

우리나라 토양의 크롬 분포특성에 관한 고찰

김록영 · 성좌경 · 이주영 · 김석철* · 장병춘 · 김원일¹ · 옥용식²

농촌진흥청 국립농업과학원 토양비료관리과, ¹농촌진흥청 국립농업과학원 유해화학과, ²강원대학교 바이오자원환경학과

Chromium Distribution in Korean Soils: A Review

Rog-Young Kim, Jwa-Kyung Sung, Ju-Young Lee, Seok-Cheol Kim*, Byoung-Choon Jang,
Won-Il Kim¹, and Yong-Sik Ok²

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

¹Division Chemical Safety, National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon 441-707, Korea

²Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

Chromium as a constituent of rocks occurs naturally in the environment in varying concentrations. However, the human activity has changed the geochemical cycle of chromium in the environment and has caused the chromium accumulation in soils. Korean soils revealed a wide range of chromium contents depending on parent material and land use. The total chromium contents of volcanic ash soils in Jeju, which were determined using $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$, ranged from 434 to 1,164 mg kg^{-1} . The 'ecological' total chromium contents extracted using conc. $\text{HCl} + \text{conc. HNO}_3$ (aqua regia) in the same soils varied in a lower range of 50-189 mg kg^{-1} (averaged percentage of aqua regia contents in $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ contents: 14.9%). Serpentine soils in Andong showed a 'ecological' total chromium content of 309 mg kg^{-1} and against it granitic soils in Andong only 20 mg kg^{-1} . In uncontaminated forest soils of Korea, the 'ecological' total chromium contents varied from 4.89 to 106 mg kg^{-1} and the soluble chromium contents determined using 0.1 M HCl ranged from 0.01 to 0.64 mg kg^{-1} (averaged percentage of 0.1 M HCl contents in aqua regia contents: 0.4%). Arable lands contained more soluble chromium than reported in forest soils (averaged soluble chromium: 0.36 and 0.09 mg kg^{-1} , respectively). In particular, the soluble chromium contents in greenhouse, orchard and upland soils were higher than in contaminated soils near mine and industrial site (maximum contents: greenhouse 15.3 mg kg^{-1} ; upland 12.1 mg kg^{-1} ; orchard 8.29 mg kg^{-1} ; mine site 4.76 mg kg^{-1} ; industrial site 2.80 mg kg^{-1}). On the basis of these results a accumulation of chromium in some specific arable lands can be assumed, probably by long-continued applications of fertilizers or soil amendments containing chromium. In Korean Enforcement Decree of the Soil Environment Conservation Act soil standards for total chromium do not exist yet.

Key words: Serpentine, Land use, Chromium accumulation, Fertilizer, Standards

서 언

크롬은 산화환원활성원소로서 자연환경에서 3가크롬 (Cr(III))과 6가크롬 (Cr(VI))의 산화상태로 존재한다. 3가크롬은 인체 필수미량원소이고, 그 농도가 높을 경우 생태학적 독성을 나타낼 수 있는 유해물질이다. 6가크롬은 3가크롬에 비해 독성이 강하고, 흡입시 폐 발암물질로 알려져 있다. 이들 두 크롬종 (chromium species)의 상이한 생태독성학적 성질 때문에, 각 나라마다 6가크롬과 크롬 (3가크롬 + 6가크롬)을 구분하여 규제하고 있다. 우리나라의 경우 토양환경보전법 시행규칙 (Korean

ME, 2009a)에서 6가크롬만 규제하고 있다.

토양에서의 3가크롬은 40여개 광물의 구성성분으로써 자연적인 기원을 갖는다. 이에 반해, 6가크롬은 유일하게 홍연광 (Crocoite, PbCrO_4 ; Dana, 1971)에서만 국부적으로 발견되었고, 대부분은 인간의 산업활동에 의한 인위적인 기원을 갖는다 (Fig. 1). 3가크롬의 대륙지각 평균함량은 88 mg kg^{-1} 이고 (Blume et al., 2010), 암석과 토양에는 비교적 넓게 분포하나, 낮은 용해성으로 인하여 하천, 지하수, 바다에는 $\mu\text{g L}^{-1}$ 수준으로 존재한다 (Fig. 1). 대표적인 3가크롬 광물로는 크롬함유율 약 46%를 보여주는 크롬철광 (Chromite, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)이 있으며, 세계적 크롬철광 생산 (연간 2천 220만 톤)과 사용은 매년 증가하고 있는 추세이다 (Papp, 2009). 합금, 부식방지제, 산화제, 염료, 목재방부제, 가축처리제

접수 : 2010. 5. 31 수리 : 2010. 6. 14

*연락처 : Phone: +82312900314

E-mail: sckim12@korea.kr

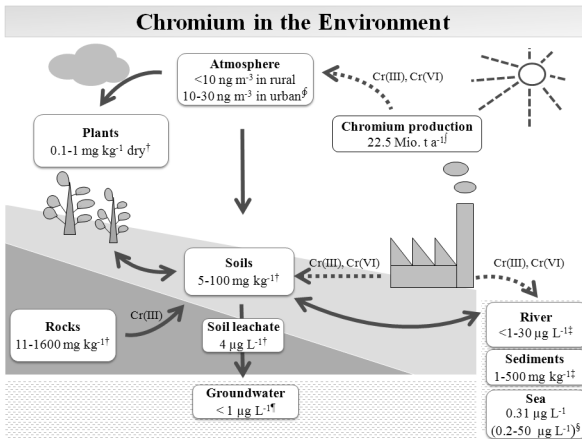


Fig. 1. General distribution of chromium in the Environment (data from [†]Blume et al., 2010; [‡]US EPA, 1984; [§]Cary, 1982; [¶]WHO, 1988; [‡]Fishbein, 1984; [‡]Papp, 2009).

등으로 다양하게 사용되고 있는 크롬은 생산량의 약 1~15%가 토양으로, 약 26%가 환경으로 방출되는 것으로 추정된다 (Papp, 1994). 토양 유입경로로는 화학품, 염료, 비료 등의 산업제조품 투입 (약 50%), 석탄재의 대기침전 (약 33%), 농축산부산물 투입 (약 9%), 강우 (약 2%), 도시쓰레기매립 (약 2%) 등을 들 수 있다 (Papp, 1994). 중부 유럽의 한 공장지역 오염토양에서 크롬 함량이 $25,000 \text{ mg kg}^{-1}$, 6가크롬 함량이 379 mg kg^{-1} 까지 보고된 바 있으며, 공장인근 라인강 범람 지역에서도 크롬 함량이 $3,644 \text{ mg kg}^{-1}$ 까지 검출되었다 (Kim, 2009). 이러한 6가크롬과 크롬의 토양집적은 토양의 서식지로서의 기능과 유해물질 여과 기능을 위협하기 때문에 6가크롬 뿐만 아니라, 3가크롬의 토양투입을 규제할 필요가 있다고 사료된다.

본 논문에서는 3가크롬과 6가크롬의 토양에서의 물리화학적 성질을 이해하고, 불소함유 추출액 ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$), 왕수 추출액 (conc. $\text{HCl} + \text{conc. HNO}_3$) 및 0.1 M HCl 추출액에 의한 크롬 함량을 비교함으로써, 토양 내 크롬의 거동과 결합형태를 파악하고, 이를 근거로 우리나라 토양의 모재와 토지이용별 크롬 분포를 이해 및 평가하고자 한다. 본 논문에서는 불소함유 추출액에 의한 크롬 함량을 전함량, 왕수 추출액에 의한 크롬 함량을 생태학적 전함량, 0.1 M HCl 추출액에 의한 크롬 함량을 가용성 크롬 함량으로 표현하였다.

토양에서 3가크롬과 6가크롬의 물리화학적 특성

토양 3가크롬 Figure 2에서 보듯이 3가크롬은 산

화환원전위가 낮은 조건에서, 6가크롬은 산화환원전위가 높은 조건에서 안정적으로 존재한다. pH가 산성으로 낮아질수록 3가크롬의 안정성 범위가 커지고, pH가 알칼리로 높아질수록 6가크롬의 안정성 범위가 커진다. 이러한 이유로 우리나라에서도 6가크롬을 알칼리추출법으로 추출한다 (Korean ME, 2009b). 수용액상에서 3가크롬은 pH가 3.8 이하인 경우 Cr^{3+} 로 주로 존재하고, pH가 3.8 이상이면 강한 수산화물 (hydroxo complex)을 형성하는데, pH 3.8~6.3에서는 CrOH^{2+} 로, pH 6.3~6.5에서는 Cr(OH)_2^+ 로, pH 6.5~11.5에서는 Cr(OH)_3^0 로 존재한다 (Fig. 2). 뿐만 아니라, pH가 11.5 이상이면, 3가크롬도 음이온인 Cr(OH)_4^- 로 존재할 수 있다.

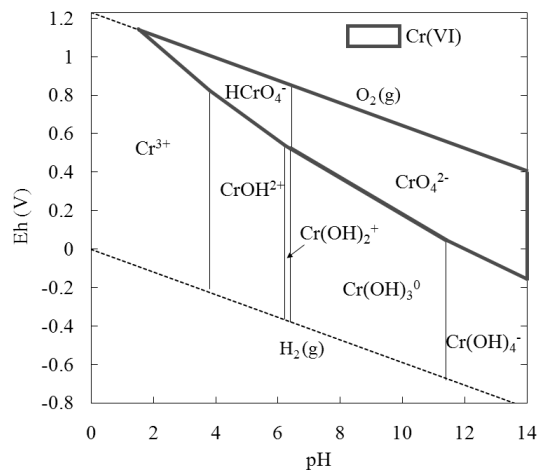


Fig. 2. Eh-pH stability diagram for the system Cr-O-H in aqueous solution in the absence of complexing agents (assumed activity of dissolved chromium: $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ under standard conditions (25°C, 0.1 MPa); adapted from Deltombe et al., 1966; Rai et al., 1987; 1989).

일반적으로 토양 내에서 양이온의 성격을 띠는 3가크롬은 점토광물이나 철/망간산화물에 강하게 흡착되며, pH가 산성에서 중성으로 높아질수록 흡착이 증가하고, 약산성 이상에서 침전된다 (Fendorf and Sparks, 1994; Fendorf et al., 1997). 그래서 pH가 높은 농경지 토양에서 3가크롬은 대부분 강하게 흡착되어 있거나, Cr(OH)_3 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 을 형성하여 침전된다. Cr(OH)_3 의 용해도는 매우 낮아서, 유럽, 미국의 식수기준인 $50 \mu\text{g Cr L}^{-1}$ 보다 더 낮으며, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 의 용해도는 Cr(OH)_3 보다 더 낮다 (Rai et al., 1989). 이러한 낮은 크롬의 용해성 때문에 pH가 비교적 높은 지하수나 하천에서는 크롬이 거의 검출되지 않는다. 그러나 토양 pH가 4~4.5 이하로 낮아지면, 3가크롬의 용해도와 이동성이 강하게 증가한다 (Bruemmer et al., 1991). 뿐만 아니라, 용해성 유기물은 3가크롬과 복합체

를 형성하여 높은 pH에서 3가크롬이 침전되는 것을 감소시켜, 용해도를 증가 시킬 수 있다 (James, 1996; Nakayama et al., 1981).

토양 6가크롬 6가크롬은 자연상에서 항상 산소와 결합하여 존재하며, Fig. 3에서 보는 것처럼, 농도와 pH에 따라 수용액에서 H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ 로 존재한다. H_2CrO_4 는 극단적 산성조건인 pH 1.0 이하에서만 존재하고, pH 1.0~6.5에서는 $HCrO_4^-$ 가, pH 6.5이상에서는 CrO_4^{2-} 가 지배적으로 존재한다. $Cr_2O_7^{2-}$ 는 농도가 1 g L^{-1} 보다 높아질 때 지배적인 종 이 된다.

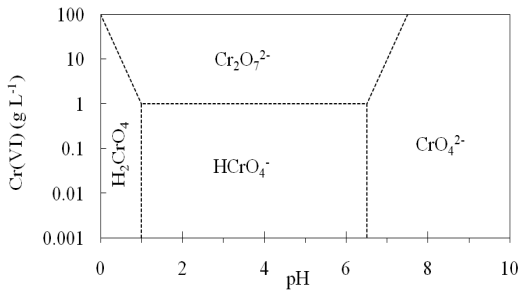


Fig. 3. Stability fields of Cr(VI) species in aqueous solution as a function of pH and the Cr(VI) concentration (boundaries between two Cr species at percentages of both species of 50%; Dionex, 1996).

토양에서 6가크롬은 음이온으로 존재하기 때문에, 3가크롬과 반대로, 산성토양에서 비교적 강하게 흡착된다. pH가 증가하면 6가크롬의 흡착은 감소하며, 약산성 이상에서는 6가크롬이 아주 약하게 흡착되거나, 거의 흡착되지 않아 이동성이 높아진다 (Fendorf et al., 1997). 산성반응에서 $HCrO_4^-$ 는 $H_2PO_4^-$ 처럼 대부분 리간드교환을 통한 특이흡착을 하고 (Mesuere and Fish, 1992), 반대로 CrO_4^{2-} 는 SO_4^{2-} 처럼 정전기적 인력에 의한 비특이적 흡착을 한다 (Zachara et al., 1987). 따라서 $HCrO_4^-$ 는 CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 보다 더 강하게 토양에 흡착되어 있다. 반면 $H_2PO_4^-$ 는 흡착된 $HCrO_4^-$ 를 탈착시킬 수 있으며, 토양의 인산 함량이 높을 경우, 6가크롬의 흡착은 감소된다. 이러한 이유에서 치환성 6가크롬을 검출하는데 K_2HPO_4 추출액이 사용된다 (DHI Water and Environment, 2000; DIN 19734, 1999).

6가크롬 광물은 세계적으로 우랄산맥의 Berezovsk 광산과 오스트레일리아의 Tasmania 섬 등에서 국부적으로만 발견되었다. 뉴칼레도니아, 짐바브웨 등의 일부 염기성암지역과 사문암지역의 토양공극수 및 지하수에서 $4\sim 700\ \mu\text{g L}^{-1}$ 의 3가크롬 산화에 의한 자연 발생적인 6가크롬이 보고된 바 있으나 (Cooper, 2002), 일반적으로

6가크롬은 토양오염에 그 기원을 두고 있다. 6가크롬이 토양에 유입될 경우 농경지토양에서는 활성유기물에 의해서 3가크롬으로 환원되기 쉬우며, 그 반응속도는 토양 환경에 따라 수일에서 수백일 걸릴 수도 있다 (Kim et al., 2001).

우리나라 토양의 모재와 토지이용에 따른 크롬 분포 특성

서론에서 언급했듯이, 본 장에서는 불소함유 추출액 ($HNO_3 + HClO_4 + HF$)에 의한 크롬 함량을 전함량, 왕수 추출액 (conc. $HCl + \text{conc. } HNO_3$)에 의한 크롬 함량을 생태학적 전함량, 0.1 M HCl 추출액에 의한 크롬 함량을 가용성 크롬 함량으로 사용하였다. 이들 분석법이 3가크롬과 6가크롬을 구별하지 않고 모든 크롬 (3가크롬 + 6가크롬)을 분석하지만, 6가크롬의 인위적 토양오염이 없었다는 전제아래, 분석한 크롬을 3가크롬으로 추정할 수 있겠다. 본 장에서는 3가크롬과 6가크롬 구별 없이 크롬 함량으로 사용하겠다.

모재에 따른 크롬 함량 일반적으로 크롬은 화강암 같은 산성암 (20 mg kg^{-1})보다는 염기성암 (200 mg kg^{-1})과 초염기성암 ($1,800\text{ mg kg}^{-1}$)에 다량으로 함유되어 있으며, 입자가 굵은 사암 (35 mg kg^{-1})보다는 입자가 미세한 점토암 (120 mg kg^{-1})에 더 많이 존재한다 (Cannon et al., 1978; Table 1). 석회암의 크롬 함량은 10 mg kg^{-1} 로 비교적 낮은 편이다.

Table 1. Chromium concentration in various rocks (Cannon et al., 1978).

Rocks		Mean	Min	Max
		---- mg kg^{-1} ----		
Igneous rocks	Ultrabasic rock	1,800	1,000	3,400
	Basic rock (basalt)	200	40	600
	Granite	20	2	90
Sedimentary rocks	Shale and clay stone	120	30	590
	Sandstone	35	-	-
	Limestone	10	< 1	120

우리나라 토양의 모재는 화강편마암 (32.4%), 화강암 (22.3%), 편암 (10.3%)이 주를 이루어 모재 특성상 토양의 크롬 함량은 일반적으로 낮을 것으로 추정되나, 제주도 현무암 지역, 경북 안동, 울산, 충남 서부 및 경기도 가평 초염기성암의 변성암인 사문암 지역에서 크롬

함량이 높은 것으로 보고되고 있다 (Ahn et al., 2006; Min et al., 1998; 1999). 일례로 경북 안동 사문암 지역 산림토양의 크롬 생태학적 전함량이 309 mg kg⁻¹에 까지 이르는 반면, 인근 화강암 지역 토양에서는 20 mg kg⁻¹에 불과했다 (Table 2). 제주도 화산회지역 토양의 크롬 생태학적 전함량 평균도 101 mg kg⁻¹로 비교적 높았다 (범위: 50~189 mg kg⁻¹; N = 20).

제주도 화산회지역 동일한 토양의 불소추출에 의한 크롬 전함량은 평균이 677 mg kg⁻¹ (범위: 434~1,164 mg kg⁻¹; N = 20)로, 왕수법에 의한 생태학적 전함량이 불소추출 전함량 중 차지하는 비율은 14.9% 밖에 되지 않았다 (Table 2). 이것은 왕수법이 규산염 혹은 일부 결정형 철, 망간산화물을 분해시키지 못하기 때문이다 (Sticher et al., 1987). 왕수법 크롬 함량이 불소추출액 크롬 함량 중 차지하는 비율은 광물성분에 따라

달랐으며, 일반적으로 24~75%였고, 평균 54%였다 (Hornburg and Lueer, 1999). 이처럼 왕수법 함량이 실제 크롬 전함량을 나타내지도, 식물유효태도도, 이동태도 아님에도 불구하고, 유럽 여러 나라의 법 규제에 사용되고 있는 것은, 불소 전함량과 다르게 식물유효태와 이동태 함량에 영향을 미치지 때문이다 (Kim 1999). 그래서 왕수법을 HF법 또는 X선 형광분석법 (XRF)과 비교하여 생태학적 전함량이라 일컬을 수 있다.

토지이용에 따른 크롬 함량 Yoon et al. (2009)에 따르면 우리나라 전국 비오염지역 산림토양의 크롬 생태학적 전함량 범위는 4.89~106 mg kg⁻¹, 평균값 25.4 mg kg⁻¹, 중앙값 20.5 mg kg⁻¹ (N = 88; Table 3)로 독일 산림토양 크롬 함량과 유사했다 (Kim 2009). 그중 0.1 M HCl 가용성 크롬 함량 범위는 0.01~0.64

Table 2. Chromium contents in Korean soils with regard to the parent material and the analytical method (adapted from †Ahn et al., 2006; †Min et al., 1999).

Parent material	Analysis method	Mean	Median	Min	Max	N
----- mg kg ⁻¹ -----						
Volcanic ash soils (Jeju Island) †	HNO ₃ + HClO ₄ + HF	677	574	434	1,164	20
	Aqua regia	101	100	50	189	20
	Aqua regia/HF × 100 (%)	14.9	-	-	-	20
Granitic soils (Andong) †	Aqua regia	20	-	-	-	-
Serpentine soils (Andong) †		309	-	-	-	-

Table 3. Chromium contents in Korean soils with regard to the land use and the analytical method (adapted from †Yoon et al., 2009; †RDA, 2009a; §Kim et al., 2006)

Land use	Analysis method	Mean	Median	Min	Max	N
----- mg kg ⁻¹ -----						
Forest soils (uncontaminated, nationwide) †	Aqua regia	25.4	20.5	4.89	106	88
	0.1 M HCl	0.09	0.05	0.01	0.64	48
	0.1M HCl/aqua regia (%)	0.40	-	-	-	48
Arable land (uncontaminated, nationwide) †	Greenhouse soils	0.53	0.36	<0.001	15.3	1,374
	Orchard soils	0.48	0.33	<0.001	8.29	1,360
	Paddy soils	0.39	0.27	<0.001	5.10	2,010
	Upland soils	0.38	0.27	<0.001	12.1	1,650
Arable land (contaminated, nationwide) †	Mine site	0.30	0.25	<0.001	4.76	600
	Industrial site	0.26	0.22	0.03	2.80	600
	Municipal sewage	0.21	0.18	0.03	1.51	600
	Near highway	0.17	0.15	0.005	1.13	600
Total		0.36	-	<0.001	15.3	8,194
Soils with various land uses (nationwide) §	Aqua regia	40.0	-	4.24	444	316
	0.1 M HCl	0.27	-	<0.001	2.88	316
	0.1M HCl/aqua regia (%)	0.68	-	-	-	316

mg kg⁻¹, 평균 0.09 mg kg⁻¹, 중앙값 0.05 mg kg⁻¹로 생태학적 전함량의 약 0.40%에 불과했다. RDA (2009a) 농업환경변동조사사업의 최근 연구결과에 따르면, 우리나라 전국 농경지 토양의 가용성 크롬 함량 범위가 <0.001~15.3 mg kg⁻¹, 평균값 0.36 mg kg⁻¹로 산림토양보다 현저히 높았다 (N = 8,194; Table 3).

농경지 이용별 가용성 크롬 최대치는 시설재배지가 15.3 mg kg⁻¹로 가장 높았고, 그다음에 밭토양 12.1 mg kg⁻¹, 과수원토양 8.29 mg kg⁻¹, 논토양 5.10 mg kg⁻¹, 광산인근 농경지 4.76 mg kg⁻¹, 공단인근 농경지 2.80 mg kg⁻¹, 생활하수유입 농경지 1.51 mg kg⁻¹, 고속도로 인근 농경지 1.13 mg kg⁻¹ 순 이었다 (Table 3). 이들 최대치는 산림토양 최대치인 0.64 mg kg⁻¹ 보다 높았다. 가용성 크롬 평균함량도 시설재배지가 0.53 mg kg⁻¹로 가장 높았고 (N = 1,374), 그다음에 과수원토양 0.48 mg kg⁻¹ (N = 1,360), 논토양 0.39 mg kg⁻¹ (N = 2,010), 밭토양 0.38 mg kg⁻¹ (N = 1,650), 금속광산인근 농경지 0.30 mg kg⁻¹ (N = 600), 공단인근 농경지 0.26 mg kg⁻¹ (N = 600), 생활하수유입 농경지 0.21 mg kg⁻¹ (N = 600), 고속도로 인근 농경지 0.17 mg kg⁻¹ (N = 600) 순 이었다.

시설재배지와 과수원토양의 비교적 높은 가용성 크롬 함량은 모재에 의한 영향이라기보다는 토지이용에 따른 크롬투입과 집적 내지는 비교적 높은 유기물 함량에 의한 것으로 추정할 수 있다. 이는 중성인 토양조건에서 유기물은 크롬과 용해성 크롬 복합체를 형성하여 가용성 크롬함량을 높일 수 있기 때문이다 (Kim 2009). 독일 연방환경청 토양보호 연구팀 (German LABO, 2000)에 따르면, 크롬은 가축분과 퇴비보다는 무기질비료, 특히 인산질비료에 많이 함유되어 있었다 (인산질비료: 114~288 mg Cr kg⁻¹; Table 4). 우리나라 비료 공정규격설정 및 지정 (RDA, 2009b)에서도 비료의 크롬 최대허용량을 규정하고 있다. 보통비료 중 석회질비료는 알카리분 함유율 1%에 대하여 크롬 최대 4.0%, 규산질비료는 가용성규산 함유율 1%에 대하여 크롬 최대 0.12%, 미량요소복합비료는 함유 주성분 함계량의 함유율 1%에 대하여 크롬 최대 0.1%, 유기질비료, 재, 건계분은 크롬 최대 300 mg kg⁻¹로 규제하고 있다. 부산물비료 중 가축분퇴비, 퇴비, 부숙겨, 분뇨잔사, 부엽토는 건물 중에 대해 크롬 최대 250~300 mg kg⁻¹로 규제하고 있다.

우리나라 316개 지점에서 15개의 다양한 토지이용별 크롬 함량을 조사한 Kim et al. (2006)도 시설재배지의 가용성 크롬 함량이 가장 높고 (평균 0.61 mg kg⁻¹), 산림토양이 가장 낮다고 보고했다 (평균 0.14 mg kg⁻¹; N = 316). 동일한 토양의 크롬 생태학적 전함량은

4.24~444 mg kg⁻¹이었고, 평균 40.0 mg kg⁻¹이었다. 또한 가용성 크롬이 생태학적 전함량 중 차지하는 비율은 평균 0.68%로 낮았다 (Table 3).

일본 환경청 (Japanese EA, 1984)에서도 산림토양과 농경지 토양의 가용성 크롬 함량을 조사했으며, 그 범위가 <0.001~14.5 mg kg⁻¹, 평균 0.31 mg kg⁻¹로 한국 토양과 유사했다 (N = 687). 동일한 토양의 크롬 생태학적 전함량 범위는 1.10~2,225 mg kg⁻¹, 평균값 41.3 mg kg⁻¹로, 가용성 크롬이 생태학적 전함량 중 차지하는 비율은 평균 0.80%에 불과했다 (N = 687). 이와 같이, 가용성 크롬이 생태학적 전함량 중 차지하는 비율은 일반적으로 1% 이하였으며, 이것은 토양에서의 크롬의 낮은 용해성을 입증해 준다고 할 수 있다.

토양 크롬 오염 평가 유럽연합에서는 환경인증 (eco-label)을 위한 크롬기준을 왕수법에 의한 생태학적 전함량 100 mg kg⁻¹로 규정하고 있다 (EU Commission, 2006). 독일에서도 크롬 예방기준을 왕수법에 의한 생태학적 전함량을 사용하며, 토성에 따라 사질토양 30 mg kg⁻¹, 양질/미사질토양 60 mg kg⁻¹, 식질토양 100 mg kg⁻¹이다 (German BBodSchV, 1999; Table 4). 이는 식질토양이 사질토양에 비해 완충, 여과능력이 높아, 크롬의 작물이동, 토양미생물 독성, 지하수/하천으로의 이동이 상대적으로 낮기 때문이다. 가용성 크롬 함량이 전함량 중 차지하는 비율을 1%로 가정할 때, 우리나라 일부 시설재배지, 과수원, 밭토양의 크롬 생태학적 전함량은 이들 크롬기준 최대치인 100 mg kg⁻¹을 초과할 것으로 추정된다. 우리나라 토양오염기준에는 6가크롬 기준만 있으며, 농경지, 학교, 놀이터 등 인체 접촉이 많은 1지역 우려기준이 5 mg kg⁻¹, 대책기준이 15 mg kg⁻¹이다 (Korean ME, 2009a; Table 4).

결 론

현대 산업사회에서 광범위하게 쓰이는 크롬은 세계적인 생산 및 사용량의 증가로 환경배출과 토양 집적이 문제되어 왔다. 그래서 유럽에서는 6가크롬과 크롬 생태학적 전함량 (왕수법)을 오염기준으로 규정하고 크롬의 토양 투입을 규제하고 있다. 우리나라의 경우 비료 공정규격설정 및 지정에서 비료의 크롬 최대 허용량을 규제하고 있으나, 토양환경보전법 시행규칙에서는 6가크롬의 토양 투입만 규제하고 있고, 3가크롬의 토양 집적과 생태독성에 관한 선행연구가 많지 않다. 우리나라 토양의 크롬 함량 (주로 3가크롬)은 모재 및 토지이용에 따라 다양하게 분포 했고, 모재의 주를 이루는 화강암 지역에

Table 4. Comparison of chromium standards in soils to chromium contents in fertilizers (chromium analysis: aqua regia; Cr(VI) analysis: alkali extraction; adapted from [†]Korean ME, 2009a; [†]German BBodSchV, 1999; [§]EU commission, 2006; [¶]German LABO, 2000; [£]RDA, 2009b).

Chromium standards in soils & chromium contents in fertilizers					
				mg kg ⁻¹	
Soil standards	Korea [†]	Cr(VI)	1 area	5	
			Precautionary values	2 area	15
				3 area	40
	Action values	1 area	15		
		2 area	45		
		3 area	120		
	Germany [†]	Cr	Sand	30	
			Loam/silt	60	
			Clay	100	
Cr(VI)		Soil leachate	8 µg L ⁻¹		
EU [§]	Cr	Eco-label	100		
Inorganic fertilizer	Germany [¶]	Cr	NPK 15/15/15	45.8	
			NP 20/20/0	91.4	
			PK 0/15/20	191	
			Raw phosphate	168	
			Superphosphate	114	
			Triple superphosphate	288	
			Farm-produced fertilizer (animal sources)	Germany [¶]	Cr
Pigs slurry	9.4				
Cattle manure	12.9				
Pigs manure	10.3				
Organic fertilizer (plant sources)	Germany [¶]	Cr	Poultry manure	4.4	
			Cmpost	25.6	
			Maximum amounts allowed for organic fertilizer	Korea [£]	Cr

서 크롬 생태학적 전함량은 낮았고, 일부 사문암 및 화산회 지역에서 높았다. 가용성 크롬 함량 (0.1 M HCl 추출법)은 산림 토양 보다는 농경지 토양에서 비교적 높았다. 그중 시설재배지에서 가용성 크롬 함량이 가장 높았고, 이것은 크롬의 토양 집적을 유추하게 했다. 왕수법은 불소 추출법에 비해 크롬을 약 50% 정도 밖에 추출하지 못했고, 이는 크롬이 토양에서 규산염 혹은 일부 결정형 철, 망간산화물에 강하게 결합되어 있음을 보여 준다. 0.1 M HCl 추출법에 의한 가용성 크롬 함량이 왕수법 크롬 함량 중 차지하는 비율도 일반적으로 1% 이하였고, 이것은 농경지 토양에서 크롬의 낮은 용해성과 이동성을 입증해 준다고 할 수 있다. 비록 왕수법에

의한 크롬 생태학적 전함량이 생태독성학적으로 직접적인 영향을 미치지 않지만, 생물유효태와 이동태 함량에 영향을 미치는 잠재적 함량이기 때문에, 토양의 서식지로서의 기능과 유해물질 여과 기능을 보호 및 보전하기 위해서는 6가크롬 외에 크롬 생태학적 전함량도 고려할 필요가 있다고 사료 된다.

사 사

본 연구는 2010년도 농촌진흥청 (국립농업과학원) 박사후연수과정 지원사업에 의해서 이루어진 것임.

인용문헌

- Ahn, J.S., C.-M. Chon, K.-Y. Kim, K.-S. Ko, and K.-H. Park. 2006. Geochemical characteristics and heavy metal distribution in selected volcanic ash soils in Jeju island. *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*. 43:602-614.
- Blume, H.-P., G.W. Bruemmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Koegel-Knabner, R. Kretzschmar, K. Stahr, and B.-M. Wilke. 2010. *Scheffer/Schachtschabel-Lehrbuch der Bodenkunde* (16th ed.). Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, p. 569.
- Bruemmer, G.W., V. Hornburg, and D.A. Hiller. 1991. Schwermetallbelastung von Boeden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 63:31-42.
- Cannon, H.L., G.G. Connally, J.B. Epstein, J.G. Parker, I. Thornton, and G. Wixson. 1978. Rocks: The geologic source of most trace elements. In: H.L. Cannon (ed.). *Geochemistry and the Environment - Distribution of trace elements related to the occurrence of certain cancers, cardiovascular diseases, and urolithiasis. A Report of the workshop at South Seas Plantation, Captiva Island, FL.* *Geochem. Environ.* 3:17-31. Washington, DC.
- Cary, E.E. 1982. Chromium in air, soil and natural waters. In: S. Langaard (ed.). *Biological and environmental aspects of chromium. Topics in Environmental Health 5.* Elsevier Biomedical Press., pp. 49-64. New York, NY.
- Cooper, G.R.C. 2002. Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. *Appl. Geochem.* 17:981-986.
- Dana, P. 1971. Crocoite-PbCrO₄. p. 346-347. In: C.S. Hurlbut (ed.). *Dana's manual of mineralogy* (18th ed.). Wiley and Sons, New York.
- Deltombe, E., N. De Zoubov, and M. Pourbaix. 1966. Chromium. p. 256-271. In: M. Pourbaix (ed.). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* Pergamon Press, Oxford.
- DHI Water and Environment (Danish Hydraulic Institute). 2000. *Udvaskeligt chrom i jord Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold. Vorschrift des DHI.* Hørsholm, Denmark.
- DIN 19734 (Deutsches Institut fuer Normung). 1999. *Bestimmung von Chrom(VI) in phosphatgepufferter Loesung.* Beuth, Berlin.
- Dionex. 1996. Determination of Cr(VI) in water, waste water, and solid waste extracts. Technical Note. 26:1-6. LPN 034398-02 1M 1/96, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA.
- EU Commission. 2006. Commission decision of 3 November 2006 establishing revised ecological criteria and the related assessment and verification requirements for the award of the Community eco-label to soil improvers. *Official Journal of the European Union.* 2006/799/EC.
- Fendorf, S.E. and D.L. Sparks. 1994. Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 2. Effect of reaction conditions. *Environ. Sci. Technol.* 28:290-297.
- Fendorf, S.E., M.J. Eick, P. Grossl, and D.L. Sparks. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 31:315-320.
- Fishbein, L. 1984. Overview of analysis of carcinogenic and/or mutagenic metals in biological and environmental samples: I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and selenium. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 17:113-170.
- German BBodSchV (German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance). 1999. BBodSchV vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), geaendert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758). Bundesministerium fuer Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin.
- German LABO (National/Federal States working group on soil protection). 2000. Cadmium accumulation in soils/standard valuation of fertilizers. UMK-AMKLABO-AG report, presented by 26th ACK.
- Hornburg, V. and B. Lueer. 1999. Vergleich zwischen Total- und königswasser-extrahierbaren Elementgehalten in natueichen Boeden und Sedimenten. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162:131-137.
- James, B.R. 1996. The challenge of remediating chromium-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 30:248A-251A.
- Japanese EA (Environment Agency, Japan). 1984. *Survey for Environmental Standardization of Soil Contamination (Background values investigation).*
- Kim, R.-Y. 1999. Short effects of strip wise tillage in combination with liming on chemical and physical properties of forest soils. *Diploma Thesis, University of Bonn*, p. 136.
- Kim, R.-Y., G. Welp, and G.W. Bruemmer. 2001. Contents and stability of Cr(VI) in contaminated and non-contaminated soils from North Rhine-Westphalia. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 96:219-220.
- Kim, T.S., D.H. Kim, J.K. Yoon, J.G. Park, I.R. Chung, J.H. Kim, and H. Kim. 2006. Heavy metal distribution in Korean soils with regard to land use and analytical method. *Abstract. Conference of the Korean Society for Soil and Groundwater Environment.* 14.04. 2006. Dongguk University, Seoul.
- Kim, R.-Y. 2009. Chromium(VI) analysis, chromium(VI) contaminations of soils from North Rhine-Westphalia (Germany), and model experiments for chromium(VI) reduction and chromium(III) oxidation in soils. *Ph.D.*

- Thesis, University of Bonn, p. 192.
- Korean ME (Ministry of Environment, Republic of Korea). 2009a. Enforcement Decree of the Soil Environment Conservation Act. 12th. amended. No. 333. 2009. 6.25.
- Korean ME (Ministry of Environment, Republic of Korea). 2009b. Soil Contamination Standards Methods. 2009.09.
- Mesuer, K. and W. Fish. 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. *Environ. Sci. Technol.* 26:2357- 2364.
- Min, E.-S., S.-H. Song, and M.-H. Kim. 1998. Heavy metal pollution in soil and vegetation near the closed Daeseong coal mine in Keumsan, Chungnam. *Journal of KoSES.* 13:41-51.
- Min, E.-S., S.-H. Song, and M.-H. Kim. 1999. Heavy metal concentrations of rocks, soils and plants from the serpentine area in Andong, Kyungsangbuk-do. *Kor. J. Env. Eco.* 13:288-294.
- Nakayama, E., T. Kuwamoto, S. Tsurubo, H. Tokoro, and T. Fujinaga. 1981. Chemical speciation of chromium in sea water. Part 1. Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium(III). *Anal. Chim. Acta.* 130:289-294.
- Papp, J.F. 1994. Chromium life cycle study. Bureau of Mines, Information circular 9411, U.S. Department of the Interior, Washington, DC, p. 94.
- Papp, J.F. 2009. USGS Minerals Yearbook 2007 - Chromium[Advance release]. U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, p. 29.
- Rai, D., B.M. Sass, and D.A. Moore. 1987. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorg. Chem.*, 26:345-349.
- Rai, D., L.E. Eary, and J.M. Zachara. 1989. Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.* 86:15-23.
- RDA. 2009a. Monitoring project on agri-environment quality in Korea: Final report for 10 years ('99~'08). National Academy of Agricultural Science.
- RDA. 2009b. Official definition and standards for fertilizer. No. 2009-30.
- Sticher, H., S. Juchler, and U. Gasser. 1987. Speciation von Chrom und Nickel in Serpentinboeden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 55:433-438.
- US EPA. 1984. Health effects assessment for trivalent chromium. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste Emergency Response. Washington, DC.
- WHO (World Health Organization). 1988. Environmental Health Criteria 61. Chromium. Geneva, Switzerland.
- Yoon, J.K., D.H. Kim, T.S. Kim, J.G. Park, I.R. Chung, J.H. Kim, and H. Kim. 2009. Evaluation on natural background of the soil heavy metals in Korea. *J. Soil & Groundwater Env.* 14:32-29.
- Zachara, J.M., D.C. Girvin, R.L. Schmidt, and C.T. Resch. 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.* 21:589-594.