

만경강 유역 논 토양 중 중금속 형태분류와 수도체의 흡수량과의 관계

김성조* · 백승화* · 문광현*

A Correlation between the Fractionation of Heavy Metals in the Paddy Soil of the Mangyeong River Basin and their Uptake by Rice Plants Grown on it

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

Abstract

In order to elucidate the relationship between the mobility of heavy metals in soil and their uptake by plants, the soil samples collected from the Mangyeong River area were analyzed for the contents and existing forms of the heavy metals and the correlation between the contents of heavy metals in the soil and those in various parts of rice plants therefrom.

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

The results are as follows:

Total contents of heavy metals in the samples of 1990 were higher than those of 1982. The extent of increase was that Cd, Zn, Cu and Pb were 3, 29, 59 and 8% in top soil and 8, 50, 91 and 8% in sub-soil, respectively. The order of increasing ratio was Cu > Zn > Pb > Cd and the variation of Cd content by sequentially different extraction was organically bound > dilute acid-extractable=Fe-Mn oxide bound > exchangeable > residual fractions and the content of Cd with organically bound was 46.62~48.08 and 41.18~50.18% of total Cd in top and sub-soil, respectively.

The ratios of immobile heavy metals, Cd, Pb, Cu and Zn, bound within an oxide or silicate

*원광대학교 생명자원과학대학(College of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Iksan, 570-749, Korea)

본 논문은 1996년도 원광대학교 교내 연구비지원에 의해 수행되었기에 학교당국에 감사드린다.

matrix of Fe-Mn oxide in top-soil were 21.25, 35.98, 74.18 and 82.12%, respectively, and consequently their mobile ratios of exchangeable, dilute acid-extractable and organically bound were more than 17.88%. Those of mobile Cd, Pb, Cu and Zn were 78.25, 64.02, 25.82 and 17.88%, respectively.

Except for Pb a correlation between the contents of Cd, Zn, and Cu of exchangeable and dilute acid-extractable in top-soil and those in leaf blade, stem and panicle axis was significant, but was not significant in sub-soil.

서 론

토양 중에 존재하는 중금속 물질들은 생지구화학적(Biogeochemistry) 과정에 의해 이동성이 되어 수질 오염 또는 식용 작물의 오염원이 될 수 있다. 이는 토양에 중금속이 유입되는 방식에 의해서도 영향을 받는데 Page 등¹⁾과 Chaney 등²⁾은 토양 중 중금속 함량 증가의 원인별로 토양·식품연쇄 체계 내에서 금속들의 존재와 상호작용을 집중적으로 연구해 왔다.³⁾ 그러나 공장폐수 및 생활하수가 유입되는 하천수 관개에 따른 중금속의 작물에 흡수되는 형태에 대한 연구는 거의 없다.

Gibson과 Farmer⁴⁾는 토양 중 중금속 함량을 강산분해법에 의한 전 함량 개념의 분석은 오염에 대한 전체적인 지수로서 이용될 수는 있어도 포장 조건에서 금속들의 잠재적 이동성으로는 거의 알 수 없는 공급형태라고 하였다. Pickering⁵⁾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 토양 개량제로 이용한 경작지는 물론 공장폐수 및 생활하수에 의해 중금속 함량이 높아진 토양 중에서 중금속의 분포 및 이동성 등을 예견할 수 있을 것이다.

이와 같은 기술들은 금속들을 2내지 9가지 분리 물로 구분할 수 있으며 여기에는 아주 반응이 작은 시약들에 의해 용출되는 보다 가용성인 금속물질의

양과 토양 자체를 분해해서 측정되는 전 중금속 함량 등이 있다.^{9,10)}

따라서 본 연구는 전주지역의 공단폐수처리 배출수 및 생활하수가 유입되고 있는 전주천의 영향을 주로 받고 하류에서 익산지역의 공단 및 생활하수가 유입되고 있는 만경강유역을 중심으로 1982년과 1990년에 각각 동일지점에서 채취한 논 토양시료 중 상대적으로 Cd, Zn, Cu, Pb함량이 많은 10개 지점 시료에 대하여 추출방법을 달리한 5단계 연속 추출법에 의해 중금속의 화합물 형태별 및 채취년도에 따른 함량 변화를 보고, 1990년 토양시료에 대해서는 토양 중 이들 중금속함량과 토양시료 채취 지역에서 채배된 수도체 중 중금속 함량을 비교분석함으로써 작물에 흡수된 중금속함량과 추출방법에 따른 토양 중 형태별 중금속 함량과의 상관관계를 조사한 것을 보고한다.

재료 및 방법

1. 토양시료 및 분석

전주지역의 공단폐수처리 배출수 및 생활하수가 유입되고 있는 전주천의 영향을 주로 받고 하류에서 익산지역의 공단 및 생활하수가 유입되고 있는 만경강유역을 중심으로 1982년과 1990년에 상대적으로 Cd, Zn, Cu, Pb함량이 많고 시료채취 지역을 동일하게 한 10개지점에서 15cm깊이 간격으로 표·심토로 구분하여 채취한 총 40개 논 토양시료를 풍선 후 2 mm체를 통과시켜 polyethylen병에 담아 완

전밀봉상태로 냉장보관한 것을 분석시료로 하였다. 5단계 추출은 Table 1에서 나타낸 추출방법을 이용 치환성, 묽은산 추출, Fe-Mn 산화물 결합, 잔류물(규산염 형태) 형태 등을 순차적으로 분류하였다.^{4,5,6,7)}

이 때 토양시료는 건조기에서 건조시킨 1.00g으로 추출 순서 1에서 4단계까지를 연속적으로 추출하였고, 5단계인 규산염형태인 잔류물을 건조 후 0.100 g에 대해서 중금속을 추출하였다. 진탕시간은 표 1에 나타낸 시간을 행한 후 1에서 5단계 모두 1,500 rpm에서 20분 동안 원심분리한 상등액을 취하여 원자흡광분광기(AAS)에 의해서 분석하였고, 표준액은 각 추출용액으로 조제하여 비교하였다.

2. 수도체 시료 및 분석

1990년 토양시료를 채취 지역에서 재배된 수도체 시료를 엽초, 엽신, 줄기, 화서축, 왕겨 및 현미로 구분하여 식물체 부위별 분석시료로 총 60개를 조제하였다.

시료 분해 및 중금속 분석은 시료 각 0.200g에 친한 HNO₃ : 친한 HClO₄(v/v, 2 : 1) 부피의 비로 만든 혼합액을 2ml 가하고, 서서히 가온시켜 최종 분해온도를 70°C로 유지, 분해액의 색이 미색 또는 투명해지면 분해가 종료된 것으로 하여 60°C 수욕조에서 3시간 중탕 후 탈이온 중류수로 20ml로 정용하고 그 여액을 원자흡광분광도계(Model : Varian SpectrAA 300; Graphite furnace GTA-96)로 분석하였다.¹¹⁾

결과 및 고찰

1. 토양중 중금속의 결합형태

만경강 유역의 10개 지점에서 채취한 논 토양의 표·심토별 이화학적 성질은 Table 2와 같다.

표·심토의 이화학적 성질은 유효인산과 유효규산 함량이 1982년도에 비해 1990년도 시료에서 평균함량에서 증가되고 있었고 특히 심토의 유효인산

의 증가가 현저하였다. 그러나 치환성 Ca²⁺, Mg²⁺의 함량 및 CEC 등은 1990년에 2/5-3/5으로 감소되었다. 그 외의 이화학성은 거의 차이가 없었다. 만경강유역의 논 토양 중 전 중금속 함량의 정도를 비교하기 위하여 시료별 5단계 순차추출한 중금속 함량을 전부 합하여 얻은 최고, 최저값과 천연부존량의 범위와 비교한 결과는 표 3과 같다.

Berrow와 Reaves¹²⁾에 의해 조사된 전형적인 비오염지 토양 중의 중금속과 본 시료중의 평균함량을 비교할 때 1990년도 만경강유역 토양 중에서 Cd 7.4, Zn 1.5, Cu 2.6, Pb 6.1배가 높았고, Lindsay¹³⁾의 천연부존 수치범위 상한치와 1990년 토양 중 전 함량의 최대치와 비교할 때 Cd 4.9가 높았던 것과는 Zn 0.34, Cu와 Pb이 0.46 배로 낮은 값을 나타내고 있었다. 한편 우리나라에서 김¹⁴⁾이 조사한 비오염지 토양의 평균 부존량과 비교하여 보면 Cd은 21.14배, Zn은 13.76배, Cu는 7.89배, Pb은 16.97배가 높았으나 오염우려기준¹⁵⁾과 비교하면 Cd과 Pb만이 각각 1.97배, 1.5배 높을 뿐 Zn과 Cu는 기준치 이하였다. 년도별 변화에 있어서는 중금속 종류에 관계없이 1982년 보다 1990년도 토양에서 많아지는 경향을 나타내었다.

1982년도와 1990년에 채취한 토양 중의 추출형태별 평균 중금속 함량 변화를 보면 Table 4와 같다.

각 추출방법별로 용출된 중금속 함량을 합한 양을 전체량으로 했을 때 표토에서는 1990년도 시료가 Cd가 3%, Zn이 29%, Cu가 59%, Pb이 8%, 심토에서는 Cd가 8%, Zn이 50%, Cu가 91%, Pb가 8%로 조사된 중금속 종류에 관계없이 증가하고 있었다. 이는 년도가 경과할수록 적은 량이지만 지속적으로 토양에 축적된 때문으로 생각되었다. 전체로는 Zn과 Cu가 토심의 깊이에 관계없이 증가폭이 커다. 또한 증가 비율을 보면 Cu > Zn > Pb > Cd의 순서로 작아지고 있었다. 추출방법별 중금속함량 변화를 1982년도 토양 보다 1990년도 토양 중에서 Cd는 Fe-Mn 산화물 결합 형태가 51-57%, Zn이 유기물 결합 형태가 178-215%, 치환성이 55-131%, 묽은산 추출형태가 67-86%, Fe-Mn 산화물 결합형태가 26-56%가

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

Fraction	Reagent conditions*	Shaking time. hr.
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.	

*[†] These 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.

Table 2. Physico-chemical properties of top and sub-soils of 10 sites selected near the Mangyeong River area in 1982 and 1990, respectively.

Physico-chemical properties	1982		1990	
	Range	Mean	Range	Mean
..... Top-soil				
Clay(%)	11.00-23.00	17.70	1.50-22.50	15.90
pH	4.5-6.10	5.26	4.80-5.80	5.35
Organic matter(%)	1.40-27.00	2.36	0.70-3.70	2.21
Available P ₂ O ₅ (mg/kg)	32.00-335.00	159.90	4.00-255.00	171.40
Available SiO ₂ (mg/kg)	30.00-64.00	45.41	58.00-89.00	74.60
C.E.C (cmol/kg)	8.55-12.00	10.32	2.20-7.10	5.47
Exchangeable K	0.13-0.79	0.42	0.18-0.57	0.34
Cation Ca	4.09-5.47	4.64	1.31-3.80	2.41
(cmol/kg) Mg	0.42-1.76	0.72	0.23-0.67	0.40
Na	0.01-0.03	0.02	0.01-0.05	0.04
..... Sub-soil				
Clay(%)	3.50-27.00	18.95	2.50-22.00	13.53
pH	5.00-6.30	5.81	5.10-6.20	5.69
Organic matter(%)	0.60-1.89	1.39	0.60-2.80	1.54
Available P ₂ O ₅ (mg/kg)	13.00-110.00	57.50	47.00-247.00	145.20
Available SiO ₂ (mg/kg)	23.00-70.00	45.30	24.00-66.00	49.30
C.E.C (cmol/kg)	7.70-11.00	9.61	2.40-7.20	5.13
Exchangeable K	0.14-0.53	0.31	0.18-0.45	0.29
Cation Ca	3.59-5.21	4.61	1.30-3.91	2.75
(cmol/kg) Mg	0.25-1.80	0.78	0.21-0.69	0.42
Na	0.01-0.02	0.02	0.01-0.06	0.03

Table 3. Metals in contaminated soil of river area and uncontaminated soils(unit: mg · kg⁻¹, dry wt.)

Metal	1980		1990		Uncontaminated		
	Range	Mean	Range	Mean	Range [#]	Typical ^{\$}	Korea*
Cd	2.35- 3.68	2.87	2.35- 3.43	2.96	0.01-0.7	0.4	0.14
Zn	25.44- 84.51	46.37	26.92-103.52	60.00	10-300	40.0	4.36
Cu	13.16- 31.858	19.91	19.10- 46.47	31.55	2-100	12.0	4.00
Pb	73.41-100.02	84.66	71.33-104.28	91.32	2-200	15.0	5.38

[#] Data from Lindsay, 1979^{\$} Data from Berrow and Reaves, 1984.

* Data from Kim, 1993.

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

Fraction	Contents of heavy metals (mg/kg)											
	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
Top-soils (0~15cm)												
Excha.	0.36	0.39	1.08	2.55	5.90	2.31	0.74	1.21	1.64	21.18	20.37	0.96
Dilacid	0.52	0.42	0.81	1.42	2.64	1.86	1.01	1.40	1.39	21.27	19.88	0.94
Organic	1.38	1.38	1.00	4.32	13.62	3.15	3.39	7.52	2.22	11.75	16.67	1.42
Fe-Mn	0.37	0.58	1.57	5.06	6.38	1.26	11.04	16.61	1.50	24.82	29.42	1.19
Residu.	0.24	0.19	0.79	33.02	31.46	0.95	3.73	4.81	1.29	5.64	4.98	0.88
Total	2.87	2.96	1.03	46.37	60.00	1.29	19.91	31.55	1.59	84.66	91.32	1.08
Sub-soils (15~30cm)												
Excha.	0.28	0.46	1.64	1.69	2.62	1.55	0.69	0.70	1.01	20.44	19.85	0.97
Dilacid	0.52	0.52	1.00	0.93	1.55	1.67	0.94	1.18	1.26	21.22	19.36	0.91
Organic	1.42	1.26	0.89	2.78	7.72	2.78	2.24	7.25	3.24	10.38	11.08	1.07
Fe-Mn	0.43	0.65	1.51	2.94	4.59	1.56	8.16	14.71	1.80	22.43	29.70	1.32
Residu.	0.18	0.17	0.94	22.93	30.49	1.33	2.68	4.23	1.58	4.16	4.99	1.20
Total	2.83	3.06	1.08	31.27	46.97	1.50	14.71	28.07	1.91	78.63	84.98	1.08

Excha. : Exchangeable, Dilacid. : Dilute acid-extractable, Organi. : Organically bound,

Fe-Mn. : Fe-Mn oxide bound, Residu. : Residual.

증가되고 있었고, Cu는 유기물 결합형태가 122-224 %, Fe-Mn 산화물 결합형태가 50-80%, 잔류성 즉 규산염 형태가 29-58%, 묽은산 추출형태가 26-39% 치환성이 1-64% 증가되고 있었고, Pb는 Fe-Mn 산화물 결합형태가 19-32%, 유기물 결합형태가 7-42 %가 증가되고 있어 금속종류별 증가형태가 달랐다. 이는 토양에 존재하는 중금속의 상태에 따라서 배위결합 복합체를 쉽게 만들 수 있는 물질과 반응하

기 때문에 금속에 따라 화합물의 형태가 달랐던 것으로 생각되었다.

토양 중 중금속들은 토양교질과 결합형태에 따라 식물에 흡수되는 정도가 달라지는데 이것은 추출물질을 달리하여 구분 할 수 있다.^{5,9)}

Table 5는 추출방법을 달리하여 5단계 추출을 시행하고 전 중금속 함량과 각 추출방법에 따른 양적 분포를 비율로 나타낸 것이다.

Table 5. Distribution of heavy metals contents of soil with each extraction in sequential fraction

Fraction	1982		1990		Remark
	top (0~15cm)	sub (15~30cm)	top (0~15cm)	sub (15~30cm)	
	Cd(%)				
Exchangeable	12.54	9.08	13.18	15.03	mobile
Dilute acid-extractable	18.12	18.37	14.19	16.99	mobile
Organically bound	48.08	50.18	46.62	41.18	mobile
Fe-Mn oxide bound	12.89	15.19	19.59	21.24	immobile
Residual	8.36	6.36	6.42	5.56	immobile
	Zn(%)				
Exchangeable	5.50	5.40	9.83	5.58	mobile
Dilute acid-extractable	3.06	2.97	4.40	3.30	mobile
Organically bound	9.32	8.89	22.70	16.44	mobile
Fe-Mn oxide bound	10.91	9.40	10.63	9.77	immobile
Residual	71.21	73.33	52.43	64.91	immobile
	Cu(%)				
Exchangeable	3.72	4.69	3.84	2.49	mobile
Dilute acid-extractable	5.07	6.39	4.44	4.20	mobile
Organically bound	17.03	15.23	23.84	25.83	mobile
Fe-Mn oxide bound	55.45	55.47	52.65	52.40	immobile
Residual	18.73	18.22	15.25	15.07	immobile
	Pb(%)				
Exchangeable	25.02	26.00	22.31	23.36	mobile
Dilute acid-extractable	25.12	27.00	21.77	22.78	mobile
Organically bound	13.88	13.20	18.25	13.04	mobile
Fe-Mn oxide bound	29.32	28.53	32.22	34.95	immobile
Residual	6.66	5.29	5.45	5.87	immobile

일반적으로 토양 중에서 이동성이며 식물에 흡수되기 쉬운 형태 즉, 치환성, 묽은 산 추출형 및 유기물 결합형⁵⁾과 비교적 식물에 흡수되기 어려운 결합형태로서 비이동성인 Fe-Mn산화물 결합형¹⁶⁾ 및 강산에 의해 추출되어지는 토양 중 규산염내 중금속형태로 구분해 볼 때 조사된 중금속 종류에 따라 차이가 있었다.^{2,17)}

1982년 표토에서 이동성 중금속의 분포는 Cd가 78.75, Pb가 64.02, Cu가 25.82, Zn이 17.88 % 순으로 작아졌고, 비이동성 중금속 함량은 Cd가 21.25, Pb가 35.98, Cu가 74.18, Zn이 82.12%의 분포를 보였다. 심토에서의 분포도 이동성으로는 Cd가 78.44, Pb가 66.20, Cu가 26.31, Zn이 17.26%로 표토와 심토 중의 중금속 함량간에 차이가 있음에도 불구하고 이동성 비율이 거의 동일하고 양적순서도 일치하였다. 1990년 표토에서의 이동성 중금속 비율도 Cd가 73.99, Pb가 62.33, Zn이 36.93, Cu가 32.12%로 1982년도 시료와는 Zn과 Cu에서 약간의 순서적 차이가 있었으나, 그 경향이 유사하였고, 심토에서는 Cd가 73.20, Pb가 59.18, Cu가 32.52, Zn이 25.32%로 1982년 시료와 경향이 같았다. 특히 Cd는 표·심토 관계없이 유기물 결합형이 40%이상으로 가장 높았는데 이는 Elliot 등⁶⁾이 Cd가 유기물에 의해서 잘 유지되어진다는 것과 같은 경향이었다.^{4,6,18)} 결국 식물에 의한 중금속 흡수는 토양 중 중금속 함량에 의해서도 달라지지만 이동성 존재비의 영향을 크게 받을 것으로 생각되는데 본 실험에서 이동성의 비율은 전체적으로 Cd > Pb > Cu > Zn의 순이었는데 이는 전보⁸⁾의 대기오염 결과에 의한 중금속 이동성과 일치하는 경향을 보였다. 비이동성이고 난용성인 산화물 결합형과 규산염형태 비율의 합이 Zn과 Cu에서 시료채취 시기 및 토심에 관계 없이 모두 60%를 넘었는데 이것은 Elliott 등⁶⁾이 도시하수 sludge 중 중금속에 대하여 본 실험과 동일한 방법으로 추출했을 때 Cd를 제외하고는 비이동성의 비율이 75%이상이었던 결과와는 Pb에서 차이를 나타내었다.⁵⁾ 이동성 비율에 있어서도 Cd > Zn > Pb > Cu 순이어서 본 실험결과와 차이를 보이고 있어서 Cd

를 제외하면 순서적 차이가 있었다.¹⁴⁾

2. 중금속들의 추출 형태와 수도체 중 함량

1990년도 토양시료 채취 지역에서 경작된 수도체를 시료로 하여 수도체 부위별 즉, 엽신, 엽초, 줄기, 화서축, 왕겨 및 현미 중 중금속 함량을 1990년에 채취한 토양시료 중에 함유된 추출형태별 중금속 함량과 상관관계를 표·심토 별도 구분하여 분석한 결과는 Table 6 및 7과 같다.

표토 중의 Cd함량은 묽은산 추출 형태의 화서축 중 Cd함량과, 표토 중의 Zn함량은 치환성 및 묽은 산 추출형과 줄기와 화서축 중의 함량과 잔류태는 화서축의 함량과 치환성 Cu는 엽신 중 함량과 각각 상관성을 나타내었는데, Pb의 경우는 토양 중 화합물 형태와 수도체 어느 부위와도 상관성이 인정되지 않았다. 이 결과는 Cd, Zn, Cu는 작물에 잘 흡수되나 Pb는 작물에 잘 흡수 이동되지 않는 성분이기 때문에 유의성이 전연 없는 것으로 생각된다.

전체적으로 표토 중 중금속 형태와 수도체 흡수와 관계를 보면 치환성, 묽은산 추출형태의 중금속들이 수도체의 엽신, 줄기, 화서축 중에 이를 농도를 높이는 경향이었다. 심토에서는 각 성분 모두가 모든 부위에서 유의성이 인정되지 않았는데 이는 심토의 중금속 함량은 식물체 흡수량과는 무관하다는 것을 의미하는 것으로 생각되었다.

적 요

토양 중 중금속들의 이동성 및 식물흡수와의 관계를 알기 위하여 만경강 중류에서는 전주공단의 공단폐수 및 생활하수가 유입되는 전주천의 영향을 주로 받고 하류에서는 익산지역의 공단폐수 및 생활하수가 유입되고 있는 만경강유역을 중심으로 토양시료 채취년도 (1982년과 1990년) 별 및 표·심토 별로 추출방법을 달리하여 토양 중 중금속 함량 및 존재 형태를 분류하고, 1990년도 토양 시료 중 중금속 함량과 1990년도에 채취한 수도체 중 부위별

Table 6. Correlation coefficient(r) between heavy metal contents in tissue of rice plant and those in sequential fractionation of top-soil in 1990.

Fractionation	Parts of paddy rice					
	LB	LS	ST	PA	RB	BR
	Cd					
Exchangeable	-0.125	0.313	-0.047	0.218	0.085	-0.212
Dilute acid-extractable	0.404	-0.290	0.264	0.667*	-0.221	0.217
Organically bound	0.104	0.550	-0.471	0.088	0.056	-0.066
Fe-Mn oxide bound	0.218	-0.027	0.423	0.237	-0.229	0.371
Residue	0.266	0.384	-0.045	0.400	0.495	-0.100
	Zn					
Exchangeable	0.452	-0.285	0.681*	0.547	-0.184	0.077
Dilute acid-extractable	0.402	-0.182	0.641*	0.687*	-0.308	0.190
Organically bound	-0.196	0.044	0.261	-0.004	0.128	-0.203
Fe-Mn oxide bound	0.189	0.216	0.445	0.477	-0.248	0.273
Residue	0.502	-0.130	0.597	0.848**	0.100	0.255
	Cu					
Exchangeable	0.602*	-0.321	0.373	0.577	-0.289	0.341
Dilute acid-extractable	0.279	0.081	0.593	0.429	-0.203	0.201
Organically bound	0.251	-0.393	0.036	0.405	-0.266	0.242
Fe-Mn oxide bound	0.255	0.114	0.300	0.544	-0.178	0.410
Residue	0.105	-0.579	0.130	0.273	-0.346	-0.179
	Pb					
Exchangeable	0.260	0.316	0.467	-0.060	0.194	0.067
Dilute acid-extractable	-0.030	-0.322	-0.359	-0.139	-0.253	-0.040
Organically bound	0.021	-0.357	0.088	0.561	-0.405	0.020
Fe-Mn oxide bound	0.210	-0.075	-0.290	0.380	-0.233	0.192
Residue	0.142	-0.639	0.250	0.515	-0.280	0.031

LB : leaf blade, LS : leaf sheath, ST : stem, PA : panicle axis, RB : rice bran,

BR : brown rice, * : P < 0.05, ** : P < 0.01

Table 7. Correlation coefficient(r) between the heavy metal contents in tissue of rice plant and those in sequential fractionation of sub-soil in 1990.

Fractionation	Parts of paddy rice					
	LB	LS	ST	PA	RB	BR
	Cd					
Exchangeable	0.176	0.100	-0.224	0.382	0.017	-0.411
Dilute acid-extractable	0.045	0.062	0.233	-0.036	-0.077	0.379
Organically bound	-0.398	-0.496	-0.395	0.287	-0.413	-0.194
Fe-Mn oxide bound	-0.063	-0.276	-0.310	-0.288	-0.757	0.515
Residue	-0.409	-0.153	-0.566	-0.108	-0.400	0.031
	Zn					
Exchangeable	0.119	0.436	0.091	0.178	0.367	0.146
Dilute acid-extractable	0.199	0.167	0.053	0.406	-0.032	0.186
Organically bound	0.065	0.479	0.327	-0.042	0.549	-0.206
Fe-Mn oxide bound	0.070	0.316	0.082	0.197	0.283	-0.011
Residue	-0.004	0.009	-0.079	0.202	-0.079	0.208
	Cu					
Exchangeable	0.078	-0.037	0.050	-0.240	-0.178	0.439
Dilute acid-extractable	-0.393	-0.139	-0.178	0.060	-0.158	0.029
Organically bound	0.035	-0.156	-0.013	0.283	-0.202	0.161
Fe-Mn oxide bound	-0.043	0.032	-0.086	0.263	0.013	0.033
Residue	-0.243	-0.156	-0.245	0.089	-0.152	0.203
	Pb					
Exchangeable	-0.055	0.503	0.040	-0.335	0.344	0.063
Dilute acid-extractable	0.048	-0.362	-0.261	-0.139	-0.251	0.046
Organically bound	-0.099	-0.248	0.001	0.072	-0.239	0.050
Fe-Mn oxide bound	-0.075	-0.269	-0.433	-0.132	-0.194	-0.282
Residue	-0.060	-0.310	-0.127	0.251	-0.291	0.188

LB : leaf blade, LS : leaf sheath, ST : stem, PA : panicle axis, RB : rice bran, BR : brown rice,

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

중금속 함량과의 상관관계를 조사 분석한 결과는 다음과 같다.

- 각 중금속별 전 함량은 1990년 토양 중 함량이 1982년도 토양중 함량보다 표토에서 Cd가 3%, Zn 29%, Cu가 59%, Pb가 8% 증가하였고, 심토에서는 Cd가 8%, Zn 50% Cu가 91%, Pb가 8%로 증가하여 증가 비율이 Cu > Zn > Pb >

Cd의 순서를 나타내었으며, Cd의 경우 연속 추출방식에 의한 화합물 형태는 유기물 결합형 > 묽은 산 추출형 = Fe-Mn 산화물형 > 치환성 > 규산염결합형 순이었고 특히, 유기물 결합형태가 표토에서 46.62~48.08%, 심토에서 41.18~50.18%로 그 분포가 가장 많았다.

- 산화물 및 규산염내에 결합되어 있어 비이동

성인 중금속 비율은 표토에서 Cd가 21.25%, Pb가 35.98%, Cu가 74.18%, Zn이 82.12%였고, 치환성, 묵은산 추출형 및 유기적 결합형 등의 이동성은 17.88% 이상으로 Cd이 78.75%, Pb이 64.02%, Cu가 25.82%, Zn이 17.88%순으로 나타났다.

- 표토 중에서 Pb를 제외하면 치환성, 묵은산 추출형태의 Cd, Zn, Cu등이 수도체의 염신, 줄기, 화서축 중에 이들 농도를 높이는 상관성이 있었으나 심토 중 중금속 함량과 수도체 부위별 함량 간에는 모든 부위에서 유의적 상관성이 없었다.

참고문헌

- Page, A. L., Logan, T. J. and Ryan, J. A. 1987. Land application of sludge. Lewis Publ., Chelsea, MI.
- 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.
- National Research Council. 1980. Mineral tolerances in domestic animals. NAS, Washington, DC.
- 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.
- Pickering, W. F. 1986. Metal ion speciation-soil and sediments (a review). *Ore. Geol. Rev.* **1** : 83-146.
- Elliott, H. A., Dempsey, B. A. and Maille, P. J. 1990. Content and Fractionation of Heavy Metals in Water Treatment Sludges, *J. Environ. Quality*, **19**(3) : 330-334.
- Tesser, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51** : 844-851.
- 김성조, 백승화, 문광현. 1996. 재련소 인근 논 토양 중 중금속 형태 분류 및 수도체 중 중금속 함량 과의 상관성. *한국환경농학회지*, **15**(1) : 1-10.
- Kim, S. J., Chang, A. C., Page, A. L. and Warneke, J. E. 1988. Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* **17** : 568-573.
- 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** : 632-634.
- Ganje, T. J. and Page, A. L. 1974. Rapid acid dissolution of plant tissue for cadmium determination by atomic absorption spectrophotometry. *At. Absorpt. Newslet.* **13** : 131-134.
- Berrow, M. L. and Reaves, G. A. 1984. Back 8 round levels of trace elements in soils. p. 333-340. In Environmental contamination [United Nations Environment Programme]. CEP Consultants, Edinburgh, UK.
- Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. Wiley-Interscience, New York.
- 김복영. 1993. 토양오염 실태와 개선대책, 환경 보전형 농업을 위한 토양관리 심포지엄, 한국토양비료학회, 삼미인쇄사, p. 68-98.
- 한국토양비료학회. 1995. 토양환경보전법시행령 및 시행규칙제정, Newsletter, No. 10.
- 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.
- 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.
- 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.