

토양특성별 중금속 유효도와 토양오염 평가방법의 개선점

정구복* · 김원일 · 이종식 · 신중두 · 김진호 · 윤순강¹⁾

농업과학기술원 환경생태과, ¹⁾농촌진흥청 연구개발국 연구관리과

(2005년 4월 12일 접수, 2005년 6월 20일 수리)

Availability of Heavy Metals in Soils with Different Characteristics and Controversial Points for Analytical Methods of Soil Contamination in Korea

Goo-Bok Jung*, Won-Il Kim, Jong-Sik Lee, Joung-Du Shin, Jin-Ho Kim, and Sun-Gang Yun¹⁾ (National Institute of Agricultural Science and Technology, Environmental and Ecology Division, RDA, Suwon 441-707, Korea, ¹⁾Research Development Bureau, Research Management Division, RDA, Suwon 441-707, Korea)

ABSTRACT: This experiment was conducted to investigate available extraction capacity and potential mobility of heavy metal according to the distribution property and contamination level of heavy metals in soils and to suggest a reform measure of soil environment assessment methodology applied with soil quality and the official soil heavy metal test methods in domestic and foreign countries. The soils were collected from the natural forest, paddy with long-term application of same type fertilizer, and paddies near metal mine and industrial complex. The post-treatment methods of soil were partial extraction, acid digestion and sequential extraction methods.

For the heavy metal contents with different soil properties, it was shown that their natural forest and paddy soil were slightly low and similar to the general paddy soil, while their paddies near metal mine and industrial complex were higher than the standard level of Soil Environment Protection Act. Heavy metal concentrations in the soils with different soil properties had difference between HNO₃ and HNO₃+HCl extractant by US-EPA 3051a method. There were highly significant positive relationships in both two methods. It was appeared that the higher extractable concentration ratio with 0.1N-HCl to total heavy metal content with HNO₃+HCl extractant, the greater total heavy metal content. There were highly significant positive relationship between total heavy metal content and extractable content with 0.1N-HCl. For extractable capacity of soil extractable solution compared to the total heavy metal content, it was appeared that its extractable method with 0.1N-HCl was higher than those with EDTA and DTPA. In extractable ratio with 0.1N-HCl in the contaminated paddy soils near mine and industrial complex, it was shown that the lower soil pH, the higher total heavy metal content. The order of a potential mobility coefficient by distribution of heavy metal content with its different typies in the soil was Cd>Ni>Zn>Cu>Pb.

It could be known that contamination characteristics of heavy metals with different types of soils were affected by different heavy metal components, contamination degree and soil chemical properties, and heavy metal concentration with different extractable methods had great variations with adjacent environment. To be compared with assessment methodology of soil environment impact at domestic and foreign countries with our results, it might be considered that there was necessary to make a single analysis method based on total heavy metal content with environmental overloading concept because of various analysis methods for total heavy metal content and present analysis method with great variation according to soil environment. In spite of showing higher concentration of heavy metal with acidic digestion than the extractable method, it might be considered that there is need to be adjusted the national standard of soil heavy metal contamination.

Key Words: Soil, Heavy metal, Analytical method, Availability, Soil standard, Sequential extraction

*연락처:

Tel: +82-31-290-0222 Fax: +82-31-290-0206

E-mail: gbjung@rda.go.kr

서론

농업생태계내에서 토양은 농작물의 생육매지로서 가장 중요한 역할을 하고 있어 유해한 오염물질의 유입은 국민건강과 관련한 심각한 사회문제로 야기될 수 있다. 오염원 중 용해성이 높은 유기물 및 무기염류는 토양에서 용탈 및 용해되어 축적성이 낮지만 중금속류는 용해성 및 이동성이 낮아 장기간 계속 토양에 유입될 경우 기준치를 초과하여 식물의 생육장해는 물론 먹이연쇄를 통하여 직·간접적으로 인·축에 피해를 줄 수 있다⁴⁾. 이러한 중금속 오염문제의 심각성 때문에 국제기구 및 선진국에서는 규제강화의 차원에서 관련된 법령을 정비하고 오염방지 및 처리대책을 수립하고 있다⁵⁻¹⁰⁾. 또한 국내에서는 1996년 토양환경보전법이 시행되면서 토양오염에 대한 대책이 수립 되었으며, 최근에는 토양 및 농작물에 대한 중금속 기준 재설정과 더불어 확대 강화하려는 움직임이 있다¹¹⁻¹³⁾.

토양의 중금속 오염에 대한 해석연구는 주로 오염원별 인근 토양의 중금속 분포특성, 단일침출 및 산분해 방법간 유효도 비교, 연속침출에 의한 존재형태, 농작물의 흡수이행 관계, 그리고 토양내 중금속 유효도에 미치는 이화학적 성질의 관련성 등으로 대표될 수 있다¹⁴⁻¹⁹⁾. 토양 중금속 분석법 중 단일 침출제로는 주로 NH₄OAc(Ammonium acetate), DTPA (Diethylenetriaminepentaacetic acid), EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid), HCl(Hydrochloric acid) 및 HNO₃(Nitric acid) 등이 사용되며 연구목적에 따라 다르게 적용되고 있다^{15,20)}. 그러나 토양내 중금속의 침출 유효도는 환경조건에 따라 중금속 오염특성 및 이화학성의 영향으로 큰 차이를 보일 수 있어 토양특성에 맞는 전함량에 대한 침출방법별 침출능을 구명할 필요가 있다. 또한 토양내 중금속 유효도와 잠재적인 이동성을 해석하기 위하여는 단일침출법에 의한 단순한 비교보다는 여러 침출액을 단계별로 연속 침출하는 분석법(sequential extraction)으로 중금속 존재형태를 검토하는 것이 더 유용한 방법으로 알려져 있다^{19,21,22)}.

국내의 토양내 중금속에 대한 토양오염공정시험법은 총 8개 성분에 대하여 용출법과 총함량을 분석하고 있으나 실제적으로는 0.1M-HCl 용출법(Cd, Cu, Pb), 1M-HCl 용출법(As), 0.1M-HCl 용출후 추출법(Cr⁶⁺), HNO₃ 가열법(Hg),

왕수분해(Zn, Ni) 등 5가지로 다원화된 분석법을 사용하고 있다²³⁾. 그러나 외국의 경우는 대부분 토양의 중금속 오염도를 측정하기 위하여 용출법보다는 총함량에 가까운 농도의 중금속을 추출하는 산분해법을 공정시험법으로 규정하고 있다^{5-10,24)}. 이와 같이 분석법이 다원화된 문제점과 더불어 중금속 양이 적게 추출되는 용출법의 국내 기준치가 상대적으로 많은 양의 중금속을 추출하는 산분해법 사용 국가의 기준치와 비슷하거나 높게 설정된 문제점도 있다^{11,25,26)}. 따라서 본 연구에서는 중금속 오염수준 및 분포특성에 따른 토양내 중금속의 침출 유효도와 잠재적인 이동성을 해석하기 위하여 산지 잔적층 토양, 동일비료 장기연용 논토양, 광산 및 공단 인근 논토양을 대상으로 분석 하였으며, 그 결과를 바탕으로 국내의 중금속에 대한 토양오염공정시험법과 토양환경기준의 문제점을 선진화된 외국의 중금속 관련 자료와 비교 검토하여 앞으로의 개선방향을 제시하고자 한다.

재료 및 방법

토양시료 채취

우리나라의 토양특성별 중금속 분포특성과 침출능을 평가하기 위하여 산지토양, 동일비료 장기연용 논토양, 금속광산 및 공단 인근 논토양을 분석대상 시료로 선정하였다. 산지토양은 전국적인 분포가 높은 화강암 중에서 중금속 농도가 천연 부존량에 해당하는 잔적층 유래 토양인 삼각동 2지점, 예산동 2지점, 송정동 1지점을 경기도 일대의 표토(A)층을 채취하였으며, 논토양의 경우는 동일비료를 50년간 장기 연용한 농업과학기술원 포장 중 화학비료 위주의 5개 처리구를 선정하여 표토층을 채취하였다. 또한 산지토양 및 일반 논토양과 대비하여 토양의 중금속 농도가 매우 높은 금속광산 인근 논토양에 대한 채취지점 선정은 카드뮴, 구리, 납 및 비소 등 중금속 오염정도가 서로 상이한 특성을 지닌 가학광산(경기 광명), 연화광산(강원 삼척), 옥천광산(충북 옥천), 풍산광산(충북 괴산), 붓든광산(경북 봉화)을 대상으로 토양시료를 채취하였다. 광산인근 토양과 대비되는 공업단지 인근 토양은 카드뮴, 구리 및 납 등이 오염된 인천공단 인근 미나리재 배 논토양을 오염수준별로 5지점을 채취하여 사용하였다. 본 연구에서 이용된 4종류 토양에 대한 화학적 특성은 표 1과

Table 1. Chemical properties of the soil used in the study

Soils ¹⁾	pH (1:5)	OM (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex. cations (cmol ⁺ /kg)		
				K	Ca	Mg
FSOIR(5) ²⁾	4.4	5.8	14	0.10	0.68	0.26
PSLAF(5)	5.6	21.0	106	0.12	4.70	0.83
PSCMM(5)	5.8	25.6	85	0.23	3.98	0.44
PSICA(5)	6.8	36.8	205	0.32	7.42	1.01

¹⁾FSOIR : Forest soils originated from Igneous rock, PSLAF : Paddy soil with the long-term application of fertilizers for 50 years, PSCMM : Paddy soils near closed metal mines, PSICA : Paddy soils near industry complex areas

²⁾Number of samples

같이 장기연용 논토양 및 오염지 토양과 비교하여 상대적으로 산토양의 화학성분 함량이 매우 낮음을 알 수 있었다.

시료조제 및 분석방법

토양시료 조제는 풍건하여 분쇄한 후에 먼저 2 mm(10 mesh)의 표준체로 통과시켰고 1차로 조제된 토양을 다시 유발에 미세하게 갈아 0.15 mm(100 mesh)체로 걸음한 시료를 중금속 분석용으로 사용하였다. 대상토양의 침출액별 가용성 중금속함량 분석은 환경부 토양오염공정시험방법²³⁾에 준하여 토양시료 10 g을 100 ml 삼각플라스크에 취하여 침출액인 0.1M-HCl, 0.05M-DTPA, 0.1M-EDTA를 각각 50 ml를 가하고 30°C에서 1시간 진탕한 후 No. 5B로 여과하여 분석하였다. 토양내 중금속 전함량 분석은 EPA-method 3051a법에 준하여 토양시료 0.5 g과 HNO₃ 10 ml 및 왕수(HNO₃:HCl=3:9) 12 ml를 Microwave vessel에 첨가한 후 마이크로웨이브분해장치(Mars-X, CEM)를 이용하여 분해한 후 초순수 증류수를 가하여 50 ml에 표선하여 분석하였다^{20,24)}. 토양 중 중금속의 존재형태를 평가하기 위하여 풍산광산, 붓든광산 및 인천공단 인근 각각 3지점에 대하여 표 2와 같이 다섯 단계로 연속추출하여 분석하였다. 본 연구에서 형태별 함량을 분석하기 위하여 적용한 연속침출방법은 Tessier 등이 제시한 방법을 응용하여 치환성(exchangeable), 약산침출(dilute acid extractable), Fe-Mn 산화물(Fe and Mn oxide bound), 유기복합태(organically bound) 및 잔류태(residual) 등 5가지 중금속 형태를 분석하였다^{22,26)}. 이 상과 같이 단일침출, 산분해 및 연속침출된 시료의 중금속 함

량은 ICP-OES(GBC Integra-XMP) 및 ICP-MS(HP, Agilent 7500cs)를 이용하여 분석하였다²³⁾.

토양오염 평가방법의 개선방향 검토

국내 토양환경보전법상²⁷⁾의 토양오염공정시험법과 토양환경기준에 대한 문제점 및 개선방향을 모색하기 위하여 미국, 유럽 등 선진국의 공정시험법 및 토양오염기준^{5-10,23)}을 종합하여 상호 비교 검토하였다. 또한 토양환경보전법상의 토양오염 원인자 처벌 등 법적인 규제에 있어 현황 공정시험법 및 환경기준에 대한 적용의 문제점을 본 시험에서 나타난 토양특성별 중금속 용출비율 및 형태별 분포 등 토양내 유효도 측면과 연관하여 해석하였고 앞으로의 개선방향을 제시하고자 하였다.

결과 및 고찰

단일침출법에 의한 중금속 유효도 평가

토양특성에 따른 중금속 분포특성과 침출 유효도를 평가하기 위하여 산지토양, 동일비료 장기연용 논토양, 금속광산 및 공단 인근 논토양을 대상으로 Cd, Cu, Pb 및 Cr은 0.1M-HCl 산가용성, Zn 및 Ni 함량은 마이크로웨이브 왕수분해법으로 하여 전함량을 분석한 결과는 표 3과 같다. 산지토양 및 장기연용 논토양의 중금속 함량은 우리나라 일반 논 및 밭토양의 중금속 함량범위와 유사하거나 낮았으며, 토양환경보전법상의 토양환경기준과 비교하여 매우 낮은 함량을 보였다^{27,28)}. 금속광산 인근 논토양은 Cd, Cu 및 Zn 함량

Table 2. Schemes of chemical extraction for heavy metal fractionation in soil

Fraction	Reagent conditions	Shaking time (hr.)
Fraction I (Exchangeable)	1M-MgCl ₂ (pH 7.0)	1
Fraction II (Dilute acid extractable)	1M-NaOAc adjusted to pH 5 with HOAc	5
Fraction III (Fe-Mn oxide bound)	0.175M-(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ and 0.1M-H ₂ C ₂ O ₄	4
Fraction IV (Organically bound)	0.1 M-Na ₄ P ₂ O ₇	24
Fraction V (Residual)	Microwave digestion by conc. HNO ₃	0.5

Table 3. Changes of heavy metal concentrations in 4 type soils used in this experiment

Soils	0.1N-HCl extractable				Aqua regia digestion	
	Cd	Cu	Pb	Cr	Zn	Ni
FSOIR(5) ¹⁾	0.05±0.03	0.99± 0.3	5.35± 1.1	0.13±0.09	80.3± 12.6	27.9± 7.0
PSLAF(5)	0.13±0.03	4.70± 0.4	4.86± 0.3	0.16±0.05	58.3± 2.6	16.5± 0.6
PSCMM(5)	2.26±1.82	50.37±45.7	87.40±87.6	0.14±0.12	679.4±413.4	19.4± 7.8
PSICA(5)	10.13±5.03	145.56±51.0	12.80± 3.4	0.05±0.05	180.3± 29.1	65.2±44.2
T-value ²⁾	1.5	50	100	4(Cr ⁶⁺)	300	40
I-value	4.0	125	300	10(Cr ⁶⁺)	700	100

¹⁾Number of samples

²⁾Threshold and intervention values for soil contamination indicators described in Soil Environmental Conservation Act.

이 토양오염 우려기준²⁷⁾을 초과하였고, 산지토양과 장기연용 논토양에 비하여 표준편차가 크게 나타나 광산지역별로 중금속의 오염도가 매우 상이한 것으로 나타났다. 공단인근 논토양의 중금속 함량은 Cd 및 Cu는 대책기준을, Ni은 우려기준을 초과하였으며 광산토양과 마찬가지로 채취지점간 함량 차이가 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 광산인근 논토양의 함량은 지역별 오염원인 광석, 광미, 선광방법 및 갱내수 존재 여부 등에 따른 차이에서²⁴⁾, 공단지역에서는 오염된 하천에서 거리별로 유입된 농도와 양의 차이에서 기인되었다고 판단되었다.

표 4는 미국 EPA-method 3051a 분석법²⁴⁾으로 동일한 마이크로웨이브 분해장치 조건에서 질산과 왕수를 분해액으로 전처리한 중금속 함량을 나타낸 것이다. 우리나라에서 전함량으로 규제하고 있는 Zn 및 Ni 분석은 공정시험방법에 왕수분해를 적용하여 분석하고 있다²³⁾. 질산 및 왕수 전처리 간의 중금속 함량에 대한 관계는 고도의 유의한 정의상관으로 함량차이는 크지 않았으나 분석방법별 중금속 농도를 추정할 때 변수로 작용하는 기술키가 성분별로 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다. 기술키로 볼 때 분해방법별 중금속 분포경향은 일반적으로 Cd, Pb, Zn 및 Ni이 질산분해에서 높았고, Cu 및 Cr은 왕수분해에서 높은 경향을 보였다. 결과적으로 볼 때 우리나라에서 적용하는 분해방법인 왕수와 질산 분해간 중금속 함량이 토양특성 및 오염수준이 다른 20개 토양에서 중금속별 함량차이가 Pb, Zn 및 Ni은 5%, Cd과 Cu는 10%내에 포함되어 있는 것으로 보아 Cr을 제외하고는 두 방법간 분석농도 차이에 의한 문제는 없을 것으로 생각된다. Bettinelli 등²⁰⁾은 마이크로웨이브 분해장치를 이용하여 두 종류의 토양 표준물질(CRM, certified reference materials)을 왕수로 분해하여 측정된 중금속의 농도 회수율이 Pb(82-89%)을 제외하고는 89-110%로 나타났으며, 불산을 첨가한 완전 분해법과 비교하여도 비슷하거나 높은 경향을 보였다고 보고하였다. 따라서 일반적으로 산분해시 불산을 첨가하여 분해하는 전함량 분석법과 더불어 미국 EPA 3051a법의 질산 및 왕수 분해법을 전함량 분석법으로 대체 활용하여도 큰 문제가 없을 것으로 판단되었다.

산지토양, 장기연용 논토양, 광산 및 공단인근 논토양으로부터 각각 5개 지점을 채취하여 침출액별 가용성 중금속 함량(HCl, DTPA, EDTA 침출용액)과 중금속 전함량(왕수분해)에 대한 단일침출액별 분포비율을 나타낸 결과는 표 5와 같다.

토양의 전함량에 대한 산가용성 침출비율을 중금속의 유효 침출능으로 보면 0.1M-HCl의 침출능은 평균 Cd 35, Cu 41, Pb 21, Zn 14% 였다. 이 값은 EDTA 침출성 Pb를 제외하고는 모든 중금속에서 0.05M-DTPA 및 0.1M-EDTA의 침출능보다 높은 값이었다. 토양특성별 중금속 침출능을 보면 대체적으로 중금속 오염정도가 큰 지역인 금속광산 및 공단인근 논토양이 산지토양과 장기연용 논토양에 비하여 매우 높은 것을 알 수 있었지만 Cu의 경우는 다른 중금속에 비하여 장기연용 논토양에서 높게 나타난 특징을 보였다. 또한 중금속 오염수준이 높은 지역에서도 중금속 총함량이 상대적으로 높은 지역인 공단인근 토양이 광산인근보다 대체로 높게 나타났으나 Pb의 경우는 반대로 낮은 함량비율을 보였다.

위의 결과와 관련하여 de Matos 등¹⁴⁾은 토양내 중금속의 이동성은 토양 화학성에 의존하여 Cd와 Zn 함량은 토양내 Ca 함량과, Cu와 Pb 함량은 CEC 및 유기물 함량과 관계가 컸다고 하였으며, 토양 pH는 토양내 중금속 유효도 및 식물독성을 좌우하는 가장 큰 인자라고 하였다¹⁶⁾. 또한 Pb 성분의 침출능에서 다른 침출액보다 EDTA 침출비율이 광산인근보다 토양 pH가 상대적으로 높은 공단인근에서 높게 나타났는데, 이는 침출액의 특성상 Pb-chelate로 토양침출 용해도가 높은 pH에서 크게 증가하는데 그 원인이 있다고 생각된다¹⁵⁾.

그림 1은 산지토양, 장기연용 논토양, 광산 및 공단 인근 논토양 20점에 대한 0.1M-HCl 용출법과 왕수분해 분석시 추출된 중금속 함량의 관계를 나타낸 것이다. 결과적으로 토양특성과 중금속 농도수준이 다른 토양에서도 산분해법과 산가용성 용출법 함량과의 관계는 Cr성분을 제외하고는 고도의 정의 상관을 보이는 것을 알 수 있었다.

그림 1에서 보는 바와 같이 중금속 함량이 낮은 산지토양 및 장기연용 논토양과 중금속 함량이 높은 광산 및 공단인근 토양을 대상으로 이들의 상관관계를 통계학적으로 접근하기 위

Table 4. Relationships between the heavy metal contents extracted using HNO₃ digestion and HNO₃+HCl (aqua regia) digestion method in soils (n=20)

Analytical method	Metals	HNO ₃ digestion(x)		
		Equation	R ²	Bias(%) ¹⁾
Aqua regia digestion(y)	Cd	y = 1.1045x - 0.1912	0.9996	6.2
	Cu	y = 0.9483x - 1.2348	0.9991	-6.2
	Pb	y = 1.1027x - 6.0774	0.9896	2.9
	Zn	y = 1.0997x -15.2120	0.9963	3.7
	Ni	y = 1.0926x - 2.2325	0.9982	2.3
	Cr	y = 0.7985x + 1.8252	0.9109	-16.3

¹⁾Bias : (HNO₃ digestion content-Aqua regia digestion content)/Aqua regia content*100

Table 5. Comparison of heavy metal concentration extracted by each single extraction solution and total content of heavy metal digested by aqua regia solution in soils

Soils	Cd		Cu		Pb		Zn	
	mg/kg	Ratio ¹⁾	mg/kg	Ratio	mg/kg	Ratio	mg/kg	Ratio
0.1M HCl extractable								
FSOIR	0.05	3.1	1.0	8.8	5.4	11.4	2.9	3.7
PSLAF	0.13	11.6	4.7	48.3	4.9	14.1	4.0	6.9
PSCMM	2.26	48.7	50.4	47.8	87.4	38.6	123.7	15.9
PSICA	10.13	77.8	145.6	57.9	12.8	18.4	52.0	28.9
Mean	3.14	35.3	50.4	40.7	27.6	20.6	45.6	13.8
0.05M DTPA extractable								
FSOIR	0.03	1.8	0.8	8.2	4.4	9.4	1.7	2.2
PSLAF	0.10	9.1	5.2	53.8	5.2	15.1	3.2	5.4
PSCMM	1.97	41.9	45.6	43.9	86.9	38.0	108.5	13.5
PSICA	4.55	36.0	75.3	30.0	0.8	1.1	27.7	15.4
Mean	1.66	22.2	31.7	34.0	24.3	15.9	35.2	9.1
0.1M EDTA extractable								
FSOIR	0.03	1.9	0.7	7.4	4.6	9.8	1.1	1.4
PSLAF	0.10	8.4	4.8	49.0	4.6	13.4	2.3	4.0
PSCMM	1.85	39.2	40.1	37.4	83.8	36.1	86.8	10.4
PSICA	8.53	65.7	106.0	42.7	30.7	44.1	40.5	22.6
Mean	2.63	28.8	37.9	34.2	30.9	25.9	32.7	9.6

¹⁾Percentage ratio of each single extract compared with total contents of heavy metals

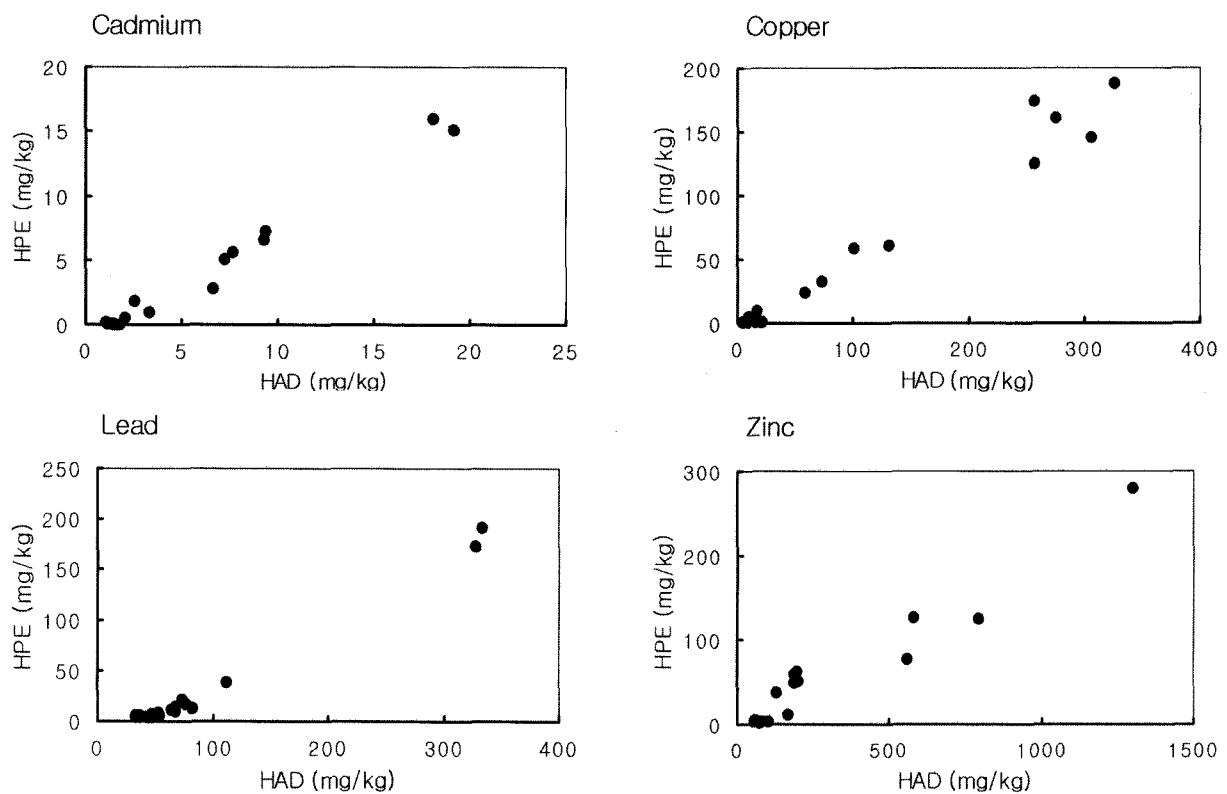


Fig. 1. Relationship between the extracted amounts of heavy metals using 0.1M-HCl extraction method (HPE) and those using aqua regia digestion method (HAD) in paddy soils.

하여 계산한 회귀분석식 및 결정계수가 Cd ; $Y=0.882x-1.215$ ($r^2=0.984^{***}$), Cu ; $Y=0.568x-4.072$ ($r^2=0.973^{***}$), Pb ; $Y=0.612x-23.355$ ($r^2=0.986^{***}$), Zn ; $Y=0.205x-5.566$ ($r^2=0.936^{***}$), Ni ; $Y=0.310x-5.702$ ($r^2=0.932^{***}$)로 나타났다. 여기서 Y는 0.1M-HCl 산가용성 용출법의 함량이며, X는 왕수분해시 중금속 추출량이다.

오 등²⁵⁾은 하천저니토, 고속도로 및 광산주변 토양의 경우는 용출법과 산분해법간에 상관관계가 없었다고 하여 본 시험결과와 차이를 보였는데, 이러한 원인은 분석된 토양시료의 성상에 있어 중금속 침출능에 영향을 미치는 토양 이화학성이 상대적으로 균질하지 않은데 원인이 있다고 생각된다^{4,26)}.

토양특성별로 0.1M-HCl 용출법으로 추출된 중금속 양을 1로 보고 왕수로 산분해한 중금속 양을 상대적으로 비교한 결과는 표 6과 같다. 각 토양특성별 범위는 대체적으로 토양내 중금속 총함량이 낮은 토양에서 높게 나타나는 경향이였다. 모든 시료를 대상으로 한 용출법에 대한 산분해법 사용시 중금속 추출량의 상대값의 범위는 Cd 1.1~69.5, Cu 1.5~24.7, Pb 1.7~10.2, Zn 3.2~38.8, Ni 3.5~348.3, Cr 105.5~786.9 배로 나타났으며, 평균적으로 볼 때 Cr 및 Ni 이 높은 값을 보였다. 특히 자연함량으로 볼 수 있는 오염원

이 없는 산지에서 채취한 잔적층 토양에서 Cd, Cu, Zn 및 Ni의 상대값이 매우 높게 나타났다.

연속침출법에 의한 중금속 유효도 평가

광산 및 공단인근 중금속 오염토양 중에서 오염된 중금속 종류 및 화학성분 특성이 서로 상이한 3개 지역을 대상으로 중금속 유효도를 평가하기 위하여 0.1M-HCl 가용성, 왕수 전함량 및 연속침출법을 이용하여 평가하였다. 조사대상 지역에 대한 주 오염성분을 살펴보면 충북 괴산의 풍산광산이 Cu, 경북 봉화의 북돋광산이 Cd 및 Zn, 인천 서구 인천공단인근 미나리재배지는 Cd 및 Cu가 높았고, 중금속의 유효도와 관련이 깊은 토양 pH는 인천공단>풍산광산>북돋광산 순 이였다.

표 7은 토양 화학성 및 중금속 오염특성이 다른 3개 지역에 대한 토양 중금속 총함량(왕수분해)과 총함량에 대한 0.1M-HCl 침출성 함량비율을 나타낸 것이다. 총함량에 대한 침출성 함량비율을 중금속의 침출능으로 보면 조사지역 특성에 따라 각 중금속 함량이 높고 토양 pH가 낮은 지역에서 침출비율이 높게 나타나는 경향을 보였다. 중금속 오염된 9개의 모든 지점을 대상으로 한 중금속 침출비율 범위는 Cd 24.9~78.2%, Cu 37.2~72.8%, Pb 13.8~43.6% 및 Zn

Table 6. Range and average for the ratio of amounts of heavy metals extracted using aqua regia digestion method (HAD) compared to those extracted using partial extraction method (HPE, 0.1M-HCl) in soil

Heavy metals	FSOIR	PSLAF	PSCMM	PSICA	Average
Cd	14.1 ~ 69.5	5.8 ~ 12.1	1.4 ~ 3.5	1.1 ~ 1.4	14.2
Cu	7.2 ~ 24.7	1.8 ~ 2.2	1.7 ~ 2.4	1.5 ~ 2.1	5.0
Pb	6.5 ~ 10.2	6.1 ~ 7.9	1.7 ~ 5.3	4.5 ~ 6.7	6.2
Zn	18.1 ~ 38.8	11.4 ~ 18.0	4.6 ~ 14.5	3.2 ~ 3.9	13.7
Ni	41.9 ~ 348.3	37.4 ~ 61.1	23.3 ~ 53.1	3.5 ~ 5.5	75.2
Cr	149.1 ~ 670.0	105.5 ~ 236.6	142.2 ~ 786.9	171.2 ~ 708.0	325.2

Table 7. Total contents of heavy metal digested by aqua regia solution and percentage ratio of 0.1N-HCl extractable to total contents of heavy metal in soils (Unit : mg/ kg)

Sampling sites	Soil pH (1:5)	Ex. Ca (cmol kg ⁻¹)	Cd	Cu	Pb	Zn
PungSan I	6.06	3.49	1.73 (33.2) ¹⁾	162.9 (59.1)	68.7 (35.9)	130.2 (5.8)
PungSan II	6.15	4.28	1.79 (31.9)	97.2 (47.2)	59.2 (24.8)	118.7 (5.4)
PungSan III	6.07	4.57	1.24 (24.9)	66.5 (61.3)	37.4 (14.4)	71.4 (5.4)
BuetDeun I	5.26	1.54	3.16 (74.5)	21.7 (66.1)	86.5 (41.5)	463.7 (24.3)
BuetDeun II	5.07	1.85	3.71 (78.2)	27.5 (72.8)	39.5 (34.4)	563.0 (28.8)
BuetDeun III	5.06	1.57	2.03 (73.7)	16.8 (69.6)	46.3 (43.6)	303.7 (30.8)
InCheon I	6.89	7.79	9.86 (65.6)	141.3 (37.2)	53.1 (17.3)	140.8 (25.6)
InCheon II	6.84	6.70	9.01 (63.7)	102.1 (48.3)	62.7 (18.7)	147.9 (26.0)
InCheon III	7.03	7.92	13.09 (72.4)	146.4 (42.2)	58.9 (13.8)	161.6 (34.2)

¹⁾Percentage ratio of 0.1N-HCl extractable to total contents of heavy metals

5.4~34.2% 순으로 높게 나타났다. 이러한 결과는 표 5와 마찬가지로 토양내 중금속 침출 유효도는 중금속의 총 부하농도 및 토양 pH 등에 큰 영향을 받는다는 사실을 확인할 수 있었다^{14,16,21}.

그림 2는 위에서 언급한 토양 화학성 및 중금속 함량수준이 상이한 조사지역별 토양 중금속의 형태별 함량 분포비율을 나타낸 것이다. 조사지역에 따른 중금속의 형태별 함량차이는 Cd>Zn>Cu>Pb 순으로 크게 나타났으며 중금속별 주된 형태는 지역별로 차이는 있으나 Cd는 치환태 및 잔류태, Cu는 Fe-Mn 산화물, Pb는 Fe-Mn 산화물 및 잔류태, Zn이 잔류태인 것으로 나타났다. 특히 Cd의 경우 총함량이 낮은 풍산광산은 토양내 이동성이 낮은 잔류태 분포가 높았고 총함량이 높은 인천공단 인근 토양에서는 이동성이 높은 치환태 분포가 높게 나타났다. 또한 토양내 이동성이 큰 치환성 및 약산침출형 Cd의 분포비율이 인천공단 논토양 63%, 붓든광산 31% 및 풍산광산 11% 정도로 나타나 다른 중금속보다 매우 높았고, 그 다음이 Zn, Cu 및 Pb 순으로 나타났다.

지역별로 존재형태별 함량분포에 대한 특징을 보면 치환성 Cd 함량비율은 오염도가 높고, 토양 pH가 낮을수록 높아지는 경향을 보였다.

이와 관련하여 Prieto³⁾는 금광지역 퇴적물에서 Hg나 Sb와 비교하여 Cd, Zn 및 Pb는 이동하기 쉬운 존재형태의 비율이 높았다고 하였다. 또한 Maiz 등¹⁷⁾은 금속광산 및 공장지역 인근에서 조사한 토양 중금속의 가용성 함량과 식물흡수 유효도는 식물의 종류 및 중금속의 존재형태와 관련성이 큰 것으로 보고하였다.

그림 2에서 나타난 지역간 형태별 함량분포를 근거로 하여 중금속별 토양내 상대적인 이동지수(MF, mobility factor)를 다음식에 근거하여 계산하였다.

$$MF (mobility factor) = (F1 + F2) / (F1 + F2 + F3 + F4 + F5) \times 100$$

즉 중금속 이동계수란 토양내에서 상대적으로 약하게 결

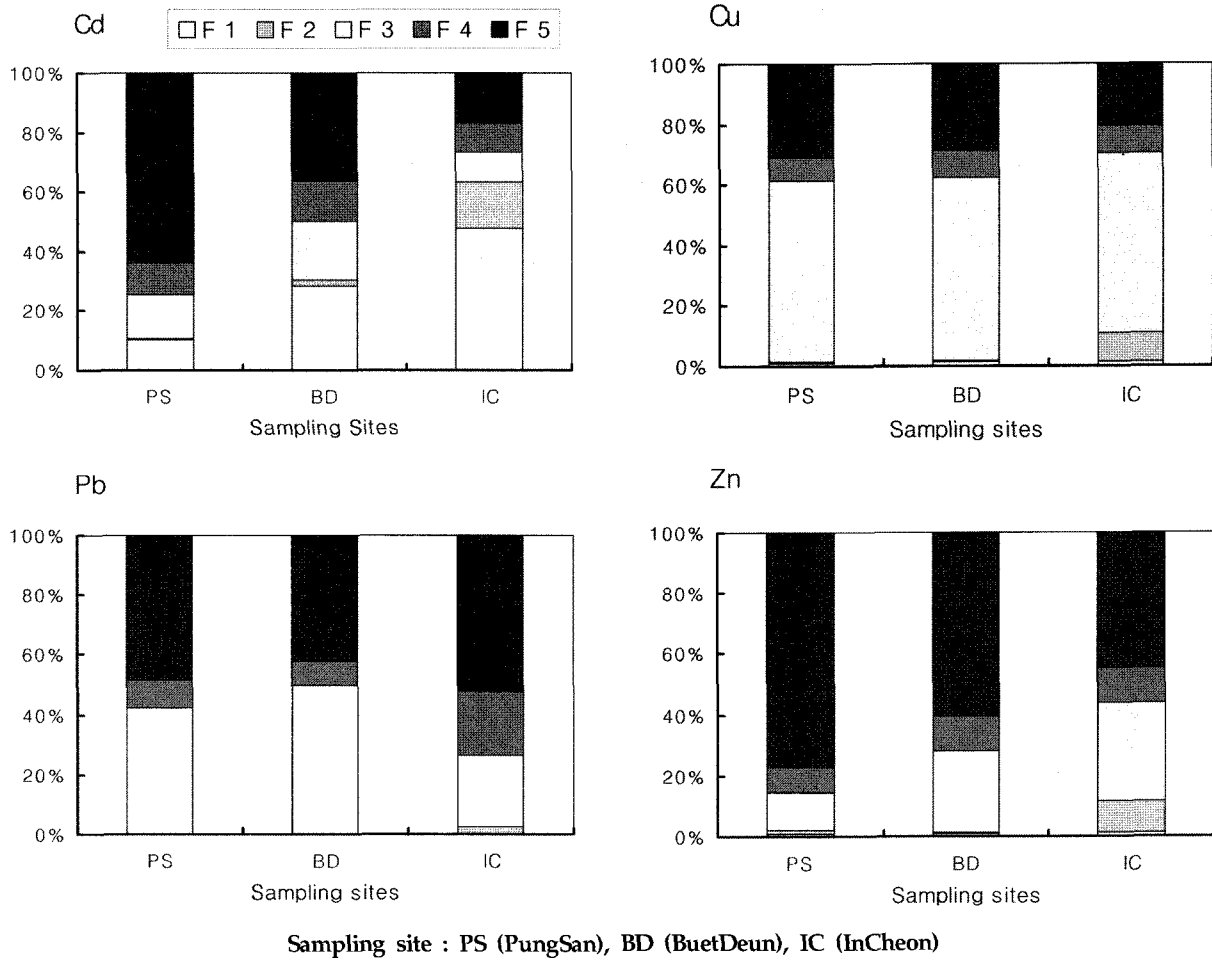


Fig. 2. Distribution of heavy metal forms extracted by sequential extraction procedure in paddy soils. The values of y axis are percent distribution of chemical forms of heavy metals. F1 is exchangeable, F2 is dilute acid extractable, F3 is Fe-Mn oxide bound, F4 is organically bound, and F5 is residual form of heavy metals in soils.

합되어 이동성이 높은 형태의 중금속 함량을 형태별 함량의 합으로 나눈 백분율로 계산한 값을 의미한다. 중금속 이동지수를 환산한 결과 지역별로 차이가 큰 것으로 나타났으며 평균적으로는 Cd이 34.9, Cu가 14.2, Zn이 5.0, Cu가 4.7, Pb이 0.9% 순으로 나타났다. 지역별로는 대체로 중금속에 관계없이 인천공단 인근 농토양에서 이동지수가 높았으며, 중금속별로는 Cd이 치환성 비율이 높았고 Cu, Pb 및 Zn은 carbonate 형태인 약산침출의 함량분포가 상대적으로 높게 나타났다. Ullrich 등¹⁸⁾은 Pb, Zn 광산 및 제련소의 인근 오염토양에서 식물내 중금속의 흡수 이행성과 관련된 잠재적인 유효도를 평가한 결과, 이동하기 쉬운 형태인 치환성 중금속 함량은 토양 pH의 영향이 가장 컸고 총함량 대한 치환성 함량의 분포비율은 Cd, Zn, Pb 순으로 높았다고 하였다¹⁹⁾. 또한 Kabala와 Singh²²⁾은 형태별 함량중에서 유효도 함량비율이 Zn, Cu, Pb 순으로 높았으며, 이러한 중금속의 이동계수는 부하농도인 전함량과 정의상관을 보였고 토양내 점토함량과는 부의 상관을 보였다고 하였다.

국내 토양중금속 평가방법의 문제점 및 개선방향

우리나라에서 토양 중 유해물질에 대한 토양환경기준은 1995년 이전에는 수질환경보전법상의 구리 및 비소 등 농수산물 재배 등을 제한할 수 있는 토양기준으로 오염유무를 판단하였다^{4,11)}. 그 이후에는 농경지의 토양질에 대한 중금속의 기준설정으로 농촌진흥청에서 수행한 작물별 중금속 흡수이행 및 피해기준 연구자료, 토양질 기준으로 일부에서 제시된 토양오염판단기준, 토양오염우려기준 및 토양오염대책기준 등 연구결과를 바탕으로 실제적인 토양환경기준이 설정되었다^{4,11,12)}. 1996년에 환경부의 토양환경보전법상에서 설정한

토양의 중금속 기준은 Cd, Cu, Pb, As, Cr⁶⁺ 및 Hg 등 6개 성분으로 이러한 토양환경 규제기준이 설정 시행하면서 토양오염에 대한 체계적인 종합 평가 및 오염대책을 수립할 수 있었다^{11,13)}. 그후에도 토양 중금속에 대한 기준확대가 2002년도에 Zn, Ni 성분이 추가되어 현재까지 총 8개 중금속 성분의 토양환경기준이 설정 운영되고 있다^{13,27)}.

표 8은 현재까지 토양질 기준으로 설정 운영되고 있는 중금속에 대한 국내의 토양오염공정시험법과 일본, 미국 및 독일 등을 중심으로한 선진국의 전처리 방법^{4,10,24)}을 요약 정리하여 나타낸 것이다. 국내에서 적용하는 토양 중금속의 전처리 방법은 대표적으로 식물이행과 관련된 산가용성 개념인 염산용출법과 강산분해인 전함량 분석법으로 이원화하여 운영하고 있다²³⁾. 또한 비소, 크롬 및 수은분석은 분해액의 농도와 추가적인 전처리를 하여 수행하는 방법을 적용하여 중금속 8종을 분석하는데 5가지 다원화된 전처리 방법을 적용하고 있다^{11,23)}. 우리나라와 인접한 일본의 경우는 토양의 중금속 분석방법이 약산용출법과 Turnary solution(HNO₃, H₂SO₄, HClO₄)을 이용한 전함량 분해법을 사용하고 있어 국내의 분석법과 유사한 방법을 사용하고 있다. 또한 일본에서는 토양오염의 평가에서는 폐기물 용출시험법과 동일한 방법으로 토양을 물로 용출시험하여 오염평가를 가미하고 있다. 그러나 미국, 독일 등 선진국에서는 중금속 전처리 방법이 대부분 전함량 분석법인 산분해법을 토양오염공정시험법으로 적용하고 있으며, 시험목적상 토양내 중금속 유효도와 식물이행성을 연구하기 위하여 단일 가용성 침출법과 연속침출에 의한 형태별 함량을 분석하고 있는 실정이다.

국내에서 사용하고 분석법 중 0.1M-HCl 용출법은 토양에 흡착된 중금속과 2차 점토광물내의 일부 중금속만을 추출

Table 8. Comparison between pre-treatment methods in Korea and foreign counties used for extracting heavy metals applied to the environmental criteria for soil contamination

Analytical Method	Korea		Japan		USA EPA-3051	Germany Netherland
	Partial extraction	Acid digestion	Partial extraction	Acid digestion	Acid digestion	Acid digestion
Reagent	HCl	HNO ₃ , HCl (aqua regia)	HCl, NaOH	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , HCl	HNO ₃ , HCl (aqua regia)
Concentration or pH	0.1N (1N for As)	formulated concentrate	5.8~6.3	formulated concentrate	formulated and diluted concentrate	formulated concentrate
Process temperature	30°C	below boiling	room T, atmospheric pressure	below boiling	below boiling	heating after processing at room T.
Stirring method	agitation	reflux	agitation	heating	reflux	reflux
Apparatus	shaker	reflux	shaker	Hot plate	reflux	reflux
Process time	agitated for 1 hr	more than 3 hr	agitated for 6 hr	more than 1 day	more than 1 day	more than 1 day

할 수 있는 반면 미국, 유럽 등 선진국의 산분해법과 완전분해법은 점토광물 및 유기물 중에 함유된 중금속까지도 추출할 수 있다^{2,4,25,26}. 이러한 분석방법별 농도차이는 표 6에서 볼 수 있듯이 용출법에 대한 산분해법 사용시 중금속 추출량의 상대 평균값이 Cd 14.2, Cu 5.0, Pb 6.2, Zn 13.7, Ni 75.2, Cr 325.2 배 수준이었고, 중금속 오염농도가 높을수록 상대적인 농도 편차는 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한 토양내 중금속 오염수준별로 산가용성 추출농도의 비가 다르므로 토양질 기준에 대한 내용을 검토하기 위해서는 실제적인 오염 토양의 관리차원에서 광산 및 공단인근 토양에서 나타난 추출농도의 비를 참고하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 현재 국내의 산가용성 추출법에 대한 문제점으로는 첫째 미국, 유럽 등 대부분의 선진국에서는 산분해법에 의한 전함량 분석을 평가기준으로 적용하고 있어 국내의 토양 중금속 수준에 대한 상호 비교가 어렵고, 둘째 약산침출로 평가하는 농도는 토양 환경 변화에 따라 침출 유효도 변화가 매우 크고, 셋째 토양오염의 유무 및 증감에 대한 법적인 기준은 용출법보다 부하량 개념의 전함량으로 평가되어야 한다는 점이다^{2,4,11,26}. 또한 토양환경보전법상²⁷에서 제 23조의 토양오염에 대한 오염원인자에 대한 책임부여에 있어서도 중금속 용출법이 농경지의 경우 작물유무 및 계절별로 총함량에 대한 산가용성 용출비율이 차이가 있으므로 오염 원인자와 인수자에 대한 중금속 오염의 책임소재 판정에 부 적합한 분석법임을 알 수 있다.

표 9는 농경지 토양에 대한 국내 및 국외 선진국의 중금속 환경기준을 정리하여 기술한 것이다^{4,10,24}. 각국의 중금속 토양오염기준은 전처리시 이용되는 산종류와 전처리 과정 등 분석법에 따라 차이가 있고, 국가별 상황에 따라 적용하는 기준치가 다른 것을 알 수 있다. 각 나라의 토양오염 기준을 살펴보면 일본의 경우 이원화된 분석방법 중 산용출법에 의한 농경지 기준은 Cu 125, As 15 mg/kg으로 국내의 기준치 및 전처리 방법과 동일하다. 미국의 경우 EPA-method 등 산분

해법 전함량을 전처리 방법으로하여 분석하고 있으며, 각 주마다 토양환경기준을 달리 적용하여 관리하고 있다. 미국의 기준으로 제시된 자료는 Pennsylvania 주에서 적용하는 농경지내 중금속 환경기준이며, 미국 중앙정부에서는 RCRA법 (Resources Conservation and Recovery Act)에 의해 토양오염 한계농도를 Cd 4, As 80, Cr⁶⁺ 400 및 Ni 2,000 mg/kg으로 높게 적용하고 있다. 그리고 최근에 들어 미국, 캐나다, 독일, 영국 등 선진국에서는 기존의 토양질 기준을 환경위해성 평가를 근거로 하여 토양질 한계기준 및 복원기준을 재 설정하거나 준비하고 있는 실정이다^{1,11}.

농경지에 대한 중금속별 국내 및 외국 선진국의 토양환경 기준을 표 9을 중심으로 비교 검토해 보면 국내에서 약산 용출법으로 적용하여 분석하는 성분인 Cd, Cu, Pb, As 및 Cr⁶⁺의 경우, 외국의 분석법이 대부분이 전함량법을 적용한다는 것으로 감안하면 대체로 유사하거나 높게 설정된 기준값인 것으로 판단되었다. 또한 전함량을 기준으로 하는 Zn 및 Ni는 상대적으로 우리나라가 약간 높았고 수은의 경우는 캐나다 기준을 제외하고는 국내의 기준이 매우 높게 설정된 것을 알 수 있었다. 이러한 농경지에 대한 공정시험법과 환경기준의 문제점에 대한 내용을 오 등²⁵은 산가용성 용출법과 산분해법의 농도차이 및 국내외 기준치를 비교하였을 때, 국내기준이 미국, 독일, 네덜란드 등 선진 외국에 비하여 상당히 높게 책정되어 있다는 연구결과를 보고하였다. 또한 토양특성별 산가용성 용출량 및 잠재적인 이동성이 중금속 오염 정도와 토양 이화학성 뿐만 아니라 토양의 완충능력에 의하여 좌우된다는 점을 감안할 때 장기적으로 중금속 독성변화에 따른 작물 피해를 최소화하는 차원에서 총함량을 근거한 토양복원이 올바른 방법으로 생각되었다^{2,4,11}. 환경부^{11,13}에서는 토양환경기준과 관련하여 2002년 설정된 Zn, Ni의 경우 다른 중금속보다 우리나라 전국 토양 평균치 및 배경농도를 고려치 않고 너무 낮게 설정하였기 때문에 국내 중금속 농도를

Table 9. Comparison of soil standard of domestic and its foreign countries for heavy metals in agricultural area (Unit : mg/ kg)

Heavy metals	Korea		Japan	U.S.A	Canada	Germany	England	EU
	HPE ¹⁾	HAD ²⁾	HPE	HAD	HAD	HAD	HAD	HAD
Cd	4.0	-	-	3.4	1.4	2	3	1~3
Cu	125	-	125	84	63	200	130	50~140
Pb	300	-	-	336	70	500	500	50~300
As	15	-	15	32	12	40	10	40~50
Cr	10 ³⁾	-	-	210	64	200	600	100~150
Zn	-	700	-	168	200	300	300	150~300
Ni	-	100	-	33	50	100	70	30~70
Hg	-	10	-	1.1	6.6	1	1	1~1.5

¹⁾HPE : Heavy metals extracted using partial extraction, ²⁾HAD : Heavy metals extracted using acid digestion, ³⁾Cr⁶⁺

감안한 오염기준의 합리적인 조정이 필요하다고 하였다. 또한 이러한 관점에서 2003년도에 환경부에서는 우리나라에 적합한 토양오염기준과 복원기준에 대한 연구결과¹¹⁾에서 중금속 기준을 토지이용 용도별 3개 지역으로 구분하여 토양오염기준과 토양오염대책기준을 제안한바 있다. 제안된 농경지의 토양오염기준이 총함량으로 Cd 10, Cu 500, Pb 400, Zn 300, Ni 100, Cr⁶⁺ 20, As 20, Hg 20 mg/kg으로 현재의 토양기준이 외국보다 높은 수준임을 감안할 때 전반적으로는 더 완화된 기준을 제시하여 농경지의 오염원 관리측면에서 본다면 매우 부적절한 기준으로 생각되었다^{4,25)}. 따라서 국내의 농경지 토양에 대한 중금속 농도수준, 토양특성별 전함량 및 용출특성에 대한 연구결과와 국내외의 연구자료를 종합해 볼 때 토양오염공정시험법상의 중금속분석은 전함량으로 일원화시킬 필요가 있고^{2,4,11,25)}, 그에 따른 농경지의 토양환경 기준을 전함량으로 Cd 2.5~3, Cu 100~200, Pb 300~400, Zn 300~400, Ni 80~100, Cr 100~200, As 20~30, Hg 2~3 mg/kg 함량수준 정도로 설정하는 것이 적합하다고 판단되었다.

이상의 결과에서 토양종류별 중금속의 오염특성 및 유효도는 중금속 성분, 오염농도 및 토양 화학성에 의하여 주로 영향을 받는 것으로 나타났다. 따라서 현재 국내에서 적용하는 산가용성 용출법은 토양환경보전법상의 “토양오염에 대한 오염 원인자” 관점에 부적합하고, 토양환경에 따라 변이가 크므로 현행 산가용성 용출법과 전함량 등 5가지로 다원화된 분석방법을 부하량 개념의 전함량 분석으로 일원화할 필요성이 있다. 또한 분석방법중 산분해법에 의한 전함량 농도가 산가용성 용출법보다 매우 높은 특성을 보였음에도 불구하고, 국내의 용출법에 의한 토양환경기준이 외국의 산분해 기준과 유사하여 우리나라의 토양환경기준에 대한 재조정 설정이 필요할 것으로 생각되었다.

참고문헌

1. Wilma, J. F. Visser. (1993) Contaminated land policies in some industrialized countries, *Technical Soil Protection Committee*.
2. Jung, M. C., Jung, M. Y. and Choi, Y. W. (2004) Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea, *Econ. Environ. Geol.* 37, 21-33.
3. Prieto, G. (1998) Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia), *Journal of Geochemical Exploration* 64, 215-222.
4. Oh, J. Ki. (1997) Evaluation of contamination at closed mine and application methods of tailing wastes. Symposium on the remediation and application methods of environmental pollution around abandoned mine, 97-1. *ILE. Forum of Environmental Policy*. p.15-51.
5. ICRCL. (1987) Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. *ICRCL 59/83 (2nd ed.)*, Department of the Environment, London.
6. Eikmann, T. H. and Kloke, A. (1991) Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungswerte für (Schad) stoffe in Böden. In: Rosenkranz, D., G. Einsele and H-M. Harress. *Handbuch Bodenschutz (Handbook for Soil Protection)* 3590. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
7. Bachmann, G. (1993). soil values in German soil protection Paper, presented at the conference: "Developing cleanup standards for contaminated soil, sediment and groundwater: how clean is clean?" *Water Environment Federation*, Washington D.C.
8. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (1991) Interim canadian environmental quality criteria for contaminated sites. *Report No. CCME EPC-CS34*.
9. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (2002) Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health.
10. COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. (1986) Directive concerning sludge amendments. *Official Journal L* 181, 04/07/1986. p.6-12.
11. 환경부 (2003) 토지이용 용도별 토양오염기준 및 복원기준 마련을 위한 연구, 한국환경정책평가연구원.
12. 임수길 (1994) 토양질 기준의 설정에 관한 연구, *한국환경과학협의회회*. p125-135.
13. 환경부 (2004) 2003년도 토양측정망 및 실태조사 결과.
14. de Matos, A. T., Fontes. M. P. F., da Costa. L. M. and Martinez, M. A. (2000) Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils, *Environmental Pollution* 111, 429-435.
15. Jung, G. B., Kim, W. I., Moon, K. H. and Ryu, I. S. (2000) Extraction methods and availability for heavy metal in paddy soils near abandoned mining areas, *Kor. J. Environ. Agric.* 19, 314-318.
16. Martinez, C. E. and Motto, H. L. (2000) Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environmental Pollution* 107, 153-158.
17. Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R. and Millan, Z.

- (2000) Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis, *Environmental Pollution* 110, 3-9.
18. Ullrich, S. M., Ramsey, M. H. and Helios-Rybicka, E. (2000) Total and exchangeable of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland, *Applied Geochemistry* 14, 187-196.
19. Ramos, L., Hernandez, L. M. and Gonzalez, M. J. (1994) Sequential fractionation of copper, lead, cadmium, and zinc in soils from or near Donana National Park, *J. Environ. Qual.* 23, 50-57.
20. Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S. and Baffi, C. (2000) Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis, *Analytica Chimica Acta* 424, 289-296.
21. Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N. and Fourrier, H. (2000) Vertical distribution of Cd, Pb, and Zn in soils near smelters in the North of France, *Environmental Pollution* 107, 377-389.
22. Kabala, C. and Singh, B. R. (2001) Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter, *J. Environ. Qual.* 30, 485-492.
23. Ministry of Environment. (2003) Standard Test Method for soil pollution.
24. US EPA. (1996) Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludges, soils and oils. 2nd ed. USEPA Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC
25. Oh C. W., Yu, Y. H., Lee, P. K., Park, S. W. and Lee. Y. Y. (2001) The controversial points and a remedy on evaluation of heavy metal contamination in standard method for examination of soil in Korea, *J. of KoSSGE.* 6, 63-83.
26. Oh C. W., Yu, Y. H., Lee, P. K. and Lee. Y. U. (2003) The effects of pH change in extraction solution on the heavy metals extraction from soil and controversial points for partial extraction in Korean Standard Method, *Econ. Environ. Ecol.* 36, 159-170.
27. Ministry of Environment. (2003) Soil Environmental Conservation Act.
28. NIAST (National Institute of Agricultural Science and Technology). 1999. Monitoring of the soil fertility in major agricultural land. *A counter measuring studies to the changes of agricultural environment.*