

농경지 및 공장지역 토양 내 중금속 존재형태와 토양 특성과의 상관성 평가

이흥길¹ · 김지인¹ · 노회정¹ · 박정의² · 김태승¹ · 윤정기^{1*}

¹국립환경과학원 토양지하수연구과

²(주)피디티 케미컬 R&D 센터

Correlation Estimation between Geochemical Metal-fraction and Soil Properties in Agricultural and Industrial Soils

Hong-gil Lee¹ · Ji-in Kim¹ · Hoe-Jung Noh¹ · Jeong-Eui Park² · Tae Seung Kim¹ · Jeong Ki Yoon^{1*}

¹Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research

²Chemical R&D Center, PDT Co., Ltd

ABSTRACT

The Standards, Measurement and Testing Programme (SM&T-formerly BCR) extraction procedure was applied to fractionate Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in 23 top soil samples into: (i) exchangeable phase; (ii) reducible phase; (iii) oxidisable(sulfides and organics bound) phase; and (iv) residual phase. Fractions of Cr and Ni were in the order of residual > oxidisable > reducible > exchangeable phase. The oxidisable phase was identified as dominant for Cu and Pb. Zn had the highest ratio of exchangeable phase in comparison to the other metals. The bioavailability and mobility were assessed to be the greatest for Zn, followed by a decreasing order of Pb, Cu, Ni and Cr. All metal average concentrations in topsoil samples was higher in industrial sites than in agricultural sites. Our results revealed higher concentrations in topsoil samples (0~15 cm) than in sub soils (15~30 cm, 30~60 cm) for most metals at six sites (No. 5, 6, 17, 19, 20, 23). The fractions of exchangeable, reducible and oxidisable phases showed relatively high correlation with soil pH, Fe/Mn oxide concentrations and organic matter contents, respectively.

Key words : SM&T extraction procedure, Land use, Soil characteristics, Metals

1. 서 론

토양오염은 비가시적으로 일어나며 비가역적으로 일어나는 특징이 있어 오염 여부나 정도를 파악하여 정화하기에 어렵다. 특히, 금속류는 토양오염물질이나 지각의 구성 성분으로 일부 미량물질은 생물체의 물질대사에 필요하지만, 과도하게 존재할 경우 체외로 배출되지 않고 축적 및 농축현상을 일으켜 장기적으로 악영향을 끼칠 우려가 있다.

토양 중 금속류는 다양한 형태로 존재하며 토양 내 다양한 물질들과 물리·화학적으로 결합하기 때문에 금속류의 토양오염을 평가하는데 왕수추출법을 사용하는 것은 실제적 위해를 이해하는데 한계가 있다(Jean-Louis et al., 2002). 토양 중 중금속의 이동성, 생물유효성, 독성, 위해

성 등은 존재형태에 따라 달라지는데 연속추출방법은 토양입자와 오염물질의 결합형태에 따라 금속류를 구분하는 방법으로 오염물질의 생물유효성 또는 이동성을 평가하는데 유용한 것으로 알려져 있다(Pueyo et al., 2004). 많은 연구들을 통해 기존 금속류의 연속추출방법이 보완·제시되고 있으나, 보편적으로 Tessier 방법(Tessier et al., 1979), the Standards, Measurement and Testing Programme 방법(SM&T 방법, 이전 BCR방법)(Ure et al., 1993) 또는 수정된 SM&T 방법(Rauret et al., 1999) 등이 사용되고 있다. 이러한 연속추출방법 중 SM&T 방법은 시료의 분석과 오류를 최소화하고 적절한 분석과정을 규명하며, 이전에 고안된 다른 방법보다 조작 측면에서 더 효과적인 장점이 있다(NIER, 2008). 특히 기존의 SM&T

*Corresponding author : jkyun@korea.kr

Received : 2016. 11. 26 Reviewed : 2016. 12. 6 Accepted : 2016. 12. 16

Discussion until : 2017. 2. 28

방법에 비하여 수정된 SM&T 방법은 토양 환원환경에서 용출되는 철/망간 산화물 결합형태 평가에 사용하는 추출액의 농도와 pH를 조정하고 황화물 및 유기물 결합태의 정량 시 시료와 추출액의 혼합과정을 추가하여 분획의 정확도를 향상시켜 최근 오염토양 및 비오염토양을 대상으로 하는 수정된 SM&T 방법에 관한 관심이 커지는 추세이다.

토양 중 금속류의 존재형태는 연속추출방법에 따라 단계 수는 다르나 크게 치환태, 환원태, 산화태(황화물 및 유기물 결합태), 잔류태의 4가지 형태로 분류된다. 치환태는 토양 중에서 자유이온형태나 침전 혹은 탄산염과 공침된 형태로 상대적으로 약한 결합이므로 환경적인 변화에 의해 쉽게 용출될 수 있으며, 환원태는 토양 환원환경에서 용출되는 철/망간 산화물에 결합되어 있는 존재형태이다. 산화태는 토양 산화환경에서 용출되는 황화물 및 유기물과 결합된 존재형태로 황화물 또는 분자량이 크고 안정화된 휴믹물질과 결합되어 아주 긴 시간에 걸쳐 적은 양이 용출되므로 실제적인 이동성 및 생물이용성은 낮은 것으로 보고되고 있다(Juan and Ana, 1994). 잔류태는 토양입자의 격자 구조 내에 존재하거나 결정화된 산화물에 강하게 결합되어 거의 용출되지 않는 존재 형태이다.

토양특성은 토양 중 오염물질의 거동과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 토양 pH는 일반적으로 금속류의 용해도와 식물유효도를 조절하는 주요 인자로 알려져 있다. Stevenson(1982)는 토양 중의 유기물질인 휴믹산과 플빅산이 금속류와 복합체를 형성하여 치환태로 용출되는 것을 억제하는 기능을 한다고 보고하였으며, Barrow(1985)는 용존성 유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)가 토양용액에 존재할 경우 음전하 콜로이드의 표면적이 증가하면서 양이온성 금속류를 흡착하여 용출을 조절한다고 보고하였다. Aydinalp and Marinova(2003)은 토양 중의 양이온 치환 용량(Cation Exchange Capacity, CEC)이 유기물 함량(Organic Matter, OM)과 점토함량에 의해 결정되며 금속류의 이동성에 영향을 준다고 보고하였다. 본 연구에서는 왕수추출법만으로 토양오염도를 평가하는 것이 실제 위해를 이해하는데 한계가 있으므로 농경지와 공장용지에서 채취한 토양을 대상으로 연속추출방법을 적용하여 크롬, 구리, 니켈, 납 및 아연의 존재형태별 분포특성과 연속추출의 분획별 농도의 합을 평가하였으며 토양 pH, OM, CEC, DOC, 점토함량 등 토양특성과 금속류의 존재형태 간의 상관성을 평가하여 토지이용도별 토양오염관리방법 차별화에 활용하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 토양시료 채취 및 전처리

토양시료는 23지점의 표토(0~15 cm)를 채취하였으며, 각각 농경지 16지점, 공장용지 7지점으로 분류되었다. 조사지점 중 비교적 표토의 중금속의 농도가 높은 농경지 2지점(Site No. 6, 7)에서 깊이별로 2점의 심토(15~30 cm, 30~60 cm)를 채취하였고 공장용지는 시료채취가 부지특성상 곤란한 3지점을 제외한 4지점(Site No. 17, 19, 20, 23)에서 각 1점의 심토(15~30 cm)를 추가적으로 채취하였다. 각 지점의 토양시료는 토양오염공정시험기준에 따라 시료채취 후 풍건하였으며 분석목적에 따라 10 mesh(2 mm)와 100 mesh(0.15 mm)로 각각 체거름하였다. 10 mesh 체거름 시료는 토양의 이화학적 특성분석에 사용하였으며, 100 mesh 체거름 시료는 금속류의 함량 분석(왕수추출 및 연속추출)에 적용되었다.

2.2. 토양의 이화학적 특성 분석

토양 pH는 토양오염공정시험기준(ES 07302.1a, 2013)에 따라 증류수 현탁액의 pH를 유리전극으로 측정하였고, OM은 Walkley(1934) 방법으로 측정하였다. CEC는 1 M NH₄OAc(pH 7)로 치환·침출 후 치환·흡착된 NH₄⁺를 증류·적정하여 측정하였으며(Chapman, 1965), DOC는 Jandl and Sollins(1997)의 방법을 적용하여 증류수 침출액(고액비 1:5)을 총유기탄소분석기(TOC analyzer, Analytic jena, multi N/C 3000)로 분석하였다. 점토함량은 stoke의 법칙을 이용한 피펫법을 이용하여 정량하였다. 추출액 중 철(Fe)과 망간(Mn) 함량은 원자흡광광도계(AAs, Agilent, AA280FS)로 분석하였다.

2.3. 토양 중 금속류의 함량 분석

토양 중 금속류의 존재형태를 검토하기 위한 연속추출방법은 유럽연합에서 제안한 수정된 SM&T 방법을 적용하였다. 왕수추출 전함량을 기준으로 0.11 M Acetic acid, 0.5 M Hydroxylamine hydrochloride, 1.0 M Ammonium acetate로 단계별로 추출한 것을 각각 1단계 치환태(exchangeable phase), 2단계 환원태(reducible phase), 3단계 산화태(Oxidisable phase)로 간주하였으며, 잔류태(residual phase)는 3단계 추출 후 남은 잔류물을 왕수추출하여 분석하였다. 모든 단계에서 추출액은 0.45 μm PTFE 필터를 이용하여 여과하여 최종 시료액으로 하였다. 기기 분석은 정량한계를 고려하여 1, 2단계 시료액은 유도결합플라즈마-질량분석계(ICP-MS, Perkinelmer, ELAN DRC-e)

로 정량하였으며, 3, 4단계 시료액은 유도결합플라즈마-원자발광분광계(ICP-AES, Varian, 720ES)로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 이화학적 특성

조사된 농경지 토양 16지점의 pH는 4.68~7.77으로 약 산성~중성 토양이 대부분이었으며, 공장용지 7지점은 pH 7 전후의 중성토양이 많으며 알칼리성을 띄는 토양도 1지점 존재하였다(Table 1). OM 및 점토함량은 농경지 쪽에서 대체로 비율이 높은 경향을 보였으며 철 및 망간은 산화물은 결정성 형태가 우세한 것으로 나타났으나, 공장용지 1지점(지점 22)에서는 이동성이 비교적 높은 비정형 망간의 농도가 결정성 망간의 약 3배 정도로 검출되는 특징을 보였다.

3.2. 수정된 SM&T 연속추출법을 이용한 금속류의 존재 형태 특성

수정된 SM&T방법을 적용하여 농경지와 공장용지 표토

중 금속별 존재형태를 분석한 결과 산화태와 잔류태 평균 농도 비율의 합은 크롬 > 구리 > 니켈 > 납 > 아연의 순으로 낮아졌으며 토지이용도별로 동일한 경향성을 보였다(Table 3). 크롬과 니켈은 잔류태의 비율이 가장 높은 반면 구리와 납은 산화태의 비율이 가장 높은 특징을 보였다. 산화태와 잔류태는 생물유효성이나 이동성이 매우 낮은 것으로 알려져 있으므로(Juan and Ana, 1994), 전함량 중 산화태와 잔류태의 비율이 높을수록 실질적인 위해도는 낮을 것으로 평가될 수 있다. 상대적으로 이동성이 있는 형태인 치환태와 환원태의 비율의 합(이동태 비율)은 아연 > 납 > 니켈 > 구리 > 크롬 순으로 조사되었다. 아연의 이동태 비율은 농경지 토양에서 약 30%, 공장용지 토양에서 50%이상을 차지하여 조사된 금속류 중 생물이용성 및 이동성이 가장 높을 것으로 판단되었다. 납은 치환태가 거의 존재하지 않으나(<1%), 아연 다음으로 가장 높은 환원태 비율(농경지 평균 약 10%, 공장용지 평균 약 25%)을 갖는 특징을 보여 토양환경변화에 따라 용출 가능한 존재형태의 비율이 비교적 높은 것으로 평가되었다. 크롬 등 5종의 금속은 농경지 토양에 비하여 공장용지

Table 1. Properties of top soils

Site No.	Land use	pH	CEC (cmole/kg)	DOC (mg C/kg)	OM (%)	Clay (%)	Fe (g/kg) amorphous	Fe (g/kg) crystalline	Mn (g/kg) amorphous	Mn (g/kg) crystalline
1		4.93	2.17	101.92	16.59	39.34	1.15	21.05	0.44	20.76
2		6.00	30.09	182.92	6.50	47.97	1.28	6.88	0.18	12.80
3		6.16	20.80	147.51	7.84	38.18	2.05	13.30	0.18	13.32
4		4.72	12.39	184.65	19.08	44.44	2.61	25.30	0.13	35.06
5		4.99	7.16	206.89	22.43	42.74	0.67	17.25	0.19	20.36
6		5.18	5.94	179.62	22.50	43.11	1.02	23.01	0.15	36.54
7		7.77	11.61	63.34	1.95	18.14	1.08	0.66	0.13	3.78
8	Agricultural	5.79	14.06	143.48	4.17	37.22	1.21	8.30	0.25	14.64
9		6.24	27.42	76.15	6.90	28.26	1.26	23.10	0.41	18.92
10		4.68	4.51	84.79	2.84	45.31	0.79	4.14	0.11	12.54
11		4.99	3.29	62.30	26.26	34.75	0.91	21.87	0.28	27.34
12		6.64	14.91	104.90	5.97	21.50	1.09	1.64	0.29	6.46
13		7.41	14.01	118.83	5.04	19.23	1.62	1.48	0.14	5.54
14		5.90	12.21	58.90	3.16	22.34	0.87	2.31	0.21	9.13
15		5.03	3.94	28.76	2.77	21.38	0.23	0.40	0.10	2.99
16		7.41	21.46	43.45	3.40	29.94	0.91	2.44	0.28	0.57
17		5.69	15.76	42.92	1.20	19.82	0.46	1.02	0.22	8.95
18		6.93	19.07	72.31	6.84	16.41	2.56	4.16	0.36	8.16
19		7.62	12.29	52.76	1.30	17.27	0.58	5.57	0.30	7.81
20	Industrial	9.55	20.47	27.63	0.50	16.32	5.56	17.31	0.75	7.52
21		7.99	37.46	39.19	1.40	22.98	1.44	2.69	0.28	7.99
22		7.31	36.28	123.88	4.79	23.45	3.79	9.19	31.42	11.66
23		6.15	20.88	246.79	6.37	18.11	0.66	1.01	0.65	8.02

Table 2. Modified SM&T procedure

Step	Fraction	Reagent / Procedure
1	Ionic form bound to carbonates exchangeable fraction	0.11 M CH ₃ COOH 40 mL shaking 16 hr
2	Bound to amorphous Fe/Mn oxides hydroxides	0.5 M NH ₂ OH·HCl (pH 2) 40 mL shaking 16 hr
3	Bound to organic matter sulfides	8.8 M H ₂ O ₂ 10 mL in room temp (1 hr) and then 10 mL in 85°C (1 hr) 1 M NH ₄ OAc 50 mL and shaking 16 hr
4	Residual (bound to the silicate lattice or crystalline Fe/Mn oxides)	Aqua regia 2 hr in room temperature 2 hr in 85°C and 15 min cooling

Table 3. Distribution of heavy metal phases during SM&T extraction procedure in top soils

(Unit : mg/kg)

	Exchangeable (1st step)	Reducible (2nd step)	Oxidizable (3rd step)	Residue (4th step)
Chromium				
Agricultural	0.14(0.2%) [ND-0.40]	0.82(0.9%) [0.04-1.84]	30.88(35.3%) [2.23-93.63]	55.69(63.3%) [6.51-133.03]
Industrial	0.62(0.5%) [0.01-1.50]	1.31(1.0%) [0.24-3.88]	23.54(17.8%) [2.90-58.55]	106.72(80.7%) [28.44-220.91]
Copper				
Agricultural	1.15(1.8%) [0.01-4.88]	1.77(2.7%) [ND-10.37]	42.81(66.4%) [2.89-168.84]	18.78(29.1%) [3.54-46.35]
Industrial	2.84(3.2%) [0.45-10.76]	3.03(4.5%) [ND-17.46]	48.56(54.8%) [5.03-130.31]	33.20(37.5%) [20.91-50.80]
Nickel				
Agricultural	1.14(2.6%) [0.17-2.58]	1.46(3.4%) [0.13-3.38]	3.50(8.1%) [0.68-9.76]	37.09(85.9%) [6.45-69.44]
Industrial	4.98(5.2%) [0.24-21.36]	15.30(16.1%) [0.98-41.66]	14.62(15.4%) [2.27-66.35]	60.20(63.3%) [11.59-103.96]
Lead				
Agricultural	0.09(0.5%) [ND-0.31]	1.72(10.6%) [ND-14.15]	7.49(46.1%) [0.95-32.64]	6.96(42.8%) [ND-19.55]
Industrial	0.66(0.9%) [0.05-2.42]	18.37(23.9%) [ND-48.15]	34.01(44.3%) [9.67-91.92]	23.71(30.9%) [ND-66.11]
Zinc				
Agricultural	24.36(15.4%) [0.18-63.73]	21.79(13.8%) [1.07-71.53]	21.33(13.5%) [5.69-63.55]	90.62(57.3%) [44.72-162.30]
Industrial	190.21(28.6%) [14.20-442.10]	166.97(25.1%) [12.66-451.24]	131.80(19.8%) [16.39-424.18]	176.91(26.6%) [72.51-351.33]

※ The values in parenthesis give the ratio of the total concentration in each phase of the extraction.
The values in brackets give the concentration range[minimum-maximum].

토양에서 비교적 용출되기 쉬운 형태인 치환태 및 환원태가 높은 것으로 조사되어 공장용지가 농경지에 비하여 토양 중 금속류의 생물유효성 및 이동성이 상대적으로 높은 것으로 판단되었다. 특히 아연, 납, 니켈은 치환태, 환원태 및 산화태의 비율이 농경지 토양보다 공장지역에서 높은 비율로 존재하였으나, 니켈의 경우 잔류태의 비율이 토양 이용별로 평균 60% 이상을 차지하여 아연, 납이 평균

60% 미만인 것과 대조적이었다. 잔류태의 비율로 존재형태를 평가할 경우 아연, 납, 니켈은 공장용지보다 농경지에서 더 높은 비율을 나타냈으나 크롬, 구리는 농경지에서 오히려 낮은 것으로 조사되었다. 이는 산화태의 비율이 아연, 납, 니켈의 경우 공장용지에서 농경지보다 더 높거나 유사한 비율을 나타냈으나 크롬, 구리의 경우 농경지에서 오히려 높은 것으로 조사되었으며 이는 토양 중

유기물함량이 공장용지보다 농경지에서 비교적 높은 것과 관계있는 것으로 판단되었다. 구리는 아연, 납과 같이 잔류태의 비율이 낮지만(<평균 35%) 비교적 안정한 형태인 산화태의 비율이 평균 60% 이상으로 조사되었는데 구리의 생물유효도에 영향을 미치는 주요 요소 중 하나가 유기물이라는 보고와 일치한 결과였다(Inaba and Takenaka, 2005). 크롬은 대부분 안정한 형태인 산화태(농경지 약 35%, 공장용지 약 20%)와 잔류태(각각 약 60%, 약 80%)로 존재하는 것으로 조사되었는데 토양 중 크롬화합물 자체가 안정한 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단되었다(Alina, 2011).

Aleksandra et al.(2013)은 24지점의 도심 인근의 농경지 토양에 대해 본 연구와 동일한 실험을 수행하였는데, 금속류의 존재형태의 비율이 크롬 및 아연은 유사한 반면, 구리에서는 잔류태, 납에서는 환원태가 지배적이고 니켈의 경우 산화태 비율이 높게 나타나는 등의 차이가 있었다. Junhui et al.(2010)은 석유화학공장 주변의 농경지 토양을 대상으로 SM&T법을 이용하여 아연, 구리 및 납의 존재형태를 조사하였는데, 잔류태의 비율이 큰 순서는 아연 > 납 > 구리로 감소하였으며 구리는 산화태가 가장

높은 비율을 차지하고 아연은 치환태 비율이 높은 특징을 보여 본 연구와 동일한 경향을 보였다. 다만 납은 환원태가 산화태보다 높은 비율을 차지하여 다소 차이가 있었다.

3.3. 토지이용도별, 토양심도별 분포특성

토양 중 지점별 중금속농도를 지질정보시스템(MGEO, 한국지질자원연구원)의 다목적 지화학도의 조사결과와 비교하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서와 같이 농경지의 경우 크롬, 구리, 니켈, 납, 아연의 농도분포가 유사한 경향을 보였으나, 공장용지의 경우 항목별로 다소 다른 경향을 나타내어 구리와 크롬은 유사한 수준이었으나 아연, 납, 니켈은 농도가 다소 높은 수준으로 나타났다. 특히, 아연의 경우 대부분 지점에서 다목적지화학도의 조사결과보다 높은 수준으로 나타나 농경지, 공업용지 등 인위적 활동이 활발한 지역에서의 광범위한 오염부하에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단되었다.

연속추출의 분획별 농도를 모두 합할 경우 토양 중 전 함량으로 나타낼 수 있다. 이를 토지이용도별로 비교한 결과 농경지와 공장용지에서의 평균농도는 각각 크롬 87.53 mg/kg, 132.19 mg/kg, 구리 64.49 mg/kg, 88.63 mg/kg,

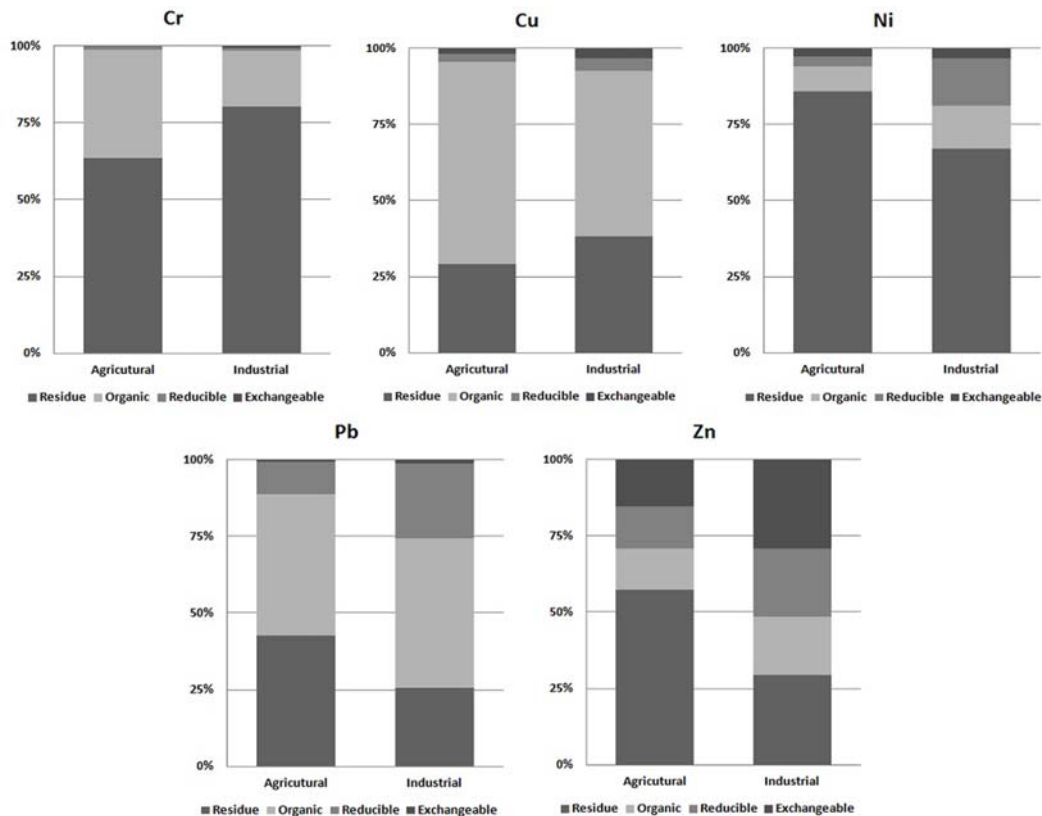


Fig. 1. Composition of metal fractions in top soil samples.

Table 4. Total concentrations extracted by sequential extraction procedures in top soils

(Unit : mg/kg)

Site No.	Land use	This study (sum of SM&T extraction)					MGEO (KIGAM)				
		Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr [†]	Cu [‡]	Ni [‡]	Pb [‡]	Zn [†]
1		125.77	73.16	64.36	23.46	131.34					
2		88.67	207.37	40.40	4.97	241.88					
3		64.42	188.01	46.96	4.71	237.13					
4		147.02	120.16	70.69	19.77	195.82					
5		147.82	43.21	17.24	20.91	99.1					
6		140.29	62.52	48.75	22.99	119.02					
7		64.27	38.08	34.74	39.30	277.57	52-76*	40-66*	11-14*	32-40*	108-201*
8	Agricultural	71.25	30.00	49.32	1.88	110.94					
9		103.81	32.67	74.39	17.41	123.36					
10		45.75	19.69	28.12	8.052	54.79					
11		109.45	51.68	67.55	15.24	108.59					
12		29.75	39.26	22.03	14.94	206.48	161-270	30-40	30-41	24-28	108-152
13		136.02	61.60	61.44	24.08	239.78	103-139	40-54	30-41	28-32	152-201
14		85.04	36.97	35.22	23.79	120.57	103-139	40-54	30-41	36-40	152-201
15		8.92	6.54	7.59	9.80	104.11	52-76	21-30	14-20	28-32	80-108
16		32.24	20.99	22.21	8.78	158.99	103-139	30-40	14-20	18-20	108-152
17		34.84	26.48	56.99	18.56	257.00	76-139*	11-17*	20-41*	21-24*	80-201*
18		76.59	189.57	140.95	100.64	1220.82	76-103*	112-2104*	49-82*	24-28*	158-201*
19		57.60	45.10	33.46	36.40	240.62	76-103*	11-14*	20-30*	21-24*	80-108*
20	Industrial	206.83	144.63	112.80	80.78	1140.48	76-103*	11-14*	20-30*	21-24*	80-108*
21		123.83	43.89	101.20	85.085	209.44					
22		276.90	120.56	146.05	186.24	1401.10	52-103*	30-40*	6-30*	28-36*	108-201*
23		148.75	50.21	74.28	29.59	191.72	76-103*	21-30*	20-30*	21-28*	108-152*
National background in fields (95% P., n=1,760)**		72.5	51.3	47.5	48.0	145.3					
National background in forests (95% P., n=88)***		64.26	30.84	35.52	40.77	86.64					
Soil worrisome level (1st region)		-	150	100	200	300					
Soil worrisome level (3rd region)		-	2000	500	700	2000					

* : data from the nearby site

** : annual report (2013) from National Institute of Agricultural Science

*** : National Institute of Environmental Research (2004, 2005)

† : INAA analysis

‡ : ICP-AES analysis (acid digestion with HNO₃, HClO₄, HF)

니켈 43.19 mg/kg, 95.11 mg/kg, 납 16.26 mg/kg, 76.76 mg/kg, 아연 158.09 mg/kg, 665.88 mg/kg으로 나타났다. 농경지와 비교하여 공장용지에서 납과 아연의 평균농도는 4배 이상, 니켈의 평균농도는 2배 이상 높게 조사되었으며, 크롬과 구리의 평균농도 역시 경미하게 공장용지에서 보다 높은 수준으로 조사되었다. 국내 토양오염우려기준 대비 평균농도의 비율은 농경지에서 아연(52.7%) > 니켈(43.2%) ≈ 구리(43.0%) > 납(8.1%) 순으로 감소하였으며 공장용지에서 아연(33.3%) > 니켈(19.0%) > 납(11.0%) > 구

리(4.4%)로 감소하여 환경기준에는 미치지 못하는 수준이었다. 농경지의 평균농도는 국내자연배경수준과 비교할 경우 모든 항목이 다소 높은 수준이나 국내 발토양 배경수준과 비교하여 니켈과 납은 오히려 낮은 수준이며 크롬, 구리, 아연은 경미하게 높은 수준이었다. 구리나 아연은 국내 농경지에서 농약, 비료 등 농업활동에 광범위하게 사용되는 물질에 다량 함유되어 있어 농업활동으로 인한 토양오염부하가 있을 수 있으나 보다 정밀한 부하영향을 파악하기 위하여 추가적인 검토가 필요하다고 판단된다. 공

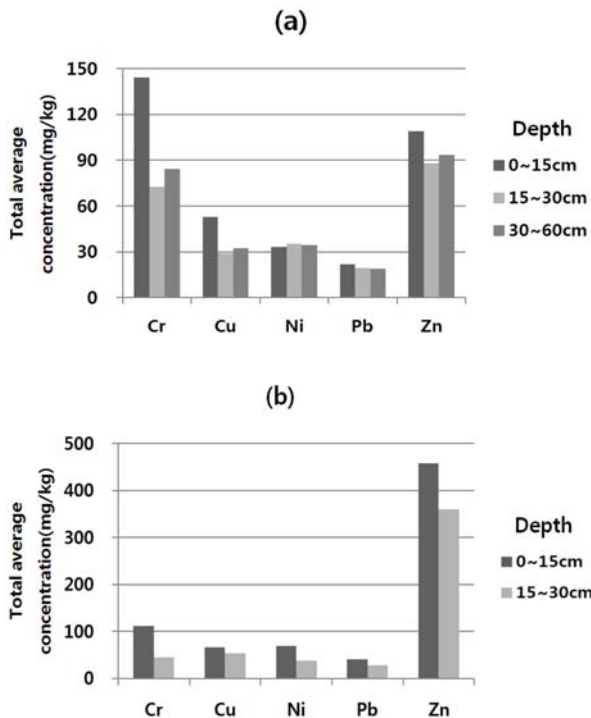


Fig. 2. Total average concentration of metals in (a) agricultural sites (No.5, 6), (b) industrial sites (No.17, 19, 20, 23).

장용지의 경우 크롬, 구리, 니켈, 납, 아연에 대한 대기·수계·토양배출량 및 폐수·폐기물이동량이 보고된 1차 금속제조업과 석유정제품 제조업 업체의 인근 지점(Site No. 17~22)에서 금속류 화학물질 배출량 및 이동량이 보고되지 않은 지점(Site No. 23) 보다 높게 나타난 것으로 조사되었다.

깊이별 오염도의 경우 농경지에서 니켈을 제외한 구리, 크롬, 납, 아연 모두 깊이가 증가함에 따라 평균농도가 12~50% 정도 감소하는 것으로 나타났으며, 공장용지의 경우 조사대상 중금속 모두 깊이가 증가함에 따라 평균농도가 20~60% 정도 감소하는 것으로 나타나 농경지보다 표토의 중금속 농도가 높은 경향을 보였다(Fig. 2). 공장용지에서 깊이에 따른 항목별 평균농도는 크롬 > 니켈 > 납 > 구리 > 아연 순으로 감소하였다.

3.4. 금속류의 존재형태별 농도와 토양 이화학적 특성과의 상관성

토양 중 토양이용도별 금속류의 존재형태와 토양 이화학적 특성간의 상관성을 분석하여 Table 5에 나타내었다. 토양 pH는 농경지 토양에서 4.68~7.77, 공장용지 토양에서 5.69~9.78로 조사되어 농경지 토양은 산성~중성범위였고, 공장용지 토양은 약한 산성~강한 알칼리성 범위였다.

치환태 크롬은 토양 pH와 비교적 강한 음의 상관성을 가지는 것으로 평가되었다($p < 0.01$). 나머지 금속류 치환태와 토양 pH 간의 상관성은 통계적 유의성이 낮았으나 대체적으로 산성~중성범위인 농경지에서는 음의 상관성 또는 약한 상관성을 보이고 약한 산성~강한 알칼리성 범위인 공장용지에서는 양의 상관성을 나타내어 일반적으로 금속의 용해도는 pH가 낮아질수록 올라가고 pH가 높아질수록 낮아지는 경향과 일치하였다(Tills and Alloway, 1983).

점토함량은 농경지 토양 중 크롬, 구리에서 양의 상관성을 보이는 반면 납과 아연에서는 음의 상관성을 보였다($p < 0.05$). Maskall et al.(1995)이 납과 아연은 점토함량이 낮을수록 토양환경에서 더 천천히 하향 이동하는 것으로 보고한 것을 고려하였을 때 점토함량이 낮을수록 토양 중 잔류하기 쉽다는 것을 확인할 수 있었다.

양이온치환용량(CEC)은 주로 금속류의 치환태, 환원태 및 산화태 등 이동성이 높은 존재형태와 상관성이 있는 것으로 나타났으며 농경지 토양보다 공장용지 토양에서 더 높은 상관성을 보였다. Aydinalp et al.(2003)이 토양 중의 CEC가 유기물함량과 점토타입에 의해 결정되며 일반적으로 CEC가 높을수록 중금속의 이동성이 저하된다고 보고하였다.

비정형 철/망간과 환원태와의 관계를 살펴보면, 철과는 대체적으로 정의 상관성을 보이는 반면 상대적으로 망간과는 낮은 상관성을 보여 토양 중 철은 망간보다 높은 함량으로 존재하며 망간에 비해 토양과 금속류 간의 결합에 보다 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 납은 다른 금속류와 달리 낮은 상관성을 보였는데 납이 철/망간 산화물보다 유기물과 강한 결합을 형성하는 특징 때문인 것으로 판단되었다(Alina, 2011).

금속류의 산화태 함량과 토양유기물의 상관성은 농경지 토양 중 크롬, 니켈에서 강한 상관성을 보였다($r > 0.5$, $p < 0.05$). 크롬, 납, 아연의 경우 통계적 유의성은 낮으나 토지이용별로 상반된 경향성을 보여 유기물함량 뿐만 아니라 pH, 유기물, 점토함량 등 다른 토양특성이 복합적으로 영향을 받는 항목으로 판단되었으며, 특히 납은 농경지에서 잔류태와 높은 상관성을 보여 유기물과 매우 강한 결합을 형성한다는 보고와 일치하였다(Alina, 2011). 크롬의 산화태는 용존 유기탄소(DOC)와도 강한 양의 상관관계를 보여 다른 금속류에 비해 용존성 유기물질과도 착화합물을 형성하기 쉬우며, 토양 중의 콜로이드 표면과 DOC의 경쟁으로 인해 금속의 흡착능이 감소하여 금속류의 용출성이 증가한다는 보고와 일치하는 경향이였다(Zhu and Alva, 1993). 본 연구에서는 유기물함량 및 토양용액

Table 5. Pearson correlation coefficients in top soils

		pH	CEC	DOC	OM	Clay (%)	Fe (amor.)	Mn (amor.)	Fe (crys.)	Mn (crys.)
Agricultural										
Cr	Exch.	-0.690**	-0.486	0.457	0.870***	0.604*	0.042	0.268	0.804***	0.801***
	Red.	-0.286	0.149	0.624**	0.261	0.442	0.502*	-0.231	0.369	0.478
	Org.	-0.602*	-0.242	0.732**	0.865***	0.708**	0.207	-0.005	0.770	0.824***
	Res.	0.156	0.033	0.233	0.251	-0.091	0.424	0.169	0.332	0.311
	Total	-0.286	-0.132	0.627**	0.721**	0.397	0.416	0.106	0.714**	0.736**
Cu	Exch.	0.071	0.529*	0.407	-0.155	0.357	0.475	-0.250	-0.064	-0.029
	Red.	0.085	0.562*	0.393	-0.158	0.334	0.383	-0.256	-0.100	-0.033
	Org.	-0.111	0.440	0.560*	0.152	0.531*	0.550*	-0.139	0.222	0.236
	Res.	0.288	0.279	0.339	0.172	0.002	0.647**	0.134	0.302	0.215
	Total	-0.040	0.481	0.587*	0.155	0.496	0.636**	-0.117	0.246	0.247
Ni	Exch.	-0.371	-0.205	0.342	0.560 *	0.363	0.552*	-0.091	0.500*	0.632**
	Red.	-0.090	0.115	0.362	0.345	0.213	0.742**	-0.109	0.373	0.429
	Org.	-0.218	-0.073	0.126	0.568*	0.346	0.377	0.194	0.641**	0.593*
	Res.	-0.063	0.155	0.170	0.327	0.155	0.601*	0.437	0.635**	0.538*
	Total	-0.099	0.128	0.196	0.393	0.201	0.634**	0.402	0.674**	0.590*
Pb	Exch.	0.064	-0.159	-0.334	-0.602*	-0.144	-0.213	-0.383	-0.524*	-0.413
	Red.	0.317	-0.045	-0.287	-0.306	-0.515*	-0.078	-0.167	-0.380	-0.283
	Org.	0.565*	-0.029	-0.349	-0.437	-0.554*	-0.233	-0.265	-0.553*	-0.522*
	Res.	-0.377	-0.327	0.352	0.784	0.272	0.262	0.301	0.797**	0.744**
	Total	0.248	-0.317	-0.093	0.191	-0.407	0.005	-0.023	0.084	0.103
Zn	Exch.	0.387	0.479	0.447	-0.095	0.061	0.604*	-0.337	-0.152	-0.090
	Red.	0.395	0.511*	0.316	-0.129	0.072	0.616*	-0.258	-0.086	-0.106
	Org.	0.567*	0.303	-0.078	-0.268	-0.229	0.172	-0.234	-0.329	-0.316
	Res.	0.671**	0.292	-0.097	-0.268	-0.566*	0.291	0.117	-0.232	-0.315
	Total	0.686**	0.510*	0.169	-0.257	-0.281	0.550*	-0.179	-0.258	-0.281
Industrial										
Cr	Exch.	0.626	0.871*	-0.243	-0.232	0.642	0.626	0.556	0.515	0.403
	Red.	0.182	0.494	-0.351	0.063	0.277	-0.027	-0.202	-0.230	-0.201
	Org.	0.345	0.951**	-0.193	-0.017	0.787	0.370	0.566	0.168	0.492
	Res.	0.397	0.425	0.396	0.192	0.177	0.707	0.673	0.652	0.473
	Total	0.451	0.647	0.288	0.164	0.379	0.727	0.747	0.620	0.550
Cu	Exch.	0.170	-0.210	-0.248	0.409	-0.534	0.337	-0.218	0.167	-0.254
	Red.	-0.075	0.005	-0.125	0.552	-0.230	0.025	-0.140	-0.202	-0.122
	Org.	0.337	0.050	-0.089	0.461	-0.356	0.722	0.201	0.510	0.092
	Res.	0.704	0.201	-0.113	-0.066	-0.081	0.908**	0.549	0.934**	0.317
	Total	0.394	0.064	-0.117	0.425	-0.346	0.751	0.231	0.558	0.103
Ni	Exch.	-0.058	0.137	-0.164	0.503	-0.113	0.048	-0.147	-0.221	-0.114
	Red.	0.016	0.500	-0.009	0.594	0.269	0.376	0.531	0.065	0.508
	Org.	-0.093	0.016	-0.118	0.576	-0.230	0.102	-0.100	-0.158	-0.069
	Res.	0.434	0.470	0.146	-0.241	0.346	0.623	0.508	0.623	0.375
	Total	0.289	0.610	0.017	0.461	0.235	0.713	0.535	0.393	0.443
Pb	Exch.	0.750	-0.316	-0.485	-0.361	-0.636	0.723	-0.298	0.815	-0.458
	Red.	-0.241	-0.015	0.027	0.640	-0.080	-0.038	0.259	-0.204	0.281
	Org.	0.241	0.591	0.001	0.360	0.398	0.655	0.854*	0.440	0.758*
	Res.	0.533	0.869*	-0.044	-0.135	0.668	0.628	0.683	0.519	0.527
	Total	0.324	0.715	-0.020	0.298	0.495	0.641	0.840*	0.432	0.719
Zn	Exch.	0.525	0.259	-0.113	0.211	-0.086	0.933**	0.543	0.790*	0.382
	Red.	0.165	0.425	0.055	0.542	0.165	0.641	0.698	0.384	0.615
	Org.	0.147	0.125	-0.086	0.557	-0.183	0.565	0.332	0.315	0.278
	Res.	0.502	-0.072	-0.367	-0.495	-0.070	0.697	0.366	0.827*	0.280
	Total	0.383	0.253	-0.118	0.316	-0.043	0.842*	0.589	0.660	0.471

* p < 0.05, ** p < 0.01, *** p < 0.001

중의 용존유기탄소와 금속류의 존재형태별 상관성을 검토하였는데 유기물을 휴믹산, 플빅산 등 보다 세부적으로 나누어 평가하여 유기물 결합 위치와 혼합물을 형성하는 화학적 특성을 추가적으로 파악할 필요가 있을 것으로 판단되었다. 또한 산화태는 유기물과의 강한 결합을 통해 쉽게 용출되지 않는다는 연구결과가 많이 제시되고 있으며, 일부에서는 산화적인 조건이 형성될 경우 유기물분해를 통한 용출이 가능하다고 보고하고 있다(Mocko and Waclawek, 2004; Banta et al., 2005). 따라서 산화태의 이동성과 유기물 간의 관계를 평가하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

4. 결 론

국내 농경지와 공장용지 토양에서 수정된 SM&T 연속 추출법을 사용하여 토양 중 금속류(크롬, 구리, 니켈, 납, 아연)의 존재형태를 조사한 결과, 크롬, 니켈은 잔류태의 비율이 가장 높고 산화태, 환원태, 치환태 순으로 감소하였고, 구리 및 납은 산화태의 비율이 가장 높고 잔류태, 환원태, 치환태 순으로 감소하였다. 아연은 잔류태 > 치환태 > 환원태 ≈ 산화태 순으로 감소하였으며 공장용지의 경우 이동성이 높은 치환태와 환원태의 비율의 합이 50% 이상이었다. 원소별로는 아연이 가장 생물유효성 및 이동성이 높을 것으로 판단되었다. 잔류태의 비율이 비교적 높은 크롬과 니켈과 비교하여 구리, 납, 아연은 토양환경의 변화에 따라 식물체 및 다른 계로의 이동 가능성이 높으며, 특히 아연은 비교적 물 또는 약산에서 용출되기 쉬운 치환태의 비율이 높아 인체 및 환경에 대한 위해성 검토 시 왕수추출농도 뿐만 아니라 존재형태에 대한 고려가 중요할 것이다. 토지이용도별 농도는 농경지 보다 공장용지에서 납, 아연, 니켈, 크롬, 구리 순으로 높게 분포하는 특징을 보였으나 국내 토양오염우려기준 대비 약 30% 미만 수준으로 평가되었다. 깊이별 중금속의 평균농도는 농경지보다 공장용지에서 깊이가 증가함에 따라 감소비율이 높은 것으로 나타났으며 농경지보다 표토의 중금속 농도가 높은 경향을 나타내었는데 이러한 경향은 시료를 채취한 지역의 배출특성과도 관련이 있는 것으로 판단되었다. 금속류별로 존재형태에 영향을 미치는 토양특성을 조사해본 결과 치환태는 주로 pH, 환원태는 Fe/Mn 산화물, 산화태는 유기물함량과 상관성이 높은 것으로 판단되었으나, pH, OM, CEC, DOC 등 다양한 토양특성 및 토양환경이 금속류의 존재형태에 복합적으로 관여하므로 앞으로 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

References

- Alina, K.-P., 2011, Trace Elements in Soils and Plants 4th edition, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 181-187; 338-345 p.
- Aleksandra, B.-G., Ewa, R., and Krzysztof, Z., 2013, Distribution, Bioavailability and fractionation of metallic elements in allotment garden soils using the BCR sequential extraction procedure, *Pol. J. Environ. Stud.*, **22**(4), 1013-1021.
- Aydinalp, C. and Marinova, S., 2003, Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils, *Pol. J. Environ. Stud.*, **12**(5), 629-633
- Banta, K.M., Howari, F.M., and Al-Hamand, A.A., 2005, Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks?, *Environ. Res.*, **97**, 258-273.
- Barrow, N.J., 1985, Reaction of anions and cations with variable-charge soils., *Adv. Agron.*, **38**, 183-220.
- Chapman, H.D., 1965, Cation-exchange capacity, In C. A. Black (ed). Methods of soil analysis. Part 2. chemical and microbiological properties. Agron. Monogr. 9, ASA and SSSA, Madison, WI. 891-901.
- Inaba, S. and Takenaka, C., 2005, Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts., *Environ. Int.*, **31**(4), 603-608.
- ISO 10390, 2005, Soil quality - determination of pH.
- Jandl, R. and P. Sollins, P., 1997, Water-extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle, *Biol. Fertil. Soils*, **25**, 196-201
- Jean-Louis, M., Guillaume, E., and Nadezhda, G., 2002, Phytoremediation of metal-contaminated soils, *Springer, Trest, Czech Republic*, 271 p.
- Juan, G.-M. and Ana, M.S., 1994, Trace metals in valencia lake(venezuela) sediments, *Water Air Soil Pollut.*, **77**, 141-150.
- Junhui, L., Ying, L., Hojae, S., Xianglian, D., Jin, L., Zhenglei, J., and Jianhua, L., 2010, Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants, *J. Environ. Monit.*, **12**, 466-471.
- Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2016, Multiplatform GEOscience Information System (MGEO).
- Maskall, J., Whitehead, K., and Thornton, I., 1995, Heavy metal migration in soils and rocks at historical smelting sites., *Environ. Geochem. Health.*, **17**, 127-138.
- Ministry of Environment, 2016, Korean official testing method for soil pollution.
- Mocko, A. and Waclawek, W., 2004, Three-step extraction procedure for determination of heavy metals availability to vegeta-

- bles, *Anal. Bioanal. Chem.*, **380**, 813-817.
- National Institute of Agricultural Science, 2013, the monitoring project on agro-environmental quality (Annual report).
- National Institute of Environmental Research, 2004, Evaluation and establishment of the soil pollution standards (I).
- National Institute of Environmental Research, 2005, Evaluation and establishment of the soil pollution standards (II).
- National Institute of Environmental Research, 2008, Assessment of soil contamination by new soil contaminants.
- Pueyo, M., Lopez-Sanchez, J.F., and Rauer, G., 2004, Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, *Anal. Chem. Acta*, **504**, 217-226
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuguillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, P., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials., *J. Environ. Monit.*, **1**(1), 57-61
- Stevenson, F.J., 1982, Humus chemistry, *Wiley*, New York.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Tills, A.R. and Alloway, B.J., 1983, The speciation of lead in soil solution from very polluted soils., *Environ. Technol. Lett.*, **4**, 529-534.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., and Griepink, B., 1993, Speciation of heavy metal in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 135-151.
- Walkley, A. and Black, I., 1934, An examination of degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil sci.* **37**, 29-37.
- Zhu, B. and Alva, A.K., 1993, Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **57**(3), 723-727.