

문명 금은광산 주변 논토양에서 As 및 중금속의 토양과 벼작물의 상관성 평가

권지철¹ · 박현정¹ · 정명채^{2*}

¹서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM), ²세종대학교 에너지자원공학과

Correlation of Arsenic and Heavy Metals in Paddy Soils and Rice Crops around the Munmyung Au-Ag Mines

Ji Cheol Kwon¹, Hyun-Jung Park¹ and Myung Chae Jung^{2*}

¹National Instrumentation Center for Environmental Management, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

²Dept. of Energy and Mineral Resources Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received: 13 March 2015 / Revised: 2 July 2015 / Accepted: 8 July 2015)

This study has focused on investigation of correlation for As and heavy metals in paddy soil and rice crops sampled in the vicinity of the abandoned Munmyung Au-Ag mine. Soil samples extracted by various methods including aqua regia, 1 M MgCl₂, 0.01 M CaCl₂ and 0.05 M EDTA were analyzed for As and heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn). Rice grain samples grown on the soils were also analyzed for the same elements to evaluate the relationships between soils and rice crops. According to soil extraction methods, As and heavy metal contents in the soils were decreased in the order of aqua regia > 0.01 M CaCl₂ > 1 M MgCl₂ > 0.05 M EDTA. In addition to correlation analysis, statistically significant correlation with the four extraction methods ($p < 0.01$) were found in the soil and rice samples. As calculation of biological accumulation coefficients (BACs) of the rice crops for As and heavy metals, the BACs for Cd, Zn and Cu were relatively higher than those for As and Pb. This study also carried out a stepwise multiple linear regression analysis to identify the dominant factors influencing metal extraction rates of the paddy soils. Furthermore, daily intakes of As and heavy metals from regularly consumed the rice grain (287 g/day) grown on the contaminated soils by the mining activities were estimated, and found that Cd and As intakes from the rice reached up to 73.7% and 51.8% for maximum allowance levels of trace elements suggested by WHO, respectively. Therefore, long-term consumption of the rice poses potential health problems to residents around the mine, although no adverse health effects have yet been observed.

Key words : chemical extractions, paddy soil, crop plant (rice), daily intake, As and heavy metals

이 연구는 휴광된 문명광산 주변의 토양과 식물의 유기적 관계규명을 위해 토양시료를 왕수, 1 M MgCl₂, 0.01 M CaCl₂ 및 0.05 M EDTA 등 다양한 추출제로 전처리하여 As 및 중금속을 분석하였다. 화학분해 방법에 따른 함량은 왕수 > 0.01 M CaCl₂ > 1 M MgCl₂ > 0.05 M EDTA 순으로 나타났으며 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 보였다($p < 0.01$). 원소별 생물학적 농축계수(BAC)는 Cd, Cu 및 Zn 함량이 As와 Pb에 비해 상대적으로 높은 결과를 얻었다. 이 연구에서 식물농도에 영향을 주는 물리화학적 특성을 이용하여 단계별 다중선형회귀분석을 수행하였으며, 그 결과는 As 및 중금속의 농도 예측에 유용하게 사용할 수 있을 것으로 판단된다. 농가의 1일 평균 쌀소비량인 287 g을 적용하여 세계보건기구의 미량원소 1일 섭취 최대허용량과 비교한 결과 Cd와 As에서 각각 73.7%, 51.8%의

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: jmc65@sejong.ac.kr

높은 섭취량을 보였다. 그러므로 현재까지 발현되지는 않았지만 광산주변 거주자들이 지역에서 재배된 쌀을 장기간 섭취할 경우 As 및 중금속 농축에 의한 건강의 악영향이 발생될 수 있으므로 적절한 처리가 요구된다.

주요어 : 화학적 추출법, 농경지 토양, 작물(벼), 1일 섭취량, As 및 중금속

1. 서 론

토양의 중금속 오염은 광산개발을 포함한 산업활동, 화학비료 및 농약, 산업폐수, 하수슬러지와 같은 중금속이 풍부한 물질들을 농업에 부적절하게 사용한 인류 활동의 결과로서 수십 년간 전 세계적으로 농업생산에 심각한 문제가 되었다(Ramadan and Al-Ashkar, 2007; Kuo *et al.*, 2006). 특히 Fe, Zn, Mn 및 Cu와 같은 일부 원소들은 낮은 농도에서 필수원소인 반면에 Cd, Cr, Pb 및 As는 독성원소로서 생태계를 통해 식물, 동물 및 인간에 높은 위협을 제기할 수 있다(Costa, 2000). 이에 따라 외국뿐만 아니라 국내에서도 광산활동에 의한 환경오염의 심각성이 부각되면서 국가 주도로 국내 휴·폐광광산에 대한 개황 및 정밀조사와 더불어 토양, 수질오염, 지반침하 등 다양한 광해 현상에 대한 효율적인 관리를 수행하고 있다(Ko *et al.*, 2009). 대표적으로 국내에 산재되어 있는 휴·폐광산에 대한 정밀조사 결과, 광산폐기물 및 광산 주변에 있는 농경지 토양의 80% 이상이 As 또는 중금속으로 오염된 것으로 조사되었다(KMOE, 2005; 2007; 2013). 이렇게 오염된 농경지 토양은 농작물에 영향을 미쳐 이를 섭취한 주민의 건강에 심각한 문제를 발생시킬 수 있다(Jung and Jung, 2006).

한편, 국내에서 생산되는 식량작물로 곡류가 가장 많은 비중을 차지하며, 비록 1인당 쌀 소비량이 감소하는 경향은 있지만, 여전히 주식인 쌀에 미량의 중금속이 함유되어 있다면 우리 건강에 치명적인 결과를 초래할 수 있다. 이에 따라 국내의 경우 쌀에 대한 위험도 평가 연구가 일부 수행되었으며(Jung, 2003; Lee *et al.*, 2008), 대표적으로 Cd의 농도는 쌀 생산이 많은 중국(Zeng *et al.*, 2008; Qian *et al.*, 2010)의 경우 마켓은 0.05 µg/g, 오염된 필지에서는 0.4 µg/g, 자메이카(Johann *et al.*, 2012)는 0.08 µg/g 등 관련 연구가 수행되었다.

한편, 식물내의 금속함량을 결정하는 가장 중요한 요소는 토양내의 금속함량이지만(Alloway *et al.*, 1990), 토양-식물간의 상호관계는 토양 내 금속의 존재형태가 매우 중요한 요인이다(Filgueiras *et al.*, 2002). 농경지 토양의 경우 토양 특성, 금속의 화학종 및 식물 종류,

특히 토양과 식물의 반응은 토양 내에 함유된 금속의 생물유효도(bioavailability)에 의해 결정되며(Ehlik and Kirchner, 2002), 간단하고 사용이 용이한 다양한 추출방법 등이 생물유효도 평가에 자주 사용된다. 하지만 국내의 경우 원소의 총량에 따른 농도에 기반을 두고 토양과 식물의 상호관계를 규명하는데 다소 어려움이 있다. 물론 총량 방법은 금속의 다양한 화학종 또는 고체상이 다르고 복잡하기 때문에 위해성 평가에는 좋은 방법으로 알려져 있지만, 생물유효도를 평가함에 있어 한계점이 있다(Chen *et al.*, 1996).

국내외에서는 토양과 식물의 상관성 연구를 위해 다양한 용출제를 통해 중금속 오염토양으로부터 식물로의 전이 가능성 평가를 수행하였다. 국내에서는 폐광산 주변 토양과 식물의 중금속에 대한 상관성 연구가 다양하게 진행되었으며(Jung and Thornton, 1997; Lee *et al.*, 2000; Jung, 2008; Kwon *et al.*, 2013a), 해외의 다양한 국가에서도 토양과 식물의 유기적 관계 규명을 위해 단일용출법을 활용하여 연구를 수행하였다(Tessier *et al.*, 1979; Van Ranst *et al.*, 1999; Rauret *et al.*, 1999; Feng *et al.*, 2005; Zeng *et al.*, 2011).

따라서 이 연구에서는 문명 금-광산 주변 농경지 토양과 식물의 유기적 관계 규명을 위해 단일 용출제인 1 M MgCl₂(Tessier *et al.*, 1979), 0.01 M CaCl₂(Van Ranst *et al.*, 1999) 및 유기용제인 EDTA(Quevauviller *et al.*, 1997) 등으로 토양을 추출하여 토양과 식물간의 상관관계를 효과적으로 규명하고자 하였다. 또한 토양 용출에 주요한 인자를 확인하기 위해 대표적인 토양특성인 pH, 양이온치환용량(CEC, cation exchange capacity: meq/100g), 유기물함량(OM, organic matter: %)과 토양의 왕수분해를 변수로 다중회귀분석을 수행하였다. 또한 우리 국민이 주식으로 소비하고 있는 쌀에 함유된 미량원소를 조사하고 1일 평균 쌀소비량에 근거한 미량원소의 인체섭취도를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 연구대상지역의 지질과 광산 현황

경북 영덕군 지품면에 위치하는 문명광산은 금, 은 대상으로 한 광산으로 As, 카드뮴, 아연의 오염이 확

인되었다. 광상은 상기 편마암의 열극을 충진한 함금 은석영맥이며, 지질은 경상계 신라통에 속하는 오천동층, 신양동층, 입봉층이 완만한 만곡구조를 보이며 분포하고 있다. 역암, 사암, 셰일 및 수조의 얇은 암류의 호층들로 되어 있으며 주로 적색을 띤다(KMOE, 2007). 광산이 위치한 지품면에는 총 1,263세대 2,481명이 거주하고 있으며, 토지는 주로 농경지로 사용되고 있다. 이 광산에는 산사면에 광물찌꺼기와 폐(광)석 더미가 노출된 채로 적치되어 있어 집중 강우 시 인근 하천으로 오염물질의 유입가능성이 클 것으로 판단된다. 또한 광산하부지역은 대부분 논농사가 이루어지고 있어 주변 농경지의 환경오염이 심할 것으로 판단되었다.

2.2. 시료채취 및 분석방법

토양시료의 경우 광산 주오염원(갱구, 폐석 및 광물찌꺼기적치장 등)을 기점으로 하부 2 km 이내에서 벼가 재배되는 경작지의 표토(0~15 cm)를 대상으로 토양오염공정시험기준에 따라 10개 지점을 선정하였으며, 동일한 지점에서 6월(1차), 8월(2차) 및 10월(3차) 등 총 3회 채취하였다. 벼(백미)시료는 토양시료 채취 위치와 동일한 지점에서 추수시기에 맞추어 10월에 1회 채취하였다.

토양시료의 경우 -100 mesh로 체질한 건조시료 3.0 g을 정량적으로 쟀 후, 시험관에 넣어 질산(7.0 mL)과 염산(21 mL)을 넣고 Heating Block에서 70°C을 유지하면서 약 1시간 동안 용출한 용액(Ure, 1995)을 원자흡광분광광도계(Varian AA240, 호주)를 이용하여 Cd, Cu, Pb 및 Zn을 분석하였다. As는 국제기준 ISO/DIS 20280의 방법으로 예비환원을 한 후 비화소발생장치(hydride generation)를 이용하여 비화시킨 후 원자흡광분광광도계(Varian AA240, 호주)를 활용하여 분석하였다. 벼(백미)작물은 증류수로 3회 이상 세척한 후 상온에서 7일 이상 자연건조 시킨 후, 스테인리스강으로 제작된 식물용 믹서기를 이용하여 미분쇄하였다. 천칭으로 시료 1.0 g을 정량적으로 쟀 후, 유리관에 콘텐서를 부착하고 휘발성 질산 10 mL를 넣고 완전 건조될 때까지 Heating Block에서 가열한 후 왕수로 다시 한번 전처리하고 증류수를 채워 최종부피 20 mL로 정량한 시료를 원자흡광분광광도계로 분석하였다.

또한 이 연구에서는 토양에 존재하는 As 및 중금속의 존재형태 비교를 위해 다양한 추출 방법을 적용하였다. 첫번째로 1 M MgCl₂(Tessier *et al.*, 1979)의 경우 기준 연구결과 연속추출 fraction 1(exchangeable)과 fraction 2(bound to carbonates)에 해당되는 농도

가 생물학적 이용성이 높은 것으로 보고되었기 때문에(Li *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2009) 이를 적용하였다. 즉, 시약 95.21 g에 증류수 800 mL 첨가 후 NH₄OH 또는 Acetic Acid로 pH 7로 조절한 후 증류수로 채워 1,000 mL를 제조한 용액을 이용하여 토양 : 용액 = 1 : 8로 1시간 동안 진탕하였다. 두 번째로 0.01 M CaCl₂의 경우 시약 1.1g에 증류수 800 mL 첨가 후 NH₄OH 또는 Acetic Acid로 pH 7로 조절한 후 증류수로 1,000 mL 제조한 후 토양 : 용액 = 1 : 5로 2시간 동안 진탕하였다(Novozamsky *et al.*, 1993; Van Ranst *et al.*, 1999). 마지막으로 식물흡수 가능성 파악에 가장 많이 사용되는 유기용제인 0.05 M EDTA는 토양 10g에 EDTA용액 50 mL을 가한 후 1시간 진탕한 후 분석시료로 사용하였다(Quevauviller *et al.*, 1997). 용출된 모든 시료는 원자흡광분광광도계를 활용하여 As 및 중금속을 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 토양의 물리화학적 특성

연구대상지역 농경지 토양의 pH, 양이온치환용량 및 유기물함량 측정 결과를 Table 1에 정리하였다. 토양의 pH는 무기질 표면으로부터 금속의 화학종과 용해도를 결정하는 주요한 역할을 하며, 토양과 토양용액 pH 둘다 금속의 용해도와 화학종에 강한 영향을 미치기 때문에 최종적으로 금속의 생물유효도에 중요한 역할을 한다(Muhlbachova *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2010). 단 As의 경우 산화음이온 형태로 존재하므로 다른 중금속과 달리 pH가 높을수록 높은 용해도를 보인다. 토양시료의 pH를 측정된 결과 5.36~6.41(평균 6.1)로 낮은 값을 보여 상대적으로 중금속의 유출이 쉬운 환경에 놓여있으며, 2012년도 환경부 토양측정망의 논토양(평균 6.4)에 비해 다소 낮은 경향을 보이고 있다(KMOE, 2013). 또한 Jung(2001)이 연구한 농경지 토양과 유사한 pH값을 나타내었으며, Jung *et al.* (2002)의 광산 직하부 토양과 비교한 결과 이번 연구

Table 1. Chemical properties of soil samples from the Munmyung mine

N=30	pH	CEC (meq/100 g)	OM (%)
range	5.36-6.41	8.89-23.0	1.56-3.50
mean±std ^a	6.10±0.22	14.7±3.48	2.37±0.47

N = number of samples

CEC = cation exchange capacity (meq/100 g)

OM = organic matter content

^a = arithmetic mean±standard deviation

지역의 pH가 상대적으로 높은 값을 보이고 있다.

토양의 CEC는 점토의 양과 형태, 유기물함량 그리고 Fe, Al 및 Mn 산화물에 크게 의존하며, 일반적으로 CEC가 높은 토양에서는 많은 양의 금속들이 존재하여도 위해도 없이 유지되고 있다(Adriano, 2001). 특히 점토의 종류에 따라 교환능력이 차이가 나는데, 이는 결정격자의 형태에 따른 비표면적의 크기, 음전하의 양과 밀도의 영향 때문이다. 연구지역에 대한 CEC 범위(평균, meq/100 g)는 8.89~23.0(14.7)로 측정되었으며, Jung *et al.*(2002)이 연구한 비경작지 토양(11.4 meq/100 g)보다는 상대적으로 높은 값을 나타내었다. 이는 농업활동(감매기, 밭갈기 등)으로 인한 토양 관리 때문에 연구지역의 CEC가 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단된다. 유기물함량(organic matter)은 토양에서 이온교환성 형태의 중금속을 유지하는데 주요한 기여를 하며, 또한 유기물질은 토양 용액에서 유기 화합물을 공급하고, 킬레이트 및 식물에서의 금속 유효도를 증가시키는 역할을 한다(McCauley *et al.*, 2009). 유기물함량에 대한 함량범위(평균, %)는 1.56~3.50(2.37)의 값을 보이며, Jung *et al.*(2002)이 제시한 농경지 토양에 비해 다소 낮은 값을 보이고 있다.

3.2. 토양의 중금속 함량

토양시료에 대한 As 및 중금속 함량을 파악하기 위해 왕수와 단일용출체를 이용하여 원소들의 용출량을

조사하였다(Table 2). 왕수로 분해한 토양의 원소 함량 범위(평균함량, mg/kg)는 As 16.56~704.0(165.1), Cd 불검출~4.212(1.167), Cu 14.00~32.92(22.47), Pb 54.61~464.9(163.2) 및 Zn 95.55~670.3(304.6)이 검출되었으며, 각 원소별 최대함량을 확인한 결과 As, Pb 및 Zn에서 토양오염기준을 초과하였다. 국내외의 자연함유량 평균함량과 비교해본 결과, As는 30배 정도, Pb는 국가별로 다소 차이는 있으나 약 8배, Zn은 5배 정도 높은 함량을 보이며, 이는 광산에 의해 발생된 오염물질이 주변 농경지에 영향을 주고 있음을 시사하는 것이다(Table 3). 1 M MgCl₂로 용출한 토양의 범위(평균함량, mg/kg)는 As 0.004~0.090(0.036) Cd 0.140~0.564(0.324), Cu 0.008~0.152(0.071), Pb 0.72~2.56(1.46) 및 Zn 0.792~33.84(7.22)로 나타났으며, 0.01 M CaCl₂의 범위(평균함량, mg/kg)는 As 0.003~0.036(0.016), Cd 0.025~0.250(0.096), Cu 0.005~0.045(0.023), Pb 불검출~0.15(0.04) 및 Zn 0.060~6.580(1.526)으로 검출되었다. 0.05 M EDTA로 용출한 토양의 함량 범위(평균함량, mg/kg)는 As 0.314~9.053(2.761), Cd 0.275~1.325(0.645), Cu 1.250~6.850(3.458), Pb 11.5~59.5(25.93) 및 Zn 2.417~97.67(19.87)이 검출되었다.

3.3. 벼(백미)작물의 중금속 함량

벼(백미)작물에 대한 As 및 중금속 함량을 정리하여

Table 2. Mean and range As and heavy metal concentrations in soils extracted by various methods from the Munmyung mine (unit in mg/kg)

N=30		As	Cd	Cu	Pb	Zn
Aqua regia	range	16.56~704.0	N.D~4.212	14.00~32.92	54.61~464.9	95.55~670.3
	mean±std ^a	165.1±175.5	1.167±0.953	22.47±4.375	163.2±103.2	304.6±159.3
1 M MgCl ₂	range	0.004~0.090	0.140~0.564	0.008~0.152	0.720~2.560	0.792~33.84
	mean±std ^a	0.036±0.020	0.324±0.108	0.071±0.038	1.461±0.452	7.227±6.853
0.01 M CaCl ₂	range	0.003~0.036	0.025~0.250	0.005~0.045	N.D.~0.150	0.060~6.580
	mean±std ^a	0.016±0.008	0.096±0.060	0.023±0.012	0.040±0.038	1.526±1.927
0.05 M EDTA	range	0.314~9.053	0.275~1.325	1.250~6.850	11.50~59.50	2.417~97.67
	mean±std ^a	2.761±2.227	0.645±0.251	3.458±1.414	25.93±12.39	19.87±22.83

N = Number of samples

N.D. = Not determined

^a = arithmetic mean±standard deviation

Table 3. Background levels of As and heavy metals in soils from various countries

Country	Arithmetic mean (mg/kg)					References
	As	Cd	Cu	Pb	Zn	
China	5.60	-	6.10	15.7	34.3	Su and Yang (2008)
Korea	5.30	1.15	16.7	22.0	62.5	KMOE (2013)
Spain	-	0.32	20.3	19.7	72.2	Pedro <i>et al.</i> (2011)

Table 4. Range and mean concentrations of As and heavy metals in rice grain sampled from the Munmyung mine (mg/kg, dry weight)

N=10	As	Cd	Cu	Pb	Zn
range	0.124~0.442	0.020~0.800	2.720~9.280	0.02~1.29	14.51~32.95
mean±std ^a	0.217±0.090	0.180~0.228	4.936±2.0	0.66~0.42	19.78±5.59

N = Number of samples

^a = arithmetic mean±standard deviation

Table 5. Arsenic and heavy metals in rice from various countries (mg/kg, dry weight)

Country	arithmetic mean					Survey range	Reference
	As	Cd	Cu	Pb	Zn		
China	0.93	-	7.46	0.8	43.2	Contamination field	Liu <i>et al.</i> (2005)
Jamaican	0.2	0.08	1.65	-	15.6	Market	Johann <i>et al.</i> (2012)
Korea	0.13	0.04	1.96	0.36	16.6	Household, Market	Jung (2003)
Philippines	-	0.02	-	0.01	-	Household	Zhang <i>et al.</i> (1998)
This study	0.22	0.18	4.94	0.66	19.8	Contamination field	-

Table 4에 제시하였으며, 다른 국가의 연구결과는 Table 5에 제시하였다. 백미시료의 원소 함량 범위(평균함량, mg/kg)는 As 0.124~0.442(0.217), Cd 0.02~0.80(0.18), Cu 2.72~9.28 (4.94), Pb 0.02~1.29(0.66) 및 Zn 14.51~32.95(19.78)이 검출되었다. 이 연구에서 조사된 As의 경우 0.22 mg/kg의 함량을 보이고 있으며, 이는 Johann *et al.*(2012)의 연구와 비슷한 함량이 검출되었으며, Jung(2003)이 연구한 국내 자연배경값 보다는 다소 높은 농도를 나타내었다. Cd은 다른 연구 결과에 비해 높은 농도를 보여 광산에 의한 영향이 있는 것으로 판단되며, Cu의 경우 Liu *et al.*(2005)가 연구한 값보다는 낮은 함량을 나타내고 있으며, 마켓이나 가정에서 채취한 쌀 시료보다는 높은 농도를 보이고 있다. 연구지역 시료의 Pb 함량은 평균 0.66 mg/kg로 비오염지역(Jung, 2003)에서 채취한 시료(마켓, 가정)의 0.36 mg/kg의 값보다 높은 함량을 보이고 있다. 마지막으로 Zn의 경우 비오염지역에서 채취한 시료와 이번 연구지역의 농도가 비슷한 값을 보이고 있으며, Liu *et al.*(2005) 값보다는 낮은 함량을 나타내었다. 전반적으로 오염된 지역에서 채취한 시료가 마켓이나 가정에서 채취한 시료보다 높은 함량을 보이고 있어 토양 오염에 의한 영향이 있다는 것을 시사하고 있다.

4. 고 찰

4.1. 용출 방법에 따른 As 및 중금속 함량

총 30개 시료에 대한 왕수분해법과 1 M MgCl₂, 0.01 M CaCl₂ 및 0.05 M EDTA 등을 활용한 화학분

해에 따른 As 및 중금속 원소함량 변화를 Figure 1에 정리하였다. 1 M MgCl₂의 경우 Cd은 상관계수가 0.765로 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 보이며 (p<0.001), As, Cu, 및 Zn에서는 각각 0.483, 0.312 및 0.396으로 양의 상관관계를 보이고 있다. 0.01 M CaCl₂에서는 As, Cd, Cu, Pb 및 Zn의 상관계수는 각각 0.318, 0.042, 0.179, 0.105 및 0.343으로 통계적으로 유의한 상관관계를 보이지 않고 있다. 0.05 M EDTA의 경우 As와 Zn을 제외하고, Cd, Cu, Pb 각각 상관계수 0.765(p<0.001), 0.547(p<0.01) 및 0.895 (p<0.001)로 통계적으로 양의 상관관계를 나타내었다.

4.2. 용출방법에 따른 토양농도와 식물간의 상관성 평가

토양에서의 금속 농도는 식물이 금속 농도를 흡수하는데 영향을 주는 매우 중요한 요소이다. 비록 식물에 의한 금속 흡수의 양과 정도는 생물학적 요소들에 의존하지만 많은 연구자들은 식물안의 금속 농도는 토양과의 양의 상관성이 있다고 보고한 바 있다(Kim and Thornton, 1993). 생물유효도를 측정하는 최적의 용출제를 알아보기 위해 농경지 토양시료와 동일지점에서 채취한 백미시료를 왕수분해법, 1 M MgCl₂, 0.01 M CaCl₂ 및 0.05 M EDTA를 활용하여 용출하였다. 첫 번째로 왕수로 추출한 토양 함량과 백미의 중금속 함량을 Fig. 2에 도시하였다. 왕수로 분해한 농경지 토양과 백미 함량 사이에 통계적으로 상관관계가 없는 것으로 나타났다. 전반적으로 왕수분해법으로 용출한 경우 식물과의 상관성이 낮은 것으로 확인되었는데, 이

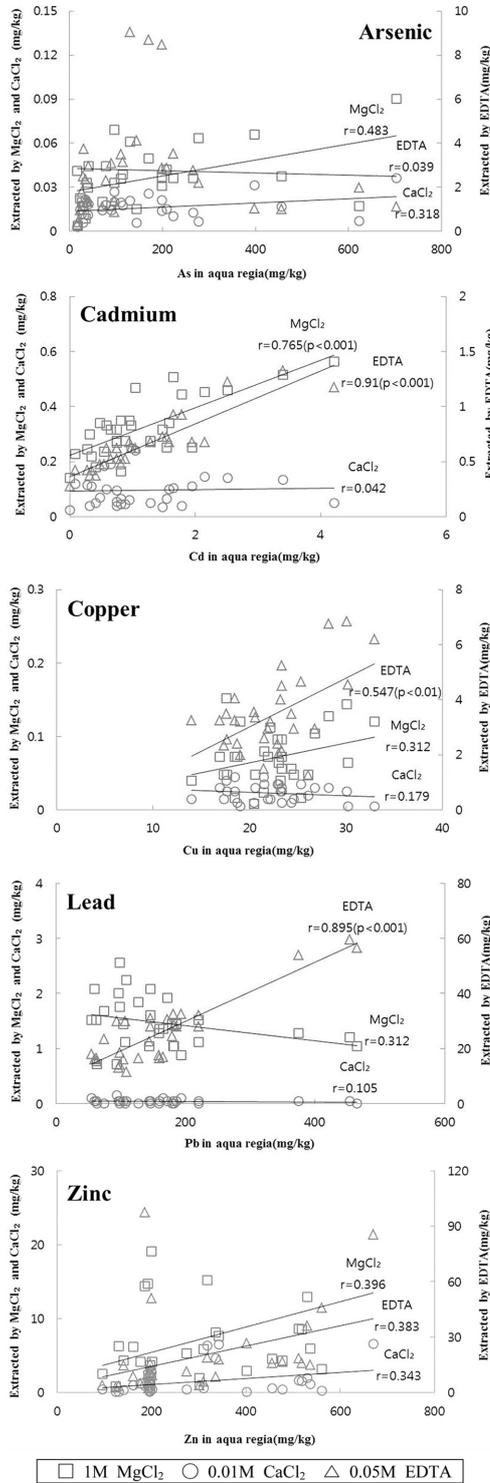


Fig. 1. Relationships of As and heavy metal concentrations in paddy soils extracted by aqua regia and various extraction methods sampled in the Munmyung mine.

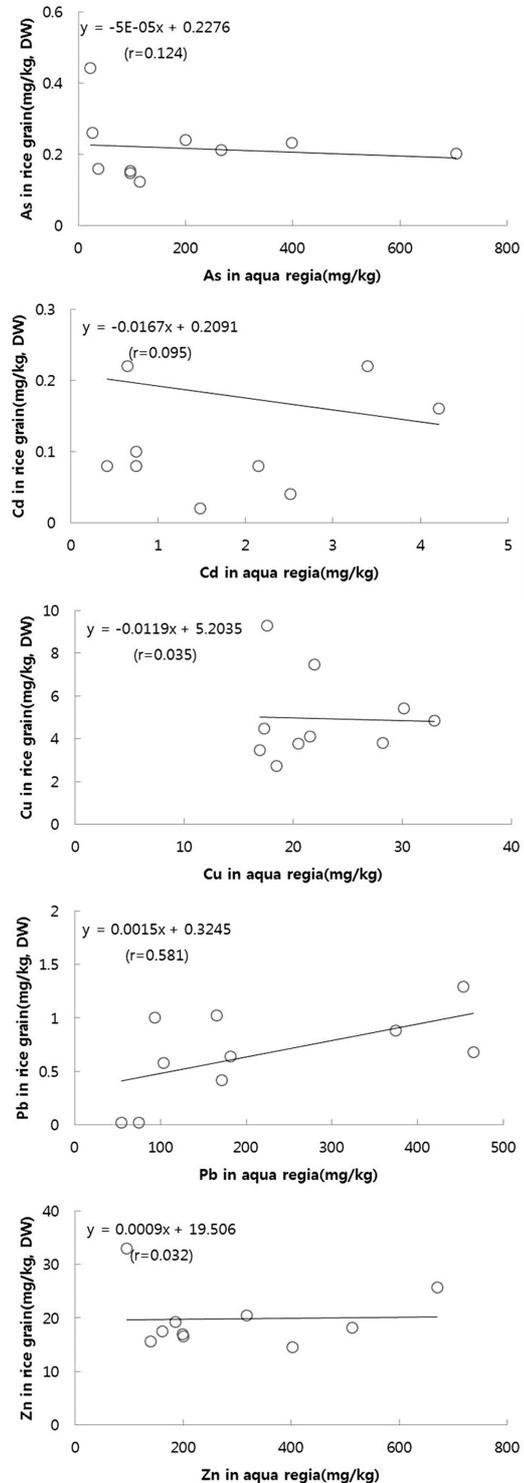


Fig. 2. Relationship of As and heavy metal concentrations in soils extracted by aqua regia and rice grain sampled around the Munmyung mine.

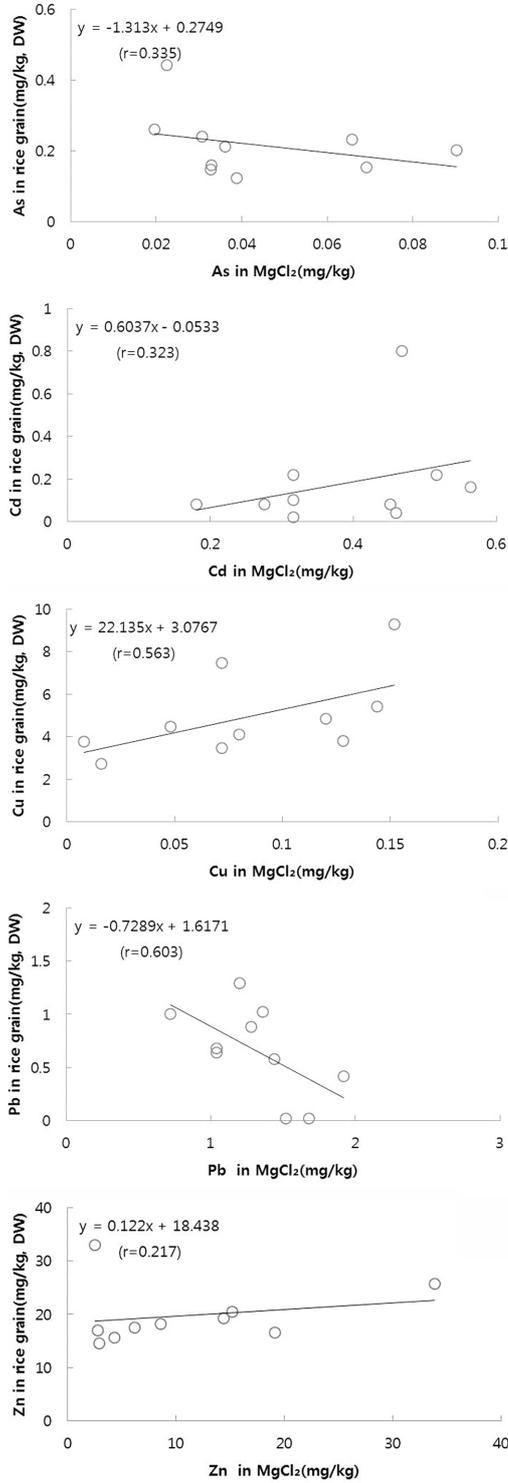


Fig. 3. Relationship of As and heavy metal concentrations in soils extracted by 1 M MgCl₂ and rice grain sampled around the Munmyung mine.

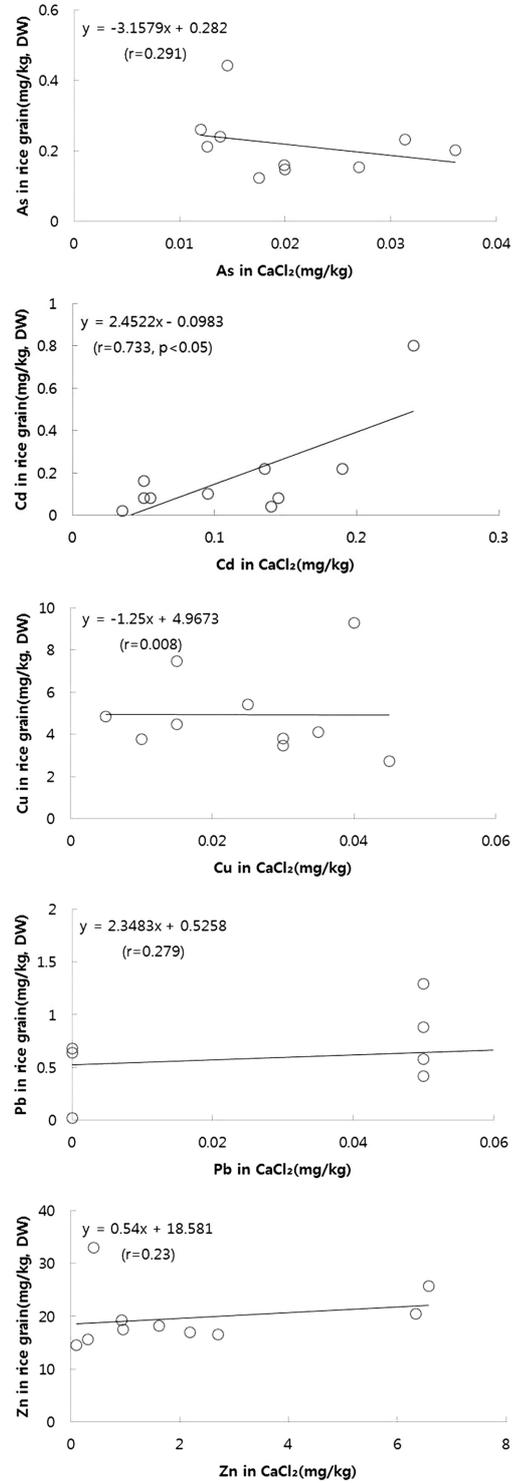


Fig. 4. Relationship of As and heavy metal concentrations in soils extracted by 0.01 M CaCl₂ and rice grain sampled around the Munmyung mine.

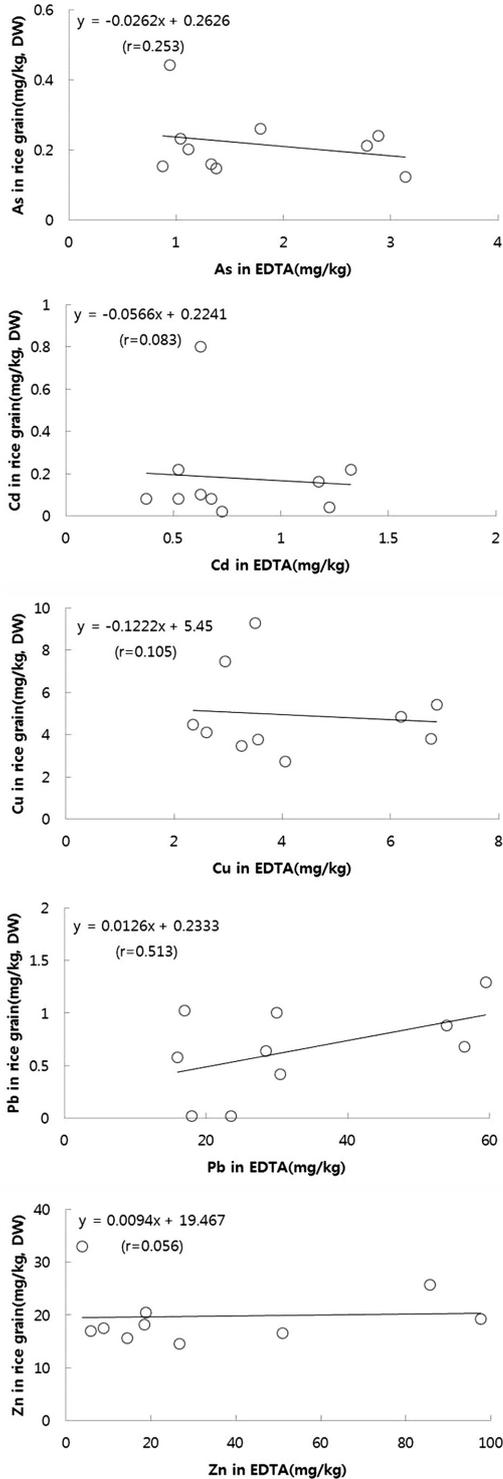


Fig. 5. Relationship of As and heavy metal concentrations in soils extracted by 0.05 M EDTA and rice grain sampled around the Munmyung mine.

는 중금속의 토양 내 지구화학적 존재, 거동 및 생물학적 이용성에 따라 가변적인 요소가 많기 때문에 평가된다. 1 M MgCl₂와 백미 시료 내 중금속 함량을 Fig. 3에 도시하였다. As와 Pb에서는 백미와 토양 내 함량 사이에 상관관계가 낮은 것으로 나타났으며, Cd, Cu 및 Zn의 함량은 토양 내 함량이 증가할수록 백미의 농도가 상승하는 것을 확인하였다. Fig. 4의 0.01 M CaCl₂의 경우 As, Cu, Pb 및 Zn의 함량은 토양 내 함량이 증가하여도 일정한 농도로 유지되는 것으로 나타났으며, Cd에서만 양의 상관관계를 보였다 ($p < 0.05$). 0.05 M EDTA를 이용한 용출법으로 분석한 토양 내 As 함량과 벼줄기의 As 함량 사이에서도 상관 관계를 보이지는 않았다(Fig. 5). 전반적으로 낮은 상관관계를 보이는 이유는 용출방법별 토양농도로부터 백미의 중금속 전이관계를 파악하기 위해서는 벼작물의 부위별 농도를 모두 측정하여 토양농도와 비교하여야 정확한 상관관계를 파악할 수 있지만 단지 백미만의 농도를 사용했기 때문으로 판단된다. 또한 Adriano (1986)에 의하면 쌀(벼)시료의 경우 토양의 농도보다는 식물의 줄기나 잎에 비해 이삭과 같은 열매의 중금속 원소의 흡수가 현저하게 저하된다고 알려져 있다.

4.3. As의 생물학적 흡수비

생물학적 흡수계수(BAC : Biological Accumulation Coefficient)는 식물 내 원소의 함량을 토양 내 원소함량으로 나눈 값으로 토양으로부터 식물로 이동되는 중금속 원소들의 흡수비를 나타낸다(Brooks, 1983). 원소별로 생물학적 흡수계수를 살펴보면 Cu 0.387, Cd

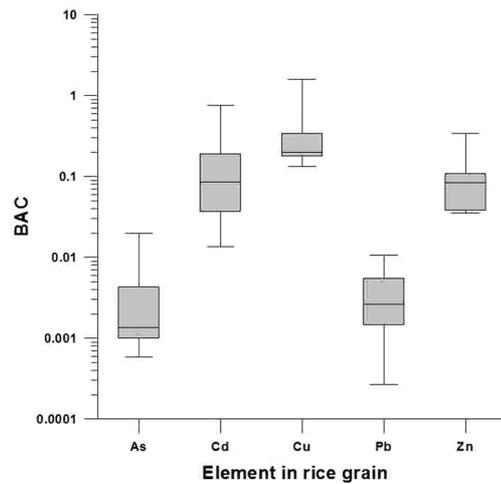


Fig. 6. Biological accumulation coefficient of rice grain sampled around the Munmyung mine.

Table 6. Results of a stepwise linear multiple regression analysis as extraction methods and characteristics of soils

Extraction	Multiple regression equation	r ²
Aqua regia	As _g = -0.456 + 0.271pH + 0.004CEC - 0.262OM	90%
	Cd _g = 3.635 + 0.015AR - 0.772pH - 0.012CEC + 0.355OM	40%
	Cu _g = 54.1 + 0.078AR - 9.8pH + 0.184CEC + 1.43OM	44%
1.0 M MgCl ₂	As _g = 0.038 - 0.797MgCl ₂ + 0.171pH + 0.004CEC - 0.231OM	91%
	Cd _g = 4.01 + 0.57MgCl ₂ - 0.82pH - 0.005CEC + 0.255OM	68%
	Cu _g = 39.1 + 20.6MgCl ₂ - 6.53pH + 0.268CEC - 0.14OM	77%
	Pb _g = 11.7 - 1.38MgCl ₂ - 1.86pH + 0.009CEC + 0.489OM	74%
	Zn _g = 137 + 0.306MgCl ₂ - 13.9pH + 0.67CEC - 12.5M	72%
0.01 M CaCl ₂	As _g = 0.263 - 1.08CaCl ₂ + 0.135pH + 0.005CEC - 0.24OM	89%
	Cd _g = -1.95 + 2.65CaCl ₂ + 0.27pH - 0.021CEC + 0.137OM	78%
	Cu _g = 517 - 45.4CaCl ₂ - 9.3pH + 0.05CEC + 2.55OM	67%
	Pb _g = -10.4 + 6.71CaCl ₂ + 1.4pH - 0.02CEC + 0.7OM	74%
	Zn _g = 72.8 + 1.44CaCl ₂ - 1.92pH + 0.46CEC - 13.6OM	71%
0.05 M EDTA	As _g = 0.6 - 0.02EDTA + 0.08pH + 0.01CEC - 0.26OM	91%
	Cd _g = 2.58 - 0.08EDTA - 0.6pH - 0.02CEC + 0.41OM	63%
	Cu _g = 52.4 + 0.17EDTA - 9.26pH + 0.21CEC + 1.2OM	64%
	Pb _g = 0.03 + 0.013EDTA + 0.04pH + 0.02CEC - 0.1OM	55%
	Zn _g = 216 + 0.11EDTA - 28.4pH + 0.73CEC - 10.7OM	74%

As_g = As in rice grain (same meaning of each element)
 AR = Extracted by aqua regia
 CEC = Cation exchange capacity
 OM = Organic matter content

0.170, Zn 0.101, As와 Pb 0.004의 순으로 나타났다. Pb의 경우 식물의 흡수가 거의 이루어지지 않는데 이는 식물 성장에 제한적인 원소라는 사실과 잘 일치하며, Lee *et al.*(2000)과 Kwon *et al.*(2013b)의 연구 내용과도 일치하는 결과이다. As도 낮은 흡수비를 보이는데 이는 원소의 특성상 염기성 상태의 토양에서 용해도가 높기 때문에 판단된다(Marin *et al.*, 1993). Cd와 Zn의 경우 흡수비가 높은 이유는 지구화학적으로 이동성이 높은 원소이며, 연구지역 토양의 pH가 5.3~6.4(평균 6.1)로 산성토양이므로 중금속의 용해도와 이동도에 영향을 미친 것으로 판단된다(Burgos *et al.*, 2006). Cu는 식물성장의 필수원소이기 때문에 높은 흡수계수를 보인 것으로 판단된다.

4.4. 단계별 다중회귀분석

중금속의 흡수는 여러 가지 요소들에 의해 발생되며, 다중회귀분석을 이용하여 농도를 예측하는 연구가 수행되었다(Meer *et al.*, 2007; Jung, 2008; Kwon *et al.*, 2014). 식물 농도에 영향을 미치는 여러 요인을 확인하기 위해 대표적인 토양특성인 pH, CEC 및 유기물함량과 왕수분해, 1 M MgCl₂, 0.01 M CaCl₂ 및 0.05 M EDTA 값을 변수로 설정하였다. 즉, 어떤 요인들이 식물의 금속 흡수에 영향을 주는지 확인하기 위

해서 다중회귀분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 Table 6에 정리하였다. 다중회귀분석은 아래 식 (1)의 평형식을 사용하였으며, 회귀식의 설명 정도를 알려주는 결정계수(R²)를 제시하였고, 모든 식은 유의수준 5% 이내의 결과만을 표기하였다. 왕수분해 경우 Pb와 Zn에서는 상관성이 없었으며, As는 90%의 높은 결정계수를 보였다. 용출제로 추출한 경우 As는 모든 용출제에서 90% 이상의 높은 결정계수 값을 보이고 있으며, Cd는 1 M MgCl₂, 0.01 M CaCl₂ 및 0.05 M EDTA 각각 결정계수 68%, 78%, 63%로 높은 값을 보이고 있으며, Cu는 비슷한 값을 나타냈다. Pb의 경우 0.05 M EDTA에서만 다소 낮은 결정계수 값을 보이고 있으며, Zn은 모든 용출제에서 70% 이상의 비슷한 값을 보여 상관성이 높은 것으로 확인하였다.

$$Y_g = \alpha_{soil} + \beta pH + \gamma CEC + \delta OM + \epsilon \quad (\text{식 1})$$

Y_g = Rice grain Concentration(DW, mg/kg)
 soil = Aqua regia, 1 M MgCl₂, 0.01 M CaCl₂,
 0.05 M EDTA(mg/kg)
 pH = Soil pH
 CEC = Soil Cation exchange capacity(meq/100 g)
 OM = Organic matter
 α, β, γ, δ and ε = Constants

Table 7. Computed daily intake of As and heavy metals by rice consumption rice for farm and nonfarm house areas in Korea (unit in $\mu\text{g}/\text{day}$)

Location	As	Cd	Cu	Pb	Zn	reference
farm house area	62.25	51.63	1,415	187.9	5,674	This study
nonfarm house area	36.80	30.52	837.1	111.1	3,354	
overall	38.70	32.10	880.0	116.8	3,527	
farm house area	47.25	15.00	735	135	6,230	Jung (2003)
nonfarm house area	30.74	9.76	478	88.1	4,050	
overall	32.26	10.24	502	92.4	4,250	
Guide line	120 ¹⁾	64 ¹⁾	30,000 ²⁾	1,500 ¹⁾	60,000 ³⁾	

¹⁾WHO(2011), ²⁾WHO(1972), ³⁾WHO(1993)

4.5. As 및 중금속의 1일 인체섭취도

인간 몸 안에 금속은 대부분 흡입과 섭취를 통해 들어온다(Tripathi *et al.*, 2000). 섭취를 통한 금속의 흡수는 식습관에 달려있으므로 먹이사슬을 통한 금속의 흡수 정보는 인간 건강의 위해도를 평가하는데 중요하다. 따라서 쌀, 채소 그리고 생선 같은 음식으로 인한 금속 섭취도에 대한 많은 연구가 수행되었다(Bhattacharya *et al.*, 2010; Raghunath *et al.*, 2006; Johann *et al.*, 2012; Jung *et al.*, 2005; Kwon *et al.*, 2013a). 다양한 음식중 특히 쌀은 음용수 다음으로 금속 노출의 주요한 원인 중의 하나로 조사되었다(Mondal and Polya, 2008). 쌀은 우리나라의 주식이며, 또한 연구지역의 경우 쌀의 중금속의 함량이 높게 나타나 중금속 노출의 주요한 요인으로 판단된다. 쌀 소비에 의한 중금속의 1일 섭취량을 구하기 위해 1인당 쌀 소비량을 조사한 결과, 전국 평균 178g을 섭취하며, 농가는 287g, 비농가는 170g으로 조사되었다(National Statistical Office, 2015).

식품 중 유독성 오염물질에서 유래되는 건강피해를 예측하기 위해 해당성분의 실제적인 식이섭취량이 독성학적으로 설정된 PTWI(provisional tolerable weekly intake; 주간섭취 잠정허용량)나(FAO, 1994), ADI(acceptable daily intake for man; 인체허용 1일 섭취량)를 이용하여 독성기준치에 대한 노출량 비율인 위해지수를 계산할 필요가 있다. 따라서 이 연구에서는 각 광산별 백미 시료 분석 결과를 기준으로 쌀 소비에 의한 As 및 중금속의 섭취도를 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{쌀 소비에 의한 중금속의 1일 섭취량}(\mu\text{g}/\text{day}) \\ = \text{1일 쌀소비량}(\text{g}/\text{day}) \times \text{원소의 함량}(\mu\text{g}/\text{g}) \quad (\text{식 } 2)$$

위의 (2)식을 이용하여 농가, 비농가 및 전체에 대한 1일 인체 섭취도를 Table 7에 정리하였다. 계산한 결과

농가, 비농가 및 전체의 As 섭취도($\mu\text{g}/\text{day}$)는 각각 62.2, 36.8 및 38.7로 나타났다. 세계보건기구(WHO)에서는 60 kg 성인을 기준으로 1일 As섭취량을 120 μg 이하로 규정하고 있다(WHO, 2011). 쌀의 소비가 높은 농가지역을 세계보건기구와 비교한 결과 WHO 허용량의 51.8%의 섭취량을 보였다. 카드뮴 섭취도($\mu\text{g}/\text{day}$)를 농가, 비농가 및 전체 계산한 결과 각각 51.63, 30.52 그리고 32.1로 나타났다. 세계보건기구(WHO)에서는 60 kg 성인을 기준으로 카드뮴의 1일 섭취 허용량은 57~71 $\mu\text{g}/\text{day}$ 로 나타나 있다(WHO, 2011). 농가지역을 세계보건기구와 비교한 결과 WHO 허용량의 73.7%의 높은 섭취량을 보이고 있다. 구리 섭취도($\mu\text{g}/\text{day}$)를 농가, 비농가 및 전체 계산한 결과 각각 1,415, 837.1 및 880으로 나타났다. 세계보건기구에서는 60 kg 성인을 기준으로 1일 최대허용량을 30,000 μg 이하로 규정하고 있다(FAO/WHO, 1972). 농가지역을 WHO 허용량과 비교한 결과 4.7%의 섭취량을 보이고 있으며, 납의 농가, 비농가 및 전체 섭취량($\mu\text{g}/\text{day}$)은 187.9, 111.1 및 116.8로 나타났다. 세계보건기구에서는 60 kg 성인을 기준으로 1일 최대허용량을 1,500 μg 이하로 규정하고 있으며(WHO, 2011), 농가와 비교한 결과 12.5%의 섭취량을 보이고 있다. 마지막으로 아연의 농가, 비농가 그리고 전체의 섭취도($\mu\text{g}/\text{day}$)는 각각 5,674, 3,354 및 3,527로 나타났다. 세계보건기구에서는 60 kg 성인을 기준으로 1일 최대허용량을 60,000 μg 이하로 규정하고 있으며(WHO, 1993), 세계보건기구와 농가지역을 비교한 결과 9.4%의 섭취량을 나타냈다. 국내 백미의 자연함유량(Jung, 2003)에서 제시한 섭취량을 비교한 결과 아연을 제외한 모든 원소에서 모두 상대적으로 높게 나타났으며, 이는 광산에 의해 발생된 오염물질이 주변 농경지에 영향을 주고 있음을 확인하였다.

5. 결 론

토양시료의 경우 국내외의 농경지토양 자연함유량과 비교한 결과 나라별로 다소 차이는 있으나 As는 30배, Pb 8배 그리고 Zn은 5배 정도 높은 함량을 보여 광산에 의한 오염물질이 주변 농경지에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 연구지역의 벼(백미)시료와 국내외 백미시료를 비교한 결과 전반적으로 오염된 지역에서 채취한 시료가 마켓이나 가정에서 채취한 시료보다 높은 함량을 보이고 있어 토양 오염에 의한 영향이 있다는 것을 시사하고 있다. 왕수분해법과 다양한 용출제를 활용한 화학분해에 따른 원소 함량을 비교해 본 결과 1 M MgCl₂의 경우 Cd에서만 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 보이고 있으며(p<0.001), 0.01 M CaCl₂에서는 전반적으로 낮은 상관성을 보이고 있다. 0.05 M EDTA의 경우 As와 Zn을 제외하고는 높은 상관관계를 나타내었다(p<0.001). 백미시료에서도 토양 내 함량과 상관관계가 없는 것으로 나타났으며, 이는 토양 농도보다는 식물의 부위와 종류에 따른 흡수도 차이 때문인 것으로 판단된다. 식물학적 흡수계수를 확인 한 결과, As와 Pb에서는 낮은 흡수계수를 보이고 있으며, 원소의 이동도가 좋은 Cd와 Zn은 높은 흡수계수를 보였다. 결론적으로 Cu > Cd > Zn > As > Pb 순으로 흡수계수가 감소하여 다른 연구 결과와 일치하는 결과를 얻었다. 식물농도에 영향을 미치는 주요한 인자를 확인하기 위해 토양의 용출과 pH, CEC 및 유기물함량 등을 변수로 하여 단계별 다중회귀분석을 수행한 결과 통계적으로 유의한 회귀식을 얻었다. 또한 1일 인체 섭취도를 농가, 비농가 및 전국을 기준으로 추정 한 결과, 농가지역의 섭취량과 세계보건기구(WHO) 허용량과의 비교에서 Cd은 기준의 73.3%로 가장 높은 섭취량을 보였으며, As는 51.8%로 나타났다. 따라서 쌀의 소비가 As 및 중금속의 인체섭취도에 중요한 역할을 하고 있음을 확인하였다.

References

Adriano, D.C. (1986) Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York.
 Adriano, D.C. (2001) Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer-Verlag, New York.
 Alloway, B.J., Jackson, A.P and Morgan, H. (1990) The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. Sci. Tot. Environ, v.91, p.223-236.

Bhattacharya, P., Samal, A.C., Majumdar, J. and Santra, S.C. (2010) Arsenic contamination in rice, wheat, pulses and vegetables: a study in an arsenic affected area of West Bengal, India. Water Air Soil Pollut, v.213, p.3-13.
 Brooks, R.R. (1983) Biological Methods of Prospection for Minerals. John Wiley and Sons, New York.
 Burgos, P., Madejón, E., Pérez-de-Mora, A. and Cabrera, F. (2006) Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation. Geoderma, v.130, p.157-175.
 Chen, B., Shan, X.Q. and Qian, J. (1996) Bioavailability index for quantitative evaluation of plant availability of extractable soil trace elements. Plant Soil, v.186, p. 275-283.
 Costa, M. (2000) Chromium and nickel. In: Zalups, R.K., Koropatnick, J. (Eds.), Molecular Biology and Toxicology of Metals. Taylor and Francis, Great Britain, p.113-114.
 Ehlken, S. and Kirchner, G. (2002) Environmental processes affection plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data. A review. J. of Environ. Radioactivity, v.58, p.97-112.
 FAO (1994) Summary of evaluations performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives(JE-CFA). ILSI, Geneva.
 FAO/WHO (1972) Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium. Sixteenth report of the Joint FAO/WHO expert committee on food additives. FAO nutrition meeting report series No.51.
 Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S. and Wen, B. (2005) A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂ and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. Environ. Pollution, v.137, p.231-240.
 Filgueiras, A.V, Lavilla, I and Bendicho, C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. J. of Environmental Monitoring, v.4, no.6, p.823-857.
 Hong, C.O., Gutierrez, J., Yun, S.W, Lee, Y.B. and Yu, C. (2009) Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of a zinc smelting factory and stabilization by liming. Arch. Environ. Contam. Toxicol, v.56, p.190-200.
 Johann, M.R.A., Fung, L.A.H., Grant, C.N., Dennis, H.T. and Lalor, G.C. (2012) Dietary intake of minerals and trace elements in rice on the Jamaica market. Food Composition and Analysis, v.26, p.111-121.
 Jung, M.C. and Thornton, I. (1997) Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb-Zn mine in Korea. Sci. Tot. Environ., v.198, p.105-121.
 Jung, M.C. (2001) Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. Geochemistry, v.16, p.1369-1375.
 Jung, M.C., Thornton, I. and Chon, H.T. (2002) Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. Sci. Tot. Environ., v.295, p.81-89.
 Jung, M.C. (2003) Background levels and daily intake of As, Cd, Cu, Pb and Zn in white rice produced in

- Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.36, no.5, p.357-363.
- Jung, M.C., Yun, S.T., Lee, J.S. and Lee, J.U. (2005) Base-line study on essential and trace elements in polished rice from South Korea. *Environ. Geochem. Health*, v.27, p.455-464.
- Jung, M.C. and Jung, M.Y. (2006) Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea. *J. of the Korean Society for Geosystem Engineering*, v.43, no.5, p.383-394.
- Jung, M.C. (2008) Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W mine. *Sensors*, v.8, p.2413-2423.
- Kim, K.W. and Thornton, I. (1993) Influence of Ordovician uraniumiferous black shales on the trace element concentration of soils and food crops, Korea. *Applied Geochem Suppl.*, v.2, p. 249-255.
- KMOE(Korea Ministry of Environment). (2005) Detailed survey for soil and water contamination in abandoned metal mines in Korea, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea.
- KMOE(Korea Ministry of Environment). (2007) Detailed survey for soil and water contamination in abandoned metal mines in Korea, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea.
- KMOE(Korea Ministry of Environment). (2013) Soil monitoring system and soil pollution survey in 2012, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea.
- Ko, M.S., Park, H.S. and Lee, J.U. (2009) Bioleaching of heavy metals from tailings in abandoned Au-Ag mines using sulfur-oxidizing bacterium *Acidithiobacillus thiooxidans*. *J. Kor. Soc. Geosystem Eng*, v.46-2, p.239-251.
- Kuo, S., Lai, M.S. and Lin, C.W. (2006) Influence of solution acidity and CaCl_2 concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. *Environ. Pollution*, v.144, p.918-925.
- Kwon, J.C., Jeong, S.H., Jung, M.C. and Kim, T.S. (2013a) Seasonal variation and correlation between soil and crop plant of arsenic and heavy metal concentrations in paddy fields around the Yeongdae Au-Ag mine, Korea. *J. KSMER*, v.50, no.2, p.212-226.
- Kwon, J.C., Jung, M.C. and Kang, M.H. (2013b) Contents and seasonal variations of arsenic in paddy soils and rice crops around the abandoned metal mines. *Econ. Environ. Geol.*, v.64, p.329-338.
- Kwon, J.C., Jung, M.C. and Lee, M.G. (2014) Characteristics of arsenic and heavy metal leaching for paddy soils around abandoned metal mines. *J. KSMER*, v.51, no.3, p.395-403.
- Lee, C.G., Chon, H.T. and Jung, M.C. (2000) Arsenic and heavy metal contamination and their seasonal variation in the paddy field around the Daduk Au-Pb-Zn mine in Korea. *J. of the Korean Society for Geosystem Engineering*, v.37, no.1, p.53-66.
- Lee, J.C., Lee, S.W., Chon, H.T. and Kim, K.W. (2008) Evaluation of human exposure to arsenic due to rice ingestion in the vicinity abandoned Myungbong Au-Ag mine site, Korea. *J. of Geochemical Exploration*, v.96, p.231-235.
- Li, J.X., Yang, X.E., He, Z.L., Jilani, G., Sun, C.Y. and Chen, S.M. (2007) Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants. *Geoderma*, v.141, p.174-180.
- Liu, H., Probst, A. and Liao, B. (2005) Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill(Hunan, China). *Sci. Tot. Environ.* v.339, p.153-166.
- Marin, A.R., Masscheleyn, P.H. and Patrick, W.H. (1993) Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice. *Plant Soil*, v.152, p.245-253.
- McCaughey, A., Jones, C. and Jacobsen, J. (2009) Soil pH AND Organic Matter. nutrient management modules 8, #4449-8. MontanaState University Extension Service, Bozeman, Montana, p.1-12.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Samson, R., Tack, F.M.G. and Verloo, M.G. (2007) Comparison of Cd extractability from soils and sediments by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, v.141, p.247-259.
- Mondal, D. and Polya, D.A. (2008) Rice is a major exposure route for arsenic in Chakdaha block, Nadia district, West Bengal, India: a probabilistic risk assessment. *Appl Geochem*, v.23, p. 2987-2998.
- Muhlbachova, G., Simon, T. and Pechova, M. (2005) The availability of Cd, Pb and Zn and their relationships with soil pH and microbial biomass in soils amended by natural clinoptilolite. *Plant, Soil and Environment*, v.51, p.26-33.
- National Statistical Office, (2015) Survey the furniture sector in 2014 Grain consumption per capita. Statistics Korea, Dae-Jeon.
- Novozamsky, I., Lexmond, T.Y. and Houba, V.J.G. (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International J. Environmental Analytical Chemistry*, v.51, p.47-58.
- Pedro, T., Joan, B., Ferran, R., Jaume, B., Lluís, L., Luis, T. and Bernardo, S. (2011) Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils. *J. Geochemical Exploration*, v.109, p.92-103.
- Qian, Y., Chen, C., Zhang, Q., Li, Y., Chen, Z. and Li, M. (2010) Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. *Food Control*. v.21, p.1757-1763.
- Quevauviller, P., Rauret, R., Rubio, G., Lopez-sanchez, J.F., Ure, A.M., Bacon, J.R. and Muntau, H. (1997) Certified reference materials for the quality control of EDTA-and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils(CRMA483 and 484). *Anal. Chem.*, v.357, p.611-618.
- Raghunath, R., Tripathi, R.M. Suseela, B., Bhalke, S., Shukla, V.K. and Puranik, V.D. (2006) Dietary intake of metals by Mumbai adult population. *Sci. Total Environ.* v.356, p.62-68.
- Ramadan, M.A.E. and Al-Ashkar, E.A. (2007) The effect of different fertilizers on the heavy metals in soil and tomato plant. *J. of Basic and Applied Sciences*, v.1, p.300-306.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauviller, Ph. (1999)

- Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* v.1, p.57-61.
- Su, Y.Z. and Yang, R. (2008) Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, North-west China. *J. Geochemical Exploration*, v.98, p.57-64.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51, p. 844-851.
- Tripathi, R.M., Suchismita, M., Raghunath, R., Sastry, V.N. and Krishnamoorthy, T.M. (2000) Daily intake of manganese by the adult population of Mumbai. *Sci Total Environ*, v.208, p.43-50.
- Ure, A.M. (1995) *Methods of analysis for heavy metals in soils.* Blackie and Son, Glasgow. p. 58-102.
- Van Ranst, E., Verloo, M., Demeyer, A. and Pauwels, J.M. (1999) *Manual for the soil chemistry and fertility laboratory: analytical methods for soils and plants equipment, and management of consumables.* International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists, Universiteit Gent, Gent, Belgium.
- WHO. (1993) *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd edition, v.1. Recommendations, HO, Geneva, p.188.
- WHO. (2011) *Safety evaluation of certain food additives and contaminants.*
- Zeng, F., Mao, Y., Cheng, W., Wu, F. and Zhang, G. (2008) Genotypic and environmental variation in chromium, cadmium and lead concentrations in rice. *Environ. Pollution*, v.153, p.309-314.
- Zeng, F., Ail, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F. and Zhang, G. (2011) The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environ. Pollution*, v.159, p.84-91.
- Zhang, Z.W., Subida, R.D., Agetano, M.G., Nakatsuka, H., Inoguchi, N., Watanabe, T., Shimbo, S., Higashikawa, K. and Ikeda, M. (1998) Non-occupational exposure of adult women in Manila, the Philippines, to lead and cadmium. *Sci. Total Environ*, v.215, p.157-165.
- Zhao, K.L., Liu, X.M., Xu, J.M. and Selim, H.M. (2010) Heavy metal contaminations in a oil-rice system: identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields. *J. of Hazardous Materials*, v.181, p.778-787.