



폐금속 광산 주변 농경지 토양에서 석회석 처리에 의한 중금속의 식물유효도 변화 및 작물의 중금속 축적

Changes in Phytoavailability of Heavy Metals by Application of Limestone in the Farmland Soil nearby Abandoned Metal Mine and the Accumulation of Heavy Metals in Crops

윤성욱* · 유 찬**†

Yun, Sung Wook · Yu, Chan

ABSTRACT

As topographic characteristics of Korea where 64 % of the national land area is forest and only 17 % is being used as farmland, remediation of farmland contaminated by heavy metals is a considerably important issue. In this study, as an alternative of practically and effectively remediating farmland which was abandoned as its crop plants exceeded maximum residue limit of heavy metals due to mining impact, applicability of stabilization method was examined through the pilot-scale field experiment. Three plots (L×W×D= 3 m×2 m×0.3 m) were installed at the selected farmland and in plot 1, only soil of the selected farmland was applied, in pilot 2, soil of the selected farmland plus 3 % limestone (w/w) was applied and in pilot 3, soil of the selected farmland plus 3 % limestone was applied and then uncontaminated soil was covered thereon (0.3 m). After that, seeds of radish, Korean cabbage and soybean of which characteristics of edible portions are different were sowed on each plot and cultivated. Afterwards, at a proper harvesting time (app. 80 days later), crop plants and soil were collected and phytoavailability (0.11 M HOAc extractable) of heavy metals in soil and accumulated concentration of heavy metal in edible portion of crop plants were examined. As a result, it was revealed that phytoavailability of heavy metals in soil added with limestone (plot 2) was clearly reduced compared with plot 1 (untreated) and owing to this treatment, accumulated concentration of heavy metals in edible portion of crops was also clearly reduced compared with plot 1. While radish cultivated in plot 1 had exceeded maximum residue limit of agricultural products, in particular, plot 2 using limestone had shown concentration lower than maximum residue limit and this plot had shown little difference with 3 plot where crop was cultivated in uncontaminated soil cover. Therefore, it was considered that for abandoned farmland like the selected farmland, reducing mobility and phytoavailability of heavy metals and reducing crop uptake through stabilization method would be an effective and practical alternative for producing safe agricultural products on a sustained basis.

Keywords: Farmland; Heavy metal; Limestone; Mine; Remediation; Soil; Stabilization

1. 서 론

중금속은 일반적으로 유기오염물질들과는 달리 토양 내에서 분해되지 않는 잔류성 물질이다 (Zhang and Pu, 2011). 토양 내 과도한 중금속의 농도는 흔히 광업 및 금속 광석의 제련, 폐기물 소각, 도로수송 그리고 비료 및 농약 사용 등과 같은 인류의 활동들에 의해서 초래되며 (Janoš et al., 2010), 특히 이들

중 광해에 의한 토양오염은 토양의 건강 감소의 가장 중요한 원인들 중에 하나이다 (Park et al., 2011).

한국에는 과거 1,104개의 금속광산이 개발되었으며 이 중 97 %인 1,069개가 폐금속광산으로 현재 존재하고 있다 (MIRECO, 2010c). 이러한 폐금속광산에서 발생된 광미 및 광산폐기물에 의해 주변에 위치한 많은 농경지가 심각하게 중금속으로 오염되며, 그 결과로 오염 농경지에서 재배된 농작물 내 중금속 축적은 인간 건강에 주요한 환경적 위험을 주고 있다 (Ok et al., 2011). 이에 농림수산식품부는 매년 오염우려지역의 농산물 조사를 통해 중금속 기준초과 농산물을 수매 및 폐기하고 해당 농경지에 대해서는 비식용 작물재배 권고 및 휴경조치를 하고 있다 (MIFAFF, 2011b). 그러나 이러한 농산물을 폐기하는 데에만 소요되는 비용이 상당한 것으로 나타났고 (MIFAFF, 2011b), 또한 국토의 약 64 %가 산림이며 약 17 % 만이 농경지로 이용되

* 경상대학교 농업생명과학연구원
 ** 경상대학교 지역환경기반공학과 (농업생명과학연구원)
 † Corresponding author Tel.: +82-55-772-1932
 Fax: +82-55-772-1939
 E-mail: chanyu@gnu.kr

2011년 11월 1일 투고
 2012년 3월 16일 심사완료
 2012년 3월 27일 게재확정

고 있는 한국의 지형적 특성을 고려해 볼 때 (MIFAFF, 2011a), 광해로 인한 휴경 농경지의 복원은 가장 시급한 문제라 할 수 있다.

중금속 오염지역의 일반적인 복원방법은 오염토양의 굴착 후 비오염토양으로 매립하는 것이다. 그러나 이 방법은 주변 생태계를 파괴할 수 있고 상당히 많은 비용이 드는 것으로 알려져 있다 (Basta and McGrowen, 2004; Hartley et al., 2004; Malandrino et al., 2011). 특히 폐금속 광산의 영향을 받은 넓은 면적의 농경지를 복원하기 위해 이 방법을 적용한다면 경제적인 부담뿐만 아니라 그로인해 발생하는 2차적인 피해가 더 큰 문제가 될 수 있다. 안정화 공법은 안정화제 (토양개량제)를 사용하여 토양 내 중금속 성분을 상대적으로 이동성 및 생물학적 이용도가 낮은 형태로 전환시키는 원위치 처리방법으로 오염토양을 복원하기 위해 경제적이고 효과적인 방법들 중 하나로 여겨지고 있다 (Hartley et al., 2004; Ok et al., 2011). 그러나 이 공법은 그 처리공정의 특성상 토양 내 중금속 성분이 직접적으로 제거되거나 중금속 총 함량이 감소되는 것은 아니며 (Ruttens et al., 2010), 또한 정기적인 조사가 필요할 만큼 증명되지 않은 안정화 공법의 지속성 때문에 많이 선호되고 있는 방법은 아니다 (Conesa et al., 2006).

한국에서는 토양오염 지역의 위해성 평가나 복원 우선순위의 결정을 위해 토양환경보전법상 왕수분해 (토양오염공정시험방법)를 이용한 중금속 총 함량만을 근거로 하고 있다 (Ministry of Environment, 2009). 이 기준은 분해방법이 너무 강력하기 때문에 토양 내에서 실제로 식물흡수가 용이한 중금속의 함량이나 지하수로 용출될 수 있는 중금속의 이동성을 나타내기는 어렵다 (Hartley et al., 2004.). 기존 연구에서도 식물체의 중금속 흡수가 토양 내 중금속의 총 함량 보다는 유효태 함량과 관계가 깊은 것으로 보고되었다 (Xian, 1989; Moreno-Jimenez, 2009). 따라서 중금속 오염 지역에 대해서 토양 내 중금속의 총 함량이 변하지 않고 이동성 및 식물유효도를 감소시키는 안정화 공법을 적용할 경우 복원목표 설정과 적용 후 효과검토를 위해 총 함량 기준을 적용하는 것은 무리가 있다.

현재 폐금속 광산 주변에 위치한 농경지들 중 중금속 총 함량이 오염기준을 초과하지 않았는데도 불구하고 채취한 농작물에서 중금속 농도가 허용기준을 초과하여 부적합 필지로 휴경 조치된 농경지가 많이 존재하고 있다 (MIRECO, 2010a and 2010b). 이 사례는 결국 식물체의 중금속 흡수가 토양 내 중금속 총 함량과는 큰 관계가 없다는 것을 보여준다. 이러한 휴경 농경지에 대해서 비오염토의 복토처리로 작토층 내 중금속 총 함량을 떨어뜨리거나 토양을 굴착하여 직접적으로 오염성분을 제거하는 것은 비용 및 효율적인 측면에서 한계가 있을 것이다. 따라서 이러한 농경지들에 대해서는 안정화제 처리를 통해 토양 내 중금속

속의 이동성 및 식물유효도를 떨어뜨리고 결과적으로 작물체 이행을 줄이는 안정화 공법이 안전한 농산물을 지속적으로 생산하고 농경지로서 그 기능을 회복시키는데 가장 효과적인 대안일 것으로 판단된다.

안정화 공법이 실용적이고 효과적으로 적용되기 위해서는 실제 오염지역에서 포장 수준의 실험을 통해 토양 내 중금속의 식물유효도 변화와 농작물의 가식부로 축적되는 중금속의 함량을 허용기준과 비교를 통해 안전한 농산물의 생산 가능성을 검토하는 것이 필요할 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 토양의 중금속 총 함량이 오염기준을 초과하지 않았으나 농작물 내 중금속 함량이 잔류허용기준을 초과하여 휴경 조치된 폐금속 광산 주변 농경지를 선정하여 현장실증실험을 통해 안정화 공법의 효과를 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 대상지역 선정

연구지역은 경상남도 창원시에 위치하고 현재는 폐광된 대원광산 (35° 19' 20", 128° 35' 25") 주변 휴경 농경지를 선정하였다. 대원광산은 1958년 개발되어 금, 은 그리고 구리를 생산하였으며 1996년 폐광되었다. 본 광산 주변에는 많은 농경지가 위치하고 있는데 MIRECO (2010a)에 따르면 본 광산과 약 900 m 떨어진 곳에 휴경 농경지가 집중적으로 분포하고 있고, 약 127,000 m²의 총 조사면적 중 약 2,550 m²의 농경지가 납과 아연의 함량이 토양오염기준 (총 함량 기준)을 초과한 것으로 보고되었다. 그러나 특이한 점은 농작물 내 중금속 농도 (Cd)가 잔류허용기준을 초과하여 휴경된 농경지의 면적은 약 20,000 m²로 토양오염기준을 초과한 농경지 면적보다 약 8배 정도 넓었고, 이 중 단 한 곳도 토양오염기준을 초과한 농경지와 겹치는 곳이 없었다.

현장실증실험은 휴경 농경지가 집중적으로 분포하고 있는 지점을 선정하여 실시하였다. 선정된 휴경 농경지에 대해서는 토양오염공정시험방법 (Ministry of Environment, 2009)에 준하여 대표 5개 지점을 오거를 이용하여 토양을 채취한 다음 실험실에서 약 일주일간 공기건조 시켰다. 건조시킨 토양은 골고루 혼합한 후 2 mm 체에 통과시켜 실온에 보관하면서 대상지역 토양의 이화학적 특성, 중금속 농도 그리고 중금속 존재형태 등을 분석하였다.

2. 안정화제

토양 내 중금속의 이동성, 용출성 그리고 식물유효도를 저감하기 위한 다양한 안정화제들과 그 주요 메커니즘들은 그동안

Table 1 pH and XRF^a analysis results of the soil amendment

Amendment	pH	XRF analysis (%)						
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
LS ^b	9.60	12.7	2.89	3.24	62.7	14.9	0.52	0.06

^a X-ray fluorescence spectrometer.

^b Limestone.

많은 연구들을 통해 알려져 있다. Kumpien et al. (2008)은 토양 내 중금속의 안정화를 위한 최근까지 연구된 여러 종류의 안정화제들에 대해서 검토하였다. 본 연구에서는 pH를 상승시켜 토양 내에서 이동성 및 식물이용성이 높은 중금속 성분을 저감시킬 목적으로 석회질 재료들 중 석회석을 안정화제로 이용하였다. 석회질 재료는 중금속을 안정화 하기위한 처리제로 가장 오래되고 널리 사용되어왔다 (Ruttens et al., 2010). 본 연구에서는 관련 기업에서 일반적으로 유통 되고 있는 석회석 (< 2 mm)을 사용 했으며, 사용한 석회석에 대해서는 pH와 XRF 분석을 실시하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

3. 공시작물

본 연구에서는 우리나라 10대 다소비 농산물 중 근채류인 무, 엽채류인 배추 그리고 과채류인 대두 등 가식부의 특성이 상이한 총 3가지 작물을 선택하여 현장실증시험에 사용하였다.

4. 시험구의 현장 설치 및 작물재배

본 연구에서는 총 3개의 처리구가 설치되었다. 길이 3 m×폭 2 m 깊이×0.3 m로 원지반을 굴착하고 1 처리구는 굴착된 오염토양만을 2 처리구는 석회석 3% (w/w)를 굴착된 토양에 처리한 후, 각 처리구별로 고루 섞은 다음 굴착된 곳에 충전 하였다. 그리고 3 처리구는 복토 처리가 원활히 이루어지기 위해 밑면이 뚫린 불투수 재료의 합판으로 만든 차단막 (길이 3 m×폭 2 m×깊이 0.6 m)을 설치하고 다른 처리구와 동일한 방식으로 진행한 다음 그 상부에 비오염토를 0.3 m의 높이로 복토하였다. 마지막으로 각 처리구에 무, 배추 그리고 대두 등의 공시작물을 각 작물당 1열로 적절한 간격을 유지하여 파종하였다. 공시작물은 관행 농법에 따라 원예용 비료를 토양에 시비하고 주기적으로 제조작업을 실시하여 재배가 이루어 졌다. 현장실증시험의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

각 처리구의 작물들은 적절한 수확시기 (약 80일)에 함께 채취하였다. 채취한 작물은 실험실로 운반하여 흙 등의 불순물들을 털어낸 후 흐르는 상수도수로 세척하고 증류수로 행군 다음 각 작물의 가식부를 분리하여 오븐에서 70 °C로 24시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 시료는 분쇄기를 이용하여 분쇄한 다음 관련시험법에 따라 중금속 함량을 분석하였다. 그리고 토양

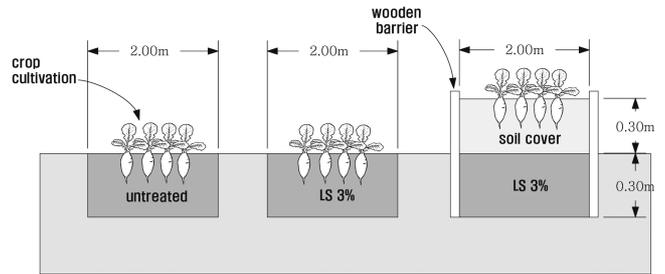


Fig. 1 A diagram of the pilot-scale field experiment

채취는 작물 채취와 함께 이루어 졌으며 오거를 이용하여 각 처리구 내 일정한 거리와 간격으로 5개 지점에서 채취하였다. 이때 1 처리구와 2 처리구는 0-30 cm, 상부에 복토처리를 한 3 처리구는 안정화제 처리층인 30-60 cm 깊이에서 토양을 채취하였다. 채취한 토양시료는 실험실에서 혼합하여 균일한 두께로 통풍이 잘 되는 곳에 약 일주일간 공기건조 시킨 후 2 mm 체에 통과시켜 관련시험법에 따라 중금속의 식물유효도를 분석하였다.

5. 토양 및 식물체 분석

토양의 이화학적 특성들은 NIST (2000)에 준하여 분석하였다. pH는 토양과 증류수를 1:5로 하여 pH meter (Orion 550A, Thermo)로 측정하였고, 유효인산은 Lancaster법으로 spectrophotometer (UV-1650 PC, Shimadzu)를 이용하여 측정하였으며, 교환성 양이온 (Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺)은 1 M NH₄OAc (pH 7)로 추출하여 유도결합플라즈마분광계 (ICP/OES, Optima 5300 DV, Perkin Elmer)로 측정하였다. 토성은 비중계법과 체분석을 통하여 모래, 실트 그리고 점토비율을 측정하였다.

중금속의 총 함량은 토양오염공정시험방법에 준하여 왕수 (3:1, v/v, HCl+HNO₃)분해에 의해서 ICP/OES (Optima 5300DV, Perkin Elmer)로 측정하였다 (Ministry of Environment, 2009). 토양 내 중금속의 식물유효도는 0.11 M HOAc로 추출한 교환성 중금속 성분들을 ICP/OES (Optima 5300DV, Perkin Elmer)로 측정하여 검토하였다 (Meers et al., 2007). 그리고 토양 내 중금속의 존재형태는 BCR 연속추출법을 이용하여 총 4단계로 분획하였다 (Mossop and Davidson, 2003). 이때 각 단계별 추출액들은 ICP/OES (Optima 5300DV, Perkin Elmer)를 이용하여 농도를 측정하였다.

식물체의 중금속 농도는 전처리된 시료를 식품공전의 농산물 중금속 시험법에 따라 H₂SO₄ + HNO₃로 분해하여 ICP/OES (Optima 5300DV, Perkin Elmer)를 이용하여 측정하였다 (KFDA, 2011b).

6. 데이터 분석

분석결과들의 기술통계량, 평균값 비교 (ANOVA, Tukey HSD)

그리고 상관분석 (Pearson) 등은 SPSS 12.0을 이용하여 분석하였고 그래프는 Sigmaplot 10.0을 이용하여 나타내었다. 그리고 논문에 나타난 데이터 값들은 대부분 유효숫자 셋째 자리로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 대상토양의 특성

연구대상지역으로 선정된 휴경 농경지에서 채취한 토양의 이화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. pH는 5.61로 약산성을 띠었으며 유효인산은 142 mg kg⁻¹으로 나타났다. 치환성양이온은 칼슘, 마그네슘 그리고 칼륨이 각각 1.39, 0.46, 0.12 cmol⁺ kg⁻¹으로 우리나라 농경지 토양의 평균값인 4.5, 1.4, 0.80 cmol⁺ kg⁻¹보다 상당히 낮은 것으로 나타났다 (Jung et al., 2001). 이는 본 농경지가 농작물의 오염으로 인해 휴경 조치되어 오랜 기간 동안 작물재배가 없이 방치되어 비옥도가 낮아졌기 때문인 것으로 판단되었다.

중금속 총 함량은 카드뮴 1.90 mg kg⁻¹, 납 80.7 mg kg⁻¹ 그리고 아연 175 mg kg⁻¹으로 우리나라 오염기준을 초과하는 항목은 없었다 (Table 2). 그러나 본 대상토양이 농작물에서 카드뮴의 함량이 중금속 허용기준을 초과하여 휴경 조치된 농경지

Table 2 Physicochemical properties and total heavy-metal contents of the soil used in this study

Parameter	Value ^d
pH	5.61±0.25
Av.P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹) ^a	142±13.5
Exch. Cation (cmol ⁺ kg ⁻¹) ^b	
Ca ²⁺	1.39±0.27
Mg ²⁺	0.46±0.08
K ⁺	0.12±0.01
Soil texture (%)	
Sand	56
Silt	41
Clay	3
Metals (mg kg ⁻¹) ^c	
Cd	1.90±0.32
Pb	80.7±5.64
Zn	175±8.25

^a Available phosphate.

^b Exchangeable cation.

^c Heavy metal total contents were digested by aqua regia according to Korean standard method. Regulatory limits of Cd, Pb and Zn are 4, 200 and 300 mg kg⁻¹ in Korea, respectively.

^d Figures are averages and standard deviations of three replication.

토양인 것을 고려해 볼 때 상대적으로 이동성 및 식물이용성이 높은 불안정한 형태의 중금속이 높게 분포하고 있을 것으로 예상되었다. 특히 토양 내에서 일반적으로 다른 중금속에 비해 이동성이 높은 카드뮴과 관계가 높을 것으로 판단되었다 (Ullrich et al., 1999; Janoš et al., 2010; Ok et al., 2011).

1대상토양의 중금속 존재형태를 알아보기 위해 실시한 연속추출법 (BCR sequential extraction procedure) 결과를 Table 3에 형태별 함량과 그 분포비율로 나타내었다. 카드뮴은 F4 (residual fraction) > F3 (oxidizable fraction) > F1 (exchangeable fraction) > F2 (reducible fraction) 납은 F4 > 3 > F2 > F1 그리고 아연도 F4 > F3 > F2 > F1 순으로 높게 분포하는 것으로 나타났다. 중금속의 존재형태 중 F1은 토양입자 표면에 흡착되어 있는 형태로 타 이온에 의한 치환 또는 pH 등의 변화에 따른 표면 전하변화 등에 의해서 탈착 또는 수용성 형태로 전이되기 쉬운 형태이기 때문에 작물체에 축적되거나 지하수 오염의 주요 요인으로 작용한다. 대상토양 내 이들의 함량을 중금속별로 비교해 보면 아연 (8.13 mg kg⁻¹) > 납 (1.69 mg kg⁻¹) > 카드뮴 (0.55 mg kg⁻¹) 순으로 Table 2에 제시된 중금속 총 함량의 순위와 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 중금속은 그 종류에 따라 주변 환경에 영향을 줄 수 있는 농도의 차이가 크며, 한국의 오염 기준은 카드뮴 4 mg kg⁻¹, 납 100 mg kg⁻¹ 그리고 아연 300 mg kg⁻¹으로 카드뮴은 다른 중금속에 비해 환경에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다. 이러한 관점으로 4개 fraction의 총합에 대한 F1의 분포비율로 비교해 보면 카드뮴 (20.2 %) > 아연 (3.96 %) > 납 (1.91 %) 순으로 카드뮴이 다른 중금속에 비해 압도적으로 높게 분포하고 있는 것으로 나타났다.

Ramos et al. (1994)는 중금속오염 토양 내 카드뮴은 식물흡수도가 높고 이동성은 카드뮴 > 아연 > 납 > 구리 순으로 높다고 보고하였다. 또한 Ullrich et al. (1999)과 Pueyo et al. (2003)는 중금속오염 토양 내 exchangeable fraction의 분포비율은

Table 3 Distribution of the heavy-metal fractions in the soil used

Step	Heavy metals (mg kg ⁻¹) ^e		
	Cd	Pb	Zn
F1 ^a	0.55±0.07 (20.2)	1.69±0.06 (1.91)	8.13±0.74 (3.96)
F2 ^b	0.53±0.04 (19.5)	15.5±1.25 (17.6)	9.31±0.51 (4.53)
F3 ^c	0.60±0.07 (22.0)	29.2±1.74 (33.1)	38.3±2.75 (18.6)
F4 ^d	1.04±0.18 (38.3)	41.9±4.57 (47.4)	149±5.82 (72.9)

^a Exchangeable fraction.

^b Reducible fraction (bound to Fe/Mn oxides).

^c Oxidizable fraction (bound to organic matter).

^d Residual fraction (Aqua regia).

^e Figures are averages and standard deviations of three replication. Figures in parentheses are ratio of each fraction to the sum of the individual fractions (%).

카드뮴 > 아연 > 납 순으로 높다고 보고하였다. 이는 본 연구결과와 일치하는 결과였다. 이러한 원인은 납이 구리 및 아연의 흡착을 저해하고 구리와 아연은 카드뮴의 흡착을 저해하여 토양 내에서 중금속은 납 > 구리 > 아연 > 카드뮴의 순서로 선호하여 흡착하는 특성과 관계가 있는 것으로 판단되었다 (Kuo and Baker, 1980; McLean and Bledsoe, 1992). 따라서 본 대상지역의 농경지 토양이 총 함량을 기준으로 하는 토양오염기준을 초과하지 않았는데도 불구하고 농작물에서 카드뮴이 허용한계를 초과한 것은 토양과 흡착 선호도에서 가장 하위성분이며 이동성이 높은 형태로 많이 분포하고 있는 카드뮴의 특성과 관계가 있는 것으로 판단되었다.

2. 토양의 pH 변화

각 처리구의 토양 pH는 평균값을 기준으로 석회석 3% 처리한 2 처리구와 3 처리구 모두 대조구 (무처리)인 1 처리구에 비해 pH가 뚜렷하게 증가하였다 ($P < 0.05$) (Fig. 2). 대조구의 pH는 약 6.2의 약산성을 나타낸 반면 석회석의 혼합비가 3%로 동일한 2 처리구와 3 처리구의 pH는 약 7.2 이상으로 증가하였으며, 동일한 석회석의 혼합비와 관련되어 통계상의 유의한 차이가 없이 유사한 pH를 나타내었다 ($P > 0.05$).

토양 내 중금속의 이동성은 여러 가지 인자들에 의해 영향을 받게 되며 일반적으로 밀접한 관련이 있는 인자로는 토양 pH, 산화환원전위, 유기물, 점토 및 산화물 함량 등이 보고되었다 (Mulligan et al., 2001). 이 중 토양 pH는 가장 크게 영향을 미치는 인자로 석회재료의 적용으로 토양 pH가 증가하게 되면 음하전도가 증가하게 되고 토양 내 중금속 성분들은 토양교질에 흡

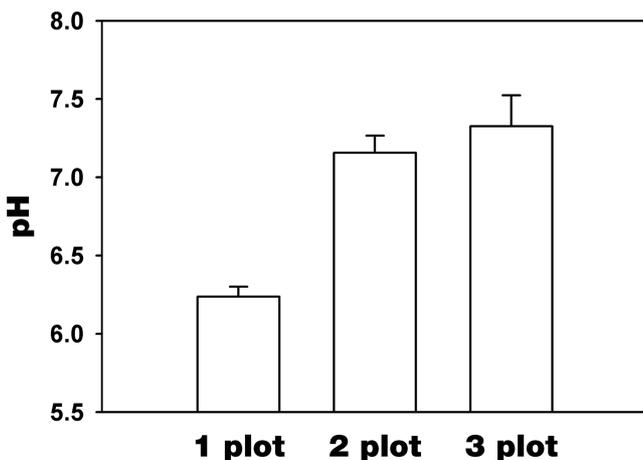


Fig. 2 pH values in the soils [plot 1 (control), plot 2 (3% limestone), and plot 3 (3% limestone + soil cover)]. The error bars represent the standard deviation ($n = 3$).

착 및 침전되어 그 이동성이 감소하게 된다 (Janoš et al., 2010; Ruttens et al., 2010). 특히 토양 pH는 토양 내 중금속의 존재 형태 중 식물유효도와 관계가 깊은 exchangeable fraction과 가장 관계가 깊은 것으로 알려져 있다 (Ullrich et al., 1999; Wang et al., 2009). 따라서 증가한 pH는 2와 3 처리구 토양 내 중금속의 식물유효도 변화에 상당한 영향을 끼쳤을 것으로 예상되었다.

3. 토양 내 중금속의 식물유효도 변화

안정화제인 석회석을 처리 후 토양 내 중금속 성분의 식물유효도를 검토하기 위해 각 처리구별로 토양을 채취하여 교환성 중금속 (0.11 M HOAc에 의한 침출) 성분을 분석하였다. 앞서 각 처리구별 토양 pH 결과에서 예상했던 바와 같이 교환성 중금속 성분의 변화는 석회석을 처리한 2 처리구와 3 처리구 모두 1 처리구에 비해 뚜렷하게 카드뮴, 납 그리고 아연의 농도가 감소하였다 ($P < 0.05$) (Table 4). 카드뮴은 1 처리구 0.57 mg kg^{-1} , 2 처리구 0.33 mg kg^{-1} , 3 처리구 0.31 mg kg^{-1} 로 나타났으며, 1 처리구의 농도를 기준으로 석회석을 처리한 2 처리구와 3 처리구 모두 약 45.6% 이상의 저감율을 보였다. 납은 1 처리구 1.86 mg kg^{-1} , 2 처리구 1.26 mg kg^{-1} 그리고 3 처리구 1.17 mg kg^{-1} 로 2 처리구와 3 처리구 모두 1 처리구를 기준으로 약 31.2% 이상의 저감율을 나타내었다 (Table 4). 그리고 아연은 1 처리구 8.84 mg kg^{-1} , 2 처리구와 3 처리구는 각각 5.26 mg kg^{-1} 과 5.42 mg kg^{-1} 로 1 처리구를 기준으로 약 38.6%의 저감율을 보였다 (Table 4).

이상의 결과들을 검토해 보면 석회석의 처리로 인해 토양 pH는 대조구 보다 뚜렷하게 증가하였고, 교환성 중금속 성분은 뚜렷하게 감소하였다. 이 두 요인에 대해 상관분석을 실시한 결과 교환성 중금속과 토양 pH는 강한 음의 상관관계를 나타내었다 ($r_{Cd} = -0.912$, $r_{Pb} = -0.924$ and $r_{Zn} = -0.955$ with $P < 0.05$ and $n = 9$). Wang et al. (2009)의 연구결과에서는 pH와 교환성 중금속과의 상관관계가 납 $r = -0.523$ 그리고 아연 $r = -0.562$ 였으며, Ullrich et al. (1999)은 납 $r = -0.818$ 그

Table 4 Exchangeable-heavy-metal (0.11M HOAc-extractable) concentrations (mg kg^{-1})^a from the soils in the pilot-scale field experiment

Metal	Soil treatment ^b		
	1 plot	2 plot	3 plot
Cd	0.57 ± 0.05	0.33 ± 0.02	0.31 ± 0.03
Pb	1.86 ± 0.07	1.26 ± 0.04	1.17 ± 0.12
Zn	8.84 ± 0.17	5.26 ± 0.12	5.42 ± 0.06

^a Figures are averages and standard deviations of three replication.

^b 1 plot (control), 2 plot (3% limestone), and 3 plot (3% limestone + soil cover).

리고 아연 $r = -0.875$ 로 모두 본 연구에서와 같이 음의 상관관계를 나타내었다. 그러나 교환성 카드뮴에 대해서는 pH와 상관관계가 미미한 것으로 나타났다. 이 두 연구는 광산 및 제련소 주변 여러 지점에서 채취한 중금속 오염토양만을 조사한 것으로 Ullrich et al. (1999)은 122개 지점의 토양에 대해서 조사한 결과 토양 내 교환성 카드뮴은 다른 중금속과는 달리 다양한 pH 범위에서 높게 분포한다고 하였다. 이러한 토양 내 교환성 카드뮴의 분포 특성으로 pH와의 상관관계가 미미하게 나타난 것으로 판단되었다. 즉 이는 본래의 pH가 높은 토양이라도 카드뮴은 그 이동성 및 식물유효도가 다른 중금속 보다 가장 높고 그 위험성도 크다는 의미로 해석할 수 있을 것이다. 반면 본 연구에서는 석회석의 적용으로 인한 pH의 증가로 교환성 카드뮴, 납 그리고 아연 모두 급격하게 감소하였으며, 위의 두 연구들보다 더 뚜렷하게 토양 pH와 강한 음의 상관관계가 나타났다. 또한 본 대상토양은 교환성 중금속 분포 비율이 카드뮴 (20.2 %) > 아연 (3.96 %) > 납 (1.91 %) 순으로 카드뮴이 가장 높게 분포하고 있는 것으로 나타났는데 (Table 3) 석회석을 처리한 2 처리구와 3 처리구는 1 처리구를 기준으로 카드뮴 45.6 %, 아연 38.6 % 그리고 납 31.2 % 이상으로 카드뮴이 가장 높은 처리효율을 나타내었다.

따라서 토양 내 중금속의 식물유효도에 pH는 크게 영향을 미치는 인자인 것이 본 연구에서도 증명되었으며, 단순히 토양 pH를 상승시키는 것만으로도 다양한 중금속 성분의 식물유효도를 함께 저감시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 그리고 농경지 토양이 평균 pH 5.60으로 약 산성을 나타내는 한국에서는 석회석 같은 알칼리 재료가 안정화제로 효과적일 것으로 예상되었다. 이와 같이 석회석 처리 및 복토 처리에 의한 토양 내 중금속의 식물유효도 변화는 이후 각 처리구별로 재배된 농작물 내 중금속 축적에 영향을 끼쳤을 것으로 예상되었다.

4. 작물 가식부의 중금속 축적

한국의 10대 다소비 농산물 중 근채류인 무, 엽채류인 배추 그리고 과채류인 대두 등 가식부의 특성이 상이한 총 3가지 작물을 각 처리구별로 관측기간 동안 재배하여 수확한 다음 각 작물별 가식부의 중금속 축적 농도를 조사하였다.

우선 무의 경우 카드뮴의 농도는 대조구인 1 처리구와 비교하여 석회석을 처리한 2 처리구와 석회석과 복토처리를 한 3 처리구 모두 뚜렷하게 감소하는 것으로 나타났다 ($P < 0.05$) (Table 5). 2 처리구와 3 처리구는 유의적인 차이 없이 3 처리구가 2 처리구보다 다소 낮은 농도를 나타내었다. 카드뮴 농도를 살펴보면 1 처리구, 2 처리구 그리고 3 처리구가 각각 0.113, 0.034 그리고 0.020 mg kg⁻¹로 1 처리구는 카드뮴의 농산물 (무) 허

Table 5 Accumulated heavy-metal concentrations in the edible portion of radish in the pilot-scale field experiment

Metal	Soil treatment ^b		
	1 plot	2 plot	3 plot
Cd	0.113±0.011	0.034±0.003	0.020±0.005
Pb	0.056±0.025	0.031±0.004	0.020±0.002
Zn	62.3±1.00	56.0±1.05	51.6±6.89

^a Figures are averages and standard deviations of three replication.

^b 1 plot (control), 2 plot (3 % limestone), and 3 plot (3 % limestone + soil cover).

용기준치인 0.10 mg kg⁻¹ (KFDA, 2011a)을 초과하였고 반면 2 처리구와 3 처리구는 허용기준치 미만으로 1 처리구 보다 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 이는 한국에서 재배되는 무의 평균 카드뮴 함량인 0.049 mg kg⁻¹ (KFDA, 2006)보다도 낮은 농도였다. 납의 농도는 각 처리구별로 모두 농산물 허용기준치 0.1 mg kg⁻¹ 이하로 통계상 유의한 수준의 차이는 보이지 않았다 (Table 5). 그러나 1 처리구는 한국에서 재배되는 무의 평균 납 함량인 0.011 mg kg⁻¹ (KFDA, 2006)보다 5배 정도 높은 0.056 mg kg⁻¹이 검출되었던 반면, 2 처리구와 3 처리구는 각각 0.031 그리고 0.020 mg kg⁻¹로 1 처리구보다 낮은 농도를 나타내었으며, 비오염토의 복토층에서 무를 재배한 3 처리구가 2 처리구 보다 다소 낮은 농도를 나타내었다. 아연의 농도는 1 처리구 62.3 mg kg⁻¹, 2 처리구는 56.0 mg kg⁻¹, 3 처리구는 51.6 mg kg⁻¹로 1 처리구와 비교하여 3 처리구는 유의하게 감소하였으며 ($P < 0.05$) (Table 5), 2 처리구는 유의한 차이가 없이 1 처리구 보다 낮은 농도를 나타내었다 ($P > 0.05$).

배추의 경우 카드뮴의 농도는 1 처리구, 2 처리구 그리고 3 처리구가 각각 0.039, 0.026 그리고 0.018 mg kg⁻¹로 농산물 (배추) 허용기준치 0.2 mg kg⁻¹ (KFDA, 2011a)를 모두 초과하지 않았다. 그러나 1 처리구와 비교하여 2 처리구와 3 처리구 모두 카드뮴의 농도가 뚜렷하게 감소하였으며 ($P < 0.05$) (Table 6), 2 처리구와 3 처리구는 서로 유의적인 차이는 나타나지 않았다 ($P > 0.05$). 납의 농도는 1 처리구, 2 처리구 그리고 3 처리구가 각각 0.176, 0.107 그리고 0.061 mg kg⁻¹로 1 처리구에 비해 2 처리구와 3 처리구 모두 뚜렷하게 감소하는 것으로 나타났으며 ($P < 0.05$) (Table 6), 2 처리구와 3 처리구는 서로 유의적인 차이 없이 3 처리구가 다소 낮은 농도를 보였다 ($P > 0.05$). 아연의 농도는 1 처리구, 2 처리구 그리고 3 처리구가 각각 41.3, 38.7 그리고 41.9 mg kg⁻¹로 각 처리구별로 서로 유의한 차이는 보이지 않았으며 또한 농도의 차이도 거의 없는 것으로 나타났다 ($P > 0.05$) (Table 6).

그리고 대두의 경우 카드뮴의 농도는 1 처리구에 비해 2 처리구와 3 처리구에서 뚜렷하게 감소하였으며 ($P < 0.05$) (Table 7), 2 처리구와 3 처리구는 서로 유의한 차이를 보이지 않았다 ($P >$

Table 6 Accumulated heavy-metal concentrations in the edible portion of Korean cabbage in the pilot-scale field experiment

Metal	Soil treatment ^b		
	1 plot	2 plot	3 plot
Cd	0.039±0.06	0.026±0.003	0.018±0.006
Pb	0.176±0.010	0.108±0.005	0.061±0.028
Zn	41.3±2.65	38.7±0.87	41.9±5.58

^a Figures are averages and standard deviations of three replication.

^b 1 plot (control), 2 plot (3 % limestone), and 3 plot (3 % limestone + soil cover).

Table 7 Accumulated heavy-metal concentrations in the edible portion of soybean in the pilot-scale field experiment

Metal	Soil treatment ^b		
	1 plot	2 plot	3 plot
Cd	0.047±0.004	0.024±0.003	0.021±0.003
Pb	0.037±0.005	0.029±0.001	0.022±0.001
Zn	47.8±0.83	46.5±1.07	38.5±4.57

^a Figures are averages and standard deviations of three replication.

^b 1 plot (control), 2 plot (3 % limestone), and 3 plot (3 % limestone + soil cover).

0.05). 평균 농도를 살펴보면 1 처리구 0.047 mg kg⁻¹, 2 처리구 0.024 mg kg⁻¹ 그리고 3 처리구 0.021 mg kg⁻¹으로 2 처리구와 3 처리구는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 납의 농도도 1, 2 그리고 3 처리구가 각각 0.037, 0.029 그리고 0.022 mg kg⁻¹으로 1 처리구에 비해 석회석 및 복토 처리를 한 처리구 모두 유의하게 감소하는 것으로 나타났으며 (P < 0.05) (Table 7), 2 처리구와 3 처리구는 큰 차이를 보이지 않았다 (P > 0.05). 아연의 농도는 1 처리구 47.8 mg kg⁻¹, 2 처리구 46.5 mg kg⁻¹, 3 처리구 38.5 mg kg⁻¹로 1 처리구와 2 처리구는 유의적인 차이가 없었으며 (P > 0.05), 3 처리구는 1 처리구에 비해 유의한 감소를 보였다 (P < 0.05) (Table 7).

이상의 결과들을 보면 카드뮴과 납은 대조구인 1 처리구와 비교하여 석회석 및 복토 처리한 2 처리구와 3 처리구에서 대부분 뚜렷하게 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 아연은 각 처리구별로 서로 유의적인 차이를 보이지 않는 것으로 나타났으며 또한 그 농도도 다른 중금속 성분에 비해 훨씬 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 아연은 작물의 생장을 돕는 미량필수원소이며 반대로 카드뮴과 납은 잠재적인 독성을 가진 성분이다 (Bowie and Thornton, 1984). 토양으로부터 흡수되는 원소들은 작물의 생장에 영향을 주지만 작물자체도 일정수준까지 견디는 능력이 있어 유해한 성분들의 흡수를 제한 한다 (Bowie and Thornton, 1984). 특히 미량필수원소가 아닌 중금속의 경우는 일차적으로 뿌리를 통해서 식물체로 유입되었을 때 식물의 잎의 가장자리와 각 세포의 액포 등에 침적되어 다른 부위로의 이동이 제한된다 (Kim

et al., 2010). 따라서 이러한 작물의 특성과 관계되어 다른 중금속 성분들과는 달리 아연은 각 처리구별로 유의적인 차이가 없었으며, 또한 그 농도도 가장 높은 것으로 판단되었다. 그리고 재배한 모든 작물체내 아연의 농도는 Kabata-Pendias and Pendias (1984)가 제시한 일반적으로 오염되지 않은 식물의 배경값 범위 (27-150 mg kg⁻¹) 내에 포함되는 것으로 나타났다.

반면 카드뮴과 납의 경우는 대조구에 비해 석회석을 처리한 처리구에서 뚜렷하게 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 무의 경우는 대조구에서 카드뮴의 농도가 0.113 mg kg⁻¹로 농산물(무) 허용기준치인 0.10 mg kg⁻¹ (KFDA, 2011a)을 초과하는 것으로 나타났다. 이는 본 대상토양의 중금속 중 카드뮴은 이동성이 높은 불안정한 형태로 가장 많이 분포하고 있고 (Table 3), 무는 식물체내에서 유해 중금속 성분의 전이가 식물자체에 의해 제한되기 전 일차적으로 중금속이 유입되는 뿌리가 가식부인 근채류인 것과 관계가 있을 것으로 판단되었다. 그리고 식물의 중금속 흡수는 중금속의 종류와 식물의 종에 따라 크게 달라질 수 있다 (Stoltz and Greger, 2002). 한국에서 재배된 무, 배추 그리고 대두의 가식부 내 평균 카드뮴 함량은 0.049, 0.005 그리고 0.029 mg kg⁻¹ (KFDA, 2006)으로 무가 다른 농작물에 비해 그 함량이 상당히 높은 것을 고려해 볼 때, 무는 다른 농작물에 비해 카드뮴의 영향이 매우 큰 작물일 것으로 예상되었다. 그러나 2 처리구와 3 처리구는 농산물 허용기준치 보다 상당히 낮은 농도로 효과적으로 가식부 내 중금속의 축적 농도가 감소되었다. 이는 결국 안정화제의 적용으로 인한 토양 내 중금속의 식물유효도 감소에 기인된 것으로 판단되었다. 뿐만 아니라 대상토양에 석회석을 적용하여 혼합한 안정화층에서 작물을 재배한 2 처리구와 안정화층 상부의 비오염 복토층에서 작물을 재배한 3 처리구는 작물의 중금속 축적농도가 서로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

IV. 결 론

본 대상토양과 같이 중금속 총 함량은 낮으나 농작물의 중금속 축적농도가 높은 농경지에 대해서 비오염토의 복토처리로 작토층의 중금속 함량을 떨어뜨리거나 토양의 굴착 및 직접적으로 오염성분을 제거하는 복원기술의 적용은 비용 및 효율적인 측면에서 한계가 있을 것으로 판단된다. 농경지 토양 복원의 가장 중요한 목적은 결국 안전한 농작물의 지속적인 생산을 가능하게 하여 농경지로서 그 기능을 회복하는데 있다. 즉 토양 내 중금속의 총 함량은 낮으나 생산된 농작물이 그 중금속의 영향을 받는다면 아무런 의미가 없다고 할 수 있다. 이에 본 연구에서 현장 실증실험을 통해 검토한 안정화 공법은 토양 내 식물유효도를 뚜렷하게 감소시켰으며, 또한 이에 기인하여 농작물(가식부)의 중금속 함량 역시 대조구에 비해 뚜렷하게 감소하는 것으로 나타

났다. 특히 근채류인 무의 경우는 대조구에서 카드뮴의 함량이 농산물 허용기준치를 초과하였던 것에 반해 안정화제를 처리한 토양에서는 허용기준치 미만으로 감소하였다. 따라서 본 대상지역과 같은 휴경 농경지에 대해서는 안정화 공법을 통해 중금속의 이동성 및 식물유효도를 떨어뜨리고 결과적으로 작물체 이행을 줄이는 것이 안전한 농산물을 지속적으로 생산하기 위한 가장 효과적이고 실용적인 대안이 될 수 있을 것으로 판단되었다. 그리고 토양 복원에 있어서 토양 내 중금속의 식물유효도를 고려한 가이드라인이 설정되어 적용된다면 안정화 공법의 적용범위는 보다 넓어질 수 있을 것으로 예상되었다.

REFERENCES

1. Basta, N. T., McGowen, S. L., 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ. Pollut.* 127, 73-82.
2. Bowie, S. H. U., Thornton, I., 1984. *Environmental Geochemistry and Health*. Reidel, Dordrecht, pp. 140.
3. Conesa, H. M., Faz, A., Arnaldos, R., 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Union mining district (SE Spain). *Sci. Total Environ.* 366, 1-11.
4. Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N. W., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ. Pollut.* 131, 495-504.
5. Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L., Pilařová, V., 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma* 159, 335-341.
6. Jung, B. G., Choi, J. W., Yun, E. S., Yoon, J. H., Kim, Y. H., 2001. Monitoring on chemical properties of bench marked upland soils in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 34, 326-332.
7. Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1984. Trace elements in soils and plants. *Boca Raton, CRC Press, Inc.* pp. 315.
8. KFDA, 2006. Survey on the heavy metals in agricultural products. *Korea Food and Drug Administration*. Seoul, Korea. pp. 41.
9. KFDA, 2011a. Korean Food Standards Codex. *Korea Food and Drug Administration*. Seoul, Korea. pp. 2-1-9.
10. KFDA, 2011b. Korean Food Standards Codex. *Korea Food and Drug Administration*. Seoul, Korea. pp. 10-7-1.
11. Kim, K. R., Park, J. S., Kim, M. S., Koo, N. I., Lee, S. H., Lee, J. S., Kim, S. C., Yang, J. E., Kim, J. G., 2010. Changes in heavy metal phytoavailability by application of immobilizing agents and soil cover in the upland soil nearby abandoned mining area and subsequent metal uptake by red pepper. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43, 864-871.
12. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Manage.* 28, 215-225.
13. Kuo, S., Baker, A.S., 1980. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 969-974.
14. Malandrino, M., Abollino, O., Buoso, S., Giacomino, A., La Gioia, C., Mentasti, E., 2011. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere* 82, 169-178.
15. McLean, J. E., Bledsoe, B. E., 1992. Behavior of metals in soils. *EPA Groundwater Issue*, EPA/540/S-92/018, US EPA, Washington, DC.
16. Meers, E., Samson, R., Tack, F. M. G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J., Verloo, M. G., 2007. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Exp. Bot.* 60, 385-396.
17. Ministry of Environment, 2009. Standard methods of soil sampling and analysis. *Ministry of Environment*, Korea.
18. MIRECO, 2010a. The precise investigation report of soil contamination nearby the Daewon mine. *Mine Reclamation Corporation*, Seoul, Korea. pp. 119.
19. MIRECO, 2010b. The Precise investigation report of soil contamination nearby the Namsun mine. *Mine Reclamation Corporation*, Seoul, Korea. pp. 99.
20. MIRECO, 2010c. Yearbook of MIRECO Statistics, 2009. *Mine Reclamation Corp*, Seoul, Korea.
21. MIFAFF, 2011a. Food, agriculture, forestry and fisheries statistical yearbook, 2010. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries.

22. MIFAFF, 2011b. Press release. www.mifaff.go.kr (Available online: <http://goo.gl/D2zJa>). Accessed 19 Sep. 2011. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries.
23. Moreno-Jimenez, E., Penalosa, J. M., Manzano, R., Carpena-Ruiz, R. O., Gamarra, R., Esteban, E., 2009. Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *J. Hazard. Mater.* 162, 854-859.
24. Mossop, K. F., Davidson, C. M., 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta* 478, 111-118.
25. Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60, 193-207.
26. NIAST. 2000. Methods of soil chemical analysis. *National Institute of Agricultural Science and Technology*, RDA, Suwon, Korea.
27. Ok, Y. S., Usman, A. R. A., Lee, S. S., Abd El-Azeem, S. A. M., Choi, B., Hashimoto, Y., Yang, J.E., 2011. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* 85, 677-682.
28. Park, B. Y., Lee, J. K. Ro, H. M., Kim, Y. H., 2011. Effects of heavy metal contamination from an abandoned mine on nematode community structure as an indicator of soil ecosystem health. *Appl. Soil Ecol.* 51, 17-24
29. Pueyo, M., Sastre, J., Hernandez, E., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G., 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.* 32, 2054-2066.
30. Ramos, L., Hernandez, L. M., Gonzalez, M. J., 1994. Sequential fraction of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Donana National Park. *J. Environ. Qual.* 23, 50-57.
31. Ruttens, A., Adriaensen, K., Meers, E., De Vocht, A., Gebelen, W., Carleer, R., Mench, M., Vangronsveld, J., 2010. Long-term sustainability of metal immobilization by soil amendments: Cyclonic ashes versus lime addition. *Environ. Pollut.* 158, 1428-1434.
32. Stoltz, E., Greger, M., 2002. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environ. Exp. Bot.* 47, 271-280.
33. Ullrich, S. M., Ramsey, M. H., Helios-Rybicka, E., 1999. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Appl. Geochem.* 14, 187-196.
34. Wang, J., Zhang, C. B., Jin, Z. X., 2009. The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of paulownia fortunei (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China. *Geoderma* 148, 299-306.
35. Xian, X., 1989. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant Soil* 113, 257-264.
36. Zhang, M. K., Pu, J. C., 2011. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. *J. Environ. Sci.* 23, 607-615.