

토양내 중금속 유효도와 미나리종의 흡수이행성 평가

정구복* · 김원일 · 이종식 · 신중두 · 김진호 · 이정택

농업과학기술원 환경생태과

(2006년 11월 15일 접수, 2006년 12월 20일 수리)

Availability of Heavy Metals in Soil and Their Translocation to Water Dropwort (*Oenanthe javanica* DC.) Cultivated near Industrial Complex

Goo-Bok Jung, Won-Il Kim, Jong-Sik Lee, Joung-Du Shin, Jin-Ho Kim, and Jeong-Taek Lee (National Institute of Agricultural Science and Technology, Environmental and Ecology Division, RDA, Suwon 441-707, Korea)

ABSTRACT: This experiment was conducted to investigate heavy metal transition and bioavailability from soil to the edible parts of water dropwort near industrial complex. The soils were collected from the paddies cultivating water dropwort, stream sediments, and background soils near industrial complex. The pH values, organic matter, Av, P₂O₅, Ex, Ca contents of paddy soils were higher than those measured for non-contaminated paddy fields in 2003. The contents of Cd and Cu was higher than those of standard level for soil contamination by Soil Environmental Conservation Act in Korea. The pollution index in stream sediments were higher than those of paddies cultivating water dropwort. The geoaccumulation index of heavy metals in paddy soils and stream sediments were in the order Cu>Cd>Ni>Zn>Pb. The rates of 0.1N-HCl extractable heavy metals to total contents in soils were in the order Cd>Cu>Zn>Ni>Pb. In case of Cd and Ni in paddy soils near industrial complex, 0.1N-HCl extractable heavy metals and total content were highly correlated with each other. Heavy metal contents in root parts were higher than those in top parts of water dropwort. The Zn and Cu transfer factor from soil to the top parts of water dropwort were higher than those of other heavy metals. The bioavailability of water dropwort varied considerably between the different parts and heavy metals. Cd, Cu and Ni contents in water dropwort were correlated with each elements in paddy soils.

Key Words: Soil, Heavy metals, Pollution index, Dropwort, Bioavailability

서론

최근 농업환경 자원인 토양, 물, 대기의 오염문제가 농산물 안전성과 관련하여 소비자인 일반 국민의 관심이 커지면서 중금속 오염도 사회적인 문제로 제기되고 있다. 특히 최근에는 토양오염의 원인물질인 각종 인위적인 폐기물, 폐수 및 분진 등의 배출량도 증가하는 추세에 있다. 폐광산, 공단 및 금속제련소에서 배출되는 폐수, 분진 및 산업폐기물 등은 작물의 생육배지인 농경지 중금속의 주된 오염원이며, 이러한 오염원 유입에 의해 중금속이 오염된 농경지에서 재배된 농작물은 생육피해는 물론 안전성과 관련하여 심각한 것으로 보고되고 있다¹⁻³⁾.

중금속 오염의 특성을 보면 첫째, 식물이 한계량 이상을

흡수할 경우 식물체가 피해를 받거나 지상부로 이행성이 적은 성분으로 As, Cu, Pb, Cr 및 Zn 등이 있으며, 둘째는 중금속의 흡수 방어기작을 통하지 않고 작물에 쉽게 흡수되어 인축에 영향을 미치는 성분으로 Cd, Se 및 Hg 등이 있다³⁾. 그러나 이러한 이론은 토양내 중금속 존재형태와 작물로의 흡수 이행성이 토양내 중금속 농도, 작물의 자체 특성 및 토양의 이화학적 특성에 따라 매우 다르다는 보고⁴⁻⁸⁾들을 볼 때 중금속의 유효도를 설명하는데 있어 한계가 따를 것으로 생각된다.

토양내 중금속의 상대적인 오염상태를 밝히기 위하여 최근에 여러 연구자들이 중금속 허용한계치 및 배경합량을 근거로 중금속별 오염지수(Pollution Index, PI)^{2,9,10)}와 지화학적 농축계수(Index of geoaccumulation, Igeo)¹⁰⁻¹³⁾ 등을 산출하여 평가하는 방법을 적용하고 있다. 이러한 상대적인 지수값들은 중금속 오염의 동식물의 영향, 독성 및 오염등급을 간접적으로 설명하는데 유용한 자료가 될 수 있다¹³⁾. 또한

*연락처:

Tel: +82-31-290-0228 Fax: +82-31-290-0206

E-mail: gbjung@rda.go.kr

식물에 의한 중금속의 흡수이행 평가방법으로 토양내 중금속 총함량, 분획 및 가용성 침출비율을 분석하여 토양의 이화학적 성, 식물의 중금속 농도, 이행 또는 흡수도 등과 상호 관련성을 분석 보고하고 있다¹⁴⁻¹⁶. 특히 토양 pH는 중금속의 유효태 함량비율, 독성 및 식물 흡수이행과 생장을 제한하는 가장 중요한 인자로 알려져 있다^{6-8,17}. 따라서 토양특성 및 중금속 오염특성에 적합한 중금속 평가방법의 적용과 해석은 작물체로의 흡수이행 평가에 있어 매우 중요한 요인이라고 생각된다.

따라서 본 연구는 공단인근에 위치한 중금속 오염지에서 채배된 미나리 중의 중금속 흡수이행성을 평가하기 위하여 토양 및 미나리 시료를 채취하여 분석하였고, 그 결과를 토양내 중금속의 상대적인 오염상태 평가지수와 미나리 부위별 중금속 농도, 식물흡수도 및 상호 관련성을 분석 검토하였다.

재료 및 방법

시료채취 및 조제

공단인근 중금속 오염지에서 토양내 중금속의 유효도와 재배작물인 미나리중의 흡수이행성을 평가하기 위하여 Fig. 1과 같이 미나리 재배토양 10 지점(S1~S10), 농수로 저니토 5 지점(S11~S15) 및 대조토양 3 지점(S16~S18)을 선정하여 토양시료를 채취하였다. 조사지점의 선정은 예비조사를 통하여 미나리 재배지역중에서 중금속 오염도가 높은 재배토양 및 인근 농업용 수로 저니토를 채취하였다. 미나리 재배토양 10 지점은 2001년부터 년차간 중금속 오염도 변화를 살펴보기 위하여 동일지점을 2005년까지 4회 조사하였다. 미나리 시료는 2002년에 Fig. 1의 미나리 재배토양 10지점과 동일한 위치에서 채취하였다. 작물재배 토양 및 수로 저니토는 분석에 대한 신뢰성을 높이기 위하여 대표되는 5~10 지점을 핸드 오거드릴을 이용하여 채취한 후 혼합시료로 조제하였다. 채취한 토양은 자연건조 후 전기오븐에 105°C에서 하루 이상 건조시킨 후 2 mm 입도로 체질하여 통과분만을 선별하였고, 화학분석시까지 테스케이터에 보관하였다. 또한 화

학적 및 중금속 분석용 토양시료는 마노 유발을 이용하여 150 mesh 이하로 분쇄시료 균질도를 높여 분석용 시료로 사용하였다^{18,19}. 채취된 미나리 시료는 증류수로 세척한 후 잎, 줄기 및 뿌리로 분리하여 비닐하우스내에서 1차 건조하고, 다시 건조기내에서 2차 건조하여 분쇄하였다.

토양 및 식물의 분석방법

토양중의 화학성분 함량은 농촌진흥청 토양화학분석법¹⁸에 준하여 pH(1:5)와 염농도는 토양과 증류수의 비를 1:5로 하여 30분간 진탕한 후 각각 pH-meter(ORION R, EA-940) 및 EC-meter(Y.S.I. model-30)로 측정하였다. 또한 유기물은 Tyurin법, 유효인산은 Lancaster법, 치환성양이온은 1N-NH₄OAc(pH 7.0) 침출법으로 분석하였다.

토양의 중금속 분석은 환경부의 토양오염공정시험법¹⁹에 준하여 0.1N-HCl 가용성 침출은 시료 10 g을 100 mL 삼각 플라스크에 취하여 0.1N-HCl 50 mL를 가한 다음 30°C에서 1시간 진탕 후 여과하여 중금속 분석에 사용하였다. 토양의 중금속 전함량 및 미나리 시료분석은 마이크로웨이브 전처리 장비(Mars-X, CEM)를 이용하여 시료 0.5 g을 마이크로웨이브 vessel에 취하여 분해액인 왕수(HNO₃:HCl=1:3) 12 mL를 각각 가한 다음 미국 EPA-method 3051a법²⁰에 근거한 분해조건으로 분해하였고, 분해된 시료는 초순수를 가하여 50 mL로 채워 분석용시료로 사용하였다.

본 연구에서 전처리된 토양 및 미나리의 화학성분과 중금속 분석은 ICP-OES(GBC Integra-XMP) 및 ICP-MS(HP, Agilent 7500cs)를 이용하여 정량하였다^{18,20}.

중금속 오염지수 및 지화학적 농축계수 평가

미나리 재배토양과 농수로 저니토중의 중금속 오염특성을 비교하기 위하여 중금속별 오염상태의 상대적인 지수로 표현할 수 있는 오염지수(Pollution Index, PI)와 지화학적 농축계수(Index of geoaccumulation, Igeo)를 산출하였다¹⁰⁻¹³. 오염지수는 토양오염의 정도를 평가하는 방법중에서 토양에서 농작물 재배시 섭취할 경우 인간과 동물의 건강이나 질병에 영향을 줄 수 있는 중금속의 허용한계치(tolerance level)를 이용하여 오염정도를 평가하는 방법이다. 오염지수의 환산식은 $PI = [\sum (\text{토양의 중금속 농도} / \text{허용한계치}) / \text{중금속 원소의 수}]$ 로 표현되며, 본 연구에서는 우리나라 토양환경기준²¹과 1979년에 Kloke²²가 제안한 중금속의 허용한계치를 근거로 하여 오염지수를 환산하였다.

지화학적농축계수는 강, 호수, 해안퇴적물의 중금속 함량을 오염되지 않은 퇴적물과 비교하여 정량화하는 방법이다. 농축계수는 1979년 Muller에 의해 제안된 평가지수로 Table 1과 같이 Igeo 지수값을 7등급 기준으로 구분 평가하였다¹². 농축계수의 환산식은 $Igeo = \log_2[(M)_{\text{sample}} / 1.5(M)_{\text{background}}]$ 으로 (M)_{sample}은 토양의 중금속농도, (M)_{background}는 비오염 토양의 중금속함량, 1.5는 기원물질의 중금속 함량변화를 보정하기 위한 보정상수이다.

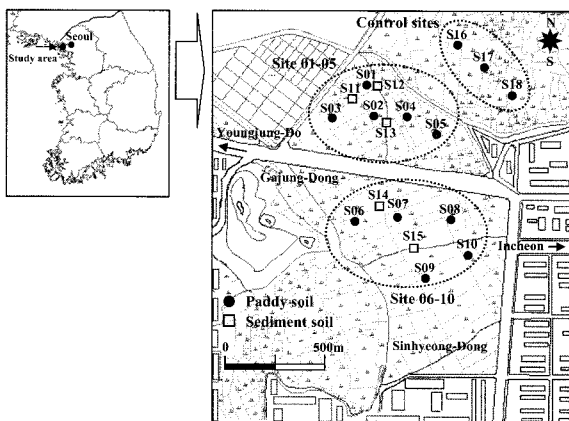


Fig. 1. Sampling location map of paddy fields in this study areas.

결과 및 고찰

토양의 화학성 및 중금속 함량

토양의 중금속 유효도와 미나리중의 흡수이행성 평가를 위하여 채취한 토양의 화학성분 함량은 Table 2와 같다. 미나리 재배토양의 화학성분은 우리나라 논토양의 평균치(pH 5.7, OM 22.0 g/kg, Av.P₂O₅ 136.0 mg/kg, Ex.K 0.3, Ex.Ca 4.0, Ex.Mg 1.4)¹⁾와 비교하여 대체로 높았고, 특히 토양 pH값과 치환성 칼슘함량이 매우 높게 나타났다. 또한 미나리 재배지 유입 농수로 저니토 및 비오염 대조토양에서도

미나리 재배토양과 마찬가지로 일반 논토양보다 화학성분 함량이 높은 경향을 보였다. 년차별 재배토양의 화학성분 편차는 유효인산 및 치환성 칼슘이 크게 나타났는데, 이러한 결과는 본 조사지역이 중금속 오염대책으로 매년 토양개량제인 석회 및 인산을 다량 살포한 원인에 기인한 것으로 판단된다^{1,2)}.

Table 3은 환경부의 토양오염공정시험법¹⁹⁾을 근거로 하여 0.1N-HCl 가용성 중금속 함량을 나타낸 것이다. 동일지점을 조사한 년차별 미나리 재배토양의 가용성 Cd, Cu, Pb, Zn 및 Ni의 평균치는 각각 7.7, 80.6, 10.9, 49.6, 16.5 mg/kg으로 Cd의 경우 토양환경보전법²¹⁾의 농경지 대책기준을, Cu는 농경지 우려기준을 초과하였다. 년차별 가용성 중금속 평균치는 지점별 편차는 있으나 2001년에 비하여 감소하는 경향이였다. 이러한 감소 경향은 앞에서도 언급 하였듯이 중금속 오염지 개량대책으로 매년 석회 및 인산을 살포하여 가용성 함량비율이 낮아진데 원인이 있다고 생각된다¹⁾.

농수로 저니토의 중금속 함량은 미나리 재배토양과 비교하여 상대적으로 높은 함량을 보였으며, 특히 주 오염성분인 Cd과 Cu의 오염도가 높은 것으로 나타났다. 이러한 원인은 인근 하천에서 공단폐수가 직접 유입되는 통로이고, 중금속 성분이 토양에 흡착능이 크기 때문에 재배토양보다 저

Table 1. Class of index of geoaccumulation

Class	Igeo value	Designation of soil quality
0 Class	Igeo ≤ 0	practically uncontaminated
1 Class	0 < Igeo < 1	uncontaminated to moderately contaminated
2 Class	1 < Igeo < 2	moderately contaminated
3 Class	2 < Igeo < 3	moderately to heavily contaminated
4 Class	3 < Igeo < 4	heavily contaminated
5 Class	4 < Igeo < 5	heavily to extremely contaminated
6 Class	5 < Igeo	extremely contaminated

Table 2. Yearly comparison of Chemical properties in soils at the sampling sites

Periods	pH (1:5)	EC (dS/m)	OM (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex. cation (cmol ⁺ /kg)		
					K	Ca	Mg
2005.04 (10) ¹⁾	6.8	2.02	65.3	218	0.47	11.7	2.47
2003.08 (10)	6.9	1.76	48.8	117	0.40	9.9	1.74
2002.06 (10)	6.8	1.93	40.2	68	0.32	7.4	1.01
2001.03 (10)	6.4	1.68	46.3	319	0.65	16.7	3.14
Average	6.7 (5.8~7.2)	1.85 (0.9~3.5)	50.2 (35~75)	180 (19~471)	0.46 (0.1~1.3)	11.4 (6.0~19.9)	2.09 (0.5~4.2)
Sediment (5)	6.8	4.00	55.4	124	0.53	9.8	1.74
Control area (3)	6.5	1.03	50.9	99	0.26	8.9	0.63

¹⁾ Sample number

Table 3. Yearly comparison of heavy metal concentration extracted by 0.1N-HCl extractant of paddy soils in the sampling sites (Unit : mg/ kg)

Periods	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
2005.04 (10) ¹⁾	6.49 ± 4.7 ²⁾	67.6 ± 43.3	9.7 ± 4.1	51.0 ± 15.8	16.2 ± 10.9
2003.08 (10)	7.59 ± 4.4	85.9 ± 42.1	10.6 ± 3.4	43.2 ± 10.7	15.3 ± 12.6
2002.06 (10)	6.26 ± 3.2	67.8 ± 32.4	10.7 ± 4.0	40.6 ± 8.6	14.0 ± 9.2
2001.03 (10)	10.47 ± 7.0	101.1 ± 55.7	12.6 ± 5.6	63.5 ± 14.7	20.6 ± 15.8
Average	7.70 (1.1~25.9)	80.6 (25.0~215.9)	10.9 (4.3~24.6)	49.6 (24.8~79.4)	16.5 (2.6~49.5)
Sediment (5)	20.29 ± 8.1	111.5 ± 41.7	8.3 ± 4.0	100.8 ± 23.6	18.3 ± 5.8
Control area (3)	0.10 ± 0.06	4.7 ± 1.3	4.3 ± 1.6	7.7 ± 1.4	0.6 ± 0.1

¹⁾ Sample number

²⁾ Average ± standard deviation

니토에 집적된 양이 높을 수 있다. 또한 농경지보다 작물재배에 의한 흡수 제거량이 적으며 재배토양에 비해 토양개량 대책이 미흡한 데 그 원인이 있을 것이다. 반면에 대조토양은 우리나라 전국 논토양 평균치¹⁾와 유사하였고, 비오염 토양인 대조에 비해 재배토양의 상대적인 농도는 Cd 77배, Cu 17배, Zn 6배 및 Ni 37배 정도 높게 나타났다.

중금속의 오염지수 및 지화학적 농축계수

Fig. 2는 토양의 중금속 오염특성을 비교하기 위하여 중금속별 오염상태의 상대적인 지수인 오염지수를 나타낸 것이다. 오염지수는 퇴적물이나 토양 등의 환경매개체에 나타날 수 있는 복합적인 중금속 오염정도를 정량화하기 위한 목적으로 도입되었으며, 그 값이 1 이상이면 중금속 오염이 존재하는 오염지역, 1 이하는 비오염 지역으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 우리나라 토양환경기준(Cd 4, Cu 125, Pb 300, Zn 700, Ni 100 mg/kg)²¹⁾과 Kloke가 제안한 중금속의 허용한계치(Cd 3, Cu 100, Pb 100, Zn 300, Ni 50 mg/kg)²²⁾의 두 기준을 근거로 하여 오염지수를 환산하였다.

Fig. 2에서 나타난 미나리 재배토양(S1~S10) 및 농수로 저니토(S11~S15)의 중금속 오염지수로 볼 때 두가지 적용

기준 모두에서 재배토양보다 농수로 저니토에서 높았으며, 조사지점별 편차도 저니토에서 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 재배토양의 경우 오랜 경작으로 논토양 특성을 보여 균일화된 반면, 농수로 저니토는 재배토양에 비해 불균일하고 공단폐수 등 오염원 유입 당시 소하천과의 지점거리 및 농도 차이에 기인되었다고 볼 수 있다. 또한 우리나라의 토양 환경기준보다 Kloke가 제안한 기준으로 산출한 오염지수가 상대적으로 높았으며, 그 편차에서도 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 국내와 Kloke가 제안한 허용한계치가 원소별로 차이가 있고, 그 적용기준에 대한 분석법이 외국에서 적용하는 전함량과 비교하여 국내의 가용성 Cd, Cu 및 Pb 농도가 상대적으로 매우 낮은 농도로 나타남에도 불구하고 두 기준이 유사한 데 기인된다고 볼 수 있다.

미나리 재배토양 및 농수로 퇴적물인 저니토의 상대적인 오염수준을 평가하기 위하여 대조토양과 비교하여 지화학적농축계수(Index of geoaccumulation, Igeo)를 산출하였다¹⁰⁻¹³⁾. 농축계수의 환산식은 $I_{geo} = \log_2[(M)_{sample}/1.5(M)_{background}]$ 으로 (M)sample은 미나리 재배토양과 농수로 저니토의 중금속농도, (M)background는 대조토양(S16-S18)의 중금속 함량으로 산출하였다(Fig. 3).

미나리 재배토양과 농수로 저니토에 대한 지화학적 농축계수를 산출한 결과, 미나리 재배토양보다 저니토가 대체로 높았으며 성분별로는 Cu>Cd>Ni>Zn>Pb 순으로 나타났다. 또한 중금속 성분별 지화학적 농축계수 편차도 오염지수와 마찬가지로 저니토에서 높은 경향을 보였다. 재배토양 및 저니토중의 농축계수 평균치는 Cd이 각각 주위오염(Igeo 2.5)과 경보오염(Igeo 3.4)을, Cu가 모두 경보오염(Igeo 4.0, Igeo 4.3)을, Zn 및 Ni이 모두 근접오염으로 분류되었다. 특히 농축계수 최고치의 경우 주 오염성분인 Cd이 경보오염(Igeo 3.4) 및 위험오염(Igeo 5.0) 상태이고, Cu가 모두 위험오염(Igeo 5.2, Igeo 5.6) 상태로 심하게 오염되어 있는 것을 알 수 있었다.

위에서 산출하여 제시한 농수로 퇴적토양 및 재배토양의 중금속 오염지수와 농축계수로 볼 때 수계로부터 유입된 중금속

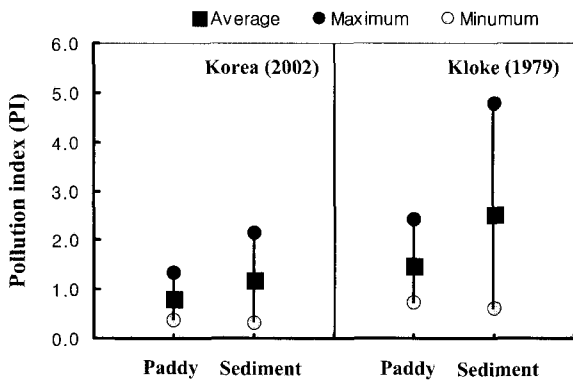


Fig. 2. Pollution index of heavy metal in paddy soil and sediment soil at the sampling sites.

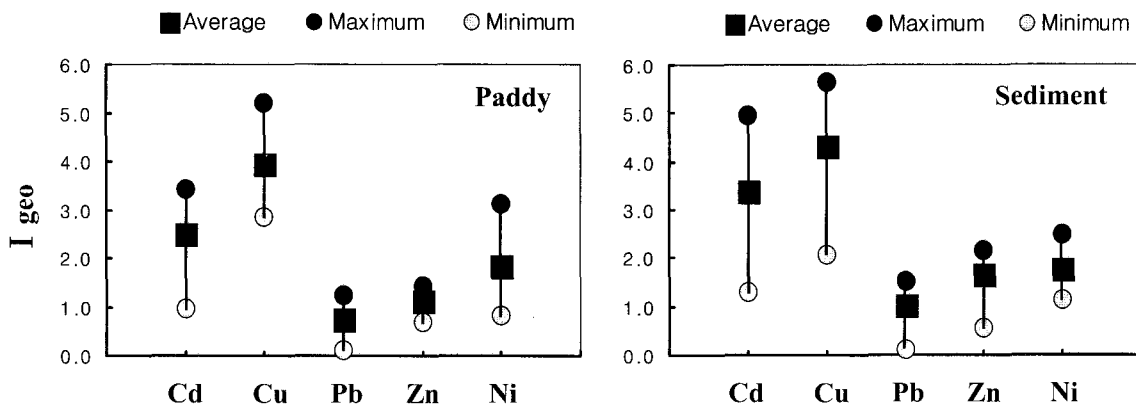


Fig. 3. Index of geoaccumulation of heavy metal in paddy soil and sediment soil at the sampling sites.

이 다량 함유한 폐수가 주 오염원이고, 주된 오염성분인 카드뮴과 구리의 오염상태가 심각하게 진행된 것을 알 수 있었다.

Table 4는 앞에서 제시된 Table 3의 미나리 재배토양 및 농수로 저니토의 중금속 전함량과 전함량 대비 0.1M-HCl 가용성 중금속 함량비율을 나타낸 것이다. 재배토양 및 저니토의 중금속 전함량 평균치가 Klocke가 제안한 중금속의 허용한계치(Cd 3, Cu 100, Pb 100, Zn 300, Ni 50 mg/kg)²²⁾와 비교하여 Cd, Cu 및 Ni 함량이 초과하였고, Cd의 경우는 재배토양이 3 배, 농수로 저니토가 7 배 이상 높은 농도를 보였다. 특히 최고치의 경우 허용한계치에 비하여 Cd 5~15 배, Cu 3~5 배 농도 수준으로 높았다.

토양의 전함량에 대한 0.1N-HCl 가용성 중금속 함량비율은 Cd>Cu>Zn>Ni>Pb 순으로 높게 나타나 앞에서 제시한 지화학적농축계수와 동일한 경향이었고, 재배토양의 경우 년차간 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었다. 또한 재배토양과 농수로 저니토의 전함량 농도차이가 큰 Cd, Cu 및 Zn 성분에서도 가용성 함량비율은 유사한 경향으로 나타났다. 대조토양에 비하여 재배토양 및 저니토에서 Cd 및 Cu 성분의 전함량이 매우 높았고, 가용성 함량비율은 오염도가 높은 재배토양 및 저니토에서 Cd, Zn 및 Ni 성분이 상대적으로 높게 나타났다. 또한 침출비율의 편차는 대체적으로 농수로 저니토에서 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 원인으로는 논토양 특성을 지닌 미나리 재배토양이 필지별로 균질·안정화된 반면 저니토는 오염원인 소하천과의 지점거리 및 농도 차이로 인한 요인이 크게 반영된 결과로 볼 수 있었다. Ullrich 등¹⁴⁾은 폐광산 및 제련소 인근 오염토양에서 식물내 중금속의 잠재적인 유효도를 조사한 결과, 이동하기 쉬운 형태인 치환성 중금속의 경우 토양 pH의 영향이 가장 컸고, 총함량에 대한 치환성 함량의 분포비율은 Cd>Zn>Pb 순으로 높았다고 하였다⁶⁾. 위의 결과에서 조사지역의 토양 pH 값이 전반적으로

높은데도 불구하고 주 오염성분인 Cd 및 Pb의 가용성 함량비율이 높게 나타나 근원적인 토양개량을 위해서는 중금속의 존재형태, 이동성 및 분산 가능성 등 종합적인 평가연구가 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 4는 미나리 재배토양의 Cd 및 Ni의 전함량과 0.1M-HCl 가용성 중금속 함량과의 관계를 나타낸 것이다. Cd과 Ni는 고도의 정의 상관을 보였으며, 결정계수(R²)가 각각 0.88 및 0.95로 매우 높게 나타났다. 이러한 전함량과 가용성과의 일정한 상관관계는 지점간 함량편차보다는 중금속의 유효도에 영향을 미치는 pH 등 화학성이 균일한데 기인한다고 볼 수 있었다(Table 2).

Table 5는 조사지역내에서 재배토양과 동일 10 지점(S1~S10)에서 채취된 미나리의 부위별 중금속 함량을 나타낸 것이다. 미나리의 중금속 함량을 부위별로 보면 뿌리에서 높은 농도로 축적된 것을 알 수 있었다. 특히, Cd, Pb 및 Zn은 줄기에서, Cu 및 Pb은 잎에서 높게 나타났다. 미나리 지상부의 중금속 농도는 Schmidt²³⁾가 보고한 여러 작물의 중금속 독성 피해 농도(Cu 20~30, Zn 200~500, Ni 10~50 mg/kg)를 근거로 볼 때 지상부에 흡수된 중금속 농도가 작물 독성을 일으킬 수 있는 수준보다 낮음을 알 수 있었다. 또한 채소와 과일류의 중금속 최대 허용농도(Cd 0.5, Cu 20, Pb 9, Zn 100, Ni 10 mg/kg)⁵⁾와 비교하여도 낮은 수준이었다.

Table 5를 근거로 하여 미나리의 중금속 흡수이행을 평가하기 위하여 토양 중금속 총함량에 대한 줄기와 잎으로 흡수이행된 중금속 함량비율로 환산하여 이행지수(TF, Transfer factor = 지상부의 함량/토양 총함량 * 100)을 평가하였다^{4,15)}. 총함량에 대한 줄기의 중금속별 이행지수는 Zn(18.1)>Cu(4.0)>Cd(2.7)>Ni(2.5) 순이었고, 잎의 이행지수도 Zn(12.7) 및 Cu(5.6)에서 높았고 다음으로 Ni(3.9) 순이었다. 이와 관련하여 Deng 등⁴⁾은 폐광산 인근 습지식물의 중금속은 지

Table 4. Total concentration and ratios of heavy metal extracted by 0.1N-HCl extractant to total content of heavy metal in soils with sampling sites

		pH	Cd		Cu		Pb		Zn		Ni	
			(1:5)	mg/kg	Ratio ²⁾	mg/kg	Ratio	mg/kg	Ratio	mg/kg	Ratio	mg/kg
'02. 6 Paddy soil	Min.	6.4	2.9 ¹⁾	0.39	73.1	0.20	38.0	0.10	112.8	0.22	28.3	0.17
	Max.	7.2	16.0	0.78	372.4	0.60	82.4	0.26	185.9	0.35	137.3	0.25
	Mean	6.8	9.5	0.64	176.6	0.40	60.5	0.18	153.7	0.26	67.2	0.20
'03. 8 Paddy soil	Min.	6.5	3.2	0.50	93.6	0.22	52.2	0.02	139.5	0.26	23.2	0.15
	Max.	7.2	22.0	0.77	315.5	0.54	96.4	0.22	220.5	0.37	138.7	0.34
	Mean	6.9	11.6	0.67	198.3	0.39	71.0	0.15	180.0	0.31	71.5	0.24
Sediment soil	Min.	6.5	3.7	0.40	42.4	0.15	37.9	0.02	102.4	0.28	34.5	0.19
	Max.	7.9	46.8	0.67	498.6	0.52	101.2	0.18	311.6	0.48	89.3	0.30
	Mean	7.0	21.9	0.60	260.9	0.37	74.0	0.11	231.7	0.38	57.8	0.23
Control soil	Mean	6.4	1.3	0.22	5.5	0.71	36.1	0.26	54.5	0.12	14.1	0.08

¹⁾ Total concentration of heavy metals in soils

²⁾ Ratios of 0.1N-HCl extractable content to total of heavy metal in soils

상부보다 뿌리에 대부분이 축적되며, 중금속별 농도는 Zn>Pb>Cu>Cd 순이라고 보고하였다. 또한 Liu 등⁵⁾은 광산인 근에서 채배된 작물의 상대적인 중금속 농도가 줄기 및 잎보다 가식부위인 알곡 및 과일에서 낮았다고 보고하였다. 앞에서 언급한 중금속의 식물 이행성과 관련하여 여러 연구자들이 토양내 중금속 성분별 오염도 및 유효도, 토양 이화학적 성질과 식물 생리특성 등이 중요한 요인으로 작용한다고 보고하였다^{5,7,8,17)}.

Table 6은 채배토양 10 지점(S1~S10)에서 채취된 미나리 부위별 중금속의 식물흡수도 및 상관관계를 나타낸 것이

다. 중금속의 식물흡수도는 토양으로부터 미나리의 뿌리-줄기-잎 부위별 흡수 이행되는 비율을 백분율로 계산하였다^{4,5)}. 토양에서 뿌리로의 식물 흡수도는 Cd이 67.6%로 가장 높았고, 다음으로 Zn>Ni>Pb,Cu 순으로 나타났다. 그러나 뿌리에서 줄기로의 흡수도는 Zn 및 Cu가 높았고, 줄기에서 잎으로의 흡수도는 Ni 및 Cu가 높아 부위별로 큰 차이를 보였다. 따라서 미나리의 중금속의 흡수도는 식물로의 흡수이행이 높은 것으로 알려진 Cd 이 뿌리에 집적되나 지상부로의 이행은 낮았으나 오히려 지상부로의 이행성은 Cu, Zn 및 Ni 성분이 상대적으로 높은 것을 알 수 있었다. 토양과 미나리 부

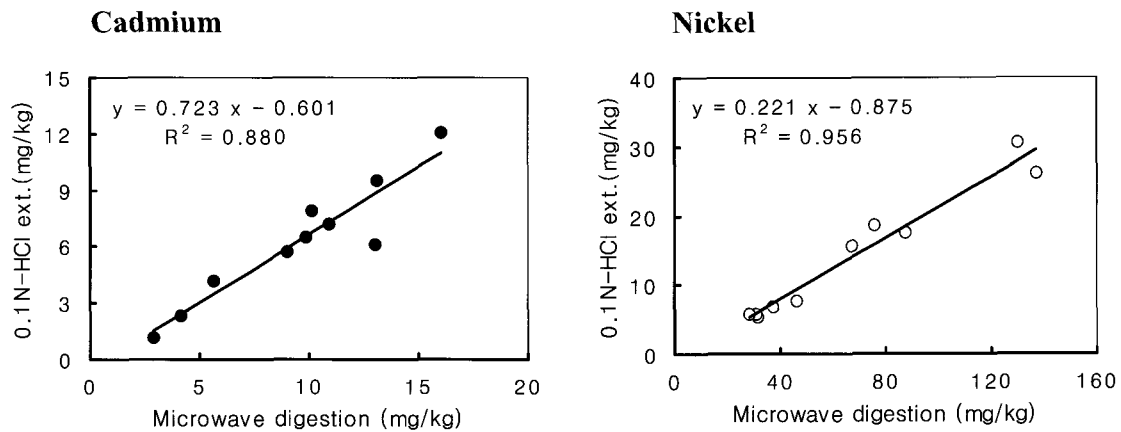


Fig. 4. Relationships between the heavy metal contents extracted by 0.1N-HCl and HNO₃ digestion by microwave methods(n=10).

Table 5. Heavy metal concentrations in leaves, stems and roots of Water Dropwort at the sampling sites (Unit : mg/ kg, Dry wt.)

Water celery	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Leaves	0.11 ± 0.07 ¹⁾	9.84 ± 2.59	0.54 ± 0.27	19.64 ± 1.73	2.61 ± 2.12
Stems	0.26 ± 0.21	7.11 ± 1.86	0.70 ± 0.94	27.95 ± 4.60	1.69 ± 0.83
Roots	6.41 ± 6.17	33.72 ± 20.34	12.29 ± 5.76	77.35 ± 26.96	23.71 ± 22.09
Soils ²⁾	9.48	176.6	60.5	154.7	67.2

¹⁾ Average ± standard deviation

²⁾ Total concentration of heavy metals in cultivation Soils

Table 6. Bioavailability fraction and correlation coefficients between the heavy metal concentrations in leaves, stems and roots of Water Dropwort to the total concentrations in soils(n=10)

Heavy metals	Soil-Root		Root-Stem		Stem-Leaf	
	BAF ¹⁾	Coefficients	BAF	Coefficients	BAF	Coefficients
Cd	67.6	0.648*	4.1	0.952***	42.1	0.845**
Cu	19.1	0.705*	21.1	0.802**	138.5	0.908***
Pb	20.3	NS	5.7	NS	76.4	NS
Zn	50.3	NS	36.1	NS	70.3	NS
Ni	35.3	0.919***	7.1	0.981***	154.9	0.921***

*, **, *** Significant at P = 5%, 1%, 0.1% respectively, NS : Not significant

¹⁾ Bioavailability fraction: Percentage ratio of heavy metal concentration in leaves, stems and roots to total concentrations in soils

위별 상관관계를 살펴보면 Cd, Cu 및 Zn의 상관성이 높은 것으로 나타났고, 특히 토양에서 뿌리는 Ni, 뿌리에서 줄기는 Cd과 Ni, 그리고 줄기에서 잎은 Cu 및 Ni의 상관계수가 큰 것을 알 수 있었다. 이와 관련하여 Choi 등¹⁶⁾은 공단인근 야생식물의 중금속 축적농도는 Zn>Cu>Pb>Cd 순이었고, 뿌리에 대한 지상부의 농도비율은 Zn>Cd>Pb>Ni>Cu 순으로 높았고, 식물별로는 민들레>쑥>소리쟁이>명아주 순으로 이행성이 큰 것으로 보고하였다. 또한 Liu 등⁵⁾은 폐광산 인근 중금속 오염지에서 채배한 작물의 중금속 흡수이행은 토양 중금속의 이동성 및 유효도와 작물별 생리특성에 영향을 받으며, 중금속별 작물 흡수도는 Cd>Zn>Cu>Pb>As 순으로 보고하였다. 결과적으로 토양으로부터 뿌리, 지상부로의 중금속 흡수도는 중금속 성분별 오염도에 따라 좌우될 수 있으나 다른 한편으로는 식물의 중금속 선택적 흡수와 부위별 이행특성에 크게 영향을 받는다고 할 수 있다^{4,5,16,17)}.

Fig. 5는 토양으로부터 뿌리로 흡수된 Cd과 Ni 농도와 줄기 및 잎으로 흡수 이행된 농도와의 관계를 나타낸 것이다. Table 6에서 제시된 것과 마찬가지로 Cd과 Ni 간에는 고도의 정의 상관성이 보였다. 그러나 그 경향은 Cd의 경우 뿌리함량이 비례하여 잎 및 줄기에서 증가하나 고농도에서 오히려 감소하는 경향을 보였으나, Ni은 고농도에서도 뿌리함량과 정비례하여 증가하였다.

이상의 결과에서 토양내 중금속의 오염지수 및 지화학적 농축계수로 볼 때 중금속 오염도는 매우 높았으나 미나리중으로 흡수된 중금속은 대부분이 뿌리에 축적되고, 가식부위인 지상부로 이행된 중금속 농도는 식물독성 및 최대 허용농도 수준이하임을 알 수 있었다. 그러나 토양 pH 값과 치환성 Ca 함량이 높은데도 불구하고 토양개량 효과가 낮아 가용성 중금속의 함량비율이 매우 높았고, 전반적인 농산물안전성 측면에서 볼 때는 채배작물의 흡수특성 및 유효도 등을 고려한 토양개량 대책의 적용이 필요할 것으로 생각된다.

요 약

공업단지 인근 중금속 복합오염 농경지에서 중금속 오염

특성과 재배작물인 미나리중에 흡수 축적된 중금속과의 관계를 구명하기 위해 토양내 중금속의 상대적인 오염평가지수, 미나리의 중금속 축적양상 및 식물흡수도 등을 분석 검토하였다. 토양의 화학성분은 일반 논토양보다 대체로 높았으며, 특히 토양 pH 및 치환성 Ca 함량이 매우 높았다. 토양의 중금속 중 Cd 및 Cu 농도가 우리나라 토양환경기준을 초과하였고, 년차별 0.1N-HCl 추출 가용성함량은 감소하는 경향을 보였다. 토양의 중금속 오염지수(PI) 및 그 편차는 채배토양보다 농수로 퇴적토양에서 높았고, 중금속별 지화학적농축계수(Igeo)는 Cu>Cd>Ni>Zn>Pb 순이었다. 토양의 전환량에 대한 0.1N-HCl 침출성 함량 비율은 Cd>Cu>Zn>Ni>Pb 순이었고, 그 관계에서 Cd 및 Ni 성분은 고도의 정의 상관을 나타내었다. 미나리 부위별 중금속은 대부분이 뿌리에 축적되었으며, 지상부로의 이행지수(TF)는 Zn 및 Cu가 높은 경향이었다. 식물 흡수도는 미나리 부위 및 성분별로 큰 차이를 보였고, 토양 및 부위별 농도간에는 Cd, Cu 및 Ni 성분이 상관성이 높게 나타났다. 이상의 결과에서 토양의 중금속 오염도는 매우 높았으나 재배작물인 미나리중의 중금속은 대부분 뿌리에서 축적되고, 가식부위인 지상부로의 이행성은 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. National Institute of Agricultural Science and Technology(NIAST). (2003) Survey on the change of heavy metal contents and chemical properties in the vulnerable agricultural fields for environmental contamination: Monitoring project on agri-environment quality in Korea. *Mumyoungdang press*, 59-108.
2. Chon H. T., Ahn J. S. and Jung M. C. (2005) Heavy metal contamination around the abandoned Au-Ag and base metal mine sites in Koea. *Econ. Environ. Geol.* 38, 101-111.

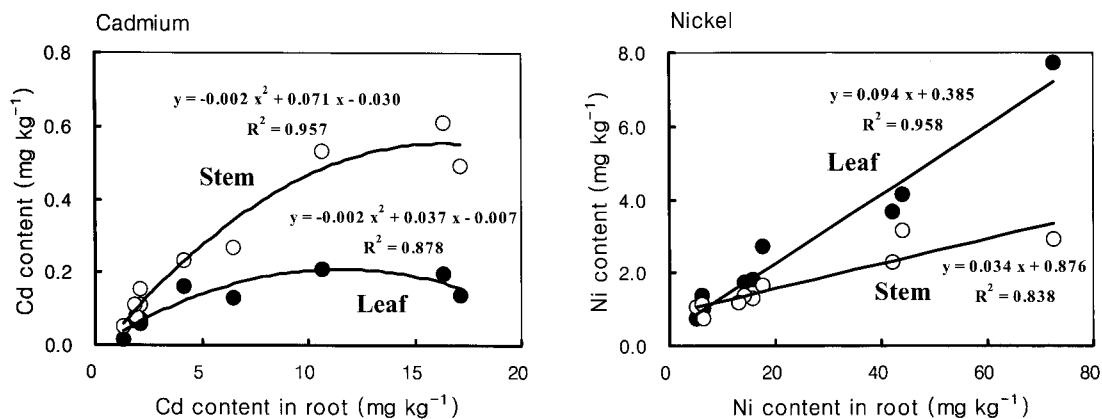


Fig. 5. Relationships between the heavy metal contents in top part and root of Water Dropwort.

3. Adriano, D. C. (1992) Biogeochemistry of trace metals. *Lewis publishers*.
4. Deng, H., Ye, Z. H. and Wong, M. H. (2004) Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution* 132, 29-40.
5. Liu, H., Probst, A. and Liao, B. (2005) Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment* 339, 153-166.
6. Kashem, M. A. and Singh, B. R. (2001) Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 61, 247-255.
7. Walker, D. J., Clemente, R. and Bernal, M. P. (2004) Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere* 57, 215-224.
8. Clemente, R., Walker, D. J. and Bernal, M. P. (2005) Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalcóllar (Spain): The effect of soil amendments. *Environmental Pollution* 138, 46-58.
9. Kim, K. K., Kim, K. W., Kim, J. Y., Kim, I. S., Cheong, Y. W. and Min, J. S. (2001) Characteristics of tailings from the closed metal mines as potential contamination source in South Korea. *Environmental Geology* 41, 358-364.
10. Ahn, K. S., Park, C. Y., Shin, I. H. and Bae, J. P. (2003) Geochemical characteristic of stream sediments and waters around the Pungam landfill in Gwangju city. *Korea. J. Korean Earth Science Society* 24, 290-302.
11. Muller G. (1979) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river. *Geojournal* 2, 108-118.
12. Muller G. (1981) Die schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse. *Chemiker-Zeitung* 105, 15-164.
13. Loska, K., Wiechua, D. and Korus, I. (2004) Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30, 159-165.
14. Ullrich, S. M., Ramsey, M. H. and Helios-Rybicka, E. (2000) Total and exchangeable of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Applied Geochemistry* 14, 187-196.
15. Wang, G., Su, M. Y., Chen, Y. H. Lin, F. F., Luo, D. and Gao, S. F. (2006) Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environmental Pollution* 144, 127-135.
16. Choi, Y. J. and Lee, J. S. (2005) Heavy metal accumulation in wild plants on the roadside of industrial areas. *J. Korean Env. Res. & Tech.* 8, 39-46.
17. Grytsyuk, N., Arapis, G., Perepelyatnikova, L., Ivanova T. and Vynograds'ka, V. (2006) Heavy metals effects on forage crops yields and estimation of elements accumulation in plants as affected by soil. *Science of The Total Environment* 354, 224-231.
18. NIAST(National Institute of Agricultural Science and Technology). (1988) Methods of Soil Chemical Analysis. *Sam-Mi press*, p. 20-214.
19. Ministry of Environment. (2003) Standard Test Method for soil pollution. <http://www.me.go.kr>, p.29-164.
20. US EPA. (1996) Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludges, soils and oils(Method 3051A). <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>, Rev.1. p. 1-25.
21. Ministry of Environment. (2003) Soil environmental conservation act. <http://www.me.go.kr>, p. 3-23.
22. Kloke, A. (1979) Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, and nickel in plants grown on contaminated soil. *Paper presented at United Nations-ECE Symp.*
23. Schmidt, J. P. (1997) Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements in land-applied sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 26, 4-10.