 각국은 이들에 대한 오염물질의 허용기준을 강화하고 있는 추세이다. 이중 중금속에 대하여 우리나라도 토양환경보전법 (MOE, 1996)에서 농경지의 중금속 함량에 대한 토양오염 기준을 설정하였고, 식품의약품안전청은 고시를 통해 쌀의 카드뮴 및 납 함량의 허용기준을 0.2 mg kg^{-1} 으로 설정하였다 (KFDA, 2000). 최근 농경지 및 농산물의 중금속 기준의 대상범위 및 대상원소에 대한 강화를 지속적으로 추진하고 있다 (MOE, 2010; KFDA, 2006). 또한, 국제식품규격 (Codex Alimentarius) 오염물질분과위원회 (Codex Committee of Contaminants on Food; CCCF)에서는 쌀의 비소함량에 대한 국제적인 논의를 2011년 회의에서 시작할 예정

이다 (FAO/WHO, 2010).

비소는 묵시적 독 (silent toxin)으로 고대 (古代) 시대부터 알려져 왔고, 1917년 아르헨티나에서 지형적인 영향에 의해 음용수에 오염이 된다고 처음 알려졌지만, 국제적·공공적 관심을 가지고 본격적으로 연구가 시작된 것은 불과 20여 년 전이다 (Jean et al., 2010). 농업환경에서 비소는 금속광산, 제련소, 비소함유 농자재, CCA (Copper Chromium Arsenate)처리 목재, 화석연료소각 및 관개용수 등 다양한 오염원으로부터 농경지 토양에 유입되고, 토양 중 비소가 식물로 흡수되어 체내에 축적되면, 식물의 줄기와 뿌리의 생장억제, 잎의 황백화 및 위조 등 여러 가지 생리대사 장애를 일으킨다. (Adriano, 1986; Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

우리나라에서는 주곡 작물인 벼에 대한 비소의 작물 흡수와 피해에 대한 연구가 주로 수행되었는데, Lee et al. (1986)은 토양 중 비소가 Al, Ca, Mg 등과 결합하여 화합물을 형성하며, 이들 결합 형태별 함량과 수도생육과의 관계를 검토하여 정의 상관을 확인하였다. 또한 Lee and Lim (1987)은 토양 중 비소와 수도생육과의 관계를 물 관리, 생태학적 측면에서 검토하였다. 또한, Moon

접수 : 2010. 11. 24 수리 : 2010. 12. 17

*연락처 : Phone: +82312900527

E-mail: wikim721@korea.kr

et al. (2010)은 소석회 등 개량제 처리에 따른 토양 중 비소의 특이적 흡착과 잔류태의 증가로써 안정화 효율을 판정하였다. Seo et al. (2010)은 폐 아연광산 주변 토양의 비소 이동양상을 인 분획법 (P fractionation)을 이용하여 토양 비소의 분포 특성을 농토양과 밭토양으로 구분하여 조사하였다. 그러나 우리나라 농경지 비소 오염의 주요 원인인 휴·폐광산의 폐석, 광미사, 침출수 및 토양의 이화학 특성에 따라 농경지 토양의 비소오염 및 비소의 벼에 대한 흡수형태가 다양함으로 이에 대한 보다 면밀한 검토가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구는 우리나라 5개 광산인근 비소오염 농토양에서 토양과 벼를 채취하여 지역특성, 토양의 이화학 특성 및 비소 함량에 따른 토양의 형태별 함량과 쌀 (백미) 중의 비소 함량과의 관계를 구명하여 안전한 농산물을 생산하기 위한 기초 자료를 확보하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

본 연구는 2009년 비소로 오염된 5개 광산인근 논포장에서 수행하였다. 대상지역 선정은 환경부가 발간한 '2007~2008 폐금속 광산 토양오염실태 정밀조사' (MOE, 2007; MOE, 2008)를 참고하여 상대적으로 비소오염이 심한 지역으로 JA, NS, DH, CY 및 SD 광산인근 농토양을 선정하였다. 각 지역의 토양시료 채취는 지형 및 오염원으로부터의 거리 등을 고려하여 3~5개의 대표지점을 선정하여 표토 (0~15 cm)에서 벼 이앙 전에 채취하였고 토양 및 식물체 분석법 (NIAST, 2000)에 의해 시료를 조제하여 일반성분을 분석하였고, 토양중의 침출성 비소 함량은 기존의 토양오염공정시험법인 1M-HCl에 의한 침출법 (MOE, 2002)을 이용하였다. 토양 중 비소의 전 함량은 왕수 (HCl:HNO₃ = 3:1)로 분해한 후 여과하여 분석용 시료로 사용하였다 (US EPA, 1996).

농토양의 비소 형태별 함량분석을 위하여 표토의 토양 시료를 연속침출방법 (sequential extraction procedure)에 의거하여 비특이적 흡착 (non-specially adsorbed ;

FR1), 특이적 흡착 (specially adsorbed ; FR2), 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물 (associated with amorphous Fe and Al oxyhydroxides ; FR3), 결정형 철/알루미늄 수산화물 (associated with crystalline Fe and Al oxyhydroxides ; FR4), 잔류태 (residual ; FR5) 형태로 분획 후 정량하였다 (Wenzel, et al., 2001). 세부적인 형태별 함량분석 방법은 Table 1에 나타내었다. 침출용액 중 비소는 hydride generator가 부착된 ICP-OES (GBC-XMP, Australia)로 정량 분석하였다. 벼 재배 후 수확한 백미중의 비소 함량은 왕수로 분해한 후 여과하여 분석용 시료로 사용하여 ICP-MS (GBC Optimass-8000, Australia)로 정량 분석하였다.

결과 및 고찰

본 연구에 사용된 농토양의 화학성분은 Table 2와 같았다. 전체 조사지점의 토양산도는 5.4~6.0의 분포를 보였으며 평균 토양산도는 JA광산이 5.4로 가장 낮았으며 CY 및 NS 광산이 6.0으로 높았다. 시험 토양의 전기전도도 (EC), 유기물함량, 유효인산 함량 및 양이온의 함량은 5개 광산 간에 다소 차이를 보였다. 즉 유기물 함량은 DH광산에서, 유효인산 함량은 DH 및 SD광산에서 높은 경향을 보였으나 모든 성분은 기준에 조사된 휴·폐광 인근 농경지의 화학성 범위 내에 포함되었다 (Jung et al., 2005).

시험 농토양의 1M-HCl 침출성 비소 평균함량은 3.50 mg kg⁻¹으로 우리나라 농토양의 비소 평균함량인 0.59 ('99), 0.66 ('03) 및 0.87 ('07) mg kg⁻¹보다 훨씬 높은 수준을 보였고 (Kim et al., 2008), 농업환경변동조사사업에서 조사된 광산인근 농토양 비소 평균함량인 2.48 mg kg⁻¹보다도 높은 수준을 보여 비소오염 농토양으로 확인되었다 (RDA, 2009). 동일 농토양에서 비소 전함량의 평균과 범위는 각각 13.24 mg kg⁻¹과 4.85~34.02 mg kg⁻¹으로 조사되었다. 침출성 및 전함량 비소는 JA광산 인근에서 각각 6.87과 22.48 mg kg⁻¹으로 가장 높았고, CY광산 인근에서 각각 1.35과 6.62 mg kg⁻¹으로

Table 1. Chemical extraction scheme for As fractionation in soils.

Fractions	Extraction reagents	Shaking time
Non-specially adsorbed (FR1)	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	4 hr
Specially adsorbed (FR2)	0.05 M (NH ₄) ₂ HPO ₄	16 hr
Associated with amorphous Fe and Al oxyhydroxides (FR3)	0.2 M NH ₄ -Oxalate buffer (pH 3.25 in the dark)	4 hr
Associated with crystalline Fe and Al oxyhydroxides (FR4)	0.1 M Ascorbic acid (pH 3.25 at 96°C)	30 min
Residual (FR5)	digested with HCl + HNO ₃	-

Table 2. Chemical composition of paddy soils near 5 different closed mines.

Soils	pH	EC [†]	OM [‡]	Av. P ₂ O ₅ [§]	Ex. cation			
					Ca	Mg	K	Na
	1:5	dS m ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	----- cmol _c kg ⁻¹ -----			
CY	6.0	0.48	14.5	270.3	3.87	0.93	0.34	0.26
DH	5.9	0.32	42.0	325.2	4.48	0.84	0.09	0.23
JA	5.4	0.44	22.1	207.3	3.90	0.85	0.27	0.26
NS	6.0	0.29	15.0	175.7	2.34	0.50	0.47	0.19
SD	5.8	0.34	26.6	436.9	4.37	1.41	0.32	0.24

[†]Electrical conductivity, [‡]Organic matter, [§]Available-P₂O₅.

Table 3. Average and range of As content in soil and rice collected at the experimental paddy soils near 5 different closed mines.

Soils	Extractable As in soil [†]	Total As in soil [‡]	Ext./Total ratio in soil	As in rice	BAC [§]
	----- mg kg ⁻¹ -----	-----	%	mg kg ⁻¹	
CY	1.35 (0.26~2.91)	6.62 (4.85~8.53)	18.4 (5.39~34.18)	0.068 (0.025~0.089)	0.069 (0.025~0.097)
DH	1.90 (1.20~2.69)	14.40 (9.65~20.66)	13.2 (12.42~14.12)	0.064 (0.050~0.075)	0.035 (0.028~0.041)
JA	6.87 (3.13~10.06)	22.48 (13.12~34.02)	29.5 (23.89~39.06)	0.076 (0.021~0.180)	0.011 (0.004~0.018)
NS	5.92 (2.91~8.92)	17.70 (14.29~24.57)	32.6 (20.38~41.92)	0.104 (0.071~0.122)	0.021 (0.010~0.037)
SD	1.56 (0.35~2.65)	6.87 (5.61~7.60)	21.9 (6.32~35.23)	0.126 (0.091~0.169)	0.118 (0.061~0.270)
Ave.	3.50	13.24	23.55	0.091	0.055

[†]1M-HCl extractable As in soils, [‡]Total As in soil digested by US-EPA 3051A method, [§]BAC (Biological Adsorption Coefficient) = [M mg kg⁻¹ (rice)] / [M mg kg⁻¹ (soil extractable)].

가장 낮았다. 또한 농토양 중 왕수분해 비소 전함량에 대한 1M-HCl 침출성 비소의 함량범위는 5.4~41.9% (r=0.90^{**})로 조사되었고, NS광산이 평균 32.6%로 가장 높게 나타난 반면 DH광산이 평균 13.2%로 가장 낮게 나타났다 (Table 3). 그러나 본 연구에서는 토양 중 비소 함량 (침출성 및 전함량 비소)과 백미 중 비소함량과의 관련성을 확인할 수 없었다. 이는 백미의 비소 함량에 관여하는 인자로서 비록 토양 내 비소함량이 주 요인이지만 토양산도, 유기물 함량 및 인산함량 등 다른 토양의 이화학적 특성 및 작물 자체의 특성차이가 비소 흡수에 관여한 것으로 추정할 수 있다 (Kertulis-Tartar, 2005).

비소 오염된 동일 포장에서 수확된 백미 중 비소 평균함량은 0.091 mg kg⁻¹으로 Park et al. (2009)이 조사한 우리나라 비오염 토양에서 재배된 백미의 비소 평균함량인 0.037 mg kg⁻¹보다 높은 수준을 보였다. 총 20개 지점 중 2개 지점에서 중국 허용기준인 0.15 mg kg⁻¹을 초과하였으나 우리나라의 비소기준은 아직 설정

되지 않은 실정이다. 또한 Brooks (1983)에 의해 제안된 토양 중 무기원소의 식물체로의 흡수·이행되는 정도를 나타내는 생물학적 흡수계수 (BAC, Biological adsorption coefficient)를 광산별로 비교하였다 (Table 3). JA광산 인근 쌀에 대한 비소의 BAC는 0.011로 가장 낮았고 NS < DH < CY < SD광산 순으로 조사되었다. 평균 BAC는 0.055로서 기존의 결과인 0.041과 유사한 경향을 보였다 (Park et al., 2009).

시험토양 중 비소의 형태별 함량과 백미 중에 흡수 이행된 비소 함량과의 관계는 Table 4와 같다. 토양 중 비소의 특이적 흡착 (FR2)과 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물 (FR3)형태 함량은 백미 중 함량과 정의 상관을 보여 토양 중 이들 형태 함량이 증가함에 따라 백미 중 비소 함량이 증가함을 보였으나 결정형 철/알루미늄 수산화물 (FR4)과 잔류태 (FR5)와는 유의성이 없었다. 본 실험에서 검출한계 이하로 정량되지 않은 토양 중 비소의 비특이적 흡착 (FR1)형태에 대하여는 흡수 관련성을 확인

Table 4. Relationships between As fractions in the tested soils and As concentration in polished rice harvested on the same fields.

Soil fraction				
Non-specially adsorbed (FR1)	Specially adsorbed (FR2)	Associated with amorphous Fe and Al oxyhydroxides (FR3)	Associated with crystalline Fe and Al oxyhydroxides (FR4)	Residual (FR5)
0.0 ^{n.s.}	0.452 [*]	0.311 [*]	0.109 ^{n.s.}	-0.363 ^{n.s.}

*Significant at P = 5%, ^{n.s.}not significant

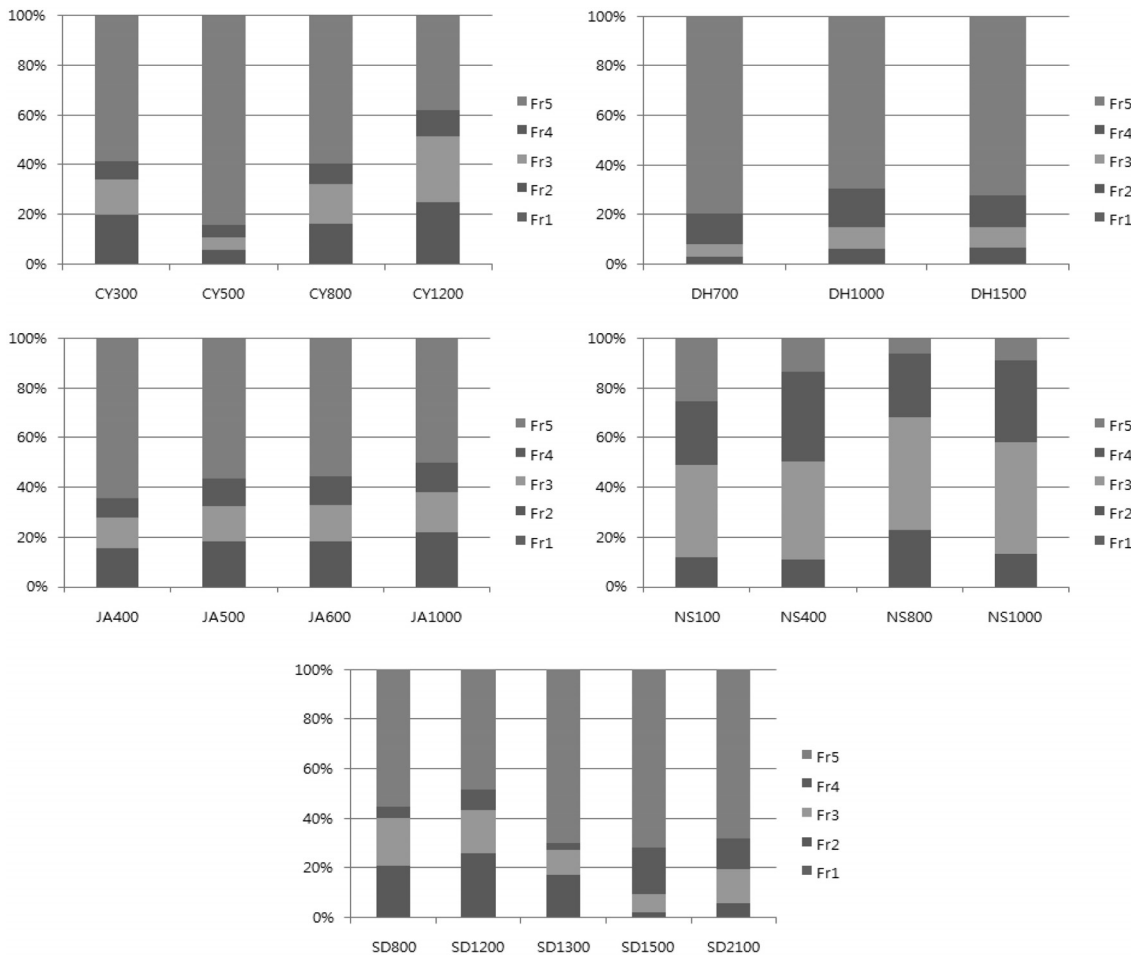


Fig. 1. Distribution of As fractions extracted by sequential extraction procedure in paddy soils near 5 closed mines. FR1 : non-specially adsorbed As; FR2 : specially adsorbed As; FR3 : associated with amorphous Fe and Al oxyhydroxides; FR4 : associated with crystalline Fe and Al oxyhydroxides; FR5 : residual As.

할 수 없었다. 이러한 결과는 토양 중 비소의 형태별 함량에서 식물에 흡수·이행하는 형태로는 비특이적 흡착 (FR1) 과 특이적 흡착 (FR2) 형태이고, 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물 (FR3) 형태는 앞의 두 형태보다 식물로의 이동성이 높지 않으나 토양의 외적 환경에 의해 일부 비특이적 흡착 (FR1) 과 특이적 흡착 (FR2) 형태로의 전환이 이루어져 흡수에 관련이 된다는 보고와 일치하는 경향을 보였다 (Kertulis-Tartar, 2005). 또한 비소오염 토양의 소석회와 시멘트 혼합처리를 통한 안정화연구에서 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물 (FR3) 형태가 현저히 줄어든 반면 안정적인 비소 존재형태인 잔류

태는 현저히 증가한 결론과도 관련이 있는 것으로 추정된다 (Moon et al., 2010).

시험토양의 비소에 대한 작물로의 유효도를 평가하기 위하여, 토양의 형태별 비소 함량을 조사하였다 (Fig. 1). 비소의 형태별 함량은 NS광산을 제외하고 대부분의 논토양에서 잔류태가 38.1~84.1%로 가장 많은 형태로 조사되었으나 NS광산의 경우 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물 형태가 37.5~45.2%로 가장 많은 형태로 조사되었다.

광산 오염원으로부터 거리에 따른 논토양의 비소 형태별 함량의 변화는 SD광산을 제외하고 모든 광산인근 논

토양에서 거리가 멀어짐에 따라 잔류태의 상대적 비율이 감소하고 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물 (FR3) 과 결정형 철/알루미늄 수산화물 (FR4) 함량비가 증가함을 보였다. 이는 광산인근 광미 중 카드뮴 등 중금속의 주된 형태는 잔류태로 중금속별 63~91%이며 광산의 영향을 받은 농토양에서는 이동성이 강한 작물 유효태의 함량이 광미에서의 유효태 함량보다 높아진다는 Jung et al. (2005)의 보고와 유사함으로써 거리에 따른 형태별 함량 변화를 추정할 수 있다.

결론

광산인근 비소오염 농토양의 비소에 대한 생물학적 유효도를 평가하여 적절한 오염농경지 관리를 위한 기초 자료를 마련하고자 5개 지역 광산인근 농토양의 토양중 비소의 형태별 함량을 조사하였다. 비소의 형태별 함량은 NS 광산을 제외하고 대부분의 농토양에서 잔류태가 38.1~84.1%로 가장 많은 형태로 조사되었으나 NS광산의 경우 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물형태가 37.5~45.2%으로 가장 많은 형태로 조사되었다. 농토양 중 왕수분해 비소 전 함량에 대한 1M-HCl 침출성 비소의 함량범위는 5.4~41.9% ($r=0.90^{**}$)로 조사되었고, NS광산이 32.6%로 가장 높게 나타난 반면 DH광산이 13.2%로 가장 낮게 나타났다. 따라서 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물형태가 기존의 유효도를 추정하기 위하여 조사된 1M-HCl 침출성 비소함량과 관련이 밀접한 것으로 추정된다. 또한, 침출성 비소함량 조사와 관련하여 이번 조사에서 총 20개 지점 중 4개 지점이 기존의 토양환경보전법에서 제시된 비소 우려기준 6 mg kg^{-1} 을 초과하였으나 2010년 개정된 기준을 적용하면 1개 지점이 우려기준 25 mg kg^{-1} 을 초과하여 토양 중 비소의 침출성 함량과 전 함량간의 조화가 필요한 것으로 사료되며 나아가 토양환경보전법에서 거론되는 8종의 중금속에 대한 세밀한 검토가 필요하다.

인용문헌

Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Spinger Verlag.
 Brooks, R.R. 1983. Biological methods of protecting for minerals. John Wiley & Sons, New York, USA, p321.
 FAO/WHO. 2010. Report of the fourth session of the Codex Committee on Contaminants in Foods.
 KFDA (Korean Food and Drug Administration). 2000. The criteria of Cd in polished rice.
 KFDA (Korean Food and Drug Administration). 2006.

The criteria of Cd and Pb in 10 major crops in Korea.
 Kim, W.I., M.S. Kim, K.A. Roh, S.G. Yun, B.J. Park, G.B. Jung, C.S. Kang, K.R. Cho, M.S. Ahn, S.C. Choi, H.J. Kim, Y.S. Kim, Y.K. Nam, M.T. Choi, Y.H. Moon, M.J. Uhm, H.K. Kim, H.W. Kim, Y.J. Seo, J.S. Kim, Y.J. Choi, Y.H. Lee, S.C. Lee, and J.J. Hwang. 2008. Long-term monitoring study of heavy metal contents in paddy soils. Korean J. Soil Sci. Fert., 41:190-198.
 Jean, J.S., J. Bundschuh, and B. Bhattacharya. 2010. Arsenic in geosphere and human diseases, AS 2010. CRC Press.
 Jung, G.B., J.S. Lee, W.I. Kim, J.H. Kim, J.D. Shin, and S.G. Yun. 2005. Fractionation and potential mobility of heavy metals in tailing and paddy soils near abandoned metalliferous mines, Korean J. Soil Sci. Fert., 38:259-268.
 Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1984. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc.
 Kertulis-Tartar, G.M. 2005. Arsenic hyperaccumulation by *pteris vittata* L. and its potential for phytoremediation of arsenic-contaminate soils. Ph. D thesis. University of Florida.
 Lee, M.H., S.K. Lim, and B.Y. Kim. 1986. Behaviors of arsenic in paddy soils and effects of absorbed arsenic on physiological and ecological characteristics of rice plant. Korean J. Environ. Agric., 5:35-42.
 Lee, M.H., and S.K. Lim. 1987. Behaviors of arsenic in paddy soils and effects of absorbed arsenic on physiological and ecological characteristics of rice plant. Korean J. Environ. Agric., 6:1-6.
 MOE (Minister of Environment). 1996. Soil Environment Conservation Act.
 MOE (Minister of Environment). 2002. Standard test method for soil pollution.
 MOE (Minister of Environment). 2007. Annual report on the detailed survey of soil contamination near closed metal mine.
 MOE (Minister of Environment). 2008. Annual report on the detailed survey of soil contamination near closed metal mine.
 MOE (Minister of Environment). 2010. Soil Environment Conservation Act (revised).
 Moon, D.H., D.Y. Oh, S.J. Lee, and J.H. Park. 2010. Stabilization of As contaminated soils using a combination of hydrated lime. portland cement, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH. Korean J. Environ. Agric., 29:47-53.
 NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology). 2000. Analytical methods of soil and plant.
 Park, S.W., J.S. Yang, S.W. Ryu, D.Y. Kim, J.D. Shin, W.I. Kim, O.K. Kwon, J.H. Choi, S.L. Kim, and F.S. Andrew. 2009. Uptake and translocation of heavy metals to rice plant on paddy soils in top-rice cultivation areas. Korean J. Environ. Agric., 28:131-138.
 Seo, Y.J., J. Choi, Y.J. Kang, M. Park, K.S. Kim, Y.H. Lee, and S. Komarneni. 2010. Arsenic movement in the

- soils around a closed zinc mine. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 43:51-59.
- RDA (Rural Development Administration). 2009. Final report of monitoring project on agri-environment quality in Korea (1999-2008).
- US EPA (Environmental Protection Agency). 1996. Micro-wave assisted acid dissolution of sediments, sludge, soils and oils (Method 3051A).
- Wenzel, W.W., N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stinger, E. Lombi, and D.C. Adriano. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436:309-323.