

오염원에 따른 토양 입경 별 비소의 오염특성 및 생물학적 접근성 평가

권예슬 · 김은정*

국립목포대학교 환경공학과

Effects of Contamination Source and Particle Size on Arsenic Speciation and Bioaccessibility in Soils

Ye-Seul Kwon · Eun Jung Kim*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

ABSTRACT

In this study, we evaluated effect of particle size on arsenic solid-state speciation and bioaccessibility in soils highly contaminated with arsenic from smelting and mining. Soils were partitioned into six particle size fractions (2000-500 μm, 500-250 μm, 250-150 μm, 150-75 μm, 75-38 μm, <38 μm), and arsenic solid-state speciation and bioaccessibility were characterized in each particle size fraction. Arsenic solid-state speciation was characterized via sequential extraction and XRD analysis, and arsenic bioaccessibility was evaluated by SBRC (Solubility Bioaccessibility Research Consortium) method. In smelter site soil, arsenic was mainly present as arsenic bound to amorphous iron oxides. Fine particle size fractions showed higher arsenic concentration, but lower arsenic bioaccessibility. On the other hand, arsenic in mine site soil showed highest concentration in largest particle size fraction (2000-500 μm), while higher bioaccessibility was observed in smaller particle size fractions. Arsenic in mine site soil was mainly present as arsenolite (As₂O₃) phase, which seemed to affect the distribution of arsenic and arsenic bioaccessibility in different particle size fractions of the mine soil.

Key words : Arsenic, Bioaccessibility, Soil particle size, Smelting, Mining

1. 서 론

광산이나 제련 활동 등으로 인하여 인근 토양 중 비소 및 중금속의 오염이 심각하게 나타나고 있다. 2013년과 2014년 환경부에서 조사한 250개 폐광산 중 58%에 해당하는 146개소에서 토양 중 중금속 농도가 기준치를 초과하였으며 그 중에서 119개소가 비소로 오염된 것으로 보고되었다(K-MOE, 2015). 또한 국내 제련소 인근 토양 중 비소의 농도가 평균 61.2 mg/kg이고 최대 700 mg/kg으로 국내 토양오염 기준치 25 mg/kg을 초과한 고농도의 비소가 검출되어 국내 폐광산과 제련소 인근 토양 중 비소의 오염이 심각한 것을 알 수 있다(Kim et al., 2014). 비소는 독성이 강한 발암물질 중 하나로 토양 중 비소의 오염은 주변 지표수 및 지하수와 같은 수계를 오염시킬 수 있을 뿐 아니라 논이나 밭 토양 중 비소의 오염이 농

작물을 오염시켜 궁극적으로는 인체에 심각한 위해를 끼칠 수 있기 때문에 비소로 오염된 토양에 대한 정확한 위해성 평가와 관리가 필요하다.

토양 중 비소 및 중금속은 오염된 토양이 피부에 접촉하거나 토양입자의 섭취로 인하여 직접적으로 인체에 노출 될 수 있다. 특히 어린아이들의 토양 섭취에 의한 체내 중금속 노출이 여러 연구 등을 통해 보고되고 있다(Bergstrom et al., 2011; Qian et al., 1996; Juhasz et al., 2011). 토양 입자를 통한 중금속의 인체노출은 토양 입자의 크기에 크게 영향을 받게 된다. 토양은 입경에 따라 자갈(>2000 μm), 모래(50-2000 μm), 실트(2-50 μm), 점토(<2 μm)로 나누어 이들의 구성 비율에 따라 토성(soil texture)을 구분하게 된다. 일반적으로 토양 입자의 입경이 작을수록 오염물질의 농도가 높으며 토양입자를 통한 인체에 노출되는 양이 증가하게 된다(Bergstrom et al.,

*Corresponding author : ejkim@mokpo.ac.kr

Received : 2017. 8. 25 Reviewed : 2017. 9. 19 Accepted : 2017. 9. 20

Discussion until : 2017. 12. 31

2011; Qian et al., 1996; Kim et al. 2016). 이는 토양 입자의 입경이 작을수록 표면적이 증가하고 점토 광물과 유기물의 함량 높을 뿐 아니라 철-망간산화물 형태가 존재할 수 있기 때문에 일반적으로 입경이 작은 토양 중 비소의 농도가 높으며 이는 비소의 생물학적 접근성(bioaccessibility)에 영향을 줄 수 있다.

또한 비소의 광물학적 특성 및 존재형태가 비소가 생체에 미치는 영향, 즉 비소의 위해성에 큰 영향을 줄 수 있다(Ruby et al., 1999). 비소는 산화환원 환경에 따라 일반적으로 3가 비소 또는 5가 비소로 존재하며 비소로 오염된 토양 중 비소는 토양 광물과의 흡착, 침전, 산화/환원 등과 같은 여러 반응에 의해 AsS, As₂S₃, FeAsS와 같은 황화물과 As₂O₃, FeAsO₄·2H₂O와 같은 산화물이나 토양 중 철, 알루미늄, 망간산화물과 결합된 형태와 같이 다양한 형태로 존재한다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 이러한 비소의 존재형태에 따라 비소의 이동성과 위해성에 영향을 주게 되므로 토양 중 비소의 존재형태를 정확히 평가하는 것이 비소의 위해성을 평가하는데 필요하다(Kim et al., 2014; Kim et al., 2015). 이와 함께 비소 및 중금속의 오염원이 토양 중 비소의 오염특성에 영향을 주게 된다. 국내 토양 중 비소의 오염이 심각하게 나타나고 있는 제련소 주변 토양은 제련공정 중 굴뚝을 통한 비산이 주된 비소의 오염발생원으로 존재하는 반면 폐광산 주변 토양의 경우 비소를 포함한 원광석의 유입으로 인하여 주변 토양이 오염될 수 있다. 따라서 오염원에 따라 토양 비소는 다른 오염특성을 나타낼 수 있으며 이는 비소의 이동성과 위해성에 영향을 주게 된다.

본 연구에서는 비소로 오염된 토양 중 비소의 오염특성과 토양 중 비소오염에 의한 위해성을 평가하기 위하여 비소의 주된 오염원인 제련소와 광산 주변 토양을 채취하여 입경별로 분리하여 오염원에 따른 입경 별 토양의 비소의 오염특성 및 존재형태를 평가하고 토양 중 비소의 생물학적 접근성을 측정하였다. 토양 중 비소의 존재형태는 연속추출방법과 XRD 분석을 통하여 평가하였으며 토양 입경 별 비소오염의 위해성을 평가하기 위하여 토양을

채취하였을 때에 인체 내에서 용출정도를 평가하는 방법인 생물학적 접근성(bioaccessibility)을 입경별로 평가하여 보았다.

2. 실험방법

2.1. 대상시료 특성 분석

오염원에 따른 입경 별 토양의 존재형태 및 위해성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 (구)장항제련소 인근 부지에서 채취한 비소로 오염된 토양과 전라남도 영암군의 폐광산(은적광산) 주변토양을 대상으로 연구를 수행하였다. (구)장항제련소 인근지역에서는 벼 경작지(논토양)에서 토양을 채취하였으며 은적광산의 경우 갭주 주변 임야 지역에서 채취하였다. 토양은 표토층(0-30 cm)에서 넓은 범위를 대상으로 10 kg 이상 채취하여 하나의 분석시료로 하였으며 채취된 토양은 풍건 후 2-mm 체를 친 후 2mm 미만의 토양을 대상으로 연구를 수행하였다. 입경별 특성을 평가하기 위하여 10, 35, 60, 100, 200, 400 mesh 체를 이용하여 토양 입경을 2000-500 μm, 500-250 μm, 250-150 μm, 150-75 μm, 75-38 μm, 38 μm 미만으로 분리하여 실험을 수행하였다. 토양 pH는 토양과 증류수를 1:5(w/v%)의 비율로 섞은 뒤, 1시간 동안 방치한 후 pH 미터기를 이용하여 측정하였으며 토양시료 중 유기물함량은 105°C에서 건조된 시료를 550°C에서 4시간동안 강열 감량을 시행하여 실험 전후 무게 차를 이용하여 분석하였다. 토양 중 광물학적 조성은 X-선 회절분석(XRD, MAX-2500, Rigaku, Japan)을 통해 평가하였다.

비소를 포함한 모든 중금속의 농도는 질산과 염산을 사용한 왕수추출 후 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 입경 별 비소의 존재형태는 Wenzel(2001)이 제안한 연속추출방법을 사용하여 1) 이온교환형태, 2) 강하게 흡착된 형태, 3) 비결정질 산화물에 결합된 형태, 4) 결정질 산화물에 결합된 형태, 5) 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상으로 구분하여 순차적으로 추출하여 평가하였다. 연속추출법의 추출조건은 다음 Table 1에 나타내었다. 각 단

Table 1. Experimental conditions for arsenic sequential extraction (Wenzel et al. 2001)

Fraction	Reagent	Extraction condition
1	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	4 hr reaction at 150 rpm and 20°C
2	0.05 M NH ₄ H ₂ PO ₄	16 hr reaction at 150 rpm and 20°C
3	0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄ , pH 3.25	4 hr reaction in dark at 150 rpm and 20°C
4	H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 M C ₆ H ₈ O ₆ , pH 3.14	0.5 hr reaction at 150 rpm and 99°C
5	Aqua regia (3 : 1 HCl : HNO ₃)	2 hr reaction at 70°C

계별 추출 후 추출된 중금속 농도는 8,000 rpm에서 10분간 원심분리 후 여과하여 ICP-OES로 분석하였다. 본 연구에서 유기물 함량 및 토양 중 중금속 농도, 비소의 존재형태 분석은 각 시료에 대하여 3번을 수행하여 평균값을 보고하였다.

2.2. 생물학적 접근성

토양 입경 별 비소의 위해성을 평가하기 위하여 토양을 섭취하였을 때에 인체 내에서 용출정도를 인체의 위장의 조건을 모사한 조건에서 *in vitro* 실험을 통해 평가하는 방법인 생물학적 접근성을 SBRC(Solubility Bioaccessibility Research Consortium) 방법을 이용하여 평가하였다(Li et al., 2016). 토양 1g을 pH 1.5 glycine 용액(30.03 g glycine/100 mL) 100 mL을 37°C 항온 진탕기에서 1시간 동안 반응시킨 후 여과하여 여과액 중 비소의 농도를 ICP-OES로 분석하였다. 모든 시료는 3회 반복하여 3회 측정치의 평균값을 보고하였으며 생물학적 접근성(%)은 SBRC 추출액 중 비소의 농도(bioaccessible As)와 전체 비소 농도(Total As; 왕수 추출액 중 비소의 농도)의 비로 다음 식으로 계산되었다.

$$\text{Bioaccessibility of As (\%)} = \frac{\text{Bioaccessible As (mg/kg)}}{\text{Total As (mg/kg)}} \times 100$$

3. 실험결과 및 토의

3.1. 토양의 화학적 및 광물학적 특성 평가

본 연구에서 사용한 토양의 화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. 제련소부근 토양(S1) 중 pH는 4.99로 약 산성을 나타내었으며 토양 중 비소의 농도는 34.5 mg/kg으로 1지역 토양오염우려기준 25 mg/kg 이상으로 오염되어 있으나 다른 금속의 농도는 우려기준 미만으로 존재하였다. 반면 폐광산 부근 토양(S2)의 경우 비소의 농도가 6840 mg/kg으로 비소의 오염이 심각하게 나타났으며 납이 1지역 토양오염우려기준을 초과한 것을 제외하고 다른 금속의 농도는 우려기준 미만으로 존재한 것을 알 수 있었다.

대상 토양에 존재하는 광물학적 특성을 조사하기 위하여 입경 38 μm 미만의 토양에 대하여 XRD 분석을 수행하여 Fig. 1에 결과를 나타내었다. XRD 분석결과 제련소 토양(S1)은 일반적으로 국내 토양에서 많이 관측되는 quartz, muscovite, kaolinite가 주된 광물로 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. kaolinite의 경우 muscovite가 풍화작용에 의해 변화되는 것으로 보고되며 풍화된 토양에서 주로 존재하는 층상규산염으로 제련소 토양의 경우 풍화작용이 진행된 토양으로 볼 수 있다(Dixon and Schulze, 2002). 광산 주변 토양의 경우 quartz, muscovite가 주된 광물로 존재하였으며 arsenolite(As_2O_3) 형태의 산화된 형태의 비소광물이 검출되었다. 자연환경 중 비소는 FeAsS, As_2S_3 와 같은 황화광물과 pyrite에 결합된 형태로 주로 존재하고 있으며 광산활동으로 인하여 산화환경으로 노출된 황화광물이 산화되어 arsenolite와 같은 산화된 형태의 비소가 2차적으로 생성된다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 따라서 광산 토양 중 arsenolite의 검출은 광산활동 시 비소를 포함한 폐광석이 오랜 시간에 걸쳐 산화가 이루어져 토양 중에 존재하는 것을 의미한다.

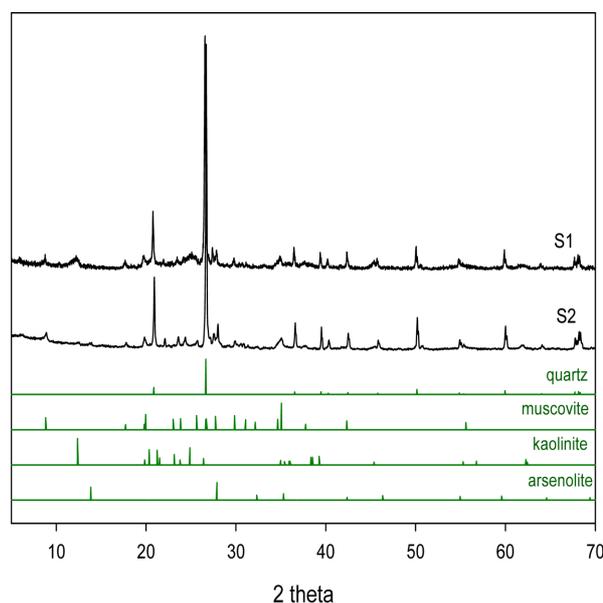


Fig. 1. XRD patterns of soils.

Table 2. Chemical characteristics of soils

	pH	Organic matter (%)	Metal concentration (mg/kg)					
			As	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn
S1	4.99	3.09	34.5	140	65.1	84.3	22400	134
S2	4.87	2.04	6840	242	26.3	92.7	17100	1060
Korea concerning level	-	-	25	200	150	300	-	-

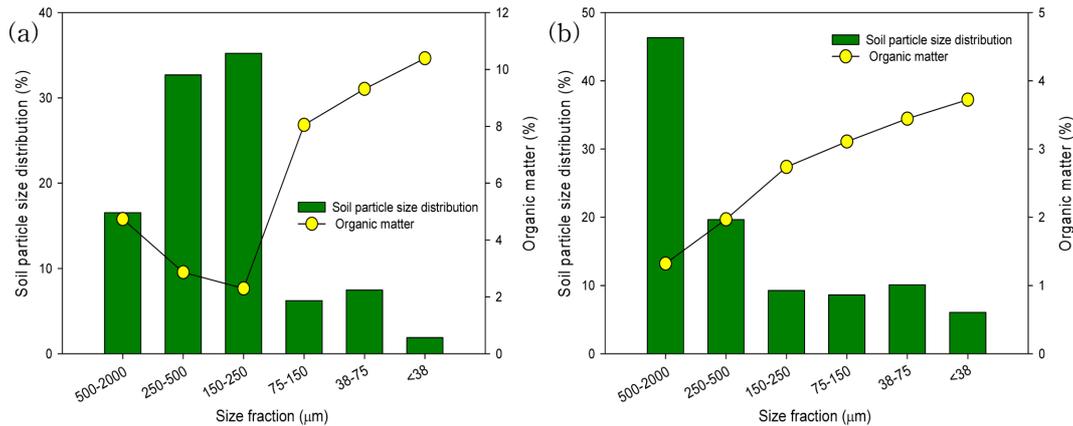


Fig. 2. Particle size distribution and organic matter contents of soils collected from (a) smelter and (b) mine sites.

3.2. 토양 입자의 입도분포 및 입경 별 오염특성

토양 입경을 2000-500 μm, 500-250 μm, 250-150 μm, 150-75 μm, 75-38 μm, 38 μm 미만으로 분리하여 토양의 입경별 퍼센트 함량과 입경 별 유기물 함량을 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에 사용한 제련소 부근 토양(S1)의 입도분포는 150 μm 이상의 입경의 입자가 전체 입자의 80% 이상을 차지하여 150 μm 미만의 미세토의 비중이 상대적으로 낮게 존재하였다. 제련소토양의 유기물함량은 입경에 따라 2.3-10.4%로 나타났으며 전체 토양의 유기물 함량은 3.09%(Table 2)로 일반적으로 표토층에 나타나는 유기물함량 (1-6%)을 나타내었다(Brady, 2010). 유기물함량은 입경이 150 μm 이상에서는 입경이 감소하면서 감소하였으나 150 μm 미만에서 유기물 함량이 8% 이상으로 크게 증가하였으며 입경이 감소하면서 유기물함량이 증가하였다. 이는 조립입자의 경우 식물 잔재물 등과 같은 조립형태의 유기물이 토양 중 유기물함량에 기여한 바가 높게 존재하지만 150 μm 미만의 미세토에서는 광물입자의 표면적이 증가하면서 광물표면에 흡착 등으로 결합한 유기물의 함량이 크게 증가한 것으로 여겨진다. 광산 주변 토양의 경우 500 μm 이상의 입경의 입자가 전체입자의 46%를 차지하며 토양 중 조립입자를 많이 포함하고 있으며 250 μm 이하의 입경에서는 각 입도별 함량이 6-10%로 고르게 분포하였다. 유기물함량은 입경이 감소하면서 지속적으로 증가하였으나 제련소 토양의 경우와 달리 38 μm 미만 입경의 미세토의 경우도 유기물 함량이 4% 미만으로 전반적으로 광산지역 주변 토양이 제련소 토양에 비해 조립입자의 함량이 높으며 유기물 함량이 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 제련소 토양의 경우 논 경작지로 사용되면서 미세토양의 비율이 높고 유기물 함량이 상대적으로 높은 반면 광산지역의 경우 갱구 입구로 과거

광산활동의 영향으로 식물 등의 생장이 적으며 산림 경사로 인해 조립입자의 함량이 높고 유기물함량이 낮게 나타난 것으로 여겨진다.

토양 입경 별 비소 및 중금속의 농도분포를 Fig. 3에 나타내었다. 제련소 토양의 경우 토양 입경에 따른 비소, 납, 구리, 아연의 농도는 토양 입경 별 유기물함량의 변화와 유사하게 입경이 150 μm 이상에서는 입경이 감소하면서 농도가 감소하였으나 150 μm 미만에서는 입경이 감소하면서 토양 중 농도가 증가하였다. 비소의 경우 500-2000 μm 입경에서 보다 150-500 μm 입경에서의 농도가 감소하여 토양오염우려기준 25 μg/kg 미만의 농도를 나타내었지만 150 μm 미만에서 농도가 크게 증가하여 38 μm 미만에서는 89 μg/kg으로 원 토양 (2000 μm 미만) 농도인 34.5 μg/kg(Table 2) 보다 2.6배의 높은 농도를 보여주었다. 구리와 납의 경우도 입경 150 μm 미만에서 농도가 크게 증가하여 구리의 경우 75 μm 미만에서 납의 경우 150 μm 미만에서 토양오염우려기준을 초과하였다. 이는 입경이 작은 미세토의 경우 표면적이 크며 점토 광물 및 철-망간산화물 형태와 유기물 함량이 높아 반응성이 크고 입자표면의 흡착 등과 같은 반응을 통하여 비소 및 중금속을 많이 포함할 수 있기 때문인 것으로 보인다. 특히 입경 별 비소 및 중금속의 농도는 토양 중 유기물 함량과 강한 상관관계($R^2 > 0.9$)를 보였다.

광산토양의 경우 제련소 토양과 달리 토양 입경별 비소 오염이 다른 중금속오염과 다른 경향을 보여주고 있었다. 비소의 경우 500-2000 μm 입경에서 비소의 농도가 6990 mg/kg으로 전체 입경 중 가장 고농도를 나타내었으며 제련소토양과 마찬가지로 150-250 μm 입경에서 3870 mg/kg으로 가장 낮은 농도를 보여주었다. 토양 입경이 150 μm 미만에서는 입경이 작아지면서 비소의 농도가 다소 증가

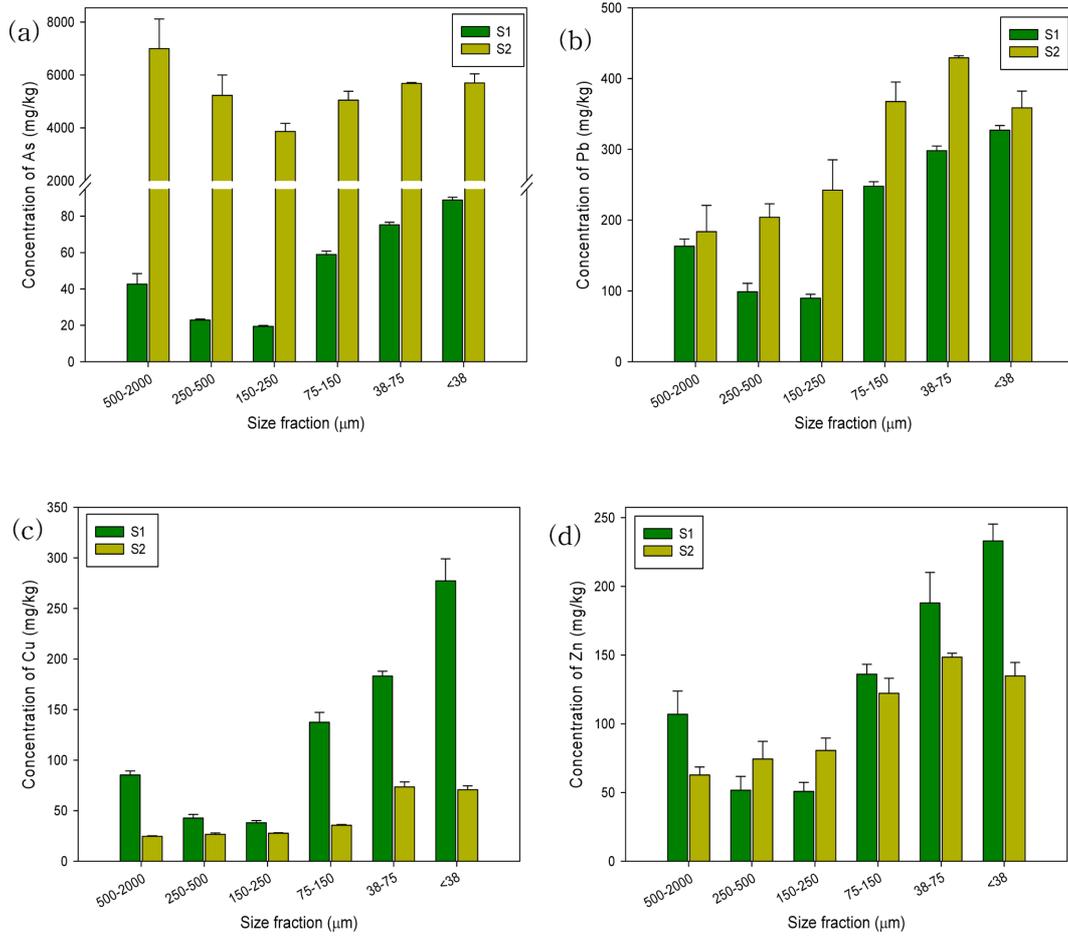


Fig. 3. Concentrations of (a) arsenic, (b) lead, (c) copper, and (d) zinc in different soil particle size fractions.

하는 경향을 보여 주었으나 제련소 토양과는 달리 미세토에서 비소 농도의 증가는 명확히 보여지지 않았다. 반면 납과 구리의 경우 토양 입경이 감소하면서 농도가 증가하였으며 38-75 μm 입경에서 최대 농도를 보여주었으며 38 μm 미만의 입경에서는 오히려 농도가 약간 감소하였다.

본 연구에서 살펴본 비소의 주된 오염지인 제련소와 광산 지역의 경우 비소의 오염경로가 다르게 나타날 수 있다. 제련소 토양의 경우 제련소 굴뚝으로부터 재의 비산 등으로 인해 주변토양 오염이 주로 이루어지는 반면 광산 지역의 경우 비소를 포함한 폐광석으로 인해 오염이 이루어지게 된다. 따라서 제련소로부터 토양에 유입된 비소는 토양광물 및 유기물과 같은 토양성분과의 여러 반응에 의하여 다양한 형태로 존재하며 이때에 반응성이 큰 점토광물이 주로 존재하는 미세토에 고농도로 존재하는 것으로 여겨진다. 반면 광산주변 토양의 경우 큰 입경의 토양에 일부 비소를 포함한 폐광석이 포함되어 고농도의 비소가 검출되었으며 폐광석의 물리화학적 풍화작용으로 인해 비

소의 용출이나 고농도의 비소를 포함한 미세토가 생성되어 작은 입경의 토양에서 고농도의 비소가 검출되는 것으로 여겨진다.

전체 토양의 입경별 분포와 농도를 고려한 총 비소, 구리, 납, 아연의 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 제련소 토양의 입도분포는 150 μm 이상의 입경의 입자가 전체 입자의 84.4%를 차지하여 150 μm 미만의 입자의 분포가 15.6% 미만으로 존재하고 있지만 입경이 작은 입자가 상대적으로 높은 비소, 구리, 납, 아연 농도를 나타내어 150 μm 미만 입자가 토양 중 존재하는 전체 비소 중 34%, 구리의 39%, 납의 33%, 아연의 34%를 포함하고 있었다. 반면 광산토양의 경우 500 μm 이상의 입자의 분포가 전체 입자의 46%를 차지할 뿐 아니라 비소의 최대 농도가 검출되었기 때문에 500 μm 이상의 입경이 전체 토양 중 존재하는 비소의 54%를 차지하였으며 150 μm 미만의 입자는 전체 비소 중 23%를 포함하였다. 반면 구리, 납, 아연의 경우는 150 μm 미만 입자가 토양 중 존

재하는 전체 구리의 43%, 납의 40%, 아연의 40%를 포함하여 작은 입경의 입자에 주로 분포하는 것을 볼 수 있다. 토양 중 중금속의 주된 인체 노출 경로로는 오염된 토양 입자가 손과 같은 피부에 접촉하거나 비산 등에 의한 토양입자의 섭취를 들 수 있다. 이때에 입경이 작은 미세토의 경우 큰 입경의 입자에 비하여 피부에 부착되거

나 비산 등으로 노출되기 쉽다. 따라서 토양 중 미세토가 차지하는 비율이 낮지만 상대적으로 고농도의 중금속을 포함하고 있기 때문에 위해성 측면에서 미세토의 관리가 매우 중요하다고 할 수 있다.

3.3. 토양 입경 별 비소의 존재형태

토양입경 별 비소의 존재형태를 1) 이온교환형태, 2) 강하게 흡착된 형태, 3) 비결정질 산화물에 결합된 형태, 4) 결정질 산화물에 결합된 형태, 5) 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상으로 구분하여 순차적으로 추출하여 평가하였다(Fig. 5). 제련소와 광산 주변 토양 중 각 입경 별 비소는 전체 비소의 54-67%와 76-81%가량이 비결정질 산화물에 결합한 형태로 존재하여 토양 중 비결정질 철산화물에 결합되어 있는 비소를 효과적으로 처리하는 것이 토양 중 비소의 효과적인 정화에 필수적임을 알 수 있었다. 제련소 주변 토양의 경우 1,2 단계 이온교환 및 흡착된 형태의 비소가 전체 비소 중 10% 가량 존재하였으며 토양 중 입경 별 비소의 존재형태에는 큰 차이를 보이지 않았으나 토양 입경이 감소하면서 비결정질 산화물에 결합된 형태로 존재하는 비소의 비율이 약간 증가하는 경향을 나타내어 입경 38 μm에서 67%까지 증가하였다. 광산주변 토양의 경우 모든 입경에 대하여 연속추출 시 3단계에서 전체 비소의 76% 이상이 추출되어 토양 중 비소가 대부분 비결정질 산화물에 결합한 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 앞의 XRD 분석 결과 광산주변 토양 중 비소의 경우 arsenolite(As₂O₃) 형태로 일부 존재할 수 있음을 보여주었다. 따라서 XRD 분석결과와 연속 추출 결과를 보았을 때에 광산 토양 중 arsenolite 형태의

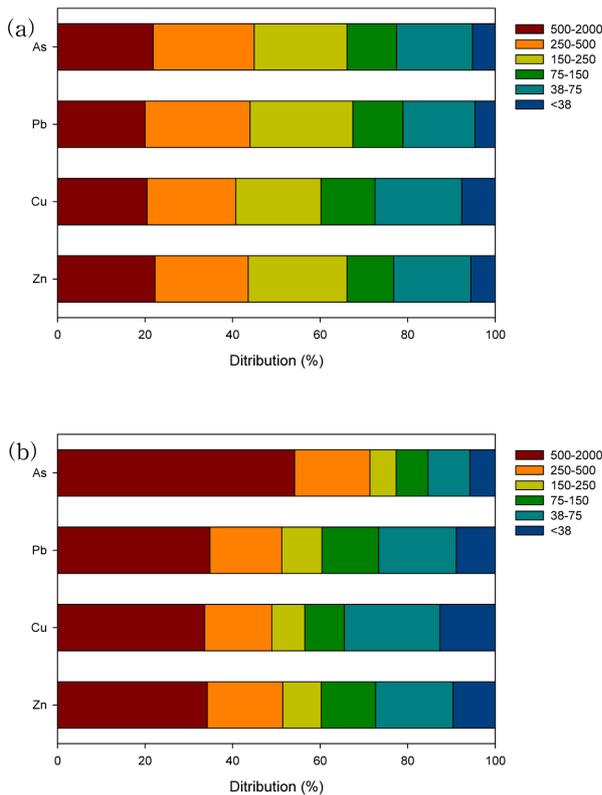


Fig. 4. Contribution of metals in different particle size fractions of soils collected from (a) smelter and (b) mine sites.

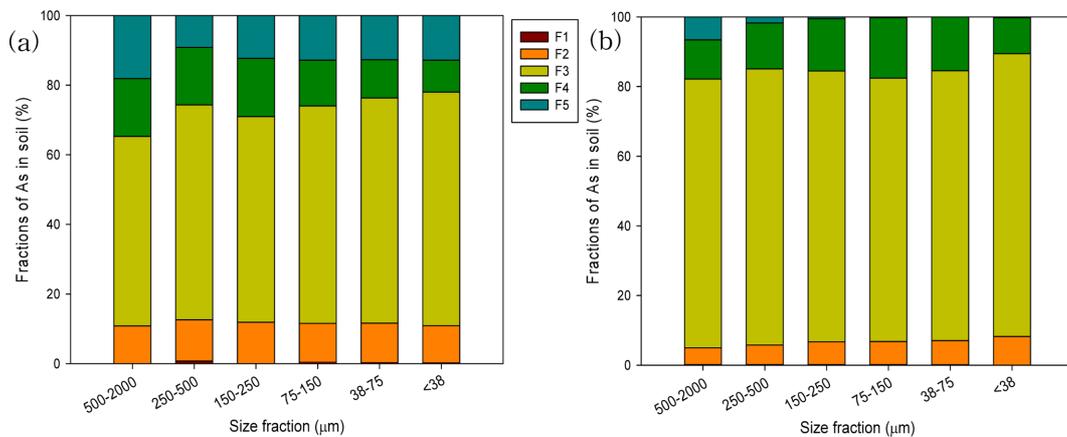


Fig. 5. Sequentially extracted arsenic fractions from soils collected from (a) smelter and (b) mine sites (F1: non-specifically sorbed, F2: specifically sorbed, F3: associated with amorphous iron oxides, F4: associated with crystalline iron oxides, F5: residual, organic matter bound and sulfide).

비소가 연속추출 시 3단계 약한 환원조건(Table 1)에서 용출이 이루어진 것으로 보인다.

3.4. 토양 입경 별 비소의 생물학적 접근성 평가

토양 입경 별 비소의 위해성을 평가하기 위하여 토양을 섭취하였을 때에 인체 내에서 용출정도를 인체의 위장의 조건을 모사한 조건에서 *in vitro* 실험을 통해 평가하는 SBRC 생물학적 접근성을 제련소와 광산 토양의 입경 별로 평가하였다. 제련소 토양의 경우 SBRC 방법으로 토양으로부터 추출되는 비소의 양은 토양 입경 별 차이를 보이지 않으며 전 입경에 대하여 9.5-10.5 mg/kg으로 입경 별 토양 농도를 고려한 생물학적 접근성은 12-49%로 150-250 μm 범위의 입경에서 최대를 나타내고 입경이 감소하면서 감소하였다. 제련소 토양의 경우 토양입경이 감소하면서 토양 중 비소의 농도가 증가하였음에도 불구하고 실제 생물학적 접근 가능한 비소가 토양입경에 상관없이 일정하게 용출되어 토양입경이 감소하면서 생물학적 접근성(%)이 감소하는 것을 보여주었다. 반면 광산토양의 경우 토양 입경이 감소하면서 생물학적 접근성(%)과 생물학적 접근 가능한 비소용출량(mg/kg)이 모두 증가하였다. 광산토양의 생물학적 접근성은 3-21%로 제련소토양에 비하여 낮게 나타났지만 실제 생물학적 접근 가능한 비소용출량은 235-1190 mg/kg으로 고농도의 비소가 용출되었다. 입경이 감소하면서 생물학적 접근성이 감소하는 제련소토양과 달리 광산토양의 경우 입경이 감소하면서 생물학적 접근성이 크게 증가하여 <75 μm 입경의 토양에서 제련소토양 보다 높은 생물학적 접근성(%)을 나타내었다.

일반적으로 토양 입자의 입경이 감소할수록 표면적이 증가하고 반응성이 높은 점토광물과 유기물의 함량 높을 뿐 아니라 철-망간산화물 형태가 존재할 수 있기 때문에 일반적으로 입경이 작은 토양 중 비소의 농도가 높으며 또한 비소가 토양에 강하게 결합하여 존재하게 된다. 따라서 제련소 토양의 경우 토양 중 대부분의 비소가 산화물에 결합하여 존재하며 토양입경이 감소함에 따라 보다 토양과 강하게 결합하여 비소의 이동성이 감소하고 생물학적 접근성(%)이 낮게 나타난 것으로 평가된다. 반면 광산토양의 경우 입경에 따른 생물학적 접근성이 제련소 토양과 반대로 입경이 감소하면서 증가하는 결과를 나타내었다. 비소의 연속추출 시 제련소토양 중 비소가 비결정질 철산화물에 결합된 형태로 주로 존재하는 반면 광산토양의 경우 비결정질 산화물에 결합되어 있는 비소와 함께 arsenolite(As_2O_3)형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

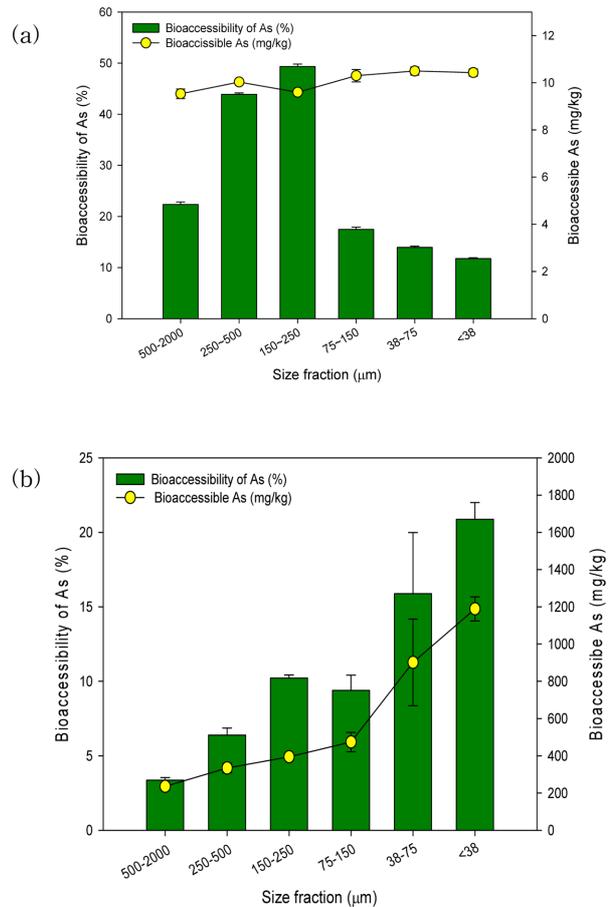


Fig. 6. Bioaccessibility of arsenic in different particle size fractions of soils collected from (a) smelter and (b) mine sites.

따라서 이러한 비소의 존재형태가 생물학적 접근성에 영향을 준 것으로 여겨진다. 토양입경이 작아지면서 철산화물과 강하게 결합된 비소는 이동성이 감소하는 반면 광산 토양 중 arsenolite 광물형태의 비소는 토양입경이 작아지면서 광물과 용출액과의 접촉 면적이 증가하여 오히려 비소의 용출이 증가하고 비소의 생물학적 접근성이 증가한 것으로 여겨진다.

토양 중 중금속의 주된 인체 노출 경로인 토양입자가 손 등 피부에 부착되거나 비산 등으로 인한 토양입자의 섭취의 경우 미세토에 의한 노출 가능성이 높다. 특히 어린이들의 토양 섭취에 의한 체내 중금속 노출이 250 μm 미만의 토양에 노출 손에 부착되어 노출 가능성이 높기 때문에 250 μm 미만의 토양에 대한 생물학적 유용성(bioavailability) 및 접근성(bioaccessibility)과 같은 위해성에 관한 연구가 이루어져 왔다(Bergstrom et al, 2011; Qian et al, 1998; Juhasz et al, 2011). 인체에 유입된 입자 중 중금속이 인체 내에서 용출정도를 평가하

는 생물학적 접근성은 인체 내에서 영향을 줄 수 있는 인체의 중금속 노출량을 나타나게 된다(Yang et al, 2014). 따라서 토양입경이 감소하면서 생물학적 접근성이 증가하는 광산토양의 경우 토양입경이 감소하면서 생물학적 접근성이 감소하는 제련소토양에 비하여 토양 중 비소의 위해성이 매우 클 수 있음을 나타낸다. 이는 토양 중 비소의 존재형태가 비소의 위해성에 영향을 주는 것을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 제련활동과 광산활동에 의해 비소로 오염된 두 지점 토양을 대상으로 토양입경에 따른 비소의 오염특성과 비소의 생물학적 접근성을 알아보았다. 제련소 토양의 경우 토양 입경이 감소하면서 비소 및 중금속의 농도가 증가하였으나 비소의 생물학적 접근성(%)은 감소하였다. 이는 토양 입경이 감소하면서 토양의 표면적이 증가하고 반응성이 큰 점토광물과 철산화물의 함량이 증가하여 토양에 흡착 등의 반응으로 토양에 존재하는 비소 및 중금속의 농도가 증가한 반면 토양과의 강한 결합에 의해 비소의 이동성과 생물학적 접근성은 감소한 것으로 여겨진다. 광산지역 토양의 경우 큰 입경의 토양 중 비소의 농도가 가장 높게 나타났으며 입경이 감소하면서 비소의 생물학적 접근성이 증가하였다. 광산주변 토양의 경우 비소를 포함한 폐광석의 유입으로 오염이 이루어 졌으며 FeAsS와 같은 원광석이 산화되어 생성되는 As_2O_3 가 토양 중에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 큰 입경의 토양에 비소를 포함한 폐광석이 포함되어 고농도의 비소가 검출되었으며 이러한 광물형태의 비소는 토양입경이 작아지면서 광물과 용출액과의 접촉면적이 증가하면서 비소의 용출이 증가하여 비소의 생물학적 접근성이 증가한 것으로 평가되었다. 본 연구결과는 비소의 오염원에 따라 토양 중 비소의 존재형태가 달라지며 이러한 비소의 존재형태가 토양 입경 별 비소의 오염특성 및 비소의 위해성에 영향을 주는 것을 보여주었다. 따라서 효과적으로 비소오염토양을 정화하고 비소의 위해성을 저감시키기 위해서는 토양 중 비소의 존재형태 평가와 이에 따른 오염토양의 관리 대책이 필요하다. 또한 본 연구에서 살펴본 광산지역의 경우 미세토에 의한 비소의 위해성이 큰 것으로 평가되며 강우 등으로 인한 용출 및 식물전이 등을 통한 환경 중 비소의 이동과 환경에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.

사 사

본 논문은 환경산업기술원의 GAIA 연구개발사업(2016000550001)과 2016년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(No. 2016R1D1A3B03934814)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Bergstrom, C., Shirai, J., and Kissel, J., 2011, Particle size distribution, size concentration relationships, and adherence to hands of selected geologic media derived from mining, smelting, and quarrying activities, *Sci. Total Environ.*, **409**, 4247-4256.
- Brady, N.C. and Weil. R.R., 2010, Elements of the nature and properties of soils, 3rd Ed., Pearson Prentice Hall, Edinburgh Gate Harlow, England.
- Dixon, J.B. and Schulze, D.G., 2002. Soil mineralogy with environmental applications. Soil Sci. Soc. Am. J., Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Juhasz, A.L., Weber, J., and Smith, E., 2011, Impact of soil particle size and bioaccessibility on children and adult lead exposure in peri-urban contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1870-1879.
- Kim, E.J., Yoo, J.C., and Baek, K., 2014, Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation, *Environ. Pollut.*, **186**, 29-35.
- Kim, E.J., Lee, J.C., and Baek, K., 2015, Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: Arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents, *J. Hazard. Mater.*, **283**, 454-461.
- Kim, E.J., Yoo, J.C., Park, S.M., Park, E.R., and Baek, K., 2016, Distribution of arsenic and heavy metals in soil particle sizes in the areas affected by the former smelter, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **19**(1), 54-62.
- Korean Ministry of Environment (K-MOE), 2014, Report of 2014 environmental investigation of mine sites.
- Li, H.B., Zhao, D., Li, J., Li, S.W., Wang, N., Juhasz, A.L., Zhu, Y.G., and Ma, L.Q., 2016, Using the SBRC assay to predict lead relative bioavailability in urban soils: contaminant source and correlation model, *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 4889-4996.
- Qian, J., Shan, X.Q., Wang, Z.J., and Tu, Q., 1996, Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil, *Sci. Total Environ.*, **187**, 131-141.
- Ruby, M.V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Har-

nois, M., Mosby, D.E., Casteel, S.W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., and Chappell, W., 1999, Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3697-3705.

Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, **17**, 517-568.

Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.*, **436**, 309-323.

Yang, K., Kim, Y.J., Im, J., and Nam, K., 2014, Determination of human health risk incorporated with arsenic bioaccessibility and remediation goals at the former Janghang smelter site, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**, 52-61.