

Article

<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2017.50.6.653>

pISSN : 0367-6315 eISSN : 2288-2162

Cation Exchange Capacity in Korean Soils Determined by the Copper(II) Acetate Spectrophotometry Method

Won-Pyo Park, Kong-Man Chang¹, Bon-Jun Koo², and Hae-Nam Hyun*

Major of Plant Resources and Environment, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

¹Plant and Environment R&D Center, Samsung C&T, Gunpo 15877, Korea

²Department of Biological Sciences, California Baptist University, Riverside, CA 92504-3297, USA

*Corresponding author: hnhyun@jejunu.ac.kr

ABSTRACT

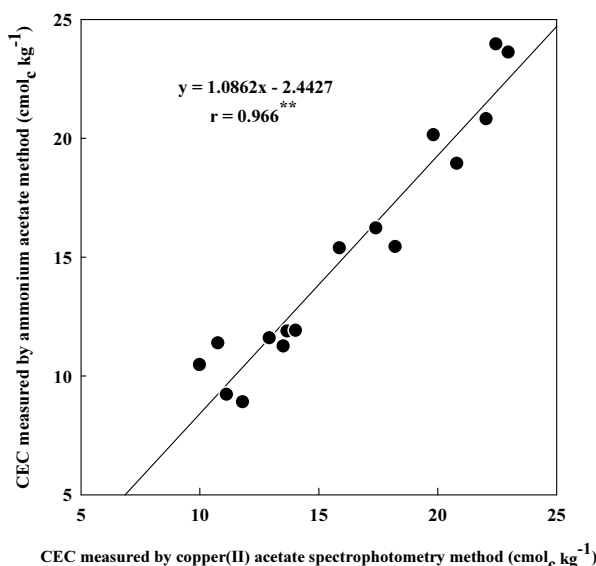
Received: October 30, 2017

Revised: November 21, 2017

Accepted: November 28, 2017

Copper(II) acetate spectrophotometry method (CASM) was used for the rapid and convenient determination of cation exchange capacity (CEC) in soils. This method is composed of a single-step exchange reaction that adsorbs copper and is measured through spectrophotometry. The CEC of 16 Korean soils were measured using 1M ammonium acetate method (AAM) and the CASM. The CEC values determined by CASM and AAM were not significantly different, and were highly correlated ($r = 0.966^{**}$). Due to the convenience, cost effectiveness, and time saving analysis of CASM, this method is recommended for most soil laboratories to measure CEC in Korean soils. However, CASM may not be applicable for soils that have a much higher CEC (greater than 20 $\text{cmol}_e \text{kg}^{-1}$).

Keywords: Cation Exchange Capacity (CEC), Adsorption, Copper(II) acetate, 1M ammonium acetate



Relationship between the cation exchange capacity determined by the copper(II) acetate spectrophotometry and the ammonium acetate methods.



Introduction

양이온교환용량 (Cation Exchange Capacity, CEC)은 토양의 특성을 나타내는 가장 중요한 지표로 토양의 전체적인 특징을 가장 잘 설명하는 인자이다. CEC는 일정량의 토양이 가지고 있는 교환성 양이온의 총량을 나타낸다 (Chapman, 1965). 일반적으로 CEC가 높은 토양일수록 양분보유능이 커지므로, CEC분석결과는 작물의 성장에 필요한 비료 시비량을 결정하는 중요한 토양분석항목이다.

CEC를 측정하는데 다양한 분석법이 제안되어 사용되고 있으며 (NIAST, 1988), 이들 방법에 따라 측정된 값도 다양하다 (Ciesielski et al., 1997; Pratt and Holowaychu, 1954). 토양이 가지고 있는 양이온의 종류에 따라 토양에서의 교환력이 다르기 때문에 특별한 침출액을 사용하기도 한다 (Silva et al., 2010). 대표적인 CEC 분석법으로는 ammonium acetate법, sodium acetate법 (Chapman, 1965) 및 BaCl₂를 이용한 compulsive exchange법 (Gillman and Sumpter, 1986) 등이 있다. 이 분석법들은 column을 이용하여 4단계의 과정 (포화, 세척, 교환 및 측정)을 거쳐 측정되므로 분석 과정이 복잡하고, 분석 시간이 많이 걸리는 단점이 있다.

이런 분석의 단점을 보완하기 위해 많은 연구자들이 새로운 분석법을 제안했다. Brown (1943)은 쉽고, 빠른 CEC 분석을 위해 교환성 양이온과 H⁺ 이온을 합친 Brown 간이법을 개발하였고, 이 분석법은 산성 토양에서 더 적합하다 (NIAST, 1988). 몇몇 연구자들은 포화, 세척 및 교환 단계를 생략하고 이온의 흡착 특성을 이용하여 CEC를 분석하였다. 이들은 대부분 점토 광물의 CEC 분석을 위해 methylene blue (Kahr and Madsen, 1995), copper-ethylenediamine complex (Bergaya an and Vaver, 1997), Co(III) hexamine complex (Ciesielski and sterckeman, 1997), Ag thiourea complex (Dohrmann, 2006) 및 Cu(II) complexes (Meier and Kahr, 1999) 등을 이용하였고 이러한 이온들은 점토 광물에 높은 친화력이 있다.

토양에서 Cu 흡착은 유기물, 점토 함량, Fe과 Al oxide, 양이온치환용량, pH 등에 의해 영향을 받는다 (Atanassova, 1995; Chen et al., 1996; Marosits et al., 2000; Msaky and Calvet, 1990, Yoo and Hyun, 1985). 점토에 있는 AlOH나 SiOH의 음전하 부위에 중금속과 중금속화합물이 흡착된다 (O'Day et al., 1994). 많은 연구자들은 토양과 점토광물에서 Cu의 흡착 특성을 연구하기 위해 CuCl₂, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂ 등의 화합물을 이용하고 있으며, 선택된 화합물은 음이온의 형태와 토양 표면 특성에 따라 금속의 흡착에 많은 영향을 미친다 (Yu et al., 2005). Cu (CH₃COO)₂의 Cu는 용해도와 이온화가 낮아 임의의 pH에서 CuSO₄와 CuCl₂의 Cu보다 높게 흡착된다 (Khattak and Khan, 1995). 또한 다른 음이온에 비하여 acetate는 Cu의 친화력을 높이고, 완충 효과로 인하여 반응 용액의 pH에 미치는 영향이 작다 (Yu et al., 2005). Cu는 청색의 색깔을 띠고 있어 별도의 발색 시약 없이도 분광 분석이 가능하기 때문에 copper(II) acetate는 CEC 분석의 포화용액으로 이용할 수 있다.

기존의 CEC 분석법의 단점을 보완하기 위한 많은 연구가 이루어져 왔음에도 불구하고 현재까지도 비교적 정확한 방법인 1M ammonium acetate (pH 7.0)법 (Chapman, 1965)을 보완하고 분석 장치를 개선하여 널리 이용하고 있다 (USDA, 2004). 하지만 토양 검정과 시비 처방을 위해 많은 양의 토양을 분석하고 있는 우리나라에서는 분석 과정이 복잡하고 분석 시간이 많이 소요되어 활용성이 낮은 편이다.

따라서 본 연구는 간편하고 신속한 CEC 분석법을 개발하고자 copper(II) acetate 용액을 포화용액으로 이용하여 CEC가 상이한 토양에 Cu를 흡착시킨 다음 Cu 농도를 분광광도계로 측정할 수 있도록 copper(II) acetate 분광법의 CEC 측정 조건을 조사하고 ammonium acetate 법과 CEC 분석결과 및 분석법의 효율성을 비교 검토하였다.

Materials and Methods

토양시료 시험에 사용한 토양은 논 토양, 밭 토양 및 제주도 비화산회토양 등 16점을 채취하여 풍건한 다음 2 mm 체를 통과하여 사용하였다. 토양의 화학성 분석은 토양화학분석법 (NAAS, 2010)에 따라 토양 pH는 1:5법, 유기물 함량은 Walkley & Black법, 유효인산은 Lancaster법, 양이온교환용량과 교환성 양이온은 1M NH₄OAc (pH 7.0)법으로 측정하였다. 입경 분석은 micro-pipette법을 이용하여 점토, 미사, 모래 함량을 측정하였다 (Gee and Bauder, 1983). 시험 토양의 pH는 4.75~7.9, 유기물 함량은 0.06~7.65 g kg⁻¹, 점토는 8.08~44.2%, ammonium acetate법으로 측정된 CEC는 8.89~23.94 cmol_c kg⁻¹ 범위를 갖는 토양이었다 (Table 1).

Table 1. Chemical properties and particle distribution of soils used.

Soils (n = 16)	pH (1:5)	O.M. [†] g kg ⁻¹	Avail. P ₂ O ₅ mg kg ⁻¹	Exch. Cation (cmol _c kg ⁻¹)				CEC [‡] cmol _c kg ⁻¹	Clay ----- % -----	Silt ----- % -----	Sand ----- % -----
				K	Ca	Mg	Na				
Range	4.75 ~7.90	0.60 ~76.5	4.65 ~462	0.16 ~2.03	0.90 ~13.4	0.45 ~7.39	0.13 ~0.96	8.89 ~23.9	8.08 ~44.2	18.1 ~74.7	8.65 ~73.9
Mean	5.26	23.3	164	0.57	5.18	2.17	0.27	13.9	18.2	43.9	37.3

[†]O.M., Organic matter; [‡]CEC, Cation exchange capacity was determined by the ammonium acetate method (pH 7).

양이온교환용량 측정 최적 조건 결정 Copper(II) acetate [Cu(CH₃COO)₂·H₂O] 포화용액의 Cu 흡착을 이용하여 분광학적으로 최적의 CEC 측정 조건을 결정하기 위해 측정파장, 포화용액의 초기농도, 용액의 pH, 토양과 용액의 비율, 침출시간 등을 검토하였다.

최적의 측정 파장은 Copper(II) acetate 포화용액의 농도를 10, 20, 30, 40, 50, 55 mmol L⁻¹로 제조한 후 400 nm~800 nm 사이의 spectrum을 UV/Vis 분광광도계 (Spectronic[®], Genesys-5, USA)로 측정하여 안정된 흡광도를 나타내는 파장을 선택하였다.

Copper(II) acetate 용액의 Cu 흡착량은 100 mL 삼각플라스크에 토양 5 g과 초기 용액 (20, 30, 40, 50, 75, 100 mmol L⁻¹) 20 mL을 각각 넣고 1시간 진탕 후 여과하여 Cu 농도를 측정하였다. 용액의 pH는 ammonium hydroxide와 acetic acid로 초기 용액의 pH를 3.0, 4.0, 5.0 및 6.0으로 조절하여 토양 5 g에 20 mL를 첨가한 다음 1시간 동안 반응시켰다.

토양과 포화용액의 첨가 비율과 반응시간을 결정하기 위해 토양 5 g을 기준으로 토양과 copper(II) acetate 용액 (55 mmol L⁻¹)의 비율을 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 및 1:10로 첨가하였고, 반응시간은 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60분 동안 진탕하였다. 또한 전체 실험 과정의 온도 조건은 실험의 편의를 위해 실온에서 수행하였다. Cu의 흡착량은 초기 농도와 여액의 농도 차이로부터 계산하였다. 이때, 여과액 중에 남아있는 잔류량 외에는 모두 흡착된 것으로 간주하였다.

CEC의 계산은 초기농도와 흡착평형 후의 농도 차이로부터 아래 Eq.1으로 계산하였다.

$$\text{토양 CEC (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = (C_i - C_e) \times \frac{E}{S} \times 100 \times \frac{1}{1,000} \times \frac{1}{31.77} \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서, C_i 는 초기 Cu 농도 (mg L^{-1}), C_e 는 흡착평형 후 Cu 농도 (mg L^{-1}), E는 copper acetate 용액의 첨가량 (mL), S는 토양무게 (g), $\frac{1}{31.77}$ 는 Cu^{2+} 를 cmol_c 로 환산한 값이다.

Ammonium acetate법을 이용한 CEC 측정 Ammonium acetate법 (NAAS, 2010)으로 16점의 토양을 3반복하여 측정하였다. 측정방법은 1M NH_4OAc 용액 (pH 7.0)을 포화용액으로 사용하였으며, 과잉으로 포화된 NH_4^+ 의 세척은 95% ethyl alcohol을 사용하였고 흡착된 NH_4^+ 의 치환은 산성화된 10% NaCl 용액을 이용하였다. CEC의 측정장치는 포화, 세척 및 치환단계에서 진공추출기 (Sampte tec, Vacuum extractor, USA)를 사용하였다. 진공추출기의 조작은 포화, 세척 및 치환단계에서 모든 용액을 $0.125 \text{ mL min}^{-1}$ 의 속도로 8시간 동안 흐르게 하였다. 치환된 용액의 NH_4^+ 의 측정은 질소자동분석기 (Foss tecator, 2300 Kjeltac analyzer unit, USA)로 적정량을 측정하여 CEC함량을 계산하였다.

분석결과 비교 Ammonium acetate (pH 7.0)법 및 copper(II) acetate법으로 3반복 측정된 결과를 이용하여 상관관계, 표준편차, 변이계수를 비교하였으며, 두 분석법간에 대략적인 분석소요시간과 비용을 비교하였다.

Results and Discussion

Copper(II) acetate의 흡광도 측정을 위한 파장 선택 분광광도계를 이용하여 흡착 평형 후 남아있는 Cu 용액의 농도를 측정하기 위해서는 측정 파장이 우선적으로 조사되어야 한다. 흡광도가 낮은 파장에서 측정하면 시료간 흡광도의 차이가 적기 때문에, 흡광도가 높고 안정된 파장에서 측정하는 것이 측정오차를 줄일 수 있는 방법이다. 최적 파장을 측정하기 위해 copper(II) acetate의 Cu 농도를 $10\sim 55 \text{ mmol L}^{-1}$ 까지 순차적으로 농도를 달리하여 흡광도를 측정하였다 (Fig. 1). 농도에 관계없이 500 nm부터는 흡광도가 곡선적으로 높아지다가 750 nm에서 최고점에 이르렀고 다시 낮아졌다. 그리고 용액의 농도가 75 mmol L^{-1} 이상인 경우는 흡광도가 2에 가까워 분광광도계에 의한 측정이 불가능하였다. 따라서, 본 연구에서는 720 nm에서 copper(II) acetate의 침출 조건 실험을 수행하였다.

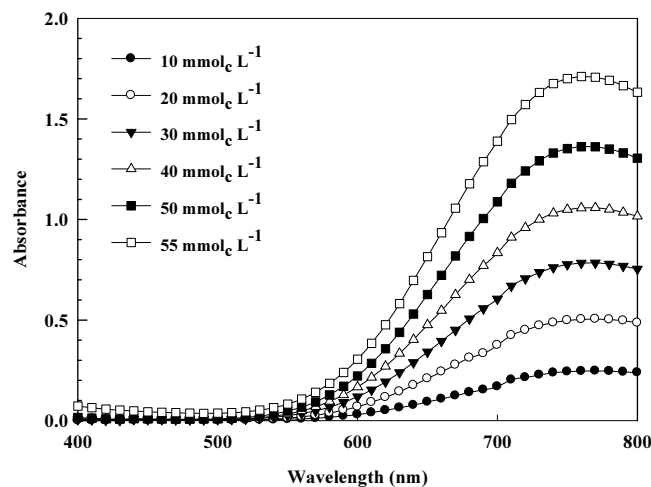


Fig. 1. Spectra of copper(II) acetate solution at 400~800 nm.

포화용액의 농도와 pH 토양에서 중속금의 흡착은 일반적으로 흡착되는 물질의 양이 많을수록 흡착량이 많아진다. 그러므로 본 연구에서 Cu의 흡착에 의한 CEC 분석은 초기 농도가 분석결과에 영향을 미치게 된다. Copper(II) acetate 포화용액의 농도를 결정하기 위해 CEC 값이 다른 3개의 토양에 초기 농도를 20~100 mmol L⁻¹로 조절하여 Cu의 흡착량을 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 용액의 초기농도가 증가함에 따라 50 mmol L⁻¹까지는 흡착량도 거의 비례적으로 증가하는 경향이었고, CEC가 낮은 토양은 CEC가 높은 토양보다 일찍 평형에 도달하였다. 또한 초기농도 40~50 mmol L⁻¹에서 ammonium acetate 법으로 측정된 3개 토양의 CEC 결과와 비교할 때 대략 80~115%의 정확도를 나타내었다. 화산회토를 제외하고 우리나라 토양의 CEC가 평균 10 cmol_c kg⁻¹ 내외이므로 대체로 낮은 CEC를 고려하여 Copper(II) acetate 포화용액 농도는 초기농도를 55 mmol L⁻¹로 제조하였다. 이 농도로 토양에 Cu가 100% 흡착된다면 토양과 포화용액을 1:4 비율로 CEC를 계산했을 때 44 cmol_c kg⁻¹에 해당한다.

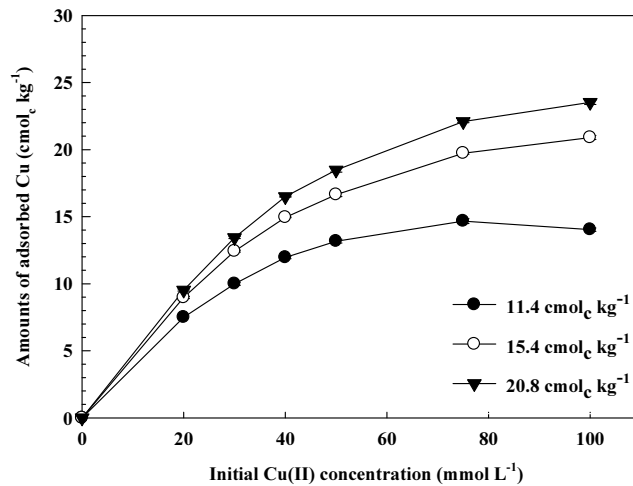


Fig. 2. Effect of initial concentration of Cu(II) on the adsorption of Cu(II) by soils that have different cation exchange capacity.

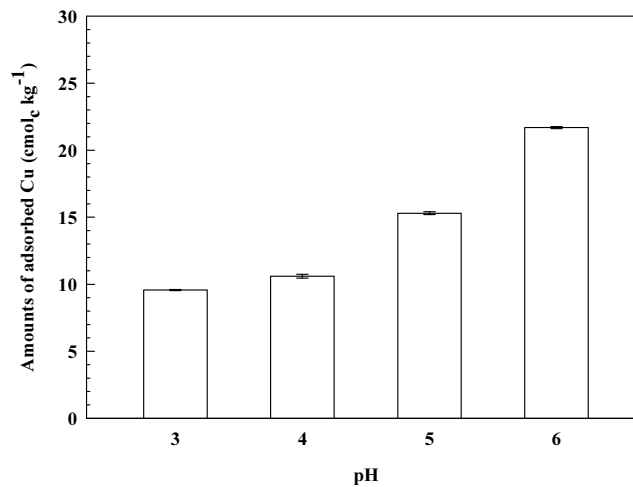


Fig. 3. Effect of initial solution pH on the adsorption of Cu(II) by a soil (cation exchange capacity: 15.4 cmol_c kg⁻¹) at an initial Cu(II) concentration 55 mmol L⁻¹.

포화용액의 pH를 결정하기 위해 용액의 pH를 3, 4, 5, 6으로 조정하여 흡착 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. pH가 높아짐에 따라 Cu의 흡착량도 증가하였으며, 이 결과는 Kwon and Noh (1990) 및 Stadler and Schindler (1994)의 pH가 높아짐에 따라 Cu 이온의 흡착이 증가한다는 보고와 같았다. 또한 초기 용액의 pH가 5일 때 1M ammonium acetate 법으로 분석된 CEC와 가장 가까웠다. Sumner and Miller (1996)에 의하면, 1M ammonium acetate법 (pH 7)은 중성 및 알칼리 토양의 CEC 측정에 사용되었으며, 포화용액의 pH와 실제 토양의 pH가 다를 경우 토양의 CEC를 정확하게 표현하는데 어려움이 있다고 하였다.

본 연구에서 copper(II) acetate 용액으로 포화용액을 제조했을 때 pH 6.0 이상에서 침전물이 형성되었고, pH 9.0 이상에서는 copper(II) acetate의 색이 변색되어 분광광도계로 측정이 곤란하였다. Yu et al. (2005)은 Cu의 흡착실험에서 copper(II) acetate 용액의 pH를 5.0으로 조절하였으며, acetate의 강한 완충 능력으로 초기 용액의 pH와 흡착 평형 후의 pH 차이가 거의 없다고 보고하였다. Copper(II) acetate의 초기 용액을 55 mmol L⁻¹의 농도로 만들었을 때 용액의 pH는 5.6±0.03이었으며, 우리나라 논 토양의 pH는 평균 5.9 (Kang et al., 2012)이고, 밭 토양의 pH는 평균 5.6 (Jung et al., 2001)으로 대부분 산성 토양이 분포 비율이 높기 때문에 copper(II) acetate의 초기 용액의 pH는 조절 없이 이용 할 수 있을 것으로 판단되었다.

침출 조건 토양의 흡착은 진탕 시간이 길어질수록 토양과 Cu의 접촉 시간이 길어 흡착량이 많아지다가, 일정 시간이 지나면 흡착평형에 도달하게 된다 (Sparks, 1995). 55 mmol L⁻¹의 copper(II) acetate 용액 20 mL를 토양 5 g에 처리하여 진탕 시켰을 때 최초 진탕에서 5분까지는 흡착량이 직선적으로 증가하였으며, 진탕 시간이 10분 이상 경과 후부터 거의 흡착 평형에 도달하였다 (Fig. 4). 1M ammonium acetate (pH 7.0)법의 CEC 측정을 위한 침출 시간은 12 시간이고, BaCl₂를 이용한 compulsive exchange method는 2시간 동안 침출했을 때 평형에 도달한다 (Sumner and Miller, 1996). 본 실험에서는 10분 진탕 이후 평형에 도달하였고, 이 결과는 점토광물에 대한 Cu의 흡착 평형이 빠르게 이루어진다는 보고와 같은 결과였다 (Kwon and Noh, 1990). 10분 진탕 후 copper(II) acetate 용액에 의한 CEC 값은, ammonium acetate 법으로 분석된 CEC가 15.7과 20.8 cmol_c kg⁻¹인 토양에서 약 93%와 99%의 정확도를 나타내었고, CEC가 11.4 cmol_c kg⁻¹인 토양에서는 약 80%의 정확도를 나타내었다.

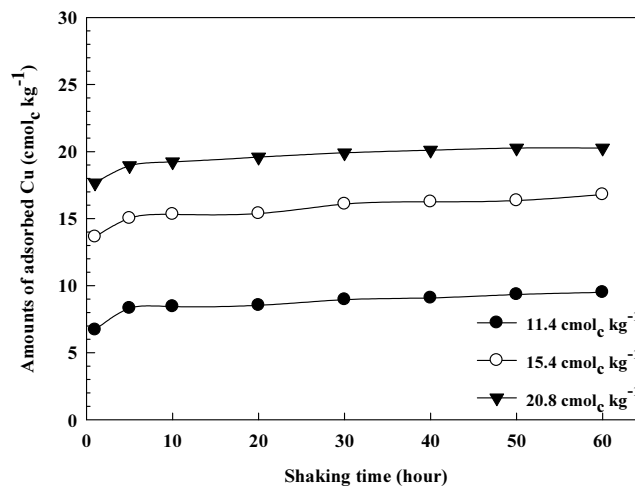


Fig. 4. Effect of contact time on adsorption of Cu(II) by soils that have different cation exchange capacity at an initial Cu(II) concentration 55 mmol L⁻¹.

토양과 용액의 첨가 비율은 토양의 흡착에 많은 영향을 미친다. 즉, 토양에 용액 첨가량 또는 농도가 높아질수록 토양 무게 당 흡착되는 양이 증가하는 것이 일반적이다 (Atanassova, 1995). 본 연구에서도 토양과 용액 첨가량의 비율을 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 및 1:10으로 높였을 때 토양 단위 무게 당 흡착량은 증가하는 경향을 보였다 (Fig. 5). 그리고 토양과 copper(II) acetate 용액의 비율이 1:4일 때, ammonium acetate 법으로 분석된 3개의 토양을 CEC 값과 비교했을 때 90~110% 범위의 정확도를 나타내었다.

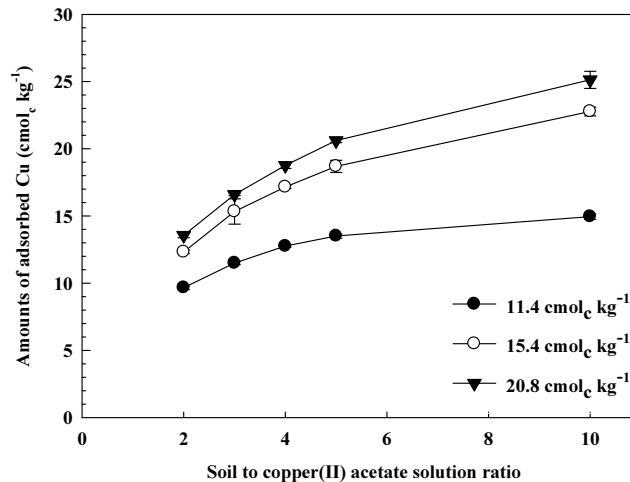


Fig. 5. Effect of ratios (soils to copper(II) acetate solution) on the adsorption of Cu(II) by soils that have different cation exchange capacity at an initial Cu(II) concentration 55 mmol L⁻¹.

분석법의 비교 시험토양 16점에 대하여 본 연구에서 개발한 copper(II) acetate 분광법을 ammonium acetate 법과 3반복으로 분석한 다음 상관관계, 표준편차 및 변이계수를 비교하였다. 두 방법간에는 Fig. 6과 같이 고도의 유의성을 갖는 정의 상관관계 ($r = 0.966^{**}$)가 나타났다. 그러나 개발된 copper(II) acetate 분광법은 초기용액의 농도와 침출 조건에 따라 Cu 흡착량에 영향을 미치므로 CEC가 높은 토양은 CEC가 낮은 토양보다 늦게 평형에 도달하게 된다. 화산 회토와 같이 CEC가 높은 토양은 copper(II) acetate 분광법으로 분석했을 때 다소 낮은 결과가 예상되므로, CEC가 높은 토양에서는 포화 용액의 농도를 조절할 필요가 있을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 두 방법간의 정밀도를 표준편차와 변이계수로 분석한 결과이다. 두 분석법의 표준편차는 copper(II) acetate 분광법이 $\pm 0.79 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 이하이고 ammonium acetate 법은 $\pm 0.89 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 이하였다. 두 방법의 시험토양에 대한 표준편차는 평균 ± 0.31 로 차이가 없었으나 ammonium acetate 법은 CEC의 크고 작음에 무관하였으며, copper(II) acetate 분광법은 CEC가 낮을 때 표준편차가 낮았다. 두 분석법의 CEC 분석결과에 대한 변이계수는 5% 미만으로 정밀하게 분석되었으나, copper(II) acetate 분광법의 변이계수는 평균 1.37%로 ammonium acetate 법보다 낮았다. 이는 copper(II) acetate 분광법의 분석 과정이 침출 후 여과하여 분광광도계로 측정하기 때문에 간단하지만, ammonium acetate 법은 분석 과정이 포화, 세척, 치환 및 켈달 증류 과정을 거치는 등 복잡하여 분석과정에서 오차가 발생할 요인이 많기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험에 사용된 토양의 pH (4.75~7.9), 유기물 함량 (0.6~76.5 g kg⁻¹) 및 점토 함량 (8.1~44.2%)을 고려할 때 우리나라 농경지 토양의 CEC를 copper(II) acetate 분광법으로 측정할 수 있을 것으로 생각된다.

또한 본 실험과정에서 개략적으로 측정된 copper(II) acetate분광법의 분석 효율은 ammonium acetate법보다 약 1/120의 시간 단축이 가능하였으며, 분석에 소요되는 시약의 비용도 1/60로 절감할 수 있을 것으로 나타났다. 따라서 copper(II) acetate 분광법을 이용한 CEC 분석을 토양 검정과 시비 처방을 위해 많은 양의 토양을 분석하고 있는 농업 기술센터 토양분석실에서 사용할 경우 보다 쉽고 빠르게 CEC 분석 결과를 도출하여 농업인들에게 토양검정 결과를 제공해 줄 수 있을 것으로 생각된다.

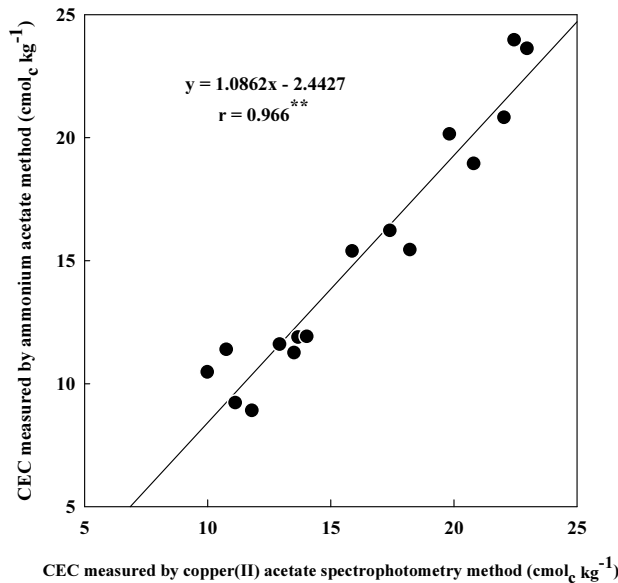


Fig. 6. Relationship between the cation exchange capacity determined by the copper(II) acetate spectrophotometry and the ammonium acetate methods.

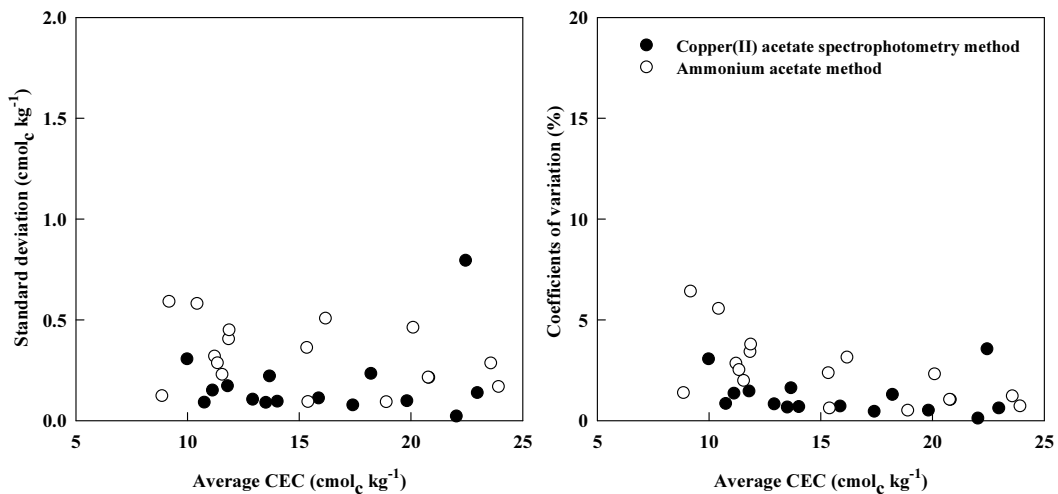


Fig. 7. Standard deviation and coefficients of variation of cation exchange capacity by the copper(II) acetate spectrophotometry and the ammonium acetate methods.

Conclusions

간편하고 신속한 CEC 분석법을 개발하기 위해 copper(II) acetate 용액을 포화용액으로 이용하여 분광광도계로 측정할 수 있는 분석 조건과 ammonium acetate 법의 분석결과를 비교하였다. Copper(II) acetate 분광법의 CEC 분석은 55 mmol L⁻¹의 copper(II) acetate 포화 용액 20 mL를 토양 5 g에 넣고 10분 진탕 시킨 후 여과액을 720 nm에서 분광광도계로 분석할 수 있는 조건을 확립하였다. 이 개발된 분석법과 ammonium acetate 법으로 분석된 CEC는 고도의 유의성을 갖는 정의 상관관계 ($r = 0.966^{**}$)를 나타내었고, 두 방법으로 측정된 CEC 분석결과의 표준편차와 CV는 거의 차이가 없으므로 정밀도에서도 차이가 없었다. 따라서, 토양 검정을 위해 많은 양의 토양을 분석하고 있는 농업기술센터 토양분석실에서 실험의 편의성과 신속성을 고려한다면 copper(II) acetate 분광법으로 CEC 분석을 측정하는 것도 유용한 방법이라고 생각된다.

References

- Atanassova, I.D. 1995. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from bulgaria. *Environ. Pollut.* 87:17-21.
- Bergaya, F. and M. Vayer. 1997. CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Appl. Clay Sci.* 12:275-280.
- Brown, I.C. 1943. A rapid method of determining exchangeable hydrogen and total exchangeable bases of soils. *Soil Sci.* 56:353-358 (Abstr.).
- Chapman, H.D. 1965. Cation-exchange capacity, p. 891-901. In: C.A. Black et al. (ed.). *Methods of soil analysis, Part 2. Vol. 9.* American Society of Agronomy, Madison, WI. UAS.
- Chen, J., S. Yiaccoumi, and T.G. Blaydes. 1996. Equilibrium and kinetic studies of copper adsorption by activated carbon. *Sep. Technol.* 6:133-146.
- Ciesielski, H. and T. Sterckeman. 1997. Determination of CEC and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie.* 17:1-8.
- Ciesielski, H., T. Sterckeman, M. Santerne, and J.P. Willery. 1997. A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie.* 17:9-16.
- Dohrmann, R. 2006. Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thiourea method. *Appl. Clay Sci.* 34:31-37.
- Gee, G.W. and J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis, p.383-411. In: A. Klute (ed.). *Method of soil analysis, Part 1. Physical and mineralogical methods (2nd ed.)*. Agronomy Monograph no. 9, ASA-SSSA, Madison, WI. USA.
- Gillman, G.P. and E.A. Sumpter. 1986. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Aust. J. Soil. Res.* 24:61-66 (Abstr.).
- Jung, B.G., J.W. Choi, E.S. Yun, J.H. Yoon, and Y.H. Kim. 2001. Monitoring on chemical properties of bench marked upland soils in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 34:326-332.
- Kahr, G. and F.T. Medson. 1995. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Appl. Clay Sci.* 9:327-336.
- Kang, S., A. Roh, S. Choi, Y. Kim, H. Kim, M. Choi, B. Ahn, H. Kim, H. Kim, J. Park, Y. Lee, S. Yang, J. Ryu, Y. Jang, M. Kim, Y. Sonn, C. Lee, S. Ha, D. Lee, and Y. Kim. 2012. Status and changes in chemical properties of paddy soil in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45:968-972.
- Khattak, Y.I. and M.A. Khan. 1995. Adsorption of copper from copper acetate and copper chloride solutions on

- carbon black "Spheron 9"---III.". *Jour. Chem. Soc. Pak.* 17:194-199.
- Kwon, E.Y. and K.R. Noh. 1990. Adsorption characteristics of Pb(II) and Cu(II) ions by domestic clays. *Bull. Environ. Sci., Hanyang Univ.* 11:45-54.
- Marosits, E., K. Polyák, and J. Hlavay. 2000. Investigation on the chemical bonding of copper ions on different soil samples. *Microchem. J.* 67:219-226.
- Meier, L.P. and G. Kahr. 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner.* 47:386-388.
- Msaky, J.J. and R. Calvet. 1990. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Sci.* 150:513-522.
- NAAS, 2010. Analysis methods for soil chemical properties. NAAS. Suwon. Publication.
- NIAS. 1988. Methods of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- O'Day, P.A., G.A. Parks, and G.E. Brown. 1994. Molecular structure and binding site of cobalt(II) surface complexes on kaolinite from x-ray adsorption spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 3:337-355.
- Pratt, P.F. and N.A. Holowaychuk. 1954. A comparison of ammonium acetate, barium acetate, and buffered barium chloride methods of determining cation-exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 18:365-368.
- Silva, S., C. Baffi, S. Spalla, C. Cassinari, and P. Lodigiani. 2010. Method for the determination of CEC and exchangeable bases in calcareous soils. *Agrochimica* 56:103-114.
- Sparks, D.L. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, SD, USA.
- Stadler, M. and P.W. Schindler. 1994. The effect of dissolved ligands on the sorption of Cu(II) by Ca-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 42:148-160.
- Sumner, M.E. and W.P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients, p. 1201-1229. In: J. M. Bigham (ed.). *Methods of Soil Analysis Part 3. Chemical Methods*, ASA-SSSA, Madison, WI, USA.
- USDA. 2004. *Soil Survey Laboratory Methods Manual Soil Survey Investigation Report No. 42 Version 4.0*.
- Yoo, S.H. and H.N. Hyun. 1985. Behavior of cadmium, Zinc, and Copper in soils. I. Effect of organic matter treatment on adsorption of cadmium, zinc, and copper in soils. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 28:68-75.
- Yu, S., Z.L. He, C.Y. Huang, G.C. Chen, and D.V. Calvert. 2005. Effects of anions on the capacity and affinity of copper adsorption in two variable charge soils. *Biogeochem.* 75:1-18.