

메밀경작에 의한 논토양 내 아연존재형태 및 탈수소효소-활성도 변화

남윤선 · 이인숙 · 배범한^{†,*}

이화여자대학교 예코과학부 · *경원대학교 토목환경공학과

(2008년 9월 30일 접수, 2008년 11월 14일 채택)

C

Yoon-sun Nam · In-sook Lee · Bumhan Bae^{†,*}

Division of Ecoscience, Ewha Womans University

*Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungwon University

ABSTRACT : Changes of zinc speciation and dehydrogenase activity in soil were studied before and after a field scale phytoextraction by *Fagopyrum esculentum* at a paddy soil near a closed zinc mine. The concentrations of zinc in paddy soil, in which *Fagopyrum esculentum* was planted, ranged from approximately 600 mg/Kg(high Zn soil) to 300 mg/Kg(moderate Zn soil). Despite of severe growth inhibition by Zn at the high Zn region, *Fagopyrum esculentum* accumulated phytoavailable fraction of Zn absorbed from the soil, and enhanced soil dehydrogenase activity (DHA) that had been inhibited by Zn toxicity. After the plant cultivation of 2 months, the concentrations of phytoavailable Zn in the rhizosphere soil at high and moderate Zn region has decreased 25% and 75%, respectively. The amount of Zn reduction in the rhizosphere soil corresponds to that accumulated in plants (recovery 92~107%), which implies *Fagopyrum esculentum* removed Zn from the soil. DHA was inversely correlated to the total Zn concentrations in soil. Before plant cultivation, the DHA in the high Zn soil was twice lower than that in the moderate Zn soil. More than 35% of DHA increase was observed in both soils after the application of phytoextraction with *Fagopyrum esculentum*.

Key Words : Dehydrogenase Activity, *Fagopyrum esculentum*, Phytoavailability, Phytoextraction, Zn Mine, Sequential Extraction

요약 : 아연 폐광지 부근의 논토양에서 메밀(*Fagopyrum esculentum*)을 이용한 식물상추출공법 적용 전후에 대해 토양 내 아연 형태 및 탈수소효소활성도 변화를 조사하였다. 메밀을 식재한 논토양은 아연농도는 약 600 mg/kg인 고오염 구역과 약 300 mg/kg인 저오염 구역으로 구분되었다. 메밀을 재배한 결과, 메밀은 고농도 구역에서 아연에 의한 성장 저해를 입었으나 토양으로부터 식물 유효성 형태의 아연을 흡수하여 식물체내에 축적하였고, 아연 독성으로 저해된 토양 내 탈수소효소활성도를 증가시킨 것으로 나타났다. 2개월 동안 메밀을 재배한 후 근권 토양 내 식물유효성 아연 농도는 고오염 구역에서 약 25% 감소, 저오염 구역에서 약 70% 감소하였다. 근권 토양에서 감소한 식물유효성 아연의 양은 식물체내에 축적된 아연의 양과 유사하여(Recovery 92~107%), 메밀이 토양 내 식물유효성 아연을 제거 및 축적하였음을 알 수 있었다. 또한 토양 내 총 아연 농도와 토양 탈수소효소활성도는 음의 상관관계를 가진 것으로 나타났으며, 초기에 고오염 토양에서는 저오염 토양에 비하여 토양 탈수소효소활성도가 약 2배 저해되었지만 메밀 재배 후 각각의 근권에서 약 35% 증가한 것을 확인하였다.

주제어 : 메밀, 식물상추출공법, 식물유효도, 아연광산, 연속추출, 탈수소효소활성도

1. 서론

휴 · 폐광산에서는 적치되어 있는 광미나 폐광석에 존재하는 다양한 형태의 중금속들이 침출수 등을 통해 배출되어 주변토양과 지표수 및 지하수가 오염되고 있다. 본 현장실험을 수행한 부지는 폐아연광산에 조성된 광미담에서 배출되는 침출수로 오염된 실개울(수중 아연농도 >10 mg/L, 퇴적토 아연농도 >5,000 mg/kg)에 의한 논토양으로, 광미담 침출수를 관개용으로 사용하여 아연으로 오염되었다. 토양 내 아연농도는 약 300 및 600 mg/kg으로 대별되었는

데, 이는 토양환경보전법의 토양오염우려기준(Zn 300 mg/kg) 이상이며 토양오염대책기준(Zn 700 mg/kg)에 근접한 농도로, 작물 내 중금속 농도가 높아 휴경되었으며 복원이 필요한 지역으로 평가되었다.

아연은 토양 내 중금속 중에서 가장 흔히 나타나는 것 중 하나이며 생물에 필수적인 원소이지만, 고농도로 존재할 때에는 독성을 나타낸다. 예를 들어 토양 내 아연이 400 ppm 이상의 고농도로 존재할 때에는 식물의 성장 저해 및 생체량 감소 등의 독성작용이 나타나며,^{1,2)} 사람이 과다한 아연을 섭취할 경우에는 구토, 복통, 발열을 일으키게 된다.³⁾ 이러한 중금속 독성의 지표로는 토양 미생물의 효소활성도가 사용될 수 있는데, 이 중에서 탈수소효소활성도는 가장 민감한 것으로 알려져 있다.^{4~8)} 탈수소효소활성

[†] Corresponding author

E-mail: bhbae@kyungwon.ac.kr

Tel: 031-750-5429

Fax: 031-750-5344

도는 세포사멸 후 빠르게 감소하기 때문에⁶⁾ 오염물질이 토양 미생물에 미치는 영향을 파악할 수 있다.^{4,9)} Bååth와 Giller et al.에 따르면 아연이 낮은 농도로 존재할 때에는 미량 원소로 작용하여 탈수소효소활성도를 촉진하지만, 아연이 높은 농도로 존재할 때에는 탈수소효소활성도가 저해된다.^{10,11)} 이는 고농도의 아연에 의하여 미생물 밀도와 활성도가 감소함으로써 세포내효소인 탈수소효소도 감소하기 때문이다. 또한 Kizilkaya의 연구에서는 토양 내 아연이 250 µg/g 이상일 때 탈수소효소활성도가 감소하였다.¹²⁾ 따라서 본 실험에서는 아연에 의하여 저해된 토양 미생물 효소활성도의 지표로 탈수소효소활성도를 사용하였다.

중금속으로 오염된 토양을 복원하는 방법 중에서 식물상 추출공법은 상대적으로 경제적이고 친환경적인 방법으로, 식물의 뿌리를 통해 토양내의 중금속을 흡수하여 지상부에 축적시키고, 지상부를 수확하는 방식으로 중금속을 제거하는 공법이다.¹³⁾ 이 때 토양과 결합한 중금속의 존재형태에 따라 식물상추출공법의 효율이 변화한다. 토양 내 중금속은 여러 가지 형태로 존재하며, 이온교환형태(exchangeable fraction, F1), 탄산염 결합형태(carbonate bound fraction, F2), 산화물 결합형태(Fe-Mn oxide fraction, F3), 유기물 결합형태(organic matter bound fraction, F4) 및 기타 규산염 광물의 입자 격자 사이에 수반된 상태로 존재하는 잔류물 형태(residual fraction, F5)로 구분된다. 이러한 형태별 중금속은 각기 다른 용매를 단계별로 처리하는 연속추출법으로 얻을 수 있다. 연속추출법은 한 가지 용매로 토양 내 중금속을 추출하는 단일추출법보다 시간이 많이 걸리고 번거롭지만, 중금속의 생물학적 유효도(bioavailability)와 관계가 있기 때문에 많은 연속추출법들이 연구되었다.^{14~20)} 본 실험에서는 Tessier et al.가 제안한 5단계 연속추출법(F1-F5)을 사용하였으며,¹⁴⁾ 이 중에서 F1과 F2는 식물에 의하여 제거가 가능한 식물유효성(phytoavailable)형태, 즉, 식물상추출공법으로 제거할 수 형태의 중금속이다.²¹⁾ 실험에 사용한 메밀(*Fagopyrum esculentum*)은 생육기간이 짧고 꽃이 아름다울 뿐 아니라 가을에도 잘 성장하는 식물로, 추수 후 오염 논토양에 단기간으로 재배가 가능한 장점이 있어 적용식물로 선정하였다. 따라서 본 연구에서는 아연으로 오염된 휴경지에서 메밀을 이용한 식물상추출 시 식물에 의해 제거되는 토양 내 아연 형태 변화와 함께 식물이 토양미생물의 효소 활성도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 아연에 의한 메밀의 발아 및 식물독성 실험

발아 및 식물독성 실험은 장 등²²⁾의 방법을 모방 및 변형하여서 수행하였다. 메밀 종자는 10% sodium hypochlorite 용액에 10분간 담가 표면소독²³⁾ 한 뒤 3차 증류수로 세척하였다. Petri dish(100×15 mm, E.O. gas 멸균)에 여과지를 넣고 ZnSO₄ · 7H₂O 용액(0, 100, 250, 500, 1000 mg-Zn/L)을 5 mL 첨가한 후, 소독한 종자를 접시당 10개씩 놓고

플라스틱 필름으로 밀봉하였다. 종자가 담긴 petri dish는 온도 25°C, 습도 60%, 16시간 명조건/8시간 암조건으로 유지되는 생장실에 두고 1주일간 발아상태를 관찰하였다. 1주일 후 발아율, 유효 및 유근의 길이와 생체량을 측정하였으며, Control(0.0 mg-Zn/L)과 비교하여 50% 성장저해 농도인 IC₅₀ (Inhibitory Concentration 50%)을 구하였다.

2.2. 조사지점 및 실험 디자인

본 실험을 수행한 삼보광산은 경기도 화성시에 위치하였으며, 납, 아연, 중정석을 생산하다가 1991년에 폐광된 곳이다. 폐광 이후에도 광미땀에서 고농도의 아연이 용출되었기 때문에 인근 농경지가 오염되었으며, 본 실험은 300~600 mg/kg으로 오염된 논토양을 선정하여 2007년 가을에 메밀을 이용한 식물상추출공법을 수행하였다. 실험 당시의 현장 환경은 월평균 기온은 15~21°C, 총 강수량은 약 300 mm로, 메밀 재배가 가능하였으며, 메밀은 9월에 흘뿌리기로 파종하여 10월 말에 지상부 위주로 수확하였다. 식물 시료는 30 cm×30 cm 방형구 단위로 3반복 채취하였다. 토양 시료는 아연 농도가 약 600 mg/kg인 고오염 구역과 약 300 mg/kg인 저오염 구역에서 각각 비근권과 근권으로 나누어 무작위로 3반복 채취하였으며, 돌과 식물 뿌리 등을 제거해서 2 mm 체로 친 후 분석 할 때까지 4°C에서 냉장 보관하였다.

2.3. 토양 특성 및 탈수소효소활성도

토성은 0.05 mm(No. 270)체로 모래를 먼저 거르고, 침강 실린더로부터 1회에 미사와 점토를, 2회에 점토를 취하는 pipette method²⁴⁾를 이용하였으며, 삼각토성표로 결정하였다. pH는 습윤 토양 5 g에 증류수 25 mL을 넣고 1시간 진탕 후 pH meter로 측정하였다. 유기물 함량(%)은 건조 토양 5 g을 도가니에 담아 700°C Furnace (MAS 7000; CEM, USA)에서 1시간 작열 후 건조량 당 백분율로 계산하는 작열감량법에 의하여 결정하였다. 양이온치환용량(meq/100 g)은 건조 토양 5 g에 CH₃COONH₄를 넣어 과잉 흡착시킨 다음 남아있는 Na⁺를 Isopropyl alcohol로 세척한 후 NH₄⁺로 탈착시켜 추출하는 EPA SW-846, method 9081²⁵⁾에 의해 측정하였다.

토양 미생물의 효소활성도는 탈수소효소활성도(µg/g)를 측정하였으며, 습윤 토양 3 g에 0.1% Iodonitrotetrazolium (INT) chloride 용액 1 mL과 멸균수 1.5 mL을 넣고 37°C에서 24시간 동안 진탕 배양한 후 에탄올로 추출하여 485 nm 파장에서 INT formazan을 비색 정량하는 INT assay를 이용하였다.²⁶⁾

2.4. 토양의 아연 형태 분석

채취한 토양 시료는 70°C 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시킨 후, 건조 토양 1 g에 5가지의 시약을 단계적으로 처리하는 연속추출법¹⁴⁾으로 형태별 아연을 추출하였다.

1단계는 이온교환형태(exchangeable fraction)를 추출하는 것으로, pH 7로 맞춘 1 M MgCl₂ 8 mL을 넣고 1시간 혼합한 후 여과하였다. 2단계는 탄산염 결합형태(carbonate bound fraction)를 추출하는 것으로, pH 5로 맞춘 1 M NaOAc 8 mL을 넣고 5시간 혼합한 후 여과하였다. 3단계는 산화물 결합형태(Fe-Mn oxide bound fraction)를 추출하는 것으로, 25% HOAc에 NH₂OH · HCl을 섞어 0.04 M로 만든 용액을 20 mL 넣고 6시간 혼합한 후 여과하였다. 4단계는 유기물 결합형태(organic matter bound fraction)를 추출하는 것으로, 0.02 M HNO₃ 3 mL과 pH 2로 맞춘 30% H₂O₂ 5 mL을 넣고 85±2℃에서 2시간 혼합한 후 30% H₂O₂(pH 2)를 3 mL 더 넣고 3시간 혼합하였다. 이 용액을 식힌 후 20%(v/v) HNO₃를 첨가한 3.2 M NH₄OAc을 5 mL 넣은 후 증류수로 20 mL까지 맞추어 30분 혼합한 후 여과하였다. 각 단계가 끝난 후에는 원심분리 해서 Whatman filter paper No. 2로 여과하여 Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (Flame-AAS, AAnalyst 100, Perkin Elmer, USA)로 아연의 농도를 측정하였으며, 각 단계 사이에는 증류수 10 mL로 세척하여 오염을 최소화하였다. 5단계는 안정화, 고정화 되어있는 잔류물 형태(residual fraction)를 추출하는 것으로 본 실험에서는 acid digestion 방법을 사용하였다. 시료 0.5 g에 왕수 2.4 mL(35% HCl 1.8 mL + 60% HNO₃ 0.6 mL)를 가하여 hot plate에서 산분해시킨 후 Whatman filter paper No. 2로 여과하고 증류수로 10 mL까지 맞추어 Flame-AAS로 아연의 농도를 측정하였다. 각 형태별 아연의 농도를 합한 값을 총 아연 농도로 나타내었다. 중금속 분석법의 신뢰도는 미국의 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 공인된 표준물질인 SRM 2711 (Montana soil)의 분석을 통해 확인하였다(Table 1).

2.5. 식물의 아연 분석

식물 시료는 3차 증류수로 세 번 이상 닦고 70℃ 건조기에서 향량이 될 때까지 건조시킨 후 뿌리와 지상부로 나누어 막자사발에서 갈았다. 이 시료 0.1 g에 60% HNO₃ 5 mL을 가하여 Microwave (MSD-2000, CEM, NC, USA)에서 분해시킨 후 Whatman filter paper No. 2로 여과하고 3차 증류수로 10 mL까지 맞추어 Flame-AAS로 아연의 농도를 측정하였다. 중금속 분석법의 신뢰도는 미국의 NIST에서 공인된 표준물질인 SRM 1573a (Tomato leaves)의 분석을 통해 확인하였다(Table 1).

Table 1. QA/QC of extraction methods using certified standard reference materials

Material	Value	Method	Zn(µg/g)	Recovery(%)
SRM 2711	Certified value		350.4±4.8	
	Experimental value	Sequential extraction	364.1±9.3	103.9
		Aqua regia	354.0±0.4	101.0
SRM 1573a	Certified value		30.9±0.7	
	Experimental value	HNO ₃	29.2±0.4	94.4

2.6. 통계 처리

고오염 구역과 저오염 구역의 초기 및 식물재배 후 비근권과 근권 토양 내 아연 농도 변화는 Microsoft Excel의 student-T test를 사용하여 통계적으로 비교하였다. 토양 탈수소효소활성도와 총 아연 농도의 상관관계는 Microsoft Excel의 선형회귀분석을 이용해 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아연에 의한 메밀의 식물독성

Petri dish에서 1주일간 발아 및 식물독성실험을 수행한 예비연구 결과 메밀은 아연에 내성이 있는 것으로 확인되었다(Table 2). 발아 실험에 의하면 메밀의 발아 및 성장은 아연에 의하여 농도의존적으로 저해되었다. 이 값을 바탕으로 IC₅₀의 아연 농도를 구하였으며, 지상부 길이는 272.6 mg/L, 뿌리 길이는 243.8 mg/L, 지상부 생체량은 348.2 mg/L, 뿌리 생체량은 138.7 mg/L에서 성장이 50% 저해되는 것으로 나타났다. 따라서 메밀의 지상부 성장은 300 mg/L 이상에서도 가능하다는 결과를 얻었으며, 이에 현장 적용 식물로 선정하였다.

3.2. 식물의 성장 및 아연 농도

실험 부지에서 재배한 메밀은 30 cm×30 cm 방형구 단위로 수확하였으며, 아연 농도가 약 600 mg/kg인 고오염 구역의 개체수는 약 30개, 약 300 mg/kg인 저오염 구역의 개체수는 약 50개였다. 메밀의 지상부 길이는 고오염 구역 약 25 cm, 저오염 구역 약 70 cm로 약 3배 차이가 났으며, 지상부 건량은 고오염 구역 약 3 g, 저오염 구역 약 36 g으로 약 12배 차이가 났다. 또한 뿌리 건량도 고오염 구역 약 0.4 g, 저오염 구역 약 1.6 g으로 약 4배 차이가 났다. 따라서 고농도의 아연에 의하여 고오염 구역의 메밀 성장이 저해되었음을 알 수 있었다. 메밀 지상부의 아연 농도는 고오염 구역 약 1,200 µg/g, 저오염 구역 약 750 µg/g이었으며, 뿌리 아연 농도는 고오염 구역 약 1,500 µg/g, 저오염 구역 약 1,100 µg/g로 측정되었다.

3.3. 토양의 물리화학적 특성 및 총 아연 농도

Table 2. Growth of seedlings (% of control) at different Zn concentration solutions after 1 week of incubation

Zn (mg/L)	Germination rate (%)	Shoot length (mm)	Radicle length (mm)	Shoot biomass (mg)	Radicle biomass (mg)
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
50	100.0	68.6	79.4	95.0	58.2
100	100.0	64.1	53.1	84.3	41.1
250	80.0	39.4	27.1	40.3	26.9
500	66.7	18.6	4.9	15.2	10.4
1000	60.0	6.1	1.6	8.4	6.5

Table 3. Total Zn concentrations of initial, bulk, and rhizosphere soil by sequential extraction

Soil	Total Zn (mg/kg)	Recovery (%)
Initial	601.8 ± 55.6	94.0
High Zn soil	Bulk	604.8 ± 48.1
	Rhizosphere	486.3 ± 22.2*
Moderate Zn soil	Initial	309.3 ± 29.0
	Bulk	299.6 ± 31.3
	Rhizosphere	162.4 ± 10.3*

시험토양은 pH 5.2~5.6, 유기물 함량 5.0~6.2%, 양이온치환용량 23.7~27.7 meq/100 g, 탈수소효소활성도 112~162 µg/g인 미사질식양토였으며, 이는 폐광지와 가깝지만 농경지였기 때문에 일반 경작지와 비슷한 특성이 나타난 것으로 보인다.

토양은 아연 농도에 따라 약 600 mg/kg인 고오염 토양 (high Zn soil)과 약 300 mg/kg인 저오염 토양 (moderate Zn soil)으로 구분하여 비근권(bulk)과 근권(rhizosphere)으로 나누었으며, 이들을 메밀 파종 전의 초기 토양과 비교하였다. 총 아연 농도는 연속추출법으로 추출한 단계별 (F1~F5) 아연 농도의 합을 사용하였다(Table 3). 연속추출 결과인 총 아연 농도는 왕수분해 결과인 총 아연 농도와 비교하여 신뢰구간(100±10%)에 속하는 94.0~108.4(%)의 회수율을 보였다.

Table 3에 따르면 식물의 식재 이후에도 비근권 지역 내 총 아연 농도는 초기 농도에 비하여 유의적인 증감이 일어나지 않았다. 그러나 근권토양에서 측정된 총 아연 농도는 고오염 토양에서 약 20%가 감소하였고, 저오염 토양에서 약 45% 감소하였다. 이처럼 근권의 총 아연농도가 감소한 것은 식물의 뿌리에 의한 아연 흡수가 증대되었기 때문으로 판단되며, 고오염 구역의 총 아연감소율이 저오염 구역보다 낮은 것은 아연 독성에 의한 식물 뿌리의 성장 저해 때문이라 생각된다.

3.4. 토양의 형태별 아연 농도

연속추출법에 의하여 각 단계에서 추출된 형태별 아연의 농도를 Fig. 1에 나타내었으며, 식물유효성 형태인 F1+F2 아연 농도의 변화를 살펴보았다. Fig. 1에서와 같이 메밀 재배 후 비근권 토양의 형태별 아연 농도는 초기에 비하여 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. 근권 토양의 형태별 아연 농도는 저오염 구역에서 대략 F1 60%, F2 80%, F3 20%, F4 60%, F5 30% 감소하였으며, 고오염 구역에서는 F1과 F3만 약 20% 감소하였다.

F1+F2 아연 농도는 초기에는 구역 간에 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났으나 메밀 재배 후에는 고오염 토양 근권에서 99 mg-Zn/kg에서 74 mg-Zn/kg로 약 25% 감소하였고, 저오염 토양 근권에서 85 mg-Zn/kg에서 26 mg-Zn/kg으로 약 70% 감소하였으며, 이는 근권에서 총 아연 농도가 감소한 것과 같은 경향이였다. 나머지 F3+F4+F5 아

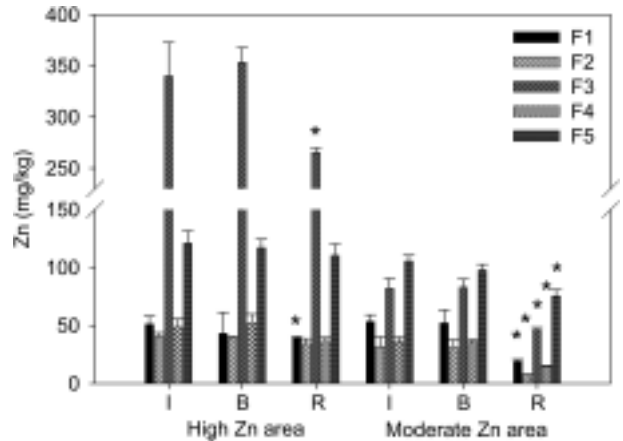


Fig. 1. Zn concentration of initial, bulk, and rhizosphere soil fractions in each area. (I, Initial; B, Bulk, R, Rhizosphere; * implies statistical significance by student's t test)

연 농도는 초기에 비하여 고오염 토양 근권에서 561 mg/kg에서 413 mg/kg로 약 25% 감소한 반면, 저오염 토양 근권에서는 224 mg/kg에서 136 mg/kg로 약 40% 이상 감소하였다. 따라서 식물유효성 아연의 감소가 총 아연 농도 감소에 미치는 영향이 약 2배 더 큰 것을 알 수 있었다.

3.5. 토양 탈수소효소활성도

토양 미생물에 대한 일반적인 효소활성도를 나타내는 탈수소효소활성도(Dehydrogenase activity, DHA)를 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 이에 따르면 토양의 총 아연 농도가 100~700 mg/kg 사이에서는 아연의 농도가 높을수록 탈수소효소활성도가 낮아지는 경향이 나타나, 토양 내 아연 독성이 토양 미생물의 성장에 영향을 주어 탈수소효소활성도를 저해하는 것으로 보인다. 이는 토양 미생물의 효소활성도가 총 중금속 농도와 음의 상관관계를 가진다는 Lee et al.의 연구 결과와 같은 경향이다.²⁷⁾ 또한 Fig. 3에 의하면 초기 탈수소효소활성도 값은 고오염 구역에서 약 110 µg/g, 저오염 구역에서 약 160 µg/g으로 약 1.5배의 차이를 보였는데, 메밀 재배 후 비근권의 탈수소효소활성도 값은 초기에 비하여 유의적인 차이가 없었으나 근권의 값은 각 구역에서 약 35% 증가한 것으로 나타났다. 근권에서는 식물의 흡수에 의해 아연의 농도가 낮아질 뿐 아니라 뿌리 삼출물과 토양 미생물 간에 상호작용 등 기타 요인들 때문에 토양 탈수소효소활성도가 증가한 것으로 판단된다.

아연은 미량필수원소이므로 비오염토양에 저농도의 아연을 인위적으로 첨가할 경우 토양 탈수소효소활성도가 증가하기도 한다. Kizilkaya는 식양토(clay loam)토양에 0, 50, 100, 250, 500 mg-Zn/kg 농도로 아연을 가하고 DHA를 측정된 결과, 250 mg-Zn/kg 첨가했을 때 대조군(0.0 mg-Zn/kg)에 비해 DHA가 약 2.5배 증가하는 것으로 보고하였다.¹²⁾ 동일한 연구에서 유기물 함량이 높은 지렁이 분변토(cast)로 실험한 경우에는 50 mg-Zn/kg 까지는 대조군에 비해

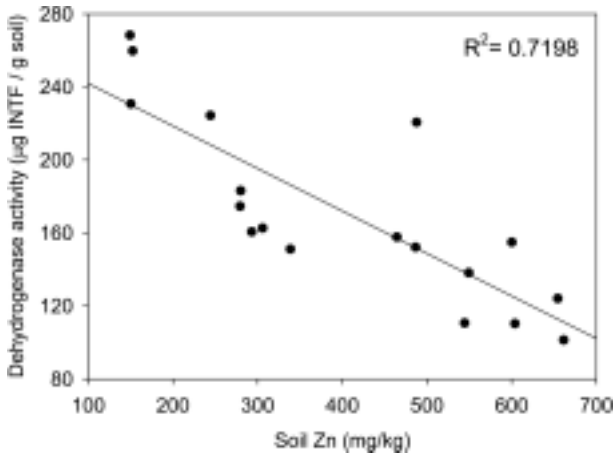


Fig. 2. Correlation between total Zn concentrations in soil and soil dehydrogenase activities.

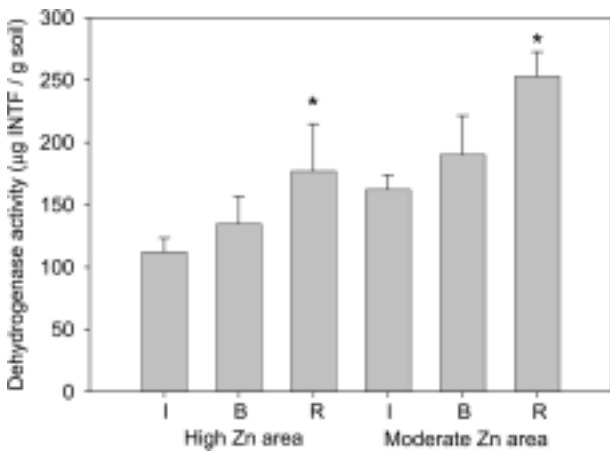


Fig. 3. Comparison of soil dehydrogenase activity of initial, bulk, and rhizosphere soil of high Zn soil and moderate Zn soil. (I, Initial; B, Bulk, R, Rhizosphere; * implies statistical significance by student's t test)

DHA가 약 1.2배 증가하였으나, 100 mg-Zn/kg 이상에서는 70% 이상 급격히 감소하였고 이는 토양 유기물량에 DHA가 민감하게 반응하는 것을 의미한다. 본 연구에서는 실험 현장 인근이 모두 아연으로 오염되어, 비오염 토양에서의 메밀의 성장 및 DHA를 측정하고 대조할 수 없었다. 그러나 유기물량이 5% 이상으로 높고 토성이 유사하므로 상기의 지령이 분변토에 대한 연구 결과에서와 같이 50 mg-Zn/kg 까지의 저농도 아연에서는 DHA가 증가하였을 것이라 판단된다.

3.6. 아연물질수지

각 구역에서 감소한 아연의 총량은 감소한 아연 농도와 근권 토양 무게를 곱하여 산정하였다. 메밀에 축적된 아연 총량은 식물체내 아연 농도와 건량을 곱한 값이다. 먼저 각 구역에서 유의적으로 감소한 아연에 대한 물질수지를 확인한 다음, 식물유효성인 F1+F2 아연의 물질수지를 확인하였다. 고오염 구역에서 유의적으로 감소한 아연은 F1

과 F3이었으며, 저오염 구역에서 감소한 아연은 F1~F5 전체였다. 고오염 구역에서 감소한 아연 농도는 93.2 mg/kg으로 22.0 mg의 아연이 감소하였고 18.6%의 물질수지 밖에 확보되지 않았다. 반면 저오염 구역에서 감소한 아연 농도는 94.8 mg/kg로 42.9 mg의 아연이 감소하였으며 66.3%의 물질수지를 확보하였다. 이는 농토양의 특성상 용탈이 일어났을 수 있고, 땅 속에 묻혀있는 뿌리의 많은 양을 수거하지 못했기 때문에 물질수지를 정확히 계산하기 어려웠던 것으로 판단된다. 또한 식물유효성 형태가 아닌 F3~F5분획의 아연이 근권에서 감소한 것은 식물 뿌리가 분비한 유기산 때문이라 추정된다. 유기산은 토양 내 중금속의 이동성을 증가시킬 수 있다.²⁸⁾ 특히 옥살산은 토양으로부터 납, 구리, 카드뮴, 아연을 해리시키는 능력이 있으며,²⁹⁾ 산화물에 결합된 중금속을 해리시키는데 효율적이라고 한다.³⁰⁾ 옥수수의 뿌리에서는 옥살산, 말산, 숙신산, 시트르산이 주로 분비된다고 보고되고 있다.³¹⁾ 메밀도 뿌리에서 옥살산을 유기산으로 분비하며, 메밀의 뿌리가 분비하는 옥살산은 알루미늄 흡수를 차단하지만³²⁾ 아연 흡수는 촉진할 가능성이 있다고 생각되며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것이다.

식물유효성 아연의 물질수지는 Table 4와 같다. 이에 따르면 고오염 구역에서 감소한 F1+F2 아연의 양은 방형구당 약 4.4 mg이고 메밀이 축적한 아연의 양은 약 4 mg으로 약 92%의 물질수지를 달성하였으며, 저오염 구역에서 감소한 F1+ F2 아연의 양은 약 27 mg이고 메밀이 축적한 아연의 양은 약 28 mg으로 약 107%의 물질수지를 달성하였다. 따라서 메밀이 식물유효성 아연인 F1+F2를 토양으로부터 흡수하여 식물체내에 축적한 것을 확인하였다. 고오염 구역의 메밀은 식물체내 아연 농도가 높았지만 성장이 저해되어 건량이 적었기 때문에, 저오염 구역에 비하여 아연 축적량이 7배 낮게 나타났다.

Table 4. Material balance of Zn in the rhizosphere soil and dried plant mass

	Rhizosphere soil		Plant	
	High Zn	Moderate Zn	High Zn	Moderate Zn
			Shoot	Root
Decreased F1+F2 soil Zn (mg/kg)	18.4	59.0		
Dried rhizosphere soil mass (g)	237.7	453.7		
Rhizosphere soil Zn loss (mg)	4.4	26.7		
Plant Zn (µg/g)			1182.0	1468.7
Dried plant mass (g)			2.9	0.4
Plant Zn accumulation (mg)			4.0	28.0
Recovery (%)			92.4	106.9

4. 결론

토양 내 아연의 농도가 토양오염 대책기준에 가까울 때에는 우려기준일 때보다 메밀의 길이 성장이 약 3배, 무게 성장이 10배 이상 저해되었으며, 토양 탈수소효소활성도가 약 2배 저해되는 것을 확인하였다. 이러한 아연의 독성에도 불구하고 근권 토양에서는 메밀에 의하여 식물유효성 아연 및 총 아연이 감소하였고, 탈수소효소활성도가 약 35% 상승하였다. 메밀의 아연 축적량은 근권에서 감소한 식물유효성 아연의 양과 비슷하게 계산되었으며, 고오염 구역의 메밀은 식물체내 아연 농도는 높게 나타났지만 건량이 적어서 아연 축적량이 저오염 구역에 비하여 7배 낮게 나타났다.

사 사

본 연구는 관리공단의 광해방지기술개발사업비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 한기학, 박창규, 김복영, 김재정, 신제성, 엄기태, 이규승, 이영환, 정영상, 허종수, "농업환경화학," 동화기술, 169 ~ 214(1996).
2. Chaney, R.L., "Zinc phytotoxicity," In A. D. Robson Eds., "Zinc in Soils and Plants," Kluwer, London, UK, 135 ~ 150(1993).
3. 임연풍(최석원, 김억수 역), "의약환경 지구화학," 한국화학술진흥재단번역총서, 춘광출판, 127 ~ 325(1996).
4. Nannipieri, P., Gregos, S., and Ceccanti, B., "Ecological significance of the biological activity in soils," In Bollag J.M. and Stotzky G. Eds., Soil Biochemistry, Vol. 6, Marcel Dekker, NY., 293 ~ 355(1990).
5. Welp, G., "Inhibitory effects of the total and water-soluble concentrations of nine different metals on the dehydrogenase activity of a loess soil," *Bio. Fertil. Soil*, **30**, 132 ~ 139(1999).
6. Obhard, J.P., "Ecotoxicological assessment of heavy metals in sewage sludge amended soils," *Appl. Geochem.*, **16**, 1405 ~ 1411(2001).
7. Moreno, J. L., Hernandez, T., Perez, A., and Garcia, C., "Toxicity of cadmium to soil microbial activity: effect of sewage sludge addition to soil on the ecological dose," *Appl. Soil. Ecol.*, **21**, 149 ~ 158(2002).
8. Irha, N., Slet, J., and Petersell, V., "Effect of heavy metals and PAH on soil assessed via dehydrogenase assay," *Environ. Int.*, **28**, 779 ~ 782(2003).
9. Tabatabai, M. A., "Soil enzymes," In Mickelson, S.H., Bighan, J .M., Eds., Methods of soil analysis, part 2 Microbiological and biochemical properties. Soil science

- society of America, Madison, Wisconsin, USA, 775 ~ 826(1994).
10. Bååth, E., "Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review)," *Water, Air, Soil Pollut.*, **47**, 335 ~ 379(1989).
11. Giller, K.E., Witter, E., and McGrath, S.P., "Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils," *Soil Biol. Biochem.*, **30**, 1389 ~ 1414(1998).
12. Kizilkaya, R., "Dehydrogenase activity in Lumbricus terrestris casts and surrounding soil affected by addition of different organic wastes and Zn," *Biores. Technol.*, **99**, 946 ~ 953(2008).
13. Nanda, Kumar, P.B.A., Dushenkov, V., Motto, H., and Raskin, I., "Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1232 ~ 1238(1995).
14. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals," *Anal. Chem.*, **51**, 845 ~ 850(1979).
15. Kersten, M. and Forstner, H., "Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment," *Water Sci. Technol.*, **18**, 121 ~ 130(1986).
16. Baruah, N. K., Kotoky, P., Bhattacharyya, K.G., and Borah, G.C., "Metal speciation in Jhanji River sediments," *The Science of Total Environment*, **193**, 1 ~ 12(1996).
17. Perin, G., Fabris, R., Manente, S., Wagener, A.R., Hamacher C., and Scotto S., "A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments(Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation," *Water Res.*, **31**, 3017 ~ 3028(1997).
18. Robinson, B. H., Brooks, R.R., H. Gregg, P.E., and Kirkman, J.H., "The nickel phytoextraction potential of some ultramafic soils as determined by sequential extraction," *Geoderma*, **87**, 293 ~ 304(1999).
19. Maiz, I., Arambarri I., Garcia, R., and Millan, E., "Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis," *Environ. Pollut.*, **110**, 3 ~ 9(2000).
20. Dold, B., "Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste," *J. Geochem. Explor.*, **80**, 55 ~ 68(2003).
21. Li, B., Wang Q., Huang, B., and Li, S., "Evaluation of the results from a Quasi-Tessier's sequential extraction procedure for heavy metal speciation in soils and sediment by ICP-MS," *Anal. Sci.*, **17**, i1561(2001).
22. 장주연, 장윤영, 배범한, 이인숙, "수중 야초류의 카드뮴 내성에 대한 연구," 한국생태학회지, **24**, 309 ~ 313(2001).

23. US EPA, "Ecological effects test guidelines (OPPTS 850.4200): Seed germination / Root elongation toxicity test," [http://www.epa.gov/opptsfrs/publications/OPPTS_Harmonized/850_Ecological_Effects_Test_Guidelines/Drafts/850-4200\(1996\)](http://www.epa.gov/opptsfrs/publications/OPPTS_Harmonized/850_Ecological_Effects_Test_Guidelines/Drafts/850-4200(1996)).
24. Gee, G.W. and Bauder, J.W., "Particle size analysis," In Klute A., Eds., *Methods of soil analysis, part 1. Physical and mineralogical methods*, Agronomy monograph No. 9. ASA-SSSA. Madison, Wisconsin, 383~411(1986).
25. US EPA, "Test methods for evaluating solid waste. SW-846, method 9081," Washington, D.C.(1986).
26. Trevor, J.T., Mayfield, J., and Inniss, W. E., "Measurement of electron transport system (ETS) activity in soil," *Microbiol. Ecol.*, **8**, 163~168(1982).
27. Lee, I. S., Kim, O. K., Chang, Y. Y., Bae, B. H., Kim, H. H., and Baek, K. H., "Heavy metal concentration and enzyme activities in soil from a contaminated Korean shooting range," *J. Bioscience and Bioengineering*, **94**(5), 406~411(2002).
28. Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E., and Ashmore, M. R., "Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals," *Chemical Speciation and Bioavailability*, **10**, 61~75(1998).
29. Misra, S. G. and Pandey, G., "Evaluation of suitable extractant for available lead in soils," *Plant Soil*, **45**, 693~696(1976).
30. Elliott, H. A. and Shastri, N. L., "Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate," *Water, Air, and Soil Pollut.*, **110**, 335~346(1999).
31. Dehay, C. and Carre, M., "Composition of several radiocell excretions," *Compt. Rend.*, **244**, 230~233(1957).
32. Zheng, S. J., Ma, J. F., and Matsumoto, H., "High aluminum resistance in Buckwheat I. Al-induced specific secretion of oxalic acid from root tips," *Plant Physiology*, **117**, 745~751(1998).