

Research Article

Open Access

중금속 오염토양에서 두과 녹비작물의 단기재배 및 환원이 토양 화학성에 미치는 영향

김민석,¹ 민현기,¹ 이병주,¹ 김정규,^{1*} 이상환²

¹고려대학교 환경생태공학과, ²한국광해관리공단 광해기술연구소

The Effects of the Short-term Cultivation and Incorporation of Legume Green Manures on the Chemical Properties of Soil Contaminated with Heavy Metals

Min-Suk Kim,¹ Hyungi Min,¹ Byeongjoo Lee,¹ Jeong-Gyu Kim^{1*} and Sang-Hwan Lee² (¹Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Korea, ²Technology Research Center, Mine Reclamation Corporation)

Received: 22 August 2014 / Revised: 1 September 2014 / Accepted: 3 September 2014

Copyright © 2014 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: Recent studies for heavy metal stabilization in soil were mainly focused on finding out new materials and its efficiency. But, such a stabilization method can cause disturbance to soil, leading improper environment for agriculture. The object of this study was to demonstrate the effect of the incorporation of green manure crops on heavy metal-contaminated soil.

METHODS AND RESULTS: Soil contaminated with heavy metals was collected from the agricultural soils affected by the abandoned mine. Lime stone was selected and treated to contaminated soil. Three kinds of legume green manure crops; Alfalfa (*Medicago sativa*), Hairy vetch (*Vicia villosa*), Red clover (*Trifolium pratense*) were subsequently cultivated in greenhouse condition. It was found that lime stone increased soil pH and decreased the amount of heavy metal absorption by green manure. The application of green manure residues on soil increased soil

pH and inorganic nitrogen.

CONCLUSION: The C/N ratio of three green manures was low, indicating fast decomposition rate, resulting in nitrogen supplement, consequently. Considering the point that the soil was used for agricultural purpose, it was recommended that hairy vetch and red clover were preferred. Nevertheless, the heavy metal availability was also increased. Thus, it seemed that further study was needed to confirm that how long maintain a phenomenon.

Key words: Heavy metals, Legume green manure, Soil disturbance, Stabilization

서론

국내에 전국적으로 산재해 있는 1,000여개소의 휴·폐광산은 우리나라에서 가장 큰 토양 중금속 오염원으로, 광산 주변에 위치한 농경지 오염과 농작물을 통한 섭취로 인간의 건강을 위협하고 있다(Kim *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2014, MoE, 2011). 복원 대상 오염토양이 농경지일 경우 복원이 완료된 이후에도 식물의 원활한 생육이 가능해야 한다는 특수성을 고려할 때 여러 복원방법들 중에서 안정화 공법(Stabilization)이 가장 적합하며 이와 관련한 선행 연구가 여

*교신저자(Corresponding author): Jeong-Gyu Kim
Phone : +82-2-3290-3024; Fax : +82-2-921-7628;
E-mail : lemonkim@korea.ac.kr

릿 진행되어왔다(Kim *et al.*, 2010; Oh *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012). 중금속 안정화 공법은 다양한 종류의 안정화제를 토양에 투입하여 토양 내 중금속의 이동성을 저감시킴으로써 토양 내 중금속 총 함량에는 변함이 없으나 식물체 내로의 중금속 이동을 감소시키는 것으로, 오염의 분포가 넓은 지역에 적합하며 비용과 효율 측면에서 매우 효과적이라 할 수 있다(Hong *et al.*, 2007). 그럼에도 불구하고 안정화 공법은 복원 초기에 다양한 화학반응을 야기하여 토양 환경에 교란을 일으키고 토양 비옥도를 저하시켜 식물의 생육과 농산물 생산에 안 좋은 영향을 미칠 수 있다(Hill and James, 1995; Pitman, 1995). 이러한 농경지에서 적용의 어려움을 해결할 수 있는 방안으로 녹비작물의 활용을 들 수 있다.

녹비작물은 비료성분이 풍부하여 유기질비료로 사용되는 작물이다. 여러 종류의 녹비작물들 중 특히 대기 중 질소를 고정하는 능력이 우수하다고 알려져 있는 두과 녹비작물은 화학비료 시비 저감 및 농경지 생태계에서의 양분 순환에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Yasue, 1991; Jeon *et al.*, 2011a). 여럿 선행 연구에 의하면, Jeon 등(2011a)은 크림손클로버와 헤어리베치를 혼파 재배 연구를 통하여 토양의 이화학적 개선과 벼 생산량 증가에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 Lee 등(2011)은 크림손클로버와 헤어리베치의 재배와 그 예취물 피복을 통하여 잡초의 발생을 감소시키고 콩 생산량의 증가를 보고한 바 있다. Jeon 등(2011b)은 헤어리베치를 이용한 연구를 통하여 토양 물리성을 개선하여 벼 재배 시 물 절약 가능성을 확인하였고, Kim 등(2011)은 헤어리베치를 피복하고 옥수수를 무경운 직파하여 시비량을 50% 감소하고 재식밀도를 높여 옥수수 총 건물수량을 관행에 유사한 수준으로 얻을 수 있었다. 또한 Lee 등(2005)은 헤어리베치를 고랭지 농경지에 도입하여 질소질 화학비료의 대체 가능성과 경사지에서의 토양유실 경감효과를 확인하였다. 이처럼 녹비작물의 재배와 그를 이용한 피복은 잡초제어뿐만 아니라 토양 물리성을 개선, 토양 유실 방지, 질소용탈 저감과 유기물 공급 등의 여러 효과가 있는 것으로 판단된다(Lee *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2011; Lim *et al.*, 2012).

식물안정화(Phytostabilization)란 식물정화방법(Phytoremediation)의 하나로 식물을 이용하여 환경에서의 오염물질의 생물유효도(Bioavailability)를 저감 시키는 방법이다(Salt *et al.*, 1998). 중금속 오염 농경지에서 복원 이후 녹비작물의 적용은 토양 내 유효 중금속을 녹비작물 체내에 흡수 및 고정함으로써 토양환경에서의 전반적인 중금속 유효도를 저감시켜 최종적으로 복원 농경지에서 생산되는 농작물의 중금속 안전성 상상을 기대할 수 있다. 그럼에도 불구하고 아직까지 녹비작물을 중금속 토양에 도입하고 그 영향을 확인한 선행 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구는 화학적 안정화 처리 중금속 오염 토양에서 두과 녹비작물의 적용이 토양 화학성에 미치는 영향과 그 적용 가능성을 확인하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

공시시료 및 안정화제

본 실험에 사용된 토양은 경상북도 봉화군 법전면 풍정리에 위치한 밭 토양으로 인근 풍정광산의 영향을 받아 비소, 카드뮴, 납, 아연으로 오염된 곳이다. 채취한 토양은 풍건 후 2 mm 체로 걸러서 실험에 사용하였으며 토양의 기본 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 공시토양의 pH가 산성인 점을 고려하여 석회석(Lime stone, Junsei Chemical, Tokyo, Japan, 98%+)을 복원을 위한 안정화제로 선정하였다. 석회석 사용 후 토양 안정화를 목적으로 질소고정능력이 우수한 두과 녹비작물을 이용하였으며 작물 간의 비교를 위하여 알팔파(*Medicago sativa*), 레드클로버(*Trifolium pratense*), 헤어리베치(*Vicia villosa*) 등 3종을 선발하였다.

Table 1. Selected chemical properties and heavy metals concentration of experimental soil

Parameters	Unit	Bonghwa Warning ^z Countermeasure ^y		
pH		5.96		
EC ^x	ds/m	0.27		
OM ^w	%	1.42		
T-N ^v	%	0.18		
As ^u	mg/kg	200.2	25	75
Cd	mg/kg	6.6	4	12
Cu	mg/kg	89.0	150	450
Pb	mg/kg	1879.3	200	600
Zn	mg/kg	782.3	300	900

^zWarning level in the Korean soil regulation for Area I; ^ycountermeasure level in the Korean soil regulation for Area I; ^xelectrical conductivity; ^worganic matter; ^vtotal nitrogen; ^utotal concentration of trace elements extracted using aqua regia solution

처리구 설치 및 녹비작물 재배

녹비작물의 재배를 위하여 200 mm × 150 mm × 100 mm 규격의 polyethylene box를 7개 준비하여 하나는 대조구로 사용하였으며 그 중 3개에는 석회석을 2%로 처리한 토양을 각각 5 kg 씩 넣었으며 나머지 3개에는 공시토양만을 넣었다. 1주 간의 aging 이후 대조구를 제외한 6 개에는 하나의 작물 종을 공시토양과 석회석 처리구에 각각 직파로 파종하였으며 그 량은 정부에서 지원해주는 종자의 파종량 기준을 따랐으며(1 ha 당 알팔파 25 kg, 레드클로버 25 kg, 헤어리베치 60 kg). 작물의 재배는 유리온실에서 1달 동안 진행되었다. 재배가 종료되었을 때 각 녹비작물을 전량 수확하여 생중량을 측정하고 원소분석과 중금속 흡수량 분석을 위한 시료 일부를 채취한 후 나머지는 전량 2 mm 이하로 절삭하여 토양에 3% 수준으로 환원하고 1달 동안 aging을 하였으며 그 aging 조건은 재배 시 조건과 동일하다.

시료의 채취 및 분석

공시 토양의 기본 화학성과 녹비 재배 및 환원에 따른 토양 특성의 변화를 확인하기 위하여 토양시료를 녹비 종자 파종 전, 녹비 수확 시, 녹비 환원 1달 후 까지 총 3회 채취하였다. 채취한 토양 시료는 풍건하여 2 mm 체로 걸러 분석에 사용하였다. 토양의 pH와 전기전도도(Electrical conductivity, EC)는 증류수를 1:5 비율로 한 시간 교반한 후 측정하였다(Thermo Orion 920A). 토양 내 유기물의 함량은 Walkely-Black 법(Nelson and Sommers, 1996)으로, 총 질소는 농업과학기술원 토양 및 식물체 분석법을 따랐다(NIAST, 2000). 토양의 중금속 총 함량을 측정하기 위해 왕수(Aqua regia)를 이용하여 습식산화 시킨 후 그 여액 중 중금속 함량을 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer(730 Series, Agilent)로 측정하였다. 토양 특성의 변화를 확인하기 위하여 토양 pH, 전기전도도, 무기태 질소($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$), 중금속 생물유효도를 분석하였다. 토양 내 무기태 질소는 토양의 비옥도의 변화를 확인하기 위해 농업과학기술원 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)에 따라 분석하였고, 토양 중금속의 생물유효도를 검정하기 위하여 Mehlich-3 침출법을 이용하였다. 토양 2 g을 20 mL 혼합 용액(pH 2.3, 0.2 M CH_3COOH + 0.25 M NH_4NO_3 + 0.015 M NH_4F + 0.13 M HNO_3 + 0.001 M EDTA)으로 5분간 교반한 후 Whatman No.42(pore size 2.5 μm) 여과지로 거른 여액 내 중금속을 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer(730 Series, Agilent)로 측정하였다(Mehlich, 1984). 수확한 식물체의 총 질소(Total nitrogen, T-N)와 총 탄소(Total carbon, T-C)는 원소분석기(Flash EA 1112 Series, CE Instruments)를 이용하여 정량하였다. 식물체 내 중금속 농도를 측정하기 위하여 질산과 과산화수소를 이용해 불록 분해기로 분해한 후 여액 중 중금속을 Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (Agilent 7700x, Agilent)로 측정하였다. 토양과 식물체 중금속 분석의 정확도를 검증하기 위하여 표준시료(heavy metals in a light sandy soil BCR No 142, White clover BCR No 402)를 이용하였다.

뿌리 활착 측정

녹비작물의 뿌리 활착(Rootage)능력은 식물의 원활한 정착 및 생육뿐만 아니라 토양의 물리적 안정화 측면에서 매우 중요하다. 따라서 본 연구에 사용된 3 종류의 녹비 작물간의 초기 생육 시 뿌리 활착 능력을 비교하기 위하여 20% Hoagland's solution을 이용한 사경재배(Sand culture) 실험을 수행하였다(Hoagland and Arnon, 1950). 지름 70 mm, 높이 50 mm의 polyethylene box에 sea sand(Junsei Chemical, Tokyo, Japan, 15-20 mesh) 150 g 넣고 종자를 10개 씩 파종하였으며 한 작물 당 15개의 box를 준비하였다(총 36개의 box). 증류수를 넣고 암실 20°C의 저온 배양기(Low temperature incubator)에서 발아시킨 후 배양실로 옮겨 4 주간 재배하였으며, $140 \pm 5 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}^{-1}$ 광도와 주간(16시

간, $24 \pm 1^\circ\text{C}$), 야간(8시간, $18 \pm 1^\circ\text{C}$)의 광주기 재배조건에서 실시되었다. 재배 중인 각 작물을 3일, 그 후로 1주일 간격으로 한 종류의 작물 당 3 box 씩 무작위로 선택하여 분석에 사용하였다. 뿌리활착은 작물의 뿌리 신장(Root elongation)으로 평가하였으며 수확한 식물체의 뿌리는 증류수로 세척하고 스캐너를 이용하여 촬영한 후 이미지 분석 프로그램(WinRhizo 5.0a, Regent, Canada)으로 뿌리 길이를 측정하였다. 각 작물 뿌리의 길이는 하나의 반복구에서 10 개체들의 뿌리 총 길이의 합으로 측정하였다.

결과 및 고찰

시험 토양의 특성

본 실험에 사용한 토양의 기본 화학적 특성과 중금속의 총 함량을 Table 1로 나타내었다. 경상북도 봉화에서 채취한 중금속 오염토양은 pH가 6.01로 약산성을 띠었다. 유기물함량과 총 질소는 각각 1.42%와 0.18%로 나타났다. 토양의 비소와 중금속의 총 함량을 토양환경보전법 상 토양 내 오염물질 우려기준 및 대책기준과 비교해 볼 때, 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)에 대해 모두 우려기준(As, 25; Cd, 4; Pb, 200; Zn, 300 mg/kg)을 초과하였으며, 특히 As와 Pb는 대책기준(As, 75; Pb, 600 mg/kg)까지 초과하여 중금속에 의한 토양 오염이 매우 심각한 것으로 나타났다. 실험에 사용한 토양이 농경지로 사용되어오고 있어서 작물을 통한 중금속의 체내 유입 가능성과 그 위해성을 고려해 볼 때 대책이 시급한 것으로 판단된다.

녹비작물의 생중량 및 중금속 흡수량

실제 중금속 오염 토양 현장에서 진행되는 중금속 안정화 복원의 안정화제를 선발할 때, 토양이 약산성인 점을 고려하여 토양 pH 상승에 따른 중금속 안정화를 목표로 대표적인 안정화제인 석회석을 2%로 처리하고 3 종류의 녹비작물 재배 실험을 4주간 진행하였다. 재배 결과 석회석을 안정화제로 처리하였을 때 3 종류의 녹비작물에서 모두 그 생중량이 증가하였다(Table 2). 안정화 처리에 따른 생중량의 증가는 석회석 무처리구 대비 레드클로버가 143%로 가장 높게 나타났으며 헤어리베치(126%), 알팔파(104%) 순이었다. 또한 석회석을 처리하였을 때 토양의 pH는 8을 초과하였고(Table 3), 3종류 녹비작물 모두에서 As, Cd, Pb, Zn의 흡수량은 모두 감소하였다(Table 2). 석회석의 주된 성분인 Ca는 pH 7-9 조건에서 As를 안정화하는 것으로 알려져 있다(Sadiq, 1997). 따라서 석회석을 처리할 때 pH가 8이상으로 증가하여 Ca에 의한 As의 유효도가 감소하고 그에 따라 녹비 작물의 흡수량도 감소한 것으로 판단된다. Cd, Pb, Zn과 같은 양이온성 중금속은 토양 pH가 증가함에 따라 토양입자에서 나오는 수소이온 자리에 흡착하여 토양 내에서의 이동성과 유효도가 감소하는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2010). 따라서 석회석 처리로 증가한 토양 pH에 의해 중금속의 유효도가 감소하여 3종류의 녹비작물로

Table 2. Fresh weight and chemical properties of green manures

		Fresh weight	Total N	Total C	C/N ^z	As ^y	Cd	Cu	Pb	Zn
		g	%	%		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Alfalfa	Control	13.5	5.00	44.59	8.9	2.28	0.99	12.3	38.7	106.3
	Lime	14.0				1.45	N.D. ^x	33.6	10.0	50.9
Hairy vetch	Control	22.6	4.23	44.08	10.4	1.88	N.D.	9.7	27.5	181.2
	Lime	28.4				0.91	N.D.	9.5	3.9	70.3
Red clover	Control	12.9	4.77	45.05	9.4	2.50	N.D.	11.0	44.4	137.8
	Lime	18.5				1.43	N.D.	14.0	10.3	51.3

^zTotal carbon/total nitrogen ratio; ^ytrace element concentration in green manures based on dry weight; ^xnot detected

Table 3. Changes in chemical properties and extractable trace elements concentration from soil before seeding (0 week), after cultivation of green manures (4 weeks), and after green manures return to soil (8 weeks)

			pH	EC ^z	N _{in} ^y	As ^x	Cd	Cu	Pb	Zn
				ds/m	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
No plant	Control	0 week	6.01	0.33	79.2	5.50	0.26	6.67	322	15.5
		4 weeks	5.83	0.58	90.2	5.53	0.24	6.36	305	14.2
		8 weeks	6.30	0.22	82.3	5.23	0.23	6.51	307	13.7
	Lime	0 week	8.32	0.35	75.6	3.70	0.18	4.96	255	9.3
		4 weeks	8.00	0.63	86.7	3.80	0.19	5.54	257	10.0
		8 weeks	8.26	0.35	55.9	3.82	0.17	5.23	252	9.0
Alfalfa	Control	0 week	5.76	0.40	93.7	4.37	0.24	5.73	302	13.9
		4 weeks	5.89	0.31	22.8	4.40	0.24	6.63	314	14.8
		8 weeks	7.33	0.20	22.2	5.72	0.35	9.68	319	14.4
	Lime	0 week	8.26	0.41	61.3	3.54	0.18	4.92	254	9.9
		4 weeks	8.19	0.28	21.0	3.85	0.16	4.64	238	8.3
		8 weeks	8.25	0.24	26.9	5.32	0.30	9.86	272	12.5
Hairy vetch	Control	0 week	5.75	0.39	63.6	4.16	0.27	6.13	319	15.6
		4 weeks	5.92	0.29	12.8	4.42	0.24	6.18	312	14.4
		8 weeks	7.88	0.13	15.6	8.05	0.32	4.93	321	16.3
	Lime	0 week	8.26	0.38	62.8	3.27	0.18	4.81	251	9.5
		4 weeks	8.26	0.34	12.7	3.56	0.18	4.96	250	9.1
		8 weeks	8.33	0.20	16.4	6.66	0.35	10.30	319	15.6
Red clover	Control	0 week	5.79	0.39	90.6	4.13	0.25	5.92	310	14.7
		4 weeks	5.71	0.31	5.7	4.02	0.24	6.06	307	14.1
		8 weeks	7.98	0.13	23.1	7.48	0.33	4.62	293	16.4
	Lime	0 week	8.19	0.41	70.5	3.00	0.17	4.54	242	8.8
		4 weeks	8.14	0.28	10.7	3.40	0.16	4.62	240	8.4
		8 weeks	8.40	0.16	15.1	6.26	0.32	9.24	304	14.0

^zElectrical conductivity; ^yinorganic nitrogen; ^xMehlich-3extractable concentrations

의 전이도 감소한 것으로 판단된다. 생중량의 증가에 따른 상대적인 희석 효과(Dilution effects)로 중금속의 농도가 낮게 나타날 가능성도 있으나(Jarrell and Beverly, 1981), 본 실험에서 나타난 생중량의 증가 차이가 크지 않은 점을 고려할 때 희석 효과는 매우 미미할 것으로 판단된다. 따라서 석회석

처리에 따른 As와 양이온 중금속의 흡수량 저감은 식물의 생장 저해를 감소시킴으로써 녹비작물의 생장과 생중량을 증대시킨 것으로 보인다.

3 종류의 두과 녹비작물 체 내 총 질소와 총 탄소의 함량을 분석한 결과 작물 중간에 확인한 차이는 없었다(Table 2).

C/N율은 헤어리베치(10.4)가 가장 높았으며, 레드클로버(9.4), 알팔파(8.9) 순서였다. 특히 헤어리베치의 C/N율은 Jeon 등(2011a)의 연구에서 사용된 헤어리베치의 C/N율인 10.1과 매우 유사하게 나타났다. 녹비작물의 분해와 그에 따른 질소의 방출은 식물체의 질소함량과 C/N율과 밀접한 관련이 있으며 C/N율이 높아질수록 녹비로부터의 질소 방출 속도가 늦어지는 것으로 알려져 있다(Seo *et al.*, 1998). 헤어리베치의 C/N율이 가장 높아 질소의 방출속도는 다른 작물들에 비해 낮을 수 있지만 그 정도의 차이가 크지 않고, 또한 토양의 무기태 질소의 유기화되는 C/N율인 25보다는 매우 작은 수치이다(Allsion, 1966). 따라서 세 종류의 녹비작물 모두 토양에 환원하였을 때 분해 초기부터 질소가 방출될 것으로 판단된다.

녹비 환원에 따른 토양 특성 변화

녹비의 재배 전(0 week)과 녹비의 재배 종료 후 토양에 3% 수준으로 환원하고(4 weeks), 환원 4주 후(8 weeks)에 토양 화학성의 변화를 확인하였다(Table 3). 그 어떤 작물의 재배와 환원 진행되지 않은 대조구(No plant)의 경우 토양의 pH는 석회석을 처리하였을 때 증가하였으며 8주가 지나도 pH 상승효과는 지속되었다. 토양의 EC, 무기태질소의 함량에 소폭의 변화는 있었으나 크지는 않았으며, 토양 중금속의 생물 유효도를 확인하기 위한 Mehlich-3 침출 결과 역시 중금속 유효도의 큰 변화는 관찰되지 않는 것으로 나타나 대조구의 결과를 미루어보아 8주간의 실험에 영향을 미친 요인은 없었던 것으로 판단된다.

알팔파, 헤어리베치, 레드클로버를 오염토양(Control)에 환원하고 4주간의 aging 결과 토양의 pH가 모든 작물에서 증가하였다(알팔파, 헤어리베치, 레드클로버의 경우 각각 5.89, 5.92, 5.71에서 7.33, 7.88, 7.98로 증가). 약산성 토양에서 유기물인 녹비작물의 환원은, 유기음이온(Organic anions)을 무기화하여 토양 내 H⁺를 제거하여 상대적으로 토양의 pH를 증가시킨 것으로 판단된다(Helyar, 1976; Kim *et al.*, 2014). 석회석처리 토양(Lime)에서도 녹비 환원 시 토양의 pH가 증가하였으나 초기 토양의 pH가 높아 그 상승 정도는 미미하였다.

4주간 알팔파, 헤어리베치, 레드클로버를 재배하는 과정에서 토양 무기태질소가 다량 감소하였다(Table 3). 석회석 무처리구를 기준으로 알팔파, 헤어리베치, 레드클로버 처리구에서 무기태질소가 재배 전(0 week)과 대비하여 재배 후(4 weeks)에 각각 76%, 80%, 94% 감소하였다. 이러한 감소는 녹비작물이 생장에 필요한 질소를 뿌리를 통해 흡수한데에 기인한 것으로 보이며, Seo 등(2000)도 헤어리베치를 재배함에 따라 토양 내 NO₃-N가 감소하는 것을 확인하였다.

반면 녹비를 토양에 환원하고 4주간의 aging이 종료되었을 때(8 weeks)에는 알팔파의 석회석처리구, 헤어리베치와 레드클로버의 석회석 무처리구와 처리구에서 무기태질소가 증가하였다(Table 3). 무기태질소의 증가량은 레드클로버가 환원 시(4 weeks)대비 증가량이 가장 컸으며(석회석 무처리

구, 75%), 헤어리베치(석회석 무처리구, 19%)와 알팔파(석회석 처리구, 22%)는 유사한 증가량을 나타냈다. 미생물에 의한 유기태질소의 무기화 작용은 C/N율이 낮은 경우(25 이하)에 빠르게 진행되기 때문에, C/N율이 낮은 세 종류의 두과 녹비작물(8.9-10.4)이 토양 환원 후 미생물에 의해 분해되어 토양 무기태질소 함량을 증가시킨 것으로 판단된다(Lee *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2012). 두과 녹비작물의 질소 공급효과에 착안하여 녹비작물을 재배하고 환원시킴으로써 화학비료 사용량을 줄이고자 하는 연구가 여럿 진행되었다. Lim 등(2012)은 배 과수원에 헤어리베치 과종과 환원을 통해 배나무 생장에 필요한 질소 공급량을 충족시켰다. Kim 등(2011)은 팔 재배 시 헤어리베치를 환원함으로써 팔 수확량을 증대시켰으며 Seo and Lee(2003)은 헤어리베치를 투입하여 옥수수의 생산량 증가를 확인하였다. 또한 Lee 등(2011)의 연구에서도 헤어리베치와 크림손클로버를 이용하여 콩 생산에 긍정적인 영향을 미친다는 보고가 있었다. 이러한 결과를 종합해보면 알팔파, 헤어리베치, 레드클로버 모두 토양 질소 공급을 통한 비옥도 증진효과를 기대할 수 있는 작물로 판단되며, 향후 질소 공급 극대화를 위한 작물별 최적 재배 및 환원조건에 대한 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

토양에서 식물 양분 유효도 검정을 위해 개발된 Mehlich-3 침출 방법은 최근에 토양 중금속의 생물 유효도 검정에도 이용되고 있으며(Mehlich, 1984; Zhang *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2014), 녹비작물의 재배, 환원에 따른 중금속 유효도의 변화를 Table 3에 나타내었다. 그 결과, 녹비작물 재배(0 week - 4 weeks)가 토양 중금속의 유효도에 미치는 영향은 어떤 작물의 재배가 이루어지지 않은 대조구(No plant) 수준으로 매우 미미한 것으로 나타났다. 그러나 녹비 작물을 환원하고 aging 종료 시(4 weeks - 8 weeks)에는 석회석 처리 유무에 상관없이 대부분의 중금속 유효도가 증가하였다. 토양 환경에서 중금속의 유효도와 생물체의 독성은 토양의 pH, 유기물, 점토 함량 등에 의해 직접적인 영향을 받는다(Lee *et al.*, 2011). 본 연구에서 녹비작물은 토양으로 환원되고 aging에 따라 녹비작물의 거대 잔사 및 유기물이 분해되면서 작은 유기물 또는 용해성 유기탄소(Dissolved organic carbon, DOC)로 분해되어 DOC가 증가하게 된다. 증가한 DOC는 중금속과 쉽게 결합하여 용해성 화합물을 형성함으로써 토양 내에서 중금속의 유효도를 증가시키며, 특히 As와 Cu가 DOC에 영향을 잘 받는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2012; Koo *et al.*, 2012; Wang and Mulligan, 2009). Cd의 경우 토양에서 무기리간드(Inorganic ligands) 또는 용존유기물(Dissolved organic matter, DOM)과 결합할 때 용해성이 증가하게 된다(Smolders and Mertens, 1995). 유기물 투입에 따른 중금속 유효도의 증가현상은 석회석 무처리구보다 처리구에서 더 크게 나타났다. 일반적으로 용존유기탄소 또는 유기물은 토양 pH가 증가할 때 음의 가변 전하로 인한 유기물과 토양교질 사이의 반발력으로 그 농도가 증가한다(Kim *et al.*, 2010). 따라서 pH가 높은 석회석 처리구에서 유효한 용존유기탄소 또는 유기물 형태가 많아 상대적으로

중금속 유효도 증가가 크게 나타난 것으로 판단된다. 본 연구에서 녹비작물의 투입으로 인한 중금속의 유효도 증가가 실제 식물로의 전이까지 증가시키는지에 대한 추가적인 검증 실험 및 이러한 현상이 일시적인 것인지 아니면 지속적인 것인지를 확증하기 위한 장기간 모니터링 연구가 필요해 보인다.

녹비작물의 초기 뿌리 활착

오염토양의 복원 직후 식물을 이용하여 토양의 물리적 안정화에는 식물의 초기 뿌리 활착 능력이 매우 중요하며, 3 종류의 녹비작물 중 간 뿌리 활착 능력을 비교하기 위하여 사경 재배를 통한 뿌리 성장 실험을 수행하였다(Fig.1). 발아 1주일까지는 3 종류의 녹비작물의 뿌리 생장은 비슷한 수준으로 나타났으나, 2주차부터는 헤어리베치의 뿌리 생장이 급격히 증가하였다. 3주차와 4주차에도 모두 뿌리가 자랐으나 그 폭이 크지는 않았으며 모든 작물에서 뿌리 생장이 안정기에 접어들었고 실험 종료 시에도 헤어리베치의 뿌리 발달이 약 2배 이상으로 높게 나타났다. 일반적으로 식물의 뿌리 생장은 유도기(Lag phase), 대수증식기(Exponential phase), 선형증식(Linear phase), 안정기(Stationary phase)를 거치는 시그모이드 곡선(Sigmoid curve) 형태를 따르는 것으로 알려져 있으며(Erickson, 1976; Shen and Galston, 1985; Silk, 2002; Yin *et al.*, 2003), 본 실험에 사용된 3 종류의 녹비작물의 뿌리 성장도 sigmoid curve를 따르는 것을 확인할 수 있었다. 발아 후 식물의 원활한 성장과 생육을 위해서는 뿌리(지하부)의 초기 발달과 활착이 매우 중요하기 때문에(Koo *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012; Koo *et al.*, 2013), 3 종류의 녹비작물들 중 헤어리베치의 생육과 토양 안정화 효과가 가장 뛰어날 것으로 판단되며, 향후 실제 오염 토양 및 복원 시 근권계(Rhizosphere) 발달 확인을 위한 연구가 필요할 것이다.

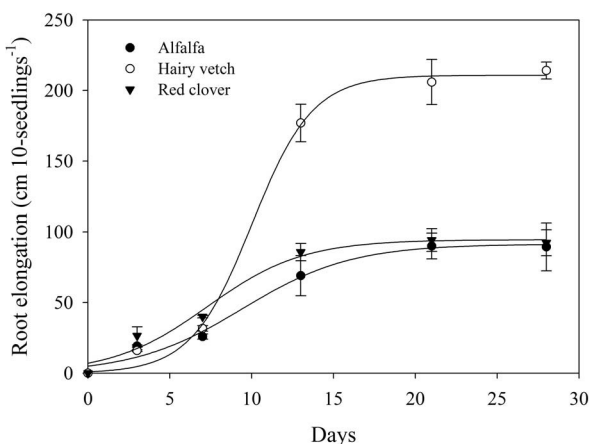


Fig. 1. Root elongation of three green manures during 4 weeks in sand culture using 20% Hoagland's solution.

녹비작물의 중금속 오염 복원 토양 적용 가능성

본 연구는 중금속으로 오염된 농경지 토양에 안정화처리를 하였을 때 야기될 수 있는 토양 비옥도 저하를 방지하고

동시에 토양 환경 안정화를 위해 녹비작물 3 종을 선발하여 비교 실험하였다. 더 나아가 녹비작물의 실제 현장 적용을 위해서는 본 연구에서 수행된 실험 결과뿐만 아니라 추가 정보도 반드시 필요하다.

두과 작물의 낮은 C/N율은 녹비로써 적용 가능성을 높여준다. 호밀과 같이 C/N율이 높은 작물을 환원할 경우 토양 질소결핍을 야기할 수 있으나 C/N율이 낮은 두과 녹비작물을 활용할 경우 분해가 용이하여 다음 작부에 악영향을 끼칠 가능성이 매우 적다(Kim *et al.*, 2011). Lee 등(2011)과 Seo 등(2008)의 연구에 따르면 호밀 사용이 질소가아 현상과 콩의 수량을 감소시킨 것으로 나타났다. 따라서 토양 비옥도 회복 측면을 고려할 때 두과 녹비작물을 우선적으로 선발하는 것이 필요해 보인다.

알팔파는 오래전부터 사용되어온 사료작물로 다른 두과 녹비작물과 같이 C/N율이 낮아 토양에 적용 할 때 질소 공급이 용이하고 토양 유기물함량 증가와 토양 보존 측면에서 추천되어질 수 있다(Yoo *et al.*, 2001). 하지만 알팔파는 다른 작물들에 비해 타감작용(Allelopathy)이 강한 것으로 알려져 있다(Jeon *et al.*, 1997; Chon, 2006). 타감작용이란 식물체내에서 합성 및 용출되는 생화학물질이 다른 식물의 생육에 직접 또는 간접적으로 악영향을 미치는 중간 상호작용으로(Jeon *et al.*, 1997), 특히 알팔파의 합성물질 함유량이 높아 뒷작물 생육에 악영향을 미칠 우려가 있다.

헤어리베치는 알팔파와 레드클로버와는 다르게 덩굴성으로 자라는 생태적 특성으로 다른 잡초의 발아와 초기 생육을 억제함으로써 잡초관리에 용이한 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2011). 또한 Jeon 등(2011b)은 헤어리베치를 눈에 투입하여 토양 용적밀도 감소, 공극률 증가, 물리성 증가에 따른 토양의 보수력을 증가시켜 벼 재배 시 관개수 절약 가능성을 보고하였다.

국내에서 크림손클로버(*Trifolium incarnatum*)의 녹비작물로서의 이용에 관한 연구는 여럿 진행된 바 있다. 크림손클로버는 일년생으로 초기 생육이 좋고 토양 적응성이 우수하지만 내한성이 약하다는 단점이 있어 겨울철 월동작물로의 이용에 한계가 있다(Kim *et al.*, 2005). 본 연구에서 사용한 레드클로버는 2년생으로 습윤한 지역에서 잘 재배되며 두과 목초들 중 생산량이 높다는 특징이 있어 그 적용 가능성이 높다고 판단된다(Kim *et al.*, 2004).

결론

본 연구는 3 종류의 두과 녹비작물(알팔파, 헤어리베치, 레드클로버)을 안정화제가 처리된 중금속 오염 토양에 적용할 때 토양 특성의 변화를 확인하고 실제 그 적용 가능성을 확인하기 위하여 수행하였다. 3 작물 모두 C/N율이 낮아 빠른 분해에 따른 질소 공급이 가능한 것으로 나타났다. 실제 환원 시 레드클로버가 가장 빠른 분해와 질소 공급 능력을 보여주었으며 알팔파와 헤어리베치는 그 속도가 상대적으로 더딘 것으로 나타났으나 그 차이가 크지는 않았다. 녹비의 환원에 따른 토양 유기물 증가는 토양 중금속의 유효도를 증가시

켰으며, 작물 별 뿌리의 발달은 헤어리베치에서 가장 높게 나타났다. 안정화 복원 대상지가 농경지라는 점과 본 연구 결과를 종합해볼 때, 알팔파보다는 헤어리베치와 레드클로버를 녹비작물로 선발하는 것이 적합해 보인다. 한편 토양 환경이 적박하고 토양유실이 우려될 때에는 헤어리베치가 가장 추천된다. 하지만 녹비 환원 시 중금속 유효도 증가가 확인되었으며 이러한 현상이 다량의 유기물 투입에 따른 초기의 일시적 또는 지속적으로 나타나는 지와 실제 작물 재배 시 작물로의 전이량 증가에도 영향을 미치는 지에 대한 후속 연구가 필요해 보인다.

Acknowledgment

This research was supported by grant as "Optimum Remediation Technology for Heavy Metal Stabilization and Soil Amelioration" to J.G. Kim from the Mine Reclamation Corporation and partly by a grant from Korea University.

References

- Allison, F.E., 1966. The fate of nitrogen applied to soils, *Adv. Agron.* 18, 219-258.
- Chon, S.U., 2006. Alfalfa (*Medicago sativa* L.) autotoxicity - Replant problems, *Kor. J. Weed Sci.* 26, 211-224.
- Erickson, R.O., 1976. Modeling of plant growth, *Ann. Rev. Plant Physiol.* 27, 407-434.
- Helyar K.R., 1976. Nitrogen cycling and soil acidification, *J. Aust. Inst. Agric. Sci.* 42, 217-221.
- Hill, R.L., James, B.R., 1995. The influence of waste amendments on soil properties, in: Rechcigl, J.E. (Eds), *Soil amendments and environmental quality*, Boca Raton, Florida, USA, pp. 311-326.
- Hoagland, D.R., Arnon, D.I., 1950. The water-culture method for growing plants without soil, *Calif. Agric. Exp. Stn. Bull.* 347, 36-39.
- Hong, C.O., Lee, D.K., Chung, D.Y., Kim, P.J., 2007. Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 52, 496-502.
- Jarrell, W.M., Beverly, R.B., 1981. The dilution effect in plant nutrition studies, *Adv. Agron.* 34, 197-224.
- Jeon, I.S., Kim, M.C., Hur, J.H., Yu, C.Y., Cho, D.H., Kim, E.H., 1997. Bioassay of allelopathy substance related injury by successive cropping in Alfalfa (*Medicago sativa* L.), *Korean J. Crop Sci.* 42, 228-235.
- Jeon, W.T., Seong, K.Y., Kim, M.T., Oh, I.S., Choi, B.S., Kang, U.G., 2011a. Effect of monoculture and mixtures of green manure crimson clover (*Trifolium incarnatum*) on rice growth and yield in paddy, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44, 847-852.
- Jeon, W.T., Hur, S.O., Seong, K.Y., Oh, I.S., Kim, M.T., Kang, U.G., 2011b. Effect of green manure hairy vetch on rice growth and saving of irrigation water, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44, 181-186.
- Kim, C.G., Cho, H.S., Jeon, W.T., Seong, K.Y., Jeong, K.H., Choi, B.S., Cho, Y.S., 2011. Effects of planting density and fertilizer level on corn growth and yield for bio-energy production in no-till cultivation with hairy vetch cut mulching, *Korean J. Intl. Agri.* 23, 51-56.
- Kim, J.D., Kim, S.G., Kwon, C.H., 2004. Comparison of forage yield and quality of forage legume, *J. Anim. Sci. & Technol. (Kor.)* 46, 437-442.
- Kim, J.D., Kim, S.G., Jwon, C.H., Abuel, S.J., Chae, S.H., Kim, M.K., 2005. Comparison of forage yield and quality, and soil improvement of legumes, *J. Korean Grassl. Sci.* 25, 151-158.
- Kim K.R., Owen, G., Naidu, R., 2009. Heavy metal distribution, bioaccessibility and phytoavailability in long-term contaminated soils from lake Macquarie, Australia, *Aust. J. Soil Res.* 47, 166-176.
- Kim, K.R., Park, J.S., Kim, M.S., Koo, N., 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.
- Kim, S., Seo, Y., Choi, Y., Ahn, M., Kang, A., 2011. Effect of mixed sowing of hairy vetch and rye on green manure yield in mountainous highland, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, 44, 442-447.
- Kim, M.S., Koo, N., Kim, J.G., Yang, J.E., Lee, J.S., Bak, G.I., 2012. Effects of soil amendments on the early growth and heavy metal accumulation of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in heavy metal-contaminated soil, *Korean. J. Soil Sci. Fert.* 45, 961-967.
- Kim, M.S., Min, H., Lee, B., Chang, S., Kim, J.G., Koo, N., Park, J.S., Bak, G.I., 2014. The applicability of the acid mine drainage sludge in the heavy metal stabilization in soils, *Korean J. Environ. Agric.* 33, 78-85.
- Koo, N., Jo, H.J., Lee, S.H., Kim, J.G., 2011. Using response surface methodology to assess the effects of iron and spent mushroom substrate on arsenic phytotoxicity in lettuce (*Lactuca sativa* L.), *J. Hazard. Mater.* 192, 381-387.

- Koo, N., Lee, S.H., Kim, J.G., 2012. Arsenic mobility in the amended mine tailings and its impact on soil enzyme activity, *Environ. Geochem. Health* 34, 337-348.
- Koo, N., Kim, M.S., Hyun, S., Kim, J.G., 2013. Effects of the incorporation of phosphorus and iron into arsenic-spiked artificial soils in root growth of lettuce using response surface methodology, *Commun. Soil Sci. Plan.* 44, 1259-1271.
- Lee, J.T., Lee, G.J., Park, C.S., Hwang, S.W., Yeoung, Y.R., 2005. Effect of hairy vetch (*Vicia villosa* Roth) sod culture on reducing soil loss and providing nitrogen for chinese cabbage in highland, *Korean. J. Soil Sci. Fert.* 38, 294-300.
- Lee, S.H., Lee, J.S., Choi, Y.J., Kim, J.G., 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments, *Chemosphere* 77, 1069-1075.
- Lee, J.H., Lee, B.M., Shim, S.I., Lee, Y., Jee, H.J., 2011. Effects of crimson clover, hairy vetch, and rye residue mulch on weed occurrence, soybean growth, and yield in soybean fields, *Kor. J. Weed Sci.* 31, 167-174.
- Lee, S.H., Park, H., Koo, N., Hyun, S., Hwang, A., 2011. Evaluation of the effectiveness of various amendments on trace metals stabilization by chemical and biological methods, *J. Hazard. Mater.* 188, 44-51.
- Lee, S.M., Lee, S.B., Lee, B.M., Cho, J.L., An, N.H., Lee, Y., Yun, H.B., Kuk, Y.I., Choi, H.S., 2012. Changes of soil biological properties as affected by crop rotation of rye and hairy vetch in welsh onion and red pepper cultivation, *Korean J. Intl. Agric.* 24, 412-416.
- Lim, K.H., Choi, H.S., Na, Y.G., Song, J.H., Cho, Y.S., Choi, J.J., Choi, J.H., Jung, S.K., 2012. Nutrient contribution and growth of 'Niitaka' pear trees as affected by mix-seeding and single-seeding of rye and hairy vetch, *Korean J. Intl. Agric.* 24, 70-75.
- Mehlich, A., 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant, *Commun. Soil Sci. Plan.* 15, 1409-1416.
- Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. in: Sparks, D.L. (Eds), *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, pp. 961-1010.
- Oh, S.J., Kim, S.C., Kim, T.H., Yeon, K.H., Lee, J.S., Yang, J.E., 2011. Determining kinetic parameters and stabilization efficiency of heavy metals with various chemical amendment, *Korean. J. Soil Sci. Fert.* 44, 1063-1070.
- Pitman, W.D., 1995. Ameliorating effects of alternative agriculture, in: Rechcigl, J.E. (Eds), *Soil amendments : Impacts on biotic systems*, Boca Raton, Florida, USA, pp. 215-250.
- Sadiq, M., 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations, *Water Air Soil Pollut.* 93, 117-136.
- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I., 1998. Phytoremediation, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49, 643-668.
- Seo, J.H., Lee, H.J., Kim, S.J., Hur, I.B., 1998. Nitrogen release from hairy vetch (*Vicia villosa*) residue in relation to different tillages and plant growth stage, *Korean. J. Soil Sci. Fert.* 31, 137-142.
- Seo, J.H., Lee, H.J., Hur, I.B., Kim, S.J., Kim, C.G., Jo, H.S., Lee, J.S., 2000. Nitrogen use and yield of silage corn as affected by Hairy vetch (*Vicia villosa*) soil incorporated at different time in spring, *Korean J. Crop Sci.* 45, 272-275.
- Seo, J.H., Lee, H.J., 2003. Soil mineral nitrogen uptake and corn growth from hairy vetch with conventional and no-tillage systems, *Korean J. Crop Sci.* 48, 381-387.
- Seo, J.H., Lee, J.E., Cho, Y.S., Lee, C.K., Yoon, Y.H., Kwon, Y.U., Ku, J.H., 2008. Effects of rye cover crop and conservation tillage system on weed occurrence and soybean seedling stand, *Kor. J. Weed Sci.* 28, 383-390.
- Shen, H.J., Galston, A.W., 1985. Correlations between polyamine ratios and growth patterns in seedling roots, *Plant Growth Regul.* 3, 353-363.
- Silk, W.K., 2002. The kinematics of primary growth, in: Waisel, Y., Eshel, A., Kafkafi, U. (Eds), *Plant roots*, Marcel Dekker, New York, pp. 113-125.
- Smolders, E., Mertens, J., 1995. Cadmium, in: Alloway, B.J. (Eds), *Heavy metals in soils*, Springer-Verlag, London, pp. 283-311.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2009. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid, *Chemosphere* 74, 274-279.
- Yasue, T., 1991. The change of cultivation and utilization of Chinese milk vetch (*Astragalus sinicus* L.) and the effect of fertilizer and soil fertility on paddy field as a green manure, *Jpn. J. Crop Sci.* 60, 583-592.
- Yin, X., Goudriaan, J., Lantinga, E.A., Vos, J., Spiertz, H.J., 2003. A flexible sigmoid function of determinate growth, *Ann. Bot.* 91, 361-371.
- Yoo, H.S., Park, T.S., Kim, M.S., 2001. Studies on weed control and phytotoxicity of herbicides in Alfalfa (*Medicago sativa* L.) upland, *Kor. J. Intl. Agric.* 13,

- 231-236.
- Zhang X., Lin, L., Chen, M., Zhu, Z., Yang, W., Chen, B., An, Q., 2012. A nonpathogenic *Fusarium oxysporum* strain enhances phytoextraction of heavy metals by the hyperaccumulator *Sedum alfredii* Hance, *J. Hazard. Mater.* 229-230, 361-370.