

제련소 인근 논 토양 중 중금속 형태 분류 및 수도체중 중금속 함량과의 상관성

김성조 · 백승화 · 문광현

Fractionation of Heavy Metals and Correlation with Their Contents in Rice Plant Grown in Paddy near Smelter Area

Seong-Jo Kim, Seung-Hwa Baek and Kwang-Hyun Moon

Abstract

The contents of heavy metals in soil near the Janghang smelter area were observed to understand present status and relationship between their fraction and the absorption by rice.

The soil samples were taken from the eight sites of the paddy fields in 1982 and 1990, and analysis on heavy metals including Cd, Zn, Cu and Pb was performed.

The results were as follows:

Total contents of heavy metals in the samples of 1990 were higher than those of 1982.

The order of increasing ratio was $Cu > Zn > Pb > Cd$ and the variation of Cd content by sequential different extracting was residual > exchangeable > dilute acid-extractable fractions and its increasing range was from 38 to 71% during nine years.

The ratio of immobile heavy metals bound within an oxide or silicate matrix of Fe-Mn oxide bound and residual in surface soil was that Cd, Pb, Cu and Zn were 31.65, 42.22, 76.57 and 79.49%, respectively, and their mobile ratios of exchangeable, dilute acid-extractable and organically bound were more than 20.28%. Those of mobile Cd, Pb, Cu and Zn were 68.35, 55.78, 23.43 and 20.28%, respectively.

Correlation between the heavy metal contents in surface soil and those in tissue of rice plant, such as leaf blade, leaf sheath, stem and panicle axis, were significant, but were not significant

in subsurface soil.

The dilute acid-extractable and organically bound fractions of Cd, Cu, Pb and Zr in surface soil were more significantly correlated with those in tissues of paddy rice.

서 론

토양에 존재하는 중금속 물질들은 생지구화학적(Biogeochemistry) 과정에 의해 이동성이 되어 수질 오염 또는 식량작물등에 흡수 축적되어 인축에 해를 주는 원인이 될 수 있다. 이와 같은 중금속들은 토양에 유입되는 방식에 의해서도 영향을 받는데 Page¹⁾등과 Chaney²⁾ 등은 토양중 중금속 함량 증가 원인으로 토양·식품 연쇄 체계 내에서의 금속들의 운명과 상호작용을 집중으로 연구해 왔다.^{3,4)} Gibson과 Farmer⁵⁾는 토양 중 중금속 함량을 강산분해법에 의한 전 함량 개념의 평가가 이루어지고 있는데 이는 금속들의 잠재적 이동성을 거의 알 수 없는 공급형태라고 하였다. Pickering⁶⁾은 이에 대하여 토양 중에서 식물이 흡수 이동 또는 이동성이 쉬운 중금속 화합물 형태 분석을 약전해질 및 chelate 시약 등을 이용할 때 가능하다고 하였다. 따라서 다단계적 연속 추출하는 방식은 퇴적물, sludges 및 폐기물을 개량제로 이용한 경작지 토양 중에서 중금속의 분포 이동성 등을 예견할 수 있는 방법이라고 볼 수 있다.^{7,8)} 이와 같은 기술들은 금속들을 2 내지 9가지 분리물로 구분할 수 있으며 여기에는 아주 반응이 작은 시약들에 의해 용출되는 보다 가용성인 금속물질의 양과 토양 시료를 강산에 의해서 추출하여 측정되는 전 중금속 함량등이 있다.^{3,9)}

본 연구는 제련소 인근에서 매연 및 분진의 영향을 받는 논 토양 중 비교적 Cd, Zn, Cu, Pb 함량이 많은 토양을 동일 지점에서 1982년과 1990년에 각각 채취한 8개 지점 시료를 중심으로 추출방법을 달리한 5단계 연속 추출법에 의해 화합물 형태별 및 채취 년도에 따른 함량 변화를 조사하고, 1990년 토양 시료를 채취한 동일 지역에서 재배된 수도체를

채취하여 식물체 부위별로 흡수 축적된 이들 중 중금속 함량과 추출 방법에 따른 토양 중 함량과의 상관관계를 조사 분석한 결과를 보고 한다.

재료 및 방법

1. 토양 시료 및 분석

충남 장항 제련소 인근 지역 논토양 중 비교적 Cd, Zn, Cu, Pb의 함량이 높은 논토양을 15cm 깊이 간격으로 표·심토로 구분하여 1980년과 1990년에 8개 지점에서 시료를 채취하고, 풍건 후 2mm 체를 통과한 것을 분석 시료로 하였다.

표 1에서 나타난 5단계 추출 방법을 이용 치환성, 묶은산 추출, Fe-Mn 산화물 결합, 유기결합형, 잔류물(규산염 형태) 형태 등 순차적으로 분류하였다.^{5,6,7,8)}

이 때 토양 시료는 건조기에서 건조시킨 1.00g으로 추출 순서 1에서 4 단계 까지를 연속적으로 추출하였고, 5 단계인 규산염 형태인 잔류물은 건조 후 0.100 g에 대해서 중금속을 추출하였다. 진탕 시간은 표 1에 나타난 시간을 행한 후 1에서 5 단계 모두 1500 rpm에서 20분 동안 원심분리한 상등액을 취하여 원자흡광분광기(AAS)에 의해서 분석하였고, 표준액은 각 추출 용액으로 조제하여 비교하였다.

2. 수도체 시료 및 분석

수도체 중 중금속 함량은 엽초, 엽신, 줄기, 화서축, 왕겨 및 현미 각 0.2g에 진한 HNO₃ : 진한 HClO₄(v/v, 2 : 1) 부피의 비로 만든 혼합액을 2ml 가하고, 서서히 가온시켜 최종 분해 온도를 70°C로 유지, 분해액의 색이 미색 또는 투명해지면 분해가

Table 1. Chemical extraction scheme for metal fractionation in soil.

| Fraction | Reagent conditions* | Shaking time. h |
|----------------------------|---|-----------------|
| 1. Exchangeable | 16mL 1 M MgCl ₂ (pH7.0) | 1 |
| 2. Dilute acid-extractable | 16 mL 1 M NaOAc adjusted to pH 5 with HOAc | 5 |
| 3. Fe-Mn oxide bound | 40 mL of 0.175 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ and 0.1 M H ₂ C ₂ O ₄ | 4 |
| 4. Organically bound | 40 mL of 0.1 M Na ₄ P ₂ O ₇ | 24 |
| 5. Residual | Dry (in oven) 0.1 g of material remaining after step 4. Add 4 mL HNO ₃ , 0.1 mL HClO ₄ and heat at 140°C for 3.5 h. Add 5.0g boric acid and dilute to 100 mL volume. | |

*There volumes are for 1.00 g oven-dried soil.

Extractions 1 through 4 were performed at room temperature for the stated times.

Separation between steps was by decantation of the centrifugate after 20 min at 1500 rpm.

종료된 것으로 하여 60°C 수욕조에서 3시간 증탕 후 탈이온 증류수로 20ml로 정용하고 그 여액을 원자 흡광분광도계(Model : Varian SpectrAA 300; Graphite furnace GTA-96)로 분석하였다.¹⁰⁾

결과 및 고찰

1. 토양중 중금속의 결합형태

제련소 인근 지역에서 시료로 8개 지점에서 채취 한 논 토양의 표·심토별 이화학적 성질은 표 2와 같다.

표토의 이화학적 성질이 1982년도와 1990년도 시료 모두 채취 지점별로 큰 차이가 있었고, 평균치로 비교해 볼 때 1990시료에서 유기물 함량이 증가했고, 유효인산은 약 1/3로, 치환성 양이온중 Na⁺이 1/8로, K⁺이 약간 감소된 점 등에서 차이가 있었으나 그 외의 이화학적은 거의 차이가 없었다. 심토에서도 양적 차이가 있었을 뿐 전체적인 경향은 표토와 비슷하였다.

제련소 지역 토양 중 전 중금속 함량의 정도를 비교하기 위하여 천연부존량^{11,12)}의 범위와 비교한 결과는 표 3과 같다.

Berrow와 Reaves¹¹⁾에 의해 조사된 전형적인 비오염지 토양 중의 중금속과 본 시료중의 평균 함량

을 비교할 때 1990년도 제련소 지역 토양 중에서 Cd 8.3, Zn 1.7, Cu 9.3, Pb 10.5배가 높았고, Lindsay¹²⁾의 천연부존수치 범위 상한치와 1990년 토양중 전 함량의 최대치와 비교할 때 Zn을 제외하고는 Cd 6.5, Cu 2.9, Pb 1.9배가 높게 나타났다. 년도별 변화에 있어서는 중금속 종류에 관계없이 1982년 보다 1990년도 토양에서 많아지는 경향을 나타내었다.

1982년도와 1990년에 채취한 토양중의 추출 형태 별 평균 중금속 함량 변화를 보면 표 4와 같다.

각 추출 방법별로 용출된 중금속 함량을 합한 양을 전체량으로 했을 때 표토에서는 1990년도 시료가 1982년도에 비해 Cd가 12%, Zn이 44%, Cu가 40%, Pb이 4% 증가된 것으로 나타났고, 심토에서도 Cd가 12%, Zn이 40%, Cu가 60%, Pb가 57%로 조사되어 중금속 종류에 관계없이 연차간에는 증가하고 있었다. 전체로는 Zn과 Cu가 토심의 깊이에 관계없이 증가폭이 컸고, Pb의 경우 심토에서 증가폭이 큰 것으로 나타났다. 또한 증가 비율을 보면 Cu > Zn > Pb > Cd의 순서로 작아지고 있었으며, 추출 용액별에 따른 증가 비율을 보면 Cd은 묽은산 추출 및 치환성 형태와 잔류성(규산염형태)이 38~71%로 비교적 증가폭이 높았고, Zn은 잔류성이 8%이하인 것을 제외하면 묽은산 추출, Fe-Mn산화물, 유기물 결합 및 치환성에서 41~223%였고 Cu는

Table 2. Physico-chemical properties of surface and subsurface soils of 8 sites selected near the Janghang Smelter area in 1982 and 1990, respectively.

| Physico-chemical | | 1982 | | 1990 | |
|---|----|--------------|--------|--------------|--------|
| properties | | Range | Mean | Range | Mean |
| Surface soil | | | | | |
| Clay(%) | | 4.50-36.00 | 22.81 | 3.50-35.00 | 18.05 |
| pH | | 5.1-7.70 | 5.95 | 5.10-6.70 | 5.69 |
| Organic matter(%) | | 0.70-2.70 | 1.94 | 0.70-3.10 | 2.26 |
| Available P ₂ O ₅ (ppm) | | 18.00-412.00 | 179.75 | 19.00-230.00 | 69.38 |
| Available SiO ₂ (ppm) | | 54.00-210.00 | 119.38 | 72.00-162.00 | 113.38 |
| C.E.C (me/100g) | | 6.80-17.75 | 10.53 | 8.20-11.00 | 9.64 |
| Exchangeable Cation (me/100g) | K | 0.08-0.34 | 0.21 | 0.12-0.31 | 0.19 |
| | Ca | 1.59-2.67 | 2.15 | 1.93-2.59 | 2.30 |
| | Mg | 0.47-2.71 | 1.64 | 0.77-2.37 | 1.49 |
| | Na | 0.08-9.34 | 1.64 | 0.06-0.48 | 0.21 |
| Subsurface soil | | | | | |
| Clay(%) | | 3.50-39.00 | 27.69 | 12.00-28.00 | 21.50 |
| pH | | 5.50-8.60 | 6.60 | 5.60-7.50 | 6.14 |
| Organic matter(%) | | 0.70-2.70 | 1.71 | 1.30-2.40 | 1.98 |
| Available P ₂ O ₅ (ppm) | | 9.00-459.00 | 133.13 | 26.00-240.00 | 80.50 |
| Available SiO ₂ (ppm) | | 57.00-697.00 | 191.88 | 83.00-262.00 | 134.88 |
| C.E.C (me/100g) | | 6.30-11.60 | 8.84 | 5.80-8.10 | 6.88 |
| Exchangeable Cation (me/100g) | K | 0.08-0.48 | 0.25 | 0.14-0.73 | 0.18 |
| | Ca | 1.37-3.03 | 2.24 | 1.14-12.87 | 3.66 |
| | Mg | 0.37-3.38 | 2.23 | 0.79-3.92 | 1.10 |
| | Na | 0.07-1.65 | 0.49 | 0.04-0.77 | 0.25 |

Table 3. Metals in contaminated soil of smelter area and uncontaminated soils(mg kg⁻¹ dry wt.).

| Metal | 1982 | | 1990 | | Uncontaminated | |
|-------|--------------|--------|--------------|--------|----------------|-----------|
| | Range | Mean | Range | Mean | Range* | typical** |
| Cd | 2.41- 3.68 | 2.97 | 2.73- 4.57 | 3.32 | 0.01-0.7 | 0.4 |
| Zn | 30.29- 78.48 | 47.65 | 19.23-267.94 | 68.41 | 10-300 | 40 |
| Cu | 22.69-192.68 | 79.97 | 34.41-290.14 | 111.93 | 2-100 | 12 |
| Pb | 85.91-331.96 | 151.40 | 84.62-380.53 | 157.85 | 2-200 | 15 |

* Data from Lindsay, 1979

** Data from Berrow and Reaves, 1984.

Table 4. Mean contents of heavy metals in sequential fractionation of soil near smelter area in 1982 and 1990.

| Fraction | Contents of heavy metals (ppm) | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------|---------|------|---------|---------|------|---------|---------|------|---------|---------|------|
| | Cd | | | Zn | | | Cu | | | Pb | | |
| | 1982(A) | 1990(B) | B/A | 1982(A) | 1990(B) | B/A | 1982(A) | 1990(B) | B/A | 1982(A) | 1990(B) | B/A |
| Surface soils (0~15cm) | | | | | | | | | | | | |
| Excha. | 0.44 | 0.64 | 1.45 | 3.22 | 4.55 | 1.41 | 1.24 | 2.81 | 2.27 | 26.44 | 21.91 | 0.83 |
| Dilacid | 0.40 | 0.55 | 1.38 | 2.11 | 5.83 | 2.76 | 3.60 | 8.43 | 2.34 | 23.84 | 25.80 | 1.08 |
| Organi. | 1.19 | 1.06 | 0.89 | 4.33 | 9.25 | 2.14 | 13.90 | 17.58 | 1.26 | 34.17 | 47.16 | 1.38 |
| Fe-Mn. | 0.65 | 0.64 | 0.98 | 5.83 | 13.98 | 2.40 | 41.71 | 59.90 | 1.44 | 50.86 | 48.01 | 0.94 |
| Residu | 0.29 | 0.43 | 1.48 | 32.16 | 34.08 | 1.08 | 19.53 | 23.22 | 1.19 | 16.09 | 14.97 | 0.93 |
| Total | 2.97 | 3.32 | 1.12 | 47.65 | 68.41 | 1.44 | 79.98 | 111.94 | 1.40 | 151.4 | 157.85 | 1.04 |
| Subsurface soils (15~30cm) | | | | | | | | | | | | |
| Excha. | 0.48 | 0.66 | 1.38 | 1.52 | 3.42 | 2.25 | 1.36 | 2.77 | 2.04 | 19.25 | 20.89 | 1.09 |
| Dilacid | 0.35 | 0.60 | 1.71 | 1.93 | 6.23 | 3.23 | 1.38 | 8.84 | 6.41 | 18.22 | 25.30 | 1.39 |
| Organi. | 1.01 | 0.88 | 0.87 | 5.25 | 9.47 | 1.80 | 8.05 | 15.54 | 1.93 | 22.28 | 42.13 | 1.89 |
| Fe-Mn. | 0.65 | 0.53 | 0.82 | 6.28 | 14.15 | 2.25 | 29.83 | 45.72 | 1.53 | 24.44 | 51.42 | 2.10 |
| Residu | 0.26 | 0.40 | 1.53 | 33.64 | 34.81 | 1.03 | 16.13 | 17.85 | 1.11 | 15.80 | 17.05 | 1.08 |
| Total | 2.75 | 3.07 | 1.12 | 48.62 | 68.08 | 1.40 | 56.73 | 90.72 | 1.60 | 99.99 | 156.79 | 1.57 |

Excha. : Exchangeable, Dilacid. : Dilute acid-extractable, Organi. : Organically bound, Fe-Mn. : Fe-Mn oxide bound, Residu. : Residual.

잔류성이 19%이하인 것을 제외하면 묶은산 추출, Fe-Mn산화물, 유기물 결합 및 치환성에서 26~541%의 증가폭을 나타내었고, Pb는 유기물 결합 형태에서 38% 이상의 증가폭을 나타내고 있었으나, 추출 방법 및 토심 간에 경향이 일정하지 않았다.

토양 중 중금속들은 토양교질과 결합 형태에 따라 식물에 흡수되는 정도가 달라지는데 이것은 추출 물질을 달리하여 구분 할 수 있다.^{3,6)}

표 5는 추출 방법을 달리하여 5단계 추출을 시행하고 전 중금속 함량과 각 추출 방법에 따른 양적 분포를 비율로 나타낸 것이다.

일반적으로 토양중에서 이동성이며 식물에 흡수

되기 쉬운 형태 즉, 치환성, 묶은산 추출형 및 유기물 결합형⁶⁾과 비교적 식물에 흡수되기 어려운 결합 형태로서 비이동성인 Fe-Mn산화물 결합형과¹³⁾ 및 강산에 의해 추출되어지는 잔류태(규산염내 중금속 형태)로 구분해 볼 때 조사된 중금속 종류에 따라 차이가 있었다.^{2,14)}

1982년 표토에서 이동성 중금속의 분포는 Cd가 68.35, Pb가 55.78, Cu가 23.43, Zn이 20.28%순으로 작아졌고, 비이동성 중금속 함량은 Cd가 31.65, Pb가 44.22, Cu가 76.57, Zn이 79.49%의 분포를 보였다. 심토에서의 분포도 이동성으로는 Cd가 66.90, Pb가 59.75, Cu가 19.02, Zn이 17.90%로 표토에 비

Table 5. Distribution of heavy metals contents with each extraction in sequential fractionation of soils.

| Fraction | 1982 | | 1990 | | Remark |
|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|----------|
| | surface (0~15cm) | subsurface (15~30cm) | surface (0~15cm) | subsurface (15~30cm) | |
| Cd(%) | | | | | |
| Exchangeable | 14.81 | 17.45 | 19.28 | 21.50 | mobile |
| Dilute acid-extractable | 13.47 | 12.72 | 16.57 | 19.54 | 〃 |
| Organically bound | 40.07 | 36.73 | 31.93 | 28.67 | 〃 |
| Fe-Mn oxide bound | 21.89 | 23.64 | 19.28 | 17.26 | immobile |
| Residual | 9.76 | 9.45 | 12.95 | 13.03 | 〃 |
| Zn(%) | | | | | |
| Exchangeable | 6.76 | 3.13 | 6.65 | 5.02 | mobile |
| Dilute acid-extractable | 4.43 | 3.97 | 8.52 | 9.15 | 〃 |
| Organically bound | 9.09 | 10.80 | 13.52 | 13.91 | 〃 |
| Fe-Mn oxide bound | 12.24 | 12.92 | 20.44 | 20.78 | immobile |
| Residual | 67.49 | 69.19 | 50.87 | 50.13 | 〃 |
| Cu(%) | | | | | |
| Exchangeable | 1.55 | 2.40 | 2.51 | 3.05 | mobile |
| Dilute acid-extractable | 4.50 | 2.43 | 7.53 | 9.74 | 〃 |
| Organically bound | 17.38 | 14.19 | 15.70 | 17.13 | 〃 |
| Fe-Mn oxide bound | 52.15 | 52.56 | 53.51 | 50.40 | immobile |
| Residual | 24.42 | 28.42 | 20.74 | 19.68 | 〃 |
| Pb(%) | | | | | |
| Exchangeable | 17.46 | 19.25 | 13.88 | 13.32 | mobile |
| Dilute acid-extractable | 15.75 | 18.22 | 16.34 | 16.14 | 〃 |
| Organically bound | 22.57 | 22.28 | 29.88 | 26.87 | 〃 |
| Fe-Mn oxide bound | 33.59 | 24.44 | 30.41 | 32.79 | immobile |
| Residual | 10.63 | 15.80 | 9.48 | 10.87 | 〃 |

해 중금속 함량이 적음에도 불구하고 이동성 비율이 비슷하면서 양적순서도 일치하였다. 1990년 표토에서의 이동성 중금속 비율도 Cd가 67.78, Pb가 60.10, Zn이 28.69, Cu가 25.74%로 1982년도 시료와는 Zn과 Cu에서 약간의 순서적 차이가 있었으나, 그 경향이 유사하였고, 심토에서는 Cd가 69.71, Pb가 56.33, Cu가 29.92, Zn이 28.08%로 1982년 시료와 경향이 같았다. 특히 Cd는 표·심토 관계없이 유기물

결합형이 가장 높았는데 이는 Elliot 등¹⁵⁾이 Cd가 유기물에 의해서 잘 결합되어진다고 한 결과와 같은 경향이였다.¹⁶⁾ 결국 식물에 의한 중금속 흡수는 토양중 중금속 함량에 의해서도 달라지지만 이동성 존재 비의 영향을 크게 받을 것으로 생각되는데 본 실험에서 이동성의 비율은 전체적으로 Cd > Pb > Cu > Zn의 순이였다. 비이동성이고 난용성인 산화물 결합형과 규산염형태 비율의 합이 Zn과 Cu에서

시료 채취 시기 및 토심에 관계없이 모두 70%를 넘었는데 이것은 Elliott 등⁷⁾이 도시 하수 sludge 중 중금속에 대하여 본 실험과 동일한 방법으로 추출했을 때 Cd를 제외하고는 비이동성의 비율이 75% 이상이었던 결과와는 Pb에서 차이를 나타내었다.⁶⁾ 또한 이동성 비율에 있어서는 Cd > Zn > Pb > Cu 순이어서 중금속들이 토양에 유입되는 유형에 의해

도 차이가 있음을 알 수 있었다.¹¹⁾ 치환성 및 묶은산 추출비율이 Cd에서는 sludge중에서의 비율이 컸던 것과 유사하였는데 이는 Cd의 고유의 특성인 것으로 볼 수 있었다.^{5,7)}

2. 중금속들의 추출 형태와 수도체 중 함량

1990년도 토양 시료 채취 지역에서 경작된 수도

Table 6. Correlation coefficient(r) between heavy metal contents in parts of paddy rice grown on and those in sequential fractionation of surface soil near smelter area in 1990.

| Fractionation | Parts of paddy rice | | | | | |
|-------------------------|---------------------|-------------|---------|--------------|------------|------------|
| | leaf blade | leaf sheath | stem | panicle axis | rice brain | brown rice |
| Cd(%) | | | | | | |
| Exchangeable | 0.300 | 0.797** | 0.377 | 0.184 | -0.563 | -0.422 |
| Dilute acid-extractable | 0.792** | 0.494 | 0.565 | 0.823** | 0.310 | -0.039 |
| Organically bound | 0.565 | 0.563 | 0.816** | 0.624* | 0.496 | 0.167 |
| Fe-Mn oxide bound | 0.425 | 0.851** | 0.531 | 0.249 | 0.021 | -0.556 |
| Residual | 0.109 | 0.064 | -0.404 | 0.001 | -0.179 | -0.738* |
| Zn(%) | | | | | | |
| Exchangeable | 0.578 | 0.727** | 0.862** | 0.562 | -0.281 | 0.138 |
| Dilute acid-extractable | 0.939** | 0.569 | 0.723* | 0.846** | 0.112 | -0.043 |
| Organically bound | 0.961** | 0.567 | 0.696* | 0.808** | 0.109 | -0.075 |
| Fe-Mn oxide bound | 0.945** | 0.550 | 0.694* | 0.830** | 0.094 | -0.038 |
| Residual | 0.834** | 0.624 * | 0.565 | 0.645* | 0.005 | -0.335 |
| Cu(%) | | | | | | |
| Exchangeable | 0.476 | 0.546 | 0.839** | 0.405 | -0.303 | 0.294 |
| Dilute acid-extractable | 0.900** | 0.657 * | 0.723* | 0.793** | 0.004 | -0.161 |
| Organically bound | 0.401 | 0.508 | 0.527 | 0.481 | -0.435 | -0.154 |
| Fe-Mn oxide bound | 0.643 * | 0.706 * | 0.512 | 0.598 | -0.174 | -0.505 |
| Residual | 0.760** | 0.376 | 0.336 | 0.682* | -0.136 | -0.374 |
| Pb(%) | | | | | | |
| Exchangeable | -0.363 | 0.393 | 0.050 | -0.448 | -0.543 | -0.271 |
| Dilute acid-extractable | 0.860** | 0.753** | 0.737** | 0.694* | -0.076 | -0.262 |
| Organically bound | 0.788** | 0.759** | 0.694* | 0.678* | 0.050 | -0.324 |
| Fe-Mn oxide bound | 0.390 | 0.784** | 0.491 | 0.347 | -0.066 | -0.594 |
| Residual | 0.773** | 0.411 | 0.426 | 0.720* | -0.068 | -0.348 |

* : P<0.05, ** : P<0.01

체를 시료로 하여 수도체 부위별 즉, 엽신, 엽초, 줄기, 이삭지경, 왕겨, 현미 부분으로 나누어 이 중 중금속 함량을 각각 구한 것을 1990년 토양 시료 중에 함유된 추출 형태별 중금속 함량과 상관관계를 표·심토별도 구분하여 분석한 결과는 표 6 및 7과 같다.

표 6에서 표토 중 치환성 Cd함량은 엽초 중 Cd함

량과, 묶은산 추출형태 Cd함량은 엽신과 화서축 중 Cd함량과, 유기적 결합 형태인 Cd함량은 줄기와 화서축 중 Cd 함량과, Fe-Mn 산화물 결합형태 Cd 함량은 엽초 중 Cd함량과 각기 유의적 상관관계가 있었으나, 잔류형(규산염형), Cd함량은 수도체 부위별 Cd함량과 상관성이 인정되지 않았다. 이것은 토양 중 잔류형(규산염형) Cd가 수도에 의해 흡수되기

Table 7. Correlation coefficient(r) between heavy metal contents in parts of paddy rice grown on and those in sequential fractionation of subsurface soil near smelter area in 1990.

| Fractionation | Parts of paddy rice | | | | | |
|-------------------------|---------------------|-------------|---------|--------------|------------|------------|
| | leaf blade | leaf sheath | stem | panicle axis | rice brain | brown rice |
| | Cd(%) | | | | | |
| Exchangeable | 0.095 | -0.037 | -0.209 | -0.016 | -0.501 | -0.550 |
| Dilute acid-extractable | -0.235 | -0.315 | -0.663* | -0.301 | -0.335 | -0.647* |
| Organically bound | -0.108 | -0.296 | -0.463 | -0.036 | -0.019 | -0.603* |
| Fe-Mn oxide bound | 0.367 | -0.055 | -0.045 | 0.239 | -0.304 | -0.412 |
| Residual | -0.182 | -0.011 | -0.574 | -0.173 | 0.118 | -0.841 |
| | Zn(%) | | | | | |
| Exchangeable | 0.098 | -0.117 | -0.078 | 0.130 | 0.310 | 0.400 |
| Dilute acid-extractable | -0.087 | -0.479 | -0.614* | -0.073 | -0.348 | -0.327 |
| Organically bound | -0.074 | -0.489 | -0.597 | -0.042 | -0.323 | -0.329 |
| Fe-Mn oxide bound | -0.088 | -0.490 | -0.625* | -0.083 | -0.344 | -0.312 |
| Residual | -0.207 | -0.390 | -0.724* | -0.185 | -0.268 | -0.556 |
| | Cu(%) | | | | | |
| Exchangeable | 0.182 | 0.149 | 0.146 | 0.158 | -0.125 | -0.504 |
| Dilute acid-extractable | -0.094 | -0.410 | -0.579 | -0.073 | -0.359 | -0.420 |
| Organically bound | 0.194 | -0.149 | -0.101 | 0.029 | -0.604* | -0.187 |
| Fe-Mn oxide bound | -0.125 | -0.342 | -0.488 | -0.118 | -0.392 | -0.476 |
| Residual | -0.121 | -0.383 | -0.609* | -0.115 | -0.376 | -0.478 |
| | Pb(%) | | | | | |
| Exchangeable | -0.174 | 0.029 | 0.002 | -0.156 | -0.094 | -0.765** |
| Dilute acid-extractable | -0.121 | -0.395 | -0.564 | -0.084 | -0.382 | -0.422 |
| Organically bound | -0.187 | -0.432 | -0.631* | -0.182 | -0.343 | -0.470 |
| Fe-Mn oxide bound | -0.226 | -0.369 | -0.515 | -0.211 | -0.317 | -0.499 |
| Residual | -0.075 | -0.340 | -0.625* | -0.073 | -0.402 | -0.463 |

* : P<0.05, ** : P<0.01

어려운 형태임을 보여 주는 결과였다.⁶⁾ 전체적으로 수도체 부위별 Cd함량과 토양 중 Cd 형태별과의 관계는 묽은산 추출형 > 유기적 결합형 > Fe-Mn산화물 결합형 > 치환성 > 잔류형(규산염형)순으로 흡수성이 달라지고 있었다.

치환성 Zn은 엽초와 줄기 중 Zn함량과 유의적인 상관성이 있고, 묽은산 추출형, Fe-Mn 산화 결합형 및 유기적 결합형 Zn함량은 엽초, 줄기 및 화서축 중의 Zn함량과 각각 유의성 있는 상관관계가 있고, 잔류형(규산염형) Zn함량과도 엽신, 엽초, 화서축 중 Zn함량과 상관관계가 있어서 각 추출 방법별 토양 중 Zn함량은 왕겨 및 현미를 제외한 엽신, 엽초, 줄기, 화서축 함량과 상관관계를 보이고 있었다.

치환성 Cu는 줄기 중 Cu함량과, 묽은산 추출형 Cu는 엽신, 엽초, 줄기, 화서축 중 Cu함량과, Fe-Mn 산화물 결합형 Cu는 엽신과 엽초 중 Cu함량과, 잔류형(규산염형) Cu는 엽신과 화서축 중 Cu함량과 각각 상관성을 나타내었는데, 유기적 결합형 Cu에서는 상관성이 나타나지 않았던 것이 특이하였다.

Pb의 경우는 토양 중 묽은산 추출형 및 유기적 결합형 Pb와 엽신, 엽초, 줄기, 화서축 Pb함량과, Fe-Mn 산화 결합형 Pb는 엽초 중 Pb와, 그리고 잔류형(규산염형) Pb는 엽신과 화서축 중 Pb함량과 유의적인 상관성이 있었으나 상관관계가 있을 것으로 예상했던 토양 중 치환성 Pb함량과는 수도체 어느 부위의 Pb함량과도 상관성이 인정되지 않고 있었다.

전체적으로 표토 중 중금속 형태와 수도체 흡수와 관계를 보면 묽은산 추출 형태의 중금속들이 수도체의 왕겨 및 현미를 제외한 엽신, 엽초, 줄기, 화서축 중에 이들 농도를 높이는 경향이 되었고, Cd, Zn, Pb에서 유기적 결합형 들이 엽신, 줄기와 화서축 중의 중금속 함량을 높이는 원인이 되었다.

또한 표·심토간 이들 중금속 함량간에 차이가 없으면서도 표 7의 심토 중에서는 추출 형태별 중금속 함량과 수도체 부위별 중금속 함량과 상관성이 모든 중금속 성분에서 인정되지 않았는데 이는 본 시료채취지역이 대기중의 매연 및 분진의 영향을

많이 받은 지역으로 수도체에 흡수된 중금속들이 뿌리를 통하여 흡수되는 방법 외에도 식물체 지상부를 통한 직접적인 흡수도 가능했을 것으로 생각된다.¹⁷⁾

요 약

토양 중 중금속들의 이동성 및 식물 흡수와의 관계를 알기 위하여 체렌소 매연 및 분진의 영향을 받는 논 토양을 대상으로 1982년과 1990년에 토양 시료를 표·심토 별로 채취하여 치환성, 묽은산, 유기물 결합형, Fe-Mn산화형결합, 잔류형(규산염형)으로 추출 방법을 달리하여 토양 중 중금속 함량 및 존재 형태를 분류하고, 1990년도 토양 시료 중 중금속 함량과, 1990년도에 채취한 수도체 중 부위별 중금속 함량과 상관관계를 조사 분석한 결과는 다음과 같다.

각 토양중 중금속 전 함량은 1990년 함량이 1982년도 함량보다 표토에서 Cd가 12%, Zn 44%, Cu가 40%, Pb가 4% 증가하였고, 심토에서는 Cd가 12%, Zn 40%, Cu가 60%, Pb가 57%로 증가되었고, 이들의 증가 비율이 Cu > Zn > Pb > Cd의 순서를 나타내었으며, Cd의 경우 잔류형(규산염형태) > 치환성 > 묽은산 추출형 순으로 함량 변화가 나타났고 9년 사이에 38-71%의 증가 비를 나타내었다.

산화물 및 규산염내에 결합되어 있어 비이동성인 중금속 비율은 표토에서 Cd가 31.65%, Pb가 44.22%, Cu가 76.57%, Zn이 79.49%였고, 치환성, 묽은산 추출형 및 유기적 결합형 등의 이동성은 20.28% 이상으로 Cd의 경우 68.35%, Pb의 경우 55.78%, Cu 23.43%, Zn이 20.28% 순으로 나타났다.

표토 중 중금속 함량과 수도체 부위별 함량간에는 왕겨 및 현미를 제외하고, 엽신, 엽초, 줄기, 화서축과 유의성 있는 상관관계가 있었으나, 심토 중 중금속 함량과 수도체 부위별 함량간에는 유의성이 없었다.

표토 중 추출 형태별 중금속 함량과 수도체 부위 함량간의 상관관계는 묽은산 추출형 및 유기물 결

합형에서 상관관계가 많이 있었으나, 심토에서는 없었다.

참고문헌

1. Page, A. L., Logan, T. J., and Ryan, J. A. (1987). *Land application of sludge*, Lewis Publ., Chelsea, MI.
2. Chaney, R. L. (1988). Metal speciation and interactions among elements affect trace element transfer in agricultural and environmental food-chains, p. 219-260. In J. R. Kramer and H. E. Allen(ed.) *Metal speciation: Theory, analysis and application*. Lewis Publ., Chelsea, MI.
3. Kim, S. J., Chang, A. C., Page, A. L., and Warneke, J. E. (1988). Relative concentration of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge-treated soils, *J. Environ. Qual.* **17** : 568-573.
4. National Research Council. (1980). *Mineral tolerances in domestic animals*, NAS, Washington, DC.
5. Gibson, J. J. and Farmer, J. G. (1986). Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils, *Environ. pollut. Ser.*, **B 11** : 117-135.
6. Pickering, W. F. (1986). Metal ion speciation-soil and sediments(a review), *Ore. Geol. Rev.*, **1** : 83-146.
7. Elliott, H. A., Dempsey B. A. and Maille, P. J. (1990). Content and Fractionation of Heavy Metals in Water Treatment Sludges, *J. Environ. Qual.*, **19**(3) : 330-334.
8. 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.
9. Cao, H., Chang, A. C. and Page, A. L. (1984). Heavy metal contents of sludge-treated soils as determined by three extraction procedures, *J. Environ. Qual.*, **13** : 131-134.
10. Ganje, T. J. and Page, A. L. (1974). Rapid acid dissolution of plant tissue for cadmium determination by atomic absorption spectrophotometry, *At. Absorpt. Newsl.* **13** : 131-134.
11. Berrow, M. L. and Reaves, G. A. (1984). Background levels of trace elements in soils, p. 333-340. In *Environmental contamination [United Nations Environment Programme]*. CEP Consultants, Edinburgh, UK.
12. Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. Wiley-Interscience, New York.
13. Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L. and Syers, J. K. (1976). Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum, *Soil Sci. Am. J.* **40** : 796-799.
14. Sauerbeck, D. R. and Rietz, E. (1983). Soil chemical evaluation of different extractants for heavy metals in soils in comm. Europe communities [Rep] EUR 8022. Environmental effect of organic and inorganic contamination, *Chem. Abstr.*, **99** : 193726, 147-160.
15. Elliott H. A., Liberati, M. R. and Huang, C. P. (1986). Competitive adsorption of heavy metals by soils, *J. Environ. Qual.*, **15** : 214-319.
16. Kim, S. J. and Baek, S. H. (1985). Effect of leaf mold on Cd uptake in paddy soil by rice plant, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.*, **18**(1) : 99-104.
17. Haygarth, P. M. and Jones, K. C. (1992). Atmospheric deposition of metals to agricultural surface; In *Biochemistry of trace metals*. Lewis Publishers : 249-276.