

Distribution of Phytoavailable Heavy Metals in the Korean Agricultural Soils Affected by the Abandoned Mining Sites and Soil Properties Influencing on the Phytoavailable Metal Pools

Ga-Hee Lim, Kye-Hoon Kim, Byoung-Hwan Seo¹, and Kwon-Rae Kim^{1*}

Department of Environment Horticulture, University of Seoul, Seoul 130-743, Republic of Korea

¹Department of Agronomy and Medicinal Plant Resources, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, 660-758, Republic of Korea

(Received: April 14 2014, Accepted: June 2 2014)

Absorption and accumulation of heavy metals in plants were determined by phytoavailable contents rather than total contents of heavy metals. Therefore, phytoavailability-based management protocol should be prepared for safe food crop production in contaminated agricultural lands. This study was conducted to understand the distribution and phytoavailability of heavy metal in the Korean agricultural soils affected by abandoned mining sites along with investigation of soil properties (soil pH, OM, DOC, clay content, Al/Fe/Mn content) influencing on the metal phytoavailability. For this, 142 agricultural soils located nearby 39 abandoned mining sites distributed in five province in Korea, were analyzed. Among the four different heavy metals, cadmium (Cd) and zinc (Zn) appeared to exist in more phytoavailable form than copper (Cu) and lead (Pb). Soil pH was the main factor governing phytoavailable Cd, Pb, and Zn showing positive relationship with partitioning coefficients of the corresponding metals; Cd ($r = 0.66$, $P < 0.001$), Pb ($r = 0.70$, $P < 0.001$), and Zn ($r = 0.62$, $P < 0.001$). This implied higher phytoavailability of the corresponding metals with higher soil pH. In contrast, phytoavailability of Cu ($r = 0.41$, $p < 0.01$) was only negatively related with soil DOC (dissolved organic carbon).

Key words: Cadmium, Copper, Lead, Zinc, Partitioning coefficient, Phytoavailability

Linear regression analysis between partitioning coefficients (K_d) of Cd, Pb in soils and soil properties.

Parameter	Regression equation	Coefficient	P value
Cd			
pH	$\text{Log}(K_d\text{-Cd}) = -1.85 + 0.88\text{pH}$	(+)0.66	<0.001
Log(OM)	$\text{Log}(K_d\text{-Cd}) = 2.39 - 1.10\text{Log(OM)}$	(-)0.24	<0.05
Log(DOC)	$\text{Log}(K_d\text{-Cd}) = 3.97 - 1.04\text{Log(DOC)}$	(-)0.39	<0.001
Log(Al+Fe+Mn)	$\text{Log}(K_d\text{-Cd}) = -2.77 + 1.20\text{Log(Al+Fe+Mn)}$	(+)0.29	<0.01
Pb			
pH	$\text{Log}(K_d\text{-Pb}) = -0.14 + 0.60\text{pH}$	(+)0.70	<0.001
Log(DOC)	$\text{Log}(K_d\text{-Pb}) = 4.96 - 0.69\text{Log(DOC)}$	(-)0.29	<0.01
Log(Al+Fe+Mn)	$\text{Log}(K_d\text{-Pb}) = -2.92 + 1.72\text{Log(Al+Fe+Mn)}$	(+)0.52	<0.001

+ and - indicate positive and negative correlations

*Corresponding author : Phone: +82557513223, Fax: +82557513229, E-mail: kimkr419@gntech.ac.kr

§Acknowledgement: This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ009219042014)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea. Also, this study was supported by the fund (NRF-2012R1A1A1041055) from the National Research Foundation of Korea.

Introduction

국내 금속광산 중 폐광산은 2,089개로 집계되고 있으며 (MIRECO, 2013), 폐광산 인근 농경지들이 중금속에 오염되었다는 많은 보고가 있었다 (Lee et al., 2010; Kim et al., 2010). 폐광산 주변에는 이전의 채광 및 선광·제련과정 등의 광산활동으로 인하여 배출된 폐석, 광미, 광산폐수 등이 방치되어 있고, 이들 광산폐기물들은 강우 등에 의해서 하부로 이동·확산되어 농경지와 수계에 지속적인 영향을 미치고 있다 (Jung et al., 2004). 폐광산 인근 농경지와 더불어 토양 오염유발시설 주변 농경지에서 생산되는 농산물은 중금속을 많이 흡수할 개연성이 있으며, 실제로 중금속 허용기준치를 초과하는 농산물이 생산되고 있어 농산물 안전성에 대한 대중적 관심이 높아지고 있다. 따라서 농림축산식품부는 폐광산 인근 농경지에서 생산되는 농산물의 안전관리를 위해 2006년부터 폐광 반경 2 km 이내 중금속 오염우려지역에서 생산되는 농산물의 중금속 농도를 조사하여 중금속 허용기준을 초과한 농산물은 폐기처분 하는 조치를 취하고 있다. 2010년부터는 폐광주변 농산물 안전관리를 강화하기 위한 조치로 기존 조사와 더불어 반경 2 km 이상에서도 오염이 우려되는 광산에 대해 반경 4 km까지 조사범위를 확대하여 농경지 및 농산물 중금속 오염조사를 실시해오고 있다. 이와 같은 조치는 이미 생산된 농산물에 대해서 유통 전 단계에서 오염 농산물의 유통을 차단하고자 하는 목적을 가지고 있다. 그러나 생산된 농산물에 대한 전수 조사가 이루어지기 어려운 뿐만 아니라 소규모의 지역 시장을 통한 유통을 차단하기도 어렵다. 또한 생산자의 농산물 소비문제도 여전히 남기 때문에 생산 후 검열에 의한 안전성 확보는 한계가 있다고 할 수 있다.

그러므로 중금속 오염 우려 농경지에서 생산되는 농산물의 안전성 확보를 위한 근본적인 관리는 생산 단계에서부터 시작되어야 할 필요가 있다. 생산단계에서의 관리는 작물에 의한 중금속 흡수를 저감시키는 것이며, 이를 위해서는 토양 내 중금속의 식물유효도 (phytoavailability)에 대한 이해와 더불어 농산물 안전성과 관련된 제도 및 정책에 식물유효도 개념을 적극적으로 도입할 필요가 있다.

토양 내 중금속의 식물유효도와 잠재적인 위해성을 평가할 때 중금속 총함량은 적절한 평가인자가 될 수 없다. 식물이 중금속을 흡수·축적하는 양은 토양 중 중금속의 총함량보다 식물에게 유효한 형태의 함량에 의해 결정된다고 보고되고 있다 (Ruby et al., 1993; Kim et al., 2012). 또한 다양한 중금속과 토양간의 상호작용에 있어 화학종 (chemical species) 또는 고체상 (solid phase) 간의 서로 상이하고 복잡한 분포 때문에 (Wang et al., 2004) 식물학적 측면에서는 중금속의 총함량 보다는 유효태 함량이 중요한 의미를 갖는다. 토양 내 중금속의 식물유효도는 토양 pH, 유기물

함량, 양이온교환용량, 철·망간 산화물 등과 같은 토양특성의 영향을 받기 때문에 이들 각 인자가 토양 중 중금속의 식물유효도에 미치는 영향을 파악하고, 이를 바탕으로 식물유효도 저감을 위한 토양관리 방안이 마련되어야 한다 (Wang et al., 2004; Kim et al., 2007). 현재 독일과 스위스 등 일부 국가에서는 중금속의 식물유효도 개념을 법적 기준에 반영하고 있다. 하지만 우리나라는 중금속 유효도 개념의 이해 및 정책적 적용이 아직 부족한 실정이므로 (Seo et al., 2013) 이에 대한 기초연구와 더불어 국내 기반의 근거 자료가 마련되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 폐광산 인근 오염 농경지에 대한 관리방안을 모색하고자 하는 연구의 일환으로 폐광산의 영향을 받은 농경지 토양의 중금속 식물유효도 분포와 더불어 식물유효도에 영향을 미치는 주요 토양특성 인자를 상관분석을 통해 알아보고자 하였다.

Materials and Methods

토양시료 본 연구는 2006년부터 2010년까지 우리나라 폐광산 인근 농경지 (논, 밭)에서 채취한 토양 (표토, 10–20 cm)을 이용하여 진행하였다. 5개 도 (강원, 경북, 충북, 충남, 전남)에 위치한 39개 폐광산 인근에 위치한 논과 밭에서 채취된 토양 시료 142점의 시료를 본 연구에 이용하였다 (Fig. 1). 모든 시료는 풍건하여 2 mm 체로 거른 후 플라스틱 용기에 보관되었던 것으로, 확보한 시료를 2013년에 일괄적으로 분석하였다.

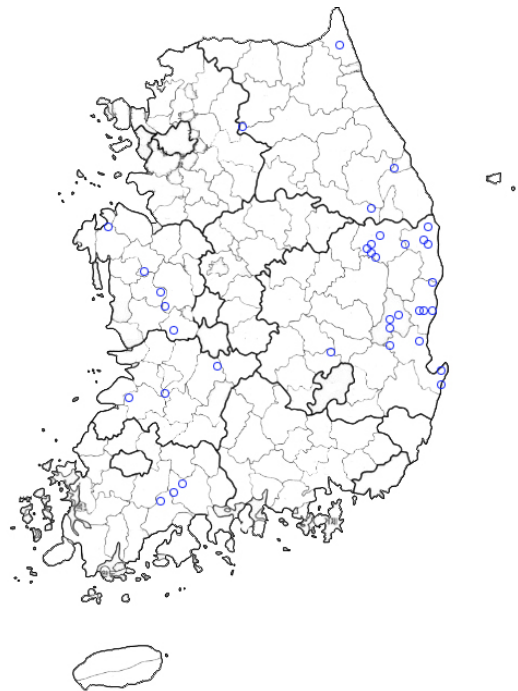


Fig. 1. The location of abandoned mining sites where the soil samples were collected.

토양 분석 토양 pH, 전기전도도 (Electrical conductivity, EC)는 토양과 증류수를 1:5 (w:v) 비율로 하여 1시간 교반시킨 후 각각 pH meter (MP220, Mettler Toledo, Switzerland) 및 EC meter (MC226, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 토양 유기물 함량은 강열감량법 (NAAS, 2010), 토양 중 용존유기탄소 (dissolved organic carbon, DOC)는 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 침출 후 TOC 분석기 (2100S, Analytik Jena, Germany)로 측정하였다. 알루미늄·철·망간 산화물 함량은 암모늄옥살산 추출법으로 추출한 (Schwertmann, 1964, 1973) 후 Whatman No. 42 (pore size 2.5 μm) 여과지로 여과하여 ICP-OES (8300DV, Perkin-Elmer, USA)로 분석하였다. 점토함량은 마이크로피펫법 (Miller and Miller, 1987)으로 분석하였다. 토양 중 중금속 (Cd, Cu, Pb, Zn) 함량은 총함량과 유효태 함량으로 구분하여 측정하였다. 중금속 총함량은 토양 1 g에 9 mL의 왕수 (aqua regia)를 넣고 흑연블럭분해기 (OD-98-001, ODLAB, Korea)로 분해하고 (NAAS, 2010) 분해 용액을 Whatman No. 42 (pore size 2.5 μm) 여과지로 거른 후 용액 중 중금속 함량을 ICP-OES로 측정하였다. 중금속 식물유효태 함량은 Seo 등 (2013)이 제시한 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 침출법에 따라 토양 10 g을 25 ml 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 추출한 후 Whatman No. 42 (pore size 2.5 μm) 여과지로 여과하고 여액 중 중금속 함량을 ICP-OES로 측정하였다.

데이터 분석 토양 중 중금속 함량과 중금속 식물유효도에 영향을 미치는 토양환경인자 간의 상관분석 (회귀분석)은 각각의 분석값을 pH와 점토함량을 제외하고, 로그 (log) 값으로 변환하여 실시하였다. 회귀분석은 SAS 프로그램 (SAS version 9.3, SAS Inc., USA)을 이용하였다. 데이터 분석에 사용된 분배계수, K_d 값은 토양용액 내 분포하는 중금속의 함량에 대한 고체입자에 분포하는 중금속의 비로써 중금속 유효도를 평가하기 위해서 널리 활용되고 있다 (Naidu et al. 1994; Sauvé et al. 2000a, 2000b; Krishnamurti and Naidu 2003). 본 연구에서는 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 추출법으로 측정된 식물유효태 농도에 대한 총농도 (왕수 분해)의 비율로 계산하였다.

분배계수 (K_d)

$$= \frac{\text{solid phase metal concentration in soil}}{\text{solution phase metal concentration in soil}}$$

$$\approx \frac{\text{total metal concentration (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{phytoavailable metal concentration (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

Results and Discussion

중금속 총함량 및 식물유효태 농도 분포 폐광산 인근 농경지 토양 142점의 중금속 농도 분포는 Table 1과 같다.

Cadmium 총함량 수치는 최대값이 47.5 mg kg^{-1} 으로서 토양환경보전법상의 토양오염 대책기준 (12 mg kg^{-1})을 약 4배 초과하는 토양이 포함되어 있었다. 평균값 또한 2.5 mg kg^{-1} 으로서 토양오염 우려기준 (4 mg kg^{-1})을 초과하지는 않았으나 우리나라 배경농도 0.2 mg kg^{-1} (Kang et al., 2012)보다 12배 정도 높은 수치였다. 이는 실험에 사용한 토양시료가 폐광산에 의한 영향으로 오염도가 높아진 것을 나타낸다. 토양 142점 중 Cd 토양오염 우려기준을 초과하는 토양은 21점이었고, 그 중 대책기준을 초과하는 토양은 12점이었다. Cu 총함량 수치는 최대값이 871 mg kg^{-1} 으로서 토양오염 대책기준인 450 mg kg^{-1} 를 약 2배 정도 초과하는 수치였고, 평균값은 57 mg kg^{-1} 으로 토양오염 우려기준 (150 mg kg^{-1}) 이하의 수치를 보였다. 그러나 우리나라 토양의 구리 평균 함량 13 mg kg^{-1} (Yoon et al., 2009) 보다는 약 4.5배 높았다. 토양 142점 중 Cu 토양오염 우려기준을 초과하는 토양은 15점이었고, 그 중 대책기준을 초과하는 토양은 2점이었다. Pb 총함량 수치는 최대값이 $6,950 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로서 토양오염 대책기준인 600 mg kg^{-1} 를 약 11배 이상 초과하는 수치였고, 평균값도 242 mg kg^{-1} 으로 토양오염 우려기준 (200 mg kg^{-1}) 이상이었다. 토양 142점 중 Pb 토양오염 우려기준을 초과하는 토양은 29점이었고, 그 중 대책기준을 초과하는 토양은 16점이었다. Zn 총함량 수치는 최대값이 $3,221 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로서 토양오염 대책기준인 900 mg kg^{-1} 를 3배 이상 초과하는 수치였다. 평균값은 197 mg kg^{-1} 으로 토양오염 우려기준 (300 mg kg^{-1}) 이하의 수치를 보였으나, 우리나라 토양의 아연 평균 함량 51 mg kg^{-1} (Yoon et al., 2009)을 3배 이상 초과하는 수치로서 역시 폐광산에 의한 영향을 받았음을 나타내었다. 토양 142점 중 Zn 토양오염 우려기준을 초과하는 토양은 20점이었고, 그 중 대책기준을 초과하는 토양은 9점이었다.

중금속별 식물유효태 함량(A)과 총함량 대비 식물유효태 함량의 비율(A/T)을 보면 Cd (평균 6.8)와 Zn (평균 3.9)이 Cu (평균 0.1)와 Pb (평균 0.9)보다 유효도가 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 선행 연구 결과와 유사한 결과로서, 문헌 조사로 취합된 유효태 농도들을 분석한 결과 중금속 유효도는 Cd>Zn>Cu>Pb 순인 것으로 보고되고 있다 (Pueyo et al., 2004). 또한 Irving-Williams 흡착계수에 따르면 중금속의 흡착계수는 $\text{Hg}^{2+}>\text{Pb}^{2+}>\text{Cu}^{2+}>\text{Zn}^{2+}>\text{Ni}^{2+}>\text{Co}^{2+}>\text{Cd}^{2+}$ 순으로 Cd와 Zn이 상대적으로 Cu와 Pb보다 흡착계수가 낮아 토양 중 유효도가 높은 것으로 나타난다 (Kim et al., 2009).

Table 1에 나타나 있는 K_d 값은 토양 고체입자와 토양용액 간의 중금속 분배계수로서 토양 내 중금속 유효도를 평가하는 값으로 널리 활용되고 있으며 (Naidu et al. 1994; Sauvé et al. 2000a, 2000b; Krishnamurti and Naidu 2003), K_d 값이 작을수록 토양용액 내 존재하는 중금속에 비해서 토양입자에 흡착되어 있는 중금속 양이 적어 유효도가 큼을

Table 1. Distribution of total and phytoavailable heavy metal concentrations in soils and its partitioning coefficient.

		^a T (mg kg ⁻¹)	^b A (μ g kg ⁻¹)	A/T (%)	^c K _d
Cd	Max.	47.5	381	42	32116
	Min.	0.1	0.3	0.01	2.4
	Ave.	2.5	29.3	6.8	531
	^d Background value	0.2	-	-	-
	^e Limit standard	4.0	-	-	-
Cu	Max.	871	1164	1.0	71185
	Min.	0.5	0.6	0.01	104
	Ave.	57	116	0.1	6299
	Background value	13	-	-	-
	Limit standard	150	-	-	-
Pb	Max.	6950	11364	4.1	328809
	Min.	1.5	3.0	0.01	241
	Ave.	242	213	0.9	11948
	Background value	16	-	-	-
	Limit standard	200	-	-	-
Zn	Max.	3221	12072	59.4	176166
	Min.	20	0.6	0.01	16
	Ave.	197	507	3.9	3881
	Background value	51	-	-	-
	Limit standard	300	-	-	-

^aTotal concentration of heavy metals using aqua regia digestion method

^bPhytoavailable concentration of heavy metals using 0.01M Ca(NO₃)₂ extraction method

^cSolid-liquid partitioning coefficient

^dAverage values for paddy field in Korea provided by RDA (Kang et al., 2012)

^eStandard limit registered in Soil Conservation Act 2009, Korea

의미한다. 본 연구에서는 0.01 M Ca(NO₃)₂을 이용하여 측정 한 유효태 함량에 대한 왕수 (aqua regia) 분해법에 의한 총 함량의 비율로 분배계수 값을 구하였다. 각 중금속의 유효도 농도 비교에서 나타난 바와 같이 본 연구에서 구한 K_d값의 평균 수치는 Pb>Cu>Zn>Cd 순으로 Cd이 상대적으로 다른 중금속에 비해서 유효도가 높음을 알 수 있다. 토양의 여러 특성 (토양 pH, 유기물 함량, 철·망간 산화물 함량 등)들은 토양 중 중금속의 식물유효도에 영향을 미치는데, 이들 환경 변화에 의한 중금속 식물 유효도 증가 혹은 감소는 K_d 값의 변화에 반영된다. 따라서, 식물유효도에 영향을 미치는 환경인자와 중금속 식물유효도와의 상관분석에 K_d값을 활용할 수 있으며, 추후 중금속 오염 농경지에 대한 관리 방안을 마련할 경우에도 분배계수, K_d값의 활용이 의미 있을 것으로 보인다.

토양 내 중금속 식물유효도에 영향을 미치는 토양특성
토양 내 중금속 식물유효도를 평가하고자 할 때 중금속 총 함량과 토양의 이화학적 특성을 반드시 함께 고려해야 한다

(Seo et al., 2013). Kim 등 (2007)은 중금속 별로 차이는 있으나, 토양 pH는 중금속 식물유효도와 음의 상관관계를 갖고, 토양 유기물은 흡착기능으로 인해 식물유효도를 감소시키거나 토양 용액 중 용존유기탄소 함량을 증가시켜 중금속의 식물유효도를 증가시키는 기능을 하기도 한다고 보고하였다. 또한 알루미늄·철·망간 산화물, 점토는 중금속을 흡착하는 기능을 하여 토양 중 중금속의 유효도를 감소시킨다는 연구결과도 있다 (Tack et al., 2006). 이러한 선행연구 결과를 토대로 본 연구에서는 국내의 폐광산 인근 오염 토양에서 중금속 식물유효도에 영향을 미치는 인자를 파악하고자 하였다. 이를 위해서 확보한 토양 시료를 이용하여 중금속 식물유효도에 영향을 미칠 것으로 예상되는 항목들을 분석하였다 (Table 2). 토양 pH가 최소 3.38에서 최대 8.54로 넓은 범위를 보이는 등 모든 토양환경인자들의 측정 수치는 폭넓게 분포하고 있어 회귀분석을 하기에 적절하였다.

폐광산의 영향을 받은 우리나라 오염 농경지에서 Cd, Pb, Zn의 식물유효도에 영향을 미치는 인자는 중금속 종류별로 다소 차이가 있었으나, 주로 토양 pH, 용존유기탄소 함량,

Table 2. Chemical properties of potentially influencing on the metal phytoavailability.

	pH	O.M.	Clay	DOC	(Al+Fe+Mn)
	(1:5)	g kg ⁻¹	%	----- mg kg ⁻¹ -----	-----
Max.	8.54	76.2	25.84	863.28	18786.0
Min.	3.38	4.10	0.80	24.48	997.4
Ave.	6.03	52.9	8.63	210.61	5282.5

Table 3. Linear regression analysis between partitioning coefficients (K_d) of heavy metals in soils and soil properties.

Parameter	Regression equation	Coefficient	P value
Cd			
pH	Log(K _d -Cd) = -1.85 + 0.88pH	(+)0.66	<0.001
Log(OM)	Log(K _d -Cd) = 2.39 - 1.10Log(OM)	(-)0.24	<0.05
Log(DOC)	Log(K _d -Cd) = 3.97 - 1.04Log(DOC)	(-)0.39	<0.001
Log(Al+Fe+Mn)	Log(K _d -Cd) = -2.77 + 1.20Log(Al+Fe+Mn)	(+)0.29	<0.01
Clay(%)	-	-	-
Cu			
pH	-	-	-
Log(OM)	-	-	-
Log(DOC)	Log(K _d -Cu) = 5.06 - 0.78Log(DOC)	(-)0.41	<0.01
Log(Al+Fe+Mn)	-	-	-
Clay(%)	-	-	-
Pb			
pH	Log(K _d -Pb) = -0.14 + 0.60pH	(+)0.70	<0.001
Log(OM)	-	-	-
Log(DOC)	Log(K _d -Pb) = 4.96 - 0.69Log(DOC)	(-)0.29	<0.01
Log(Al+Fe+Mn)	Log(K _d -Pb) = -2.92 + 1.72Log(Al+Fe+Mn)	(+)0.52	<0.001
Clay(%)	-	-	-
Zn			
pH	Log(K _d -Zn) = -0.13 + 0.50pH	(+)0.62	<0.001
Log(OM)	-	-	-
Log(DOC)	Log(K _d -Zn) = 4.57 - 0.76Log(DOC)	(-)0.31	<0.001
Log(Al+Fe+Mn)	Log(K _d -Zn) = 0.03 + 0.78Log(Al+Fe+Mn)	(+)0.22	<0.01
Clay(%)	-	-	-

+ and - indicate positive and negative correlations

알루미늄·철·망간 산화물인 것으로 나타났다 (Table 3).

이 중에서 토양 pH와 알루미늄·철·망간 산화물은 각 중금속의 분배계수와 양의 상관관계를 보이고 있었으며, 그 의미는 토양 pH가 높아지고 알루미늄·철·망간 산화물의 함량이 많을수록 토양 중 중금속이 고체상 (solid phase)으로 주로 존재하게 되어 식물유효도가 감소한다는 것이다. 특히 토양 pH는 여러 가지 환경인자 중에서 중금속의 식물유효도에 가장 크게 영향을 미치는 인자로 보고되고 있다 (Kim et al., 2007). 결국, 토양에 동일한 농도의 Cd, Pb, Zn이 존재하더라도 pH가 낮은 토양에서 이들 중금속이 농작물에 흡수되어 축적되는 양이 많아지게 되기 때문에, 오염농경지

에 대한 중금속 관리를 식물학적 측면에서 접근하기 위해서는 토양 중 중금속의 총함량과 더불어 토양 pH 수치가 함께 고려되어야 한다. 여기에는 토양환경보전법 상의 중금속 총함량 기준을 농경지 토양에 적용하기 위해서 토양 pH 범위 별로 적용 기준을 세분화 하는 방안 등이 포함될 수 있다. 또한, 중금속으로 오염된 농경지에서 안전한 농산물을 생산하기 위한 방안으로 농산물 생산단계에서 토양 pH를 다소 높이거나 철산화물을 함유하고 있는 개량제 등을 활용할 수 있음을 시사한다. 이와는 반대로 용존유기탄소 함량은 분석 대상이었던 모든 중금속 (Cd, Cu, Pb, Zn)의 분배계수와 음의 상관관계를 보이고 있었으며, 이는 토양용액에 용존유기

탄소 함량이 많아지면 고체상의 중금속이 용존유기탄소와 결합하여 수용상태 (solution phase)로 전화되어 식물유효도가 증가한다는 것을 의미한다 (Almas et al., 2000; Christensen and Christensen, 1999). 농업활동 중에서 토양의 용존유기탄소 함량은 토양에 공급되는 퇴비와 같은 유기물에서 유래하여 증가하게 된다. 중금속 유효도 저감 관련 몇몇 연구들은 토양에 공급되는 유기물이 중금속을 흡착하여 유효도를 감소시킨다고 보고하고 있는 반면 (Naidu et al., 1997; Qin et al., 2004), 또 다른 연구에서는 오히려 용존유기탄소 함량을 증가시켜 중금속의 유효도를 증가시킨다는 보고가 있다 (Almas et al., 2000; Christensen and Christensen, 1999). Table 3에 나타난 바와 같이, 본 연구에서 유기물의 함량은 오히려 카드뮴의 분배계수와 음의 상관관계, 즉 카드뮴의 식물유효도를 증가시키는 등 유기물 증가에 따른 중금속의 식물유효도 감소는 나타나지 않았다. 반면에, 농경지 토양에 공급되는 유기물은 오히려 용존유기탄소 함량을 증가시

켜 중금속 식물유효도를 증가시킬 것으로 보인다. 그 외 점토 함량은 중금속의 식물유효도 변화에 크게 기여하지 않는 것으로 나타났다.

중금속 식물유효도 분포와 토양의 이화학적 특성간의 다중상관분석 중금속 총함량과 식물유효태 함량과의 관계식에 토양의 이화학적 특성을 동시에 고려한 다중상관분석을 실시한 결과 (Table 4), Cd의 경우 토양 pH 이외에 유기물, 용존유기탄소, 알루미늄-철-망간 산화물, 점토 함량 등을 추가적으로 적용하여도 결정계수가 증가하지 않는 것으로 나타났다. 즉 토양 중 Cd의 식물유효태 함량 추정은 Cd 총함량과 토양 pH, 두 인자에 의해서 결정된다고 할 수 있다. 이와 같은 결과는 Zn의 다중회귀 분석에서도 나타나 토양 pH에 의해서만 결정계수가 큰 폭으로 상승하였다. 반면에, Pb의 식물유효태 함량 추정식에서 결정계수는 토양 pH와 용존유기탄소 함량을 추가하면서 크게 증가하는 것으

Table 4. Multiple stepwise regression of phytoavailable metal pools against total (T) concentrations of the corresponding metals combined with soil pH, OM, DOC, (Al/Fe/Mn) and clay.

Constant Parameters	^a R	P value
Log(bA-Cd)= 0.56 + 0.22Log ^c (T-Cd)	0.35	<0.001
Log(A-Cd) = 1.61 + 0.38Log(T-Cd) - 0.25pH	0.50	<0.001
Log(A-Cd) = 1.55 + 0.38Log(T-Cd) - 0.25pH + 0.05Log(OM)	0.49	<0.001
Log(A-Cd) = 2.45 + 0.38Log(T-Cd) - 0.30pH + 0.16Log(OM) - 0.30Log(DOC)	0.50	<0.001
Log(A-Cd) = 2.50 + 0.381Log(T-Cd) - 0.29pH + 0.17Log(OM) - 0.30Log(DOC) - 0.02Log(Al+Fe+Mn)	0.50	<0.001
Log(A-Cd) = 2.55 + 0.36Log(T-Cd) - 0.30pH + 0.21Log(OM) - 0.33Log(DOC) + 0.04Log(Al+Fe+Mn) - 0.02clay	0.50	<0.001
Log(A-Cu) = - 1.74 + 0.67Log(T-Cu)	0.57	<0.001
Log(A-Cu) = - 1.58 + 0.71Log(T-Cu) - 0.05pH	0.56	<0.001
Log(A-Cu) = - 1.53 + 0.73Log(T-Cu) - 0.06pH - 0.05Log(OM)	0.54	<0.01
Log(A-Cu) = - 4.40 + 0.87Log(T-Cu) - 0.01pH - 0.70Log(OM) + 1.01Log(DOC)	0.63	<0.001
Log(A-Cu) = - 4.28 + 0.89Log(T-Cu) - 0.01pH - 0.71Log(OM) + 1.02Log(DOC) - 0.06Log(Al+Fe+Mn)	0.62	<0.001
Log(A-Cu) = - 4.04 + 0.96Log(T-Cu) - 0.11pH - 0.74Log(OM) + 1.05Log(DOC) + 0.08Log(Al+Fe+Mn) - 0.07clay	0.69	<0.001
Log(A-Pb) = - 1.16 + 0.52Log(T-Pb)	0.66	<0.001
Log(A-Pb) = 0.37 + 0.73Log(T-Pb) - 0.43pH	0.77	<0.001
Log(A-Pb) = 0.90 + 0.75Log(T-Pb) - 0.46pH - 0.64Log(OM)	0.78	<0.001
Log(A-Pb) = 1.78 + 0.73Log(T-Pb) - 0.50pH - 0.52Log(OM) - 0.29Log(DOC)	0.89	<0.001
Log(A-Pb) = 3.82 + 0.80Log(T-Pb) - 0.44pH - 0.13Log(OM) - 0.12Log(DOC) - 0.91Log(Al+Fe+Mn)	0.82	<0.001
Log(A-Pb) = 3.85 + 0.81Log(T-Pb) - 0.44pH - 0.13Log(OM) - 0.11Log(DOC) - 0.95Log(Al+Fe+Mn) + 0.004clay	0.81	<0.001
Log(A-Zn) = - 0.24 + 0.47Log(T-Zn)	0.27	<0.001
Log(A-Zn) = 0.04 + 1.02Log(T-Zn) - 0.51pH	0.61	<0.001
Log(A-Zn) = 0.38 + 1.08Log(T-Zn) - 0.56pH - 0.44Log(OM)	0.61	<0.001
Log(A-Zn) = 0.96 + 1.08Log(T-Zn) - 0.59pH - 0.36Log(OM) - 0.19Log(DOC)	0.61	<0.001
Log(A-Zn) = 1.07 + 1.09Log(T-Zn) - 0.59pH - 0.34Log(OM) - 0.19Log(DOC) - 0.05Log(Al+Fe+Mn)	0.61	<0.001
Log(A-Zn) = 1.21 + 1.03Log(T-Zn) - 0.61pH - 0.25Log(OM) - 0.26Log(DOC) - 0.10Log(Al+Fe+Mn) - 0.03clay	0.62	<0.001

^aAdjusted R value

^bPhytoavailable concentration of heavy metals using 0.01 M Ca(NO₃)₂ extraction method

^cTotal concentration of heavy metals using *aqua regia* digestion method

로 나타나 Pb의 식물유효태 추정에 이 두 인자가 포함되어야 할 것으로 보인다. Cu의 경우 총합량과 더불어 용존유기탄소 함량이 식물유효도를 좌우하는 인자로 나타났으며 이는 Kim et al. (2009)이 보고한 결과와 일치하였다. 종합적으로 결정계수의 증가폭을 비교해 볼 때, Cu를 제외한 Cd, Pb, Zn의 식물유효태 변화에는 토양 pH가 가장 크게 작용하는 것으로 나타나 이들 중금속에 대한 식물유효태 관리에 있어 토양 pH가 가장 중요한 인자로 판단된다.

Conclusions

중금속으로 오염된 농경지에서 안전한 농산물을 생산하기 위해서는 생산단계에서의 토양관리 방안이 개선되어야 한다. 이를 위해서 토양 내 중금속의 식물유효도 개념에 기초한 농경학적인 접근이 이루어져야 한다. 중금속의 식물유효도는 토양 중 중금속의 총합량 중에서 식물에 의해서 흡수·이행될 수 있는 형태로 존재하는 중금속을 말하며, 토양 pH 등 다양한 토양환경인자에 의해서 변하게 된다. 본 연구 결과 우리나라 폐광산 인근의 오염토양에서는 토양 pH가 Cd, Pb, Zn의 식물유효도에 가장 크게 영향을 미치는 것으로 나타났으며 pH가 높을수록 이들 중금속의 식물유효도는 낮게 유지된다. 이 외에도 철 산화물의 증가도 Cd, Pb, Zn의 식물유효도를 낮추는 역할을 할 수 있는 것으로 나타났다. Cu의 경우는 식물유효도와 용존유기탄소 함량간에 양의 상관관계만 보였고, 그 외의 토양특성과는 유의한 상관성이 없었다. 중금속 식물유효도에 대한 보다 구체적인 이해를 위해서 추후 토양의 특성별 중금속 식물유효도의 변화가 실제 식물체로의 중금속 전이에 어떤 양상으로 나타날 것인가에 대한 연구가 추가로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

References

Almas A.R., M.B. McBride. and B.R. Singh. 2000. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. *Soil Science* 165:250-259.

Christensen J.B. and T.H. Christensen. 1999. Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC in polluted groundwater: a comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Environ. Sci. Tech.* 33(21):3857-3863.

Jung, M.C., M.Y. Jung. and Y.W. Choi. 2004. Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea. *Econ. Environ. Geol.* 37(1):21-33.

Kang, S.S., A.S. Roh, S.C. Choi, Y.S. Kim, H.J. Kim, M.T. Choi, B.K. Ahn, H.W. Kim, H.K. Kim, J.H. Park, Y.H. Lee, S.H. Yang, J.S. Ryu, Y.S. Jang, M.S. Kim, Y.K. Son, C.H. Lee, S.G. Ha, D.B. Lee. and Y.H. Kim. 2012. Status and changes in chemical properties of paddy soil in Korea. *Korean J. Soil Sci.*

Fert. 45(6):968-972.

Kim, K.R., G. Owens, R. Naidu. and K.H. Kim. 2007. Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil - A critical review. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 40(4):311-325.

Kim, K. R., G. Owens. And R. Naidu. 2009. Heavy metal distribution, bioaccessibility, and phytoavailability in long-term contaminated soils from Lake Macquarie, Australia. *Australian J. Soil Res.* 47(2):166-176.

Kim, K.R., J.S. Park, M.S. Kim, N.I. Koo, S.H. Lee, J.S. Lee, S.C. Kim, J.E. Yang. and J.G. Kim. 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(6):864-871.

Kim, K.R., J.G. Kim, J.S. Park, M.S. Kim, G. Owens, G.H. Youn. And J.S. Lee. 2012. Immobilizer-assisted management of metal-contaminated agricultural soils for safer food production. *J. Environ. Manage.* 102:88-95.

Krishnamurti, G.S.R. and R. Naidu. 2003. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma* 113(1):17-30.

Lee, J.S., Y.N. Kim. and K.H. Kim. 2010. Suitability assessment for agriculture of soils adjacent to abandoned mining areas using different human risk assessment models. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(5):674-683.

Miller, W.P. and M. Miller. 1987. A micro pipette method for soil mechanical analysis, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 18: 1-15.

MIRECO. 2013. Yearbook of mireco statistics (2012). p.5. Mine Reclamation Corporation. Korea.

NAAS, 2010. Analysis methods for soil chemical properties. NAAS. Suwon. Publication No. 11-1390802-000282-01.

Naidu, R., N.S. Bolan, R.S. Kookana. and K.G. Tiller. 1994. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European J. Soil Sci.* 45(4): 419-429.

Naidu, R., R.S. Kookana, M.E. Sumner, R.D. Harter, and K.G. Tiller. 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A Review. *J. Environ. Qual.* 26:602-617.

Qin F., X-Q. Shan. and B. Wei. 2004. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere* 57(4):253-263.

Ruby, M.V., A. Davis, T.E. Link, R. Schoof, R.L. Chaney, G.B. Freeman. and P. Bergstrom. 1993. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environ. Sci. Tech.* 27(13):2870-2877.

Sauvé, S., W. Hendershot. and H.E. Allen. 2000a. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Tech.* 34(7):1125-1131.

Sauvé, S., W.A. Norvell, M. McBride. and W. Hendershot. 2000b. Complexation and speciation of cadmium in extracted soil solutions. *Environ. Sci. Tech.* 34:291-296.

- Schwertmann, U. 1964. The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate, *Z. Pflanzenernahr Dung. Bodenkunde.* 105:194-201.
- Schwertmann, U. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.* 53:244-246.
- Seo, B.H., G.H. Lim, K.H. Kim, J.H. Kim, J.H. Hur, W.I. Kim, and K.R. Kim. 2013. Comparison of single extractions for evaluation of heavy metal phytoavailability in soil. *Korean J. Environ. Agri.* 32(3):171-178.
- Tack, F.M.G., E. Van Ranst, C. Lievens, and R.E. Vandenberghe. 2006. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma* 137(1):83-89.
- Wang, X.P., X.Q. Shan, S.Z. Zhang, and B. Wen. 2004. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere* 55:811-822.
- 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(3):32-39.