

독성미량원소의 작물흡수에 대한 토양인자의 영향

박미정¹ · 지원현¹ · 고일하² · 이상환^{1*}

¹한국광해관리공단 기술연구센터

²(재)환경기술정책연구원

Effect of Soil Factors on Crop Uptake of Toxic Trace Elements

Mi Jeong Park¹ · WonHyun Ji¹ · IlHa Koh² · Sang-Hwan Lee^{1*}

¹Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation

²National Environment Lab

ABSTRACT

Soil trace elements and their bioaccumulation in agricultural products have attracted widespread concerns, yet the crop uptake characteristics of trace elements in different soil-plants systems have been rarely investigated. Experiments were carried out to investigate the effect of soil properties on trace element concentrations in cabbage and radish. Soil pH and total organic matter were major factors influencing trace elements transfer from soil to vegetables. Inclusion of other soil properties in the stepwise regression analysis improved the regression models for predicting trace element concentrations. Consideration of other soil properties should be taken into account for more precise prediction of trace element concentrations in the two vegetables, which could help quantitatively evaluate the ecologic risk of toxic trace elements accumulation in crops.

Key words : Bioaccumulation, Food chain, Risk, soil contamination, Toxic trace elements

1. 서 론

오염된 부지에서 재배된 식물(작물)의 독성원소를 흡수·축적에 의해 이를 소비하는 인간과 동물에게 위해를 미칠 수 있기 때문에 독성미량원소로 인한 농경지 토양오염은 재배작물의 안전과 관련하여 전세계적으로 주요한 이슈가 되고 있다(Ramadan and Al-Ashker, 2007; Kuo et al., 2006).

독성미량원소의 토양으로부터 식물로의 유입은 토양, 기상조건 및 식물종, 그리고 재배관리에 영향을 받는 복합적이고 동적인 과정이다(Kabata-pendias, 2004; Chen et al., 2009). 식물의 미량원소의 흡수는 토양수의 뿌리로의 이동에 의해 이루어지는 수동적인 과정과 뿌리세포의 원형질막(plasma membrane)을 가로지르는 적극적인 수송에 의해 이루어지는데 식물에 비필수원소인 As, Cd, Pb 등의 원소 역시 유사한 경로를 통해 뿌리를 통해 흡수되고

식물체내에 축적되어 결과적으로 식품연쇄를 통해 인간에 위해(risk)를 가질 수 있다(Yoon et al., 2006).

오염물질의 생물학적유효도(bioavailability) 즉, 식물의 흡수 이용할 수 있는 정도에 토양pH, 유기물함량(OM), 양이온치환용량(CEC), 토성, Fe-Mn oxides 등의 토양인자가 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Dai et al., 2004; McBride, 2002; Zeng et al., 2011).

우리나라를 포함한 세계 여러 국가에서는 오염물질의 총 함량을 기준으로 한 오염도에 기초하여 토양 중 독성 미량원소에 대한 관리를 하고 있다. 하지만 다수의 연구들에서 오염물질의 총함량은 토양 중 오염물질이 매우 다양한 형태로 존재함에 의해 토양오염의 잠재적 위해도의 평가수단 또는 생물학적 유효도와 관련 유효한 지표가 되지 못하는 것으로 알려져 있다(Chen et al., 1996; Liu et al., 2015; Zeng et al., 2011).

우리나라에서도 재배 농산물이 중금속 허용기준을 초과

*Corresponding author : soillsf@mireco.or.kr

Received : 2017. 12. 18 Reviewed : 2018. 10. 4 Accepted : 2018. 10. 18

Discussion until : 2018. 12. 31

하는 수준으로 오염물질이 검출된다는 것이 다수의 연구를 통해서 확인되고 있다(Jung and Thomson, 1997; Lim et al., 2008). 더욱이 총함량으로 평가되는 토양오염도와는 무관하게, 오염도는 관리기준을 초과하지 않으나 작물이 농산물 중금속 허용기준을 초과하는 경우가 다수 확인되기도 하여 독성미량원소의 위해성을 최소화하기 위한 관리방안을 마련하기 위한 연구의 필요성이 대두되고 있다(Naidu et al., 2003).

Warne et al.(2008)은 토양특성이 오염물질의 식물흡수에 미치는 영향에 대한 정확한 파악이 토양오염물질의 위해도를 평가, 판단함에 있어 핵심적인 단계라 하였고, Kabata-Pendias(2004)는 오염물질의 생물학적유효도를 예측하는 것이 환경의 질(environmental quality)을 평가함에 있어 관련적인 문제라 하였다.

본 연구는 오염물질의 생물학적유효도(bioavailability)에 미치는 토양인자의 영향을 규명하고, 오염물질이 작물로의 흡수이행을 예측하는 모델개발을 목적으로 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양 및 재배실험

본 실험에 사용된 토양은 전국적으로 5개 폐광산(GB, MB, NS, YI, SD) 인근 농경지에서 실제 작물재배에 활용되는 농경지의 표토(<30 cm)를 채취하여 풍건 후 재배 실험에 활용하였다. 채취한 토양은 풍건 후 4 mm 체로 걸러서 작물의 생장을 촉진시키기 위하여 관행시비(conventional fertilization)하여 실험에 사용하였으며 미량 독성원소의 흡수특성을 파악하기 위해 다소비 채소 중 엽채류로 배추(*Brassica pekinensis* L.), 근채류로 무(*Raphanus Sativus* L.)를 재배작물로 선정하였다. 배추와 무의 재배는 와그너포트(직경 20 cm, 높이 30 cm)에 토양 약 3 kg을 채운 뒤 유묘(seedlings)를 이식하여 약 3개월간 재배하였다.

2.2. 화학분석

공시 토양의 기본 화학성 분석은 풍건 후 2 mm 체로 걸러 분석에 사용하였다. 토양의 pH는 증류수를 1:5 비율로 한 시간 교반한 후 측정하였다(Thermo Orion 920A). 토양 내 유기물의 함량은 Walkely and Black(1934)에 따라 총 질소, 양이온치환용량(CEC), 유효인산 등 농업과 학기술원 토양 및 식물체 분석법을 따랐다(NIAST, 2000). 토양의 중금속 총 함량을 측정하기 위해 왕수(Aqua regia)를 이용하여 습식산화 시킨 후 그 여액 중 중금속 함량을 ICP-OES(730 Series, Agilent)로 측정하였다.

오염미량원소의 생물학적유효도(bioavailability)는 1.0 M NH₄NO₃ 침출법과 유기산 혼합액(M phytic acid + oxalic acid)을 이용하여 평가하였다. 1.0 M NH₄NO₃ 침출은 ISO19730(2008)에 따라 토양 10 g에 1 M NH₄NO₃용액 25 mL을 가하여 120분간 진탕 후 원심분리(1,000g, 10분)하여 그 여액을 0.45 μm로 거른 후 ICP-OES(730 Series, Agilent)로 측정하였다. 유기산에 의한 침출은 토양과 침출액의 비를 1:20으로 하여 유기산 혼합액(1.4 mM phytic acid + 0.2 mM oxalic)으로 24시간 침출 후 원심분리(1,000 g, 10분)하여 그 여액을 0.45 μm로 거른 후 ICP-OES(730 Series, Agilent)로 측정하였다(Gonzaga et al., 2012).

수확한 식물체의 총 식물체 내 중금속 농도를 측정하기 위하여 질산과 과산화수소를 이용, 블록 분해기로 분해한 후 여액 중 중금속을 ICP-OES(730 Series, Agilent)로 측정하였다.

토양과 식물체 중금속 분석의 정확도를 검증하기 위하여 표준시료(heavy metals in a light sandy soil BCR No 142, White clover BCR No 402)를 이용하였다.

2.3. 통계

토양으로부터 식물로 흡수이행 정도를 나타내는 재배된 작물의 토양-식물간 축적계수 (BAF, Transfer)는 다음의 식을 이용하여 도출하였다(George et al., 2013). 여기서 C_{soil}은 토양 중 오염물질의 총농도를 의미하며 C_{root}은 작물 뿌리층의 오염물질의 농도를 의미한다.

$$BAF = \frac{C_{root}}{C_{soil}}$$

식물체내 즉 지하부에서 지상부로의 이행정도를 의미하는 전이계수(TF, transfer factor)는 아래의 식을 이용하여 산출하였다(Zu et al., 2005). 여기서 C_{shoot}은 작물의 지상부 중 오염물질의 농도를 의미하며 C_{root}은 작물 뿌리층의 오염물질의 농도를 의미한다.

$$TF = \frac{C_{shoot}}{C_{root}}$$

재배실험은 3반복으로 수행하였으며 실험결과에 대한 데이터는 SAS 프로그램을 이용 one-way ANOVA (Turkey-HSD test)를 실시하였고 상관분석, 회귀분석을 SPSS 18.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 실시하였다. 토양pH, CEC 등의 토양인자와 독성미량원소의 체내농도와의 관계를 규명하기 위해 Pearson 회귀계수

를 산출하였으며 토양인자를 이용하여 식물체내 독성미량 원소의 농도를 예측할 수 있는 모델을 도출하기 위해 단계적 다중회귀분석(stepwise multiple regression analysis)을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양특성

휴·폐광산 지역에서 채취한 공시토양들의 이화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 토양반응(pH)은 4.82(NS)~6.88(SD)의 범위로 산성, 약산성을 띠고 있었는데 우리나라 농경지의 평균 pH는 5.9인 것으로 알려져 있다. 토성은 양토(GB, NS), 사질식양토(SD), 사양토(MB, YI) 등으로 경작지 토양으로 활용함에 있어 양호한 토성이었다. 유기물은 1.41~3.67로 다양하게 함유되어 있었는데 우리나라 경작지 토양의 유기물함량은 평균 2.6%로 알려져 있다. 양이온치환용량(CEC)는 GB 토양이 20.62 cmolkg⁻¹

인 것을 제외하고는 10.83~13.04 cmolkg⁻¹의 범위에 있었다.

공시토양들의 오염도를 평가한 결과 GB와 MB토양에서 As 토양환경보전법의 1지역 우려표준을 초과하여 검출된 것을 제외하고는 전국 농경지의 평균오염도와 유사한 수준이었다(Table 2). GB와 MB는 과거 금, 은, 구리를 개발한 광산으로 수반광물로 금광상에서 흔히 관찰되는 유비철석(FeAsS) 등이 확인되었으며, 과거 선광과정 중 발생한 부산물인 광물찌꺼기가 호우 시 하천 및 농경지로 유실되면서 As의 오염도가 높게 나타나는 것으로 확인되었다.

토양중 독성미량원소의 생물학적유효도를 평가한 결과는 Table 3에 나타내었다. 중성염인 1.0 M NH₄NO₃를 이용하여 유효도를 평가한 결과 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.014~0.027, 0.01~0.08, 0.26~0.44, 0.03~0.10 그리고 0.09~1.78 mgkg⁻¹의 수준으로 추출되었는데 이는 강산인 aqua regia로 추출된 전함량의 0.032~1.19, 1.42~15.98, 0.48~2.75, 0.05~0.83, 0.07~2.24%에 해당하

Table 1. Physico-chemical properties of the soils used in this experimenta

Soil	Texture	Parameters							
		pH ^b (1:5)	Sand	Silt	Clay ^c %	O.M	T-N	CEC ^d cmolkg ⁻¹	Av.P mgkg ⁻¹
GB	L	6.53b	43.56	30.69	25.75	2.04c	0.11a	20.62a	468.44a
NS	L	4.82e	35.83	37.78	26.38	1.41e	0.22d	11.60cd	79.04d
MB	SL	5.89d	60.63	20.45	18.93	3.67a	0.10b	10.83d	107.67c
SD	SCL	6.88a	62.15	12.13	25.72	2.82b	0.07e	13.04b	267.18b
YI	SL	5.97c	66.93	15.5	17.57	2.36d	0.09c	12.55bc	37.78e

^aMean values and standard deviations of three replicates, except for soil texture, Means (n = 3) followed by same letter within a row are not significantly different (p > 0.05)

^bSoil pH measured at the ratio of soil to H₂O as 1:5 (mass:volume)

^cParticle size (%) was analyzed by pipetting method

^dCation exchange capacity (cmolkg⁻¹)

Table 2. Pseudo total trace element concentrations in the soils used in this experiment

Soil	Pseudo total trace elements				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	mgkg ⁻¹				
GB	38.10b	0.48b	71.56a	10.37d	71.99c
NS	5.37d	0.52b	21.04c	12.30d	79.32b
MB	221.48a	0.87a	21.59c	61.10a	77.31b
SD	6.14d	0.67ab	24.56b	27.19b	114.84a
YI	8.32c	0.81a	11.30d	19.26c	55.93d
Mean value of Korean arable soil ^b	6.2	0.1	19	20	71
Korea standard for agricultural soil	25	4	150	200	300

^aAqua regia extractable metal concentration

^b Mean value of Korean arable soil from Hong et al. (2018)

Table 3. Extractable trace element concentrations in the soils used in this experiment

Soil	NH ₄ NO ₃ -extractable					Phytic acid+oxalic acid-extractable				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	mgkg ⁻¹									
GB	0.014c	0.01c	0.34a	0.03b	0.17b	1.42b	0.06c	1.79a	0.36b	0.73b
NS	0.064a	0.08a	0.44a	0.10a	1.78a	0.31c	0.08a	2.70a	0.31b	1.32a
MB	0.027b	0.01c	0.32a	0.03b	0.10b	12.76a	0.06c	2.37a	0.49a	0.53c
SD	0.005cd	0.01c	0.26a	0.03b	0.09b	0.73bc	0.06b	2.28a	0.38b	0.46c
YI	0.003d	0.02b	0.31a	0.03b	0.16b	0.34c	0.06c	1.84a	0.39b	0.60bc

^aMeans (n = 3) followed by same letter within a row are not significantly different (p > 0.05)

는 수준이었다. 특히 GB와 MB토양의 경우 As는 전함량을 기준으로 우려기준을 크게 상회하는 높은 오염도였지만 중성염인 NH₄NO₃에 의해서 평가한 식물유효태는 매우 미미한 수준으로 나타났다. 이러한 결과는 실험에 사용한 토양에 함유되어 있는 오염물질이 안정한 형태로 존재하고 있음을 보여주고 있다. 또한 Wenzel(2001)이 제시한 연속추출법으로 GB와 MB토양의 존재형태를 분석한 결과, F5(Residual)단계로 존재하는 비소가 각각 64%와 33%로 중금속원소의 결합세기(binding strength)와 이동도에 대한 특성을 고려할 때 안정한 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

유기산 혼합액(phytic acid+oxalic acid)를 활용하여 유효도를 평가한 결과 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.034~12.76, 0.06~0.08, 1.79~2.37, 0.31~0.49 그리고 0.46~1.32 mgkg⁻¹의 수준으로 추출되어 되었는데 전함량의 3.64~10.48, 6.75~14.28, 3.85~18.66, 0.75~3.68, 0.37~1.66%에 해당하는 수준으로 중성염 NH₄NO₃에 비해서 다소 높은 수준으로 추출되었다. 생물학적유효도를 평가함에 있어 유기산을 활용하는 것은 다수의 연구자들에 의해 보고되고 있는데 Vazquez et al.(2008)은 As의 생물학적 유효도를 평가에 있어 유기산을 활용한 결과 뿌리 및 지상부의 As함량과 유기산추출 함량간 고도의($p < 0.001$) 상관관계가 있다고 보고하였고, Feng et al.(2005)은 acetic, lactic, citric, malic, formic acid 등의 유기산 혼합액 추출금속과 보리 지상부의 Cr, Cd 함량간 고도의 상관관계가 있다고 보고한 바 있다. 본 연구에 사용된 oxalic acid는 식물유효양분을 추출하는데 사용되는 추출제로 식물뿌리분비물에 주요 구성성분이며, 전자공여체 및 양분과 이온복합체 형성능이 있기 때문이다(Fransson, 2001).

3.2. 작물흡수

3개월 재배 후 배추와 무를 지상부와 지하부로 나누어

토양으로부터 흡수이행된 오염물질의 체내 농도를 분석한 결과 배추의 지하부에는 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.89~19.83, 0.08~0.47, 5.86~19.74, 0.52~1.83 그리고 19.34~44.85 mgkg⁻¹의 수준으로 토양으로부터 흡수이행 되어 있었다. 무의 지하부에는 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.06~112.26, 0.04~0.40, 0.81~2.49, 0.08~0.12 그리고 14.12~50.43 mgkg⁻¹의 수준으로 함유되어 있었다. 무의 지하부 농도는 근채류에 대한 “중금속기준”인 Cd과 Pb이 각각 0.1 mgkg⁻¹을 초과하는 수준이었다.

배추의 지상부에는 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.02~0.09, 0.02~0.22, 0.46~3.45, 0.07~0.19 그리고 5.35~12.36 mgkg⁻¹의 수준으로 함유되어 있었는데 대부분의 경우 안전한 수준이었으나 YI에서 재배한 배추 지상부에서 Cd이 엽채류 기준인 0.2 mgkg⁻¹을 초과하여 검출되었다. 무의 지상부에는 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.03~0.27, 0.00~0.10, 0.41~0.58, 0.01~0.03 그리고 4.23~7.46 mgkg⁻¹의 수준으로 함유되어 있었다.

식물뿌리의 미량독성원소는 토양공극수(soil pore water)에 함유된 독성원소가 식물뿌리에 의한 흡수된 것으로 볼 수 있는데 토양의 공극 혹은 토양고상표면의 자유수는 식물생장의 배지(medium)가 되며, 여기에 함유되어 있는(독성)이온은 식물에 의해 용이하게 흡수될 수 있다(McLaughlin et al., 2011).

토양으로 식물 뿌리에 이행된 정도를 나타내는 BAF를 토양농도와 식물뿌리 중의 농도를 이용하여 산출한 결과(Table 4), 배추의 경우 As는 0.01~0.06의 범위였으나 토양 간 유의미한 차이는 없었다. Cd은 NS, YI토양에서 현저하게 높은 BAF값이 도출되었고, Cu의 경우 NS, SD, YI토양에서 높은 BAF가 도출되었다. Pb는 다른 독성원소들에 비해 현저하게 낮은 BAF(0.03~0.09)가 도출되었고, Zn의 경우 Cu와 유사하게 NS, SD, YI토양에서 높은 BAF가 도출되었다. Pb에서 확인되는 현저하게 낮은

Table 4. Trace element concentrations in tested vegetables

Vegetables	Soil	Root					Shoot				
		As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
mgkg ⁻¹ F.W.											
Cabbage	GB	4.52b	0.05c	17.06ab	0.52c	35.92b	0.02b	0.02b	2.18b	0.09b	5.35b
	NS	0.59c	0.23b	14.69b	1.07b	44.85a	0.02b	0.16a	0.46c	0.07b	7.73b
	MB	19.83a	0.18b	5.86c	1.83a	19.34c	0.09a	0.17a	2.63ab	0.18a	12.36a
	SD	0.59c	0.08c	19.74a	1.03bc	36.16b	0.02b	0.08b	2.85ab	0.19a	8.07b
	YI	0.89c	0.47a	16.24ab	1.25b	33.95b	0.02b	0.22a	3.45a	0.09b	5.52b
Raddish	GB	0.24c	0.04b	1.72bc	0.08b	43.36a	0.03b	0.00c	0.47a	0.02bc	4.23a
	NS	0.19c	0.35a	2.49a	0.14ab	50.43a	0.01b	0.05b	0.46a	0.03ab	4.64a
	MB	12.26a	0.28a	1.15cd	0.18a	31.29ab	0.27a	0.04b	0.58a	0.03a	7.46a
	SD	0.06b	0.07b	0.81d	0.12ab	14.12b	0.01b	0.01c	0.41a	0.01c	5.31a
	YI	0.20b	0.40a	2.27ab	0.12ab	35.32ab	0.02b	0.10a	0.52a	0.02abc	5.29a

^aMeans (n = 3) followed by same letter within a row are not significantly different (p > 0.05)

Table 5. Bioaccumulation factors and transfer factors of trace elements in soil-vegetables

Vegetables	Soil	BAF					TF				
		As	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Cabbage	GB	0.01a	0.11c	0.24c	0.05bc	0.50a	0.00b	0.36c	0.13bc	0.18a	0.15b
	NS	0.04a	0.45b	0.70b	0.09a	0.57a	0.03a	0.67b	0.03c	0.06b	0.17b
	MB	0.06a	0.21c	0.27c	0.03c	0.25b	0.00b	0.94a	0.47a	0.10ab	0.64a
	SD	0.01a	0.12c	0.80b	0.04c	0.31b	0.04a	0.93a	0.15bc	0.18a	0.22b
	YI	0.02a	0.58a	1.45a	0.07ab	0.61a	0.03a	0.48c	0.21b	0.08b	0.16b
Radish	GB	0.01c	0.09c	0.02c	0.01b	0.60a	0.11ab	0.13a	0.27b	0.24a	0.10b
	NS	0.04b	0.68a	0.12b	0.01a	0.64a	0.07ab	0.14a	0.18b	0.20a	0.09b
	MB	0.06a	0.32b	0.05c	0.00c	0.41ab	0.02b	0.16a	0.52a	0.19a	0.26ab
	SD	0.01c	0.10c	0.03c	0.00bc	0.12b	0.15a	0.20a	0.51a	0.08a	0.37a
	YI	0.02b	0.49a	0.20a	0.01bc	0.63a	0.08ab	0.25a	0.24b	0.16a	0.16b

^aMeans (n = 3) followed by same letter within a row are not significantly different (p > 0.05)

BAF에 대해 Gong et al.(2006)은 토양 중 Pb이 주로 Pb(OH)₂, PbCO₃, PbSO₄ 등의 용해도가 낮은 안정한 형태로 존재하기 때문에 식물로의 흡수이행이 제한적으로 이루어진다고 한 바 있다.

지하부에서 지상부로의 이동정도, 즉 작물의 특성을 표현하는 TF(transfer factor)를 작물의 지상, 지하부의 농도를 이용하여 산출한 결과 배추의 경우 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.00~0.04, 0.36~0.48, 0.03~0.47, 0.06~0.18 그리고 0.15~0.64의 전이계수를 보이고 있었고, 무의 경우 As, Cd, Cu, Pb 그리고 Zn이 각각 0.02~0.15, 0.13~0.25, 0.18~0.52, 0.08~0.24 그리고 0.09~0.37의 전이계수를 보이고 있었다.

3.3. 상관관계

토양으로부터 작물로 흡수이행에 영향을 미칠 수 있는

토양인자 등과의 상관관계 규명하기 위해 Pearson상관분석을 수행하였다(Table 6). 토양오염물질의 식물로 유입은 뿌리를 통해 이루어짐으로 상관관계의 규명은 뿌리내 농도와 토양인자간의 상관을 우선적으로 분석하였다.

상관분석 결과 토양반응(pH)과 무 뿌리 중 Cd, Cu, Zn의 함량간 고도의 부의상관관계(p<0.01)가 있음이 확인되었고 토양유기물은 배추와 무의 뿌리내 As함량과는 정의상관관계(p<0.01)가 있었던 반면, 배추의 뿌리 내 Cu, Pb, 무의 뿌리내 Cu, Zn과는 부의상관관계(p<0.01)가 존재하는 것으로 확인되었다. CEC의 경우 배추의 뿌리 중 Pb, 무뿌리의 Cd, Pb과 고도의 부의상관관계(p<0.01)가 있음이 확인되었다. 토양오염물질의 전환량은 두 작물 모두 뿌리 중 As, Pb와 정의상관관계가 있었고 유기산 혼합액으로 평가한 식물유효 As, Zn과 뿌리 내 함량간 고도의 정의상관관계가 존재하고 있었다.

Table 6. Pearson correlations of concentrations of total and extractable trace elements and soil chemical properties

Vegetable	Elements	pH	OM	TN	CEC	Av.P	T.E. _{Total} ^{a)}	T.E. _{NN}	T.E. _{Po}
Cabbage root	As	-0.047	0.799**	0.514	-0.218	0.069	0.994**	0.106	0.992**
	Cd	-0.358	-0.399	-0.118	-0.481	-0.466	0.445	0.234	0.084
	Cu	0.394	-0.545*	-0.409	0.403	0.299	0.222	0.023	-0.140
	Pb	-0.256	0.560*	-0.078	-0.762**	-0.357	0.815**	-0.044	0.512
	Zn	-0.282	-0.811**	-0.426	0.201	-0.303	0.110	0.639*	0.609*
Radish root	As	-0.118	0.809**	0.363	-0.402	-0.059	0.990**	0.152	0.993**
	Cd	-0.693**	-0.284	-0.122	-0.699**	-0.763**	0.387	0.498	0.345
	Cu	-0.654**	-0.827**	0.101	-0.007	-0.581*	-0.105	0.312	0.331
	Pb	-0.366	0.422	-0.136	-0.716**	-0.468	0.658*	0.184	0.231
	Zn	-0.644**	-0.560*	0.397	0.203	-0.437	-0.592*	0.598*	0.784**

^a T.E._{Total}, Total concentration of trace element; T.E._{NN}, NH₄NO₃-extractable trace element; T.E._{Po}, phytic+oxalic acid-extractable trace element

^b Significant at *p < 0.05, **p < 0.01

Table 7. Prediction of trace element concentrations in vegetable roots by soil trace element concentrations and soil properties

Vegetable	Elements	Linear Regression Model	p	R ²
Chinese Cabbage	As	$\log As_{\text{root}} = -0.950 + 0.971 \log As_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.984
	Cd	$\log Cd_{\text{root}} = 0.831 - 0.266 \text{OM} - 0.058 \text{CEC} + 1.329 \log Cd_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.797
	Cu	$\log Cu_{\text{root}} = -0.025 + 0.315 \text{pH} - 0.346 \text{OM} - 0.069 \text{CEC} + 0.721 \log Cu_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.887
	Pb	$\log Pb_{\text{root}} = -0.533 - 0.064 \text{pH} - 0.173 \text{OM} + 1.013 \log Pb_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.880
	Zn	$\log Zn_{\text{root}} = 0.612 - 0.161 \text{OM} + 0.676 \log Zn_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.916
Radish	As	$\log As_{\text{root}} = -0.256 - 0.282 \text{OM} - 0.105 \text{CEC} + 1.4961 \log As_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.986
	Cd	$\log Cd_{\text{root}} = 2.106 - 0.354 \text{pH} - 0.042 \text{CEC} + 1.081 \log Cd_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.812
	Cu	$\log Cu_{\text{root}} = 1.747 - 0.253 \text{pH} + 0.070 \text{CEC} - 0.713 \log Cu_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.789
	Pb	$\log Pb_{\text{root}} = -0.645 - 0.03 \text{CEC} + 0.101 \log Pb_{\text{soil}}$	p < 0.005	0.620
	Zn	$\log Zn_{\text{root}} = 3.898 + 0.029 \text{CEC} - 0.759 \log Zn_{\text{soil}}$	p < 0.001	0.845

The trace element concentrations data in soils and vegetables were log transformed to obtain normality

토양 pH와 미량원소의 이동성 및 식물유효도간의 상관 관계에 대해서는 다수의 연구들에서 보고한 바 있는데 Bang and Hesterberg(2004)는 토양 pH의 감소에 의해 토양으로부터 미량원소(Cd, Pb, Zn)들의 용해도가 현저히 증가함을 보고하였고, 토양의 pH가 감소됨에 따라 미량원소의 이동성 및 생물학적유효도가 증가함을 보고한 사례도 있으며(Wang et al., 2006; Du Laing et al., 2007), 결과적으로 식물로의 흡수이행이 증가함을 보고한 사례도 있다(Oliver et al., 1996).

미량원소의 유효도에 미치는 유기물의 영향에 대해서는 다소 상반되는 결과들이 보고되고 있는데 Impellitteri et al.(2002)는 미량원소의 흡착능을 가짐으로 해서 이동성 및 생물학적유효도를 낮추는 것이 일반적이기는 하지만 토양 유기물에서 비롯되는 유기물질이 미량원소의 생물학적유효도를 증가시킬 수도 있다고 하였고 Du Laing et al.(2009)는 용존유기탄소가 미량원소의 이동성과 식물뿌

리로의 흡수를 증가시킨다고 하였다. 본 실험에서는 토양 유기물이 생물학적유효도에 미치는 영향이 원소에 따라 다르게 나타났는데, As의 식물유효도는 증가시킨 반면 다른 양이온 중금속들의 생물학적유효도는 저감시키는 것으로 나타났다. 토양의 유기물, 유효인산은 비소의 작물흡수에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었으며 이는 토양입자와의 흡착과정에서 음이온의 특성을 가진 비소와 경쟁효과에 기인한 것으로 판단된다.

3.4. Linear regression

토양으로부터 독성미량원소의 식물로의 흡수이행에는 화학적, 생물학적, 물리적인 요인들이 영향을 미침으로 해서 오염물질의 식물유효도(phytoavailability)는 연구에 따라 다양하게 보고되고 있으므로 본 연구에서는 토양특성과 오염물질의 농도를 이용하여 오염물질의 체내농도를 예측하기 위해 단계적 다중회귀분석(stepwise multiple

regression analysis)을 수행하였다. 토양인자(pH, OM, CEC)와 오염물질의 농도를 활용하여 오염물질의 식물유효도와 근권(토양)특성간의 관계를 아래와 같은 모델로서 설명하고자 하였다(Table 7).

$$\log [TE_{\text{root}}] = a + b \log [TE_{\text{soil}}] + cOM + dpH + eCEC$$

여기서 $[TE_{\text{root}}]$ 와 $[TE_{\text{soil}}]$ 은 식물뿌리와 토양 중 오염물질의 농도를 의미하고 a~e는 회귀분석 결과 얻어지는 계수를 의미한다.

위와 같은 모델에 의해 단계적 다중회귀분석을 수행한 결과 개별 인자들과의 상관관계에 비해 그 상관관계가 고도화되는 결과를 도출할 수 있었다.

토양으로부터 배추와 무의 뿌리로 이동된 오염물질은 제안된 모델에 의해 양호하게 예측가능 하였는데 배추에서 As, Cd, Cu, Pb, Zn이 뿌리로의 이동을 예측한 모델의 r^2 이 각각 0.98, 0.80, 0.89, 0.88, 0.92로 나타났으며 무에서는 As, Cd, Cu, Pb, Zn의 흡수가 모델 r^2 이 각각 0.98, 0.81, 0.80, 0.62, 0.85로 나타났다.

4. 결 론

광산지역에서 채취된 토양에서 배추와 무를 재배하여 토양 중 독성미량원소의 생물학적유효도에 미치는 토양인자의 영향을 규명하고, 오염물질이 작물로의 흡수이행을 예측하는 모델개발을 목적으로 연구를 수행한 결과 배추와 무의 뿌리로의 미량독성원소의 흡수이행과 토양pH, 유기물함량 간 고도의 상관관계가 있음을 확인하였다. 오염물질의 농도, 토양pH 등의 토양인자를 활용하여 재배작물의 뿌리로의 미량독성원소의 흡수이행을 예측하는 모델을 개발한 결과, 독성미량원소의 뿌리로의 오염물질 흡수이행 정도를 적절하게 예측할 수 있었는데 적절한 토양관리 및 재배관리를 통해 오염물질의 식품연쇄로의 유입을 최소화하여 최종적으로는 오염부지로부터 인간에 미치는 위해관리(risk management)에 활용될 수 있다고 판단된다.

사 사

이 논문은 한국광해관리공단의 기술개발사업비로 수행된 연구입니다.

References

Bang, J. and Hesterberg, D., 2004, Dissolution of trace element

contaminants from two coastal plain soils as affected by pH, *J. Environ. Qual.*, **33**, 891-901.

Bose, S. and Bhattacharyya, A.K., 2008, Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge, *Chemosphere*, **70**, 1264-1272.

Chen, B., Shan, X.Q., and Qian, J., 1996, Bioavailability index for quantitative evaluation of plant availability of extractable soil trace elements, *Plant Soil*, **186**, 275-283.

Chen, W., Li, L., Chang, A.C., Wu, L., Chaney, R.L., Smith, R., and Ajwa, H., 2009, Characterizing the solid solution partitioning coefficient and plant uptake factor of As, Cd, and Pb in California croplands, *Agr. Ecosyst. Environ.*, **129**, 212-220.

Dai, J., Becquer, T., Rouiller, J.H., Reversat, G., and Bernhard-Reversat, F., 2004, Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd-contaminated soils, *Appl. Soil Ecol.*, **25**, 99-109.

Du Laing, G., Vanthuyne, D.R.J., Vandecasteele, B., Tack, F.M.G., and Verloo, M.G., 2007, Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil, *Environ. Pollut.*, **147**, 615-625.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., and Tack, F.M.G., 2009, Heavy metal mobility and availability in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review, *Science of the Total Environment*, **407**, 3972-3985.

Feng M.H., Shan, X.Q., Zhang, and B.W., 2005, A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, $CaCl_2$, and $NaNO_3$ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley, *Environ Pollut.*, **137**, 231-240.

Fransson A.M., 2001, Evaluation of oxalate/oxalic acid for extracting plant available phosphorus in unfertilized acid soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **32**, 2469-2484.

George, E., Rolf, S., and Ryan, J., 2013, Methods of Soil, Plant and Water Analysis, third ed. ICARDA, Beirut.

Gong, C.G., Song, X.U., and Huang, J.G., 2006, The regularity of distribution, change and migration of heavy metals in soil-rice plant system, *Ecol. Environ.*, **15**, 315-318.

Gonzaga, M.I.S., Ma, L.Q., Pacheco, E.P., and Santos, W.M., 2012, Predicting arsenic bioavailability to hyperaccumulator *Pteris Vittata* in arsenic-contaminated soils, *International Journal of Phytoremediation*, **14**, 939-949.

Impellitteri, C.A., Lu, Y.F., Saxe, J.K., Allen, H.E., and Peijnenburg, W.J.G.M., 2002, Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils, *Environment International*, **28**, 401-410.

Jung, M.C. and Thornton, I., 1997, Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb-Zn mine in Korea, *Sci. Total*

Environ, **198**, 105-121.

Kabata-Pendias, A., 2004, Soil-plant transfer of heavy metals-an environmental issue, *Geoderma*, **122**, 143-149.

Kim, Y.G., Lee, H.Y., Park, H.J., and Hong, C.O., 2018, Assessment of heavy metal(loid)s pollution in arable soils near industrial complex in Gyeongsang provinces of south Korea, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, **51**, 128-141.

Kuo, S., Lai, M.S., and Lin, C.W., 2006, Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils, *Environ. Pollut.*, **144**, 918-925.

Lim, H.S., Lee, J.S., Chon, H.T., and Sager, M., 2008, Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea, *J. Geochem. Explor.*, **96**, 223-230.

Liu, K., Lv, J., He, W., Zhang, H., Cao, Y., and Dai, Y., 2015, Major factors in influencing cadmium uptake from the soil into wheat plants, *Ecotox. Environ. Safe.*, **113**, 207-213.

McBride, M.B., 2002, Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH, *Soil Sci.*, **167**, 62-67.

McLaughlin, M.J., Smolders, E., Degryse, F., and Rietra, R., 2011, Uptake of metals from soil into vegetables, *Dealing With Contaminated Sites*. Springer, Netherlands, 325-367.

Naidu, R., Megharaj, M., and Owens, G., 2003, Recyclable urban and industrial waste - benefits and problems in agricultural use. In: P. Schjøning, S. Emholt, B.T. Christensen (ed.), *Managing soil quality-challenges in modern agriculture*, CABI Publishing, CABI International: Wallingford, UK.

Oliver, D.P., Tiller, K.G., Connyers, M.K., Sattery, W.J., Alston, A.M., and Merry, R.H., 1996, Effectiveness of liming to minimize uptake of cadmium by wheat and barley grain grown in the field, *Australian Journal of Agricultural Research*, **47**, 1181-

1193.

Ramadan, M.A.E. and Al-Ashkar, E.A., 2007, The effect of different fertilizers on the heavy metals in soil and tomato plant. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **1**, 300-306.

Vazquez, S., Moreno, E., and Carpena, R.O., 2008, Bioavailability of metals and As from acidified multicontaminated soils: Use of white lupin to validate several extraction methods, *Environ Geochem Health.*, **30**, 193-198.

Walkley, A. and Black, I.A., 1934, An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, **37**, 29-38.

Wang, A.S., Angle, J.S., Chaney, R.L., Delorme, T.A., and Reeves, R.D., 2006, Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*, *Plant and Soil*, **281**, 325-337.

Warne, M.S.J., Heemsbergen, D., Stevens, D., McLaughlin, M., Cozens, G., Whatmuff, M., Broos, K., Barry, G., Bell, M., Nash, D., Pritchard, D., and Penny, N., 2008, Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils, *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, 786-792.

Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., and Ma, L.Q., 2006, Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site, *Sci. Total Environ.*, **368**, 456-464.

Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., and Zhang, G., 2011, The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants, *Environ. Pollut.*, **159**, 84-91.

Zu, Y.Q., Li, Y., Chen, J.J., Chen, H.Y., Qin, L., and Christian, S., 2005, Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous plants grown on lead-zinc mining area in Yunnan, China, *Environ. Int.*, **31**, 755-762.