

토양 중 불소 분포 및 거동 특성 평가

임가희[†] · 이홍길[†] · 김형섭 · 노회정 · 고흥욱 · 김지인 · 조훈제 · 김현구*

국립환경과학원 환경기반연구부 토양지하수연구과

Evaluation of Fluoride Distribution, Fate and Transport Characteristics in Soils

Ga-Hee Lim[†] · Hong-Gil Lee[†] · Hyoung-Seop Kim · Hoe-Jung Noh · Hyoung-Wook Ko
Ji-In Kim · Hun-Je Jo · Hyun-Koo Kim*

Soil and Groundwater Research Division, Environmental Infrastructure Research Department,
National Institute of Environmental Research

ABSTRACT

Although fluoride is an essential trace element, ingestion of excessive amount of fluoride could have detrimental effect on human health. Generally, the bioavailability of fluoride in soils was low, but it could be harmful to the environment depending on the soil properties. Therefore, it is necessary to understand the concentration distribution, and fate and transport characteristics of fluoride to establish a reasonable management strategy for fluoride pollution. This study was conducted to evaluate nationwide fluoride distribution in soils in Korea, as well as its fate and transport characteristics. The average background concentration was 204.5 (15.3~504.8) mg/kg, which is lower than the values of foreign soils. For the three regions of different land use, the average concentration was 229.6 mg/kg in region 1, 195.7 mg/kg in region 2, and 273.4 mg/kg in region 3. The concentration of fluoride was the highest in soils from Youngnam block within tectonic structure derived from metamorphic rocks. The results of sequential extraction to access F bioavailability showed fluoride in soils mainly existed as a residual form, which suggests the bioavailability of fluoride was relatively low. Soil properties such as soil pH, CEC, and clay content were found to affect F bioavailability of soil.

Key words : Fluoride, Soil, Concentration distribution, Bioavailability, Soil property

1. 서 론

토양에 존재하는 불소화합물의 농도는 20에서 수천 mg/kg까지 다양하게 보고되고 있으며(Davison, 1983), 일반적으로 토양 중 불소는 20~500 mg/kg의 농도 분포를 보이는 것으로 알려져 있다(Kabata-Pendias and Pendias, 1984). 1,000 mg/kg 이상의 고농도를 보이는 불소 오염토양은 자연적으로 불소함량이 높은 모암으로부터 발생했거나 인위적인 불소 오염원의 투입으로 발생한다(Yadav et al., 2018). 일반적으로는 토양 중 불소는 구성광물에 포함되어 있거나 점토 또는 수산화물에 흡착되어 있는 형태로 존재하며, 매우 적은 양만이 토양수에 용해되어 있다(Pickering, 1985; Cronin et al., 2000). 그러나 토양

pH, 교환성나트륨퍼센트(exchangeable sodium percentage, ESP), 점토(clay) 함량, 탄산칼슘(CaCO_3) 함량 등의 토양 특성에 따라 불소의 이동성(mobility)에 영향을 미칠 수 있으며(Yadav et al., 2018), 이 토양특성의 변화에 따라 식물에 전이되거나 지하수로 용출되는 불소의 함량이 달라질 수 있다(Edmunds and Smedley, 2013).

토양 중 불소의 자연적 발생은 모재의 풍화작용과 미생물, 식물, 동물의 작용으로부터 발생한다(Weinstein and Davison, 2004). 모재에 포함되어 있는 특정 광물의 풍화작용으로 인해 자연적으로 불소의 부화가 일어날 수 있으며(Fuge and Andrews, 1988; Jacks et al., 2005), 불소를 함유하고 있는 광물은 수백 개에 이르는 것으로 알려져 있다(Weinstein and Davison, 2004). 매우 희귀하지만

[†]These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author : khk228@korea.kr

Received : 2018. 11. 27 Reviewed : 2018. 12. 6 Accepted : 2018. 12. 11

Discussion until : 2019. 2. 28

griceite(LiF) 리는 광물은 불소를 73% 함유하고 있으며 (Weinstein and Davison, 2004), 그 외에 불소를 함유하고 있는 주요 광물로는 fluorite(CaF_2), fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), cryolite(Na_3AlF_6), villiaumite(NaF), topaz ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$) 등이 있다(Handa, 1975; Hem, 1985; Apambire et al., 1997; Cronin et al., 2000; Saxena and Ahmed, 2003; Weinstein and Davison, 2004; Chae et al., 2007; Edmunds and Smedley, 2013). 불소의 인위적 오염원으로는 강철, 알루미늄, 유리, 벽돌 및 타일 산업으로부터 발생하는 기체성 불소(HF , SiF_4), 미립자 형태의 불화물(AlF_3 , NaAlF_6 , CaF_2)이 있고(Pickering, 1985; Skjelkvale, 1994), 인산염 비료, 훈증제, 살서제, 살충제, 제초제, 슬래그, 석고에 포함된 불화물(cryolite, barium fluorosilicate, sodium silicofluoride, sulfuryl fluoride, trifluralin) 등도 있다(Ware, 1975; Poovaiah, 1988; Weinstein and Davison, 2004; Vithanage and Bhattacharya, 2015).

불소는 인간에게 필수 미량원소이지만 긍정적 영향과 부정적 영향을 모두 미칠 수 있는 원소이기도 하다(Chavoshi et al., 2011). 과도한 불소는 치아표면에 반점을 착색시키고, 인대를 석회화시키는 불소증(fluorosis)을 발생시킨다(Kowalski, 1999; Fawell et al., 2006; Death et al., 2015). 또한 지적 발달에 영향을 미치며(Sun et al., 2000), 호르몬 생산을 방해한다(Peckham et al., 2015). 인간의 불소 노출경로 중 식수가 가장 큰 요인이지만(Edmunds and Smedley, 2013), 농도 불소 함유 토양에서 재배된 작물의 섭취, 불소 함유 토양 미립자의 흡입, 토양 섭취, 토양과의 접촉 등으로 인간에게 위해를 가할 수 있다(Fomon et al., 2000; Erdal and Buchanan, 2005; Chavoshi et al., 2011). 따라서 불소가 부화된 부지를 파악하고 불소 부화의 환경 영향을 조사하는 것은 불소의 인간과 생태계에 대한 노출을 저감하는데 필수적

인 관리 전략이 될 수 있다(Jacks et al., 2005).

본 연구에서는 토양 중 불소의 분포특성을 확인하기 위해 지질단위를 고려한 전국 불소 배경농도 지점 및 토지 이용도별 조사지점을 선정하여 토양 중 불소 농도를 조사하였다. 또한 단일추출법을 이용하여 불소의 생물유효태 함량(water extractable, 0.01 M CaCl_2 extractable)을 평가하고 연속추출법에 의한 불소의 화학적 존재형태를 규명하여 토양 중 불소 거동과 토양특성과의 상관성을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지점 선정

2.1.1. 토양 중 불소의 분포 특성 평가지점 선정

우리나라의 불소 배경농도를 조사하기 위해 지질단위 및 지역을 고려한 82개소의 토양시료를 채취하였고, 토지 이용도별 불소 농도를 파악하기 위해 토양환경보전법상 1 지역, 2지역, 3지역에 해당하는 시료를 각각 22개소, 14개소, 15개소에서 채취하였다(Table 1). 배경농도 조사지점은 행정구역별로 경기도 4지점, 강원도 12지점, 충청북도 11지점, 충청남도 7지점, 전라북도 13지점, 전라남도 11지점, 경상북도 17지점, 경상남도 7지점이다.

2.1.2. 토양 중 불소의 거동 특성 평가지점 선정

토양 중 불소의 거동 특성을 평가하기 위해서 10개의 지점을 선정하였다(Table 1). 이 중 공장용지 6지점은 각각 철강 제련, 비료·농약 제조, 석회 배출, 세라믹 제조, 시멘트 제조 등의 오염원 특성이 있는 지점이다.

2.1.3. 토양 시료채취 및 전처리

각 조사지점에서 토양(표토, 0-15 cm)을 채취하였다. 토양시료는 토양오염공정시험기준(ES 07130.a, 2013)에 따

Table 1. Survey points and quantities for evaluation of F distribution, fate and transport

Survey points and quantities for evaluation of F distribution									
Division	Background (n=82)	Land use (n=51)							
		Region 1 (n=22)				Region 2 (n=14)		Region 3 (n=15)	
Category	Forest	Upland	Paddy	School	Park	Forest	Building site	Factory	Miscellaneous land
Number	82	6	3	5	8	8	6	7	8
Survey points and quantities for evaluation of F fate and transport									
Division	Land use (n=10)								
	Region 1 (n=3)			Region 2 (n=1)			Region 3 (n=6)		
Category	Upland	School		Building site			Factory		
Number	2	1		1			6		

라 시료채취 후 풍건하였고, 분석항목에 따라 2 mm(10 mesh, 이·화학적 특성 분석용)와 0.075 mm(200 mesh, 불소 분석용) 체로 각각 체거름을 하였다.

2.2. 토양 분석

2.2.1. 토양 중 불소 함량 분석

토양 중 불소는 토양오염공정시험기준(ES 07351.1a, 2013)에 따라 분석하였으며 측정 장비로는 자외선-가시광선 분광광도계(Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer, Agilent, USA)를 사용하였다.

2.2.2. 토양 이·화학적 특성 분석

토양 pH는 두 가지 방식으로 측정하였다. 토양오염공정시험기준(ES 07302.1a, 2013)에 따라 정제수로 현탁액을 만들어 pH를 측정하였고, KS규격(KS I ISO 10390, 2005)에 따라 0.01 M CaCl₂로 현탁액을 만들어 pH를 측정하였다. 각각의 분석은 토양 5 g과 각 용매 25 mL를 혼합한 후 pH 측정기를 사용하여 측정하였다. 유기물은 Tyurin법(Tyurin, 1931)을 이용하여 분석하였다. 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)는 토양과 0.01 M CaCl₂의 비율을 1:5로 하여 2시간 교반 후 필터(pore size 0.45 µm)를 이용해 추출한 뒤 총유기탄소(total organic carbon, TOC) 분석기(Multi N/C 3000, Analytik Jena, Germany)로 분석하였다. 양이온교환용량(cation exchange capacity, CEC)은 초산 암모니아법(USEPA,

1986)을 이용하여 분석하였다. 토양입경분석은 KS규격(KS I ISO 11277, 2005)에 따라 분석하였다.

2.2.3. 토양 중 단일추출법에 의한 불소 함량 분석

토양 중 단일추출법에 의한 불소 함량은 정제수 추출법(Rodríguez et al., 2001)과 0.01 M CaCl₂ 추출법(Adriano and Donner, 1982)을 적용하여 분석하였다. 각 추출법의 토양시료와 추출용매의 비율을 1:10(w:v)으로 하여 정제수 추출법은 24시간 진탕하고, 0.01 M CaCl₂ 추출법은 16시간 진탕하여 원심분리기(3,000 rpm, 30분)로 상등액을 분리한 후 0.45 µm PTFE 필터를 이용하여 여과하였다. 여과액 중 불소 농도를 이온크로마토그래피(ICS-2000, Dionex, USA)로 측정하였다.

2.2.4. 토양 중 연속추출법에 의한 불소 함량 분석

토양 중 불소의 존재형태를 확인하기 위해 Xu et al.(2006)의 불소 연속추출법을 일부 변형하여 적용하였다(Fig. 1). 불소의 연속추출법은 토양 중 중금속의 화학적 결합형태별 분획화에 자주 사용되는 절차(Tessier et al., 1979)를 참고하여 불소의 화학적 형태별 분획을 하는 분석법으로서(Zhou and Sun, 2002; Gao et al., 2012), 1 단계의 물에 녹는 형태의 불소는 자유이온 형태의 불소(F⁻)이고, 2단계의 탄산염에 결합된 불소 형태는 아세트산과 반응한 토양 중의 탄산칼슘이 용해되어 여기에 결합되어 있는 불소가 함께 용출되는 형태이다. 3단계는 황화합

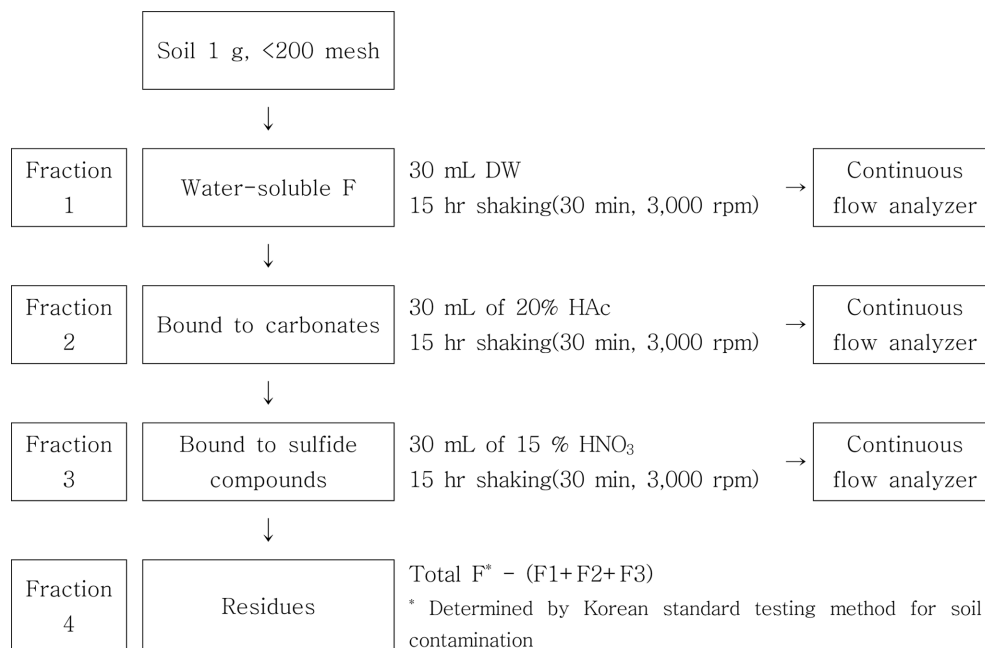


Fig. 1. Analytical scheme for sequential extraction method used in this study.

물과 결합된 불소 형태를 추출하는 단계로서 황철광, 백철광 및 방연석 중 황화합물 결합 불소를 용해시킨다(Tessier et al., 1979; Xu et al., 2006). 4단계에서는 토양오염공정시험기준에 의해 분석한 총 불소 함량에서 1단계~3단계 불소 함량을 빼서 잔류태 불소를 결정하였다.

2.3. 데이터분석 및 통계분석

연구결과와 평균값, 최댓값·최솟값, 중앙값, 표준편차, 변동계수 등의 통계자료 도출과 상관관계 분석(correlation analysis) 및 단계적 다중회귀분석(stepwise multiple regression)을 SPSS 18.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 실시하였다. 통계자료 도출 시, 평균값 등의 통계자료 왜곡을 방지하기 위해 box plot을 통한 해석과 SPSS 프로그램 이용을 통해 이상치(outlier)를 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 중 불소의 분포 특성 평가

3.1.1. 국내 배경농도 및 권역별 농도 분포

우리나라의 토양 중 불소 배경농도는 평균 204.5 mg/kg인 것으로 조사되었다. 최대 농도는 504.8 mg/kg, 최소 농도는 15.3 mg/kg인 것으로 조사되었다. 농도 분포의 중앙값은 192.0 mg/kg이며, 농도분포의 95백분위수는 374.2 mg/kg, 5백분위수는 44.8 mg/kg인 것으로 나타났다(Fig. 2). 우리나라 전국 토양 82점의 평균 불소 농도는

지각 중 평균 불소 농도인 625 mg/kg에 비해 현저히 낮았으며, 세계 토양 중 평균 불소 농도인 321 mg/kg에 비해서도 낮은 수치를 보였다. 농도분포를 판단하기 위한 주요 통계결과 역시 주요 국가의 평균 불소 농도 및 범위와 비교해 보았을 때 높지 않은 것으로 판단되었다(Table 2).

권역별 평균농도는 경기도 248.0 mg/kg(201.2~302.1 mg/kg), 강원도 223.0 mg/kg(116.1~381.6 mg/kg), 충청북도 208.9 mg/kg(129.7~331.2 mg/kg), 충청남도 204.3 mg/kg(50.7~332.5 mg/kg), 전라북도 262.8 mg/kg(115.5~472.1 mg/kg), 전라남도 145.6 mg/kg(23.9~373.9 mg/kg), 경상북도 223.3 mg/kg(15.3~504.8 mg/kg), 경상남도 79.9 mg/kg(29.9~162.2 mg/kg)인 것으로 조사되었다(Fig. 2). 대부분의 권역이 전국 평균 농도와 유사하였고, 전라남도과 경상남도가 타 권역에 비해 다소 낮은 농도를 보였다.

불소는 친석원소(lithophile element)로서 암석을 구성하는 불소 함유 미네랄의 풍화작용이 토양 중 불소 농도를 높이는 주요 원인이다(Totsche et al., 2000; Naseem et al., 2010). 따라서 권역별로 불소 농도 차이를 보이는 것 역시 권역별로 주요 기반암 및 광물의 종류 등 지질학적 특성이 다르다는 점과 암석 풍화작용의 차이 등에 기인한 것으로 추측된다.

3.1.2. 토지이용도별 농도 분포

토지이용도에 따른 국내 토양 중 불소 농도를 파악하기 위해 8가지 토지이용도별로 51개 지점의 토양 중 불소

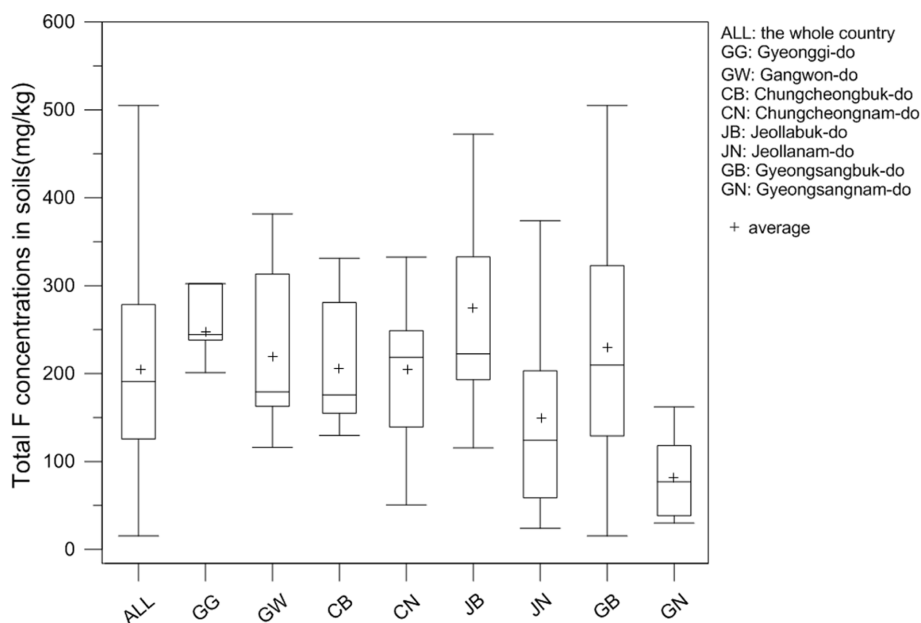
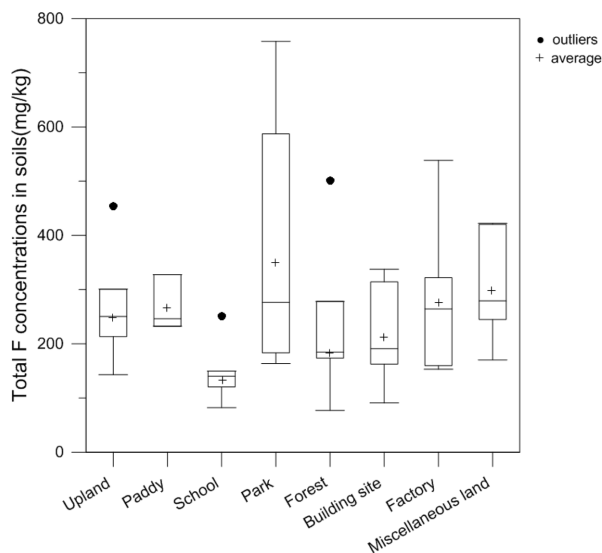


Fig. 2. Distribution of total fluoride concentration in soils by region.

Table 2. Fluoride levels in continental crust and soils of the world

Continental crust			Soil		
Con. (mg/kg)	Criterion	Source	Con. (mg/kg)	Criterion	Source
500	upper crust	Shaw et al. (1967, 1976)	321	world-soil average	Kabata-Pendias (2010)
561	upper crust	Gao et al. (1998)	453	China	Wang and Wei (1995)
611	upper crust	Wedepohl (1995)	186-388		Fung et al. (1999)
577	upper crust	Rudnick and Gao (2003)	95-108	Greece	Haidouti (1991)
625	crustal average	Hedrick (1995)	39-679	Netherlands	Roorda van Eysinga (1974)
			30-320(200)	Russia	Vinogradov (1954)
			166-288	Switzerland	Polomski et al. (1982)
			113-475	U.K.	Fuge and Andrews (1988)
			430		Burt et al. (2003), Shacklette and Boerngen (1984)
			300-430	U.S.	National Research Council (2006)

**Fig. 3.** Distribution of total fluoride concentration in soils by land use.

농도를 조사하였고, 그 분포 특성을 Fig. 3에 나타냈다. 토지이용도별로 보았을 때, 밭토양(upland)의 평균 불소농도는 231.5 mg/kg(143.1~300.8 mg/kg), 논토양(paddy)은 268.7 mg/kg(232.4~327.5 mg/kg), 학교용지(school)는 123.1 mg/kg(82.2~149.7 mg/kg), 공원(park)은 347.1 mg/kg(163.6

~758.1 mg/kg), 임야(forest)는 179.6 mg/kg(77.0~278.1 mg/kg), 대지(building site)는 214.5 mg/kg(90.7~337.7 mg/kg), 공장용지(factory)는 284.2 mg/kg(153.0~538.3 mg/kg), 잡종지(miscellaneous land)는 297.1 mg/kg(170.2~422.3 mg/kg)인 것으로 나타났다.

이와 같은 토지이용도별 조사결과를 토양환경보전법상 구분된 토양의 용도에 따라 1지역, 2지역, 3지역으로 구분하여 농도 분포를 평가하였을 때, 1지역(전, 답, 학교용지, 공원)은 평균 농도 229.6 mg/kg(82.2~454.2 mg/kg), 2지역(임야, 대지)은 평균 농도 195.7 mg/kg(77.0~337.7 mg/kg), 3지역(공장용지, 잡종지)은 평균 농도 273.4 mg/kg(153.0~422.3 mg/kg)인 것으로 나타났다.

토지지목에 따른 지역구분상 3지역의 평균 농도가 가장 높았으며, 이는 3지역에 해당하는 토지이용형태가 인위적 오염원의 개입 가능성이 가장 크기 때문인 것으로 유추된다. 1지역의 평균 농도가 2지역에 비해 높은 것은 지목이 공원인 토양시료 중 일부에서 불소가 고농도로 검출되었기 때문인 것으로 판단되었다. 해당지점들은 지질정보시스템(MGEO, 한국지질자원연구원)에서 제공하는 지질도에서 석회암 지질이 200 m 이내에 분포하고 있으며 퇴적암과 편상 화강암이 혼재하는 지질특성을 보여 자연적으

로 높은 불소 함량을 보일 수 있다고 판단되었다(Lahermo et al., 1991; Frencken, 1992; Kim et al., 2006). 또한 공원, 녹지 등의 관리에 많이 사용되는 인산염 비료의 시비로 인해 토양 중 불소가 부화되었을 가능성 역시 고려할 수 있었다(Kabata-Pendias, 2010; Borah and Saikia, 2011). 토양환경보전법상의 지역 구분에 따른 농도 분포가 인위적인 오염에 의한 개연성이 없는 점(1지역에서 3지역으로 갈수록 농도가 증가하는 경향이 없는 점)에 대해서 추가적인 조사지점을 확보하여 불소의 오염원 특성 파악 및 정밀평가 등이 필요할 것으로 판단된다.

3.1.3. 지질학적 특성에 따른 농도 분포

지질학적 특성에 따른 토양 중 불소 농도를 확인하기 위해 국내 배경농도를 확인하고자 조사한 82개의 데이터를 지체구조(tectonic structure) 및 모암의 종류에 따라 분류하였다.

지체구조란 지각을 이루는 기반암의 형태, 구조, 성질 등이 유사한 구역을 나누어 놓은 육괴, 분지 등의 분포 상태를 의미하며, 우리나라는 경기육괴, 옥천습곡대, 영남육괴, 경상분지로 구성되어 있다(Choi, 2013). 경기육괴에 포함되는 토양시료는 82개의 토양시료 중 총 10개에 해당하며, 평균 210.1 mg/kg(125.3~302.1 mg/kg)이었으며, 옥천습곡대는 총 39개 시료가 해당되었으며, 평균 214.8 mg/kg(23.9~472.1 mg/kg)인 것으로 나타났다. 영남육괴는 총 14개 시료가 해당되었고, 평균 231.2 mg/kg(44.5~452.6 mg/kg)이었으며, 경상분지는 총 19개 시료가 해당되었으며, 평균 141.7 mg/kg(15.3~356.7 mg/kg)인 것으로 나타났다(Fig. 4).

모암의 종류에 따라 화성암(igneous rock), 퇴적암(sedimentary rock), 변성암(metamorphic rock)으로 구분하여 농도 분포를 조사하였다(Fig. 5). 배경농도 조사 82개 지점 중 화성암이 모암인 지점이 35개 지점, 퇴적암이 모암인 지점이 33개 지점, 변성암이 모암인 지점이 14개 지점인 것으로 조사되었다. 화성암이 모암인 지점의 평균 토양 중 불소의 농도는 176.9 mg/kg, 퇴적암이 모암인 지점의 평균 농도는 212.3 mg/kg, 변성암이 모암인 지점의 평균 농도는 255.2 mg/kg인 것으로 나타나 모암에 따른 토양 중 불소의 평균 농도는 변성암>퇴적암>화성암의 순서로 나타났다. 변성암은 상대적으로 높은 농도의 불소를 함유하고 있는 것으로 보고되고 있으며(Fawell et al., 2006), 변성작용 과정에 따라 100 ppm에서 5,000 ppm 이상의 농도로 불소가 함유되어 있다고 알려져 있다(Malago et al., 2017).

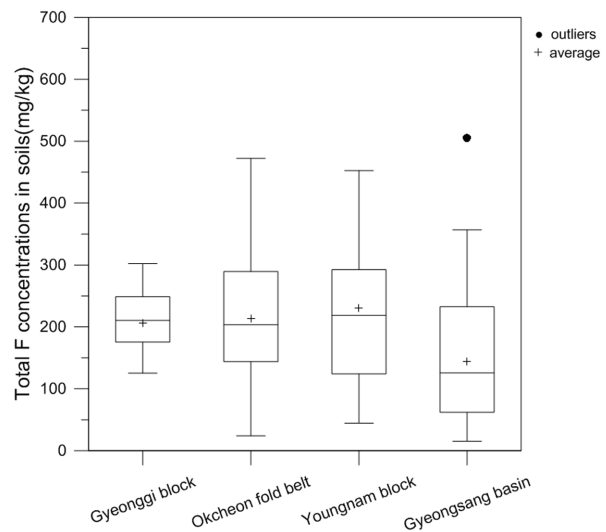


Fig. 4. Distribution of total fluoride concentration in soils by tectonic structure.

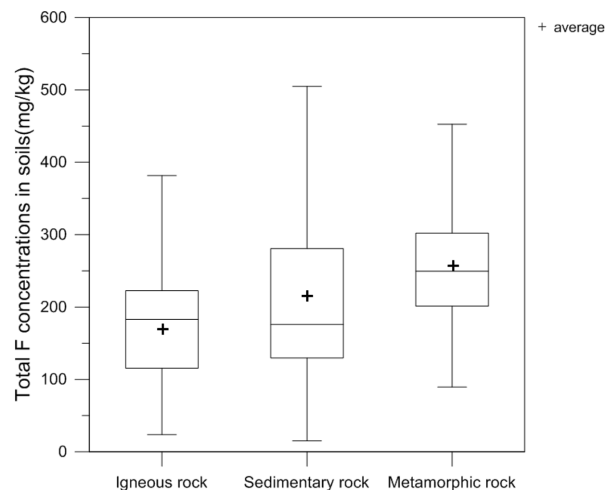


Fig. 5. Distribution of total fluoride concentration in soils by parent rock.

3.2. 토양 중 불소의 거동 특성 평가

3.2.1. 토양 중 불소 함량

토양 중 불소의 거동특성을 평가하기 위해 10개 지점의 토양을 대상으로 불소의 전함량, 단일추출법에 의한 함량, 연속추출법에 의한 불소의 존재형태별 함량을 조사하였다. 지점별로 토지이용도와 무관하게 다양한 농도 분포를 보였으며, 이는 지점별 토양 중 불소의 농도가 다양한 요인(해당 지점의 지질학적 요소, 오염원의 개입 여부 등)에 의한 영향을 받았음을 유추할 수 있었다.

토양 중 불소의 생물학적 유효도 및 환경매체 중 거동특성을 추측하기 위해 정제수, 0.01 M CaCl_2 에 의한 단일추출법과 연속추출법을 적용하였다. 정제수에 의해 추

Table 3. Fluoride concentration by selected methods in this study

(Unit : mg/kg)

Soil	Total F*	Single extraction		Sequential extraction			Residues
		F _{water}	F _{CaCl2}	Water-soluble F	F bound to carbonates	F bound to sulfide compounds	
Upland 1	397.3	0.11	1.37	0.7	0.0	33.2	363.4
Upland 2	445.0	3.73	2.91	9.2	32.2	13.8	389.8
School	551.7	0.58	0.87	2.1	3.2	2.0	544.5
Building site	809.5	8.17	3.41	13.0	24.3	37.1	735.1
Factory 1	333.3	8.10	4.45	19.1	86.5	72.7	155.0
Factory 2	513.3	7.32	4.05	13.7	28.5	28.4	442.7
Factory 3	510.6	4.08	2.72	5.9	26.5	81.6	396.5
Factory 4	306.3	0.40	1.38	1.7	45.5	38.0	221.1
Factory 5	281.7	1.60	1.71	4.3	14.7	0.0	262.7
Factory 6	358.5	2.72	2.13	4.4	0.0	231.4	122.7

* Determined by Korean standard testing method for soil contamination

Table 4. Soil physico-chemical properties

Soil	pH _{water}	pH _{CaCl2}	OM	DOC	CEC	Soil texture		
						Sand	Silt	Clay
			(%)	(mg/kg)	(cmol/kg)		(%)	
Upland1	6.0	5.3	10.2	58.5	1.09	82.02	17.36	0.62
Upland2	6.7	6.2	2.6	29.1	5.67	11.17	70.61	18.22
School	5.9	5.3	5.1	60.5	1.98	56.71	39.95	3.34
Building site	8.7	7.8	0.7	16.9	5.01	52.79	37.71	9.5
Factory1	7.3	6.8	4.8	83.8	9.79	60.05	35.65	4.30
Factory2	7.5	7.0	5.2	70.8	3.98	57.96	38.62	3.42
Factory3	8.8	7.8	1.2	36.5	7.49	52.15	44.13	3.72
Factory4	6.6	5.6	0.5	11.6	2.51	87.61	10.93	1.46
Factory5	6.2	5.3	6.4	164.6	6.00	41.50	52.33	6.17
Factory6	8.3	7.5	1.6	18.9	2.22	76.61	21.77	1.62

출된 불소의 농도(F_{water})는 0.11~8.17 mg/kg의 농도범위를 보였고, 전함량 대비 농도 비율이 0.03~2.43%인 것으로 나타났다. 0.01 M CaCl₂에 의해 추출된 불소의 농도(F_{CaCl2})는 0.87~4.45 mg/kg의 농도 범위를 보였고, 전함량 대비 농도 비율이 0.16~1.34%인 것으로 나타났다(Table 3). 두 가지 추출법 모두 전함량 대비 낮은 비율의 불소가 추출된 것을 확인할 수 있었다. 뉴질랜드의 농경지 토양 27점을 대상으로 한 토양 중 불소의 전함량 및 정제수 추출 농도 조사에서 역시 불소의 전함량(212~617 mg/kg) 대비 정제수 추출 농도(0.5~4.8 mg/kg)가 매우 낮게 도출되어(Loganathan et al., 2006) 본 연구결과와 유사한 결과를 보인 것을 확인할 수 있었다. 연속추출법에 의한 불소의 존재형태별 함량은 1단계(water-soluble F)는 0.7~19.1 mg/kg(0.2~5.7%), 2단계(F bound to carbonates)는 0.0~86.5 mg/kg(0.0~26.0%), 3단계(F bound to sulfide

compounds)는 0.0~231.4 mg/kg(0.0~64.5%), 4단계(residues)는 122.7~735.1 mg/kg(34.2~98.7%)로 황화화물 결합태 불소와 잔류태 불소의 비율이 높은 것으로 확인되었다. 이와 같이 단일추출법에 의한 불소 추출율이 낮은 것과 연속추출법 결과에서 상대적으로 결합력이 강한 형태로 존재하는 것은 토양에서 발견되는 대부분의 불소가 광물 내에서 발생하거나 점토 및 수산화물에 흡착되어 토양수에는 몇 퍼센트 이하로만 용출되는 불소의 일반적인 특성과 관련이 있다(Pickering 1985; Cronin et al. 2000).

3.2.2. 토양 이 · 화학적 특성

토양의 물리 · 화학적 조건에 따라 불소의 화학적 형태의 변화가 일어나고 이러한 작용에 따라 불소의 생물 이용성 및 식물로의 흡수 · 전이 양상이 달라질 수 있다(Senkondo, 2017). 따라서 토양 중 불소의 거동 특성을

평가하기 위해서 토양특성을 함께 고려하는 것이 필요하다. 10개 지점 토양의 토양 이·화학적 특성을 Table 4에 나타내었다. 정제수를 이용하여 분석한 토양 pH는 5.9~8.8, 0.01 M CaCl_2 를 이용하여 분석한 토양 pH는 5.3~7.8인 것으로 조사되었다. 유기물은 0.5~10.2%의 범위를 보였고, 용존유기탄소(DOC)는 11.6~164.6 mg/kg인 것으로 나타났다. 토양입자는 모래가 11.17~87.61%, 미사가 10.93~70.61%, 점토가 0.62~18.22%인 것으로 나타났다. 다양한 토양입자 분포를 보였다.

3.2.3. 토양 중 불소 함량과 토양 이·화학적 특성간의 상관성

앞서 평가한 단일추출법에 의한 불소 함량과 토양 이·

화학적 특성간의 상관관계를 평가하여 토양 중 불소의 생물유효도를 높이고 환경매체 중 거동을 용이하게 하는 토양특성을 파악하고자 하였다. 따라서 토양환경 내에서 불소의 용해도 및 생물유효도에 영향을 미치는 토양특성으로 주로 거론되는 토양 pH, 토성, 유기물 함량, 염류도(salinity) 등(Ozsvath, 2009; Senkondo, 2017)을 고려하여 불소의 생물유효도에 영향을 미치는 토양 이·화학적 특성을 평가하였다.

정제수 및 0.01 M CaCl_2 에 의해 추출된 토양 중 불소 농도(각각 F_{water} , F_{CaCl_2})와 토양특성과의 선형적 상관관계를 조사하였다(Fig. 6). F_{water} 는 pH_{water}와 양의 상관관계($r=0.692$, $p<0.05$)를 보였고, pH_{CaCl2}와의 상관관계 역시 양의 상관관계($r=0.779$, $p<0.01$)를 보였다. F_{CaCl_2} 는

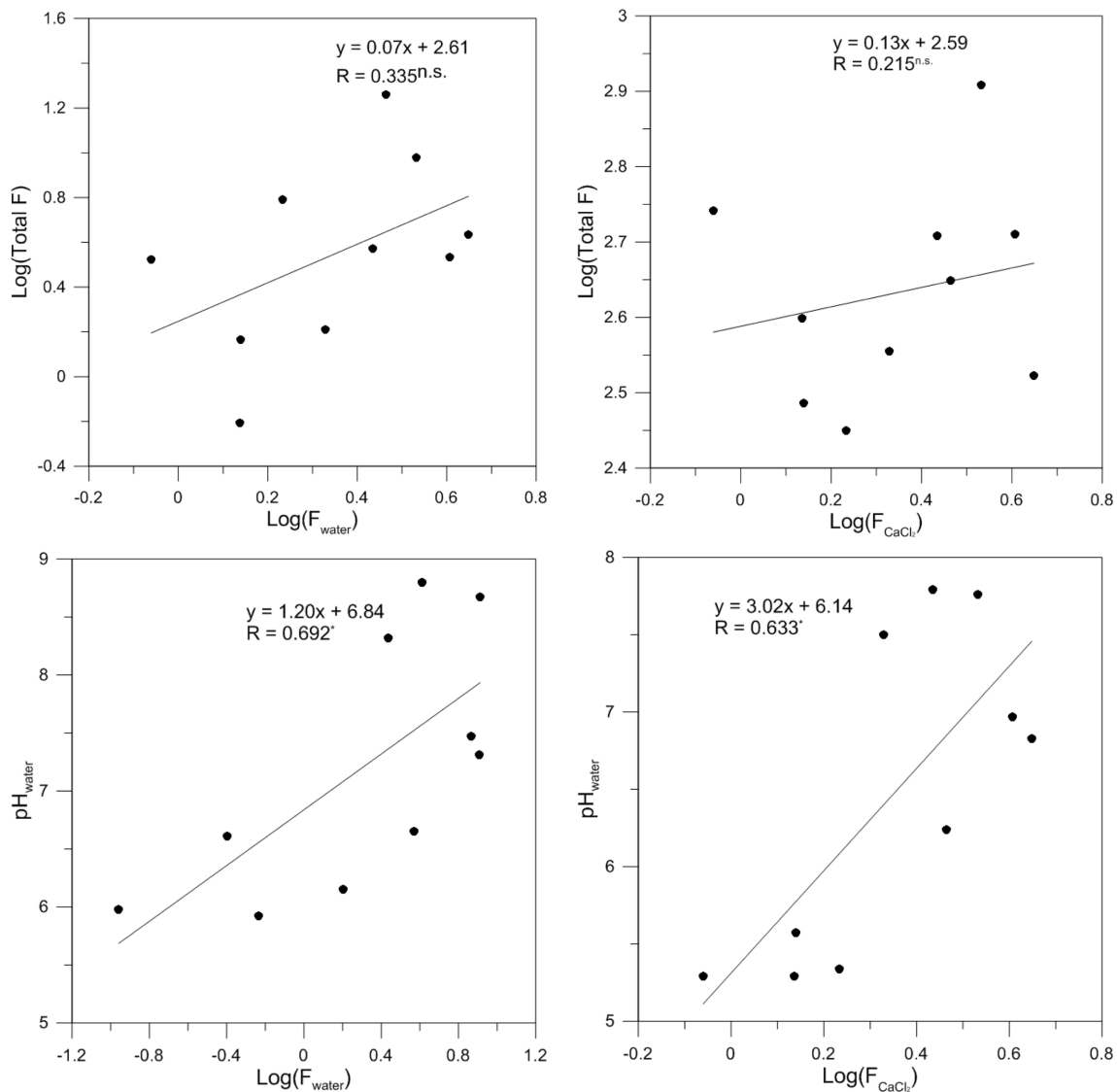


Fig. 6. Correlations between extractable F (F_{water} , F_{CaCl_2}) concentrations and soil properties.

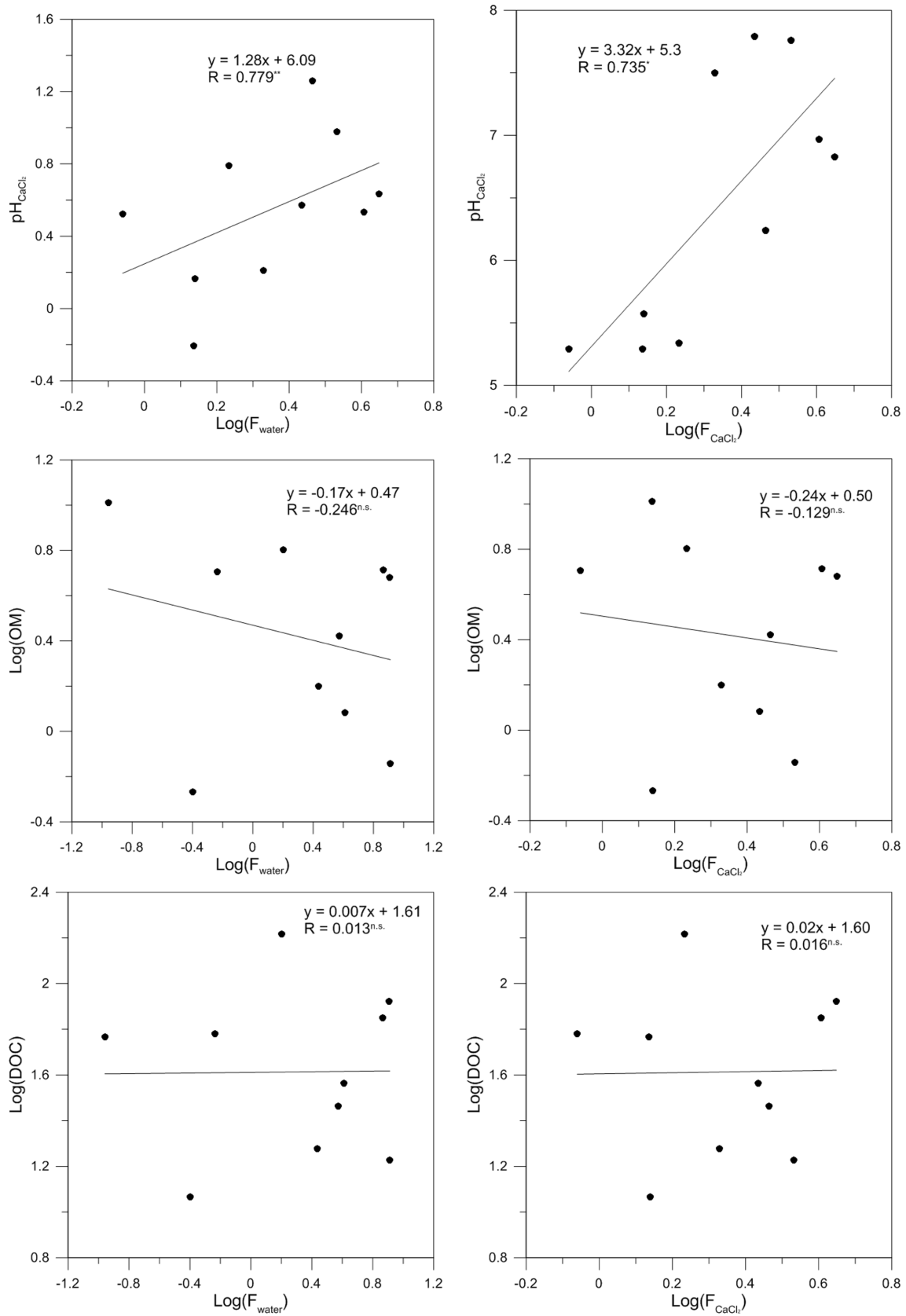


Fig. 6. continued

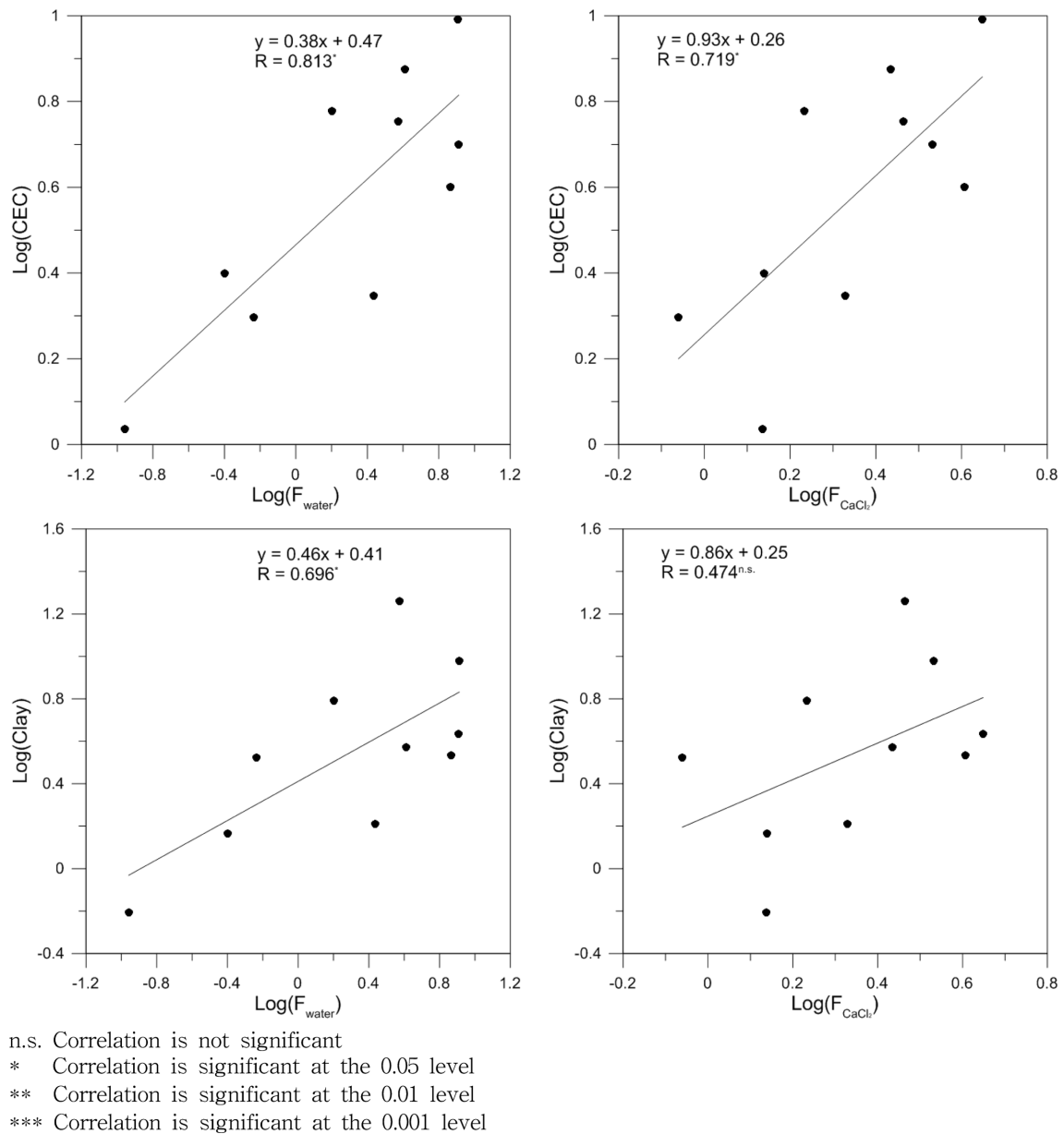


Fig. 6. continued

pH_{water}와 양의 상관관계($r=0.633$, $p<0.05$)를 보였고, pH_{CaCl₂}와의 상관관계 역시 양의 상관관계($r=0.735$, $p<0.05$)를 보여 토양 pH가 불소의 생물유효도에 영향을 미치는 유의미한 인자임을 확인하였다. 이와 관련된 기존의 연구결과에서는 불소가 산성 조건의 토양에서 다양한 표면전하를 갖는 알루미늄·철·망간 산화물 및 수산화물에 비가역적으로 흡착하고, 중성 내지 염기성 조건하에서는 토양입자 표면이 음전하로 대전되어 반발력에 의해 유리된 불소 이온이 탈착되기 쉬워 불소의 용해도가 높아지기 때문에 pH와 불소의 용해도 및 생물유효도는 양의

상관관계를 갖는 것으로 설명하고 있다(Weinstein and Davison 2004; Álvarez-Ayuso et al., 2011; Gago et al. 2014). pH_{water}보다 pH_{CaCl₂}와의 선형관계가 큰 것으로 나타난 것은 0.01 M CaCl₂에 의해 측정된 pH_{CaCl₂}가 토양 전해질의 영향을 적게 받고 일관된 측정결과를 보여주기 때문에(Minasny et al., 2011) pH_{water}와의 상관관계보다 보다 명료한 상관성을 보여준 것으로 판단된다.

유기물 및 용존유기탄소 함량은 정제수 및 0.01 M CaCl₂에 의해 추출된 불소와 상관성이 없는 것으로 판단되어 불소는 유기물 함량이 증가하면 불소의 흡착이 많아

Table 5. Multiple stepwise regression of extractable F against the corresponding total F concentration, soil pH, CEC and clay contents

		Constant	pH _{CaCl2}	CEC	Clay	r	p value
F _{water}	=	-2.77*	+0.47**			0.779	0.008(**)
	=	-2.40**	+0.31*	+1.21**		0.927	0.001(***)
	=	-2.47**	+0.33*	+0.71 ^{n.s.}	+0.45 ^{n.s.}	0.949	0.002(**)
F _{CaCl2}	=	-0.71 ^{n.s.}	+0.16*			0.735	0.016(*)
	=	-0.59 ^{n.s.}	+0.11 ^{n.s.}	+0.37 ^{n.s.}		0.846	0.012(*)

n.s. Correlation is not significant

* Correlation is significant at the 0.05 level

** Correlation is significant at the 0.01 level

*** Correlation is significant at the 0.001 level

저 용해도가 감소하게 되어 일반적으로 유기물 함량과 불소의 용해도는 음의 상관관계를 갖는다는 Loganathan et al.(2006)의 결과와 다른 결과를 보였다.

토양 염류와의 상관성을 평가하기 위해 양이온교환용량의 상관성을 분석한 결과 두 추출법 모두에서 높은 상관관계를 보였다($r_{F_{water}}=0.813^{**}$; $r_{F_{CaCl2}}=0.719^{*}$). 높은 염분(이온 강도)은 불소 착물의 형성 가능성을 높이고, 토양입자 표면에 흡착기와 경쟁하는 이온의 수가 늘어나 불소의 이동성에 영향을 미치므로(Ozsvath, 2009) 이와 같은 결과를 보인 것으로 판단되었다.

점토함량과의 상관관계는 정제수에 의해 추출된 불소에서만 상관성을 보였으며($r=0.696$, $p<0.05$), 이러한 현상은 점토입자가 단위 중량 당 표면적이 크기 때문에 입자 표면에 불소 이온을 흡착·유지시키는 능력이 크기 때문인 것으로 판단된다(Senkondo, 2017).

정제수 및 0.01 M CaCl₂에 의해 추출된 불소가 불소 전함량과는 상관성이 없는 것으로 나타나 본 연구에서는 전함량보다 토양특성에 의한 불소의 생물유효도 및 용해도 변화가 큰 것으로 확인되었다. Loganathan et al. (2006)의 연구결과에서도 역시 불소의 전함량과 추출성 불소 함량과는 상관성이 없는 것으로 나타났고, 토양 pH, 유기물과 상관관계가 더 큰 것으로 나타났다.

3.2.4. 토양 중 불소의 거동특성 파악을 위한 다중회귀식 도출

본 연구에서 토양 중 불소의 생물유효도, 용해도, 이동성에 영향을 미치는 토양특성으로 pH_{CaCl2}, 양이온교환용량, 점토함량을 선별하였다. 토양 중 불소의 생물유효도, 용해도, 이동성은 하나의 토양특성에 의해서 좌우되는 것이 아니라 앞서 거론된 토양특성의 공동효과에 의해 좌우될 수 있으므로(Senkondo, 2017) 이 토양특성들의 공동효과를 관계식으로 표현하기 위해 정제수 및 0.01 M CaCl₂ 추출성 불소 함량을 예측하는 다중회귀식을 도출하

였다(Table 5). 이와 같은 회귀식은 추출성 불소와 토양특성과의 상관성, 토양 중 불소의 유효도, 침출 등에 대한 정보를 제공한다(Loganathan et al., 2006; Groenenberg et al., 2010).

정제수 및 0.01 M CaCl₂ 추출성 불소와 토양특성간의 단계적 다중회귀식을 작성한 결과, 모든 매개변수가 개입된 회귀식이 가장 높은 설명력을 보이고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 추출성 불소의 함량을 판단하는데 관련된 토양특성을 모두 고려할 때 좀 더 근접하게 유추할 수 있음을 의미한다. 상관계수 값의 증가폭이 가장 큰 단계의 다중회귀식을 확인하여 개입된 매개변수의 개수에 대비하여 높은 설명력을 보이는 식과 가장 영향력이 큰 변수를 확인할 수 있으며(Lim et al., 2014), 본 연구에서 F_{water}의 경우, 양이온교환용량까지 적용된 다중회귀식이 이에 해당되는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

우리나라의 토양 중 불소의 분포특성을 파악하기 위해 전국단위, 권역별, 토지이용도별, 지질학적 구분에 따른 농도 분포를 조사하였다. 전국단위로 평가한 국내 배경농도는 평균 204.5 mg/kg(15.3~504.8 mg/kg)인 것으로 나타났으며, 국외의 토양 중 불소 배경농도에 비해 높지 않은 수치인 것으로 판단되었다. 토지이용도별로 전, 답, 공원, 대지, 공장용지, 잡종지가 전국단위 배경농도를 상회하였고, 토양환경보전법상 구분된 토양의 용도에 따라서는 1지역(전, 답, 학교용지, 공원)은 평균 농도 229.6 mg/kg(82.2~454.2 mg/kg), 2지역(임야, 대지)은 평균 농도 195.7 mg/kg(77.0~337.7 mg/kg), 3지역(공장용지, 잡종지)은 평균 농도 273.4 mg/kg(153.0~422.3 mg/kg)인 것으로 나타났다. 지체구조에 따른 불소의 농도는 경기육괴가 평균 210.1 mg/kg(125.3~302.1 mg/kg)이었으며, 옥천습곡대는 평균 214.8 mg/kg(23.9~472.1 mg/kg)인 것으로 나타났

다. 영남육괴는 평균 231.2 mg/kg(44.5~452.6 mg/kg)이었으며, 경상분지는 평균 141.7 mg/kg(15.3~356.7 mg/kg)인 것으로 나타났다. 모암별 농도 분포는 변성암>퇴적암>화성암의 순서로 나타났다.

토양 중 불소의 거동특성을 파악하기 위해 단일추출법 및 연속추출법에 의한 불소 함량을 평가하였고, 토양 이·화학적 특성과의 상관성을 조사하였다. 정제수 및 0.01 M CaCl_2 에 의해 추출된 불소의 농도는 전함량 대비 농도 비율이 각각 0.03~2.43%, 0.16~1.34%인 것으로 나타났으며 연속추출법에 의한 불소의 화학적 결합형태 분석 결과, 이동성이 낮은 잔류태 불소의 비율이 지배적인 것으로 나타나 본 연구대상 토양 중 불소의 이동성 및 생물유효도가 낮은 것으로 판단하였다. 토양 중 불소의 생물유효도, 용해도, 이동성 등에 영향을 미치는 토양특성은 토양 $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$, 양이온교환용량, 점토함량인 것으로 확인되었다.

우리나라의 토양 중 불소는 세계 평균 및 타 국가에 비해 농도가 높지 않고, 환경매체로 유출될 가능성이 높지 않으나 불소의 특성상 주요 토양특성의 변화에 따라 생물유효도가 달라질 수 있다. 따라서 지하수 등의 타매체로의 이동가능성 평가 및 인체·식물로의 생물학적 이용성을 지속적으로 평가할 필요가 있다.

사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였음(NIER-RP2013-385, NIER-RP2013-388). 본 연구는 2018년도 국립환경과학원 박사후 연수과정 지원사업에 의해 이루어진 것임.

References

- Adriano, D.C. and Doner, H.E., 1982, Bromine, chlorine, and fluoride. In: A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney(eds.), *Methods of Soil Analysis, Part II: Chemical and microbiological properties*, American Society of Agronomy, Madison, WI, p. 449-483.
- Álvarez-Ayuso, E., Giménez, A., and Ballesteros, J.C., 2011, Fluoride accumulation by plants grown in acid soils amended with flue gas desulphurisation gypsum, *J Hazard Mater.*, **192**(3), 1659-1666.
- Apambire, W.B., Boyle, D.R., and Michel, F.A., 1997, Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana, *Environ. Geol.*, **33**, 13-24.
- Borah, J. and Saikia, D., 2011, Estimation of the concentration of Fluoride in the ground water of Tinsukia Town master plan area of the Tinsukia district, Assam, India, *Scholars Res. Libr.* **3**(2), 202-206.
- Burt, R., Wilson, M.A., Mays, M.D., and Lee, C.W., 2003, Major and trace elements of selected pedons in the USA, *J. Environ. Qual.*, **32**, 2109-2121.
- Chae, G.T., Yun, S.T., Mayer, B., Kim, K.H., Kim, S.Y., Kwon, J.S., Kim, K., and Koh, Y.K., 2007, Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea, *Sci. Tot. Environ.*, **385**, 272-283.
- Chavoshi, E., Afyuni, M., Hajabbasi, M.A., Khoshgoftarmansh, A.H., Abbaspour, K.C., Shariatmadari, H., and Mirghafari, N., 2011, Health risk assessment of fluoride exposure in soil, plants, and water at Isfahan, Iran, *Human Ecol. Risk Assess.*, **17**, 414-430.
- Choi, D.K., 2013, Tectonic provinces of the Korean Peninsula, *Proceedings of the Annual Conference of the Geological Society of Korea*, *Geol. Soc. Kor.*, Jeju, Korea, p. 22-22.
- Cronin, S.J., Manoharan, V., Hedley, M.J., and Lognathan, P., 2000, Fluoride: a review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture system in New Zealand, *N.Z. J. Agric. Res.*, **43**, 295-321.
- Davison, A.W., 1983, Uptake, translocation and accumulation of soil and airborne fluorides by vegetation, In: J.L. Shupe, H.B. Peterson, and N.C. Leone(eds), *Fluorides: effects on vegetation, animals and humans*, *Paragon Press*, UT, USA, p. 62-82.
- Death, C., Coulson, G., Kierdorf, U., Kierdorf, H., Morris, W.K., and Hufschmid, J., 2015, Dental fluorosis and skeletal fluoride content as biomarkers of excess fluoride exposure in marsupials, *Sci. Tot. Environ.*, **533**, 528-541.
- Edmunds, W.M. and Smedley, P.L., 2013, Fluoride in natural waters, In: O. Selinus, B. Alloway, J.A. Centeno, R.B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh, and P.L. Smedley(eds.), *Essentials of medical geology*. *Elsevier Academic Press*, London, UK, p. 311-336.
- Erdal, S. and Buchanan, S.N., 2005, A quantitative look at fluorosis, fluoride exposure, and intake in children using a health risk assessment approach, *Environ. Health Perspect.*, **113**, 111-117.
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L., and Magara, Y., 2006, *Fluoride in drinking water*, *IWA Publishing*, London, 144 p.
- Fomon, S.J., Ekstrand, S.J., and Ziegler, E.E., 2000, Fluoride intake and prevalence of dental fluorosis: trends in fluoride intake with special attention to infants, *J. Public Health Dent.*, **60**, 131-139.
- Frencken, J., 1992, Endemic fluorosis in developing countries:

- causes, effects and possible solution, TNO Institute for Preventive Health Care, The Netherlands, p.2-3.
- Fuge, R. and Andrews, M.J., 1988, Fluorine in the UK environment, *Environ. Geochem. Health*, **10**, 96-104.
- Fung, K.F., Zhang, Z.Q., Wong, J.W.C., and Wong, M.H., 1999, Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion, *Environ. Pollut.*, **104**, 197-205.
- Gago, C., Romar, A., Fernandez-Marcos, M.L., and Alvarez, E., 2014, Fluoride sorption and desorption on soils located in the surroundings of an aluminium smelter in Galicia (NW Spain), *Environ. Earth Sci.*, **72**(10), 4105-4114.
- Gao, H.J., Zhang, Z.Z., and Wan, X.C., 2012, Influences of charcoal and bamboo charcoal amendment on soil-fluoride fractions and bioaccumulation of fluoride in tea plants, *Environ. Geochem. Health*, **34**(5), 551-562.
- Gao, S., Luo, T.C., Zhang, B.R., Zhang, H.F., Han, Y.W., Hu, Y.K., and Zhao, Z.D., 1998, Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1959-1975.
- Groenenberg, J.E., Römkens, P.F.A.M., Comans, R.N.J., Luster, J., Pampura, T., Shotbolt, L., Tipping, E., and De Vries, W., 2010, Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data, *Eur. J. Soil Sci.*, **61**, 58-73.
- Haidouti, C., 1991, Fluoride distribution in soils in the vicinity of a point emission source in Greece, *Geoderma*, **49**, 129-138.
- Handa, B.K., 1975, Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India, *Groundwater*, **13**, 275-281.
- Hedrick, J.B., 1995, The global rare-earth cycle, *J. Alloys Compd.*, **225**, 609-618.
- Hem, J.D., 1985, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3rd edition, US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, *University of Virginia*, Charlottesville, 263 p.
- Jacks, G., Bhattacharya, P., Chaudhary, V., and Singh, K.P., 2005, Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India, *Appl. Geochem.*, **20**, 221-228.
- Kabata-Pendias, A., 2010, Trace elements in soils and plants, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kabata-Pendias, A., and Pendias, H., 1984, Trace elements in soils and plants, *CRC Press*, Boca Raton, FL, USA.
- Kim, K.H., Yun, S.T., Chae, G.T., Kim, S.Y., Kwon, J.S., and Koh, Y.K., 2006, Hydrogeochemical evolution related to high fluoride concentrations in deep bedrock groundwaters, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **39**(1), 27-38.
- Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2016, Multiplatform GEOscience Information System (MEGO).
- Kowalski, F., 1999, Fluoridation, *J. AWWA*, **91**, 4.
- Lahermo, P., Sandström, H., and Malisa, E., 1991, The occurrence and geochemistry of fluorides in natural waters in Finland and East Africa with reference to their geomedical implications, *J. Geochem. Explor.*, **41**(1), 65-79.
- Lim, G.H., Kim, K.H., Seo, B.H., and Kim, K.R., 2014, Transfer function for phytoavailable heavy metals in contaminated agricultural soils: the case of the Korean agricultural soils affected by the abandoned mining sites, *Kor. J. Environ. Agric.*, **33**(4), 271-281.
- Loganathan, P., Gray, C.W., Hedley, M.J., and Roberts, A.H.C., 2006, Total and soluble fluorine concentrations in relation to properties of soils in New Zealand, *Eur. J. Soil Sci.*, **57**(3), 411-421.
- Malago, J., Makoba, E., and Muzuka, A.N.N., 2017, Fluoride levels in surface and groundwater in Africa: a review, *Am. J. Water Sci. Eng.*, **3**(1), 1-17.
- Minasny, B., McBratney, A.B., Brough, D.M., and Jacquier, D., 2011, Models relating soil pH measurements in water and calcium chloride that incorporate electrolyte concentration, *Eur. J. Soil Sci.*, **62**, 728-732.
- Naseem, S., Rafique, T., Bashir, E., Bhanger, M.I., Laghari, A., and Usmani, T.H., 2010, Lithological influences on occurrence of high-fluoride groundwater in Nagar Parkar area, Thar Desert, Pakistan, *Chemosphere*, **78**(11), 1313-1321.
- National Research Council (NRC), 2006, Fluoride in drinking water: a scientific review of EPA's standards, *National Academies Press*, Washington DC, p. 530.
- Ozsvath, D.L., 2009, Fluoride and environmental health: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **8**, 59-79.
- Peckham, S., Lowery, D., and Spencer, S., 2015, Are fluoride levels in drinking water associated with hypothyroidism prevalence in England? A large observational study of GP practice data and fluoride levels in drinking water, *J. Epidemiol. Commun. Health*, **69**, 619-624.
- Pickering, W.F., 1985, The mobility of soluble fluoride in soils, *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.*, **9**, 281-308.
- Polomski, J., Flühler, H., and Blaser, P., 1982, Accumulation of air-borne fluoride in soils, *J. Environ. Qual.*, **11**, 457-461.
- Poovaliah, B.W., 1988, Calcium and senescence, In: L. Nooden, and A.C. Leopold(eds), *Senescence and aging in plants*, Academic Press, NY, USA.
- Rodríguez, C.G., Rodríguez, E.A., and Marcos, M.L.F., 2001, Comparison of methods for fluoride extraction from forest and cropped soils in vicinity of and aluminum smelter in Galicia

- (NW Spain), *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*, **32**(15-16), 2503-2517.
- Roorda van Eysinga, J.P.N.L., 1974, The uptake of fluoride by the root and its effect on various crops, particularly freesias, *Agric. Res. Report*, **831**
- Rudnick, R.L., and Gao, S., 2003, Composition of the continental crust, In: R.L. Rudnick(ed.), *The Crust, Treatise on Geochemistry* vol. 3, p. 1-64.
- Saxena, V.S., and Ahmed, S., 2003, Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater, *Environ. Geol.*, **43**, 731-736.
- Senkondo, Y.H., 2017, Immobilization of fluoride in soils through soil properties - a review, *J. Exp. Agric. Int.*, **19**(1), 1-8.
- Shacklette, H.T., and Boerngen, J.G., 1984, Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States, Professional Paper 1270, U.S. Geological Survey, *U.S. Government Printing Office*, Washington DC, pp. 105.
- Shaw, D.M., Reilly, G.A., Muysson, J.R., Pattenden, G.E., and Campbell, F.E., 1967, An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian shield, *Can. J. Earth Sci.*, **4**, 829-853.
- Shaw, D.M., Dostal, J., and Keays, R.R., 1976, Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 73-83.
- Skjelkvåle, B.L., 1994, Factors influencing fluoride concentrations in Norwegian lakes, *Water Air Soil Pollut.*, **77**, 151-167.
- Sun, Z., Wu, L., Wang, X., and Liu, S., 2000, Effect of high-fluoride water on intelligence in children, *Fluoride*, **33**, 74-78.
- Tessier, A., Campbell, P.G., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analyt. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Totsche, K.U., Wilcke, W., Krber, M., Kobza, J., and Zech, W., 2000, Evaluation of fluoride-induced metal mobilization in soil columns, *J. Environ. Qual.*, **29**(2), 454-459.
- Tyurin, I.V., 1931, A new modification of the volumetric method of determining soil organic matter by means of chromic acid, *Pochvovedenie*, **26**, 36-47.
- USEPA, 1986, Method 9080: Cation-exchange capacity of soils (ammonium acetate), National Technical Information Service, VA, USA.
- Vinogradov, A.P., 1954, *Geochemie seltener und nur in Spuren vorhandener chemischer elemente in Boden*, Akademie-Verlag, Berlin, Germany.
- Vithanage, M., and Bhattacharya, P., 2015, Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation, *Environ. Chem. Lett.*, **13**(2), 131-147.
- Wang, Y. and Wei, F.S., 1995, Chemistry of elements in the pedosphere environment, *China Environmental Science Press*, Beijing, China, p. 129-144.
- Ware, G.W., 1975, *Pesticides: an auto-tutorial approach*, W.H. Freeman and Co Ltd, SF, USA.
- Wedepohl, H., 1995, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1239.
- Weinstein, L.H., and Davison, A.W., 2004, *Fluorides in the environment: effects on plants and animals*, 1st edition, CABI Publishing, Walingford, Oxford, UK.
- Xu, L., Lou, K. Feng, F., and Tan, J., 2006, Studies on the chemical mobility of fluorine in rocks, *Research Report Fluoride*, **39**(2), 145-151.
- Yadav, N., Rani, K., Yadav, S.S., Yadav, D.K., Yadav, V.K., and Yadav, N., 2018, Soil and water pollution with fluoride, geochemistry, food safety issues and reclamation - a review, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, **7**(5), 1147-1162.
- Zhou, Q., and Sun, T., 2002, Effects of chromium(VI) on extractability and plant uptake of fluorine in agricultural soils of Zhejiang province, China, *Water Air Soil Pollut.*, **133**(1), 145-160.