

Article

<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2018.51.2.128>

pISSN : 0367-6315 eISSN : 2288-2162

Assessment of Heavy Metal(loid)s Pollution in Arable Soils near Industrial Complex in Gyeongsang Provinces of South Korea

Yong Gyun Kim, Hyun Ho Lee, Hye Jin Park*, and Chang Oh Hong*

Department of Life science & Environmental Biochemistry, Pusan National University 1268-50 Miryang 54063, Korea

*Corresponding author: 11pgkch@naver.com, soilchem@pusan.ac.kr

ABSTRACT

Received: June 4, 2018**Revised:** June 4, 2018**Accepted:** June 4, 2018

Industrial complex releasing huge amounts of dusts, fumes and wastewater containing heavy metal(loid)s could be a source of heavy metal(loid)s pollution in arable soil. Heavy metal(loid)s pollution in arable soil adversely affect crops safety, subsequently human being. Hence, it is important to accurately assess the heavy metal(loid)s pollution in soil using pollution indices. The objectives of this study are 1) to compare assessment methods of heavy metal(loid)s pollution in arable soils located near industrial complex in Gyeongsang provinces and 2) to determine the relationship between concentration of plant available heavy metal(loid)s and chemical properties of soil. Soil samples were collected from 85 sites of arable lands nearby 10 industrial complex in Gyeongsang provinces. The average total concentration of all heavy metal(loid)s of the studied soils was higher than that of Korean arable soils but did not exceed the warning criteria established by the Soil Environmental Conservation Act of Korea. Only six sites of arable soils for the total concentration of As, Cu and Ni exceeded the warning criteria (As: 25 mg kg⁻¹, Cu: 150 mg kg⁻¹, Ni: 100 mg kg⁻¹). The contamination factor (CF) and geoaccumulation index (I_{geo}) of the heavy metal(loid)s in arable soils varied among the sampling sites, and the average values of As and Cd were relatively higher than that of other metals. Results of integrated indices of As and Cd in arable soils located near industrial complex indicated that some arable soils were moderately or heavily polluted. The plant available concentration of heavy metal(loid)s was negatively related to the soil pH and negative charge of soil. Available Cd, Pb, and Zn concentrations had relatively high correlation coefficient with pH and negative charge of soil when compared with other heavy metal(loid)s. Based on the above results, it might be a good soil management to control pH with soil amendments such as lime and compost to reduce phytoavailability of heavy metal(loid)s in arable soil located near industrial complex.

Keywords: Heavy metal(loid)s, Industrial complex, Pollution index, Soil assessment, Soil property

Averaged pollution indices (CF and I_{geo}) of heavy metal(loid)s in arable soils located nearby each industrial complex.

Industrial complex	Contamination factor (CF) [†]					Index of geoaccumulation (I _{geo}) [‡]				
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	As	Cd	Cu	Ni	Pb
A	3.4	9.6	3.5	3.3	3.9	1.2	2.7	1.2	1.2	1.4
B	2.2	5.7	7.2	3.2	3.1	0.6	1.9	2.3	1.1	1.0
C	3.3	4.7	2.3	2.0	5.0	1.1	1.6	0.6	0.4	1.7
D	11.8	9.4	2.2	11.6	4.1	3.1	2.6	0.6	3.0	1.5
E	4.5	3.5	2.8	3.2	2.8	1.6	1.2	0.9	1.1	0.9
F	3.2	9.4	2.0	5.8	1.8	1.1	2.7	0.4	1.9	0.2
G	6.8	3.1	3.2	3.3	1.8	2.2	1.0	1.1	1.1	0.3
H	8.1	3.6	2.1	1.5	4.6	2.4	1.3	0.5	0.0	1.6

[†]heavy metal(loid)s concentration in arable soil/background concentration.[‡]log₂ [(M)sample / 1.5 (M) background].

Introduction

우리나라는 과거 성장중심의 산업정책을 기반으로 산업단지들이 전국적으로 조성되기 시작하였으며, 이에 따라 수많은 기업들이 산업단지를 중심으로 집적되어있다. 2017년 상반기 한국산업단지공단의 보고에 따르면 전국 산업단지 수 및 입주업체 수는 1,161개, 93,377개사로 2012년 기준 960개, 73,247개사에 비하여 최근 5년간 약 20%, 28% 증가하였다(KICOX, 2017). 이러한 산업의 집적화 및 고도화는 중금속을 포함한 많은 오염물질을 발생시켜 대기, 수질 및 토양 등 다양한 환경오염을 일으키고 있다. 그 중에서도 토양은 물이나 공기와 달리 이동성이 낮기 때문에 오염물질이 토양에 유입되면 쉽게 노출되지 않아 장기간 토양에 잔류 할 수 있다. 산업단지에 의한 인근 농경지 토양 중금속 오염도 조사는 1999년부터 실시하였으나 특정 지역과 산업단지를 조사한 것에 국한되어 있으며 조사된 취약 농경지에 대한 개선책이 이루어지고 있지 않은 실정이다.

토양의 중금속 오염도를 평가하는 방법은 크게 토양 내 총 중금속 농도를 분석하여 평가하는 방법과 오염 농도를 기반으로 모델 식에 적용하는 지표평가 방법이 있다(Cheng et al., 2007; Jung et al., 2011; Brady et al., 2015). 지금까지 농경지 토양의 중금속 오염도 조사는 환경부에서 고시한 총 중금속 농도를 기준으로 평가하는 단순한 방법으로 진행되었다. 그러나 이 방법은 토양의 위치적 특성을 고려하지 않은 평가 방법으로 해당지역의 중금속 오염 복원대책을 마련하기 위해서는 다양한 중금속 오염도 평가를 통하여 주변 오염원의 영향과 오염경로, 오염수준을 정확히 파악해야 한다. 지표평가는 이와 달리 토양의 위치적 특성을 고려하여 다수의 지점에 대한 중금속 오염도를 상대적으로 평가하는 방법으로 주변 오염원의 영향과 오염수준을 간접적으로 설명하는데 유용하게 사용되고 있다(Loska et al., 2004; Jung et al., 2015). 지표평가 방법에는 다양한 방법들이 존재하는데 기본적으로 가장 널리 사용되고 있는 Contamination Factor (CF)가 있으며, 침전물 또는 퇴적물의 중금속 오염도 평가에 사용되는 Hakanson's modified degree (mC_d)가 있다. 또한 최근 토양의 중금속 오염도 평가에 많이 이용되고 있는 Index of geoaccumulation (I_{geo})와 다원소의 중금속 오염도를 복합적으로 한 번에 나타내는 Pollution Index (PI)가 있다(Kloke, 1979; Muller, 1979; Hakanson, 1980; Loska et al., 2004; Gong et al., 2008; Gowd and Govil, 2009; Lee et al., 2017).

토양 내 높은 중금속 함량은 재배 작물 내 중금속 축적을 유발할 수 있다. 작물의 중금속 축적은 토양의 총 중금속 함량보다 식물이 이용 가능한 형태의 중금속 함량으로 결정되며(Geebelen et al., 2002; Kim et al., 2012), 이러한 형태의 중금속은 토양의 화학적 특성에 영향을 받는다(Kim et al., 2007). 이전의 연구결과에서 토양 내 중금속의 용해도는 토양의 pH, 유기물 함량, 유효인산 함량에 영향을 받으며, 이러한 인자들은 토양의 시비관리를 통해 충분히 조절 가능하다고 보고하였다(Street et al., 1978; McBride et al., 1997; Redman et al., 2002; Weng et al., 2002; Zwonitzer et al., 2003). 따라서 식물이 이용 가능한 형태의 중금속 함량은 토양 시비관리의 영향을 받게 된다.

경남과 경북 지역은 국내 다른 지역에 대비하여 농경지로 중금속이 유입될 가능성이 더욱 높은 지역이다. 전국의 약 40%에 해당하는 429개의 산업단지가 집약되어 있으며 도색, 금속가공, 화학 등 중금속 유출가능성이 높은 업종을 포함하는 산업단지들이 많아 인근 농경지 토양의 중금속 오염이 우려되는 실정이다. 따라서 본 연구는 1) 경남북 지역에 분포하는 산업단지 인근 농경지 토양을 대상으로 토양 중금속 함량분석 및 오염지표를 이용하여 토양 중금속 오염수준을 파악하고 2) 토양 내 식물이 이용 가능한 형태의 중금속 함량과 토양의 화학성과의 관계를 구명하기 위하여 실시되었다.

Materials and Methods

토양 시료 채취 및 토양 중금속 함량 분석 본 연구를 수행하기 위하여 경남북 지역에 위치하고 기계, 자동차 부품, 화학, 조선 등 중금속 유출 가능성이 있는 업종을 포함하고 있는 산업단지 10곳을 선정하였다. 각 산업단지의 주요 업종 및 위치는 Table 1에 나타내었다. 토양시료는 산업단지 인근에 위치한 농경지 총 85개 지점에서 표층인 0~15 cm 깊이에서 hand auger (내부 직경 6.6 cm)로 채취하였다. 한 필지의 농경지는 균등하게 3등분하여 각각의 시료를 채취한 후 혼합하여 하나의 시료로 실험에 이용하였다. 토양시료채취 대상 농경지는 산업단지의 동서남북 방향으로 이격거리 1 km 이내에 있는 곳으로 선정하였으며, 또한 산업단지로부터 5 km 이상 떨어져있는 비오염 지역의 농경지 토양을 채취하여 배경토양 시료로 이용하였다. 토양 시료 채취는 2016년 4월 1일부터 2016년 5월 31일까지 수행하였다.

Table 1. Selected industrial complexes located in Gyeongnam and Gyeongbuk provinces for monitoring of heavy metal(loid)s pollution in arable soil.

Industrial complex	Region	Main industry	Location		<i>n</i> [†]
			Latitude (N)	Longitude (E)	
A	Gyeongju	Automobile parts, Chemical	35° 40' 11.11"	129° 19' 36.57"	4
B	Uiseong	Fiber, Chemical	36° 20' 02.84"	128° 40' 11.61"	11
C	Chilgok	Automobile parts, Fiber	35° 57' 25.78"	128° 24' 33.85"	6
D	Busan	Machine, Metalworking	35° 05' 32.35"	128° 51' 32.93"	20
E	Ulsan	Metalworking, Chemical	35° 38' 21.89"	129° 18' 55.86"	6
F	Uiryeong	Machine	35° 18' 57.86"	128° 16' 30.04"	6
G	Sacheon	Metalworking, Chemical	35° 03' 57.69"	128° 03' 43.50"	5
H	Changnyeong	Machine, Metalworking	35° 35' 37.74"	128° 28' 27.90"	6
I	Geoje	Shipbuilding	34° 56' 03.83"	128° 35' 53.49"	5
J	Haman	Machine	35° 22' 04.13"	128° 28' 53.60"	16

[†]Number of soil sampling sites within 1 km distance from industrial complex.

채취한 토양 시료는 풍건세토 후 2 mm 입도로 체질하여 보관하였으며 중금속 함량 분석은 환경부 토양오염공정 시험법에 준하여 토양시료를 0.1 mm (150 mesh) 입도로 체 거름한 것을 사용하였다. 토양 내 총 중금속 함량은 토양 시료 2 g에 왕수 (HNO₃:HCl=1:3) 28 ml을 가하여 150°C에서 2시간 동안 분해하였다 (Ministry of Environment, 2010; US-EPA, 1996). 분해된 시료의 As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 함량은 ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer, Perkinelmer ICP optima 5300DV, United states)를 이용하여 정량하였다.

토양 내 중금속 중 식물이 이용 가능한 형태의 중금속 함량을 조사하기 위하여 토양시료 3 g에 1 M NH₄OAc 용액 30 ml를 넣은 후 30분 동안 교반하였으며, 교반 후 NO.2 filter paper를 이용하여 침출하였다 (Symeonides and McRae, 1977). 침출한 용액 내 As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 함량은 ICP-OES를 이용하여 정량하였다.

토양 중금속 함량 회수율 검증 본 실험에서는 중금속 분석법의 정확성을 평가하기 위하여 토양 내 중금속 함량에 대한 표준인증물질 (BAM-U112a)을 상위에 제시한 방법으로 분석하였다. 표준인증물질 (BAM-U112a)을 분석한 결과, 평균 회수율은 90%의 Cu를 제외하고 95% 이상으로 나타났다 (Table 2).

Table 2. The results of certified reference materials for checking the analytical accuracy ($n=3$).

Reference material	Heavy metals	Certified value	Observed value	Recovery rate
		Mean \pm U [†] (mg kg ⁻¹)	AM \pm SD [‡] (mg kg ⁻¹)	AM \pm SD (%)
BAM-U112a	As	10.3 \pm 0.5	9.6 \pm 0.15	95.1 \pm 1.48
	Cd	4.12 \pm 0.15	4.3 \pm 0.07	104 \pm 1.62
	Cu	75.5 \pm 3.1	67.7 \pm 1.2	89.6 \pm 1.53
	Ni	10.1 \pm 0.5	10.4 \pm 0.6	103 \pm 5.97
	Pb	198 \pm 8	198 \pm 3.6	100 \pm 1.82
	Zn	198 \pm 6	193 \pm 4.6	97.5 \pm 2.31

[†]U: uncertainty (half-width of the 95% confidence interval).

[‡]AM \pm SD: arithmetic mean \pm standard deviation.

토양의 화학적 특성 분석 토양시료의 pH는 토양과 증류수의 비를 1:5로 한 시간 교반하여 pH meter (starter 3000, Ohaus, USA)로 측정하였다. 유기물 함량은 Wakley and Black 방법 (Sparks, 1996)으로, 유효인산의 함량은 Lancaster method (RDA, 1988)로 분석하였다. 치환성 양이온 함량을 분석하기 위하여 토양시료와 1M NH₄OAc 용액 비를 1:10으로 넣은 후 30분 동안 교반하였고, 교반 후 NO.2 filter paper를 이용하여 침출하였다. 침출한 용액 내 K, Ca, Mg 등의 함량은 ICP-OES를 이용하여 정량하였다. 토양의 음하전도를 측정하기 위하여 토양 5 g에 1 M NaCl 30 ml을 가하여 1시간 동안 교반한 후 원심분리하여 상등액을 따라내고 남아 있는 토양에 ethyl alcohol 20 ml을 가하여 남아있는 침출액을 3회 반복하여 씻어냈다. Ethyl alcohol을 분리시킨 후 상등액은 따라내고 남은 토양에 1 M NH₄OAc 30 ml을 가하여 1시간 동안 침출하였다. 침출 후 여과시킨 여과액 내의 나트륨(Na)의 함량을 ICP-OES로 분석하여 토양의 음하전도를 구하였다.

토양 중금속 오염도 평가 산업단지 인근 농경지 토양의 중금속 오염도를 평가하기 위하여 중금속별 오염상태를 상대적 지수로 표현할 수 있는 오염지수 (Pollution index, PI), 오염계수 (Contamination factor, CF) 및 지화학적 농축계수 (I_{geo})를 각각 산출하였다 (Loska et al., 2004; Krishna and Govil, 2008; Gowd and Govil, 2010; Mmolawa et al., 2011).

그 중에서 오염지수 (PI)는 Kloke (1979)가 제안한 중금속 항목별 허용한계치 (Tolerance level, As 20, Cd 3, Cu 100, Ni 50, Pb 100, Zn 300 mg kg⁻¹)를 근거로 하여 토양오염 정도를 평가하는 방법으로, 환산식은 다음과 같다.

$$\text{오염지수 (PI)} = \frac{\sum \left(\frac{\text{Heavymetal(loid)s Conc. in soil}}{\text{Toierance level}} \right)}{\text{The number of heavy metal(loid)s}} \quad (\text{Eq. 1})$$

오염지수의 값은 0~1 범위로 산출되며 크게 두 부류, 오염지와 비 오염지로 나눌 수 있다 (Table 3).

오염계수 (CF)는 Hakanson (1980)이 중금속 오염도를 평가하기 위하여 제안한 방법으로 기준배경 (background) 토양의 중금속 함량을 이용하여 산출하였고, 환산식은 다음과 같다.

$$\text{오염계수 (CF)} = \frac{\text{Heavy metal(loid)s Conc. in soil}}{\text{Heavy metal(loid)s Conc. of background soil}} \quad (\text{Eq. 2})$$

산출된 CF 값은 근접오염 (Low polluted), 중간오염 (Moderately polluted), 경보오염 (Heavily polluted), 위험오염 (Extremely polluted)으로 나누었다 (Table 3).

지화학적 농축계수 (Index of geoaccumulation, I_{geo}) 역시 기준배경 (background) 토양의 중금속함량을 이용하여 중금속 오염 축적도를 평가하는 방법으로 환산식은 다음과 같다.

$$\text{지화학적 농축계수 } (I_{geo}) = \log_2 \left(\frac{\text{Heavy Metal(loid)s Conc. of Sample soil}}{1.5 \times \text{Heavy metal(loid)s Conc. of background soil}} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

환산식에서 “1.5” 상수는 기원물질의 중금속 함량변화를 보정하기 위한 보정 상수이다. 산출된 I_{geo} 값은 Muller (1979)에 의해 제시된 Index of geoaccumulation을 이용하여 평가하였고 분류는 비오염 (Unpolluted), 근접오염 (Unpolluted to moderately polluted), 중간오염 (Moderately polluted), 주의오염 (Moderately to heavily polluted), 경보오염 (Heavily polluted), 대책오염 (Heavily to extremely polluted), 위험오염 (Extremely polluted)으로 나누었다 (Table 3).

Table 3. Classification criterion of PI, CF, and I_{geo} .

Assessment method	Classification	Level of pollution
PI	PI < 1	Unpolluted
	PI > 1	polluted
CF	CF < 1	Low polluted
	1 < CF < 3	Moderately polluted
	3 < CF < 6	Heavily polluted
	6 < CF	Extremely polluted
I_{geo}	$I_{geo} < 0$	Unpolluted
	$0 < I_{geo} < 1$	Unpolluted to moderately polluted
	$1 < I_{geo} < 2$	Moderately polluted
	$2 < I_{geo} < 3$	Moderately to heavily polluted
	$3 < I_{geo} < 4$	Heavily polluted
	$4 < I_{geo} < 5$	Heavily to extremely polluted
	$5 < I_{geo}$	Extremely polluted

통계적 처리 공단 인근 농경지 토양의 화학적 특성 (pH, 유기물함량, 유효인산함량, 토양의 음하전도)과 식물이 이용 가능한 형태의 중금속 함량의 상관관계를 분석하기 위하여 Sigma plot (version 8.0)을 이용하여 상관계수 (r)를 구하고 상관계수의 유의수준표를 이용하여 r 값의 유의수준이 $p < 0.05$, $p < 0.01$ 그리고 $p < 0.001$ 일 때 *, **, ***로 나타내었다.

Results and Discussion

토양 내 총 중금속 함량 경남북 지역에 위치하고 있는 10개의 산업단지를 대상으로 인근 농경지 토양 내 중금속 오염정도를 파악하기 위하여 토양 내 6종의 (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) 중금속 총 함량을 분석하고, 각 산업단지별 평균함량을 나타내었다 (Table 4). 각 산업단지 인근에서 채취한 농경지 토양 내 평균 총 중금속 함량은 I 산업단지의 As 함량 (28 mg kg^{-1})을 제외하고 토양환경보전법에 공시된 토양오염 우려기준을 초과하진 않았으나 대부분이 우리나라 농경지 토양 내 평균 중금속 함량보다 높은 것으로 나타났다.

Table 4. Concentration of total heavy metal(loid)s in arable soils located nearby each industrial complex.

Industrial Complex		Total heavy metal(loid)s (mg kg^{-1})					
		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
A	Mean	0.9	0.3	8.9	12	17	56
	Range	0.3-1.2	0.3-0.4	8.4-9.3	12-13	15-17	52-60
B	Mean	11	0.8	72	20	40	85
	Range	4.6-18	0.6-1.0	21-174	16-23	26-90	69-110
C	Mean	7.0	0.4	13	22	23	48
	Range	4.5-9.4	0.2-0.7	11-16	15-31	18-29	42-55
D	Mean	2.2	0.6	11	9.5	28	100
	Range	0.8-4.3	0.1-1.9	6.8-17	7.0-15	11-52	43-219
E	Mean	14	0.6	13	72	30	70
	Range	3.9-37	0.1-1.3	8.1-24	7.4-155	17-62	60-99
F	Mean	1.8	0.9	29	16	24	123
	Range	0.6-2.9	0.8-1.0	25-35	15-17	20-28	100-152
G	Mean	7.9	1.2	24	33	19	78
	Range	7.74-8.2	1.1-1.4	21-29	28-40	18-21	73-81
H	Mean	19	2.1	36	31	24	97
	Range	14-26	1.9-2.4	31-46	27-43	17-29	86-109
I	Mean	28	2.3	22	14	65	132
	Range	14-49	1.0-3.7	17-28	9.5-17	43-97	113-153
J	Mean	6.3	1.1	25	23	28	102
	Range	3.1-9.8	0.5-1.6	17-34	19-26	20-47	83-133
Warning criteria [†]		25	4	150	100	200	300
Mean value of Korean arable soils		6.2	0.1	19	15	20	71

[†]Warning criteria for arable soil established by the soil environmental conservation Act of Korea.

조사대상이었던 10개의 산업단지 인근 농경지 85필지 중 토양오염 우려기준을 초과하는 농경지는 총 6 곳으로, B 공단 인근 농경지 한 곳에서 Cu 함량이 174 mg kg^{-1} 로 Cu의 우려기준 (150 mg kg^{-1})을 초과하였고 E 산업단지에서도 농경지 한 곳에서 As 와 Ni 함량이 각각 37 mg kg^{-1} , 155 mg kg^{-1} 로 우려기준 (As: 25 mg kg^{-1} , Ni: 100 mg kg^{-1})을 초과하였다. H와 I 산업단지 인근 농경지에서는 As 함량이 각각 25 mg kg^{-1} , 26 mg kg^{-1} 그리고 38 mg kg^{-1} , 49 mg kg^{-1} 으로 2 필지 씩 우려기준을 초과한 것으로 나타났다. 우려기준을 초과한 산업단지의 주요 업종은 I 산업단지의 조선산업

을 제외하고 화학 또는 금속가공을 공통적으로 포함하고 있으며, 산업활동에서 배출되는 분진, 폐수 및 폐기물 등을 통하여 인근 농경지 토양으로 중금속이 유입되었을 것으로 판단된다 (Kisku et al., 2000; Hong et al., 2010).

산업단지 인근 농경지 토양 내 평균 총 중금속 함량이 아직까지 토양오염 우려기준치를 초과하지는 않으나 대상 산업단지에서 산업활동이 활발히 진행되고 있고 주변 토양으로 중금속이 지속적으로 유출될 가능성이 있어 향후 대상 지역 인근 농경지 토양 내 중금속 함량에 대하여 주기적인 조사가 이루어져야 할 것으로 판단된다. 또한 산업단지 인근 농경지 토양의 중금속 오염도를 조사하기 위해서는 주요 업종을 고려하여 대상 산업단지를 선정할 필요가 있으며, 산업단지에서 인근 농경지로 중금속이 유입되는 경로를 파악하기 위해 보다 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

토양 중금속 오염도 평가 산업단지 인근 농경지 토양의 중금속 오염도를 좀 더 효과적으로 파악하기 위하여 오염지수 (Pollution index, PI), 오염계수 (Contamination factor, CF) 및 지화학적 농축계수 (Index of geoaccumulation, I_{geo})를 산출하여 산업단지별로 나타내었다.

토양의 총 중금속 함량을 중금속의 허용한계치 (As 20, Cd 3, Cu 100, Ni 50, Pb 100, Zn 300 $mg\ kg^{-1}$)를 근거로 산출한 오염지수 (PI) 값은 토양에서 외부환경으로부터 유입되어 나타날 수 있는 복합적인 중금속 오염정도를 정량화하기 위한 목적으로 도입되었다 (Kloke, 1979). 오염지수 (PI)의 값이 1보다 크면 중금속 오염지역이고, 1 이하는 비오염 지역으로 구분할 수 있다 (Table 3). 각 산업단지 별 인근 농경지 토양의 평균 PI 값은 대체로 0.5 이하로 측정되어 모두 비오염 지역으로 판단된다 (Fig. 1). 토양 내 총 중금속 함량을 기준으로 볼 때 토양오염 우려기준을 초과하는 지역이 존재함에도 불구하고 모두 비오염 지역으로 나타나는 이유는 PI값이 토양 내 6종의 중금속 함량을 복합적으로 나타낸 것이기 때문에, 각각의 중금속 원소에 대한 오염도를 평가하기 힘들다는 한계가 존재한다.

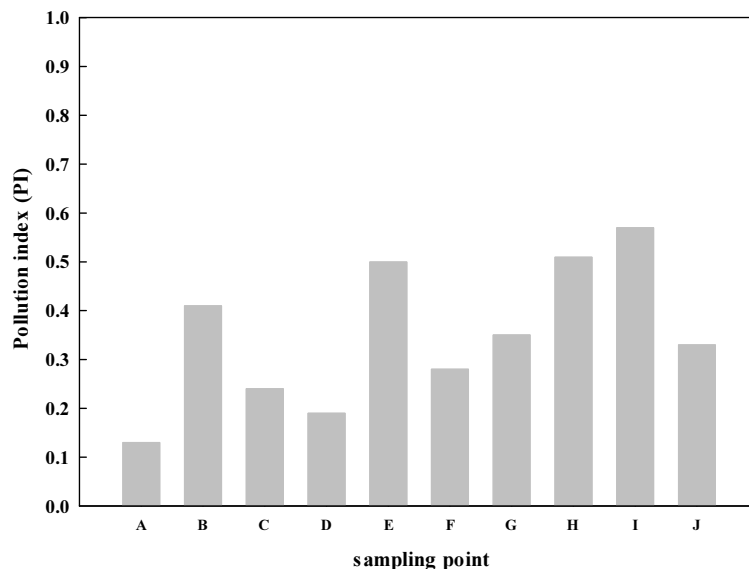


Fig. 1. Pollution index (PI)[†] of heavy metal(loid)s concentration in arable soils nearby industrial complex ([†] \sum (heavy metal(loid)s concentration in arable soil / tolerance level) / number of heavy metals).

오염계수 (CF)는 기초적으로 널리 사용되는 방법 중 하나로 배경토양의 중금속 함량을 기준으로 대상 토양의 중금속 오염상태를 나타낸 지표평가 방법이다 (Hakanson, 1980). 각 산업단지별 평균 CF값을 비교한 결과, C와 J 산업단

지는 중금속에 대한 CF값이 3 이하로 중간오염 수준으로 나타났지만 나머지 산업단지의 평균 CF값은 3 이상으로 경보오염, 위험오염 단계의 높은 오염수준을 보였고 E 산업단지에서 가장 높게 나타났다 (Table 5). 또한 조사대상 산업단지 중에서 화학 업종을 포함하고 있는 산업단지의 경우 Cd의 오염도가 높게 나타났고, 기계 및 금속가공을 포함하는 산업단지의 경우 As의 오염도가 높게 나타났다. 본 연구 결과뿐만 아니라 이전 연구에서도 산업단지 인근 농경지 토양의 중금속 함량이 산업단지의 영향을 받지 않은 배경토양에 비하여 높은 것으로 보고되었다 (Loska et al., 2004; Gowd and Govil, 2009; Hu et al., 2013). Jung et al. (2015)은 본 연구결과와 마찬가지로 산업단지 인근지역에서 조사대상 중금속 중 Cd, As, Ni의 농도가 높게 검출되었고 주로 석유화학과 기계 및 금속가공 산업의 영향을 받은 것이라고 보고하였다.

지화학적 농축계수 (Index of geoaccumulation, I_{geo})는 대상 토양의 중금속 오염상태를 배경토양에 보정계수 (1.5)를 곱한 것을 기준으로 산출한 값이다 (Muller, 1979). 각 산업단지별 평균 I_{geo} 값은 대부분 2이하로 경보오염 수준으로 나타난 CF결과와는 달리 중간오염수준으로 나타났으며, E 산업단지에서 가장 높게 나타났다 (Table 5). E 산업단지는 중금속 유출가능성이 높은 기계 및 금속가공과 화학 두 업종을 모두 포함하고 있어 As와 Cd를 비롯한 다양한 원소에 대하여 오염도가 높게 나타나는 것으로 판단된다. CF와 I_{geo} 결과를 비교하였을 때 6종의 중금속 중 Cd의 오염수준이 다른 원소들에 비하여 높게 나타난 것을 확인할 수 있는데 이는 산업단지로부터 인근 농경지로의 Cd 유출가능성을 시사하고 있다. 비록 조사대상 농경지 토양 내 Cd의 함량이 토양오염 우려기준을 넘지 않더라도 장기적 산업활동의 영향으로 인한 Cd 오염에 주의해야 할 것으로 사료된다.

Table 5. Averaged pollution indices of heavy metal(loid)s in arable soils located nearby each industrial complex.

Industrial complex	Contamination factor [†]						Index of geoaccumulation [‡]					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
A	3.4	9.6	3.5	3.3	3.9	3.0	1.2	2.7	1.2	1.2	1.4	1.0
B	2.2	5.7	7.2	3.2	3.1	1.9	0.6	1.9	2.3	1.1	1.0	0.4
C	3.0	2.8	2.5	2.2	2.1	1.8	1.0	0.9	0.7	0.5	0.5	0.2
D	3.3	4.7	2.3	2.0	5.0	3.3	1.1	1.6	0.6	0.4	1.7	1.1
E	11.8	9.4	2.2	11.6	4.1	2.8	3.1	2.6	0.6	3.0	1.5	0.9
F	4.5	3.5	2.8	3.2	2.8	2.7	1.6	1.2	0.9	1.1	0.9	0.9
G	3.2	9.4	2.0	5.8	1.8	1.9	1.1	2.7	0.4	1.9	0.2	0.4
H	6.8	3.1	3.2	3.3	1.8	1.7	2.2	1.0	1.1	1.1	0.3	0.1
I	8.1	3.6	2.1	1.5	4.6	2.7	2.4	1.3	0.5	0.0	1.6	0.9
J	2.0	1.9	2.5	1.8	1.6	1.3	0.4	0.3	0.7	0.3	0.1	-0.2

[†]heavy metal(loid)s concentration in arable soil / background concentration.

[‡] $\log_2 [(M) \text{ sample} / 1.5 (M) \text{ background}]$.

토양 내 유효태 중금속 함량과 토양 화학성의 관계 식물이 이용 가능한 형태의 유효태 중금속 함량과 토양의 화학적 특성과의 관계를 조사하기 위하여 1 M NH_4OAc 로 침출한 유효태 중금속 함량과 토양의 pH, 유기물 함량, 유효인산의 함량, 토양의 음하전도를 분석하였다. 토양 내 유효태 중금속 함량을 침출하는 방법에는 EDTA, CaCl_2 , DPTA, NH_4NO_3 (Lindsay et al., 1978; Rauret, 1998; Lu, 1999)등을 이용한 여러 가지 방법이 있으나 이 중 1 M NH_4OAc 를 이용하여 유효태 중금속을 분석하는 방법이 Cd, Zn을 포함한 조사대상 중금속 분석에 많이 이용되어 본

연구에서 유효태 중금속 분석방법으로 채택하였다 (Bolan et al., 2003; Hong et al., 2008, 2010; Narwal et al., 2008; Park et al., 2017). Table 6은 각 산업단지별 평균 유효태 중금속 함량과 유효태 중금속 함량이 총 중금속 함량에 대하여 차지하는 비율을 나타내었다. 조사대상 산업단지 인근 농경지 토양 내 유효태 중금속 함량이 총 중금속 함량에 대하여 차지하는 평균 비율은 As의 경우 2.8%, Cd은 12.3%, Cu와 Ni은 1%, Pb는 0.8%, Zn의 경우 0.5%로 총 중금속 함량에 비해 낮은 비율로 존재하였다. 다른 중금속에 비하여 독성이 강한 As와 Cd은 중금속의 유효도가 높게 나타나 이에 대한 주의가 요구되며 두 금속의 유효도를 낮출 필요가 있다. 조사대상 토양 내 유효태 중금속의 함량은 총 중금속 함량에 낮은 상관성을 보였는데 이는 유효태 중금속 함량이 총 중금속 함량뿐만 아니라 토양의 화학적 특성의 영향을 받았기 때문으로 판단된다. 산업단지 인근 농경지 토양의 pH는 최소 4.4에서 최대 7.6까지 산성토양에서 중성 토양까지 다양하게 분포하였고 유기물과 유효인산의 평균함량은 각각 15~29 g kg⁻¹, 175~711 mg kg⁻¹, 토양의 음하전도는 평균 5.5~11 cmol_c kg⁻¹로 분포하였다 (Table 7). 시료 채취 시, 조사대상 농경지는 밭토양보다 논토양의 비율이 우세하였기 때문에 전체적인 화학적 특성의 평균값은 유효인산 함량을 제외하고 우리나라 논토양의 특성과 유사하게 나타났다.

Table 6. Concentration of 1M NH₄OAc extractable heavy metal(loid)s in arable soils located nearby each industrial complex.

Industrial complex	1M NH ₄ OAc extractable heavy metal(loid)s (mg kg ⁻¹)						
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	
A	Mean	0.06 (6.95) [†]	0.06 (10.7)	0.15 (1.63)	0.19 (1.45)	0.33 (1.68)	0.66 (1.07)
	S.D	0.02	0.04	0.02	0.04	0.35	0.43
B	Mean	0.08 (0.73)	0.04 (5.35)	0.32 (0.93)	0.52 (2.23)	0.09 (0.29)	0.35 (0.41)
	S.D	0.04	0.02	0.47	0.57	0.10	0.19
C	Mean	0.02 (0.26)	0.08 (11.6)	0.09 (0.73)	0.11 (0.53)	0.06 (0.27)	0.07 (0.14)
	S.D	0.01	0.09	0.02	0.02	0.03	0.04
D	Mean	0.12 (6.59)	0.08 (12.4)	0.23 (2.14)	0.22 (2.20)	0.28 (1.75)	0.71 (0.98)
	S.D	0.11	0.06	0.10	0.09	0.29	0.68
E	Mean	0.06 (0.85)	0.05 (8.08)	0.08 (0.75)	0.14 (1.09)	0.07 (0.26)	0.31 (0.47)
	S.D	0.03	0.01	0.02	0.03	0.04	0.15
F	Mean	0.08 (2.08)	0.02 (1.79)	0.13 (0.44)	0.15 (0.95)	0.05 (0.21)	0.10 (0.08)
	S.D	0.16	0.01	0.05	0.05	0.03	0.04
G	Mean	0.19 (2.38)	0.07 (5.21)	0.20 (0.74)	0.38 (1.17)	0.03 (0.15)	0.39 (0.50)
	S.D	0.15	0.04	0.25	0.26	0.01	0.15
H	Mean	0.06 (0.35)	0.03 (1.40)	0.20 (0.55)	0.16 (0.50)	0.05 (0.20)	0.33 (0.34)
	S.D	0.03	0.01	0.11	0.02	0.02	0.14
I	Mean	0.05 (0.20)	0.17 (4.31)	0.26 (1.18)	0.14 (1.04)	0.06 (0.10)	0.19 (0.14)
	S.D	0.01	0.18	0.06	0.05	0.03	0.13
J	Mean	0.07 (1.13)	0.07 (5.93)	0.18 (0.71)	0.13 (0.58)	0.26 (0.97)	0.39 (0.38)
	S.D	0.03	0.03	0.12	0.03	0.18	0.22

[†](): averaged percentage of ratio of concentration of plant available heavy metals to concentration of total heavy metal(loid)s.

Table 7. Chemical properties of arable soils located nearby each industrial complex.

Industrial Complex		pH	OM [†] (g kg ⁻¹)	Av. P ₂ O ₅ [†] (mg kg ⁻¹)	Ex.cations (cmol _c kg ⁻¹)			Negative charge (cmol _c kg ⁻¹)
					K	Ca	Mg	
A	Mean	5.9	15	175	0.1	4.4	0.9	5.5
	S.D	0.4	1.5	14	0.1	1.2	0.3	1.5
B	Mean	6.5	21	502	0.4	5.1	1.4	7.0
	S.D	0.5	8.5	147	0.2	1.5	0.4	1.8
C	Mean	6.4	25	206	0.2	5.8	1.7	7.9
	S.D	0.3	5.5	31	0.1	1.0	0.3	1.2
D	Mean	6.3	26	462	0.3	5.6	1.5	7.7
	S.D	1.0	8.0	150	0.1	2.7	0.9	3.6
E	Mean	5.9	24	238	0.3	5.5	1.7	7.7
	S.D	0.5	3.7	52	0.1	0.8	0.2	1.0
F	Mean	5.9	29	711	0.5	6.6	3.2	11
	S.D	0.4	4.1	226	0.1	0.8	0.8	1.2
G	Mean	6.7	25	179	0.7	7.9	2.5	11
	S.D	0.4	0.4	11	0.2	2.3	0.6	2.0
H	Mean	6.2	16	317	0.7	7.4	2.5	11
	S.D	0.5	2.4	95	0.4	1.0	0.4	1.4
I	Mean	5.7	24	283	0.5	4.9	1.5	7.0
	S.D	0.3	8.9	95	0.2	1.4	0.5	2.0
J	Mean	6.4	19	250	0.4	6.0	1.8	8.3
	S.D	0.6	8.2	57	0.2	2.7	0.9	3.7
Korean paddy soils [‡]		5.9	26	131	0.3	5.1	1.3	7.8

[†]OM: organic matter, Av. P₂O₅: available phosphate.

[‡]Korean paddy soils: Mean value of the chemical properties in Korean paddy soils (2011, RDA).

작물의 중금속 흡수는 토양의 총 중금속 함량보다 유효태 중금속 함량에 의해 결정되며 (Geebelen et al., 2002; Kim et al., 2012), 유효태 중금속은 토양의 화학적 특성의 영향을 받는다 (Kim et al., 2007). 실제 산업단지 인근 농경지 토양 내 유효태 중금속 함량과 토양의 화학적 특성과의 상관관계를 조사한 결과, 토양의 pH와 유효태 중금속 함량은 As와 Ni를 제외한 모든 중금속 원소에 대하여 유의한 부의 상관관계를 나타냈다 (Table 8). 토양의 pH가 증가하게 되면 토양의 음하전도가 증대되며 결과적으로 토양의 pH 증가로 인해 토양의 양이온 흡착능이 증대하게 된다 (Naidu et al., 1994). 여러 연구결과에서 토양의 음하전도가 증가하면 양하전을 띠는 중금속 이온의 흡착이 증가된다고 보고하였다 (Bolan et al., 1999, 2003, 2013; Hong et al., 2007, 2010). 본 연구에서도 토양의 pH 뿐만 아니라 토양의 음하전도와 유효태 Cd, Pb, Zn 함량이 유의한 부의 상관관계를 나타내었다. 다른 양이온성의 중금속과는 달리 As는 토양 내에서 음이온으로 존재하며 토양의 산화-환원 전위 상태에 따라 환원 형태인 As⁺³와 산화 형태인 As⁺⁵ 나뉠 수 있다. 토양의 pH는 두 형태의 As의 용해도를 결정짓는 중요한 요인으로 알려져 있으나 본 연구에서는 유의한 상관관계를 확인할 수 없었으며 이러한 결과는 다른 연구결과에서도 확인할 수 있었다 (Wasay et al., 2000; Adriano, 2001).

토양 내 유효인산의 함량과 유효태 중금속 함량은 Cd에서만 유의한 부의 상관관계가 나타났다. 선행된 연구결과에서는 Cd, Cu, Pb, Zn 으로 오염된 토양에 인산을 사용하였을 때 이러한 중금속들이 토양 내에 부동화되어 식물에 대한

유효도가 감소한다고 보고하였다 (Lindsay, 1979; Bolan et al., 2003; Thawornchaisit and polprasert, 2009, Hong et al., 2010). 그러나 이러한 연구들은 중금속으로 오염된 토양에 인산을 과량 시비하거나 동일한 조건에서 인산의 처리에 따른 효과를 조사한 것으로 본 연구와는 조사방법에 큰 차이가 있다. 본 연구에서 조사대상이 된 농경지 토양들은 서로 다른 토양 특성을 가지고 있는 조건으로 유효인산에 대한 유효태 중금속 함량과의 관계를 찾기가 어려운 것으로 판단된다.

토양 내 유기물의 함량과 유효태 중금속 함량은 Pb와 Zn에 대하여 유의한 부의 상관관계를 나타냈다. 토양 유기물을 주로 구성하고 있는 부식 (humus)은 외부 표면에 카르복실기 (COOH), 히드록실기 (OH)와 같이 음하전을 띠는 작용기를 다량으로 포함하고 있어 토양용액의 수소이온 (H^+)을 흡착시켜 토양의 pH를 증대시키고 Pb, Zn과 같은 양이온성 중금속의 용해도를 낮춘다 (McBride, 1994; Kashem and Singh, 2001). 일부 연구에서 토양에 유기물의 사용량을 증가시킴에 따라 토양의 pH가 증대하며 유효태 Pb, Zn의 함량이 감소하는 결과를 보고하였다 (Bolan et al., 2003; Liu et al., 2009). 유기물이 유효태 중금속 함량에 영향을 미치는 궁극적인 효과는 토양의 유기물 함량에 따른 토양의 pH 변화에 기인한 것이다.

이상의 결과를 바탕으로 본 연구에서 조사한 토양의 화학적 특성 중 토양의 pH 변화가 다른 화학적 특성보다 양이온성 중금속의 유효도를 결정짓는 중요한 요인으로 판단되는 반면, As의 유효도는 토양의 pH 외에 Fe, Al 함량, 점토 함량 등과 같은 다른 인자의 영향을 받을 것으로 판단된다 (Sarkar et al., 2006). 따라서 산업단지 인근 농경지 토양 내 중금속의 유효도를 낮추기 위해서는 석회와 같은 토양개량제를 이용하여 토양의 pH를 증대시키는 것이 효과적인 토양관리 방안이 될 것으로 사료된다.

Table 8. Correlations between 1M NH_4OAc extractable heavy metal(loid)s and soil properties.

Chemical properties	Log (1M NH_4OAc extractable heavy metals)					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
pH	-	-0.406***	-0.313**	-	-0.411***	-0.338**
Log (OM^{\dagger})	-	-	-	-	-0.337**	-0.289**
Log (Av. $P_2O_5^{\ddagger}$)	-	-0.243*	-	-	-	-
Log (Negative charge)	-	-0.412***	-	-	-0.527***	-0.350***

$^{\dagger}OM$: organic matter, $^{\ddagger}Av. P_2O_5$: available phosphate.

Conclusions

산업단지 인근 농경지 토양의 중금속 오염도를 조사한 결과 평균 총 중금속 함량은 토양오염 우려기준을 초과하지 않았으나 평균 우리나라 농경지 토양 내 중금속 함량보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 지표평가를 통하여 농경지 오염에 산업단지가 미치는 영향을 확인하였을 때 조사대상 농경지는 모두 배경토양에 비하여 중간오염 (moderate polluted) 정도의 수준을 보였고 E 산업단지의 경우 CF, I_{geo} 두 오염지표에서 중간오염이상의 수준을 나타내었다. 또한 산업단지의 주업종이 화학 또는 기계 및 금속가공을 포함하는 경우 농경지 토양의 Cd와 As의 오염도가 각각 높게 나타났다. 따라서 농경지 토양은 인근에 위치한 산업단지의 영향을 받으며 산업단지의 주업종에 따라 중금속 원소별 오염도가 다르게 나타날 수 있다. 그리고 토양의 화학적 특성과 유효태 중금속과의 관계를 확인하였을 때, Cd, Pb, Zn

과 같은 양이온성 중금속의 함량은 토양의 pH, 유효인산 및 유기물 함량, 토양의 음하전도에 유의한 부의 상관관계를 나타내었다. 특히 토양의 화학성 중에서 토양의 pH와 음하전도가 양이온성 유효태 중금속의 함량과 상관성이 높은 것으로 나타났다. 다른 중금속과 달리 음이온 형태로 존재하는 As의 경우 위 인자들과 어떠한 상관관계도 나타나지 않았는데 이는 점토함량, Fe, Al 함량 등 다른 인자의 영향을 받을 것으로 판단된다.

따라서 산업단지 인근 농경지에서 재배되는 농산물의 중금속 안정성을 높이기 위해서는 석회와 같은 토양개량제를 이용하여 토양의 pH와 음하전도를 증대시켜야 할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University.

References

- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments, biogeochemistry, bioavailability and the risks of metals. 2nd edition. New York: Springer Verlag.
- Bolan, N.S., D.C. Adriano, P. Duraisamy, and A. Mani. 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition. *Plant Soil*. 256:231-241.
- Bolan, N.S., R. Naidu, J.K. Syers, and R.W. Tillman. 1999. Surface charge and solute interactions in soils. *Adv. Agron.* 67:88-141.
- Bolan, N.S., S. Mahimairajac, A. Kunhikrishn, and R. Naidu. 2013. Sorption bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils. *J. Hazard. Mater.* 261:725-732.
- Brady, J.P., G.A. Ayoko, W.N. Martens, and A. Goonetilleke. 2015. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environ. Monit. Assess.* 187(5):1-14.
- Cheng, J.L., S.H.I. Zhou, and Y.W. Zhu. 2007. Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province. *J. China Environ. Sci.* 19(1):50-54.
- Geebelen, W., J. Vangronsveld, D.C. Adriano, R. Carleer, and H. Clijsters. 2002. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies. *Water Air Soil Pollut.* 140:261-277.
- Gowd, S.S., M.R. Reddy, and P.K. Govil. 2010. Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Gang plain Uttar Pradesh, India. *J. Hazard. Mater.* 174:113-121.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14:975-1001.
- Hong, C.O., D.K. Lee, and P.J. Kim. 2008. Feasibility of phosphate fertilizer to immobilize cadmium in a field. *Chemosphere.* 70:2009-2015.
- Hong, C.O., J. Gutierrez, S. W. Yun, Y. B. Lee, C. Yu, and P. J. Kim. 2007. Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of a zinc smelting factory and stabilization by liming. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56:190-200.
- Hong, C.O., S. Y. Kim, J. Gutierrez, V. N. Owens, and P. J. Kim. 2010. Comparison of oyster shell and calcium hydroxide as liming materials for immobilizing cadmium in upland soil. *Biol. Fertil. Soils.* 46:491-498.
- Hu, Y., X. Liu, J. Bai, K. Shih, E. Y. Zeng, H. Cheng. 2013. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20:6150-6159.

- Kashem, M.A. and B.R. Singh. 2001. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 61:247-255.
- Kloke, A. 1979. Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, and nickel in plants grown on contaminated soil: paper presented at United Nations-ECE Symposium.
- Krishna, A.K. and P.K. Govil. 2008. Assessment of heavy metal contamination in soils around Manali industrial area, Chennai, Southern India. *Environ. Geol.* 54:1465-1472.
- Kim, K.R., G. Owens, R. Naidu, and K.H. Kim. 2007. Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil - A critical review. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 40:311-325.
- Kim, K.R., J.G. Kim, J.S. Park, M.S. Kim, G.Owens, G.H. Youn, and J.S. Lee. 2012. Immobilizer-assisted management of metal-contaminated agricultural soils for safer food production. *J. Environ. Manage.* 102:88-95.
- Kisku, G.C., S.C. Barman, and S.K. Bhargava. 2000. Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. *Water Air Soil pollut.* 120:121-137.
- Lee, H.H., K.K. Kim, Y.B. Lee, B.G. Ko, S.B. Lee, C.K. Shim, and C.O. Hong. 2017. Comparison of heavy metal (loid)s contamination of soil between conventional and organic fruit farms. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 50(5):401-408.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils.* pp. 316-326. The Blackburn Press. NJ, USA.
- Lindsay, W.L. and W.A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428.
- Liu, L., H. Chen, P. Cai, W. Liang, and Q. Huang. 2009. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *J. Hazard. Mater.* 163:563-567.
- Loska, K., D. Wiechula, and I. Korus. 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environ. Int.* 30:159-165.
- Lu, R.K. 1999. *Analytical Methods of Soil and Agricultural Chemistry.* China Agricultural Science and Technology Press, Beijing pp. 107-240.
- Mmolawa, K.B., A.S. Likuku, and G.K. Gaboutloeloe. 2011. Assessment of heavy metal pollution in soils along major roadside areas in Botswana. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 5(3):186-196.
- McBride, M., S. Sauve, and W. Hendershot. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* 48:337-346.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils.* Chapter 9. Trace and toxic elements in soils. p. 308-341. Oxford University Press. Inc, NY, USA.
- ME (Ministry of Environment). 2005. Report of examination for soil contamination in abandoned metal mines in Korea.
- ME (Ministry of Environment). 2005. The Korean Soil Environmental Conservation Act. ME, Gwacheon (in Korean).
- Muller, G. 1979. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river. *Geojournal.* 2:108-118.
- Naidu, R., N.S. Bolan, R.S. Kookana, and K.G. Tiller. 1994. Ionic strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45:419-429.
- Narwal, R.P., B.R. Singh, and B. salbu. 2008. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30:1209-1230.
- Rauret Gemma. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta.* 46(3):449-455.
- RDA (Rural Development Administration, Korea). 1988. *Methods of soil chemical analysis.* National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- Redman, A.D., D.L. Macalady, and D. Ahmann. 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption

- onto hematite. *Environ. Sci. Technol.* 36:2889-2896.
- Sarkar, D., K.C. Makris, M.T. Parra-Noonan, and R. Datta. 2006. Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites. *Environ. Int.* 33:164-169.
- Sparks, D.L. 1996. Methods of Soil Analysis. In Total carbon, organic carbon, and organic matter. Nelson, D.W. and Sommers, L.E. pp. 995-996. eds. SSSA Inc. Madison, WI, USA.
- Street, J.J., B.R. Sabey, and W.L. Lindsay. 1978. Influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium. *J. Environ. Qual.* 7:286-290.
- Symeonides, C. and S.G. McRae. 1977. The assessment of plant-available cadmium in soils. *J. Environ. Qual.* 6:120-123.
- Thawornchaisit, U. and C. Polprasert. 2009. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 165:1109-1113.
- Wasay, S.A., W. Parker, P.J. Geel, S. Barrington, and S. Tokunaga. 2000. Arsenic pollution of a loam soil: retention form and decontamination. *J. Soil Contam.* 9:51-64.
- Weng, L., E.J.M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, and W.H.V. Riemsdijk. 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36:4804-4810.
- Zwonitzer, C., G. John, M. Pierzynski, and M.H. Ganga. 2003. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water Air Soil Pollut.* 143:193-209.