

논토양의 이화학적 특성 및 침출성 중금속 함량을 이용한 비소의 전함량 예측

이정미 · 고우리 · Anitha Kunhikrishnan · 류지혁 · 김지영 · 김두호 · 김원일*

국립농업과학원 화학물질안전과

Model Development for Estimating Total Arsenic Contents with Chemical Properties and Extractable Heavy Metal Contents in Paddy Soils

Jeong-Mi Lee, Woo-Ri Go, Anitha Kunhikrishnan, Ji-Hyock Yoo, Ji-Young Kim,
Doo-Ho Kim, and Won-Il Kim*

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

This study was performed to estimate total contents of arsenic (As) by stepwise multiple-regression analysis using chemical properties and extractable contents of metal in paddy soil adjacent to abandoned mines. The soil was collected from paddies near abandoned mines. Soil pH, electrical conductivity (EC), organic matter (OM), available phosphorus (P_2O_5), and exchangeable cations (Ca, K, Mg, Na) were measured. Total contents of As and extractable contents of metals were analyzed by ICP-OES. From stepwise analysis, it was showed that the contents of extractable As, available phosphorus, extractable Cu, exchangeable K, exchangeable Na, and organic matter significantly influenced the total contents of As in soil ($p < 0.001$). The multiple linear regression models have been established as $\text{Log (Total-As)} = 0.741 + 0.716 \text{ Log (extractable-As)} - 0.734 \text{ Log (avail-}P_2O_5) + 0.334 \text{ Log (extractable-Cu)} + 0.186 \text{ Log (exchangeable-K)} - 0.593 \text{ Log (exchangeable-Na)} + 0.558 \text{ Log (OM)}$. The estimated value in total contents of As was significantly correlated with the measured value in soil ($R^2 = 0.84196$, $p < 0.0001$). This predictive model for estimating total As contents in paddy soil will be properly applied to the numerous datasets which were surveyed with extractable heavy metal contents based on Soil Environmental Conservation Act before 2010.

Key words: Abandoned mines, Arsenic, Extractable contents, Paddy soil, Soil properties, Total contents

서 언

환경에서 중금속은 일반적으로 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 수은, 비소 등이 포함되며(Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Fergusson, 1990), 이들 중금속류는 용해성 및 이동성이 낮아 토양에 장기간 노출될 경우 식물의 생육장애 및 먹이연쇄를 통한 직·간접적으로 인체에 피해를 줄 수 있다(Wilma, 1993; Jung et al., 2004; Prieto, 1998; Oh, 1997). 특히, 비소는 미국 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC, 2004)와 공중보건국(ATSDR, 2007)에 의해 각각 Group 1 (carcinogenic to human)과 A (human carcinogen)인 인체발암물질로 분류된 강력한 유해 물질로서 인간에게 노출된 경우 위해성이 매우 큰 물질이다. 농업환경에서 비소의 오염원은 금속광산, 제련소, 비소

함유 농자재, CCA(Copper Chromium Arsenate)처리 목재, 화석연료소각 및 관개용수 등으로부터 유입된다(Adriano, 1986; Kabata-Pendias and Pendias, 1984). 비소는 토양에서 고정되어 있어 이동성이 적으나 환원 상태로 있는 논토양에서는 이동성이 증가하여 작물로의 축적이 증가한다고 보고되었다(Wu et al., 2011; Takahashi et al., 2004; Williams et al., 2007; Xu et al., 2008).

기존의 국내 토양 내 중금속에 대한 토양오염공정시험법은 비소를 포함한 8개 성분에 대하여 용출법과 총함량을 분석했으며, 실제적으로는 각각의 중금속별로 5가지로 다원화된 분석법을 사용했었다(MOE, 2003). 그러나 외국의 경우는 대부분 토양의 중금속 오염도를 측정하기 위하여 용출법보다는 총 함량에 가까운 농도의 중금속을 추출하는 산분해법을 공정시험법으로 규정하고 있다. 국내 기존의 분석법은 용출 방법의 다원화된 문제점과 용출법의 국내 기준치가 상대적으로 많은 양의 중금속을 추출하는 산분해법 사용 국가의 기준치와 비슷하거나 높게 설정되어 비교에 어려움

접수 : 2012. 11. 1 수리 : 2012. 12. 7

*연락처 : Phone: +82312900527

E-mail: wikim721@korea.kr

이 따르는 문제점이 제기되면서(MOE, 2003; Oh et al., 2001; Oh et al., 2003), 2010년에 환경부 토양오염공정시험법이 일부 개정되어 전함량 분석인 왕수 추출법 (HCl:HNO₃=1:3)으로 토양 중 중금속 전처리 시험방법이 변경되었다(MOE, 2010; Go et al., 2011). 이에 본 연구에서는 과거 광산 활동으로 인하여 오염되어진 인근 논토양의 화학성 및 비소를 포함한 여러 중금속의 침출성 함량의 기존에 자료를 바탕으로 토양 내 비소의 전함량을 추정하기에 적합한 모형식을 개발하여 기존 데이터의 활용방안을 모색하고자 하였다. 또한 모형식을 통하여 폐광산 인근의 논토양에서의 비소함량과 토양의 화학성 및 여러 중금속의 침출성 함량간의 영향을 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

시료채취 분석용 토양은 국내 폐광산 인근 지역, 논토양에서 89점의 시료를 채취하였다. 토양시료는 표토 10 ~ 15 cm 깊이에서 각 지점별로 3개씩 채취하였고, 이를 혼합하여 복합시료를 만들었다.

시료 전처리 및 분석 토양시료는 풍건으로 뭉쳐진 부분을 고무망치로 부순 후, 2 mm와 0.074 mm 체를 이용하여 순차적으로 체질하여 전처리 시료로 사용하였다. 토양 중 비소의 침출법은 200 mL 삼각플라스크에 토양 5 g을 칭량하여 1 N HCl을 25 mL을 넣고 1시간 진탕한 후, No. 40 여과지 (Whatman, Buckinghamshire, UK)로 여과하고 그 여액을 비소 분석시료로 사용하였다. 비소를 제외한 타 중금속은 1 N HCl 대신 0.1 N HCl을 사용하여 동일한 방법으로 정량하였다. 중금속 전 함량법은 염산과 질산을 3:1 비율로 넣는 왕수 분해법으로 환류냉각장치(Kjeldatherm, C. Gerhardt GmbH & Co., Northants, UK)를 이용하여 분해하였다. 반응 용기에 토양 3 g을 칭량하여 증류수 0.5 ~ 1

mL로 적셔준 후, 염산 21 mL와 질산 7 mL을 주입하여 30°C에서 2시간 침지시켰다. 그리고 서서히 온도를 높여 90°C에서 2시간 가열하고 냉각하여 No. 40 여과지(Whatman, Buckinghamshire, UK)로 여과한 후, 0.5 M 질산으로 정용하고 ICP-OES(GBC Integra-XMP, Braeside, Australia)를 이용하여 중금속 함량을 분석하였다. 토양 중 pH, 유기물함량, 유효인산, 양이온은 농촌진흥청 토양 및 식물체 분석법 (RDA, 2000)으로 분석하였다.

통계분석 토양 내 비소의 전 함량을 추정하기 위한 모형식을 개발하기 위해 SPSS 프로그램 ver 12.0 (SPSS Inc., Somers, NY, USA)을 이용하였다. 다중회귀분석은 stepwise 방법을 이용하여 토양 내 비소의 전 함량 추정 관계식을 산출하였다. 독립변수는 0.05보다 유의적인 변수는 포함되었으며, 0.10보다 유의성이 떨어지면 회귀식에서 제거되었다.

결과 및 고찰

토양 화학성 및 침출성 중금속 함량 89개 폐광산 인근 논토양 시료의 화학성은 전보와 같다(Go et al., 2011). 토양의 pH는 평균이 5.8이었으며, 범위는 5.2~7.0으로서 약 산성에서 중성을 나타냈다. 전기전도도(EC)는 평균 0.3 dS m⁻¹이었고, 유기물함량 및 유효인산함량은 각각 21.9(5.3 ~ 52.0) g kg⁻¹와 65.3(4.7~298.9) mg kg⁻¹으로 나타났다. 또한 교환성 칼슘, 칼륨, 마그네슘, 나트륨 함량은 각각 1.4 ~ 18.3, 0.02 ~ 1.3, 0.3 ~ 9.4, 0.03 ~ 0.4 cmol_c kg⁻¹로 분석되었다. 토양 시료의 중금속별 침출성 함량 및 비소의 전함량은 Table 1에 제시하였다. 침출성 비소 평균함량 및 범위는 3.99 (0.001~26.40) mg kg⁻¹이었고, 전함량은 19.69 (0.15~133.59) mg kg⁻¹으로 분석되었다. 토양 중 비소의 총함량은 2011년 토양환경보전법 토양오염우려기준에서 설정한 비소의 전함량 함량인 25 mg kg⁻¹을 초과하지 않았으나, 우려기준을 초

Table 1. Extractable contents of heavy metal(loid)s and total content of As in paddy soils adjacent to abandoned mines (n=89).

	Total		Extractable				
	As	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹						
Mean	24.00	4.14	0.27	8.10	0.77	24.51	8.20
Min	0.15	0.01	0.00	0.91	0.09	2.06	1.24
Max	403.67	26.40	3.11	101.28	3.06	242.30	57.31
2000 data*	-	3.68	0.59	17.88	0.99	22.61	34.6
2003 data**	-	0.66	0.08	3.83	0.59	4.82	4.33

* Mean contents of extractable heavy metal(loid)s in paddy soils collected near abandoned mines surveyed in 2000 (Kim et al., 2007)

** Mean contents of extractable heavy metal(loid)s in non-contaminated paddy soils surveyed in 2003 nationwide (Kim et al., 2007)

과한 비율은 26%로 나타났으며, 토양오염대책기준인 75 mg kg⁻¹을 4%가 초과하였다. 이 결과는 중금속으로 오염되지 않은 일반 농토양보다 높은 경향을 보였고(Kim et al., 2007), Kim 등(2010)의 2009년 광산인근 농토양의 침출성 및 전함량을 측정한 결과로서 각각 3.50 (0.26 ~ 10.06), 13.24 (4.85 ~ 34.02) mg kg⁻¹와 유사하였고, 침출성 카드뮴, 구리, 니켈, 납, 아연의 평균함량과 범위는 각각 0.27 (0.00 ~ 3.11), 8.08 (0.9 ~ 101.28), 0.77 (0.09 ~ 3.06), 24.51 (2.06 ~ 242.30), 8.10 (1.24 ~ 57.31) mg kg⁻¹으로 2000년 조사한 광산인근 농토양의 결과와 비교하여 카드뮴, 구리 및 아연은 다소 낮게 조사되었으나 타 성분은 유사한 수준을 보였다(Kim et al., 2007). 결론적으로 조사된 농토양의 화학성 및 중금속 함량의 광범위한 범위가 토양 내 비소의 전함량 예측에 필요한 것으로 판단된다.

토양 내 비소의 전함량 추정 비소의 전 함량을 추정하는데 토양의 화학성 및 여러 침출성 중금속의 상대적인 영향력 및 이를 이용한 모형식을 나타내고자 단계적 다중회귀분석을 실시하였다. 단계적 다중회귀분석은 독립변수가 여러개 일때 가장 종속변수를 잘 설명해 주는 독립변수를 순서대로 찾고자 할 때 사용하는데, 본 연구에서는 토양의 이화학적 특성(pH, EC, OM P₂O₅, Ca, K, Mg, Na) 및 비소를 포함한 6가지 종류의 중금속(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)의 침출성 함량을 각각의 독립변수로 설정하여 비소의 전 함량 예측에 미치는 상대적인 영향력 및 이들의 관계를 알아보고자 하였다.

다중회귀분석 결과는 Table 2와 같다. 토양의 화학성 및 침출성 중금속 함량에서 비소의 전 함량을 가장 잘 설명해주는 변수는 가장 먼저 진입한 변수인 침출성 비소로 종속변수인 비소의 전함량을 62.3% 설명해주고 있다. 유효인산이 다음으로 영향력이 컸으며, 부호가 -로 나타나 상대적으로 높은 유효인산의 함량은 토양에서 비소의 함량을 감소시키는 것으로 생각할 수 있겠다. Adriano(2001)는 인산염은

농업에서 비료로 널리 사용되며, 인은 비소와 같은 화합물로써 토양에서 유사한 지화학적 거동을 보인다고 보고하였고, Manning and Goldberg (1996)는 비소가 동일한 흡착위치에 대하여 인산염과 경쟁 한다고 하였다. 또한 Smith (2002)는 인은 As^V의 흡착을 감소시킨다고 보고(Roy, et al., 1986)하여 본 연구와 유사한 결과를 나타냈다. 유효인산염 다음으로는 차례대로 침출성 Cu함량, 교환성 칼륨, 교환성 Na, 유기물함량이 비소의 전 함량 예측에 관련이 있는 것으로 나타났다. 유기물은 토양에서 중금속의 이동성과 유효도에 중요한 역할을 한다고 많은 연구에서 보고하고 있다(Zeng, 2011). 유기물의 부식물은 토양 속 중금속과 흡착하거나 안정한 결합체를 형성하여 중금속의 생물학적 유효도를 감소시키는 작용(Liu et al., 2009)을 한다고 하였으며, 반면에 Vega 등(2004)과 McCauley 등(2009)은 유기물이 토양용액에 유기화학물질을 공급하여 킬레이트를 형성하여 식물의 이용가능성을 높인다고 연구 보고하였다. 비소의 전 함량 예측에 영향을 미치는 침출성 중금속은 비소와 구리로 나타났으며, 토양의 화학성으로 유효인산, 교환성 칼륨, 나트륨, 유기물함량으로 분석되었다. 비소의 전 함량 추정을 위한 모형식은 R²=0.841로 가장 설명력이 높은 0.741 + 0.716 Log (extractable-As) - 0.734 Log (avail-P₂O₅) + 0.334 Log (extractable-Cu) + 0.186 Log (exchangeable-K) - 0.593 Log (exchangeable-Na) + 0.558 Log (OM)으로 선택하였으며, 이 모형식을 사용하여 토양 내 비소의 전 함량 회귀모형의 적용 가능성을 검증하였다. 추정된 토양 내 비소의 전 함량과 비소의 전 함량 실측값 간의 상관성을 확인하였으며 (Fig. 1) 상관성은 R²=0.80419로 높은 상관관계를 나타내어 비소의 전 함량을 예측하는데 모형식이 적합함을 알 수 있었다. 본 연구에서 추정된 모형식의 예측값과 실측값 사이에 높은 상관성을 보임에 따라 모형식은 침출성 비소함량 및 토양의 화학성을 활용하여 비소의 전 함량 추정에 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 비소의 침출성 함량 뿐만 아니라 토양의 화학적 특성이 뒷받침 될 때 전 함량

Table 2. Summary of multiple regression equation between total contents of As and extractable soil contents of heavy metal(loid)s and soil properties. Total heavy metal(loid) concentrations, extractable heavy metal(loid) contents and soil properties were Log₁₀-transformed to ensure homogeneity of variances.

Equation	R ²	p-value
Log(T-As) = 0.878 + 0.672 Log(ext.-As)	0.661	<0.001
Log(T-As) = 1.518 + 0.744 Log(ext.-As) - 0.401 Log(P ₂ O ₅)	0.737	<0.001
Log(T-As) = 1.314 + 0.750 Log(ext.-As) - 0.454 Log(P ₂ O ₅) + 0.378 Log(ext.-Cu)	0.777	<0.001
Log(T-As) = 1.505 + 0.739 Log(ext.-As) - 0.499 Log(P ₂ O ₅) + 0.350 Log(ext.-Cu) + 0.181 Log(exc.-K)	0.789	<0.001
Log(T-As) = 1.420 + 0.710 Log(ext.-As) - 0.585 Log(P ₂ O ₅) + 0.368 Log(ext.-Cu) + 0.224 Log(exc.-K) - 0.366 Log (exc.-Na)	0.801	<0.001
Log(T-As) = 0.621 + 0.682 Log(ext.-As) - 0.732 Log(P ₂ O ₅) + 0.299 Log(ext.-Cu) + 0.205 Log(exc.-K) - 0.685 Log (exc.-Na) + 0.621 Log(OM)	0.830	<0.001

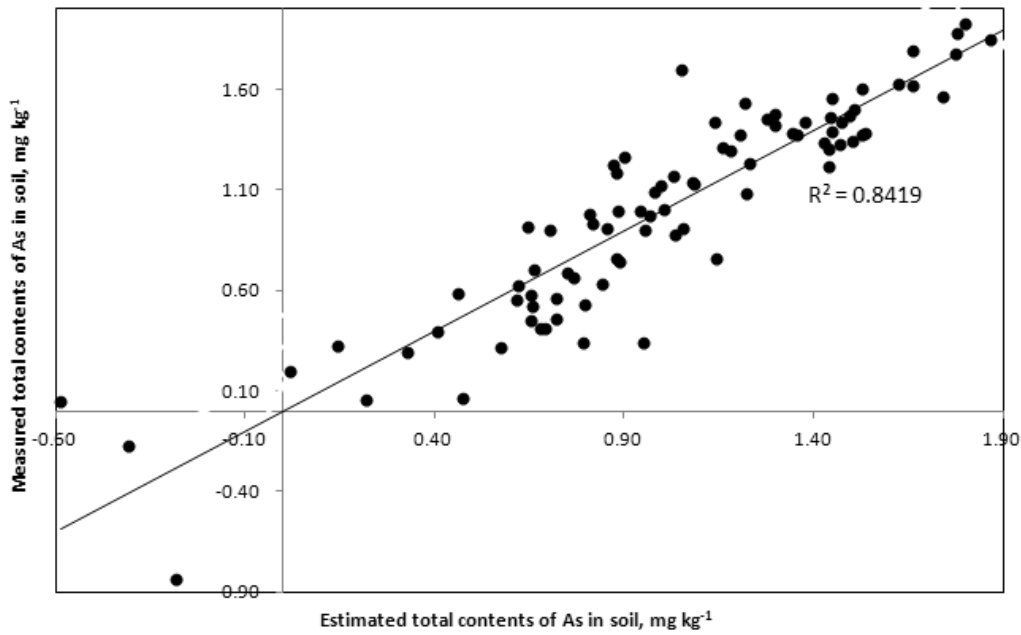


Fig. 1. Relationship between estimated and measured contents of total As in soil.

예측의 정확도를 더욱 높임을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

결 론

폐광 인근 논 토양 내 침출성 중금속 함량 및 토양화학성을 단계적 다중회귀분석을 적용하여 토양 내 비소 전 함량을 추정할 수 있는 모형식을 제시하였다. 토양 내 비소의 전 함량을 예측하는데 가장 큰 영향을 미치는 요인은 침출성 비소함량이었으며 그 외에는 차례대로 유효인산, 침출성 구리, 교환성 칼륨, 교환성 나트륨, 유기물함량이 영향요인으로 작용함을 나타내었다. 특히, 유효인산은 다른 변수와는 다르게 음의 관계를 나타내어 토양 내 유효인산은 비소의 함량을 감소시킬 것으로 판단되어진다. 비소의 전 함량 추정을 위한 모형식은 $R^2=0.830$ 로 가장 설명력이 높은 모델식으로 선택하였으며, 이 모델식을 사용하여 토양 내 비소의 전 함량 회귀모형의 적용 가능성을 검증하였다. 폐광인근 토양 화학성 및 침출성 중금속 함량 인자를 이용하여 얻은 토양 내 비소의 전 함량 추정값과 실측값 간의 통계적으로 유의한 높은 상관성을 나타내어($R^2=0.80419$, $p<0.0001$) 예측 모형의 적합성을 확인하였으며, 기존 자료의 활용방안으로서의 활용성을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ0086502012) 및 (과제번호: PJ0064462011)의 지원에 의해 이루어진 것임

Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag.

Adriano, D.C. 2001. Trace elements in the terrestrial environment. Springer, New York.

ATSDR (Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2007. Toxicology profile for arsenic, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. DHHS, Atlanta, Georgia.

Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements, Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press.

Go, W.R., J.H. Lee, E.J. Lee, S.M. Lim, J.Y. Kim, K.H. Kim, G.J. Im, and W.I. Kim. 2011. Model development for estimating total soil contents of Pb and Cd using chemical properties and extractable contents in paddy soil. Korea J. Soil Sci. Fert. 44:1080-1084.

IARC (International Agency for Research on Cancer). 2004. Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic, In IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans (v. 84), IARC, Lyon, France.

Kabata-Pendias, A., and H. Pendias. 1984. Trace elements in soils and plants, CRC Press, Inc.

Kim, W.I., J.E. Yang, G.B. Jung, B.J. Park, S.W. Park, J.K. Kim, O.K. Kwon, and G.H. Ryu. 2007. Bioavailability and safety issues of heavy metals in paddy soil-rice continuum in Korea. Food & Fertilizer Technology Center (FFTC) extension bulletin 597.

Kim, W.I., J.J. Kim, J.H. Yoo, J.Y. Kim, J.H. Lee, M.K. Paik, R.Y. Kim, and G.J. Im. 2010. Arsenic fractionation and bioavailability in paddy soils near closed mines in Korea.

- Korean J. Soil Sci. Fert. 43:917-922.
- Liu, L.N., H.S. Chen, P. Cai, W. Liang, and Q.Y. Huang. 2009. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *J. Hazard. Mater.* 163:563-567.
- Manning, B.A., and S. Goldberg. 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide mineral. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:121-131.
- McCauley, A., C. Jones, and J. Jacobsen. 2009. Soil pH and Organic Matter. Nutrient management modules 8, #4449-8. Montana State University Extension Service, Bozeman, Montana, pp.1-12.
- MOE (Ministry of Environment). 2003. Standard Test Method for Soil Pollution.
- MOE (Ministry of Environment). 2010. Soil Environmental Conservation Act (revised).
- Jung, M.C., M.Y. Jung, and Y.M. Choi. 2004. Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea. *Econ. Environ. Geol.* 37:21-33.
- Oh, C.W., Y.H. Yu, P.K. Lee, and Y.Y. Lee. 2003. The effects of pH change in extraction solution on the heavy metals extraction from soil and controversial points for partial extraction in Korean Standard Method. *Econ. Environ. Ecol.* 36:159-170.
- Oh, C.W., Y.H. Yu, P.K. Lee, S.W. Park, and Y.Y. Lee. 2001. The controversial points and a remedy on evaluation of heavy metal contamination in standard method for examination of soil in Korea. *J. of KoSSGE.* 6:63-83.
- Oh, J.K. 1997. Evaluation of contamination at closed mine and application methods of tailing wastes. Symposium on the remediation and application methods of environmental pollution around abandoned mine. 97-1. ILE. Forum of Environmental Policy. p.15-51.
- Prieto, G. 1998. Geochemistry of nearby metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *Journal of Geochemical Exploration.* 64:215-222.
- RDA (Rural Development Administration). National Institute Agricultural Science and Technology. 2000. Analytical method of soil and plant.
- Roy, W.R., J.J. Hassett, and R.A. Griffin. 1986. Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption. *Soil Sci.* 142:201-210.
- Smith, E., R. Naidu, and A.M. Alston. 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.* 31:557-563.
- Takahashi, J.S., R. Minamikawa, K.H. Hattori, K. Kurishima, N. Kihou, and K. Yuita. 2004. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environ. Sci. Technol.* 38:1038-1044.
- Vega, F.A., E.F. Covelo, M.L. Andrade, and P. Marcet. 2004. Relationships between nearby metals content and soil properties in mine soils. *Anal. Chim. Acta.* 524:141-150.
- Wilma, J.F., and W.J. Visser. 1993. Contaminated land policies in some industrialized countries. Technical Soil Protection Committee. The Netherlands.
- Williams, P.N., A. Villada, C. Deacon, A. Raab, J. Figuerola, A.J. Green, J. Fedlmann, and A.A. Meharg. 2007. Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley. *Environ. Sci. Technol.* 41:6854-6859.
- Wu, Z., H. Ren, S.P. McGrath, P. Wu, and F.J. Zhao. 2011. Investigating the contribution of the phosphate transport pathway to arsenic accumulation in rice. *Plant Physiology.* 157:498-508.
- Xu, X.Y., S.P. McGrath, A.A. Meharg, and J.H. Zhao. 2008. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. *Environ. Sci. Technol.* 42:5574-5579.
- Zeng, F., S. Ali, H. Zhang, Y. Ouyang, B. Qiu, F. Wu, and G. Zhang. 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environ. Pollut.* 159:84-91.