

碩士學位論文

화산회토 감귤원 토양에서 경작년수에  
따른 Cu 및 Zn의 함량변화

濟州大學校 大學院

農化學科



1998年 6月

화산회토 감골원 토양에서 경작년수에  
따른 Cu 및 Zn의 함량변화

지도교수 현 해 남

오 명 협

이 논문을 농학 석사학위 논문으로 제출함

1998년 6월

오명협이 농학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장: \_\_\_\_\_

위 원: \_\_\_\_\_

위 원: \_\_\_\_\_

제주대학교 대학원

1998년 6월

---

Changes in Copper and Zinc Content in  
Volcanic Ash Soils with Years of Citrus  
Cultivation

Myung-Hyub Oh

(Supervised by professor Hae-Nam Hyun)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF AGRICULTURE

DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1998. 6.

# 목 차

## Summary

I. 서	론	2
II. 재료 및 방법		4
1. 토양시료의 채취		4
2. 분석방법		4
가. 토양의 화학적 성질 분석		4
나. 0.1M HCl 침출성 Cu 및 Zn		5
다. Cu와 Zn의 연속침출		5
III. 결과 및 고찰		7
1. 토양의 화학적 성질		7
2. Cu와 Zn 함량 변화		9
가. 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn 함량		9
나. Cu와 Zn 형태별 함량		13
1) 수용성 및 $\text{KNO}_3$ 침출성 Cu와 Zn		16
2) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 침출성 Cu와 Zn		16
3) EDTA 침출성 Cu와 Zn		19
4) $\text{HNO}_3$ 침출성 Cu와 Zn		19
3. Cu와 Zn의 심토/표토 비		21
IV. 적	요	22
V. 참 고 문 헌		23

---

## Summary

This study was conducted to determine changes in Cu and Zn content in citrus orchard soils amended with compost, pesticide, and chemical fertilizers enriched Cu and Zn. Soils were collected from citrus orchards in Namcheju area distributed volcanic ash soils. The soil samples were non-cultivated, cultivated for 5 years, 10-15 years, and more than 30 years, respectively. Cu and Zn were extracted by 0.1M HCl and by sequential fractionation method.

0.1M HCl extractable Cu content in non-cultivated surface and subsoil were 0.36 and 0.28 mg kg<sup>-1</sup>, respectively and their content increased with years of citrus cultivation. Cu content in surface and subsoil cultivated for more than 30 years increased 96 and 52 times compared to non-cultivated soils with annual increase of about 1.0 and 0.5 mg kg<sup>-1</sup>. 0.1M HCl extractable Zn increased same as Cu, however, annual increase was less than Cu.

Water soluble and KNO<sub>3</sub> extractable Cu and Zn by sequential extraction were not detected. The predominant fraction of Cu and Zn was found to be EDTA extractable fractions form, which is strongly adsorbed to soil. EDTA extractable Cu and Zn fractions to sum of fractions increased with years of cultivation while Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> extractable Cu and HNO<sub>3</sub> extractable fractions Zn decreased. Subsoil/surface ratio of 0.1M HCl extractable Cu and Zn and the fractions were decreased with years of cultivation.

## I. 서 론

제주도 토양은 육지부와는 달리 공단, 광산, 제련소 등의 중금속 오염 배출원이 없으나, 감귤원에 사용하는 다량의 부산물 퇴비, 화학비료, 농약 등에 함유된 성분 때문에 오염될 가능성이 크다. 부산물 비료의 원료로 사용하는 계분, 돈분, 우분 등에는 Cu 함량이 최저 11.04 mg kg<sup>-1</sup>, 최고 118.35 mg kg<sup>-1</sup>이 함유되어 있으며, Zn 함량은 최저 73.55 mg kg<sup>-1</sup>, 최고 115.05 mg kg<sup>-1</sup>이 함유되어 있다(권 등, 1994). Cu는 돼지나 소의 사료 첨가제로서 사용되어 돼지의 배설물 중에 700 mg kg<sup>-1</sup> 이상 함유되어 있기 때문에 돈분발효 퇴비를 연용했을 때 토양에 Cu가 집적되는 것으로 보고되었다(최 등, 1997).

감귤원에서 사용되는 농약중 Cu가 함유된 농약은 석회보르도액, Oxine Copper, Cuprous oxide, Dithianone, Copper Hydroxide 등이며, Zn이 함유된 농약은 황산동, zinc 등이다. 따라서 부산물 비료, 농약, 화학비료 등을 다량 사용하는 감귤원 토양 중 Cu와 Zn의 함량 변화가 있을 수 있을 것으로 생각된다.

토양 중 중금속을 포함한 미량 원소의 함량은 0.1M HCl로 침출하는 방법(農林水産技術會議事務局, 1972)이 주로 사용되어 왔는데, 제주도에서 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn 함량은 농경지 1.27 및 1.22 mg kg<sup>-1</sup>, 채소 재배지 2.78 및 5.94 mg kg<sup>-1</sup>, 감귤원 1.98 및 9.82 mg kg<sup>-1</sup>으로 토지 이용 형태와 채취 지점에 따라 다른 것으로 보고되었다(김 등, 1994). 류 등(1992)은 과수 재배지의 미량 원소 함량 비교조사에서 감귤원 토양 중 Cu와 Zn의 함량은 각각 2.06 및 15.60 mg kg<sup>-1</sup>으로 육지부의 과수 재배지, 시설 재배지 등에 비하여 낮다고 하였다. 또한, 김 등(1990)은 제주도 일반 밭토양과 육지부 토양을 평균하여 Cu는 3.05 mg kg<sup>-1</sup>, Zn은 8.50 mg kg<sup>-1</sup>이라고 하였으며, 서 등(1982)은 제주도 논토양 중 함량이 육지부 논토양에 비하여 높다고 하였다. 토양 중 미량 원소 함량은 경작 형태, 경작년수 등에 따라 변하는데, 30년 이상 경작한 사과 재배 토양에서 0.1M HCl 침출성 Cu의 함량은 5년 미만 경작한 토양에 비해 약 10배 함량이 증가되는 것으로 보고되었다(박, 1980). 이와 같이 토양 중 0.1M HCl 침출성

Cu와 Zn의 함량은 연구자, 조사 대상 지역, 토지이용 형태 및 기간 등에 따라 다른 것으로 보고되었다.

토양내 미량 원소와 토양과의 결합정도에 따라 순차적으로 침출하는 연속침출법은 슬러지 처리 토양에서 중금속과 미량 원소의 침출하는데 많이 이용되었다(McLaren과 Crawford, 1973; Stover 등, 1976; Emmerich 등, 1982; Sposito 등, 1982; Chang 등, 1984; Abdel-Sabour 등, 1988). 국내에서도 몇몇 연구자에 의해 중금속 오염 지역, 옌니 처리 지역, 호소내 침전물 중의 Cu와 Zn의 침출에 이용되었다(류와 이, 1980; 류 등, 1983; 김과 양, 1986; 김, 1987, a, b; 김과 백, 1994). 연속침출법에서 먼저 침출되는 형태인 수용성과  $KNO_3$  침출형태는 다른 형태에 비해 토양과 약하게 결합되어 작물의 이용과 이동이 용이하며(Harrison 등, 1981; Latterel 등, 1978; Ma와 Rao, 1997) 나중에 침출되는 EDTA 및  $HNO_3$  침출형태는 작물이 이용 및 토양내 이동이 어려운 형태인 것으로 보고되었다(LeClaire, 1984). 토지 이용 형태에 따라 토양 중에 존재하는 Cu와 Zn의 주형태는 차이가 있는데, 슬러지 처리 토양에서는 유기물과 복합체를 형성하고 있는  $Na_4P_2O_7$ 와  $HNO_3$  침출형태(Stover 등, 1976), 공단 주변 토양에서는 EDTA와  $HNO_3$  침출형태(Miller와 McFee, 1983), 아연 광산 주변 토양에서는  $HNO_3$  침출형태(현과 류, 1991)로 보고되었다.

제주도 토양 중 Cu와 Zn 함량은 연구자, 조사 지역, 토지이용 형태 등에 따라 차이가 있다. 이는 자연 함유량의 차이이기 보다는 Cu와 Zn이 인위적으로 토양에 첨가되므로 나타나는 현상으로 생각된다. 특히, 감귤원과 같이 Cu와 Zn이 많이 함유된 농자재를 사용하는 토양에서는 경작년수에 따라 그의 함량은 큰 변화를 보이게 되리라 생각된다.

이에 본 연구에서는 감귤원 토양을 경작년수에 따라 구분하여 채취하여 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn의 함량 변화를 조사하여 집적 정도를 구명하며, 연속침출법에 의해 각 형태별 함량, 주요 분포 형태 및 토심별 함량을 조사하여 감귤원 토양에 Cu와 Zn의 집적 특성을 구명하기 위하여 수행되었다.

## II. 재 료 및 방 법

### 1. 토양시료의 채취

남제주군지역 감귤원에서 비경작지, 5년이하, 10-15년, 30년 이상된 감귤원에서 표 토는 0~15cm, 심토는 30~50cm 깊이로 구분하여 30개 토양 시료를 채취하였다(그림 1). 토양 시료는 채취 즉시 밀봉하였다. 채취한 시료는 풍건시켜 2mm체를 통과시킨 후 Cu와 Zn의 함량 측정에 사용하였고 일부는 일반 토양 화학적 성질 분석 시료로 사용하였다.

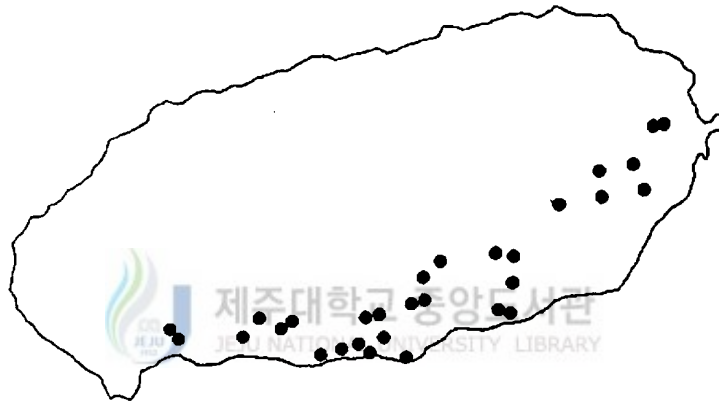


Fig. 1. Sampling sites.

### 2. 분석방법

#### 가. 토양의 화학적 성질 분석

pH는 토양 대 증류수의 비를 1 : 5로 하여 측정하였으며, 유기물 함량은 Walkley-Black법(Black등, 1965), 유효 인산은 Bray No. 1법(Bray와 Kurtz, 1945), 치환성 K, Ca, Mg은 1N NH<sub>4</sub>OA<sub>2</sub>(pH 7.0)법으로 측정하였다(Black 등, 1965).



#### 나. 0.1M HCl 침출성 Cu 및 Zn

100ml 삼각 플라스크에 풍건 토양 5g과 0.1M HCl 25ml을 넣고 25℃에서 한 시간 동안 회전 진탕하고 여과한 후 여액중의 Cu 및 Zn을 원자흡광분광광도계로 측정하였다(農林水産技術會議事務局, 1972).

#### 다. Cu와 Zn의 연속침출

Cu와 Zn의 연속침출은 Stover(1976)등, McLaren과 Crawford(1973), Chao(1972), Miller와 McFee(1983)의 방법을 기본으로 하여 침출시간, 토양 대 침출비를 수정하여 사용하였다(그림 2).

풍건토양 5g을 100ml polyethylene 원심분리관에 넣고 2차 증류수 25ml를 가하여 회전 진탕시킨 후 원심분리하여 상정액을 분리하였다. 연속하여 원심분리관에 남아 있는 토양에 동일한 방법으로 1.0M KNO<sub>3</sub>, 0.1M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1.0M EDTA, 4.0M HNO<sub>3</sub>로 각각 연속 침출하였다. 4.0M HNO<sub>3</sub> 침출은 1.0M EDTA로 침출하고 남은 토양을 Kjeldahl tube(내경; 3.87cm, 길이; 29.8cm)에 옮기고 Kjeldahl digester에서 80℃로 가열하여 침출하였다. 각 단계별 침출시 온도는 25±2℃를 유지하였으며, 침출시간은 증류수 침출시 30분, 그 밖의 시약으로 침출할 때는 16시간 회전 진탕하였다. 진탕후 3,400rpm에서 10분간 원심분리하여 토양과 상정액을 분리하였으며, 분리액중의 Cu와 Zn의 농도는 원자흡광분광광도계(Pye Unicam Atomic Absorption System SP9)로 측정하였다. 실험에 사용된 초자기구와 polyethylene 원심분리관은 7.5M HNO<sub>3</sub>에 2시간 이상 침치시킨 후 증류수로 세척하여 사용하여 각 침출단계별 원심분리관 및 초자기구의 오염을 최소화시켰다(Chamugathas와 Bollag, 1987).

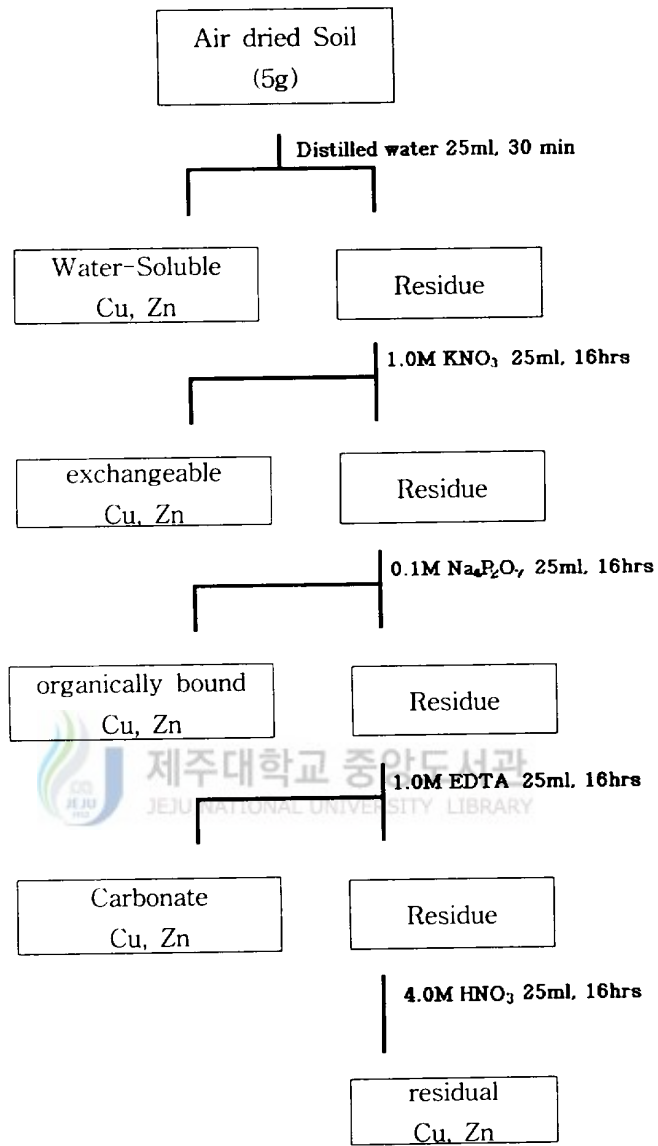


Fig. 2. Flow diagram for the sequential fractionation of Cu, Zn in soils.

### Ⅲ. 결 과 및 고 찰

#### 1. 토양의 화학적 성질

토양의 화학적 성질은 표 1, 2, 3 및 4에서 보는 바와 같이 pH(NaF) 9.4 이상으로 화산회토로 나타났으며(Fields와 Perrot, 1966), 경작년수가 오래될수록 비료 성분으로 첨가되는 유효인산(Bray No. 1), 치환성 K, Ca 및 Mg의 함량이 증가되는 경향이있다.

Table 1. Chemical properties of non-cultivated soil.

	Depth (cm)	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (NaF)	OM (g kg <sup>-1</sup> )	Av-P (mg kg <sup>-1</sup> )	Exch. Cations(cmol kg <sup>-1</sup> )		
						K	Ca	Mg
Min	0-15	5.6	10.8	50.9	0.0	0.0	0.7	0.6
	30-50	5.8	11.1	73.4	0.0	0.2	0.3	0.7
Max	0-15	6.6	12.0	206.0	6.4	3.1	9.3	4.0
	30-50	7.2	12.1	182.8	3.9	2.7	4.1	3.3
Mean	0-15	6.1	11.7	154.5	0.3	0.9	2.9	2.0
	30-50	6.3	11.8	135.0	0.1	0.7	1.5	1.6
CV (%)	0-15	5.8	2.7	30.4	223	95.6	80.0	47.8
	30-50	6.0	2.8	34.0	286	129	89.0	56.3

Table 2. Chemical properties of citrus orchard soils cultivated for 5 years.

	Depth (cm)	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (NaF)	OM (g kg <sup>-1</sup> )	Av-P (mg kg <sup>-1</sup> )	Exch. Cations(cmol kg <sup>-1</sup> )		
						K	Ca	Mg
Min	0-15	4.7	9.2	61.8	1.1	0.3	1.7	0.3
	30-50	4.6	9.5	32.0	0.2	0.1	0.6	0.2
Max	0-15	5.9	10.7	195.7	22.2	1.5	7.4	1.5
	30-50	6.3	11.0	177.0	2.4	1.5	11.1	2.5
Mean	0-15	5.4	9.8	111.5	13.9	0.9	3.9	0.8
	30-50	5.5	10.2	95.0	1.1	0.6	4.8	0.9
CV (%)	0-15	8.5	6.2	4.0	72.6	56.7	58.7	62.5
	30-50	12.4	5.4	5.3	82.3	80.0	85.6	94.4

Table 3. Chemical properties of citrus orchard soils cultivated for 10-15 years.

	Depth (cm)	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (NaF)	OM (g kg <sup>-1</sup> )	Av-P (mg kg <sup>-1</sup> )	Exch. Cations(cmol kg <sup>-1</sup> )		
						K	Ca	Mg
Min	0-15	5.5	9.4	88.3	5.2	0.7	6.3	2.4
	30-50	4.7	9.7	69.0	0.0	0.4	0.9	0.3
Max	0-15	6.5	10.4	200.8	144.1	2.0	28.3	7.4
	30-50	6.3	11.2	222.5	35.1	1.4	7.9	2.4
Mean	0-15	6.0	9.5	132.6	37.9	1.3	15.9	3.8
	30-50	5.6	10.5	121.7	4.4	0.8	4.7	1.1
CV (%)	0-15	6.8	3.3	2.9	114.8	36.2	40.4	56.6
	30-50	8.2	4.6	3.8	262.1	47.5	57.2	54.6

Table 4. Chemical properties of citrus orchard soils cultivated more than 30 years.

	Depth (cm)	pH	pH	OM	Av-P	Exch. Cations(cmol kg <sup>-1</sup> )		
		(H <sub>2</sub> O)	(NaF)	(g kg <sup>-1</sup> )	(mg kg <sup>-1</sup> )	K	Ca	Mg
Min	0-15	5.9	9.3	66.0	18.8	1.7	14.6	2.4
	30-50	5.5	9.3	55.5	2.8	0.7	3.7	0.3
Max	0-15	6.8	9.7	115.1	110.8	2.3	32.8	3.3
	30-50	7.0	10.2	102.4	20.0	1.7	19.0	2.9
Mean	0-15	6.3	9.5	97.0	71.2	1.8	20.6	2.9
	30-50	6.2	9.8	84.9	14.1	1.3	13.2	2.0
CV (%)	0-15	6.2	3.2	97.0	54.1	25.6	41.7	13.5
	30-50	10.5	7.4	84.9	55.4	35.4	50.1	54.5

## 2. Cu와 Zn 함량 변화

### 가. 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn 함량

0.1M HCl로 토양의 미량 원소를 침출하는 방법은 일본에서 많이 사용하는 방법 (農林水産技術會議事務局, 1972)으로 국내에서도 많은 연구자에 의해 식물체중 함량과의 관계를 해석하는데 이용되었다(류와 이, 1980; 김과 양, 1986; 김 등, 1985; 김, 1987, a, b; 김과 백, 1994).

비경작지 표토의 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn 함량은 0.36 mg kg<sup>-1</sup> 및 3.07 mg kg<sup>-1</sup>이었고, 경작년수가 5년인 토양에서는 2.36 mg kg<sup>-1</sup> 및 4.65 mg kg<sup>-1</sup>으로 6.5배 및 1.5배 증가하였다. 경작년수가 오래될수록 함량이 계속 증가하여 30년 이상된 감귤원에서는 각각 34.79 mg kg<sup>-1</sup>과 24.06 mg kg<sup>-1</sup>으로 비경작지에 비해 96배 및 8배 많았다(그림 3).

심토에서 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn 함량은 비경작지에서는 0.28 mg kg<sup>-1</sup> 및 2.42 mg kg<sup>-1</sup>이었고, 30년 이상된 감귤원에서는 14.67 mg kg<sup>-1</sup>, 11.35 mg kg<sup>-1</sup>으로 52배

및 5배 증가하였다. 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn의 함량은 표토에서는 연평균 약 1 mg kg<sup>-1</sup> 및 0.7 mg kg<sup>-1</sup>, 심토에서는 연평균 약 0.5 mg kg<sup>-1</sup> 및 0.3 mg kg<sup>-1</sup> 증가하였다.

토지 이용 기간을 고려하지 않고 무작위로 채취한 제주도 감귤원 토양의 Cu와 Zn의 자연 함유량은 각각 2.06 mg kg<sup>-1</sup> 및 15.60 mg kg<sup>-1</sup>(류 등, 1992), 1.98 mg kg<sup>-1</sup> 및 9.819 mg kg<sup>-1</sup>(김 등, 1994)으로 육지부 밭토양의 0.1M 침출성 Cu와 Zn 자연 함유량 3.05 mg kg<sup>-1</sup> 및 8.499 mg kg<sup>-1</sup>(김 등, 1990), 육지부 사과 과수원 토양 3.59 mg kg<sup>-1</sup> 및 24.609 mg kg<sup>-1</sup>(김 등, 1993)에 비하여 낮다고 하였는데, 본 연구에서 비경작지 토양의 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn 함량은 이들의 보고에 비해 낮은 편이었다. 이와 같은 결과는 토양 시료의 채취 지점과 토양이용 기간의 차이에서 오는 것으로 생각된다.

표토에서는 5년 경작과 10-15년 경작한 감귤원에서 0.1M HCl 침출성 Cu이 많을수록 Zn 함량도 많았으나(그림 4 (a)), 심토에서는 30년 이상 경작한 감귤원에서 0.1M HCl 침출성 Cu 함량이 많을수록 Zn의 함량도 동시에 많아졌다(그림 4 (b)). 또한, 표토와 심토 전체 시료의 0.1M HCl 침출성 Cu 함량이 많을수록 Zn 함량도 동시에 많아진 것으로 보아 동일한 요인에 의해 토양중 Cu와 Zn 함량이 많아지는 것으로 생각된다.



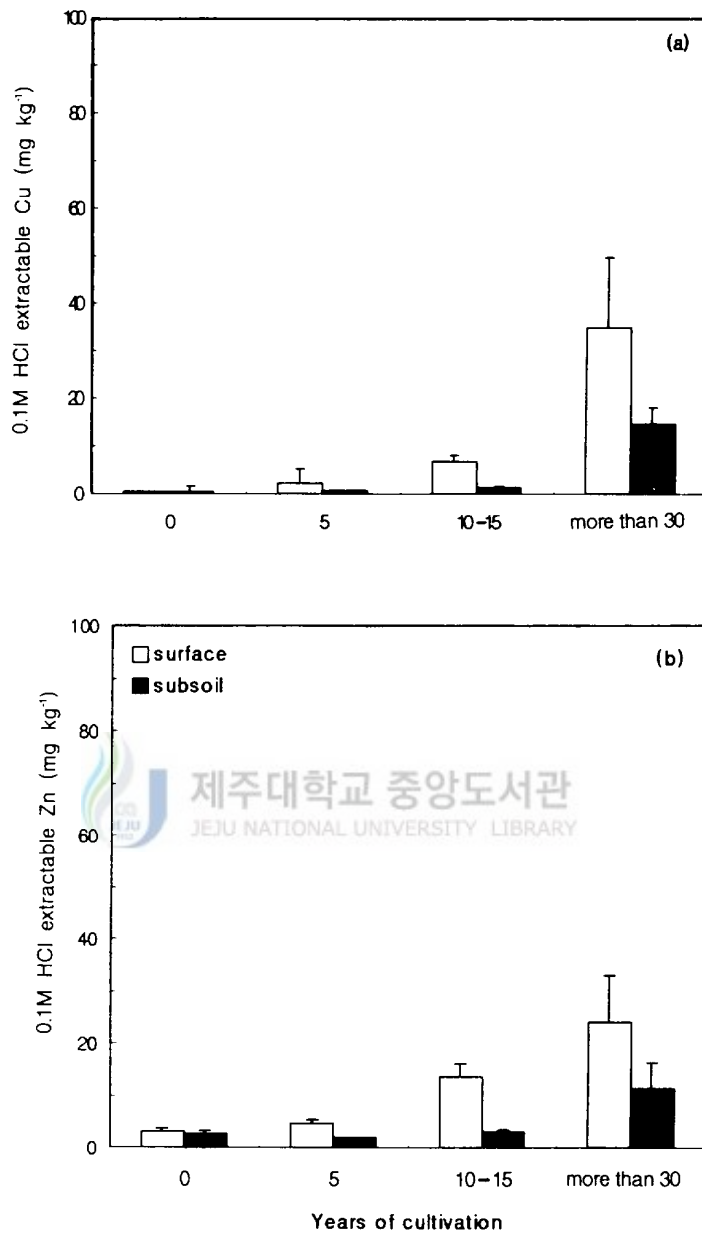


Fig. 3. Changes in 0.1M HCl extractable Cu(a) and Zn(b) content.

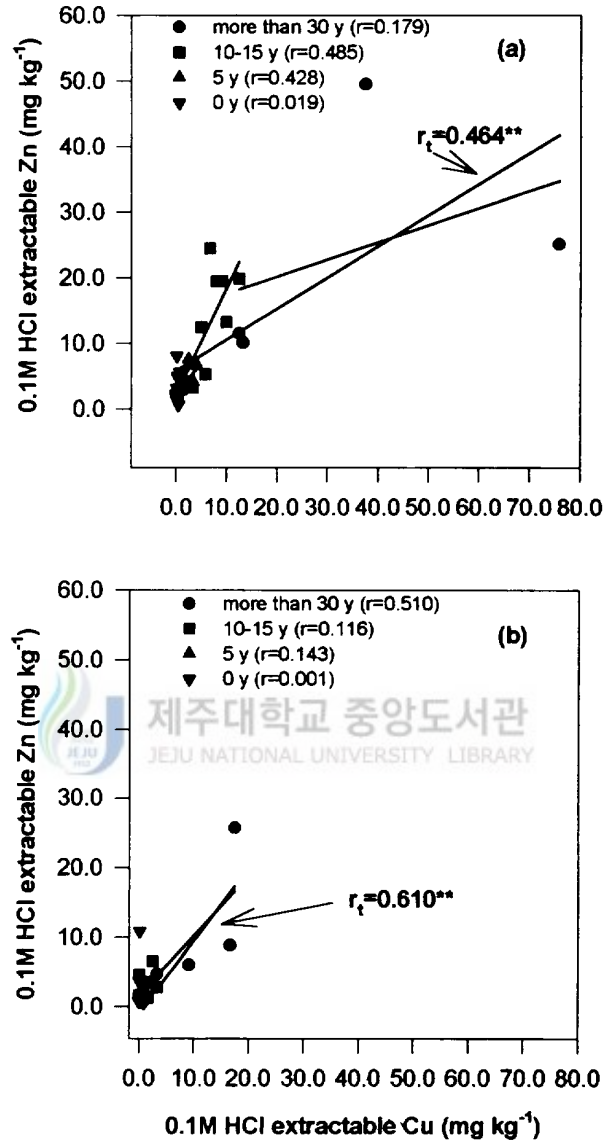


Fig. 4. Relationship between 0.1M HCl extractable Cu and Zn in surface(a) and subsoil(b).



## 나. Cu와 Zn 형태별 함량

연속침출법은 토양중 미량 원소를 토양과의 결합정도에 따라 순차적으로 분석하는 방법으로 McLaren과 Crawford(1973)에 의해 처음 시도되었으며, Stover 등(1976), Miller와 McFee(1983), Emmerich 등(1982), Sposito 등(1982), Chang 등(1984), Abdel-Sabour 등(1988), Ma와 Rao(1997) 많은 연구자에 의해 이용되었다. 이들은 증류수로 침출한 것을 수용태,  $\text{KNO}_3$ 로 침출한 것을 치환태,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 로 침출한 것을 유기복합태, EDTA로 침출한 것을 탄산염태,  $\text{HNO}_3$ 로 침출한 것을 황화물-잔류태로 분류하였으며, 연구자에 따라 시약의 종류 및 농도를 다르게 하였다. 수용성 및  $\text{KNO}_3$  침출 형태는 작물의 흡수가 용이한 형태로 보고 있으며, EDTA 및  $\text{HNO}_3$  침출형태는 토양과 강하게 결합되어 직접 작물이 이용하지 못하거나 잠재적 이용 형태로 보고 있다(LeClaire 등, Miller 와 McFee, 1984).

연속침출법으로 침출한 Cu와 Zn의 각 침출형태 합에 대한 각 형태의 비율은 그림 5에서 보는 바와 같이 EDTA 침출성 Cu와 Zn의 비율이 가장 높았다. 표토에서  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출성 Cu와 Zn의 비율은 경작년수가 오래될수록 감소하였으며, EDTA 침출성 Cu와 Zn의 비율은 증가하였다(그림 5 (a), 6 (a)). 수용성 및 0.1M  $\text{KNO}_3$  침출 형태는 검출되지 않았다.

심토에서 비경작지 토양의  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출성 Cu와  $\text{HNO}_3$  침출성 Zn 비율은 43%와 56%로 EDTA 침출성 Cu 비율에 비해 높았다. 그러나, 경작년수가 오래됨에 따라  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출성 Cu와  $\text{HNO}_3$  침출성 Zn은 점차 감소하였고, EDTA 침출성 Cu와 Zn의 함량이 증가되었다(그림 5 (b), 6 (b)). EDTA 침출 형태가  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출형태에 비해 토양과 강하게 결합되어 있는 형태(Miller 등, 1983; LeClair, 1984)임을 감안하면 토양에 집적된 기간이 길어질수록 용출되기 어려운 형태로 변환되어 가고 있는 것으로 생각된다. 오히려 토양에서도 Zn은 주로 EDTA 침출형태로 존재하며(Emmerich 등, 1982; Chang 등, 1984), 담수형태가 유지되는 아연 광산 주변 논토양에서는  $\text{HNO}_3$  침출성으로 존재하는 것으로 보고되었다(류와 박, 1985; 현과 류, 1991). 그러나, 본 연구에서는 감귤원의 주형태가 경작년수에 따라 변하며, 경작년수가 짧은 감귤원에서는  $\text{HNO}_3$  침출형태로, 경작년수가 긴 감귤원에서는 EDTA 침출형태로 존재하는 것으로 나타났다.

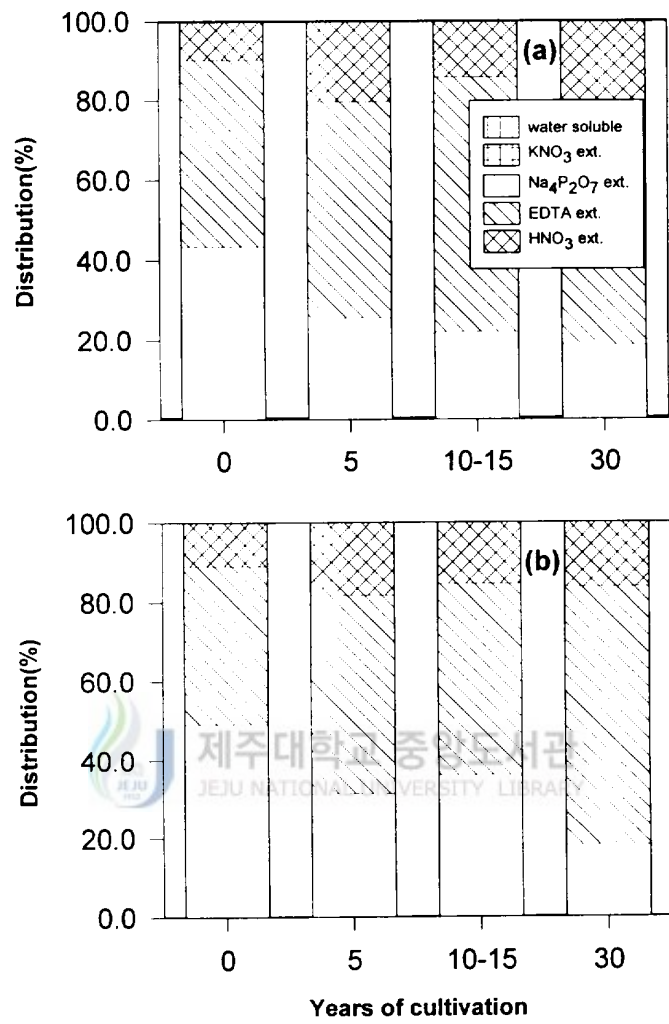


Fig. 5. Distribution of Cu fractions in surface(a) and subsoil(b) of citrus orchard soils.

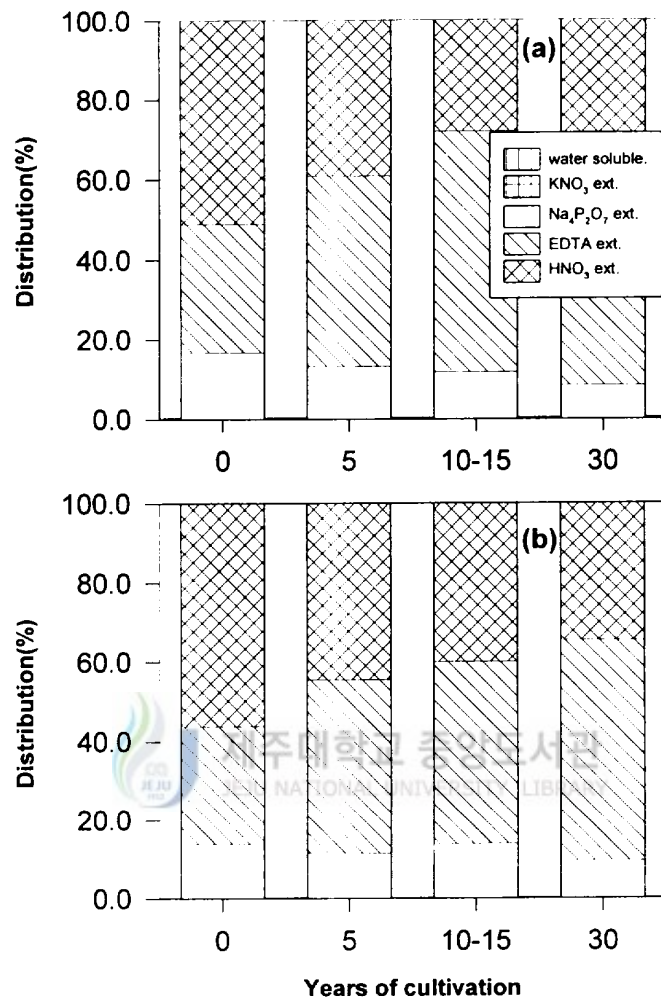


Fig. 6. Distribution of Zn fractions in surface(a) and subsoil(b) of citrus orchard soils.

## 1) 수용성 및 $\text{KNO}_3$ 침출성 Cu와 Zn

조사 대상 지역의 토양에서 수용성 및  $\text{KNO}_3$  침출성 Cu와 Zn은 검출되지 않았다. 수용성과  $\text{KNO}_3$  침출형태는 광산 지역 중금속으로 오염된 토양에서도 함량이 매우 낮고(현과 류, 1991) 퇴적 오니중에서도 매우 낮으며(이와 최, 1986), 슬러지 처리 토양 중에서도 비량 원소의 함량은 매우 낮은 것으로 보고되었다(Emmerich 등, 1982; Sposito 등, 1982; Chang 등, 1984). 조사 대상 토양이 물질에 대한 흡착력이 강한 화산회토여서 Cu와 Zn을 강하게 흡착하여 수용성 및  $\text{KNO}_3$  침출태보다 강하게 결합된 형태로 존재하는 양이 많기 때문으로 생각된다.

## 2) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 침출성 Cu와 Zn

토양 중 유기물과 복합체를 형성하고 있는 것으로 보고된  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출성 Cu와 Zn 함량은 비경작지 표토에서  $5.54 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $1.87 \text{ mg kg}^{-1}$ 였으며, 경작년수가 오래 됨에 따라 그 함량은 증가하였다(그림 7). 30년이상 경작한 감귤원 토양에서는 Cu와 Zn 함량은  $20.95 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $4.92 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 비경작지에 비해 약 4배 및 3배가 증가했으나 EDTA 및  $\text{HNO}_3$  침출형태에 비해 증가량은 적었다. 심토에서도 표토와 마찬가지로 함량이 낮았으며, 증가량도 적었다.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출성 Cu와 Zn의 연평균 증가량은 표토에서는 모두  $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ 였다.

Cu와 Zn이 표토에 많이 집적되는 현상은 김 등(1994)의 보고와 유사한 결과로서 이는 감귤원에 유입된 Cu와 Zn이 난분해성 화산회성 유기물과 강한 유기복합체를 형성하여 심토로의 이동량이 적었기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 또한, 그림 4와 비교했을 때,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출성 Cu의 함량은 증가하지만 각 형태별 함량의 합에 대한 비율은 뚜렷하게 감소하였다.

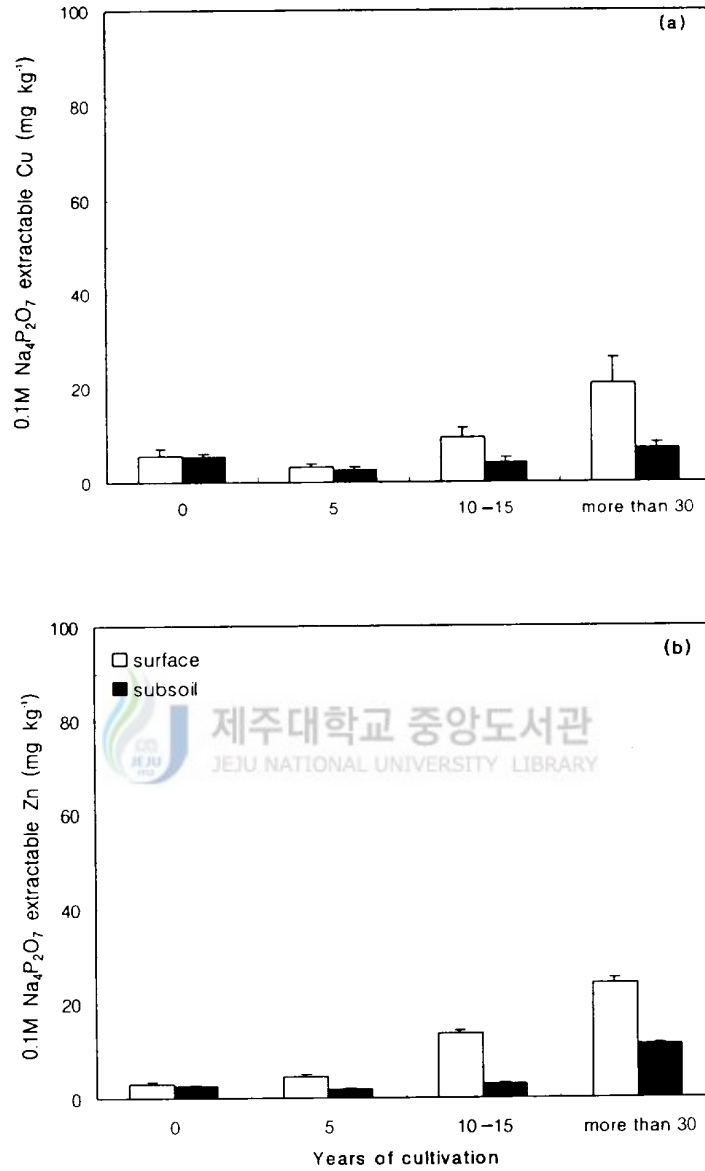


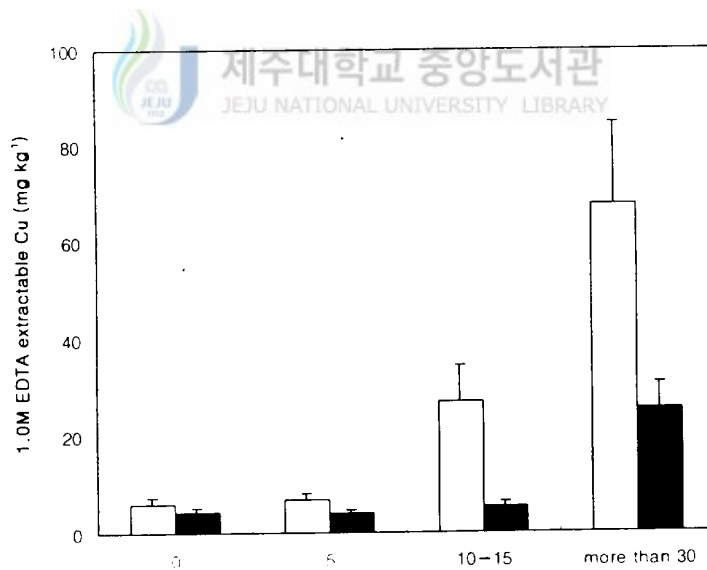
Fig. 7. Changes in 0.1M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> extractable Cu(a) and Zn(b) content.

### 3) EDTA 침출성 Cu와 Zn

탄산염 및 산화물과 침전을 형성하고 있어서 작물이 흡수하기 어려운 형태로 보고 (LeClaire 등, 1984)된 EDTA 침출성 Cu와 Zn 함량은 비경작지 표토에서는  $5.98 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $3.61 \text{ mg kg}^{-1}$ 이었다(그림 8). 경작년수가 오래될수록 함량은 직선적으로 증가하여 30년 이상된 감귤원은 각각  $67.9 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $34.68 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 비경작지 보다 11배 및 10배 많아 연평균 약  $2.0 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $1.0 \text{ mg kg}^{-1}$  증가하였다.

비경작지 심토에서는 EDTA 침출성 Cu와 Zn 함량은  $4.32 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $2.53 \text{ mg kg}^{-1}$ 이었으며, 표토와 유사한 경향으로 증가하여 30년 이상 경작지  $25.55 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $11.38 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 높아져서 연평균 약  $0.7 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $0.3 \text{ mg kg}^{-1}$  증가하였다.

토양 중 Cu와 Zn는 이동이 매우 어려운 것으로 보고되었으며(Boswell, 1986), 특히 EDTA 침출성 Cu는 토양과 강하게 결합되어 있어서 주로 표토에 집적(Miller와 McFee, 1983)되어 심토로의 이동이 어려운 것으로 보고되었다.



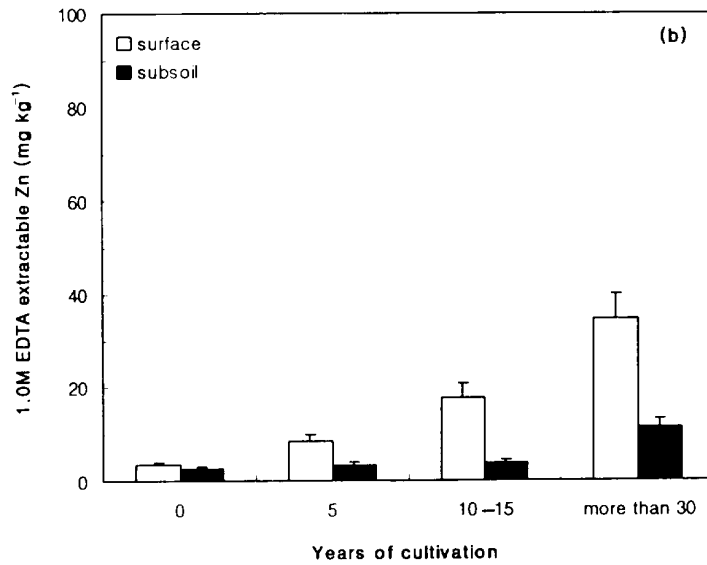


Fig. 8. Changes in 1.0M EDTA extractable Cu(a) and Zn(b) content.

#### 4) HNO<sub>3</sub> 침출성 Cu와 Zn

HNO<sub>3</sub>로 침출하는 방법은 토양과 가장 강하게 결합된 Cu와 Zn을 침출하는 것으로서 Cu와 Zn 전함량을 구할 때 사용하는 분석 방법으로 사용되며 작물이 이용하지 못하는 형태로 알려져 있다. 표토에서 HNO<sub>3</sub> 침출성 Cu와 Zn 함량은 경작년수가 오래됨에 따라 점차 증가하였는데, 10-15년까지는 완만하게 증가하다가 30년 이상된 감귤원에서는 급격히 증가하였다(그림 9). 30년 이상된 감귤원은 비경작지 토양보다는 약 18배 및 3배 증가하였다.

심토에서 HNO<sub>3</sub> 침출성 Cu와 Zn 함량도 증가 정도는 작으나 표토와 비슷한 경향이였다. 이와 같은 결과는 HNO<sub>3</sub> 침출성 Cu와 Zn이 토양과 강하게 결합하여 표토에 많이 집적되어 심토로의 이동이 적어진 것으로 생각된다(Miller와 McFee, 1983).

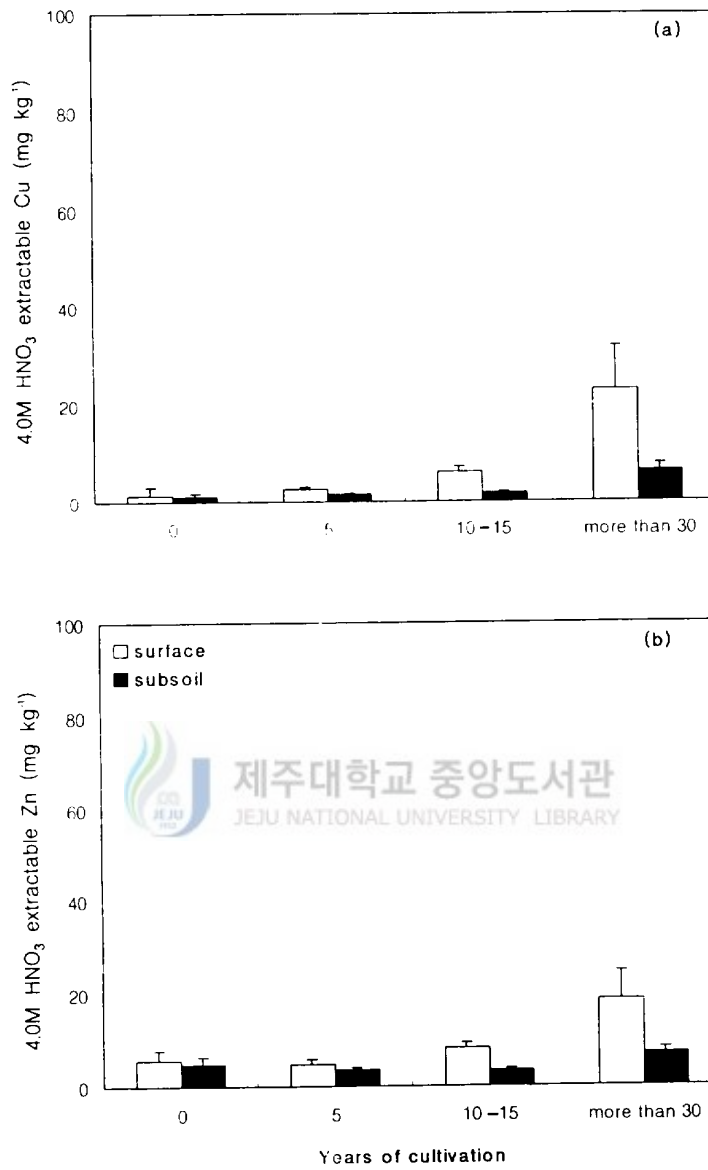


Fig. 9. Changes in 4.0M HNO<sub>3</sub> extractable Cu(a) and Zn(b) content.



### 3. Cu와 Zn의 심토/표토 비

Cu 형태의 심토/표토의 비는 표 5에서 보는 바와 같이 EDTA 침출형태를 제외하고는 모두 경작년수가 길어질수록 낮아졌으며, 각 형태의 함도 경작년수가 길어질수록 낮아졌다. 이는 토양으로 유입된 Cu가 주로 표토에 집적되어 함량이 증가하기 때문에 나타나는 결과라고 생각된다.

반면, Zn은 HNO<sub>3</sub> 침출형태를 제외하고는 30년 이상 경작한 감귤원에서 오히려 높았다. 이와 같은 결과는 Zn이 Cu에 비하여 표토에서 심토로의 이동이 용이한 것을 나타내는 결과로서 Zn이 Cu에 비하여 이동성이 빠르다는 보고(Lagerweff와 Brower, 1973; Ramos등, 1994; Stover 등, 1976)와 같은 것이었다.

Table 5. Sub/surface soil ratio of Cu fraction.

Years of cultivation	0.1M HCl ext.	Water soluble	KNO <sub>3</sub> ext.	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ext.	EDTA ext.	HNO <sub>3</sub> ext.	Sum of fractions
0	77.8	-	-	95.8	72.2	95.2	84.7
5	25.0	-	-	78.2	59.1	57.1	63.6
10-15	18.0	-	-	43.2	20.2	28.5	54.4
more than 30	42.2	-	-	33.7	37.6	27.4	32.5

Table 6. Sub/surface soil ratio of Zn fraction.

Years of cultivation	0.1M HCl ext.	Water soluble	KNO <sub>3</sub> ext.	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ext.	EDTA ext.	HNO <sub>3</sub> ext.	Sum of fractions
0	78.8	-	-	58.3	70.1	83.7	75.0
5	39.4	-	-	55.6	39.8	72.6	52.0
10-15	21.9	-	-	33.7	21.6	40.4	28.3
more than 30	47.2	-	-	39.8	32.8	37.5	34.9

#### IV. 적 요

Cu와 Zn을 함유한 부산물 비료, 농약, 화학비료 등을 많이 사용하는 제주도 남제주군 지역 감귤원의 표토와 심토를 경작년수별로 채취하여 경작년수에 따른 0.1M HCl 침출 Cu와 Zn의 함량 변화 및 연속침출법으로 측정된 각 형태별 함량의 변화 및 주요 분포 형태를 조사하였다.

비경작지 표토와 심토의 0.1M HCl 침출 Cu 함량은  $0.36 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $0.28 \text{ mg kg}^{-1}$ 이었으며, 경작년수가 오래될수록 함량은 계속 증가하여 30년 이상된 감귤원에서는 비경작지에 비해 96배 및 52배 증가하였다. 연평균 증가량은 표토가 약  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , 심토가 약  $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ 이었다. 또한, 비경작지에서 0.1M HCl 침출 Zn 함량은 각각  $3.07 \text{ mg kg}^{-1}$  및  $2.42 \text{ mg kg}^{-1}$ 로서 Cu에 비하여 높았으며, 경작년수가 오래될수록 함량은 증가하였으나 증가량은 Cu에 비해 낮았다.

연속침출법으로 측정된 Cu와 Zn의 수용성과  $\text{KNO}_3$  침출형태는 검출되지 않았으며, 주요 분포 형태는 EDTA 침출형태로서 토양 중 Cu와 Zn이 토양과 강하게 결합된 형태로 존재하였다. 각 형태별 함량의 합에 대한 EDTA 침출성 Cu와 Zn의 비율은 경작년수가 오래됨에 따라 커졌으며,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  침출성 Cu와  $\text{HNO}_3$  침출성 Zn 형태는 반대로 감소하였다.

경작년수에 따라 증가량이 가장 큰 형태는 EDTA 침출형태였으며, 상대적으로 증가량이 적은 형태는  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 이었다. 0.1M HCl 침출성 Cu와 Zn 및 각 형태별 함량의 심토/표토비는 경작년수가 길어짐에 따라 낮아져서 토양으로 유입된 Cu와 Zn이 주로 표토에 집적되고 있는 것으로 나타났다.

## V. 참고문헌

- Abdel-Sabour, M.F., Mortvedt, and J.J. Kelsole. 1988. Cadmium-zinc interactions in plants and extractable cadmium and zinc fractions in soils. *Soil. Sci.* 145:424-431
- Black, C.A. et al. 1965. *Methods of soil analysis*, American Society of Agronomy. Madson, Wiscon. USA.
- Boswell, F.C. 1975. Municipal sewage sludge and selected element application to soil: Effect on soil and fescue, *J. Environ. Qual.*, 4:267.
- Bray, R.H. and L.T. Kurtz, 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil. Sci.* 59:39-45.
- Chang. A.C., A.L. Page., J.E. Warneke, and E. Grgurevic. 1984. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *J. Environ. Qual.* 13:33-38.
- Chanmugathas, P and J.M. Bollag. 1987. Microbial mobilization of cadmium in soil under aerobic and anaerobic conditions. *J. Environ. Qual.* 16:161-167
- Chao, T.T. 1972. Selective dissolution of managanese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:764-768.
- 최병순. 김진한. 이동훈. 1997. 토양오염개론. pp133-134. 동화기술.

- Emmerich, W.E., Lund, L.J., Page, A.L., and Chang, A.C. 1982. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge treated soil, *J. Environ. Qual.* 11, 178.
- Fieldes, M. and K.W. Perrot. 1966. Rapid field and laboratory test for allophan. *N. Z. J. Sci.* 9:623-629.
- Harrison, R. M., D. P. H. Laxen, and S. J. Wilson. 1981. Chemical association of lead, cadmium, copper, and zinc in street dust and roadside soils. *Environ. Sci. Technol.* 15:1378-1383.
- 현해남, 류순호. 1991. 아연광산 주변 논토양에서 토양 화학성이 중금속의 형태 및 그 분포에 미치는 영향. *한국토양비료학회.* 24(3):183-191.
- 권순익, 정광용, 박우균. 1994. 유기성 폐자원 비료화 연구. 농업과학기술원 시험연구 보고서. pp81-83.
- 김복진. 1987 a. 인산이 수도의 Cd 흡수에 미치는 영향에 관한 연구. *한국토양비료학회지.* 20:11-16.
- 김복진. 1987 b. 수도의 중금속 흡수 경로에 대한 몇가지 개량제의 효과. *한국환경농학회지.* 6:25-30.
- 김복영, 김규식, 이종식, 류순호. 1993. 과실류와 그 재배토양중 중금속 자연함유량에 관한 조사연구. *농사시험연구논문집.* 35(2):280-290.
- 김복영, 소규호, 김규식, 조재규, 조일환, 우기대. 1990. 한국 밭토양 및 곡물 중의 중금속 자연함유량에 관한 조사연구. *농사시험연구논문집(토양비료편).* 32(2):57-68.

- 김병모, 조인숙, 송상택, 현익현, 김형철, 이신숙. 1994. 제주도내 토양중 중금속 함유량 조사. 제주도보건환경연구원보. 5:81-93.
- 김성조, 백승화. 1994. 장항제련소 지역의 토양과 수도체중 Cd 및 Zn 함량의 변화. 한국환경농학회지. 13:131-141.
- 김성조, 이만상, 류택규, 김운성, 윤기운, 백승화. 1994. 만경강 유역의 농토양과 수도체중 Cu 함량의 변화. 한국환경농학회지. 13:10-17.
- 김성조, 양환승. 1986. 만경강 유역의 토양 및 수도체중 중금속 함량. 한국환경농학회지. 5:11-23.
- Lagerwerff, J.V. and D.L. Brower. 1973. Exchange adsorption or precipitation of lead in soils treated with chlorides of aluminum, calcium and sodium. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37:11-13.
- Latterell, J.J., R.H. Dowdy, and W.E. Larson. 1978. Correlation of extractable metals and uptake snap beans grown on soils amended with sewage sludge. J. Environ. Qual. 7:435-440.
- LeClaire, J.P., A.C. Chang, C.S. Levesque, and G. Sposito. 1984. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. VI. Correlation between zinc uptake extractated soil zinc fractions. Soil Sci. Soc. Am. J. 48:509-513.
- 이정재, 최 정. 1986. 금호강 및 그 지류의 하상 퇴적오니중 중금속(Zn, Cu, Cd, Pb) 분포와 그 형태. 한국환경농학회지. 5:30-33.

- Ma, Lena Q. and Gade N. Rao. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26:259-264.
- McLaren, R.G., and D.V. Crawford. 1973. Studies on soil copper: I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24:172-181.
- Miller, W.P, and W.W. McFee. 1983. Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial northwestern Indiana. *J. Environ. Qual.* 12:29-33.
- 農林水産技術會議事務局. 1972. 土壤および作物體中の重金屬の分析法(2). *日本土壤肥料學會誌.* 43(8):305.
- 박승희. 1980. 원자흡광법에 의한 과수원 토양중의 동함량 분석에 관한 연구. *충남대학교. 농업기술연구보고.* 7(1):52-58.
- Romas, L., L.M. Hernandez, 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.
- 서윤수, 문화희, 김인기, 김학엽, 전성환, 지달현. 1982. 토양중의 중금속 자연함유량에 관한 조사. *국립환경연구소보.* 4:189-198.
- Sposito, G., L.J. Lund, and A.C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:260-264.

Stover, R.C., L.E. Sommers, and D.J. Silveira. 1976. Evaluation of metals in waste sludge . J. Water Pollut. Control. Fed. 48(2):165-175.

류순호. 1992. 농업 환경 오염 경감 대책 연구. 농촌진흥청 연구보고서. pp.19-31.

류순호. 김계훈. 현해남. 1985. 아연광산 주변 토양중 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 형태별 함량. 한국환경농학회지. 4(2):71-77.

류순호. 이춘영. 1980. 아연광산 지역의 납토양과 현미중의 카드뮴 및 아연함유량. 학술원 논문집(자연과학편). 9:255-266.

류순호. 박무언. 1985. 현미중 중금속 함량측정을 위한 토양침출액의 비교. I. 침출성액의 종류와 토양중 카드뮴, 아연 및 납의 침출성. 한국환경농학회지. 4:25-30.

류순호. 박무언. 노희명. 1983. 아연광산 인근답의 토양중 중금속 함량과 현미중 함량과의 관계. 한국환경농학회지. 2:18-23.



## 감사의 글

본 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 끝없는 지도와 격려를 아끼지 않으신 현해남 교수님께 진심으로 감사드리며, 바쁘신 중에도 본 논문을 심사하여 주신 고정삼 교수님, 류기중 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

그리고, 평소 많은 가르침을 주신 강순선 교수님, 유장걸 교수님, 김찬식 교수님, 이옥영 교수님께도 깊은 감사드립니다.

따뜻한 관심과 배려로 본 연구를 수행할 수 있도록 실험여건을 마련해 주신 남제주군농촌지도소 김종하 소장님, 오태수 과장님, 고성준 과장님, 오세견 계장님, 오철종 계장님, 이수일 계장님, 이종석 계장님, 이상호 계장님, 조문호 계장님, 김정숙 계장님, 양재현 계장님과 모든 직원 여러분들께 깊은 감사를 드립니다. 특히, 가장 가까운 곳에서 나를 대신하여 고생한 강성민 지도사, 안식, 위준에게도 감사드립니다.

바쁘신 일정 중에서도 언제나 변함없는 격려하여 주시고 아껴주신 임한철 연구관님, 오상실 연구사님, 문두경 연구사님, 좌재호 연구사님, 강지한, 강봉천 조교님과 문창용 조교님께도 감사의 뜻을 표합니다.

변함없는 우정과 격려를 보내준 윤호, 철환, 창익, 대관, 승룡이와 그리고, 토양학 실험실에서 열심히 공부하면서 실험하는 광섭이를 비롯한 학부생들에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 힘들고 어려울 때 항상 힘이 되어주신 형님들과 누님들과 오늘의 제가 있기까지 끊임없는 격려와 사랑으로 뒷바라지를 해주신 아버님과 어머니께 깊은 감사를 드리며 이 논문을 바칩니다.