

중부지역 과수원 토양중의 중금속 함량 평가

정구복* · 김원일 · 이종식 · 신중두 · 김진호 · 윤순강

농업과학기술원 환경생태과

(2003년 7월 14일 접수, 2004년 2월 10일 수리)

Assessment on the Content of Heavy Metal in Orchard Soils in Middle Part of Korea

Goo-Bok Jung*, Won-Il Kim, Jong-Sik Lee, Joung-Du Shin, Jin-Ho Kim and Sun-Gang Yun (National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea)

ABSTRACT : Objectives of this study were to monitor the distribution of heavy metals, to compare extractable heavy metal with total content and to investigate the relationships between soil physico-chemical properties and heavy metals in orchard soil. Sampling sites were 48 in Gyeonggi, 36 in Gangwon, 36 in Chungbuk, and 44 in Chungnam. Soils were collected from two depths, 0 to 20 and 20 to 40 cm (here after referred to as upper and lower layers) from March to May in 1998. Total contents of heavy metal in soils were analyzed by ICP-OES after acid digestion ($\text{HNO}_3\text{:HCl:H}_2\text{O}_2$) whereas extractable contents were measured after successive extraction of 0.1 N-HCl, 0.05 M-EDTA, and 0.005 M-DTPA. Mercury was analysed by mercury atomizer. The average contents of Cd, Cu, and Pb in the extractant with 0.1 N-HCl at upper layer were 0.080, 4.23, and 3.42 mg/kg, respectively. As content in the extractant with 1 N-HCl was 0.44 mg/kg, and total contents of Zn, Ni, and Hg were 78.9, 16.1, and 0.052 mg/kg, respectively. The ratios of concentrations of heavy metals to threshold values (Cd 1.5, Cu 50, Pb 100, Zn 300, Ni 40, Hg 4 mg/kg) in Soil Environmental Conservation Act in Korea (2001) were low in the range of 1/2.5~1/76.9 in orchard soils. The ratios of extractable heavy metal to total content ranged 5.4~9.21% for Cd, 27.9~47.8% for Cu, 12.6~21.8% for Pb, 15.8~20.3% for Zn, 5.3~6.3% for Ni, and 0.7~3.6% for Hg, respectively. Cu and Pb contents in 0.05 M-EDTA extractable solution were higher than those in the other extractable solution. Total contents of Cd, Ni, and Ni in soils were negatively correlated with sand content, but positively correlated with silt and clay contents. Ratios of extractable heavy metal to total content were negatively correlated with clay content, but Zn and Ni contents were positively correlated with soil pH, organic matter, and available phosphorous. Therefore, the orchard soil was safe because the heavy metal contents of orchard soil were very low as compared to its threshold value in the Soil Environmental Conservation Act. However, it need to consider the input of agricultural materials to the agricultural land for farming practices for assessment of heavy metals.

Key words: orchard soil, heavy metals, extractability, distribution.

서론

최근 환경오염에 대한 사회의 관심이 높아지면서 농업환경분야에서도 농산물 안전성과 관련된 평가 연구가 활발히 진행되고 추세이다. 자연 생태계는 오염물질을 분해 또는 완충 역할을 함으로써 환경오염원을 스스로 정화할 수 있는 기능이 지니고 있다. 그러나 오염물질이 토양의 허용한계 이상으로 유입되면 자정능력을 초과하여 토양기능을 상실케 되

로 심각한 환경문제를 야기시킬 수 있다^{1,3)}. 특히 토양 오염원 중에서 용해성이 높은 유기물 및 무기염류와 달리 중금속류는 토양내에서 분해되기 보다는 일단 유입되면 장기간 축적되어 식물의 생육피해와 먹이연쇄를 통하여 직·간접으로 인·축에 피해를 줄 수 있다^{4,7)}.

농경지에서 유해 중금속에 의한 위해성은 작물피해와 흡수이행, 축적문제로 볼 수 있는데^{1,8,9)}, 첫째는 토양내 불용성의 중금속 함량분포가 높아 식물체로의 이행성이 낮거나 식물이 한계량 이상 흡수할 경우 생육장해를 일으키는 직접적인 피해로 Cu, As, Zn, Pb, Cr 등이 이에 속한다. 둘째는 작물생육에는 비교적 피해가 적지만 식물체로의 이행성이 높아 농작물이 유해한 수준까지 오염되기 때문에 사람과 가축에 영향을

*연락처:
Tel: +82-31-290-0222 Fax: +82-31-290-0206
E-mail: gbjung@rda.go.kr

주는 간접적인 피해로 Cd, Hg, Se 등이 이에 속한다. 따라서 전자보다 후자의 경우가 만성적인 중독현상을 일으켜 더 큰 문제를 야기시키고 있다.

중금속에 의한 농경지 오염은 각종 산업활동으로 발생하는 다량의 폐기물, 폐수 및 대기의 분진이 주 오염원으로 알려져 있다. 특히 과수원이나 시설재배 토양은 논토양 및 노지 밭토양에 비해 폐수나 분진보다도 불량퇴비 유입과 농업자재의 과다사용이 토양내 중금속 함량 증가의 주원인으로 볼 수 있다⁸⁾.

작물의 중금속 흡수이행 및 유효도 평가를 위한 단일침출 방법중에서 토양내 중금속의 유효도 평가방법중 하나인 중금속 총함량에 대한 가용성 함량의 비율은 오염원의 특성 및 토양의 이화학성에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있다^{6,9,10)}. 따라서 토양내 중금속 침출능에 대한 평가는 분석대상이 되는 중금속의 종류, 토양특성 및 오염정도에 따라 침출액을 달리 적용하여 평가하고 있다.

우리나라에서 농경지별 중금속함량 및 분포특성에 대하여는 몇몇 연구자에 의해 보고된 바 있으나¹¹⁻¹⁶⁾ 토양내 중금속의 유효도와 관련된 토양인자에 대한 평가는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 중금속의 위해성을 이해하기 위해서는 토양내 중금속의 유효도와 작물 흡수이행, 그리고 이와 관련이 깊은 중금속 오염도, 토성, pH, 유기물, CEC 등 토양인자와 식물인자에 대한 영향정도를 파악할 필요가 있다¹⁷⁻¹⁹⁾.

본 조사에서는 과수원 토양의 중금속 유효도를 평가하기 위하여 중부지역 과수원 토양을 대상으로 중금속 함량 및 분포특성, 총함량에 대한 침출액별 함량비율과 토양 이화학적 특성과의 관계를 비교 검토하여 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시료 채취

1998년 3~5월에 중부지역인 경기, 강원, 충북 및 충남을 대상으로 지대, 지형 및 도별 면적비를 고려하여 Table 1과 같이 과수원 토양 164지점을 표토(0~20 cm)와 심토(20~40 cm)로 구분하여 채취하였다. 과수 종류별 채취점수는 중부지역 주요 과수를 중심으로 사과 59, 배 63, 포도 42점을 각각 채취하였다. 토양시료 채취는 과수원에서 비료나 퇴비를 주로 주간사이 및 가지 끝 부분에 사용하는 것을 감안하여 먼저 대표적인 과수 5~6주를 선정 후 나무의 밑동에서 가지 끝

Table 1. Sampling sites and numbers from orchard soils in the middle part of Korea

Provinces	No. of sampling sites
Gyeonggi	48
Gangwon	36
Chungbuk	36
Chungnam	44
Total	164

을 기준으로 30 cm 안쪽에 위치한 지점에서 채취하였다.

조사지역인 중부지역 과수원에 대한 토양의 입경분포는 모래 9.8~90.0, 미사 6.5~60.7, 점토 3.5~33.5% 범위내에 있었다. Table 2에서 표토에 대한 토성의 분포비율을 보면 주로 사양토가 50.0%인 82지점, 양토 및 미사질양토가 34.8%인 57지점으로 총 84.8%였다. 다음으로 사질토양인 사토 및 양질사토는 6.1%인 10지점, 식질토양인 식양토 및 미사질식양토는 9.1%인 15지점이었으며 심토의 입경분포도 표토의 경향과 유사하였다.

Table 3은 조사지역중 총함량과 침출액별 중금속 평가를 위한 대상토양 60지점에 대한 과수원 토양의 화학성분 함량을 나타낸 것이다. 토양의 화학성은 우리나라 전국의 평균치와 유사하였고 과수원 토양의 적정함량 범위에 있었으나 인산함량은 적정함량 범위인 200~300 mg/kg보다 표토와 심토에서 2배 이상 높은 함량을 보였다⁹⁾.

시료 조제 및 분석

토양시료는 풍건하여 분쇄한 후에 눈금간격 2 mm(10 mesh)의 표준체로 통과시켜 일반성분 분석용으로 사용하였고, 토양을 다시 유발에 미세하게 갈아 눈금간격 0.15 mm(100 mesh)로 체걸음한 시료를 중금속 분석용으로 사용하였다. 토양의 이화학적 분석에서 농촌진흥청 토양화학분석법²⁰⁾에 준하여 pH(1:5)는 pH meter법, 유기물은 Tyurin법, 유효인산은 Lancaster법, 토성분석은 Sodium hexametaphosphate 용액에 의한 분산 후 Hydrometer를 이용하여 측정하였다. 토양의 가용성 중금속 분석은 환경부 토양오염공정시험방법²¹⁾에 준하여

Table 2. Distribution of the soil texture in orchard soil in the middle part of Korea

Soil depths	S & LS	SL	L & SiL	CL & SiCL
Samples	10	82	57	15
Distribution(%)	6.1	50.0	34.8	9.1
Samples	11	78	57	18
Distribution(%)	6.7	47.6	34.8	11.0

Table 3. Chemical properties of orchard soil in middle part of Korea

Soil depths	Selections	pH (1:5)	OM (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex. cations (cmol ⁺ /kg)		
					K	Ca	Mg
Upper layer	Average	5.9	26.1	766	0.65	5.7	1.24
	Maximum	7.7	42.0	1640	1.99	14.0	3.30
	Minimum	3.9	11.0	121	0.23	2.0	0.30
Lower layer	Average	5.6	20.6	636	0.55	4.9	1.12
	Maximum	7.2	41.0	1757	1.15	12.3	4.00
	Minimum	3.7	5.0	77	0.16	1.5	0.20

토양시료 10 g을 100 mL 삼각플라스크에 취하여 Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr은 0.1 N-HCl, As는 1 N-HCl을 각각 50 mL를 가하고 30°C에서 각각 1시간과 30분간 진탕한 후 여지 No. 5B로 여과하여 그 여액을 측정하였다. 또한 토양의 총 Hg분석은 건토시료를 직접 가열하여 기화시켜 분석하는 Mercury Atomizer (MA-1, Nippon instruments)로 분석하였다²¹⁾. 토양의 Cd, Cu, Pb 등 중금속의 총합량 분석²²⁾은 토양시료 1 g을 HNO₃(1:1) 10 mL를 가해 95°C에서 10~15분간 끓인 후 냉각하고 여기에 HNO₃ 5 mL를 가해 30분간 처리하였다. 처리한 여액이 끓지 않도록 데워 5 mL가 되도록 하고 2 mL의 물과 3 mL의 H₂O₂를 가해 가열판에서 과산화수소 반응을 행하였다. 또한 30% H₂O₂를 1 mL씩 가하면서 거품이 최소화 될 때까지 반복한 후 HCl 5 mL와 증류수 10 mL를 가해 가열판에서 끓지 않게 15분간 가열하였다. 위의 모든 조작은 watch glass를 덮은 상태에서 환류조건에서 행하였다.

단일 침출액별 비교시험은 토양시료 10 g을 삼각플라스크에 취하여 가용성 중금속 침출액으로 널리 이용되는 0.1 N-HCl, 0.005 M-DTPA 및 0.05 M-EDTA를 각각 50 mL를 가한 다음 25°C에서 1시간 진탕한 다음 여과하여 분석하였다. 본 연구에서 전처리 된 모든 토양의 중금속 함량은 유도결합플라즈마 발광광도계(ICP, GBC Integra XMP)를 이용하여 측정하였다²¹⁾.

결과 및 고찰

토양의 중금속 함량과 분포

우리나라 중부지역인 경기, 강원, 충북 및 충남지역에서 과수원 토양을 표토(0~20 cm)와 심토(20~40 cm)로 구분하여 조사한 중금속 함량은 Table 4와 같다. 표토중의 중금속함량은 Cd 0.080, Cu 4.23, Pb 3.42, Zn 16.4, Ni 0.78, Cr 0.79, As 0.44 및 Hg 0.052 mg/kg 이었다. 이러한 결과를 볼 때 우리나라 토양환경보전법²³⁾의 토양오염 우려기준(Cd 1.5, Cu 50, Pb

100, As 0.44, Hg 4 mg/kg)과 비교하여 1/12~1/77의 함량을 보였고, 또한 최고함량도 우려기준보다 낮아 안전한 수준으로 나타났다.

우리나라의 전국단위에서 95년부터 97년까지 조사된 경작형태별 중금속 평균치는 논토양이 Cd 0.133, Cu 4.52, Pb 4.62, Zn 3.9 mg/kg으로, 밭토양이 Cd 0.135, Cu 2.77, Pb 3.47, Zn 10.7, As 0.57 mg/kg으로, 시설재배지가 Cd 0.208, Cu 3.69, Pb 2.49, Zn 23.3, As 0.65 mg/kg으로 보고되었다¹¹⁻¹³⁾. 따라서 본 조사 결과를 근거로 하여 영농형태별로 비교하면 Cd가 시설재배지, Zn이 시설재배 및 과수원 토양에서 높았고, 상대적으로 논토양에서 Zn 함량이 매우 낮은 경향이 있었다. 다른 한편으로 산림토양의 중금속함량이 Cd 0.029, Cu 0.39, Pb 3.48, Zn 0.90, As 0.095 및 Hg 0.048 mg/kg로 보고되어 농경지보다 Cd, Cu, Zn 및 As 함량이 상대적으로 매우 낮게 나타났다¹⁵⁾.

Park 등²³⁾은 우리나라 전국 농경지에 대한 비료사용 실태를 총 12,907농가에서 조사한 결과에서 화학비료 및 퇴비의 사용량이 시설 및 채소재배지>과수재배지>곡류>논의 순으로 조사되어 경작형태별로 큰 차이를 보였다고 하였다. 위에서 언급한 농가의 비료사용 실태와 농업자재별 중금속 분석치²⁵⁾를 근거로 하여 연간 ha당 중금속 부하량을 이론적으로 계산하여 산정한 결과, Cd와 Zn의 부하량이 시설채소>과수원>밭>논토양 순이었고 농업자재별로는 부산물비료인 퇴비의 기여도가 매우 큰 것으로 나타났다. 또한 산정된 연간 ha당 중금속 부하량(g/ha)을 토양무게(1,250 ton/ha)를 근거로 하여 연간 함량증가율로 환산해 볼 때 Cd는 시설채소 0.018, 과수재배 0.011, 곡류 0.010, 논 0.005 mg/kg 이었고, Zn은 시설채소 7.8, 과수원 4.4, 곡류 4.1, 논 1.9 mg/kg으로 나타났다²⁵⁾. 또한 우리나라와는 농경환경의 차이는 있지만 유럽 경작지의 Cd 부하원인별 기여도는 비료 및 분뇨가 국가별로 72~96% 정도 차지하는 것으로 보고되었다²⁶⁾. 따라서 위의 결과에서 영농형태별 토양중 Cd와 Zn의 함량차이는 토양모재 및 재배작물의 특성 차이에도 기인할 수도 있으나 주로 영농방법에 따른 작기, 농업자재 종류 및 투입량의 차이에 의한 것으로 생각되었다.

토심별 중금속함량은 대체로 표토가 심토보다 높은 경향을 보였는데 특히 Cd, Zn 및 Cr의 함량차이가 크게 나타났다. 이러한 경향은 일반적으로 중금속류는 이동성이 적어 표토에 축적되고 토양내 중금속의 유효도를 나타내는 총합량에 대한 가용성함량의 비율이 토심이 깊어질수록 낮아지는 원인에 있다고 판단되었다⁶⁾.

Fig. 1은 과수원 토양내 중금속 함량의 분포특성은 나타낸 것이다. 토양내 중금속의 분포는 대체로 시료의 최빈수가 평균치보다 낮은 것으로 보아 일부 높은 함량을 지닌 시료가 평균치에 영향을 준 것으로 생각된다. 각 중금속별 분포양상은 주로 Cd 0.15, Cu 10, Pb 7.0, Zn 60, As 1, Hg 0.1 mg/kg 이하에 주로 분포하는 것으로 나타났다. 또한 Cd와 Zn의 분포양상은 대체로 밭과 시설재배 토양과 유사하였으나 논토

Table 4. Concentrations of heavy metals in the extractant with 0.1 N-HCl solution in orchard soils (Unit : mg/kg)

Soil depths	Selections	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	As ^{a)}	Hg ^{b)}
	Mean	0.080	4.23	3.42	16.4	0.78	0.79	0.44	0.052
Upper layer (n=164) ^{c)}	SD	0.058	5.16	2.58	16.5	0.95	1.26	0.47	0.076
	Max	0.405	38.92	27.78	105.5	7.95	8.42	4.14	0.537
	Min	0.014	0.71	0.26	1.4	0.08	0.03	nd	0.012
Lower layer (n=164)	Mean	0.059	3.48	3.51	10.6	0.53	0.51	0.36	0.045
	SD	0.050	4.03	2.32	12.6	0.45	1.22	0.44	0.033
	Max	0.331	26.53	24.84	123.9	3.01	14.41	3.41	0.166
	Min	0.014	0.55	0.83	1.0	0.03	0.03	nd	0.008

^{a)}Extracted with 1 N-HCl extraction solution, ^{b)}acid digestion (HNO₃:HCl:H₂O₂), ^{c)}Number of samples.

양과 비교하면 함량이 높은 분포비율이 매우 높게 나타났다(11-13).

이상의 결과에서 과수원 토양의 중금속 함량은 토양환경보전법의 토양오염기준²²⁾과 농작물 피해농도³⁾보다 매우 낮아 안전한 수준이나 최고함량 등 일부시료에서 토양의 오염유무를 평가할 수 있는 토양오염 판단기준 제시안²⁾(Cd 0.3, Cu 12, Pb 12, As 2 mg/kg)을 초과하였다. 또한 농업자재의 투입량이 높고 농업자재중 퇴비의 사용량이 높은 시설재배 및 과수원에서 중금속 부하량이 높다는 것을 볼 때 영농형태별 올바른 시비체계의 확립과 유해물질이 다량 함유된 불량 농자재 유입에 검토가 필요할 것으로 생각되었다^{18,11)}.

토양 중금속의 침출액별 함량평가

조사지역인 중부지역 과수원 토양중 60지점을 대상으로 표토와 심토로 구분하여 중금속 총합량, 침출액별 가용성 함량(HCl, DTPA, EDTA 침출용액) 및 가용성 함량비율을 조사한 결과를 Table 5에서 나타내었다. 표토 중의 중금속 총합량은 Cd 1.34, Cu 29.91, Pb 24.96, Zn 78.9, Ni 16.09, Cr 28.63 mg/kg 이었고 심토와 비교해 볼 때 Cu, Zn 및 Cr 함량이 약간 높았으나 다른 성분은 큰 차이를 보이지 않았다.

우리나라에서 토양에 대한 중금속 규제 및 평가방법은 토

양환경보전법^{21,22)}에 근거하고 있는데, 토양오염 평가방법에서 Zn, Ni 및 Hg는 다른 중금속과는 달리 총합량 분석을 기준으로 규제하고 있다. 본 조사 결과에서 나타난 과수원 토양중의 Zn 총합량 평균치는 토양환경보전법²²⁾의 토양오염 우려 및 대책기준인 300, 700 mg/kg과 비교하여 각각 1/4~1/9 수준이었고, Ni의 평균 총합량은 우려 및 대책기준인 40, 100 mg/kg과 비교하여 1/25~1/6수준으로 안전하였다.

토양의 중금속 유효도에 있어 총합량에 대한 가용성 함량의 비율은 오염원의 특성 및 토양의 이화학적성에 따라 큰 차이를 보일 수 있고, 토양의 유효태 함량 및 그 분포비율은 토양내 중금속의 잠재적인 식물 유효도를 판단할 수 있을 뿐만 아니라 토양층내 중금속 이동성과도 관련성이 있는 것으로 알려져 있다^{6,9,14,15)}. 중금속 총합량에 대한 침출성 가용성함량의 비율을 중금속의 침출능으로 보면 0.1 N-HCl의 침출능(침출성함량/총합량 × 100)은 평균치로 Cd 6.7%, Cu 27.9%, Pb 12.6%, Zn 20.3%, Ni 5.7%, Cr 3.6% 이었다. 이 값은 0.005 M-DTPA의 침출능과 비교하여 Zn과 Cr은 높았고, Cd과 Cu는 낮았으며, Pb과 Ni는 비슷한 경향이었다. 또한 0.05 M-EDTA의 총합량에 대한 침출능과 비교하여 Cu와 Pb는 상대적으로 낮았고 다른 성분은 0.005 M-DTPA과 유사한 경향을 보였다. 중금속 종류별 침출능 정도는 Cu>Zn>Pb>Cd>Ni>Cr의 순으로 낮아졌으며, 특히 Cu와 Pb의 경우 0.05 M-EDTA의 침출비율이 상대적으로 높게 나타났다. 토심별 중금속의 침출능은 Cu의 경우에만 심토에서 높았고 다른 중금속은 표토에서 높게 나타났다.

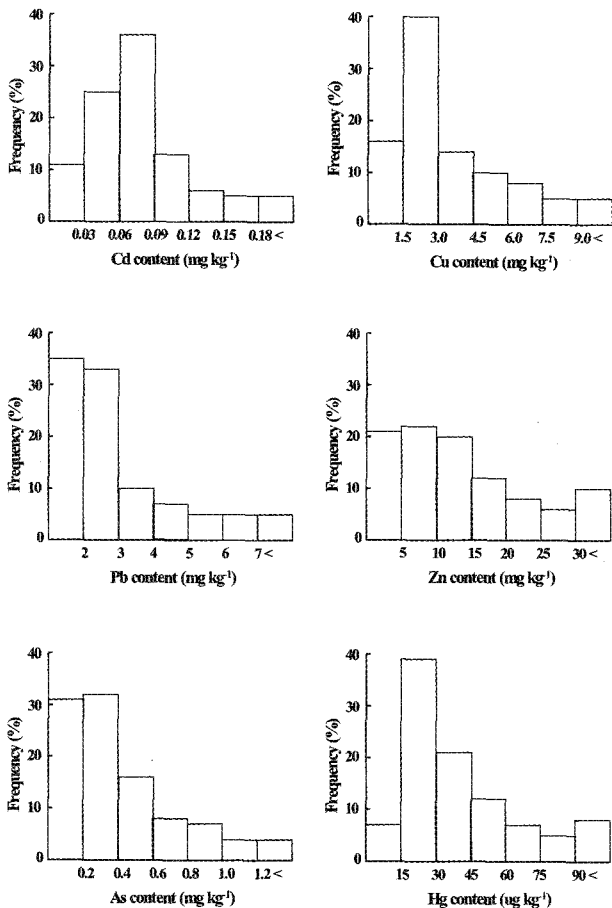


Fig. 1. Distribution of heavy metals in the orchard soils.

Table 5. Comparison heavy metal concentrations extracted with each extractable solution with total content

(Unit : mg/kg)

Extractable solutions	Soil depths	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
HCl	Upper layer (n=60) ^{a)}	0.090 (6.7) ^{b)}	8.34 (27.9)	3.13 (12.6)	16.0 (20.3)	0.92 (5.7)	1.03 (3.6)
	Lower layer (n=60)	0.061 (4.5)	8.59 (33.6)	3.39 (13.3)	11.28 (15.4)	0.61 (3.7)	0.75 (3.0)
DTPA	Upper layer	0.123 (9.2)	12.28 (41.0)	3.68 (14.7)	12.5 (15.8)	0.85 (5.3)	0.19 (0.7)
	Lower layer	0.040 (3.0)	10.91 (42.7)	3.51 (13.8)	8.9 (12.2)	0.57 (3.5)	0.15 (0.6)
EDTA	Upper layer	0.073 (5.4)	14.31 (47.8)	5.43 (21.8)	13.7 (17.3)	1.01 (6.3)	0.53 (1.9)
	Lower layer	0.049 (3.6)	12.70 (49.7)	5.23 (20.6)	9.5 (13.0)	0.65 (4.0)	0.43 (1.8)
Total	Upper layer	1.34	29.91	24.96	78.9	16.09	28.63
	Lower layer	1.35	25.56	25.41	73.4	16.21	24.64

a) Number of samples, b) Ratio of heavy metal extracted with each single extractable solution to total content.

중금속 오염지인 광산인근의 농토양에 대한 조사에서 Ryu 등¹⁴⁾과 Jung 등¹⁵⁾은 총함량에 대한 0.1 N-HCl 침출액의 함량 비율이 Cd와 Cu가 높았고, 토양 pH와 칼슘 함량이 높은 토양에서 상대적으로 침출율이 매우 낮았다고 하였다. 또한 0.1 N-HCl 침출액의 함량비율이 Cd 39.1, Cu 45.4, Zn 12.9%로 DTPA 및 EDTA의 침출능보다 높았으며 중금속별은 침출 비율도 본 조사지인 과수원 토양과는 상당한 차이를 보였다. 이러한 차이는 토양내 부하된 중금속 총농도가 높을수록 이동성이 높은 형태의 분포비율이 높아지는데 원인이 있다고 볼 수 있으며, 다른 한편으로는 폐금속광산 인근 오염토양은 일반토양보다 상대적으로 유효도가 높아 pH, 유기물 및 탄산염 등 토양화학성에 의한 영향정도가 클 것으로 생각된다^{7,9,17)}. 결과적으로 우리나라에서 토양오염 기준에 적용되는 분석방법인 0.1 N-HCl 침출비율을 볼 때 대상토양의 중금속 오염정도와 토양특성별로 매우 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 따라서 우리나라의 토양오염공정시험법에서 가용성함량 분석법으로 규제하는 항목인 Cd, Cu 및 Pb에 대한 다각적인 검토와 농업환경에 있어 토양내 중금속의 부하량 개념에 적합한 총함량 기준에 대한 평가 연구가 필요하다고 생각되었다.

토양 중금속과 이화학적성의 관계

Table 5에서 얻어진 토양의 중금속 총함량과 토양내 입경 분포와의 상관성을 Table 6에 나타내었다. 강산으로 분해한 토양 중 Cd, Pb 및 Ni의 총함량은 표토와 심토 모두에서 모래비율과 고도의 부의 상관성이 있었고, 미사 및 점토비율과는 정의 상관성이 있었다. 그러나 토양 중 Cu, Zn 및 Cr의 총함량과 입경분포와는 유의성이 전혀 인정되지 않았다.

Kabara and Singh⁶⁾는 금속제련소 인근 오염토양에서 토양 중 점토함량은 Zn 총함량과 정의상관을, 중금속 이동계수로 평가한 총함량에 대한 Cu, Pb 및 Zn의 유효태 함량비율과는 부의 상관성을 보여 중금속의 상대적인 이동성은 중금속 총함량이 증가할수록 커지고 점토함량이 높을수록 낮아진다고 하

Table 6. Relationships between total content of heavy metal with acid digestion and distribution of soil particle size in the orchard soils (n=60)

Soil depths	Particles	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
Upper layer	Sand	-0.40**	NS ^{a)}	-0.41**	NS	-0.35**	NS
	Silt	0.36**	NS	0.35**	NS	0.36**	NS
	Clay	0.39**	NS	0.44***	NS	0.27*	NS
Lower layer	Sand	-0.43**	NS	-0.52***	NS	-0.38**	NS
	Silt	0.34**	NS	0.42***	NS	0.33**	NS
	Clay	0.47***	NS	0.56***	NS	0.38**	NS

*, **, *** Significant at the 0.05, 0.01, and 0.001 probability level, ^{a)}NS : not significant.

였다. 또한 도시하수를 사용한 토양¹⁷⁾과 일반 농경지^{5,18)}을 조사한 결과에서 Cu, Ni, Pb 및 Zn의 총함량이 점토 및 미사함량과 정의 상관, 모래함량과는 부의 상관성을 보였다고 하여 본 조사치와 차이를 보였다. 이러한 차이는 토양오염원, 중금속 총농도 및 이화학적 특성이 상이한데 그 원인이 있으며^{7,9,10)}, 특히 점토는 Fe-Mn 산화물 형태로 중금속과 강하게 결합되어 토양내 중금속 이동성과 식물 이행성을 낮추는 것으로 알려져 있다^{1,18)}.

토양내 중금속의 이동성 및 유효도와 관련이 깊은 토양의 점토, pH, 유기물 및 인산 함량과 토양 중 총함량에 대한 침출액별 가용성 함량비율과의 관계는 Table 7과 같다. 토양내 총함량에 대한 침출액별 가용성 함량비율은 Pb를 제외한 중금속이 점토함량과는 부의 상관성이 나타났고, 토양중 Pb, Zn, Ni 함량은 토양 pH값과 정의상관이 있었다.

토양중 유기물함량과는 Cd, Zn 및 Ni 함량이 정의 상관성을 보였으며, 유효인산은 모든 침출액에서 토양내 Zn과 Ni 함량과 정의 상관성을, 0.1 N-HCl 침출성 Cd 함량과도 정의 상관성을 보였다. 특히 Zn과 Ni의 총함량에 대한 침출비율이 토양 pH 및 유기물과의 상관계수가 크게 나타나 관련성이 큰 것으로 생각되었다.

일반적으로 중금속 오염토양의 경우 토양내 중금속의 이동성 및 식물에 대한 유효도는 오염원의 특성, 중금속 부하량 및 토양의 이화학적 특성 등에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다^{4,6,18)}. 위의 결과에서 토양의 점토함량이 중금속 총함량에

Table 7. Relationships between physico-chemical properties and ratio of the each extractable solution to total content in soils (n=120)

Variables	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
----- 0.1 M-HCl extraction -----						
Clay	-0.21*	-0.25*	NS ^{a)}	-0.20*	-0.21*	-0.27*
pH	NS	NS	0.26*	0.43***	0.35**	NS
OM	0.49***	NS	NS	0.58***	0.38***	NS
Av.P ₂ O ₅	0.44***	NS	NS	0.41***	0.29**	NS
----- 0.005 M-DTPA extraction -----						
Clay	-0.25*	-0.36**	-0.27*	-0.24*	-0.25*	-0.35**
pH	NS	0.35**	0.34**	0.41***	0.38***	NS
OM	0.20*	NS	NS	0.56***	0.40***	NS
Av.P ₂ O ₅	NS	NS	NS	0.39***	0.27*	NS
----- 0.05 M-EDTA extraction -----						
Clay	-0.23*	-0.28**	NS	-0.21*	-0.20*	-0.38***
pH	NS	0.38***	0.21*	0.44***	0.39***	NS
OM	0.34**	NS	0.35**	0.58***	0.39***	0.26*
Av.P ₂ O ₅	NS	NS	NS	0.39***	0.25*	0.26*

*, **, *** Significant at the 0.05, 0.01, and 0.001 probability level, ^{a)}NS : not significant.

대한 침출액별 함량비율과 부의 상관성을 보여 일반 토양 및 오염지역에서 조사된 여러 보고^{12,17,19)}와도 일치하였는데 이는 토양내의 중금속류가 점토광물인 규산염 및 Fe-Mn 산화물과 강하게 결합되어 가용성으로 침출되는 가용성 함량비율이 낮은데 그 원인이 있다고 볼 수 있다. 그러나 토양의 pH값, 유기물 및 유효인산 함량은 침출액별로 차이는 있으나 총합량에 대한 가용성 중금속의 침출비율과 정의 상관성을 나타내 비오염 일반 밭토양의 경향과 유사하나 폐기물 연용 및 제련소 인근 중금속 오염지에서 평가한 보고^{6,9,17)}와는 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 비오염 토양의 경우 토양 pH가 높을수록 토양내 중금속 유효도가 낮아져 표토에 집적될 가능성이 높고, 중금속 오염토양은 총합량에 대한 가용성 함량비율이 매우 높고 비오염지에 비해 pH값, CEC 등 토양 화학성에 의한 영향정도가 큰데 원인이 있다고 생각된다^{4,10,19)}.

이상의 결과에서 과수원 토양의 중금속 함량은 토양환경보전법의 토양오염기준보다 상당히 낮게 나타나 안전하였으나 중금속 종류에 따라서는 농업자재에 의한 오염농도로 볼 수 있는 일부 토양이 분포하는 것으로 조사되었다. 따라서 최근에 불량 농자재의 유입과 그에 따른 농작물 피해사례가 급증하는 추세에 비추어 볼 때 영농형태별 중금속의 분포에 대한 원인해석과 농업자재에 의한 농경지내 중금속 부하평가 등에 근거한 중금속 오염유무를 평가할 수 있는 판단기준에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

요 약

우리나라 중부지역에서 1998년 3~5월에 과수원 토양 164 지점(경기 48, 강원 36, 충북 36, 충남 44지점)을 대상으로 표토(0~20 cm)와 심토(20~40 cm)로 나누어 채취하여 토양내 중금속함량과 분포특성, 총합량에 대한 침출액별 가용성 함량비율 및 토양 이화학적과의 관계를 비교 검토한 결과는 다음과 같다. 과수원 토양중 0.1 N-HCl 침출성 평균함량은 Cd 0.080, Cu 4.23, Pb 3.42 mg/kg, 1 N-HCl 침출성 As 평균함량은 0.44 mg/kg, 중금속 총합량은 Zn 78.9, Ni 16.09 및 Hg 0.052 mg/kg 이었다. 과수원 토양내 중금속 평균함량은 우리나라 토양환경보전법의 토양오염 우려기준(Cd 1.5, Cu 50, Pb 100, Zn 300, Ni 40, Hg 4 mg/kg)과 비교하여 1/2.5~1/76.9 수준으로 안전하였다. 토양의 중금속 총합량에 대한 침출액별 가용성 함량비율은 Cd 5.4~9.2, Cu 27.9~47.8, Pb 12.6~21.8, Zn 15.8~20.3, Ni 5.3~6.3, Cr 0.7~3.6% 이었고, 특히 0.05 M-EDTA 침출성 Cu 및 Pb의 침출비율이 상대적으로 높게 나타났다. 토양내 Cd, Pb 및 Ni의 총합량은 모래함량과 부의 상관, 미사와 점토함량과는 정의 상관성을 보였다. 토양의 중금속 총합량에 대한 침출액별 가용성 함량비율은 점토함량과는 부의 상관성을 보였으며, Zn과 Ni의 함량비율은 토양 pH값, 유기물 및 유효인산 함량과 정의 상관성을 보였다. 이상의 결과에서 볼 때 과수원 토양의 중금속 함량은 토양환경보전법의 토양오염기준보다 매우 낮아 안전하였으나 영농활동에 의한 영

향으로 볼 수 있는 농도수준이 검출된 일부 토양에서 조사되었다. 따라서 최근의 친환경농업 측면으로 볼 때 영농형태별 중금속의 분포 및 농업자재에 의한 농경지내 중금속 부하량에 근거하여 중금속 오염유무를 평가할 수 있는 판단기준에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

참고문헌

1. Fergusson, J. E. (1990) The heavy elements ; Chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon press.
2. Lim S. K. (1995) Studies on the establish of soil environmental standard in Korea, Korea Committee for Environmental Science and Research p.125-135.
3. NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology) (1999) Monitoring of the soil fertility in major agricultural land, A counter measuring studies to the changes of agricultural environment, p.3-60.
4. Anderson, M. K., Refsgaard, A., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B. W. and Hansen, C. B. (2002) Content, distribution, and solubility of cadmium in arable and forest soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1829-1835.
5. Holmgren, G. G. S., Meyer, M. W., Chaney, R. L. and Daniels, R. B. (1993) Cadmium, Lead, Zinc, Copper, and Nickel in Agricultural Soils of the United States of America, *J. Environ. Qual* 22, 335-348.
6. Kabala, C. and Singh, B. R. (2001) Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter, *J. Environ. Qual* 30, 485-492.
7. Ma, Lena Q., Fang Tan, and Harris, W. G. (1997) Concentrations and distribution of eleven metals in Florida soils, *J. Environ. Qual* 26, 769-775.
8. Jung, K. Y., Kwon, S. I., Jung, G. B., Kim, W. I. and Jeong, Y. G. (1997) Effect of long term application of sewage sludge on distribution and availability of heavy metals in soil-plant system, *Fourth International Conference, East and Southeast Asia Federation of Soil Science Societies*, p.335-347.
9. Ullrich, S. M., Ramsey, M. H. and Helios-Rybicka, E. (2000) Total and exchangeable of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland, *Applied Geochemistry* 14, 187-196.
10. McGrath, D. (1996) Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils, *The Science of The Total Environment* 178, 37-44.
11. Jung, G. B., Jung, K. Y., Cho, G. H., Jung, B. K. and Kim, K. S. (1998) Heavy metal contents in soils and vegetables in the plastic film house, *J. Korean Soc. Soil*

- Sci. Fert* 30, 152-160.
12. Jung, G. B., Kim, H. C., Jung, K. Y., Jung, B. K. and Kim, W. I. (1998) Heavy metal contents in upland soils and crops in Korea, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert* 31, 225-232.
 13. Kim, B. Y., Jung, B. K., Choi, J. W., Yun, E. S. and Choi, S. (1995) Heavy metals in paddy soils of Korea, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert* 28, 295-300.
 14. Ryu, S. H., Lee, J. R. and Kim, K. H. (1995) Sequential extraction of Cd, Zn, Cu, and Pb from the polluted paddy soils and their behavior, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert* 28, 207-217.
 15. Jung, G. B., Kim, W. I., Moon, K. H. and Ryu, I. S. (2000) Extraction methods and availability for heavy metal in paddy soils near abandoned mining areas, *Kor. J. Environ. Agric.* 19, 314-318.
 16. Jung, G. B., Kim, W. I. and Hyeon, G. S. (2000) Studies on the distribution of background concentrations of heavy metal of soils in Korea, *Annual Report Dept. of Agro-Environment, NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology)* p.24-31.
 17. Jeevan Rao, K. and Shantaram, M. V. (1997) Relationship between soil characteristics and heavy metals in municipal solid waste treated soils, *Fourth International Conference on the Biochemistry of trace elements* p.157-158.
 18. Ramos, L., Hernandez, L. M., and Gonzalez, M. J. (1994) Sequential fractionation of copper, lead, cadmium, and zinc in soils from or near Donana National Park, *J. Environ. Qual.* 23, 50-57.
 19. De Matos, A. T., Fontes, M. P. F., da Costa. L. M. and Martinez, M. A. (2000) Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils, *Environmental Pollution* 111, 429-435.
 20. 농촌진흥청 농업과학기술원 (1988) 토양화학분석법.
 21. 환경부 (2001) 토양오염공정시험법.
 22. U.S.A. EPA. (1992) Acid digestion of sediments, sludge, and soils, Method 3050A.
 23. 환경부 (2001) 토양환경보전법.
 24. 농촌진흥청 농업과학기술원 (1999) 농경지 시비양분의 환경영향평가 실증시험; 농가 비료이용 실태조사, 농촌진흥청 대형과제완결보고서, p.1-46.
 25. 농업과학기술원 농업환경부 (2002) 농경지의 중금속 부하량 평가연구, 미발표자료.
 26. Novotny, V. (1998) Nonpoint Pollution and Urban Storm-water Management; Water Quality Management Library (Vol. 9), Second edition, Technomic Pub Co.