

## Comparison of Bioavailability and Biological Transfer Factor of Arsenic in Agricultural Soils with Different Crops

Se Jin Oh, Sung Chul Kim<sup>1</sup>, Yong Sik Ok, Seung Min Oh, Won Hyun Ji<sup>2</sup>, and Jae E. Yang\*

*Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea*

<sup>1</sup>*Department of Bioenvironmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*

<sup>2</sup>*Technology Research Center, Korea Mine Reclamation Corporation, Cheonan 331-803, Korea*

(Received: November 20 2014, Revised: December 15 2014, Accepted: December 16 2014)

Heavy metal pollution in agricultural field near at the abandoned metal mines has been a critical issue in Korea. In particular, bioaccumulation in plants can have detrimental effect on human health. Main objective of this research was to examine arsenic (As) concentration in soil with varied extraction methods and to determine bioaccumulation and biological transfer factor in different crops. Results showed that bioaccumulation ratio of As for total contents in soil was ordered leafy and stem vegetables (1.19%) > fruit bearing vegetables (0.79%) > pulses (0.40%) > root vegetables (0.36%) with different crop species. Among 6 different extraction methods, all of extraction methods showed high correlation ( $R^2 = 0.87 - 0.97$ ) except DTPA ( $R^2 = 0.25$ ) when comparing As concentration in soil extracted with different extractants and As concentration in each crops. Calculated biological transfer factor was ranged 0.002-0.018 depending on crop species. Overall, concentration of As in crops can be varied and best management practice for minimizing bioaccumulation of As should be considered depending on crop species.

**Key words:** Arsenic, Bioaccumulation, Biological transfer factor, Soil, Crops

**Biological transfer factor (BTF) of As from different extractable in soil to four group of agricultural products.**

		Total	CaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	DTPA	EDTA	LMWOAc
Leaf vegetable (n=25)	Max.	0.068	20.40	95.00	11.73	1.281	58.00
	Min.	0.001	0.875	0.000	0.091	0.045	0.000
	Ave.	0.018	6.606	18.46	3.170	0.318	14.91
Root vegetable (n=12)	Max.	0.010	3.158	25.00	5.455	0.152	4.167
	Min.	0.000	0.143	0.000	0.024	0.003	0.000
	Ave.	0.002	0.996	3.735	0.839	0.051	1.441
Fruit vegetable (n=23)	Max.	0.144	120.2	601.0	30.05	2.163	85.86
	Min.	0.000	0.176	0.000	0.136	0.004	0.000
	Ave.	0.014	8.948	35.09	3.972	0.283	12.02
Pulse crop (n=17)	Max.	0.075	26.00	50.33	14.00	2.211	45.33
	Min.	0.000	0.200	0.000	0.083	0.004	0.000
	Ave.	0.015	8.227	7.095	3.441	0.334	5.883

\*Corresponding author : Phone: +82332506446, Fax: +82332416640, E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

§Acknowledgement: This research was supported by "Optimum Remediation Technology for Heavy Metal Stabilization and soil Amelioration" through the Mine Reclamation Corporation (MIRECO), funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy.

## Introduction

비소는 전기음성도와 이온화 에너지가 비금속의 특성에 더 가깝지만 금속과 비금속 간의 특성을 갖는 준금속으로 알려져 있다 (Romero-Freire et al., 2014). 비소는 환경 중에 널리 분포하며 독성에 대한 악영향이 보고되고 있으며, 불필요한 원소로 섭취 또는 흡입을 통해 인체에 독성을 유발한다. 비소는 주로 모암에서 유래하는 것으로 알려져 있고, 함비소 황화광물과 철산화광물이 산성비와 같은 매체에 노출되어 산화 또는 환원작용에 의해 용출되어 토양, 하천 및 지하수에 유입되어 오염이 확산되고 있다 (Lee et al., 2010). 비소는 일반적으로 지구의 지각에서 평균적으로  $1.8 \text{ mg kg}^{-1}$  수준 함유되어 있고, 일반 토양에서  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  이하로 존재하는 것으로 알려져 있다 (Romero-Freire et al., 2014). 세계적으로 휴·폐 금속광산 주변에 위치한 토양 및 지하수는 비소에 의한 오염이 심각한 것으로 알려져 있다. 국내의 경우도 환경부 조사자료에 의하면 우려기준 및 대책 기준을 초과하는 지점이 61% (638개소 중 388개소)이고, 그 중 52% 이상이 비소로 오염된 것으로 보고되고 있다 (Lee et al., 2011; Wang and Mulligan, 2009). 미국의 Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act에서는 무기성 유해 오염물질에 대해  $\text{As} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cd}$ 의 순으로 비소가 가장 위대한 물질로 보고하였다. 비소는 토양이나 수질 환경 내에서 3가 또는 5가의 음이온 형태로 존재하여 산화/환원조건에 따라  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , 및  $\text{HAsO}_4^{2-}$ 와 같은 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다 (Duker et al., 2005; Yoo et al., 2007).

비소는 식물 체내에  $1\text{--}1.7 \text{ mg kg}^{-1}$  (건물중) 수준이 정상 범위로 보고되고 있으며, 생체 성분과 친화성이 크기 때문에 농작물에 축적되기 쉬어 매우 엄격하게 관리하고 있다 (Kim et al., 2012; Romero-Freire et al., 2014). 토양이 함유하는 비소의 농작물 전이는 농작물의 축적과 함께 안전성에 매우 중요한 인자로서 토양 중 비소의 생물학적 이용도와 이동성을 확인하는 지표로 사용되기도 한다 (Kim et al., 2012). 선행연구에서 토양의 비소가 농작물로 전이되는 양을 산출하였을 때 토양의 총함량 또는 유효태 함량과 매우 밀접한 관계에 있음을 보고하였고, 농작물 별로 큰 차이가 있는 것으로 보고하였다 (CaO et al., 2010; Kim et al., 2012; Wang et al., 2012).

본 연구에서는 광해로 인해 오염된 농경지 토양의 비소를 총함량과 유효태 함량으로 구분하여 평가하고 추출방법 별 유효태 농도 간의 상관관계를 평가하였으며, 추출방법 별로 농작물로 이동되는 비소의 전이계수를 산출하였다.

## Materials and Methods

**토양 및 농작물 시료** 비소로 오염된 농경지 토양은 충북 단양군에 위치한 폐금속광산 광미 적치장 하부에 위치한 농경지 (밭)에서 기초조사료를 토대로 임의로 선정하여 77점을 채취하였다. 농경지 토양은 표토 (30 cm 이내)를 시료채취기 (auger)로 필지 당 10점을 채취하여 균일 혼합하여 분석용 시료로 하였고, 동일 농경지에서 재배되고 있는 수확시기의 농작물 가식부위 (엽채류: 잎과 줄기, 근채류: 뿌리, 과채류: 과실, 두류: 콩)도 함께 채취하였다. 채취한 농작물은 지상부를 가식부위로 하는 농작물 (배추, 파, 상추; 본 논문에서 편의상 엽채류로 분류) 25점, 지하부를 가식부위로 하는 농작물 (마늘, 감자; 본 논문에서 편의상 근채류로 분류) 12점, 과채류 (고추) 23점과 두류 (콩) 17점을 채취하였다. 채취한 토양은 실내에서 풍건하여 2 mm 이하로 체거름하여 분석용으로 하였고, 농작물은 건조기를 이용해 수분함량을 측정하였고, 건조된 시료는 믹서기를 이용해 분쇄하여 분석용 시료로 하였다.

**시료의 전처리 및 분석** 시험에 사용한 토양의 비소는 6가지 단일추출방법을 이용하여 분석하였다. 비소의 총함량은 토양에 왕수 ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ )를 가해 분해장치에서 가온 ( $105^\circ\text{C}$ )하며 2시간 추출한 용액을 ICP-OES (Thermo, iCAP 6000)로 측정하였다. 가용성 비소함량은 Chen et al. (2004), Feng et al. (2005), Kim et al. (2007)과 Pueyo et al. (2004)이 선행연구에서 사용한 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ , 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ , 0.005 M DTPA (diethylene tetraamine penta-acetic acid), 0.05 M EDTA (ethylene diamine tetra-acetic acid) 및 10 mM LMWOAc (low molecular weight organic acids) 추출법을 이용하였다. 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  가용성 함량은 토양과 침출액을 1:10 (soil:extractant, w/v)으로 하였고, 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  가용성 함량은 토양과 1:2.5 (soil:extractant, w/v)로 추출한 용액을 ICP-MS (Agilent, 7700)로 분석하였다. 0.005 M DTPA와 0.05 M EDTA 가용성 함량은 토양과 1:2와 1:10 (soil:extractant, w/v)의 비율로 반응시킨 용액을 ICP-OES로 분석하였다. 또한, LMWOAc 가용성 함량은 토양과 acetic, lactic, citric, malic, formic을 4:2:1:1:1의 비율로 혼합한 용액을 1:10의 비율로 반응시켜 침출한 용액을 ICP-MS로 분석하였다 (Kim et al., 2007). 분말형태로 조제한 농작물의 가식부위는 microwave용 vessel에 질산과 과산화수소 ( $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ )와 함께 넣고 US EPA method 3052에 준하여 분해한 용액을 ICP-MS (Agilent, 7700)로 분석하였다. 분석된 토양 및 농작물의 비소함량을 이용해 SPSS (ver. 21) 프로그램을 이용하여 pearson correlation analysis 분석을 통해 추출방법 간 토양과 농작물의 비소 함량에 대해 상관관계를 분석하였다.

**토양-농작물의 비소 전이계수** 농경지 토양으로부터 재배되는 농작물로 전이되는 비소의 양에 대한 정도는 농산물의 안전성 평가에 직접적인 인자이며, 중금속 축적에 있어 이동성에 대한 지표로 활용되고 있다. 또한 많은 선행연구에서 토양 내 중금속의 함량과 재배되는 농작물의 체내 함량은 매우 밀접한 관계가 있음을 규명하였고, 이에 대한 평가를 위해 토양-농작물 사이의 전이량에 대한 산출식을 보고하였다. 토양으로부터 중금속의 농작물 전이량에 대한 산출식은 생물학적 전이계수 (biological transfer factor; BTF), 생물학적 흡수계수 (biological absorption coefficient; BAC) 또는 생물농축계수 (bioconcentration factor; BCF) 등으로 불리고 있으며 (Kim et al., 2012; Lee et al., 2012; Oh et al., 2012), 농작물 체내 함량을 토양의 함량으로 나눈 상대적인 비율로 표기한다. 본 연구에서는 생물학적 전이계수의 산출을 위해 토양 내 비소를 6가지 추출법으로 평가하여 농작물의 비소함량 비로 생물학적 전이계수를 평가하였다.

## Results and Discussion

**토양과 농작물 시료의 비소함량** 오염된 농경지에서 채취한 토양과 농작물이 함유하는 비소함량은 농작물의 가식부위의 위치에 따라 구분하여 나타났다 (Table 1). 배추, 파 및 상추와 같은 잎을 가식부위로 하는 농작물 (leaf vegetable) 은 총 25점을 채취하였고, 체내 평균 비소함량은 0.48 (0.03–1.59) mg kg<sup>-1</sup>으로 나타났다. 또한 재배 토양의 비소함량은 aqua regia, 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, 0.1 M NaNO<sub>3</sub>, 0.005 M DTPA, 0.05 M EDTA와 10 mM LMWOAc에 대해 40.5 (4.22–79.7) mg kg<sup>-1</sup>, 0.08 (0.02–0.16) mg kg<sup>-1</sup>, 0.02 (ND–0.07) mg kg<sup>-1</sup>, 0.20 (0.07–0.51) mg kg<sup>-1</sup>, 2.18 (0.60–8.26) mg kg<sup>-1</sup>과 0.05

(ND–0.13) mg kg<sup>-1</sup>으로 나타났고, 국내 토양환경보전법의 기준치 (총함량)와 비교할 때 80% (20지점 초과)가 오염된 것으로 조사되었다. 감자, 마늘과 같은 가식부위가 지하부인 농작물 (root vegetable)은 12점 평균 체내 비소함량이 0.20 (0.01–1.80) mg kg<sup>-1</sup> 이었고, 농경지 오염도는 75% (9지점)가 기준치를 초과하였다. 뿌리 농작물 재배 토양의 비소함량은 추출방법에 따라 56.2 (10.4–182) mg kg<sup>-1</sup>, 0.12 (0.02–0.57) mg kg<sup>-1</sup>, 0.04 (ND–0.27) mg kg<sup>-1</sup>, 0.22 (0.04–0.41) mg kg<sup>-1</sup>, 2.86 (0.17–11.9) mg kg<sup>-1</sup>과 0.08 (ND–0.45) mg kg<sup>-1</sup>으로 조사되었다. 과채류 (fruit vegetable)의 비소함량은 0.65 (0.03–6.01) mg kg<sup>-1</sup>로 나타났다. 토양의 오염도는 83% (19지점)가 기준치를 초과하였고, 추출방법 별 함량은 82.0 (14.3–265) mg kg<sup>-1</sup>, 0.17 (0.03–0.77) mg kg<sup>-1</sup>, 0.08 (ND–0.66) mg kg<sup>-1</sup>, 0.20 (0.05–0.75) mg kg<sup>-1</sup>, 5.29 (0.45–22.9) mg kg<sup>-1</sup>과 0.34 (ND–4.51) mg kg<sup>-1</sup>으로 조사되었다. 콩 (pulse crop)의 체내 비소함량은 0.46 (0.02–1.51) mg kg<sup>-1</sup> 이었고, 재배 토양의 오염도는 71% (12지점)에서 기준치를 초과하였다. 토양의 비소함량은 114 (5.16–536) mg kg<sup>-1</sup>, 0.09 (0.02–0.28) mg kg<sup>-1</sup>, 0.02 (ND–0.09) mg kg<sup>-1</sup>, 0.22 (0.03–0.49) mg kg<sup>-1</sup>, 4.31 (0.19–17.4) mg kg<sup>-1</sup>과 0.11 (ND–0.47) mg kg<sup>-1</sup>으로 나타났다. 토양으로부터 전이되어 농작물에 축적된 비소의 양은 총함량 평균값 대비 엽채류 (1.19%) > 과채류 (0.79%) > 두류 (0.40%) > 근채류 (0.36%)로 나타났고, 이러한 결과는 몇 지점의 재배 토양에서 비소함량이 높게 측정된 것에 기인한 결과로 보인다. Kim et al. (2012)의 논문에서도 비소의 농작물 내 축적량은 곡류 > 엽채류 > 두류의 순으로 축적량이 많은 것으로 보고하여 본 연구의 결과와 일치하는 것으로 조사되었다. 토양의 가용성 비소함량은 총함량 대비 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 0.08–0.21, 0.1 M

**Table 1. Distribution of arsenic (As) concentration in selected agricultural soil and products.**

		Soil-Aqua	Soil-0.01 M	Soil-0.1 M	Soil-0.005 M	Soil-0.05 M	Soil-10 mM	Crop
		regia	CaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	DTPA	EDTA	LMWOAc	
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
Leaf vegetable (n=25)	Max.	79.7	0.16	0.07	0.51	8.26	0.13	1.59
	Min.	4.22	0.02	ND	0.07	0.60	ND	0.03
	Ave.	40.5	0.08	0.02	0.20	2.18	0.05	0.48
Root vegetable (n=12)	Max.	182	0.57	0.27	0.41	11.9	0.45	1.80
	Min.	10.4	0.02	ND	0.04	0.17	ND	0.01
	Ave.	56.2	0.12	0.04	0.22	2.86	0.08	0.20
Fruit vegetable (n=23)	Max.	265	0.77	0.66	0.75	22.9	4.51	6.01
	Min.	14.3	0.03	ND	0.05	0.45	ND	0.03
	Ave.	82.0	0.17	0.08	0.20	5.29	0.34	0.65
Pulse crop (n=17)	Max.	536	0.28	0.09	0.49	17.4	0.47	1.51
	Min.	5.16	0.02	ND	0.03	0.19	ND	0.02
	Ave.	114	0.09	0.02	0.22	4.31	0.11	0.46

NaNO<sub>3</sub> 0.02–0.10, 0.005 M DTPA 0.20–0.50, 0.05 M EDTA 3.78–6.45와 10 mM LMWOAc 0.09–0.41의 비율로 추출되었다. 이는 Huang et al. (2006)이 보고한 토양 내 비소는 총함량과 비교할 때 수용성 함량은 0.3–1.7%, 0.43 M 초산 침출함량 0.1–1.8%, NH<sub>4</sub>OAc–EDTA 침출함량 0.05–0.43%, 및 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 침출성 함량 0.1% 이내의 수준과 유사한 것으로 나타났다.

**토양-농작물 비소함량의 상관관계** 토양의 추출방법에 따른 비소함량과 농작물 체내 비소 함량 간의 상관관계는 pearson correlation analysis (SPSS, ver. 21)로 검증했다 (Table 2). 재배 농작물 별로 구분한 농경지 토양의 비소 함량은 추출법 간에 상관성이 매우 다양하게 나타났다. 엽채류 재배 토양은 10 mM LMWOAc 추출법과 Aqua regia,

0.01 M CaCl<sub>2</sub>와 0.05 M EDTA 추출법 간에 유의성 (r)이 0.496 (p < 0.05), 0.673 (p < 0.01)과 0.822 (p < 0.01)의 상관성을 보였고, 0.05 M EDTA 추출법은 0.01 M CaCl<sub>2</sub>와 0.1 M NaNO<sub>3</sub> 추출법 간에 유의성 (r)이 0.689 (p < 0.01)와 0.430 (p < 0.05)의 유의한 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 또한 0.1 M NaNO<sub>3</sub>와 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 추출법 간에도 유의성 (r)이 0.744 (p < 0.01)로 성립되었지만, 모든 추출법과 농작물 사이에는 유의한 상관관계가 성립되지 않는 것으로 나타났다. 근채류의 경우 토양 내 비소 추출법 사이에서 대부분 p < 0.01의 매우 유의한 상관관계를 보였다. 또한 토양-농작물 간의 비소함량 상관성은 Aqua regia, 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, 0.1 M NaNO<sub>3</sub>, 0.05 M EDTA와 10 mM LMWOAc에 대해 0.865, 0.966, 0.969, 0.908과 0.966 (p < 0.01)의 매우 높은 상관관계 있는 것으로 조사되었다. 과채류의 경우 근권 (rhizosphere)

**Table 2. Correlation coefficient between As concentration in soil by different extraction methods and As concentration of crops.**

		Soil-Aqua regia	Soil-0.01 M CaCl <sub>2</sub>	Soil-0.1 M NaNO <sub>3</sub>	Soil-0.005 M DTPA	Soil-0.05 M EDTA	Soil-10 mM LMWOAc	Crop
Leaf (n=25)	Total	1						
	CaCl <sub>2</sub>	0.329	1					
	NaNO <sub>3</sub>	0.212	0.744**	1				
	DTPA	0.307	-0.297	-0.412*	1			
	EDTA	0.376	0.689**	0.430*	-0.082	1		
	LMWOAc	0.496*	0.673**	0.369	-0.152	0.822**	1	
	Products	-0.140	0.364	0.094	-0.224	0.337	0.295	1
	<hr/>							
Root (n=12)	Total	1						
	CaCl <sub>2</sub>	0.936**	1					
	NaNO <sub>3</sub>	0.925**	0.998**	1				
	DTPA	0.618*	0.386	0.380	1			
	EDTA	0.974**	0.969**	0.963**	0.562	1		
	LMWOAc	0.949**	0.985**	0.984**	0.470	0.975**	1	
	Products	0.865**	0.966**	0.969**	0.254	0.908**	0.966**	1
	<hr/>							
Fruit (n=23)	Total	1						
	CaCl <sub>2</sub>	0.883**	1					
	NaNO <sub>3</sub>	0.787**	0.952**	1				
	DTPA	0.725**	0.814**	0.862**	1			
	EDTA	0.913**	0.872**	0.827**	0.752**	1		
	LMWOAc	0.040	0.062	0.081	0.078	0.061	1	
	Products	0.074	-0.008	-0.053	0.067	0.058	-0.075	1
	<hr/>							
Pulse (n=17)	Total	1						
	CaCl <sub>2</sub>	0.842**	1					
	NaNO <sub>3</sub>	0.915**	0.965**	1				
	DTPA	0.652**	0.742**	0.774**	1			
	EDTA	0.940**	0.922**	0.968**	0.684**	1		
	LMWOAc	0.894**	0.963**	0.975**	0.748**	0.957**	1	
	Products	-0.067	0.011	-0.090	-0.179	0.016	-0.010	1

Probabilities for pearson correlation coefficients represent \*, at p < 0.05; \*\*, at p < 0.01

의 중금속 유효도 측정법인 10 mM LMWOAc 추출법을 제외한 모든 추출법 간에  $p < 0.01$  (0.725–0.952)의 유의한 상관성을 보였고, 농작물과의 상관성은 없는 것으로 나타났다. 두류는 재배 토양의 비소 추출함량 간에 모든 추출법이  $p < 0.01$ 의 고도의 상관관계 (0.652–0.975)가 있는 것으로 나타났다. 토양에서 유래한 비소의 농작물 전이에 대해 Zhao et al. (2009)은 뿌리에서 줄기로의 이동은 무기비소 형태로 전이되고, 벼의 전이량에 대해 뿌리 > 줄기와 잎 > 쌀겨 > 쌀의 순으로 현저히 감소하여 곡물로의 이동은 매우 제한적이라고 보고한 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 또한 Huang et al. (2006)은 광산 채석장 주변 농경지에서 채취한 농작물 중 비소의 함량은 뿌리 (0.34–13.3 mg kg<sup>-1</sup>) > 잎 (0.02–6.95 mg kg<sup>-1</sup>) > 줄기 (0.02–0.82 mg kg<sup>-1</sup>) > 과실이나 씨앗 (0.02–0.44 mg kg<sup>-1</sup>)의 순으로 토양에서 가까운 지하부의 비소함량이 가장 축적량이 높은 것으로 보고하였고, Roychowdhury et al. (2005)도 비소 오염지역에 채취한 식물의 체내 비소 전이량을 뿌리 (3.1–13.1%) > 줄기 (0.54–4.08%) > 잎 (0.36–3.45%)의 순으로 축적되고 식물의 종류에 따라 축적량도 달라짐을 보고하였다.

**비소의 전이계수** 시험에 사용한 4종의 농작물에 대한 비소함량을 토양의 추출방법 별로 생물학적 전이량 (biological transfer factor; BTF)을 산출하였다 (Table 3). 토양 추출방법에 따른 농작물로의 비소 전이량은 다음과 같다; Aqua regia 추출함량 대비 근채류 (감자, 마늘) 0.002 < 과채류 (고추) 0.014 < 두류 (콩) 0.015 < 엽채류 (상추, 배추, 파) 0.018, 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 추출함량 대비 근채류 0.996 < 엽채류 6.606 < 두류 8.227 < 과채류 8.948, 0.1 M NaNO<sub>3</sub> 추출함량 대비 근채류 3.735 < 두류 7.095 < 엽채류 18.46 < 과채

류 35.09, 0.005 M DTPA 추출함량 대비 근채류 0.839 < 엽채류 3.170 < 두류 3.441 < 과채류 3.972, 0.05 M EDTA 추출함량 대비 근채류 0.051 < 과채류 0.283 < 엽채류 0.318 < 두류 0.334와 10 mM LMWOAc 추출함량 대비 근채류 1.441 < 두류 5.883 < 과채류 12.02 < 엽채류 14.91로 나타났다. 본 연구에서 산출된 토양-농작물의 비소 전이량은 근채류가 엽채류, 과채류와 두류에 비해 모든 추출방법에서 낮게 산출되었다.

비소 전이계수에 대한 적용은 주로 위해성평가 (risk assessments)에 사용되고 있으며 USEPA (곡류 0.026; 과일 0.002; 엽채류 0.036; 근채류 0.008), United kingdom environmental agency (UKEA; 엽채류 0.009; 근채류 0.009)와 National institute for public health and environmental protection (RIVM; 엽채류 0.03; 근채류 0.015)에서 제시한 값을 이용하고 있다. 본 연구에서 도출된 Aqua regia 추출함량에 대비한 결과치와 비교하면 엽채류의 경우 0.018 (0.001–0.068)로 UKEA보다 높지만, USEPA와 RIVM에서 제시한 범위 내에 포함되었다. 또한 근채류의 경우 0.002 (0.000–0.010)으로 각 기관에서 제시하는 비소의 전이계수 범위에 속하는 것으로 나타났다. 선행연구에서 보고된 비소의 농작물 전이량은 Kim et al. (2012)이 국내 재배 농산물을 대상으로 조사하였을 때, 총함량 기준으로 두류와 상추에서 0.006, 0.046과 0.1 M HCl 추출함량을 기준으로 0.063과 0.219로 두류보다 상추 축적량이 많은 것으로 보고하였다. Zhao et al. (2009)은 무기 비소의 농작물 전이량은 토양의 총함량을 기준으로 토마토 0.01–0.03, 엽생식물 0.03–0.1, 겨자 0.12, 쌀 0.11–0.31로 곡류 > 엽채류 > 과채류의 순으로 보고하였다. Kloke et al. (1984)은 비소의 총함량 대비 채소로의 전이량을 0.01–0.1, Alam et al. (2003)은 오크라, 감자, 조롱박, 가지와 파파야의 비소 전이량을 0.001, 0.006, 0.006, 0.014와 0.030

**Table 3. Biological transfer factor (BTF) of As from different extractable in soil to four group of agricultural products.**

		Aqua regia	0.01 M CaCl <sub>2</sub>	0.1 M NaNO <sub>3</sub>	0.005 M DTPA	0.05 M EDTA	10 mM LMWOAc
Leaf vegetable (n=25)	Max.	0.068	20.40	95.00	11.73	1.281	58.00
	Min.	0.001	0.875	0.000	0.091	0.045	0.000
	Ave.	0.018	6.606	18.46	3.170	0.318	14.91
Root vegetable (n=12)	Max.	0.010	3.158	25.00	5.455	0.152	4.167
	Min.	0.000	0.143	0.000	0.024	0.003	0.000
	Ave.	0.002	0.996	3.735	0.839	0.051	1.441
Fruit vegetable (n=23)	Max.	0.144	120.2	601.0	30.05	2.163	85.86
	Min.	0.000	0.176	0.000	0.136	0.004	0.000
	Ave.	0.014	8.948	35.09	3.972	0.283	12.02
Pulse crop (n=17)	Max.	0.075	26.00	50.33	14.00	2.211	45.33
	Min.	0.000	0.200	0.000	0.083	0.004	0.000
	Ave.	0.015	8.227	7.095	3.441	0.334	5.883

BTF = (As in agricultural products / As of different extractable in soil)

로 보고했다. Warren et al. (2003)은 토양 내 비소 총함량을 기준으로 Cornwall 지역에서 비트 0.0018, 브로콜리 0.0129, 양배추 0.0009, 상추 0.0101, 감자 0.0002, 무 0.0128, 시금치 0.0007과 Northampton 지역에서 비트 0.0052, 브로콜리 0.0023, 상추 0.0054, 시금치 0.0011로 보고하였다.

본 연구 및 선행연구의 결과에서 비소의 농작물 전이는 지역(토양의 특성)과 작물의 종류(생리적 특성)에 따라 전이량이 달라지고, 토양-농작물 간의 명확한 전이량 평가는 어려운 것으로 판단된다. 또한 토양의 추출방법에 있어 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, 0.1 M NaNO<sub>3</sub>와 10 mM LMWOAc와 같은 상대적으로 낮은 추출력을 갖는 추출방법은 전이계수 산출에 있어 토양-농작물 관계의 설명이 어려운 것으로 판단된다.

## Conclusions

본 연구에서는 광산주변에 위치한 비소 오염 농경지와 재배되는 농산물의 비소함량을 바탕으로 추출방법 간 상관성 및 농작물로의 전이계수를 평가하였다. 토양의 비소함량 측정에는 단일추출방법(Aqua regia, 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, 0.1 M NaNO<sub>3</sub>, 0.005 M DTPA, 0.05M EDTA와 10 mM LMWOAc)을 이용하였고, 농산물의 종류에 따라 비교하였다. 농산물의 구분은 엽채류(상추, 배추, 파), 근채류(마늘, 감자), 과채류(고추)와 두류(콩)의 4분류로 하였다. 농작물의 비소 축적량은 토양의 총함량과 비교하였을 때 엽채류(1.19%) > 과채류(0.79%) > 두류(0.40%) > 근채류(0.36%)의 순으로 조사되었다. 토양의 비소 추출함량과 농작물 간의 상관관계 분석결과 엽채류, 과채류와 두류는 상관성이 없었으며, 근채류의 경우만 DTPA 추출함량(0.254)을 제외하고 0.865-0.969(p < 0.01)의 고도의 상관성을 갖는 것으로 조사되었다. 이러한 결과로 토양-농작물 관계에 있어 비소의 생물학적 전이량을 설명하는데 토양의 추출함량을 기준으로 평가하는 것은 매우 어려운 문제로 판단된다. 비소의 농작물 전이계수는 토양의 비소 총함량 대비 근채류(0.002) < 과채류(0.014) < 두류(0.015) < 엽채류(0.018)의 순으로 나타났고, 모든 추출방법에서 근채류의 전이량이 가장 낮은 것으로 나타났다. 또한 이러한 전이계수는 국외 다양한 기관에서 위해성평가에 사용하기 위해 제시한 범위에 포함되는 것으로 나타났다. 본 연구에서 조사한 결과로 토양 중 비소의 추출법에 따른 함량만을 이용해 농산물의 오염도를 설명하기에는 어려운 것으로 판단되었지만, 산출된 농산물의 전이계수는 다양한 연구에 활용이 가능할 것으로 판단된다.

## References

Alam, M.G.M., E.T. Snow, and A. Tanaka. 2003. Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta

- village, Bangladesh. *Sci. Total Environ.* 308:83-96.
- CaO, H., J. Chen, J. Zhang, H. Zhang, L. Qiao, and Y. Men. 2010. Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of industrial zone in Jiangsu, China. *J. Environ. Sci.* 22(11):1792-1799.
- Chen, Y., Z. Shen, and X. Li. 2004. The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Appl. Geochem.* 19(10):1553-1565.
- Duker, A.A., E.J.M. Garranza, and M. Hale. 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environ. Int.* 31(5):631-641.
- Feng, M.H., X.Q. Shan, S. Zhang, and B. Wen. 2005. A Comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Pollut.* 137(2):231-240.
- Huang, R.Q., S.F. Gao, W.L. Wang, S. Staunton, and G. Wang. 2006. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Sci. Total Environ.* 368:531-541.
- Kim, J.Y., J.H. Lee, K. Anitha, D.W. Kang, M.J. Kim, J.H. Yoo, D.H. Kim, Y.J. Lee, and W.I. Kim. 2012. Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products. *Korean J. Environ. Agric.* 31(4):300-307.
- Kim, K.R., K.H. Kim, G. Owens, and R. Naidu. 2007. Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil: A critical review. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 40(4):311-325.
- Kloke A, D.R. Sauerbeck, and H. Vetter. 1984. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: Nriagu J, editor. *Changing metal cycles and human health*. Berlin: Springer. 113-141.
- Lee, J.H., J.Y. Kim, W.R. Go, E.J. Jeong, K. Anitha, G.B. Jung, D.H. Kim, and W.I. Kim. 2012. Current Research Trends for Heavy Metals of Agricultural Soils and Crop Uptake in Korea. *Korea J. Environ. Agric.* 31(1):75-95.
- Lee, S.H., E.Y. Kim, H. Park, J. Yun, and J.G. Kim. 2011. In situ stabilization arsenic and metal contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma.* 161:1-7.
- Lee, W.C., J.O. Jeong, J.Y. Kim, and S.O. Kim. 2010. Characterization of arsenic immobilization in the Myungbong mine tailing. *Econ. Environ. Geol.* 43:137-148.
- Oh, S.J., S.C. Kim, R.Y. Kim, Y.S. Ok, H.S. Yun, S.M. Oh, J.S. Lee, and J.E. Yang. 2012. Change of bioavailability in heavy metal contaminated soil by chemical amendment. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45(6):973-982.
- Pueyo, M., J.F. Lopez-Sanchez, and G. Rauret. 2004. Assessment of CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Anal. Chim. Acta.* 504:217-226.
- Romero-Freire, A., M. Sierra-Aragon, I. Ortiz-Bernad, and F.J. Martin-Peinado. 2014. Toxicity of arsenic in relation to soil properties: implication to regulatory purposes. *J. Soils Sediments.* 14:968-979.

- Roychowdhury T., H. Tokunaga, T. Uchino, and M. Ando. 2005. Effect of arsenic contaminated irrigation water on agricultural land soil and plants in West Bengal, India. *Chemosphere* 58:799-810.
- Wang, S., and C.N. Mulligan. 2009. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. *Chemosphere*. 74:274-279.
- Wang, Y., M. Qiao, Y. Liu, and Y. Zhu. 2012. Health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from wastewater irrigated area, Beijing-Tianjin city cluster, China. *J. Environ. Sci.* 24(4):690-698.
- Warren G.P., B.J. Alloway, N.W. Lepp, B. Singh, F.J.M. Bochereau, and C. Penny. 2003. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Sci. Total Environ.* 311:19-33.
- Yoo, K.Y., Y.S. Ok, and J.E. Yang. 2007. As(V) immobilization in an aqueous solution by zerovalent iron under various environmental conditions. *Korean J. Environ. Agric.* 26(3):197-203.
- Zhao, F.J., J.F. Ma, A.A. Meharg, and S.P. McGrath. 2009. Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytol.* 181(4): 777-794.