

Research Paper

담수토양 내 비소 및 중금속의 존재형태(산추출형, 환원형)에 따른 식물체(벼) 전이특성

고일하* · 김정은*,** · 지원현***

환경기술정책연구원(NeLab)*, 호서대학교 일반대학원 에너지기후환경융합기술학과**, 호서대학교 창의교양학부***

Transfer of Arsenic and Heavy Metals Existed as Acid Extractable and Reducible Forms from Flooded Soils to Rice Plant

Il-Ha Koh* · Jung-Eun Kim*,** · Won-Hyun Ji***

National Environment Lab. (NeLab)*

Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University**

Department of General Education for Human Creativity, Hoseo University***

요약: 본 연구에서는 논 토양이나 하천 퇴적토와 같이 환원조건의 담수 토양환경에서 식물체 전이특성을 가지는 토양 무기원소(As, Cd, Pb, Zn)의 존재형태를 벼 재배를 포함하는 포트실험을 통해 확인하였다. 일반적으로 산 추출형(교환가능형, 탄산염결합형, 특이적/비특이적 흡착형태)으로 존재하는 무기원소가 이동성을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 담수상태의 토양에서 성장한 벼 뿌리의 무기원소 농도는 원소 별 다른 인과관계를 보였는데, 비소는 토양 내 산 추출형과 환원성 형태, 카드뮴과 납은 토양 내 환원성 형태의 농도와 높은 선형의 관계를 보였다. 식물체 생장의 필수원소인 아연은 존재형태별 토양농도와 식물체 전이농도간 인과관계를 나타내지 않았다. 그러므로 토양 무기원소의 이동성 평가 시 담수여부와 같은 부지 특성(산화환원 환경)을 우선적으로 확인할 필요가 있을 것이다. 아울러, 철·망간에 결합된 비소, 카드뮴, 납의 경우 담수된 논 토양과 같은 환원환경에서 이동성이 증가할 수 있으므로, 환원형 형태의 농도 역시 추가적으로 검토할 필요가 있는 것으로 나타났다.

주요어: 토양, 무기원소, 존재형태, 이동성, 연속추출

Abstract: This study investigated the mobility of inorganic elements (As, Cd, Pb, and Zn) that existed as acid extractable and reducible forms in flooded soils with a pot experiment involving rice cultivation. In general, it is known that soil inorganic elements that existed as an acid extractable form which includes exchangeable, carbonates, non-specifically sorbed, and specifically sorbed have mobility. However, the result of the experiment revealed that each inorganic elements of rice roots grown from flooded soils had different characteristics. The concentrations of Arsenic existed as both

First Author: Il-Ha Koh, Tel: +82-2-928-4327, E-mail: ilha@nelab.re.kr, ORCID: 0000-0002-4349-7542

Corresponding Author: Won-Hyun Ji, +82-41-540-9664, E-mail: greenidea@hoseo.edu, ORCID: 0000-0001-5344-5941

Co-Author: Jung-Eun Kim, +82-2-929-4328, E-mail: jek0525@nelab.re.kr, ORCID: 0000-0002-1245-3707

Received: 14 June, 2022. Revised: 24 August, 2022. Accepted: 6 September, 2022.

forms and the concentrations of cadmium and lead existed as a reducible form in the soils showed a high causal relationship with the concentrations of those elements in the roots of rice plants. The concentrations of zinc, an essential plant element, didn't show a causal relationship. Therefore it is necessary to consider the soil's environmental characteristics such as drained/flooded condition, oxidation/reduction condition, etc. for the mobility assessment of inorganic elements. The concentrations of the reducible form of arsenic, cadmium, and lead in flooded environment such as a paddy field should be also considered because the mobility of these elements combined with Fe/Mn increases in the reduction condition.

Keywords : soil, inorganic element, existing forms, mobility, sequential extraction

I. 서론

대기나 수계에 유입된 비소(As)와 같은 준금속(metalloid)이나 카드뮴(Cd), 납(Pb) 등의 중금속(heavy metal)은 그 자체로 충분한 이동성을 가진다. 미세입자의 형태로 대기중에 부유하는 무기원소는 공기의 흐름방향에 따라 확산된다. 아울러 수계에 존재하는 이온형태의 무기원소는 물이라는 매개체를 통해 하류지역으로 이동한다. 이러한 대기나 수계 내 무기원소 이동은 매질 자체가 이동성을 갖는 유체의 특성을 갖기 때문에 가능한 것이다. 이에 비해 토양은 유체의 특성을 가진 매질이 아니다. 따라서 부지굴착 등의 인위적인 행위나 먼지비산의 영향 정도를 제외하면 토양 내 무기원소 자체가 가지는 화학적 특성이 이동성에 영향을 미친다고 할 수 있다.

이러한 토양 내 무기원소의 이동성에 관한 연구는 과거 식물전이의 관점에서 연구가 시작되었다. 즉, 토양 내 무기 영양분의 흡수가능성을 중점적으로 검토한 것이다. 식물체가 무기원소를 흡수하기 위해서는 우선 식물체 뿌리와 근권 토양의 반응을 통해 토양 무기원소가 토양수분에 용탈되어야 한다(Kabata-Pendias and Mukherjee 2007; Mitsios and Danalatos 2006). 식물체의 뿌리는 수용액 상태로 양분을 흡수하기 때문에 수분에 용탈될 수 있는 형태의 무기원소는 식물체적인 관점에서 중요한 부분을 차지한다고 할 수 있다. 아울러 이러한 수분 용탈성 무기원소는 토양의 환경화학적 측면에서도 중요한데, 강우에 의해 주변 수계나 지하수로 유입되어 주변지역으로 확산하는 특성을 가지기 때문이다.

이에 토양 내 무기원소의 존재형태를 분획으로 구별하여 농도를 정량하는 분석법이 개발되어 왔다. 연속추출법 또는 단계별 추출법으로 알려졌는데, 무기원소가 토양 내 존재하는 형태 즉, 여러 가지 종 형태를 각기 다른 화학용매를 사용하여 추출한 후 그 농도를 연속적으로 정량하는 방식이다. 이러한 연속추출법엔 양이온 중금속의 존재형태를 ①교환가능형(exchangeable), ②탄산염 결합형(carbonates), ③철·망간 산화형(Fe & Mn oxides), ④유기물 및 황화물 결합형(organic and sulphides), ⑤잔류형(residuals) 등 5개로 구분하여 분석하는 방식(Tessier et al. 1979; Li et al. 1995)이 많이 이용되고 있다. 아울러 자연계에서 산소 등과 결합하여 음이온성으로 존재하는 비소 분석 시 Wenzel et al. (2001)이 제안한 연속추출방식이 많이 이용되는데 ①비특이적 흡착(non-specifically sorbed), ②특이적 흡착(specifically sorbed), ③비결정질 철·알루미늄 산화물(amorphous hydrous oxides of Fe & Al), ④결정질 철·알루미늄 산화물(crystallized hydrous oxides of Fe & Al), ⑤잔류형(residuals) 등 5개의 종 형태로 구분한다. 일반적으로 각 단계가 진행될수록 해당 형태를 가진 무기원소의 토양입자 내 결합력이 증가하는 것으로 본다. 따라서 무기원소의 이동성 측면에서 봤을 때 1단계(교환가능형, 비특이적 흡착)와 2단계 형태(탄산염, 특이적 흡착)를 환경에 대한 위해성이 높은 형태로 보는 관점이 있다. 쉽게 토양수분에 용탈되거나 토양 pH의 산성화 또는 경쟁 이온의 증가 등의 영향으로 토양입자로부터 탈리되어 환경 내 이동성을 갖는다는 것이다.

다만, 이러한 무기원소의 토양환경 내 이동성 평가를 위해서는 해당 무기원소의 존재형태 못지않게 부지의 활용형태 즉, 산화·환원 조건의 상황을 고려하는 것도 중요하다. 무기원소는 토양환경이 가지는 산화환원 특성에 의해서도 그 이동성에 영향을 받을 수 있다. 비소와 철·망간은 환원성 물질로서 담수된 농경지 논 토양이나 지하수 대수층, 하천 저부의 퇴적토와 같은 환원환경에서 이동성이 증가하는 것으로 알려졌다(Pierzynski et al, 1994; Han et al, 2013; Koh et al, 2017). 카드뮴과 아연(Zn) 등과 같은 중금속은 대체적으로 환원환경에서 불용화되어 이동성이 감소하는 것으로 알려졌다(Gwon et al, 1998). 다만, 환원환경에서 불용화되는 중금속이라도 철과 망간에 결합된 형태라면 환원상태에서 철·망간의 환원에 따른 이동성 증가에 따라서 동반 증가할 개연성이 있다(Meharg and Zhao 2012). 따라서 연속추출법에 따른 무기원소의 종 형태 추정 시 1단계와 2단계 형태의 농도 정량만으로 이동성을 평가하는데 무리가 있을 것이다. 즉, 일선 현장에서는 토양 내 무기 오염물질의 이동성 존재형태로 1단계나 2단계 형태만을 검토하는데, 앞서 언급한 논이나 하천 저부와 같이 담수된 부지에서는 철·망간과 같은 환원성 원소와 결합된 형태도 고려가 되어야 할 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 식물체(벼)를 재배하는 토양 담수형 포트(pot) 실험을 통해 담수된 환원조건 토양에서 식물체 전이 농도와 토양 내 무기원소(As, Cd, Pb, Zn)의 존재형태별 농도와 비교검토를 하였다. 이를 통해 환원조건의 토양환경에서 식물체 전이특성을 가지는 토양 무기원소의 존재형태를 각 원소별로 확인하였다. 본 연구결과는 최종적으로 향후 오염물질의 이동성 평가 측면에서 부지의 특성(산화환원 조건)에 따라서 고려해야 할 무기원소의 특성을 파악하는데 도움이 될 것으로 판단된다.

II. 연구방법

1. 실험대상 토양선정 및 특성분석

1) 대상 토양 채취

다양한 조건의 토양을 확보하기 위해 6개 광산지

역의 농경지 토양을 채취한 후 실내 실험대상으로 하였다. 대상 토양의 명칭은 MB (전남 보성군), GB (경남 함안군), GH (경기 과천시), NS (경남 함안군), YI (강원 영월군), SD (강원 홍천군)로서 해당 광산명의 영어약자로 표기하였다. 이중 NS광산, YI광산, SD광산의 농경지는 농림축산식품부로부터 농산물 부적합 필지 판정을 받은 곳으로 시료채취 당시 휴경상태로 방치된 곳으로 과거 농경지 활용유형(논, 밭)은 확인이 어려웠다. 농산물 부적합이라 함은 해당 농경지에서 재배된 작물의 카드뮴이나 납 함량이 관련 기준치 이상으로 나타나 토양으로부터 오염물질의 이동성이 높았음을 의미한다. 이외 3개 광산의 토양 역시 과거 농경지 활용유형의 확인은 불가능하였다.

시료채취 시 지표로부터 5 cm 심도를 건너낸 후 20 cm 심도까지를 채취대상으로 하였다. 채취한 토양을 대상으로 교반기(대광건설기계, DKM 800R)를 이용하여 혼합하였고, 동시에 잔자갈을 골라내어 토양입자 크기가 최대한 균질하도록 하였다.

2) 기초특성 분석

채취한 토양의 기초적인 특성을 무기원소의 농도, 이화학적 특성으로 구분하여 확인하였다. 검토대상 무기원소는 비소, 카드뮴, 납, 아연으로 본 항목들은 국내 토양환경보전법에서 토양오염물질로 규정된 것이다. 본 4개 항목의 토양 내 농도를 토양오염공정시험기준(KME 2013)에서 제시하고 있는 왕수추출 방식으로 정량하였다.

pH와 같은 토양의 화학적 성질은 토양의 특성을 구분하는 가장 중요한 요소이다. 본 실험에서는 농촌진흥청 국립농업과학원의 토양화학분석법(NAAS 2010)을 준용하여 pH, 유기물 함량, 유효인산(P_2O_5), 양이온교환능(CEC), 교환성 양이온 3개 항목(Ca, Mg, K)을 측정하였다. 이외 추가적으로 대상 토양의 모래, 실트, 점토입자의 함량과 이를 바탕으로 한 토성을 분석하였다.

2. 포트실험

1) 포트구성

실험에 사용한 포트는 1/2000a 규격의 와그너 포

트로 포트당 15 kg의 광산 농경지 토양을 적재하였다. 무기원소의 이동성 변화에 대한 보다 많은 실험결과를 확보하기 위해 6개 광산토양을 대상으로 추가적인 개량작업을 수행하였다. 이는 원토양(control) 조건 이외 복합화학비료 투여, 제강슬래그 투여 등 2개 조건을 추가한 것이다. 따라서 최종적으로 배치된 포트의 수량은 각 광산별 3개 조건으로 총 18개였다(Figure 1). 이의 포트 하단에 RHIZON Soil Moisture Sampler (Rhizophere Research Products bv)를 설치하였다. 본 장비는 포트 토양의 환원환경 변화 여부 확인을 위한 토양용액의 pH 및 산화환원전위(oxidation/reduction potential, ORP) 모니터링을 위한 토양용액 시료채취용 도구이었다.

토양개량에 사용된 화학비료는 남해화학에서 생산한 N-P-K 비료(제품명 슈퍼21)이며, 그 투입량은 포트당 6.3 g으로 영양소별 투여량은 질소 1.3 g, 가용성 인산 1.1 g, 수용성 칼륨 1.1 g이다. 제강슬래그는 토양 무게비 대비 3% 수준(450 g)을 토양과 혼합하였다. 제강슬래그는 높은 철산화물 함량과 알칼리도를 가지고 있다. 따라서 비소나 양이온 중금속의 이동성을 낮추기 위한 안정화제로써 광산지역 오염농경지의 개량복원 공정에 많이 적용되고 있다(Lee and Jeon 2010; Yoon et al., 2010). 본 실험의 화학비료는 웃거름으로 시비되는 특성을 고려해 포트 내 지표로부터 10 cm 이내 심도구간에서, 제강슬래그는 포트 내 전심도 구간을 대상으로 토양과 혼합하였다.

토양의 환원환경 조성을 위해 포트배치 후 수돗물로 담수시켰다. 이후 2일이 경과한 시점에 무기원소의 이동성을 검증하기 위한 분석용 실험재료로 벼모

종(새누리 품종)을 식재하였다. 벼의 식재수량은 포트당 3포기로, 6개~7개의 모가 1포기였다. 최초 포트설치 후 108일 경과시점까지 지속적으로 수돗물을 이용하여 포트토양을 담수하였으며, 이때의 수심은 5 cm를 유지하도록 하였다.

2) 시료의 채취 및 분석

(1) 시료채취

본 연구의 분석대상 검체는 토양용액, 농작물(벼)과 농작물 채취시점의 포트 내 토양이었다. 농작물은 쌀알과 뿌리를 채취대상으로 하였다. 토양환경의 환원상태 전환여부 확인을 위한 토양용액 분석을 위해 7월 초~9월 중순 동안 주 1회 빈도로 토양용액을 채취하였다(총 12회). 토양용액은 포트에 부착된 RHIZON Soil Moisture Sampler에 주사기를 연결한 후 감압하여 추출한 토양공극 내 수분이었다. 토양과 식물체간 농도비교를 위해 최초 포트 설치일로부터 120일과 134일 경과 시점에서 각각 쌀알과 뿌리를 채취하였다. 뿌리의 채취일자가 다른 이유는 뿌리채취를 용이하게 하기 위해 토양건조에 시간이 소요됐기 때문이었다. 뿌리에 흡착된 토양입자를 최대한 제거하기 위해 뿌리 채취직후 이를 대상으로 세척작업을 하였다.

(2) 시료분석

토양용액 채취 직후 휴대용 현장수질측정기(Orion Star A221/A223, Thermo SCIENTIFIC Inc.)를 이용하여 pH와 ORP를 측정하였다.

포트실험 종료시점에 채취된 벼 시료(쌀알, 뿌리)의 분석대상 무기원소는 비소, 카드뮴, 납, 아연이었다. 해당 원소의 정량분석 시 식품의약품안전처의 식품공전(MFDS, 2016)을 준용하여 전처리하였다. 쌀알은 현미(unpolished grain)를 분석대상으로 하였다. 이는 무기질 함량이 높은 쌀겨가 포함된 현미상태의 분석이 토양 내 무기원소의 식물체 전이수준 확인에 용이할 것으로 판단했기 때문이다(Koh et al., 2021).

토양은 벼 뿌리 주변의 토양으로 뿌리와 동일한 시점에 채취한 것이었다. 해당 무기원소의 중 형태별 농도정량을 위해 Larner et al. (2006)이 제시한 BCR

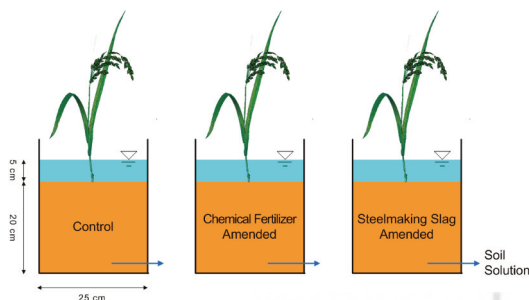


Figure 1. Schematic diagram of the pot experiment for each mine soil.

Table 1. Sequential extraction procedure for the study

Step	Fraction	Reagent and conditions	Note
1	Acid extractable	0.11 M CH ₃ COOH, shaken 16 h at room temp.	Larner et al. (2006)
2	Reducible	0.5 M NH ₂ OH·HCl, pH~1.5, shaken 16 h at room temp.	
3	Oxidisable	8.8 M H ₂ O ₂ , 1 h at room temperature, 1 h at 85°C, 1 M NH ₄ COOCH ₃ , shaken 16 h at room temp.	
4	Residual	Aqua regia extraction	KME (2013)

연속추출법에 따른 전처리를 수행하였다(Table 1). 본 연속추출법은 Tessier et al. (1979)나 Wenzel et al. (2001)이 제시하는 5단계 추출방식이 아닌 4단계 추출방식으로 기존 5단계 방식 중 1단계와 2단계가 산 추출형(acid extraction)이라는 하나의 형태로 합쳐진 것이다. 기존의 5단계 추출법은 카드뮴, 납과 같은 양이온 중금속이나 음이온의 특성을 가진 비소를 고려해 각자의 추출방식을 구분하여 따로 적용해야 했으나, 본 BCR 추출법은 비소와 양이온 중금속 모두를 분석할 수 있는 특징을 가진다(Larner et al. 2006). BCR 추출에서는 마지막 4단계인 잔류형의 분석을 왕수추출 방식으로 진행한다. 다만, 그 실험 조건은 동일한 왕수추출 방식을 적용하는 국내 공정 시험기준(KME 2013)과 비교했을 때 추출시간 등 미세한 차이가 있다. 본 실험에서는 잔류형의 분석을 국내 환경기준과의 비교 등을 위해 공정시험기준 방식으로 적용하였다.

전처리가 완료된 현미와 벼 뿌리, 토양시료를 대상으로 우선 ICP-OES (model 7300DV, Perkin-Elmer Inc.)를 이용하여 무기원소의 함량을 분석하였다. 본 분석결과가 정량한계 미만의 불검출 수준으로 나타난 경우 저농도대의 정량한계를 가지는 ICP-MS (model iCAP Q, Thermo SCIENTIFIC)를 추가적으로 이용하여 그 농도를 산출하였다.

3) 무기원소 존재형태에 따른 이동성 검토

식물체 분석결과와 무기원소(As, Cd, Pb, Zn)의 존재형태별 농도를 비교하여 환원환경의 담수토양에서 오염물질의 존재형태별 농도와 식물체 내 농도 간 상관성과 선형 함수관계 등을 확인하는 통계분석을 실시하였다. 본 분석은 우선 상관계수(R) 산출을 통해서 두 매질 내 무기원소 농도 간 상관성을 확인하였고, 이

후 결정계수(R²) 산출을 통해 모형의 적합성을 판단하는 선형회귀분석을 수행하는 단계로 진행하였다. 이때 무기원소의 존재형태별 농도를 반응변수, 벼 뿌리 또는 현미의 해당 무기원소 농도를 설명변수로 설정하였다. 선형회귀분석 시 반응변수는 연속추출법을 통해 도출한 산 추출형(acid extractable)과 환원성(reducible)으로 한정하였다. 이는 토양 내 무기원소의 연속추출법 추출단계 중 후단계인 황화물/유기물 결합형(oxidisable)과 잔류형(residual)이 비교적 강한 결합상태의 존재형태이기 때문에 자연환경 내 이동성이 상대적으로 낮기 때문이다(Lee et al. 2014).

다만, 본 통계분석과정 중 납과 아연의 선형회귀분석 시 GH광산의 분석결과는 검토자료에서 제외하였다. 이는 해당 광산의 토양 및 식물체 내 농도가 상당히 높게 나타나 선형회귀분석 시 왜곡된 결과를 도출할 것으로 판단했기 때문이다.

III. 결과 및 고찰

1. 실험대상 토양 기초특성

1) 무기원소 함량

Table 2에 실험대상 토양의 비소 및 중금속(Cd, Pb, Zn) 함량 분석결과를 나타내었다. 6개 광산지역 토양의 무기원소 농도범위는 비소 1.4 mg/kg ~ 221.5 mg/kg, 카드뮴 0.5 mg/kg ~ 4.3 mg/kg, 납 10.4 mg/kg ~ 407.9 mg/kg, 아연 55.9 mg/kg ~ 501.5 mg/kg를 보였다. 카드뮴을 제외하면 대체적으로 저농도에서 고농도에 이르기까지 고른 농도분포를 가진 것으로 확인되었다.

농경지에서 채취한 토양인 만큼 국내 토양환경보전법의 농경지 환경기준(지목상 '1지역)을 적용하면

Table 2. The concentrations of inorganic contaminants of the studied soils

		Conc. (mg/kg, Mean \pm SD)			
		As	Cd	Pb	Zn
Standard ¹⁾	Worrisome	25	4	200	300
	Countermeasure	75	12	600	900
Studied soil	GH	1.39 \pm 0.01	4.30 \pm 0.07	407.94 \pm 0.69	501.54 \pm 0.59
	GB	38.10 \pm 0.16	0.48 \pm 0.12	10.37 \pm 0.37	71.99 \pm 0.67
	NS	5.37 \pm 0.44	0.52 \pm 0.05	12.30 \pm 0.38	79.32 \pm 0.46
	MB	221.48 \pm 0.41	0.87 \pm 0.06	61.10 \pm 1.08	77.31 \pm 1.29
	SD	6.14 \pm 0.05	0.67 \pm 0.02	27.19 \pm 0.45	114.84 \pm 0.67
	YI	8.32 \pm 0.45	0.81 \pm 0.01	19.26 \pm 0.36	55.93 \pm 0.94

¹⁾Criteria for agricultural soil from soil environment conservation act of Korea

GH광산 토양은 3개 항목(Cd, Pb, Zn), GB광산 및 MB광산 토양은 1개 항목(As)에서 토양오염우려기준 (25 mg/kg)을 초과하였다. NS광산, SD광산, YI광산 토양의 무기원소 4종의 농도는 기준치 미만으로 나타났다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 해당 농경지가 농산물 부적합 필지이므로 카드뮴이나 납의 식물체 이동성은 충분할 것으로 판단되었다.

2) 물리화학적 특성

Table 3과 Table 4에 실험대상 토양의 토성과 입자분포, 이화학적 특성을 나타내었다. 6개 토양의 점토함량은 18%~26%로 토성은 사양토, 양토, 사질식양토인 것으로 확인되었다.

pH는 4.8~7.3의 범위로 산성~약알칼리의 고른 분포를 가진 것으로 나타났다. 유기물 함량 역시 1.4%~3.7%으로 나타나 그 분포에 차이가 있는 것을 확인

Table 3. The soil texture and soil particle distribution of the studied soils

		Soil texture	Soil particle distribution (%)		
			Sand	Silt	Clay
Studied soil	GH	Sandy clay loam	53.93	23.47	22.59
	GB	Loam	43.56	30.69	25.75
	NS	Loam	35.83	37.78	26.38
	MB	Sandy loam	60.63	20.45	18.93
	SD	Sandy clay loam	62.15	12.13	25.72
	YI	Sandy loam	66.93	15.50	17.57

Table 4. The chemical properties of the studied soils (Mean \pm SD)

		pH (-)	OM (%)	Av.-P ₂ O ₅ (mg/kg)	CEC (cmolc/kg)	Exchangeable cation (cmolc/kg)		
						Ca	Mg	K
Acceptable range ¹⁾		6.0 ~ 6.5	2.5 ~ 3.0	80 ~ 120	-	5.0 ~ 6.0	1.5 ~ 2.0	0.25 ~ 0.30
Studied soil	GH	7.33 \pm 0.05	2.10 \pm 0.02	3.02 \pm 0.11	13.69 \pm 0.12	10.51 \pm 0.02	0.62 \pm 0.00	0.14 \pm 0.00
	GB	6.53 \pm 0.02	2.03 \pm 0.02	468.44 \pm 7.96	20.62 \pm 0.13	14.12 \pm 0.03	2.22 \pm 0.02	0.56 \pm 0.01
	NS	4.82 \pm 0.03	1.41 \pm 0.06	79.04 \pm 1.73	11.60 \pm 0.21	4.27 \pm 0.02	1.10 \pm 0.09	0.17 \pm 0.00
	MB	5.89 \pm 0.07	3.67 \pm 0.00	107.67 \pm 5.96	10.84 \pm 0.08	5.73 \pm 0.05	0.48 \pm 0.01	0.14 \pm 0.00
	SD	6.88 \pm 0.06	2.83 \pm 0.02	267.18 \pm 7.94	13.04 \pm 0.84	7.85 \pm 0.73	0.61 \pm 0.00	0.84 \pm 0.00
	YI	6.12 \pm 0.03	1.66 \pm 0.04	37.78 \pm 6.92	12.55 \pm 0.13	7.90 \pm 0.03	0.72 \pm 0.01	0.14 \pm 0.00

¹⁾Soil quality for rice growth (Yang et al. 2008)

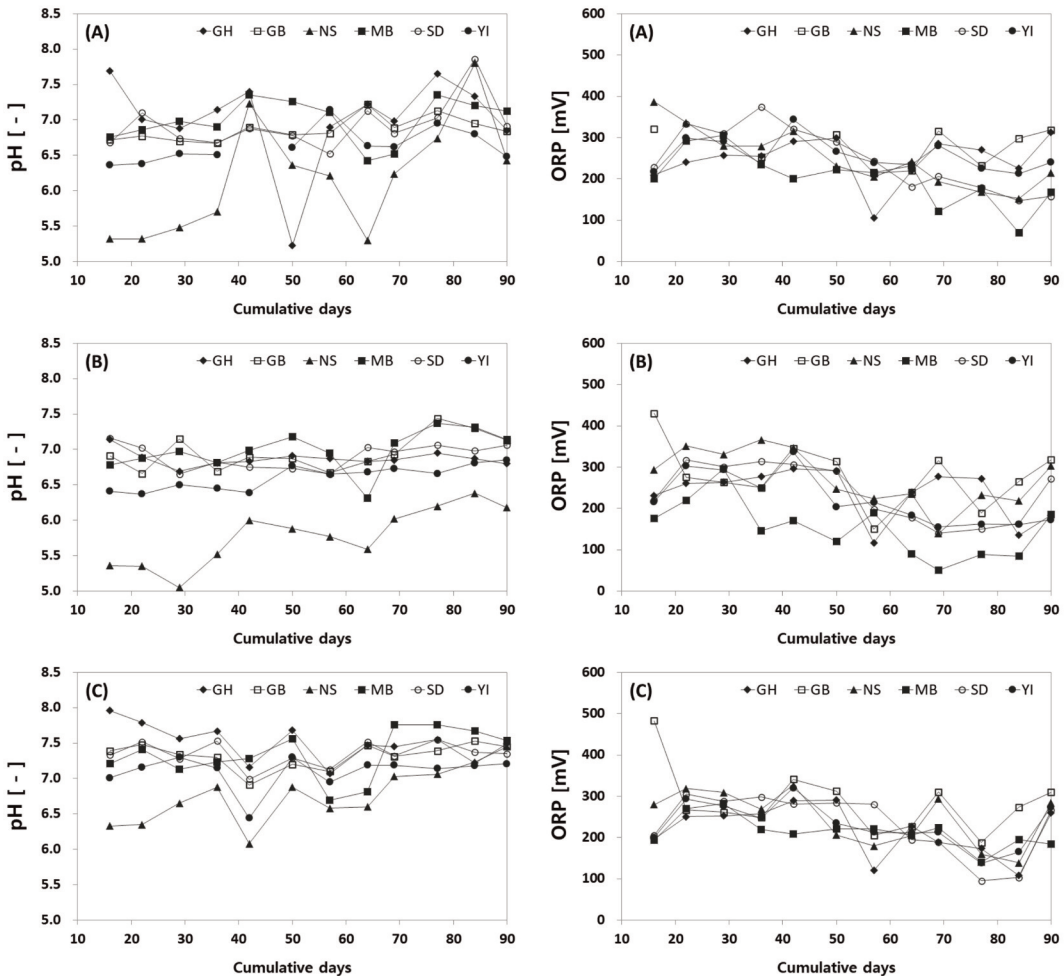
하였다. Park et al. (2018)은 토양 pH와 유기물이 비소 및 양이온 중금속과 같은 토양 미량원소의 작물전이에 큰 영향을 미치는 인자임을 확인한 바 있다. 이를 고려할 때 6개 실험대상 토양에서 나타난 상대적으로 넓은 범위의 pH와 유기물 함량은 무기원소 이동성 평가를 위한 실험조건의 다양성 확보라는 측면에서 긍정적인 결과로 판단된다. 인산(phosphate)은 비산(arsenate)과 토양입자 표면흡착의 관점에서 경쟁관계를 가진다(Gonzaga et al. 2012). 따라서 대상 토양이 가진 3.0 mg/kg~468.4 mg/kg의 유효인산 분포 역시 비소의 이동성을 평가하기 위한 실험조건이 다양하게 설정된 것으로 볼 수 있다.

2. 포트실험

1) 토양용액 모니터링

다음의 Figure 2는 토양용액 모니터링 기간 동안 측정된 토양용액의 pH와 산화환원전위의 변화양상을 그림으로 나타낸 것이다. 측정결과를 포트 토양의 개량 유무에 따라 원토양(A), 복합화확비료 투여(B), 제강슬래그 혼합(C) 포트로 구분하였다.

그림에서 볼 수 있듯이 토양용액의 pH는 포트토양의 개량여부와 상관없이 시간경과에 따라 6.5~7.5 수준으로 변화되는 것으로 나타났다. 특히, 앞선 실험대상 토양의 기초특성 분석결과에서 나타난 NS광



(A) Control, (B) Chemical fertilizer amended, (C) Steelmaking slag amended

Figure 2. The variation of pH and ORP in soil solution.

산의 pH가 4.8이었음을 고려하면 그 변화의 폭이 크다고 할 수 있다. 토양이 담수되면 pH가 6.5~7 범위의 중성 수준으로 유지된다(Chae 2012; Meharg and Zhao 2012; Kim et al. 2009). 이는 토양 미생물의 호흡에 의해 발생된 중탄산(HCO₃⁻)이 토양으로부터 환원되어 토양용액 내 용해된 양이온 중금속 이온(Fe²⁺, Mn²⁺)과 우선적으로 반응해 칼슘이온(Ca²⁺)을 포함하는 잔존 교환성 이온에 의해 pH가 증가하기 때문이다(Kirk et al. 2014). 따라서 모니터링 기간 동안의 해당 포트 내 토양은 담수환경을 유지한 것으로 볼 수 있다. 제강슬래그로 개량한 토양조건의 토양용액 pH는 모니터링 종료시점에서 모두 7.0 이상의 수치를 보여 대부분 7.0 미만이었던 다른 2개 포트조건((A), (B))에 비해 그 수치가 높게 나타났다. 이는 알칼리도가 높은 제철부산물인 제강슬래그의 특성에 기인한 것이다(Kim et al. 2010; Lee and Jeon 2010). 따라서 양이온 중금속이 알칼리 침전에 의해 그 이동성이 비개량 조건 대비 감소했을 가능성이 있다. 아울러 철, 망간, 알루미늄(Al)의 산화물 역시 비소를 흡착한다(Kumpiene et al. 2008). 따라서 이러한 산화물 역시 알칼리 침전 영향을 받으므로 비소의 이동성 역시 동반 감소했을 가능성이 있어 다양한 실험환경이 조성된 것으로 판단되었다.

산화환원전위는 3개 조건 모두 모니터링 기간 동안 400 mV 이하의 수치를 나타내었다. 아울러 모니터

링 중후반에는 300 mV 이하로 감소하는 경향을 보였다. 습지토양이나 호수수의 퇴적토 내 토양미생물이 전자수용체로 산소(O₂)를 이용할 때의 산화환원전위 범위는 400 mV~700 mV이다. 산소가 소모된 이후에는 질산(NO₃⁻), 망간, 철의 순서로 환원이 일어나기 시작하며, 해당 반응이 본격적으로 발생하는 산화환원전위 수준은 220 mV 이하이다(Pierzynski et al. 1994). 따라서 본 실험 중 각 포트 내 담수토양은 산소가 소모된 후 철·망간이 용출되는 수준의 환원상태에 돌입했을 가능성이 있는 것으로 판단된다. 화학비료로 개량한 포트토양 조건((B))은 토양 내 질소(N)와 인(P)을 공급함으로써 미생물 증식을 유도하고 이를 통해 타조건 대비 급격한 환원환경을 조성하는 것이 목적이었다. 그러나 본 조건의 산화환원전위 변화 경향은 타조건에 비해 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.

2) 존재형태별 전이특성

(1) 토양 무기원소 연속추출 회수율 검증

담수환경에서 이동성을 갖는 토양 무기원소의 존재형태 파악에 앞서 연속추출 결과의 신뢰성을 확인하기 위해 회수율을 산출했으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 회수율은 연속추출법을 통해 분석한 각 존재형태별 농도의 총합을 동일 시료를 토양오염 공정시험기준(KME 2013) 즉, 단일추출방식으로 분

Table 5. The recovery rate¹⁾ of the BCR sequential extraction (%)

		GH	GB	NS	MB	SD	YI
As	Control	122	81	133	89	76	89
	Chemical fertilizer amended	96	110	116	96	86	98
	Steelmaking slag amended	68	118	119	85	104	126
Cd	Control	105	109	84	68	76	92
	Chemical fertilizer amended	101	97	97	76	75	95
	Steelmaking slag amended	97	85	91	63	56	93
Pb	Control	75	102	87	83	84	87
	Chemical fertilizer amended	73	98	86	89	86	89
	Steelmaking slag amended	67	100	94	83	83	103
Zn	Control	87	101	100	88	89	95
	Chemical fertilizer amended	83	94	92	102	91	106
	Steelmaking slag amended	77	101	100	89	98	94

¹⁾ Recovery rate (%) = the sum conc. of each extraction steps / the conc. by aqua regia × 100

석한 농도에 대한 비율로 나타낸 것이다. 이론상 각 단계별 농도값의 총합과 단일추출 분석농도는 동일해야 한다. 그러나 연속추출과정에서 토양시료가 유실되거나 각 단계 추출 시 분석항목의 재추출이 일어날 수 있어 회수율은 단일추출 결과값 대비 낮거나 높게 나타날 수 있다(Jung 1994).

회수율 검증결과 56%~133%의 범위를 나타내었다. 전체 72개 회수율 산출값 중 비소에서 2개, 카드뮴에서 3개, 납에서 1개 수치가 ±30% 범위를 벗어나는 결과를 보였다. 이는 해당 시료의 대부분에서 비소와 카드뮴의 농도가 상당히 낮았기 때문에 분석의 정확도가 다소 떨어졌던 것으로 보인다. 다만, 항목별로 본 평균 회수율은 비소 101±18%, 카드뮴 87±14%, 납 87±9%, 아연 94±7%로 나타나 대체적으로 연속추출 결과의 신뢰성을 확보한 것으로 판단된다.

(2) 무기원소 존재형태에 따른 전이 상관성 검토

Figure 3은 포트실험을 통해 재배한 벼 뿌리의 무기원소 농도와 토양 내 2개 존재형태별 무기원소의 농도를 회귀분석결과를 포함하는 산점도로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 비소, 카드뮴, 납은 토양 내 농도증가에 따라 뿌리 내 농도 역시 증가하는 선형의 형태를 보였다. 그러나 아연은 이러한 선형의 관계를 보이지 않았다.

두 변수 간 상관성 검토를 위해 산출한 상관계수(R)는 비소 0.90(산 추출형), 0.96(환원성), 카드뮴 0.83(산 추출형), 0.87(환원성), 납 0.58(산 추출형), 0.78(환원성), 아연 0.31(산 추출형), 0.54(환원성)이었다. 즉, 아연과 산 추출형으로 존재하는 납을 제외하면 모두 토양과-식물체 간 상관성이 높은 것으로 확인되었다. 이는 토양 내 무기원소와 벼 뿌리 내 무기원소는 그 농도분포에 밀접한 관계를 가진다고 볼

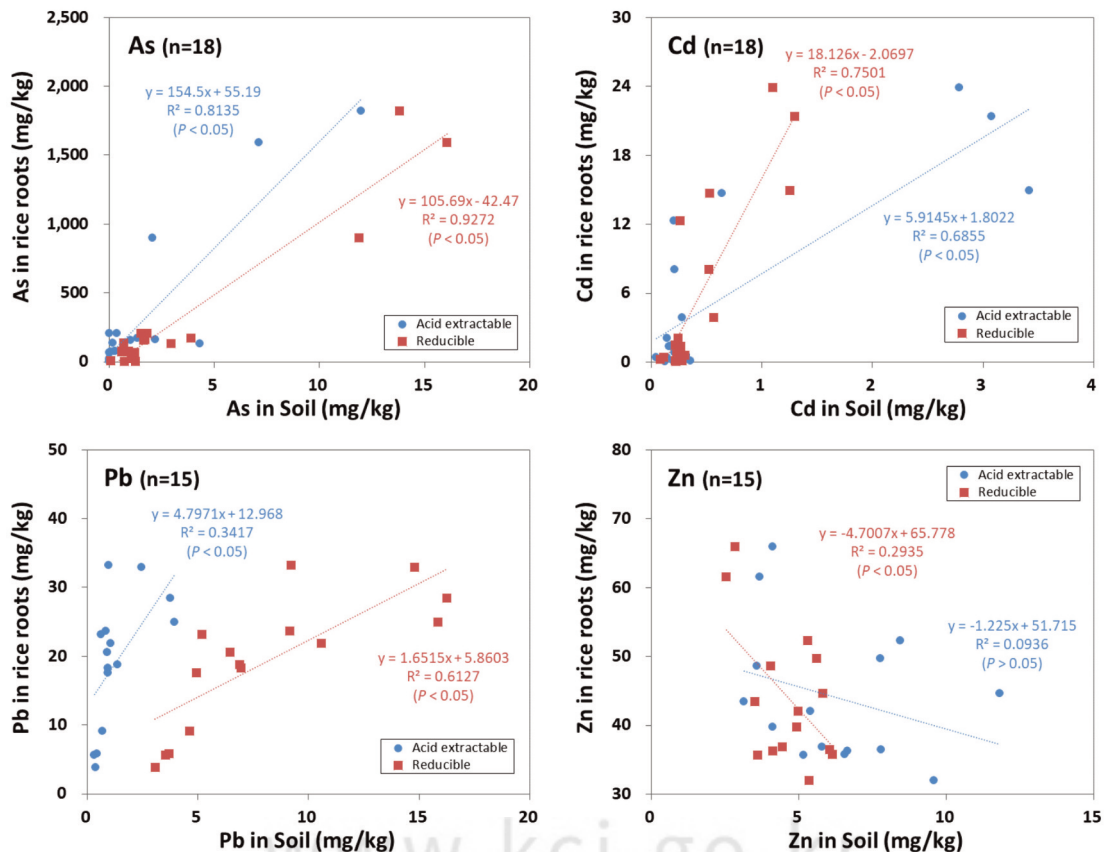


Figure 3. The relationship of concentration of inorganic contaminants between rice roots and soils.

수 있다.

그러나 무기원소의 존재형태별로 본 식물전이 효과 즉, 회귀모형의 적합도는 원소에 따라 그 특성이 다르게 나타났다. 토양 존재형태별 비소와 벼 뿌리 비소 간 선형회귀분석 결과 나타난 결정계수(R^2)는 토양 내 산 추출형과 환원성 형태 각각 0.81, 0.96으로 환원성 형태에서 근소한 우위를 보였으나 큰 차이는 없었다. 선형의 기울기는 산 추출형에서 상대적으로 높게 나타나, 토양 내 산 추출형으로 존재하는 비소 농도가 벼 뿌리 내 비소 농도에 보다 민감하게 작용하는 것으로 판단된다. 즉, 수분용탈성 비소 이외에 담수상태의 환원환경에서 비소가 비산에서 아비산(arsenite)으로 환원됨으로써 이동성이 증가된 비소의 뿌리 전이량이 높았던 것으로 판단된다(Koh et al. 2017). 물론 철이나 망간 역시 환원환경에서 이동성이 증가하므로 철·망간에 결합된 형태의 비소 역시 토양용액에 동반 용탈되어 벼 뿌리로 전이됐을 가능성도 있다(Nakamura and Katou 2013). 따라서 담수상태의 토양에서는 산 추출형과 환원성 형태의 비소 모두 벼 뿌리 전이에 영향을 미치는 존재형태로 보인다.

산 추출형과 환원성 형태의 토양 카드뮴에 대한 벼 뿌리 카드뮴 농도의 선형회귀분석 결과 산출된 결정계수(산 추출형 $R^2=0.47$, 환원성 $R^2=0.55$)와 선형의 기울기 모두 환원성 형태에서 높은 것으로 나타났다. 이는 비소와는 다른 특성으로 토양수분에 직접 용탈되는 토양 카드뮴의 형태는 식물체 뿌리에 전이되는 경향이 상대적으로 낮고, 철·망간이 환원되어 토양수분에 용출되면서 이에 결합된 카드뮴이 동시에 용출되어 식물체로 전이되는 경향이 높았음을 의미한다. 카드뮴은 환원상태가 진행됨에 따라 CdS 형태의 난용성화합물로 생성되어 불용화 된다고 알려져 있는 만큼, 산 추출형 카드뮴의 침전효과에 영향을 받은 결과로 판단된다(Gwon et al. 1998)

납은 비소와 마찬가지로 토양 내 환원성 형태의 농도에서 선형회귀분석의 결정계수가 높은 것으로 나타났고, 선형의 기울기는 산 추출형에서 높게 나타났다. 선형의 기울기로 볼 때 토양 내 산 추출형 형태로 존재하는 납은 벼 뿌리 내 납의 농도에 민감하게 작용한

다고 볼 수 있다. 다만, 비소와는 달리 토양 내 산 추출형 납과 벼 뿌리 납의 상관성은 0.58(R), 선형회귀분석에서 산출된 결정계수 역시 0.34로 낮게 나타났다. 이는 곧 토양 내 산 추출형의 납이 벼 뿌리 내 납의 농도에 밀접하게 영향을 미치는 독립변수는 아니며 pH나 유기물 함량과 같은 다른 인자의 영향이 있었음을 의미한다(Park et al. 2018; Davies 1990) 따라서 담수된 논이나 하천 퇴적토와 같은 환경의 토양에서 납의 이동성을 평가하기 위해서는 환원성 형태의 납 농도를 고려해 볼 필요가 있으며, 산 추출형 납의 농도는 토양 내 다른 인자와 연계한 검토가 필요한 것으로 판단된다.

아연은 두 존재형태 음(-)의 기울기 형태와 함께 모두 0.3 미만의 결정계수를 보여 토양 내 존재형태별 농도가 벼 뿌리 농도에 미치는 영향은 무시할만한 수준임을 보였다. 아연이 단백질 합성을 위한 식물생육의 필수 미량원소인 만큼 토양 내 부하량에 상관없이 일정량만 식물체 내로 흡수되기 때문에 판단된다(Gwak and Yoon 2011; Payus and Talip 2014). 그러므로 아연의 존재형태에 따른 토양환경 내 이동성 검토를 위해서는 식물체 전이가 아닌 토양수분으로의 용탈 관점 평가가 필요할 것으로 판단된다.

이상의 결과를 통해 환원상태로 조성된 토양환경에서 무기원소 4개 항목(As, Cd, Pb, Zn)의 토양 내 존재형태에 따른 벼 뿌리 전이특성이 각 항목별 특성이 다르게 나타남을 확인하였다. 이 중 비소는 산 추출형과 환원형 형태 모두, 카드뮴은 환원성 형태를 우선적으로 고려할 필요가 있는 것으로 나타났다. 납의 경우 두 존재형태 모두 고려할 필요가 있겠으나, 환원성 형태만이 식물체 전이에 직접적인 영향인자로 작용하는 것으로 확인되었다. 이는 곧 교환가능형/탄산염결합형이나, 비특이적 흡착형태 등 기존의 5단계 연속추출방식(Tessier et al. 1979; Li et al. 1995; Wenzel et al. 2001)에서 제시하는 1단계~2단계 존재형태만을 모든 자연환경 조건에서 우선적으로 고려해서는 안된다는 의미로 볼 수 있다.

Figure 4는 인체섭취가 이루어지는 가식부인 현미의 무기원소 농도와 회귀분석결과를 나타낸 산점도이다. 그림에서 볼 수 있듯이 비소와 카드뮴을 제외

하면 선형의 관계를 보이지 않았다.

두 변수 간 상관성 검토를 위해 산출한 상관계수 (R)는 비소 0.68(산 추출형), 0.74(환원성), 카드뮴 0.68(산 추출형), 0.74(환원성), 납 0.08(산 추출형), 0.14(환원성), 아연 0.05(산 추출형), 0.54(환원성)이었다. 이는 토양과 벼 뿌리 농도를 통해 산출했던 상관계수와 비교했을 때 모두 낮은 수치이다.

아울러 벼 뿌리와는 달리 무기원소의 토양 내 존재 형태별 농도와 쌀알에서의 농도는 각각 설명변수와 반응변수의 관계를 가지지 않는 수준임을 보였다. 카드뮴의 경우 선형의 관계가 보이지만, 결정계수는 산 추출형 0.46, 환원성 0.55로서 회귀모형의 적합 정도가 벼 뿌리와 비교했을 때 다소 낮은 수준으로 확인되었다. 이는 곧 토양 내 존재하는 무기원소가 식물체 뿌리로 전이된 이후의 부위별 이행은 토양 내 농도수준의 직접적인 영향을 받지 않음을 나타낸 것이다. 배

수조건 변화나 토양개량 유무에 따른 토양오염물질의 벼 전이를 검토한 선형연구에서도 이와 유사한 결과를 얻은 바 있다(Koh et al. 2015; Koh et al. 2017). 뿌리로 흡수된 무기원소는 이후 지상부로 이행되는 과정에서 이온교환반응 등을 통해 식물체 부위별 축적의 재분배가 일어난다(Salt et al. 1995). 아울러 토양과 식물체 간 무기원소 농도의 비선형 관계는 토양 내부 원소 간 길항작용이나, 식물체 뿌리의 세포막이 갖는 선택적 투과성(selective permeability)에 기인할 수 있다(Gwak and Yoon 2011). 따라서 식물체 뿌리로 전이된 이후의 오염물질이 분배되는 과정은 식물생태학적인 과정에서 다뤄야 할 것이다.

이상의 결과를 종합하면 담수된 논토양이나 하천 및 호소수 퇴적토양과 같은 환원조건 토양환경에서는 무기원소의 이동성 평가를 위해 산 추출형의 존재 형태 이외에 환원형의 존재까지 고려할 필요가 있는

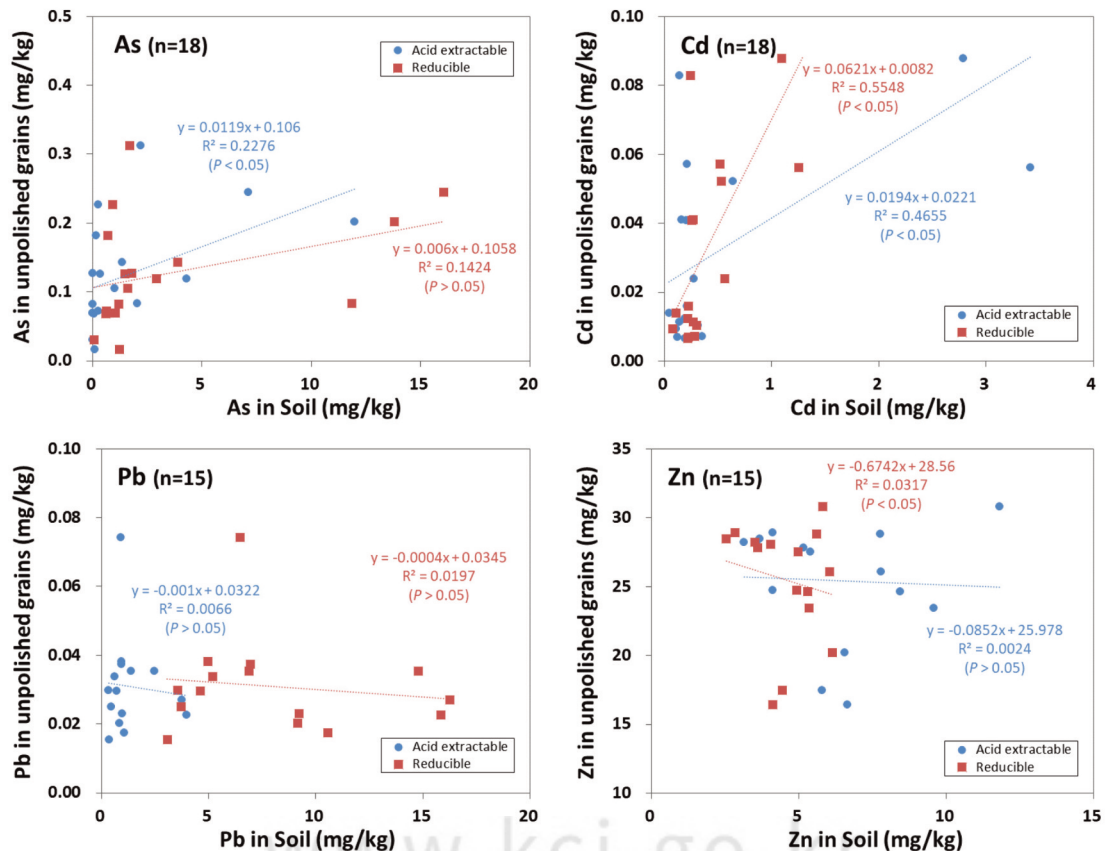


Figure 4. The relationship of concentration of inorganic contaminants between unpolished rice grains and soils.

것으로 나타났다. 환원형의 형태는 비소와 같이 그 자체로 환원상태에서 이동성이 증가하는 원소이거나 철·망간과 같이 이동성이 증가하는 원소와 결합된 형태의 무기원소이다. 다만, 본 연구는 토양 내 존재하는 무기원소의 이동성을 벼 뿌리의 관점에서 평가한 것으로 가식부인 쌀알의 경우엔 카드뮴을 제외하면 토양과의 연관성이 떨어져 무기원소의 이동성 평가에는 적절하지 않은 것으로 나타났다.

IV. 결론

본 연구에서는 환원조건의 담수 토양환경에서 식물체 전이특성을 가지는 토양 무기원소(As, Cd, Pb, Zn)의 존재형태를 벼 재배를 포함하는 포트실험과 통계분석(상관계수, 선형회귀)을 통해 검토하였다.

120일 이상의 벼 재배 후 확인한 무기원소의 뿌리 내 함량과 BCR 연속추출법으로 분석한 존재형태 2종(산추출형, 환원형)의 토양농도를 비교한 결과 아연을 제외한 비소, 카드뮴, 납에서 대체적으로 비교적 높은 상관성과 선형의 인과 관계가 확인되었다. 상관계수를 통해 검토한 상관성은 환원환경에서 철·망간의 용출에 따라 이에 결합한 원소가 동시 용출되는 형태인 환원형 형태에서 비소, 카드뮴, 납 각각 0.96, 0.87, 0.78의 수치로 산 추출형의 0.90, 0.83, 0.58 보다 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 그러나 선형회귀분석을 통해 확인한 존재형태별 식물전이 특성은 원소별로 다르게 나타났다. 각 원소 존재형태(산추출형, 환원성)별 확인된 결정계수(비소 0.81, 0.93, 카드뮴 0.69, 0.75, 납 0.34, 0.61)와 선형의 기울기를 검토했을 때 환원조건의 토양에서 이동성 평가시 비소는 산 추출형과 환원형 형태 모두, 카드뮴과 납은 환원성 형태를 우선적으로 고려할 필요가 있음을 확인하였다. 납의 경우 토양에서 산 추출형으로 존재할 경우 환원성 형태보다 민감하게 식물체 전이에 민감하게 작용하였으나, 이 경우 pH나 유기물 함량과 같은 다른 인자의 영향이 있는 것으로 확인되었다. 아연의 경우에는 토양 존재형태에 따른 전이특성 검토가 어려웠는데, 식물성장의 필수원소이기 때문에 토양 내 농도수준에 상관없이 선택적 전이가 이뤄졌기

때문인 것으로 보인다. 아울러 쌀알(현미) 내 무기원소 함량과 토양 농도와 비교한 결과에서도 낮은 적합도를 보였다. 이러한 결과는 식물체 뿌리 이후 무기원소의 각 부위별 이행은 토양 내 농도수준의 직접적인 영향을 받지 않는 것으로 판단되었다.

이상의 연구를 통해 담수된 토양과 같은 환원환경에서의 무기원소 이동성 평가 시 무기원소의 존재형태로 산 추출형(교환가능형, 탄산염결합형, 특이적 및 비특이적 흡착형태) 이외에 환원형까지 고려할 필요가 있음을 확인하였다. 따라서 무기원소가 고부화된 토양에서 무기원소의 이동성을 평가하기 위해서는 기존 5단계 연속추출법에서 제시하고 있는 1~2단계(교환가능형/탄산염결합형이나 비특이적 흡착형) 형태의 농도와 함께 담수여부 등 부지의 특성에 따라 3단계(철·망간 산화형/환원형) 형태의 고려도 필요할 것이다.

사사

본 연구는 한국광해광업공단으로부터 기술개발사업비를 지원받아 수행된 것임.

References

- Chae JC. 2012. Science of Rice Production, Hyangmunsa; pp. 131-132. [Korean Literature]
- Davies BE. 1990. Lead. In: Alloway BJ, editor. Heavy Metals in Soils. John Wiley & Sons, Inc.; pp. 192-193.
- Gonzaga MIS, Ma LQ, Pacheco EP, Santos WMD. 2012. Predicting arsenic bioavailability to hyperaccumulator *pteris vittata* in arsenic-contaminated soils. *International Journal of Phytoremediation* 14: 939-949.
- Gwak BH, Yoon KE. 2011. Plant Physiology. Hyangmunsa; pp. 82-85, p. 100. [Korean Literature]
- Gwon SG, Kim BY, Kim JS, Kim TC, Yun CG,

- Jung JC, Hong SG. 1998. Agricultural Engineering, Hyangmunsa; pp. 231-232. [Korean Literature]
- Han HJ, Kim JY, Lee BT, Lim KW, Kim YS, Lee JS. 2013. Comparative study on the characteristics of two sequential extraction methods for arsenic fractionations in the soil. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy resources Engineers* 50(1): 35-43. [Korean Literature]
- Jung MC. 1994. Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study. *Econ. Environ. Geol.* 27(5): 469-477. [Korean Literature]
- KME (Korea Ministry of Environment). 2013. Korea Standard Methods for Soil Analysis [Korean Literature]
- Kabata-Pendias A, Mukherjee AB. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer; pp. 95-96.
- Kim GH, Kim KY, Kim JG, Sa DM, Seo JS, Son BG, Yang JE, Eom KC, Lee SE, Jeong GY, Jeong DY, Jeong YT, Jeong JB, Hyun H. 2009. Soil Science, Hangmunsa; pp. 221-224. [Korean Literature]
- Kim KR, Park JS, Kim MS, Koo NI, Lee SH, Lee JS, Kim SC, Yang JE, Kim JG. 2010. Changes in heavymetal phytoavailability by application of immobilizing agents and soil cover in the upland soil nearby abandoned mining area and subsequent metal uptake by red pepper. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(6): 864-871. [Korean Literature]
- Kirk G, Greenway H, Atwell BJ, Ismail AM, Colmer TD. 2014. Adaptation of rice to flooded soils. In: Luttge U, Beyschlag W, Cushman J, editor. *Progress in Botany* 75. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 225.
- Koh IH, Kim EY, Kwon YS, Ji WH, Joo WH, Kim JH, Shin BS, Chang YY. 2015. Partitioning of heavy metals between rice plant and limestone-stabilized paddy soil contaminated with heavy metals. *J. Soil Groundw. Environ.* 20(4): 90-103. [Korean Literature]
- Koh IH, Kim JE, Kim GS, Ji WH. 2017. Transfer of arsenic and heavy metals from soils to rice plant under different drainage conditions. *J. Soil Groundwater Environ.* 22(6): 12-21. [Korean Literature]
- Koh IH, Kwon YS, Jeong, MH, Ko JI, Bak GI, Ji WH. 2021. Transfer of arsenic from paddy soils to rice plant under different cover soil thickness in soil amendments in abandoned coal mine. *Econ. Environ. Geol.* 54(4): 483-494. [Korean Literature]
- Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Manage.* 28: 215-225.
- Lamer BL, Seen AJ, Townsend AT. 2006. Comparative study of optimised BCR sequential extraction cheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711. *Analytica Chimica Acta* 556: 444-449.
- Lee MH, Jeon JH. 2010. Study for the stabilization of arsecic in the farmland soil by using steel making slag and limestone. *Econ. Environ. Geol.* 43(4): 305-314. [Korean Literature]
- Lee SH, Ji WH, Lee WS, Koo NI, Koh IH, Kim MS, Park JS. 2014. Influence of amendments and aided phytostabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings. *J. of Environmental Management* 139: 15-21.
- Li X, Coles BJ, Ramsey MH, Thornton I. 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*

- 124: 109-123.
- Meharg AA, Zhao FJ. 2012. Arsenic & Rice. Springer; pp. 71-74.
- Mitsios IK, Danalatos NG. 2006. Bioavailability of Trace Elements in Relation to Root Modification in the Rhizosphere In: Prasad MNV, Sajwan KS, Naidu R, editor. Trace Elements in the Environment Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation. CRC Press; pp. 27-28.
- NAAS (National Academy of Agricultural Science). 2010. Methods of Soil Chemical Analysis. [Korean Literature]
- Nakamura K, Katou H. 2013. Arsenic and Cadmium Solubilization and Immobilization in Paddy Soils in Response to Alternate Submergence and Drainage. In: Selim HM, editor. Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media. CRC Press; pp. 383-386.
- Park MJ, Ji WH, Koh IH, Lee SH. 2018. Effect of soil factors on crop uptake of toxic trace elements. J. Soil groundwater Environ. 23(5): 37-44. [Korean Literature]
- Payus C, Talip AFA. 2014. Assessment of heavy metals accumulation in paddy rice (*Oryza sativa*). Afr. J. Agric. Res. 9(41): 3082-3090.
- Pierzynski GM, Sims JT, Vance GF. 1994. Soils and Environmental Quality. Lewis Publishers; pp. 229-241.
- Salt DE, Blaylock M, Kumar NPBA, Dushenkov V, Dnsley BD, Chet I, Raskin I. 1995. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. BIO/TECHNOL. 13: 468-474.
- Tessier A, Campbell PGC, Blsson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry 51(7): 844-851.
- Wenzel WW, Kichbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E, Adriano DC. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta 436: 309-323.
- Yang JE, Jung JB, Kim JE, Lee GS. 2008. Ag-Environmental Science. CIR, p. 73. [Korean Literature]
- Yoon SW, Jin HG, Kang SI, Choi SJ, Lim YC, Yu C. 2010. A comparison on the effect of soil improvement methods for the remediation of heavy metal contaminated farm land soil. J. of the Korean Geotechnical Society 26(7): 59-70. [Korean Literature]