

종 분석을 이용한 시설재배지 토양 구리와 아연의 집적, 이동성 및 유효성 평가

김록영 · 성좌경 · 이주영 · 이에진 · 정석재 · 이종식* · 장병춘

농촌진흥청 국립농업과학원 토양비료관리과

Accumulation, Mobility, and Availability of Copper and Zinc in Plastic Film House Soils Using Speciation Analysis

Rog-Young Kim, Jwa-Kyung Sung, Ju-Young Lee, Ye-Jin Lee, Sug-Jae Jung,
Jong-Sik Lee*, and Byoung-Choon Jang

Soil & Fertilizer Management Division, National Academy of Agricultural Science, RDA,
Suwon 441-707, Republic of Korea

Cu and Zn can be accumulated in plastic film house soils by long-term application of livestock manure or compost. The mobility and bioavailability of Cu and Zn accumulated in soils are strongly influenced by their chemical or geochemical species in soils. In order to assess the accumulation, mobility, and bioavailability of Cu and Zn in plastic film house soils, we determined their geochemical species using a sequential extraction, grouped into three pods: the total pool, the potentially mobil pool, and the mobil pool. Total contents of Cu and Zn, ranged from 14.9 to 53.1 mg kg⁻¹ for Cu and from 55.4 to 169 mg kg⁻¹ for Zn, lied by far below the soil contamination standards, but exhibited little accumulation compared with their geogenic concentrations. Mobile contents of Cu and Zn and their percentage of total contents were strongly affected by soil pH in addition to total contents and soil organic matter. Mobile contents of Cu, ranged from <0.01 to 1.71 mg kg⁻¹, showed their minimum between pH 5.0 and 6.0 and increased above pH 6.0 to 8.0. In contrast, mobile contents of Zn, varied from <0.01 to 12.4 mg kg⁻¹, showed their minimum above pH 7.0 and increased strongly with decreasing pH below 5.5~6.0. Potentially mobile and total contents of Cu and Zn rose with ascending soil organic matter. To assess ecological and toxic effects of Cu and Zn in soils, mobile and potentially mobile contents, as bioavailable and potentially bioavailable pools, should be considered more important than total contents.

Key words: Livestock manure, Micronutrient, Mobile contents, Speciation, Total contents

서 언

구리와 아연은 토양 미생물, 식물, 동물 및 인간의 필수적인 미량영양원소로 부족하면 결핍증상을 일으킬 수 있지만, 과잉으로 공급되면 토양 미생물과 식물에 독성을 일으킬 수 있어, 토양 비옥도와 작물생산에 악영향을 미치게 된다 (Bruemmer, 1986; Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Kuehnen and Goldbach (2004)에 의하면 농경지 토양의 구리와 아연 집적은 주로 가축분 퇴비 연용에 의해서 발생했으며, Verloo and Tack (1988)도 농경지 토양의 아연 투입은 가축분퇴비 (70%) > 대

기침전 (25%) > 화학비료 (4.5%) > 보통퇴비 (0.3%) > 하수오니 (0.2%) 순이라고 보고했다. Nriagu and Pacyna (1988)에 의하면 구리와 아연의 연간 토양 투입량은 세계적으로 각각 약 97만톤과 132만톤으로 추정되고 있다. 투입경로별로는 구리가 산업제조품 배출 (59만톤) > 석탄재 대기침전 (21만톤) > 농축산부산물 투입 (6.7만톤) > 목재폐기물 (2.8만톤) > 강우 (2.6만톤) > 화학비료/이탄 투입 (1.4천톤)이고, 아연이 산업제조품 배출 (47만톤) > 농축산부산물 투입 (32만톤) > 석탄재 대기침전 (30만톤) > 강우 (9.2만톤) > 화학비료/이탄 투입 (2.5천톤)이었다.

우리나라 농경지 토양에서도 화학비료 외에 가축분퇴비가 다량으로 투입되고 있고, 2007년 가축분뇨 연간 발생량은 약 5천2백만톤으로 약 90%인 4천7백만톤이 자원화되는 것으로 추정된다 (ME, 2009a). 가축분뇨 발생량은 매년 증가하는 추세이며, 더구나 육상폐기물 해양배

접수 : 2010. 11. 30 수리 : 2010. 12. 17

*연락처 : Phone: +82312900314

E-mail: jongslee@korea.kr

Table 1. Description of the optimized Zeien and Bruemmer (1989) sequential extraction and hypothetical interpretation of their seven fractions in terms of metal species, mobility, and availability in soils.

Fraction	Extractant, pH, Time (soil: water = 1: 25)			Metal species	Mobility & Availability
F1	1 M NH ₄ NO ₃	-	24 h	Mobile fraction (water soluble, exchangeable adsorbed metals, soluble metal-organic complexes)	Mobile (available)
F2	1 M NH ₄ OAc	6.0	24 h	Easily mobilizable fraction (specifically adsorbed, occluded near surfaces, bound to carbonates, weak metal-organic complexes)	Potentially mobile (potentially available)
F3	1 M NH ₄ OAc+ 0.1 M NH ₂ OH-HCl	6.0	30 min.	In Mn oxides occluded fraction	
F4	0.025 M NH ₄ -EDTA	4.6	90 min.	Organically bound fraction	
F5	0.2 M NH ₄ oxalate	3.25	4 h	In poorly crystalline Fe-oxides occluded fraction	
F6	0.2 M NH ₄ oxalate+ 0.1 M ascorbic acid	3.25	30 min.	In well crystalline Fe oxide occluded fraction	Immobile (sparingly available)
F7	conc.HNO ₃ /conc.HCl	-	3 h	Residual fraction	

출판리 종합대책 (MLTM, 2006)이 수립되면서, 2012년부터 가축분뇨 해양배출 전면금지로 가축분뇨의 농경지 투입은 더욱 증가할 것으로 예상된다. 우리나라 가축분 퇴비 중 구리와 아연 최대 허용량은 건물질 기준 각각 360과 900 mg kg⁻¹이다 (RDA, 2009). 가축분퇴비 중 구리와 아연 평균 함유량은 구리 79.8 mg kg⁻¹, 아연 463 mg kg⁻¹였다 (GARES, 2008).

농경지에 투입된 구리와 아연의 집적과 오염을 평가하기 위해서 우리나라에서는 2010년부터 전함량을 오염기준으로 사용하고 있다 (ME, 2009b). 그러나 전함량은 전체 양이온치환용량 중 구리와 아연의 포화정도를 판단 하기는 해 주지만, 생태학적 영향과 독성을 예측하기에는 부족하다. 구리와 아연을 비롯한 미량원소의 생물 이용가능성 및 독성은 그들이 토양 내 존재하는 화학적, 지화학적 종에 의해 영향을 받게 되며, 이들 중 분석은 순차적 분석법을 통해 광범위하게 수행되어왔다 (Tessier et al., 1979; Young et al., 2006; Zeien and Bruemmer, 1989). 분획 (fraction)을 통해 토양 내 결합형태를 파악하는 순차적 분석법이 엄격한 의미의 종 분석으로 사용되기에는 약간의 제한성이 있지만 (Gleyzes et al., 2002; Young et al., 2006), 토양 내 결합형태의 차이와 변화가 토양 중 사이의 차이와 변화를 명확하게 보여주기 때문에, 순차적 분석법이 효과적이며 경제적인 종 분석법으로 통용되고 있다 (Nolan et al., 2003; Voegelin et al., 2003).

다양한 순차적 분석법 중 Zeien and Bruemmer (1989)에 의해 최적화된 7단계 순차적 분석법은 토양 중 구리와 아연의 종을 이동태 (fraction 1; F1), 가이동태

(F2), 망간산화물결합태 (F3), 유기결합태 (F4), 비결정형 철산화물결합태 (F5), 결정형 철산화물결합태 (F6), 규산염격자결합태 (F7)로 분획한다. 이때 F1을 이동태 및 생물유효태로 (1 M NH₄NO₃ 추출), F2+F3+F4를 잠재적 이동태 및 잠재적 생물유효태로 (EDTA-Cocktail 추출), F5+F6+F7을 부동태 및 난(難)생물유효태로 정의할 수 있다 (Table 1; Gupta et al., 1996; Herms and Bruemmer, 1980; Rietz et al., 1984). 이동태 함량은 토양 내 수용성, 치환성 및 용해성 유기-금속 복합체를 내포하며, 독일과 스위스에서 전함량과 함께 농경지 토양 오염기준으로 사용되고 있다 (German BBodSchV, 1999; Swiss FOEFL, 1986). 잠재적 이동태 함량은 비교적 짧은 시간 (한 작기) 내에 토양 고상에서 용액으로 이동될 수 있는 함량을 의미하며, EDTA나 DTPA에 의해 추출 가능한 분획으로 정의되기도 한다 (Bruemmer et al., 1986). 본 논문에서는 시설재배지 토양에서의 구리와 아연의 종 분석을 통하여 이동태 함량, 잠재적 이동태 함량, 전함량을 토양 pH와 유기물 특성별로 조사하여, 구리와 아연의 토양 집적과 생물 유효성을 평가했다.

재료 및 방법

토양 시료 채취, 조제 및 분석 시설재배지에서 구리와 아연의 토양 집적과 작물 유효성을 평가하기 위하여, 2010년 4월에서 9월까지 9지역, 35농가에서 가축분 퇴비 연용 시설재배지를 중점적으로 표토 (0~20 cm) 35점을 채취하였다 (경기 여주, 평택, 경남 진주, 창원,

경북 상주, 충남 부여, 청양, 천안, 제주). 채취한 토양은 풍건하여 2 mm 체를 통과시킨 후, 일반 화학성 분석 (pH, organic matter (OM), electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC))과 구리와 아연의 토양 결합형태별 중 분석을 수행하였다. 토양 일반 화학성 분석은 농촌진흥청 토양 및 식물체 분석법 (NIAST, 2000)에 준하여 분석하였고, 구리와 아연의 중 분석은 Zeien and Bruemmer (1989)의 순차적 분석법에 의거하여 분석하였다. 왕수 분해법 (aqua regia)에 의한 전함량 분석은 환경부 토양오염공정시험기준 (ME, 2009c)에 의거해 막자사발로 간 후 0.15 mm 체를 통과한 토양시료를 사용하여 분석하였다.

구리와 아연 중 분석 구리와 아연의 중 분석에 사용된 추출액, 추출액 pH, 추출시간 및 추출한 종에 대한 해석은 Table 1에 기술하였다. 추출액의 pH는 F1 (이동태)에서는 토양 평형상태를 잘 반영해주는 완충하지 않은 1 M NH₄NO₃를 사용하여 토양 용액 자체의 pH에서 추출하도록 하였고, F2에서 F6까지는 완충용액을 사용하여 추출액의 pH를 6.0에서 3.25로 점진적으로 낮추었다. 또한 분획이 높아질수록 사용한 추출액의 복합체형성 강도와 환원 강도도 증가시켰다. 본 논문에서는 서론에서 언급했듯이 F1을 이동태 및 작물유효태 함량으로, F2 (가이동태) + F3 (망간산화물결합태) + F4 (유기결합태)를 잠재적 이동태 및 잠재적 유효태 함량으로, F5 (비결정형 철산화물결합태) + F6 (결정형 철산화물결합태) + F7 (규산염격자결합태)을 부동태 및 난(難)작물유효태로 정의하였다. 전함량은 단독 왕수법 (aqua regia)에 의해서 분석했으며, F1에서 F7까지 모두 더한 함량과 10% 이내의 편차를 보여주었다 (cf. Agbenin et al., 2010).

토양 일반 화학적 특성 조사한 토양의 pH는 4.7~7.9, 평균과 중앙값은 각각 6.4와 6.6이었다 (Table 2). pH 최소값 4.7은 제주도 화산회지역 감귤 시설재배지에서, 최대값 7.9는 경남 창원 국화 시설재배지에서 조사

되었다. 토양 유기물 범위는 8.1~154 g kg⁻¹이었고, 평균과 중앙값은 각각 58과 38 g kg⁻¹이었다. 최소값 8.1 g kg⁻¹은 여주 계분 연용 가지 시설재배지에서, 최대값 154 g kg⁻¹은 제주도 화산회지역 감귤 시설재배지에서 검출되었다. 토양 EC 범위는 0.3~34.5 dS m⁻¹이었고, 평균 5.7 dS m⁻¹, 중앙값 3.0 dS m⁻¹이었다. 최소값 0.3 dS m⁻¹은 현재 3년차 무시비 옥수수 재배를 하고 있는 국립농업과학원 여주 시험포장에서, 최대값 34.5 dS m⁻¹은 경남 창원 국화 시설재배지에서 조사되었다. 토양 양이온치환용량 (CEC)은 18.0~51.9 cmol_c kg⁻¹이었고, 평균과 중앙값은 각각 32.6과 30.8 cmol_c kg⁻¹이었다. 최소값 18.0 cmol_c kg⁻¹은 경남 진주 딸기 시설재배지 (점토함량 22%, OM 19 g kg⁻¹)에서, 최대값 51.9 cmol_c kg⁻¹은 경남 진주 수박 시설재배지 (점토함량 27%, OM 44 g kg⁻¹)에서 각각 검출되었다.

결과 및 고찰

시설재배지 토양 구리와 아연 전함량 조사한 토양의 구리 전함량 범위는 14.9~53.1 mg kg⁻¹으로, 50%는 26.6 mg kg⁻¹ 이하의 함량을, 90%는 42.3 mg kg⁻¹ 이하의 함량을 보였다 (Table 3; Fig. 1). 이것은 농경지 오염기준 150 mg kg⁻¹에는 훨씬 못 미치는 수준이었지만 (ME, 2009b), 지질학적 토양 평균 함량인 사질토양 3 mg kg⁻¹, 퇴스토양 15 mg kg⁻¹, 현무암질 토양 45 mg kg⁻¹ (Blume et al., 2010) 및 우리나라 산림토양의 자연배경농도인 15.3 mg kg⁻¹ (Yoon et al., 2009; Table 4)과 비교할 때 농업활동에 의한 구리 집적을 유추하게 했다. 최대값 53.1 mg kg⁻¹은 돈분퇴비를 연용한 토양에서 검출되었다. 토양 유기물 함량이 증가할수록 구리 전함량이 비례하여 증가하는 것으로 보아, 조사한 토양의 일부 구리 집적은 유기물을 함유한 가축분퇴비, 특히 돈분퇴비 투입에 의해 야기되었음을 추정하게 했다 (Kuehnen and Goldbach, 2004).

아연 전함량 범위는 55.4~169 mg kg⁻¹으로 구리에

Table 2. Chemical properties of 35 plastic film house soils.

	pH (1:5, H ₂ O)	OM g kg ⁻¹	EC dS m ⁻¹	CEC cmol _c kg ⁻¹
Min	4.7	8.1	0.3	18.0
Max	7.9	154	34.5	51.9
Mean	6.4	55	5.7	32.6
Median	6.6	38	3.0	30.8
N	35	35	35	19

Table 3. Total, potentially mobile, and mobile contents of Cu and Zn in 35 plastic film house soils.

	Cu					Zn				
	Total	Potentially mobile		Mobile		Total	Potentially mobile		Mobile	
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	% [†]	mg kg ⁻¹	% [‡]	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	% [†]	mg kg ⁻¹	% [‡]
Min	14.9	4.14	15.5	<0.01	<0.1	55.4	10.3	18.6	<0.01	<0.1
Max	53.1	30.2	65.3	1.71	6.4	169	130	76.8	27.9	12.4
Mean	28.9	13.6	46.3	0.53	2.3	111	51.9	45.5	3.46	2.6
Median	26.6	12.5	48.5	0.46	2.5	106	49.3	46.4	1.73	1.3
90. Per.	42.3	22.1	61.4	1.10	4.1	152	100	70.0	8.95	7.6
N	25	35	25	35	25	25	35	25	35	25

[†] Potentially mobile contents in percentage of total contents.

[‡] Mobile contents in percentage of total contents.

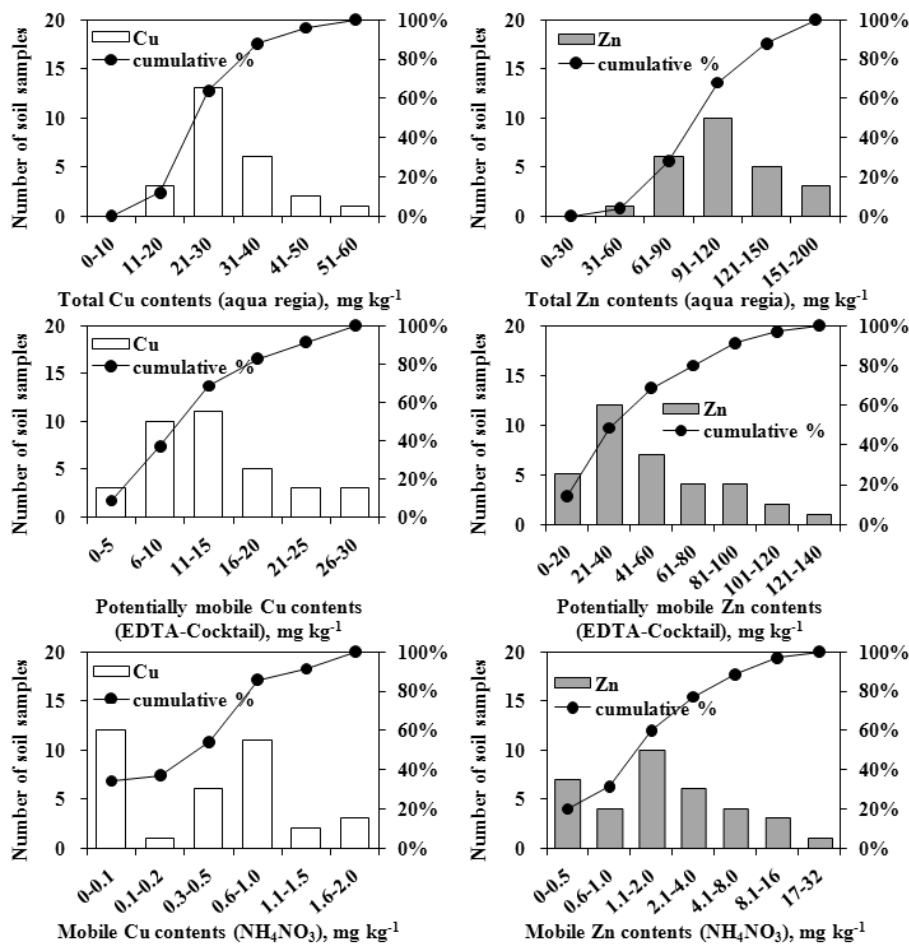


Fig. 1. Frequency distribution and cumulative frequency percentage of total contents (top), potentially mobile contents (mid), and mobile contents (bottom) of Cu (left) and Zn (right) in 35 plastic film house soils.

비해 비교적 높은 함량을 보여주었고, 조사한 토양의 50%는 106 mg kg⁻¹ 이하의 함량을, 90%는 152 mg kg⁻¹ 이하를 함유하고 있었다 (Table 3; Fig. 1). 농경지 아연 오염기준인 300 mg kg⁻¹에는 훨씬 못 미치는 수준이었으나 (ME, 2009b), 지질학적 토양 평균 함량인 사질토양 15 mg kg⁻¹, 펄스토양 55 mg kg⁻¹, 현무암질 토양 135 mg kg⁻¹ (Blume et al., 2010) 및 우리나라

산림토양의 자연배경농도인 54.3 mg kg⁻¹ (Yoon et al., 2009; cf. Kim et al., 2006; Table 4)과 비교할 때 인위적인 아연 집적이 있었음을 유추할 수 있었다. 최대값 169 mg kg⁻¹은 유기물 함량이 비교적 높고 (OM 52 g kg⁻¹), 우분퇴비를 연용한 오이 시설재배지에서 검출되었다. 토양 유기물 함량이 많아질수록 아연 전함량 또한 증가하였으며, 이것은 유기물을 함유한 가축분퇴

Table 4. Average geogenic concentrations of Cu and Zn in various rocks and soils.

	Cu	Zn
	mg kg ⁻¹	
Ultramafic rock [†]	15	40
Basalt [†]	90	110
Granite [†]	15	40
Clay stone [†]	50	90
Limestone [†]	4	20
Sandstone [†]	2	16
Soils from:		
Sand [‡]	3	15
Loess [‡]	15	55
Basalt [‡]	45	135
Usual range in soils [‡]	2-40	10-80
Forest soils (uncontaminated) [§]	15.3	54.3
Soils with various land uses (contaminated and uncontaminated) [¶]	24.1	106

[†]Cannon et al. (1978), [‡]Blume et al. (2010), [§]Yoon et al. (2009), [¶]Kim et al. (2006).

비, 특히 우분퇴비의 투입에 의한 집적임을 추정하게 했다 (Kuehnen and Goldbach, 2004).

시설재배지 토양 구리와 아연 잠재적 이동태 함량

구리의 잠재적 이동태 함량 범위는 4.14~30.2 mg kg⁻¹ 이었고, 조사한 토양의 50%는 12.5 mg kg⁻¹ 이하의 함량을 보여 주었다 (Table 3; Fig. 1). 최대치 30.2 mg kg⁻¹은 토양 pH 6.6, OM 66 g kg⁻¹, EC 22 dS m⁻¹, 전함량 49 mg kg⁻¹인 돈우분퇴비 연용 시설재배지에서 조사되었다. 전함량 중 잠재적 이동태 함량이 차지하는 비율은 15.5~65.3%였고, 중앙값은 48.5%로 구리 전함량의 약 50% 정도가 잠재적 이동태 함량으로 결합되어 있었다 (Table 3). 구리의 잠재적 이동태 함량 역시 토양 유기물 함량이 많아질수록 증가했고, 이것은 구리가 토양 내에서 주로 유기태로 결합되어 있음을 암시해 준다 (cf. Fig. 2).

아연의 잠재적 이동태 함량은 10.3~130 mg kg⁻¹의 분포를 보여 주었고, 조사한 토양의 50%는 49.3 mg kg⁻¹ 이하의 함량을 함유하고 있었다 (Table 3; Fig. 1). 최대치 130 mg kg⁻¹은 pH 6.5, OM 52 g kg⁻¹, EC 3.0 dS m⁻¹, 전함량 169 mg kg⁻¹를 보여준 우분퇴비 연용 오이 시설재배지에서 조사되었다. 잠재적 이동태 함량이 전함량 중 차지하는 비율은 18.6~76.8%로 구리보다 비교적 높았으나, 중앙값 46.4%는 구리와 비슷했다. 아연의 잠재적 이동태 함량 역시 유기물 함량이 높

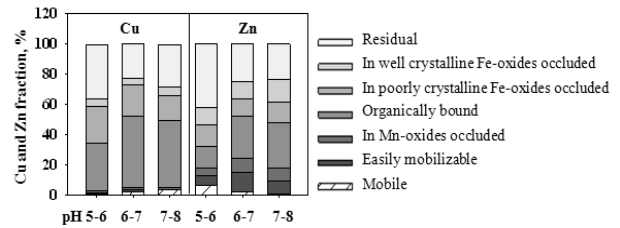


Fig. 2. Species distribution of Cu and Zn in 35 plastic film house soils classified as three groups depending on their pH (H₂O; 1:5).

아질수록 증가했다.

시설재배지 토양 구리와 아연 이동태 함량

구리의 이동태 함량 범위는 <0.01~1.71 mg kg⁻¹, 중앙값이 0.46 mg kg⁻¹로, 전함량 중 이동태 함량이 차지하는 비율이 평균 2.3%에 불과해, 구리는 토양 내 낮은 이동성을 보여 준다 (Table 3; Fig. 1; Fig. 3). 작물 독성을 고려한 독일 토양오염기준 1 mg kg⁻¹ (노출경로: 토양-작물질; German BBodSchV, 1999)은 5개의 시설재배지 토양에서 초과하였다 (이동태 함량 1.1~1.71 mg kg⁻¹; Fig. 3). 이들 토양은 전함량이 높거나 (26~49 mg kg⁻¹), pH가 높거나 (6.3~7.9), 유기물 함량이 비교적 높았으며 (37~66 g kg⁻¹), 이것은 구리의 이동태 함량이 전함량 외에 토양 pH와 유기물의 영향을 받음을 시사한다.

아연의 이동태 함량은 <0.01~27.9 mg kg⁻¹로 비교적 넓게 분포했고, 중앙값은 1.73 mg kg⁻¹로 구리 이동태 함량의 3배 정도였다. 일반적으로 아연은 카드뮴 다음으로 토양에서 이동성이 높은 원소로 알려져 있고 (Duees, 1987; Herms and Bruemmer, 1984), 높은 아연 함량은 카드뮴 독성을 낮추는 것으로 보고되었다 (Hornburg, 1991). 작물독성을 유발할 수 있는 아연 이동태 함량 4 mg kg⁻¹ (Blume et al., 2010)은 7개의 시설재배지 토양에서 초과하였고, 이들 토양은 높은 전함량 (85~159 mg kg⁻¹), 비교적 낮은 pH (4.7~6.7), 다양한 유기물 함량 (21~154 g kg⁻¹)으로 특징지어졌다 (Fig. 3). 아연의 이동태 함량은 전함량 외에 역시 pH에 의해 강하게 영향을 받았고, 전함량 중 차지하는 비율이 <0.1~12.4%, 중앙값이 1.3%였다.

토양 pH가 구리와 아연 이동태 함량에 미치는 영향

구리와 아연의 이동태 함량은 토양 pH에 의해서 강하게 영향을 받았고, 구리와 아연은 서로 상반된 관계를 보여 주었다 (Fig. 3). 구리의 이동태 함량은 토양 pH 5.0~6.0에서 최소값을 보여 주었고, pH 6.0 이상일 때 증가하기 시작하였는데, 이것은 구리가 중성이나 알칼리성에서 유기-금속 복합체를 더 많이 형성하고, 이들 복합체

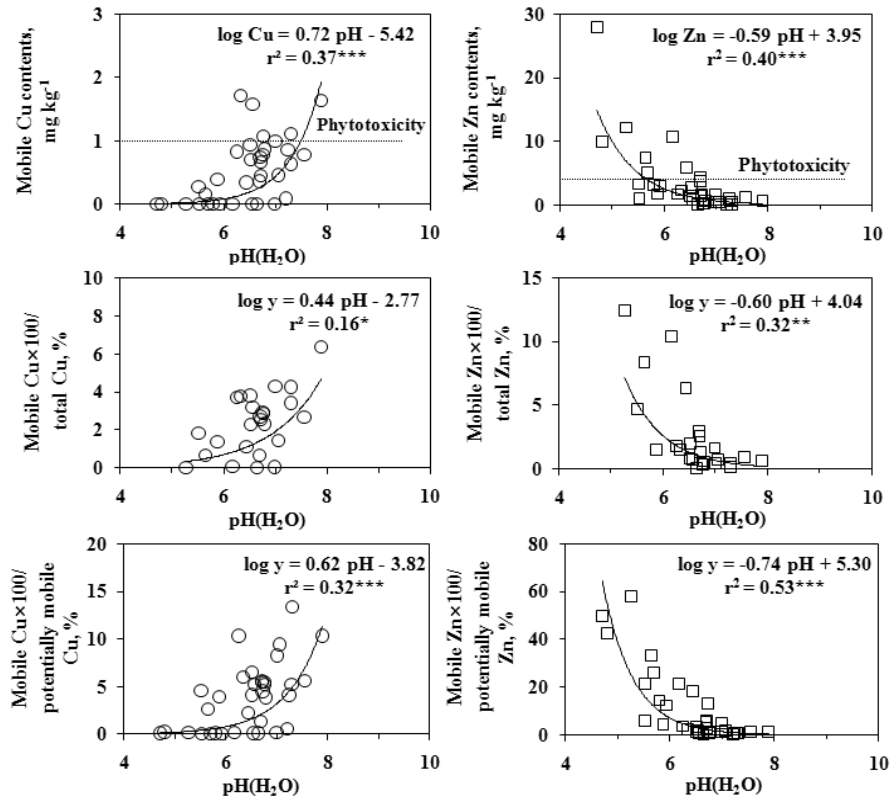


Fig. 3. Mobile contents (top), mobile contents in percentage of total contents (mid), and mobile contents in percentage of potentially mobile contents (bottom) of Cu (left) and Zn (right) in 35 plastic film house soils as a function of soil pH (H₂O; 1:5).

의 용해도는 pH가 높을수록 증가하기 때문이다 (Hermes, 1982; Liebe, 1999). 뿐만 아니라, 구리의 이동성은 pH 4.5 이하인 산성토양에서도 강하게 증가하는 것으로 알려져 있다 (Hornburg and Bruemmer, 1993). 이동태 함량이 전함량 중 차지하는 비율 역시 토양 pH에 의해 영향을 받았으며, pH가 증가할수록 증가하였다.

반대로 아연의 이동태 함량은 토양 pH가 낮아질수록 증가하였으며, pH 7.0 이상에서 최소였고, pH 5.5~6.0 이하에서 증가하기 시작하였다 (Fig. 3). 이것은 pH가 낮아지면서 아연의 비특이흡착태가 증가하고, 또한 망간이나 카드뮴처럼 아연의 유기-금속 복합체는 안정성이 낮아, 낮은 pH에서 쉽게 해리되어, 토양용액 중에 Zn²⁺ 이온으로 존재하기 때문이다 (Blume et al., 2010). 이동태 함량이 전함량 중 차지하는 비율도 토양 pH가 감소할수록 증가하였다.

뿐만 아니라, 이동태 함량 대 잠재적 이동태 함량 비율 역시 토양 pH에 의해 강하게 영향을 받았으며, 구리의 경우 토양 pH가 높아질수록 증가했고, 아연은 반대로 pH가 감소할수록 증가하였다 (Fig. 3). 함량 비율은 아연이 0.1~13.4%였고, 구리가 <0.1~58.2%였다.

토양 pH가 구리와 아연의 종 분포에 미치는 영향 조사한 시설재배지 토양의 구리는 유기결합태, 비결정형/결정형 철산화물결합태, 규산염격자결합태로 주로 존재했다 (Fig. 2). 이들 함량 분포 비율은 토양 pH에 의해서 영향을 받았고, pH 6.0 이상에서 이동태 함량과 유기태 함량 비율이 증가했다. 아연의 결합형태별 함량 비율은 분획별로 비교적 골고루 분포하였고, pH 6.0 이하일 때 이동태 함량 비율이 현저하게 증가하였다.

결론

시설재배지 토양에서의 구리와 아연의 집적과 이동성, 작물 유효성을 평가하기 위해, 순차적 분석법을 이용하여 전함량, 이동태 함량 및 잠재적 이동태 함량을 조사하였다. 구리 전함량 범위는 14.9~53.1 mg kg⁻¹, 중앙값은 26.6 mg kg⁻¹이었고, 아연 전함량 범위는 55.4~169 mg kg⁻¹, 중앙값은 106 mg kg⁻¹로, 농경지 토양 오염기준을 초과하지는 않았으나, 일반적인 지질학적 함량보다는 다소 높았다. 구리와 아연의 이동태 함량은 전함량과 토양 유기물 외에 특히 토양 pH의 영향을 강하게 받았으며,

구리의 이동성은 pH 5.0~6.0에서 가장 낮았고, pH 6.0 이상에서 증가했으며, 아연의 이동성은 pH 7.0 이상에서 가장 낮았고, pH 5.5~6.0 이하에서 증가했다. 일부 토양의 구리와 아연 이동태 함량은 식물독성 기준을 초과했다. 이동태 함량이 전함량 중 차지하는 비율 또한 토양 pH에 강하게 영향을 받았으며, 구리의 경우 중앙값이 2.5%였고, 아연의 경우 1.3%였다. 구리와 아연의 잠재적 이동태 함량은 토양 유기물이 함량이 높아질수록 증가하였다. 이처럼 구리와 아연의 토양 내 생물유효한 함량은 전함량보다는 토양 pH와 유기물에 의해서 더 강하게 영향을 받았다. 이동태 함량은 토양 평형 상태를 비교적 잘 대변해 주고, 생물유효태를 표현해 주기 때문에 구리와 아연의 생태학적 영향 및 독성을 평가하는 데 좋은 기준이 될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2010년도 농촌진흥청(국립농업과학원) 박사 후연수과정 지원사업에 의해서 이루어진 것이며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

Agbenin, J.O., G. Welp, and M. Danko. 2010. Fractionation and prediction of copper, lead and zinc uptake by two leaf vegetables from their geochemical fractions in urban garden fields in northern Nigeria. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 41:1028-1041.

Blume, H.P., G.W. Bruemmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Koegel-Knabner, R. Kretschmar, K. Stahr, and B.M.Wilke. 2010. Scheffer/Schachtschabel- Lehrbuch der Bodenkunde (16th ed.). Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Germany.

Bruemmer, G.W. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. In Bernhard (ed) *The importance of chemical speciation in environmental processes*. Springer Verlag, Berlin, Heridelberg, New York.

Bruemmer, G.W., J. Gerth, and U. Herms. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenaehr. Bodenk.* 149:382-398, Weinheim.

Cannon, H.L., G.G. Connally, J.B. Epstein, J.G. Parker, I. Thornton, and G. Wixson. 1978. Rocks: The geologic source of most trace elements. In H.L. Cannon (ed.) *Geochemistry and the Environment - Distribution of trace elements related to the occurrence of certain cancers, cardiovascular diseases, and urolithiasis. A Report of the workshop at South Seas Plantation, Captiva Island, FL.* *Geochem. Environ.* 3:17-31. Washington, DC.

Duees, G. 1987. Untersuchungen zu den Bindungsformen und oekologisch wirksamen Fraktionen ausgewählter toxischer Schwermetalle in ihrer Tiefenverteilung in Hamburger Boeden. Ph.D. Thesis, p. 266, University of Hamburg, Hamburg.

GARES (Gyeonggido Agricultural Research & Extension Services). 2008. Total management system for the safety of vegetables in plastic film house. Annual report. LS0902. http://www.nongup.gyeonggi.kr/Web/renewal/tech/tech_research_1st.jsp.

German 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.

Gleyzes, C., S. Tellier, and M. Astruc. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.* 21:451-467.

Gupta, S.K., M.K. Vollmar, 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. *Sci. Total. Environ.* 178:11-20.

Herms, U. 1982. Untersuchungen zur Schwermetalloeslichkeit in kontaminierten Boeden und kompostierten Siedlungsabfaellen in Abhaengigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand. Ph.D. Thesis, p. 269, University of Kiel, Kiel.

Herms, U. and G.W. Bruemmer. 1980. Einfluss der Bodenreaktion auf Loeslichkeit und tolerierbare Gesamtgelate an Nickel, Kupfer, Yink, Cadmium und Blei in Boeden und kompostierbaren Siedlungsabfaellen. *Landwirtsch. Forsch.* 33:408-423, Bonn.

Herms, U. and G.W. Bruemmer. 1984. Einflussgroessen der Schwermetalloeslichkeit und -bindung in Boeden. *Z. Pflanzenaehr. Bodenk.* 147:400-424, Weinheim.

Hornburg, V. 1991. Untersuchungen zur Mobilitaet und Verfuegbarkeit von Cadmium, Zink, Blei und Kupfer in Boeden. Ph.D. Thesis, p. 288, University of Bonn, Bonn.

Hornburg, V. and G.W. Bruemmer. 1993. Verhalten von Schwermetallen in Boeden. I. Untersuchungen zur Schwermetallmobilitaet. *Z. Pflanzenaehr. Bodenk.* 156:467-477, Weinheim.

Kataba-Pendias, A. and H. Pendias. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. CRC, Washington.

Kim, T.S., D.H. Kim, J.K. Yoon, J.G. Park, I.R. Chung, J.H. Kim, and H. Kim. 2006. Heavy metal distribution in Korean soils with regard to land use and analytical method. Abstract. Conference of the Korean Society for Soil and Groundwater Environment. pp. 242-246. 14.04. 2006. Dongguk University, Seoul.

- Kuehnen, V. and H.E. Godlbach. 2004. Heavy metal fluxes and balances on selected farms with different production methods. *USL*, 118, p. 213, University of Bonn, Bonn.
- 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.
- ME (Ministry of Environment, Republic of Korea). 2009a. Environmental statistics yearbook. No. 22. Gwacheon.
- ME (Ministry of Environment, Republic of Korea). 2009b. Enforcement Decree of the Soil Environment Conservation Act. 12th. amended. No. 333. 2009.6.25, Gwacheon.
- ME (Ministry of Environment, Republic of Korea). 2009c. Soil Contamination Standards Methods. 2009.09, Gwacheon.
- MLTM (Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, Republic of Korea). 2006. Act on the Management of Discharge of Land-based Pollutants unto the Coast. 2006.03, Gwacheon.
- NIAST. 2000. Methods of soil and plant analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon.
- Nolan, A.L., M.J. McLaughlin, and S.D. Mason. 2003. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environ. Sci. Technol.* 37:90-98.
- Nriagu, J.O. and J.M. Pacyna. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. 333/6169: 134-139.
- RDA. 2009. Official definition and standards for fertilizer. No. 2009-30, Suwon, Korea.
- Rietz, E., D. Sauerbeck, F. Timmermann, and A. Lueders. 1984. Plant availability and mobility of cadmium, lead, zinc, and copper as influenced by liming of a heavy-metal-contaminated soil. *Landwirtsch. Forsch.* 40:295-306, Bonn.
- Swiss FOEFL (Swiss Federal Office of Environment, Forests and Landscape). 1986. Ordinance Relating to Pollutants in Soil. Nr. 814.12, p. 17, Berne.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- Verloof, M. and F. Tack. 1988. In *Grondontleding en bemestingsadviezen*. Genootschap Plantenproductie en Ekosfeer, pp. 6, KVIV, Antwerpen.
- Voegelin, A., K. Barmettler, and R. Kretzschmar. 2003. Heavy metal release from contaminated soils: Comparison of column leaching and batch extraction results. *J. Environ. Qual.* 32:865-875.
- Yoon, J.K., D.H. Kim, T.S. Kim, J.G. Park, I.R. Chung, J.H. Kim, and H. Kim. 2009. Evaluation on natural background of the soil heavy metals in Korea. *J. Soil & Groundwater Env.* 14:32-29.
- Young, S.D., H. Zhang, A.M. Tye, A. Maxted, C. Thums, and I. Thornton. 2006. Characterizing the availability of metals in contaminated soils: I. The solid phase: Sequential extraction and isotopic dilution. *Soil Use Manage.* 21:450-458.
- Zeien, H. and G.W. Bruemmer. 1989. Chemical extractions to identify heavy metal binding forms in soils. *Mitt. Dt. Bodenkundl. Ges.* 59:505-510.