

토양 중 중금속(Ba, Cr)의 분포특성 평가

윤정기¹ · 김록영¹ · 김지인¹ · 노회정¹ · 유순주¹ · 김태승^{1*} · 이명규² · 윤대근³ · 이홍길¹ · 김인자¹ · 박경훈¹

¹국립환경과학원

²한국세라믹기술원

³(재)한국환경산업연구원

Characteristics of Heavy Metals (Ba, Cr) Distribution in Soil

Jeong-Ki Yoon¹ · Rog-Young Kim¹ · Ji In Kim¹ · Hoe-Jung Noh¹ · Soon-Ju Yu¹ · Tae Seung, Kim^{1*}
Myung Gyu Lee² · Dae-Geun Yun³ · Hong-gil Lee¹ · In Ja Kim¹ · Gyoung-Hun Park¹

¹National Institute of Environmental Research

²Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

³KEIRI

ABSTRACT

This study was performed to provide fundamental data to establish the new soil pollution standards and the soil contamination management plans in a rational manner. The distribution characteristics of new soil contaminants such as barium (Ba) and chromium (Cr) in soils (n=140) were investigated in relation to land-use classification and geological features. Also, the sequential extraction test was conducted to evaluate fate and mobility of new soil contaminants. The soil samples taken from 140 sites were analyzed to survey distribution levels of selected new soil contaminants. The average concentration and range for hazardous metals (Ba, Cr) were Ba 128.946 (26.757~489.587) mg/kg, Cr 30.121 (2.579~132.783) mg/kg. Based on land use classification, the highest Ba concentration was found in factory soils, followed by dry field and park soils, while Cr concentration was highest in rice paddy soils, followed by dry field and factory soils. Within 10 geological units investigated the highest Ba and Cr concentrations were observed in the soils from Okcheon group and metamorphic rocks, respectively. The BCR (European Community Bureau of Reference) sequential extraction was conducted to identify chemical distributional existence of 2 elements of soils from each geological unit. Ba in soils is mainly assumed to exist as reducible form (such as BaSO₄, BaCO₃) and Cr in soils mainly is assumed to exist as residual form (such as Cr₂O₃, Cr_xFe_{1-x}(OH)₃(x < 1)).

Key words : Heavy metal, Soil, Barium, Chromium, Soil pollution standard

1. 서 론

토양오염은 다양한 토양의 기능을 저해함으로써 장래 국토 이용의 효율적인 활용에 큰 장애가 될 뿐 아니라 일단 오염된 토양은 원상회복이 어려우며 정화에 막대한 예산이 필요하고 사람이나 환경에 지속적인 피해를 준다. 선진국을 비롯한 세계 각국에서는 이러한 피해와 영향을 줄이고 비용 효과적으로 토양을 관리하기 위해 토양오염 기준을 운영하고 있다. 우리나라도 토양환경보전법에서 카

드뎀 등 21항목에 대한 토양오염우려기준 및 대책기준을 운영하고 있지만, 미국의 109개 항목에 대한 토양선별기준(SSL), 네덜란드의 74개 항목에 대한 개입기준(intervention value), 일본의 27개 항목에 대한 토양오염대책기준 등 외국의 토양오염기준 항목과 비교할 때 상대적으로 부족하여 국내의 토양오염물질 항목 확대가 필요한 상황이다(MOE, 2009a).

토양오염물질 중 중금속의 경우 토양 중 분포는 지질학 및 지리학적 조건이 모두 관계되며, 지구화학적 측면에서

*Corresponding author : tskim99@korea.kr

Received : 2015. 7. 31 Reviewed : 2015. 9. 11 Accepted : 2015. 12. 23

Discussion until : 2016. 2. 29

자연적으로도 상당한 수준의 중금속에 노출될 수 있다 (KIMG, 2000). 따라서 향후 토양오염물질로 확대가 필요한 중금속에 대한 기준설정 등 관리를 위해서는 토양 중 농도분포 등에 대한 조사가 필수적으로 본 연구에서는 우선관리대상 토양오염물질로 선정된 바륨(Ba), 크롬(Cr)에 대한 토지이용도별 분포실태 및 토양분포특성 등을 조사하여 향후 기준설정을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

바륨(Ba)은 지각 구성원소로 지각 중 평균 함량은 400 mg/kg 정도이고 250~584 mg/kg의 범위이다. 바륨(Ba)은 산성화성암과 퇴적암에 주로 축적되는데 함유량은 50~1200 mg/kg이다. 이온반경이 칼륨(K)과 유사하여 지화학적 거동이 칼륨(K)과 비슷하다. 바륨(Ba)은 산화물과 수산화물에 의해 쉽게 흡착되지만 토양, 특히 산성상태에서는 상대적으로 이동성이 높은 편이다. 표토 중 바륨(Ba)의 함량은 모암의 함량과 유사하며 10~1500 mg/kg으로 다양하다(Kabata-Pendias and Pendias, 2011). 바륨(Ba)은 산업에 다양한 용도로 사용되며, 주로 벽돌, 타일, 유리 및 세라믹제조에 사용되며, 합성피혁산업에서 사용하기도 한다. 화학공업에서도 페인트 제조공정에 사용되기도 한다. 바륨(Ba)은 저농도에서 근육 자극을 일으키며 고농도에서는 신경계에 영향을 미쳐 최종적으로 마비증상을 나타낸다. 고농도의 경구 섭취는 불규칙한 심장박동과 무력감, 떨림, 호흡곤란을 일으키고 사망까지 초래할 수 있다. 바륨(Ba)에 대한 경구 및 흡입에 의한 만성 노출은 심혈관계에 영향을 미치고 주된 증상은 고혈압이다. 또한 만성적인 흡입 노출은 baritosis라 불리는 양성 진행증을 일으킬 수 있다(ORNL, 2002).

크롬(Cr)은 지각의 구성원소로 지각 중 평균 함량은 100 mg/kg 정도이다. 크롬(Cr)은 고철질화성암(mafic igneous rocks) 및 점토질퇴적토에 주로 많이 축적되는 경향이 있다. 초고철질암(ultramafic rocks)에서 함량은 3000 mg/kg을 초과하기도 하지만 산성 화성암(acid igneous rocks)에서는 50 mg/kg 이하로 존재하기도 한다(Kabata-Pendias, 2010). 토양 중의 크롬(Cr)은 고철질암(mafic rocks) 및 화산암(volcanic rocks)에서 유래한 토양에서 비교적 높게 나타나며 특히 사문암(serpentines) 토양은 2000~4000 mg/kg의 크롬을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. 사질토(sandy soils)와 부엽토(histosols)는 일반적으로 크롬(Cr) 함량이 낮으며 각각 평균값이 47 mg/kg, 12 mg/kg으로 나타났다. 크롬(Cr)은 주로 야금, 내화재 및 화학공업에서 많이 사용되지만 노란색을 내기위한 색소로 주로 많이 사용되었다. 크롬(Cr)의 대부분은 스테인레스 스틸과 크롬도금에 주로 많이 사용된다. 또한 가죽의 가

공(tanning) 및 종이제조 등에도 많이 사용되고 있다 (Kabata-Pendias and Pendias, 2011). 크롬(Cr)은 자연계에서 원소상태로는 나타나지 않으며, 여러 산화 상태 중에서 주로 +3가와 +6가 상태로 존재한다. 3가 크롬은 노출 경로와 관계없이 거의 흡수되지 않지만 6가 크롬은 비교적 신속하게 흡수된다. 토양크롬은 외부에서 오염물질이 투입되지 않는 한 주로 3가 크롬의 형태로 존재하며, pH가 낮아지고(<4.5), 유기물이 많을수록 이동태와 가용태의 함량이 증가하는 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2010). 본 연구에서는 산화수에 대한 존재형태 구분 없이 총 크롬의 분포실태를 조사하였다. 인간과 동물의 체내에 흡수된 크롬(Cr)은 간, 신장, 폐, 비장, 부신, 골수 및 적혈구에 집중적으로 분포하게 된다. 크롬(Cr)은 단기간 다량으로 경구 노출 시 소화계 자극 및 간 손상을 일으킬 수 있으며, 호흡기와 피부를 통해 접촉되면 기도 자극과 코의 궤양, 피부의 과민 반응 등을 초래한다(ORNL, 1994).

2. 연구내용 및 방법

2.1. 조사지점 선정 및 시료채취

바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 토양 중 분포실태 조사를 위해 토지이용도(지목)별 및 지질단위별로 구분하여 전국을 대상으로 조사지점(N=140)을 선정하였다. 토양조사지점은 Table 1과 같다. 토양시료는 15개 토지이용도 및 10개 주요 지질단위를 고려하여 140개 지점에서 표토시료를 채취하였다. 또한 자연배경농도 및 토양 중 분포특성 평가는 140개 조사지점 중 주요 지질단위를 고려하여 인위적인 오염의 우려가 없는 산림토양(N=14)을 대상으로 실시하였다.

2.2. 토양 중 분포특성 조사

2.2.1. 토양 중 중금속 함량분석

토양 중 바륨(Ba) 및 크롬(Cr)의 전함량분석을 위해 시험방법은 국제표준규격(ISO 11466)의 왕수추출법을 이용하여 시료를 전처리하였으며, 유도결합플라즈마발광광도

Table 1. Sampling points by land use (N=140)

Region 1 (N=52)	Region 2 (N=49)	Region 3 (N=39)
Upland (5)	Forest (19)	Road (14)
Rice paddy (6)	Stream (5)	Industrial (8)
Residence (14)	Park (11)	Rail road (7)
Orchard (6)	Recreation (6)	Miscellaneous (10)
School (18)	Sports (8)	
Pasture (3)		

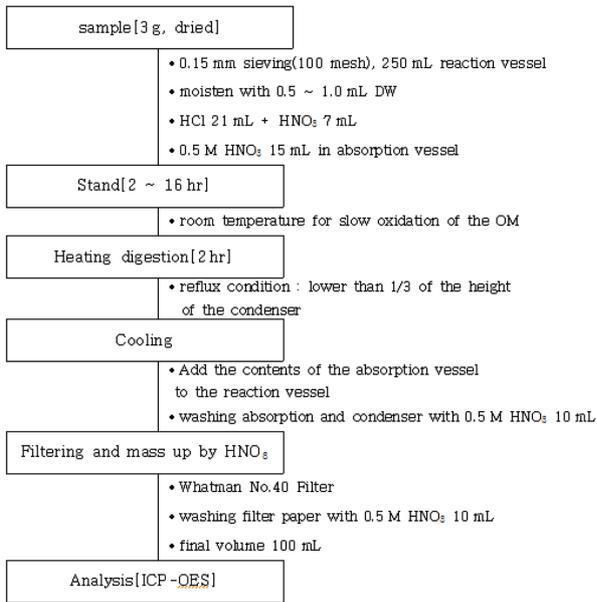


Fig. 1. Analytical scheme for Ba and Cr.

법(ICP-OES)을 이용하여 분석하였다. 분석의 흐름은 Fig. 1에서와 같다.

2.2.2. 토양의 물리화학적 특성 분석

토양의 이화학적 특성에 따른 오염분포 특성을 조사하기 위해 우리나라 주요 지질단위를 고려한 14개 지점 토양시료의 이화학적 특성을 조사하였다. 토양특성 중 pH는 토양오염공정시험기준(MOE, 2009b)에 준하여 측정하였으며, 유기물 함량은 Walkley-Black법(SSSA, 1996)으로 분석하였다. 토성은 Pipette법(SSSA, 2002)을 사용하여 토양 입자의 크기를 분석하고 미국농무성법으로 분류하였다.

2.2.3. 토양 중 중금속의 존재형태 분석

토양으로부터 지하수 및 식물체 등 타매체로의 이동 가능성 등을 검토하기 위해 연속추출방법(Sequential extraction method)을 이용하여 토양 중 중금속의 존재형태를 분석하였으며, 토양시료는 우리나라 지질특성을 고려한 5개 지점을 대상으로 선정하였다. 토양 중 바륨(Ba) 및 크롬(Cr)의 존재형태를 검토하기 위한 연속추출방법은 BCR(European Community Bureau of Reference)방법을 선정하였으며, 연속추출방법의 흐름은 Fig. 2에서와 같다.

토양 중 중금속의 이동성, 생물유효성, 독성, 위해성 등은 존재형태에 따라 달라지게 된다. 이러한 토양 중 중금속의 존재형태를 규명하기 위한 하나의 방법으로 오래전부터 연속추출방법(Tessier, et al., 1979)을 사용하여 왔으며, 연속추출방법은 토양으로부터 식물이 흡수가능한 중

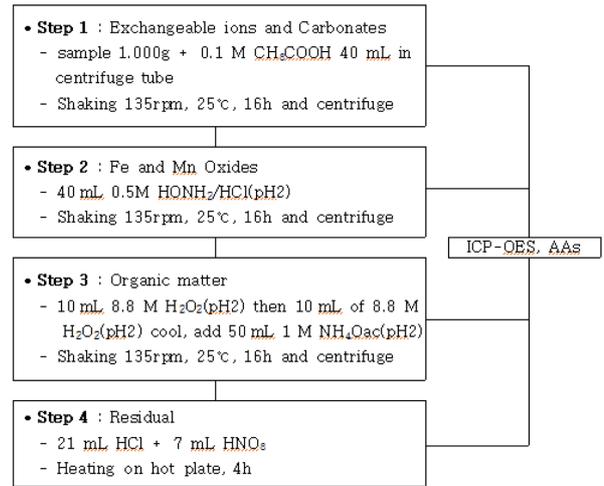


Fig. 2. Analytical scheme for sequential extraction method.

금속의 함량을 예측하거나 중금속 원소들이 토양에서 지하수 등 다른계로 이동되는 경로를 추적하고 장기적인 오염원의 처리에 유용한 정보를 얻을 수 있는 방법으로 알려져 왔다(Herreweghe et al., 2003., MOE, 2006). 이러한 이유로 토양 중 중금속의 존재형태에 대한 연구가 진행되어 오고 있으며 특히 연속추출방법(Sequential Extraction method)를 이용하여 토양 중 중금속의 존재형태별 특성을 파악하는 연구가 현재까지도 활발하게 수행되고 있다. 연속추출 방법 중 특히 BCR(European Community Bureau of Reference) 방법은 시료의 분석과 처리에서 오류를 최소화하고 적절한 분석 과정을 규명하며, 이전에 고안된 다른 방법 보다 조작 측면에서 더 효과적인 장점이 있다. 최근 오염토양 및 비오염토양을 대상으로 하는 BCR 연속추출 방법에 대한 관심이 커지는 추세이다(Senol, et al., 2006, Silveria, et al., 2006). 연속추출법은 각 단계별로 용출조건을 다르게 설정하여 토양 내 중금속의 존재형태를 파악하기 위해 활용하는 분석방법으로, 주로 토양 내 미량원소의 존재형태를 파악하는데 이용된다. 1단계인 exchangeable and carbonates fraction(치환성 또는 산 용출성)은 약하게 흡착되어 있거나 탄산염과 결합되어 있는 강도를 의미하며, 2단계인 Fe and Mn oxides fraction(환원성)은 철 혹은 망간 산화물과 결합되어 있는 강도를 의미한다. 그리고 3단계인 organic matter fraction(산화성)은 황화물이나 유기물과 결합되어 있는 강도를 의미하며, 마지막 4단계인 residual fraction(잔류성)은 결정 구조 내에 중금속이 결합되어 있는 것을 의미한다 (Usero et al., 1998).

Table 2. Statistics of analytical results for Ba and Cr

(Unit : mg/kg)		
Statistics (n=138)	Ba	Cr
Minimum	26.757	2.579
Median	110.061	22.338
95th Percentile	294.763	71.369
Maximum	489.587	132.783
Mean	128.946	30.121
St. Dev	78.422	22.085

2.3. 분석결과와 정도관리(QA/QC)

바륨(Ba) 및 크롬(Cr)의 토지이용도 및 주요 지질대의 표토 등 140점의 토양시료 분석결과에 대한 정도관리를 위해 30번째 토양시료마다 전처리 및 기기분석을 2회 반복분석을 실시하여 분석결과에 신뢰도를 확보하였다.

3. 연구결과 및 고찰

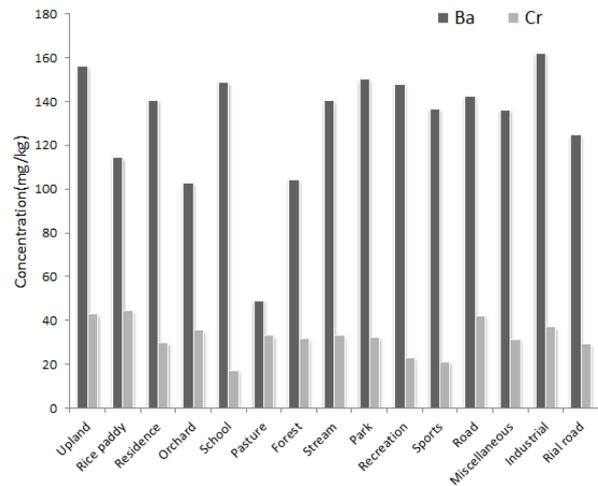
3.1. 토양분포특성

3.1.1. 토지이용도별 분포특성

토양 중 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 분포상태 및 지질특성별 분포특성 조사를 위해 우리나라의 10개 주요지질단위와 토지이용도를 고려하여 선정된 전국 140개 지점의 토양을 왕수분해법으로 전처리 후 전함량 분석을 통해 분포상태 및 지질특성별 분포특성을 조사하였다. Table 2에 토지이용도를 고려하여 선정된 140개 지점의 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 분포상태조사에 대한 통계분석결과를 나타내었다. 140개 지점 중 2개 지점은 이상치로 판단되어 조사결과에서 제외하였다. 중금속별 전함량 평균값과 그 범위는 각각 바륨(Ba)은 128.946(26.757~489.587) mg/kg, 크롬(Cr)은 30.121(2.579~132.783) mg/kg으로 나타났다.

한편, 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 분포상태를 15개 토지이용도별로 분포 특성을 평가한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 바륨(Ba)은 공장용지(Industrial)에서 평균농도가 162.231 mg/kg으로 가장 높았고, 목장용지(pasture)가 49.391 mg/kg으로 가장 낮은 것으로 나타났다. 반면, 크롬(Cr)은 논토양(rice paddy)에서 44.755 mg/kg으로 가장 높았으며, 학교용지(school)가 16.895 mg/kg으로 가장 낮게 나타났다.

Table 3에는 토양환경보전법에 따른 지역별 구분인 1, 2, 3지역으로 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 분포상태를 나타내었다. 바륨(Ba)의 경우 지역별 평균농도가 1지역은 124.444 mg/kg, 2지역은 126.607 mg/kg, 3지역은 134.749 mg/kg으로 1지역에서 3지역으로 갈수록 농도가 증가되는 경향

**Fig. 3.** Distribution of Ba and Cr contents by land use.**Table 3.** Ba and Cr mean concentrations in three different regions of land use(n=138)(mean \pm S.D.)

(Unit : mg/kg)		
	Ba	Cr
Region 1	124.444 \pm 87.56	29.607 \pm 22.57
Region 2	126.607 \pm 83.47	27.367 \pm 17.31
Region 3	134.749 \pm 55.62	31.588 \pm 20.96

을 나타내어 인위적인 오염에 의한 농도분포 특성의 개연성이 있는 것으로 판단된다.

반면 크롬(Cr)의 경우 지역별 평균농도는 1지역이 29.607 mg/kg, 2지역은 27.367 mg/kg, 3지역은 31.588 mg/kg으로 1지역 보다 2지역의 평균농도가 약간 낮았고, 3지역은 1, 2지역 보다 약간 높은 경향을 나타내어 바륨(Ba)과는 다른 분포특성을 나타내었다.

이와 같이 금속별 경향이 다른 이유를 규명하기 위해서는 추후 조사지점수를 늘려 대표성을 확보하고, 배출원에 대한 특성 및 다양한 정밀평가 등이 필요한 것으로 판단된다.

분포상태 조사결과를 각국의 평균농도와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 바륨(Ba)의 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이 국가별 토양 중 평균농도 범위는 약 129~838 mg/kg으로 불가리아가 가장 높고 영국과 캐나다 순이었으며, 우리나라의 경우 약 129 mg/kg으로 가장 낮은 수준으로 나타났다. 크롬(Cr)의 경우 국가별 토양 중 평균농도의 범위는 약 7~150 mg/kg으로 중국이 가장 높고 이탈리아, 미국 등 순이었으며, 우리나라의 경우 30 mg/kg으로 낮은 수준으로 나타났다.

한편 한국자원연구소(KIMG, 2000)에서 우리나라 서반

부 하천퇴적물(미사와 점토 크기)을 대상으로 조사한 자연배경치의 평균값인 바륨(Ba) 1,072.6 mg/kg, 크롬(Cr) 65.6 mg/kg에 비하여 본 조사의 배경농도 평균값은 바륨(Ba)의 경우 약 12%, 크롬(Cr)의 경우 약 46% 수준으로 낮았는데, 이는 입자크기와 분석법(불산분해 및 잉수추출)의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 크롬(Cr)의 경우 여러 산화 상태 중에서 주로 +3가와 +6가 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으나, 본 연구는 산화수에 따른 존재형

태를 구분하지 않고 총 크롬을 대상으로 조사한 결과이다. 다만 본 연구결과로 크롬(Cr)의 산화수에 따른 존재형태별 분포특성을 직접 파악하기는 어려우나 2013년 토양측정망 운영결과(MOE, 2014)와 비교해 보면 전국 토양의 평균 6가 크롬 농도가 0.065 mg/kg으로 본 연구의 총 크롬 평균농도인 30.121 mg/kg의 약 0.2% 수준이었다. 또한 제주도 일부 화산회토양의 중금속분포 특성 조사에서 토양오염공정시험기준에 의한 Cr(VI)에 대한 분석에서는 모든 시료에서 검출한계 이하로 나타난 것으로 볼 때 토양내 크롬(Cr)은 주로 3가 형태로 존재하는 것으로 판단된다(Ahn et al., 2006).

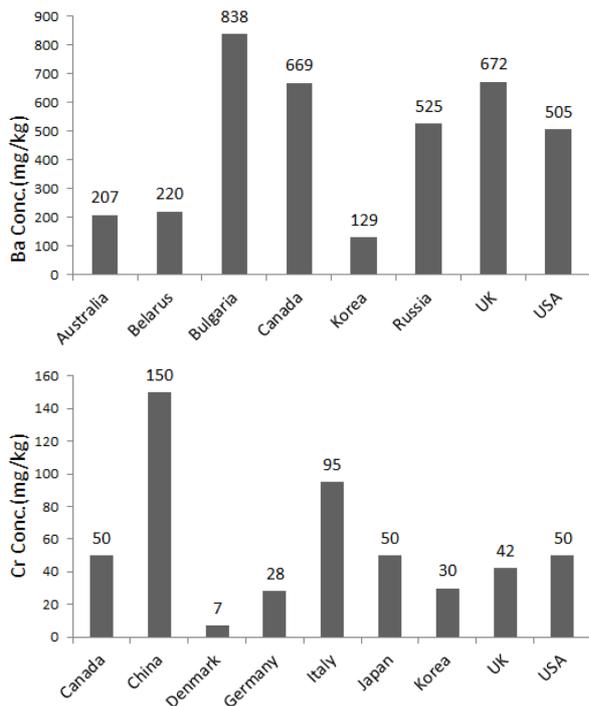


Fig. 4. Comparison of background concentration for Ba and Cr by countries.

3.1.2. 지질특성별 분포 특성

우리나라의 10개 주요 지질단위별 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 항목별 함량분포를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 지질단위별 바륨(Ba)의 농도범위는 52.101~157.629 mg/kg으로 옥천층군이 가장 높고 유천층군, 백악기화강암, 변성암 순이었으며, 평안층군이 가장 낮은 수준이었다. 크롬(Cr)의 농도범위는 7.037~56.057 mg/kg으로 변성암이 가장 높고 옥천층군, 조선누층군, 대동층군, 유천층군 순이었으며, 바륨(Ba)과 마찬가지로 평안층군이 가장 낮은 수준이었다.

주요 지질대별로 채취한 토양시료를 토양을 구성하는데 중요한 암석인 화성암, 변성암, 퇴적암 등 모암별로 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 분포특성을 조사하여 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 바륨(Ba)의 농도는 변성암 > 퇴적암 > 화성암의 순으로 나타나 변성암이 110.731 mg/kg으로 가장 높은 수준이었다. 크롬(Cr)의 경우도 바륨(Ba)과 마찬가지로 변성암 > 퇴적암 > 화성암의

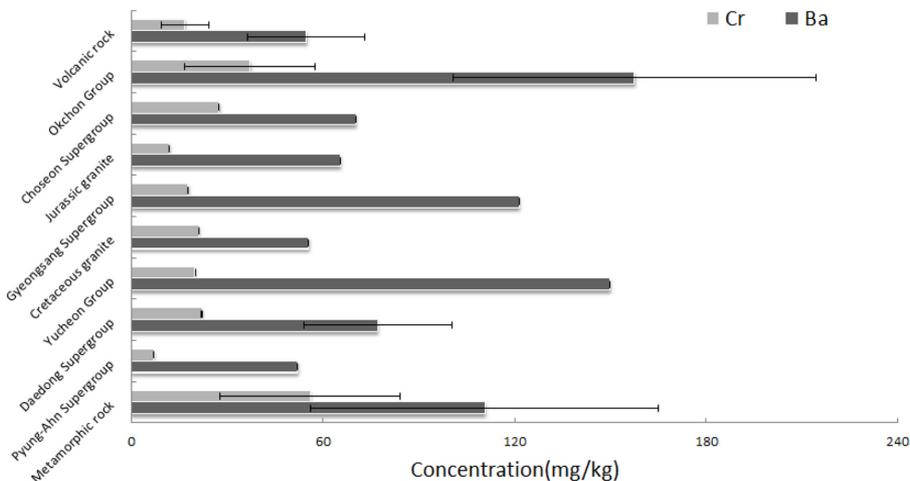


Fig. 5. Distribution of Ba and Cr contents by geologic unit.

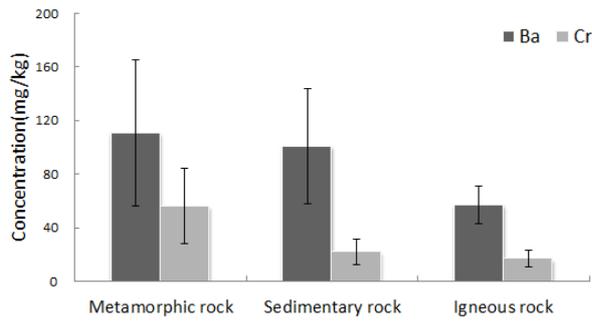


Fig. 6. Distribution of Ba and Cr contents by country rock.

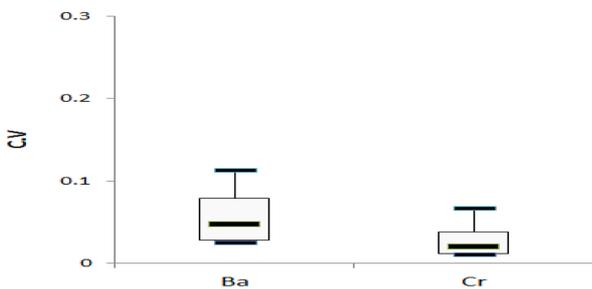


Fig. 7. Box-plot for analytical QA/QC.

순으로 농도가 높게 나타나 변성암이 56.057 mg/kg으로 가장 높은 수준이었다.

우리나라 토양의 모재는 화강암 및 화강편마암이 전 국토면적의 2/3을 차지하고 있어 모재 특성상 토양의 크롬 함량은 일반적으로 낮을 것으로 추정되나, 제주도 현무암 지역, 경북 안동, 울산, 충남 서부 및 경기도 가평 초염기 성암의 변성암인 사문암 지역에서 크롬함량이 높은 것으로 보고되고 있다(Ahn et al., 2006; Min et al., 1998; 1999). 바륨(Ba)의 경우도 산성화성암과 퇴적암에 주로 축적되는 특성과 더불어 우리나라 모재의 특성으로 인해 변성암을 모재로한 토양에서 농도가 높게 나타난 것으로 추정되나 보다 정확한 분포특성을 평가하기 위해서는 좀 더 많은 지역적 특성을 지닌 토양시료에 대한 평가가 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 분석결과에 대한 정도관리(QA/QC)

우선관리대상물질 토양오염실태조사를 위한 시료분석 결과의 정밀도 및 신뢰도를 확보하기 위한 정도관리 결과를 Fig. 7에 Box Plot으로 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 정도관리를 위한 2회 반복시료의 분석 결과 바륨(Ba)과 크롬(Cr) 모두 변이계수가 $\pm 20\%$ 이내의 값을 나타내었다.

Table 4. Correlation coefficients of Ba and Cr concentration and soil physico-chemical characteristics (n=14)

	Ba	Cr
Clay (%)	-0.19	0.002
O.M. (%)	-0.29	-0.32
pH	0.06	-0.24

3.3. 토양 중 거동특성 평가

3.3.1. 시험토양의 이화학적특성 조사결과

바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 토양 중 농도와 토양 이화학적 특성과의 관계 등의 분포특성 평가를 위해 14개 토양시료의 표토에 대한 pH, 유기물함량, 토성 등의 이화학적특성을 분석한 결과, pH의 경우 평균값과 범위가 5.21(4.60~6.20)로 우리나라 농경지(밭)의 평균 pH인 5.7과 비교하여 다소 낮은 편이었으며, 유기물함량은 평균값과 범위가 6.29%(0.53~13.08)로 우리나라 농경지(밭)의 평균 유기물함량 2%보다 높은 것으로 나타났다. 그리고 토성의 경우는 식토, 사양토, 미사질식양토, 식질양토, 사질식양토, 사질양토, 미사양토, 양질사토 등으로 다양하게 나타났다.

3.3.2. 토양이화학적 특성에 따른 분포 특성

토양시료의 점토함량, 유기물함량 및 pH 등 이화학적 특성과 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 농도간 상관성을 검토하여 Table 4와 Fig. 8에 각각 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 토양 중 바륨(Ba) 농도와 토양특성간에 유의성 있는 상관성($p < 0.05$)을 나타내지는 않았지만 상관계수가 점토는 -0.19, 유기물은 -0.29, pH는 0.06으로 나타났다. 또한, 바륨(Ba)과 마찬가지로 토양 중 크롬(Cr) 농도와 토양특성간에 유의성 있는 상관성($p < 0.05$)을 나타내지는 않았지만, 상관계수가 점토는 0.002, 유기물은 -0.32, pH는 -0.24로 바륨과는 다른 경향을 나타내었다.

일반적으로 토양의 pH, 유기물함량 등 물리화학적 특성은 토양에 존재하는 중금속 등 다양한 물질의 거동에 영향을 줄 수 있어 토양 물리화학적 특성과 이들 물질과의 관계는 토양 중 중금속별 거동특성 등을 예측할 수 있는 기초자료로 활용할 수 있다. 특히, 토양 중 점토성분은 입경이 0.002 mm 이하인 소립자로 활성표면적이 매우 크며, 비료성분 등의 흡착, 방출, 고정, 산도, 토양반응, 통기성, 통수성 등 토양의 물리화학적 성질을 결정하는데 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다(Cho et al., 1986). Agnieszka(2013)에 따르면 Podzol토양에서 토양특성과 Tessier법을 적용한 존재형태별 바륨(Ba)의 관계를 조사한 결과 F1의 경우 토양 특성 중 pH와 음의 상관성($r =$

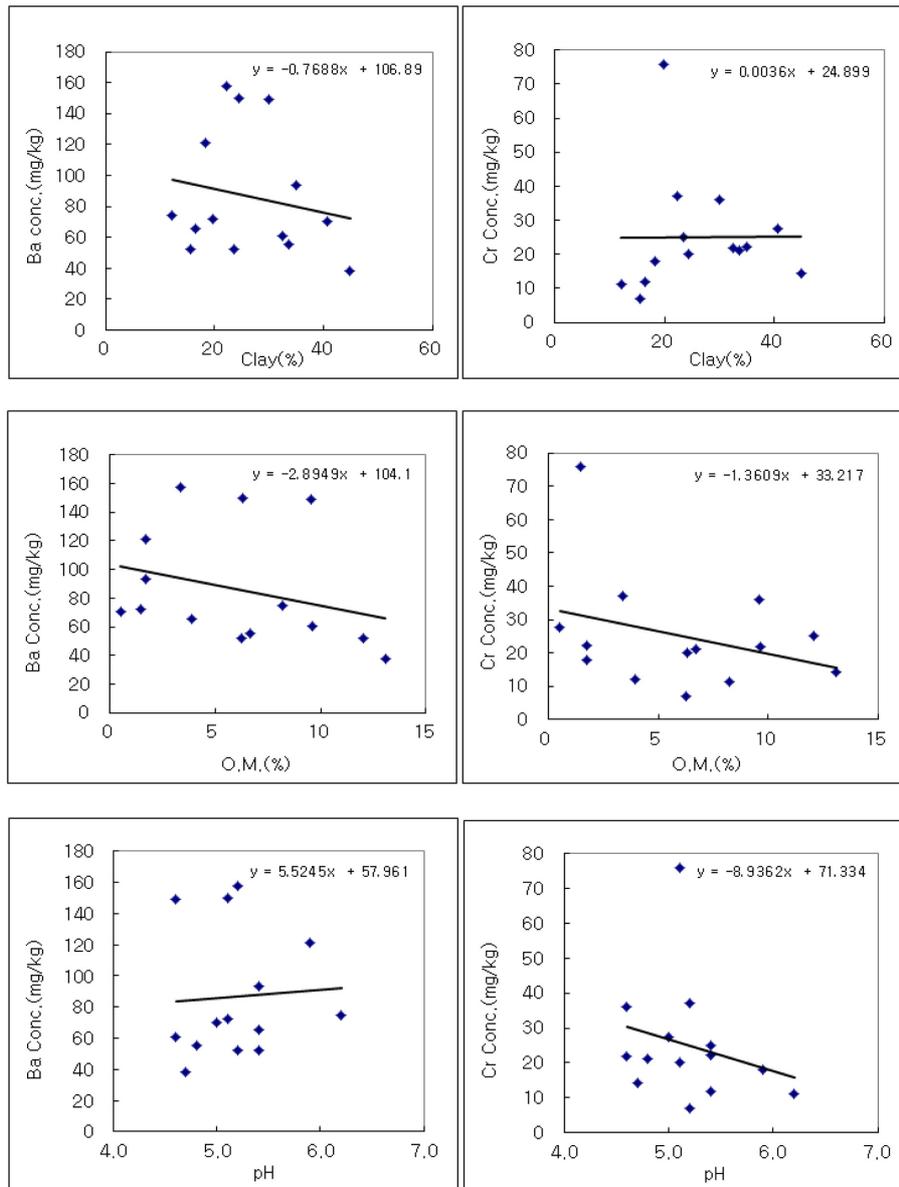


Fig. 8. Correlation of concentration of heavy metal and soil physico-chemical characteristics.

-0.53), 유기물함량과는 양의 상관성($r=0.66$)이 있는 것으로 나타났다. 반면, Massas(2013) 등은 그리스 Thriassio plan 토양의 중금속 분포와 토양특성과의 조사결과에서 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 농도가 pH 등 토양특성과 유의성 있는 상관관계가 없는 것으로 보고한 바 있다. 본 연구결과에서도 일반적으로 상관관계가 있는 것으로 해석(Rea and Parker, 2005)되는 상관계수 0.2이상인 경우가 있으나, Fisher transformation으로 모집단간 상관계수에 대한 차이 검증 결과 토양특성과 중금속 항목간 상관계수의 차이가 유의미하지 않은 것으로 나타나 상관계수가 모두 유의미한 차이가 있다고 보기 어려운 것으로 나타났다. 이러한

차이검증이 유의미하지 않게 된 이유 중 하나가 시료의 수($n=14$)가 적었기 때문으로 판단된다. 따라서 향후에 토양의 이화학적특성과 토양오염물질과의 유의성 있는 상관성 여부를 확인하기 위해서는 토양특성을 고려한 조사시료수를 늘리고 등 다양한 검토가 필요할 것으로 사료된다.

3.3.3. 연속추출방법에 따른 화학적 분포특성

토양 중 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 거동특성을 추측할 수 있는 존재형태를 알아보기 위해 BCR(European Community Bureau of Reference) 연속추출분석을 하였다. 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 존재형태별 추출결과와 BCR연속추출 및 왕수

Table 5. Fractionation results of Ba and Cr in soil

Fraction	Target extractable fraction	Content rate (%)	
		Ba	Cr
1	Exchangeable ions and Carbonates	28.26 (14.77~39.91)	0.39 (0~2.05)
2	Fe and Mn oxides	27.54 (12.24~69.66)	1.41 (0.49~3.59)
3	Organic matter	15.80 (0.72~26.96)	20.25 (8.30~32.49)
4	Residual	28.40 (5.75~53.60)	77.95 (65.18~90.86)

Table 6. Comparison of sequential extraction and aqua regia extraction

(unit : mg/kg)

	Sum of BCR steps	Aqua regia	Recovery(%)
Ba	93.949	104.911	89.6
Cr	34.675	38.158	90.9

추출의 비교결과를 각각 Table 5와 Table 6에 나타내었다.

Table 5에서 보는 바와 같이 바륨(Ba)의 경우 각 단계별 함량에 대한 평균값과 농도범위는 1단계(Exchangeable ions Carbonates)는 28.26(14.77~39.91%), 2단계(Fe and Mn oxides)는 27.54(12.24~69.66%), 3단계(Organic matter)는 15.80(0.72~26.96%), 4단계(Residual)는 28.40(5.75~53.60%)으로 물과 약산에 높은 용출특성을 보였다. 반면에 크롬(Cr)의 경우 1단계(Exchangeable ions Carbonates)는 0.39(0~2.05%), 2단계(Fe and Mn oxides)는 1.41(0.49~3.59%), 3단계(Organic matter)는 20.25(8.30~32.49%), 4단계(Residual)는 77.95(65.18~90.86%)로 물과 약산에 낮은 용출특성을 보였고, 강산에는 높은 용출특성을 나타냈다.

존재별 형태로는 바륨(Ba)의 경우 1~3단계의 가용성형태가 약 72%, 잔류성형태가 약 28%인 반면에 크롬(Cr)의 경우 1~3단계의 가용성형태가 약 22%, 잔류성형태가 약 78%로 Kabata-Pendias와 Pendias(2011)의 토양 중 크롬(Cr)의 대부분(전함량의 80% 이상)은 이동성이 거의 없는 잔류성 형태로 존재한다는 결과와 유사한 것으로 나타났다. 이러한 크롬(Cr)의 잔류성 형태는 주로 Cr_2O_3 , $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ ($x < 1$)과 같은 화합물로 추정되나 토양의 이화학적 특성에 따라 달라질 것으로 판단된다. 또한 왕수법에 의한 크롬(Cr) 함량이 불소추출액 크롬(Cr) 함량 중 차지하는 비율은 광물성분에 따라 달랐으며, 일반적으로 24~75%였고, 평균 54%였다(kim et al., 2010). 인증 표준토양을 이용한 크롬(Cr) 등 중금속의 변형된 BCR 연속추출방법 적용성 평가에서도 크롬(Cr)의 잔류성형태의 비율이 47~65%로 나타났으며, 일반적인 환경조건에서 환경중으로 방출되기 어려운 것으로 나타났다(Zemberyova et al., 2006). 또한 Agnieszka(2013)에 따르면 Podzol토양에 Tessier법을 적용하여 존재형태별로 분석한 결과 바

륨(Ba)은 F1(Exchangeable fraction)+F2(bound to carbonates)의 평균 비율이 53%로 나타나 이동성이 높은 것으로 나타났다. 단, humus-elluvial, illuvial 및 sideric horizon에서는 F3(bound to iron and manganese oxides)의 비율이 높았던 것으로 보고한 바 있다. 이러한 연속추출결과에 따르면 바륨(Ba)이 크롬(Cr)에 비하여 식물체 및 지하수 등 다른 계로의 이동가능성이 상대적으로 높은 것으로 판단되었다.

4. 결 론

유해중금속인 바륨(Ba) 및 크롬(Cr)에 대한 토지이용도별 분포실태 및 분포특성 평가를 통해 이를 반영한 토양오염기준을 설정할 수 있도록 기초 자료를 제공함으로써 보다 합리적인 토양오염물질 관리방안을 마련하고자 토양 중 분포실태조사 및 지질특성 등을 고려한 분포특성 평가를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 토지이용도 및 주요 지질단위를 고려하여 채취한 총 140지점의 토양시료에 대해 바륨(Ba)과 크롬(Cr)에 대한 토양분포실태를 조사한 결과, 평균농도와 범위는 바륨(Ba)이 128.946(26.757~489.587)mg/kg, 크롬(Cr)이 30.121(2.579~132.783) mg/kg이었고, 외국의 배경농도에 비하여 낮은 수준이었다.

2. 토지이용도별로는 바륨(Ba)의 경우 공장용지, 전, 공원용지 등의 순으로 높게 나타났으며, 크롬(Cr)은 답, 전, 공장용지 등의 순으로 높게 나타났고, 또한 지질특성 따른 항목별 분포특성은 바륨(Ba)은 흑색세일계통의 옥천층군에서 높게 나타났고, 크롬(Cr)은 변성암에서 높게 나타났다.

3. 토양의 이화학적특성과 바륨(Ba) 및 크롬(Cr) 함량과

의 상관성을 분석한 결과 일정한 경향성 있는 상관성을 보이지 않은 것으로 나타났다.

4. 토양 중 바륨(Ba)과 크롬(Cr)의 존재형태분석을 위한 단계별 연속추출 분석결과, 바륨(Ba)의 경우 가용성형태가 약 72%, 잔류성형태가 약 28%인 반면에 크롬(Cr)의 경우 가용성형태가 약 22%, 잔류성형태가 약 78%이었다.

5. 향후에는 토양의 점토광물 및 비정질 물질에 대한 특성조사와 중금속 함량과의 관계를 규명하고 보다 정확한 중금속의 화학적 존재 형태분석을 통해 식물 및 지하수 등 타 매체로의 이동성 등에 대한 평가와 생물학이용성을 검토하여 중금속의 환경중 거동에 대한 기본적인 자료가 필요할 것으로 사료된다.

References

- Agnieszka Jeske, 2013, Mobility and distribution of barium and strontium in profiles of podzolic soils, *Soil Science Annual*, 64(1), 2-7.
- Ahn, J.S., Chon, C.-M., Kim, K.-Y., Ko, K.-S., and Park, K.-H., 2006. Geochemical characteristics and heavy metal distribution in selected volcanic ash soils in Jeju island, *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, 43, 602-614.
- Cho, S.J., Chon, S.P., and Uhm, D.I., 1986, Soil Science(3rd), Hyangmunsa.
- Herreweghe, S.V., Swennen, R., Vandecasteele, C., and Capuyns, V., 2003, Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples, *Environmental Pollution*, 122, 323-342.
- ISO, 1995, ISO 11466 (Soil quality - Extraction of trace metals soluble in aqua regia).
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2011, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Kim, R.Y., Sung, J.K., Lee, J.Y., Kim, S.C., Jang, B.C., Kim, W.I., and Ok, Y.S., 2010, Chromium Distribution in Korean Soils: A Review, *Korean Society Of Soil Sciences And Fertilizer* 43(3), 296-303.
- KIMG, 2000, Natural geological mapping for natural environment.
- Massas, I., Kalivas, D., Ethaliotis, C., and Gasparatos, D., 2013, Total and available heavy metal concentration in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 6571-6766.
- Min, E.-S., Song, S.-H., and Kim, M.-H., 1998, Heavy metal pollution in soil and vegetation near the closed Daeseong coal mine in Keumsan, Chungnam, *Journal of KoSES*, 13, 41-51.
- Min, E.-S., Song, S.-H., and Kim, M.-H., 1999, Heavy metal concentrations of rocks, soils and plants from the serpentine area in Andong, Kyung-sangbuk-do, *Kor. J. Env. Eco.*, 13, 288-294.
- MOE, 2006, Evaluation of pollution dispersion and exposure factors of contaminants.
- MOE, 2009a, Basic plan for soil conservation.
- MOE, 2009b, Environmental Standard Test Method for Soil.
- MOE, 2014, Annual report of soil monitoring network and soil contamination investigation.
- Oak Ridge National Laboratory (ORNL), U.S. Department of Energy, 1994, Toxicity Summary for Chromium.
- Oak Ridge National Laboratory (ORNL), U.S. Department of Energy, 2002, Toxicity Summary for Barium.
- Rea, L. M. and Parker, R. A., 2005, Designing and conduction survey research: A comprehensive guide (3rd edition), John Wiley & Sons. Inc.
- Senol, K., Zeki, A., and Serife, T., 2006, Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data, *J. Hazard. Mater.*, 132, 80-89.
- Silveria, M.L., Alleoni, L.R.F., O'Conora, G.A., and Chang, A.C., 2006, Heavy metal sequential extraction methods-A modification for tropical soils, *Chemosphere*, 64, 1929-1938.
- SSSA, 1996, Methods of soil analysis part 3-chemical methods, pp. 961-1010.
- SSSA, 2002, Methods of soil analysis part 4-physical methods, pp. 255-293.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
- Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., and Gracia, I., 1998, Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments, *Environ Int.*, 24(4), 487-496.
- Zemberyova, M., Bartekova, J., and Hagarova, I., 2006, The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins, *Talanta*, 70, 973-978.