

토양 중금속의 단일침출방법과 유효도 비교

정구복* · 김원일* · 문광현* · 유인수¹⁾

*농업과학기술원 환경생태과 · ¹⁾단국대학교 농과대학

Comparisons of Simple Extraction Methods and Availability for Heavy Metals in Paddy Soils

Goo-Bok Jung*, Won-Il Kim*, Kwang-Hyun Moon*, and In-Soo Ryu¹⁾ (*National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea, ¹⁾ College of Agriculture, Dankook University, Cheonan 300-714, Korea, E-mail: gbjung@rda.go.kr)

ABSTRACT : To compare heavy metal phytoavailability in paddy soils near five abandoned mining areas, 4 different soil extractants such as 0.1M-HCl, 0.1M-HNO₃, 0.05M-EDTA, and 0.005M-DTPA were used. Total acid digestion method (H₂SO₄:HClO₄:HNO₃) was also employed to analyze heavy metal content in 30 paddy soils and brown rice. The rates of extracted heavy metal to total content were in the range of 12.1~39.1% for Cd, 20.5~45.5% for Cu, 10.6~30.7% for Pb, and 6.7~13.0% for Zn. 0.1M-HCl and 0.1M-HNO₃ extractable both Cu and Pb were relatively less extracted at the high soil pH and extractable calcium site(Mine D) whereas 0.05M-EDTA and 0.005M-DTPA extractable Pb were strongly extracted at the same soils. In case of Cd, Cu, and Zn in soil, 4 types of extractable heavy metals and total content were highly correlated with each other. However, there were positive correlations between 0.1M-HCl and 0.1M-HNO₃ extractable Pb as well as between 0.05M-EDTA and 0.005M-DTPA extractable Pb, which were relatively similar extractants in chemical properties. The rates of heavy metals in brown rice to total contents in soils were in the order Zn>Cd>Cu>Pb. Specially, the rate of Cd, Pb, and Zn were lower at the highest level of soil pH and Ex. Ca. Both Cd and Zn in brown rice were positively correlated with those of all soil extractants. It was estimated that the solubility following to the plant uptake of Cd and Zn were higher than those of Cu and Pb considering relationships between all kinds of heavy metal contents in soil and those in brown rice.

Key words : Mine, Paddy soils, Heavy metals, Extraction methods, Availability

서론

전국에 산재된 금속광산은 채산성 및 경영악화로 인하여 휴·폐광지역이 증가하고 대부분이 폐재 및 광미사를 주변 산이나 계곡에 투기, 매립하는 형식으로 방치해 두고 있는 실정이다. 이에 대한 환경보호적 조치가 미흡한 지역은 중금속을 다량 함유한 폐석과 광미의 유실 및 비산, 지반침하, 산성폐수 유출 등으로 심각한 환경오염을 유발시키고 있다^{1,2,3)}. 농작물의 생육기반인 토양의 중금속오염은 작물에 흡수 축적되어 이를 인간이 섭취할 경우 심각한 건강장애를 일으킬 수 있다. 중금속에 의한 토양오염의 결과는 두가지로 볼 수 있는데 첫째는 토양중 중금속함량이 일정 수준에 이르면 농작물이 생육장애를 일으키거나 고사하는 경우로 구리·비소·납 등이 이에 속하며, 둘째는 작물생육에는 비교적 피해가 적지만 농작물의 가식부가 식품 및 사료로서 유해한 수준까지 오염되기 때문에 섭취할 경우 인체에 피해를 주는 경우로 카드뮴·수은 등이 이에 속한다^{1,4,5)}.

토양의 중금속 오염과 관련한 연구는 주로 토양의 중금속 함량 및 유효도 평가, 형태가 다른 토양의 중금속 단일침출과 연속침출 및 농작물과의 관계, 중금속 흡수이행에 미치는 토양의 이화학적 성질 등을 들 수 있다^{6~12)}. 작물의 중금속 흡수이행 및 유효도에 관련한 단일침출법중 많이 이용하는 침출액에는 NH₄OAc, NH₄Ox, DTPA, EDTA, HCl, HNO₃ 및 HClO₄ 등 여러 방법이 있으며 분석대상이 되는 중금속 및 침출액의 종류와 농도는 목적에 따라 달리 적용하고 있다^{2,9,12)}. 토양내 중금속의 분석방법 및 규제기준은 외국의 경우 전함량을 분석하고 토양내 유효도를 파악하기 위하여 가용성함량을 추가해서 분석하고 있으나, 우리나라는 토양환경보전법의 토양오염공정시험방법에서 0.1N-HCl로 침출하는 방법을 사용하고 있다^{1,3)}. 그러나 토양내 침출력은 지역의 오염특성 및 이화학적성에 따라 큰 차이를 보일 수 있어 토양특성에 맞는 침출방법 및 총함량과의 관계를 구명할 필요가 있다.

따라서 본 연구는 휴·폐 금속광산 인근 논토양의 침출액별 중금속 분포 및 상호관계, 현미와의 관계를 구명하기 위하여 5개

광산지역의 30개 지점 농토양을 대상으로 4종 단일침출법 및 총 중금속함량, 그리고 같은 지점에서 채배된 현미의 중금속함량을 분석 검토하여 그 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

지점선정 및 현황

광산인근 농토양의 침출액별 중금속함량과 현미에 흡수 이행된 중금속의 관계를 검토하기 위하여 휴·폐 금속광산 인근 5개 지역의 30개 지점을 대상으로 농토양 및 현미를 대상으로 수행하였다. 채취지점 선정은 비 이양전인 3~4월 사이에 광산인근 농토양을 지역별 20개씩 거리별로 채취하여 중금속 및 화학성분을 분석한 후 오염특성 및 농도에 따라 한 지역당 5~8개 지점을 선정하였다. 선정된 지점에 대한 토양시료 및 현미시료를 비 수확기인 10월에 같은 지점에서 채취하였다. 본 조사지역에 대한 특성 및 조사점수는 표 1과 같이 충북 옥천 2, 괴산 1, 단양 1지역, 강원 고성 1지역을 대상으로 수행하였다.

시료의 채취 및 분석

토양시료는 비 수확기인 '97년 10월 표토 0~15cm깊이에서 채취하였고 시료조제는 그늘에서 풍건하여 분쇄한 후 20mesh체를 통과시켜 화학성분 분석용 시료로 사용하였다. 토양의 중금속 분석용은 일반 화학성분용 시료를 다시 유발에서 미세하게 분쇄하여 사용하였다. 현미시료는 토양을 채취한 동일지점에서 채취하여 풍건 후 소형 현미기로 제현한 시료를 식물체 분쇄기로 잘게 부수어 사용하였다. 토양의 화학성분 분석은 토양화학분석법¹⁴⁾에 준하여 pH(1:5)는 pH-meter (ORION, EA-940), 유기물은 Tyurin 법, 유효인산은 Lancaster법, 유효규산은 NaOAc법, 치환성양이온은 1N-Ammonium acetate(pH 7.0)침출법으로 분석하였다. 토양의 침출액별 중금속 함량은 가용성 침출로 널리 사용되는 0.1N-HCl, 0.005M-DTPA, 0.1N-HNO₃, 0.05M-EDTA로 침출하였고, 총 중금속은 분해액(H₂SO₄:HClO₄:HNO₃=1:4:10)을 이용하여 열판상에서 분해한 후 여과하였다^{29,13)}. 현미중 중금속 분석⁶⁾은 시료 50g을 증발접시에 취하여 열판상에서 가열 탄화시킨 후 전기로에서 550℃로 탄화물이 없어질 때까지 회화시켰다. 회화된 시

료는 진한 HClO₄ 5ml를 가하여 분해한 다음 6N-HCl 5ml를 가하여 용해시켜 증발건조하고 0.1N-HCl 25ml를 가하여 여과하였다. 전처리 된 토양의 침출액별 중금속 및 양이온, 현미중의 중금속은 여액을 적당히 희석하여 유도결합플라즈마발광광도법(GBC, Integra XMP)을 이용하여 정량하였다^{13,14)}.

결과 및 고찰

휴·폐광산 인근 5개 지역의 30개 지점 농토양을 대상으로 토양의 화학성분을 조사한 결과는 표 2와 같다. A, B, C 및 E지역의 토양 pH는 산성토양으로 유기물, 유효인산, 규산 및 양이온 함량도 우리나라 농토양 평균함량¹⁵⁾과 유사하거나 낮게 나타났다. 그러나 D지역은 pH 7.59, 유기물 37.5 g·kg⁻¹, 유효규산 176 mg·kg⁻¹, 치환성 Ca 14.75 cmol⁺·kg⁻¹, Mg 3.35 cmol⁺·kg⁻¹으로 높게 나타났는데 이는 중금속 오염에 대한 개량대책^{2,10)}으로 석회, 유기물 및 규산 등을 다량 사용하여 다른 지역보다 매우 높게 나타난 것으로 판단되었다.

조사지역별 농토양의 총 중금속함량과 현미중에 흡수된 중금속 함량은 표 3과 같다. 토양의 중금속 평균함량 및 범위는 Cd이 각각 3.48, 1.67~9.07 mg·kg⁻¹, Cu가 75.2, 6.1~224.6 mg·kg⁻¹, Pb이 176.8, 64.7~593.8 mg·kg⁻¹, Zn이 260.2, 87.3~735.0 mg·kg⁻¹으로 나타났다. 토양오염 평가기준은 나라마다 분석방법이 다르고 그에 따른 기준치도 상이하며 기준설정에 있어 중요한 요인들인 토양 pH, CEC, 점토 및 유기물함량 등에 따라 기준을 달리하고 있다¹⁾. 각국의 토양오염 기준설정농도 및 오염도양 기준치¹⁾를 보면, 독일 베를린의 농경지역이 총함량으로 Cd 2, Pb 300 mg·kg⁻¹, 미국 Pennsylvania주의 농경지 오염도양 복구기준이 Cd 3.4, Cu 84, Pb 336, Zn 168 mg·kg⁻¹, 캐나다의 잠정 농경지 정화 기준치는 Cd 3, Cu 150, Pb 375, Zn 600 mg·kg⁻¹이다. 본 조사 결과 Cd는 모든 지역이 외국의 기준치¹⁾와 비교하여 유사하거나 높았으며, Cu는 B 및 C지역이 기준보다 높게 나타났다. 또한 Pb은 D지역만이 기준을 초과하였고 Zn는 최고치가 캐나다의 정화 기준치보다 높았으며, Pennsylvania주의 농경지 오염도양 복구기준보다 A, B 및 D지역에서 높게 나타났다.

Table 1. Outline of surveyed paddy fields near closed mines

Mine	Ore type	Location	Contaminated element	Sampling site
A	Pb, Zn	Chungbuk Ogcheon	Cd, Cu	5
B	Pb, Zn	Chungbuk Ogcheon	Cd, Cu, Pb	7
C	Au, Ag	Chungbuk Goesan	As, Cd, Cu	8
D	Mn	Chungbuk Danyang	Cd	5
E	Au, Ag	Kangwon Goseong	As, Pb	5

Table 2. Chemical properties of paddy soils in surveyed mining area

Mine	pH (1:5)	OM (g·kg ⁻¹)	Av.P ₂ O ₅ (mg·kg ⁻¹)	Av.SiO ₂ (mg·kg ⁻¹)	Ex. cation (cmol ⁺ ·kg ⁻¹)		
					K	Ca	Mg
Maximum	7.72	46.0	271	305	0.82	17.68	4.34
Minimum	4.31	9.4	26	12	0.13	1.30	0.31
A	4.75	15.4	86	24	0.30	2.29	0.85
B	5.22	18.8	121	26	0.30	2.75	0.61
C	4.75	21.6	100	23	0.19	3.00	0.66
D	7.59	37.5	104	176	0.52	14.75	3.35
E	4.75	29.0	82	26	0.23	1.86	0.60
Mean	5.34	23.8	100	50	0.29	4.59	1.12

현미의 중금속 평균 및 범위는 Cd이 각각 0.380, 0.014~1.496 mg·kg⁻¹, Cu가 4.96, 0.86~8.15 mg·kg⁻¹, Pb이 0.100, 0.010~0.390 mg·kg⁻¹, Zn이 32.3, 5.0~51.4 mg·kg⁻¹으로 나타났다. 위의 결과를 현미에 흡수된 중금속 평균함량과 토양의 총합량 비율 (Plant metal/Soil metal)로 살펴 보면 Zn, Cd, Cu, Pb 순으로 각각 12.41, 10.92, 6.60, 0.06%였다. 지역별 현미/토양의 중금속 함량비율은 토양 pH 및 치환성 Ca 함량이 높은 D지역에서 Zn, Cd, 및 Pb가 각각 7.87, 1.25, 8.30%로 낮게 나타났다. 현미중 카드뮴 농도는 A, B지역 평균함량이 일본의 환경오염판단기준치 0.4 mg·kg⁻¹를 초과하였고, 농도제한기준 1 mg·kg⁻¹과 비교하여 전체평균은 38%수준, 최고함량의 경우는 기준을 초과하였다¹⁾.

논토양의 침출액별 중금속함량과 총합량에 대한 각 침출성 중금속비율은 표 4와 같다. 토양의 중금속을 침출액별로 살펴보면 Cd, Cu 및 Zn함량 및 그 비율이 HCl, HNO₃ 및 EDTA침출에서 높았고, DTPA에서 낮게 나타났으나 Pb는 다른 침출액보다 EDTA침출이 높게 나타났다. 중금속의 총 함량에 대한 각 침출성 함량을 백분율로 한 침출율(%)은 모든 침출액에서 Cu>Cd>Pb>Zn 순으로 나타났고, 침출비율이 높은 HCl침출에서 각각 45.4, 39.1, 13.3, 12.9%로 나타났다. 중금속의 침출율은 HCl 및 HNO₃침출성 Cu, Pb 및 Zn이 토양 pH 및 치환성 Ca가 매우 높은 D지역에서 낮게 나타났다. 특히 산성토양인 A, B, C, E지역에서 HCl 침출성 Cu 및 Pb의 함량비율이 42.3~60.7%, 12.2~52.3%인 반면 D지역은 1.3, 0.8%로 매우 낮았고 HNO₃침출성 Cu 및 Pb도 각각 1.0, 0.4%로 매우 낮게 나타났다. 그러나 DTPA 및 EDTA침출성 Pb는 D지역에서 각각 102.9 (21.6%), 192.7(40.4%) mg·kg⁻¹로 다른 지역보다 매우 높은 함량비율을 보였다.

유 등²⁹⁾은 아연광산 인근 논토양의 Cd, Cu 및 Zn함량 및 침출율은 0.05M-EDTA>0.1M-HCl>0.1M-HNO₃>0.001M-DTPA 순으로 나타났고 Pb는 0.05M-EDTA 및 0.001M-DTPA의 침출력이 높은 것으로 보고하였다. 또한 동일한 4종의 침출력은 Cd이 37.2~51.5%, Cu가 12.2~18.3%, Pb이 8.1~36.1%, Zn이 6.0~15.0

Table 3. Heavy metal content of paddy soils and brown rice in surveyed mining area

(Unit : mg·kg⁻¹)

Mine	Soil				Brown rice			
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
Maximum	9.07	224.6	593.8	735.0	1.496	8.15	0.390	51.4
Minimum	1.67	6.1	64.7	87.3	0.014	0.86	0.010	5.0
A	3.53	75.1	126.1	318.5	0.484	6.47	0.097	38.7
B	5.51	96.6	163.2	469.8	0.884	6.13	0.187	40.6
C	2.18	119.9	74.7	115.5	0.145	4.08	0.049	25.4
D	4.08	39.3	477.4	290.9	0.051	3.27	0.090	22.9
E	2.06	9.8	109.6	109.2	0.076	4.57	0.050	31.9
Mean	3.48	75.2	176.8	260.2	0.380	4.96	0.100	32.3

* Total content

Table 4. Contents of heavy metal in paddy soils extracted by different extractants

Extraction	Mine	Cd	Cu	Pb	Zn
HCl	A	1.80 (51.0)	31.8 (42.3)	18.5 (14.7)	50.8 (16.0)
	B	3.24 (58.8)	47.3 (49.0)	52.3 (32.1)	79.9 (17.0)
	C	0.35 (16.1)	62.7 (52.3)	12.2 (16.3)	7.0 (6.1)
	D	0.97 (23.9)	0.5 (1.3)	4.0 (0.8)	13.3 (4.6)
	E	0.30 (14.5)	5.9 (60.7)	26.1 (23.9)	13.7 (12.6)
Mean	1.36 (39.1)	34.1 (45.4)	23.6 (13.3)	33.5 (12.9)	
DTPA	A	0.45 (12.8)	14.3 (19.1)	2.0 (1.5)	33.4 (10.5)
	B	0.69 (12.4)	22.4 (23.1)	3.4 (2.1)	39.1 (8.3)
	C	0.06 (2.6)	22.7 (18.9)	0.4 (0.6)	1.8 (1.6)
	D	0.96 (23.6)	8.5 (21.6)	102.9 (21.6)	8.6 (2.9)
	E	0.06 (3.0)	2.1 (21.7)	1.6 (1.5)	5.1 (4.7)
Mean	0.42 (12.1)	15.4 (20.5)	18.7 (10.6)	17.5 (6.7)	
HNO ₃	A	1.79 (50.8)	30.2 (40.3)	16.6 (13.2)	52.4 (16.4)
	B	3.12 (56.6)	43.1 (44.7)	46.8 (28.7)	81.2 (17.3)
	C	0.37 (16.9)	58.0 (48.4)	10.7 (14.3)	6.7 (5.8)
	D	0.61 (14.9)	0.4 (1.0)	1.9 (0.4)	12.7 (4.4)
	E	0.27 (13.1)	5.6 (57.3)	24.4 (22.2)	13.1 (12.0)
Mean	1.27 (36.5)	31.6 (42.0)	20.9 (11.8)	33.8 (13.0)	
EDTA	A	1.46 (41.3)	28.3 (37.7)	18.9 (15.0)	41.2 (12.9)
	B	2.67 (48.4)	39.4 (40.8)	49.1 (30.1)	60.2 (12.8)
	C	0.31 (14.0)	51.6 (43.0)	12.4 (16.6)	4.4 (3.8)
	D	0.15 (28.3)	19.4 (49.3)	192.7 (40.4)	13.5 (4.6)
	E	0.22 (10.9)	5.0 (51.9)	25.5 (23.3)	8.3 (7.6)
Mean	1.18 (33.9)	31.7 (42.2)	54.3 (30.7)	25.7 (9.9)	

* Ratio of each extract compared with total contents of heavy metals

%로 본 결과와 비교하여 Cd는 높고 Cu는 낮았는데 이는 조사 토양과 총합량에 대한 평가방법의 차이에 기인한다고 판단되었다. 약산침출인 0.1M-HCl 및 0.1M-HNO₃침출성 Cu, Pb 및 Zn이 토양산도가 높은 D지역에서 낮은 침출력을 보인 것은 일반적으로 높은 pH에서는 난용성형태가 많아 토양 흡착량에 비하여 용출이 어렵고 pH가 낮을 수록 토양입자에 흡착된 중금속이 토양용액으로 쉽게 이동되어 흡착량이 적었다는 보고^{45,7)}들과 일치하였다. 그러나 Pb의 경우 0.05M-EDTA 및 0.001M-DTPA침출성이 약산 추출보다 D지역에서 매우 높았는데⁹⁾, 이는 침출액의 특성상 Pb-chelate로 토양침출 용해도가 높은 산도에서 크게 증가한데 원인이 있다고 생각되며 phytoremediation에서도 chelates를 이용한 식물추출(phytoextraction)이용 연구가 활발히 진행되고 있다^{11,12)}. 위의 결과 우리나라에서 토양오염기준에 적용하는 분석방법인 0.1N-HCl 침출성 중금속이 총합량에 대한 비율로 볼 때 지역 특성 및 토양의 화학성에 따라 매우 큰 차이를 보이고 있다. 또한 토양환경의 변화에 따라 가용성 침출율도 크게 변할수 있어 분석방법에 대한 다각적인 검토와 농업환경에 있어 토양 부하량에 맞는 규제기준에 대한 연구가 필요하다고 생각되었다.

Table 5. Correlation coefficients(n=30) for relationship between various extractants for heavy metal in paddy soils

Heavy Metals	Extraction	DTPA	HNO ₃	EDTA	Total
Cd	HCl	0.461**	0.996**	0.994**	0.951**
	DTPA		0.405*	0.509**	0.604**
	HNO ₃			0.981**	0.926**
	EDTA				0.971**
Cu	HCl	0.940**	1.000**	0.969**	0.971**
	DTPA		0.938**	0.964**	0.958**
	HNO ₃			0.967**	0.972**
	EDTA				0.985**
Pb	HCl	NS	0.999**	NS	NS
	DTPA		NS	0.932**	0.887**
	HNO ₃			NS	NS
	EDTA				0.954**
Zn	HCl	0.891**	1.000**	0.995**	0.904**
	DTPA		0.894**	0.875**	0.765**
	HNO ₃			0.995**	0.902**
	EDTA				0.914**

*, ** : Significant at P = 5% and 1%, respectively, NS : Not significant

토양의 중금속에 대한 단일 침출액간의 상호적인 관계는 표 5와 같다. Cd은 모든 침출액에서 고도의 정의 상관관을 보였고 다른 침출액보다 DTPA침출이 상관계수 낮게 나타났다. Cu에 대한 침출액간의 상호관계는 모든 침출액에서 상관계수가 0.94이상으로 고도의 정의 상관관을 보였다. Pb은 침출액중 비슷한 형태를 침출하는 HCl과 HNO₃, DTPA와 EDTA는 상관계수가 각각 0.999, 0.932로 고도의 정의 상관관을 보였으나 다른 형태를 침출하는 침출액간에는 일정한 관계가 없었다. 또한 총 Pb함량은 DTPA 및 EDTA침출성 Pb과 고도의 정의 상관관을 보였으나 HCl 및 HNO₃ 침출성 Pb과는 일정한 관계가 없었다. Zn에 대한 단일 침출액간의 관계는 모든 침출액에서 고도의 정의 상관관을 보였다. 중금속 오염지인 아연광산 인근 토양의 침출액별 중금속함량을 비교한 결과 유 등⁹⁾은 Cd 및 Zn은 침출액 상호간에 상관관계가 높아 중금속 농도의 상호추정이 가능하고 Cu, Pb은 상관관계가 낮았다고 하였으나 여러 보고²⁴⁾¹⁰⁾와 본 결과를 볼 때 침출액별 침출력은 토양오염원의 조성 및 양상, 토양의 이화학적 특성 및 재배양식에 따라 상당한 차이가 있는 것으로 판단되었다.

침출액별 Cd 및 Pb함량과 토양의 화학성분 함량과의 관계는 표 6과 같다. Cd함량은 DTPA 침출성만이 토양의 화학성과 정의 상관관을 보였고, Pb함량은 DTPA 및 EDTA침출성 및 총 Pb함량이 토양의 화학성과 고도의 정의 상관관을 보였는데, 특히 토양 pH, 치환성 Ca 및 Mg은 상관계수가 높게 나타났다. 그러나 HCl 및 HNO₃침출성 Pb은 치환성 Ca 및 Mg와 부의 상관관을 보였고

Table 6. Correlation coefficients(n=30) for relationship between Cd and Pb contents extracted by different extractants and chemical properties in paddy soils

	Extraction	pH	OM	Av.SiO ₂	K	Ca	Mg
Cd	HCl	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	DTPA	0.640**	NS	0.464**	0.521**	0.600**	0.606**
	HNO ₃	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	EDTA	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Pb	Total	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	HCl	NS	NS	NS	NS	-0.356*	-0.368*
	DTPA	0.929**	0.592**	0.742**	0.510**	0.939**	0.876**
	HNO ₃	NS	NS	NS	NS	-0.357*	-0.384*
Total	EDTA	0.864**	0.621**	0.742**	0.458**	0.863**	0.823**
	Total	0.855**	0.474**	0.882**	0.614**	0.805**	0.883**

*, ** : Significant at P = 5% and 1%, respectively, NS : Not significant

다른 화학성분과는 유의성이 없었다. 위의 결과 토양의 화학성과 DTPA-Cd, DTPA-Pb, EDTA-Pb 및 total Pb함량만이 고도의 정의 상관관을 보였는데, 유 등²⁴⁾이 아연광산 인근 토양의 모든 가용성 침출성 Cd 및 Pb함량은 토양 pH와 정의 상관, 유기물, CEC 및 치환성 Mg와 부의 상관관을 보였다고 하여 본 결과와 상이하였다.

토양의 침출액별 중금속함량과 현미중 중금속함량의 관계는 표 7과 같다. 모든 침출액에서 토양 중금속중 Cd 및 Zn 함량은 현미중 Cd, Zn함량과 정의 상관관을 보였고, 특히 Cd은 고도의 정의 상관관을 보였다. 또한 토양의 HCl, HNO₃ 침출성 및 총 Pb함량은 현미중 Pb함량과 정의 상관관을 보였으며 Cu는 0.1M-HCl 침출액만이 유의성이 있었고, 토양오염공정시험법인 0.1M-HCl과 약산 침출인 0.1M-HNO₃이 다른 침출액보다 높은 상관관을 보였다. 유 등³⁾은 토양과 현미의 관계에서 카드뮴은 EDTA, 아연은 HCl에서 가장 높은 상관관을 보였고, 현미중의 중금속함량 추정은 중금속 흡수관계와 더불어 토양의 화학적 특성을 함께 적용하는 것이 적중률을 높일수 있다고 하였다. 본 조사 결과 토양과

Table 7. Correlation coefficients(n=30) for relationships between heavy metal contents in brown rice and those in soils extracted by different extractants

Extraction	Cd	Cu	Pb	Zn
HCl	0.798**	0.368*	0.550**	0.512**
DTPA	0.554**	NS	NS	0.368*
HNO ₃	0.803**	NS	0.546**	0.507**
EDTA	0.774**	NS	NS	0.519**
Total	0.772**	NS	0.594**	0.569**

*, ** : Significant at P = 5% and 1%, respectively, NS : Not significant

현미중의 중금속 관계 및 현미와 토양의 중금속비율(Plant metal/Soil metal)을 종합하여 볼 때 식물체로의 중금속 흡수 이행성^{5,8)}은 구리, 납보다 카드뮴 및 아연이 높은 것으로 판단되었다. 또한 현미와의 관계를 고려할 때 토양의 분석방법중 약산침출과 총함량이 높은 관련성이 있었고, 특히 0.1M-HCl이 식물체 흡수이행성 및 유효도 평가방법으로 적당하다고 생각되었다.

요 약

토양의 중금속 침출액간의 침출정도 및 유효도를 구명하기 위하여 휴·폐광산 인근 5개 지역 30개 지점 농토양을 대상으로 4종 단일침출법 및 총함량법에 의한 중금속함량 및 같은 지점에서 재배된 현미의 중금속함량을 분석하였다.

토양의 총 중금속에 대한 침출액별 함량비율은 Cd 12.1~39.1, Cu 20.5~45.5, Pb 10.6~30.7, Zn 6.7~13.0%였고, 특히 토양 pH 및 Ca함량이 높은 지역에서 0.1M-HCl 및 0.1M-HNO₃ 침출성 Cu, Pb의 함량비율이 매우 낮았고 0.005M-DTPA 및 0.05M-EDTA 침출성 Pb는 매우 높았다. Cd, Cu 및 Zn의 토양 침출액 및 전환량간의 상호관계는 고도의 정의 상관성을 보였으나 Pb는 비슷한 형태를 침출하는 0.1M-HCl과 0.1M-HNO₃, 0.005M-DTPA와 0.05M-EDTA만이 상관성을 보였다. 토양의 총 중금속에 대한 현미중 함량비율(Plant metal/Soil metal)은 Zn>Cd>Cu>Pb 순으로 각각 12.41, 10.92, 6.60, 0.06%였고, 특히 토양 pH 및 Ca함량이 높은 지역에서 Cd, Pb 및 Zn의 함량비율이 매우 낮게 나타났다. 토양의 Cd와 Zn함량은 모든 침출액에서 현미와 정의 상관성을 보였고, 특히 침출액중 0.1M-HCl이 다른 침출액보다 상관성이 높은 것으로 나타났다. 토양 침출액별 중금속과 현미와의 관계 및 토양의 총 중금속에 대한 현미중 함량비율로 볼 때 토양내 유효도와 식물체로의 흡수이행성은 Cu, Pb보다 Cd, Zn가 높은 것으로 생각되었다.

참 고 문 헌

- Oh, Jong-Ki. (1997) Evaluation of contamination at closed mine and application methods of tailing wastes. Symposium on the remediation and application methods of environmental pollution around abandoned mine. 97-1. ILE. Forum of Environmental Policy. pp. 15~51.
- Ryu, S. H., and M. E. Park (1985) Comparison of soil extractants for estimation of cadmium, zinc, and lead in brown rice grown at paddy soils near old zinc-mining sites. I. Comparison of solutions to extract cadmium, zinc, and lead in soils. Kor. J. Environ. Agric. 4(1):25~30.
- Ryu, S. H., and M. E. Park (1985) Comparison of soil extractants for estimation of cadmium, zinc, and lead in brown rice collected from paddy soils near old zinc-mining sites. II. A prediction model for cadmium, zinc, and lead contents in brown rice based on some chemical properties of soils. Kor. J. Environ. Agric. 4(1):31~36.
- Jung, G. B., B. Y. Kim, K. H. So, J. S. Lee, B. Y. Yeon, and Y. K. Chung (1996) Content of heavy metal in paddy soil and brown rice under long-term fertilization. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 29(2):150~157.
- Han, Don-Hee (1992) Effects of lime, fly ash, and rice straw ash on cadmium and lead translocation from soil to radish. J. Kor. Environ. Sci. Soc. 1(1):97~126.
- Kim, B. Y., and M. H. Lee (1995) Comparison of the analytical methods for Cd in brown rice. Kor. J. Environ. Agric. 14(3):338~344.
- Krebs, R., S. K. Gupta, G. Furrer, and R. Schulin (1998) Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. J. Environ. Qual. 27:18~23.
- Ramos, L., L. M. Hernandez, and M. J. Gonzalez (1994) Sequential fractionation of copper, lead, cadmium, and zinc in soils from or near Donana National Park. J. Environ. Qual. 23:50~57.
- Ryu, S. H., J. R. Lee, and K. H. Kim (1995) Sequential extraction of Cd, Zn, Cu, and Pb from the polluted paddy soils and their behavior. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 28(3):207~217.
- Jung, G. B., J. S. Lee, W. I. Kim, and B. Y. Kim (1999) The effect of irrigation control and the application of soil ameliorators on cadmium uptake in paddy rice. Kor. J. Environ. Agric. 18(4):355~360.
- Albasel, N., and A. Cottenie (1985) Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime, and chelates. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:386~390.
- Huang, J. W. W., J. J. Chen, W. R. Berti, and S. D. Cunningham (1997) Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. Environmental Science & Technology. 31(3):800~805.
- Ministry of Environment (1996) Standard Test Method for soil pollution.
- National Institute of Agricultural Science and Technology (1988) Methods of Soil Chemical Analysis.
- National Institute of Agricultural Science and Technology (1999) Monitoring of soil fertility in major agricultural land. A countermeasuring studies to the changes of agricultural environment.