

화학적 추출법에 따른 (구)장항제련소 주변 토양의 중금속 오염특성 분석과 식물 전이 가능량 예측

정슬기¹ · 안진성¹ · 김영진¹ · 김건하² · 최상일³ · 남경필^{1*}

¹서울대학교 공과대학 건설환경공학부, ²한남대학교 공과대학 토목환경공학과, ³광운대학교 공과대학 환경공학과

Study on Heavy Metal Contamination Characteristics and Plant Bioavailability for Soils in the Janghang Smelter Area

Seulki Jeong¹ · Jinsung An¹ · Young Jin Kim¹ · Geonha Kim² · Sang-il Choi³ · Kyoungphile Nam^{1,*}

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

²Dept. of Civil and Environmental Engineering, Hannam University

³Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

Potential risk of heavy metals to various receptors including humans depends on the bioavailability of the heavy metals in soil. In this study, the heavy metal extraction methods using 0.1N HCl and aqua regia were compared with the Tessier's sequential extraction method to assess whether these two methods can be used to determine the plant-available heavy metal concentrations. The contamination characteristics of copper (Cu), cadmium (Cd), lead (Pb), and arsenic (As) found in soils collected from 75 sites around the closed Janghang smelter were analyzed by extracting heavy metals using 0.1 N HCl, aqua regia, and the Tessier's sequential extraction method. The portion of metals bioavailable to plants is considered as the sum of the fraction 1 (exchangeable) and the fraction 2 (carbonates binding) of the Tessier's 5-step sequential extraction method, which were determined to be 3.1 ± 3.82 , 0.6 ± 0.15 , 20.6 ± 18.78 , and 7.0 ± 6.48 mg/kg for Cu, Cd, Pb, and As, respectively, in this study. When the extraction using aqua regia and the Tessier's extraction method were compared, the extracted Cu and Pb concentrations did not show significant differences, whereas the extracted Cd and As concentrations showed significant differences. These results indicate that the portion of Cd and As in the fraction 5 of the Tessier's sequential extraction can not be extracted using aqua regia. Using aqua regia, which is the official test method, higher concentrations of Cu, Cd, Pb and As were extracted than the sum of the fraction 1 and 2. The results show that only 9, 40, 39 and 10% of Cu, Cd, Pb and As using aqua regia can be uptaken by plants (i.e., plant-available). Using 0.1N HCl, the portion of Cd equivalent to about 66% the fraction 1 could be extracted, while, with Pb, the portion of the fraction 1 and about 90% of the fraction 2 could be extracted. With As, the portion equivalent to the fraction 1, 2 and 79% of the fraction 3 was extracted, while with Cu, the portion equivalent to the fraction 1, 2, 3 and 20% of the fraction 4 was extracted using 0.1N HCl.

Key words : Janghang Smelter, Metal, Bioavailability, Metal extraction

1. 서 론

중금속으로 인한 토양오염의 원인은 후 · 폐광산, 산업 시설 및 농경지 등 광범위하며, 제련소의 제련활동으로 인해 배출되는 중금속 역시 중요한 원인으로 알려져 있다. 최근 들어, 중금속으로 오염된 토양으로 인한 생체 내 중

금속 축적 및 독성 영향에 대한 우려가 점차 증가하고 있으며(Mattina et al., 2003; Martley et al., 2004; Carrizales et al., 2006), 여러 연구를 통해서 각종 유해 중금속이 주변 토양뿐만 아니라 농작물, 인간에게 심각한 영향을 주고 있음이 밝혀지고 있다(이평구 외, 2004).

인간을 비롯하여 생태계에 존재하는 여러 수용체들에

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

원고접수일 : 2010. 8. 23 심사일 : 2010. 8. 31 게재승인일 : 2010. 11. 27

질의 및 토의 : 2011. 4. 30 까지

토양 내 중금속이 미치는 잠재적인 위해도는 중금속의 생물학적 이용성에 의해 결정된다. 이러한 중금속의 생물학적 이용성은 중금속의 종류뿐 아니라 토양 특성, 수용체, 노출경로 등 다양한 요소들의 영향을 받는다(Moturi et al., 2004; Luoma and Rainbow, 2005; van Gestel, 2008). 따라서 중금속 오염 토양의 위해성을 평가하고, 이를 바탕으로 합리적이고 효율적인 정화수준과 방법을 결정하기 위해서는 토양 내 존재하는 중금속의 오염특성과 생물학적 이용성을 비교, 평가하는 과정이 반드시 필요하다.

토양 내 중금속 농도를 파악하기 위해 다양한 화학적 추출방법이 존재한다. 2010년을 기준으로 개정되기 전에는 0.1N HCl 용출법을 토양오염 공정시험기준으로 규정하였으며 이는 토양에 흡착된 중금속과 2차 광물 내의 일부만 추출 가능한 가용성 침출법이다. 2010년 개정된 토양오염 공정시험기준에서 적용하고 있는 왕수추출법은 규산염광물과 결합된 일부 원소를 제외한 대부분의 원소를 분해할 수 있다고 알려져 있다(정명채 외, 2004). 또한, 토양 내 중금속의 화학적 분포형태를 파악하기 위해 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시키는 방법으로 연속추출법이 널리 사용된다. 이 중 Tessier에 의해 최초 고안된 5단계 연속추출법(Tessier et al., 1979)이 대표적인 방법이며, 이 외에도 중금속을 이온교환성 형태(exchangeable fraction), 환원성 형태(reducible fraction), 산화성 형태

(oxidizable fraction), 잔류성 형태(residual fraction)로 분류하는 BCR(Community Bureau of Reference) 연속추출방법이 존재한다.

식물의 경우 5단계 연속추출법 결과 중, fraction 1(exchangeable)과 fraction 2(bound to carbonates) 형태의 중금속이 생물학적으로 이용 가능한 형태로 보고되어 왔다(Li et al., 2007; Hong et al., 2009). 본 연구에서는 (구)장항제련소 주변 토양을 대상으로 여러 가지 추출법을 사용하여 중금속(i.e., 구리, 카드뮴, 납, 비소)의 오염특성을 파악하고, 특히 이러한 추출법의 생물학적 이용성 반영 정도를 식물체로의 전이 가능량과 비교, 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1. 대상 지역 개요

본 연구 대상지역인 (구)장항제련소는 충청남도 서천군 장항읍에 위치하며, 1936년 이후 오랜 제련활동으로 인해 주변 토양에 구리, 납, 카드뮴, 비소 등의 오염이 심각한 것으로 알려져 있다(Fig. 1). 현재 (구)장항제련소의 제련활동은 중지된 상태이지만, 정밀조사 대상 지역에만 약 2,700여 명이 거주하고 있고, 부지 총 면적의 41%가 농경지로 사용되고 있는 등 주변 토양의 이용도가 높은 편이다.

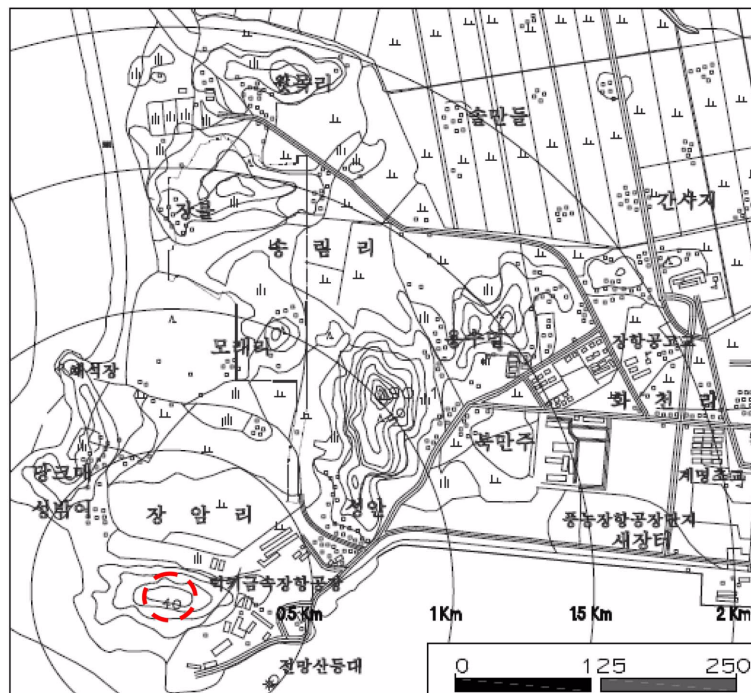


Fig. 1. Map of the closed Janghang smelter area (Janhang, South Korea). The circle represents the closed Janghang smelter site.

Table 1. Fractions of 5-step sequential extraction method and proposed plant availability reported in literatures

Fraction	Chemical form	Chemical extractants	Plant availability ¹⁾
1	Exchangeable	1 M MgCl (pH 7.0) or 1 M NaOAc (pH 8.2)	Available
2	Bound to carbonates	1 M NaOAc adjusted to pH 5.0 with acetic acid (HOAc)	Available
3	Bound to Fe-Mn oxides	0.3 M Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.175 M Na-citrate + 0.025 M H-citrate or 0.04 M NH ₂ OH-HCl in 25% (v/v) HOAc	Possibly available in acidic soil
4	Bound to organic matter	0.02 M HNO ₃ and 30% H ₂ O ₂ adjusted to pH 2 with HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂ (pH 2 with HNO ₃) + 3.2 M NH ₄ OAc in 20% (v/v) HNO ₃	Nonavailable
5	Residual	HF+ HClO ₄	Nonavailable

¹⁾ Zhang et al. (2006), Li et al. (2007), Zheljazkov et al. (2008)

2.2. 토양 시료 채취

본 연구를 위해 (구)장항제련소 굴뚝을 기준으로 반경 2 km 내 토양을 표토(표면 ~30 cm)와 중간토(30~60 cm)로 구분하여 각각 53, 22개 지점에서 토양 시료를 채취하였다. 각 지점에서 핸드 오거와 삽을 사용하여 5 kg의 토양을 채취하였고, 채취 지점을 GPS를 사용하여 좌표로 표기하였다(환경부, 2009).

2.3. 물성 분석

(구)장항제련소 부지 토양의 이화학적 특성을 알아보기 위해서 시료 채취 지점 중 대표 지점을 선정하여 표토와 중간토 시료를 가지고 토성, pH, 전기전도도, 함수율, 비중, 입도분석, 유기물 함량 등의 7개 항목에 대해 물성조사를 실시하였다. 전기전도도와 pH 분석은 토양오염 공정시험법을 따랐으며, 토성은 미국 농무성(USDA)법에 의거하여 분류하였고, 함수율, 비중, 입도분석은 각각 KS F2306, KS F2308, KS F2302의 방법으로 분석하고, 유기물 함량은 Walkley-Black법(Walkley and Black, 1934)을 사용하였다. 물성조사 분석 결과, 시료 채취 지점의 토성이 답은 대부분 sandy loam으로 나타났으며 전, 임야, 대지의 대부분이 sand로 분포하였다. 함수율은 답, 전, 임야에서는 5.4~34%로 나타났으며, 대부분 표토보다 중간토에서 2~9% 정도 함수율이 낮은 것으로 조사되었다. 토양의 비중은 1.94~2.82로 나타났으며, 평균 2.6(±0.18)로 나타났고, 표토보다 중간토의 비중이 더 큰 것으로 나타났다. 유기물 함량은 0.88~3.05%로 평균 1.78%를 나타냈다. 또한, 지목은 표토의 경우, 가장 많은 32개 지점이 답으로 나타났으며 전, 임야, 대지 순으로 나타났다. 중간토의 경우에도 역시 답에 해당하는 지점이 14개 지점으로 가장 많았고, 전에 해당하는 지점이 5개, 3개의 지점이 임야로 사용되고 있었다(환경부, 2009).

2.4. 중금속 농도 및 존재형태 분석

(구)장항제련소 부지의 토양 시료를 채취한 각 지점의 중금속 함량을 조사하기 위해 구리, 카드뮴, 납, 비소에 대하여 0.1 N HCl 용출법(2010년 개정 전 토양오염 공정시험기준)과 왕수추출법(2010년 개정 토양오염 공정시험기준) 그리고 5단계 연속추출법(Tessier et al., 1979)을 사용하였다. 0.1 N HCl 용출법에 의한 중금속 추출은 건조토양 10 g에 0.1 N HCl 50 mL를 가하여 1시간 동안 진탕한 부유액을 화학분석용으로 준비하였으며(환경부, 2001; 오창환 외, 2003), 왕수를 이용한 추출은 0.5 g의 건조토양에 HCl 1.8 mL와 HNO₃ 0.6 mL를 넣어 70°C에서 한 시간 용출한 용액을(정명채 외, 1998; Ure, 1990) 화학분석용으로 준비하여 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-AES)를 이용하여 분석하였다. 5단계 연속추출법은 토양 내 중금속의 존재형태를 분석하기 위한 것으로 Tessier et al.(1979)에 의해 고안된 방법을 사용하였다(Table 1).

3. 연구 결과 및 고찰

3.1. (구)장항제련소 주변 토양의 중금속 오염 특성

(구)장항제련소 주변지역의 중금속 오염형태 및 범위를 파악하고자 토양 시료 채취 지점의 중금속(i.e., 구리, 카드뮴, 납, 비소) 함량을 0.1 N HCl 용출법(2010년 개정 전 토양오염 공정시험기준)과 왕수추출법(2010년 개정 토양오염 공정시험기준) 그리고 5단계 연속추출법(Tessier et al., 1979)을 이용하여 분석하였고, Fig. 2에 각각 추출방법에 따른 중금속 농도를 표토와 중간토로 나누어 각각 도시하였다. 중금속의 종류와 상관없이 5단계 연속추출법으로 가장 많은 중금속을 추출할 수 있었고, 왕수추출법, 0.1 N HCl 용출법 순으로 나타났다. 또한 중금속 종류에 따른 추출량은 카드뮴이 0.1 N HCl 용출법과 왕수추출법

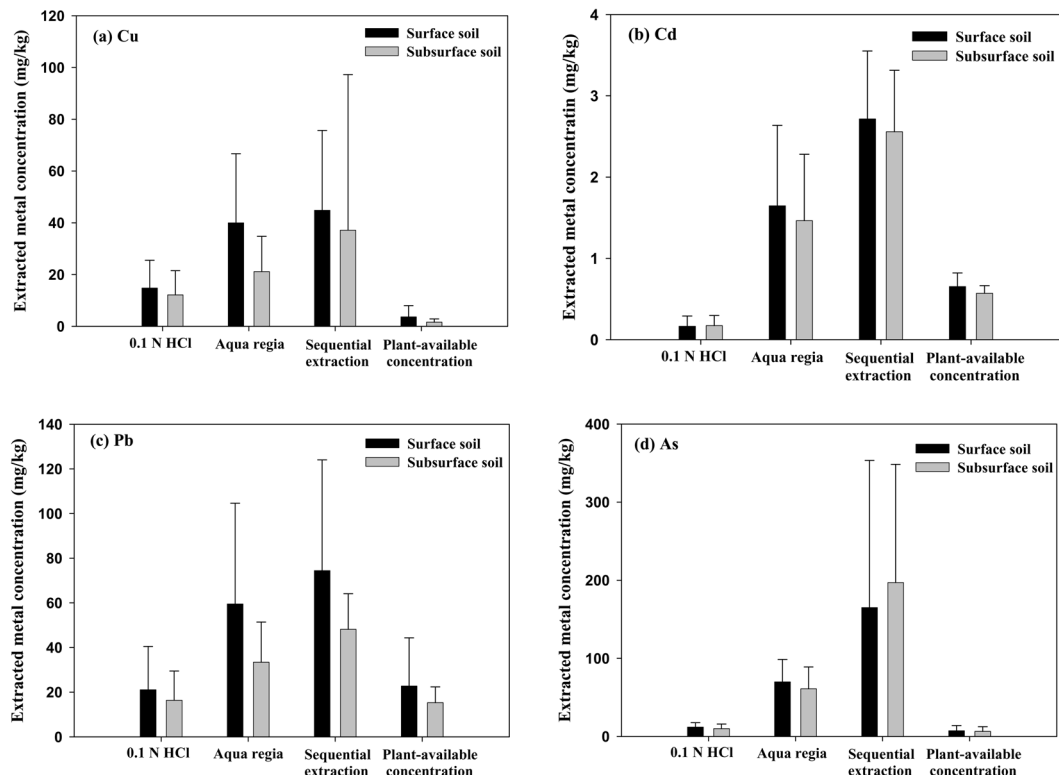


Fig. 2. Comparison of metal concentrations determined by various extraction methods in the closed Janghang smelter area. The y-axis represents the average concentrations of the metals extracted from surface soil (n = 53) and subsurface soil (n = 22).

각각 평균 $0.17(\pm 0.126)$ mg/kg, $1.60(\pm 0.94)$ mg/kg으로 가장 낮은 함량을 보였고, 그 다음으로 구리가 0.1 N HCl 용출법과 왕수추출법 각각 평균 $14.0(\pm 10.36)$ mg/kg, $34.4(\pm 25.08)$ mg/kg으로 나타났으며, 납의 경우, 0.1 N HCl 용출법으로 평균 $19.7(\pm 17.85)$ mg/kg, 왕수추출법에 의해서는 평균 $51.9(\pm 40.79)$ mg/kg이 추출되었다. 또한, 비소는 0.1 N HCl 용출법과 왕수추출법으로 각각 평균 $11.3(\pm 5.85)$ mg/kg과 $67.2(\pm 28.66)$ mg/kg이 추출되어 가장 고농도로 오염되어 있었다. 여기서 나타낸 중금속 농도는 표토와 중간토를 모두 합한 75개 지점의 평균이며, 그 이유로 높은 표준편차를 보였다. 표토와 중간토 각 지점의 중금속 농도는 가이아 연구단 환경기술개발사업 맞춤형 중금속 오염부지 조사 및 정화최적화 기법 개발 연구 연차보고서(2009)에 자세히 나타나 있다.

한편, 2010년 중금속에 대한 토양오염 공정시험기준이 왕수추출법으로 개정되면서 토양환경보전법에 명시된 중금속에 대한 토양오염 우려기준과 대책기준 역시 개정되었다. 따라서 (구)장항제련소 주변 토양의 왕수추출법 결과와 토양오염 우려기준과 대책기준을 비교하여 대상 부지의 중금속 오염특성을 살펴보았다. 시료 채취 지점이 대

부분 전, 담 등에 속하고 가장 보수적인 결과 분석을 위해 '1지역'에 해당하는 토양오염 우려기준과 대책기준을 사용하였고, 조사 지점 중 '1지역'의 우려기준과 대책기준을 초과한 지점을 알아보았다. Fig. 3는 (구)장항제련소의 토양 시료 채취 지점에 대해 왕수추출법에 의해 추출된 중금속 농도를 나타낸 것으로 그래프 위에 도시된 실선은 개정된 '1지역' 토양오염 우려기준을 표현한 것이다. 구리, 카드뮴, 납의 경우, 왕수추출법과 비교할 때, 표토에서 우려기준을 초과한 지점은 1.9%에 불과했고, 중간토의 경우에는 우려기준 초과지점은 없었다. 반면, 비소의 경우 표토에서 98.1%, 중간토에서 90.9%가 우려기준을 초과하는 것으로 나타났으며, 이 중 표토와 중간토에서 약 30%의 지점에서는 대책기준 역시 초과하여 (구)장항제련소 주변 토양의 비소의 오염이 심각한 것으로 나타났다. 구리, 카드뮴, 납의 경우 오염농도가 현행 대책기준보다 현저히 낮아 그림에 표시하지 않았다.

3.2. 중금속 추출 방법에 따른 비교

동일한 현장 토양 시료를 0.1 N HCl 용출법, 왕수추출법(Aqua regia), 5단계 연속추출법(5-step sequential extrac-

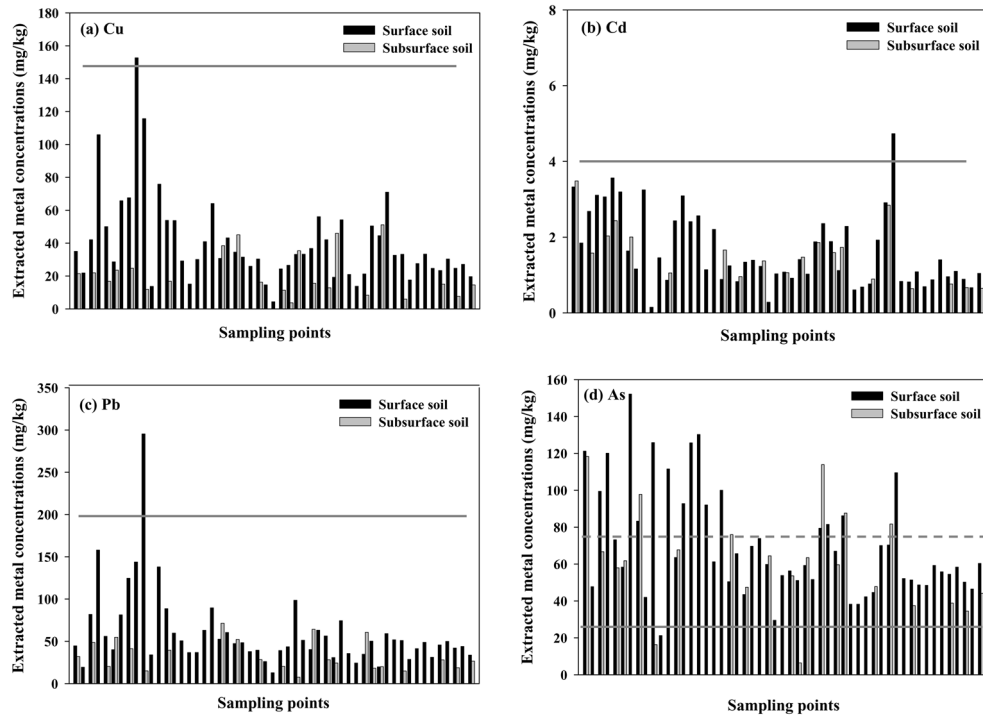


Fig. 3. Extracted metal concentrations by aqua regia in comparison with the Standard Concerned Levels of Korea Soil Conservation Act. X-axis represents the sampling points ($n = 75$) including both surface and subsurface soils. Solid lines in each panel show the Standard Concerned Levels of Cu (150 mg/kg), Cd (4 mg/kg), Pb (200 mg/kg), and As (25 mg/kg). Standard Acted Level for arsenic (75 mg/kg) is also shown in dashed line.

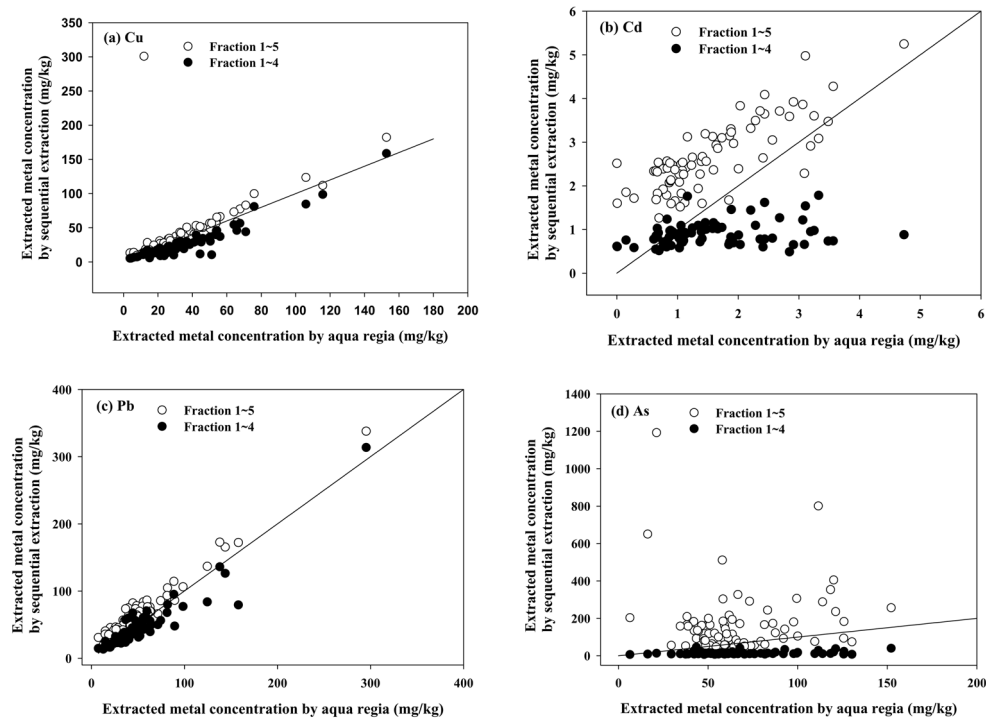


Fig. 4. Comparison of metal concentrations recovered by aqua regia extraction and 5-step sequential extraction. The solid lines (1:1 line) indicate that the metal concentrations by aqua regia extraction are equal to the concentrations by 5-step sequential extraction. Dots above the solid line means that the concentrations of metal which is not extracted by aqua regia.

tion)으로 중금속을 추출한 결과, 각 추출방법에 의해 추출된 중금속의 농도에 비교적 많은 차이가 있었다. 카드뮴의 경우, 5단계 연속추출법에 의한 오염도가 0.1 N HCl 용출법에 비해 최고 200배가 넘는 지점도 있었고, 납과 비소의 경우도 최고 100배, 심지어 구리의 경우에는 최고 1,000배 이상의 차이가 나는 지점이 있었다. 또, 5단계 연속추출법과 비교해서 추출되는 농도 차이가 작을 것으로 예상되는 왕수추출법의 경우, 카드뮴과 납, 구리의 경우 1배에서 2~3배 정도의 차이를 보였다. 반면, 비소의 경우에 다른 중금속과는 달리 최고 50배까지 차이를 보였다.

5단계 연속추출법에 의해 분류된 중금속의 존재형태 중 어떤 fraction까지가 왕수법에 의해 추출이 가능한지 알아보기 위해서, 왕수추출법에 의해 추출된 중금속 농도에 대해 5단계 연속추출법에 의해 추출된 농도 중 fraction 1부터 4에 해당하는 농도(검은색 점)와 fraction 1부터 5까지의 총 농도(흰색 점)를 각각 나타내 비교해 보았다(Fig. 4). 그림에서 검은색, 흰색 점들은 각 시료를 의미하며, 실선 위의 점은 왕수추출법에 의한 농도와 5단계 연속추출법에 의해 추출된 농도가 같아지는 시료를 의미한다. 실선 위에 표시된 점은 왕수추출법보다 5단계 연속추출법에 의해 더 많은 중금속이 추출된 경우이고 실선 아래 점은 반대의 경우이다. 또한, 검은색 점과 흰색 점의 차이가 해당 중금속 시료의 fraction 5에 해당하며, 그 차이가 클수록 fraction 5의 형태로 존재하는 중금속의 비율이 많다는 것을 의미한다. 이렇게 볼 때, 카드뮴과 비소의 대부분은 왕수추출법에 의해서는 5단계 연속추출법의 fraction 5에 해당하는 residual fraction 부분이 추출되지 않았으며, 이러한 경향은 특히 비소의 경우 더 두드러지게 나타난다. 즉, (구)장항제련소 부지 내 비소는 다른 중금속에 비해 매우 높은 농도로 존재하지만 대부분 fraction 5의 형태로 존재하며, 이 부분은 왕수추출법으로는 추출되지 않는 것을 알 수 있다. 이 지역 비소의 경우 무려 91.5%가 fraction 5에 해당하는 것으로 나타났는데, 일반적으로 residual fraction에 해당하는 중금속은 토양 내 1, 2차 광물의 결정 구조에 존재하는 것이므로 거의 용출되지 않는다고 알려져 있다(Tessier et al., 1979). 5단계 화학적 추출법이 결과에 따르면, 장항지역에 오염된 비소는 대부분 안정한 형태로 존재하며, 외부의 환경적 영향에 의한 용출 가능성이 거의 없다고 판정할 수 있다(이병규, 2005; Gleyzes et al., 2002; Wilcke et al., 2005).

3.3. 중금속 존재형태와 식물 전이와의 관계

중금속 오염 토양의 위해성을 평가하여 합리적인 정화

수준과 방법을 결정하기 위해서는 토양 내 존재하는 중금속의 생물학적 이용성에 대한 비교, 평가 과정이 반드시 수반되어야 한다. 식물의 경우, 토양 내 중금속의 존재형태를 연속추출법에서의 5가지 fraction으로 분류할 때, fraction 1(Exchangeable fraction)과 fraction 2(Bound to carbonates or specially absorbed fraction) 형태의 중금속이 이용 가능한 형태라 알려져 있다. Zhang et al. (2006)은 카드뮴, 구리, 납으로 오염된 토양에서 차나무(tea plant)로의 전이가능량을 실험한 결과, 식물 조직 내 중금속 농도 대부분이 fraction 1에서 기인한 것이며 따라서 exchangeable fraction이 식물 전이 가능량을 예측하는 지시자(indicator)로 사용될 수 있음을 언급한 바 있다. 또한, Zheljaskov et al.(2008)은 제련소의 카드뮴 오염 토양에 다섯 가지 약용식물(*Bidens tripartita* L., *Leonurus cardiaca* L., *Marrubium vulgare* L., *Melissa officinalis* L. and *Origanum heracleoticum* L.)을 심어 토양 내 중금속의 농도와 식물로 전이된 중금속 농도를 연속추출법 결과와 비교하여 식물 조직 내의 중금속 농도가 토양 내 중금속의 fraction 1과 fraction 2에 해당됨을 확인하였다. Ikhuoria et al.(2010)은 옥수수(*Zea may*)를 이용해 CCA(chromated copper arsenate)로 오염된 토양에서 전이가능량을 예측하는 연구를 수행한 결과, fraction 1과 fraction 2에 해당되는 농도가 생물학적 이용성을 가지며, fraction 3, 4, 5는 식물로의 전이가 거의 되지 않는다는 것을 확인하였다. 이 외 Li et al.(2007), Hong et al.(2009) 등의 연구자들도 각각 벼(rice plant)와 옥수수 나무(corn plant)를 이용한 실험을 통해 위와 동일한 결과를 얻었다. 이렇게 볼 때, (구)장항제련소 주변 토양에서 생물학적 이용 가능성을 가지는, 즉 식물로의 전이가 가능한 중금속의 양은 fraction 1과 2의 합이라 할 수 있으며 그 양은 Fig. 2에 여러 가지 중금속 추출방법에 의해 추출된 중금속 농도와 함께 도시되어 있다. 구리, 카드뮴, 납의 경우, 각각 $3.1(\pm 3.82)$, $0.6(\pm 0.15)$, $20.6(\pm 18.78)$ mg/kg이 식물로의 전이가 가능한 중금속의 양이고, 가장 고농도로 오염되어 있는 비소는 $7.0(\pm 6.48)$ mg/kg이 이에 해당하는 것으로 볼 수 있다. 토양 시료 채취 시 표시한 GPS 좌표를 바탕으로 왕수추출법으로 추출된 중금속의 농도와 fraction 1과 2의 합으로 표현되는 식물 전이 가능성을 가지는 중금속 농도를 가시적으로 비교해 보기 위해 각각을 Surfer 8.0®(Golden Software, Colorado, USA)을 사용하여 등고선 지도(contour map)로 표현해 보았다(Fig. 5). 같은 지점일지라도 왕수추출법(Fig. 5 왼쪽 패널)과 5단계 연속추출법의 fraction 1과 2의 합(Fig. 5 오른쪽 패

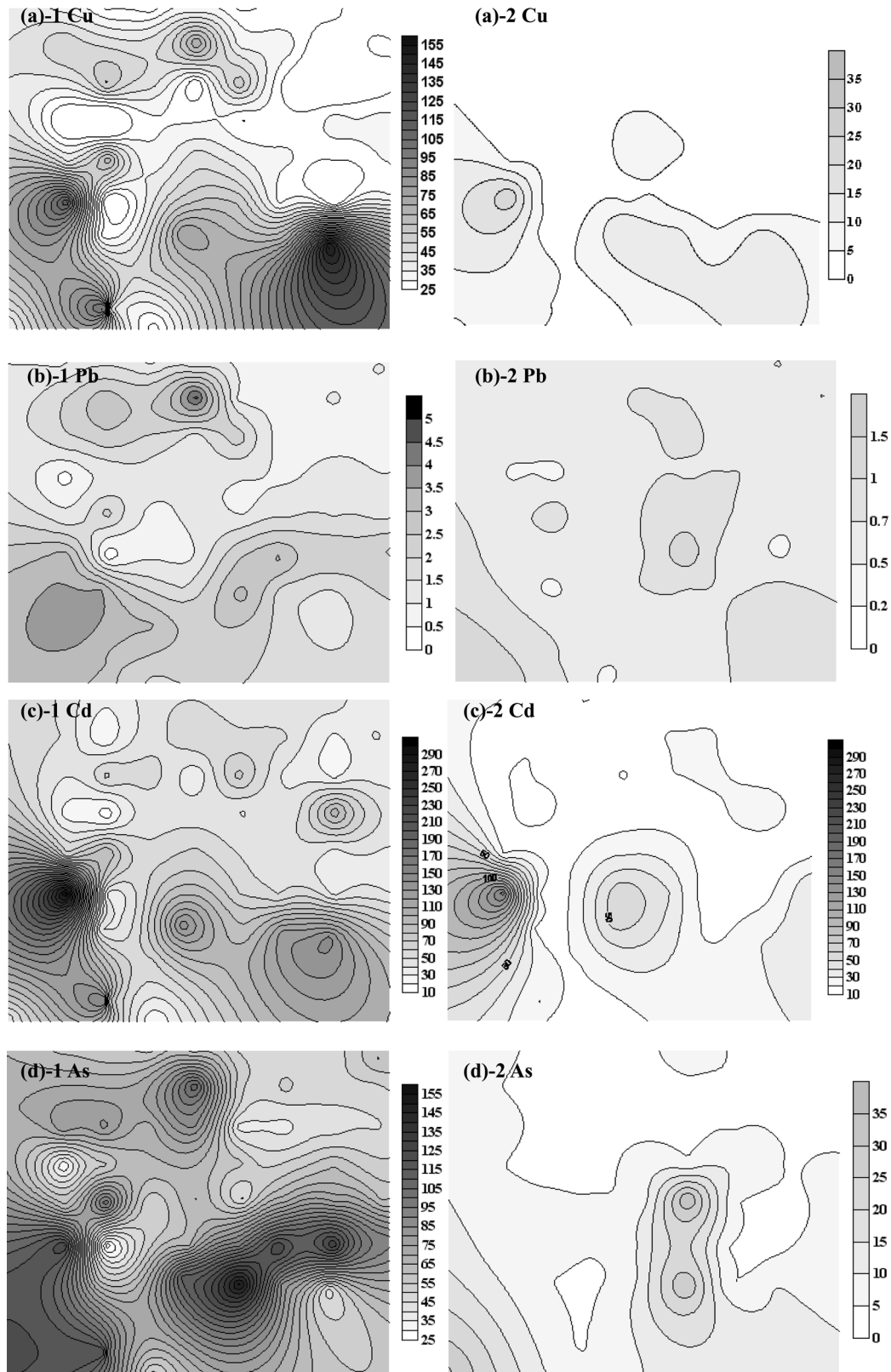


Fig. 5. Contour maps of the metal concentrations drawn by Surfer 8.0[®] from the extracted metal concentrations. Left panels represent the concentrations of (a) Cu, (b) Cd, (c) Pb, and (d) As recovered by aqua regia extraction and right panels represent the sums of fraction 1 and 2 of 5-step sequential extraction of the metals in the same order.

닐)이 서로 다르며, 이는 서로 상의한 형태의 등고선 지도로 표현되고 있다. 이러한 경향은 비소의 경우 특히 더 두드러지는데, 연구대상 지역 토양에서 대부분의 비소는 fraction 5의 형태로 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 등고선 지도 상의 중금속 농도뿐만 아니라 등고선의 형태가 다른 것을 볼 수 있는데, 이는 추출되는 중금속의 양이 반드시 추출방법의 세기(강도)에 비례하는 것이 아님을 의미한다. 즉, 어떤 중금속이 왕수추출법에 의해 많은 양이 추출되더라도 그 존재형태에 따라 fraction 1과 2의 합에 해당되는 중금속의 양이 그에 반드시 비례하지 않으며, 이런 경우는 fraction 3과 4로 존재하는 중금속의 양이 상대적으로 많음을 의미한다.

한편, 0.1 N HCl 용출법을 사용했을 경우, 5단계 연속 추출법의 fraction 1에 해당되는 카드뮴의 약 66%만이 추출되었다. 납의 경우, fraction 1에 해당하는 중금속은 0.1 N HCl에 의해 모두 추출이 가능했지만 fraction 2의 중금속은 약 90%를 추출할 수 있었다. 비소와 구리의 경우, 0.1 N HCl 용출법에 의해 fraction 1과 2에 해당되는 중금속이 모두 추출되었고, 비소는 fraction 3의 일부(약 79%), 구리는 fraction 4의 일부(약 20%)까지 추출이 되었다. 왕수추출법에 의해서는 중금속의 종류와 관계없이 fraction 1과 2에 해당하는 중금속이 모두 추출되었다. 뿐만 아니라, 카드뮴, 납, 비소의 경우 왕수추출법에 의해서 fraction 3과 4에 해당되는 중금속까지 모두 추출이 가능했다. Fraction 5에 해당되는 중금속의 경우에는, 중금속의 종류에 따라 왕수추출법에 의해 추출되는 양에 차이가 있었는데, 구리, 카드뮴, 납, 비소 각각 fraction 5의 약 50, 40, 26, 32% 정도의 중금속이 추출되었다.

결론적으로, 0.1 N HCl 용출법은 카드뮴과 납의 경우 식물로 전이가 가능한 형태의 중금속 농도보다 낮은 농도를 추출하였으며(각 26, 90%에 해당), 반면 비소, 구리의 경우 0.1 N HCl에 의한 추출량이 fraction 1과 2의 합 보다 더 많았다(i.e., 비소는 fraction 3의 약 79%, 구리는 fraction 4의 20%까지 추출됨). 현행 토양오염 공정시험기준인 왕수추출법으로는 식물 전이 가능성을 가지는 중금속 형태(fraction 1과 2)에 해당하는 농도보다 훨씬 많은 양을 추출할 수 있었으며, 구리, 카드뮴, 납, 비소의 왕수추출량 중 각각 약 9, 40, 39, 10% 만이 식물로의 전이가 가능한 부분에 해당되었다. (구)장항제련소 부지의 비소 오염으로 한정할 경우, 왕수추출법으로는 5단계 연속추출법의 fraction 5에 해당하는 비소는 추출되지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 0.1 N HCl 용출법, 왕수추출법(Aqua regia), 5단계 연속추출법(5-step sequential extraction)을 사용하여 추출된 중금속 농도의 분석과 함께 생물학적 이용성을 가지는 중금속 농도를 비교해 보았다. (구)장항제련소 부지에서 현행 토양오염 공정시험기준인 왕수추출법으로 식물로의 전이가 가능한 중금속 형태 모두를 추출할 수 있었다. 하지만 5단계 연속추출법에 의한 중금속 오염특성과 비교해 볼 때, 카드뮴과 비소의 경우 왕수추출법으로는 fraction 5에 해당하는 형태는 대부분 추출되지 않았으며, 특히 비소의 대부분은 fraction 5의 형태로 존재하여 이동가능성이 작을 뿐 아니라 생물학적 이용성도 매우 낮았다. 다시 말해, 추출방법에 따라 추출되는 중금속 농도가 다르며, 중금속의 존재형태에 따라 생물학적 이용성이 달라지므로 이는 대상 부지 정화 수준과 방법의 결정에 있어서 중요한 요소로 작용하며 반드시 고려되어야 한다.

중금속 오염 토양의 경우, 동일한 부지라 할지라도 여러 가지 현장 상황(e.g., 유기물 함량, pH, CEC 등)과 중금속 추출방법에 따라 상이한 결과가 나올 수 있다. 따라서 중금속 오염 토양의 위해성을 평가하고 정화수준을 결정하기 위해 유효 농도(Effective Concentration)의 개념을 설정하는 것이 합리적이다. 그 중 하나가 위에서 살펴본 중금속의 식물체로의 전이 정도라 볼 수 있다. 따라서 중금속의 존재형태를 고려한 중금속 농도 조사가 반드시 이루어져야 하며, 이를 바탕으로 한 위해성평가를 통하여 정화 범위, 수준 및 방법(기술)이 결정되는 것이 바람직하다.

사 사

본 연구는 환경부의 토양, 지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(GeoAdvanced Innovative Action) Project의 지원을 받아 수행되었으며, 또한, 국토해양부 건설기술혁신사업인 자연과 함께하는 하천복원기술개발 연구단(ECORIVER21)(06건설핵심B01)의 연구비 지원에 의해 수행 되었습니다. 서울대학교 공학연구소의 기술적 지원에도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 오창환, 유연희, 이평구, 이영엽, 2003, 용출액의 pH 변화가 토양 내 중금속 용출에 미치는 영향과 그에 따른 국내 토양오염 공정 시험방법의 문제점, *Econ. Environ. Geol.*, **36**, 159-170.
- 이명규, 고일하, 김행아, 2005, 단계추출법에 의한 울산지역 토양 중의 중금속 Partitioning 특성연구, *Environ. Eng. Res.*, **27**, 25-35.
- 이평구, 강민주, 최상훈, 신성천, 2004, 광미 및 오염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도, *Econ. Environ. Geol.*, **37**, 97-98.
- 정명채, 전효택, 1998, 삼보 연-아연광산 주변 농경지에서의 중금속함량의 계절적 변화와 환경오염, *Geosystem Engineering*, **35**, 19-29.
- 정명채, 정문영, 최연왕, 2004, 국내 휴·폐광 금속광산 주변의 중금속 환경오염 평가, *Econ. Environ. Geol.*, **37**, 21-33.
- 환경부, 2001, 수질오염, 폐기물, 토양오염공정시험법, 도서출판 동화기술, 서울, 623-640.
- 환경부, 2009, 가이아 연구단 환경기술개발사업 맞춤형 중금속 오염부지 조사 및 정화최적화 기법 개발 연구 연차보고서.
- Carrizalesa, L., Razona, I., Tellez-Hernandez, J.I., Torres-Neria, R., Torres, A., Batres, L.E., Cubillas, A.C., and Díaz-Barriga, F., 2006, Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children, *Environ. Res.*, **101**, 1-10.
- Gleyzes, C., Tellier, C., and Astruc, M., 2002, Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *TrAC*, **21**, 451-467.
- Hong, C.O., Gutierrez, J., Yun, S.W., Lee, Y.B., and Yu, C., 2009, Heavy Metal Contamination of Arable Soil and Corn Plant in the Vicinity of a Zinc Smelting Factory and Stabilization by Liming, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **56**, 190-200.
- Li, J.X., Yang, X.E., He Z.L., Jilani, G., Sun, C.Y., and Chen, S.M., 2007, Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants, *Geoderma*, **141**, 174-180.
- Luoma, S.N. and Rainbow, P.S., 2005, Why Is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept., *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1921-31.
- Martley, E., Gulson, B.L., and Pfeifer, H.-R., 2003, Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia, *Sci. Total Environ.*, **325**, 113-127.
- Mattina, M.I., William, L.B., Musante, C., and White, J.C., 2003, Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil, *Environ. Pollut.*, **124**, 375-378.
- Moturi, M.C.Z., Rawat, M., and Subramanian, V., 2004, Distribution and fractionation of heavy metals in solid waste from selected sites in the industrial belt of Delhi, India, *Environ. Monit. Assess.*, **95**, 183-199.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.
- Ure, A.M., 1990, Methods of analysis for heavy metals in soils. in "Heavy Metals in Soils" ed. Alloway, B. J. Blackie, London, 41-80.
- van Gestel, C.A.M., 2008, Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils, *Sci. Total Environ.*, **406**, 385-395.
- Walkley, A. and Black, I.A., 1934, An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, **37**, 29-37.
- Wilcke, W., Krauss, M., and Kobza, J., 2005, Concentrations and forms of heavy metals in Slovak soils, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **168**, 676-686.
- Zhang, M., Zhou, C., and Huang, C., 2006, Relationship Between Extractable Metals in Acid Soils and Metals Taken Up by Tea Plants, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **37**, 347-361.
- Zheljazkov, V.D., Jeliakova, E.A., Kovacheva, N., and Dzhurmanski, A., 2008, Metal uptake by medicinal plant species grown in soils contaminated by a smelter, *Environ. Exp. Bot.*, **64**, 207-216.