토양의 중금속 오염평가를 위한 토양용출법 조사

한협조¹ · 고명수² · 고주인³ · 이종운^{4*}

¹전남대학교 에너지자원공학과 박사후연구원, ²강원대학교 에너지자원·산업공학부 에너지자원전공 조교수
³한국광해관리공단 광해기술연구소 차장, ⁴전남대학교 에너지자원공학과 교수

Study on Soil Extraction Methods for Contamination Assessment of Heavy Metals in Soil

Hyeop-Jo Han¹, Myoung-Soo Ko², Ju In Ko³ and Jong-Un Lee^{4*}

¹Post-Doc., Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University

²Assistant Professor, Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University

³Deputy General Manager, Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation

⁴Professor, Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University

Received 19 August 2020 Final version Received 25 September 2020 Accepted 27 October 2020

Abstract : Environmental geochemists have attempted to select proper soil extraction methods that deeply reflect the bioavailability, phytoavailability, and geochemical mobility of elements for the assessment of heavy metal contamination in soil. However, they are faced with complications during the process due to the complexity of heavy metal forms in soil and diversity in existing soil extraction methods. The present study summarizes the information on soil contaminated with heavy metals in Korea and current research trends on various single and sequential extraction techniques through a literature survey. This work is expected to serve as a fundamental reference for researchers to select an appropriate extraction method for evaluating bioavailability, phytoavailability, and geochemical mobility of heavy metals in soil.

Key words : Soil, Heavy metals, Contamination assessment, Single extraction, Sequential extraction

요약 : 중금속에 의한 토양 오염도를 평가하기 위하여 환경지화학자는 생물학적 이용가능성, 식물학적 이용가능성, 지구화학적 이동도를 잘 반영할 수 있는 토양용출법을 선택하기 위하여 노력한다. 그러나 중금속은 토양 내에서 다양한 형태로 존재할 뿐만 아니라 제안된 토양용출법 또한 매우 다양하여 적절한 용출법을 선택하기 어렵다. 이 연구에서는 문헌 조사를 통하여 국내 중금속 오염 토양과 다양한 단일 및 연속추출법에 대한 최근 연구동향 정보를 정리하였다. 이러한 내용은 연구자들이 토양 내 중금속의 생물학적 이용가능성, 식물학적 이용가능성, 지구화학적 이동도 평가를 위한 적절한 용출방법을 선별하는데 기초자료로 이용될 수 있을 것으로 기대한다.

주요어 : 토양, 중금속, 오염평가, 단일용출, 연속추출

서론

As와 Cd, Cu, Cr(VI), Hg, Pb, Zn 등의 중금속은 물, 대기, 토양 등 다양한 이동 매체를 통해 생태계에 축적되어 인간을 비롯한 생물에 심각한 피해를 입힐 수 있다(Lee *et al.*, 2001). 이 중 토양오염은 다른 환경오염에 비하여 오감에 의한 감지가 어렵고 오염물질의 유동성이 낮아 오염 시작과 문제 발생 간의 시기적 차이가 생기며, 피해가 발생하

나 오염이 상당히 진행된 이후에야 오염을 인식하게 된다(Jeong *et al.*, 2015).

토양오염은 지형·지질·수리학적 특성이나 경작활동 등 다양한 현장 특수성에 따라 피해 발생 양상이 달라지므로(Kim *et al.*, 2015), 피해를 예측하는 토양오염 평가방법이 국가 및 기관별로 다르다. 우리나라는 2009년 이전까지 0.1 N HCl 및 1 N HCl을 이용하여 토양 내 중금속 함량을 측정하였으나, 이후 왕수(aqua regia)를 이용한 전함량(pseudo-total content) 분석법으로 개정하여 토양오염을 평가하고

*Corresponding Author, Jong-Un Lee, jongun@jnu.ac.kr, Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea

Table 1. Soil extraction methods employed in some countries

Country	Method	Purpose	Reference
Germany	■ 1 M NH_4NO_3	Mobile trace element determination	DIN, 1997
France	■ 0.01 M $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ + 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ at pH 7 ■ 0.005 M DTPA + 0.1 M TEA + 0.01 M CaCl_2 at pH 7.3	Available Cu, Zn and Mn evaluation for fertilization purposes	AFNOR, 1994
Italy	■ 0.02 M EDTA + 0.5 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ at pH 4.6 ■ 0.005 M DTPA + 0.1 M TEA + 0.01 M CaCl_2 at pH 7.3	Available Cu, Zn, Fe and Mn evaluation in acidic soils	UNICHIM, 1991
Netherlands	■ 0.01 M CaCl_2	Availability and mobility of heavy metals in polluted soils	Houba <i>et al.</i> , 1990
Switzerland	■ 0.1 M NaNO_3	Soluble heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb and Ni) determination and ecotoxicity risk evaluation	VSBö, 1986
United Kingdom	■ 0.05 M EDTA at pH 4	Cu availability evaluation	MAFF, 1981

있다. 반면, 국외에서는 네덜란드의 CaCl_2 , 독일 및 오스트리아의 NH_4NO_3 , 스위스의 NaNO_3 등 왕수에 비하여 약한 추출제를 이용하여 토양 내 중금속을 용출함으로써 토양 위해성을 판단하고 있다(Table 1).

세계적으로 토양 내 존재하는 중금속의 이동도 또는 오염도를 평가하기 위하여 화학적 추출제 사용이 가장 널리 채택되고 있다. 특히 토양 내 중금속이 농작물 등 생물에 의하여 흡수되는 생물학적 이용가능성(bioavailability)을 포함하여 토양 생태계 독성을 예측하기 위한 수많은 단일용출법과 연속추출법이 개발되어 이용되고 있다(Mehlich, 1984; Tack and Verloo, 1995; Ure, 1996; Chojnacka *et al.*, 2005).

연속추출법에서 각 단계별로 토양에서 추출하고자 하는 중금속의 존재형태가 있는 것과 마찬가지로 단일용출법 또한 용출의 대상이 되는 중금속 형태가 있다. 그러나 몇몇의 연구에서는 단일용출법을 특별한 기준 없이 선별하여 사용하고 있으며, 이는 체계적으로 정리된 단일용출법에 대한 문헌이 부족하기 때문으로 판단된다. 따라서 이 연구에서는 국내에서 발생 가능한 토양의 중금속 오염 및 이들 오염을 평가하는 국내외의 다양한 방법을 정리하였다. 또한 환경지구화학 분야의 연구진이 토양의 중금속 오염을 평가하는 적절한 토양 추출방법을 선택하는데 기초자료로 이용될 수 있도록 국내의 연구진의 최근 연구동향을 분석하였다.

국내 토양의 중금속 오염

중금속의 오염원은 다양하지만 국내에서는 주로 폐광산,

제련소, 사격장, 화력발전소 인근에서 토양오염이 발생한다. 폐광산 인근에 방치된 폐기물(폐석, 광물찌꺼기, 광산 폐수) 내 중금속은 강우나 바람에 의하여 하부로 분산되며 지속적으로 주변 농경지 오염을 유발한다(Jung *et al.*, 2001; Jung *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2004). MIRECO(2011)에 따르면 국내에 분포하는 광산은 총 5,274개(휴·폐금속광산 2,089개, 비금속광산 2,198개, 석탄광산 394개, 가행광산 593개)이며, 이 중 휴·폐광산 인근 농경지의 80% 이상이 As 또는 중금속으로 오염된 것으로 조사된 바 있다(MOE, 2005a).

제련소 부근 토양의 중금속 오염은 원광석에 포함된 As, Cu, Pb 등이 제련과정 중 굴뚝을 통하여 비산되거나, 원광석의 운반과정 중 분진의 비산으로 인하여 발생한다(Adriano, 2001). 최근까지도 국내 일부 제련소 인근의 농경지 토양 등에서 중금속 오염이 보고되고 있으며(Moon *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2016), 대표적으로 (구)장항제련소 부근 토양이 중금속으로 심각하게 오염된 것으로 알려져 있다. Kim *et al.*(2016)의 연구에서는 제련소 인근 토양 중 As(93.8~158 mg/kg), Cu(159 mg/kg), Pb(257~373 mg/kg)가 오염기준치를 초과한 것으로 나타났다.

사격장 토양의 중금속 오염은 탄두 및 뇌관에 사용되는 중금속과 화약물질에 의해 주로 발생한다(Jenkins *et al.*, 1998). 사격장의 토양오염을 야기하는 중금속은 사용하는 탄두의 재질과 종류 등에 따라 다르며, 대표적으로 소총 사격장에서는 총탄 내부 충전물질인 Pb의 오염이 가장 심각하게 나타난다(MND, 2002). Han *et al.*(2009)의 연구에서

도 군부대 사격장 내 토양이 Cu(184 mg/kg), Pb(1,927 mg/kg) 등으로 오염된 것으로 나타났지만, 여전히 사격장에서 배출되는 오염물질의 종류와 토양 및 지하수의 오염 실태에 관한 연구는 드물게 보고되고 있다(Park *et al.*, 2008). 그러나 국내에는 15개의 사격 경기장, 17개의 레저용 사격장, 1,300여 개의 군부대 사격장, 미군부대에서 사용하는 95개의 훈련용 사격장이 있는 것으로 조사된 점을 고려하면 사격장 인근의 토양이 중금속으로 오염되었을 가능성은 매우 높을 것으로 판단된다(MOE, 2005b).

무연탄 및 유연탄을 이용하는 국내의 석탄 화력발전소에서는 연간 약 800만 톤의 석탄회가 발생한다(MOE, 2011). Kertris and Yudovich(2009)의 연구에서 원탄에 비하여 석탄회에서 Cu 6.9배, Zn 6.1배, Cd 6.0배, Hg 8.7배, Pb 6.1배, As 5.1배, Sb 7.5배, Cr 7.1배, Ni 5.9배 많은 중금속 함량이 검출된 바 있으므로 석탄회의 유출은 화력발전소 인근 지역의 환경오염을 유발할 가능성이 있다. 특히 휘발성이 강한 원소(예를 들면, As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se, Zn 등)는 고온에서 증기화한 후 온도가 낮아지면 비산재의 표면에 흡착하므로 원탄이나 바닥재에 비해 비산재에 중금속이 더욱 농집될 수 있다(Marett, 2007; Wang *et al.*, 2008). 대부분의 비산재는 발전소의 집진시스템에 의해 포집되지만 미처 포집되지 못한 비산재 및 중금속은 주변 환경을 오염시킬 개연성이 있으며(Mandal and Sengupta, 2006), 국내에서도 최근 화력발전소 인근 토양에서의 Cd 오염이 보고된 바 있다(Song *et al.*, 2019a,b).

중금속 오염 토양의 평가 방법

토양 내 중금속의 전함량과 가용성 함량

토양의 오염 여부를 확인하기 위해서는 토양 내 존재하는 중금속의 전함량을 확인하여야 한다. 이러한 목적으로 환경부는 2009년부터 중금속 오염평가 방법을 약산 추출의 가용성 함량에서 전함량 개념의 왕수분해 환류냉각 방식으로 변경하였다. 그러나 토양 내에서 중금속은 이온교환성 형태(exchangeable), 탄산염 결합형태(bound to carbonates), 철/망간 산화물 결합형태(bound to Fe/Mn oxides), 유기물 결합형태(bound to organic matter), 황화물(sulfides) 형태, 잔류상(residual) 등 다양한 형태로 존재하며, 그 존재 형태에 따라 토양 내에서 이동도가 달라진다(Tessier *et al.*, 1979; Zimmerman and Weindorf, 2010; Kim and Baek, 2014). 즉, 토양오염 여부를 평가하는데 있어서 전함량을 확인하는 것은 필수적이지만 토양 중금속에 의한 피해를 예측 및 예방하기 위해서는 중금속의 이동도 또는 토양 내 가용성(available) 중금속 함량을 반드시 고려하여야 한다(Naidu *et al.*, 2003; Heemsbergen *et al.*, 2009; Salazar *et*

al., 2012).

토양 내 중금속의 이동도 또는 가용성 함량의 중요성이 부각되면서 이를 평가하기 위한 다양한 측정 방법이 개발되었다. 토양 내 중금속과 이온교환에 의한 중금속 추출 방법(0.01 M CaCl₂, 0.1 M NaNO₃, 1 M NH₄NO₃ 등), 유기산을 이용한 추출 방법(0.11 M HOAc, 1 M NH₄OAc 등), 무기산을 이용한 추출 방법(0.1 M HNO₃, 0.1 M HCl 등), 혼합용출제를 이용한 추출 방법(EDTA-NH₄OAc, DTPA-CaCl₂, Mehlich 3 등)이 중금속의 이동도를 평가하는데 이용되고 있다(Table 2).

이온교환을 이용한 중금속 추출 방법

토양 내에서 양전하를 띠는 중금속은 음전하의 토양 구성물질과 흡착 등의 반응을 할 수 있으며, 토양과 약하게 결합하고 있는 중금속(weakly adsorbed heavy metals)은 양이온 교환에 의하여 용출될 수 있다(Meers *et al.*, 2007a).

Novozamsky *et al.*(1993)은 토양 내 중금속과 영양물질의 생물학적 이용가능성을 평가하고자 0.01 M CaCl₂를 용출제로 제안하였으며, Houba *et al.*(1996, 2000)은 토양 내 중금속 추출제로써 0.01 M CaCl₂의 장점에 대하여 연구하였다. 연구를 요약하면, 0.01 M CaCl₂는 일반적인 토양 공극수와 이온강도 및 주요 구성성분(Ca)이 유사하며, pH 완충 효과를 지니지 않아 토양의 pH에 따른 중금속의 이동도를 명확하게 확인할 수 있다. 이러한 이유로 네덜란드에서는 토양 내 중금속과 영양염류의 생물학적 이용가능성을 측정하기 위하여 0.01 M CaCl₂를 사용하고 있다(van Ranst *et al.*, 1999).

독일 및 오스트리아는 토양 내 중금속의 이동도를 1 M NH₄NO₃를 이용하여 평가하며, 농작물의 성장과 질 등에 영향을 미치는 농도기준을 설정하여 농경지 토양의 중금속 오염을 평가한다(DIN, 1997). 1 M NH₄NO₃는 +1가의 양이온(NH₄⁺)을 이용하기 때문에 0.01 M CaCl₂와 같이 +2가의 양이온을 이용하는 용출법에 비해 적은 양의 중금속 탈착을 유도하지만, 음이온인 NO₃⁻가 용출된 중금속과 반응을 하지 않으므로 용출제로써 적합하다고 알려져 있다(Gompy *et al.*, 1998). 특히 1 M NH₄NO₃를 이용하는 용출법은 식물의 금속 가용성 함량(phytoavailability)을 예측하는데 가장 우수한 것으로 나타났으며(Birke and Werner, 1991), 지렁이의 생체 이용률 평가에도 적합한 것으로 알려져 있다(Belotti, 1998).

스위스는 0.1 M NaNO₃ 용출법을 적용하여 토양으로부터 중금속의 용출 가능성을 평가하며, 이를 통해 농경지 토양의 중금속 오염을 평가한다(VSBo, 1986). Pueyo *et al.*(2004)은 0.1 M NaNO₃를 이용하여 토양 내 존재하는 Cd, Cu, Pb, Zn을 용출할 경우 1 M NH₄NO₃와 0.01 M CaCl₂에

Table 2. Examples of various single extraction procedures used for assessment of heavy metal mobility in soil

Extraction solution	Liquid : Solid	Reaction time	References
Inorganic salt-based extractions (unbuffered salt solution)			
0.01 M CaCl ₂	5 : 1	2 hours	Houba <i>et al.</i> , 1990
0.1 M Ca(NO ₃) ₂	5 : 1	2 hours	Mench <i>et al.</i> , 1994
1 M NH ₄ NO ₃	2.5 : 1	2 hours	DIN, 1997
0.1 M NaNO ₃	2.5 : 1	2 hours	VSB ₀ , 1986
0.3 M AlCl ₃	10 : 1	1 hour	Hughes and Noble, 1991
1 M MgCl ₂	8 : 1	1 hour	Tessier <i>et al.</i> , 1979
Organic acid-based extractions (buffered salt solution)			
0.11 M HOAc	40 : 1	16 hours	Rauret <i>et al.</i> , 1999
1 M NH ₄ OAc (pH 7.0)	30 : 1	Continuous in column	van Ranst <i>et al.</i> , 1999
Inorganic acid-based extractions			
0.5 M HNO ₃	5 : 1	30 minutes	Tipping <i>et al.</i> , 2003
0.1 M HCl	25 : 1	2.5 hours	Fizman <i>et al.</i> , 1984
0.05 M HCl, 0.025 M H ₂ SO ₄	5 : 1	15 minutes	Mehlich, 1957
Complexant-based extractions			
0.005 M DTPA, 0.1 M TEA, 0.01 M CaCl ₂	2 : 1	2 hours	Lindsay and Norvell, 1978
0.5 M NH ₄ OAc, 0.5 M HOAc, 0.02 M EDTA	5 : 1	30 minutes	van Ranst <i>et al.</i> , 1999
0.2 M HOAc, 0.25 M NH ₄ NO ₃ , 0.015 M NH ₄ F, 0.013 M HNO ₃ , 0.001 M EDTA	10 : 1	5 minutes	Mehlich, 1984

비하여 더 적은 양이 용출됨을 확인하였다. 이의 원인으로 토양에 흡착된 중금속을 탈착하는데 있어서 Na⁺가 NH₄⁺ 및 Ca²⁺에 비하여 더 낮은 경쟁력을 가지기 때문이라고 보고하였다. Gommy *et al.*(1998) 또한 Ba²⁺>Ca²⁺>Mg²⁺>NH₄⁺>K⁺>Na⁺의 순서로 토양 중 흡착된 중금속을 탈착하는 능력을 가진다고 보고한 바 있으며 이는 위의 결과와 동일하다.

산(acid)을 이용한 중금속 추출 방법

European Community Bureau of Reference(BCR)가 권장하는 연속추출 방법 중 3단계는 0.11 M HOAc(acetic acid)이다(Ure *et al.*, 1993). 이 방법은 산도(acidity)로 토양 내 존재하는 수산화물 및 탄산염 광물을 용해하며, 이와 동시에 음전하인 아세트산염이 착화제(complexing agent)로 작용하여 금속을 용출한다. 대부분의 식물 뿌리에 존재하는 저분자량의 유기산이 HOAc의 형태이므로 0.11 M HOAc를 이용하여 중금속을 용출할 경우 식물 뿌리의 분비물에 의한 용출을 모사할 수 있다는 장점이 있다(Meers *et al.*, 2007a). Wang *et al.*(2003)은 식물의 뿌리에서 분비하는 유기산을 모사하여 아세트산, 포름산(formic acid), 시트

르산(citric acid), 말산(malic acid)으로 구성된 저분자의 유기산 용출제를 제조하였으며, 이를 이용하여 중금속의 식물학적 이용가능성을 비교 평가한 바 있다. 이외에도 프랑스는 1 M NH₄OAc를 이용하여 토양 내 중금속의 오염 정도를 평가하고 있으며(AFNOR, 1994), 미국에서는 폐기물의 유해성을 평가하기 위하여 Toxicity characterization leaching procedure(TCLP)를 표준화하여 토양으로부터 중금속의 용출가능성을 평가하고 있다(US EPA, 1992).

용출제의 pH는 토양으로부터 중금속을 추출하는 과정에서 가장 중요한 인자로 작용하므로 유기산 또는 무기산을 이용한 용출법을 이용하고 있다(Cappuyns and Swenne, 2008). 그러나 유기산을 이용한 용출법은 반대 이온(counter ion)이 pH에 의해 용출된 중금속과 착화반응(complexation)을 일으키거나, 용액의 pH 완충 작용을 일으키므로 온전히 pH에 의하여 용출된 함량이라고 판단하기 어렵다. 국내에서는 토양오염공정시험기준이 변경되기 이전까지 무기산인 0.1 N HCl을 이용하여 토양 내 중금속의 지구화학적 이동도(geochemical mobility)를 평가하였으며, 국외에서는 토양 내 존재하는 중금속의 지구화학적 이동도 평가에 0.5 M HNO₃ 용액을 사용하기도 하였다(Tipping *et al.*, 2003). 미

국은 토양의 풍화작용에 의한 중금속의 이동 및 확산 가능성을 평가하기 위하여 Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)를 표준화하여 이용하고 있다(US EPA, 1994).

이온교환/유기산/무기산을 혼합한 추출 방법

혼합 용출제를 이용한 추출 방법은 일반적으로 토양의 근권(rhizosphere)에서 발생하는 중금속의 거동을 모사하기 위하여 개발되었다(Meers *et al.*, 2007a). Lakanen and Erviö(1971)가 개발한 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) 용출법(EDTA-NH₄OAc-HOAc)의 pH는 4.6으로서 토양 근권의 산도를 모사한다. 또한 토양 뿌리의 삼출물(exudates)에 의해서 중금속이 착화되는 것을 모사하기 위하여 EDTA 및 HOAc를 이용하였으며, 이온교환에 의해 추출되는 중금속 함량을 모사하기 위하여 NH₄⁺를 용출제로 이용하였다. Lindsay and Norvell(1978)은 중성의 토양에 더욱 적합한 DTPA(diethylenetriaminepentaacetic acid) 용출법을 개발하였으며, 이 용출법은 EDTA 용출법과 유사하게 DTPA-CaCl₂-TEA(Triethanolamine)를 용출제로 이용한다. 그러나 중금속과의 착화를 모사하는 킬레이팅제의 농도(EDTA : DTPA = 0.02 M : 0.005 M) 및 용액의 pH(EDTA : DTPA = 4.6 : 7.3)에서 두 용출법은 차이를 보이며, 일반적으로 DTPA 용출법에서 더 적은 양의 중금속이 용출된다(Meers *et al.*, 2007a; Han *et al.*, 2020). Mehlich 3 용출법(HOAc-NH₄F-HNO₃-NH₄NO₃-EDTA)에 의하여 토양으로부터 추출된 영양소(N, P, K, Mg) 함량은 식물로 전이되는 영양소 함량과 매우 높은 상관성을 나타내며(Trávník *et al.*, 1999), 체코에서는 Mehlich 3 용출법에 의해 추출된 P, K, Mg, Ca 함량을 바탕으로 국가의 토양시험 기준을 재설정하였다(Zbiral, 2016). 이 방법은 일부 탄산염 토양을 제외하고 비교적 넓은 pH 범위의 토양에 적용이 가능하다는 장점을 지니고 있다(Zbiral, 2016).

토양 내 중금속의 존재형태 확인을 위한 연속추출법

토양에 존재하는 중금속은 화학종에 따라 독성이 크게 달라지므로 이러한 중금속의 화학적 존재형태를 확인하기 위한 다양한 연구가 수행되었다(Tessier *et al.*, 1979; Kerstern and Forstner, 1986; Lee *et al.*, 2004; Vaisanen and Kiljunen, 2005). 이 중에서도 최근까지 가장 널리 이용되고 있는 방법은 Tessier *et al.*(1979)이 제안한 연속추출법이다. 이 방법은 5개의 단일용출법을 하나의 토양에 순차적으로 적용하여 토양 내 중금속의 존재형태를 확인하는 방법이며, 교환성이온형태, 탄산염형태, 철-망간 산화물형태, 유기물-황화물 형태, 잔류물형태의 5가지 단계로 구분한다. 비록 이후의 연구에서 Pb 등이 연속추출 4단계에서 금속형태로 존재할 수 있음이 확인되기도 하였지만(Moon *et al.*, 2015),

여전히 Tessier *et al.*(1979)이 제안한 방법과 분류가 가장 널리 이용되고 있다. 연속추출법은 과정이 복잡하여 최소 수 일의 시간이 소요되고, 실험 진행 중의 오차가 크게 발생할 수 있다는 단점이 있으나 Tessier *et al.*(1979)이 제안한 방법은 피인용횟수가 13,000회를 초과할 정도로 최근까지도 다양한 연구자들에 의해 이용되고 있다.

Tessier *et al.*(1979)이 제안한 연속추출법은 용액 내에서 +2가의 산화수를 지니는 중금속(예를 들면, Cd, Cu, Pb, Zn 등)을 대상으로 고안되었으나, 일부 연구자들은 용액 내에서 산화음이온으로 존재하는 As에도 적용한 바 있다(Suh and Yoon, 2010; Kwon *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2013; Oh *et al.*, 2013; Qasim and Motelica-Heino, 2013). 그러나 As는 전형적인 pH 및 산화환원전위 환경에서 다른 중금속이나 준금속과는 상이한 이동 특성을 나타내므로(Alloway *et al.*, 1990; Lee and Park, 2005), +2가의 중금속과 구분하여 연속추출법을 적용해야 할 것이다(Han *et al.*, 2013a). 다수의 국내 환경지구화학자는 이러한 내용을 인지하여 As에 적합한 연속추출법을 선별하여 적용하고 있으며, 대표적으로 Keon *et al.*(2001), Wensel *et al.*(2001), Ahn *et al.*(2005) 등의 방법이 이용되고 있다.

단일용출법을 이용한 중금속 오염 평가 연구

다양한 단일용출법의 용출 특성 및 분류 연구

단일용출법은 토양과 용출제를 일정 시간 및 고액비로 반응시킨 후 용출된 중금속 함량을 바탕으로 토양 내에서의 중금속 이동도 또는 오염도를 평가하는 방법이다. 그러나 사용하는 용출제 및 반응 시간에 따라 추출하고자 하는 토양 내 중금속의 형태와 양이 달라질 수 있음에도 불구하고, Table 1과 2에서 제시한 것과 같이 최소 20개 이상의 단일용출법이 사용되고 있다.

Meers *et al.*(2007a)은 세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 13개의 단일용출법을 동일한 토양에 적용한 후 추출된 Cd 함량을 바탕으로 단일용출법을 분류하고자 하였다. 연구 결과, 유사한 기작으로 중금속을 추출하는 단일용출법 간에는 매우 높은 상관성이 나타났으며, 13개의 단일용출법은 5개의 군집으로 분류되었다(Fig. 1(a)). 이와 유사하게 Han *et al.*(2013b)은 16개의 오염된 토양에 11가지의 단일용출법을 적용하였으며, 추출된 Pb 함량을 바탕으로 단일용출법간의 상관분석 및 군집분석을 수행하였다. 이 연구에서도 동일하게 추출 기작에 따라 군집이 형성되었으며, Meers *et al.*(2007a)의 연구결과와 유사하게 이온교환 용출제, 무기산 용출제, 혼합 용출제가 하나의 그룹을 형성하였다(Fig. 1(b)). 두 연구 모두에서 금속의 특성에 따라 혼합 용출제 중 일부는 다른 군집을 형성하기도 하였으나, 대

Fig. 1. Clustering of the single extractions under evaluation based on (a) Cd (Meers *et al.*, 2007a) and (b) Pb (Han *et al.*, 2013b) extractability, using Pearson correlation as distance criterion (complete linkage).

체적으로 동일한 기작을 이용하는 단일용출법은 하나의 군집을 형성하는 것이 확인되었다.

수많은 단일용출법을 분류하는 연구 이외에도 토양의 물리·화학적 특성으로 단일용출법에 의하여 추출되는 중금속 함량을 예측하는 연구가 수행된 바 있다. Kelepertzis *et al.*(2015)은 단일용출법과 토양의 물리·화학적 특성을 이용하여 다중회귀분석을 수행하였다. 이 연구에서는 30개 토양의 물리·화학적 특성을 조사하고 4 가지의 단일용출법을 적용하여 Cd, Cu, Mn, Zn의 용출 특성을 확인하였다. 또한 이를 바탕으로 토양 내 CaCO_3 및 Al 함량과 HNO_3 용출

법에 의해 추출된 함량 및 EDTA 용출법에 의해 추출된 중금속 함량간의 회귀식을 생성하였다. 연구 결과, EDTA 용출법을 적용하지 않고도 해당 토양에서 EDTA 용출법에 의해서 추출될 중금속 함량을 예측할 수 있음이 확인되었다. 또한 Meers *et al.*(2007a)은 단일용출법에 의해 용출된 Cd 함량을 종속변수로 설정하고 토양의 pH, 양이온 교환 능력(cation exchange capacity; CEC), Cd 전함량을 독립 변수로 설정하여 다중회귀분석을 수행하였다. 회귀모델을 검증한 결과, 6개의 단일용출법(CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4OAc , MgCl_2)과 토양의 물리·화학적 특성의 상관계수가 0.9 이상의 값으로 높게 나타나 토양의 물리·화학적 특성만으로 단일용출법에 의해 용출되는 Cd 함량을 예측할 수 있음을 확인하였다.

최적의 단일용출법 선별을 위한 연구

실제 토양에서 중금속은 다양한 토양물질과 장시간 동안 복합적으로 반응하는 반면에 단일용출법은 상대적으로 짧은 시간 동안 토양과 추출제의 반응이 이뤄진다. 여기서 중금속과 토양물질의 반응은 미생물, 식물, 유기 리간드, 광물 등과의 흡착(adsorption), 탈착(desorption), 침전(precipitation), 용출(leaching), 복합체 형성(complexation), 산화환원(oxidation-reduction) 전위 변화 등을 포함하므로 그 과정이 매우 복잡하고 중금속의 거동 예측이 사실상 불가능하다(Brown *et al.*, 1999; Kim and Batchelor, 2009). 즉, 실제 자연환경에서 발생하는 중금속-토양물질(미생물, 식물, 유기 리간드, 광물 등)의 복합적 반응을 토양과 용출제의 일시적 반응으로 예측하는 것의 적절성 또는 가능성에 대한 의문이 발생한다. 이에 국내외에서는 토양 내 중금속의 이동도 또는 오염도를 평가하는데 있어서 더 적합한 단일용출법을 선별하고자 다양한 연구가 꾸준히 수행되었다.

Seo *et al.*(2013)에 의하여 1 M NH_4NO_3 와 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 용출특성을 비교한 연구가 수행된 바 있으며, 이 연구에서는 상기의 단일용출법이 토양의 물리·화학적 특성을 반영하는지 여부와 기기분석의 용이성을 중심으로 비교 평가하였다. 연구 결과, 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 방법은 중금속의 유효도에 영향을 미치는 토양 특성을 1 M NH_4NO_3 보다 더 잘 반영하였으며, 유기탄소 함량을 측정하는 방법과 그 과정이 동일하므로 일원화할 수 있다는 장점이 있었다. 또한 추출한 용액 내 중금속을 ICP-MS로 분석할 경우 간섭이온이 적은 장점이 있어 1 M NH_4NO_3 방법보다 우리나라 토양 내 중금속의 유효도를 측정하는데 더욱 적합하다는 결론을 얻었다.

Meers *et al.*(2007b)은 21개의 토양에서 강낭콩을 재배한 후 11가지 단일용출법에 의하여 추출된 중금속(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) 함량과 강낭콩으로 전이된 중금속 함량 간의 상

(a) Arsenic accumulation in earthworms

(b) Leachability of arsenic by single extractions

Fig. 2. Comparative study on the accumulation in earthworms and leachability by single extractions of arsenic (Aziz *et al.*, 2019). (a) Arsenic accumulation in earthworms after 28 days of exposure to contaminated (black bar) and stabilized (gray bar) soil. (b) Leachability of arsenic in contaminated (black bar) and stabilized (gray bar) soils. (average values: n=4 (a) earthworms (b) soils).

관분석을 수행하였다. 4주간 재배한 식물 내 중금속 농도와 단일용출법에 의해 추출된 함량간의 상관분석 결과, Cd는 NaNO_3 , CaCl_2 , NH_4NO_3 와 0.7 이상의 상관계수 값을 나타내었으며, Cu는 NH_4OAc , HOAc 와 상관계수 0.8 이상의 값을 보였다. Ni는 CaCl_2 와 NH_4NO_3 와 상관계수 0.8 이상의 값을 보였으며, Pb는 CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4OAc , HOAc , HNO_3 , HCl , DTPA 등과 0.8 이상의 상관계수가 나타났다. Zn은 이온교환에 의한 추출인 NaNO_3 , CaCl_2 , NH_4NO_3 , MgCl_2 와 0.9 이상의 상관계수 값을 보였다. 이 연구에서 식물로 전이되는 중금속 함량과 상관성이 가장 높은 단일용출법을 결정하는 것은 농경지 토양과 같이 식물의 재배가 목적인 토양에 대하여 최적의 단일용출법을 선별하는 방법

이 될 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 이 연구의 결과는 모든 중금속에 대하여 하나의 단일용출법이 최적의 단일용출법으로 선정될 수 없음을 나타내기도 하므로 토양의 특성 및 중금속의 물리·화학적 특성에 따라서 적용하는 단일용출법이 달라져야 할 것이다.

위 연구와 유사한 방식의 연구가 국내에서도 수행된 바 있다. MIRECO(2013)는 오염토양의 정화공법 시 이용하는 안정화 기술의 효율 평가를 위하여 분석의 용이성, 연속 추출 결과와의 상관성, 식물로 전이되는 중금속 함량과의 상관성 등을 고려하여 최적의 단일용출법을 선별하였으며, 최종적으로 Mehlich 3 용출법을 최적의 단일용출법으로 선정한 바 있다.

Aziz *et al.* (2019)은 지렁이의 체내로 축적되는 중금속 함량과 단일용출법에 의해 추출된 중금속 함량의 관련성을 실험적으로 확인하였다. 이를 위해 As, Cd, Cu, Pb, Zn으로 오염된 토양(contaminated soil)과 석회석 및 제강슬래그를 주입한 후 4주간 안정화 공법을 적용한 토양(stabilized soil)에서 각각 지렁이를 배양하였으며, 동시에 오염토와 안정화토에 단일용출법을 적용하여 두 결과를 비교하였다. 연구 결과, Cd, Cu, Pb, Zn은 지렁이의 체내에 축적된 중금속 함량과 단일용출법에 의하여 추출된 함량이 동일하게 오염토보다 안정화토에서 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 As는 지렁이의 체내에 축적된 함량은 안정화토에서 감소하는 경향을 보인 반면 단일용출법에 의해 용출된 함량은 오히려 안정화토에서 더 많은 함량을 나타내었다 (Fig. 2). 이 연구의 결과를 종합하면, Cd, Cu, Pb, Zn에 한하여 단일용출법이 지렁이 체내로 축적되는 중금속 함량을 명확히 반영하므로 안정화 공법의 효율을 평가하는데 있어서 단일용출법의 적용이 가능하지만, As는 다른 중금속과는 상이한 결과를 나타내었으므로 무분별한 단일용출법의 적용은 불가하다는 것이다.

기존의 연구는 단일용출법 간의 통계학적 분석 및 생물체로 전이되는 중금속 함량과 단일용출법의 상관분석 등으로 요약된다. 수많은 단일용출법의 개발은 단일용출법을 이용하는 연구자의 혼란을 야기하였고, 그에 따른 필요로 단일용출법 간의 통계학적 분석 연구가 수행되었다. 또한 단일용출법에 의해 추출된 함량이 실제 자연환경에서 생태계에 미치는 영향 등을 반영하고 있는지에 대한 의문으로 인하여 생물체로 전이되는 중금속 함량과의 상관분석 연구 등이 수행된 것으로 판단된다. 이상의 연구들로 수많은 단일용출법을 용출 기작에 따라 몇 가지로 분류할 수 있음이 확인되었으며, 연구별로 차이는 있으나 단일용출법에 의해 추출된 함량이 가지는 실제적 의미(식물전이량 및 생체 축적량 반영) 또한 점점 더 명확해지고 있는 추세이다.

결 론

이 연구에서는 국내 토양에서 발생하는 중금속 오염과 이들 오염을 평가하는 단일용출법에 대한 국내외 연구동향을 조사하였다. 단일용출법은 연구목적에 따른 적정 용출제를 선별하기가 어렵고 추출된 함량이 지닌 과학적 의미를 명확히 파악하기 어렵다는 단점이 있음에도 불구하고 앞으로 토양 내 중금속 오염평가 시 가장 널리 이용될 가능성이 매우 높다. 이는 단일용출법을 대체할만한 새로운 평가기술이 없을뿐더러 현존하는 토양 내 중금속 오염평가 방법 중 단일용출법이 가장 편리하면서도 비교적 정확하게 이동성이 높은 중금속 함량을 예측할 수 있기 때문이다. 그러나 보다 정밀하게 토양 내 중금속의 이동도를 평가하기 위해서는 토양의 특성이나 중금속의 물리·화학적 특성을 반영하여 적절한 용출제를 선택해야 한다. 이 연구에서 기술한 내용은 환경지구화학 분야의 연구진이 중금속 토양오염을 평가하는 적절한 방법을 선택하는데 기초자료로 이용될 수 있을 것으로 판단되며, 나아가 현재 이용되고 있는 단일용출법의 단점을 보완하는 연구가 지속되어 더 편리하고 정확한 오염평가 기술이 개발될 수 있기를 기대한다.

사 사

이 연구는 농촌진흥청(비의도적 유해물질 오염 예방 및 판별기술 개발; PJ015053)과 한국광해관리공단(광해방지 기술개발사업)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Adriano, D.C., 2001. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, USA.
- AFNOR (Association Française de Normalisation), 1994. *Qualité des sols. Méthodes d'analyses - recueil de normes françaises*. AFNOR, Paris, France.
- Ahn, J.S., Park, Y.S., Kim, J.Y., and Kim, K.Y., 2005. Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 27(2), p.147-157.
- Alloway, B.J., 1990. *Heavy Metals in Soils*, 2nd ed., Blackie and Professional, UK.
- Aziz, A.A., Lee, B.-T., Han, H.-J., and Kim, K.-Y., 2019. Assessment of the stabilization of heavy metal contaminants in soils using chemical leaching and an earthworm bioassay. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(1), p.447-460.
- Belotti, E., 1998. Assessment of a soil quality criterion by means of a field survey. *Applied Soil Ecology*, 10(1-2), p.51-63.
- Birke, C.H. and Werner, W., 1991. *Eignung chemischer Bodenextraktionsverfahren zur Prognose der Schwermetallgehalte in Pflanzen*. In: Sauerbeck, D., Lübbers, S. (Eds.), *Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen*. Forschungszentrum Jülich, Berichte aus der ökologischen Forschung, 6, p.224-288.
- Brown, G.E., Foster, A.L., and Ostergren, J., 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), p.3388-3395.
- Cappuyns, V. and Swennen, R., 2008. "Acid extractable" metal concentrations in solid matrices: A comparison and evaluation of operationally defined extraction procedures and leaching tests. *Talanta*, 75(5), p.1338-1347.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H., and Gorecki, H., 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment*, 337(1-3), p.175-182.
- DIN (Deutsches Institut für Normung), 1997. *Bodenbeschaffenheit-Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung* (ISO 19730:2008), Germany.
- Fizman, M., Pfeiffer, W.C., and de Lacerda, L.D. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. *Environmental Technology Letters*, 5(12), p.567-575.
- Gommy, C., Perdrix, E., Galloo, J.-C., and Guillermo, R., 1998. Metal speciation in soil: extraction of exchangeable cations from a calcareous soil with a magnesium nitrate solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 72(1), p.27-45.
- Han, H.-J., Kim, J.-Y., Lee, B.-T., Kim, K.-Y., Kim, Y.-S., and Lee, J.-S., 2013a. Comparative study on the characteristics of two sequential extraction methods for arsenic fractionations in the soil. *The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 50(1), p.35-43.
- Han, H.-J., Lee, J.-U., Ko, M.-S., and Kim, K.-Y., 2020. Comparison of five extraction methods for evaluating cadmium and zinc immobilization in soil. *Environmental Geochemistry and Health*, <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00650-y>.
- Han, H.-J., Lee, J.-U., Ko, M.-S., Choi, N.-C., Kwon, Y.-H., Kim, B.-K., and Chon, H.-T., 2009. Bioleaching of heavy metals from shooting range soil using a sulfur oxidizing bacteria *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 42(5), p.457-469.
- Han, H.-J., Na, S.-Y., Kim, J.-Y., Lee, B.-T., Kim, K.-Y., Kim, Y.-S., and Lee, J.-S., 2013b. Comparative study on various

- single extractions by characteristic of Pb extractability. *Journal of Mine Reclamation Technology and Policy*, 7(1), p.11-18.
- Heemsbergen, D.A., Warne, M.S.J., Broos, K., Bell, M., Nash, D., McLaughlin, M., Whatmuff, M., Barry, G. Pritchard, D., and Penney, N., 2009. Application of phytotoxicity data to a new Australian soil quality guideline framework for biosolids. *Science of Total Environment*, 407(8), p.2546-2556.
- Houba, V.J.G., Lexmond, T.M., Novozamsky, I., and van der Lee, J.J., 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *The Science of the Total Environment*, 178(1-3), p.21-28.
- Houba, V.J.G., Novozamski, I., Lexmond, TH.M., and van der Lee, J.J., 1990. Applicability of 0.01 M CaCl₂ as a single extractant for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 21(19-20), p.2281-2291.
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A., and van Vark, W., 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(9-10), p.1299-1396.
- Hughes, J.C. and Noble, A.D., 1991. Extraction of chromium, nickel and iron and the availability of chromium and nickel to plants from some serpentinite-derived soils from the eastern Transvaal as revealed by various single and sequential extraction techniques. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22(17-18), p.1753-1766.
- Jenkins, T.F., Walsh, M.E., Thorne, P.G., Miyares, P.H., Ranney, T.A., Grant, C.L., and Esparza, J.R., 1998. *Site Characterization for Explosives Contamination at a Military Firing Range Impact Area*. U.S. Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory. Special Report 98-9. USA.
- Jeong, T.-U., Cho, E.-J., Jeong, J.-E., Ji, H.-S., Lee, K.-S., Yoo, P.-J., Kim, G.-G., Choi, J.-Y., Park, J.-H., Kim, S.-H., Heo, J.-S., and Seo, D.-C., 2015. Soil contamination of heavy metals in national industrial complexes, Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 34(2), p.69-76.
- Jung, M.C., Ahn, J.S., and Chon, H.-T., 2001. Environmental contamination and sequential extraction of trace elements from mine wastes around various metalliferous mines in Korea. *Geosystem Engineering*, 4(2), p.50-60.
- Jung, M.C., Jung, M.Y., and Choi, Y.W., 2004. Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea. *Economic and Environmental Geology*, 37(1), p.21-33.
- Kelepertzis, E., Paraskevopoulou, V., Argyraki, A., Fligos, G., and Chalkiadaki, O., 2015. Evaluation of single extraction procedures for the assessment of heavy metal extractability in citrus agricultural soil of a typical Mediterranean environment (Argolida, Greece). *Journal of Soils and Sediments*, 15(11), p.2265-2275.
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C., and Hemond, H.F., 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science and Technology*, 35(13), p.2778-2784.
- Kersten, M. and Forstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment. *Water Science and Technology*, 18(4-5), p.121-130.
- Ketris, M.P. and Yudovich, Y.E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78(2), p.135-148.
- Kim, E.J. and Baek, K.T., 2014. Effect of metal speciations on heavy metal removal from contaminated soils. *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 17(2), p.88-94.
- Kim, E.J. and Batchelor, B., 2009. Macroscopic and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of interactions of arsenic with synthesized pyrite. *Environmental Science and Technology*, 43(8), p.2899-2904.
- Kim, E.J., Yoo, J.C., Park, S.M., Park, E.R., and Baek, K., 2016. Distribution of arsenic and heavy metals in soil particle sizes in the areas affected by the former smelter. *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 19(1), p.54-62.
- Kim, M.-K., Hong, S.-C., Kim, M.-H., Choi, S.-K., Lee, J.-S., So, K.-H., and Jung, G.-B., 2015. Assessment of the heavy metal contamination in paddy soils below part of the closed metalliferous mine. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 34(1), p.6-13.
- Kwon, Y.S., Kwon, J.C., Jeong, S.H., Jung, M.C., Kim, K.J., In, H.J., An, S.G., Lee, G.C., and Kim, Y.S., 2013. Study of the stabilization of As and heavy metals contaminated farmland soils nearby abandoned metal mines, Korea. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 50(6), p.799-809.
- Lakanen, E. and Erviö, R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micro-nutrients in soils. *Acta Agralia Fennica*, 123, p.223-232.
- Lee, C.H., Kim, Y., Lee, S.Y., Park, C.O., Sung, Y.H., Lee, J.Y., Choi, U.K., and Lee, Y.J., 2013. A study of physico-chemical and mineralogical properties of heavy metal contaminated-soil particles from the Kangwon and Donghae mines. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 26(3), p.197-207.
- Lee, J.-S., Klinch, B., and Chon, H.-T., 2001. Human risk assessment modeling of arsenic and toxic heavy metals.

- Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 38(2), p.136-145.
- Lee, J.-U. and Park, H.-S., 2005. Arsenic adsorption onto *Pseudomonas aeruginosa* cell surface. *Economic Environmental Geology*, 38(5), p.525-534.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H., and Shin, S.C., 2004. Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in tailings and contaminated soils. *Economic Environmental Geology*, 37(1), p.87-98.
- Lindsay, W.L. and W.A. Norvell., 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), p.421-428.
- MAFF (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food), 1981. *Reference Book 427 MAFF*, UK.
- Mandal, A. and Sengupta, D., 2006. An assessment of soil contamination due to heavy metals around a coal fired thermal power plant in India. *Environmental Geology*, 51(3), p.409-420.
- Marett, L.S., 2007. *Trace Metal Particulates in Coal-fired Power Plant Emissions*. MS Thesis, University of Georgia, USA.
- Meers, E., Laing, G.D., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F.M.G., and Verloo, M.G., 2007a. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, 141(3-4), p.247-259.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegehuchte, M., Vangronsveld, J., and Verloo, M.G., 2007b. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*, 60(3), p.385-396.
- Mehlich, A., 1957. Aluminum, iron and pH in relation to lime-induced manganese deficiencies. *Soil Science Society of America Journal*, 21(6), p.625-628.
- Mehlich, A., 1984. Mehlich No. 3 soil test extractant: A modification of Mehlich No. 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15(12), p.1409-1416.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V., and Clijsters, H., 1994. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed silty soil. *Environmental Pollution*, 86(3), p.279-286.
- MIRECO (Mine Reclamation Corporation), 2011. *Mine Reclamation Statistical Yearbook*. Korea Mine Reclamation Corporation, Wonju, Korea.
- MIRECO (Mine Reclamation Corporation), 2013. *Development of Assessment Technology for Stability Efficiency of Heavy Metals in Soils*. Wonju, Korea.
- MND (Ministry of National Defense Republic of Korea), 2002. *Assessment of Pollution in Shooting Range Soil and Study about Prevention Measure of Pollution Diffuse*. Seoul, Korea.
- MOE (Ministry of Environment), 2005a. *Detailed Survey for Soil and Water Contamination in Abandoned Metal Mines in Korea*. Sejong, Korea.
- MOE (Ministry of Environment), 2005b. *The Development of Hybrid Electrokinetic Remediation Technique Using Solar Energy on Shooting Range Soils Contaminated by Heavy Metals*. 1480001354, Sejong, Korea.
- MOE (Ministry of Environment), 2011. Guidelines of water quality and testing of drinking water, Sejong, Korea.
- Moon, G., Park, H., Yoo, K., Jha, M.K., Alorro, R.D., and Kim, J.Y., 2015. The determination of chemical forms of heavy metals in shooting area contaminated soil using sequential extraction method. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 20(6), p.111-116.
- Moon, S.-Y., Oh, M.-A., Jung, J.-K., Choi, S.-I., and Lee, J.-Y., 2011. Assessment of soil washing efficiency for arsenic contaminated site adjacent to Janghang refinery. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 16(1), p.71-81.
- Naidu, R., Megharaj, M., and Owens, G., 2003. Recyclable urban and industrial waste-benefits and problems in agricultural use, in: Schjonning, P., Emholt, S. and Christensen, B.T. (Eds), *Managing Soil Quality - Challenges in Modern Agriculture*, CABI Publishing, CABI International: Wallingford, UK.
- Novozamsky, I., Lexmond, T.M., and Houba, V.J.G., 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some metals by plants. *International Journal of Analytical Chemistry*, 51(1-4), p.47-58.
- Oh, S., Oh, M., and Lee, J.-Y., 2013. Removal of arsenic, cadmium and lead in sandy soil with sonification-electrokinetic remediation. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 18(7), p.1-11.
- Park, S., Bae, B., Kim, M., and Chang, Y., 2008. Distribution and behavior of mixed contaminants, explosives and heavy metals at a small scale military shooting range. *Journal of Korean Society on Water Environment*, 24(5), p.523-532.
- Pueyo, M., Lopez, S.J.F., and Rauret, G., 2004. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*, 504(2), p.217-226.
- Qasim, B. and Motelica-Heino, M., 2013. Potentially toxic element fractionation in technosoils using two sequential extraction schemes. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(7), p.5054-5065.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference

- materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, p.57-61.
- Salazar, M.J., Rodriguez, J.H. Nieto, G.L., and Pignata, M.L., 2012. Effects of heavy metal concentrations (Cd, Zn and Pb) in agricultural soils near different emission sources on quality, accumulation and food safety in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]. *Journal of Hazardous Materials*, p.233-234, p.244-253.
- Seo, B.-H., Lim, G.-H., Kim, K.-H., Kim, J.-E., Hur, J.-H., Kim, W.-I., and Kim, K.-R., 2013. Comparison of single extractions for evaluation of heavy metals phytoavailability in soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 32(3), p.171-178.
- Song, C.-W., Han, H.-J., and Lee, J.-U., 2019a. Investigation on heavy metal distribution in soils around Boryeong coal-fired power plant. *Journal of Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 56(1), p.10-22.
- Song, C.-W., Han, H.-J., and Lee, J.-U., 2019b. Investigation on geochemical characteristics of heavy metals in soils in the vicinity of Samcheonpo and Hadong coal-fired power plants in Korea. *Economic and Environmental Geology*, 52(2), p.141-158.
- Suh, J.-W. and Yoon, H.-O., 2010. Sequential extraction of soil heavy metals aided by ultrasound sonication. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 23(1), p.85-91.
- Tack, F.M.G. and Verloo M.G., 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 59(2-4), p.225-238.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical Chemistry*, 51(7), p.844-850.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T., Farago, M.E., and Thornton, I., 2003. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125(2), p.213-225.
- Trávník K., Zbírál J., and Němec P., 1999. *Agrochemical Soil Testing - Mehlich III*. Brno, Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture, Czech.
- UNICHIM (Ente Nazionale Italiano di Unificazione), 1991. *Annual Report UNICHIM*. Milan, Italy.
- Ure, A.M., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of the Total Environment*, 178(1-3), p.3-10.
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., and Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), p.135-151.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1992. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. SW-846 3rd ed., Method 1311, USA.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1994. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. SW-846 3rd ed., Method 1312, USA.
- Vaisanen, A. and Kiljunen, A., 2005. Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of mobility of toxic method for the evaluation of mobility of toxic elements in contaminated soils, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85(14), p.1037-1049.
- van Ranst, E., Verloo, M., Demeyer, A., and Pauwels, J.M., 1999. *Manual for the Soil Chemistry and Fertility Laboratory*, University of Gent, Belgium.
- VSBo, 1986. *Verordnung über Schadstoffgehalt im Boden, Swiss ordinance on pollutants in soils*. Nr. 814.12, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale (EDMZ), 3000 Bern, Switzerland.
- Wang, W., Qin, Y., Song, D., and Wang, K., 2008. Column leaching of coal and its combustion residues, Shizuishan, China. *International Journal of Coal Geology*, 75(2), p.81-87.
- Wang, W.S., Shan, W.-Q., Wen, B., and Zhang, S.-Z., 2003. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots. *Chemosphere*, 53(5), p.523-530.
- Wensel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stinger, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436(2), p.309-323.
- Yang, K., Kim, B.C., Yu, G., and Nam, K., 2016. Applicability of stabilization with iron oxides for arsenic-contaminated soil at the forest area near the former Janghang smelter site. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 21(6), p.14-21.
- Zbírál, J., 2016. Determination of plant-available micronutrients by the Mehlich 3 soil extractant - a proposal of critical values. *Plant, Soil and Environment*, 62(11), p.527-531.
- Zimmerman, A.J. and Weindorf, D.C., 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, article ID 387803.

한 협 조

현재 전남대학교 에너지자원공학과 박사후연구원 과정
(本 學會誌 第56卷 第1号 參照)

고 주 인

2000년 세명대학교 자원환경공학과 공학사
2002년 한양대학교 지구환경시스템공학과
공학석사
2006년 한양대학교 지구환경시스템공학과
공학박사

현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 차장
(E-mail; Kojuin@mireco.or.kr)

고 명 수

현재 강원대학교 에너지자원산업공학부 에너지자원공학전공 조교수
(本 學會誌 第57卷 第3号 參照)

이 종 운

현재 전남대학교 에너지자원공학과 교수
(本 學會誌 第57卷 第3号 參照)