

논토양 배수조건에 따른 비소 및 중금속의 용출 및 벼 전이특성

고일하¹ · 김정은¹ · 김지숙¹ · 지원현^{2*}

¹환경기술정책연구원

²한국광해관리공단

Transfer of Arsenic and Heavy Metals from Soils to Rice Plant under Different Drainage Conditions

Il-Ha Koh¹ · Jungeun Kim¹ · Gi Suk Kim¹ · Won Hyun Ji^{2*}

¹National Environment Lab. (NeLab)

²Mine Reclamation Corporation (MIRECO)

ABSTRACT

A pot experiment was conducted to investigate the transfer of As and cationic heavy metals (Fe, Mn, Zn, Cd and Pb) from soil to rice plant in soil condition with submerged and drained. During the ninety-day monitoring period for soil solution, solubility of reducible elements such as As, Fe and Mn in submerged condition were higher than that of Zn. On the contrary, concentration of Zn in drained condition was higher than that of reducible elements. The concentration of As, Cd, Pb and Zn in rice plant (root, stem, leaf and grain) showed similar pattern with soil solution. The As concentration in each part of rice plant, which cultivated in drained condition, measured 56%~94% lower than those in submerged condition. However, the contents of cationic heavy metals (Cd, Pb and Zn) were represented the opposite result with As. These results are due to mobility of As and cationic heavy metals under different soil drainage conditions which represent oxidation and reduction. Thus soil drainage control can be used as acceptable passive treatment methods to reduce transfer of inorganic contaminants from soil to rice plant. However more detailed examination on soil condition conversion is needed, because yield of rice was decreased when it cultivated in drained condition only. It also needed when soil is contaminated by As and cationic heavy metal because single drainage condition cannot reduce transfer of both kinds of contaminants all.

Key words : Arsenic, Heavy metal, Soil solution, Rice, Drainage

1. 서 론

광산활동으로 인해 자연계에 유입되었거나, 폐광 후 산성광산배수 등의 형태로 지속적으로 유입되는 비소(As)나 중금속 등의 무기오염물질은 쉽게 분해되지 않는 특성을 가진다. 따라서 이러한 무기오염물질이 유입된 하천을 농업용수의 공급원으로 활용하거나, 오염물질이 직접적으로 농경지 토양에 집적된 경우 해당 농경지에서 재배되는 농작물의 전이가 발생할 수 있다(Lee et al., 2000; Wu et al., 2011). 이러한 오염물질의 수계유입이나 농작물로의 전이는 수계이동과 농산물의 유통을 통해 오염과 피해

가 확산된다는 공통점을 가진다. 다만, 수계오염은 광산 및 주변지역을 중심으로 하는 국부적인 피해를 유발하지만, 농산물 유통의 경우 생산지역을 넘어 불특정 다수를 대상으로 피해가 발생할 수 있다. 따라서 토양오염으로부터 자유로운 농산물의 생산을 위해서는 오염물질의 토양 내 농도나 이동성을 저감시킬 수 있는 방안이 강구되어야 한다.

이에 국내에서는 폐광산 주변지역 오염농경지 토양에 대해 오염물질의 이동성 저감을 위한 다수의 안정화 연구가 수행되었거나 진행되고 있다. 특히, 이들 연구 중 일부는 안정화 효율 평가를 위해서 농작물의 전이감소 효과가

*Corresponding author : greenidea@mireco.or.kr

Received : 2017. 9. 5 Reviewed : 2017. 10. 2 Accepted : 2017. 11. 28

Discussion until : 2018. 2. 28

고려된 생물학적 평가과정을 제안하기도 하였다(Kim et al., 2010; Kim et al., 2012; Koh et al., 2013; Lee and Lee, 2012; Oh et al., 2012). 아울러 최근에는 지중 불투수층인 경반층을 가지는 논토양에 대한 원위치 토양세척기술의 적용가능성이 국내외에서 연구되기도 하였다(Guo et al., 2016; Makino et al., 2016; Moon et al., 2016). 이들 기술은 무기오염물질의 토양 내 농도를 감소(원위치 토양세척)시키거나, 토양 내 이동성을 저감(안정화)하여 최종적으로는 농작물로의 전이를 직·간접적으로 감소시키는 적극적 처리방안이라 할 수 있다.

이러한 처리기술을 통해 근본적으로 제어하고자 하는 오염물질인 비소나 양이온 중금속은 산화환원특성에 따라 그 거동특성이 다르게 나타난다. 자연계에서 음이온의 성격을 가지는 비소는 산화환경에서 5가(As^{5+})의 비산이온($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$), 환원환경에서 3가(As^{3+})의 아비산이온($H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$)으로 존재하며, 환원환경에서 이동성과 독성이 증가하는 것으로 알려져 있다(Cox, 1995; Han et al., 2013). 양이온 중금속은 그 종류에 따라 거동특성이 다르게 나타나는데, 철(Fe)이나 망간(Mn)은 환원환경에서, 카드뮴(Cd)이나 아연(Zn) 등과 같은 2가의 중금속(M^{2+})은 산화환경에서 이동성이 높아진다(Gwon et al., 1998). 따라서 토양환경 내 산화환원상태의 변화만으로 토양용액 내 오염물질의 용출정도가 다르게 나타난다. 이는 식물체가 토양으로부터 뿌리를 통해 수용액 상태의 무기원소를 흡수하므로 산화환원조건 조절을 통해 식물체로 전이되는 오염물질의 양을 조절할 수 있음을 의미한다.

이에 본 연구에서는 폐금속광산 주변 토양을 대상으로 포트를 이용한 벼 재배 실험을 통해 배수조건에 따른 오염물질의 토양용액 내 용출과 농작물로 전이되는 차이를 확인하였다. 즉, 동일한 토양을 대상으로 담수상태(환원조건) 또는 습윤상태(산화조건)로 조성하여 시간경과에 따른 오염물질의 용해정도를 비교하고, 최종적으로 식물체(벼) 내 함량분석이나 생물학적 흡수계수(biological absorption coefficient, BAC) 등의 산출과정을 통해 오염물질의 전이 감소 효과를 파악한 것이다. 이를 통해 폐금속광산 주변 농경지(논)의 오염물질에 따른 적정 토양관리 방안을 도출하고자 하였다. 이러한 연구결과는 안정화나 토양세척

등의 적극적 정화·복원 기술을 적용하기에 앞서 단순 배수조건만을 조절함으로써 농작물의 오염물질 함량을 감소시키는 소극적 처리기술 수립의 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 시험대상 토양특성

실험대상 토양은 경상남도 함안군 소재의 폐금속광산 주변 농경지에서 채취한 것이다. 현장 시료채취 후 실험실로 이송하여 혼합작업을 실시하여 최대한 시료의 균질화가 이루어지도록 하였다.

건조시료를 대상으로 토양오염공정시험기준(KME, 2015)을 통한 오염도를 4회 반복 분석한 결과 비소(As)가 42 mg/kg으로 국내 토양오염 우려기준(25 mg/kg)을 초과하였다. 이외 나머지 양이온 중금속 3개 항목(Cd, Pb, Zn)은 모두 우려기준 미만의 농도로 존재하는 것으로 나타났다(Table 1 참조).

해당 농경지 토양은 pH 6.53의 약산성이며, 토성 분석 결과 양토(Loam)로서 모래, 실트, 점토의 함량은 각각 43%, 31%, 26%이었다.

2.2. 포트구성

벼의 재배실험에 사용된 포트는 1/2000a 규격의 와그너 포트로 15 kg의 토양을 적재하였다. 아울러 주기적인 토양용액(soil solution) 채취를 위해 RHIZON Soil Moisture Sampler(Rhizosphere Research Products bv 社)를 포트 바닥으로부터 위로 10 cm 이격지점에 설치하였다. 적재된 토양에 대한 시비처방으로 6.3 g의 복합화학비료(N-P-K 비료)를 투여하였다. 각 영양소별 투입량은 질소 1.3 g, 가용성 인산 1.1 g, 수용성 칼륨 1.1 g이다. 본 비료는 웃거름으로 시비되는 특성을 고려해 지표로부터 10 cm 이내 심도구간을 대상으로 혼합하였다.

포트는 토양의 산화환원상태 조성을 위해 2개 조건으로 구분하였다. 환원상태 유지를 위한 담수조건(submerged condition)과 산화상태를 위한 습윤조건(drained condition)이다. 담수조건은 항상 5 cm 전후의 수심으로, 최초 포트

Table 1. Arsenic and heavy metals concentration of studied soil (mg/kg, Mean ± SD)

		As	Cd	Pb	Zn
Standard ⁽¹⁾	Worrisome	25	4	200	300
	Countermeasure	75	12	600	900
Studied soil		41.74 ± 0.84	0.67 ± 0.05	13.32 ± 1.34	75.16 ± 3.46

(1) Criteria for agricultural soil from Soil Environment Conservation Act of Korea

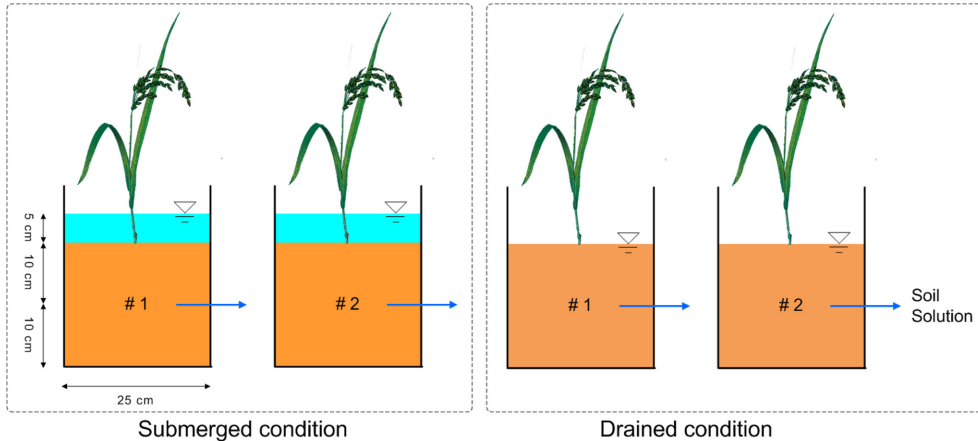


Fig. 1. The schematic diagram of pot experiment.

조성(6월 15일)로부터 108일 경과시점(9월 30일)까지 유지하였다. 습윤조건은 담수하지 않은 조건이며, 발토양과 같은 관행살수 방식으로 수분을 공급하였다. 담수조건과 습윤조건 유지에 사용된 수분은 수돗물이다. 포트는 각 조건별 2개로 총 4개의 포트를 배치하였다. 실험에 사용된 벼의 품종은 새누리이다. 최초 포트조성(6월 15일)으로부터 2일 경과 후 육묘이식 방식으로 벼 모종을 식재하였다. 식재수량은 포트당 3포기로, 6~7개의 모가 1포기이다.

2.3. 시료의 채취 및 분석

실험기간 중 분석대상 검체는 토양용액(soil solution)과 농작물(벼)이다. 비소(As) 및 양이온 중금속의 용출특성 파악을 위해 주 1회 빈도로 7월초~9월 중순 동안 총 12회에 걸쳐 토양용액을 채취하였다. 토양용액은 앞서 언급한 바와 같이 RHIZON Soil Moisture Sampler를 주사기에 연결하여 압력강하를 시킨 후 감압작용에 의해 추출된 수분이다. 재배대상 농작물인 벼는 뿌리와 지상부로 구분하여 채취하였다. 지상부는 채취 직후 무게를 측정하였고, 이를 다시 줄기(지표로부터 상부 5 cm 구간), 잎, 쌀알(현미) 등 부위별로 분류하였다. 담수조건(submerged condition)은 최초 포트설치 시점(6월 15일)으로부터 4개월 경과시점(10월 12일)에 지상부(줄기, 잎, 쌀알)를, 이로부터 2주 경과 후(10월 26일) 뿌리를 채취하였다. 습윤조건(draind condition)의 벼는 담수조건에 비해 그 성장속도가 늦어 다소 뒤늦게 채취가 이루어졌는데, 포트설치로부터 4개월 경과시점에 지상부와 뿌리를 채취하였다. 이는 담수조건의 뿌리 채취시점과 동일한 것이다.

토양용액을 대상으로 채취 직후 바로 pH와 전기전도도(electrical conductivity, EC)를 측정하였고, 비소(As) 및

양이온 중금속의 분석을 위해 잔여 시료를 산처리한 후 실험실로 이송하였다. 실험실 이송 후 국내 수질오염공정시험기준(KME, 2016)에 따라 분석을 수행하였다. 분석대상 양이온 중금속은 국내 토양환경보전법에서 오염물질로 지정하고 있는 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)이며, 이외 환원성 중금속인 철(Fe)과 망간(Mn)을 추가하였다. 채취한 농작물(벼)의 분석항목은 비소 및 양이온 중금속 3개 항목(Cd, Pb, Zn)이며, 식품공전(MFDS, 2016)에 따라 전처리를 수행하였다.

전처리가 완료된 토양용액과 식물체 각 부위별 무기원소의 정량분석은 일차적으로 ICP-OES(model 7300DV, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다. 본 분석결과가 정량한계 미만의 불검출 수준으로 도출되는 경우 정량한계가 상대적으로 낮은 ICP-MS(model iCAP Q, Thermo SCIENTIFIC)를 추가적으로 이용하여 그 농도를 정량하였다.

2.4. 생물학적 흡수계수 및 이행계수 산출

배수조건에 따른 무기원소의 토양으로부터 식물체(뿌리 및 쌀알)로의 전이 및 식물체 내 이행의 차이를 확인하기 위해 생물학적 흡수계수(biological absorption coefficient, BAC)와 이행계수(translocation factor, TF)를 산출하여 검토하였다. 생물학적 흡수계수는 토양 내 중금속이 식물체로의 이동을 나타내는 값 즉, 무기원소의 상대적인 흡수비를 의미하며(Brooks, 1983; Park et al., 2009), 생물농축계수(bioconcentration factor, BCF) 또는 전이계수(transfer factor, TF)로도 표현한다(Kim et al., 2012; Lee et al., 2012). 본 연구에서는 이행계수 영문표기(TF)와의 혼동을 피하기 위해 생물학적 흡수계수로만 표기하였다. 본 수치는 각 포트에서 채취한 벼 뿌리 및 쌀알 내 비소 및 양

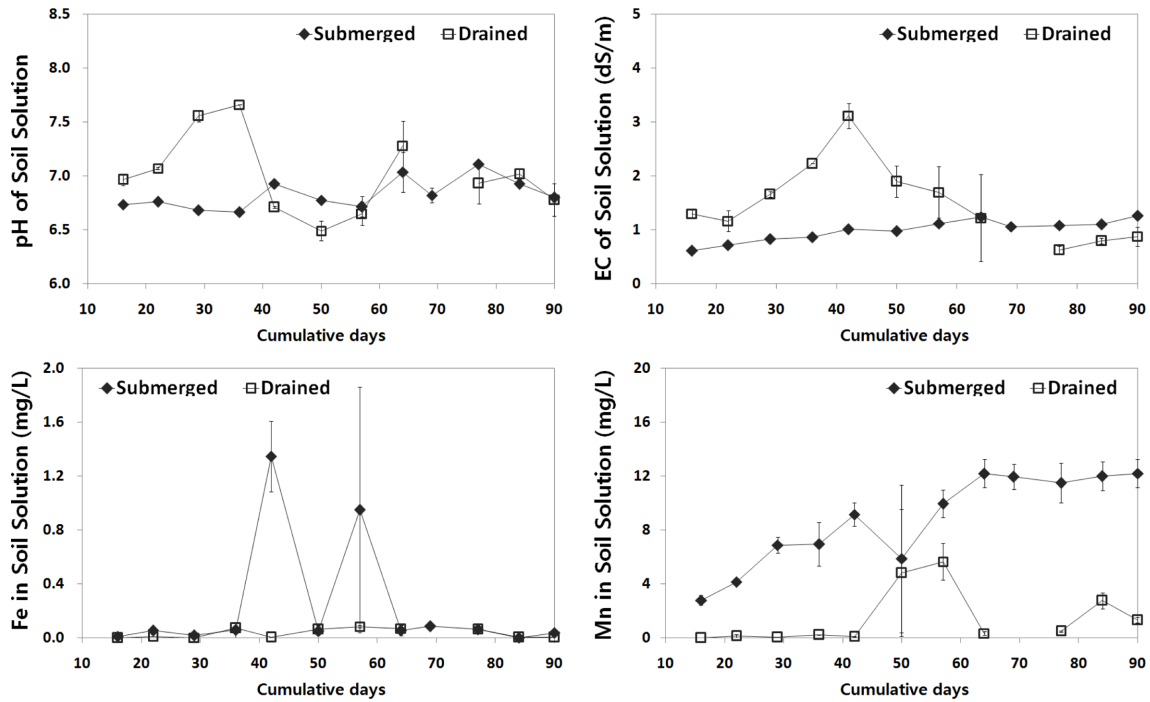


Fig. 2. The variation of pH, EC and concentration of Fe and Mn in soil solution.

이온 중금속의 함량에 대한 토양 내 함량의 비율로 산출하였으며, 그 산출식은 아래와 같다.

$$BAC = \frac{\text{식물체 내 부위별 무기원소 함량(mg/kg)}}{\text{토양 내 무기원소 함량(mg/kg)}}$$

이행계수(translocation factor, TF)란 식물체 내 뿌리로부터 뿌리 이후의 다른 부위로의 이동을 나타내는 값 즉, 오염물질의 상대적인 이동비를 의미한다(Payus and Talip, 2014). 본 연구에서는 뿌리에서 쌀알로의 이행계수 산출을 통해 비소(As) 및 양이온 중금속(Cd, Pb, Zn)이 식물체 내 가식부로의 전이가 어떻게 나타나는지 검토하였다.

본 수치는 벼 뿌리의 비소 및 양이온 중금속의 함량에 대한 쌀알 내 함량의 비율로 산출하였으며, 그 산출식은 아래와 같다.

$$TF = \frac{\text{쌀알 내 무기원소 함량(mg/kg)}}{\text{뿌리 내 무기원소 함량(mg/kg)}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양용액 모니터링

3.1.1. pH, EC 및 환원성 중금속(Mn, Fe)

Fig. 2는 모니터링 기간 동안 측정된 토양용액의 pH와

전기전도도(electrical conductivity, EC), 환원성 중금속인 철(Fe)과 망간(Mn)의 농도변화를 그림으로 나타낸 것이다. 69일 경과시점의 습윤조건(draind condition) 2개 포트의 토양용액(soil solution)은 주사기의 감압 수준보다 높은 토양흡착력으로 존재하고 있어 채취가 불가능하였다.

pH는 36일 경과시점 이후 담수조건(submerged condition)과 습윤조건 모두 유사한 수준을 나타내었다. 산성 토양이 담수되면 미생물 호흡의 영향으로 발생된 중탄산이온(HCO_3^-)에 의해 토양 자체의 pH와 상관없이 중성화된다(Meharg and Zhao, 2012; Kim et al., 2009). 즉, 중탄산이온이 토양용액 내 환원되어 용해된 양이온 중금속(Fe^{2+} , Mn^{2+})과 우선적으로 반응하기 때문에 칼슘이온과 같은 소모되지 않은 교환성 이온에 의해 pH가 증가되어 최종적으로는 6.5~7의 pH 범위로 유지되는 것으로 알려져 있다(Kirk et al., 2014). 담수조건에서 나타난 본 실험결과에서도 pH는 6.6~7.1의 유사한 범위를 보였다. 그러나 습윤조건에서도 모니터링 초기 40여일을 제외하면 담수조건의 결과와 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 곧 담수조건의 pH 변화가 중탄산이온의 영향임을 확정할 수는 없음을 의미한다. 습윤조건의 모니터링 초기에 나타난 pH 7.0~7.6의 상대적으로 높은 pH 수준은 토양용액 내 알칼리 물질의 용탈이 있었던 것으로 판단된다. 알칼리 물질의 용탈원인은 확실하지 않지만, 본 조건의 동일시기 전

기전도도 역시 높게 나왔음을 고려하면 측정상의 오류는 아닌 것으로 보인다. Koh et al.(2015)의 연구에서도 토양용액 내 전기전도도의 변화는 토양 내 교환성 양이온 항목의 영향을 높게 받음을 확인한 바 있다.

환원성 중금속인 철(Fe)과 망간(Mn)의 경우 담수유무에 따른 농도차이를 확인할 수 있었다. 다만, 철의 경우엔 포트설치 후 40일 전후 및 60일 전후 경과시점의 담수조건에서만 비교적 높은 농도를 나타내었다. 이에 비해 본 조건의 망간은 전 모니터링 기간 동안 지속적으로 높은 용출수준을 보였다. 이는 담수로 인한 토양 내 산소(O₂)의 감소로 토양 미생물이 망간을 전지수용체로 활용하는 단계까지 돌입했음을 알 수 있다. 토양 미생물은 산소가 없는 경우 다른 원소를 전지수용체로 활용한다. 전지수용체는 질산염, 망간, 철, 황산염 등의 순서로 이용되며, 이중 철과 망간은 각각 Fe³⁺ → Fe²⁺, Mn⁴⁺ → Mn²⁺로 환원되어 용해도가 증가한다(Gwon et al., 1998; Sparks, 1995; Pierzynski et al., 1994). 이러한 결과를 볼 때 본 실험에서의 담수조건은 철의 용해가 본격적으로 나타나는 환원상태까지 돌입하지 못한 것으로 판단된다. 본 토양용액 모니터링 과정에서는 산화환원전위 측정을 하지 않아 실제 토양용액의 객관적인 수준 파악은 불가능하였다. 다만, 철과 망간의 환원이 일어나는 산화환원전위 수준이 각각 120 mV 전후 및 200 mV 전후임(Pierzynski et al., 1994)을 고려하면, 본 담수조건인 산화환원전위는 120 mV 보다는 높은 200 mV 전후의 범위를 가졌던 것으로 판단된다.

3.1.2. 비소 및 양이온 중금속(Cd, Pb, Zn)

Fig. 3은 토양용액(soil solution) 내 비소(As), 아연(Zn)의 농도변화를 나타낸 것이다. 카드뮴(Cd), 납(Pb)은 모니터링 기간 동안 모두 검출되지 않았다.

분석결과 비산(arsenate)이나 아비산(arsenite) 등의 음이

온으로 존재하는 비소와 2가의 양이온으로 존재하는 아연은 담수유무에 따라 용출정도가 다르게 나타났다. 그림에서 볼 수 있듯이 비소는 담수조건(submerged condition)에서, 아연은 습윤조건(drained condition)에서 상대적으로 토양용액 내 용해되는 정도가 높았다. 따라서 토양 무기 원소가 식물체로 전이되기 위해서는 우선적으로 무기원소가 수분에 용해되어야 하므로, 담수조건에서의 비소와 습윤조건에서의 아연이 식물체(벼) 내 높게 축적될 것으로 예상할 수 있다. 따라서 논외 물관리를 통해 토양으로부터 벼로 전이되는 무기 오염물질의 양을 제어할 수 있을 것으로 있을 것으로 판단된다.

담수조건에서 비소의 용해도 증가는 직·간접적인 원인에 의해 발생하는데, As⁵⁺에서 As³⁺으로 환원되거나 철(Fe)이 Fe³⁺에서 Fe²⁺로 환원되면서 이에 흡착된 비소가 동시에 용해되는 것을 원인으로 들 수 있다(Arai, 2010). 아울러 인(P), 철(Fe), 알루미늄(Al) 및 망간(Mn)과의 착화물이 토양 내 비소의 성질에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Kabata-Pendias, 2011). 본 실험결과 나타난 담수조건 토양용액 내 높은 비소 용출을 또한 비소의 직접적인 환원과 철 및 망간의 환원에 따른 간접적인 영향이 복합적으로 작용했을 수 있다. 다만, 철의 환원에 따른 영향은 앞선 철의 토양용액 내 농도변화를 볼 때 망간에 비해 미미한 수준인 것으로 보인다.

아울러 비소의 As³⁺으로의 환원 역시 미미한 수준인 것으로 보여진다. 이는 비소의 종(speciation) 형태 추정 가능한 Welch et al.(1988)의 pH-Eh diagram을 통해 확인이 가능하다. 그림으로 나타내지는 않았지만, 앞서 추정 한 200 mV 전후의 산화환원전위와 6.6~7.1 범위의 pH를 Eh-pH diagram에 도식하면 토양용액 내 비소의 주요 종 형태는 주로 산화된 형태인 HAsO₄²⁻의 As⁵⁺로 나타난다. 즉, 담수상태라 하더라도 비소의 환원은 미미했음을 추정할 수 있다. 이러한 결과를 종합하면 토양용액 내 비소의

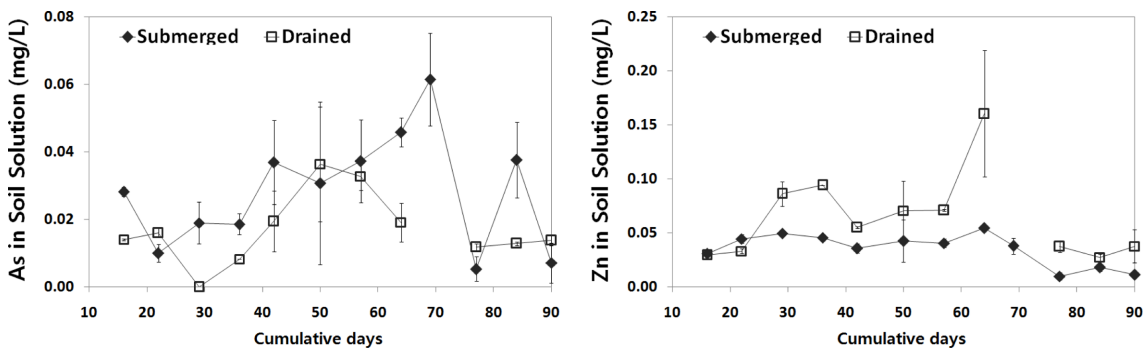


Fig. 3. The variation of As and Zn concentration in soil solution.

용출은 우선적으로 망간산화물의 거동에 따른 영향을 높게 받는 것으로 볼 수 있다.

망간산화물 거동영향은 40일 경과시점까지 나타난 습윤 조건의 토양용액 pH와 비소의 용출경향에서도 확인이 가능하다. 일반적으로 비소는 pH 증가에 따라 이동성 역시 증가하는 것으로 알려져 있으나, 본 모니터링에서는 이와 반대되는 결과를 보였다. 이는 pH 증가에 따라 양이온 중금속인 철·망간의 이동성이 감소했으며(Fig. 2), 본 금속산화물에 흡착된 비소의 이동성 역시 동시에 감소된 것(Fig. 3)으로 판단된다.

아연의 경우 앞서 언급했듯이 실험초기를 제외한 나머지 기간 동안 습윤조건에서 용출정도가 높았다. 이는 담수조건에 비해 산화상태라 할 수 있는 본 조건에서 양이온 중금속의 이동성이 높았기 때문으로 볼 수 있다. 이와는 반대로 담수상태에서는 환원상태가 진행됨에 따라

CdS, ZnS 등의 난용성화합물이 생성되므로(Gwon et al., 1998), 토양용액 내 아연의 농도가 낮게 나타난 것으로 판단된다.

3.2. 농작물(벼) 분석

3.2.1. 비소 및 중금속 함량

Fig. 4는 포트에서 재배한 벼의 비소(As) 및 중금속 3개 항목(Cd, Pb, Zn) 함량을 위로부터 쌀알(현미), 잎, 줄기, 뿌리의 순서로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 토양 운영조건에 따른 벼의 각 부위별 비소 및 중금속 함량은 토양용액(soil solution) 모니터링 결과와 유사하게 나타났다.

비소는 토양을 습윤조건(draind condition)으로 유지한 경우 담수조건(submerged condition)과 비교해 벼로의 전이가 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는

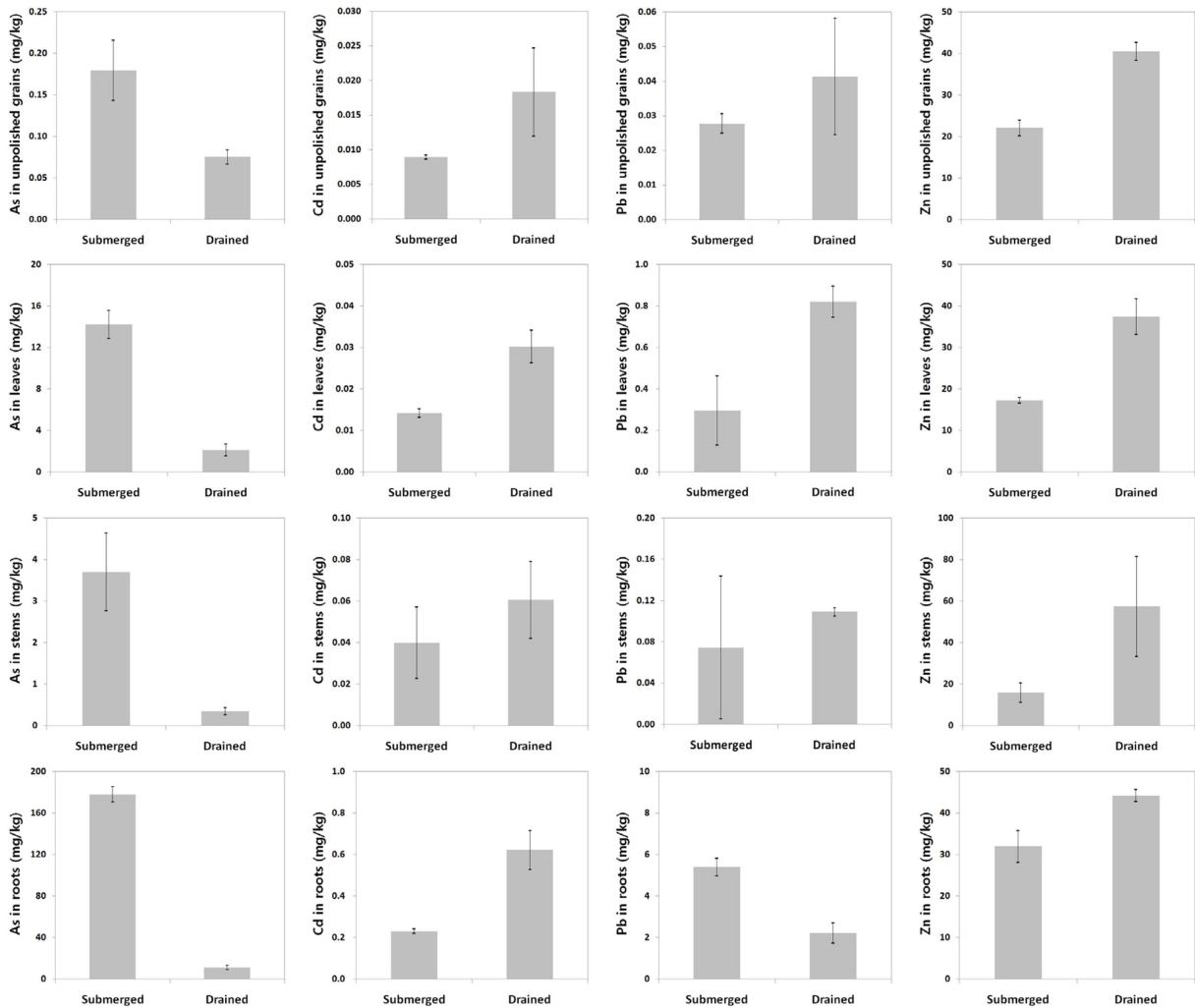


Fig. 4. The content of As, Cd, Pb and Zn in each part of the rice plant (vertical bar means data range).

앞서 언급한 바와 같이 토양용액(soil solution) 내 농도변화에서 일차적인 원인을 찾을 수 있다. 즉, 담수토양이 환원상태로 변화하면서 비소 및 환원성 중금속(Fe, Mn)의 용해도 증가에 따라 비소의 토양용액 내 유입이 직·간접적으로 증가하였고, 그만큼 벼 뿌리에 흡수된 수준도 증가했기 때문으로 풀이된다.

뿌리로부터 흡수된 무기원소는 이후 지상부로 이행되는 과정에서 이온교환반응 등을 통해 부위별 축적의 재분배가 이루어진다(Salt et al., 1995). 본 실험결과에서도 부위별 비소의 함량이 다르게 나타나지만, 토양조건에 따른 비교에서는 모두 습윤조건에서 낮게 나타났다. 담수조건 대비 습윤조건에서 재배한 벼의 부위별 비소농도 감소수준은 뿌리에서 94%, 줄기에서 91%, 잎에서 86%, 가식부인 쌀알(현미)에서 56%이다. 일반적으로 벼는 생리적 필요보다는 재배관리의 편의를 위해 다량의 물이 필요하므로, 담수라는 특수한 환경에서 생육된다(Chae, 2012). 따라서 비소로 오염된 논토양인 경우 벼의 재배기간 중 담수유지기간의 비율을 일반적인 관행기간에 비해 줄인다면 농작물로의 비소전이를 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 이 경우 오염토양 처리를 위한 적극적인 처리방안 적용 이전에 배수상태 조절이라는 간접적인 방식만으로 농작물 섭취에 의한 인체위해를 줄일 수 있을 것이다.

카드뮴(Cd)과 납(Pb)은 토양용액 모니터링 과정에서 모두 검출되지 않았지만, 벼에서는 그 존재가 확인되었다. 이는 곧 토양용액 내 기기의 정량한계 미만의 저농도로 식물체에 전이됐음을 나타낸 것이다. 조건별 함량비교에서는 대체적으로 각 부위별 습윤조건에서 높게 나타났다. 앞선 아연(Zn)의 토양용액 분석결과에서도 검토했듯이 담수된 환경 즉, 환원상태에서 양이온 중금속이 난용성의 황화물로 전환되어 이동성이 감소하였고, 습윤조건의 산화상태에서는 양이온 중금속의 이동성이 증가하여 뿌리흡수

가 그만큼 증가한 것이 일차적인 원인으로 판단된다. 특히, 이러한 결과는 토양용액 내 정량한계 미만의 극미량 농도라도 산화환원상태에 따라 용해수준에 차이가 발생할 수 있음을 보인 것이다. 이러한 차이는 식물체 분석결과에서도 확인이 가능한데, 벼의 가식부인 쌀알(현미)을 기준으로 한 담수조건 대비 습윤조건의 함량은 카드뮴, 납, 아연 각각 2배, 1.5배, 1.8배 증가한 것으로 분석되었다. 따라서 양이온 중금속의 오염이 확인된 논토양의 경우 벼 재배 시 되도록 담수유지 기간을 늘려 식물체 전이를 감소시킬 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.2.2. 비소 및 중금속의 벼 전이 및 이행특성

Table 2와 Table 3은 벼 뿌리 및 쌀알 내 비소(As) 및 양이온 중금속(Cd, Pb, Zn)의 생물학적 흡수계수(biological absorption coefficient, BAC)와 이행계수(translocation factor, TF)를 나타낸 것이다.

비소 및 양이온 중금속 3개 항목의 생물학적 흡수 수준은 앞선 Fig. 4와 관련해 언급했던 바와 같이 배수조건에 따라 다르게 나타났다. 즉, 비소는 뿌리와 쌀알 모두 토양 담수조건(submerged condition)에서, 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)은 습윤조건(drained condition)에서 전이수준이 높았다. 배수조건에 따른 전이순서는 비소에서만 차이가 나는데, 담수조건에서 재배했을 때 벼 뿌리기준 전이수준은 아연(0.211) > 비소(0.087) > 카드뮴(0.058) > 납(0.006), 습윤조건의 경우 아연(0.776) > 카드뮴(0.098) > 비소(0.009) = 납(0.009)의 순서였다. 따라서 비소를 제외한 나머지 3개 항목의 토양오염수준 즉, 토양 부하량이 높지 않음을 고려하면 배수조건 조절만으로도 오염항목인 비소의 전이를 비오염항목의 수준으로 감소시킬 수 있는 것으로 판단된다. 수치의 차이는 있지만 배수조건에 상관없이 아연의 흡수계수가 가장 높은 것으로 나타났다. 이

Table 2. Biological absorption coefficients (BAC) of arsenic and heavy metals from soil to the rice plant (Mean ± SD)

		As	Cd	Pb	Zn
Roots	Submerged	0.087 ± 0.022	0.058 ± 0.026	0.006 ± 0.005	0.211 ± 0.053
	Drained	0.009 ± 0.002	0.098 ± 0.039	0.009 ± 0.001	0.776 ± 0.354
Unpolished grains	Submerged	0.004 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.002 ± 0.000	0.298 ± 0.038
	Drained	0.002 ± 0.000	0.030 ± 0.013	0.003 ± 0.001	0.538 ± 0.055

Table 3. Translocation factors (TF) of arsenic and heavy metals from the roots to unpolished grains (Mean ± SD)

	As	Cd	Pb	Zn
Submerged	0.001 ± 0.000	0.039 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.709 ± 0.144
Drained	0.007 ± 0.000	0.029 ± 0.006	0.021 ± 0.012	0.916 ± 0.019

러한 경향은 쌀알에서도 동일하게 나타나는데, 이는 아연이 단백질 합성을 위한 식물생육의 필수 미량원소로 요구되기 때문이다(Gwak and Yoon, 2011; Payus and Talip, 2014).

뿌리에서 쌀알로의 식물체 내부전이 수준을 나타내는 이행계수는 담수조건에서 아연(0.709) > 카드뮴(0.039) > 납(0.005) > 비소(0.001)의 순서였다. 배수조건에 기인한 수치의 차이는 있지만 습윤조건에서도 동일한 순서로 나타났다. 본 결과는 비소는 납과 함께 지상부 이행이 높게 나타나지 않는다는 Park et al.(2009)의 연구내용과 유사한 것이다. 그러나 지상부 이행률이 낮을 뿐 실질적으로는 다른 과채류에 비해 쌀알에서의 전이률이 가장 높은 항목이 비소이므로, 이의 전이를 낮추는 방안검토는 필요하다고 할 수 있다(Kim et al., 2012).

이상의 결과를 볼 때 무기오염물질로 오염된 논토양에 대한 정화 또는 복원기술을 적용하는 데까지 긴 시간이 소요되는 경우 배수조건의 조절만으로 오염물질의 농작물(벼) 전이를 일정부분 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 다만, 오염물질의 종류에 따라 배수조건을 달리 적용해야 할 필요가 있으므로, 사전에 토양오염 정보를 면밀히 파악해야 할 필요가 있다. 아울러 논토양이 비소와 양이온 중금속이 복합적으로 오염된 경우, 오염물질의 거동특성이 상이해 단일 배수조건을 적용하기 어려울 수 있다. 그러므로 이에 대한 추가적인 배수체계 검토가 필요할 것으로 보인다.

3.2.3. 벼의 지상부 생체량

각 포트에서 재배한 벼의 부위별 시료분취에 앞서 뿌리를 제외한 지상부인 줄기, 잎, 쌀알의 전체 무게 측정결과 담수조건(submerged condition)이 습윤조건(drained condition)에 비해 2배 가까이 높은 것으로 나타났다(Table 4 참조). 이러한 결과는 생육기간 동안 발작물에 비해 비교적 많은 양의 물을 필요로 하는 벼의 특성이 반영된 것으로 판단된다. 즉, 벼의 성장기간 동안 토양을 습윤상태로 조성한 경우 담수상태 재배방식에 비해 쌀 수확량이 감소함을 의미한다.

앞선 토양용액(soil solution) 모니터링과 벼의 오염물질 함량 분석결과를 통해 대상 농경지(논)가 양이온 중금속으로 오염된 경우 해당 농경지를 담수상태로 유지하면 오염물질의 식물체 전이를 감소시킬 수 있음을 확인하였다. 따라서 일반적인 논외 관행 담수기간보다 물 공급기간을 더 길게 설정하면 쌀의 생산성을 확보한 상태에서 오염물질의 전이감소를 도모할 수 있을 것으로 판단된다. 그러

Table 4. Yield of aerial parts of the rice plant under different drainage condition (g, Mean ± SD)

	Submerged	Drained
Yield	380 ± 20	200 ± 0

나 비소(As)로 오염된 논인 경우 생산성 확보와 오염물질의 전이감소를 모두 만족할 수 없는 것으로 나타났다. 즉, 비소의 농작물 전이감소를 위해서는 이동성을 갖는 형태인 3가(As³⁺)의 아비산(arsenite)을 이동성이 낮은 5가(As⁵⁺)의 아비산(arsenate)으로 산화시키거나, 철(Fe)·망간(Mn) 산화물의 환원을 억제하기 위해 토양을 습윤상태로 유지할 필요가 있으나, 이 경우 담수상태에 비해 쌀의 생산성은 50% 가까이 감소했다. 따라서 실제 현장에서 담수방식에 따라 오염물질의 토양 내 거동을 인위적으로 조절할 필요가 있을 경우 쌀의 생산량에 대한 사전 검토가 필요할 것으로 판단된다. 본 실험에서는 실험기간의 대부분을 비담수 조건으로 설정하였으나, 벼의 성장시기를 고려하여 담수와 비담수를 병행하는 것도 전이감소 효과와 쌀의 생산량 확보에 유의한 결과를 도출할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 토양의 배수조건을 담수(submerged condition)와 습윤(drained condition)의 2개 조건으로 설정하여 벼를 재배하면서 토양용액(soil solution) 내 비소(As) 및 중금속의 용출특성을 검토하였다. 아울러 최종적으로는 성장이 완료된 벼의 오염물질 함량 및 생물학적 흡수계수(biological absorption coefficient, BAC) 비교를 통해 오염물질에 따른 배수체계 조절만으로 농작물 전이를 감소시킬 수 있는 소극적 토양처리기술 수립을 위한 기초자료를 확보하였다.

토양용액 모니터링 결과 비소, 철(Fe), 망간(Mn) 등의 환원성 무기원소와 2가의 양이온 중금속인 아연(Zn)의 용출특성이 달리 나타난 것을 확인할 수 있었다. 비소, 철, 망간은 토양환경을 환원상태로 유지하기 위한 담수조건에서, 아연은 산화상태로 유지를 위한 습윤조건에서 용출농도가 상대적으로 높게 나타났다. 즉, 토양이 담수되어 환원환경으로 변화하면서 비소, 철, 망간 등의 환원성 원소의 이동성이 증가하였고, 아연은 황화물로 침전되어 이동성이 저감된 것에 영향을 받은 것으로 보여진다. 이러한 결과를 통해 각 무기원소의 이동성이 높게 나타나는 토양환경 조건에서 벼로의 전이가 높게 나타날 것으로 판단되었다.

성장이 완료된 벼의 뿌리, 줄기, 잎, 쌀알 등을 대상으로 비소 및 양이온 중금속의 함량과 생물학적 흡수계수를 검토한 결과 토양용액 모니터링 결과와 유사한 결과를 나타내었다. 즉, 비소는 토양을 담수시킨 조건에서, 아연은 토양을 습윤상태로 유지한 조건에서 재배된 벼에서 그 전이정도가 높게 나타났다. 특히, 토양용액에서는 검출되지 않았던 오염물질인 카드뮴(Cd)과 납(Pb)은 배수조건별 벼 전이특성이 아연과 동일하게 나타나, 2가의 양이온 중금속(M^{2+})의 거동은 비소와 반대되는 형태로 나타났다. 쌀알을 기준으로 했을 때 습윤상태에서 재배한 경우 비소의 함량은 담수조건 대비 56%, 카드뮴과 납, 아연은 담수상태에서 재배한 경우 습윤상태에 비해 1.5배~2배 수준으로 감소하였다.

이상의 결과를 종합할 때, 폐광산 주변 무기원소로 오염된 논토양의 처리를 위해 토양 안정화나 세척 등의 적극적인 처리방안 적용 이전에 관개용수 공급을 위한 배수상태 조절이라는 간접적인 방식만으로 농작물로의 오염물질 전이를 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다. 이는 곧 토양 내 거동특성을 그룹화 할 수 있는 오염물질의 종류에 따라 배수조절을 달리할 필요가 있으며, 이를 통해 농작물(쌀) 섭취를 통한 인체위해를 저감할 수 있음을 의미한다. 그러나 비소의 전이를 낮추기 위해 토양을 습윤조건으로 유지하는 경우 벼의 생산성이 낮아질 수 있으므로, 성장시기를 고려하여 담수와 비담수를 병행하는 등의 조치가 필요할 것으로 판단된다. 아울러 토양 내 거동특성이 상이한 비소와 양이온 중금속이 동시에 오염된 경우, 단일 배수조건 적용이 어려우므로 이에 대한 추가적인 검토가 수행되어야 할 것이다.

References

- Arai, Y., 2010, Arsenic and Antimony, In: P.S. Hooda(ed.), *Trace Elements in Soils*, John Wiley & Sons Ltd.
- Brooks, R.R., 1983, *Biological Methods of Prospecting for Minerals*, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Chae, J.C., 2012, *Science of Rice Production*, Hyangmunsa.
- Cox, P.A., 1995, *The Elements on Earth*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo.
- Guo, X., Wei, Z., Wu, Q., Li, C., Qjan, T., and Zheng, W., 2016, Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: Field experiments, *Chemosphere*, **147**, 412-419.
- Gwak, B.H. and Yoon, K.E., 2011, *Plant Physiology*, Hyangmunsa.
- Gwon, S.G., Kim, B.Y., Kim, J.S., Kim, T.C., Yun, C.G., Jung, J.C., and Hong, S.G., 1998, *Agricultural Engineering*, Hyangmunsa.
- Han, H.J., Kim, J.Y., Lee, B.T., Lim, K.W., Kim, Y.S., and Lee, J.S., 2013, Comparative study on the characteristics of two sequential extraction methods for arsenic fractionations in the soil, *J. KSMER*, **50**(1), 35-43.
- Kabata-Pendias, A., 2011, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, London, New York.
- Kim, G.H., Kim, K.Y., Kim, J.G., Sa, D.M., Seo, J.S., Son, B.G., Yang, J.E., Eom, K.C., Lee, S.E., Jeong, G.Y., Jeong, D.Y., Jeong, Y.T., Jeong, J.B., and Hyun, H.N., 2009, *Soil Science*, Hangmunsa.
- Kim, G.R., Park, J.S., Kim, M.S., Gu, N.I., Lee, S.H., Lee, J.S., Kim, S.C., Yang, J.E., and Kim, J.G., 2010, Changes in heavy metal phytoavailability by application of immobilizing agents and soil cover in the upland soil nearby abandoned mining area and subsequent metal uptake by red pepper, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **43**(6), 864-871.
- Kim, J.Y., Lee, J.H., Kunhikrishnan, A., Kang, D.W., Kim, M.J., Yoo, J.H., Kim, D.H., Lee, Y.J., and Kim, W.I., 2012, Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products, *Korean J Environ Agric*, **31**(4), 300-307.
- Kim, M.S., Koo, N.I., Kim, J.G., Yang, J.E., Lee, J.S., and Bak, G.I., 2012, Effects of soil amendments on the early growth and heavy metal accumulation of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in heavy metal-contaminated soil, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 961-967.
- Kirk, G., Greenway, H., Atwell, B.J., Ismail, A.M., and Colmer, T.D., 2014, Adaptation of rice to flooded soils, In: U. Lüttge, W. Beyschlag, and J. Cushman(ed.), *Progress in Botany 75'*, Springer, Berlin, Heidelberg, p.225.
- KME (Korea Ministry of Environment), 2015, *Korea Standard Methods for Soil Analysis*.
- KME (Korea Ministry of Environment), 2016, *Korea Standard Methods for Water Analysis*.
- Koh, I.H., Lee, S.H., Lee, S.W., and Chang, Y.Y., 2013, Assessment on the transition of arsenic and heavy metal from soil to plant according to stabilization process using limestone and steelmaking slag, *J. Soil & Groundwater env.*, **18**(7), 63-72.
- Koh, I.H., Kim, E.Y., Kwon, Y.S., Ji, W.H., Joo, W.H., Kim, J.H., Shin, B.S., and Chang, Y.Y., 2015, Partitioning of heavy metals between rice plant and limestone-stabilized paddy soil contaminated with heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(4), 90-103.
- Lee, H.J. and Lee, M.H., 2012, Investigation of the rice plant

- transfer and the leaching characteristics of copper and lead for the stabilization process with a pilot test, *Econ. Environ. Geol.*, **45**(3), 255-264.
- Lee, J.H., Kim, J.Y., Go, W.R., Jeong, E.J., Kunhikrishnan, A., Jung, G.B., Kim, D.H., and Kim, W.I., 2012, Current research trends for heavy metals of agricultural soils and crop uptake in Korea, *Korean J Environ Agric.*, **31**(1), 75-95.
- Lee, J.S., Klinck, B., Moore, Y., and Chon, H.T., 2000, Environmental contamination and bioavailability of toxic elements around the Daduk mine area, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **33**(4), 273-282.
- Makino, T., Maejima, Y., Akahane, I., Kamiya, T., Takano, H., Fujitomi, S., Ibaraki, T., Kunhikrishnan, A., and Bolan, N., 2016, A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field, with simple on-site wastewater treatment, *Geoderma*, **270**, 3-9.
- Meharg, A.A. and Zhao, F.J., 2012, *Arsenic & Rice*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York.
- MFDS (Korea Ministry of Food and Drug Safety), 2016, Korean Food Standards Codex.
- Moon, D.H., Chang, Y.Y., Lee, M.H., Cheong, K.H., Ji, W.H., Koh, I.H., Choi, Y.L., and Park, J.H., 2016, Soil washing of heavy metal contaminated paddy soil using a FeCl₃ solution, *Proceedings of International Research Symposium on Engineering and Technology*, Singapore, p.152-153.
- Oh, S.J., Kim, S.C., Kim, R.Y., OK, Y.S., Yun, H.S., Oh, S.M., Lee, J.S., and Yang, J.E., 2012, Change of bioavailability in heavy metal contaminated soil by chemical amendment, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **45**(6), 973-982.
- Park, S.W., Yang, J.S., Ryu, S.W., Kim, D.Y., Shin, J.D., Kim, W.I., Choi, J.H., Kim, S.L., and Saint, A.F., 2009, Utake and translocation of heavy metals to rice plant on paddy soils in "Top-Rice" cultivation area, *Korean J Environ Agric.*, **28**(2), 131-138.
- Payus, C. and Talip, A.F.A., 2014, Assessment of heavy metals accumulation in paddy rice (*Oryza sativa*), *Afr. J. Agric. Res.*, **9**(41), 3082-3090.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 1994, *Soils and Environmental Quality*, CRC Press, Inc., Boca Raton.
- Salt, D.E., Blaylock, M., Kumar, N.P.B.A., Dushenkov, V., Dnsley, B.D., Chet, I., and Raskin, I., 1995, Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants, *BIO/TECHNOL.*, **13**, 468-474.
- Sparks, D.L., 1995, *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego.
- Welch, A.H., Lico, M.S., and Hughes, J.L., 1988, Arsenic in ground water of the Western United States, *GROUND WATER*, **26**(3), 333-347.
- Wu, Z., Ren, H., McGrath, S.P., Wu, P., and Zhao, F., 2011, Investigating the contribution of the phosphate transport pathway to arsenic accumulation in rice, *Plant Physiol.*, **157**, 498-508.