

玄米中 重金屬 含量豫測을 위한 土壤浸出液의 比較

I. 浸出液의 種類와 土壤中 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 浸出性

柳 順 昊* · 朴 武 彦**

(1985년 5월 21일 접수)

Comparison of Soil Extractants for Estimation of Cadmium, Zinc and Lead in Brown Rice Grown at Paddy Soils near Old Zinc-Mining Sites

1. Comparison of Solutions to Extract Cadmium, Zinc and Lead in Soils

Sun-Ho Yoo* and Moo-Eon Park**

Abstract

In order to characterize relationship between accumulation of cadmium, zinc and lead in soil and soil chemical properties and also to choose a suitable soil extractant for estimation of these heavy metal contents in brown rice from analysis data of contaminated soils, four extractants-0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.1 M NH₄-oxalate, 0.001 M 2Na-EDTA, were compared by analyzing 84 soil samples collected from paddy fields adjacent to five zinc-mining sites.

Contents of Cd, and Pb in soil increased with Zn content and those of three elements were found to be much higher in surface soil (0~15 cm) than subsurface soil (15~30 cm). Contents of these elements in soil were positively correlated with soil pH, but its correlation between extractable heavy metal content and organic matter or CEC varied from region to region. These three elements were negatively correlated with Mg content of soils. The extractability of the metals was in the order 0.1 M HCl ≥ 0.1 M HNO₃ > 0.001 M 2Na-EDTA > 0.1 M NH₄-oxalate.

緒 論

鉛이나 亞鉛鎳의 採鍊 또는 그 製鍊中에 생긴 廢水, 鎳微砂 또는 粉塵에 依한 畚土壤의 汚染問題가 深刻하

게 認識된 것은 最近 數年間으로 特히 이들 土壤에서 生産된 玄米中에 日本食糧廳의 交換對象 濃度인 0.4 ppm 以上の 카드뮴을 含有한 것이 있다고 發表된 바 있었다.⁽¹⁾ 그러나 이들 汚染地 土壤에서는 카드뮴 뿐만 아니라 神經系나 血液活動에 障害을 일으키게 하는

*서울大學校 農科大學 (College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea)

**農村振興廳 麥類研究所 (Wheat and Barley Research Institute, RDA, Suwon, Korea)

鉛을 비롯하여 銅이나 其他 重金屬도 많이 汚染되어 있을 것으로 생각되나 아직 이에 대한 報告는 없다.

土壤中에 含有된 重金屬의 分析은 一般的으로 浸出液을 使用하여 原子吸光法으로 分析 定量하고 있다. 浸出液의 種類는 分析對象의 重金屬의 種類에 따라 決定되며 各 浸出液마다 獨特한 特徵이 있다. 많이 利用되고 있는 浸出液에는 NH₄-acetate, NH₄NO₃, CH₃ COOH DTPA-CaCl₂, HCl, HCl+H₂SO₄ 混合液, HClO₄, HN-O₃, 2Na-EDTA, NH₄-oxalate 等 여러가지가 있으며 (2,3,4,5,6) 分析하고자 하는 金屬의 種類나 分析目的에 따라 使用되는 浸出液의 種類나 濃도가 다르기 때문에 어떤 浸出液이 玄米中 重金屬含量을 推定하는데 가장 좋다고 短的으로 말하기 어렵다.

本研究은 亞鉛 또는 其他 鑛山地域의 重金屬 汚染 實態를 把握함에 있어 浸出液의 種類에 따른 浸出程度를 究明함과 同時에 土壤分析 資料로 부터 玄米中 重金屬 含量推定에 가장 適合한 土壤浸出液을 選拔하고자 試驗을 遂行하였던 바 그 結果를 報告한다.

材料 및 方法

義昌, 星州, 漆谷 및 蔚珍郡과 光明市에 散在하고 있는 5 個 亞鉛鑛山을 對象으로 鑛口로 부터 每 50~100 m 距離에 位置한 總 45개 鑛口를 選定하여 鑛口당 20 여지점에서 表土(0~15 cm)와 心土(15~30 cm)로 구분하여 Composite sampling method 로 土壤을 採取한 뒤 2 mm 체를 통과시킨 風乾細土를 分析用으로 하였다. 土壤中 浸出性 Cd, Zn, Pb는 風乾細土 5g을 採取하여 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.1 M NH₄Ox 및 0.001 M 2Na-EDTA 等 4種의 浸出液 50 ml를 각각 加하여 20 ±1°C 恒溫室에서 왕복진탕기로 1時間 진탕 침출시킨 뒤 餘과하여 Simadju 610 S型 原子吸光分析計로 測定하였으며 重金屬에 對한 全含量은 Singh와 Narwal⁽⁷⁾이 比較 檢討한 結果 가장 좋은 것으로 밝혀진 Oien 및 Gjerdingen의 concentrated HNO₃ digestion 方法으로 分析하였다. 土壤의 pH는 硝子電極法, 有機物은 W-

Table 1. Contents of total and extractable Cd, Zn, and Pb in soils (ppm)

Extractant		Surface soil			Sub-surface soil		
		Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb
Total (conc. HNO ₃ digestion)	Minimum	0.48	27.50	9.40	0.60	44.00	9.40
	Maximum	52.80	5600.00	3102.00	6.48	847.00	451.20
	Mean	6.61	781.26	362.89	2.22	250.46	115.68
	S.D.	11.44	1379.86	696.26	1.47	191.08	125.52
0.1M HCl extractable	Minimum	0.21	4.30	3.90	0.13	3.30	1.51
	Maximum	14.67	1763.00	312.00	3.47	172.00	277.00
	Mean	2.26	188.95	80.05	1.17	59.05	50.98
	S.D.	2.70	369.51	90.72	0.94	50.88	66.24
0.1M HNO ₃ extractable	Minimum	0.21	3.30	3.20	0.17	2.40	0.90
	Maximum	12.50	975.00	230.00	3.71	146.00	218.00
	Mean	2.15	132.69	58.98	1.19	43.00	41.71
	S.D.	2.35	208.87	66.96	0.94	41.82	53.05
0.1M NH ₄ -oxalate extractable	Minimum	Trace	1.50	Trace	Trace	1.50	Trace
	Maximum	0.61	200.80	12.70	0.20	61.00	7.90
	Mean	0.15	39.15	1.68	0.11	17.67	0.79
	S.D.	0.12	45.96	2.81	0.06	16.68	1.54
0.001M 2Na-EDTA extractable	Minimum	0.17	1.50	3.20	0.15	1.00	2.40
	Maximum	5.13	150.00	196.00	2.22	74.00	130.00
	Mean	1.22	40.79	48.97	0.75	21.76	32.59
	S.D.	1.13	37.38	46.88	0.63	20.73	3.263

alkley와 Black法,⁽⁸⁾ 陽이온 置換容量과 置換性 陽이온 含量은 1N-ammonium acetate (pH 7.0)法⁽⁹⁾으로 각각 定量하였다.

Zn, Pb 含量과 이들 금속의 全含量을 調査한 結果는 表 1과 같다.

結果 및 考察

1. 浸出液의 種類와 浸出性 Cd, Zn, Pb의 含量

5個地域의 廢礦山周圍에 있는 45個 畚土壤으로 부터 채취한 表土 45點, 心土 39點을 使用하여 浸出性 Cd,

表 1에서 表土는 心土에 比하여 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 全含量이 현저히 높았으며 重金屬의 種類別로 보면 表土의 카드뮴全含量이 平均 6.61 ppm으로 地殼中 含量 0.15 ppm⁽¹⁰⁾이나 自然土壤中 含量 0.5~0.8 ppm⁽¹⁰⁾보다 8倍 以上 많은 것으로 나타났고 鉛의 全含量은 地殼中 含量 15 ppm, 土壤中 含量 10 ppm⁽⁹⁾보다 24倍 以上 많은 363 ppm에 이르고 있으며 亞鉛의 全含量도 土壤中 平均含量 50 ppm⁽¹¹⁾이나 地殼中 含量 40 ppm⁽¹¹⁾

Table 2. Recovery rate of Cd, Zn and Pb extracted by various solutions(%)

Extractant(pH)	Surface			Sub-surface		
	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb
0.1M HCl (1.4)	48.1	25.3	36.5	48.3	22.2	38.8
0.1M HNO ₃ (1.5)	48.5	18.4	30.2	50.5	14.9	31.1
0.1M NH ₄ -oxalate (6.6)	4.7	7.6	0.5	6.3	6.5	0.4
0.001M 2Na-EDTA (4.9)	30.4	9.4	28.0	32.6	8.1	30.0

보다 16倍 以上 많은 781 ppm에 이르는 높은 重金屬 含量을 보였다. 이들 土壤에서 生産된 玄米中 重金屬含量과 土壤中 含量과의 相互 關聯性을 調査하여 汚染豫測 模型式을 模索코자 土壤浸出液의 浸出能을 土壤中 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 全含量에 대한 浸出性 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 含量을 百分比로 하여 浸出率(%)로 表示한 結果는 表 2과 같다. 各 浸出液의 浸出程度는 0.1M HCl > 0.1M HNO₃ > 0.001M 2Na-EDTA > 0.1M NH₄-oxalate 순으로 强酸性의 0.1M HCl과 0.1M HNO₃가 弱酸性인 0.001M 2Na-EDTA 또는 中性에 가까운 NH₄-oxalate 보다 강한 浸出力을 나타냈다. 이러한 結果는 카드뮴 分析時 浸出液의 濃度가 진할수록, 그리고 pH가 낮을수록 浸出量이 많다고 한 李⁽³⁾의 報告와 一致한다. 그러나 Farrah⁽²⁾는 0.001M EDTA (pH 7)가 0.1M HNO₃ (pH 1.4) 보다 더 좋은 浸出率을 보였다고 報告한 것과는 相異한데 이는 使用된 浸出液의 pH가 다를 뿐만 아니라 Farrah는 易溶性 Cd를 粘土에 吸着시킨 뒤 浸出液의 浸出率을 본 反面 本試驗에서는 不溶性 또는 難溶性 化合物이 많은 自然土壤을 使用한데 基因된 것으로 믿어진다. 表 1에서 ammonium oxalate는 重金屬含量이 적은 土壤에서 trace로 定量되기 때문에 ammonium oxalate는 汚染度가 낮은 土壤에 대한 調査研究에는 問題가 있을 것으로 생각된다.

表 3에서 各 浸出液間에는 高度의 回歸關係가 成立되기 때문에 어떤 浸出液을 使用하여 土壤中 重金屬含量을 調査하였을 경우 本 回歸式을 使用하여 他 浸出液

의 效果를 推定할 수 있을 것으로 생각되며 또한 表 4에서 浸出性 Cd, Zn, Pb는 全 Cd, Zn, Pb 含量과 高度의 回歸關係가 있어 全含量을 推定할 수 있을 것으로 생각된다.

2. 土壤의 化學性과 浸出性 Cd, Zn, Pb의 含量

土壤의 pH, CEC 및 有機物含量과 重金屬全含量 또는 浸出性 重金屬과의 相關關係를 調査한 結果는 表 5와 같다.

表 5에서 土壤中 Cd, Zn 및 Pb는 土壤의 pH와 高度의 正相關을 나타내고 있는데 이는 카드뮴濃度가 높은 畚土壤의 改良을 위하여 강력히 권장되고 있는 石灰施用의 結果로 正相關을 나타냈기 보다는 Shuman⁽¹²⁾이 Zn의 吸着性에 關한 試驗에서 pH가 낮을수록 土壤에 對한 吸着量이 적었다고 보고한 것과 Harter⁽¹³⁾가 鉛, 亞鉛 및 니켈의 吸着 및 溶出에 關한 試驗 結果 높은 pH에서 吸着시킨 重金屬은 낮은 pH에서 吸着시킨 것에 比하여 溶出이 어려웠다고 하였으며 林과 金⁽¹⁴⁾은 pH가 낮을수록 置換性 Cd의 含量이 많은 反面 pH가 높으면 有機態 Cd가 增加하였다고 報告한 점으로 볼때 pH가 낮을수록 土壤中 重金屬 汚染量이 적은 뿐만 아니라 置換態 Cd가 많아 土壤粒子에 吸着된 重金屬 이온이 土壤溶液으로 쉽게 移動되어 作物에 依收 吸收除去 또는 透水에 依한 溶脫이 심하게 일어나게 되며 반대로 pH가 높으면 有機態 Cd를 포함하여 難溶性

Table 3. Regression equations and correlation coefficients between various extractants

Heavy Metal	Variable(Extractant)		Regression	Coef. (r)
	Dependant (Y)	Independant (X)		
Cd	0.1M HNO ₃	0.1M HCl	Y=0.872x+0.176	0.987**
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.1M HCl	Y=0.040x+0.059	0.857**
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.1M HNO ₃	Y=0.045x+0.052	0.848**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M HCl	Y=0.398x+0.305	0.891**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M HNO ₃	Y=0.468x+0.203	0.927**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M NH ₄ -oxalate	Y=7.667x+0.009	0.803**
Zn	0.1M HNO ₃	0.1M HCl	Y=0.454x+32.627	0.786**
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.1M HCl	Y=0.098x+16.560	0.741**
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.1M HNO ₃	Y=0.208x+10.227	0.908**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M HCl	Y=0.070x+23.003	0.605**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M HNO ₃	Y=0.161x+17.309	0.808**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M NH ₄ -oxalate	Y=0.788x+8.940	0.908**
Pb	0.1M HCl	0.1M HNO ₃	Y=1.218x+4.464	0.918**
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.1M HCl	Y=0.022x-0.167	0.745**
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.1M HNO ₃	Y=0.025x+0.007	0.644**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M HCl	Y=0.498x+8.843	0.936**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M HNO ₃	Y=0.605x+11.139	0.857**
	0.001M 2Na-EDTA	0.1M NH ₄ -oxalate	Y=13.811x+24.536	0.748**

**Significant at 1% probability level

Table 4. Regression equations and correlation coefficients between total and extractable heavy metal content by various solutions

Heavy metal	Solution	Regression	Coeff. (r)
Cd	0.1M HCl	Y=-1.793+3.631x	0.896**
	0.1M HNO ₃	Y=-2.199+3.973x	0.865**
	0.1M NH ₄ -oxalate	Y=-4.352+68.013x	0.772**
	0.001M 2Na-EDTA	Y=-1.771+6.334x	0.697**
Zn	0.1M HCl	Y=108.206+3.316x	0.883**
	0.1M HNO ₃	Y=-9.530+5.979x	0.920**
	0.1M NH ₄ -oxalate	Y=-162.079+23.883x	0.842**
	0.001M 2Na-EDTA	Y=-188.628+22.641x	0.693**
Pb	0.1M HCl	Y=-70.507+4.787x	0.735**
	0.1M HNO ₃	Y=-11.807+5.100x	0.590**
	0.1M NH ₄ -oxalate	Y=50.198+156.179x	0.689**
	0.001M 2Na-EDTA	Y=-78.2+7.776x	0.634**

**Significant at 1% probability level

인 carbonate態 Cd가 增加하기 때문에 土壤에 잔존하는 量이 많게 되어 土壤 pH와 重金屬 含量間에 正의

相關關係가 成立된 것으로 생각된다. 따라서 作物의 重金屬 汚染을 輕減시키기 위하여 石灰를 多量 施用하여

Table 5. Linear correlation coefficients between extractable heavy metal contents and pH, organic matter and CEC

Heavy metal	Extractant	All of 5 area (45 samples)			Seongju (12 samples)	
		pH	OM	CEC	OM	CEC
Cd	Total(conc. HNO ₃)	0.790**	-0.581**	-0.751**	0.706**	0.586*
	0.1M HCl	0.742**	-0.451**	-0.612**	0.766**	0.398
	0.1M HNO ₃	0.727**	-0.417**	-0.585**	0.797**	0.425
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.656**	-0.340*	-0.580**	0.507	0.067
	0.001M 2Na-EDTA	0.649**	-0.272	-0.466**	0.693**	0.294
Zn	Total(conc. HNO ₃)	0.811**	-0.585**	-0.718**	0.723**	0.584*
	0.1M HCl	0.718**	-0.513**	0.694**	0.743**	0.692**
	0.1M HNO ₃	0.805**	-0.534**	-0.689**	0.762**	0.426
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.659**	-0.403**	-0.685**	0.793**	0.682**
	0.001M 2Na-EDTA	0.568**	-0.247	-0.489**	0.860**	0.622*
Pb	Total(conc. HNO ₃)	0.716**	-0.596**	-0.726**	0.352	0.379
	0.1M HCl	0.525**	-0.548**	-0.609**	0.415	0.233
	0.1M HNO ₃	0.398**	-0.473**	-0.477**	0.506	0.284
	0.1M NH ₄ -oxalate	0.442**	-0.411**	-0.660**	0.239	0.199
	0.001M 2Na-EDTA	0.538**	-0.533**	-0.554**	0.363	0.231

*, **: Significant at 5% and 1% probability levels, respectively

Table 6. Linear correlation coefficients between heavy metal contents and exchangeable cations.

Heavy metal	Solution	Cation of soils			
		Ca	Mg	K	Na
Cd	Total(conc. HNO ₃)	-0.123	-0.422**	0.310*	-0.102
	0.1M HCl	-0.067	-0.309*	0.263	-0.120
	0.1M HNO ₃	-0.033	-0.301*	0.266	-0.138
	0.1M NH ₄ -oxalate	-0.067	-0.318*	0.283	-0.132
	0.01M 2Na-EDTA	0.032	-0.249	0.160	-0.177
Zn	Total(conc. HNO ₃)	-0.774	-0.383*	0.277	-0.104
	0.1M HCl	-0.001	-0.333*	0.218	-0.108
	0.1M HNO ₃	-0.101	-0.386*	0.367	-0.115
	0.1M NH ₄ -oxalate	-0.058	-0.403**	0.177	-0.188
	0.001M 2Na-EDTA	0.024	-0.300*	0.065	-0.219
Pb	Total(conc. HNO ₃)	-0.134	-0.444**	0.237	-0.117
	0.1M HCl	-0.258	-0.498**	0.126	-0.173
	0.1M HNO ₃	-0.150	-0.407**	0.094	-0.152
	0.1M NH ₄ -oxalate	-0.285	-0.554**	0.046	-0.181
	0.001M 2Na-EDTA	-0.236	-0.470**	0.070	-0.189

*, **: Significant at 5% and 1% probability levels, respectively

土壤 pH를 높게 유지시킬 경우 일시적인 防止策은 될 수 있겠으나 상대적으로 土壤의 立場에서 볼때는 土壤의 汚染을 長期化할 우려가 있을 뿐만 아니라 重金屬이 汚染된 農用水 또는 廢水가 관개될 경우 土壤汚染에 의한 汚染程度를 加重시킬 수가 있기 때문에 石灰施用은 根本的인 土壤의 重金屬汚染 輕減策이 되지는 못할 것으로 생각된다. 또 表 5에서 土壤의 CEC나 有機物은 地域間에 서로 相反된 相關關係를 나타내고 있다. 즉 全供試土壤을 使用하였을 경우 高度의 負相關을 나타낸 반면 비교적 汚染過程이 單純하고 coarse loamy soil로만 構成된 星州의 다락광산 주변土壤만을 分析하였을 경우 高度의 正相關을 보여 주었으며 重金屬함량이 가장 높은 光明市의 광산 주변 토양은 高度의 負의 相關關係를 보였다. 一般的으로 有機物이나 粘土成分이 增加할 경우 CEC가 增加하여 吸着能이 커지기 때문에 既存報告^{9,10}들은 負의 相關關係를 가진다고 한 점으로 볼때 鑛山의 原鑛物 組成이 多樣하고 이에 따른 汚染樣相, 水系分布, 地型 및 土性, 배수정도, 작부방법 등 많은 變數가 서로 틀리게 作用한 여러 地域을 對象으로 調査할 경우 細心한 注意가 要求되는 것으로 생각된다.

表 6에서 土壤中 重金屬 含量과 陽이온과의 關係를 보면 K를 除外한 Ca, Mg 및 Na 모두가 負의 相關係數를 가지나 有意差를 나타낸 것은 Mg 뿐이었다.

要 約

浸出液의 種類別 土壤中 Cd, Zn, Pb의 浸出性 및 이들 重金屬과 土壤特性과의 關係를 究明코자 廢亞鉛鑛山地域의 隣近畚에서 採取한 土壤試料 84點을 使用하여 0.1 M-鹽酸, 0.1 M-窒酸, 0.001 M-ED TA 및 0.1 M-修酸암모늄 등 4種의 浸出液을 比較分析한 結果 浸出程度는 0.1 M HCl > 0.1 M-HNO₃ > 0.001 M-2Na EDTA > 0.1 M NH₄-oxalate 順이었으며 浸出液의 pH가 낮을수록 浸出力이 강하였다. 또 浸出液間 및 全含量과 浸出液性 重金屬 含量間에는 高度의 回歸關係가 成立되었으나 浸出力이 극히 낮은 0.1 M-NH₄-oxalate는 重金屬 汚染量이 적은 土壤에 對한 作物의 汚染程度推定을 目的으로 土壤을 分析할 경우 適用하기에는 不適合할 것으로 생각되었다. 土壤中 Cd, Zn 및 Pb는 土壤의 pH와 正의 相關關係를 가지나 土壤有機物과 CEC와는 地域間에 서로 相反되는 相關關係를 보였으며 陽이온중 Mg만이 有意性 있는 負의 相關關係를 나타냈다.

參 考 文 獻

1. 柳順昊, 李春寧 (1980) : 亞鉛鑛山地域의 畚土壤과

玄米中の 카드뮴 및 亞鉛含量, 學術院論文集(自然科學篇), 19, 255.

2. Farrah, H. and Pickering, W. F. (1978) : Extraction of heavy metal ions sorbed on clays, *Water, Air and Soil pollution*, 9, 491.

3. 李敏孝 (1980) : 畚土壤中 cadmium의 分析方法에 關한 研究, 慶尙大學校 大學院 碩士學位論文.

4. Davies, B. E. (1971) : Trace metals of soils affected by base metal mining in West England, *Oikos*, 22, 366.

5. Lagerwerff, J. V. (1971) : Uptake of cadmium, lead and zinc by raddish from soil and air, *Soil Sci.*, 111, 129.

6. Kirkham, M. B. (1975) : Uptake of cadmium and zinc from sludge by barley grown under four different sludge irrigation regimes, *J. Environ. Qual.*, 4, 423.

7. Singh, B. R. and Narwal, R. P. (1984) : Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil: Metal Extractability compared with Plant metal uptake, *J. Environ. Qual.*, 13, (3), 344.

8. Wakley, A. and Black, A. T. (1934) : An examination of the DEGTJAREFF method for determination of soil organic matter and a proposed modification of the Chromic acid titration method, *Soil Sci.*, 37, 29.

9. Schollenberger, C. J. and Simmon, R. H. (1945) : Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method, *Soil Sci.*, 59, 13.

10. 森下豊昭 (1970) : カドミウムによる 土壤 農作物の 汚染—全國的な汚染を 暗示, 化學と生物, 8, 734.

11. Allaway, W. H. (1968) : Agronomic controls over the environmental cycling of trade element, *Advanced Agron.*, 20, 235.

12. Shuman, L. M. (1975) : The effect of soil properties on zinc adsorption by soils, *SSAP*, 39, 454.

13. Harter, R. D. (1983) : Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel, *SSAJ*, 47, 47.

14. 林繼旭, 金善寬 (1983) : 畚土壤中 cadmium의 形態別 分布와 玄米中 cadmium 含量과의 關係, 韓國土壤肥料學會誌, 16, 28.