

## Comparing Bioavailability of Cadmium and Arsenic in Agricultural Soil Under Varied pH Condition

Se Jin Oh, Sung Chul Kim<sup>1</sup>, Yong Sik Ok, Seung Min Oh, Bup Yeol Lee, Sang Hwan Lee<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: January 13 2015, Revised: February 17 2015, Accepted: February 18 2015)

**Bioavailability of cadmium (Cd) and arsenic (As) can be different depending on soil pH. For this reason, main purpose of this research was to compare bioavailability of Cd and As in agricultural field under varied soil pH and different extractants. Bioavailable fraction of Cd and As in soil was extracted with CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, DTPA, EDTA, and low molecular weight organic acids (LMWOAs). Soil samples and cultivated crops were collected at the range of soil pH 4.5-8.5 and correlation analysis was conducted between bioavailable fraction of Cd and As in soil and total concentration of Cd and As in crops. Results showed that concentration of Cd and As in acidic soil was ranged 0.002-0.462 mg kg<sup>-1</sup> and 0.041-4.903 mg kg<sup>-1</sup> respectively. In alkaline condition, concentration of Cd and As were ranged 0.006-0.351 mg kg<sup>-1</sup> and 0.039-2.807 mg kg<sup>-1</sup> respectively. Comparing bioavailable fraction of Cd and As in acidic and alkaline soil condition, higher concentration was measured in acidic condition. Similarly, higher average concentration of Cd and As in crops was observed in acidic condition (0.398 and 0.751 mg kg<sup>-1</sup> respectively) than alkaline condition (0.248 and 0.264 mg kg<sup>-1</sup>). Among different extractants, LMWOAs method showed higher correlation (r<sup>2</sup>=0.545) for Cd in acidic condition indicating that LMWOAs method could be applied for evaluating bioavailability of Cd in acidic soil. However, no high correlation was observed for As in both acidic and alkaline condition. Overall, bioavailable fraction of Cd and As can be higher in acidic condition of soil than alkaline condition resulting higher uptake of Cd and As from soil to crops. Therefore, efficient best management practice (BMPs) for Cd and As in acidic soil should be conducted for minimizing uptake of Cd and As into crops.**

**Key words:** Soil pH, Cadmium, Arsenic, Bioavailability, Extractants

**Correlation coefficient between extractable As in soil by different extraction methods and in crop.**

	Total	CaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	DTPA	EDTA	LMWOAs	Crop
All pH (n=82)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	.068	1				
	NaNO <sub>3</sub>	.026	.935**	1			
	DTPA	.022	.539**	.542**	1		
	EDTA	.133	.839**	.765**	.543**	1	
	LMWOAs	.153	-.027	-.033	-.064	-.042	1
	Crop	-.064	.152	.074	-.006	.153	-.062
Acid (n=34)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	.172	1				
	NaNO <sub>3</sub>	.167	.977**	1			
	DTPA	-.144	.402*	.347*	1		
	EDTA	.232	.744**	.660**	.457**	1	
	LMWOAs	.803**	.344*	.344*	-.109	.268	1
	Crop	-.101	-.126	-.122	-.025	.063	-.074
Alkali (n=48)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	-.124	1				
	NaNO <sub>3</sub>	-.096	.973**	1			
	DTPA	.247	.631**	.621**	1		
	EDTA	-.061	.913**	.878**	.617**	1	
	LMWOAs	.017	-.091	-.075	-.061	-.087	1
	Crop	-.097	.160	.080	-.003	.186	-.083

\*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

비소, 카드뮴 및 납 등 유해 중금속에 의한 토양오염은 다양한 경로로 발생하고, 특히 국내의 경우 휴·폐광산에서 방치된 폐광석 및 광미에 의한 오염 사례가 빈번히 보고되고 있다. 국내 휴·폐광산 인근에 분포하는 농경지는 중금속에 의한 오염이 매우 심각한 것으로 보고되고 있으며, 지속적으로 작물생산을 위한 농업 활동이 이루어지고 있어 대책 마련이 시급한 실정이다. 토양에 유입된 중금속은 용해성이 낮아 지속적으로 노출될 경우 축적되어 토양오염을 가중시키고 먹이연쇄를 통해 동·식물 및 인간에게 피해를 야기한다 (Ok et al., 2011; Yang et al., 2006).

토양 내 중금속의 식물 전이는 원소 별로 다른 것으로 보고되고 있다. 중금속 원소 중 비소, 구리, 납, 크롬 및 아연 등은 생장에 필요한 한계량 이상을 흡수할 경우 식물 생장에 피해를 받고, 카드뮴, 셀레늄 및 수은 등은 식물로 전이될 때 방어 기작 없이 쉽게 흡수되는 것으로 알려져 있다 (Chojnacka et al., 2005; Lee et al., 2012; Oh et al., 2012).

토양의 중금속 오염에 대한 연구는 토양의 중금속 분포, 단일침출 및 산분해 방법 간의 생물유효도 (bioavailability) 비교, 존재형태, 농작물로의 흡수이행 및 토양 내 중금속의 생물유효도에 미치는 토양의 특성 등으로 대표될 수 있다 (Jung et al., 2005). 이 중 토양에서 농작물로의 중금속 흡수이행은 중금속 축적과 더불어 안전성에 직접적인 영향을 미치는 주요인자로 이용될 수 있다고 보고되고 있다 (Kim et al., 2012).

토양-농작물 간 중금속 함량의 관계는 토양 총함량에 기초한 비교는 적절하지 않고, 농작물이 이용 가능한 유효한 형태의 함량에 기인한다고 알려져 있다 (Kim et al., 2009; Oh et al., 2012; Seo et al., 2013). 토양 중금속의 농작물에 대한 유효태 함량은 Tessier et al. (1979)이 분류한 5가지 형태 중 토양용액 또는 토양 입자 표면에 흡착되어 있는 비교적 약한 결합 형태의 농도나, 비교적 토양-농작물 간의 상관성이 높은 단일추출법 (single extraction method)들이 사용되고 있다 (Kim et al., 2012).

생물유효도 분석을 위해 사용되는 단일추출법은 이온 교환력을 이용하는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  와 EDTA, DTPA, EDSS 등의 킬레이트제와 묽은 산으로 금속을 용해하는  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  등으로 나눌 수 있으며 연구목적에 따라 다양한 방법들이 사용되고 있다 (Kim et al., 2007; Kim et al., 2012b; Oh et al., 2012). 토양의 중금속 생물유효도는 pH, 유기물함량, 양이온교환 용량, 점도함량 등 다양한 이화학적 특성에 따라 결정된다는 연구결과가 보고되고 있지만 (Kim et al., 2014; Seo et al., 2013), 이러한 특성에 따른 명확한 추출법에 대한 평가 및 연구는 미비한 실정이다.

본 연구는 동일한 오염원 (폐광산 영향권 내)을 갖는 중금속 오염농경지를 대상으로 단일추출법으로 평가함에 있어 토양의 pH가 생물유효도에 미치는 영향을 평가하고자 수행하였다.

## Materials and Methods

**토양 및 농작물 채취** 시험에 사용한 토양은 충청북도 단양군 적성면에 소재한 상곡광산 (금, 은, 연 및 아연) 주변에서 채취하였다. 상곡광산은 채광과정에서 발생한 광폐석 및 광미와 같은 폐기물이 홍수에 의해 주변 농경지로 유입되어 오염된 것으로 알려져 있고, 비소 및 카드뮴의 오염이 심각한 것으로 보고되고 있다 (Kim et al., 2012; 2014).

본 연구에서 사용한 토양의 채취는 오염의 개연성이 클 것으로 판단되는 광미 적치장 부지로부터 하부로 1 km 이내로 선정하였다. 선정된 범위 내에서 임의로 82지점의 농경지 토양 (표토, 30 cm 이내)을 hand auger를 이용해 채취했고 (ME, 2012), 재배되고 있는 농작물의 가식부위도 함께 채취하였다.

**토양 및 농작물 분석** 채취한 82점의 토양과 농작물의 전처리 및 분석은 다음과 같은 절차에 따라 진행하였다. 토양은 풍건하여 분석방법에 따라 2 mm 또는 0.15 mm 이하로 체거름 하였고, 농작물은 건조기에서 완전 건조하여 분쇄한 것을 분석용 시료로 하였다.

토양의 비소와 카드뮴 전함량은 토양오염공정시험방법 (ME, 2012)에 준하여 aqua regia법을 이용하였고, 토양 3 g에 왕수 ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ ) 28 mL를 넣고 block digester에서  $50^\circ\text{C}$ 로 2시간 정치 후  $105^\circ\text{C}$ 로 2시간 분해하여 100 mL로 표선한 용액을 ICP-AES (Thermo, iCAP 6000)로 분석하였다. 토양 내 비소 및 카드뮴의 생물유효도는  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , DTPA, EDTA 및 LMWOAs (low molecular weight organic acids) 추출법을 이용하였다 (Chen et al., 2004; Feng et al., 2005; Kim et al., 2007; Pueyo et al., 2004).

금속이온 치환성 함량인  $\text{CaCl}_2$  침출은 토양 2 g과 0.01 M로 제조한  $\text{CaCl}_2$  침출액 20 mL를 혼합하여 3시간 진탕 후 여액을 분리하였고,  $\text{NaNO}_3$  침출은 토양 10 g과 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  침출액 25 mL을 2시간 반응시켜 여액을 ICP-MS (Agilent, 7700)로 분석하였다. 킬레이트 침출성 함량은 DTPA의 경우 토양 10 g과 0.005 M DTPA (0.005 M DTPA, 0.1 M TEA 및 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  혼합용액, pH  $7.3\pm 0.05$ ) 20 mL를 2시간 반응시켰고, EDTA는 토양 2 g과 0.05 M EDTA 20 mL을 1시간 반응시켜 여액을 ICP-AES (Thermo, iCAP 6000)로 분석하였다. 근권토양의 생물유효도 분석에 사용되며 전이량에 대해 매우 상관성이 높은 것으로 알려져 있는 저분자유기산 (LMWOAs) 침출법은 토양 2 g과 10 mM LMWOAs (acetic:

lactic: citric: malic: formic=4:2:1:1:1) 20 mL와 16시간 반응시킨 후 여과하여 ICP-MS (Agilent, 7700)로 분석하였다.

또한 각 토양의 pH는 고액비를 1:5 (soil: deionized water, w/v)로 30분간 진탕시켜 pH meter (FE-20, Mettler Toledo)를 이용해 분석하였다. 농작물의 가식부위는 흐르는 물에 2-3번 세척 후 건조기 (70°C)를 이용하여 건조하여 분쇄한 시료를 질산과 과산화수소 (HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 이용하여 습식 분해하여 분석용으로 사용하였다. 분석의 정도관리를 위해 인증표준물질 (certified reference material, 108-01-002)을 동일한 전처리-분석하여 신뢰성을 검토하였다. 농작물의 중금속 함량은 ICP-MS (Agilent, 7700)로 측정하였다.

**분석결과 통계분석** 토양의 pH에 따른 토양 내 비소와 카드뮴의 추출방법 간 생물유효도 상관관계는 SPSS (ver. 21) 프로그램을 이용하여 pearson correlation analysis 분석을 통해 각 처리구 간의 유의성을 평가하였다.

## Results and Discussion

**토양 pH와 중금속 오염도** 채취한 82점 토양의 분석 결과는 Table 1과 같고, 채취한 토양은 모든 pH 범위와 산성 및 알칼리로 구분하였다. 채취한 토양은 pH 7 미만 (4.14-6.93, 평균 5.68)의 산성의 특성이 34지점과 pH 7 이상 (7.21-8.95, 평균 7.80)의 알칼리 특성이 48지점으로 나타났다. 토양 비소와 카드뮴의 총함량 오염도는 토양환경보전법의 1지역 (농경지 포함) 우려기준에 대해 각각 63지점과 5지점에서 초과하였고, 우려기준의 70% 수준의 오염도를 초과하는 지점은 66지점과 27지점인 것으로 나타났다.

토양 pH를 기준으로 산성 조건에서 비소와 카드뮴의 오염도는 79% (34지점 중 27지점)와 53% (34지점 중 18지점)가 초과하였고, 알칼리 조건에서 81% (48지점 중 39지점)와 19% (48지점 중 9지점)가 초과하는 것으로 나타났다. 토양

의 pH 조건에 따라 비소 오염은 영향을 받지 않는 것으로 나타났고 카드뮴 오염은 산성조건에서 오염도가 증가하는 것으로 나타났다 (Seo et al., 2013).

토양의 유효태 비소는 모든 pH 범위에서 CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, DTPA, EDTA와 LMWOAs에 대해 각각 평균함량으로 0.111, 0.040, 0.205, 3.676과 0.146 mg kg<sup>-1</sup>, 유효태 카드뮴은 0.022, 0.005, 0.211, 0.386과 0.212 mg kg<sup>-1</sup>으로 나타났다. 토양이 산성 조건일 경우 유효태 비소는 CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, DTPA, EDTA와 LMWOAs 침출성 함량이 0.130, 0.041, 0.209, 4.903과 0.103 mg kg<sup>-1</sup>, 유효태 카드뮴은 0.012, 0.002, 0.242, 0.436과 0.462 mg kg<sup>-1</sup>였고, 알칼리 조건에서 비소는 0.098, 0.039, 0.202, 2.807과 0.176 mg kg<sup>-1</sup>, 카드뮴은 0.029, 0.006, 0.189, 0.351과 0.034 mg kg<sup>-1</sup>로 나타났다.

유효태 비소와 카드뮴의 평균함량은 NaNO<sub>3</sub> < CaCl<sub>2</sub> < LMWOAs < DTPA < EDTA의 순으로 증가하였고, 이는 추출액의 pH에 영향을 받는다는 선행연구 결과와 일치하였다 (Lee et al., 2003; Jung et al., 2000; Pueyo et al., 2004; Seo et al., 2013). 토양의 pH 조건에 따른 유효태 비소 및 카드뮴 함량은 연구에서 사용한 침출법 중 가장 높은 침출력을 갖는 EDTA 침출함량이 총함량과 유사하게 산성 조건에서 오염도가 높은 것으로 나타났다.

**농작물의 비소 및 카드뮴 함량** 토양과 함께 채취한 농작물의 체내 비소와 카드뮴 함량의 분포는 Table 2와 같다. 채취한 모든 농작물의 비소 및 카드뮴 평균함량은 0.466과 0.310 mg kg<sup>-1</sup>으로 나타났고, 산성 조건의 토양에서 채취한 농작물의 비소와 카드뮴 함량은 0.751과 0.398 mg kg<sup>-1</sup> 알칼리 조건에서는 0.264와 0.248 mg kg<sup>-1</sup>로 나타났다. 토양이 산성 조건인 지점의 비소와 카드뮴 함량은 모든 농작물의 평균함량 (비소 0.466 mg kg<sup>-1</sup>, 카드뮴 0.310 mg kg<sup>-1</sup>)에 비해 61% (0.751 mg kg<sup>-1</sup>)와 28% (0.398 mg kg<sup>-1</sup>) 증가하였고, 알칼리 조건에서는 43% (0.264 mg kg<sup>-1</sup>)와 20%

**Table 1. Concentration of As and Cd extracted with different extractants and soil pH.**

	pH	Aqua regia		CaCl <sub>2</sub>		NaNO <sub>3</sub>		DTPA		EDTA		LMWOAs		
		As	Cd	As	Cd	As	Cd	As	Cd	As	Cd	As	Cd	
	1:5	----- mg kg <sup>-1</sup> -----												
All pH (n=82)	Ave.	6.92	70.72	2.571	0.111	0.022	0.040	0.005	0.205	0.211	3.676	0.386	0.146	0.212
	Max.	8.95	536.2	8.400	0.773	0.137	0.659	0.074	0.751	0.883	22.87	2.255	4.505	15.52
	Min.	4.14	4.223	1.248	0.016	ND	ND	ND	0.027	0.020	0.171	ND	ND	ND
Acid < pH 7 (n=34)	Ave.	5.68	81.25	2.841	0.130	0.012	0.041	0.002	0.209	0.242	4.903	0.436	0.103	0.462
	Max.	6.93	536.2	4.720	0.567	0.114	0.272	0.028	0.505	0.652	17.39	1.228	0.786	15.52
	Min.	4.14	4.223	1.313	0.017	ND	ND	ND	0.061	0.027	0.491	ND	0.001	0.001
Alkali ≥ pH 7 (n=48)	Ave.	7.80	63.26	2.381	0.098	0.029	0.039	0.006	0.202	0.189	2.807	0.351	0.176	0.034
	Max.	8.95	257.6	8.400	0.773	0.137	0.659	0.074	0.751	0.883	22.87	2.255	4.505	1.365
	Min.	7.21	10.37	1.248	0.016	ND	ND	ND	0.027	0.020	0.171	ND	ND	ND

**Table 2. Concentration of As and Cd in crops cultivated in different soil pH.**

	All pH (n=82)	Acid (< pH 7, n=34)	Alkali (≥ pH 7, n=48)
	mg kg <sup>-1</sup>		
Ave.	0.466	0.751	0.264
As	Max.	6.008	1.513
	Min.	0.006	0.006
Ave.	0.310	0.398	0.248
Cd	Max.	2.213	2.213
	Min.	0.008	0.012

(0.248 mg kg<sup>-1</sup>) 감소한 것으로 나타났다.

이러한 결과는 토양의 pH는 중금속의 유효도와 부의 상관관계를 나타낸다고 보고한 Oh et al. (2012)과 Seo et al. (2013)의 결과와 일치하였으며, 높은 pH 조건에서 난용성의 형태로 존재하던 비소와 카드뮴이 낮은 pH 조건에서 유효도가 증가하며 나타난 결과로 판단된다 (Jung et al., 2000; Oh et al., 2012).

**토양과 농작물 중금속 함량의 상관관계** 채취한 토양의 유효태 비소와 카드뮴함량과 재배되는 농작물 간 상관

성은 Table 3과 4에 나타냈다. 토양의 비소 추출방법 별 함량과 농작물 간의 상관성은 모든 pH, 산성 및 알칼리 조건에서 상관성이 없는 것으로 조사되어 토양-농작물 간의 비소 전이에 대한 평가는 어려운 것으로 나타났다 (Park et al., 2009).

토양의 비소함량의 추출법 간 상관성은 총함량과 유효태 중금속 단일추출법 함량을 이용해 비교하였고, 모든 범위의 pH 조건에서 총함량과 단일 추출법 함량 사이에는 정의 상관성은 보이지만 낮은 상관관계 ( $r^2=0.022-0.153$ )를 갖는 것으로 나타났다. 이는 Song (2011)이 보고한 토양 비소의 추출비는 총함량-물용출함량은  $r^2=0.0199$ , 총함량-산용출함량 (1N HCl)은  $r^2=0.0046$ 과 산용출함량-물용출함량은  $r^2=0.0081$ 로 낮게 평가된다는 결과와 일치하였다.

토양의 유효태 비소함량 추출법 간에는 CaCl<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> ( $r^2=0.935$ ,  $p < 0.01$ ) > CaCl<sub>2</sub>-EDTA ( $r^2=0.839$ ,  $p < 0.01$ ) > NaNO<sub>3</sub>-EDTA ( $r^2=0.765$ ,  $p < 0.01$ ) > DTPA-EDTA ( $r^2=0.543$ ,  $p < 0.01$ ) > NaNO<sub>3</sub>-DTPA ( $r^2=0.542$ ,  $p < 0.01$ ) > CaCl<sub>2</sub>-DTPA ( $r^2=0.539$ ,  $p < 0.01$ )의 순으로 상관성이 높은 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 Koo (2011)의 연구에서 토양을 TCLP, SPLP, SBET 및 DTPA 추출법으로 비소를 추출하였을 때 함량과 연속추출법의 식물유효태 분획 간의 상관성이 최대  $r^2=0.92$ 로 높게 나타난다는 결과와 일치하였다.

**Table 3. Correlation coefficient between extractable As in soil by different extraction methods and in crop.**

	Total	CaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	DTPA	EDTA	LMWOAs	Crop
All pH (n=82)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	.068	1				
	NaNO <sub>3</sub>	.026	.935**	1			
	DTPA	.022	.539**	.542**	1		
	EDTA	.133	.839**	.765**	.543**	1	
	LMWOAs	.153	-.027	-.033	-.064	-.042	1
	Crop	-.064	.152	.074	-.006	.153	-.062
Acid (n=34)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	.172	1				
	NaNO <sub>3</sub>	.167	.977**	1			
	DTPA	-.144	.402*	.347*	1		
	EDTA	.232	.744**	.660**	.457**	1	
	LMWOAs	.803**	.344*	.344*	-.109	.268	1
	Crop	-.101	.126	.122	-.025	.063	-.074
Alkali (n=48)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	-.124	1				
	NaNO <sub>3</sub>	-.096	.973**	1			
	DTPA	.247	.631**	.621**	1		
	EDTA	-.061	.913**	.878**	.617**	1	
	LMWOAs	.017	-.091	-.075	-.061	-.087	1
	Crop	-.097	.160	.080	-.003	.186	-.083

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

**Table 4. Correlation coefficient between extractable Cd in soil by different extraction methods and in crop.**

	Total	CaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	DTPA	EDTA	LMWOAs	Crop
All pH (n=82)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	-.006	1				
	NaNO <sub>3</sub>	-.048	.808**	1			
	DTPA	.292**	.185	-.037	1		
	EDTA	.408**	.030	-.114	.943**	1	
	LMWOAs	.102	-.071	-.052	-.044	.003	1
	Crop	-.062	-.122	-.148	-.002	.038	.354**
Acid (n=34)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	.011	1				
	NaNO <sub>3</sub>	.027	.694**	1			
	DTPA	.063	.233	-.020	1		
	EDTA	.113	.028	-.106	.947**	1	
	LMWOAs	.023	-.081	-.069	-.174	-.142	1
	Crop	-.047	-.100	-.175	-.224	-.181	.545**
Alkali (n=48)	Total	1					
	CaCl <sub>2</sub>	.067	1				
	NaNO <sub>3</sub>	-.012	.834**	1			
	DTPA	.362*	.232	-.006	1		
	EDTA	.490**	.070	-.092	.954**	1	
	LMWOAs	.849**	-.052	-.079	.522**	.674**	1
	Crop	-.136	-.084	-.116	.090	.106	-.080

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

토양의 pH 조건에 따른 추출법 간 비소 함량의 상관성은 다음과 같다. 산성 조건의 토양에서 LMWOAs 추출법은 총함량과 매우 높은 수준의 상관성 ( $r^2=0.803$ ,  $p < 0.01$ )을 보였고, 비교적 약산으로 분류되는 CaCl<sub>2</sub>와 NaNO<sub>3</sub> 추출함량도  $r^2=0.344$  ( $p < 0.05$ )의 유의한 정의 상관관계에 있는 것으로 나타났다.

토양 내 카드뮴함량에 대한 상관관계는 모든 범위의 pH 조건에서 총함량은 비교적 추출력이 강한 DTPA와 EDTA에서  $r^2=0.292$  ( $p < 0.01$ )와  $r^2=0.408$  ( $p < 0.01$ )의 유의한 정의 상관성을 보였다. 또한 유효태 추출함량은 DTPA-EDTA와 CaCl<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> 사이에서  $r^2=0.943$  ( $p < 0.01$ )와  $r^2=0.808$  ( $p < 0.01$ )의 아주 높은 정의 상관성으로 상대적인 침출력의 차이에 따라 구분되었다.

이는 Jung et al. (2000)의 토양 내 카드뮴 총함량은 EDTA와 DTPA 추출함량과  $r^2=0.971$  ( $p < 0.01$ )와  $r^2=0.604$  ( $p < 0.01$ )의 고도의 정의 상관관계에 있다는 결과와 Seo et al. (2013)이 보고한 Ca(NO<sub>3</sub>)와 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 같은 약산 침출성 카드뮴함량은  $r^2=0.81$  ( $p < 0.001$ )의 매우 높은 상관성을 보인다는 결과와 일치하는 것으로 판단된다.

토양의 pH가 산성일 경우 총함량과 유효태 추출함량 간의 상관성은 없었으나, DTPA-EDTA와 CaCl<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> 사이

에서  $r^2=0.947$  ( $p < 0.01$ )와  $r^2=0.694$  ( $p < 0.01$ )의 아주 높은 정의 상관성으로 상대적인 침출력의 차이에 따라 구분되었다. 알칼리 조건의 토양에서는 토양 내 카드뮴 총함량과 DTPA, EDTA 및 LMWOAs 간에  $r^2=0.362$  ( $p < 0.05$ ),  $r^2=0.490$  ( $p < 0.01$ )와  $r^2=0.849$  ( $p < 0.01$ ) 유의한 정의 상관관계 성립되었고, 위의 결과와 마찬가지로 DTPA-EDTA와 CaCl<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> 사이에  $r^2=0.954$  ( $p < 0.01$ )와  $r^2=0.834$  ( $p < 0.01$ )의 높은 유의성을 나타냈다.

또한 LMWOAs 추출함량과 DTPA, EDTA 추출함량이  $r^2=0.522$  ( $p < 0.01$ )와  $r^2=0.674$  ( $p < 0.01$ )의 정의 상관관계를 나타냈다 (Feng et al., 2005; Jung et al., 2000). 토양-농작물 시스템에서 카드뮴의 전이에 대해 비소의 경우와 달리 모든 pH 범위에서 LMWOAs 추출함량과 농작물 간에  $r^2=0.354$  ( $p < 0.01$ )의 상관성을 보였고, 산성 조건에서는  $r^2=0.545$  ( $p < 0.01$ )로 증가하였고 알칼리 조건에서는 상관관계가 성립하지 않는 것으로 나타났다.

토양 내 카드뮴의 LMWOAs 추출함량은 Feng et al. (2005)이 보고한 보리 재배 토양의 카드뮴은 줄기와 뿌리의 함량과  $r^2=0.853$  ( $p < 0.01$ )과  $r^2=0.732$  ( $p < 0.01$ )의 상관성을 보인다는 결과와 일치하였다. 하지만 카드뮴의 토양-농작물 간의 상관성 결정계수는 본 연구의 결과보다 높았고, 이

는 본 연구의 경우 평가에 사용한 농작물의 종류가 다양했기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

또한 Feng et al. (2005)은 LMWOAs로 추출한 토양의 카드뮴 함량은 산성 조건 ( $r^2=0.798$ ,  $p < 0.05$ )보다 알칼리 조건 ( $r^2=0.880$ ,  $p < 0.01$ )의 토양에서 더 높은 상관관계를 나타낸다는 결과와 일치하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과도 동일 농작물만을 대상으로 평가한 선행연구와 차이에 따른 것으로 판단되며, 평가에 사용된 시료의 수가 적었던 것에 기인한 결과로 보인다.

## Conclusions

본 논문은 중금속으로 오염된 농경지 토양의 비소 및 카드뮴을 다양한 추출방법 간의 상관관계를 토양의 pH 조건에 따라 평가하였다. 토양의 비소 및 카드뮴 유효태 함량은  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , DTPA, EDTA와 LMWOAs 추출법을 이용하였다. 토양 유효태 비소의 추출방법 별 함량과 농작물 간의 상관성은 모든 pH, 산성 및 알칼리 조건에서 상관성이 없는 것으로 조사되었다. 하지만 모든 pH 조건에서 토양 비소함량의 추출법 간에  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaNO}_3$  ( $r^2=0.935$ ),  $\text{CaCl}_2$ -EDTA ( $r^2=0.839$ ),  $\text{NaNO}_3$ -EDTA ( $r^2=0.765$ ), DTPA-EDTA ( $r^2=0.543$ ),  $\text{NaNO}_3$ -DTPA ( $r^2=0.542$ )와  $\text{CaCl}_2$ -DTPA ( $r^2=0.539$ )의 상관관계가 도출되었고, 산성과 알칼리 조건으로 구분할 때도 매우 유사한 경향으로 유효태 비소의 추출법 간에는 상관성을 갖는 것으로 나타났다. 카드뮴 함량에 대해 모든 범위의 pH 조건에서 총함량과 DTPA, EDTA 침출법은  $r^2=0.292$ 와  $r^2=0.408$ 의 유의한 정의 상관성을 보였으며, 유효태 추출법 간에도 DTPA-EDTA와  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaNO}_3$  사이에서  $r^2=0.943$ 와  $r^2=0.808$ 의 아주 높은 정의 상관성을 보였다. 산성 조건에서도 DTPA-EDTA와  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaNO}_3$  사이에서  $r^2=0.947$ 와  $r^2=0.694$ 의 높은 정의 상관성을 보였고, 알칼리 조건에서는 토양의 총함량과 DTPA, EDTA 및 LMWOAs 간에  $r^2=0.362$ ,  $r^2=0.490$ 와  $r^2=0.849$ 의 유의한 정의 상관관계 성립되었다. 대부분의 추출방법은 알칼리성보다 산성의 토양에서 유의 관계가 잘 설명되었고, 특히  $\text{CaCl}_2$  침출법은 대부분의 침출법과 높은 상관성을 보여 토양 내 비소와 카드뮴의 유효태 함량을 설명하는데 중요하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

## References

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.

Chojnacka, K., A. Chojnacki, H. Górecka, and H. Górecki. 2005. Bioavailability of Heavy Metals from Polluted Soils to Plants. *Sci. Total Environ.* 337:175-182.

Feng, M.H., X.Q. Shan, S. Zhang, and B. Wen. 2005. A

Comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA,  $\text{CaCl}_2$ , and  $\text{NaNO}_3$  extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Pollut.* 137(2):231-240.

Jung, G.B., W.I. Kim, K.H. Moon, and I.S. Ryu. 2000. Comparisons of simple extraction methods and availability for heavy metals in paddy soils. *Korean J. Environ. Agric.* 19(4):314-318.

Jung, G.B., W.I. Kim, J.S. Lee, J.D. Shin, J.H. Kim, and S.G. Yun. 2005. Availability of Heavy Metals in Soils with Different Characteristics and Controversial Points for Analytical Methods of Soil Contamination in Korea. *Korea J. Environ. Agric.* 24(2):106-116.

Kim, J.Y., J.H. Lee, A. Kunhikrishnan, D.W. Kang, M.J. Kim, J.H. Yoo, D.H. Kim, Y.J. Lee, and W.I. Kim. 2012a. 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.

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

Kim, M.S., N. Koo, J.G. Kim, J.E. Yang, J.S. Lee, and G.I. Bak. 2012. Effects of soil amendments on the early growth and heavy metal accumulation of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in heavy metal-contaminated soil. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45(6):961-967.

Kim, M.S., H. Min, J.G. Kim, N. Koo, J.S. Park, and G.I. Bak. 2014. Effects of various amendments on heavy metal stabilization in acid and alkali soils. *Korean J. Environ. Agric.* 33(1):1-8.

Kim, S.C., J.E. Yang, D.K. Kim, Y.W. Cheong, J. Skousen, and Y.S. Jung. 2012b. Screening of extraction methods for Cd and As bioavailability prediction in rhizospheric soil using multivariate analyses. *Environ. Earth Sci.* 66:327-335.

Koo, N. 2011. Availability-base assessment of trace elements and arsenic stabilization in mine soils. PhD thesis. Korea University.

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, P.K., M.J. Kang, S.W. Park, and S.J. Youm. 2003. The effects of pH control on the leaching behavior of heavy metals within tailings and contaminated soils: seobo and cheongyang tungsten mine areas. *Korean J. Econ. Environ. Geol.* 36(6):469-480.

Ministry of Environment (ME). 2012. The Korean standard method of environmental pollutions for soil pollution. Ministry of environment, Korea.

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.
- Ok, Y.S., R.A. Usman, S.S. Lee, A.M. Azeem, B.S. Choi, Y. Hashimoto, and J.E. Yang. 2011. Effects of Rapeseed Residue on Lead and Cadmium Availability and Uptake by Rice Plants in Heavy Metal Contaminated Paddy Soil. *Chemosphere*. 85:677-682.
- Park, S.W., J.S. Yang, S.W. Ryu, D.Y. Kim, J.D. Shin, W.I. Kim, J.H. Choi, and S.L. Kim. 2009. Uptake and translocation of heavy metals to rice plant on paddy soils in "Top-rice" cultivation areas. *Korean J. Environ. Agric.* 28(2):131-138.
- Pueyo, M., J.F. Lopez-Sanchez, and G. Rauret. 2004. Assessment of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Anal. Chim. Acta.* 504:217-226.
- Seo, B.H., G.H. Lim, K.H. Kim, J.E. 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. Agric.* 32(3):171-178.
- Song, C.H. 2011. Relationship between heavy metal content according to extraction method and physicochemical soil properties. MS thesis. Korea University.
- Tessier, A., P.G. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedures for the specification of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 5:844-855.
- Yang, J.E., J.G. Skousen, Y.S. Ok, K.R. Yoo, and H.J. Kim. 2006. Reclamation of abandoned coal mine wastes using lime cake by-products in Korea. *Mine Water Environ.* 25:227-232.