

Research Article

Open Access

## 중금속 오염 농경지의 식물유효태 예측 모델식 개발: 우리나라 폐광산 인근 농경지 토양 사례 연구

임가희,<sup>1</sup> 김계훈,<sup>1</sup> 서병환,<sup>2</sup> 김권래<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>서울시립대학교 환경원예학과, <sup>2</sup>경남과학기술대학교 농학한약자원학부

### Transfer Function for Phytoavailable Heavy Metals in Contaminated Agricultural Soils: The Case of The Korean Agricultural Soils Affected by The Abandoned Mining Sites

Ga-Hee Lim,<sup>1</sup> Kye-Hoon Kim,<sup>1</sup> Byoung-Hwan Seo<sup>2</sup> and Kwon-Rae Kim<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>Department of Environment Horticulture, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea, <sup>2</sup>Department of Agronomy and Medicinal Plant Resources, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, 660-758, Korea)

Received: 29 September 2014 / Revised: 27 October 2014 / Accepted: 29 October 2014

Copyright © 2014 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:** Application of the transfer functions derived from local soil data is necessary in order to develop proper management protocols for agricultural soils contaminated with heavy metals through phytoavailability control of the heavy metals. The aim of this study was to derive the transfer functions of Korean agricultural soils affected by the abandoned mining sites and evaluate suitability of the derived transfer functions.

**METHODS AND RESULTS:** 142 agricultural soils affected by the abandoned mining sites were collected and analyzed. Two extraction methods, including 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction and 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> extraction were applied to determine phytoavailable metal pools in soils. Multiple stepwise regression of phytoavailable metal pools against the corresponding total metal concentration and soil properties was conducted to derive suitable transfer functions for estimating phytoavailable heavy metal pools. Applicability of the derived transfer functions was examined

by calculating NME and NRMSE.

**CONCLUSION:** Soil pH and organic matter were valid variables for derivation of the transfer functions which were applicable for estimating phytoavailable metal concentrations in the soils being contaminated by heavy metals. In addition, it was confirmed that transfer functions need to be developed based on local soil conditions to accurately estimate heavy metal-phytoavailability.

**Key words:** Agricultural soils, Heavy metals, Phytoavailability, Soil properties, Transfer function

#### 서론

전세계적으로 폐광산 인근 중금속 오염은 농경지뿐만 아니라 농산물까지 오염시켜 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 우리나라에는 2,000여 개의 폐광산이 있으며(MIRECO, 2013), 폐광산 인근에 우려기준, 대책기준을 초과한 농경지가 는 106 곳, 밭 101곳에 달하고 있다(MOE, 2012).

토양 내 식물이 중금속을 흡수하고 축적하는 양은 토양 중 중금속의 총합량보다 식물에게 전이될 가능성이 높은 유효태 함량에 의해 결정된다(Ruby *et al.*, 1993; Kim *et al.*, 2012). 따라서 중금속 오염 농경지에서 안전한 농산물을 재배

\*교신저자(corresponding author): Kwon-Rae Kim  
Phone: +82-55-751-3223; Fax: +82-55-751-3229;  
E-mail: kimkr419@gntech.ac.kr

하기 위해서는 중금속 식물유효태 함량을 기준으로 관리방안을 구축하여야 한다.

일반적으로 토양 내 중금속의 거동은 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 침전(precipitation), 복합체 형성(complexation reactions), 식물 흡수(plant uptake), 침출(leaching), 휘발(volatilization) 등의 작용에 의해 결정된다(Bolan *et al.*, 2014). 이러한 작용들은 토양 내 중금속의 유효도를 결정하게 되고, 토양 중금속 유효도는 토양 pH, 유기물 함량, 양이온교환용량(CEC), 산화환원전위(Eh), 점토함량, 탄산칼슘 및 철·망간 산화물 함량과 같은 토양특성의 영향을 받는다(McBride, 1994; Kashem and Singh, 2001; Antoniadis *et al.*, 2008; Usman *et al.*, 2008).

중금속 원소에 따라 다소 차이는 있지만 일반적으로 토양 pH는 중금속 유효도와 음의 상관관계가 있다. 유기물(OM)은 흡착기능으로 인해 유효도를 감소시키거나 토양용액 내 용존유기탄소(DOC) 함량을 증가시켜 중금속의 유효도를 증가시키는 역할을 한다(Naidu *et al.*, 1994; Gray *et al.*, 1998, 1999; Kim *et al.*, 2007). 알루미늄·철·망간 산화물, 점토는 중금속을 흡착하는 기능을 하여 토양 중 중금속의 유효도를 감소시킨다(Tack *et al.*, 2006).

이를 발전시켜 몇몇 연구자들은 토양 중금속 총농도와 pH, 유기물 함량과 같은 토양특성 인자와의 상관성을 고려한 중금속 유효도 유추 모델식을 도출하였고, 생태계 위해성 평가 및 토양 내 중금속 거동 해석에 이 모델식을 활용하고자 하였다(Sauvé *et al.*, 2000a; Groenenberg *et al.*, 2010; De Vries *et al.*, 2011). 통상 empirical model 또는 transfer function으로 불리는 이 모델식은 많은 입력 데이터를 필요로 하지 않으며 데이터 처리에 시간이 적게 소요되어 큰 규모의 데이터를 처리하는데 적합하다(De Vries *et al.*, 1998, 2008; Groenenberg *et al.*, 2006; Bonten *et al.*, 2008; Groenenberg, 2011).

반면 국내에서는 농경지 토양의 중금속 관리에 있어 '중금속 유효도'라는 개념이 일반화되어 있지 않으며 우리나라 토양특성을 고려한 '중금속 유효도 유추 모델식'이 제시된 연구 사례가 부족하다. 국내에서도 일부 국가들과 같이 중금속 유효도를 이해하고 토양특성 중 유효도에 영향을 미치는 인자를 관리하여 유효도를 저감시키는 관리방안이 필요하다(Wang *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2007).

따라서 본 연구에서는 국내 중금속오염 농경지의 안전한 농산물 생산과 효율적인 토양관리방안을 모색하고자 중금속 총농도 및 유효태 농도, 토양특성 인자간의 상관성을 바탕으로 한 '토양 내 중금속의 식물유효도 유추 모델식'을 제시하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 공시토양 및 Data Set

본 연구는 우리나라 폐광산 인근 농경지에서 채취한 토양(표토, 10-20 cm)을 이용하여 진행하였다. 도별 분포를 고려

하여 강원, 경북, 충북, 충남, 전남에 위치한 39개 폐광산 인근의 논, 밭에서 토양시료 142점을 채취하였다. 수집한 토양시료는 풍건하여 2 mm 체로 거른 후 분석을 실시하였으며, 분석 데이터는 식물유효태 유추 모델식을 개발하기 위한 자료, '모델식 개발용 데이터(derivation data set)'로 활용하였다. 모델식 개발을 위한 시료 이외에 개발된 모델식의 타당성을 검토하기 위한 시료를 별도로 광산인근 지역에서 41점 채취하였고, 동일한 분석법을 이용하여 '타당성 검토용 데이터(validation data set)'로 활용하였다.

### 2. 토양 분석

토양 pH, 전기전도도(Electrical conductivity, EC)는 토양과 증류수를 1:5(w:v) 비율로 하여 교반시키고 1시간 후 각각 pH meter(MP220, Mettler Toledo, Switzerland), EC meter(MC226, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 토양 유기물 함량은 강열감량법(NAAS, 2010), 토양 중 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC) 함량은 토양 10 g을 20 mL의 증류수로 2시간 진탕 후 여과하여 TOC 분석기(2100S, Analytik Jena, Germany)로 측정하였다. 알루미늄·철·망간 산화물 함량은 암모늄옥살산 추출법으로 추출한(Schwertmann, 1964, 1973) 후 Whatman No. 42(pore size 2.5  $\mu$ m) 여과지로 여과하고 ICP-OES(8300DV, Perkin-Elmer, USA)로 분석하였다. 점토함량은 마이크로 피펫법(Miller and Miller, 1987)으로 측정하였다.

토양 중 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn) 농도는 총농도와 식물유효태 농도로 구분하여 측정하였다. 중금속 총농도는 토양 1 g에 9 mL의 왕수(aqua regia)를 넣고 흑연블럭분해기(OD-98-001, ODLAB, Korea)로 분해하고(NAAS, 2010), 분해 용액을 Whatman No. 42(pore size 2.5  $\mu$ m) 여과지로 여과한 후 용액 중 중금속 함량을 ICP-OES로 측정하였다. 토양 중 중금속의 식물유효도 평가를 위해서 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  추출법(DIN, 1995)과 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  추출법(Seo *et al.*, 2013)을 이용하였다. 토양 10 g을 20 mL 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  로 추출, 토양 10 g을 25 mL 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  로 추출하여 여과한 후 중금속 함량을 ICP-OES로 측정하였다. 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  추출법은 독일에서 식물유효태 중금속을 측정하는데 사용하고 있는 추출법이며(DIN, 1995), 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  추출법은 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  추출법(Bingham *et al.*, 1984; McLaughlin *et al.*, 1999)을 변형시킨 추출법으로서  $\text{CaCl}_2$ 의 염소이온이 양이온 치환력 이상으로 카드뮴 이온을 추출하는 단점을 보완하였다(Seo *et al.*, 2013).

### 3. 데이터 분석

토양 중 중금속 식물유효태 농도와 총농도, 중금속 유효도에 영향을 미치는 토양특성 인자 간의 다중회귀분석은 각각의 분석값을 pH와 점토함량을 제외하고 로그(log) 값으로 변환하여 실시하였다. 다중회귀분석은 SAS 프로그램(SAS version 9.3, SAS Inc., USA)을 이용하였다. 중금속 농도 분포와 관련하여 계산된 분배계수  $K_d$ 는 토양용액 내 분포하는 중금속

$$\text{분배계수}(K_d) = \frac{\text{solid phase metal concentration in soil}}{\text{solution phase metal concentration in soil}}$$

$$\approx \frac{\text{total metal concentration (mg/kg)}}{\text{phytoavailable metal concentration (mg/kg)}}$$

의 함량에 대한 고체입자에 분포하는 중금속의 비로써 중금속 유효도를 나타내는 지표이다(Naidu et al., 1994; Sauvé et al., 2000a, 2000b; Krishnamurti and Naidu, 2003). 본 연구에서는 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  추출법, 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  추출법으로 측정된 식물유효태 농도에 대한 총농도의 비율로 계산하였다.

‘중금속 유효도 유추 모델식’의 타당성 및 적합성을 판단하기 위한 지표로 Normalized Mean Error(NME)와 Normalized Root Mean Square Error(NRMSE)를 사용하였다(De Vries et al., 2011).  $\bar{P}$ ,  $P_i$ 는 모델식으로부터 도출된 값을 의미하고,  $\bar{O}$ ,  $O_i$ 는 실험분석을 통해 얻은 실측정값을 의미한다. 따라서 NME 값이 양의 값이 나오면 모델식을 통해 도출된 유추값(estimated value)이 실측정값(measured value)보다 높아 모델식이 overestimation한 것으로 판단하고, 음의 값이 나오면 underestimation한 것으로 판단할 수 있다. 0에 가까울수록 실측정값과 모델식을 통해 유추값이 비슷한 것이고, 적합한 모델식이 될 수 있음을 의미한다. NRMSE는 실측정값과 유추값 사이에 차이 정도를 나타내는 지표로서 값이 커질수록 모델식의 타당성이 저하된다(Janssen and Heuberger, 1995).

$$\text{NME} = \frac{\bar{P} - \bar{O}}{\bar{O}}$$

$$\text{NRMSE} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}}{\bar{O}}$$

## 결과 및 고찰

### 1. 시험토양의 이화학적 특성

본 연구에 사용한 토양의 기본 화학적 특성이자 중금속 유효도에 영향을 미치는 인자인 토양 pH, 유기물 함량(OM), 용존유기탄소(DOC), 알루미늄·철·망간 산화물(Al+Fe+Mn) 함량, 점토함량(clay)을 Table 1에 나타내었다.

토양 pH는 산성 토양(3.4)에서 염기성 토양(8.5)까지 다양한 분포를 나타냈고, 평균 수치는 6.0으로 우리나라 농경지 논토양 평균인 5.9와 비슷한 것으로 나타났다(Kang et al., 2012). 유기물 함량은 4.0 g/kg에서 193.0 g/kg의 분포를 보였고, 평균 수치는 53.0 g/kg로 우리나라 농경지 토양의 평균수치인 26 g/kg 보다는 높았다(Kang et al., 2012). 이는 분석법 차이에 기인한 것으로 판단된다. DOC 역시 시료에 따라 다양한 분포의 값(18.5-688.0 mg/kg, 평균 152.7 mg/kg)을 나타내었다. 점토함량은 0.8%에서 25.8% 사이였고, 평균값은 8.6%였다. 조사한 토양 특성 인자들의 측정값들이 범위가 폭넓어 ‘중금속 유효도 유추 모델식’을 도출할 때 특정 토양 데이터에 국한되지 않고 규모 있는 토양 데이터 적용을 시도해 볼 수 있을 것으로 판단되었다.

### 2. 시험토양의 중금속 함량 분포

공시토양의 중금속 총농도, 유효태 농도, 총농도에 대한 유효태 비율,  $K_d$  값은 Table 2와 같다.

각 원소별 중금속 총농도를 토양환경보전법상의 우려기준과 비교해 볼 때 Cd는 최고 12배, Cu는 6배, Pb는 35배, Zn은 11배를 초과하는 토양을 포함하고 있었다. 중금속 총농도 평균값 중 Pb(308.4 mg/kg)은 우려기준 보다 약 50% 더 높은 수치를 나타냈으며 다른 중금속은 우려기준 이하였다. 그러나 Yoon 등(2009)이 조사한 우리나라 토양의 평균 중금속 농도(Cd 0.2 mg/kg, Cu 13 mg/kg, Pb 16 mg/kg, Zn 51 mg/kg)를 기준으로 살펴 보았을 때는 Cd, Cu, Zn 모두 높은 수치를 보이고 있어, 본 연구의 조사 토양이 인근 광산의 광미 및 광산 폐수 등에 영향을 받은 것으로 판단되었다.

추출방법에 따라 측정된 유효태 농도의 분포는 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 로 추출했을 때가 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 추출했을 때보다 넓은 범위로 분포하고, 평균값 또한 높았다. 평균 수치로 비교해 볼 때, 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 로 측정된 유효태 농도가 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 측정된 유효태 농도에 비해서 Cd는 2.3배, Cu는 6.3배, Pb는 53.4배, Zn은 3.2배 높았다.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  모두 중성염의 치환력을 이용하는 것이지만, 1 M

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

	pH	OM g/kg	Clay %	DOC mg/kg	(Al+Fe+Mn) mg/kg
Max.	8.5	193.0	25.8	688.0	18786.0
Min.	3.4	4.0	0.8	18.5	997.4
Ave.	6.0	53.0	8.6	152.7	5282.5

OM: organic matter; DOC: dissolved organic carbon

**Table 2. Distribution of total heavy metal concentrations and phytoavailable concentrations in soils, and the soil-solid partitioning coefficient (modified from the study by Seo *et al.*, 2013)**

		<sup>a</sup> T	<sup>b</sup> AN-ex.	AN-ex./T	<sup>c</sup> K <sub>d</sub> -AN	<sup>d</sup> CN-ex.	CN-ex./T	<sup>e</sup> K <sub>d</sub> -CN
		mg/kg	ug/kg	%		ug/kg	%	
Cd (n=98)	Range	0.05-47.5	2.5-702.5	0.05-75.0	0.2 -2160	0.3-381	0.04-42	2.4-2700
	Ave.	3.2	76.5	12.8	108.5	33.8	7.2	184.1
	<sup>f</sup> Background value	0.2	-	-	-	-	-	-
	<sup>g</sup> Limit standard	4.0	-	-	-	-	-	-
Cu (n=38)	Range	8.3-871	7.5-2240	0.01-7.3	13.8-7127	0.6-477	0.003-1.0	104.2-34500
	Ave.	138.2	535.8	0.8	1093.6	84.7	0.1	4714
	Background value	13	-	-	-	-	-	-
	Limit standard	150	-	-	-	-	-	-
Pb (n=94)	Range	1.5-6905	2.5-688250	0.002-19.5	5.1-40825	3-11364	0.0003-0.4	241.7-328810
	Ave.	308.4	10690.5	2.0	2384.9	200.1	0.1	100072
	Background value	16	-	-	-	-	-	-
	Limit standard	200	-	-	-	-	-	-
Zn (n=140)	Range	20.4-3222	5.0-38250	0.0005-21.7	4.6-201600	0.6-12072	0.0006-5.9	16.9-176167
	Ave.	187.8	1611	1.3	2412	507.9	0.4	3882
	Background value	51	-	-	-	-	-	-
	Limit standard	300	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>Total concentration of heavy metals using *aqua regia* digestion method

<sup>b</sup>Ammonium nitrate (AN) extractable concentration

<sup>c</sup>Fraction of AN extractable metal to total concentration

<sup>d</sup>Calcium nitrate (CN) extractable concentration

<sup>e</sup>Fraction of CN extractable metal to total concentration

<sup>f</sup>Natural background of the soil heavy metals in Korea

<sup>g</sup>Standard limit according to the legislated guideline of the Soil Environmental Conservation Act 2009, Korea

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출액의 농도가 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>에 비해 높아 중성염이 해리되었을 때 발생하는 이온들이 더 강한 치환력을 보이고(Pueyo *et al.*, 2004), pH 또한 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출액의 pH(4.64±0.08)가 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 추출액의 pH(5.70±0.02) 보다 낮아 결과적으로 중금속의 존재 형태(고체상 흡착 또는 액체상 해리)를 분획시키는 정도의 차이가 발생한 것으로 판단된다. 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출액의 유효태 농도가 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 추출액의 유효태 농도보다 높아 중금속 총농도 대비 유효태 농도의 비율(AN-ex./T, CN-ex./T) 또한 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출액이 더 높았다. K<sub>d</sub>값은 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출액으로 분석한 값이 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 추출액으로 분석한 값보다 낮은 값을 보이는데 이것은 앞서 설명한 농도 및 pH 차이뿐만 아니라 추출액 자체의 추출 세기 차이도 원인이 될 수 있다. Gupta 와 Sinha (2007)는 추출액의 추출 세기를 비교하였고, 추출액의 추출 세기는 EDTA > DTPA > NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> > CaCl<sub>2</sub> > NaNO<sub>3</sub> 순서라고 보고하였다. 원소별 K<sub>d</sub>값을 보면 Pb, Cu, Zn이 Cd에 비해 값이 높은 것을 두 추출액에서 공통적으로 확인할 수 있다. Irving-Williams 흡착계수에 따르면 중금속의 흡착계수는 Hg<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> 순으로(Kim *et al.*, 2009),

Cd의 흡착계수가 Pb, Cu, Zn에 비해 낮아 토양용액 중 해리된 Cd 이온이 상대적으로 많은 것이고 이에 따라 K<sub>d</sub>값이 낮은 것으로 판단된다.

### 3. 중금속 식물유효태 농도와 유추 모델식 선별

본 연구에서는 Cd, Cu, Pb, Zn 각 중금속별, 추출액별로 모델식을 도출하기 위해 다중상관분석을 실시하였고, 그 결과 Table 3, 4와 같이 회귀식을 도출하였다.

유효도를 직접적으로 나타내는 K<sub>d</sub> 값이 아닌 유효태 농도를 회귀식의 y 값으로 설정한 이유는 직접적인 유효태 농도를 예측하기 편리하도록 하기 위해서이고, Sauvé 등(2000a)도 역시 분배계수가 아닌 유효태 농도와 중금속 총농도, pH 등의 토양특성 인자 사이의 모델식을 사용하는 것이 토양 용액 내 해리된 중금속을 바로 유추하는데 적합하다고 하였다.

다중상관분석을 통해 도출된 회귀식을 보면 모든 원소가 공통적으로 중금속 총농도와 토양 pH가 주요 변수인 것을 확인할 수 있었다(Table 3).

변수 중에 토양특성 인자만 본다면 Cd, Cu의 다중회귀식에서 토양 pH, 유기물의 변수 개입으로 상관계수(R)가 증가하고, 그 외의 토양특성 인자가 추가로 개입된 후 상관계수

**Table 3. Multiple stepwise regression of phytoavailable metal pools against total concentrations of the corresponding metals combined with soil pH, OM, DOC, (Al+Fe+Mn) and clay**

Constant Parameters	$R^2$	$P$ value
<b>Cd</b>		
$\text{Log}({}^a\text{Cd}_{\text{AN}}) = 0.74 - 0.25\text{Log}({}^b\text{Cd}_{\text{T}})$	0.36	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{AN}}) = 1.42 + 0.35\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.16\text{pH}$	0.41	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{AN}}) = 2.00 + 0.34\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.18\text{pH} - 0.27\text{Log}(\text{OM})$	0.42	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{AN}}) = 2.90 + 0.36\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.23\text{pH} - 0.14\text{Log}(\text{OM}) - 0.41\text{Log}(\text{DOC})$	0.45	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{AN}}) = 3.62 + 0.38\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.22\text{pH} + 0.02\text{Log}(\text{OM}) - 0.41\text{Log}(\text{DOC}) - 0.31\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn})$	0.46	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{AN}}) = 3.74 + 0.37\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.22\text{pH} + 0.05\text{Log}(\text{OM}) - 0.40\text{Log}(\text{DOC}) - 0.27\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn}) - 0.32\text{Log}(\text{clay})$	0.47	<0.001
$\text{Log}({}^c\text{Cd}_{\text{CN}}) = 0.56 + 0.22\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}})$	0.36	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{CN}}) = 1.61 + 0.38\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.25\text{pH}$	0.51	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{CN}}) = 1.50 + 0.38\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.25\text{pH} + 0.05\text{Log}(\text{OM})$	0.51	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{CN}}) = 2.10 + 0.39\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.28\text{pH} + 0.16\text{Log}(\text{OM}) - 0.29\text{Log}(\text{DOC})$	0.53	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{CN}}) = 2.32 + 0.39\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.27\text{pH} + 0.19\text{Log}(\text{OM}) - 0.29\text{Log}(\text{DOC}) - 0.09\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn})$	0.53	<0.001
$\text{Log}(\text{Cd}_{\text{CN}}) = 2.37 + 0.39\text{Log}(\text{Cd}_{\text{T}}) - 0.28\text{pH} + 0.23\text{Log}(\text{OM}) - 0.29\text{Log}(\text{DOC}) - 0.08\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn}) - 0.15\text{Log}(\text{clay})$	0.53	<0.001
<b>Cu</b>		
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{AN}}) = -0.36 + 0.50\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}})$	0.40	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{AN}}) = -0.42 + 0.48\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) + 0.02\text{pH}$	0.40	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{AN}}) = 1.27 + 0.67\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.12\text{pH} - 1.00\text{Log}(\text{OM})$	0.47	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{AN}}) = -0.68 + 0.65\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.03\text{pH} - 1.43\text{Log}(\text{OM}) + 1.05\text{Log}(\text{DOC})$	0.58	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{AN}}) = 0.63 + 0.73\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.01\text{pH} - 1.35\text{Log}(\text{OM}) + 1.06\text{Log}(\text{DOC}) - 0.53\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn})$	0.59	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{AN}}) = 0.58 + 0.74\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.01\text{pH} - 1.42\text{Log}(\text{OM}) + 1.05\text{Log}(\text{DOC}) - 0.55\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn}) + 0.19\text{Log}(\text{clay})$	0.59	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{CN}}) = -1.74 + 0.67\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}})$	0.58	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{CN}}) = -1.58 + 0.71\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.05\text{pH}$	0.59	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{CN}}) = -1.48 + 0.73\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.06\text{pH} - 0.05\text{Log}(\text{OM})$	0.59	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{CN}}) = -2.82 + 0.81\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.04\text{pH} - 0.44\text{Log}(\text{OM}) + 0.66\text{Log}(\text{DOC})$	0.63	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{CN}}) = -3.61 + 0.75\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.05\text{pH} - 0.46\text{Log}(\text{OM}) + 0.62\text{Log}(\text{DOC}) + 0.34\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn})$	0.64	<0.001
$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{CN}}) = -2.95 + 0.88\text{Log}(\text{Cu}_{\text{T}}) - 0.14\text{pH} - 0.64\text{Log}(\text{OM}) + 0.91\text{Log}(\text{DOC}) + 0.28\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn}) - 0.98\text{Log}(\text{clay})$	0.70	<0.001
<b>Pb</b>		
$\text{Log}({}^a\text{Pb}_{\text{AN}}) = -0.60 - 0.62\text{Log}({}^b\text{Pb}_{\text{T}})$	0.55	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{AN}}) = 1.91 + 0.90\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.65\text{pH}$	0.73	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{AN}}) = 4.30 + 0.98\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.77\text{pH} - 1.20\text{Log}(\text{OM})$	0.75	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{AN}}) = 6.02 + 0.97\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.84\text{pH} - 0.99\text{Log}(\text{OM}) - 0.78\text{Log}(\text{DOC})$	0.77	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{AN}}) = 8.19 + 1.00\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.78\text{pH} - 0.69\text{Log}(\text{OM}) - 0.76\text{Log}(\text{DOC}) - 0.87\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn})$	0.78	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{AN}}) = 8.23 + 1.02\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.78\text{pH} - 0.74\text{Log}(\text{OM}) - 0.75\text{Log}(\text{DOC}) - 0.93\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn}) + 0.19\text{Log}(\text{clay})$	0.78	<0.001
$\text{Log}({}^c\text{Pb}_{\text{CN}}) = -1.16 + 0.52\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}})$	0.67	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{CN}}) = 0.37 + 0.73\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.43\text{pH}$	0.78	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{CN}}) = 1.54 + 0.75\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.46\text{pH} - 0.64\text{Log}(\text{OM})$	0.79	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{CN}}) = 1.85 + 0.74\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.47\text{pH} - 0.59\text{Log}(\text{OM}) - 0.15\text{Log}(\text{DOC})$	0.79	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{CN}}) = 3.96 + 0.81\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.44\text{pH} - 0.12\text{Log}(\text{OM}) - 0.13\text{Log}(\text{DOC}) - 0.94\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn})$	0.83	<0.001
$\text{Log}(\text{Pb}_{\text{CN}}) = 3.97 + 0.81\text{Log}(\text{Pb}_{\text{T}}) - 0.44\text{pH} - 0.12\text{Log}(\text{OM}) - 0.13\text{Log}(\text{DOC}) - 0.96\text{Log}(\text{Al+Fe+Mn}) + 0.04\text{Log}(\text{clay})$	0.83	<0.001

<sup>a</sup>Phytoavailable concentration of heavy metals using 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extraction method

<sup>b</sup>Total concentration of heavy metals using *aqua regia* digestion method

<sup>c</sup>Phytoavailable concentration of heavy metals using 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  extraction method

OM: organic matter; DOC: dissolved organic carbon

**Table 3. Multiple stepwise regression of phytoavailable metal pools against total concentrations of the corresponding metals combined with soil pH, OM, DOC, (Al+Fe+Mn) and clay (Continued)**

Constant	Parameters	R	P value
<b>Zn</b>			
Log(Zn <sub>AN</sub> ) =	1.20 + 0.29Log(Zn <sub>T</sub> )	0.18	0.029
Log(Zn <sub>AN</sub> ) =	1.51 + 0.84Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.50pH	0.59	<0.001
Log(Zn <sub>AN</sub> ) =	1.62 + 0.85Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.51pH - 0.06Log(OM)	0.59	<0.001
Log(Zn <sub>AN</sub> ) =	2.07 + 0.89Log(Pb <sub>T</sub> ) - 0.55pH + 0.03Log(OM) - 0.28Log(DOC)	0.60	<0.001
Log(Zn <sub>AN</sub> ) =	2.62 + 0.91Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.53pH + 0.12Log(OM) - 0.28Log(DOC) - 0.25Log(Al+Fe+Mn)	0.60	<0.001
Log(Zn <sub>AN</sub> ) =	2.62 + 0.92Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.53pH + 0.09Log(OM) - 0.28Log(DOC) - 0.29Log(Al+Fe+Mn) + 0.09Log(clay)	0.60	<0.001
Log(Zn <sub>CN</sub> ) =	-0.24 + 0.47Log(Zn <sub>T</sub> )	0.28	<0.001
Log(Zn <sub>CN</sub> ) =	0.04 + 1.02Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.51pH	0.61	<0.001
Log(Zn <sub>CN</sub> ) =	0.82 + 1.08Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.56pH - 0.44Log(OM)	0.62	<0.001
Log(Zn <sub>CN</sub> ) =	1.28 + 1.11Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.60pH - 0.34Log(OM) - 0.27Log(DOC)	0.63	<0.001
Log(Zn <sub>CN</sub> ) =	1.48 + 1.12Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.59pH - 0.31Log(OM) - 0.28Log(DOC) - 0.09Log(Al+Fe+Mn)	0.63	<0.001
Log(Zn <sub>CN</sub> ) =	1.52 + 1.11Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.61pH - 0.18Log(OM) - 0.28Log(DOC) - 0.01Log(Al+Fe+Mn) - 0.44Log(clay)	0.65	<0.001

<sup>a</sup>Phytoavailable concentration of heavy metals using 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction method

<sup>b</sup>Total concentration of heavy metals using *aqua regia* digestion method

<sup>c</sup>Phytoavailable concentration of heavy metals using 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> extraction method

OM: organic matter; DOC: dissolved organic carbon

변동이 크지 않았다. 이러한 양상은 Pb, Zn에서 동일하게 나타나지만 한가지 차이점은 Cd, Cu는 추출액에 따라 회귀식의 상관계수가 차이가 있다는 것이다. 중금속 총농도, pH, OM이 변수로 적용된 회귀식을 기준으로 볼 때, Cd는 추출액이 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>일 때는 상관계수가 0.42, 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>일 때는 상관계수가 0.51로 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 추출법일 때 다소 증가한다. Cu는 추출액이 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>일 때는 상관계수가 0.47, 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>일 때는 상관계수가 0.59로 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 추출법일 때 역시 증가한다. Cd는 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 추출법일 때 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 추출법일 때에 비해 pH의 계수가 0.18에서 0.25로 증가하기 때문이고, Cu는 중금속 총농도의 계수가 0.67에서 0.73으로 상승한 것이 가장 큰 요인으로 판단된다(Table 3).

토양특성 인자가 하나씩 변수로 추가될 때마다 회귀식의 상관계수가 증가하므로 모든 변수들이 적용된 회귀식을 활용하는 것이 보다 정확한 중금속 유효도 유추를 가능하게 한다. 그러나 토양분석에서 중금속 총농도, pH, 유기물 함량(OM)은 일반적으로 분석하는 항목이지만, 그 외의 항목은 일반적인 분석항목이 아니다. 또한 본 연구에서 실질적으로 변수가 증가하더라도 상관계수가 유의하게 증가하지 않았기 때문에 중금속 총농도, pH, 유기물 함량(OM)만 적용된 회귀식을 본 연구에서 토양 중 중금속의 유효도를 유추하기 위한 모델식으로 선발하였다.

#### 4. 토양 중금속 유효도 모델식의 적합성 검증

다중상관분석을 통해 도출된 모델식에 '모델식 개발용 데이터(derivation data set)'와 '타당성 검토용 데이터

(validation data set)'를 적용하여 계산한 유추값(estimated value)과 실제 분석을 통해 얻은 측정값(measured value)을 통해 NME, NRMSE를 산출하였다. 이를 통해 본 연구에서 도출한 모델식의 overestimation, underestimation 여부, 모델식 일반화의 적합성을 판단하였다(Table 4; Fig. 1, 2). 또한 문헌에서 도출된 모델식에 본 논문의 '모델식 개발용 데이터(derivation data set)'를 적용하여 NME, NRMSE를 산출하였고, 이 값을 본 연구 모델식에서 산출된 값과 비교하여 국내 토양 특성을 반영한 모델식의 필요성을 알아보았다(Table 5; Fig. 12).

**4.1. Derivation data set** Cd는 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 모델식에서 NME가 각각 -0.011, -0.020으로 유추값과 실측정값이 거의 유사한 것으로 나타났다. NRMSE 값은 추출용액에 따라 각각 0.371, 0.375로 서로 비슷한 수치를 보였다. Cu는 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 모델식의 NME 값(0.037)이 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 모델식의 NME 값(0.005)보다 커 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 모델식의 유추값이 실측정값과 더욱 근접한 것을 판단할 수 있었다. Cu의 NRMSE 값은 각각 0.028, 0.051로 추출용액에 따라 큰 차이는 없었다(Table 4). Pb와 Zn은 추출용액에 따라서 overestimation 또는 underestimation으로 나뉘었다(Pb NME = -0.003<sub>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></sub>, 0.003<sub>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>; Zn NME = 0.008<sub>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></sub>, -0.002<sub>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>). 그러나 각각의 NME 절대값이 작아 유추값과 실측정값 간의 차이가 거의 없는 것으로 판단할 수 있었고, NRMSE 값은 Pb, Zn 모두 추출용액에 따라 큰 차이를 보이지 않았다(Table 4).

본 연구에서 도출된 모델식과 문헌에서 도출된 모델식에

**Table 4. Values for the NME and NRMSE indicating the performance of the transfer functions derived in this study and other studies to estimate total dissolved Cd, Cu, Pb and Zn concentrations using 'Derivation data set' and 'Validation data set'**

Metal	Transfer function	Data set	NME	NRMSE
Cd	Function derived with '1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> extraction data set' Log(Cd <sub>AN</sub> ) = 2.00 + 0.34 Log(Cd <sub>T</sub> ) - 0.18 pH - 0.27 Log(OM)	Derivation	-0.011	0.371
		Validation	-0.070	0.346
	Function derived with '0.01M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> extraction data set' Log(Cd <sub>CN</sub> ) = 1.50 + 0.38 Log(Cd <sub>T</sub> ) - 0.25 pH + 0.05 Log(OM)	Derivation	-0.020	0.375
		Validation	0.455	0.547
	Vries et al. (2011): 36 uncontaminated Australian soils Log(Kd-t) = 1.55 + 0.67Log(SOC) + 0.36 pH - 0.94 Log(DOC)	Derivation	-0.441	0.706
	Sauve et al. (2000a): data from 70 studies in literature including contaminated soils Log(Cd <sub>SS</sub> ) = 3.42 + 1.08 Log(Cd <sub>tot</sub> ) - 0.47 pH - 0.81 Log(OM)	Derivation	0.580	0.813
	Sauve et al. (2000b): 64 US samples including contaminated soils Log(Cd <sub>SS</sub> ) = 3.23 + 0.77 Log(Cd <sub>tot</sub> ) - 0.54 pH	Derivation	0.490	0.676
Kim et al. (2009): 39 Australian samples affected by smelter Log(Cd <sub>SS</sub> ) = 5.78 + 1.23 Log(Cd <sub>tot</sub> ) - 0.47 pH - 0.66 Log(OM)	Derivation	3.148	3.223	
Cu	Function derived with '1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> extraction data set' Log(Cu <sub>AN</sub> ) = 1.27 + 0.67 Log(Cu <sub>T</sub> ) - 0.12 pH - 0.98 Log(OM)	Derivation	0.005	0.348
		Validation	0.028	0.331
	Function derived with '0.01M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> extraction data set' Log(Cu <sub>CN</sub> ) = -1.48 + 0.73 Log(Cu <sub>T</sub> ) - 0.06 pH - 0.05 Log(OM)	Derivation	0.037	0.341
		Validation	0.051	0.338
	Kim et al. (2009): 39 Australian samples affected by smelter Log(Pb <sub>SS</sub> ) = 1.38 + 0.54 Log(Pb <sub>tot</sub> ) - 0.08 pH + 0.29 Log(OM)	Derivation	0.849	0.925
	Sauve et al. (2000a): 70 data in literature including contaminated soils Log(Pb <sub>SS</sub> ) = 1.37 + 0.93 Log(Pb <sub>tot</sub> ) - 0.21 pH - 0.21 Log(OM)	Derivation	1.069	1.130
	Function derived with '1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> extraction data set' Log(Pb <sub>AN</sub> ) = 4.30 + 0.98 Log(Pb <sub>T</sub> ) - 0.77 pH - 1.20 Log(OM)	Derivation	-0.003	0.298
Validation		0.116	0.421	
Pb	Function derived with '0.01M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> extraction data set' Log(Pb <sub>CN</sub> ) = 1.54 + 0.75 Log(Pb <sub>T</sub> ) - 0.46 pH - 0.64 Log(OM)	Derivation	0.003	0.347
		Validation	2.185	2.758
	Kim et al. (2009): 39 Australian samples affected by smelter Log(Pb <sub>SS</sub> ) = 6.94 + 1.22 Log(Pb <sub>tot</sub> ) - 1.01 pH - 0.63 Log(OM)	Derivation	1.745	1.774
	Sauve et al. (2000a): 70 data in literature including contaminated soils Log(Pb <sub>SS</sub> ) = 1.81 + 0.56 Log(Pb <sub>tot</sub> ) - 0.37 pH	Derivation	-0.021	0.334
	Function derived with '1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> extraction data set' Log(Zn <sub>AN</sub> ) = 1.62 + 0.85 Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.51 pH - 0.06 Log(OM)	Derivation	0.008	0.206
		Validation	-0.055	0.243
	Function derived with '0.01M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> extraction data set' Log(Zn <sub>CN</sub> ) = 0.82 + 1.08 Log(Zn <sub>T</sub> ) - 0.56 pH - 0.44 Log(OM)	Derivation	-0.002	0.299
Validation		0.080	0.408	
Kim et al. (2009): 39 Australian samples affected by smelter Log(Zn <sub>SS</sub> ) = 7.24 + 0.76 Log(Zn <sub>tot</sub> ) - 0.87 pH + 0.26 Log(OM)	Derivation	1.238	1.263	
Sauve et al. (2000a): 70 data in literature including contaminated soils Log(Zn <sub>SS</sub> ) = 3.68 + 0.94 Log(Zn <sub>tot</sub> ) - 0.55 pH - 0.34 Log(OM)	Derivation	0.682	0.713	

'모델식 개발용 데이터(derivation data set)'를 각각 적용하였을 때 산출된 NME의 절댓값, NRMSE 값을 비교해 보면 본 연구의 모델식에서 산출된 값들이 작은 것을 알 수 있다 (Table 4). 또한 본 연구의 모델식에서 도출된 유추값보다 문헌에서 도출된 모델식의 유추값이 더 광범위하게 분포되어 있고 상관관계를 보이고 있지 않아 유추값과 실측정값간의 일치도가 떨어지는 것으로 판단되었다(Fig 1, 2). 따라서 문헌에서 도출된 모델식에 국내 중금속 오염 농경지 토양의

data set를 적용시켜 식물유효태 농도를 유추하는 것은 적합하지 않을 것으로 판단되고, 결론적으로 관리하고자 하는 지역의 토양 특성 및 환경이 반영된 모델식을 개발하여 활용할 필요성이 있음을 나타내었다.

**4.2. Validation data set** Cd, Cu, Pb, Zn 각각의 모델식에 '모델식 개발용 데이터(derivation data set)'를 적용했을 때보다 '타당성 검토용 데이터(validation data set)'를

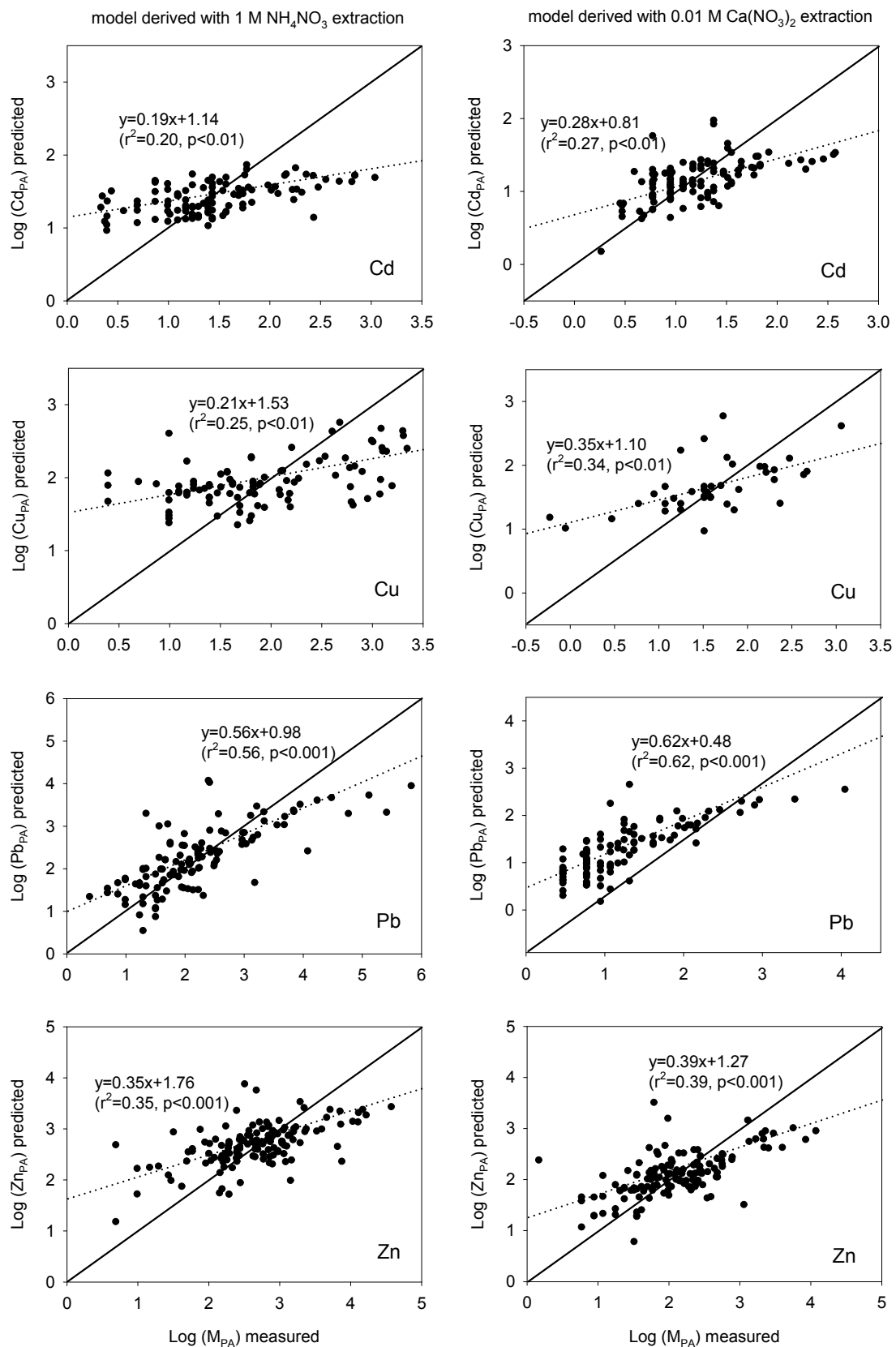


Fig. 1. Comparison of measured and estimated phytoavailable metal concentrations using transfer functions derived in this study for the 'derivation data set' (solid line refers to 1:1 fit between measured and estimated values; dotted line refers to linear regression fit between measured and estimated values)



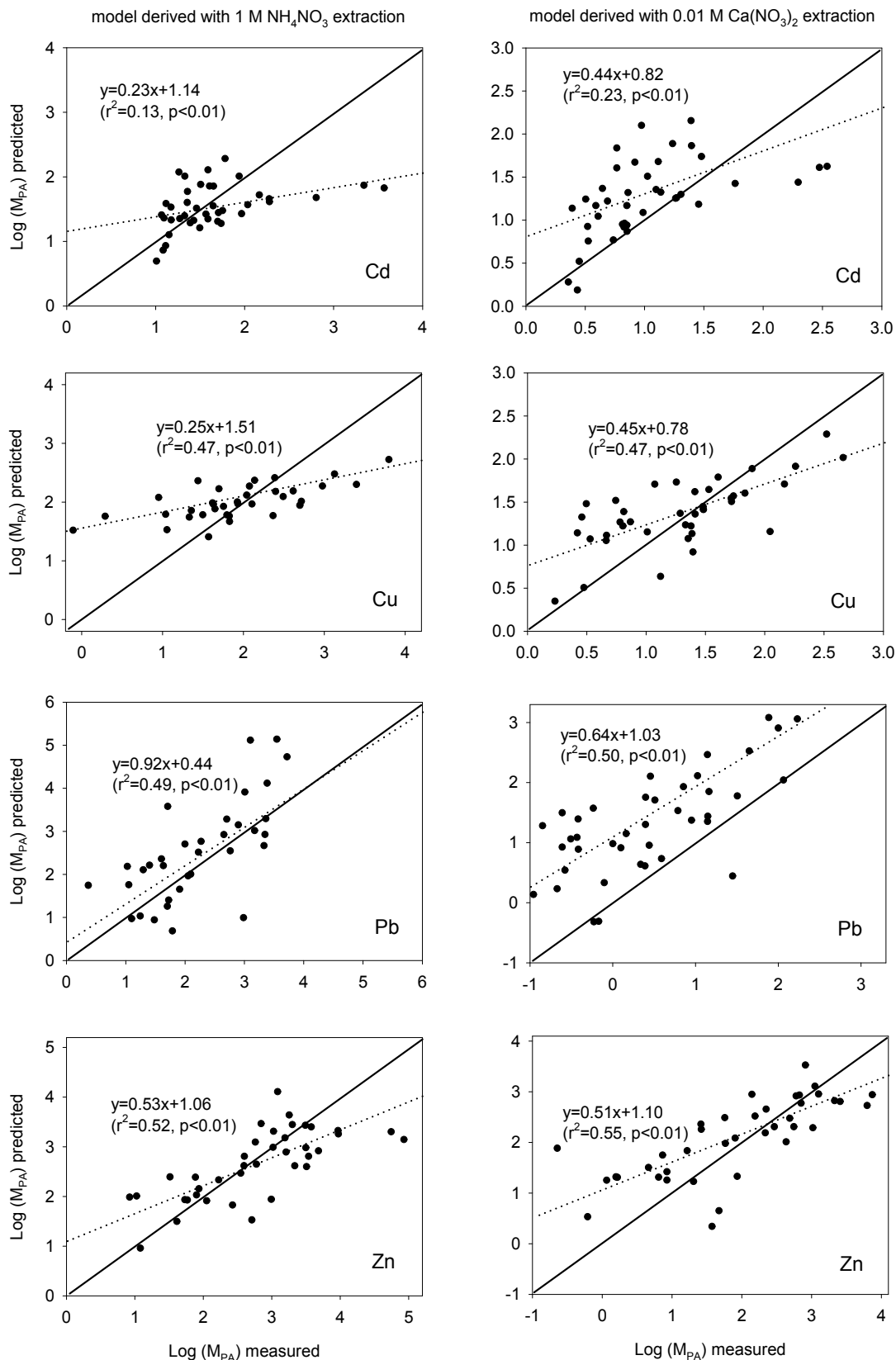


Fig. 2. Comparison of measured and estimated phytoavailable metal concentrations in the soil samples for 'validation data set' using transfer functions derived in this study (solid line refers to 1:1 fit between measured and estimated values; dotted line refers to linear regression fit between measured and estimated values)

적용했을 때가 NME와 NRMSE의 절대값이 높았으나(Table 4), '타당성 검토용 데이터(validation data set)'를 모델식에 적용시켜 예측한 값과 실측값 간의 상관계수를 '모델식 개발용 데이터(derivation data set)'를 적용시켰을 때와 비교하면 큰 차이가 없거나 더 높은 상관계수를 나타내기도 하였다(Fig. 1, 2). 따라서 본 연구에서 도출된 모델식은 우리나라 중금속 오염 농경지 전반을 관리하는데 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 결론

중금속 오염 농경지 관리방안을 구축하기 위해서 중금속 유효도 개념을 도입하고 중금속 유효도에 영향을 미치는 토양특성 인자를 관리하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 추출용액을 달리하여 중금속 오염 농경지 토양의 유효도와 중금속 유효도에 영향을 미치는 토양특성을 조사하였고, 이를 바탕으로 '중금속 유효도 유추 모델식'을 개발하였다. NME, NRMSE 값의 평가를 통해 본 연구에서 도출한 모델식은 문헌에서 도출된 모델식에 비해 유추값과 실측값 간의 차이가 크지 않음이 확인되었고, '타당성 검토용 데이터' 적용을 통해 지역특이적(대상지역의 토양특성이 반영되는 것을 의미)인 데이터 적용이 가능할 것으로 검증되어 도출된 모델식이 우리나라 중금속 오염 농경지 토양에 적용 가능할 것으로 판단하였다. 또한 토양특성 인자에 있어서는 pH와 유기물이 식물유효태 농도를 유추하는 중요한 변수라는 것을 확인하였다. 본 연구를 통해 관리대상 지역의 토양특성을 반영한 '토양 내 중금속 유효도 유추 모델식' 개발의 필요성을 확인하였다.

## Acknowledgment

This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ009219042014)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea. Also this work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant in 2014.

## References

- Antoniadis, V., Robinson, J.S., Alloway, B.J., 2008. Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field, *Chemosphere* 71, 759-764.
- Bingham, F.T., Sposito, G., Strong, J.E., 1984. The effect of chloride on the availability of cadmium, *J. Environ. Qual.* 13, 71-74.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J.H., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize?, *J. Hazard. Mater.* 266, 141-166.
- Bonten, L.T.C., Groenenberg, J.E., Weng, L., van Riemsdijk, W.H., 2008. Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils, *Geoderma* 146, 303-310.
- De Vries, W., Bakker, D.J., Groenenberg, J.E., Reinds, G.J., Bril, J., van Jaarsveld, J.A., 1998. Calculation and mapping of critical loads for heavy metals and persistent organic pollutants for Dutch forest soils, *J. Hazard. Mater.* 61, 99-106.
- De Vries, W., R'omkens, P.F.A.M., Bonten, L.T.C., 2008. Spatially explicit integrated risk assessment of present soil concentrations of cadmium, lead, copper and zinc in the Netherlands, *Water Air Soil Pollut.* 191, 199-215.
- De Vries, W., McLaughlin, M.J., Groenenberg, J.E., 2011. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium for Australian soils, *Environ. Pollut.* 159, 3583-3594.
- Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condon, L.M., 1998. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and time, *Aust. J. Soil Res.* 32, 192-216.
- Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condon, L.M., 1999. Solubility, sorption, and desorption of added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand, *Eur. J. Soil Sci.* 50, 127-137.
- Groenenberg, J.E., Römkens, P.F.A.M., De Vries, W., 2006. *Prediction of the Long Term Accumulation and Leaching of Copper in Dutch Agricultural Soils: a Risk Assessment Study*, pp. 53-56, Alterra Report 1278, Alterra, Netherlands.
- Groenenberg, J.E., Römkens, P.F.A.M., Comans, R.N.J., Luster, J., Pampura, T., Shotbolt, L., Tipping, E., De Vries, W., 2010. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data, *Eur. J. soil sci.* 61, 58-73.
- Groenenberg, J.E., 2011. *Evaluation of Models for Metal Partitioning and Speciation in Soils and Their Use in Risk Assessment*. pp. 201-206, Wageningen University, Netherlands.
- Gupta, A.K., Sinha, S., 2007. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil, *J. Hazard.*

- Mater.* 149, 144-150.
- Janssen, P.H.M., Heuberger, P.S.C., 1995. Calibration of process-oriented models, *Ecol. Model.* 83, 55-66.
- 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, 968-972.
- Kashem, M.A., Singh, B.R., 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, *Nutrient Cycl. Agroecosystems* 61, 247-255.
- Kim, K.R., Owens, G., Naidu, R., Kim, K.H., 2007. Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil - A critical review, *Kor. J. Soil Sci. Fert.* 40, 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, 166-176.
- 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. Manag.* 102, 88-95.
- Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Kozak, L.M., 1999. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: influence of phosphate, *Soil Science* 164, 888-898.
- Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R., 2003. Solid-solution equilibria of cadmium in soils, *Geoderma* 113, 17-30.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*, pp.308-341, Oxford University Press, United States.
- 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.
- Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S., Tiller, K.G., 1994. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils, *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419-429.
- Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2004. Assessment of CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, *Anal. Chim. Acta* 504, 217-226.
- Ruby, M.V., 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. Tech.* 27, 2870-2877.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000a. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Tech.* 34, 1125-1131.
- Sauvé, S., Norvell, W.A., McBride, M., Hendershot, W., 2000b. Complexation and speciation of cadmium in extracted soil solutions. *Environ. Sci. Tech.* 34, 291-296.
- 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.
- Seo, B.H., Lim, G.H., Kim, K.H., Kim, J.H., Hur, J.H., Kim, W.I., Kim, K.R., 2013. Comparison of single extractions for evaluation of heavy metal phytoavailability in soil, *Korean J. Environ. Agric.* 32, 171-178.
- 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, 83-89.
- Wang, X.P., Shan, X.Q., Zhang, S.Z., Wen, B., 2004. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere* 55, 811-822.
- 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 Environ.* 14, 32-39.