

토양내 중금속 존재형태와 미나리종 함량과의 관계

정구복* · 김원일 · 이종식 · 김진호 · 이정택

농업과학기술원 환경생태과

Relationships between Speciation of Heavy Metals in Soil and Water Dropwort (*Oenanthe javanica* DC.) Cultivated near Industrial Complex

Goo-Bok Jung,* Won-Il Kim, Jong-Sik Lee, Jin-Ho Kim, and Jeong-Taek Lee

National Institute of Agricultural Science and Technology, Environmental and Ecology Division, RDA, Suwon 441-707, Korea

This experiment was conducted to investigate heavy metal speciation and bioavailability from soil to the edible parts of water dropwort near industrial complex. The soils and water dropwort were collected from the paddies cultivating water dropwort(10 sites), stream sediments(5 sites), and background soils(3 sites) near industrial complex. The total concentrations of Cd, Cu, and Ni were higher than those of permissible level for soil contamination(Cd 3, Cu 100, Ni 50 mg kg⁻¹ in soil) suggested by Kloke(1979). Dominant chemical forms of Cd in paddies cultivating water dropwort and stream sediments were exchangeable form(49.1-56.3%), and those of Cu, Zn, and Ni were Fe and Mn oxide bound and residual forms. The mobility factor of heavy metals in paddies cultivating water dropwort and stream sediments was in the order Cd>Zn>Ni>Cu>Pb, specially, the mobility factor of Cd (62-72%) were relatively higher than that of other metals in soils. The total concentrations of Cd in soils showed significant positive correlation with the ratios of exchangeable and Fe and Mn oxide bound forms, while correlated negatively with residual form. Heavy metal contents in root parts were higher than those in top parts of water dropwort. 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 fractions in soils. Specially, the exchangeable form of Cd and Ni in soils showed significant positive correlation with the those contents of water dropwort.

Key words : Soil, Heavy metals, Speciation, Dropwort, Bioavailability

서 론

농업생태계 내에서 유해한 오염물질의 유입증가는 국민건강과 관련하여 사회적 문제로 대두되고 있으며 농산물 안전성에 관련한 국제기구에서도 각종 오염물질에 대한 규제기준을 강화하고 있는 추세이다. 최근에 들어 국내에서도 산업화로 야기되는 환경오염 문제에 관심이 높아지면서 대기, 수질 및 토양오염과 관련한 환경보호나 보전이 여러가지 측면에서 논의되고 있다. 한편 국내에서 보고된 농경지의 중금속 오염은 산업화에 따른 공단 및 폐금속광산에 유출되는 각종 매연, 폐수와 폐기물 및 침출수에 의해 발생되고 것으로 보고되고 있다 (NIAST, 2003). 이러한 오염원의 유입에 따른 농경지의 중금속 오염문제는 농작물의 생육피해는 물론 안전성과 관련하여 심각한 것으로

보고되고 있다 (NIAST, 2003; Grytsyuk et al., 2006; Jung et al., 2005).

토양 내 중금속의 식물반응 특성으로는 식물체로의 이행성은 대체로 낮으나 식물의 생육 피해를 유발하는 성분으로 구리, 아연 및 비소 등이 있으며, 반면에 중금속의 흡수 방어기작을 통하지 않고 식물에 쉽게 흡수 이행되어 안전성 문제를 야기하는 성분으로 카드뮴, 수은 등이 있다 (Adriano, 1992). 그러나 이러한 이론은 토양 내 중금속 유효도와 식물로의 흡수 이행성이 토양내 중금속 농도, 작물특성 및 토양의 이화학적 특성에 따라 매우 다르다는 보고 (Kashem and Singh, 2001; Liu et al., 2005; Narwal and Singh, 1998; Ullrich et al., 2000)들을 볼 때 중금속의 식물반응을 설명하는데 한계가 있을 것으로 생각된다.

식물에 의한 중금속의 흡수이행 평가방법을 밝히기 위하여 여러 연구자들이 토양 내 중금속 총함량, 형태별 함량분포 및 가용성 침출비율을 분석하여 토양의

접수 : 2007. 3. 28 수리 : 2007. 4. 18
*연락처 : Phone: +82312900228,
E-mail: gbjung@rda.go.kr

이화학적, 식물의 중금속 농도, 이행 또는 흡수도 등과 상호 관련성을 분석 보고하고 있다 (Deng et al., 2004; Choi and Lee, 2005; Kabala and Singh, 2001). 특히 최근에 들어 토양 중금속의 화학적 존재형태와 그 분포비율이 농업지대에서 토양내 유효도 및 식물 흡수 이행성, 지하침투 및 행동을 예측하는데 유용한 기술로 보고되고 있다 (Maiz et al., 1997; Mo ko and Wac awak, 2004; Pueyo et al., 2003; Tsadilas et al., 1995). 또한 토양내에서 중금속의 결합상태와 각종 광물조성 및 산화 혹은 환원환경에서 중금속 분획 연구는 이화학적 변화와 관련하여 흡착, 탈착, 용해, 침전 등 중금속의 유효도 및 이동성을 예측할 수 있는 적합한 평가방법으로 알려져 있다 (Choi and Lee, 2005; Kabala and Singh, 2001; Maiz et al., 2000; Pueyo et al., 2003; Tsadilas et al., 1995).

따라서 본 연구는 공단폐수 유래 중금속 오염지에서 토양 특성별 중금속의 형태별 함량분포와 미나리 중 함량과의 관계를 평가하기 위하여 미나리 재배토양, 농수로 저니토 및 대조토양과 동일 토양에서 자란 미나리를 채취하여 분석 검토한 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시료채취 및 조제 공단인근 중금속 오염지에서 미나리 재배토양과 농수로 저니토의 중금속 형태별 함량분포 및 잠재적인 이동도, 그리고 미나리 중 함량과의 관계를 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. 조사지점은 예비조사를 통하여 얻어진 결과를 바탕으로 중금속 오염도가 높은 미나리 재배토양 및 인근 농업용 수로 퇴적토양을 선정하였다. 미나리 시료는 Fig. 1에 나타난 재배토양, 저니토 및 대조토양과 동일한 지점에서 2003년 10월에 채취하였고, 토양시료는 미나리 채취지점의 근권토양을 채취하였다. 채취한 토양은 자연건조 후 전기 오븐에서 105°C로 24시간 건조시킨 후 2 mm 입도로 체질하여 통과분만을 취하였고, 화학분석시까지 데시

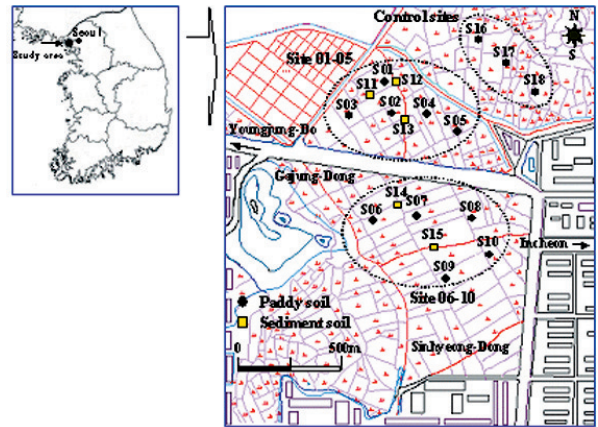


Fig. 1. Sampling sites of paddy, sediment, and control soils in the studied areas in 2003.

케이터에 보관하였다. 또한 화학성 및 중금속 분석용 광미시료는 마노 율발을 이용하여 150 mesh 이하로 분쇄시료 균질도를 높여 분석용 시료로 사용하였다 (Ministry of Environment, 2003; NIAST, 1988). 채취된 미나리 시료는 증류수로 세척한 후 잎, 줄기 및 뿌리로 분리하여 비닐하우스 내에서 1차 건조하고, 다시 건조기 내에서 2차 건조하여 분쇄하였다.

Table 1은 연구대상인 미나리 재배토양, 농수로 저니토 및 대조토양의 화학성분 함량을 나타낸 것이다. 미나리 재배토양은 우리나라 논토양의 평균치 (NIAST, 2003)인 pH 5.7, OM 22.0 g kg⁻¹, Av.P₂O₅ 136.0 mg kg⁻¹, Ex.K 0.3, Ex.Ca 4.0, Ex.Mg 1.4 cmol⁺ kg⁻¹와 비교하여 대체로 높은 특징을 보였다. 또한 농수로 퇴적 저니토 및 비오염 대조토양에서도 토양 pH, 유기물 및 치환성 칼슘함량이 높았는데, 이러한 결과는 연구대상 지역에 대하여 작물로의 흡수이행을 줄이기 위한 중금속 오염대책으로 매년 토양개량제인 석회 등을 다량 사용한테 기인한 것으로 판단된다 (Jung et al., 2005; NIAST, 2003).

토양 및 미나리의 분석방법 토양 중의 화학성분 함량은 농촌진흥청 토양화학분석법 (NIAST, 1988)에 준하여 pH (1:5)와 염농도는 토양과 증류수의 비를 1:5로 하여 30분간 진탕한 후 각각 pH-meter

Table 1. Chemical properties of soils at the sampling sites in 2003.

Soils	pH	EC	OM	Av.P ₂ O ₅	Ex. cation		
					K	Ca	Mg
	1:5	dS m ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	----- cmol ⁺ kg ⁻¹ -----		
Paddy soil(10) [†]	6.8	1.79	47.6	138	0.44	10.4	2.06
Sediment soil(5)	6.9	4.04	51.5	148	0.57	9.2	1.86
Control soil(3)	6.6	1.09	49.6	97	0.25	8.3	1.15

[†] Sample number

(ORION R, EA-940) 및 EC-mete r(Y.S.I. model-30)로 측정하였다. 또한 유기물은 Tyurin법, 유효인산은 Lancaster법, 치환성양이온은 1N-NH₄OAc (pH 7.0) 침출법으로 분석하였다.

토양과 미나리의 중금속 전함량 분석은 마이크로웨이브 전처리 장비 (Mars-X, CEM)를 이용하여 시료 0.5 g을 마이크로웨이브 vessel에 취하여 강산 분해액인 왕수 (HNO₃:HCl=1:3) 12 mL를 각각 가한 다음 미국 EPA-method 3051a법 (US EPA, 1996)에 근거한 분해조건으로 분해하였고, 분해된 시료는 초순수를 가하여 50 mL로 채워 분석용 시료로 사용하였다 (Ministry of Environment, 2003). 토양의 중금속 존재 형태별 함량은 Table 2과 같이 연속추출 방법을 이용하여 분석하였다. 본 연구에서 형태별 함량을 분석하기 위하여 적용한 연속침출방법은 Tessier et al. (1979)이 제시한 방법을 응용하여 치환성 (exchangeable), 약산침출 (dilute acid extractable), Fe-Mn 산화물 (Fe and Mn oxide bound), 유기복합체 (organically bound) 및 잔류태 (residual) 등 5가지 중금속 존재형태를 분석하였다. 본 연구에서 전처리된 토양 및 미나리의 화학성분 및 중금속 분석은 ICP-OES (GBC Integra-XMP, Australia) 및 ICP-MS (HP, Agilent 7500cs, USA)를 이용하여 정량하였다 (Jung et al., 2005; NIAST, 2003; US EPA, 1996).

중금속 존재형태를 활용한 이동계수 환산 토양 내 중금속의 잠재적인 이동양상을 파악하기 위하여 형태별 중금속 함량의 비율을 이용하여 상대적인 이동계수 (MF, mobility factor)를 환산하였다. 토양 내

중금속의 상대적인 이동계수는 중금속 형태 중 치환성 등 이동성이 높은 형태의 함량비율을 말하며, 그 환산식은 $MF = [Mobile\ forms(F\ I + F\ II)] / Total\ sum\ of\ fractions] \times 100$ 으로 표현할 수 있다(Deng et al., 2004; Kabala and Singh, 2001; Narwal and Singh, 1998). 여기에서 Fe-Mn 산화물 (Fe and Mn oxide bound) 형태는 치환성 및 약산침출 형태보다 더 강하게 결합되어 이동성이 상대적으로 낮게 나타나는 특징이 있어 본 논문에서는 이동계수 환산시 포함시키지 않고 계산하였다.

결과 및 고찰

중금속 오염지에서 토양 특성별 중금속의 형태별 분포 특성 및 미나리 중의 함량과의 관계를 평가하기 위하여 채취한 대상 토양의 중금속 전함량은 Table 3과 같다. 왕수분해법에 의한 미나리 재배토양의 Cd, Cu, Pb, Zn 및 Ni의 전함량은 평균치로 각각 11.6, 198.3, 71.0, 180.0, 71.5 mg kg⁻¹으로 나타나 대조토양과 비교하여 Cd 7배, Cu 10배, Zn 2배 및 Zn 4배 이상 높은 농도를 보였다. 특히 미나리 재배지역 농수로의 퇴적 저니토는 재배토양과 비교하여도 주 오염성분인 Cd, Cu 및 Zn 함량이 상대적으로 높은 특징을 보였다. 또한 재배토양과 저니토의 중금속 전함량은 Kloke (1979)가 제안한 중금속의 허용한계치 (Cd 3, Cu 100, Pb 100, Zn 300, Ni 50 mg kg⁻¹)와 비교하여 평균치가 Cd이 3~6배, Cu가 2~3배 이상 높은 농도 수준이었다. 이상의 결과로 볼 때 수계로부터 유입된 중금속이 다량 함유된 공단폐수가 주 오염원임을 알 수 있었다. 또한 농수로 퇴적 저니토에서 상대적으로

Table 2. Chemical extraction scheme for heavy metal fractionation of soil.

Fraction	Reagent conditions	Shaking time (hr.)
F I (Exchangeable)	1M-MgCl ₂ (pH 7.0)	1
F II (Dilute acid extractable)	1M-NaOAc adjusted to pH 5 with HOAc	5
F III (Fe-Mn oxide bound)	0.175M-(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ and 0.1M-H ₂ C ₂ O ₄	4
F IV (Organically bound)	0.1M-Na ₄ P ₂ O ₇	24
F V (Residual)	Microwave digestion by Conc. HNO ₃	0.5

Table 3. Total concentrations of heavy metal in soils at the sampling sites.

(Unit : mg kg⁻¹)

Soils	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Paddy soil (10) [†]	11.2 [‡] (5.4~25.3)	197.5 (95.3~405.1)	58.6 (42.2~95.0)	157.9 (127.1~242.8)	63.4 (28.3~146.3)
Sediment soil (5)	19.7 (4.4~46.8)	303.1 (111.0~484.9)	82.1 (63.6~89.9)	263.5 (206.8~301.3)	64.9 (34.4~77.2)
Control soil (3)	1.5 (1.4~1.6)	19.8 (11.4~25.2)	55.2 (41.3~63.0)	88.1 (51.2~107.1)	15.3 (14.0~17.0)

[†] Sample number, [‡] Average (Range)

농도가 높은 것은 수계에서 유입된 폐수의 오염성분인 중금속이 토양 흡착능이 크고, 장기적으로 농경지보다는 재배작물에 의한 흡수 제거량이 적은데 그 원인이 있다고 추정되었다.

Table 4는 토양의 중금속 분포특성을 구명하기 위하여 미나리 재배토양, 농수로 퇴적 저니토 및 대조토양에 대한 중금속의 형태별 평균함량 및 분포비율은 나타낸 것이다. 토양 중금속의 형태별 함량을 합한 총 중금속 함량은 평균치로 볼 때 모든 토양에서 Cu>Zn>Pb>Ni>Cd 순으로 높았으며, 이러한 경향은 Table 3의 왕수분해 전함량과도 유사하게 나타났다. 오염토양인 재배토양과 저니토의 중금속별 주된 존재 형태는 Cd이 치환태, Cu, Zn 및 Ni이 Fe-Mn 산화물 및 잔류태, 그리고 Pb이 잔류태인 것으로 나타났다. 특히 Cd의 경우 상대적으로 중금속 총함량이 낮은 대조토양에서 토양내 중금속 중 이동성이 낮은 잔류태 비율이 62.1%로 높은 특징을 보였다. 또한 토양내 이동성이 큰 치환성 Cd의 분포비율은 재배토양 49.1%, 농수로 저니토 56.3% 정도로 나타나 다른 중금속보다 매우 높았고, 그 다음이 Ni, Zn, Cu 및 Pb 순으로 나타났다. 이와 관련하여 Jung et al.(2005)은 광산인근 중금속오염 농토양에서 총함량에 대한 이동성이 강한 유효태 중금속의 분포비율은 Cd이 21%로 높았으나 다른 성분은 5% 이하로 매우 낮았음을 보고하였다. 또한 Pueyo et al. (2003) 및 Ullrich et al. (2000)은 Pb-Zn 광산 인근 및 중금속 함유된 폐기물이 처리된 오염 토양 내 총함량 대한 치환성 분포비

율은 Cd, Zn, Pb 순으로 높았다고 하여 본 결과치와 유사하였다.

Table 4에서 나타낸 대상토양별 중금속 함량비율을 근거로 하여 중금속별 토양 내 잠재적인 이동계수(MF, mobility factor)를 산출한 결과는 Fig. 2와 같다. 중금속 이동계수란 토양내에서 상대적으로 약하게 결합되어 이동성이 높은 형태의 중금속함량을 형태별 함량의 합으로 나눈 백분율로 계산한 값을 의미한다. 미나리 재배토양과 농수로 저니토의 잠재적인 중금속의 이동계수 평균치는 Cd>Zn>Ni>Cu>Pb 순으로 나타나 토양환경계에서 일반적인 중금속 이동성 순위와 일치하는 경향을 보였다. 또한 토양 특성별 중금속의 이동계수는 Cd 및 Zn이 저니토에서 높은 반면, Ni의 경우 대조토양에서 상대적으로 높게 나타났

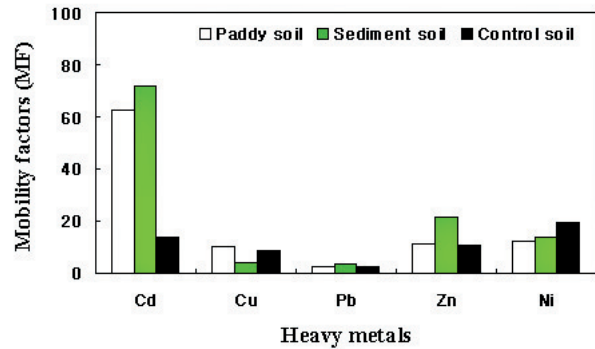


Fig. 2. Mobility factors of heavy metals obtained by sequential extraction method in soils. Mobility factors : Proportion of mobile(F I +F II) to total sum of fractions.

Table 4. The heavy metals distribution of each fraction obtained by sequential extraction method in soils.

Soils	Steps [†]	Cd		Cu		Pb		Zn		Ni	
		mg kg ⁻¹	Ratio [‡]	mg kg ⁻¹	Ratio	mg kg ⁻¹	Ratio	mg kg ⁻¹	Ratio	mg kg ⁻¹	Ratio
Paddy soil (10) [§]	F I	3.47	49.1	2.3	1.3	0.0	0.0	2.4	1.4	4.7	6.5
	F II	0.97	13.7	16.0	9.1	1.7	2.6	17.2	10.0	4.2	5.8
	F III	0.69	9.7	99.5	56.9	17.0	27.1	52.8	30.8	24.7	34.2
	F IV	0.61	8.6	14.9	8.5	14.1	22.5	18.6	10.9	3.7	5.1
	F V	1.33	18.8	42.2	24.2	29.9	47.8	80.3	46.9	35.1	48.5
Sediment soil (5)	F I	10.15	56.3	3.2	0.8	0.0	0.0	5.3	2.6	3.6	6.9
	F II	2.80	15.5	15.0	3.6	3.5	3.8	38.7	18.8	3.7	7.0
	F III	1.14	6.3	131.1	31.9	10.4	11.2	66.7	32.4	20.1	38.3
	F IV	1.92	10.6	117.6	28.6	18.3	19.8	24.8	12.1	3.8	7.3
	F V	2.04	11.3	144.4	35.1	60.4	65.2	70.5	34.2	21.2	40.5
Control soil (3)	F I	0.14	11.3	0.6	2.1	0.1	0.2	3.6	4.1	2.6	16.7
	F II	0.03	2.3	1.7	6.4	1.4	2.4	5.7	6.6	0.4	2.4
	F III	0.19	15.7	16.8	65.0	12.0	20.6	20.4	23.5	1.6	10.5
	F IV	0.10	8.5	2.0	7.7	14.8	25.4	7.1	8.2	0.6	3.7
	F V	0.75	62.1	4.9	18.8	30.1	51.5	49.8	57.5	10.2	66.6

[†] Steps : F I (exchangeable), F II (dilute acid extractable), F III (Fe and Mn oxide bound), F IV (organically bound), F V (residual).

[‡] The ratio percentage of concentration of each fraction divided to sum of five fractions.

[§] Sample number

다. 특히 대상 토양별 편차는 농수로 저니토에서 크게 나타나 저니토의 Cu와 Pb의 이동계수가 상대적으로 매우 낮게 나타났다.

중금속의 이동계수와 관련하여 기존의 여러 보고 (Jung et al., 2005; Kabala and Singh, 2001; Pueyo et al., 2003; Ullrich et al., 2000)에서도 식물의 흡수 이행성과 관련성이 큰 치환성 함량의 분포비율과 토양 내 중금속 이동성은 Cd>Zn>Cu>Pb 순으로 높았다고 하여 본 조사결과와 일치하였다. 중금속 오염도와 형태별 분포에서 Kabala et al. (2001) 및 Pueyo et al. (2003)은 본 조사 경향과 유사하게 중금속 오염도가 높은 토양에서 이동성이 높은 치환태 함량비율이 높았고, 잔류태의 분포비율이 상대적으로 낮았다고 하였다.

Fig. 3은 조사지점별 미나리 재배토양 (S01, S04, S07)과 인근 농수로 저니토 (S12, S13, S15) 및 대조 토양 (S16, S18)에 대한 중금속별 형태별 함량비율을 나타낸 것이다. 토양 중금속의 분포비율의 지점간 차이는 대조토양보다 재배토양 및 저니토에서 높았으며, 특히 그 편차는 농수로 저니토에서 높은 경향이였다. 또한 지점별 재배토양 및 인근 저니토의 중금속 분포비율 경향치는 유사한 특징을 보였다. 재배토양과 비교하여 농수로 저니토의 중금속 형태는 Cd의 경우 이동성인 치환태 및 약산침출형, Cu는 유기복합태, Zn은 치환성 및 Fe-Mn 산화물, Ni은 Fe-Mn 산화물이 높은 비율을 보였다. 이러한 지점별 중금속 분포차이는 미나리 재배 및 대조 토양의 경우 오랜 경작으로 논토양 특성을 보여 균질·안정화된 반면 농수로 저니토는 재배토양에 비해 불균일하고 오염물질의 유입 당시 소하천과의 지점거리 및 농도 차이로 인한 요인이 크게 반영된 결과라고 생각된다. 이와 관련하여 Pueyo et al. (2003)은 중금속 오염토양에서 형태별 함량중 유효태 분포는 Cd이 가장 높았고, 그 다음으로 Zn, Cu, Pb 순이었다고 보고하였다. 또한 Kabala et al. (2001)은 토양 내 중금속의 치환태 비율은 중금속의 총함량과 정의 상관, 점토함량과는 부의 상관을 보였으며 다른 토양 화학성과 연관성도 크다

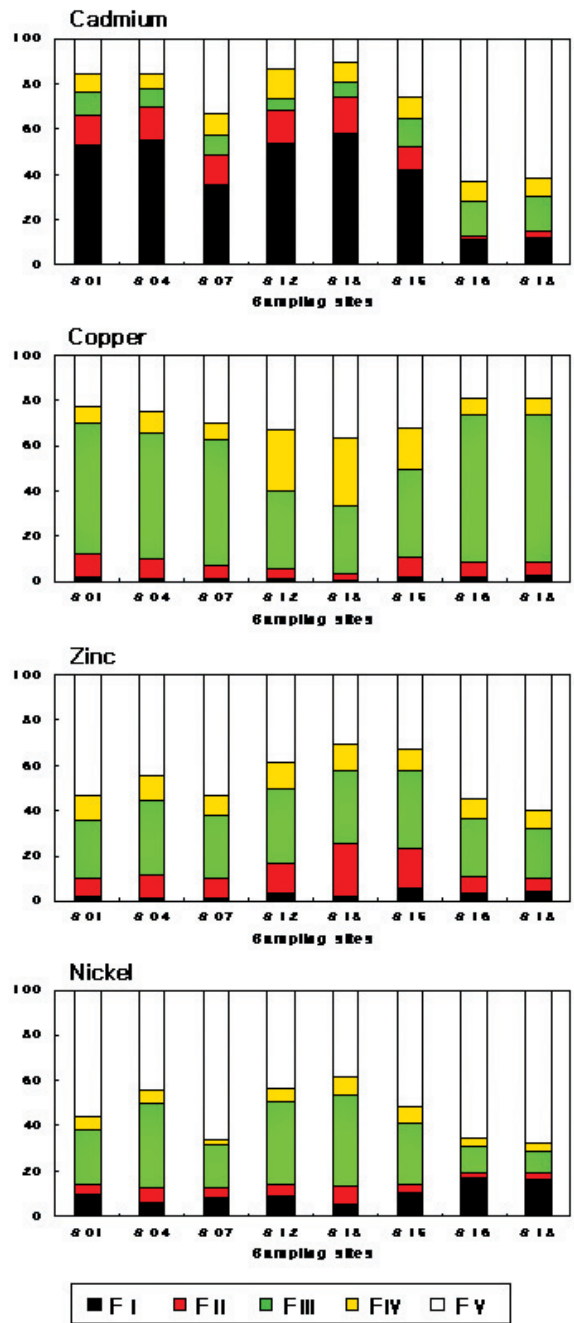


Fig. 3. Speciation of heavy metals of each fraction obtained by sequential extraction method in soils. F I (exchangeable), F II (dilute acid extractable), F III (Fe and Mn oxide bound), F IV (organically bound), F V (residual).

Table 5. Relationships between the total concentrations of heavy metal and concentration ratios of each fraction obtained by sequential extraction in soils (n=15).

Total contents of heavy metal	Concentration ratios of each fraction				
	I step	II step	III step	IV step	V step
Cd	0.736**	0.694**	-0.585*	NS	-0.859***
Cu	NS	0.498*	NS	NS	NS
Pb	NS	NS	NS	NS	NS
Zn	NS	NS	NS	0.554*	NS
Ni	-0.895***	NS	0.812***	0.770***	-0.743***

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

고 하였다. 위의 결과에서 조사지역의 토양 pH 값이 전반적으로 높은데도 불구하고 주 오염성분인 Cd의 가용성 함량비율이 높게 나타나 농업적 이용과 토양 개량 측면을 위해서는 중금속의 존재형태, 이동성 및 분산 가능성 등 종합적인 평가연구가 필요할 것으로 판단된다.

Table 5는 미나리 재배토양과 인근 농수로 저니토에 대한 토양 중금속의 전함량과 형태별 함량비율과의 관계는 나타낸 것이다. 토양 중 Cd 전함량은 토양 내 이동성과 작물로의 전이가 높은 치환성 및 Fe-Mn 산화물 비율과 정의 상관, 이동성이 낮은 잔류태와는 부의 상관을 보였다. 그러나 Ni의 경우 Cd의 경향과 달리 치환성 및 잔류태 함량비율과 고도의 부의 상관을 보였고, Fe-Mn 산화물 및 유기복합태와는 고도의 정의 상관을 보였다. 또한 다른 성분에서는 Cu가 약산침출과 정의 상관, Zn이 유기태와 정의상관 관계를 보였다. 이와 관련하여 Kabala et al.(2001) 및 Pueyo et al.(2003)은 토양내 오염도, 즉 총 중금속 함량이 높을수록 이동성 형태의 비율이 높고, 잔류태의 비율이 낮았다고 하여 본 조사의 Cd 경향과 일치하였다. 또한 Jung et al.(2005)은 토양 화학성과의 관계에서 광산주변 논토양에서 Cu, Pb 및 Zn의 치환성 비율은 토양 pH값과 부의 상관, Pb과 Cd의 침출비율은 유효 SiO₂ 함량 및 양이온치환용량과 부의 상관을 보였다고 하였다.

Table 6은 조사대상 지역 내 미나리 재배토양, 농수로 저니토 및 대조토양과 동일한 지점에서 채취된 미나리의 중금속 함량을 나타낸 것이다. 미나리 채취지점별 흡수된 농도는 Pb 성분을 제외한 중금속에서 농수로 저니토>재배토양>대조토양 순으로 높게 나타났다. 또한 미나리 부위별 흡수 이행된 중금속 함량을 보면 뿌리에서 높은 농도로 축적된 것을 알 수 있었다. 다음으로 중금속별 잎과 줄기의 함량은 Cd, Pb 및 Zn은 줄기에서 높았고, Cu와 Ni 함량은 오히려 잎

에서 높게 나타났다. 본 조사에서 나타난 미나리 잎과 줄기의 중금속 농도는 Schmidt (1997)가 보고한 여러 작물의 중금속 독성 피해농도 (Cu 20~30, Zn 200~500, Ni 10~50 mg kg⁻¹)와 비교하여 지상부에 흡수된 농도수준이 작물 독성을 일으킬 수 있는 수준보다 낮았다. 그러나 채소와 과일류의 중금속 최대 허용농도 (Cd 0.5, Cu 20, Pb 9, Zn 100, Ni 10 mg kg⁻¹)와 비교하면 저니토에서 채취된 미나리 지상부 Cd 함량 (잎 0.60, 줄기 0.98 mg kg⁻¹)이 허용농도를 초과하였다 (Liu et al., 2005). 이와 관련하여 Choi and Lee (2005) 및 Grytsyuk et al. (2006)은 공단 등에서 채취한 식물의 중금속 농도가 Zn>Cu>Pb>Cd 순이었고, 뿌리에 대한 지상부의 농도비율은 Zn>Cd>Pb>Ni>Cu 순으로 높았다고 하여 본 조사 결과와 일치하였다. 그리고 Deng et al. (2004)도 수생식물에 흡수된 중금속은 뿌리에 대부분이 축적되며 식물로의 흡수이행은 토양내 중금속 농도, 토양 pH 및 영양성분에 영향을 받는다고 보고 하였다. 또한 앞에서 언급한 중금속의 식물 이행성과 관련하여 여러 연구자들이 토양내 중금속 성분별 오염도 및 유효도, 토양 이화학성과 식물 생리 특성 등이 중요한 요인으로 작용한다고 보고하였다 (Deng et al., 2004; Grytsyuk et al., 2006; Liu et al., 2005; Mo ko and Wac awek, 2004). 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.

Table 7은 토양 중금속의 형태별 함량과 미나리 부위별 흡수된 중금속 함량과의 상관관계를 나타낸 것이다. 토양 중금속의 형태별 함량과 미나리 부위별 상관관계를 살펴보면 Cd, Cu 및 Ni의 상관성이 높았으나 Pb과 Zn는 상대적으로 관련성 및 상관계수가 대체로 낮은 것을 알 수 있었다. 토양 중금속 중 식물로의 전이가 높은 형태로 알려진 치환태는 Cd과 Ni 성

Table 6. Average concentration of heavy metal in leaves, stems and roots of Water Dropwort at the sampling sites.
(Unit : mg kg⁻¹, Dry wt.)

Sampling sites	Parts	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Paddy soil (10) [†]	Leaves	0.13± 0.1 [‡]	10.03± 2.9	3.61±1.2	21.5± 2.1	2.54± 2.0
	Stems	0.33± 0.2	6.73± 2.0	4.40±1.7	30.3± 5.3	1.47± 0.7
	Roots	6.81± 6.4	34.13±21.9	23.05±5.7	80.1± 28.4	22.94±21.3
Sediment soil (5)	Leaves	0.60± 0.6	12.71± 3.6	5.25±1.4	37.8± 5.6	3.39± 0.8
	Stems	0.98± 0.9	9.31± 3.1	7.67±1.9	42.0± 9.0	2.57± 1.6
	Roots	18.93±18.7	54.50±35.6	26.39±7.4	199.9±139.1	29.93±29.3
Control soil (3)	Leaves	0.04± 0.1	5.52± 4.8	3.70±0.9	18.5± 15.7	0.72± 0.2
	Stems	0.04± 0.0	4.49± 0.7	7.59±1.5	34.3± 6.3	0.74± 0.3
	Roots	2.11± 0.2	14.12± 3.7	28.16±4.1	144.3± 10.5	4.40± 0.3

[†] Sample number, [‡] Average ± standard deviation

Table 7. Relationships between the heavy metal concentrations in leaves, stems, and roots of water Dropwort and each fraction obtained by sequential extraction in soils (n=15).

Concentrations of each fraction	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
<u>Heavy metal contents in leaves</u>					
I step	0.836***	NS	NS	NS	0.885***
II step	0.749***	0.619*	NS	NS	0.874***
III step	0.735**	0.645**	NS	0.613*	0.811***
IV step	0.688**	0.619*	NS	NS	0.896***
V step	NS	0.565*	NS	NS	0.911***
Sum	0.814***	0.633**	NS	NS	0.879***
<u>Heavy metal contents in stems</u>					
I step	0.818***	NS	NS	NS	0.840***
II step	0.607*	0.659**	0.610*	NS	0.905***
III step	0.748***	0.759***	0.591*	NS	0.918***
IV step	0.539*	0.662**	NS	NS	0.926***
V step	ND	0.676**	NS	NS	0.951***
Sum	0.779***	0.733**	NS	NS	0.950***
<u>Heavy metal contents in roots</u>					
I step	0.812***	0.607*	NS	0.636**	0.949***
II step	0.511*	0.830***	0.682**	0.500*	0.907***
III step	0.722**	0.840***	NS	0.568*	0.835***
IV step	NS	0.856***	NS	NS	0.929***
V step	NS	0.844***	NS	NS	0.941***
Sum	0.760***	0.864***	NS	0.499*	0.908**

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

분에서 미나리 중 함량과 고도의 정의상관을 보였다. 또한 토양 중 Cd, Cu 및 Ni의 형태별 함량의 합도 미나리 모든 부위에서 고도의 정의 상관을 보였다. 위의 결과에 대하여 기존의 여러 보고(Deng et al., 2004; Maiz et al., 2000; Pueyo et al., 2003)에서 중금속 오염지역의 식물체 내 중금속 흡수이행 예측은 치환성 형태를 근거로 적용이 가능하며, 토양 내 중금속 유효도와 식물흡수 이행은 토양의 존재형태와 중금속별 식물의 생리특성 등에 관련이 있는 것으로 보고된 바 있다.

요 약

공단인근의 여러 중금속이 복합적으로 오염된 토양에서 중금속의 존재형태와 미나리 중 함량과의 관계를 평가하기 위하여 미나리 재배토양, 농수로 퇴적 저니토 및 대조토양과 동일지점에서의 미나리를 채취하여 분석 검토하였다.

토양의 중금속 총함량 중 Cd, Cu 및 Ni의 평균농도가 Klope (1979)가 제안한 중금속의 허용한계치를 초과하였다. 중금속별 토양 내 주된 존재형태는 Cd이 치환태였고, 다른 중금속 (Cu, Zn, Ni 및 Pb)은 Fe-Mn 산화물 및 잔류 형태로 나타났다. 재배토양과 농

수로 저니토의 형태별 함량에 의하여 환산된 잠재적인 중금속 이동계수는 Cd>Zn>Ni>Cu>Pb 순이었고, 특히 Cd의 경우 대조토양에 비하여 매우 높은 것으로 알수 있었다. 토양의 Cd 전함량과 토양 내 이동성이 높은 치환성 및 Fe-Mn 산화물 분포비율과는 정의 상관, 이동성이 낮은 잔류태와는 부의 상관을 보였다. 미나리 부위별 중금속은 대부분이 뿌리에 축적되었으며, 지상부로의 이행성은 Cd과 Zn가 줄기에서 높았고, Cu와 Ni 함량은 오히려 잎에서 높았다. 토양 중금속 중 Cd, Cu 및 Ni의 형태별 함량과 미나리 중 함량과 관련성이 높았고, 특히 치환성 Cd과 Ni 함량은 미나리 중 함량과 고도의 정의상관을 보였다.

참 고 문 헌

- Adriano, D.C. 1992. Biogeochemistry of trace metals. Lewis publishers.
- Choi, Y.J. and J.S. Lee. 2005. Heavy metal accumulation in wild plants on the roadside of industrial areas. J. Korean Env. Res. & Tech. 8:39-46.
- Deng, H., Z.H. Ye, and M.H. Wong. 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.

- Grytsyuk, N., G. Arapis, L. Perepelyatnikova, T. Ivanovaand, and V. Vynograd'ska. 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.
- Jung, G.B., J.S. Lee, W.I. Kim, J.H. Kim, J.D. Shin, and S.G. Yun. 2005. Fractionation and potential mobility of heavy metals in tailings and paddy soils near abandoned metalliferous mines. *J. Kor. Soc. Soil Sci. Fert.* 38(5):259-268.
- Kabala, C., and B.R. Singh. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30:485-492.
- Kashem, M.A., and B.R. Singh. 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.
- 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.
- Liu, H., A. Probst, and B. Liao. 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.
- Maiz, I., I. Arambari, R. Garcia, and E. Millan. 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*. 110:3-9.
- Maiz, I., M.V. Esnaola, and E. Millan. 1997. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Science of The Total Environment*. 206:107-115.
- Ministry of Environment. 2003. Standard Test Method for soil pollution. <http://www.me.go.kr>. p.29-164.
- Mocko, A., and W. Wac awek. 2004. Three-step extraction procedure for determination of heavy metals availability to vegetables. *Anal. Bioanal. Chem.* 380:813-817.
- Narwal, R.P., and B.R. Singh. 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 103:405-421.
- National Institute of Agricultural Science and Technology(NIAST). 1988. *Methods of Soil Chemical Analysis*. Sam-Mi press, p.20-214.
- 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. Munyoungdang press. 59-108.
- Pueyo, M., J. Sastre, E. Hernandez, M. Vidal, J.F. Lopez-Sanchez, and G. Rauret. 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.* 32:2054-2066.
- Schmidt, J.P. 1997. Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements in land-applied sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 26:4-10.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- Tsadilas, C.D., T. Masti, N. Barbayiannis, and D. Dimoyiannis. 1995. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metals fraction. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 26:2603-2619.
- Ullrich, S.M., M.H. Ramsey, and E. Helios-Rybicka. 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.
- 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.