

Biotic ligand model에 근거한 중금속 오염지역의 Pb 및 Cd 위해오염도 평가기법 개발

안진성¹ · 정슬기¹ · 문희선² · 남경필^{1*}

¹서울대학교 공과대학 건설환경공학부, ²서울대학교 자연과학대학 지구환경과학부

Assessment of Risk Based Pollution Level of Pb and Cd in Metal Contaminated Soils Using Biotic Ligand Model

Jinsung An¹ · Seulki Jeong¹ · Hee Sun Moon² · Kyoungphile Nam^{1*}

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

²School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University

ABSTRACT

Risk based pollution level of Pb and Cd in metal contaminated soils depending on physicochemical properties of soil in a target site was assessed using biotic ligand model. Heavy metal activity in soil solution defined as exposure activity (EA) was assumed to be toxic to *Vibrio fischeri* and soil organisms. Predicted effective activity (PEA) determined by biotic ligand model was compared to EA value to calculate risk quotient. Field contaminated soils (n = 10) were collected from a former area and their risk based pollution levels were assessed in the present study using the calculated risk quotient. Concentrations of Pb determined by aqua regia were 295, 258, and 268 mg/kg in B, H and J points and concentrations of Cd were 4.73 and 6.36 mg/kg in G and I points, respectively. These points exceeded the current soil conservation standards. However, risk based pollution levels of the ten points were not able to be calculated because concentrations of Pb and Cd in soil solution were smaller than detection limits or one (i.e., non toxic). It was because heavy metal activity in soil solution was dominant toxicological form to organisms, not a total heavy metal concentration in soil. In addition, heavy metal toxicity was decreased by competition effect of major cations and formation of complex with dissolved organic carbon in soil solution. Therefore, it is essential to consider site-specific factors affecting bioavailability and toxicity for estimating reliable risk of Pb and Cd.

Keywords : Biotic ligand model, Heavy metal, Risk based pollution level, Bioavailability, Soil solution

1. 서 론

토양 내 중금속의 총 함량은 생물학적 이용성, 곧 독성에 대한 좋은 지표로 활용되지 못함이 많은 연구자들에 의해 보고되었다(Lock and Janssen, 2003; Vig et al., 2003). 이는 토양의 물리화학적 특성에 따라 토양 내 존재하는 중금속의 상당량이 실제로 생물이 이용할 수 없는 형태로 존재하기 때문으로 알려져 있다. 그러나 대다수의 토양질 기준(soil quality criteria, SQC)은 토양에 부하된 중금속의 최대 허용치를 바탕으로 한 단일 규제기준을 제

시하는데 그치고 있다(Heemsbergen et al., 2009). 일률적인 토양질 기준으로는 토양특성 및 오염이력 등 오염현장의 특성 및 제반 환경요건에 따라 과잉 혹은 미달된 인간/생태계 보호수준을 제공할 개연성이 높다. 이러한 단점을 보완하는 것이 위해성에 근거한 복원전략(risk-based remediation strategy)이며, 이는 오염물질과 환경매질 내 물리화학적 인자들의 상호작용에 의한 실질적인 위해성의 변화를 고려하여, 오염여부의 판정이나 토양정화기준을 설정하는 것이다. 미국, 유럽 등의 선진국에서는 이미 오래 전부터 이러한 방향으로 오염토양의 평가 및 관리를 수행

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

원고접수일 : 2011. 2. 16 심사일 : 2011. 7. 29 게재승인일 : 2011. 8. 1
질의 및 토의 : 2011. 10. 31 까지

하고 있다.

중금속의 생태독성(ecotoxicity)은 토양특성에 따른 생물학적 이용성에 의해 큰 영향을 받는다(Naidu et al., 1997). 일반적으로 중금속의 총 농도뿐만 아니라 토성(soil texture), 유기물 함량(organic matter content), pH, 토양의 산화환원전위(Eh, redox potential), 중금속의 존재형태(speciation) 및 오염기간(aging) 등이 주요 영향인자로 여겨지고 있으며, 토양 내 중금속 중 토양용액으로 용출 가능한 부분이 직접적으로 생물에 독성을 끼치는 부분으로 여겨지고 있다(Alloway, 1990).

토양의 유기물 및 점토질 함량은 토양용액 내 중금속의 농도에 크게 영향을 미친다. Haanstra et al.(1984)는 모래와 실트질 토양에서는 Cd(50-400 mg/kg)에 의해 glutamic acid의 생분해가 지연되었으나, 점토질 토양과 토탄(peat)에서는 생분해가 지연되지 않음을 확인하였다. Khan et al.(1997)은 점토질 토양에서 Cd(5-100 mg/kg)이 미생물 생체량(microbial biomass)의 변화에 큰 영향을 끼치지 못함을 확인하였다. Hattori(1992)는 토양 중 전체 Cd의 농도가 아닌, 수용성 Cd의 농도가 토양 미생물의 탄소 및 질소의 무기화(mineralization) 측정결과와 잘 부합함을 확인하였다. 이는 토양 미생물의 활성도에 영향을 미쳐 실질적으로 독성을 발현시키는 형태는 토양용액 중 존재하는 중금속임을 의미한다. 토양이 함유하고 있는 유기물이나 점토질 등은 중금속을 흡착 및 격리하여 토양용액으로 용출을 막는 역할을 함으로써 중금속 오염토양의 생물학적 이용성을 저감시킨다. 토양용액 내 중금속의 농도가 생물독성과 강한 상관관계를 가짐이 보고되고 있고, 일반적으로 pH가 높아질수록, 유기물과 점토질 함량이 커질수록, 오염시간이 길어질수록 토양용액 내 중금속의 농도가 낮아져 생물학적 이용성이 저감된다고 알려져 있다(Sparks, 1995; Lock and Janssen, 2003).

수계에 존재하는 중금속의 독성은 환경조건에 따라서 농도와 차이를 보이는 경우가 많이 있는데, 이러한 현상을 해석하여 정확한 독성을 예측하고자 biotic ligand model(Di Toro et al., 2001)이 개발되었다. 수계에서 개발된 biotic ligand model(BLM)은 중금속 독성저감인자로 주요 양이온(i.e., Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+})에 의한 경쟁현상과 용존 유기탄소의 존재에 의한 중금속 존재형태의 변화를 고려하고 있다. BLM은 자유 이온 상태의 중금속(free metal ion)이 생물체의 biotic ligand라 불리는 활성 결합 부위에 결합하여 독성을 발현하며, 주요 양이온이 이 활성결합부위를 두고 중금속 이온과 경쟁함으로써 중금속의 독성을 저감시킨다고 가정한다. 또한 용존 유기탄소와 같

이 중금속 이온과 착물을 형성하는 리간드가 존재할 경우, 생물의 활성결합부위에 결합할 수 있는 자유 중금속 이온의 수가 줄어 독성이 저감된다고 가정한다. 최근 USEPA(2003)에서는 BLM을 이용하여 해당 수계의 특성(i.e., 용존 유기탄소, pH, 주요 양이온 등)을 반영하는 Cu 지표수 위해성평가를 수행한 바가 있다.

위와 같은 용존성 독성저감인자들의 영향은 수계뿐만 아니라 토양에서도 보고되고 있다. Lock et al.(2007)은 영양 용액(nutrient solution) 내 Mg^{2+} 의 농도가 높아지면서(0.05-3.90 mM) 보리(*Hordeum vulgare*)에 대한 Co의 독성(i.e., 뿌리성장저해)이 최대 20배 이상 저감됨을 관찰하였다. 또한 Kim et al.(2002)은 Ca^{2+} 의 존재 하에서 벼(*Oryza sativa L.*)에 대한 Cd과 Pb의 독성(i.e., 뿌리성장저해)이 각각 5.5배, 10배 이상 저감됨을 확인하였다. McBride(2001)는 Cu로 오염된 토양에서 옥수수(*Zea mays L.*)에 나타나는 독성이 토양용액 내 Cu^{2+} 의 활성도(cupric ion activity)와 밀접한 상관관계가 있음을 확인하였다. 이는 토양용액 내 중금속 이온이 용존 유기탄소와 같은 리간드와 착물을 형성할 경우, 자유 중금속 이온(free metal ion)의 농도가 감소하여 결과적으로 독성이 저감됨을 의미한다.

이와 같이, 토양 내 중금속의 독성은 토양 유기물과의 반응뿐만 아니라 토양의 pH, 산화환원전위(Eh), 토양 내 존재하는 양이온, 오염기간 등에도 크게 영향을 받는 등 수계보다 훨씬 더 복잡한 반응(이동 및 거동)에 의해 변화한다. 따라서 이들 환경인자에 대한 고려가 없으면 토양에 존재하는 중금속의 독성을 예측하기 곤란하며, 중금속의 생물학적 이용성 예측 및 보다 실질적인 위해성 평가를 위해서는 이를 반드시 고려해야 한다.

본 연구에서는 Pb과 Cd의 토양독성예측 모델(An et al., 2010)을 이용하여 중금속 오염지역의 토양특성을 반영하는 위해오염도 평가기법을 제안하고, 그 적용 예로서, (구)장항제련소의 중금속 오염토양의 토양특성을 반영한 위해오염도를 평가해보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 독성예측모델

An et al.(2010)은 biotic ligand model(BLM)의 개념을 발광성 미생물 *Vibrio fischeri*에 적용하여 Pb과 Cd으로 오염된 토양의 독성을 예측할 수 있는 모델을 개발하였다. Microtox®의 extended 9 dilution test method(Microbics Corp., 1992)를 수정하여 주요 양이온(i.e.,

Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) 및 용존 유기탄소(dissolved organic carbon)의 농도 별로 Pb 및 Cd 독성실험을 수행함으로써 독성예측모델의 파라미터를 산출하였다. 개발 모델의 토양 적용성을 확보하고자, 오염토양 자체로 고상 독성실험을 수행한 결과와 오염토양에서 추출한 토양용액으로 액상 독성실험을 수행한 결과를 비교하였다. 그 결과 두 독성실험 노출 매체에 의해 발현된 독성 사이에 상관계수 0.9 이상의 강한 1 : 1 선형관계를 확인하였고, 따라서 중금속 오염토양의 독성을 토양용액이 대표할 수 있음을 확인하였다. 이는 '토양용액의 화학조성'(i.e., 주요 양이온, 용존유기탄소 및 중금속 농도, pH)을 모델에 대입함으로써, Pb 및 Cd로 오염된 '토양의 독성'을 예측할 수 있음을 의미한다. 아래의 식 (1)과 (2)는 위 방법으로 개발된 Pb과 Cd의 독성예측 모델이다(An et al., 2010).

$$R(\%) = \frac{100}{1 + \left(\frac{10^{6.95} \{Pb^{2+}\}}{1 + 10^{6.67} \{Pb^{2+}\} + 10^{2.13} \{Mg^{2+}\} + 10^{2.3} \{Ca^{2+}\}} \right)^{-2.68}} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{100}{1 + \left(\frac{10^{5.41} \{Cd^{2+}\}}{1 + 10^{5.01} \{Cd^{2+}\} + 10^{2.19} \{Mg^{2+}\} + 10^{2.81} \{Ca^{2+}\} + 10^{1.56} \{K^{2+}\}} \right)^{-3.05}} \quad (2)$$

여기서, $\{M^{n+}\}$ 은 토양용액 내 주요 양이온 및 중금속 이온의 활성도(activity, mol/L)를 나타내고, R은 독성효과의 크기로서 미생물의 발광량 저해정도(bioluminescence inhibition, %)를 나타낸다.

본 연구에서는, 오염토양 1g 당 5 mL의 0.342 M NaCl을 첨가하여 1시간 동안 교반한 후, 다시 5분간의 정치시간을 거쳐 0.45 µm GHP syringe filter(Pall Corporation, Port Washington, NY, USA)로 필터링하여 얻은 용액을 토양용액으로 정의하였다(An et al., 2010). 또한 토양용액 중 중금속과 주요 양이온의 활성도는 speciation model(i.e., WinhumicV) (Gustafsson, 1999)을 이용하여 산출하였다.

2.2. 종 민감도 분포 (species sensitivity distribution) 분석

앞서 제안된 Pb과 Cd의 독성예측모델은 *V. fischeri* 기반으로 개발되었기 때문에 종 특이적(species-specific)인 독성예측효과를 갖는 단점이 존재한다. 자연계의 생물종은 매우 다양하며 같은 농도의 독성물질에 노출되더라도 종에 따라 다른 반응양상을 보이기도 하기 때문에 (Posthuma et al., 2002), 중간 독성반응의 차이로 인해 발생하는 보호수준의 오차를 감소시키기 위해, 서로 다른

생물종에 대한 독성자료가 추가적으로 요구된다.

종 민감도 분포(species sensitivity distribution, SSD)는 생물 종 집단이 단일 혹은 복합 오염물질에 의해 독성영향을 받는 정도를 누적 분포 함수(cumulative distribution function)로 표현한 것이다. 일반적으로 분포의 왼쪽 꼬리부분을 5%의 기준으로 절단하여 95%의 생물 종 집단이 보호받을 수 있는 농도수준(i.e., HC5, 5% hazardous concentration)을 판단하게 된다. 기준을 만족하는 생물 종의 NOEC(i.e., no observed effective concentration) 혹은 EC_x(i.e., x%의 독성영향을 일으키는 유효농도, x% effective concentration)을 이용해서 규제 농도 수준을 계산한다.

본 연구에서는 ECOTOX database(US EPA, 2010)와 Jansch et al.(2007)의 연구결과를 통해 다양한 토양 생물종에 대한 Pb과 Cd의 EC₅₀(mg-pollutant/kg-soil)값을 수집하였고, 이를 이용하여 종 민감도 분포 분석을 수행하였다. Pb에 대해 총 23개의 독성자료(i.e., 동물실험 10개, 식물실험 5개, 미생물실험 8개)를 이용하였으며, Cd에 대해 총 45개의 독성자료(i.e., 동물실험 13개, 식물실험 14개, 미생물실험 18개)를 이용하였다. 각 중금속의 종 민감도 분포에 해당 중금속의 *V. fischeri* 독성 값(EC₅₀) 위치를 표시하여, 식 (1) 및 (2)에 제시한 독성예측모델이 토양생물에도 생태독성학적 안정성을 제공하는지 여부를 판단하였다.

2.3. 위해오염도 평가 기법

현행 토양환경보전법은 공정시험 기준에 고시된 왕수(aqua regia) 추출을 통해 분석한 중금속 농도를 우려기준 및 대책기준과 비교하여 오염도를 판단하도록 하고 있다. 그러나 앞서 살펴보았듯이 토양 내 중금속의 총 함량은 생물독성과 직접적인 상관관계가 낮으며, 총 함량을 근거로 오염도 평가는 토양 내 존재하는 다양한 독성영향인자들을 고려하지 못한다. 따라서 본 연구에서는 식 (1)과 (2)의 독성예측모델에서 도출되는 결과를 식 (3)에 반영하여 토양의 중금속 위해오염도를 평가하였다.

Risk Quotient =

$$\frac{\text{Exposure Concentration}}{\text{Soil Quality Criteria}} \approx \frac{\text{Exposure Activity of heavy metal in soil solutin (EA)}}{\text{Predicted Effective Activity (PEA)}} \quad (3)$$

식 (3)에서 위해도 몫(risk quotient, RQ)은 수용체에

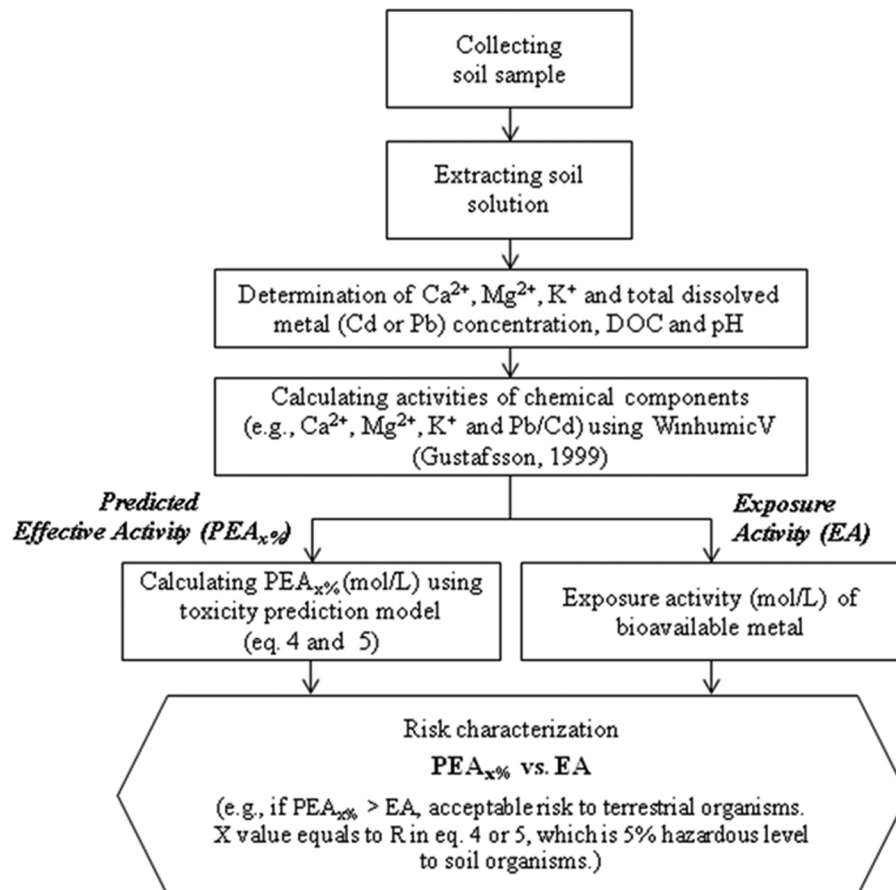


Fig. 1. Schematic overview of the methodology used for estimating risk based pollution level of Pb and Cd contaminated soil.

노출되는 환경매질 내 오염물질의 양(유효농도, effective concentration)을 독성학적 종말점(toxicological endpoint)에 해당하는 오염물질의 양(토양기준, soil quality criteria)으로 나눈 값으로 정의되며, 위해도 뒀이 1을 넘을 경우 해당 지역이 오염되었다고 판단한다(Lanno et al., 2004). 본 연구에서는 토양용액 중으로 용출되어 나오는 중금속의 활성도(노출활성도, exposure activity, EA)를 독성예측모델에 의해 계산되는 활성도(예측유효활성도, predicted effective activity, PEA)로 나누어 위해도 뒀을 산출하였다.

구체적인 평가방법 및 순서는 Fig. 1과 같다. 오염토양 시료로부터 토양용액을 추출하고, 토양용액 중의 pH, DOC(TOC analyzer V-CPH, Shimadzu, Japan), 주요 양이온(i.e., Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^{+}) 및 중금속 농도(i.e., Cd, Pb)(ICP-AES Optima 4300DV, Perkin-Elmer, USA)를 측정하였다. 측정 값을 WinhumicV speciation model에 적용하여 주요 양이온 및 중금속 이온의 활성도를 산출하였으며, 주요 양이온의 활성도를 아래 식 (4)와 (5)에 대

입함으로써 예측 유효 활성도(predicted effective activity, PEA)를 도출하였다.

$$\{Pb^{2+}\}_{R\%} = \frac{10^{2.13}\{Mg^{2+}\} + 10^{2.3}\{Ca^{2+}\}}{10^{6.67} \left(\frac{1}{\left(\frac{52.6}{R} - 0.53 \right)^{-0.373}} - 1 \right)} \quad (4)$$

$$\{Cb^{2+}\}_{R\%} = \frac{10^{2.19}\{Mg^{2+}\} + 10^{2.84}\{Ca^{2+}\} + 10^{1.56}\{K^{+}\}}{10^{5.02} \left(\frac{1}{\left(\frac{41.1}{R} - 0.41 \right)^{-0.328}} - 1 \right)} \quad (5)$$

식 (4)와 (5)는 식 (1)과 (2)를 중금속의 활성도로 정리한 것이며, 해당 지역의 주요 양이온의 활성도를 대입하면, 독성영향정도 R(i.e., % bioluminescence inhibition)에 따른 예측 유효 활성도(i.e., PEA)를 제공한다. 이후 WinhumicV speciation model 구동 결과 도출된 토양용

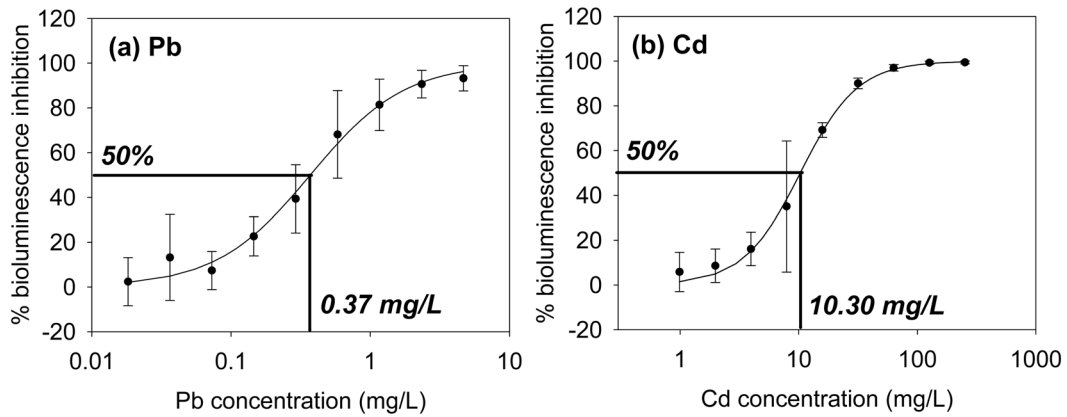


Fig. 2. Dose-response relationships of (a) Pb and (b) Cd for *Vibrio fischeri*. Error bars mean standard deviations (n = 3). EC₅₀ values were 0.37 mg/L for Pb and 10.30 mg/L for Cd.

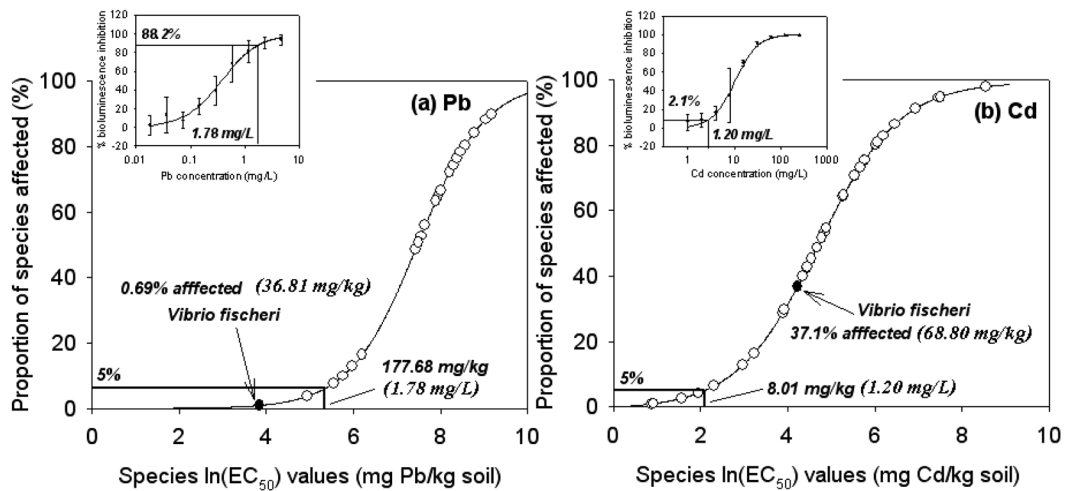


Fig. 3. Species sensitivity distributions of (a) Pb and (b) Cd based on natural logarithm of EC₅₀ values (mg/kg) for different terrestrial species such as animals and plants, and microorganisms.

액 내 중금속의 활성도(exposure activity, EA)(i.e., 노출 활성도)를 PEA와 비교함으로써 위해오염도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종 민감도 분포 분석

본 연구진에서 개발한 Pb과 Cd의 독성예측모델은 발광 미생물 *V. fischeri*의 토양 중금속 독성을 기반으로 개발되었기 때문에, 종 특이적인 독성 예측효과를 갖는다. 따라서 *V. fischeri*가 토양에 존재하는 다양한 생물종을 보호하기에 적합한 수준의 독성 민감도를 갖는지 평가하고자 종 민감도 분포 분석을 수행하였다. 다양한 토양생물의 Pb과 Cd에 대한 EC₅₀ 값을 문헌조사를 통해 조사하였고, 이 값을 누적 분포 함수로 표현하여, *V. fischeri*가 95%

의 토양 생물종을 보호할 수 있는 독성 민감도를 갖는지 평가하였다.

본 연구에서 도출한 *V. fischeri*의 EC₅₀ 값은 Pb에 대해 0.37 mg/L, Cd에 대해 10.30 mg/L이었다(Fig. 2). 문헌조사를 통해 얻은 다양한 토양생물들의 EC₅₀ 값이 mg/kg 단위로 표현되었기 때문에, 토양분배계수(Watts, 1998)를 이용하여 *V. fischeri*의 EC₅₀ 값 또한 mg/kg 단위로 환산하였다(i.e., Pb: 99.48 L/kg, Cd: 6.68 L/kg). 환산한 EC₅₀ 값은 Pb에 대해 36.81 mg-Pb/kg-soil이었고, Cd에 대해 68.80 mg-Cd/kg-soil이었다. 이 값들을 Fig. 3과 같이 토양 생물의 종 민감도 분포에 표시한 결과, Pb의 경우 0.69%의 토양 생물종이 영향을 받는 수준의 독성 민감도를 보였으며, Cd의 경우 37.1%의 종이 영향을 받는 수준의 민감도를 보였다.

어떤 물질이 다양한 생물 종에게 어느 정도의 독성을 발현하는지를 알아보는데 중 민감도 분포 분석이 흔히 이용되며, 일반적으로 95%의 생물종이 보호받을 수 있는 수준(i.e., 5%의 종만에게 심각한 독성을 미치는 오염수준)으로 규제농도를 결정한다(Van Straalen and Denneman, 1989). 따라서 0.69%의 과도한 보호수준을 제공하는 Pb의 경우, Fig. 3의 (a)와 같이 5%의 종만이 영향을 받는 농도(i.e., 177.68 mg-Pb/kg-soil, 토양분배계수를 이용한 단위환산 시 1.78 mg/L)를 찾은 후, 이 값이 *V. fischeri*의 투여반응곡선(Fig. 2(a))에서 위치하는 지점을 확인하였다. 1.78 mg/L의 Pb 농도에서 88%의 독성 영향 정도(Fig. 3(a) 삽입 그림)가 나타났다. 따라서 PEA 산정 시 R 값을 88%로 설정(i.e., 위해오염도 평가 시 PEA_{88%}를 이용)하는 것이 바람직하다고 판단하였다.

반면 Cd의 경우 *V. fischeri*의 민감도가 37.1%로 낮은 보호수준을 제공하기 때문에 Fig. 3의 (b)에서 5%의 종만이 영향을 받는 농도를(i.e., 8.01 mg-Cd/kg-soil, 토양분배계수를 이용한 단위환산 시 1.20 mg/L)를 찾은 후, 이 값이 *V. fischeri*의 투여반응곡선(Fig. 2(b))에서 위치하는 지점을 확인하였다. 1.20 mg/L의 Cd는 *V. fischeri*에 2.1%의 독성 영향을 미침(Fig. 3(b) 삽입 그림)을 확인하였다. 따라서 PEA 산정 시 R 값을 2%로 설정(i.e., 위해오염도 평가 시 PEA_{2%}를 이용)하는 것이 바람직하다고 판단하였다.

3.2. (구)장항제련소 부지의 중금속 위해오염도 평가

본 연구에서 개발한 중금속 위해오염도 평가방법을 적용해보고자 (구)장항제련소 부지 내 10개 지점에서 채취한 중금속 오염토양의 토양특성 및 중금속 함량을 분석하였다(Table 1). 미국 농무성 법에 의거하여 분류한 토성

(texture)은 대체로 모래질(sand)이었으며, Walkley-Black법에 따른 유기물(organic matter) 함량은 0.82-3.88%였다. 토양 내 중금속의 농도 측정에는 왕수추출법(2010년 개정 토양오염 공정시험 기준)을 이용하였으며, Pb의 경우 12.81-295.32 mg/kg, Cd의 경우 0.15-6.36 mg/kg의 농도로 측정되었다. 한편 10개 시료의 토양용액을 분리하여 pH, DOC, 주요 양이온 농도 및 중금속 농도를 분석하였다. 분석한 토양 및 토양용액의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Pb의 경우 B, H와 J의 3개 지점에서, Cd의 경우 G와 I의 2개 지점에서 왕수추출 시 토양오염우려기준(i.e., 1지역기준 Pb 200 mg/kg, Cd 4 mg/kg)을 초과하는 농도가 검출되었다. 반면 토양용액으로 용출된 Cd은 모든 시료에서 검출한계 이하였고, Pb의 경우 C, H와 J의 3개 지점에서 각각 1.92, 0.91, 0.46 mg/L의 농도로 검출되었다(Table 1). 본 연구에서 제안한 중금속 위해오염도 평가방법(Fig. 1) 적용 시, Cd의 경우 토양용액 중 농도가 모두 검출한계 이하였기 때문에 노출 활성도(exposure activity, EA)를 계산할 수 없으므로, 모든 지점에서 Cd은 독성을 일으키지 않는 것으로 판단되었다(Table 2). Pb의 경우 토양용액 내 농도가 측정된 3개 시료에 대해 WinhumicV speciation model을 구동하여 노출 활성도(EA)를 계산한 결과, 각각 1.05×10^{-4} , 1.24×10^{-4} 및 1.51×10^{-4} mM의 값을 보였다. 그러나 이를 예측 유효 활성도(PEA_{88%})와 비교하여 위해오염도를 평가한 결과, C, H와 J 지점에 대해서 각각 0.01, 0.31 및 0.25의 위해도 몫이 산정되어, 평가 대상 토양샘플의 중금속에 의한 위해성은 없는 것으로 평가되었다(Table 2).

B 지점의 경우, 왕수추출 결과 10개 지점 중 가장 높은 295.32 mg/kg의 Pb 농도가 측정되었으나, 토양용액으로는 검출한계 이하로 용출되어 Pb의 독성이 없다고 판

Table 1. Physicochemical properties of the soil samples collected from the studied site

Sample ID	Soil texture	Organic matter (%)	Soil Cd ¹ (mg/kg)	Soil Pb ¹ (mg/kg)	Soil solution (mg/L)						
					pH	DOC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cd	Pb
A	Sand	1.90	3.57	40.05	7.27	20.61	14.56	11.00	2.26	ND ²	ND
B	Sand	2.10	3.25	295.32	6.75	100.70	20.43	14.05	5.34	ND	ND
C	Sandy loam	1.76	0.15	34.04	5.03	297.90	220.83	56.88	1260.61	ND	1.92
D	Sand	2.98	2.41	36.71	4.80	17.45	443.66	132.74	31.22	ND	ND
E	Loamy sand	1.76	1.03	12.81	6.67	14.64	4.34	7.73	0.66	ND	ND
F	Sand	2.92	1.88	40.37	7.91	35.25	185.94	14.01	20.81	ND	ND
G	Sand	3.86	4.73	59.12	6.31	84.20	10.81	31.42	21.80	ND	ND
H	Sand	3.88	2.06	258.18	4.37	130.10	10.10	4.96	3.63	ND	0.91
I	Sand	3.50	6.36	47.27	7.13	56.93	80.76	17.43	17.86	ND	ND
J	Sand	0.82	1.11	268.30	4.57	10.73	11.15	3.32	6.05	ND	0.46

¹⁾ Determined by using aqua regia (HCl:HNO₃=3:1 v/v), ²⁾ Not Detected.

Table 2. Determination of risk quotients based on protecting levels to 95% soil organisms (HC_{5%}) by using exposure activity of Pb and Cd and predicted effective Pb and Cd activities

Sample ID	Risk quotient (RQ)		Exposure activity (EA) in soil solution (mmol/L)		PEA _{x%} (i.e., predicted effective activity (mmol/L) that caused x% bioluminescence inhibition) based on HC _{5%}	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb (x = 88%)	Cd (x = 2%)
A	NA ¹	NA	ND ²	ND	8.81.E-04	2.53E-09
B	NA	NA	ND	ND	1.12.E-03	3.29E-09
C	0.01	NA	1.05E-04	ND	8.92.E-03	5.12E-08
D	NA	NA	ND	ND	1.93.E-02	6.54E-08
E	NA	NA	ND	ND	4.27.E-04	9.68E-10
F	NA	NA	ND	ND	6.63.E-03	2.57E-08
G	NA	NA	ND	ND	1.46.E-03	3.24E-09
H	0.31	NA	1.51E-04	ND	4.92.E-04	1.57E-09
I	NA	NA	ND	ND	3.26.E-03	1.17E-08
J	0.25	NA	1.24E-04	ND	4.95.E-04	1.76E-09

¹⁾ Not Applicable, ²⁾ Not Determined.

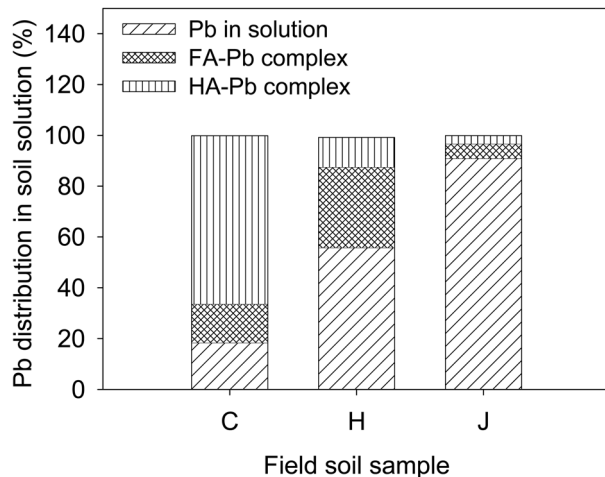


Fig. 4. Distribution of Pb in soil solution. 'Pb in solution' meant free metal ions in soil solution and 'FA(HA)-Pb complex' meant Pb ion associated with dissolved organic carbon.

단되었다. C 지점의 경우, 왕수추출 결과 토양오염우려기준 보다 현저히 낮은 농도인 34.04 mg/kg의 Pb 농도가 측정되었으나, 토양용액 추출 시 C, H, J의 3개 지점 중 가장 높은 1.92 mg/L의 농도가 측정되었다.

한편, C 지점은 가장 높은 토양용액 용출 Pb 농도가 측정되었음에도 불구하고, H 및 J 지점에 비해 낮은 위해도 몫이 산정되었다. 그 이유는 해당 토양용액 중 존재하는 다량의 DOC(i.e., 297.9 mg/L)가 Pb와 착물을 형성하여, *V. fischeri*에 독성을 미치지 않는 형태로 존재하기 때문이다(Fig. 4). WinhumicV speciation model 분석결과, C지점의 토양용액 내 전체 Pb 이온의 65%가 DOC의 구성물질 중 하나인 휴믹산(humic acid)과 결합한 상

태로 존재함을, 15%가 펄빅산(fulvic acid)과 결합한 상태로 존재함을 확인하였다. 즉, 다량의 DOC가 토양용액으로 용출되어 나온 Pb와 반응하여, Pb의 활성도인 EA를 낮추어 생물학적 이용성을 저감시켰기 때문이다. 뿐만 아니라, C 지점에 존재하는 다량의 주요 양이온이 PEA_{88%} 값을 증가시키는 역할을 하여, 높은 토양용액 중의 Pb 농도에도 불구하고, 낮은 위해도 몫을 나타내었다(Table 2).

반면 J 지점의 경우 C 지점에 비해 낮은 DOC 함량이 측정되어(Table 1), 대부분의 Pb이 토양용액 내에서 생물 이용가능한 형태로 존재하였고(Fig. 4), 주요 양이온 농도 또한 C 지점에 비해 현저히 낮아, 결과적으로 C 지점에 비해 높은 위해도 몫이 산정되었다(Table 2).

4. 결 론

중금속으로 오염된 토양의 생물학적 이용성에 영향을 미치는 토양특성 및 토양용액 중의 환경인자를 반영할 수 있는 독성예측모델을 활용하여 실제 오염현장의 위해오염도 평가를 수행하였다. 본 연구결과, 왕수추출법에 따른 오염도와의 다소 차이가 있는 결론이 도출되었다. 이는 중금속의 토양 내 총 함량뿐만 아니라 현장의 다양한 토양 특성 및 토양용액 중의 독성영향인자들에 의한 생물학적 이용성 변화를 예측하고 위해오염도 평가에 반영하는 것이 중요하다는 것을 의미한다. 2010년 개정된 토양환경보전법은 왕수추출법을 이용하여 토양 내 존재하는 중금속의 오염정도를 결정하도록 하고 있다. 이는 국가적 차원에서 토양 환경을 관리하고 수용체를 보호하기 위한 목적으로 사용되는 안전한 수준의 중금속 규제기준을 제공하는

다는 의미를 가진다. 그러나 그러한 기준이 중금속의 오염 특성 및 잔류형태, 오염지역의 토양 특성을 포함하는 환경적 다양성 등과는 무관하게 일률적으로 적용되는 것 또한 과학적, 합리적이지는 않다. 오염현장의 충분한 토양 분석 자료와 연구를 바탕으로 한 현장특이적인 위해오염도 결정이 가능하다면 더욱 바람직한 중금속 오염지역의 정화 및 관리가 가능할 것이다.

사 사

본 연구는 환경부의 토양, 지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA (GeoAdvanced Innovative Action) Project의 지원을 받아 수행되었습니다. 서울대학교 공학연구소의 기술적 지원에도 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- Alloway, B.J., 1990, Heavy metals in soil, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, pp. 100-124.
- An, J., Jeong, S., Moon, H.S., and Nam, K., 2010, Development of terrestrial biotic ligand models to predict the toxicity of Cd and Pb in soil, SETAC North America 31th annual meeting, Portland, OR, USA, 2010.11.7-11.
- Di toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R., and Santore, R.C., 2001, Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis, *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, 2383-2396.
- Gustafsson, J.P., 1999, WinhumicV, <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/WinhumicV/> (accessed Sep. 2010).
- Haanstra, L. and Doelman, P., 1984, Glutamic acid decomposition as a sensitive measure of heavy metal pollution in soil, *Soil Biol. Biochem.*, **16**, 595-600.
- Hattori, H., 1992, Influence of heavy-metals on soil microbial activities, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **38**, 93-100.
- Heemsbergen, D.A., Warne, M., Broos, K., Bell, M., Nash, D., McLaughlin, M., Whatmuff, M., Barry, G., Pritchard, D., and Penney, N., 2009, Application of phytotoxicity data to a new Australian soil quality guideline framework for biosolids, *Sci. Total Environ.*, **407**, 2546-2556.
- Jansch, S., Rombke, J., Schallnab H., and Terytze, K., 2007, Derivation of soil values for the path soil-soil organisms for metals and selected organic compounds using species sensitivity distributions, *Env. Sci. Pollut. Res.*, **14**, 308-318.
- Khan, K.S., Xie, Z.M., and Huang, C.Y., 1997, Effect of anions on toxicity of cadmium applied to microbial biomass in red soil, *Environ. Pollut.*, **33**, 63-74.
- Kim, Y., Yang, Y., and Lee, Y., 2002, Pb and Cd uptake in rice roots, *Physiol. Plant*, **116**, 368-372.
- Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., and Basta, N., 2004, The bioavailability of chemicals in soil for earthworms, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **57**, 39-47.
- Lock, K., De Schamphelaere, K.A.C., Because, S., Criel, P., Van Eeckhout, H., and Janssen, C.R., 2007, Development and validation of a terrestrial biotic ligand model predicting the effect of cobalt on root growth of barley (*Hordeum vulgare*), *Environ. Pollut.*, **147**, 626-633.
- Lock, K. and Janssen, C.R., 2003, Influence of aging on metal availability in soils, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **178**, 1-21.
- McBride, M.B., 2001, Cupric Ion Activity in Peat Soil as a Toxicity Indicator for Maize, *J. Environ. Qual.*, **30**, 78-84.
- Microbics Corporation, 1992, Microtox Manual, A Toxicity Testing Hand book, Carlsbad, CA, USA.
- Naidu, R., Kookana, R.S., Sumner, M.E., Harter, R.D., and Tiller, K.G., 1997, Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review, *J. Environ. Qual.*, **26**, 602-617.
- Posthuma, L., Traas, T.P., and Sutter II, G.W., 2002, General introduction to species sensitivity distributions, Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology, Lewis, Boca Raton, FL, USA, pp. 3-11.
- Sparks, D.L., 1995, Environmental soil chemistry, Academic Press, Inc., San Diego, California, USA.
- US EPA, 2003, Updated aquatic life copper criteria, United States Environmental Protection Agency, Health and Ecological Criteria Division, Washington, DC., USA, EPA-822-R-03-026.
- US EPA, 2010, ECOTOX database, United States Environmental Protection Agency, Available from: <www.epa.gov/ecotox> (accessed December 2010).
- Van Straalen, N.M. and Denneman, C.A.J., 1989, Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **18**, 241-251.
- Vig, K., Megharaj, M., Sethunathan, N., and Naidu, R., 2003, Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 121-135.
- Watts, R.J., 1998, Hazardous wastes: sources, pathways, receptors, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, pp. 282-283.