

석회석을 이용하여 안정화한 중금속오염 논토양에서 토양과 식물체(벼) 간의 중금속 전이특성

고일하^{1,2} · 김의영^{2,3} · 권요셉⁴ · 지원현⁵ · 주완호¹ · 김진홍¹ · 신복수¹ · 장윤영^{1*}

¹광운대학교 환경공학과

²환경기술정책연구원

³광운대학교 환경대학원

⁴세종대학교 에너지자원공학과

⁵한국광해관리공단

Partitioning of Heavy Metals between Rice Plant and Limestone-stabilized Paddy Soil Contaminated with Heavy Metals

Il-Ha Koh^{1,2} · Eui-Young Kim^{2,3} · Yo Seb Kwon⁴ · Won Hyun Ji⁵ · Wanho Joo¹
Jinhong Kim¹ · Bok Su Shin¹ · Yoon-Young Chang^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²National Environment Lab. (NeLab)

³Graduate School of Environmental Studies, Kwangwoon University

⁴Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Sejong University

⁵Korea Mine Reclamation Corporation (MIRECO)

ABSTRACT

The agricultural soil, meets soil environmental standards whereas agricultural product from the same soil does not meet permissible level of contaminants, is identified in the vicinity of the abandoned mine in Korea. This study estimated the stabilization efficiency of Cd and Pb using limestone through the flood pot test for this kind of agricultural paddy soil. We had the concentration of the monitored contaminants in soil solution for 4 months and analyzed fractionations in soil and concentrations in rice plant. In soil solution of plow layer, the reductive Mn had been detected constantly unlike Fe. The concentrations of Mn in limestone amended soil was relatively lower than that in control soil. This reveals that the reductive heavy metals which become soluble under flooded condition can be stabilized by alkali amendment. This also means that Cd and Pb associated with Mn oxides can be precipitated through soil stabilization. Pb concentrations in soil solution of amended conditions were lower than that of control whereas Cd was not detected among all conditions including control. In contaminants fractionation of soil analysis, the decreasing exchangeable fraction and the increasing carbonates fraction were identified in amended soil when compared to control soil at the end of test. These results represent the reduction of contaminants mobility induced by alkali amendment. The Cd and Pb contents of rice grain from amended soil also lower than that of control. These result seems to be influenced by reduction of contaminants mobility represented in the results of soil solution and soil fractionation. Therefore contaminants mobility (phytoavailability) rather than total concentration in soil can be important factor for contaminants transition from soil to agricultural products. Because reduction of heavy metal transition to plant depends on reduction of bioavailability such as soluble fraction in soil.

Key words : Cd, Pb, Stabilization, Paddy, Rice

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr

Received : 2015. 7. 8 Reviewed : 2015. 7. 15 Accepted : 2015. 7. 21

Discussion until : 2015. 10. 31

1. 서 론

일반적으로 대기나 수질, 토양 등의 매질에 대해 환경학적인 오염여부를 확인하는 가장 빠른 수단은 해당 오염물질에 대한 공정시험 분석결과와 환경관련 기준농도 초과여부를 확인하는 것이다. 환경기준을 초과하지 않더라도 오염물질의 농도가 이에 근접하는 수준을 보이는 경우 오염의 개연성이 높다고 판단할 수 있다. 이러한 오염의 개연성을 통해 환경학적인 위해성을 평가하는 과정에 있어서 평가대상이 토양인 경우 대기나 수질에 비해 그 평가절차가 상대적으로 복잡하다. 이는 토양 내 존재하는 오염물질의 매질 내 존재형태, 즉 토양입자 또는 광물학적인 결합력에 따라 위해의 정도가 다르게 나타나기 때문이다. 일반적으로 대기나 수질에 존재하는 오염물질은 그 자체로 이동성이 높기 때문에 호흡이나 음용 등의 과정을 통해 인체에 위해를 미칠 수 있다. 그러나 토양 오염물질의 이동성을 이해하기 위해서는 앞서 언급한 토양입자 또는 광물학적인 결합력을 우선적으로 고려할 필요가 있다. 토양 오염물질은 이러한 결합정도에 따라 용출정도가 다를 수 있겠으나 최종적으로는 토양 및 지하수의 이용형태에 따라 인체나 식물체로 흡수된다는 공통점을 가진다. 다만, 그 흡수량에 따라 환경학적 허용가능수준의 초과여부로 위해정도를 판단할 수 있다. 오염물질과 오염물질의 전달 매개체, 최종 흡수대상을 중금속과 토양용액, 식물체로 한정시켜서 본다면 동일한 조건과 중금속 함량을 가진 토양이라도 중금속의 결합특성에 따라 토양용액이나 식물체에 미치는 영향은 다르게 나타난다.

토양 중금속의 환경학적인 위해의 정도 또는 식물체로의 영향정도를 파악하기 위한 많은 추출법이 개발되어 왔다. Tessier et al.(1979)와 Wenzel et al.(2001)은 각각 양이온 중금속과 비소(As)의 분획특성 즉, 존재형태를 추정하기 위해 5단계 연속추출법을 제시하였으며, 국내외 관련 연구에서도 많이 이용 돼 오고 있다(Yun et al., 2011a; Yun et al., 2011b; Im et al., 2014; Guo et al., 2011). 이러한 연속추출법은 대체적으로 토양광물입자와의 결합력이 약한 형태부터 가장 결합력이 강한 규산염형태의 비소(As) 또는 중금속의 농도를 차례로 정량하여 토양으로부터 식물이 흡수가능한 함량을 예측하는데 이용된다(Jung, 1994). 아울러 이러한 미량 금속의 전이를 예측하기 위한 단일추출법의 개발도 이뤄졌으며(Houba et al., 1996; Lindsay and Norvell, 1978; Mehlich, 1984), 이들 추출법 상호간 비교검토를 통해 적용성 높은 추출방식을 찾고자 하는 시도 역시 지속적으로 수행되고 있다

(Gonzaga et al., 2012; Seo et al., 2013; Sobral et al., 2013).

이에 비해 현재 국내에서 적용하고 있는 토양 내 비소(As) 및 중금속에 대한 공정시험기준은 매질 내 존재하는 전환량 개념의 왕수추출법으로 과거 납(Pb)과 아연(Zn)을 제외한 중금속 대상의 용출법에서 전환된 것이다. 본 전환량 방식의 추출법 도입으로 토양매질 내 존재하는 중금속의 총합량에 대한 비교적 정확한 정보취득이 가능해 졌다. 그러나 역설적으로 환경학적 위해성 기반의 함량평가 적용에는 과거의 용출법에 비해 다소 후퇴된 것이 사실이다. 이는 곧 토양오염공정시험기준을 통해 설정된 토양환경기준을 만족하더라도 환경학적 위해의 가능성이 높은 토양이 존재할 수 있음을 의미한다. 이러한 경향은 국내 폐금속광산 주변 농경지에서 관측되기도 한다. 즉, 국내 식품의약품안전처에서 고시하는 농산물 중금속(Cd 및 Pb) 잔류허용기준 이상의 함량으로 인해 해당 농산물을 생산한 농경지가 부적합 필지 판정을 받았으나, 농경지 토양에 대한 정밀조사에서는 관련 기준치 미만의 저농도 오염물질 함량이 확인되는 경우라 할 수 있다.

국내 토양오염정화와 관련된 대부분의 연구는 고농도 오염이 확인된 토양을 대상으로 이뤄지고 있다. 이러한 기술개발의 성과는 주로 정화 전후의 오염원 농도비교 또는 관련 환경기준의 만족여부 가능성을 통해 평가되어 왔으며, 최근에서야 위해성평가의 개념이 도입되어 정화기준의 탄력적 적용가능성 여부가 검토되고 있다(Lee et al., 2012b; Yang et al., 2014). 따라서 정화대상 토양의 재사용목적이 인간활동이 아닌 농산물 생산을 위한 농경지로의 활용이라면 농작물을 대상으로 한 위해성기반의 토양정화 개념이 우선적으로 필요하다고 볼 수 있다(Koh et al., 2013). 그러나 아직까지 국내 토양관련 정화정책은 대체적으로 오염의 영향을 받는 수용체보다는 오염이 된 매체 즉, 정화대상토양의 환경기준만족 달성여부에 주로 초점이 맞춰져 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 오염된 토양을 대상으로 기 선행된 연구(Koh et al., 2015)의 후속으로 부적합 농산물(쌀)을 생산한 이력이 있는 폐금속광산 주변 토양오염우려기준 미만의 농토양을 대상으로 벼를 식재한 담수형 컬럼을 조성하여 석회석을 이용한 토양안정화 처리가능성을 검토하고자 하였다. 주요 검토사항은 벼의 생육기간 내 토양 오염원의 토양용액 용출특성과 추수시점에서의 분획특성(존재형태) 분석을 통해 담수토양에서 저농도 오염원의 안정화효과 발현이 어떻게 나타나는지 파악하는 것이다. 아울러 중금속의 전이계수 산출을 통해 안정화 처리유무에 따

른 토양-농산물 간 중금속의 이동정도를 파악하고, 국내의 일반적인 현황과 비교하였다. 이러한 과정을 통해 최종적으로 식물체에 대한 오염원의 전이저감을 위한 안정화 방안의 적절성을 검토하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 시험대상 토양특성 및 적용 안정화제

시험대상 토양은 충청남도 소재의 폐금속광산 주변 농경지에서 채취한 논토양이다. 과거 본 농경지에서 생산된 쌀의 카드뮴(Cd) 함량은 0.45 mg/kg으로 잔류허용기준(백미 0.2 mg/kg)을 초과하여 2012년 농림수산식품부로부터 부적합필지를 통보받았다. 카드뮴(Cd)과 동일한 잔류허용기준(백미 0.2 mg/kg)이 설정된 납(Pb) 함량은 0.07 mg/kg이었다.

벼뿌리의 90%가 지표로부터 23 cm 이내에 분포함(Cho et al., 1995; Chae, 2012)을 고려하여 30 cm 이내심도의 표토를 채취하였다. 시료채취 후 현장에서 체질을 하여 5 mm 이하의 입자크기를 가진 것을 농작물(벼) 재배를 위한 시험토양으로 하였다. 체질 후 바로 혼합작업을 실시하여 최대한 시료의 균질화가 이뤄지도록 하였다. 이후 체질 및 혼합작업이 완료된 시료를 실험실로 이송한 후 자연건조를 실시하였다.

건조시료를 대상으로 토양오염공정시험기준(KME, 2013)을 통한 오염도 분석결과(Table 1 참조) 카드뮴(Cd)과 납(Pb)의 토양 내 함량은 각각 2.68 mg/kg, 75.75 mg/kg으

로 나타났다. 이는 국내 농경지 토양오염우려기준(Cd 4 mg/kg, Pb 200 mg/kg)의 67% 및 38%에 해당하는 수준으로 정량적인 수치를 기반으로 한 토양오염의 징후는 나타나지 않았다.

토성분석결과 시험대상 농경지 토양은 사질식양토(Sandy clay loam)로 실트질 이하의 미세토 함량이 45%(Silt 20%; Clay 25%)를 차지하였다. 토양화학분석법(NIAST, 2010)에 따른 이화학분석결과 대체적으로 유기물 함량이 낮고, 양이온교환능(CEC) 및 교환성양이온 함량은 높게 나타났다(Table 2). 이러한 높은 수치는 양토 및 미사질 양토(Loams and Silt loams)와 식양토(Clay loam)의 양이온교환능 범위가 각각 5 cmol/kg~15 cmol/kg, 15 cmol/kg~30 cmol/kg(Kim et al., 2009)임을 고려할 때 점토의 함량이 높은 대상토양의 물리적 특성과 해당 농경지에 사용된 화학비료에 기인한 것으로 보인다.

적용대상 안정화제는 석회석(Limestone)이며, 시중에 유통되는 제품(5 mm 이하)을 사용하였다. Table 3에 적용된 석회석의 화학조성 분석결과를 나타내었다.

2.2. 컬럼조성

시험에 사용된 컬럼은 벽면외부에 차광막이 부착된 지름 15 cm, 높이 50 cm의 규모이다. 본 컬럼 하부로부터 높이 40 cm 구간에 토양을 채웠고, 이중 상부 20 cm 구간은 오염토양 무게대비 3% 혹은 5% 수준의 석회석이 혼합된 안정화층이다. 안정화층 하부는 별도의 안정화처리를 하지않은 원토양 층이다. 토양이 채워진 컬럼상하부

Table 1. Heavy metal concentration of studied soil

		pH	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Standard ⁽¹⁾	Concern	—	4	200
	Countermeasure	—	12	600
Studied Soil		5.67	2.68	75.75

(1) Criteria for agricultural soil from Soil Environment Conservation Act of Korea

Table 2. Chemical properties of studied soil

	OM (%)	P ₂ O ₅ (mg/kg)	CEC (cmol/kg)	Exchangeable cation (cmol/kg)		
				K	Ca	Mg
Studied Soil	0.21	1.47	18.42	0.47	8.14	6.50

Table 3. Chemical properties of amendment used in this experiment (%)

Amendment	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Limestone	3.00	50.5	2.27	0.64	1.66

Remark) Analyzed by Korea Testing & Research Institute (KTR)

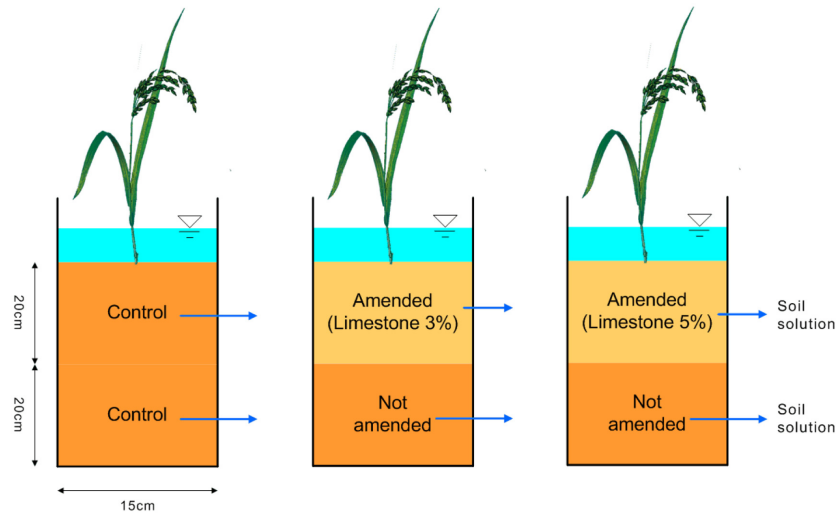


Fig. 1. The schematic diagram of flooded column test.

Table 4. Sequential extraction procedure for Cd and Pb

Step	Phase	Extraction solution	Note
1	Exchangeable	0.5 M $MgCl_2$ (pH 7)	
2	Bound to carbonate	1 M CH_3COONa (pH 5)	Li et al. (1995)
3	Bound to Fe & Mn oxides	0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ in 25% HOAc	
4	Bound to organic and sulphides	0.02 M HNO_3 , 30% H_2O_2 (pH 2), 3.2 M NH_4OAc in 20% HNO_3	
5	Residual	Aqua regia	KME (2013)

의 중앙엔 토양용액(soil solution) 채취를 위해 RHIZON Soil Moisture Sampler(Rhizosphere Research Products bv 社)를 설치하였고, 컬럼의 최상부엔 논으로 활용되고 있는 부지의 특성을 고려하여 항상 5 cm 전후의 수심을 유지하도록 담수시켰다. 이상으로 비교검증을 위해 컬럼 상층에 별도의 안정화처리를 하지 않은 대조구(control)를 포함해 총 3개 조건의 컬럼을 배치하였다(Fig. 1).

최초 컬럼조성(6월) 후 2일 경과시점에 컬럼상부 안정화층에 벼모종을 식재하였고, 벼모종 식재에서 싹알 채취까지 개략 4개월이 소요되었다. 토양담수는 식물체(벼)를 포함한 마지막 시료채취 1주일 전까지 이뤄졌으며, 모니터링기간 동안 수분 이외의 영양물질은 공급하지 않았다.

2.3. 시료의 채취 및 분석

시험기간 중 분석대상 검체는 토양용액(soil solution), 토양, 농작물(벼)이다. 중금속(Cd, Pb)의 안정화도 파악을 위해 토양용액을 최초 컬럼설치 후 20일 경과시점부터 평균 월 2회 빈도로 6월~9월에 걸쳐서 채취하였다. 토양용액은 앞서 언급한 바와 같이 RHIZON Soil Moisture Sampler를 주사기에 연결하여 압력강하를 시킨 후 감압작

용에 의해 추출된 수분이다. 안정화층 토양과 농작물(벼)은 모니터링 종료시점에서 채취하였는데, 본 시험과정 중 9월에 해당하였다.

토양용액은 국내 수질오염공정시험기준의 절차를 준용하여 정량하였으며, 그 대상은 안정화 대상인 카드뮴(Cd)과 납(Pb), 그리고 석회석에 의한 영향정도를 파악하기 위한 칼슘(Ca)이다. 이외 채취과정에서 pH와 EC를 측정하여 컬럼 내 각 심도별 토양용액의 이화학적 특성변화를 지속적으로 모니터링하였다.

모니터링 종료시점에서 채취한 안정화층 토양을 대상으로 연속추출법을 통해 카드뮴(Cd)과 납(Pb)의 분획특성을 분석하였다. 본 시험에서는 Tessier et al.(1979)의 추출법을 보완한 Li et al.(1995)의 분석절차를 준용하였다. 다만, 마지막 단계에 해당하는 잔류형(residual)은 국내 토양오염공정시험의 왕수추출법을 통해 분석하였다(Table 4 참조). 이외 추가적으로 분획특성 분석대상 시료에 대해 단일추출법(왕수추출)으로 전함량 분석을 실시한 후 연속추출시험결과 나타난 각 단계별 농도의 총합과 비교해 회수율을 검증하였다. 이는 연속추출시험과정 중 시료의 손실이나 분석항목의 토양 내 재흡착 등으로 인해 발생할 수

있는 추출과정의 오차를 확인하기 위함이다.

개별 컬럼에서 채취한 비의 분석대상 검체는 뿌리, 줄기, 잎, 쌀알(현미)이다. 줄기는 지표로부터 상위 10 cm 이내 구간을 분석대상으로 하였다. 줄기와 잎, 쌀알은 2회 반복, 뿌리의 경우 채취량이 적어 1회 반복 분석을 수행하였다. 해당 검체 2 g을 분석용 시료로 하였으며, 우선 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 혼합용액으로 산분해한 후 HCl과 증류수를 가한 후 여과하여 분석액으로 하였다(NIAST, 2000).

해당 검체 및 추출액 내 금속함량의 정량 분석은 ICP-OES(model 7300DV, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하였다.

2.5. 전이계수 산출

전이계수(TF, Transfer Factor)는 토양 내 중금속이 농산물로의 이동을 나타내는 값 즉, 중금속의 상대적인 흡수비를 의미하며 생물농축계수(BCF, Bioconcentration Factor)로도 표현한다(Kim et al., 2012; Lee et al., 2012a).

본 수치는 개별 컬럼에서 채취한 쌀알의 카드뮴(Cd)과 납(Pb)의 농도에 대한 토양 총 함량의 비율로 산출하였으며, 토양 총 함량은 앞선 연속추출시험의 회수율 검증을 위해 실시한 단일추출(왕수추출) 분석결과를 활용하였다.

$$\text{TF} = \frac{\text{쌀알 내 중금속 함량(mg/kg)}}{\text{토양 내 중금속 총 함량(mg/kg)}}$$

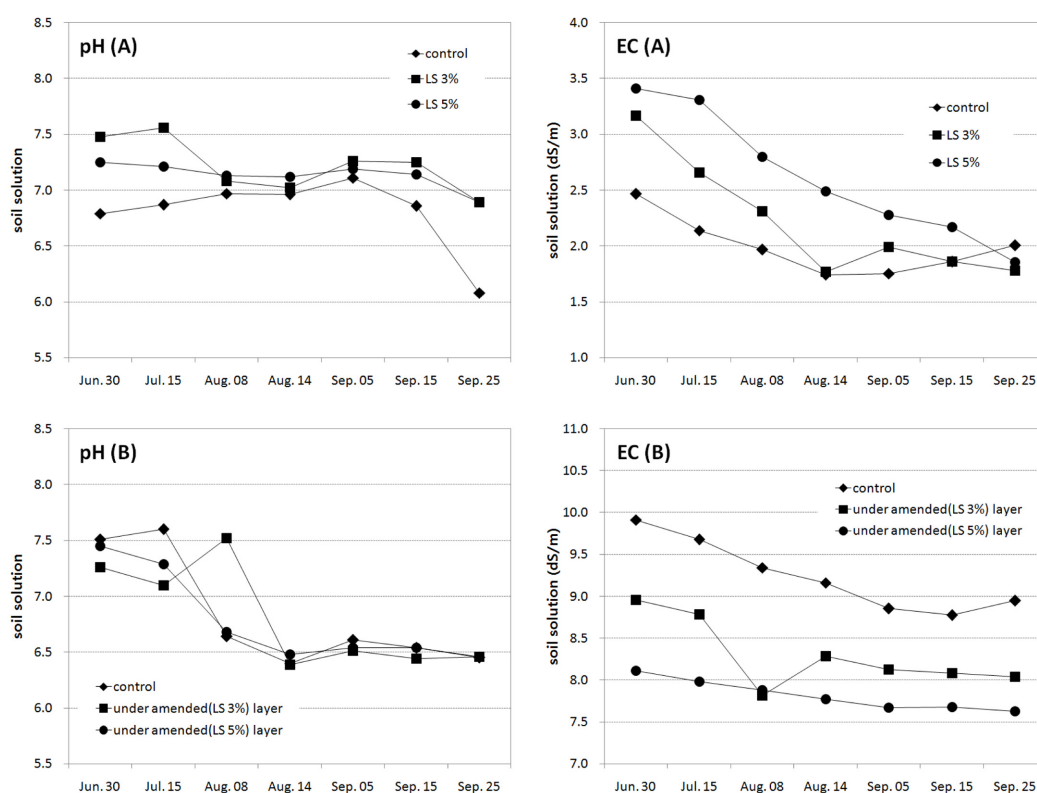
3. 결과 및 고찰

3.1. 토양용액 분석결과

3.1.1. pH 및 EC 변화

Fig. 2는 모니터링기간 동안 채취된 토양용액(soil solution)의 pH와 전기전도도(EC)의 변화양상을 그림으로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 컬럼 상층의 pH를 제외하면 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

토양이 담수되면 미생물 호흡의 영향으로 CO_2 의 축적이 발생해 pH는 산성토양에서 증가하고, 알칼리토양에서 감소해 최종적으로 6.5~7 범위인 중성의 수준으로 유지된다고 알려져 있다(Meharg and Zhao, 2012; Kim et al., 2009). 본 연구에서도 이러한 경향을 보이는데, 컬럼 상층에서는 pH 7 전후, 컬럼 하층에서는 pH 6.5 전후의 수준을 유지한 것으로 나타났다. 원토양의 pH가 5.7 수준(Table 1 참조)의 산성 토양임을 고려하면, 대조구(control) 컬럼 내 토양에서 발생된 CO_2 는 안정화 처리조



(A) : column depth GL ~ 20 cm, (B) : column depth 20 cm ~ 40 cm
Limestone(LS) was not added in column (B).

Fig. 2. The variation of pH and ORP of soil solution.

건 켈럼의 석회석과 함께 토양용액의 pH를 증가시키는 역할을 한 것으로 풀이된다.

켈럼 심도별 토양용액의 pH는 상층에서 하층에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 경향은 8월 초에서 9월 중순 사이에서 집중적으로 나타나는데, 이는 벼의 근권심도라 할 수 있는 켈럼 상층에서 뿌리에 의한 무기호흡의 영향을 추가적으로 받은 것으로 판단된다(Im et al., 2009). 즉, 토양 내 미생물의 호흡 이외에 본 심도에서 벼의 생육에 따른 뿌리의 성장증가로 그만큼 CO₂의 발생량이 증가했기 때문이다. 담수가 중단된 이후 채수된 마지막 회차에서 켈럼 상층의 토양용액 pH는 석회석 투입 유무에 따른 알칼리 효과의 차이를 나타내었다. 본 회차에서 대조구(control)의 pH는 6.1로서 원토양의 pH인 5.7과 유사한 수준이다. 이러한 결과는 담수가 중단된 이후 호기상태로의 전환으로 CO₂의 축적이 충분하게 이뤄질만한 토양용액의 양이 감소하였기 때문으로 볼 수 있다. 이에 비해 마지막 회차까지 지속적인 담수상태로 존재했던 켈럼 하층에서는 8월 중순 이후 pH 6.5 전후의 일정한 수치를 유지하였다.

근권심도(켈럼 상층) 내 전기전도도는 4 dS/m 미만으로 식물생육에 정상적인 범위를 보였으나(Kim et al., 2009), 하층에서는 비교적 높은 수치를 나타내었다. 석회석 투입량에 따른 전기전도도 변화양상은 켈럼 상하층 모두 상이하게 나타난다. 즉, 그림에서 볼 수 있듯이 켈럼 상층에서는 대체적으로 석회석 투입량이 증가할수록 전기전도도 수치도 높은 경향을 보인다. 이는 석회석 투입에 따른 알칼리 물질의 용탈 증가로 나타나는 당연한 현상으로 볼 수 있다. 이에 비해 전 조건 모두 석회석이 적용되지 않은 켈럼 하층에서의 전기전도도 수치는 상층 결과의 역순으로 나타난다.

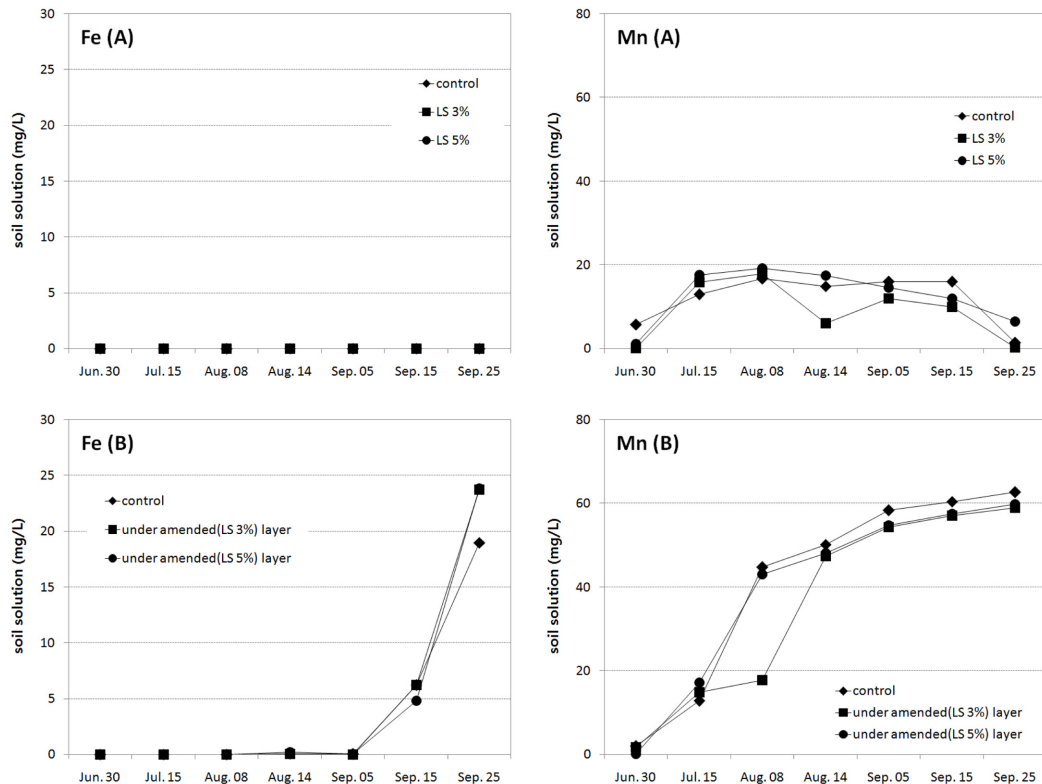
이러한 켈럼 상하층간 전기전도도 수치의 상이함은 pH의 영향에 기인한 것으로 판단된다. 상층에 비해 하층에서 전기전도도가 높게 나타난 것은 하층의 pH가 6.5 전후로 상층의 7.0 전후에 비해 낮으므로 산성화된 조건에서 그만큼 원토양이 가진 염류의 용탈에 영향을 받은 것으로 보여진다. 아울러 석회석의 투입이 없었던 하층에서 나타난 켈럼별 전기전도도 차이는 상층 석회석 투입유무의 영향을 받은 것으로 판단된다. 상층의 경우 석회석이 투입된 켈럼에서는 석회석으로부터 용탈된 이온물질의 영향을 받아 전기전도도의 증가로 나타났지만, 본 켈럼의 하층에서는 상층으로부터 유입된 일부 알칼리의 영향으로 염류의 침전이 발생하여 대조구(control)에 비해 낮은 전기전도도 수치를 나타낸 것으로 보여진다. 이러한 전기전

도도의 변화경향은 토양용액 내 환원성 중금속이나 오염원(Cd, Pb)보다는 칼슘(Ca)의 영향을 높게 받은 것으로 판단되는데 이는 다음의 칼슘(Ca) 농도분석결과에서 자세히 설명할 것이다.

3.1.2. 환원성 중금속(Fe, Mn) 변화

토양이 담수되면 토양 내 미생물은 산소(O₂)의 감소로 다른 원소를 전자수용체로 활용한다. 이러한 전자수용체는 산화환원전위 감소에 따라서 질산염(NO₃⁻, 220 mV), 망간(Mn⁴⁺, 200 mV), 철(Fe³⁺, 120 mV), 황산염(SO₄²⁻, -75 mV ~ -150 mV) 등의 순서로 활용되는 것으로 알려져 있다(Pierzynski et al., 1994). 이중 망간(Mn⁴⁺)과 철(Fe³⁺)의 경우 환원상태(Mn²⁺, Fe²⁺)가 되면 용해도가 증가하게 되는데(Gwon et al., 1998; Sparks, 1995), 이는 곧 지속적인 담수조건에서의 토양용액 내 철(Fe) 및 망간(Mn)의 농도증가로 귀결된다고 볼 수 있다.

이러한 환원성 중금속(Fe, Mn)의 토양용액 내 이론적 농도변화의 경우 본 시험에서는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 망간(Mn)에서만 유사하게 관찰되었다. 망간(Mn)은 켈럼 상층에서 모니터링 초반 증가한 후 담수가 중단된 이후의 마지막 회차에서는 토양 내 산소(O₂)의 유입으로 인한 호기상태 변화로 그 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 켈럼 하층에서는 이와는 반대로 지속적인 담수상태의 영향으로 계속 증가하였고 그 농도 또한 상층에 비해 높은 수준이다. 이에 비해 철(Fe)의 경우에는 켈럼 상층에서는 전 모니터링기간 동안 불검출의 수준으로 나타났고, 하층에서만 중반 이후 급격한 증가형태를 보였다. 본 결과로 추정해 볼 때 모니터링기간 동안 근권심도 내 토양의 산화환원전위는 200 mV 이상 수준의 준호기성(suboxic) 상태를 유지하였고, 하부의 토양은 모니터링 종료시점에서 무산소(anoxic) 상태에 돌입했던 것으로 보여진다. 즉, 켈럼 토양 내 미생물은 전자수용체를 모니터링 초반의 산소(O₂)로 시작해서 질산염(NO₃⁻), 망간(Mn⁴⁺)의 순서로 활용하였으나 철(Fe³⁺)의 활용단계까지는 충분하게 도달하지 못했던 것으로 풀이된다. 망간(Mn)의 농도변화로 유추되는 근권심도의 준호기성(suboxic) 상태는 논토양의 담수 초기특성만을 보인 것으로 사료된다. 그러나 토양용액 내 철(Fe)의 농도증가현상이 담수이후 지속적인 산화환원전위 감소의 영향으로 수 일 이내에 발생함(Yun et al., 2011b; Pierzynski et al., 1994)을 고려할 때 본 모니터링에서 나타난 결과는 충분한 환원효과가 나타나지 않았음을 나타내는 결과이다. 이에 켈럼의 담수화 과정에서 미처 외부로 배출되지 못한 토양 공극 내 잔류 산소(O₂)의



(A) : column depth GL ~ 20 cm, (B) : column depth 20 cm ~ 40 cm
Limestone (LS) was not added in column (B).

Fig. 3. The variation of Fe and Mn concentrations of soil solution.

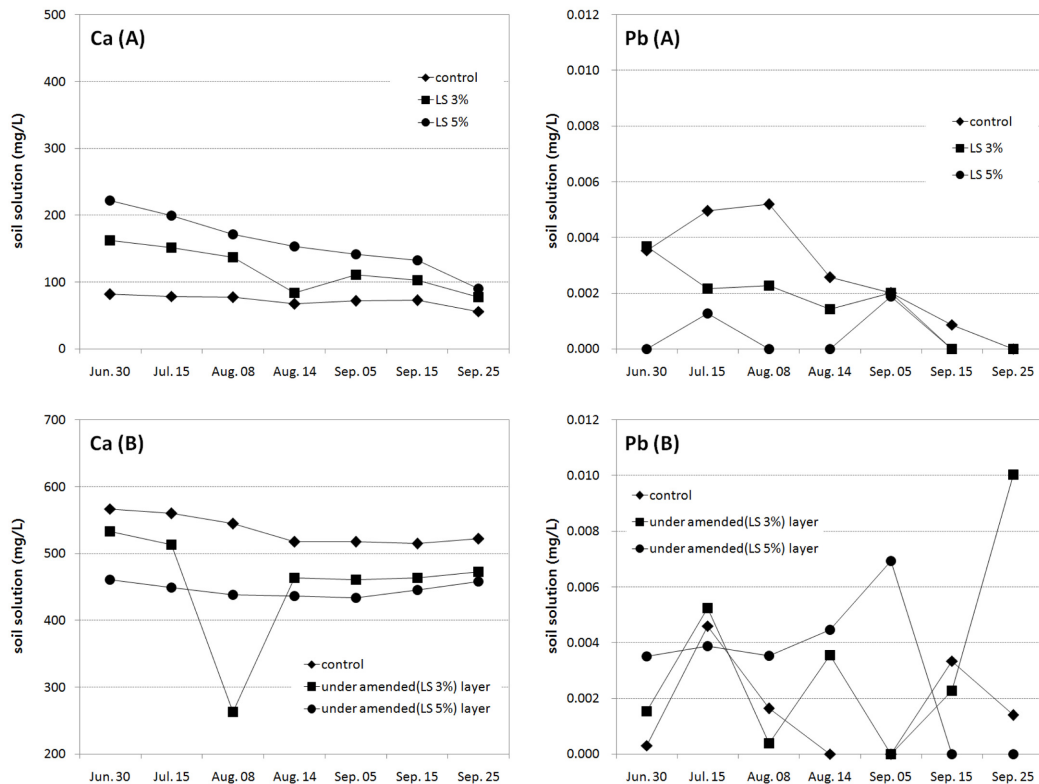
영향인지에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다.

앞선 선행연구(Koh et al., 2015)와 Yun et al.(2011b)은 환원환경 변화로 용해도가 증가하는 철(Fe)과 망간(Mn)의 용출특성은 산화환원전위의 변화보다는 pH의 변화에 우선한다고 보고하였다. 즉, 산화환원전위의 감소가 일어나더라도 안정화제에 의해 pH가 증가하면 환원성 중금속(Fe, Mn)은 불용화되어 토양용액 내 용출정도는 감소하는 결과를 보인 바 있다. 본 연구에서의 이러한 경향은 석회석 적용층(컬럼 상층)을 대상으로 하면 모니터링기간 중반 이후에 나타났다. 본 시기는 각 컬럼별 대조구(control) 대비 토양용액 pH가 미세하게 증가한 시점이다. 다만, 컬럼 하층의 경우 대조구(control)에 비해 미미한 차이를 보이지만 지속적으로 낮은 망간(Mn) 용출농도를 보였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 상층으로부터 유입된 알칼리 물질의 영향으로 보여진다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 앞선 선행연구와 마찬가지로 환원성 중금속(Fe, Mn)의 토양용액 내 거동특성은 환원환경 변화로 인한 용출보다는 토양 pH의 증가에 따른 불용화의 영향을 우선적으로 받는 것으로 판단된다.

3.1.3. 칼슘 및 중금속(Cd, Pb) 변화

Fig. 4는 모니터링기간 동안 채수된 토양용액 내 칼슘(Ca) 및 농작물(벼)에 대한 오염원(Pb)의 분석결과를 나타낸 것이다. 칼슘(Ca)은 앞서 언급한 바와 같이 안정화제로 적용된 석회석의 영향을 파악하기 위해 분석한 것이다. 카드뮴(Cd)의 경우 1회차의 대조구(control) 컬럼 하층에서만 미량(0.002 mg/L)으로 검출되었을 뿐 이외 전 컬럼, 전 모니터링기간 동안 검출되지 않았다.

토양용액 내 존재하는 칼슘(Ca)은 컬럼 상층보다는 하층에서 그 농도가 높게 나타났다. 이러한 결과는 앞선 전기전도도 분석결과에서 언급했듯이 컬럼 하층에서 나타난 낮은 pH의 영향인 것으로 판단된다. 즉, 상대적으로 산성화된 조건에서 그만큼 원토양이 가진 교환성 양이온의 용출정도가 높았던 것으로 보여진다. 컬럼 상층에서의 각 조건별 칼슘(Ca) 농도는 석회석의 혼합비율이 높을수록 높게 분석되었으나, 하층에서 나타난 농도는 이의 역순으로 나타났다. 석회석의 혼합이 없이 원토양으로 구성된 본 층에서 나타난 컬럼별 농도의 차이는 상층에서 미량 유입된 알칼리 물질의 유무에 따른 영향으로 보여진다. 컬럼 하



(A) : column depth GL ~ 20 cm, (B) : column depth 20 cm ~ 40 cm
Limestone(LS) was not added in column (B).
Cd was not detected during experimental period.

Fig. 4. The variation of Ca and Pb concentrations of soil solution.

층에서 측정된 3개 조건의 pH는 초기 7.5 전후에서 중반 이후 6.5 전후의 수치로 큰 차이는 없지만 대체적으로 약 산성의 범위를 보인다. 따라서 상층의 안정화제(석회석) 영향이 없는 대조구(control)에서는 그만큼 칼슘(Ca) 이온의 용출이 높았고, 이외 2개 조건에서는 일부 상층으로부터 유입된 알칼리 물질로 인한 침전효과가 발생했던 것으로 판단된다.

3개 조건의 컬럼 상하층에서 나타나는 칼슘(Ca)의 농도 변화는 앞선 전기전도도의 농도변화와 상당히 유사한 경향을 나타내었다. 칼슘(Ca) 농도의 특이적인 감소가 확인되었던 석회석 3% 컬럼의 상층(석회석 적용층) 4회차와 하층(석회석 미적용층) 3회차에서는 전기전도도 역시 특이적 감소경향을 보였다. 칼슘(Ca) 농도의 감소원인에 대해서는 추가적인 검토가 필요하지만, 전기전도도에서 나타나는 유사한 감소경향을 볼 때 분석과정에서 나타난 오류는 아닌 것으로 판단된다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 담수된 토양에서의 전기전도도 변화는 환원성 중금속보다는 토양이 가지는 교환성 양이온 항목의 영향을 높게 받는 것으로 판단된다. 특히, 담수기간 내 지속적인 용출 또

는 증가의 경향을 보인 망간(Mn)과 일정 수준의 감소경향을 보인 칼슘(Ca)의 농도변화를 볼 때 이러한 교환성 양이온의 전기전도도에 대한 영향은 더욱 두드러지게 나타난다.

농작물(벼)에 대한 오염원으로 작용하는 납(Pb)은 석회석이 적용된 컬럼 상층에서 전 모니터링기간 동안 대조구(control) 대비 낮은 용출농도를 보였다. 이는 토양용액 내 pH 증가에 따른 양이온 중금속의 침전효과가 주요 원인으로 판단된다. 담수화 진행에 따라 토양미생물이 전자수용체로 황산염(SO_4^{2-})을 활용하는 경우 납(Pb)의 황화물(PbS) 침전을 통한 불용화를 고려해 볼 수 있다. 그러나 본 층에서 나타난 미생물의 전자수용체 활용수준은 황산염(SO_4^{2-}) 이전단계인 철(Fe^{3+})의 환원단계까지 미치지 못했던 것으로 보여지므로 황화물(PbS)로의 침전효과는 아주 미미했을 것으로 판단된다.

석회석의 영향을 직접적으로 받지 않은 컬럼 하층 납(Pb)의 농도는 3개 조건 모두 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 본 층에서 나타난 망간(Mn)의 지속적인 용출경향과 모니터링기간 후반 철(Fe)의 급격한 농도증가를 볼 때 이

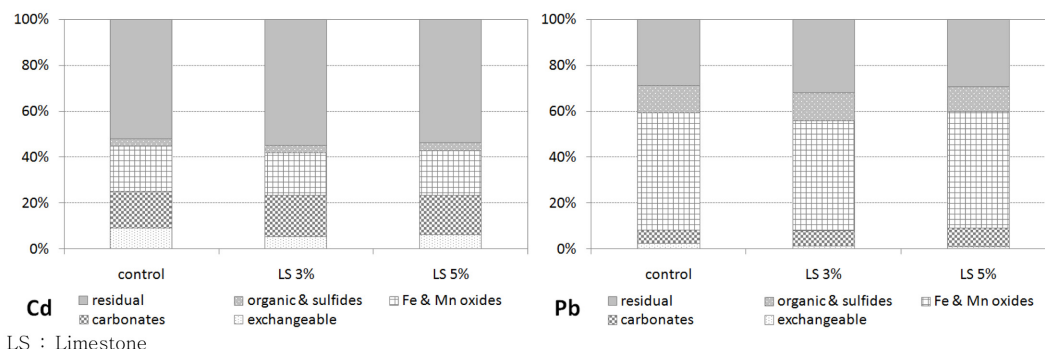


Fig. 5. The fractionation of Cd and Pb in stabilized flooded paddy soil.

와 결합한 형태의 납(Pb)의 증가 또는 안정화층의 일부 알칼리 물질 유입으로 인한 납(Pb)의 침전효과가 미미하게 나타날 것으로 예상되었다. 그러나 분석결과 나타난 특징적인 변화는 없는 것으로 나타났다. 이는 납(Pb)이 비교적 환경기준 미만의 저농도로 존재하는 특성상 기기분석과정에서 나타나는 검출의 불확실성에 기인하는 것으로 사료된다.

3.2. 컬럼잔류토양 내 중금속(Cd, Pb)의 분획특성

Fig. 5는 모니터링 종료시점 즉, 마지막 회차의 토양용액이 채수된 시점에서 채취된 컬럼 상층의 토양 내 카드뮴(Cd) 및 납(Pb)의 분획특성(존재형태)을 나타낸 것이다. 벼 뿌리의 90%가 지표로부터 23 cm 이내에 분포함(Chae, 2012; Cho et al., 1995)을 고려하면, 본 층에서의 석회석 혼합 유무에 따른 검토대상 중금속의 안정화 효과 및 이에 의한 농작물(벼)의 위해성 저감효과를 직·간접적으로 검토할 수 있을 것이다.

우선 연속추출결과의 회수율 검증을 위해 동일 토양시료에 대해 연속추출의 5단계에 해당하는 왕수추출법(토양 오염공정시험기준)을 적용한 단일추출과정을 추가적으로 수행하였다. 본 단일추출 결과에 대한 연속추출과정에서 도출된 5개 단계 농도의 총합 비율은 카드뮴(Cd) 116%~119%, 납(Pb) 125%~128%의 수준이다. 이러한 30% 이내의 회수율 범위는 연속추출법이 가질 수 있는 분석상의 오차 즉, 연속추출과정에서 발생할 수 있는 시료의 손실이나 검토대상 원소의 단계별 재흡착 발생이 분획특성 분석결과의 검토에 있어서 우려할만한 수준은 아님을 나타낸 것으로 판단된다.

카드뮴(Cd)의 납(Pb)의 토양 내 분획특성 분석결과 석회석이 혼합된 안정화층에서 대조구(control) 대비 교환가능형(exchangeable)의 감소가 확인된다. 교환가능형은 수분과의 접촉에 의해 쉽게 용출되는 형태이므로, 본 형태

의 감소는 안정화 공정이 가지는 오염원의 위해성 저감효과를 나타낸 것으로 볼 수 있다. 카드뮴(Cd)의 교환가능형은 대조구(control)에서 9%(0.29 mg/kg)의 분포를 보였으나, 토양무게 대비 3% 및 5%의 석회석이 혼합된 안정화 조건에서는 각각 5%(0.16 mg/kg), 6%(0.18 mg/kg)으로 최대 50% 가까이 감소하는 것으로 나타났다. 납(Pb)의 경우 그 감소율은 45%~65% 수준이다.

본 안정화 조건에서는 교환가능형의 감소에 뒤이어 탄산염결합형(carbonate)의 분포가 4%~40%의 범위로 증가하였다. 알칼리 안정화제는 중금속의 탄산염결합형의 분포비율을 증가시킨다고 알려져 있으며(Lee et al., 2014), 본 결과에서 나타난 경향도 앞선 선행 연구(Koh et al., 2015)의 내용과 일치하는 것이다. 따라서 CaCO_3 형태로 적용된 안정화제(석회석)의 영향으로 수분에 용출되기 쉬운 형태(exchangeable)의 중금속이 탄산염으로 침전하여 이동성이 저감된 것으로 볼 수 있다. 아울러 토양이 지나치게 산성조건이 아닌 경우 탄산염과 연계된 형태의 중금속에 대한 식물 가용성이 낮다고 보고되고 있으므로(Brady and Weil, 1996), 본 연구결과 나타난 탄산염결합형의 증가는 식물체의 대한 위해성 저감의 한 형태로 판단된다.

철·망간 산화형(Fe&Mn oxides)의 분포는 안정화 조건에서 대체적으로 대조구(control) 대비 유사하거나 낮은 것으로 나타났다. 감소비율은 카드뮴(Cd) 0%~10%, 납(Pb)에서는 5%~10%이다. 앞선 토양용액의 환원성 중금속 분석결과에서 나타났듯이 본 연구에 있어서 컬럼 상층에서 채수된 토양용액 내 철(Fe)의 존재는 확인되지 않았다. 이는 곧 토양 연속추출결과 나타난 철·망간 산화형의 분포변화는 담수상태에서 망간(Mn)의 거동영향을 지배적으로 받았음을 의미하는 것이다. 망간(Mn)은 담수상태에서 환원되어 불안정한 상태로 존재하므로 용해도가 증가한다. 그러므로 본 연구결과 나타난 안정화 조건에서 탄산염결

합형 분포의 증가는 교환가능형 이외에 용해된 망간산화물(Mn oxides)이 탄산염으로 침전하면서 이에 결합된 카드뮴(Cd)과 납(Pb)이 공침했을 가능성을 보여준다. 특히, 앞선 Fig. 3의 컬럼 상층 토양용액 모니터링에서 나타난 시험중반 이후의 담수기간 내 안정화 처리조건의 망간(Mn)농도 감소경향은 동일기간 내 일정한 농도를 유지했던 대조구(control)와 비교했을 때 이러한 망간산화물(Mn oxides)에 의한 공침 가능성을 뒷받침한 것으로 볼 수 있다. 다만, 본 형태의 변화는 0%~10% 범위로 그 변동의 폭이 크지 않으므로 분석과정에서 나타날 수 있는 오차의 영향도 고려해 볼 필요가 있을 것으로 판단된다.

이외 4, 5단계 형태인 유기물·황화물(organic & sulfides) 형태와, 잔류형(residual)의 대조구(control)와 비교해서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서의 토양 내 중금속의 거동특성은 1단계에서 3단계 사이에서 변화되는 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 담수된 토양에 있어서 중금속의 이동성 즉, 식물체 전이의 위해성 저감을 위해 알칼리 안정화제의 적용성검토를 위해서는 교환가능형과 철·망간 산화형의 감소유무와 탄산염결합형의 증가유무를 검토할 필요가 있다. 일반적인 산화상태에서의 중금속의 이동성 증가원인은 수분접촉을 통한 교환가능형의 용출과 함께 토양산성화에 따른 탄산염결합형의 탈리로 보기도 한다(Jeong et al., 2011; Yun et al., 2010). 그러나 탄산염결합형은 급격한 토양 pH 변화가 유발되지 않고 중성부근의 산도를 유지하는 담수토양의 특성상 알칼리 안정화제에 의한 위해성 저감형태로 볼 수 있다. 다만, 토양 중금속 오염이 확인되지 않은 본 연구대상 토양과 같이 탄산염결합형의 증가율이 미세하게 나타나는 경우도 있으므로 이의 증가율 보다는 교환가능형과 면밀한 검토가 필요하지만 철·망간 산화형의 감소비율을 우선적으로 검토하는 것도 타당한 방안으로 보여진다.

3.3. 농작물(벼)의 중금속(Cd, Pb) 함량

3.3.1. 안정화 조건에 따른 부위별 함량

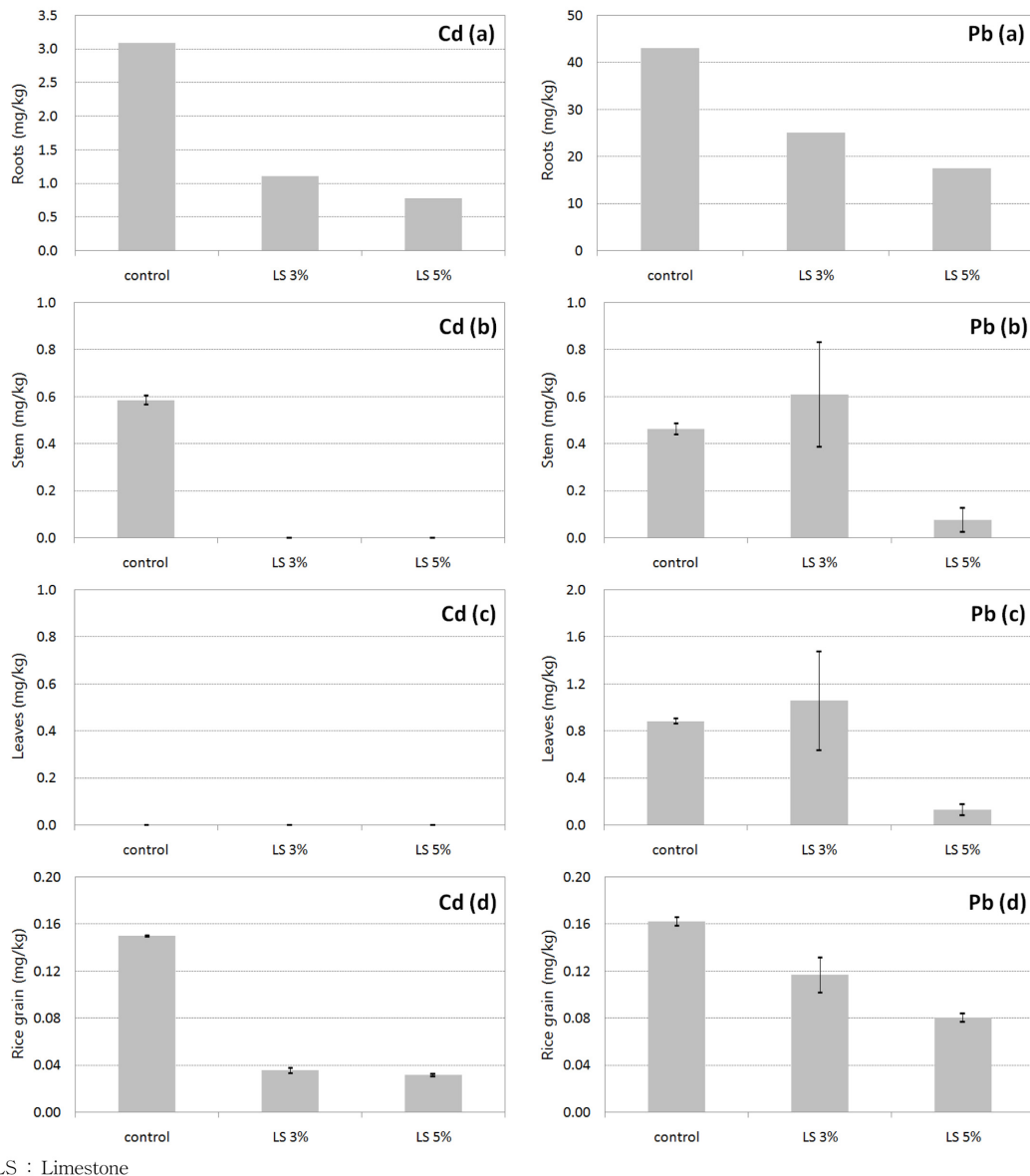
모니터링 종료시점의 최종 추수가 완료된 벼에서 채취한 부위별 카드뮴(Cd), 납(Pb)의 함량을 Fig. 6에 나타내었다. 뿌리(Fig. 6(a))를 제외한 줄기(Fig. 6(b)), 잎(Fig. 6(c)), 쌀알(Fig. 6(d))은 2회 반복 분석한 결과이다.

카드뮴(Cd)은 석회석이 혼합된 안정화층에서 채취한 대부분의 검체(뿌리, 줄기, 쌀알)에서 대조구(control) 대비 낮은 함량을 보였다. 이러한 결과는 앞선 토양 내 카드뮴(Cd)의 분획특성 결과 나타난 교환가능형(exchangeable)의

감소로 식물체로의 전이가 억제되었기 때문으로 판단된다. 쌀알의 경우 과거 해당 농경지에서 0.45 mg/kg의 카드뮴(Cd) 함량으로 관련 기준(백미 0.2 mg/kg)을 초과하여 부적합필지를 통보받은 이력을 고려하면 본 연구에서 나타난 대조구(control)의 0.15 mg/kg은 비교적 낮은 수준으로 확인된다. 그러나 본 결과역시 현미를 대상으로 한 함량 이기는 하지만 대체적으로 관련 기준의 75% 수준임을 고려하면 토양으로부터 위해의 정도를 높게 받았던 것으로 볼 수 있다. 이에 비해 안정화처리된 토양에서 채취된 쌀알의 카드뮴(Cd) 함량은 석회석 3% 및 5% 적용조건에서 각각 0.04 mg/kg, 0.03 mg/kg으로 대조구(control)에 비해 20%~27% 수준이다. 이는 곧 일정 수준의 안정화제 투입을 통해 식물체에 대한 오염원의 위해성을 저감할 수 있음을 나타낸 것이다.

납(Pb)의 경우에도 안정화처리조건의 벼에서 채취한 뿌리와 쌀알에서 대조구(control) 대비 낮은 농도를 나타내어 앞선 토양용액과 토양 내 분획특성 검토결과에 상응하는 결과를 보였다. 이는 앞선 카드뮴(Cd)과 마찬가지로 해당 토양의 석회석 혼합으로 인해 양이온 중금속의 침전 및 이로 인한 식물체 전이감소효과가 발현된 것으로 판단된다. 줄기와 잎의 분석결과에서는 석회석 5% 적용조건과는 달리 3% 적용조건에서 대조구(control) 대비 상대적으로 높은 농도를 보였다. 본 적용조건에서의 분석결과와 범위가 비교적 넓게 분포함을 고려하면 분석과정에서의 일부 오차의 영향을 받았던 것으로 사료된다. 쌀알의 경우 대조구(control)에서 0.16 mg/kg의 농도로 관련 기준(0.2 mg/kg)의 80% 수준으로 검출되었다. 이에 비해 석회석 3% 및 5% 적용조건에서는 각각 0.12 mg/kg, 0.08 mg/kg으로 전이저감효과가 나타난 것으로 나타났다.

토양 내 존재하는 두 항목의 농도는 납(Pb)이 카드뮴(Cd)에 비해 30배 가까이 높은 것으로 나타났지만(Table 1 참조), 뿌리를 제외한 줄기와 쌀알 내 존재하는 함량은 두 항목간 미세한 차이만을 보인다. 검체가 채취된 부위의 위치를 고려했을 때 토양 내 수분에 존재하는 물질이 토양으로부터 집적되는 순서는 뿌리 > 줄기 > 쌀알 > 잎으로 볼 수 있다. 그러나 본 연구결과 나타난 검체별 농도는 부위별, 항목별 다르게 나타난다. 토양으로부터 직접적인 영향을 받는 뿌리의 경우 두 항목 모두 가장 높은 농도를 보였다. 그러나 카드뮴(Cd)은 이후 줄기 > 쌀알 > 잎, 납(Pb)은 잎 > 줄기 > 쌀알의 순서로 농도가 집적되는 것으로 나타났다. 이러한 상이점은 식물체 내 이온의 물질수송(transportation)현상의 차이에 기인한 것으로 판단된다. 식물체는 내부 및 외부환경, 세포와 세포 사이에 이온



LS : Limestone

Fig. 6. Cd and Pb concentration of rice plant as a function of soil amendment addition (vertical bar in (b), (c), (d) means data range).

이나 분자가 끊임없이 이동하는데, 이러한 물질수송은 세포단위로 일어나며, 통과가 일어나는 세포막이 물질수송을 관장하여 수송될 물질의 종류·방향 및 속도를 조절하게 된다(Gwak and Yoon, 2011). 따라서 식물체 부위별 세포막이 갖는 이온의 선택적 투과성(selective permeability)에 기인하여 카드뮴(Cd)과 납(Pb)의 집적되는 부위와 농도가 달리 나타난 것으로 판단된다. 이러한 결과를 볼 때 가용성 식물체 즉, 농산물에 대한 토양 위해성의 저감평가를 위해서는 해당 식물체의 섭취대상 가용부위에 대한 오염원 함량을 우선적으로 검토할 필요가 있을 것으로 보여진다. 본 연구에서는 쌀알이 이에 해당된다.

3.3.2. 전이계수 비교

컬럼상층에서 채취한 토양과 해당 컬럼에서 생산된 쌀알의 카드뮴(Cd) 및 납(Pb)의 농도와 이를 바탕으로 산출한 전이계수(TF, Transfer Factor)를 Table 5에 나타내었다. Kim et al.(2012)의 수치는 전국 주산지역 농경지를 대상으로 2010년~2011년 사이에 수거된 농산물(쌀알)과 해당 농경지 토양을 대상으로 산출한 전이계수 평균값이다.

표에서 보는 바와 같이 석회석이 혼합된 조건에서의 전이계수는 대조구(control)에 비해 낮게 나타났으며, 이러한 경향은 과거 연구대상 토양이 채취된 농경지의 부적합 판정원인이라 할 수 있는 카드뮴(Cd)에서 명확하게 나타난

Table 5. Transfer Factors of Cd and Pb in soil to rice grain

		Cd			Pb		
		Control	LS 3%	LS 5%	Control	LS 3%	LS 5%
Conc. (mg/kg)	Rice grain	0.150	0.036	0.032	0.162	0.117	0.081
	Soil	2.748	2.606	2.652	72.426	69.723	69.922
Transfer Factor	This study	0.055	0.014	0.012	0.002	0.002	0.001
	Mean of Korea (Kim et al, 2012)		0.019			0.005	

LS : Limestone

다. 석회석 3% 및 5% 혼합조건에서의 전이계수는 대조구(control) 대비 22%~25% 수준까지 감소한다. 특히, 대조구에서 나타난 카드뮴(Cd)의 전이계수는 0.055으로 국내 평균인 0.019에 비해 3배 가까이 높은 수치이다. 해당 토양의 카드뮴(Cd) 함량이 2.75 mg/kg으로 국내 토양오염 우려기준(4 mg/kg)에 비해 70% 수준의 저농도임을 고려할 때 쌀알로의 전이량이 높았다고 볼 수 있다. 이에 비해 안정화처리를 하는 경우 그 전이계수는 국내 평균수치 미만으로 나타난다. 납(Pb)의 경우 안정화처리 유무에 따른 전이계수의 감소가 확인되지만 대조구(control)를 포함한 세 조건 모두 국내 평균수치의 미만으로 산출되었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 토양 내 중금속의 총 함량보다는 분획특성 등과 같은 토양입자와의 결합력, 식물체의 생리적 특성에 크게 좌우된다고 볼 수 있다. 카드뮴(Cd)의 경우 토양 내 총 함량은 토양오염의 우려수준도 아니며 컬럼별로 큰 차이를 보이지 않지만, 안정화 효과로 인한 전이계수의 감소가 확연하게 나타난다. 이는 곧 오염원의 토양 내 거동특성이 식물체 영향의 주요한 원인으로 작용할 수 있음을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 카드뮴(Cd)에 의한 부적합 농산물(쌀)을 생산한 이력이 있는 폐금속광산 주변의 토양오염우려기준 미만의 농토양을 대상으로 실제 농경지형태를 모사한 담수형 컬럼 및 벼재배 시험을 통해 안정화(석회석) 처리유무에 따른 농산물의 중금속(Cd, Pb) 위해성 저감효과를 검토하였다.

담수기간 동안 채취한 토양용액(soil solution)의 pH는 석회석이 적용된 컬럼 상층에서 pH 7.0 전후, 하층에서 6.5 전후의 수치를 보여 담수토양이 가지는 6.5~7.0의 범위를 보였다. 전기전도도는 석회석 혼합에 따른 처리조건별 차이는 있지만, 컬럼 상하층간 비교에서는 하층에서 비교적 높게 나타났다. 이는 토양용액 pH의 영향을 상당히

높게 받은 결과로 보여지는데, 컬럼 하층의 pH가 상대적으로 낮아 그만큼 염류의 용탈이 증가했던 것으로 판단된다. 근권심도(컬럼 상층)에서의 환원성 중금속 분석결과 망간(Mn)의 변화만 확인되었고 철(Fe)은 확인되지 않았다. 따라서 본 모니터링기간 동안 근권심도는 준호기성(suboxic) 상태를 유지하였던 것으로 판단된다. 아울러 석회석이 혼합된 토양에서의 망간(Mn) 용출은 모니터링기간 중반 이후에 대조구(control)보다 낮은 수준을 보여 환원상태로의 변화에 따른 용해보다는 토양 pH의 증가에 따른 불용화의 영향을 우선적으로 받은 것으로 판단된다. 국내 농산물에 대한 중금속 기준항목으로 설정되어 있는 카드뮴(Cd)과 납(Pb)의 경우 카드뮴(Cd)은 불검출 수준으로 확인되었고, 납(Pb)은 석회석이 적용된 컬럼 상층에서 전 모니터링기간 동안 대조구(control) 대비 낮은 용출농도를 보였다. 이는 토양용액 내 pH 증가에 따른 양이온 중금속의 침전효과가 주요 원인으로 식물체 전이감소를 위한 안정화처리의 긍정적인 효과로 판단된다.

모니터링 종료시점에서 채취한 근권심도(컬럼 상층) 토양 내 카드뮴(Cd)과 납(Pb)의 분획특성 분석결과 석회석이 혼합된 안정화층에서 대조구(control) 대비 교환가능형(exchangeable)의 감소가 확인되어 오염원의 위해성 저감효과를 확인할 수 있었다. 아울러 석회석 혼합에 따른 탄산염결합형(carbonates)의 증가가 확인되는데, 이는 교환가능형으로 존재하는 오염원의 침전효과와 함께 담수조건에서 용해도가 증가했던 망간산화물(Mn oxides)이 침전하면서 이에 결합된 오염원이 공침된 영향으로 판단된다. 다만, 환경기준 대비 비교적 저농도로 존재하는 토양오염원의 특성상 일부 탄산염결합형의 증가가 미세하게 나타나는 경우가 있어 안정화 효과 검토 시 교환가능형의 변동폭을 우선적으로 검토하고, 철·망간 산화형의 감소비율을 추가적으로 검토하는 것도 타당할 것으로 판단된다.

최종적으로 벼에서 채취한 뿌리, 줄기, 잎, 쌀알의 카드뮴(Cd), 납(Pb) 함량 비교검토결과 안정화 처리조건에서의 뿌리와 쌀알에서 오염원의 전이감소효과가 나타났다. 줄

기의 경우에도 납(Pb)에서 일부 조건에서 대조구(control) 보다 높은 수준의 함량을 나타내었지만 대체적으로 안정화에 따른 식물체 전이량이 낮아 검토대상 석회석의 처리 방안은 적절한 것으로 판단된다. 다만, 식물체 내 집적된 농도는 부위별로 다르게 나타나므로, 안정화효과의 검증 대상을 농산물로 선정한 경우 향후 인체의 영향을 고려하여 식용부위의 오염원 함량을 우선적으로 검토하는 것이 타당할 것이다.

국내의 토양오염기준을 만족하더라도 토양 중금속의 거동특성에 따라서 식물체에 위해를 줄 수 있는 수준의 토양이 존재할 수 있다. 이는 토양-식물 간 전이계수가 높다고 볼 수 있는데 토양 내 중금속의 총 함량보다는 분획특성 등과 같은 토양입자와의 결합력, 식물체의 생리적 특성에 크게 좌우된다고 볼 수 있다. 그러므로 농경지의 경우 토양오염의 관점과 이의 처리방안의 초점을 직접적인 수용체라 할 수 있는 농작물에 맞추어 필요가 있을 것으로 판단된다. 이는 곧 오염물질의 토양 내 거동특성에 기반하여 접근할 필요가 있음을 의미하는 것이다.

References

- Brady, N.C. and Weil, R.R., 1996, The Nature and Properties of Soils, Prentice-Hall, Inc., 618 p.
- Chae, J.C., 2012, Science of Rice Production, Hyangmunsa, 70 p.
- Cho, H.J., Jo, I.S., Hyun, B.K., and Shin, J.S., 1995, Effects of different tillage practices on changes of soil physical properties and growth of direct seeding rice, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **28**(4), 301-305.
- Gonzaga, M.I.S., Ma, L.Q., Pacheco, E.P., and Santos, W.M.D., 2012, Predicting arsenic bioavailability to hyperaccumulator *pteris vittata* in arsenic-contaminated soils, *Int. J. Phytorem.*, **14**, 939-949.
- Gwak, B.H. and Yoon, K.E., 2011, Plant Physiology, Hyangmunsa, 100-101 p.
- Gwon, S.G., Kim, B.Y., Kim, J.S., Kim, T.C., Yoon, C.G., Jung, J.C., and Hong, S.G., 1998, Agricultural Engineering, Hyangmunsa, 231 p.
- Guo, X., Wei, Z., Penn, C.J., Xu, T., and Wu, Q., 2011, Effect of soil washing and liming on bioavailability of heavy metals in acid contaminated soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **77**, 432-441.
- Houba, V.J.G., Lexmond, Th.M., Novozamsky, I., and Lee, J.J.V.D., 1996, State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment, *Sci. Total. Environ.*, **178**, 21-28.
- Im, J.W., Kim, Y.J., Yang, K., and Nam, K.P., 2014, Applicability of soil washing with neutral phosphate for remediation of arsenic-contaminated soil at the former Janghang smelter site, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(4), 45-51.
- Im, K.B., Byun, J.Y., Ha, S.Y., Sin, H.D., and Bang, J.W., 2009, Plant Biology, Hyangmunsa, 175-178 p.
- Jeong, S.K., An, J.S., Kim, Y.J., Kim, G.H., Choi, S.I., and Nam, K.P., Study on heavy metal contamination characteristics and plant bioavailability for soils in the Janghang smelter area, *J. Soil Groundw. Environ.*, **16**(1), 42-50.
- Jung, M.C., 1994, Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study, *Econ. Environ. Geol.*, **27**(5), 469-477.
- Kim, G.H., Kim, K.Y., Kim, J.G., Sa, D.M., Seo, J.S., Son, B.G., Yang, J.E., Eom, K.C., Lee, S.E., Jeong, G.Y., Jeong, D.Y., Jeong, Y.T., Jeong, J.B., and Hyun, H.N., 2009, Soil Science, Hyangmunsa, 194-195 p., 214-216 p., 222 p.
- Kim, J.Y., Lee, J.H., Kunhikrishnan, A., Kang, D.W., Kim, M.J., Yoo, J.H., Kim, D.H., Lee, Y.J., and Kim, W.I., 2012, Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products, *Korean J. Environ. Agric.*, **31**(4), 300-307.
- KME (Korea Ministry of Environment), 2013, Korea standard methods for soil analysis.
- Koh, I.H., Kim, E.Y., Ji, W.H., Yoon, D.G., and Chang, Y.Y., 2015, The fate of As and heavy metals in the flooded paddy soil stabilized by limestone and steelmaking slag, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(1), 7-18.
- Koh, I.H., Lee, S.H., Lee, W.S., and Chang, Y.Y., 2013, Assessment on the transition of arsenic and heavy metal from soil to plant according to stabilization process using limestone and steelmaking slag, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**(7), 63-72.
- Lee, J.H., Kim, J.Y., Go, W.R., Jeong, E.J., Kunhikrishnan, A., Jung, G.B., Kim, D.H., and Kim, W.I., 2012a, Current research trends for heavy metals of agricultural soils and crop uptake in Korea, *Korean J. Environ. Agric.*, **31**(1), 75-95.
- Lee, S.H., Ji, W.H., Lee, W.S., Koo, N.I., Koh, I.H., Kim, M.S., and Park, J.S., 2014, Influence of amendments and aided phytostabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings, *J. Environ. Manage.*, **139**, 15-21.
- Lee, W.M., Kim, S.W., Jeong, S.W., and An, Y.J., 2012b, Comparative study of ecological risk assessment : deriving soil ecological criteria, *J. Soil Groundw. Environ.*, **17**(5), 1-9.
- Linsay, W.L. and Norvell, W.A., 1978, Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 421-428.
- Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., and Thornton, I., 1995, Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES, *Chem. Geol.*, **124**, 109-123.
- Meharg, A.A. and Zhao, F.J., 2012, Arsenic & Rice, Springer,

- Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 74 p.
- Mehlich, A., 1984, Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant, *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.*, **15**(12), 1409-1416.
- NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology), 2000, Methods for soil and plant analysis.
- NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology), 2010, Chemical methods for soil analysis.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 1994, Soils and Environmental Quality, CRC Press, Inc., Boca Raton, 230-231 p.
- Seo, B.H., Lim, G.H., Kim, K.H., Kim, J.E., Hur, J.H., Kim, W.I., and Kim, K.R., 2013, Comparison of single extractions for evaluation of heavy metal phytoavailability in soil, *Korean J. Environ. Agric.*, **32**(3), 171-178.
- Sobral, L.F., Smyth, J.T., Fageria, N.K., and Stone, L.F., 2013, Comparison of copper, manganese, and zinc extraction with Mehlich 1, Mehlich 3, and DTPA solutions for soils of the Brazilian coastal tablelands, *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, **44**, 2507-2513.
- Sparks, D.L., 1995, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, San Diego, 196-197 p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Blsson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Wenzel, W.W., Kichbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, **436**, 309-323.
- Yang, K., Kim, Y.J., Im, J.W., and Nam, K.P., 2014, Determination of human health risk incorporated with arsenic bioaccessibility and remediation goals at the former Janghang smelter site, *J. Soil groundw. Environ.*, **19**(4), 52-61.
- Yun, S.W., Jin, H.G., Kang, S.I., Choi, S.J., Lim, Y.C., and Yu, C., 2010, A comparison on the effect of soil improvement methods for the remediation of heavy metal contaminated farm land soil, *J. Korean Geotech. Soc.*, **26**(7), 59-70.
- Yun, S.W., Kang, S.I., Jin, H.G., Kim, H.J., Lim, Y.C., Yi, J.M., and Yu, C., 2011a, An investigation of treatment effects of limestone and steel refining slag for stabilization of arsenic and heavy metal in the farmland soils nearby abandoned metal mine, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **44**(5), 734-744.
- Yun, S.W., Kang, S.I., Jin, H.G., Kim, H.J., and Yu, C., 2011b, Leaching characteristics of arsenic and heavy metals and stabilization effects of limestone and steel refining slag in a reducing environment of flooded paddy soil, *J. Agric. Life Sci.*, **45**(6), 251-263.