

## 아연섭취에 따른 적상추의 분광학적 반응: 중금속 오염토양에서의 반응실험

신지혜<sup>1</sup> · 유재형<sup>2\*</sup> · 김지은<sup>1</sup> · 고상모<sup>3</sup> · 이범한<sup>3</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 우주·지질학과, <sup>2</sup>충남대학교 지질환경과학과, <sup>3</sup>한국지질자원연구원 DMR융합연구단

## Spectral Response of Red Lettuce with Zinc Uptake: Pot Experiment in Heavy Metal Contaminated Soil

Ji Hye Shin<sup>1</sup>, Jaehyung Yu<sup>2\*</sup>, Jieun Kim<sup>1</sup>, Sang-Mo Koh<sup>3</sup> and Bum Han Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Astronomy, Space Science and Geology, Chungnam National University

<sup>2</sup>Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University

<sup>3</sup>Convergence research center for development of mineral resources (DMR), Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

(Received: 14 January 2019 / Revised: 22 February 2019 / Accepted: 4 April 2019)

This study investigates the spectral response of red lettuce (*Lactuca sativa* var *crispa* L.) to Zn concentration. The control group and the experimental groups treated with 1 mM(ZnT1), 5 mM(ZnT2), 10 mM(ZnT3), 50 mM(ZnT4), and 100 mM(ZnT5) were prepared for a pot experiment. Then, Zn concentration and spectral reflectance were measured for the different levels of Zn concentration in red lettuce. The Zn concentration of the control group had the range of 134-181 mg/kg, which was within the normal range of Zn concentration in uncontaminated crops. However, Zn concentration in the experimental group gradually increased with an increase in concentration of Zn injection. The spectral reflectance of red lettuce showed high peak in the red band due to anthocyanin, high reflectance in the infrared band due to the scattering effect of the cell structure, and absorption features associated with water. As Zn concentration in red lettuce leaves increased, the reflectance increased in the green and red bands and the reflectance decreased in the infrared band. The correlation analysis between Zn concentration and spectral reflectance showed that the reflectance of 700-1300 nm had a significant negative correlation with Zn concentration. The spectral band is a wavelength region closely related to the cell structure in the leaf, indicating possible cell destruction of leaf structure due to increased Zn concentration. In particular, 700-800 nm reflectance of the infrared band showed the strongest correlation with the Zn concentration. This study could be used to investigate the heavy metal contamination in soil around mining and agriculture area by spectroscopically recognizing heavy metal pollution of plant.

**Key words** : zinc concentration, red lettuce, spectral characteristics, pot experiment

본 연구는 적상추(*Lactuca sativa* var *crispa* L.)가 아연을 축적함에 따라 발생하는 분광학적 반응특성을 고찰하기 위해, 대조군(T0)과 1 mM(ZnT1), 5 mM(ZnT2), 10 mM(ZnT3), 50 mM(ZnT4), 100 mM(ZnT5)로 처리된 실험군을 제작하여 분실험을 실시하였다. 대조군의 아연함량은 134-181 mg/kg의 범위로 오염되지 않은 농작물이 갖는 정상수준의 아연함량을 보였다. 그러나 아연용액의 주입농도가 증가하고 시간이 경과함에 따라 실험군 내 아연함량은 증가하였다. 적상추의 분광반사도는 적색밴드에서 안토시아닌에 의한 높은 피크, 적외선 대역에서 세포구조의 산란효과로 인한 높은 반사도, 그리고 물에 기인한 흡광특성이 관찰되었다. 적상추 내 아연이 고농도로 축적됨에 따라 녹색과

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 original work is properly cited.

\*Corresponding author: jaeyu@cnu.ac.kr

적색밴드에서는 반사도가 증가하고 적외선 대역에서는 반사도가 감소하였다. 아연함량과 분광반사도 사이의 상관관계 분석결과 700-1300 nm의 파장대역이 아연함량과 유의한 음의 상관관계를 가짐을 보여주었다. 해당 파장대역은 잎 중의 세포구조와 밀접한 관계가 있는 파장대역으로 아연함량이 증가함에 따라 잎 중의 세포구조가 파괴됨을 지시한다. 특히 적외선 대역 중 700-800 nm은 아연함량과 가장 강한 상관관계를 보여주었다. 본 연구는 적상추의 중금속 오염을 분광학적으로 인지하여 광업 및 농업지역 주변 토양 내 중금속 오염을 조사하는데 활용 가능할 것으로 판단된다.

**주요어** : 아연함량, 적상추, 분광특성, 분실험

## 1. 서 언

아연은 지구상에 존재하는 원소 중 24번째로 풍부한 원소이다. 전 세계 토양에 분포하는 아연은 암석의 풍화작용에 의해 자연적으로 존재하며, 아연의 배경농도는 평균 55 mg/kg에 해당한다(Alloway, 2013). 그러나 토양 중의 아연함량은 광산, 제련소, 하수 오니, 축산 분뇨, 무기질 비료 등과 같은 인위적인 오염원에 의해 증가한다(Nicholson *et al.*, 2003). 아연오염원 중 전국에 산재되어 있는 휴·폐광산은 폐석더미 및 광미 적치장에서 아연의 침출과 폐쇄되지 않은 갭구 내 침출수 혹은 산성광산배수의 유출로 인해 토양 및 수환경을 심각하게 오염시키고 있으며(Shin *et al.*, 2016; Lim *et al.*, 2017; Lim *et al.*, 2018; Jeong *et al.*, 2018), 이들 환경에서 배출된 중금속은 자연의 순환과정을 통해 광역적으로 확산되고 있다(Kim, 2005; Choi *et al.*, 2012).

아연은 유기체의 필수 미량원소이나 영양분으로써 허용되는 일정 기준치 이상으로 축적되면 모든 생물군에 독성으로 작용된다(Nagajyoti *et al.*, 2010). 휴·폐광산의 하부지역은 대부분 농산물 재배지역으로 방치된 폐광산 주변지역에서 고농도의 아연오염은 농작물의 영양결핍 및 생육저해를 일으키게 된다. 뿐만 아니라 생태계의 상위소비자가 아연이 함유된 농산물을 섭취하게 되면 최종소비자인 인간까지 아연이 유입되어 건강에 직접적인 위해를 입힐 수 있다(Jung *et al.*, 2005; Jung, 2008). 실제로 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 1000-2500 Zn-mg/L이 함유된 물 혹은 음료를 복용하였을 때 위장장애, 메스꺼움 및 설사 등의 급성 중독 증상이 나타났다고 보고한 바 있다(WHO, 2001). 중금속화합물을 다량으로 섭취하게 되면 만성 독성, 암 유발 및 치사율의 증가를 초래할 수 있다(Intawongse and Dean, 2006). 이처럼 중금속의 위해성이 인식됨에 따라 농어촌공사는 휴·폐광산 등 중금속오염 우려지역의 주변 농경지에 대한 토양오염조사를 실시하고 있으며 이와 연계하여 농산물품질

관리원이 농산물의 안정성을 검사하고 있다.

아연은 카드뮴과 더불어 유동성이 높은 금속으로 토양으로부터 식물까지의 생체이용률이 높다고 알려져 있다(Mench *et al.*, 1994; Sauerbeck, 1991; Intawongse and Dean, 2006). 중금속의 생체이용률은 식물종에 따라서도 다르게 나타나는데 일반적으로 줄기 혹은 잎을 식용하는 엽채류가 다른 채소류보다 식물체 내 중금속 축적량이 높다(Luo *et al.*, 2011; Chang *et al.*, 2014). 특히 상추는 토양 중의 중금속에 민감하게 반응하고 식용하는 부위에 중금속을 과다 축적한다고 알려져 있다(da Silva *et al.*, 2015). Fleming and Parle(1977)은 14개의 식물종 내 납, 아연, 구리의 축적정도가 상추에서 일관되게 높다는 사실을 발견하였다. 게다가 Sauerbeck(1991)도 상추가 식물체 내 높은 양의 아연을 축적한다고 보고한 바 있다.

이에 따라 많은 연구들은 농경지 및 농산물 중의 중금속 오염수준을 규명하고 지속적인 모니터링을 수행하기 위해 상추를 실험용 식물로 널리 사용해왔다(Intawongse and Dean, 2006; Tang *et al.*, 2016; Podar and Ramsey, 2005; Melo *et al.*, 2012; Fontes *et al.*, 2014; da Silva *et al.*, 2015). 그러나 선행연구들은 현장조사 및 화학분석을 기반으로 두어 식물체 내 중금속이 미치는 영향을 초기에 파악하기가 어렵다는 한계를 갖는다. 최근 식물체 내 중금속 오염정도를 신속하게 탐지하기 위한 대안적인 방법으로 분광학적 기법을 활용하고 있는 추세이나(Dunagan *et al.*, 2007; Rathod *et al.*, 2013; Sridhar *et al.*, 2007), 상추잎 내 아연이 축적됨에 따라 발생하는 분광학적 반응 특성에 대한 정보는 알려진 바가 제한적이다.

분광학적 기법은 광학센서가 잎 표면으로부터 반사된 반사도(reflectance)를 측정하여 잎의 광학적 특성 변화를 탐지하는 것을 기초로 한다. 식물 잎의 광학적인 특성은 잎의 구조, 물의 함량, 엽록소 함량, 생화학적 조성 등에 의해 지배된다(Guyot *et al.*, 1992; Rathod *et al.*, 2013; Rosso *et al.*, 2005). 중금속과 같은 외부 환경 요인은 식물의 생화학 함량 및 세포조

성을 변화시키고 이는 식물의 반사도 변화를 일으킨다 (Wang *et al.*, 2018). 이러한 메커니즘을 토대로 한 분광학기법은 중금속에 의해 유발된 식물체의 반응을 전자기파 영역에서 신속하게 확인할 수 있으며 중금속에 민감한 파장대역을 활용하여 농산물 내 중금속 측정정도를 시료의 손상 없이 연속적으로 모니터링을 할 수 있다는 장점을 갖고 있다(Shi *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015). 그러므로 중금속함량에 따른 식물체의 분광학적 반응 특성은 식물체 내 유독성 중금속 오염도 평가, 지속적인 관리 및 복원 전략에 있어서 중요한 정보로 인식되고 있다.

본 연구는 분실험(pot experiment)를 통해 5개의 농도로 조절된 아연을 토양에 주입하여 적상추 잎 중의 아연함량에 따른 분광학적 반응 변이를 살펴보았다. 해당 연구는 다른 환경적인 요인을 제어하고 아연함량에 의한 적상추의 분광학적 반응 특성에 대해 연구한 논문으로 국내에서 시도된 최초의 연구사례이다. 아연함량에 따른 분광반사도를 면밀히 비교하기 위해 적상추 잎 중의 아연함량은 휴대용 X선 형광분석기를 이용하여 측정하였고 화학분석이 실시된 동일 지점에 대하여 분광곡선을 취득하였다. 최종적으로 본 연구는 아연함량과 분광반사도의 상관관계 분석을 실시하여 적상추 내 아연이 축적함에 따라 민감하게 반응하는 파장대역을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 연구는 적상추 내 아연을 축적함에 따라 발생하는 적상추 잎의 분광학적 반응특성을 분석하기 위해

12주 동안 분실험을 실시하였다. 5개의 농도로 처리된 아연용액은 적상추 정식 후 6주차에 주입되었다. 아연용액을 주입한 이후 6주 동안 휴대용 X선 형광분석기와 휴대용 분광계를 사용하여 적상추 잎의 아연농도와 분광학적 특성을 분석하였다. 적상추 잎 중에 아연이 축적됨에 따라 민감하게 반응하는 파장대역은 상관관계분석을 바탕으로 분석되었다(Fig. 1).

2.1. 분실험 디자인(Plant culture and pot experimental design)

아연농도에 따른 적상추의 분광학적 반응 특성을 평가하기 위하여 적상추(*Lactuca sativa* var *crispa* L.)의 모종은 지역의 상업 품종을 사용하였다. 적상추는 직사각형의 플라스틱 화분에 배양토(Floradur, Florigard, Germany)를 넣은 뒤 9월에 정식되었다. 분실험은 2017년 9월부터 11월까지 충남대학교 기초과학 1호관 4층 옥상에서 실시하였다(Fig. 2). 실험기간 중 대전시의 평균 기온은 14.3°C이고 강수량은 51.6 mm이었다. 영양결핍에 따른 분광학적 변이를 배제하기 위하여 질소전량 0.07%, 수용성인산 0.05%, 수용성가리 0.05%, 수용성붕소 0.001%, 수용성망간 0.002%, 수용성고토 0.01%의 구성 비율을 갖는 영양액을 2주마다 식물체에 공급하였다.

아연의 오염원으로 99.0%의 황산아연 7수화물( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )을 사용하였으며 1 mM(ZnT1), 5 mM(ZnT2), 10 mM(ZnT3), 50 mM(ZnT4), 100 mM(ZnT5)로 처리한 아연용액을 하루에 100 mL씩 화분에 주입하였다(Sridhar *et al.*, 2007). 분실험은 대조군(T0)과 아연용액으로 처리된 실험군을 4개의 식물체로 복제하

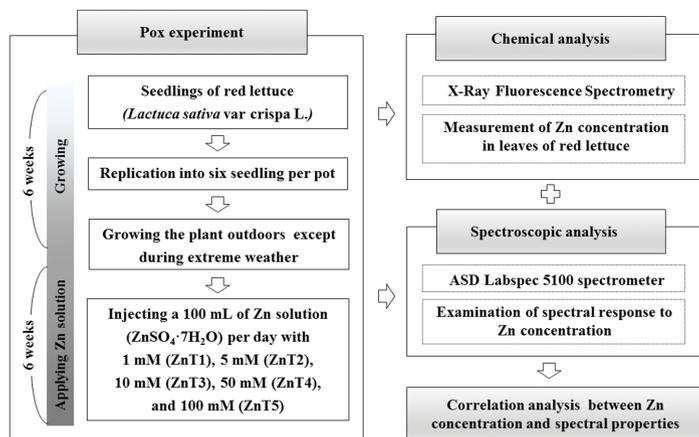
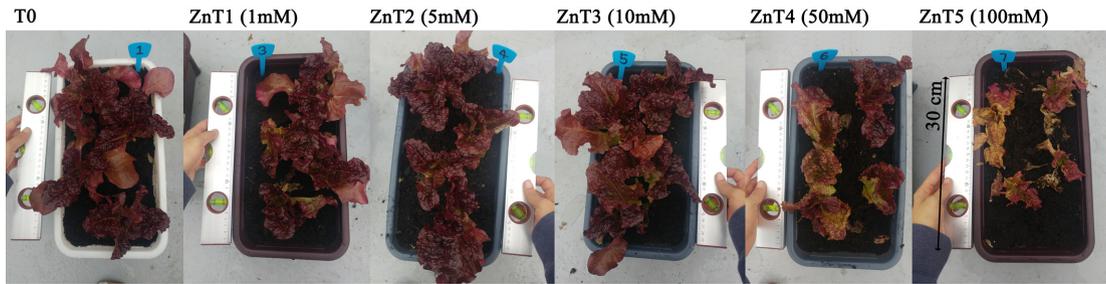


Fig. 1. A schematic flow diagram of the methods used in this study.



**Fig. 2.** Pot experiment setting of red lettuce in six different levels of zinc sulfate heptahydrate injection from 0 to 100 mM. Physiological changes of red lettuce by Zn treatment were tested during pot experiment from September to November 2017.

여 실시하였으며 아연용액은 적상추 정식 후 6주차에 주입하였다.

## 2.2. 화학분석

최근 휴대용 X선 형광분석기가 중금속 위해성 평가 및 식물 내 중금속 함량측정에 널리 활용되고 있다 (Queralt *et al.*, 2005; Choi *et al.*, 2010; Reidinger *et al.*, 2012; Sacristán *et al.*, 2016). 휴대용 X선 형광분석기는 어느 곳에서나 신속하고 손쉽게 원소의 정성 및 정량분석을 할 수 있다는 장점을 갖는다 (Ulmanu *et al.*, 2011). 또한 휴대용 X선 형광분석기는 코발트를 제외한 대부분의 원소에서 정확도가 높다는 연구결과가 수차례 보고된 바 있다 (Lawryk *et al.*, 2009; Weindorf *et al.*, 2012a; Weindorf *et al.*, 2012b; Zhu *et al.*, 2011). 특히 해당 분석기기는 시료의 손상 및 손실없이 aperture window를 통해 조사된 면적의 화학분석을 실시하므로 분광정보가 획득되는 동일한 지점을 확인할 수 있어 측정된 원소함량과 분광정보를 직접적으로 비교할 수 있다는 큰 장점을 갖는다 (Jeong *et al.*, 2018).

본 연구는 올림푸스사의 휴대용 X선 형광분석기 (Olympus Innov-X, Waltham, MA, USA)를 사용하여 적상추 내의 아연함량을 측정하였다. 해당 분석기기는 40 kV의 X선관을 갖추고 <math><165\text{ eV}</math> 해상도의 실리콘 유동식검출기로 원소를 측정한다. 본 기기의 아연 검출한계는 2-5 mg/kg이다. 적상추 잎은 중금속 주입 후 2-4일 간격으로 2개의 잎을 무작위로 선정하여 채취되었다. 아연함량의 측정은 캘리브레이션 검사용 표준물 (316 calibration steel coin)을 사용하여 기기를 보정한 후 실시하였으며 측정 시 X선의 에너지 손실을 줄이기 위하여 시료와 기기의 구경을 밀착하였다 (Sacristán *et al.*, 2016). 기기는 잎의 한 지점을 3분

**Table 1.** Measurement date conducted in chemical and spectroscopic analyses after injection of Zn solution

Week	Measurement date
1st week	1st day, 4th day, 6th day
2nd week	8th day, 10th day, 12th day
3rd week	14th day, 16th day, 18th day
4th week	20th day, 22th day, 24th day
5th week	28th day, 30th day, 32th day
6th week	36th day, 38th day, 41st day

동안 조사하도록 설정되었다. 적상추 잎의 아연함량은 각 시료의 세 지점에서 기기를 재배치하여 측정된 함량의 평균치로 산출되었다 (Sridhar *et al.*, 2007). 아연용액을 주입함에 따라 발생하는 기간별 평균 아연함량의 차이는 주단위로 분석하였다 (Table 1).

## 2.3. 분광분석

아연용액을 주입함에 따라 변화하는 적상추 잎의 분광곡선을 취득하기 위하여 ASD사의 Labspec 5100 휴대용 분광계 (Analytical Spectral Devices Inc., Boulder, Colorado, USA)를 사용하였다. 해당 기기는 3-6 nm의 분광해상도로 350-2500 nm의 연속적인 파장을 측정한다. 적상추 잎의 반사도를 측정하기 위해 황산바륨 ( $\text{BaSO}_4$ )로 코팅된 보정판 (LabSphere, Inc. North Sutton, NH)을 사용하여 분광곡선을 최적화하고 보정하였다. 그 후 할로젠 소스와 센서로 구성된 contact probe를 휴대용 X선 형광분석기가 조사한 동일한 지점에 밀착하여 분광곡선을 취득하였다 (Shin *et al.*, 2017). 이때 전자기선이 잎을 통해 투과되어 발생할 수 있는 배경효과를 제거하기 위해 시료는 검정색 플랫폼 위에 위치되었다 (Eitel *et al.*, 2006; Kupková *et al.*, 2012). 분광곡선의 측정은 세 번 시행되었으며 세 번 측정된 반사도의 평균값이 산출되었다.

화학분석에서 실시된 방법과 동일하게 2-4일 간격으로 산출된 적상추의 분광반사도는 주단위의 평균 반사도로 재산출되었다(Table 1). 주별로 평균된 분광반사도는 아연 처리군과 대조군 사이에 발현되는 적상추의 분광학적 반응 특성을 분석하기 위해 사용되었다. 또한 적상추가 갖는 내제적인 분광학적 특성을 제거하고 아연함량에 따른 분광학적 반응의 신호를 향상시키기 위해 아연 처리군과 대조군 사이의 분광반사도 차이(reflectance difference)를 계산하였다. 아연함량과 밀접한 관련이 있는 파장대역을 선정하기 위하여 아연함량과 분광반사도 사이의 피어슨 상관계수(Pearson's correlation coefficient,  $r$ )가 산출되었으며 이를 기반으로 전 파장대역에 따른 상관관계 그래프(correlogram)를 구축하였다. 본 연구에서는 상관계수( $|r|$ )가 0.6 이상인 파장대역을 아연함량에 따른 분광학적 반응이 유의하게 관찰되는 파장영역으로 선정하였다(Dunagan *et al.*, 2007).

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1. 적상추 잎 중의 아연함량

본실험기간 동안 휴대용 X선 형광분석기를 이용하여 측정된 적상추 잎에 대한 아연의 함량을 주간으로 정리하여 Table 2에 제시하였다. 아연용액 주입 후 6주차에 해당하는 36일에 측정된 T0의 평균 아연함량은 327 mg/kg으로 모든 실험기간 동안에 측정된 T0의 아연함량 대비 2배 이상의 값을 보였다. 이에 따라 36일째에 측정된 아연함량의 자료를 이상값으로 판단하였고 추후 분석에서 제외하였다. 6주차에 제시한 적상추 잎의 화학분석 값은 4개 자료의 평균치를 나타내며 이외의 기간은 6개의 자료를 사용하였다.

아연을 주입하지 않은 T0의 평균 아연함량은 134 mg/kg에서 181 mg/kg까지의 분포를 보였다(Table 2). 토양이 오염되지 않은 장소에서 재배된 농작물 내 중

금속 함량을 조사한 Allaway *et al.* (1968)에 의하면 깨끗한 토양에서 자란 식물체 내 아연함량은 건조중량 기준 15-200 mg/kg으로 실험기간 동안 관찰된 T0의 아연함량은 정상범위 내에 포함되었다. 그러나 아연처리군(ZnT1-ZnT5)에서는 시간이 경과할수록 아연의 평균함량이 증가하였다. 오염되지 않은 농작물의 아연함량이 최대 200 mg/kg임을 고려해보면 1주차와 2주차에서는 각 실험군별 아연함량의 차이가 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 그러나 3주차에서는 ZnT5의 아연함량이 629 mg/kg으로 높은 함량을 보였다. 그 후 4주차에서는 ZnT4와 ZnT5에서, 5주차에서는 ZnT2, ZnT3, ZnT4와 ZnT5에서, 6주차에서는 모든 실험군에서 200 mg/kg을 초과하였다. 이는 각 실험군(ZnT1-ZnT5)에서 아연용액의 주입농도가 증가할수록 아연이 적상추의 잎에 점차적으로 축적됨을 지시한다. 특히 본 실험의 6주차에서는 동일조건에서 자란 실험군 중 ZnT5가 일찍 고사하였다(Fig. 2). 이는 본 실험에서 주입한 높은 아연함량이 적상추에 독성으로 작용했음을 지시한다. 기존 연구들은 토양에서의 아연함량이 높아지면 식물체의 대사 기능이 억제되고 식물의 성장과 발달이 지연되며 노화를 유발한다고 보고하였다(Choi *et al.*, 1996; Ebbs and Kochian, 1997; Fontes and Cox, 1998). 또한 식물 중 높은 농도의 아연은 지상부에 망간 및 구리 결핍(Ebbs and Kochian, 1997), 혹은 인 결핍(Nagajyoti *et al.*, 2010)이 발생할 수 있다고 보고된 바 있다. 식물에게 작용하는 아연의 독성에 대해 보고한 기존의 연구들을 고려해보면 본 실험에서 측정된 아연이 적상추에게 독성으로 작용되고 있으며 높은 독성 임계농도에 도달한 6주차의 ZnT5가 다른 실험군에 비해 이른 고사가 발생한 것으로 사료된다.

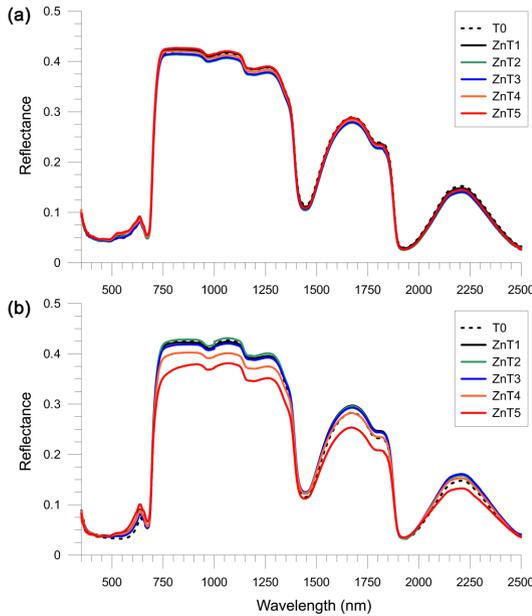
#### 3.2. 적상추의 분광학적 특성

적상추 잎 중의 아연이 축적됨에 따라 발현하는 분광특성을 살펴보기 위해 아연을 주입한 후 주별 평균

**Table 2.** Zn concentration in red lettuce foliage treated with Zn solution (unit: mg/kg)

Week	Treatment					
	T0	ZnT1	ZnT2	ZnT3	ZnT4	ZnT5
1st week	152	145	154	146	145	159
2nd week	134	115	129	143	136	189
3rd week	139	154	155	157	179	629
4th week	154	153	152	166	240	416
5th week	157	149	236	201	556	3102
6th week	181	303	366	508	664	

\*n=6 except for the 6th week with n=4.

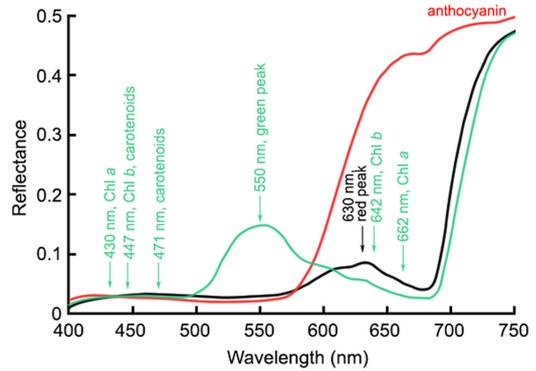


**Fig. 3.** The mean reflectance spectra of five experimental groups collected at different levels of Zn concentration with the control group collected in (a) the first week and (b) fifth week of the experiment.

분광반사도를 분석하였다. 이 때 사용한 자료는 아연의 축적에 큰 영향을 미치지 않은 1주차와 ZnT5 실험군이 고사하기 전 마지막 주인 5주차의 평균 분광반사도를 사용하였다(Fig. 3).

일반적으로 가시광선에서 식물의 분광반사도는 엽록소와 카로티노이드 등과 같은 광합성 색소에 기인한 청색(400-500 nm) 및 적색밴드(600-700 nm)의 흡수 특성과 550 nm 부근 녹색밴드의 피크를 보여준다고 알려져 있다(Dunagan *et al.*, 2007; Mimuro and Katoh, 1991). 그러나 적상추의 분광반사도에서는 적색밴드인 630 nm 부근에서 피크가 발견되었다(Fig. 3). 일반적으로 적색식물은 다량의 안토시아닌을 함유하고 있다. 식물 내 안토시아닌의 존재는 녹색식물이 갖고 있는 분광반사도를 변형시킨다. 적색밴드 내 높은 반사도를 갖는 안토시아닌의 분광특성과 엽록소 흡광특성의 조합은 630 nm에 해당하는 적색밴드의 피크를 유발한다(Fig. 4; Kochubey and Kazantsev, 2012; Neill *et al.*, 2002; Gitelson *et al.*, 2001). 즉 본 연구에서 관찰된 630 nm의 분광특성은 적상추 내 안토시아닌의 존재에 기인한 것으로 판단된다.

근적외선 대역(700-1300 nm)에서는 세포의 내부구조에 의한 산란효과로 높은 반사도가 관찰되었다

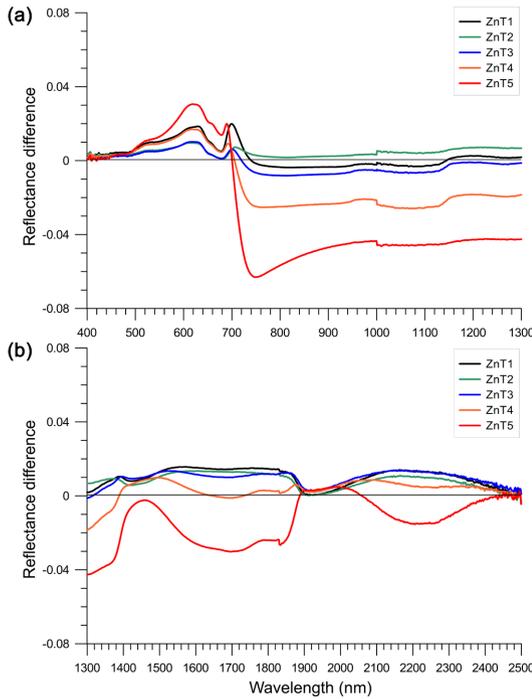


**Fig. 4.** Foliar reflectance spectra containing chlorophyll+carotenoids (green line), anthocyanin (red line), or a combination of these photosynthetic pigments (black line) (modified from Dunagan *et al.*, 2007; Kochubey and Kazantsev, 2012).

(Dunagan *et al.*, 2007; Rosso *et al.*, 2005). 또한 970 nm, 1180 nm, 1450 nm, 1780 nm, 1920 nm에서는 식물 내부에 물의 존재로 인해 흡광특성이 발생하였다(Brackx *et al.*, 2017; Pu *et al.*, 2003). 단파적외선 대역(1300-2500 nm)은 물과 리그닌, 셀룰로오스와 같은 생화학물질의 흡광특성이 나타난다고 보고된 바 있지만(Peñuelas and Filella, 1998), 적상추의 분광반사도에서 생화학물질의 흡광특성은 뚜렷하게 발현되지 않았다. 적상추에서 관찰된 분광특성을 종합하면 광합성 색소, 잎의 세포구조, 물의 존재로 발현된 분광특성이 적상추 잎에서 관찰되었으며 이들은 1주차와 5주차의 모든 실험군에서 공통적으로 발현되었다(Fig. 3).

### 3.3. 아연 축적에 따른 분광학적 반응

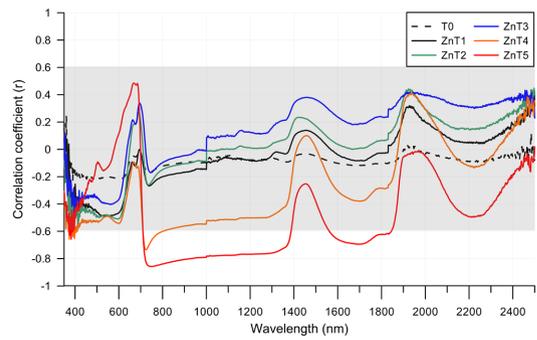
적상추의 평균 분광반사도는 시간이 경과함에 따라 점차적으로 변화하였다 (Fig. 3). 1주차에서는 대조군과 아연처리군의 분광반사도의 변이가 뚜렷하게 관찰되지 않은 반면 5주차에서는 분광반사도의 변이가 발생함을 확인하였다(Fig. 3). 아연처리에 따른 분광반사도의 변화를 면밀히 살펴보기 위하여 대조군과 실험군의 분광반사도 차이를 Fig. 5에 도시하였다. 가시광선 대역에서 아연처리군의 분광반사도는 대조군 대비 녹색과 적색밴드에서 증가하였으며 그 경향은 ZnT5 실험군에서 뚜렷하게 관찰되었다(Fig. 5a). 근적외선 대역에서는 대조군 대비 ZnT4 및 ZnT5 실험군의 분광반사도가 감소하였다(Fig. 5a). 단파적외선 대역에서는 대조군 대비 ZnT1-ZnT3의 반사도는 증가하고 ZnT5의 반사도는 감



**Fig. 5.** The reflectance difference between control groups and five different Zn-treated groups collected on fifth week of the experiment: (a) visible-near infrared region from 400 to 1300 nm, and (b) shortwave infrared region from 1300 to 2500 nm.

소한 반면, ZnT4는 대조군과 뚜렷한 차이가 발생하지 않았다(Fig. 5b).

아연은 필수미량영양소이므로 저농도에서는 식물에 긍정적인 효과를 보여주나 고농도에서는 독성으로 작용한다(Nagajyoti *et al.*, 2010). 본 연구에서 관찰된 적상추 내 아연 함량에 따른 분광학적인 반응은 ZnT1-ZnT3 실험군보다 ZnT4-ZnT5 실험군에서 두드러지게 관찰되었다(Fig. 5). 이러한 결과는 ZnT1-ZnT3 처리군의 평균 아연함량인 149-236 mg/kg가 적상추에게 필수미량영양소로 작용하여 분광반사도 변이에 영향을 끼치지 못하여 발생한 것으로 사료된다. Macnicol and Beckett(1985)는 적상추 내 아연함량이 380-520 mg/kg 범위일 때 생산량을 10% 감소시키고 뿌리의 성장을 저해하며 철과 마그네슘의 결핍을 유발한다고 보고하였다. 이들의 연구에 의거하면 ZnT1-ZnT3의 함량은 적상추의 아연함량이 독성임계치에 도달하지 못하였으며, ZnT4와 ZnT5는 독성임계치에 도달한 것으로 사료된다. 이 사실을 본 연구의 결과와 연계하면 독성임계치를 초과한 아연함량은 적상추의 생태학적인



**Fig. 6.** A correlogram based on correlation coefficient between foliar Zn concentration and the spectral reflectance. Shaded area corresponds to  $|r| < 0.60$ .

변화를 야기하고 이는 분광학적 특성으로 발현되어 ZnT4와 ZnT5 처리군에서 분광학적 반응이 두드러지게 발생한 것으로 판단한다. 실제로 보리가 잎 중에 아연을 축적함에 따른 분광학적 반응을 관찰한 Shidhar *et al.* (2007)은 아연이 저농도(<892.8 ppm)일 경우에는 생체량 및 상대적인 물의 함량을 증가시키고 고농도(>4,955.0 ppm)일 경우에는 식물성장을 지연시키고 상대적 물의 함량을 감소시켜 분광학적 반응이 아연함량에 따라 다른 형태로 발생한다고 보고하였다.

### 3.4. 적상추 내 아연함량과 분광반사도 간의 상관분석

아연함량에 따른 적상추의 분광학적 반응변이를 살펴보기 위해 각 아연처리군의 아연함량과 분광반사도 사이의 상관관계를 분석하였다(Fig. 6). 적상추 잎의 아연함량에 따른 분광반사도는 ZnT4와 ZnT5 처리군에서 상관계수( $|r|$ )가 0.6이상으로 유의한 수준으로 변화하였다. ZnT4에서 아연함량과 높은 상관관계를 갖는 파장대역은 711-801 nm이며 724 nm에서 상관계수가 -0.736으로 아연함량과 음의 상관관계를 보였다(Table 3). ZnT5은 711-1386 nm와 1562-1844 nm 영역의 분광반사도가 아연함량과 유의한 상관관계를 가졌다. 각 파장대역에서 강한 상관성을 보인 파장은 749 nm와 1692 nm로 상관계수는 각각 -0.857과 -0.695에 해당하였다(Table 3). 이전의 많은 연구들은 식물체의 분광반사도에서 700-1300 nm의 파장영역이 잎의 내부구조의 변화와 밀접한 관련이 있다고 보고해왔다(Myers and Allen, 1968; Woolley, 1971; Boyer *et al.*, 1988). 중금속이 증가함에 따라 발생하는 세포 구성 성분의 파괴는 세포 내에서 굴절율의 불연속성을 초래하고 반사율의 변화를 야기한다(Sinclair *et al.*, 1973; Gausman,

**Table 3.** The statistically significant wavelength to Zn concentration at ZnT4 and ZnT5 groups, the strongest statistically significant wavelength and its correlation coefficient

Treatment	Statistically significant wavelength (nm)	The strongest statistically significant wavelength (nm)	The strongest correlation coefficient
ZnT4	711-801	724	-0.736
ZnT5	711-1386 1562-1844	749 1692	-0.857 -0.695

1974; Grant, 1987). 이전의 연구결과에 의거하면 본 연구에서 관찰된 아연함량과 적외선 대역 내 잎의 상관관계는 아연함량이 증가함에 따라 잎의 세포구조가 파괴됨을 지시한다. 실제로 Sridhar *et al.* (2007)은 식물체 내 아연축적정도가 증가함에 따라 700-1300 nm 대역의 반사도가 감소함을 발견하였으며 이는 잎 중의 책상세포와 상피세포 내의 엽록소의 감소, 세포크기의 감소, 잎 두께의 감소에 기인한다고 보고하였다. 특히 본 연구에서 ZnT4와 ZnT5 실험군은 적외선 대역 중 700-800 nm에서 가장 강한 상관관계를 보여주었다 (Table 3). 이 파장대역은 식물체에 발생할 수 있는 환경변화에 민감하게 반응하는 파장대역으로 보고된 바 있다(Thenkabail *et al.*, 2013).

일반적으로 가시광선 대역은 엽록소에 의해 좌우되는 파장영역으로 엽록소 함량의 손실은 중금속 함량, 광합성 정도, 가뭄발생과 같은 다양한 외부환경요인에 의해 영향을 받는다(Rathod *et al.*, 2013). 반면 적외선 대역은 잎의 내부 구조의 변화에 의해 주된 영향을 받으므로 이전의 연구들은 금속함량 탐지에 있어 적외선 파장대역을 선호해왔다(Bandaru *et al.*, 2010; Slonecker *et al.*, 2009). 그러므로 고농도( $\geq 50$  mM)로 처리된 ZnT4과 ZnT5의 실험군에서 아연의 함량과 유의한 상관관계를 보인 700-1300 nm의 파장대역은 이전의 연구들이 제시한 효율적인 파장 영역과 일치한다. 특히 아연함량과 적외선 대역 내 분광반사도의 상관관계는 ZnT4의 경우 724 nm에서 -0.736, ZnT5의 경우 749 nm에서 -0.857으로(Table 3), 본 연구는 700-800 nm 파장대역이 적상추 내 고농도의 아연 함량 탐지에 효율적으로 이용될 수 있음을 제시한다. 가시-근적외선 파장대역은 원격 감지 센서의 설계에 있어 일반적으로 사용되는 대역이므로 700-800 nm 파장은 적상추 내의 아연함량을 원격에서도 효율적으로 감지될 수 있을 것으로 기대된다. 게다가 본 연구는 분실험을 수행함으로써 적상추에 작용할 수 있는 다른 환경적인 요인을 분리하고 오직 아연의 효과에 대해 연구하였다는 점에서 큰 이점을 갖는다. 본 연구를 기반으로 하여 보다 많은 중금속 원소와 다양한 식물체

에서의 분광학적 반응 특성을 분석한다면 광산지역 혹은 농업지역에서 식물체를 활용한 중금속 오염 탐지를 성공적으로 수행할 수 있을 것으로 기대한다.

## 5. 결 론

본 연구는 적상추 내 아연을 축적함에 따라 발생하는 적상추 잎의 분광학적 반응특성을 분석하기 위해 12주 동안 분실험을 실시하였다. 아연용액은 황산아연 7수화물을 1 mM(ZnT1), 5 mM(ZnT2), 10 mM(ZnT3), 50 mM(ZnT4), 100 mM(ZnT5)와 같이 5개의 농도로 조절하여 제작되었으며 아연용액의 주입은 분실험의 6주차에 수행되었다. 아연용액을 주입한 이후 휴대용 X선 형광분석기와 휴대용 분광계를 사용하여 적상추 잎의 아연함량과 분광학적 특성을 분석하였다. 또한 적상추 내 아연이 축적함에 따라 민감하게 반응하는 파장대역을 고찰하기 위해 측정된 아연함량과 분광반사도의 상관관계 분석을 실시하였다. 분실험기간 동안 아연을 주입하지 않은 대조군(T0)의 평균 아연함량은 134 mg/kg에서 181 mg/kg까지의 분포를 보였다. 토양이 오염되지 않은 장소에서 재배된 농작물의 아연함량과 비교한 결과, 대조군의 평균아연함량은 오염되지 않은 정상범위에 해당하였다. 그러나 아연용액의 주입 농도가 증가함에 따라 각 실험군(ZnT1-ZnT5)의 평균 아연함량은 증가하였다. 특히 실험의 6주차에서는 동일조건에서 자란 실험군 중 가장 높은 주입 농도에 해당하는 실험군인 ZnT5가 고사함을 확인하였다. 적상추 잎 중의 발현하는 분광특성을 고찰한 결과, 안토시아닌의 존재로 기인한 적색피크가 630 nm에서 관찰되었다. 또한 잎의 세포구조의 강한 산란효과에 의한 높은 반사도가 700-1300 nm 대역에서 발견되었으며 식물 내부에 존재하는 물로 인한 흡광특성이 970 nm, 1180 nm, 1450 nm, 1780 nm, 1920 nm에서 관찰되었다. 대조군과 실험군의 분광반사도 차이를 분석한 결과, 분광반사도의 변화양상은 1주차에서 뚜렷하지 않은 반면 5주차에서 뚜렷하게 관찰되었다. 아연이 고농도로 축적된 ZnT4와 ZnT5의 실험군은 녹색과 적색밴

드에서 반사도의 증가를, 근적외선과 단파적외선 대역에서 분광반사도의 감소를 보여주었다. 아연함량에 따른 적상추의 분광학적 반응은 ZnT1-ZnT3 실험군보다 ZnT4-ZnT5 실험군에서 두드러지게 관찰되었다. 이는 ZnT4와 ZnT5 실험군의 아연함량이 독성임계치를 초과하여 적상추의 생태학적인 변화를 일으키고 분광학적 변이를 발생시켜 발생한 결과로 판단된다. 아연함량과 분광반사도의 상관분석 결과, ZnT4와 ZnT5 처리군은 아연함량에 유의하게 변화하였다. ZnT4은 711-801 nm에서, ZnT5는 711-1386 nm와 1562-1844 nm 영역에서 음의 상관관계를 보여주었다. 아연함량과 적외선 파장대역 사이의 음의 상관관계는 아연함량이 증가함에 따라 잎 중의 세포구조가 파괴됨을 지시한다. 특히 적외선 대역 중 700-800 nm은 아연함량과 가장 강한 상관관계를 보인 파장대역으로, ZnT4은 724 nm에서 -0.736의 상관계수를, ZnT5은 749 nm에서 -0.857의 상관계수를 가졌다. 해당 파장영역은 식물체에 반응하는 환경변화에 민감한 파장영역으로, 700-800 nm의 파장영역이 적상추 내 고농도의 아연함량을 효율적으로 탐지할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구는 적상추의 중금속 오염을 분광학적으로 인지하여 광업 및 농업지역에서 광범위하게 발생하는 토양 내 중금속 오염을 조사하는데 활용 가능할 것으로 판단한다.

사 사

본 논문을 심사해주신 익명의 심사위원들에게 감사드립니다. 본 연구는 2017년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 기본연구지원사업(SGER) 지원을 받아 수행되었다 (NRF-2017RID1A1A02018524).

References

Allaway, W.H. (1968) Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. In *Advances in agronomy*, Academic Press. v.20, p.235-274.  
 Alloway, B.J. (2013) Sources of heavy metals and metalloids in soils. In *Heavy metals in soils*, Springer, Dordrecht, Netherlands, p.11-50.  
 Bandaru, V, Hansen, D.J., Codling, E.E., Daughtry, C.S., White-Hansen, S. and Green, C.E. (2010) Quantifying arsenic-induced morphological changes in spinach leaves: implications for remote sensing. *International Journal of Remote Sensing*, v.31, p.4163-4177.  
 Boyer, M., Miller, J., Belanger, M., Hare, E. and Wu, J. (1988) Senescence and spectral reflectance in leaves of northern pin oak (*Quercus palustris Muenchh.*). *Remote Sensing of Environment*, v.25, n.1, p.71-87.

Brackx, M., Van Wittenberghe, S., Verhelst, J., Scheunders, P. and Samson, R. (2017) Hyperspectral leaf reflectance of *Carpinus betulus* L. saplings for urban air quality estimation. *Environmental Pollution*, v.220, p.159-167.  
 Chang, C.Y., Yu, H. Y., Chen, J.J., Li, F.B., Zhang, H.H. and Liu, C.P. (2014) Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.186, n.3, p.1547-1560.  
 Choi, J., Yoo, K., Koo, M. and Park, J.H. (2012) Comparison of Heavy Metal Pollutant Exposure and Risk Assessments in an Abandoned Mine Site. *Journal of Structures, Construction Management, Nuclear Power, Railroad Engineering*, v.32, n.4B, p.261-266.  
 Choi, J.M., Pak, C.H. and Lee, C.W. (1996) Micro nutrient toxicity in French marigold. *Journal of Plant Nutrition*, v.19, n.6, p.901-916.  
 Choi, S.J., Kim, C.H., Lee, S.G. and Kang, I.S. (2010) Analysis of the hazardous RoHS materials in polyethylene and polypropylene samples by bench-top and portable XRF methods. *Analytical Science and Technology*, v.23, n.1, p.74-82.  
 da Silva, E.D.N., Heerdt, G., Cidade, M., Pereira, C.D., Morgon, N.H. and Cadore, S. (2015) Use of in vitro digestion method and theoretical calculations to evaluate the bioaccessibility of Al, Cd, Fe and Zn in lettuce and cole by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v.119, p.152-158.  
 Dunagan, S.C., Gilmore, M.S. and Varekamp, J.C. (2007) Effects of mercury on visible/near-infrared reflectance spectra of mustard spinach plants (*Brassica rapa* P.). *Environmental Pollution*, v.148, n.1, p.301-311.  
 Ebbs, S.D. and Kochian, L.V. (1997) Toxicity of zinc and copper to Brassica species: implications for phytoremediation. *Journal of Environmental Quality*, v.26, n.3, p.776-781.  
 Eitel, J.U., Gessler, P.E., Smith, A.M. and Robberecht, R. (2006) Suitability of existing and novel spectral indices to remotely detect water stress in *Populus* spp. *Forest Ecology and Management*, v.229, n.1-3, p.170-182.  
 Fleming, G.A. and Parle, P.J. (1977) Heavy metals in soils, herbage and vegetables from an industrialised area west of Dublin city. *Irish Journal of Agricultural Research*, v.16, n.1, p.35-48.  
 Fontes, R.L.F. and Cox, F.R. (1998) Zinc toxicity in soybean grown at high iron concentration in nutrient solution. *Journal of Plant Nutrition*, v.21, n.8, p.1723-1730.  
 Fontes, R.L., Pereira, J. and Neves, J.C. (2014) Uptake and translocation of Cd and Zn in two lettuce cultivars. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.86, n.2, p.907-922.  
 Gausman, H.W. (1974) Leaf reflectance of near-infrared. *Photogrammetric Engineering*, v.40, n.2, p.183-91.  
 Gitelson, A.A., Merzlyak, M.N. and Chivkunova, O.B. (2001) Optical properties and nondestructive estimation of anthocyanin content in plant leaves. *Photochemistry and Photobiology*, v.74, n.1, p.38-45.

- Grant, L. (1987) Diffuse and specular characteristics of leaf reflectance. *Remote Sensing of Environment.*, v.22, n.2, p.309-322.
- Guyot, G., Baret, F. and Jacquemoud, S. (1992) Imaging spectroscopy for vegetation studies. In: Toselli F, Bodenchtel J, (ed.) *Imaging spectroscopy: Fundamentals and prospective application*, 2, Kluwer Academic, Dordrecht, p.145-165.
- Intawongse, M. and Dean, J.R. (2006) Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants.*, v.23, n.1, p.36-48.
- Jeong, Y., Yu, J., Wang, L. and Shin, J.H. (2018) Spectral Responses of As and Pb Contamination in Tailings of a Hydrothermal Ore Deposit: A Case Study of Samgwang Mine, South Korea. *Remote Sensing.*, v.10, n.11, p.1830.
- Jung, G.B., Kim, W.I., Lee, J.S., Lee, J.S., Park, C.W. and Koh, M.H. (2005) Characteristics of heavy metal contamination in residual mine tailings near abandoned metalliferous mines in Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture.*, v.24, n.3, p.222-231.
- Jung, M.C. (2008) Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W mine. *Sensors.*, v.8, n.4, p.2413-2423.
- Kim, J.D. (2005). Assessment of Pollution Level and Contamination Status on Mine Tailings and Soil in the Vicinity of Disused Metal Mines in Kangwon Province. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, v.27, n.6, p.626-634.
- Kochubey, S.M. and Kazantsev, T.A. (2012) Derivative vegetation indices as a new approach in remote sensing of vegetation. *Frontiers of Earth Science.*, v.6, n.2, p.188-195.
- Kupková, L., Potůčková, M., Zachová, K., Lhotáková, Z., Kopačková, V. and Albrechtová, J. (2012) Chlorophyll Determination in silver birch and scots pine foliage from heavy metal polluted regions using spectral reflectance data. *EARSel E-Proceedings.*, v.11, p.64-73.
- Lawryk, N.J., Feng, H.A. and Chen, B.T. (2009) Laboratory evaluation of a field-portable sealed source X-ray fluorescence spectrometer for determination of metals in air filter samples. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene.*, v.6, n.7, p.433-445.
- Li, X., Liu, X., Liu, M., Wang, C. and Xia, X. (2015) A hyperspectral index sensitive to subtle changes in the canopy chlorophyll content under arsenic stress. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation.*, v.36, p.41-53.
- Lim, J.H., Yu, J., Shin, J.H., Jeong, Y., Koh, S.M. and Park, G. (2017) Heavy Metal Contamination Characteristics and Spectral Characteristics of White Precipitation occurring at Miin Falls Drainage. *Journal of the mineralogical society of Korea.*, v.30, n.1, p.31-43.
- Lim, J.H., Yu, J., Bae, S., Koh, S.M. and Park, G. (2018) Heavy Metal Contamination, Mineral Composition and Spectral Characteristics of Reddish Brown Precipitation Occurring at Osip Stream Drainage, Gangwon-do. *Journal of the Mineralogical Society of Korea.*, v.31, n.2, p.75-86.
- Luo, C., Liu, C., Wang, Y., Liu, X., Li, F., Zhang, G. and Li, X. (2011) Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. *Journal of Hazardous Materials.*, v.186, n.1, p.481-490.
- Macnicol, R.D. and Beckett, P.H.T. (1985) Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil.*, v.85, n.1, p.107-129.
- Melo, L.C.A., Alleoni, L.R.F., Swartjes, F.A. and da Silva, E.B. (2012) Cadmium uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.) as basis for derivation of risk limits in soils. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal.*, v.18, n.4, p.888-901.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V. and Clijsters, H. (1994) Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environmental Pollution.*, v.86, n.3, p.279-286.
- Mimuro, M. and Katoh, T. (1991) Carotenoids in photosynthesis: absorption, transfer and dissipation of light energy. *Pure and Applied Chemistry.*, v.63, n.1, p.123-130.
- Myers, V.I. and Allen, W.A. (1968) Electrooptical remote sensing methods as nondestructive testing and measuring techniques in agriculture. *Applied Optics.*, v.7, n.9, p.1819-1838.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K. D. and Sreekanth, T.V.M. (2010) Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters.*, v.8, n.3, p.199-216.
- Neill, S.O., Gould, K.S., Kilmartin, P.A., Mitchell, K.A. and Markham, K.R. (2002) Antioxidant activities of red versus green leaves in *Elatostema rugosum*. *Plant, Cell & Environment.*, v.25, n.4, p.539-547.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C. and Chambers, B.J. (2003) An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment.*, v.311, n.1-3, p.205-219.
- Peñuelas, J. and Filella, I. (1998) Visible and near-infrared reflectance techniques for diagnosing plant physiological status. *Trends in Plant Science.*, v.3, n.4, p.151-156.
- Podar, D. and Ramsey, M.H. (2005) Effect of alkaline pH and associated Zn on the concentration and total uptake of Cd by lettuce: comparison with predictions from the CLEA model. *Science of the Total Environment.*, v.347, n.1-3, p.53-63.
- Pu, R., Ge, S., Kelly, N.M. and Gong, P. (2003) Spectral absorption features as indicators of water status in coast live oak (*Quercus agrifolia*) leaves. *International Journal of Remote Sensing.*, v.24, n.9, p.1799-1810.
- Queralt, I., Ovejero, M., Carvalho, M.L., Marques, A.F. and Llabres, J.M. (2005) Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques. *X-Ray Spectrometry: An International Journal.*, v.34, n.3, p.213-217.
- Rathod, P.H., Rossiter, D.G., Noomen, M.F. and Van der Meer, F.D. (2013) Proximal spectral sensing to monitor phytoremediation of metal-contaminated soils. *International Journal of Phytoremediation.*, v.15, n.5, p.405-426.

- Reidinger, S., Ramsey, M.H. and Hartley, S.E. (2012) Rapid and Accurate Analyses of Silicon and Phosphorus in Plants Using a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer. *New Phytologist.*, v.195, n.3, p.699-706.
- Rosso, P.H., Pushnik, J.C., Lay, M. and Ustin, S.L. (2005) Reflectance properties and physiological responses of *Salicornia virginica* to heavy metal and petroleum contamination. *Environmental Pollution.*, v.137, n.2, p.241-252.
- Sacristán, D., Rossel, R.A.V. and L. Recatalá. (2016) Proximal Sensing of Cu in Soil and Lettuce Using Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Geoderma.*, v.265, p.6-11.
- Sauerbeck, D.R. (1991) Plant element and soil properties governing uptake and availability of heavy metals derived from sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution.*, v.57, n.1, p.227-237.
- Shi, T., Liu, H., Wang, J., Chen, Y., Fei, T. and Wu, G. (2014) Monitoring arsenic contamination in agricultural soils with reflectance spectroscopy of rice plants. *Environmental Science & Technology.*, v.48, n.11, p.6264-6272.
- Shin, H., Yu, J., Jeong, Y., Wang, L., and Yang, D.Y. (2017) Case-Based Regression Models Defining the Relationships Between Moisture Content and Shortwave Infrared Reflectance of Beach Sands. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing.*, v.10, n.10, p.4512-4521.
- Shin, J.H., Yu, J., Jeong, Y., Kim, S., Koh, S.M. and Part, G. (2016) Spectral Characteristics of Heavy Metal Contaminated Soils in the Vicinity of Boksu Mine. *Journal of the Mineralogical Society of Korea.*, v.29, n.3, p.89-101.
- Sinclair, T.R., Schreiber, M.M. and Hoffer, R.M. (1973) Diffuse Reflectance Hypothesis for the Pathway of Solar Radiation Through Leaves 1. *Agronomy Journal.*, v.65, n.2, p.276-283.
- Slonecker, T., Haack, B. and Price, S. (2009) Spectroscopic analysis of arsenic uptake in *Pteris* ferns. *Remote Sensing.*, v.1, p.644-675.
- Sridhar, B.M., Han, F.X., Diehl, S.V., Monts, D.L. and Su, Y. (2007) Spectral reflectance and leaf internal structure changes of barley plants due to phytoextraction of zinc and cadmium. *International Journal of Remote Sensing.*, v.28, n.5, p.1041-1054.
- Tang, X., Pang, Y., Ji, P., Gao, P., Nguyen, T.H. and Tong, Y.A. (2016) Cadmium uptake in above-ground parts of lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety.*, v.125, p.102-106.
- Thenkabail, P.S., Mariotto, I., Gumma, M.K., Middleton, E.M., Landis, D.R. and Huemmrich, K.F. (2013) Selection of hyperspectral narrowbands (HNBS) and composition of hyperspectral twoband vegetation indices (HVIs) for biophysical characterization and discrimination of crop types using field reflectance and Hyperion/EO-1 data. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing.*, v.6, n.2, p.427-439.
- Ulmanu, M., Anger, I., Gament, E., Mihalache, M., Ploeanu, G. and Ilie, L. (2011) Rapid determination of some heavy metals in soil using an X-ray fluorescence portable instrument. *Research Journal of Agricultural Science.*, v.43, n.3, p.235-241.
- Wang, F., Gao, J. and Zha, Y. (2018) Hyperspectral sensing of heavy metals in soil and vegetation: Feasibility and challenges. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing.*, v.136, p.73-84.
- Weindorf, D.C., Zhu, Y., Chakraborty, S., Bakr, N. and Huang, B. (2012a) Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for environmental quality assessment of peri-urban agriculture. *Environmental Monitoring and Assessment.*, v.184, n.1, p.217-227.
- Weindorf, D.C., Zhu, Y., McDaniel, P., Valerio, M., Lynn, L., Michaelson, G., Clarke, M. and Ping, C. L. (2012b). Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. *Geoderma.*, v.189, p.268-277.
- Woolley, J.T. (1971) Reflectance and transmittance of light by leaves. *Plant Physiology.*, v.47, n.5, p.656-662.
- World Health Organization (WHO) (2001) Environmental Health Criteria for Zinc, Available from: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm>. Accessed 2004 September 13
- Zhu, Y., An, F. and Tan, J. (2011) Geochemistry of hydrothermal gold deposits: a review. *Geoscience Frontiers.*, v.2, n.3, p.367-374.