

Research Article

Open Access

토양 중 중금속의 식물유효도 평가를 위한 단일추출법 비교

서병환,^{1†} 임가희,^{2†} 김계훈,² 김장억,³ 허장현,⁴ 김원일,⁵ 김권래^{1*}

¹경남과학기술대학교 농학한약자원학부, ²서울시립대학교 환경원예학과, ³경북대학교 응용생물화학부,
⁴강원대학교 바이오자원환경학과, ⁵국립농업과학원 화학물질안전과

Comparison of Single Extractions for Evaluation of Heavy Metal Phytoavailability in Soil

Byoung-Hwan Seo,^{1†} Ga-Hee Lim,^{2†} Kye-Hoon Kim,² Jang-Eok Kim,³ Jang-Hyun Hur,⁴ Won-Il Kim⁵ and Kwon-Rae Kim^{1*} (¹Dept. of Agronomy and Medicinal Plant Resources, GNTECH, ²Dept. of Environmental Horticulture, University of Seoul, ³School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, ⁴Dept. of Biological Environment, Kangwon National University, ⁵National Academy of Agricultural Science, RDA)

Received: 22 August 2013 / Revised: 29 August 2013 / Accepted: 10 September 2013

© 2013 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: Consensus of heavy metal phytoavailability in soils needs to be introduced for soil management protocols in relation to safer food production in the contaminated agricultural soils. For this, setting up the method for evaluation of metal phytoavailability in soil is an essential prerequisite.

METHODS AND RESULTS: The current study was carried to select a proper single extraction method for determination of phytoavailable metal concentration in soil. Two extraction methods were examined including 1 M NH_4NO_3 extraction and 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extraction methods using 142 soil samples collected from the agricultural soils nearby abandoned mining area in Korea. Corelation analysis was conducted between phytoavailable metal concentrations and soil properties potentially influencing on the metal phytoavailability. Both methods

showed similar significance ($p < 0.001$) in correlation with soil properties such as soil pH. However, higher correlation coefficients between phytoavailable metal concentrations and soil properties were observed when used $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extraction rather than using NH_4NO_3 extraction.

CONCLUSION(S): It appeared that 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extraction was better option for determination of phytoavailable metals in soils and further study to test the efficiency of this method is required in combination with plant uptake.

Key words: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extraction, Mobility, NH_4NO_3 extraction, Solubility

서론

토양 중 카드뮴, 납과 같은 중금속은 뿌리를 통해서 식물로 전이되는데, 이런 이유로 오염된 농경지에 대한 안전관리는 안전한 농산물 생산에 있어 매우 중요하다. 세계 각국의 토양 중 중금속에 대한 안전관리 기준은 기본적으로 총함량에 기초한 기준을 이용하고 있다. 중금속 총함량에 기초한 기준은 관리적인 측면에서는 매우 유용할 수 있다. 그러나, 중

[†] 공동제1저자

*교신저자(Corresponding author)

Phone: +82-55-751-3223; Fax: +82-55-751-3229;

E-mail: kimkr419@gntech.ac.kr

금속에 대한 환경관리는 근본적으로 중금속 노출에 영향을 받는 환경, 생물, 인간에 대한 위해성을 최소화 하는 것을 목적으로 하며(Naidu et al., 2003a), 이를 위한 접근으로 총합량 기준은 적절치 않다는 지적이 있다(Naidu et al., 2003b; Heemsbergen et al., 2009; Kim et al., 2009; Salazar et al., 2012). 예를 들어, 식물이 중금속을 흡수/축적하는 정도에 영향을 미치는 것은 토양 중 중금속의 절대량 보다는 유효한 형태의 함량에 의해서 결정되며(Ruby et al., 1993; Geebelen et al., 2002; Kim et al., 2012), 이 유효한 형태의 중금속 함량은 토양의 여러 가지 이화학적 특성의 영향을 받는다(Kim et al., 2007). 토양 중 중금속을 Tessier 등(1979)의 연속침출 정의에 의해서 분류하면, 잔류태(토양 입자의 격자 구조 내 존재), 유기태(유기물과 결합된 형태), 철/망간 산화물태(철/망간 산화물로 결합된 형태), 탄산염태(탄산염 형태로 결합된 형태), 치환태(토양 수 내 혹은 토양 입자 표면에 흡착되어 있는 형태)로 구분할 수 있다(Zhu and Alva, 1993). 이 중에서 식물유효태 함량은, 화학적인 명확한 경계 및 근거가 밝혀지지 않았으나, 치환태를 포함하는 농도로 받아들여지고 있다(Wang et al., 2002). 이들 각 중금속의 존재 형태는 토양 pH, 유기물, 용존유기탄소, 철/망간 산화물 등의 함량에 따라 분획이 달라진다(Alloway, 1995; Naidu et al., 1997; Lock and Janssen, 2003; Vig et al., 2003).

중금속의 존재형태 및 유효도의 중요성이 부각되면서, 유효도를 평가하기 위한 여러 가지 측정방법들이 개발되었다. 유효도를 측정하는 방법은 크게 묽은산(0.1 N HCl, 0.43 M HNO₃)을 이용하는 방법(Wu et al., 2012), 킬레이트(EDTA, DTPA) 결합력을 이용하는 방법(Jackson and Alloway 1991; Bermond et al. 1998; Hammer and Keller 2002), 중성염(1M NH₄NO₃, 0.1 M NaNO₃, 0.01 M CaCl₂)의 치환력을 이용하는 방법(DIN, 1995; McLaughlin et al. 1999; Nolan et al. 2005), 뿌리의 분비물을 모사한 복합 유기산 추출방법(Chen et al., 2004; Feng et al., 2005)으로 구분할 수 있다. 이들 중 중성염을 이용하는 단일 추출법은 유럽 일부 국가에서 농산물의 안전성과 연계한 토양 중 중금속 관리를 위해 법적으로 이용하고 있기도 하다. 독일은 1M NH₄NO₃ 추출법을 식물유효도 측정법으로 활용하고 있으며(DIN, 1995), 스위스는 0.1 M NaNO₃ 추출법을(Bo, 1987, 네덜란드는 0.01 M CaCl₂ 추출법을 이용하고 있다(Houba et al., 1990; Houba et al., 1996).

위와 같이 중금속의 유효도 개념은, 연구 차원에서 더 나아가 일부 국가에서는 관리를 위한 측면에서도 유효도에 기초한 기준을 적극적으로 이용하고 있다(Prüeß, 1997). 우리나라는 아직 중금속의 유효도 개념에 대한 이해 및 국내 자료가 부족한 실정으로, 바로 정책적으로 활용하기는 어려운 것으로 판단된다. 그러나, 중금속 유효도에 대한 연구 결과들을 지속적으로 축적하여 중금속 안전관리를 위한 발전적인 정책 개발의 기틀을 마련할 필요가 있다. 이와 같은 연구에는 중금속 유효도 측정법 정립, 우리나라 토양 중 중금속 유효도 특

성 및 영향인자, 중금속 유효도와 작물 흡수와의 관계 규명 등이 포함된다.

본 연구는 위에 언급한 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn) 유효도 측정법 정립의 일환으로 두 가지 적용 가능한 추출법을 우리나라 광산 인근 농경지 토양에 적용하여 유효도와 영향인자 간의 관계를 비교 검토하여 보다 적절한 방법을 선별하기 위해서 실시하였다.

재료 및 방법

추출방법

선발된 첫 번째 추출 방법은 문헌상에서 보편적으로 효과가 좋다고 검증되었고 독일에서 공식적으로 이용하고 있는 1 M NH₄NO₃ 추출법이었으며, 두 번째 방법은 0.01 M Ca(NO₃)₂ 추출법으로, 문헌상에서 검토가 이루어진 0.01 M CaCl₂ 추출법을 대체할 방법으로 선발하였다. 0.01 M CaCl₂ 추출법은 중금속 식물유효도 측정법으로 널리 이용되고 있으나, 추출액 중의 염소이온이 토양 중 카드뮴 이온과의 강한 결합으로 카드뮴 이온을 양이온 치환력 이상으로 추출해 낸다는 단점이 보고되었다(Bingham et al., 1984; McLaughlin et al., 1999). 따라서, 이를 보완하기 위한 방법으로 동일한 농도의 질산칼슘을 이용하였다. 두 방법 중 보다 적절한 방법의 선택은 측정 방법 별 유효태 농도가 토양의 특성을 보다 잘 반영하고 있는지와 활용의 용이성(추출액을 이용한 동시 다성분 분석 및 기기분석의 용이성) 등을 고려하여 결정하였다.

토양 시료

본 실험을 위해서 우리나라 폐광산 인근 농경지 토양을 이용하였으며, 전국 폐광산 인근 농경지 토양의 대표성을 위해서 39개 광산(도별 분포 고려) 인근의 농경지에서 총 142점의 토양시료(< 2 mm)를 확보하여 진행하였다.

토양 분석

토양의 pH와 EC는 토양과 증류수를 1:5의 비율로 한 시간 교반 후 pH 측정기(MP220, Mettler Toledo, Switzerland) 및 EC 측정기(MC226, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 토양 유기물의 함량은 강열감량법 (NAAS, 2010)으로, 점토 함량은 마이크로펫법 (Miller and Miller, 1987)으로 분석하였다. 토양 중 용존유기탄소(DOC) 함량은 토양 10 g을 20 mL의 증류수로 2시간 진탕 후 0.45 μ m 셀룰로오스 아세테이트 필터로 여과하여 TOC 분석기(2100S, Analytik Jena, Germany)로 측정하였다. 철, 알루미늄, 망간 산화물의 함량은 암모늄옥살산 추출법으로 추출한(Schwertmann, 1964, 1973) 후 Whatman No. 42(pore size 2.5 μ m) 여과지로 여과하여 ICP-OES(8300DV, Perkin Elmer, USA)로 분석하였다. 토양 중 중금속의 총합량 측정을 위해서 각 토양 시료 1 g에 9 mL의 왕수를 넣고 흑연블럭분해기(OD-98-001, ODLAB, Korea)로 분해하고

(NAAS, 2010) 분해 용액을 Whatman No. 42(pore size 2.5 μm) 여과지로 거른 후 용액 중 중금속의 함량을 ICP-OES(8300DV, Perkin Elmer, USA)로 측정하였다. 토양 분해를 위한 각각의 분해 세트에는 표준시료(Montana Soil SRM 2711, National Institute of Standards & Technology)와 공시료를 포함시켜 분해가 적절히 완료되었는지를 점검하였다. 토양 중 중금속의 식물유효도 평가를 위해서 1 M NH_4NO_3 추출법을 이용하였다(DIN, 1995). 토양 10 g을 20 mL의 1 M NH_4NO_3 로 추출하여 여과한 후 침출액 속의 중금속 함량을 ICP-OES로 측정하였다. 또 다른 식물유효도 측정 방법으로 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 이용하여 1 M NH_4NO_3 추출법과 같은 방법으로 토양 중 식물유효태 함량을 측정하였다. 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 추출액의 일부를 취해서 0.45 μm 셀룰로오스 아세테이트 필터로 여과하여 용존유기탄소(DOC) 함량을 TOC 분석기로 분석하였다.

데이터 분석

총 142점의 토양 시료 중 대상 중금속인 카드뮴, 구리, 납, 아연에 대해서 각 원소의 총함량과 유효태 함량이 모두 측정된 시료만을 이용하여 데이터 분석에 이용하였다. 토양특성과 중금속 총함량 및 유효태 함량 간의 상관관계를 알아보기 위해서 선형회귀 분석을 실시하였다. 이에 앞서 각 측정 수치들은 pH와 점토함량을 제외하고, 측정값의 분포를 표준화하기 위해서 로그(log)값으로 변환 후 이용하였다. 또한 토양 중 각 중금속의 유효도를 총함량 기준으로 평가하기 위해서 아래 식을 이용하여 중금속의 분배계수(K_d)값을 구하여 선형회귀 분석에 이용하였다.

$$\text{분배계수 } (K_d) = \frac{\text{토양 중 총농도 } (\mu\text{g/kg})}{\text{추출한 유효태 중금속 농도 } (\mu\text{g/kg})}$$

결과 및 고찰

토양의 이화학적 특성 분포

본 연구는 각 추출 방법 별 중금속의 유효도 분포와 유효도에 영향을 미치는 토양환경인자 간의 상관분석을 통해서 보다 적절한 유효도 측정법을 선별하는 목적을 두고 있었다. 따라서, 중금속의 농도 및 토양 특성별 수치가 폭넓게 분포하는 토양시료를 확보할 필요가 있었다(Table 1).

Table 1. Chemical properties of soils potentially influencing on the metal phytoavailability

	pH	OM (%)	^z DOC _{water} (mg/kg)	^y DOC _{CN} (Al+Fe+Mn) (mg/kg)	Clay (%)	
Max.	8.5	7.6	688.0	863.3	18786	25.8
Min.	3.4	0.4	18.5	ND	997	0.8
Ave.	6.0	4.6	152.7	210.6	5283	8.6

z. Water extractable DOC,
y. Calcium nitrate (CN) extractable DOC

토양 pH는 산성(3.4)에서 염기성(8.5) 토양까지 고르게 분포하였고, 평균 수치는 6.0으로 우리나라 농경지 논토양의 평균(5.9)과 비슷한 수준을 보이고 있었다(Kang et al., 2012). 유기물 함량은 0.4-7.6%로 폭넓은 분포를 보였으며, 평균 수치는 4.6%로 우리나라 농경지 토양의 평균수치(2.6%)보다는 다소 높았다(Kang et al., 2012). 이는 본 실험에서는 습식 산화법이 아닌 강열감량법으로 측정하였기 때문으로 판단된다. 유기물에서 유래하는 용존유기탄소(DOC) 함량도 유기물의 폭넓은 분포와 상응해서 넓게 분포하고 있었다. 중류수를 이용하여 측정된 수치에 비해서 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 추출하여 측정된 수치가 평균 약 60 mg kg^{-1} 정도 높았다. 두

Table 2. Distribution of heavy metal concentrations in soils

		Total (mg/kg)	^z AN-ex. ($\mu\text{g/kg}$)	^y AN-ex./Total (%)	^x CN-ex. ($\mu\text{g/g}$)	^w CN-ex./Total (%)
Cd	Max.	47.5	702.5	50.1	381.0	42.00
	Min.	0.05	2.5	0.05	0.3	0.04
	Ave.	2.5	58.4	11.3	29.3	6.4
Cu	Max.	871.0	2240.0	14.5	1164.0	0.96
	Min.	0.5	2.5	0.01	0.6	0.003
	Ave.	56.6	301.5	1.04	31.2	0.03
Pb	Max.	6950.0	688250.0	19.46	11364.0	0.41
	Min.	1.45	2.5	0.002	3.0	0.0003
	Ave.	242.4	8951.7	1.7	139.4	0.07
Zn	Max.	3221.5	38250.0	21.66	12072.0	5.94
	Min.	20.4	5.0	0.0005	0.6	0.001
	Ave.	197.5	1604.0	1.33	500.7	0.39

z. Ammonium nitrate (AN) extractable concentration, y. Fraction of AN extractable metal to total concentration
v. Calcium nitrate (CN) extractable concentration, w. Fraction of CN extractable metal to total concentration

방법으로 시험을 한 이유는 중금속 유효도 추출 방법에 의한 분석 항목의 일원화를 시험해 보기 위함으로, 1 M NH₄NO₃로 추출할 경우는 증류수로 용존유기탄소 함량을 별도로 측정해야 하는데, 이는 추출액에 있는 고농도의 이온으로 TOC 분석기를 이용할 수 없기 때문이다. 반면, 0.01 M Ca(NO₃)₂로 추출할 경우는 동일한 추출액으로 용존유기탄소를 측정할 수 있어 이용의 편의성 측면에서 장점이 있다. 이 외의 철/망간/알루미늄 산화물과 점토함량의 분포도 Table 2에 나타난 바와 같이 넓은 분포를 보이고 있었다.

토양 중 중금속 분포

토양의 이화학적 특성과 마찬가지로 시험에 사용된 토양의 중금속 분포도 Table 2에 나타난 바와 같이 넓은 농도 범위를 나타내고 있었다.

토양환경보전법상의 각 중금속 기준 수치와 비교해 볼 때 Cd은 기준이하에서 최고 약 12배, 구리는 기준이하에서 최고 약 6배, 납은 기준이하에서 최고 약 35배, 아연은 기준이하에서 최고 약 11배가 초과하는 토양을 포함하고 있었다. 시험에 이용된 토양 시료의 중금속 총합량 평균 수치는 중금속 기준을 초과하지는 않았다. 그러나, 우리나라 토양의 평균 함량 (Cd 0.29 mg/kg, Cu 15.2 mmg/kg, Pb 18.4 mg/kg, Zn 54.3 mg/kg) 보다 높은 수치를 보이고 있어(Yoon et al., 2009) 시료를 채취한 농경지 토양이 인근 광산으로부터 영향을 받아 높은 농도를 보이고 있는 것으로 판단되었으며, 오염 농경지에 대한 유효도 측정법을 선별하고자 했던 본 연구의 시험 재료로써 적합함을 보여주었다.

두 가지 추출방법으로 측정된 유효태 농도의 분포는 1 M NH₄NO₃로 추출했을 때 0.01 M Ca(NO₃)₂로 추출했을 때 보다 넓게 분포하고, 평균 수치 또한 높았다. 평균 수치로 비교해 볼 때, 1 M NH₄NO₃로 측정된 유효태 농도가 0.01 M Ca(NO₃)₂로 측정된 유효태 농도에 비해서 Cd은 약 2배, Cu는 약 10배, Pb은 약 64배, Zn은 약 3배 정도 높았다. 이는 추출액의 농도에서 기인하는 것으로써, 0.01 M Ca(NO₃)₂ 용액에 비해서 농도가 100배 높은 1 M NH₄NO₃ 용액 내의 각 해리된 이온들이 mass effect에 의한 강한 치환력을 보이기 때문이다(Pueyo et al., 2004). 또한, NH₄NO₃ 추출액의 pH는 4.64±0.08로 Ca(NO₃)₂ 추출액의 pH 5.70±0.02 보다 낮아 더 많은 중금속을 추출하는데 다소 영향을 미쳤을 것으로 보인다. NH₄NO₃, CaCl₂, NaNO₃로 추출한 중금속 유효태 농도를 비교한 Pueyo는 NH₄NO₃ > CaCl₂ > NaNO₃ 순으로 추출 효율을 보인다고 보고한 바 있다 (Pueyo et al., 2004).

그 결과로 중금속 총합량 대비 1 M NH₄NO₃에 의한 유효태 농도 함량의 비율이 평균 수치로 볼 때 Cd이 11.3%, Cu가 1.04%, Pb이 1.7%, 아연이 1.33%로 0.01 M Ca(NO₃)₂에 의한 수치(Cd 6.4%, Cu 0.03%, Pb 0.07%, Zn 0.39%)보다 높았다. Pueyo 등(2004)은 문헌에 조사된 유효태 농도들을 취합하여 분석한 결과 중금속의 유효도가 높은 순서를 Cd>Zn>Cu>Pb로 보고하고 있다. 또한

Irving-Williams의 흡착계수도 Hg²⁺ > Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺로 납의 흡착계수가 높아 유효도가 구리보다 낮은 것으로 나타난다(Kim et al., 2009). 그러나 우리나라 토양시료를 이용한 본 시험에서는 두 추출 방법 모두 Pb이 Cu보다 유효도가 높은 것으로 나타났다.

유효도 분포와 토양특성과의 상관분석을 통한 추출방법 간 비교

토양 중 중금속의 유효도를 이용하고 해석하는데 있어서 반듯이 고려해야 할 사항이 유효도에 영향을 미치는 토양의 이화학적 특성이다. Kim 등(2007)이 이미 보고한 바와 같이

Table 3. Correlations between partitioning coefficients of each extractable metal and soil properties

		^z Log(K _d -AN)	^y Log(K _d -CN)
Cd	pH	^x (+)0.57***	(+)0.66***
	Log(OM)	^w (-)0.20*	(-)0.24*
	Log(DOC-water)	-	(-)0.24*
	Log(DOC-CA)	(-)0.31***	(-)0.39***
	Log(Al+Fe+Mn)	(+)0.29**	(+)0.29**
	Clay(%)	-	-
	Log(Total Cd)	(+)0.36***	(+)0.36***
Cu	pH	-	-
	Log(OM)	(+)0.22*	-
	Log(DOC-water)	(-)0.27**	(-)0.32*
	Log(DOC-CA)	(-)0.27**	(-)0.41**
	Log(Al+Fe+Mn)	(+)0.34***	-
	Clay(%)	-	-
	Log(Total Cu)	(+)0.40***	(+)0.58***
Pb	pH	(+)0.64***	(+)0.70***
	Log(OM)	-	-
	Log(DOC-water)	-	-
	Log(DOC-CA)	-	(-)0.29**
	Log(Al+Fe+Mn)	(+)0.38***	(+)0.52***
	Clay(%)	-	-
	Log(Total Pb)	(+)0.54***	(+)0.67***
Zn	pH	(+)0.66***	(+)0.62***
	Log(OM)	-	-
	Log(DOC-water)	(-)0.17*	(-)0.18*
	Log(DOC-CA)	(-)0.31***	(-)0.31***
	Log(Al+Fe+Mn)	(+)0.25**	(+)0.22**
	Clay(%)	-	-
	Log(Total Zn)	(+)0.18*	(+)0.28***

z. K_d value of metals by ammonium nitrate (AN)
 y. K_d value of metals by calcium nitrate (CN)
 x. the sign refers to positive or negative correlation
 w. * (P<0.05), ** (P<0.01), *** (P<0.001)

중금속마다 정도의 차이를 보이고 있으나, 토양 pH는 중금속의 유효도와 부의 상관관계를 보인다. 유기물 함량은 흡착을 통해서 중금속의 유효도를 감소시키는 역할도 하지만 토양수 중 용존유기탄소의 함량을 증가시켜 친화력(affinity)이 높은 구리와 같은 중금속의 유효도를 증가시키기도 한다 (Kim et al., 2007). 또한, 철/망간 산화물 및 점토 함량도 중금속의 유효도와 부의 상관을 보인다는 연구 결과들이 있다(Tack et al., 2006). 따라서, 토양 중 중금속의 유효도를 측정하는 방법은 이들 토양환경인자들에 의한 영향을 잘 반영할 수 있는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 본 연구에서 시험한 두 가지 방법은 Table 3에 나타난 바와 같이 측정된 유효태 농도의 절대 수치에서는 차이를 보이고 있으나, Fig. 1에서 보는 바와 같이 측정 수치들 간의 상관관계가 매우 높게($p < 0.001$) 나타나 중금속 유효도 측정에 두 방법이 유사한 정도의 정확성을 보일 것으로 판단되었다.

또한, 두 방법 모두 중금속에 따라 다소 차이를 보이고 있기는 하나, 토양 pH, 유기물, 용존유기탄소, 철/망간/알루미늄 산화물, 중금속 총합량과 통계적으로 비슷한 수준의 유의한 상관관계를 보이고 있었다(Table 3). 그러나, 상관계수를 비교했을 때 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 측정된 유효태 농도와 토양특성 간의 상관계수가 대부분 1 M NH_4NO_3 에 의한 상관

계수보다 높게 나타나 토양 특성에 의한 중금속의 유효도 변화를 다소나마 더 정확하게 반영한다고 할 수 있다. 예를 들어, 중금속 유효도에 가장 크게 관여하는 토양 pH, 중금속 총합량과 유효태 농도와의 상관계수를 비교하면 다음과 같다. 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 에 의한 유효태 농도와 토양 pH와의 상관계수가 Cd과 Pb에서 모두 1 M NH_4NO_3 에 의한 상관계수보다 높았고, 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 에 의한 유효태 농도와 중금속 총합량의 상관계수는 Cu, Pb, Zn에서 모두 1 M NH_4NO_3 에 의한 상관계수보다 높았다(Table 3). 특히 토양 pH에 의해 유효도에 영향을 가장 많이 받는 것으로 알려진 Cd과 Pb에(Kim et al., 2009) 대한 높은 상관계수는 이들 중금속에 대한 유효도 측정에 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 추출방법이 보다 효과적임을 시사한다. 이 외에도 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 추출방법은 중금속마다 정도의 차이는 있으나 용존유기탄소, 철/망간/알루미늄에 의한 유효도 변화를 1 M NH_4NO_3 추출방법에 비해서 더 잘 반영해 주는 결과를 보였다(Table 3). 또한 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 추출방법으로 측정된 용존유기탄소 함량이 증류수로 측정된 용존유기탄소 함량보다 중금속 유효도에 영향을 미치는 정도가 더 잘 나타났으며, 이는 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 추출 방법으로 유효태 농도의 측정과 용존유기탄소 함량의 측정을 일원화 할 수 있음을 나타낸다. 본 연구 결

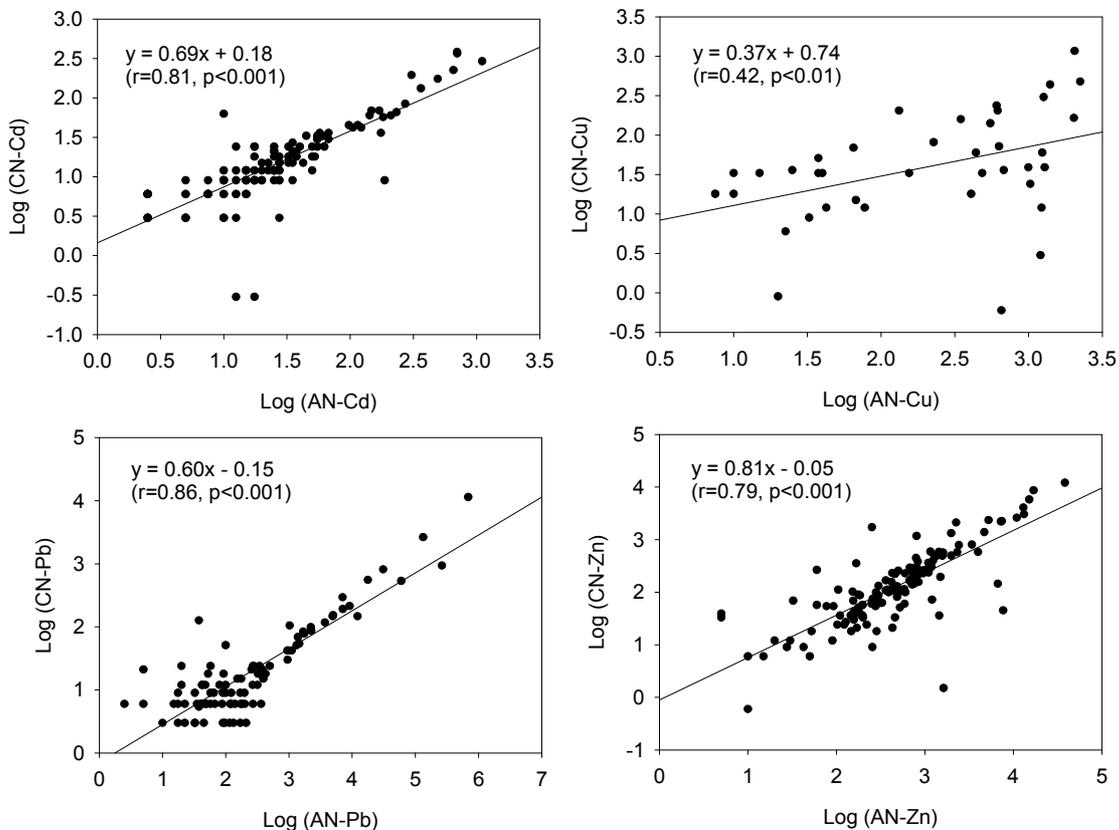


Fig. 1. Correlations between 1 M NH_4NO_3 extractable- and 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extractable-metal concentrations (AN and CN refer to ammonium nitrate and calcium nitrate, respectively).

과에 앞서 Pueyo 등(2004)은 0.01 M CaCl₂ 추출방법이 중금속의 유효도 측정에 있어서 1 M NH₄NO₃ 추출방법 보다 효과적임을 다음과 같은 이유에서 설명하고 있다. 1 M NH₄NO₃ 추출용액은 자체 농도가 높고 0.01 M CaCl₂ 추출방법에 비해서 많은 치환성 이온들을 추출한다. 또한 0.01 M CaCl₂ 추출용액 자체의 Ca 함량은 토양에서 추출되는 Ca 함량에 영향을 거의 미치지 않는다. 따라서 ICP-OES나 ICP-MS로 추출액 중 중금속 농도를 측정할 때 배경용액에 방해 성분이 적은 0.01 M CaCl₂가 중금속 유효도 측정에 보다 효과적이다(Pueyo et al., 2004). 본 연구에서는 0.01 M CaCl₂ 대신에 동일한 농도의 Ca(NO₃)₂를 시험하였다. 이는 CaCl₂를 대체하기 위해 선택한 것으로서, 여러 문헌에서 CaCl₂에 있는 Cl가 중금속과 결합(complex)하여 치환력 이외의 힘으로 중금속을 추출한다는 점을 지적하고 있다(Bingham et al., 1984; Lebourg et al., 1998; McLaughlin et al., 1999).

이상의 결과들도 볼 때, 0.01 M Ca(NO₃)₂ 추출용액을 우리나라 토양 중 중금속의 유효도 측정에 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나, Ca(NO₃)₂로 추출한 용액 내 중금속의 농도가 낮아 정확성을 위해서는 ICP-MS로 분석해야 한다는 점은 본 방법의 단점이자 앞으로 극복해야 할 부분이다. 또한, 본 연구에서는 중금속의 유효도 농도와 유효도에 영향을 미치는 토양특성과의 상관 분석을 통해서 검토를 하였는데, 향후 식물 흡수에 의한 유효도 측정과의 상관분석 등이 추가로 진행되어야 할 필요가 있다.

결론

안전한 농산물 생산과 연계하여 토양 중 중금속의 안전관리를 위해서는 중금속의 유효도 개념 도입이 매우 중요하다. 이를 위해서는 중금속 유효도 측정 방법에 대한 정립이 선행되어야 하며, 본 연구는 선행 연구 결과들을 토대로 중금속 유효도 측정에 이용할 수 있는 두 가지 추출방법(1 M NH₄NO₃, 0.01 M Ca(NO₃)₂ 추출방법)을 비교검토하였다. 1 M NH₄NO₃에 의한 중금속 추출 농도가 0.01 M Ca(NO₃)₂에 의한 추출 농도 보다 높고 넓은 농도 분포를 보였으며, 0.01 M Ca(NO₃)₂ 추출방법과 통계적으로 유의한 수준으로 토양의 특성을 반영한 유효도 측정이 가능했다. 그러나 다음과 같은 결과로 0.01 M Ca(NO₃)₂ 방법이 더 효과적이라고 할 수 있었다. 1) 토양특성과의 상관분석에서 0.01 M Ca(NO₃)₂ 방법이 더 높은 상관계수를 보였고, 2) 0.01 M Ca(NO₃)₂ 추출방법으로 용존유기탄소 함량 측정을 위한 추출과정을 일원화 할 수 있으며, 3) ICP-MS로 추출 용액 내 중금속을 분석할 경우 간섭이온이 적은 0.01 M Ca(NO₃)₂ 방법이 더 유리하다. 본 결과를 토대로 향후 식물의 중금속 흡수와 0.01 M Ca(NO₃)₂ 추출방법에 의한 토양 중 유효태 농도와의 상관 연구가 추가될 필요가 있다.

Acknowledgment

This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ00921905)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Alloway, B.J., 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK.
- Bermond, A., Yousfi, I., Ghestem, J.P., 1998. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils, *Analyst* 123, 785-789.
- Bingham, F.T., Sposito, G., Strong, J.E., 1984. The effect of chloride on the availability of cadmium. *J. Environ. Qual.* 13, 71-74.
- Bo, V.S., 1986. Verordnung über Schadstoffgehalt im Boden, Swiss Ordinance on Pollutants in Soils Nr.814.12, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale [EDMZ], 3000 Bern, Switzerland, p. 1.
- Chen, Y., Shen, Z., Li, X., 2004. The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals, *Applied Geochem.* 19(10), 1553-1565.
- DIN (Deutsches Institut für Normung), 1995. Soil Quality Extraction of Trace Elements with Ammonium Nitrate Solution. DIN 19730. Beuth Verlag, Berlin.
- Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S., Wen, B., 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley, *Environ. Pollut.* 137, 231-240.
- Geebelen, W., Vangronsveld, J., Adriano, D.C., Carleer, R., Clijsters, H., 2002. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies, *Water Air Soil Pollut.* 140, 261-277.
- Hammer, D., Keller, A., 2002. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants, *J. Environ. Qual.* 31, 1561-1569.
- Heemsbergen, D.A., Warne, M.S.J., Broos, K., Bell, M., Nash, D., McLaughlin, M., Whatmuff, M., Barry, G., Pritchard, D., Penney, N., 2009. Application of phytotoxicity data to a new Australian soil quality guideline framework for biosolids. *Sci. Total Environ.* 407, 2546-2556.
- Houba, V.J.G., Novozamsky, I., Lexmond, T.M., Van der

- Lee, J.J., 1990. Applicability of 0.01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes, *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 21, 2281-2290.
- Houba, V.J.G., Lexmond, T.M., Novozamsky, I., Van der Lee, J.J., 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment, *Sci. Total Environ.* 178, 21-27.
- Jackson, A.P., Alloway, B.J., 1991. The bioavailability of cadmium to lettuces and cabbages in soils previously treated with sewage sludges, *Plant Soil* 132, 179-186.
- Kang, S.S., Roh, A.S., Choi, S.C., Kim, Y.S., Kim, H.J., Choi, M.T., Ahn, B.K., Kim, H.W., Kim, H.K., Park, J.H., Lee, Y.H., Yang, S.H., Ryu, J.S., Jang, Y.S., Kim, M.S., Son, Y.K., Lee, C.H., Ha, S.G., Lee, D.B., Kim, Y.H., 2012. Status and changes in chemical properties of paddy soil in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45(6), 968-972.
- Kim, K.R., Kim, J.G., Park, J.S., Kim, M.S., Owens, G., Youn, G.H., Lee, J.S., 2012. Immobilizer-assisted management of metal-contaminated agricultural soils for safer food production, *J. Environ. Manage.* 102, 88-95.
- Kim, K.R., Owens, G., Naidu, R., Kim K.H., 2007. Assessment Techniques of Heavy Metal Bioavailability in Soil - A critical review, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 40(4), 311-325.
- Kim, K.R., Owens, G., Naidu, R., 2009. Heavy metal distribution, bioaccessibility and phytoavailability in long-term contaminated soils from Lake Macquarie, Australia, *Aust. J. Soil Res.* 47(2), 166-176.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N., 1998. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil, *J. Environ. Qual.* 27, 584-590.
- Lock, K., Janssen, C.R., 2003. Influence of ageing on zinc bioavailability in soils. *Environ. Pollut.* 126, 371-374.
- McLaughlin, M.J., Maier, N.A., Correll, R.L., Smart, M.K., Sparrow, L.A., McKay, A., 1999. Prediction of cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.) by pre-plant soil and irrigation water analyses, *Aust. J. Soil Res.* 37, 191-207.
- Miller, W.P., Miller, M., 1987. A micro pipette method for soil mechanical analysis, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 18, 1-15.
- NAAS, 2010. Analysis methods for soil chemical properties. NAAS. Suwon. Publication No. 11-1390802-000282-01.
- Naidu, R., Kookana, R.S., Sumner, M.E., Harter, R.D., Tiller, K.G., 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *J. Environ. Qual.* 26, 602-607.
- Naidu, R., Megharaj, M., Owens, G., 2003a. Recyclable urban and industrial waste - benefits and problems in agricultural use, in: Schjøning, P., Emholt, S., Christensen, B.T. (Eds), *Managing soil quality—challenges in modern agriculture*, CABI Publishing, CABI International: Wallingford, UK.
- Naidu, R., Rogers, S., Gupta, V.V.S.R., Kookana, R.S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., 2003b. Bioavailability of metals in the soil plant environment and its potential role in risk assessment, in: Naidudu, R., Rogers, S., Gupta, V.V.S.R., Kookana, R.S., Bolan, N.S., Adriano, D.C. (Eds), *Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems*, Science Publishers Inc.: New Hampshire.
- Nolan, A.L., Zhang, H., McLaughlin, M.J., 2005. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques, *J. Environ. Qual.* 34, 496-507.
- Prüß, A., 1997. Action values for mobile (NH₄NO₃) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730, in: Prost, R., (Ed), *Contaminated soils*. Proc. 3rd Int. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements. Paris: INRA. p 415-423.
- Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2004. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, *Anal. Chim. Acta* 504, 217-226.
- Ruby, M.W., Davis, A., Link, T.E., Schoof, R., Chaney, R.L., Freeman, G.B., Bergstrom, P., 1993. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead, *Environ. Sci. Technol.* 27(13), 2870-2877.
- Salazar, M.J., Rodriguez, J.H. Nieto, G.L., Pignata, M.L., 2012. Effects of heavy metal concentrations (Cd, Zn and Pb) in agricultural soils near different emission sources on quality, accumulation and food safety in soybean [Glycine max (L.) Merrill]. *J. Hazard. Mater.* 233-234, 244-253.
- Schwertmann, U., 1964. The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate, *Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenkunde.* 105, 194-201.
- Schwertmann, U., 1973. Use of oxalate for Fe extraction

- from soils, *Can. J. Soil Sci.* 53, 244-246.
- Tack, F.M.G., Van Ranst, E., Lievens, C., Vandenberghe, R.E., 2006. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma*. 137(1-2), 83-89.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedures for the specification of particulate trace metals. *Anal.Chem.* 5, 844-855.
- Vig, K., Megharaj, M., Sethunathan, N., Naidu, R., 2003. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Adv. Environ. Res.* 8, 121-135.
- Wang, Z., Shan, X.Q., Zhang, S., 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils, *Chemosphere* 46(8), 1163-1171.
- Wu, L., Tan, C., Liu, L., Zhu, P., Peng, C., Luo, Y., Christie, P., 2012. Cadmium bioavailability in surface soils receiving long-term applications of inorganic fertilizers and pig manure, *Geoderma*. 173-174, 224-230.
- Yoon, J.K., Kim, D.H., Kim, T.S., Park, J.G., Chung, I.R., Kim, J.H., Kim, H., 2009. Evaluation on Natural Background of the Soil Heavy Metals in Korea, *J. Soil & Groundwater Env.* 14(3), 32-39.
- Zhu, B., Alva, A.K., 1993. Distribution of trace metals in some sandy soils under citrus production, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 350-355.