

## Changes in Phytoavailability of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc after Application with Eggshell in Contaminated Agricultural Soil

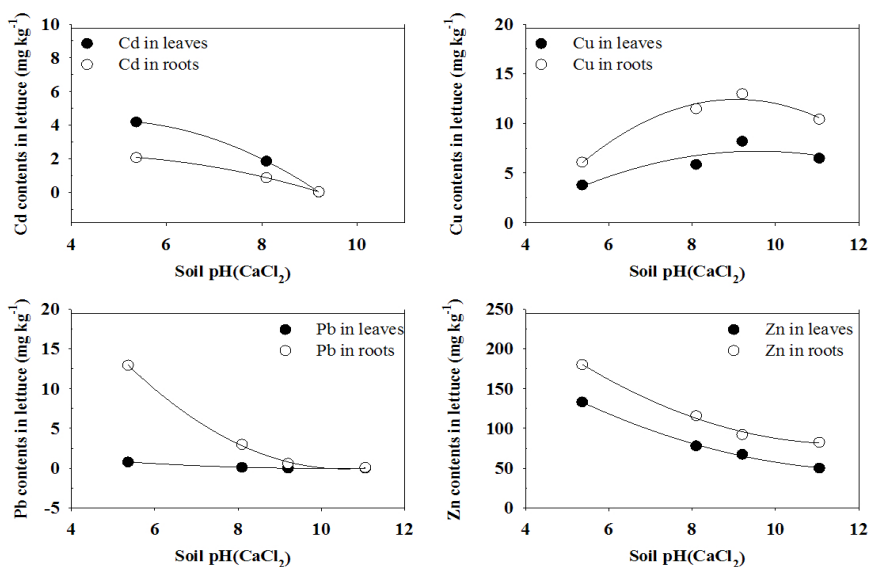
Rog-Young Kim, and Jae E. Yang\*

Department of Biological Environment, Kangwon National University, 200-701, Chuncheon, Republic of Korea

(Received: January 14 2014, Accepted: February 5 2014)

Agricultural soils surrounding mine areas in South Korea are often contaminated with multiple metals such as Cd, Pb and Zn. It poses potential risks to plants, soil organisms, groundwater, and eventually human health. The aim of this study was to examine the changes in phytoavailability of Cd, Cu, Pb and Zn after application with calcined eggshell (CES; 0, 1, 3, and 5% W/W) in an agricultural soil contaminated by mine tailings. The contents of Cd, Cu, Pb and Zn in soils were 8.79, 65.4, 1602, and 692 mg kg<sup>-1</sup> (aqua regia dissolution), respectively. The experiments were conducted with lettuce (*Lactuca sativa* L. var. *longifolia*) grown under greenhouse conditions during a 30-d period. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution was used to examine the mobile fraction of these metals in soil. The application of CES dramatically increased soil pH and inorganic carbon content in soil due to CaO and CaCO<sub>3</sub> of CES. The increased soil pH decreased the mobile fraction of Cd, Pb, Zn: from 3.49 to < 0.01 mg kg<sup>-1</sup> for Cd, from 79.4 to 1.75 mg kg<sup>-1</sup> for Pb, and from 29.6 to 1.13 mg kg<sup>-1</sup> for Zn with increasing treatment of CES from 0 to 5%. In contrast, the mobile fraction of Cu was increased from 0.05 to 3.08 mg kg<sup>-1</sup>, probably due to the formation of soluble CuCO<sub>3</sub><sup>0</sup> and Cu-organic complex. This changes in the mobile fraction resulted in a diminished uptake of Cd, Pb and Zn by lettuce and an increased uptake of Cu: from 4.19 to < 0.001 mg kg<sup>-1</sup> dry weight (DW) for Cd, from 0.78 to < 0.001 mg kg<sup>-1</sup> DW for Pb, and from 133 to 50.0 mg kg<sup>-1</sup> DW for Zn and conversely, from 3.79 up to 8.21 mg kg<sup>-1</sup> DW for Cu. The increased contents of Cu in lettuce shoots did not exceed the toxic level of > 25 mg kg<sup>-1</sup> DW. The mobile contents of these metals in soils showed a strong relationship with their contents in plant roots and shoots. These results showed that CES effectively reduced the phytoavailability of Cd, Pb, and Zn to lettuce but elevated that of Cu in consequence of the changed binding forms of Cd, Cu, Pb, and Zn in soils. Based on these conclusions, CES can be used as an effective immobilization agent for Cd, Pb and Zn in contaminated soils. However, the CES should be applied in restricted doses due to too high increased pH in soils.

**Key words:** Immobilization, Lettuce, Mobile content, Mine areas, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>



Cd, Cu, Pb, and Zn contents in lettuce roots and leaves depending on soil pH(CaCl<sub>2</sub>) after treatment with calcined eggshell.

\*Corresponding author : Phone: +82332506446, Fax: +82332416640, E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

§Acknowledgement: This study was carried out with the support of “2009 Post-Doctoral Research Program”, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

## Introduction

최근 들어 외국에서는 오염된 토양을 평가하고 복원하기 위한 법적인 규제로서 전함량 대신에 노출과 생물 유효도를 고려하여 평가하려는 움직임이 있다 (Derz et al., 2012; ISO 17402, 2008; Meers et al., 2007). 토양 내 존재하는 중금속의 생태학적 위해도 및 생물 유효도를 평가하기 위해서는 전함량 보다는 생물학적 이용 가능한 함량을 파악하는 것이 중요하다 (Bruemmer et al., 1986; Gupta et al., 1996; Kim et al., 2007). 수많은 연구자들이 생물학적 유효도를 평가하기 위한 다양한 연구들을 진행하여 왔으나, 아직 생물 유효도를 평가하기 위한 표준 분석법이 개발되어 있지 않은 실정이다. 그럼에도 불구하고, 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  추출액은 토양 내 수용성 및 용해성 금속-유기 복합체 및 교환성 원소들을 추출할 수 있기 때문에 (이동태 함량), 중금속의 작물 유효도 평가에 자주 사용되어 왔다 (ISO 17402, 2008; Meers et al., 2007). 중금속의 토양 내 용해도 및 이동성은 pH, 용해성 유기물, 수분 함량, 점토 함량, CEC 등과 같은 인자에 의해 영향을 받으며, 식물의 종류와 중금속의 종류에 따라라도 식물 유효도가 달라진다 (Hund-Rinke and Koerdel, 2003; Lanno et al., 2004; Semple et al., 2004). 일반적으로  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 와 같은 무기 음이온과 플브산, 부식산과 같은 용해성 유기탄소 (DOC)의 존재는 토양 용액 중 중금속의 용해도를 증가시키는 것으로 알려져 있다 (Bruemmer et al., 1986; Kabata-Pendias and Wacek, 1985; Kabata-Pendias, 2011). 그러나, 용해된 금속-OH 등의 복합체는 pH가 중성 또는 약 알칼리에서 토양에 강하게 흡착하였다가 강알칼리에서 다시 용해되기도 하며, 반대로 금속-유기물 복합체는 토양 pH가 낮아지면 토양에 강하게 흡착되는 것으로 보고 되고 있다 (Liebe, 1999; Kabata-Pendias, 2011).

우리나라 광산 인근 농경지에서는 Cd, Pb, Zn과 같은 중금속이 복합적으로 오염되어 있어서, 오염 농경지에서 자란 농작물의 중금속 함량이 식품의약품안전처 쌀 안전기준인 Cd  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  FW, Pb  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  FW를 초과하는 경우가 빈번하였다 (배추/시금치: Cd  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  FW, Pb  $0.3 \text{ mg kg}^{-1}$  FW; KFDA, 2006). 이러한 농경지 오염은 농작물뿐만 아니라, 토양 생물, 지하수, 더 나아가 인간에게까지 악영향을 미칠 수 있어 효과적인 복원 방법의 개발이 시급한 실정이다. 농경지 오염 토양을 복원하기 위한 방법으로 식물정화법, 동전기법, 토양 세척법, 객토 등이 있으나, 토양의 생물학적, 물리학적, 화학적 성질을 최대한 변화시키지 않고, in situ에서 단시간 내에 중금속의 이동성과 생물 유효도를 저감시키는 방법들이 많이 사용되고 있는 추세이다 (ISO 17402, 2008).

본 연구에서는 토양 중금속 안정화제로 환경친화적이고, 비용 경제적인 농수산 부산물인 계란껍질을 사용하였다. 온실 재배 실험을 통하여 계란껍질이 토양 내 Cd, Cu, Pb, Zn

이동태 함량 변화에 미치는 영향과 상추 뿌리와 잎의 흡수에 미치는 영향을 조사하여, 계란껍질이 토양 내 중금속의 작물 유효도 변화에 미치는 영향을 평가 하고자 하였다.

## Materials and Methods

**토양시료 및 계란껍질 준비** 실험에 사용된 오염 토양은 충청남도 서산에 위치한 폐광산 인근 농경지 (Ap, 0-30 cm)에서 채취하였다 ( $36^\circ 53' 05.74''\text{N}$ ;  $126^\circ 24' 54.01''\text{E}$ ). 농경지 쌀의 Cd와 Pb 함량이 한국 식품의약품안전처 최대 허용치인  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  FW (KFDA, 2006)을 각각 초과하여 토양 복원이 필수적이었다 (토양 함량 아래 참조). 채취한 토양은 음지에서 풍건하여 말린 후, 2 mm 체걸음을 하였다. 계란껍질은 세척, 건조 ( $105^\circ\text{C}$ , 3 days), 분쇄, 1 mm 체걸음을 한 후,  $900^\circ\text{C}$ 에서 6시간 소성하여 조제하였다 (Ok et al., 2010). 계란껍질의 주 성분인  $\text{CaCO}_3$ 는 소성과정 동안 대부분 CaO로 전환되었으나 ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_{2(g)}$ ; Ahmad et al., 2012), 소량의  $\text{CaCO}_3$ 는 불완전 연소로 인하여 소성되지 않고 그대로 남아있었다 (Fig 1 참조). 입자 사이즈를 균일하고 미세하게 만들어 반응성을 높여주고, 과량의 무기태 탄소를 제거하기 위하여 조제된 소성 계란껍질 (calcined eggshell: CES)은 입경  $710 \mu\text{m}$  이하, 흰색의 다공성 분말로써, 온실 재배 실험에 사용되었다.

**온실 재배 실험** 재배 실험을 위해서 풍건한 오염 토양에 CES를 중량 함량이 각각 0, 1, 3, 5%가 되도록 골고루 혼합한 후, 1 kg씩 포트에 담고, 충분히 물을 준 후, 3일 동안 안정화시킨 후 사용하였다 ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). 상추 (*Lactuca sativa* L. var. *longifolia*)는 plug 묘판에서 발아시킨 후, 발아 후 4주째에 각각의 포트 (CES 0%, CES 1%, CES 3%, CES 5%)에 이식하고, 30일 동안 온실에서  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 생육시켰다. 각 포트의 토양 수분은 WET sensor (Delta-T Devices Ltd, UK)로 매일 모니터링을 했고, 수분 함량이 22~26%가 유지되도록 증류수를 공급했다. 이식 후 30일째에 상추의 잎과 뿌리를 수확하여, 수돗물과 증류수로 깨끗이 씻은 후,  $85^\circ\text{C}$ 에서 72h 동안 오븐에서 건조하였다. 건조된 식물은 분석하기 전에 스테인리스 강철 분쇄기로 곱게 분쇄하였다. 각 포트의 토양도 음지에서 풍건한 후, 2 mm 체걸음을 하고, 화학분석에 사용하였다. 재배 실험은 2반복으로 진행하였다. 반복 실험의 변동계수 (coefficient of variation: CV)는  $< 10\%$  이었으나, 중금속 식물체 함량이 낮을 경우 ( $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), CV가  $> 10\%$ 인 경우도 있었다.

**토양 및 식물체 분석** 토양 일반 화학성과 물리성 [유기탄소 (SOC), 무기탄소 (SIC), 전기전도도 (EC), 양이온교환용량 (CEC), 토성] 분석은 농촌진흥청 토양 및 식물체 분석법 (NIAST, 2000)에 준하여 분석하였다. 토양 pH는 ISO 10390

(2005)에 의거하여 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 용액을 사용하여 측정하였다. 토양 Cd, Cu, Pb, Zn 전함량은 ISO 11466 (1995) 및 농촌진흥청 토양화학 분석법 (NIAS, 2010)에 준하여 막자 사발로 간 후 0.15 mm 체걸음을 한 토양 시료를 왕수 (conc. HCl + HNO<sub>3</sub>)로 130°C에서 2시간 분해한 후 ICP-OES (GBC Integra XL Dual, Australia)로 정량 하였다. 토양 내 식물 유효태 함량을 평가하기 위하여 이동태 함량을 조사하였고, ISO 19730 (2008)과 Zeien and Bruemmer (1989)에 근거하여, 토양을 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 24시간 교반한 후, 65% HNO<sub>3</sub>로 산처리한 후, Cd, Cu, Pb, Zn을 ICP-OES로 정량 하였다. 식물체 Cd, Cu, Pb, Zn 전함량은 식물체 0.5 g을 10 mL 산 혼합액 (conc. HNO<sub>3</sub> + conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + conc. HClO<sub>4</sub> = 10: 1: 4)으로 200°C에서 분해시킨 후, ICP-OES로 정량 하였다.

### Results and Discussion

**토양 일반 화학적 특성 변화** Table 1에서 보는 것처럼, 온실 재배 실험과 CES 처리하기 전 토양 pH (CaCl<sub>2</sub>)는 5.4로 중산성 (moderately acidic)이었고, 유기탄소 (SOC) 함량은 12.6 g kg<sup>-1</sup>로 우리나라 농경지 유기물 적정 수준 (논토양: 25-30 g kg<sup>-1</sup>; 밭토양: 20-30 g kg<sup>-1</sup>; 유기물 함량 = 유기탄소 \* 1.724)과 유사하였다 (NIAS, 2008). 무기탄소 (SIC) 함량도 1.3 g kg<sup>-1</sup>으로 소량 함유되어 있었다. 토성은 식양토 (점토 함량: 29.3%)였고, CEC는 10.3 cmolc kg<sup>-1</sup>으로 우리나라 농경지 토양의 평균적인 값을 보여 주었다. 전기전도도 (EC) 값은 비교적 높아 2.3 dS m<sup>-1</sup>였다. Cd, Cu, Pb, Zn의 전함량은 각각 8.79, 65.4, 1602, 692 mg kg<sup>-1</sup>으로, 농경지 토양오염우려기준인 Cd 4 mg

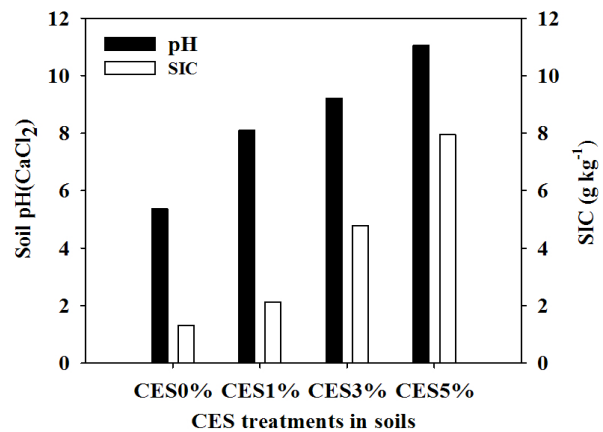
**Table 1. Chemical and physical properties of the investigated soil before greenhouse study.**

Horizon	Ap
Depth, cm	0-30
pH(CaCl <sub>2</sub> , 1: 5)	5.4
EC(H <sub>2</sub> O, 1: 5), dS m <sup>-1</sup>	2.3
Soil total carbon, g kg <sup>-1</sup>	13.9
Soil organic carbon, g kg <sup>-1</sup>	12.6
Soil inorganic carbon, g kg <sup>-1</sup>	1.3
CEC, cmolc kg <sup>-1</sup>	10.3
Total Cd, mg kg <sup>-1</sup>	8.79
Total Cu, mg kg <sup>-1</sup>	65.4
Total Pb, mg kg <sup>-1</sup>	1602
Total Zn, mg kg <sup>-1</sup>	692
Texture	Clay loam
Clay (< 0.002 mm), g kg <sup>-1</sup>	293
Silt (0.002-0.05 mm), g kg <sup>-1</sup>	351
Sand (0.05- < 2 mm), g kg <sup>-1</sup>	356

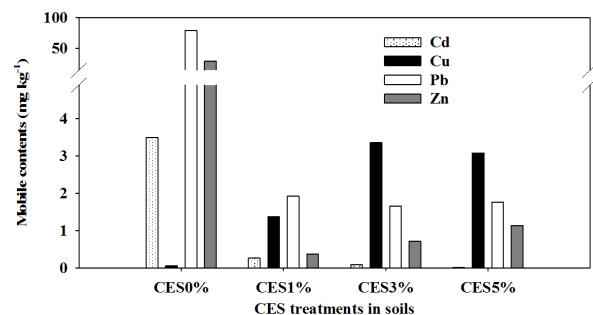
kg<sup>-1</sup>, Cu 150 mg kg<sup>-1</sup>, Pb 200 mg kg<sup>-1</sup>, Zn 300 mg kg<sup>-1</sup>을 Cu를 제외하고 모두 초과하였고, Pb는 토양오염대책기준인 600 mg kg<sup>-1</sup>도 초과하였다 (MOE, 2011).

온실 재배 실험 후 토양 pH는 CES 첨가량이 증가함에 따라 현저하게 상승하였다 (CES 0% pH (CaCl<sub>2</sub>) 5.4; CES 1% pH (CaCl<sub>2</sub>) 8.1; CES 3% pH (CaCl<sub>2</sub>) 9.2; CES 5% pH (CaCl<sub>2</sub>) 11.1; Fig. 1). 이것은 CES의 주성분인 CaO가 토양 중의 H<sub>2</sub>O와 반응하여 OH를 생성하는 데 기인한다 [CaO<sub>(s)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> → Ca(OH)<sub>2(aq)</sub>]. 토양 무기탄소 함량 또한 CES 처리량이 많아짐에 따라 증가하였으며 (CES 0% 1.3 g kg<sup>-1</sup>; CES 1% 2.1 g kg<sup>-1</sup>; CES 3% 4.8 g kg<sup>-1</sup>; CES 5% 7.9 g kg<sup>-1</sup>), 이것은 일부 소성되지 않고 남아있던 CaCO<sub>3</sub> 함량에 기인하는 것으로 판단된다 (Fig. 1). CES 첨가가 토양 CEC와 Cd, Cu, Pb, Zn의 전함량에는 영향을 미치지 않았다.

**토양 내 Cd, Cu, Pb, Zn 이동태 함량 변화** Fig 2에서 보는 것처럼, 온실 재배 실험 후 토양 내 Cd 이동태 함량은 CES 처리량을 0%에서 5%까지 증가시킴에 따라 3.49에서 < 0.01 mg kg<sup>-1</sup>로 감소하였다 (CES 0% 3.49 mg kg<sup>-1</sup>; CES 1% 0.26 mg kg<sup>-1</sup>; CES 3% 0.08 mg kg<sup>-1</sup>; CES 5% < 0.01 mg kg<sup>-1</sup>). 이것은 pH < 6.5에서 주로 비특이 흡착, 즉 식물 유효태로 존재하던 Cd이 CES 첨가에 따른 pH 상승으로 특이 흡착태



**Fig. 1. Soil pH(CaCl<sub>2</sub>) and soil inorganic carbon (SIC) content after treatment with calcined eggshell.**



**Fig. 2. Mobile contents of Cd, Cu, Pb, and Zn in soils after treatment with calcined eggshell.**

로 바뀌면서, 토양 입자 표면에 강하게 흡착 또는 침전되는 것에 기인하는 것으로 판단된다 (Homburg and Bruemmer, 1993). Cd은 Zn와 함께 중금속 중에서 토양 내 이동성이 가장 높은 원소로써, 토양 입자 표면에 흡착력이 낮고, 유기물과 비교적 약한 복합체를 형성하는 것으로 보고되고 있다 (Liebe, 1999). CES에 다량으로 함유되어 있던 Ca에 의한 Cd 이동태 함량 증가는 알칼리 조건에서 발견되지 않았다.

Cu는 무처리 토양에서 가장 낮은 이동태 함량을 보여 주었으나 (CES 0%:  $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ ), CES 처리량이 증가함에 따라 다른 중금속과 반대로 이동태 함량이 점진적으로 증가하였다 (CES 1%:  $1.37 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 3%:  $3.35 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $3.08 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Fig. 2). 이것은 Cu가 토양 내에서 주로 Cu-유기복합체로 존재하며, 이들 복합체는 산성 조건에서는 토양에 강하게 흡착되지만, 중성 또는 알칼리 조건에서 용해도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다 (Kim et al., 2010). 또한 Cu는  $\text{HCO}_3^-$ 에 대해 높은 반응성을 가지고 있으며, CES 첨가로  $\text{CaCO}_3$  함량이 증가됨에 따라 용해성  $\text{CuCO}_3^0$ 를 형성하여, 알칼리 조건에서 Cu의 이동태 함량을 증가시킨 것으로 판단된다 (Blume et al., 2010). 일반적으로 Cu는 토양 pH < 4.5에서 용해도가 증가하는 것으로 알려져 있지만, pH > 6에서도 유기물과 유기 복합체를 형성하여 그 용해도가 증가될 수 있는 것으로 보고 되고 있다 (Kim et al., 2010; Liebe, 1999). 독일에서 제시하고 있는 농경지 작물독성을 고려한 토양오염 조사기준  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  (BBodSchV, 1999)은 모든 처리구에서 초과하였으나, 처리구 상추 잎의 Cu 함량은 일반적인 성숙한 잎 조직의 Cu 함량 ( $5\text{--}25 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Benton et al., 1991; Kabata-Pendias, 2011) 범위 내에 있었다 (아래 참고).

Pb는 무처리 토양에서 가장 높은 이동태 함량을 보여 주었으며 (CES 0%:  $79.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 이것은 극도로 높은 Pb 전함량 ( $1,602 \text{ mg kg}^{-1}$ )에 기인하는 것으로 판단된다 (Fig. 2; Table 1). 그러나 CES 처리량이 증가함에 따라, Pb 이동태 함량은 현저하게 감소하였다 (CES 1%:  $1.92 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 3%:  $1.66 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $1.75 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Fig. 2). 이것은 pH 상승에 따른 Pb의 특이 흡착태 증가에 기인하는 것으로 유추된다. Pb는 대부분 특이 흡착을 하여 토양 입자 표면에 강하게 흡착되는 성질이 있으며, 산성 조건에서는 주로 유기물 결합태로, 중성 또는 알칼리 토양에서는 Fe, Al, Mn oxides 결합태로 존재한다 (Blume et al., 2010). 알칼리 토양에서 검출된 Pb 이동태 함량은 Pb-유기 복합체,  $\text{PbCO}_3^0$ 로 유추되며, Cu 다음으로 이동태 함량이 높았다.

Zn은 무처리 토양에서 Pb 다음으로 높은 이동태 함량을 보여 주었으나 (CES 0%:  $29.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), CES 첨가로 인한 pH 상승은 Zn 이동태 함량을 현저히 감소시켰고, 강알칼리 토양에서 미량 증가하는 경향을 보였다 (CES 1%:  $0.37 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 3%:  $0.71 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $1.13 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Fig. 2). 알칼리 토양에서 검출된 이동태 함량은 주로  $\text{ZnCO}_3^0$  일 것으로 유

추된다 (Zeien, 1995). Cd과 유사하게 유기물과는 비교적 약한 금속-유기 복합체를 형성하기 때문에 Zn의 토양 흡착력은 주로 pH에 의해 강하게 영향을 받는다.

CES 처리 토양 (CES 3%, 5%)에서 이동태 함량은  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$  순서였고, 이것은 이들 원소들의 전함량 순서 ( $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$ )와 상이했다 (Fig. 2). 이것은 이동태 함량이 전함량 보다는 pH와 원소 특유의  $\text{HCO}_3^-$ 와 유기 복합체에 대한 반응성에 더 영향을 받는다는 것을 보여주는 결과였다.

**작물체 내 Cd, Cu, Pb, Zn 함량 변화** Fig 3에서 보는 것처럼, 상추 잎의 Cd 함량은 CES 처리에 따른 pH 증가와 이동태 함량의 감소로 알칼리 토양에서 현저히 감소하였다 (CES 0%:  $4.19 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 1%:  $1.86 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 3%:  $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $< 0.001 \text{ mg kg}^{-1}$ ). 상추 뿌리의 Cd 함량 역시 pH 증가에 따라 감소하였고, 상추 잎 Cd 함량의 약 0.5배였다 (CES 0%:  $2.08 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 1%:  $0.88 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 3%:  $0.04 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ ). 이것은 Cd의 상추 내 높은 이동성을 보여 준다. 상추 잎 건물중이 생체중의 약 10%인 것을 고려할 때, CES 1% 처리시 상추 잎 Cd 함량이  $0.186 \text{ mg kg}^{-1} \text{ FW}$ , CES 3% 처리시  $0.003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ FW}$ , CES 5% 처리시  $< 0.001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ FW}$ 로, 식품의약품안전처 배추/시금치 Cd 안전기준  $0.20 \text{ mg kg}^{-1} \text{ FW}$  를 모두 만족하였다 (KFDA, 2006).

Cu의 상추 내 함량은 다른 원소와 다르게 pH 증가와 함께 잎과 뿌리 모두에서 증가하였고, 이것은 CES 처리에 따라 이동태 함량이 증가하였기 때문이다 (잎: CES 0%:  $3.79 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $6.51 \text{ mg kg}^{-1}$ ; 뿌리: CES 0%:  $6.12 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $10.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Fig. 3). 식물 생육에 필수적인 미량영양원 소인 Cu는 과량으로 존재할 경우 독성을 나타낼 수 있지만 (Maksymiec et al., 2007), 모든 처리구의 Cu 함량이 정상의 범위에 있었고, 독성 증후도 발견되지 않았다. Cu는 상추 내에서 비교적 낮은 이동성을 보여 주었으며, 상추 뿌리의 Cu 함량이 잎 함량의 약 1.6배였다.

Pb의 상추 내 함량은 CES 처리후 pH 증가와 이동태 함량의 감소로 잎과 뿌리 모두에서 현저하게 감소하였다 (잎: CES 0%:  $0.78 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $< 0.001 \text{ mg kg}^{-1}$ ; 뿌리: CES 0%:  $12.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ; CES 5%:  $0.08 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Fig. 3). Pb는 Cu와 유사하게 상추 내에서 아주 낮은 이동성을 보여 주었고, 뿌리 함량이 잎의 약 17배였다. 상추 잎의 Pb 함량은 식품의약품안전처 배추/시금치 안전기준인  $0.30 \text{ mg kg}^{-1} \text{ FW}$ 을 모든 처리구에서 만족시켰다 (KFDA, 2006).

Zn은 식물 미량영양원소로서, 상추 내 함량이 다른 중금속에 비하여 현저히 높았다 (Fig. 3). 일반적으로 성숙한 잎의 정상적인 Zn 함량은  $25\text{--}150 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 알려져 있고, 과량으로 존재할 경우 독성을 유발할 수 있다 (Benton et al., 1991; Kabata-Pendias, 2011). 무처리 토양의 상추 잎 Zn 함량은  $133 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 독성 범위 100 ( $150\text{--}400 \text{ mg kg}^{-1}$ )에 인접

해 있었다 (Kabata-Pendias, 2011). CES 첨가로 인한 pH 증가와 이동태 함량의 감소는 잎과 뿌리의 Zn 흡수를 감소시켰다 (잎: CES 0%: 133 mg kg<sup>-1</sup>; CES 5%: 50.0 mg kg<sup>-1</sup>; 뿌리: CES 0%: 180 mg kg<sup>-1</sup>; CES 5%: 82.4 mg kg<sup>-1</sup>; Fig. 3). Zn은 상추 내에서 비교적 골고루 분포하였고, 뿌리의 Zn 함량은 잎의 약 1.4배였다.

**토양 내 이동태 함량과 식물 유효도와의 관계** Fig 4에서 보는 것처럼, 상추의 Cu 함량은 토양 내 이동태 함량이 증가함에 따라 높아지는 정의 상관관계를 보여 주었다. 상추의 Cd, Pb, Zn 함량은 Cu처럼 명확하지는 않으나, CES 처리후, 토양 내 이동태 함량이 감소함에 따라 상추의 Cd, Pb, Zn 흡수도 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 식물

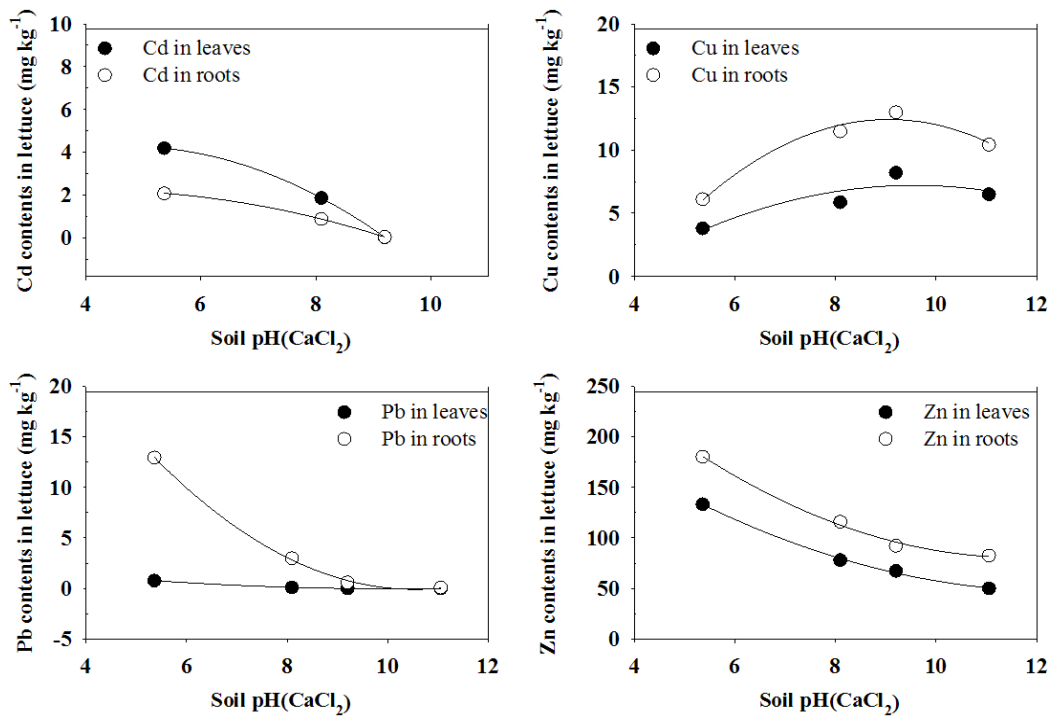


Fig. 3. Cd, Cu, Pb, and Zn contents in lettuce roots and leaves depending on soil pH(CaCl<sub>2</sub>) after treatment with calcined eggshell.

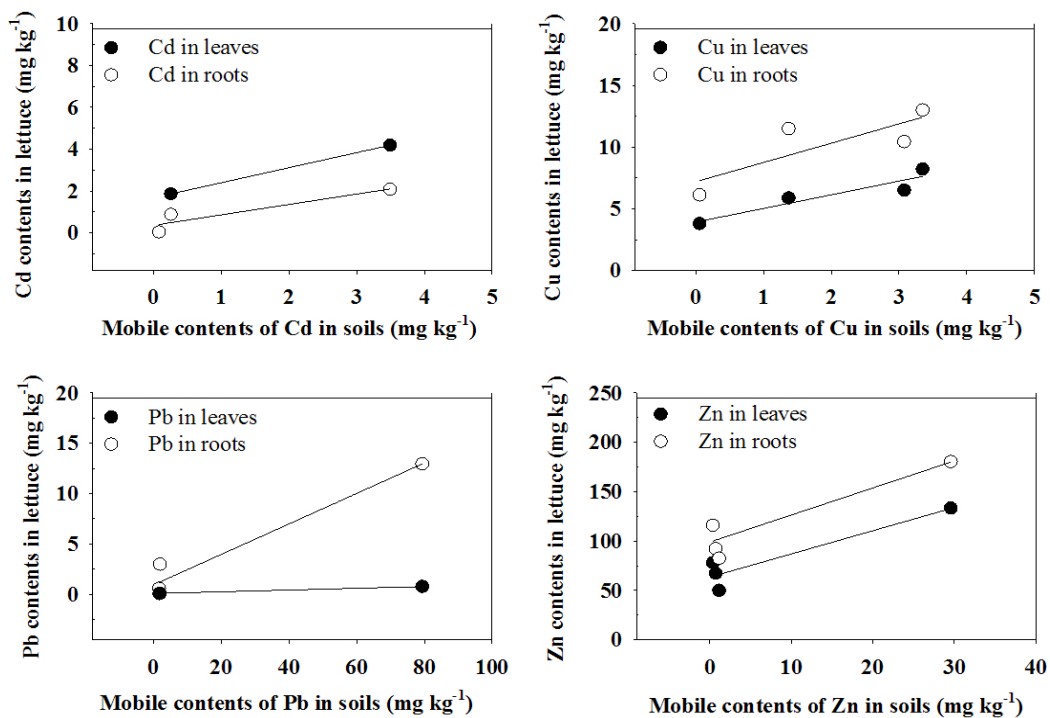


Fig. 4. Relationship between mobile contents of Cd, Cu, Pb, and Zn in soils and their contents in lettuce roots and leaves.

뿌리는 토양 용액 중에 존재하는 원소만 흡수할 수 있으며, 미량 영양원소인 Cu와 Zn는 대사 에너지를 사용하는 능동적 흡수를, Pb와 Cd은 확산, 대류작용에 의한 수동적 흡수를 하는 것으로 알려져 있다 (ISO 17402, 2008; Kabata-Pendias, 2011). 그러나 토양 용액 중 농도가 높을 경우 (> 0.1 mM), 주로 수동적 흡수를 하는 것으로 보고 되고 있으며, 토양 중에 존재하는 무기, 유기 복합체는 자유이온인  $Me^{2+}$  보다 일반적으로 식물 유효도가 낮은 것으로 보고 되고 있다.

## Conclusions

본 연구에서는 음식 폐기물인 계란 껍질을 활용하여 오염된 농경지에 존재하는 중금속의 식물 유효도 변화를 조사하였다. 계란껍질의 첨가 (1, 3, 5% W/W)는 토양 pH와  $CaCO_3$  함량을 증가시켜 Cd, Pb, Zn의 이동태 함량을 감소시켰으며, 이로 인한 상추 뿌리의 이들 중금속의 흡수를 감소시켰다. 반대로 미량영양원소인 Cu는 토양 내 이동태 함량이 증가하여, 상추 뿌리의 Cu 흡수가 상승했으며, 상추 잎의 Cu 함량도 증가했다. 독성 기준을 초과했던 상추 잎의 Cd과 Zn 함량은 계란껍질 1% 처리로 독성 기준 이하로 감소될 수 있었다. 토양 내 이동태 함량은 이들 중금속의 식물 유효도를 비교적 잘 반영해 주었다.

## References

- Ahmad, M., Y. Hashimoto, D.H. Moon, S.S. Lee, and Y.S. Ok. 2012. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: An integrated mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials*. 209-210:392-401.
- BBodSchV (German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance). 1999. BBodSchV vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758). Bundesministerium fuer Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin.
- Benton, J. Jr., B. Wolf, and H. Mills. 1991. *Plant analysis handbook. A practical sampling, preparation, analysis, and interpretation guide. 1. Methods of plant analysis and interpretation.* p. 182-183. Micro-Macro Publishing, Inc., GA, USA.
- Blume, H.P., G.W. Bruemmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Koegel-Knabner, R. Kretzschmar, K. Stahr, and B.M. Wilke. 2010. Scheffer/Schachtschabel - Lehrbuch der Bodenkunde. 16th ed. p.435-437. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Germany.
- Bruemmer, G.W., J. Gerth, and U. Herms. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 149:382-398.
- Derz, K., C. Bernhardt, D. Hennecke, and W. Kördel. 2012. Ansätze zur Bewertung der Verfügbarkeit von Schadstoffen im nachsorgenden Bodenschutz - Teil II: Verfügbarkeit für Stofftransport und Abbauprozesse in Böden. *Bodenchutz* 4:108-112.
- Gupta, S.K., M.K. Vollmer, and R. Krebs. 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment*. 178:11-20.
- Hornburg, V. and G.W. Bruemmer. 1993. Verhalten von Schwermetallen in Boeden. I. Untersuchungen zur schwermetallmobilitaet. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 156:467-477.
- Hund-Rinke K. and W. Koerdel. 2003. Underlying issues in bioaccessibility and bioavailability: experimental methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 56:52-62.
- ISO 10390. 2005. Soil quality - Determination of pH. International organization for standardization. Switzerland.
- ISO 11466. 1995. Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia. International organization for standardization. Switzerland.
- ISO 17402. 2008. Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials. Switzerland.
- ISO 19730. 2008. Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution. International organization for standardization. Switzerland.
- Kabata-Pendias, A. and K. Wiacek. 1985. Excessive uptake of heavy metals by plants from contaminated. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 36:4-33.
- Kabata-Pendias, A. 2011. Trace elements in soils and plants. 4th ed. p.253-268, 275-287. CRC Press, WA, USA.
- KFDA (Korean food and drug administration). 2006. Food Safety standards.
- Kim, K.-R., Gary Owens, Ravi Naidu, and Kye-Hoon Kim. 2007. Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil - A critical Review. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 40:311-325.
- Kim, R.Y., J.K. Sung, J.Y. Lee, Y.J. Lee, S.J. Jung, J.S. Lee, and B.C. Jang. 2010. Accumulation, Mobility, and Availability of Copper and Zinc in Plastic Film House Soils Using Speciation Analysis. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43:937-944.
- Lanno, R., J. Wells, J. Conder, K. Bradham, and N. Basta. 2004. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotox. Env. Safety*. 57:39-47.
- Liebe, F. 1999. Spurenelemente in Boeden und Pflanzen Nordrhein-Westfalens - Gehalte verschiedener chemischer Fraktionen in Boeden und deren Beziehung zur Bodenreaktion und den Gehalten in Pflanzen. Ph.D. Thesis, p. 375, University of Bonn, Bonn.
- Maksymiec, W. and Z. Krupa. 2007. Effects of methyl jasmonate and excess copper on root and leaf growth. *Biologia lantarum*. 51:322-326.
- Meers, E., R. Samson, F.M.G. Tack, A. Ruttens, M. Vandegheuchte, J. Vangronsveld, and M.G. Verloo. 2007. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and

- accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Experim. Botany*, 60:385-396.
- MOE, 2011. Enforcement Decree of the Soil Environment Conservation Act. 12th. amended. No. 333. 2009.6.25. Ministry of Environment, Gwacheon, Korea (In Korean).
- NIAST. 2000. Methods of soil and plant analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology. RDA. Suwon, Korea.
- NIAST. 2008. Monitoring project on Agri-Environment quality in Korea. National Academy of Agricultural Science. RDA. Suwon, Korea.
- NIAST, 2010. Methods of chemical analysis for soil. National Academy of Agricultural Science. RDA, Suwon, Korea.
- Ok, Y.S., S.S. Lee, W.T. Jeon, S.E. Oh, A.R.A. Usman, and D.H. Moon. 2010. Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil. *Environ. Geochem. Health*. 33:31-39.
- Semple, K.T., K.J. Doick, K.C. Jones, P. Burauel, A. Craven, and H. Harms. 2004. Defining bioavailability and Bioaccessibility of Contaminated Soil and Sediment is Complicated. *Environ. Sc.Technol.* 38:228A-231A.
- Zeien, H. and G.W. Bruemmer. 1989. Chemical extractions to identify heavy metal binding forms in soils. *Mitt. Dt. Bodenkundl. Ges.* 59:505-510.
- Zeien, H. 1995. Chemical extractions to identify heavy metal binding forms in soils. Ph.D. Thesis, p. 284, University of Bonn, Bonn.