

두 가지 추출제를 이용한 광산지 인근 농경지 토양 중 비소, 카드뮴, 구리, 납의 용출 특성 평가

권지철¹ · 이군택^{1*} · 정명채² · 김정욱² · 윤정기³ · 김현구³ · 김지인³ · 이홍길³ · 김인자³ · 김태승¹ · 강지영¹

¹서울대학교 농업생명과학대학 농생명과학공동기기원

²세종대학교 에너지자원공학과

³국립환경과학원

Elution Characteristics of Arsenic, Cadmium, Copper and Lead in Paddy Soil Nearby Mining Area Using Two Kinds of Extractant

Jicheol Kwon¹ · Goontaek Lee^{1*} · Myungchae Jung² · Jeong-wook Kim² · Jeong-ki Yoon³
Hyun-Koo Kim³ · Ji-in Kim³ · Honggil Lee³ · Inja Kim³ · Taeseung Kim¹ · Jiyoung Kang¹

¹NICEM, Seoul National University

²Sejong University

³National Institute of Environmental Research

ABSTRACT

This study evaluated the relative extraction ratio (RER) of As and heavy metals (Cd, Cu and Pb) in paddy soils using the two types extractant, 0.05 M EDTA and 0.43 M HNO₃. The RER was calculated by dividing the concentrations of metals obtained by 0.05 M EDTA or 0.43 M HNO₃ extraction by those obtained by aqua regia extraction. The RER of 0.43 M HNO₃ was larger than that of 0.05 M EDTA. Correlation analysis indicated there was statistically significant correlation ($p < 0.001$) between the concentration in aqua regia and 0.05 M EDTA or 0.43 M HNO₃. Especially, Cd showed the higher correlation than other metals. Stepwise multiple linear regression analyses indicated soil pH, CEC, organic matter content, and soil texture all influenced the metal extraction rates and bioavailability of the metals.

Key words : Soil, Relative extraction ratio (RER), Extractability, Arsenic, Heavy metal

1. 서 론

채광 활동이 종료되거나 중단된 휴·폐광산 주변에 적절한 복원 없이 방치된 광미 등 광산폐기물들은 하류로 직접 이동되거나 함유 중금속의 용출로 인하여 광산주변 농경지 토양을 오염시키는 주요한 환경오염원이 되고 있다(Jung et al., 2002). 특히 Fe, Zn, Mn 및 Cu와 같은 일부 원소들은 낮은 농도 수준에서 식물 생육에 중요한 필수원소가 될 수 있기도 하지만 Cd, Cr, Pb 및 As는 독성원소로서 생태계를 통해 식물, 동물은 물론 인체에 심각한 위협이 될 수 있다(Costa, 2000). 이러한 환경오염의 심각성이 부각되면서 정부는 국내 휴·폐광산

에 대한 개황 및 정밀조사를 수행한 바 있으며, 조사 결과 광산폐기물 및 광산 주변에 있는 농경지 토양의 80% 이상이 As 또는 중금속으로 오염된 것으로 나타났다(KMOE, 2016).

현재 국내의 광해방지사업에서 농경지 오염토양의 경우 오염물질을 근원적으로 제거하는 정화 개념과는 달리 오염 농경지 개량의 차원에서 오염토양 상부에 오염되지 않은 토양을 덮는 복토공법이 주로 적용되고 있다. 특히, 이런 과정에서 단순 상부 복토 방법을 보완하기 위하여 오염토양으로부터 중금속의 생물유효도(bioavailability)를 감소시키기 위한 방법으로 화학적 안정화제를 투입하여 토양에 포함된 미량중금속의 이동성 및 용출 특성을 저감시

*Corresponding author : gtleee@snu.ac.kr

Received : 2019. 11. 20 Reviewed : 2019. 11. 24 Accepted : 2019. 11. 29

Discussion until : 2020. 3. 31

키는 연구도 동시에 진행되어 왔다(Jeon et al., 2012). 그러나 국내의 경우 토양오염의 판단 기준이 원소의 전함량 농도에 기반을 두고 있어 중금속의 이동, 확산 및 위해성을 감소시키는 안정화 공법 평가에는 부합되지 않는 측면이 있다. 전함량 농도에 의한 평가 방법은 토양 섭취, 비산먼지 흡입 등의 노출경로를 고려한 인체위해성 평가에 좋은 방법으로 알려져 있지만 세부적인 생물유효도를 평가함에 있어서는 한계성이 있다고 알려져 있다(Chen et al., 1996).

토양 중에서 금속의 화학종 및 지화학적 거동은 이들 금속의 생물학적 이용도의 수준을 결정하며(Ehlken and Kirchner, 2002), 특히 토양 내 금속의 존재형태는 매우 중요한 요인으로 작용한다(Filgueiras et al., 2002). 국외에서는 중금속 오염토양 평가 방법에 대해 다양한 용출법을 사용하고 있다. 독일 및 오스트리아의 경우 1 M NH_4NO_3 용출법(DIN, 1995), 스위스는 0.1 M NaNO_3 용출법을 적용하여 중금속의 용출 가능 정도를 평가하고 있다(VSBo, 1986). 그 외에도 0.01 M CaCl_2 (Van Ranst et al., 1999), 0.5 M HNO_3 (Tipping et al., 2003) 및 0.005~1 M EDTA(Hammer and Keller, 2002; Chaignon et al., 2003)과 같은 용출 방법이 제시되어 있다. 국내에서도 다양한 용출특성 평가 및 토양과 식물의 중금속 함량간의 상관성 연구가 진행되었다(Lee et al., 2000; Jung, 2008; Kwon et al., 2014; 2015).

본 연구에서는 두 가지 추출제를 대상으로 각각의 추출능을 평가하기 위하여 광산 주변에서 채취한 농경지 토양 시료(총 35점)에 대하여 토양오염공정시험기준에 따른 왕수분해 분석을 수행하고, 0.05 M EDTA(Quevauviller et al., 1997)과 0.43 M HNO_3 (ISO 17586, 2016) 두 가지 단일 용출 방법을 활용하여 왕수분해 함량 대비 용출된 비소와 중금속(Cd, Cu, Pb) 농도의 상대적인 추출비(relative extraction ratio, RER)를 구하였다. 또한 토양 용출에 관련된 주요한 인자를 확인하기 위해 왕수분해 함량과 토양 pH, 양이온교환용량(CEC, cation exchange capacity: cmol_e/kg), 유기물함량(OM, organic matter: %), 점토(clay) 등과 같은 토양 특성 인자를 변수로 사용하여 다중회귀분석을 수행하였다. 이런 일련의 과정을 통하여

토양 중 비소 및 중금속(Cd, Cu, Pb)에 대한 왕수분해 함량과 용출방법에 의하여 구해진 농도 간의 상관성 및 용출 정도와 생물이용도에 관련된 주요 토양 특성 인자를 규명해 보고자 하였다.

2. 방 법

2.1. 연구 대상지역

연구 대상지역인 2개의 금속광산에 대한 자원지질학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 충북 E광산은 금, 은, 동, 납, 아연을 채굴한 광산으로 토양이 As, Cd, Pb 및 Zn으로 오염된 것이 확인되었다. 광산은 열극을 충진한 합금은석영맥이며, 지질은 주라기 퇴적암인 대동계 반송층이 분포하여 고생대부터 중생대 퇴적암이 많이 분포하고 있다(KMOE, 2004). 강원 S광산은 금, 은, 구리, 납을 채굴한 광산으로 토양이 As, Cd 및 Zn으로 오염된 것으로 확인되었다. 지질은 흑운모석영장석편마암이 주로 분포하며, 광산은 이 편마암에 발달하는 열극을 충진한 합금은석영맥 형태이다(KMOE, 2007).

2.2. 시료채취 및 분석

광산의 주 오염원(갱구, 폐석 및 광물찌꺼기 등)을 기점으로 하부 2 km 이내 농경지 토양 표토(0~15 cm)를 대상으로 토양오염공정시험기준에 따라 총 35개의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 상온에서 7일 동안 풍건한 후 10 mesh(<2 mm)로 체질한 시료를 이용하여 토양 pH, 유기물함량, 토성, 양이온교환용량을 측정하였다. 또한 토양 내 존재하는 비소 및 중금속의 총 함량을 확인하고자 왕수분해를 수행하였다. 왕수분해법은 100 mesh (<0.15 mm)로 체질한 건조시료 3.0 g을 0.001 g까지 정량적으로 쟀 후, 250 mL 반응용기에 넣고 질산(7.0 mL)과 염산(21 mL)을 넣은 후 Heating Block에서 70°C를 유지하면서 1시간 동안 용출한 용액(KMOE, 2015)을 유도결합플라스마-분광분석기(Varian 730-ES, 호주)를 활용하여 분석하였다. 토양 pH 측정방법은 토양 5 g을 50 mL 비커에 취하고 증류수 25 mL를 넣어 유리막대로 저어주면서 1시간 방치 후 측정하며(KMOE, 2015), CEC와 유기물함량의 경우

Table 1. Geology and site description of the study area (KMOE, 2004; KMOE, 2007)

Mine	Type of ore deposits	Major target elements	Main geology	Main pollution sources
E	hydrothermal vein	Au, Ag, Cu, Pb, Zn	Granite Calcite	waste
S	hydrothermal vein	Au, Ag, Cu, Pb	Gneiss	waste, tailings

RDA(2010) 방법으로 전처리를 수행하였으며, 토성은 Gee and Bauder(1986)가 제안한 피펫법으로 분석하였다. 또한 토양에 존재하는 비소 및 중금속의 유효도를 파악하기 위해 식물 전이 평가에 사용되는 0.05 M EDTA(Quevauviller et al., 1997) 추출방법과 위해성과 관련된 중금속 추출을 목적으로 국제표준으로 제정되어 있는 0.43 M HNO₃(ISO 17586, 2016) 추출방법을 적용하였다. 0.05 M EDTA 추출방법은 시료 1 g을 폴리프로필렌(PP) 용기 40 mL에 넣고 0.05 M EDTA 용액 20 mL 첨가 후 진탕기에 장착한 후 22 ± 1°C에서 30분간 추출 후 약 1,000 rpm으로 15분간 원심 분리하여 상등액을 중금속 측정을 위한 시험용액으로 사용하였으며, 0.43 M HNO₃ 추출방법은 시료 10 g을 폴리프로필렌(PP) 용기 200 mL에 넣고 여기에 0.43 M 질산용액 100 mL 첨가 후 진탕기에 장착한 후 20 ± 2°C에서 4시간 동안 추출한 용액을 1,000 rpm으로 15분간 원심 분리한 후 멤브레인 필터(0.45 µm pore size)로 걸러서 측정용 시험용액으로 사용하였다. As 및 중금속 성분에 대한 정량은 두 방법 모두 유도결합플라스마-분광분석기(Varian 730-ES, 호주)를 사용하였다.

2.3. 상대 추출비 [relative extraction ratio, RER (%)]

Son과 Jung(2011)이 제안한 왕수에 대한 개별 추출제의 상대 추출비(RER)를 아래 식 (1)을 활용하여 구하였으며, 추출 방법에 따른 비소와 중금속의 추출비를 산정하였다.

$$\text{Relative extraction ratio (\%)} = \frac{\text{concentration extracted by individual extractant (mg/kg)}}{\text{concentration extracted by aqua regia (mg/kg)}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결 과

3.1. 토양의 물리화학적 특성

연구대상지역 농경지 토양의 pH, CEC, 유기물함량 및 토성 측정결과를 Table 2에 정리하였다. pH는 토양 중금속의 용해도와 화학종에 강한 영향을 미치기 때문에 최종적으로 금속의 생물유효도에 중요한 역할을 한다(Zhao et al., 2010). 대부분의 금속은 산성 산화환경에서 이동도가 크고, 알칼리성 환원환경에서는 이동도가 제한되어 광물 상태로 침전되거나 음이온들과 착화합물을 형성하여 생물유효도(bioavailability)가 감소하게 된다(Schreiber et al., 1999). 조사지역 pH를 확인한 결과 평균 6.2 정도로 약산성의 값을 나타내었으며, 2015년도 환경부 토양측정망의 평균 6.6에 비해 다소 낮은 경향을 보이고 있다(KMOE, 2016). 또한 우리나라 토양의 주요 점토광물인 카올리나이트군의 등전점(Isoelectric point)이 약 pH 4인 점을 고려해 보면 점토광물의 표면에 발생하는 pH 의존 전하는 음전하가 형성 되어 중금속을 포함한 양이온류의 흡착에 긍정적인 조건일 것으로 판단된다. 토양의 CEC는 점토의 양과 종류, 유기물함량 그리고 Fe, Al 및 Mn 산화물에 크게 의존하며, 일반적으로 CEC가 높은 토양에서는 토양에 의한 중금속의 흡착 능력이 높아지므로 많은 양의 금속들이 존재하여도 생태위해도에 미치는 영향은 미약한 것으로 알려져 있다. 특히 CEC는 점토의 종류에 따라 값이 달라지는데 우리나라 토양의 점토를 구성하는 주된 광물은 카올리나이트군(CEC 3~15 cmol_c/kg)으로 동형치환이 일어나지 않아서 CEC가 일반적으로 다른 점토 광물 보다 낮다. 또한 CEC는 변두리 전하(pH 의존전하)의 기원이 되는 유기물(CEC 300~600 cmol_c/kg) 함량에 따라서도 영향을 받는데 우리나라의 경우 평균 유기물함량이 2.5% 정도로 높지 않기 때문에 점토광물과 유기물 함량의 특성이 반영된 우리나라 토양의 평균 CEC는 10

Table 2. Physico-chemical properties of soils

Mine	N=35	pH	CEC (cmol _c /kg)	OM (%)	Size fraction (%)		
					Sand	Silt	Clay
E (N=14)	range	5.3~7.7	13.0~28.7	1.0~5.0	38.6~86.4	4.4~43.4	7.24~34.1
	mean ± std ^a	6.5 ± 0.6	17.8 ± 4.2	3.4 ± 1.1	62.7 ± 17.0	21.1 ± 11.2	16.1 ± 9.1
S (N=21)	range	5.2~7.6	3.6~12.8	0.2~3.1	70~89.4	1.8~14.0	2.6~16.1
	mean ± std	6.0 ± 0.7	10.0 ± 2.6	0.9 ± 0.8	80.2 ± 5.4	9.1 ± 3.6	10.7 ± 2.8
Total (N=35)	range	5.2~7.7	3.6~28.7	0.2~5.0	38.6~89.4	13.9~43.4	2.6~34.1
	mean ± std	6.2 ± 0.7	13.1 ± 5.0	1.9 ± 1.5	73.2 ± 14.2	13.9 ± 9.6	12.9 ± 6.6

N : number of samples, CEC : cation exchange capacity, OM : organic matter content (%)

^a : arithmetic mean ± standard deviation

cmol/kg 정도로 알려져 있다(Yoo, 2000). 연구지역에 대한 CEC 범위(평균, cmol/kg)는 E광산의 경우 13.0~28.7 cmol/kg(17.8), S광산은 3.6~12.8 cmol/kg(10.0)으로 나타났다. E광산 지역 토양은 우리나라 토양의 평균 CEC(10 cmol/kg)의 최대 3배 수준이었으며 S광산의 경우는 우리나라 평균값과 유사한 수준이었다. 따라서 E광산 지역의 토양이 S광산 지역의 토양보다는 금속에 대한 흡착 능력이 우수할 것으로 판단된다. 또한 E광산과 S광산 토양의 평균 유기물함량이 각각 3.4%, 0.9%로 분석되어 유기물 함량을 기준으로 흡착 능력을 상호 비교하는 경우에도 CEC를 기준으로 평가한 것과 동일하게 E광산 토양의 흡착 능력이 S광산 지역 토양 보다 우수한 것으로 나타났다. 유기물함량은 토양에서 이온교환성 형태의 중금속을 흡착하는데 중요한 역할을 하며 식물에서의 금속 유효도와 밀접한 관련이 있다(McCauley et al., 2009). E광산, S광산의 점토 함량이 각각 약 16%, 11%로 측정되었으며, 토성은 각각 사양토와 양질사토로 분류되었다. 이는 CEC와 유기물함량을 근거로 E광산 토양의 중금속 흡착 능력이 상대적으로 S광산 토양 보다 높을 것이라는 평가와도 부합되는 결과이다.

3.2. 토양의 중금속 함량

토양에 대한 As 및 중금속 함량을 파악하기 위해 왕수와 단일용출제를 이용하여 원소들의 용출량 분석결과(범위, 평균, 표준편차)를 Table 3에 나타내었다. 왕수로 분해한 토양의 As, Cd, Cu 및 Pb의 함량 범위(평균)는 각각 1.19~90.00 mg/kg(21.30), 0.12~4.94 mg/kg(0.96), 6.5~105.0 mg/kg(42.0) 및 19.4~77.8 mg/kg(39.4)으로 나타났으며, 각 원소별 최대함량을 확인한 결과 As와 Cd에서

토양오염우려기준을 초과하였다. 국내외 자연함유량 평균 값과 비교한 결과 As는 약 12배, Cd 20배, Cu는 국가별로 다소 차이가 있으나 국내 값과 비교한 결과 약 7배, Pb는 약 3배 정도 높은 함량을 보였다(KMOE, 2016). 또한 용출 시험 결과를 보면, 0.05 M EDTA 추출에 의한 농도(평균, mg/kg)는 As, Cd, Cu 및 Pb 각각 불검출~1.16 mg/kg(0.14), 불검출~0.51 mg/kg(0.07), 불검출~23.0 mg/kg(4.2) 및 1.4~18.9 mg/kg (7.5)로 나타났으며, 0.43 M HNO₃ 추출에 의한 농도(평균, mg/kg)는 As, Cd, Cu 및 Pb 각각 불검출~0.83 mg/kg(0.12), 불검출~0.35 mg/kg(0.05), 0.4~25.7 mg/kg(5.6) 및 2.30~25.1 mg/kg(10.3) 수준으로 나타났다.

4. 고 찰

4.1. 상대 추출비

As 및 중금속의 함량은 토양 중 화학적 존재형태와 시료분해 방법들에 따라 다양하게 나타난다. Ure(1995)에 의하면 왕수분해법(aqua regia extraction)의 경우 원소의 총 함량 대비 70~90% 정도 검출된다고 알려져 있다. 본 연구결과로서 앞서 언급한 식(1)을 이용하여 계산된 상대 추출비는 Table 4에 정리하였다.

비소 및 중금속의 RER 값을 원소별로 확인한 결과, 0.05 M EDTA를 이용한 추출 방법의 경우 As 0.5%, Cd 4.2%, Cu 8.4%, Pb 16.9%로 나타났다. 이를 Kwon et al.(2013)이 동일한 추출법을 사용하여 제시한 RER 값과 비교해 보면, As와 Pb는 유사한 수준이었으며 Cd와 Cu의 경우 각각 약 10배, 약 3배 낮은 값을 나타냈다. Sastre et al.(2004)이 제시한 RER 값과 비교하는 경우

Table 3. As and heavy metal concentrations in soils extracted by various extractant (unit : mg/kg)

N=35		As	Cd	Cu	Pb
Aqua regia	range	1.19~90.00	0.12~4.94	6.5~105.0	19.4~77.8
	mean \pm std ^a	21.30 \pm 20.10	0.96 \pm 1.05	42.0 \pm 20.7	39.4 \pm 15.0
0.05 M EDTA	range	ND~1.16	ND~0.51	ND~23.0	1.4~18.9
	mean \pm std	0.14 \pm 0.25	0.07 \pm 0.11	4.2 \pm 5.1	7.5 \pm 5.2
0.43 M HNO ₃	range	N.D~0.83	N.D~0.35	0.4~25.7	2.3~25.1
	mean \pm std	0.12 \pm 0.21	0.05 \pm 0.08	5.6 \pm 5.7	10.3 \pm 6.4

N : number of samples, N.D : Not determined, ^a : arithmetic mean \pm standard deviation

Table 4. Calculated relative extraction ratio(RER) for arsenic and heavy metals in soils (unit : %)

Relative extraction ratio (RER)	As	Cd	Cu	Pb
0.05 M EDTA (mean \pm std)	0.5 \pm 0.63	4.2 \pm 3.69	8.4 \pm 7.41	16.9 \pm 8.60
0.43 M HNO ₃ (mean \pm std)	0.4 \pm 0.53	4.0 \pm 3.26	11.9 \pm 7.53	23.5 \pm 9.09

Cu는 유사한 수준이었으며 Pb는 낮은 값을 나타내었다. 0.43 M HNO₃을 이용한 추출방법의 RER 값은 As 0.4%, Cd 4.0%, Cu 11.9%, Pb 23.5%로 나타났다. As는 두 가지 용출제 모두에서 1% 이하의 매우 낮은 RER 값을 나타냈으며 Pb에서 가장 높게 나타났다. As의 경우 토양 중 거동의 양태가 인 (phosphorus)과 유사하여 다양한 범위의 pH에서 철, 알루미늄, 칼슘과 반응하여 고정되므로 여타 원소에 비해 RER 값이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 용출제별로 RER 값을 비교해 보면 AS와 Cd의 경우 0.43 M HNO₃과 0.05 M EDTA에 의한 RER 값이 유사하게 나타났으며 Cu, Pb에서는 0.43 M HNO₃이 상대적으로 높은 RER 값이 나타났다.

4.2. 왕수분해 함량과 용출농도 간의 상관성 분석

왕수분해에 따른 함량과 0.05 M EDTA 및 0.43 M

HNO₃을 활용한 추출에 따른 비소 및 중금속의 농도 사이의 상관관계를 Table 5과 Fig. 1에 나타내었다. 0.05 M EDTA 용출법과 왕수분해에 따른 As, Cd, Cu, Pb 농도의 상관계수는 각각 0.72, 0.98, 0.78, 0.83로 통계적으로 유의한 상관관계를 나타내었다($p < 0.001$). 다른 원소에 비하여 Cd에서 상관계수 높게 나타났는데 이는 pH가 5 이상일 경우 다른 원소(Cu, Pb, Zn, Ni)에 비해 Cd의 용해도가 높은 것으로 나타난다는 연구 보고와도 부합된 결과로 볼 수 있다(Alina Kabata-Pendias, 2004). 0.43 M HNO₃ 용출법과 왕수분해방법에 의한 농도의 상관계수는 As, Cd, Cu, Pb이 각각 0.82, 0.88, 0.83, 0.92로 이들 역시 통계적으로 매우 유의한 상관성을 나타내었다($p < 0.001$). Cd의 경우 0.05 M EDTA 및 0.43 M HNO₃ 두 가지 용출법 모두에서 매우 높은 상관계수를 나타냈지만 비소는 다른 원소에 비해 모두 가장 낮은 상관계수를

Table 5. Correlation matrix of As and heavy metal concentrations between aqua regia and other extraction methods

Metal content in soil (N=35)	Aqua regia			
	As	Cd	Cu	Pb
0.05 M EDTA	0.72***	0.98***	0.78***	0.83***
0.43 M HNO ₃	0.82***	0.88***	0.83***	0.92***

N : Number of samples, ***Statistically significant at $p < 0.001$

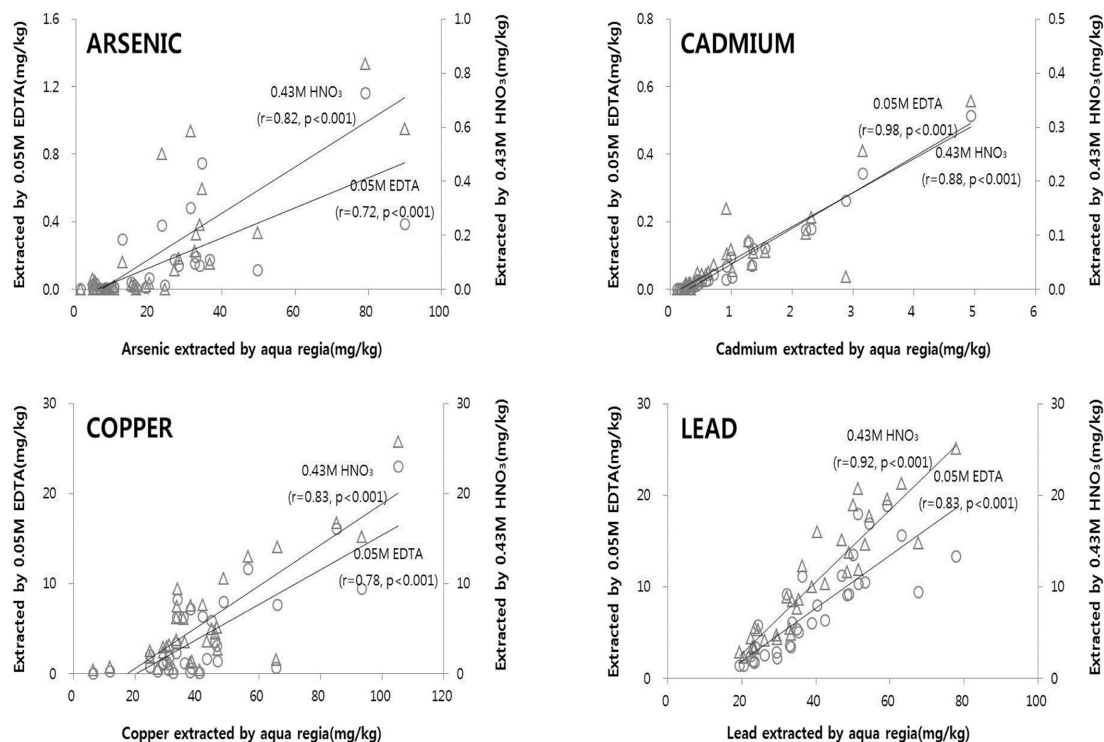


Fig. 1. Linear regression of As and heavy metal concentrations in soils extracted by aqua regia versus various extraction methods (○ : 0.05 M EDTA, △ : 0.43 M HNO₃).

Table 6. Results of stepwise linear multiple regression analysis (N=35)

Extraction	Multiple regression equation	R ²
0.05 M EDTA	As _{extraction} = -0.007AR+0.02pH+0.02CEC+0.01OM-0.02clay-0.24	62%
	Cd _{extraction} = 0.1AR+0.01pH-0.09	98%
	Cu _{extraction} = 0.16AR+0.52pH+0.24CEC+1.0OM-0.09clay-9.9	81%
	Pb _{extraction} = 0.26AR+1.12pH+0.2CEC+0.13OM+0.08clay-13.7	82%
0.43 M HNO ₃	As _{extraction} = 0.01AR-0.01pH+0.01CEC+0.03OM-0.01clay+0.02	78%
	Cd _{extraction} = 0.06AR+0.01	77%
	Cu _{extraction} = 0.2AR+0.7pH+0.28CEC+0.76OM-0.12clay-11.0	81%
	Pb _{extraction} = 0.36AR+0.68pH-0.1CEC+0.35OM+0.01clay-10.3	88%

나타냈다. 왕수분해에 의한 방법과 용출 방법에 의한 분석결과 간에는 전반적으로 높은 상관성이 있는 것으로 판단된다. 그러나 생물유효도 개념을 고려하는 경우에는 왕수 분해 방법 보다는 적절한 용출 방법을 사용했을 경우 식물학적 흡수계수(BAC : Biological Accumulation Coefficient)가 높게 나타나 용출 방법이 보다 적합한 것으로 알려져 있다(Alina Kabata-Pendias, 2001; Kim et al., 2012).

4.3. 다중회귀분석

토양 중금속의 용출은 왕수분해 함량 및 토양의 다양한 특성(pH, CEC, OM, 토성 등)들에 의해 영향을 받으므로 이런 요소들을 독립변수로 사용하여 다중회귀분석 수행하고 중금속의 용출 농도를 예측하는 연구 사례들이 보고되고 있다(Meer et al., 2007; Kwon et al., 2014). 또한 이런 방법은 식물의 중금속 농도를 예측하기 위한 방법으로 확장되어 사용되고 있다(Papadopoulos et al., 2007; Jung, 2008; Zeng et al., 2011; Kwon et al., 2015). 본 연구에서는 이런 방법들을 준용하여 토양의 용출 농도에 영향을 미치는 인자를 확인하기 위해 왕수분해 함량 및 토양의 주요 특성(pH, CEC, OM, Clay)을 변수로 하여 다중회귀분석을 수행하였다(Table 6). 다중회귀분석은 식(2)의 평형식을 사용하였으며 회귀선이 실제 관측치를 어느 정도 대표하여 그 적합성을 보여주는지 여부를 결정계수로 나타내었다. Table 6에 제시된 모든 식은 유의수준 5%(신뢰수준 95%) 이내의 결과만 표기하였다. 모든 원소에서 70% 이상의 높은 결정계수(R²)를 나타내었다. 0.05 M EDTA로 추출하는 경우는 Cd 98% > Pb 82% > Cu 81% > As 62% 순으로 결정계수가 높게 나타났고, 0.43 M HNO₃로 추출하는 경우는 Pb 88% > Cu 81% > As 78% > Cd 77%로 결정계수가 높게 나타났다. 또한 0.05 M EDTA보다 0.43 M HNO₃에서 더 높은 결정계수를 나타내었다.

$$Y_{\text{extraction}} = \alpha \text{ AR} + \beta \text{ pH} + \gamma \text{ CEC} + \delta \text{ OM} + \varepsilon \text{ Clay} + \theta \quad (2)$$

Y_{extraction} = extracted As, Cd, Cu and Pb

AR = Aqua regia (mg/kg)

pH = soil pH

CEC = soil cation exchange capacity (cmol_c/kg)

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \theta$ = constants

5. 결 론

용출제에 따른 비소 및 중금속의 용출 특성을 확인하기 위해 광산 주변 농경지 토양을 대상으로 왕수 분해 방법과 0.05 M EDTA, 0.43 M HNO₃를 이용한 용출 방법 간의 추출 효율을 비교하고 이들 원소의 용출과 관련된 토양 특성과의 상관성을 분석하기 위한 다중회귀분석을 수행하였다. 왕수분해 함량 대비 용출 농도의 상대 추출비를 확인한 결과, Pb이 가장 높은 상대 추출비를 보였으며 As가 가장 낮은 것으로 평가되었다. As의 추출비가 가장 낮은 이유는 토양 중에서 산화음이온(oxy-anion) 형태로 존재하며 인산과 유사하게 다양한 pH 구간에서 철, 알루미늄, 칼슘과 반응함으로써 고정되는 경우가 많은 것에서 기인한 것으로 판단된다. 또한 전반적으로 0.43 M HNO₃가 0.05 M EDTA 보다 높은 추출비를 나타냈다. 왕수 분해 방법과 용출제(0.05 M EDTA, 0.43 M HNO₃)에 따른 정량결과의 상관성을 비교한 결과, 모든 원소에서 통계적으로 유의한 상관성을 보이고 있으며(p<0.001), 원소별로 보면 Cd > Pb > Cu > As 순으로 상관성이 높게 나타났다. 토양 용출과 식물에 의한 금속흡수에 영향을 미치는 주요 요인을 발견하고 예측하기 위한 기술로서 선형 다중회귀분석을 수행한 결과 토양의 총 함량뿐만 아니라 토양 pH, CEC, 유기물함량 및 토성이 영향을 미치는 지배적인 요인임을 확인하였다. 향후 보다 충분한 표본을 활용하여 연구결과가 축적된다면 관련 인자를 보다 정확히

규정할 수 있을 것으로 생각되며 이를 활용하여 토양으로부터의 비소 및 중금속의 용출량 및 생물이용도 예측에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2016-01-01-056).

References

- Alina, K.P., 2004, Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue, *GEODERMA*, **122**, 143-149.
- Alina, K.P., 2001, Trace Elements in Soil and Plants, Third Edition, CRC PRESS, USA.
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., and Hinsinger, P., 2003, Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine growing area, *Environ. Pollut.*, **123**, 229-238.
- Chen, B., Shan, X.Q., and Qian, J., 1996, Bioavailability index for quantitative evaluation of plant availability of extractable soil trace elements, *Plant Soil*, **186**, 275-283.
- Costa, M., 2000, Chromium and nickel. In: Zalups, R.K., Koropatnick, J. (Eds.), *Molecular Biology and Toxicology of Metals*. Taylor and Francis, Great Britain, 113-114.
- DIN, Deutsches Institut für Normung, Bodenbeschaffenheit, 1995, Extraktion von Spurenelemente mit Ammonium-nitrat-lösung. Vornorm DIN V 19730. DIN Boden- Chemische Bodenuntersuchungs-verfahren, Berlin, Germany.
- Ehlken, S. and Kirchner, G., 2002, Environmental processes affection plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data. A review, *J. of Environ. Radioactivity*, **58**, 97-112.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., and Bendicho, C., 2002, Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *J. of Environmental Monitoring*, **4**, 823-857.
- Gee, G.W. and Bauder, J.W., 1986, *Method of Soil Analysis*. Second Edition, ASA, Madison, WI.
- Hammer, D. and Keller, C., 2002, Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants, *J. of Environmental Quality*, **31**, 1561-1569.
- ISO 17586, 2016, Soil quality-Extraction of trace elements using dilute nitric acid Jeon, J.W., Bae, B.H. and Kim, Y.H., 2012, Feasibility test for phytoremediation of heavy metal contamination characteristics and plant bioavailability for soils in the Janghang smelter area, *J. of Soil and Groundwater Environment*, **16**, 42-50.
- Jung, M.C., Thornton, I., and Chon, H.T., 2002, Arsenic, Sb and Bi contamination of soil, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea, *Sci Tot Environ.*, **295**, 81-89.
- Jung, M.C., 2008, Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W mine. *Sensors*, **8**, 2413-2423.
- Kim, J.Y., Lee, J.H., Anitha, K., Kang, D.W., Kim, M.J., Yoo, J.H., Kim, Y.J., Lee, Y.J., and Kim, W.I., 2012, Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products, *J. Environ Agric.*, **31**, 300-307.
- Kwon, J.C., Seon, S.H., Jung, M.C., and Kim, T.S., 2013, Seasonal variation and correlation between soil and crop plant of arsenic and heavy metal concentrations in paddy fields around the Yeongdae Au-Ag mine, *J. of Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **50**, 212-226.
- Kwon, J.C., Jung, M.C., and Lee, M.G., 2014, Characteristics of arsenic and heavy metal leaching for paddy soils around abandoned metal mines, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **51**, 395-403.
- Kwon, J.C., Park, H.J., and Jung, M.C., 2015, Correlation of arsenic and heavy metals in paddy soils and rice crops around the Munmyung Au-Ag mines, *Econ. Environ. Geol.*, **48**, 337-349.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2004, Soil Pollution Investigation in Abandoned Metal Mines in Korea, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2007, Detailed Survey for Soil and Water Contamination in Abandoned Metal Mines in Korea, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2015, Soil Environment Conservation Act, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2016, Soil Monitoring System and Soil Pollution Survey in 2015, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea.
- Lee, C.G., Chon, H.T., and Jung, M.C., 2000, Arsenic and heavy metal contamination and their seasonal variation in the paddy field around the Daduk Au-Pb-Zn mine in Korea, *J. of the Korea Society for Geosystem Engineering*, **37**, 53-66.
- McCauley, A., Jones, C., and Jacobsen, J., 2009, Soil pH and Organic Matter, MSU Extension, Missoula, MT.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Samson, R., Tack, F.M.G., and Verloo, M.G., 2007, Comparison of Cd extractability from soils and sediments by commonly used single extraction protocols, *Geoderma*, **114**,

247-259.

Papadopoulos, A., Prochaska, C., Papadopoulos, F., Gantidis, N., and Metaxa, E., 2007, Determination and evaluation of cadmium, copper, nickel and zinc in agricultural soils of western Macedonia, Greece, *Environmental Management.*, **40**, 719-726.

Quevauviller, P., Rauret, R., Rubio, G., Lopezsanchez, J.F., Ure, A.M., Bacon, J.R., and Muntau, H., 1997, Certified reference materials for the quality control of EDTA-and acetic acid-extractable contents of trace elements in swage sludge amended soil (CRMa483 and 484), *Anal. Chem.*, **357**, 611-618.

RDA (Rural Development Administration), 2010, Methods of Soil Chemical Analysis, Suwon-city, South Korea.

Sastre, J., Hernandez, E., Rodriguez, R., Alcobe, X., Vidal, M., and Rauret, G., 2004, Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident, *Sci. Tot. Environ.*, **329**, 261-281.

Schreiber, M.E., Simo, J.A., and Freiberg, P.G., 1999, Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, *Hydrogeology Journal.*, **8**, 161-176.

Son, H.O. and Jung, M.C., 2011, Relative extraction ratio (RER) for arsenic and heavy metals in soils and tailings from various metal mines, *Environ. Geochem. Health.*, **33**, 121-132.

Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., and Thornton, I., 2003, The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales, *Environmental Pollution.*, **125**, 213-225.

Ure, A.M., 1995, Methods of analysis for heavy metals in soil, Alloway, B.J., *Heavy Metals in Soils*, Blackie and Son, Glasgow, 58-102.

Van Ranst, E., Verloo, M., Demeyer, A., and Pauwels, J.M., 1999, Manual for the Soil Chemistry and Fertility Laboratory, Ghent University, Belgium.

VSBo, V.S., 1986, Verordnung uber Schadstoffgehalt im Boden, Swiss Ordinance on Pollutants in Soil. Nr. 814.12, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale (EDMZ), 3000 Bern, Switzerland.

Yoo, S.H., 2000, Soil Dictionary, SNU PRESS, South Korea.

Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., and Wu, F., 2011, The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants, *Environmental Pollution.*, **159**, 84-91.

Zhao, K.L., Liu, X.M., Xu, J.M., and Selim, H.M., 2010, Heavy metal contaminations in a oil-rice system: identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields, *J. of Hazardous Materials.*, **181**, 778-787.