

## 단계별추출법에 의한 울산지역 토양 중의 중금속 Partitioning 특성연구

이병규<sup>†</sup> · 고일하 · 김행아\*

울산대학교 건설환경공학부 · \*매사추세츠 대학교 환경공학과

(2004년 8월 16일 접수, 2004년 12월 15일 채택)

### The Partitioning Characteristics of Heavy Metals in Soils of Ulsan by Sequential Extraction Procedures

Byeong-Kyu Lee<sup>†</sup> · Il-Ha Koh · Haengah Kim\*

Department of Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan

\*Environmental Studies Ph.D. Program, University of Massachusetts, Lowell, USA

**ABSTRACT :** This study analyzed total concentrations and existing forms of heavy metals in soils of Ulsan using a sequential extraction method. Soil samples were collected from 6 categorized areas including green, residential, heavy traffic, petrochemical industrial complex (IC), mechanical and shipbuilding IC, and non-ferrous metal IC areas. which represent different emission characteristics. The highest total concentrations of heavy metals by a sequential extraction analysis were observed in the soils collected from the non-ferrous metal IC area, followed by the mechanical and shipbuilding IC and heavy traffic areas. Dominant (> 50%) existing forms of Cd, Cr and Ni were residual forms followed by Fe and Mn oxides in almost areas. Residual fractions in the non-ferrous metal IC areas were relatively lower than those in other areas. However, the fractions of organic and sulphides in the IC areas were higher. The dominant forms of Cu were much different with the investigated areas. In most areas, the dominant forms of Pb and Zn were Fe and Mn oxides, followed by residual fraction for Pb. The exchangeable and carbonate fractions represent mobility of metallic elements in soils. They are also significantly affected by the environmental conditions, such as pHs of soil and rainfall. In this study the exchangeable and carbonate fractions were lower than other fractions. Because the total concentrations of heavy metals in the soils of the non-ferrous metal IC area were extremely high, however, the mobile fractions of heavy metals in the IC area would be significant. Thus a large amount of heavy metals can be released into plants, water bodies, and soils. Therefore, urgent measures, such as source control for soil remediation of heavy metals, in the non-ferrous metal IC areas are essentially required. Analysis results obtained from the sequential extraction and the aqua regia extraction showed a high correlation, whose determination coefficients (R2) of heavy metals except Cd approximately ranged from 0.7 to 0.9.

**Key Words :** Heavy Metals, Existing Form, Soil, Sequential Extraction, Ulsan, and Industrial Complex

**요약 :** 산업도시인 울산지역의 토양을 대상으로 단계별추출법을 통해 토양 내 축적된 중금속의 총 농도와 존재형태에 대해서 분석하였다. 울산지역을 오염배출원의 특성별로 6개 (녹지, 주거지, 교통밀집, 기계 및 조선공단, 석유화학공단, 비철금속공단) 지역으로 구분하여 토양시료를 채취하였다. 연속추출법에 의하여 분석한 토양 중 중금속의 총 농도는 대체적으로 비철금속공단지역 >> 기계 및 조선공단지역 > 교통밀집지역 > 녹지 > 주거지의 순으로 나타났다. 거의 대부분의 지역에서 Cd, Cr 및 Ni은 50% 이상이 residual의 형태로 존재하였고 다음으로 Fe & Mn oxide 형태였다. 그러나 다른 지역보다 다소 높은 중금속 농도를 보였던 비철금속공단지역에서는 residual의 존재비율이 낮았으며, 다른 지점에 비해 organic & sulfides의 비율이 높았다. Cu는 지역에 따라 다소 다른 존재형태를 보였다. Pb와 Zn은 Fe & Mn oxide가 가장 중요한 존재형태였고 Pb의 경우 그 다음으로 residual이 높은 존재형태를 보였다. 토양이나 빗물의 pH와 같은 환경 조건의 변화에 따라 쉽게 자연계로 유입될 수 있는 이동성을 가진 exchangeable 및 carbonates형태의 중금속이 차지하는 비율은 분석대상 전 지점에 걸쳐 대체적으로 낮은 것으로 나타났다. 그러나 비철금속 공단지역의 토양에서는 중금속의 총 농도가 심각하게 높게 나타났다. 그래서 토양 중 이동성 중금속의 상대적인 존재비율은 낮을지라도, 그 지역의 매우 높은 총 농도 때문에 많은 양의 중금속이 자연계에 유입될 가능성이 크다고 볼 수 있다. 따라서 배출원에서의 사전 오염방지 대책이나 중금속에 오염된 토양의 복원 등 긴급한 대책이 절실한 것으로 판단된다. 또한, 왕수추출법과 연속추출법에서 얻어진 중금속의 총 농도는 Cd를 제외하고 전 항목에 대해 높은 결정계수 (0.7 < R2 < 0.9)를 보였다.

**주제어 :** 중금속, 존재형태, 토양, 단계별추출, 울산, 공단

## 1. 서론

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: bkleee@ulsan.ac.kr  
Tel: 052-259-2864

Fax: 052-259-2629

토양은 대기와 물, 그리고 생명체와 함께 생태계를 구성하는 가장 중요한 요소이다. 현대사회에서는 황사와 같은

자연적인 토양오염원의외에도 광산의 개발이나 산업의 발달, 연료의 연소, 그리고 교통에서 배출되어 나온 여러 화합물에 의하여 토양은 지속적으로 오염되고 있다. 특히, 인근의 배출원에서 발생된 유기성 또는 무기성 오염물질들은 이동과정에서 토양이나 물, 건물, 그리고 수목 등에 침적되어 결국에는 토양오염을 유발하게 된다.<sup>1~6)</sup> 산업도시에서 고농도로 오염된 토양으로부터 인접 지하수나 지표수의 흐름에 의하여, 그리고 바람이나 교통 등의 영향으로 화합물이 이동됨으로써 토양오염이 광범위하게 유발되어 주변 생태계를 위협하고 있다.<sup>7~11)</sup>

수 십년동안의 여러 연구에서 카드뮴은 이따이 이따이병을, 수은은 미나마병을, 납은 어린이들의 지능발달을 저해하며, 그리고 크롬(VI)은 폐암을 일으킬 가능성이 큰 것으로 보고되었다.<sup>12~16)</sup> 중금속은 여러 경로 중에서 음식이나 마시는 물에 포함되어 인체에 흡수되는 경로가 지배적이라고 한다.<sup>14~16)</sup> 그럼에도 불구하고 우리나라에서는 생태계의 중금속 오염에 대한 정보나 연구 자료가 선진국에 비해 부족한 실정이다. 예를 들어, 울산과 같은 대형산업공단 지역에서 조차 대기나 물, 그리고 토양의 중금속 오염에 대한 체계적인 정보가 매우 부족하다.

국내 최대 규모의 공업단지를 가지고 있어 산업수도라고도 불리는 울산은 생산 활동의 특성별로 기계공단지역과 석유화학공단지역, 그리고 비철금속공단지역과 같은 대형 고정오염원을 가지고 있다. 또한 이들 공단지역의 제품이나 원료의 수송을 위한 차량이나 선박 등에서 배출된 이동오염원이 차지하는 수준도 다른 도시보다도 매우 높은 편이다. 이병규와 나덕재<sup>7)</sup>는 울산지역 대기 중의 미세먼지에 대한 중금속 농도분석을 통해 공단지역 대기 중의 중금속 농도는 다른 지역에 비하여 매우 높다고 보고하였다. 이병규와 고일하<sup>17)</sup>는 왕수추출법<sup>18)</sup>에 의한 울산지역 토양중의 중금속 농도분석에서 공단지역의 토양중의 중금속 농도는 다른 지역에 비하여 심각하게 높다고 보고하고 있다.

토양에 미치는 중금속에 대한 영향은 토양 중의 중금속 총 농도뿐만 아니라, 중금속이 존재하는 실제 형태에 따라 다르다. Tessier 연구그룹은 Sequential Extraction 방법을 사용하여 입자상에 존재하는 중금속의 여러 존재형태에 대한 분석연구를 처음으로 보고하였다.<sup>19)</sup> 그 후 Tessier 연구그룹과 많은 사람들이 토양 중에 존재하는 중금속 형태에 대한 다양한 연구결과를 보고하여 왔다.<sup>20~24)</sup> 우리나라에서는 정명채<sup>24)</sup>에 의하여 토양중의 중금속에 대한 연속 추출법이 보고되기도 하였다. 이러한 방법들은 대부분이 Tessier 방법에서의 약간의 변형을 이룬 것으로 근본적인 차이는 크게 없다고 할 것이다. Tessier 방법에서는 기본적으로 pH 증성 상태에서 Exchangeable 될 수 있는 것과 pH 5에서의 Carbonate 결합형을 구분한 다음, Fe-Mn Oxide, Organic & Sulfide 형태, 그리고 나머지 (Residual)로 구분하면서 중금속의 존재형태를 파악하고 있다. Exchangeable과 Carbonate 결합형은 토양의 pH나 산성비 등의 조건에서, 토양으로부터 중금속이 탈리되어 다른 토양이나 물, 그리고 식물의 체내로 쉽게 이동할 수 있는 정도평가에 대한 정보를 제공

해 준다. 그리고 Residual 성분이 많다는 것은 토양과 안정하게 결합되어 이동가능성이 적거나 다른 환경적 영향을 거의 받지 않는 형태로 볼 수 있다. 또 다른 연속 추출법으로 유럽에서 먼저 개발되어 널리 사용 중에 있는 방법으로 BCR Sequential Extraction 방법이 있는데,<sup>25~27)</sup> Tessier 방법의 여러 단계를 다소 간단히 하여 Exchangeable, Reducible, Oxidizable로 중금속의 형태를 구분하였다. 이러한 연속 추출법으로 얻어진 중금속의 존재형태에 대한 정보로부터 토양 중에 존재하는 중금속의 산화상태나 중금속의 이동성 또는 독성 평가에 활용되기도 한다.<sup>28~30)</sup>

이러한 관점에서 본 연구에서는 왕수추출법과 연속추출 방법에 기초하여 울산지역의 대표적인 토양 중의 중금속의 존재형태를 분석하였다. 그리고 두 추출법으로 분석한 중금속 총 농도간의 상관관계도 아울러 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료의 채취

울산의 여러 특성 지역 중 녹지지역에서 1곳, 주거지역에서 2곳, 교통밀집지역에서 각각 2곳, 기계-조선공단에서 3곳, 석유화학공단에서 3곳, 그리고 비철금속공단지역에서 3곳을 각각 정하여 대기와 접촉상태에 있는 토양의 상부에서 1 cm 이내의 토양을 시료로 채취하였다 (Fig. 1). 한 곳의 대표 토양시료는 그 채취지점에서 1 m 반경 내에서 채취된 5시료를 잘 혼합하여 제조하였다. 채취된 시료들을 실내에서 상온 건조시킨 후, 채취지점 당 5시료들을 원추사분법으로 10회 이상 혼합하여 이를 80 mesh (180 μm) 체로 체질한 후 체를 통과한 토양을 그 채취지점의 대표시료로 사용하였다. 그래서 본 연구에는 총 70개의 토양시료로부터 14개 장소 각각을 대표하는 토양시료를 얻었다.

### 2.2. 단계별 분석 시료제조 및 중금속의 존재형태분석

토양 중 중금속의 존재형태 분석을 위해 단계별 추출법을 사용하여 중금속을 추출하였다. 본 연구에서는 Tessier 연구그룹에서 제시한 단계별 추출법<sup>19)</sup>을 기초로 하여 정명

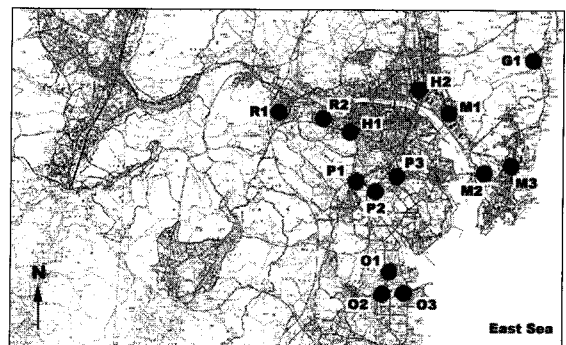


Fig. 1. Soil sampling sites in Ulsan (G: Green, R: Residential, H: Heavy Traffic, M: Mechanical & Shipbuilding IC, P: Petrochemical IC, O: Nonferrous Metal IC Areas).

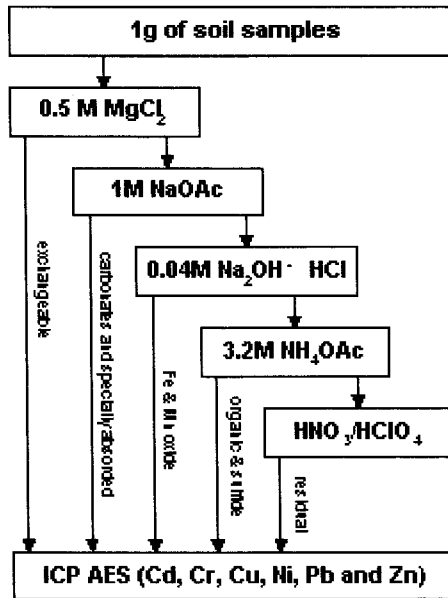


Fig. 2. Schematic diagram of the used sequential extraction method.

체에 의하여 수정·보완된 단계별 연속추출법<sup>24)</sup>을 사용하였다. 본 단계별 연속추출법은 총 5단계로 구성되어 있다 (Fig. 2). 1단계 (Step 1: Exchangeable fraction)에서는 1.0 g의 토양시료를 polysulfone 튜브에 넣고 여기에 0.5 M MgCl<sub>2</sub> (pH 7) 용액 8 mL를 가하고 자동진동기에서 10분간 흔들어준 후, 원심분리기에서 2,000 rpm으로 15분간 원심분리하여 얻어진 용액을 1단계 시료로 하였다. 1단계를 포함한 차후의 모든 분석 단계에서 얻어진 시료용액에 4 mL에 1 mL의 HNO<sub>3</sub>를 넣고 heating block에서 120°C로 4시간 동안 가열한 후, 150°C에서 용액이 완전히 증발할 때까지 가열한다. 다음 튜브를 식힌 후 여기에 5 M HCl 2 mL를 넣고 70°C로 가열하면서 금속을 용출시킨다. 튜브를 1시간 동안 냉각 후 8 mL의 증류수를 넣고 흔들어준 다음 polystyrene 튜브에 넣고 마개를 한 후 각 단계별 중금속 분석 시료로 사용하였다. 2단계 (Step 2: Bound to carbonate or specially adsorbed fraction, 이하 단순히 Carbonates라 칭함)에서는 1단계의 잔류물에 8 mL의 NaOAc(pH 5)를 넣고 자동진동기에서 5시간 동안 흔든 후, 1단계에서와 같이 원심분리 시킨 다음 용액을 얻어 분석 시료를 제조하였다.

1단계 및 2단계에서는 Exchangeable과 Carbonates를 추출 분리하여 토양이나 산성비와 같은 자연환경의 조건변화 등으로 쉽게 이동하는 성분의 양을 확인하게 된다. 이러한 결과는 자연환경 변화에 따른 중금속의 이동정도를 평가할 수 있고 식물 등에 흡수가 가능한 상태의 중금속 정보를 어느 정도 파악할 수 있게 된다. 3단계(Step 3: Bound to Fe-Mn oxide fraction)에서는 2단계의 잔류물에 25% HOAc가 들어있는 0.04 M NH<sub>2</sub>OH · HCl 용액 20 mL를 첨가한 후 heating block에서 70°C로 6시간 동안 가열한다. 다음, 1단계에서와 같이 원심분리 후 처리하여 3단계 분석시료를 만드는데, HNO<sub>3</sub>와 NH<sub>2</sub>OH · HCl은 격렬한 반응이므로

heating block에서 가열할 때 가능한 한 천천히 온도를 올린다. 4단계(Step 4: Bound to organic and sulphides fraction)에서는 3단계의 잔류물에 0.02 M HNO<sub>3</sub> 용액 3 mL와 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(pH 2) 용액 5 mL를 넣고 heating block의 온도를 천천히 올려 85°C로 3시간동안 가열한 후 식힌다. 다시 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(pH 2) 용액 5 mL를 더 넣고 85°C로 6시간 동안 가열한 다음 식힌다. 여기에 20% HNO<sub>3</sub>가 들어있는 3.2 M NH<sub>4</sub>OAc 용액 5 mL를 넣고 자동진동기로 30분간 흔들어 준 후, 1단계에서와 같이 원심분리 하여 4단계 분석 시료를 제조한다. 5단계 (Step 5: Residual fraction)에서는 4단계의 잔류물에 5 mL의 증류수를 넣고 50 mL 용량의 PTFE 튜브로 잔류물을 옮긴다. 이런 과정을 5회 반복한 후 2,000 rpm으로 30분간 원심분리 한다. 분리된 용액을 버리고 잔류물이 든 튜브에 4 mL HNO<sub>3</sub>, 2 mL HClO<sub>4</sub>, 15 mL HF를 넣고 heating block에서 90°C에서 6시간, 140°C에서 3시간, 190°C에서 10시간 가열하여 완전 건조시킨 후 냉각한다. 여기에 4 M HCl 4 mL를 넣고 heating block에서 70°C에서 1시간 동안 금속을 용출시킨 후 냉각한다. 0.3 M HCl 8 mL를 넣고 흔들어준 다음 25 mL 용량플라스크에 용액을 옮긴다. 이때 0.3 M HCl 용액을 이용하여 PTFE 튜브에 들어있는 잔류물과 추출용액을 씻어내며, 용량플라스크에 그 용액을 모아 최종적으로 25 mL가 되게하여 5단계 분석시료를 완성한다.

이렇게 하여 각 단계별로 추출하여 얻어진 중금속 분석 시료를 유도결합플라즈마 (ICP-AES; Thermo Jarrell Ash, Auto-scan 25)를 이용하여 중금속에 대한 정량 및 정성 분석을 실시하였다. 하나의 시료당 4회 분석을 반복하여 분석된 값의 평균을 자료에 사용하였으며, 4회 반복분석에서 농도 값은 대체로 2% 이내로 매우 양호한 재현성을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 지역별 중금속 총 농도

Fig. 3은 연속추출법을 통해 추출 단계별로 얻어진 중금속의 농도를 더하여 얻은 토양의 중금속 총 농도를 지역별로 보여준다. 카드뮴 (Cd)의 경우 비철금속 공단지역을 제외한 다른 지역에서는 주거지역이 다소 낮지만 전체적으로 비슷한 농도분포를 나타내고 있다. 비철금속 지역은 다른 지역 보다 거의 10배 이상으로 높은 카드뮴 총 농도를 나타내고 있는데, 이는 소각과정 및 비철금속의 제련과정에서 배출된 것으로 사료된다. 크롬 (Cr)의 경우 비철금속 공단지역에서 가장 높게 검출되었고, 다음으로 기계 및 조선공단 지역도 비철금속 공단지역의 약 60% 정도의 고농도를 나타내었다. 이는 비철금속 공단지역의 소각과정에서, 그리고 기계 및 조선공단에서는 선박 건조 및 수리과정, 자동차 부품의 주조 및 도금과정, 또 각종 기계류의 제조, 절단 및 가공과정에서 크롬이 많이 발생할 것으로 사료된다. 구리 (Cu)는 비철금속 공단토양에서 다른 공단지역의 거의 70~100배 정도 높게 검출되었다. 따라서 비철금속공단 지역토

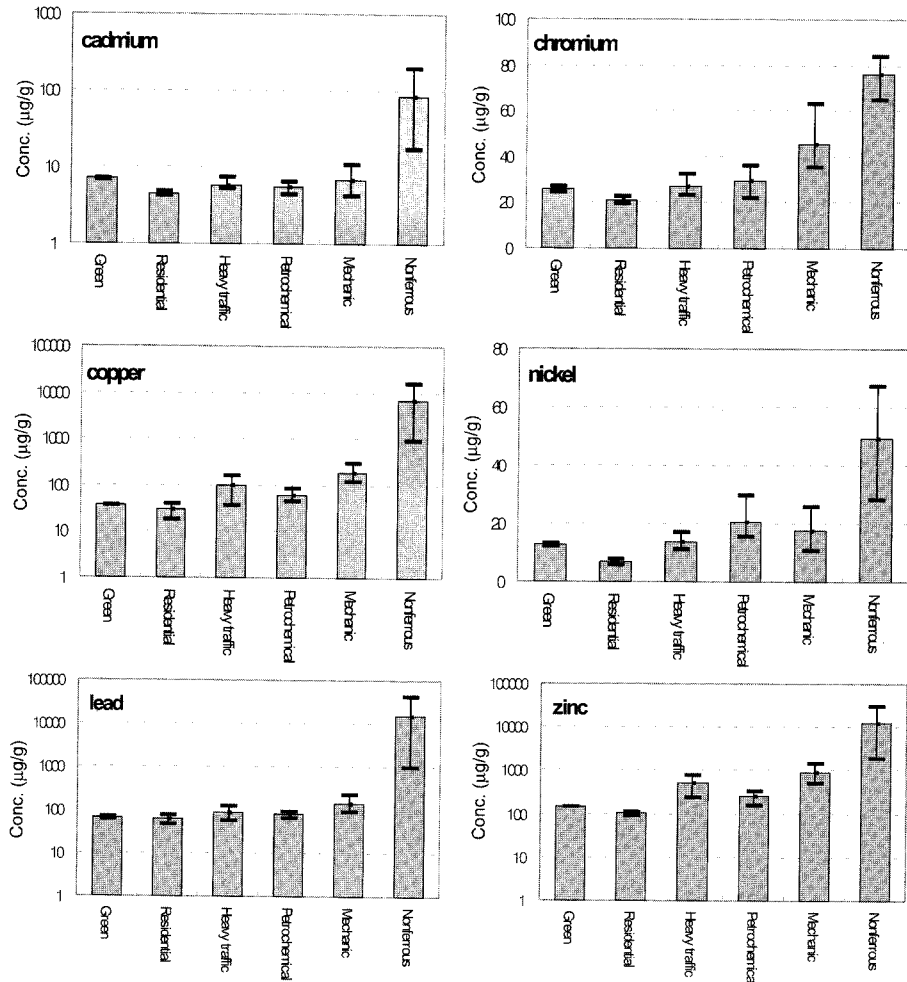


Fig. 3. Total concentrations of heavy metals extracted by the sequential method in soils.

양의 구리는 그 공단의 동 및 아연 제련과정에서 많이 배출될 가능성이 클 것으로 추정된다. 특이한 것은 로타리와 같은 교통 밀집지역의 토양 중의 구리농도가 석유화학공단 지역 보다 1.5배 이상으로 높게 검출되었다. 이는 자동차 브레이크의 마모나 타이어의 마모과정에서 배출된 구리 성분 때문으로 판단된다. 니켈(Ni)은 공단지역에서 높게 검출되었는데, 특히 비철금속 공단지역의 농도는 다른 공단의 2.5배 이상으로 높게 검출되었다. 비철금속 공단 지역토양 중의 납(Pb)의 총 농도는 다른 지역의 110~250배 정도로 높게 분석되었다. 이러한 높은 농도는 비철금속 연용해로나 연제련 과정에서 배출로 인하여 비철금속 공단지역에서의 납의 농도를 높인 것으로 판단된다. 또 교통밀집지역의 토양 중의 납농도는 석유화학 공단지역에서의 토양만큼 높은 농도를 나타내는데, 이는 연료의 연소뿐만 아니라 유연휘발유의 노킹방지제로 사용되었던 납이 교통밀집 지역에 고농도로 축적되어 교통속도나 흐름에 의하여 재비산되어 이 지역에서의 토양 중의 납의 농도를 높게 할 수도 있었을 것이다.<sup>31)</sup>

비철금속 공단지역 토양의 아연(Zn)농도는 다른 지역에 비하여 14~140배 정도 높게 나타났다. 공단지역 토양의 아

연 농도는 녹지나 주거지에 비하여 훨씬 높은 농도로 검출되었지만, 교통밀집지역 토양에서는 석유화학공단지역 토양에서보다 약 2배 정도 높게 검출되었다. 이는 자동차 타이어의 마모나 차량에 사용되는 화석연료의 연소과정에서 높은 농도의 아연이 배출되었기 때문으로 판단된다. 이렇게 단계별 연속추출법에 의한 여러 중금속의 농도 경향은 동일 지점의 토양시료를 왕수추출법(HCl + HNO<sub>3</sub>)으로 분석한 총 농도와 유사한 경향을 나타내고 있음이 확인되었다.<sup>17)</sup>

### 3.2. 지역별 Exchangeable 중금속 농도 분석

Fig. 4는 연속추출법에 의해 얻어진 중금속의 단계별 분석 결과, 즉 토양중의 중금속 존재형태에 대한 분석 결과를 요약하여 나타내고 있다.

pH 7.0 (0.5 M MgCl<sub>2</sub> 용액)의 중성상태에서 용출되는 Exchangeable 형태의 분석에서 크롬은 거의 대부분의 지점에서 공단지역의 상대적 비율(평균 1.6% 정도)은 도시지역(녹지, 주거지, 교통밀집지역)의 비율(평균 3.2%)에 비하여 다소 낮았다. 조사된 전 지점에서 중성상태에서 Exchangeable 형태의 크롬의 농도는 0.84 µg/g 이하였다. 니켈의 경우 Exchangeable의 형태가 한 곳이 9.7%인 것을 제

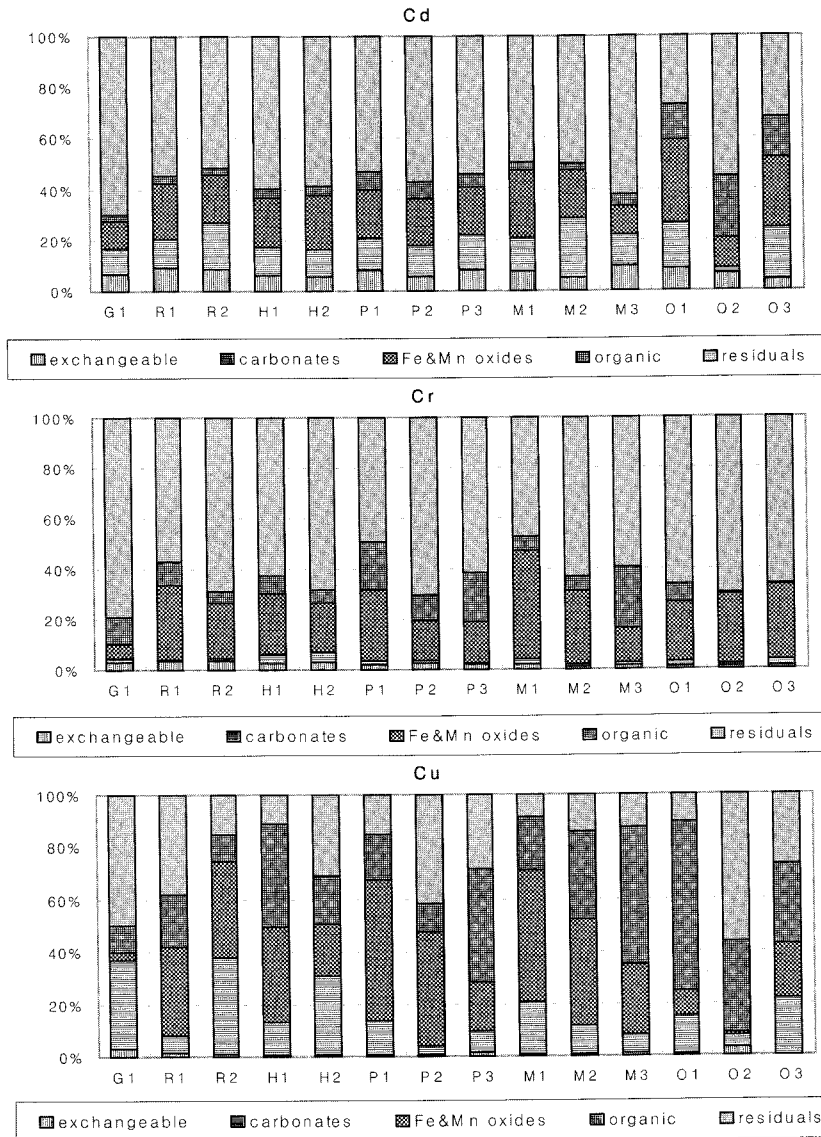


Fig. 4. Relative proportion of the existing forms of heavy metals extracted by a sequential method in Ulsan soils.

외하고는 대부분의 지역에서 평균 3~4%로 지역간 큰 차이가 없었다. 그러나 전 조사대상 토양 중의 니켈의 총 농도가 낮아서 중성상태에서 Exchangeable 니켈의 양은 전 지점에서 0.72  $\mu\text{g/g}$  이하로 나타났다. 카드뮴의 경우 Exchangeable 형태의 비율범위가 4.2~9.4%이며 평균 약 7.2%로 나타났다. 비철금속 공단 지역을 제외한 전 지점에서 Exchangeable 카드뮴의 양은 0.89  $\mu\text{g/g}$  이하였다.

비철금속 공단 중 소각장 인근(O1)과 동제련소 인근(O3)에서의 Exchangeable 카드뮴은 각각 1.59  $\mu\text{g/g}$  및 1.82  $\mu\text{g/g}$ 으로 크롬이나 니켈에 비하여 매우 많은 양의 카드뮴이 중성 상태에서 Exchangeable 형태가 될 수 있음을 알 수 있다. 연제련소 인근 지역(O2)에서 중성상태에서의 Exchangeable 카드뮴의 양은 116.24  $\mu\text{g/g}$ 로 매우 높아서, 엄청난 양의 카드뮴이 이동할 가능성이 있다. 연제련소 인근에서 Exchangeable 카드뮴의 양은 석유화학공단을 포함한 다른 도시 지역의 카드뮴 총 농도보다 매우 높은 양이다. 따라

서, 비철금속 공단지역의 토양, 특히 연제련소 인근 토양에서 독성물질인 카드뮴 농도를 줄이기 위한 대책이 시급히 요구된다. 그리고 카드뮴의 배출원을 정확히 파악하여 절대적인 배출량을 줄여야 한다. 구리의 경우 3지점을 제외하고는 거의가 1% 이하의 Exchangeable 형태를 나타내었다. 그러나 비철금속지역중의 하나인 아연제련소 인근(O2)에서는 약 7%의 Exchangeable을 나타내고 있는데, 이 지역의 경우 총 구리농도(4,098  $\mu\text{g/g}$ )가 매우 높으므로 많은 양의 구리가 중성상태에서 이동할 수도 있음을 알 수가 있다. 또 동제련소 인근(O3)의 중성상태에서 Exchangeable 구리의 비율은 0.5%에 불과하지만, 이곳은 토양중의 구리농도(15,886  $\mu\text{g/g}$ )가 심각하게 높으므로, 이 지점 역시 중성상태에서 구리의 이동가능한 양은 매우 높다고 할 수 있다. 실제로 O2와 O3지점의 중성상태에서의 Exchangeable 구리의 양은 각각 116  $\mu\text{g/g}$  및 85  $\mu\text{g/g}$ 으로 공단이 아닌 다른 지역의 토양 중의 총 구리농도보다 더 높거나 유사하였다.

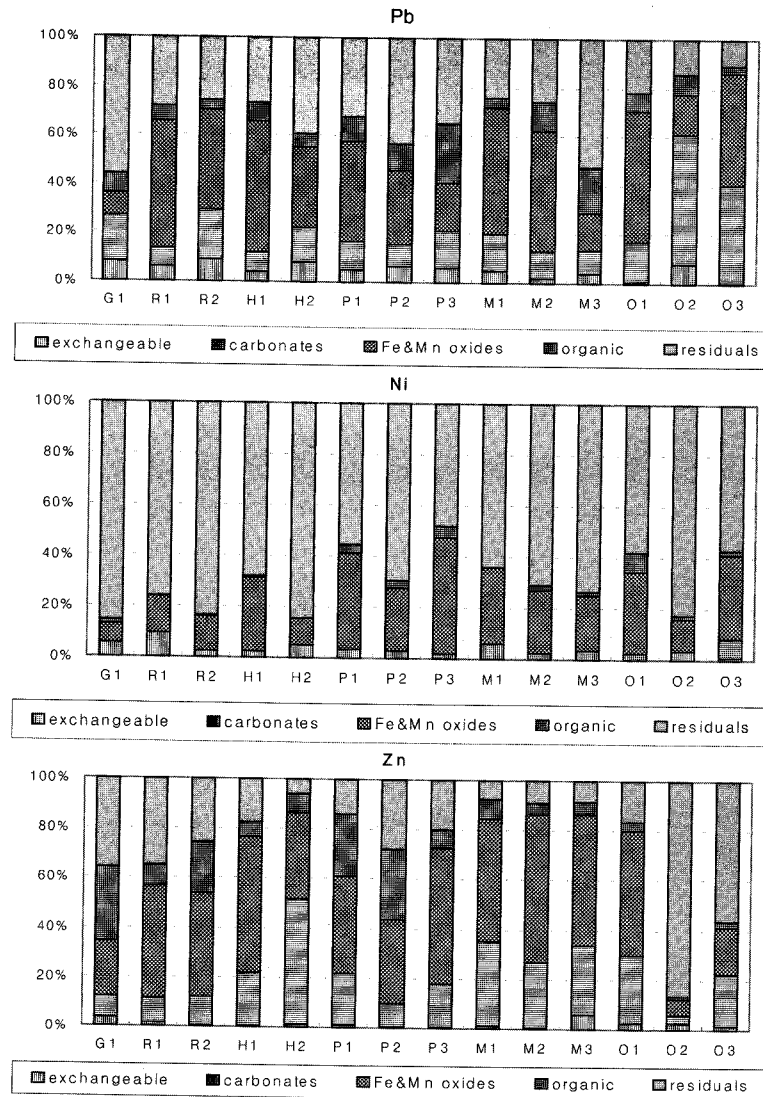


Fig. 4. Continued.

납의 경우 비철금속공단 두 곳(약 0.6%)을 제외한 전 조사 지점의 토양 중의 Exchangeable 납의 비율은 2.3~9.1% (평균 6.0%) 정도였다. 그래서 비철금속 공단을 제외한 전 지점의 Exchangeable 납의 양은 5.3  $\mu\text{g/g}$  이하였다. 그러나 비철금속공단지역에서는 소각장 인근(O1)과 동제련소 인근(O3) 토양에서의 Exchangeable 납의 양은 각각 6.1  $\mu\text{g/g}$ 과 14.1  $\mu\text{g/g}$ 으로 다른 지역에 비하여 중성상태에서 높은 비율의 Exchangeable 형태가 확인되었다. 특히 아연제련소(O2) 인근의 토양에서는 중성상태에서의 Exchangeable 납의 양은 8,610  $\mu\text{g/g}$ 로 다른 지역의 600~1600배나 높은 것으로 나타났다.

아연의 경우 Exchangeable 형태의 비율은 0.6~5.8%(평균 1.6%) 정도였다. 기계 및 조선공단의 선박 건조 및 수리지역 1곳과 비철금속 공단지역 3곳을 제외하고는 중성상태에서 연구대상 전지점 토양 중의 Exchangeable 납의 양은 9.1  $\mu\text{g/g}$ 이하였다. 선박건조 및 수리지역, 비철금속공단지역의 소각장 인근지역(O1) 및 동제련소 인근지역(O3)의 토양중의

Exchangeable 아연의 농도는 각각 41.1, 46.1, 62.4  $\mu\text{g/g}$ 이었다. 아연제련소 인근지역(O2)의 중성상태에서 토양 중의 Exchangeable 아연의 양은 762  $\mu\text{g/g}$ 으로 매우 높았다.

### 3.3. 지역별 Carbonates 중금속 농도 분석

pH 5.0의 약산성 용액(1 M NaOAc) 상태에서 용출되는 Carbonates 결합형 및 특별한 흡착형(이하, Carbonates라 칭함) 중금속의 농도를 나타내었다(Fig. 4) 울산지역의 최근 산성비의 pH가 5.0 전후이므로 Carbonates 형태는 울산지역의 산성비 조건에서 유출될 수 있는 금속 형태라고 볼 수 있다. 울산지역의 Carbonates 크롬은 토양전체 농도의 0.6~3.9%(평균 1.7%) 정도였으며, 비철금속 공단지역 두 곳(O1 및 O3)을 제외한 Carbonates 크롬은 1.0  $\mu\text{g/g}$  이하로 나타났다. O1지역과 O3지역은 각각 1.5 및 2.0  $\mu\text{g/g}$  정도로 나타났는데, 이 두 곳을 제외하고는 도시지역과 공단지역간의 Carbonates 크롬의 뚜렷한 차이는 없었다. 그리고 Carbonates 크롬의 양은 평균적으로 Exchangeable 크롬 양의 약 27% 정도 낮게 검출되었다. 니켈의 경우 동제련소

인근 토양 (전체 니켈 농도의 7.3%)을 제외하고서는 다른 지역에서는 Carbonates 니켈은 거의 검출되지 않았다.

아연제련소 인근에서의 Carbonates 카드뮴의 경우 토양검출 총 카드뮴 농도의 2.1%를 나타낸 것을 제외하고는 조사 대상 전 지점에서의 Carbonates 카드뮴은 10.2~23.5% 정도를 나타내었다. 그러나 비철금속 공단 지역의 3곳과 기계 및 조선공단에 있는 페인트 제조회사 인근(M2)의 토양에서의 Carbonates 농도를 제외한 전 지점에서의 토양 중 Carbonates 결합형 카드뮴은 0.8  $\mu\text{g/g}$  이하로 나타났다. M2, O1, O2, 그리고 O3 지역 토양 중의 Carbonates 카드뮴의 농도는 각각 2.5, 8.2, 4.0, 그리고 8.8  $\mu\text{g/g}$ 으로 다른 지역에서 보다 높은 농도로 나타났다. O2 지역을 제외한 전 지역의 토양에서 Carbonates 카드뮴의 농도는 Exchangeable 카드뮴의 2배를 나타내었다. 따라서, pH 5.0 정도의 산성비가 내리면 토양에서 용출될 수 있는 카드뮴의 양은 중성상태의 용출량의 평균 3배 정도 되었으며, 특히 M2, O1 및 O2 지역에서는 6배나 되는 것으로 나타났다. 즉, 산성비의 pH가 낮아질수록 토양 중에서 더 많은 카드뮴이 용출되어 인근의 물이나 토양으로 이동될 가능성이 크게 증가되는 것을 알 수 있다.

Carbonates 구리의 농도는 토양 중 총 구리 농도의 3.7~37.5% 정도로 지역간 편차가 다소 컸다. 그러나 전 조사지점의 평균 Carbonates 구리의 양은 16.2% 정도로 Exchangeable 구리 평균의 약 16배 정도 높은 농도를 나타내었다. 즉, pH 5.0의 산성비가 내리면 울산지역 전체 토양 중에서의 구리 용출농도는 pH 7.0의 중성상태에서의 용출량의 평균 17배나 증가함을 나타내고 있다. M2, O1, O2, 그리고 O3를 제외한 나머지 지역에서의 pH 5.0 정도의 산성비 조건에서는 Carbonate 구리의 용출농도는 1.2~24.3  $\mu\text{g/g}$ 로 중성상태에 비하여 매우 증가함을 알 수 있다. 그리고 M2, O1, 그리고 O2 지역의 토양에서는 pH 5.0 정도의 산성비 조건에서 Carbonates 구리의 농도는 각각 84.6, 188.0, 208.7  $\mu\text{g/g}$ 정도나 된다. 특히 동제련소 인근인 O3 토양에서는 Carbonates 구리의 농도가 8,885  $\mu\text{g/g}$  정도로 매우 많은 양의 구리가 pH 5.0의 산성비 조건에서 용출될 수 있음을 나타내고 있다. 또 이 지역에서의 Carbonates 구리농도는 pH 7.0 조건의 Exchangeable 구리농도의 100배 이상으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 Exchangeable 구리농도에 비교하여 Carbonates 구리의 농도의 급격한 용출 증가(약 66배)는 소각장 인근지역(O1)에서도 나타났다. 그러나 O2 지역에서는 1.8배의 증가에 불과한 것과는 아주 대조적인 경향을 나타내고 있다. 이는 O2 지역의 중성상태의 Exchangeable 구리의 농도가 매우 높기 때문이다. O1지역이나 O3지역의 토양 pH는 각각 7.0 및 6.3인데 비하여, O2지역의 토양 pH는 5.3으로 가장 산성화되어있는 것과 관련이 있다. 즉, pH 7.0의 중성상태의 용액에 용출되는 Exchangeable 구리의 양이 토양의 pH가 이미 5.3으로 상당히 산성화되어 있어서, 중성상태의 용액에서 용출하는 것이 마치 pH 5.3의 약산성 용액에 용출하는 것과 유사한 상황이 될 수 있기

때문이다.

납의 경우 비철금속공단 두 곳(52.8% 및 39.9%)을 제외한 전 지점의 토양 중의 Carbonates 납의 비율은 7.5~20.0% (평균 13.1%) 정도였다. 그래서 비철금속 공단지역 (O1, O2, O3)과 페인트 제조회사(M2)를 제외한 전 지점의 Carbonates 납의 양은 14.7  $\mu\text{g/g}$  이하였다. pH 5.0의 산성비 조건에서 M2, O1, O2 및 O3 지점을 제외한 Carbonates 납의 농도는 중성상태에서의 Exchangeable 납의 농도보다 약 3배 정도 높았다. M2 지점 토양 중의 Carbonates 납의 양은 24.3  $\mu\text{g/g}$ 으로 페인트 제조공정에서 사용된 납의 영향 등으로, 비철금속공단지역을 제외한 다른 지역에 비하여 상대적으로 매우 높은 농도를 나타내었고 Exchangeable 납 농도보다 5배나 높았다. 비철금속공단지역의 O1과 O3 지역 토양에서의 Carbonates 납의 농도는 각각 174.6  $\mu\text{g/g}$ 과 874.4  $\mu\text{g/g}$ 으로 다른 지역에 비하여 매우 높았다. 즉, 이런 Carbonates 납농도는 Exchangeable 납농도의 각각 28배와 62배이다. 따라서 많은 양의 Carbonates 납이 산성비 조건에서 용출될 수 있음을 나타낸다. 특히, 아연제련소 인근인 O2 지점 토양에서는 Carbonates 납농도가 28,085  $\mu\text{g/g}$  (총 납농도의 58%)로 매우 높았다.

Carbonates 아연의 농도비율은 3.5~50.7%(평균 20.7%)로 지역간 편차가 아주 크게 나타났다. 이러한 Carbonates 아연 농도는 총 아연농도에 대한 평균적인 비율로 볼 때, Exchangeable 아연농도보다 약 13배 정도나 높다. 그러므로 pH 5.0의 산성비 조건에서 용출될 수 있는 아연 농도는 중성상태에서 보다 급격히 증가(약 14배) 한다. 또 지역별 Carbonates 아연의 농도는 비철금속 공단지역에서 545~1,051  $\mu\text{g/g}$ , 기계 및 조선 공단지역에서 178~374  $\mu\text{g/g}$ , 그리고 교통밀집지역에서 52~386  $\mu\text{g/g}$ 으로 이러한 지역에서 전반적으로 매우 높게 나타났다. 특히 교통밀집지역의 H1과 H2지역, 그리고 기계 및 조선 공단지역의 M1과 M2지역의 토양에서의 Carbonates 아연의 농도비는 Exchangeable 아연 농도비의 각각의 62, 46, 31, 그리고 41배 정도로 pH 5.0 정도의 산성비 조건에서의 용출량이 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. H2 지역에서 Carbonates 아연의 농도는 H1지역보다 7.5배 높은 386  $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났는데, 이는 교통밀집의 영향뿐만 아니라 인근의 기계 및 조선 공단지역에 있는 M2지역에서 발생된 아연농도의 영향도 상당히 받고 있는 것으로 추정된다. 비철금속 공단지역에서의 높은 아연농도는 폐기물 소각이나 동 및 아연제련 등의 과정에서 배출된 아연의 영향을 받기 때문으로 추정된다.

### 3.4. 지역별 Fe-Mn Oxide 및 Organic-Sulphide 결합형 중금속 농도분석

Table 1에는 울산지역 토양에 대한 단계별 연속추출법에 의해 얻어진 중금속의 기하평균값을 나타내고 있다. Fe-Mn oxides 형태는 앞서 자세히 논의되었던 Exchangeable 이나 Carbonates 형태에 비하여 이동가능성은 상대적으로 매우 작지만, 환원조건에서는 쉽게 용출될 수 있는 것으로 알려

**Table 1.** Relative fraction of the existing forms of the heavy metals at each step of the sequential extraction

Existing Forms of Heavy Metals	Geometric mean fraction, %					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Exchangeable	7.0	2.0	0.8	3.3	4.1	1.3
Bound to Carbonates or Specially adsorbed	12.2	1.4	12.9	0.0	15.1	17.0
Bound to Fe-Mn Oxides	18.8	21.4	19.3	21.2	32.1	35.8
Bound to Organic and Sulphides	5.2	5.7	24.6	1.9	8.0	7.3
Residual	51.1	62.9	21.5	68.7	28.4	19.5

져 있다. 또 Organic-Sulphide 화합물에서의 결합형은 산화조건에서는 Organic 또는 Sulphide 화합물로부터 탈리되어 나올 수 있는 것으로 알려져 있다. 울산지역의 토양 중의 중금속에 대한 Fe-Mn oxides 형태는 18.8~35.8% 사이였다. 이는 0.8~7.0%의 Exchangeable이나 0.0~17.0%의 Carbonates에 비하여 훨씬 높은 비율이다. 조사대상 중금속 중 납이나 아연의 경우 다른 금속에 비하여 상대적으로 높은 Fe-Mn oxides 형태를 나타내었고, 지역에 따라서는 50%가 훨씬 넘는 곳도 있다. 구리의 경우도 지역간 차이가 심하였고 Fe-Mn oxides 형태가 50%가 넘는 곳도 2곳이나 있었다. 일반적으로 구리는 유기물, 철 및 망간산화물과 결합하여 존재하는 것으로 알려져 있는데,<sup>32)</sup> 본 연구에서도 이들의 존재형태가 평균 57% 이상으로 나타났다. 또한, 광산지역 토양을 대상으로 분석한 결과에서도 Cu의 주된 존재형태는 Organic-Sulphide 결합형으로 나타났다.<sup>24)</sup> 따라서 비철금속 공단지역에서의 주된 산업 활동이 광물자원의 제련활동과 상당히 관련이 있음을 나타낸다.

울산지역 토양 중의 Organic-Sulphide 결합형 중금속은 1.9~24.6% 정도였다. 그러나 구리를 제외하고서는 대체로 8.0% 이하로 Exchangeable 구리의 비율보다 약간 높은 편이었다. 구리의 경우 지역간 편차가 큰 편이었는데, 50%를 훨씬 넘는 곳도 두 곳이나 있었다. 구리 다음으로 아연의 경우도 지역간 편차가 다소 있지만, 나머지 중금속의 경우 지역간 고른 점유비를 나타내었다.

### 3.5. 지역별 Residual 중금속 농도분석

단계별 연속추출법에 의한 토양중의 중금속 분석에서 카드뮴, 크롬 및 니켈은 조사대상 거의 전 지점에서 Residual 형태가 50% 이상으로 가장 높은 비율을 차지하였다. 카드뮴의 경우 비철금속 지역 중 두 곳(소각장 및 동제련소 인근)을 제외하고는 대부분 지역에서 50~60%가 Residual이었고, 크롬의 경우 거의 60~70%가 Residual이었으며, 니켈의 경우 52~86% 정도가 Residual 형태로 존재하였다. 구리, 납 및 아연의 Residual에 대한 평균비율은 각각 25.7, 26.1 및 31.1%였지만, Residual 구리와 납, 그리고 아연의 비율은 각각 8.9~56.4%, 10.7~55.9%, 그리고 한곳을 제외하고서는 5.9~56.4%로 나타났다. 그래서 구리, 납 및 아연의 Residual 형태는 다른 존재형태에 비하여 각 지역간의

편차가 상대적으로 큰 것으로 볼 수 있다. 카드뮴, 크롬 및 니켈의 존재형태의 가장 중요한 부분은 Residual 형태인 것으로 보아 이들 중금속의 대부분이 토양 속에서 이동성이 거의 없는 상당히 안정한 상태로 되어있다는 것을 알 수 있다. 그러나 이러한 안정성의 비율은 상대적이므로 이동가능성을 고려할 때는 반드시 그 지역의 총 농도를 고려하여야 하며, 특히 Exchangeable 및 Carbonates의 비율을 고려하여 판단해야 한다. 카드뮴, 크롬 및 니켈 모두 녹지지역에서의 Residual의 상대적 비율은 다른 지역에 비하여 다소 더 높았다(카드뮴: 70%, 크롬: 79%, 니켈: 86%). 즉, 인위적 오염원이 상대적으로 적은 녹지 지역에서 이들 금속에 대한 안정도가 높은 것으로 확인되었다.

### 3.6. 중금속 추출방법간의 농도 상관관계 분석

단계적 연속추출법을 통한 중금속의 총농도와 왕수추출법을 통해 얻은 중금속 총 농도<sup>17)</sup>를 비교하였다. 단계적 추출법에서는 ICP-AES를 통해 중금속의 농도를 분석하였고 왕수추출법에서는 ICP-MS를 통해 중금속을 분석하여 분석 기기간의 약간의 차이가 있을 수 있지만, 둘다 3~4회의 반복분석에서 2%이내의 거의 일치된 농도값을 나타내었다. 따라서, 분석방법간의 차이는 본 비교에서는 주목하지 않았다.

단계별 추출법에 있어서 Tessier 방법에서는 마지막 5단계에서 HF를 이용한 모든 중금속의 추출을 제안하고 있지만,<sup>19)</sup> 본 연구에서는 혼합산 (HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>)을 사용하였다. 따라서 왕수추출과 혼합산추출의 비교분석을 통해 각 방법간의 상호관계 및 단계별 추출법의 중금속 회수율을 평가할 수 있다. 단계적 연속추출법에 의한 총 농도 (각 단계의 농도총합)와 왕수추출법을 통해 얻은 결과가 어느 정도 유사한 형태를 나타내었다. 따라서 이들의 결과를 통계적으로 유의한 수준인지 파악하기 위해 선형회귀분석을 하였다(Fig. 5). 다만 카드뮴, 구리, 납 및 아연의 경우에는 비철금속공단지역의 3지점에서의 농도가 다른 지점에 비하여 이상적으로 높아 상관관계 해석에서 제외하였다. 선형회귀분석 결과 카드뮴을 제외한 다른 항목에 대해 통계적으로 유의한 수준임을 나타내었다. 왕수추출법과 단계별 추출법 사이의 관계에 대한 선형회귀분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 회귀분석결과에 유도된 선형관계식에서 Y는 단계별추출법에 의한 중금속 농도이고, X는 왕수추출법에 의한 농도이다. 카드뮴 항목을 제외한 다른 중금속항목에서 모두 0.7~0.9 정도의 결정계수(R<sup>2</sup>)를 나타내어 통계학적으로 유의한 수준임을 보였다.

각 방법 별 회수율의 비교분석에 있어서는 정확한 회수율의 평가가 어려웠다. 단계별추출법이 왕수추출법에 대해 90% 정도의 회수율을 가진다는 연구보고가 있지만,<sup>33)</sup> 본 연구에서는 그러한 경향을 찾을 수 없었다. 이는 단계별추출법의 경우 각 단계를 거치는 동안 시료의 유실이 발생할 수 있는 경우를 감안하더라도, 모든 중금속 항목에 대해 일관적인 경향을 보여주지 않았기 때문이다. 아연 및 니켈은



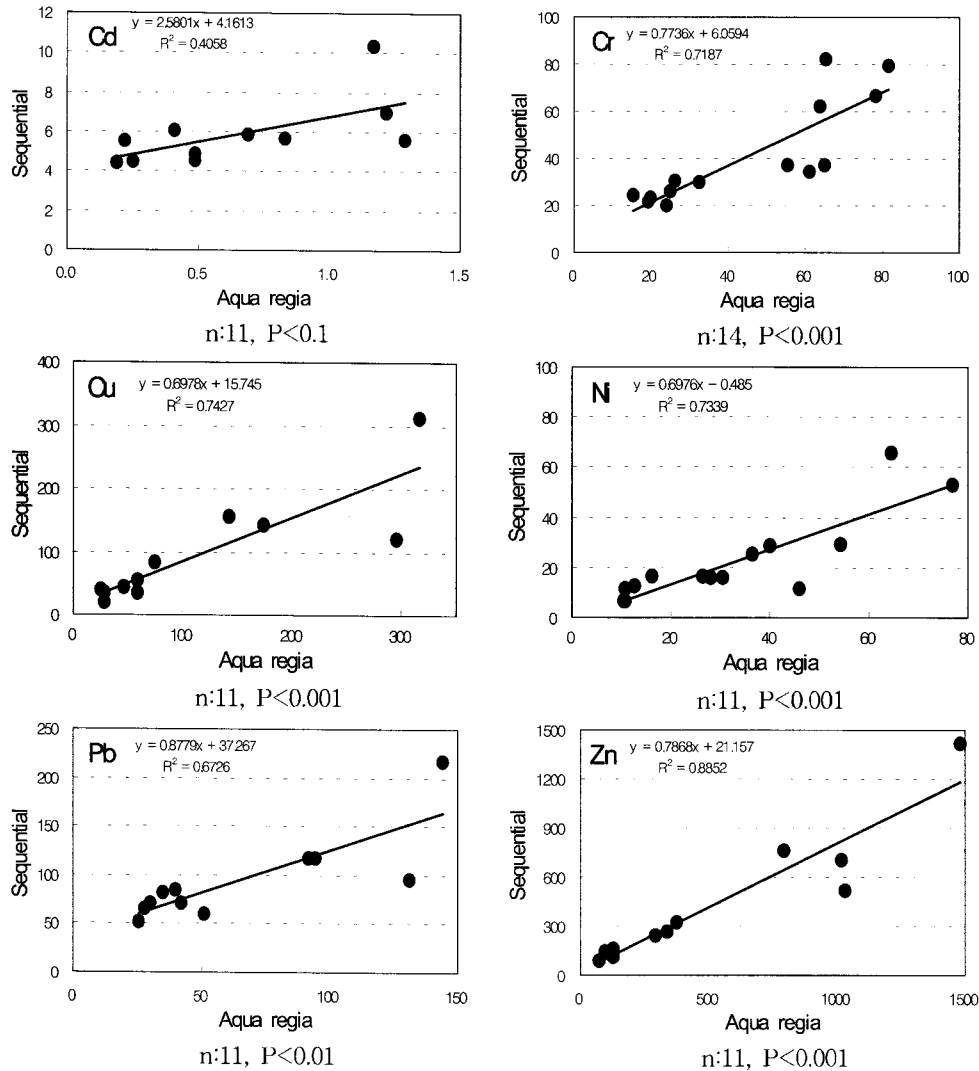


Fig. 5. Correlations between the total concentrations of heavy metals obtained by the sequential extraction and the aqua regia extraction (n: sample number, P: significant level).

왕수추출법에서, 납 및 카드뮴은 단계별추출법에서 상대적으로 높은 회수율을 나타내었다. 이외의 크롬 및 구리항목은 두 방법 간에 비슷한 회수율을 나타내었다. 특히 카드뮴의 경우 고농도의 분포를 보인 지점에서는 비슷한 회수율을 나타내어, 저농도로 토양에 존재할 경우 단계별 추출(혼합산 추출)로는 쉽게 탈리되지 못하는 결과를 보였다.

#### 4. 결론

울산지역을 6개의 특성지역으로 구분한 후 총 14개 지점의 표토층 토양을 대상으로 단계별 연속추출법에 의한 중금속 오염도를 분석하여 중금속의 존재형태에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 중금속의 총농도를 특성지역별로 비교분석 한 결과, 비철금속공단지역이 가장 높았고 그 다음으로는 기계 및 조선 공단지역, 그리고 교통밀집지역 등의 순으로 높은 순

위를 보였다. 특히, 비철금속공단지역의 분석대상지점의 중금속은 크롬 및 니켈을 제외한 나머지 항목(카드뮴, 구리, 납 및 아연)에서 다른 지점보다도 높게 존재하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 기존의 왕수추출법으로 분석한 연구결과와도 유사한 것으로, 비철금속 관련 산업활동(폐기물 소각, 아연 및 동 제련 등)이 다른 어느 오염원보다 주변 토양환경에 끼치는 영향이 크기 때문인 것으로 판단된다.

2) 울산지역 전체를 대상으로 하여 볼때, 중금속의 존재형태의 분석에 있어서 카드뮴, 크롬 및 니켈은 50% 이상이 Residual의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 구리, 납 및 아연의 Residual의 비율은 20~30% 정도를 나타내었다. 다른 지역보다 매우 높은 농도를 나타내었던 비철금속공단지역의 분석대상 3지점에서는 금속별로 지점간의 차이가 있었지만, Residual의 납 존재 비율은 세 지점 모두 낮았다. 납과 아연의 가장 중요한 존재형태는 Fe 및 Mn Oxides 형태였고, 구리의 경우 지역에 따라 다소 다른 존

재형태를 나타내었고 Organic 및 Sulphides 결합형의 비율이 가장 높았다.

3) 아연 제련소 인근의 토양에서는 Exchangeable이나 Carbonates 납의 비율이 높으므로, pH 5.0 정도의 산성비 조건에서 납의 이동성이 크다. 또한 동계련소 인근에서도 매우 큰 Carbonate 납 농도를 나타내었다. Exchangeable이나 Carbonates 구리의 비율에 있어서도 Pb의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 또한 비철금속 공단지역에서 카드뮴과 아연의 이동도 또한 다른 지역에 비하여 월등히 크게 나타났다. 따라서, 비철금속 지역, 특히 아연이나 동계련소 인근의 토양은 납과 구리 및 카드뮴의 총 농도도 매우 높았고, 중성 상태나 pH 5.0의 산성비 조건에 매우 많은 양의 납, 구리 및 카드뮴이 용출되어 주변의 환경에 큰 영향이나 이동을 나타낼 것으로 판단된다. 그리고 교통 밀집지역에서의 Carbonates 아연의 농도가 크게 나타났다. 특히, 한 교통밀집지역에서 관찰된 매우 높은 Carbonates 아연의 농도는 인근의 기계 및 공단에 소재한 페인트 제조회사에서 배출된 아연의 영향을 상당히 받기 때문으로 추정되었다.

4) 왕수추출법으로 분석한 중금속의 총 농도와 단계별추출법을 통해 얻은 총 농도를 비교함에 있어서, Cd를 제외한 전 중금속 항목에 대해서 그들 간의 결정계수( $R^2$ )가 0.7~0.9 정도로 통계적으로 유의한 상관관계를 얻었다. 아연 및 니켈은 왕수추출법에서, 납 및 카드뮴은 단계별추출법에서 상대적으로 높은 회수율을 나타내었고, 크롬 및 구리 항목은 두 방법 간에 비슷한 회수율을 나타내었다.

### 사 사

이 연구는 2003년 울산대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Alloway, B. J., The origins of heavy metals in soils. In: Alloway, BJ (Eds.), Heavy Metals in Soil. John Wiley & Sons, 3p(2000).
2. Azimi, S., Ludwig, A., Thvenot, D. R., and Colin, J. L., "Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas," *Sci. Total Environ.*, **308**(1-3), 247~256(2003).
3. Hoff, R. M., Strachan, W. M. J., Sweet, C. W., Chan, C. H., Shackleton, M., Bidleman, T. F., Brice, K. A., Burniston, D. A., Cussion, S., Gatz, D. F., Harlin, K., and Schroeder, W. H., "Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lake: A review of data through 1994," *Atmos. Environ.*, **30**, 3505~3527(1996).
4. Kanti Deb, M. K., Thakur, M., Mishra, R. K., and Bodahankar, N., "Assessment of atmospheric arsenic level in airborne dust particulates of an urban city of central

- India," *Water, Air, Soil Pollut.*, **140**, 57~71(2002).
5. Olajire, A. A., "A survey of heavy metal deposition in Nigeria using the moss monitoring method," *Environ. Internat.*, **24**(8), 951~958(1998).
6. Wilcke, W. and Kaupenjohann, M., "Heavy metal distribution between soil aggregate core and surface fractions along gradients of deposition from the atmosphere," *Geoderma*, **83**(1-2), 55~66(1998).
7. 나덕재, 이병규, "산업도시 대기 중 PM10의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구," *한국대기환경학회지*, **16**(1), 23~35(2000).
8. Andrea, L., Benin, J., Sargent, D., Dalton, M., and Roda, S., "High concentration of heavy metals in neighborhood near ore smelters in north Mexico," *Environ. Health Perspect.*, **107**(4), 279~284(1999).
9. Rautio, P., Huttunen, S., and Lamppu, J., "Effects of sulphur and heavy metal deposition on foliar chemistry of scots pines in finnish lapland and on the Kola Peninsula," *Chemosphere*, **36**(4-5), 979~984(1998).
10. Shallari, S., Schwartz, C., Hasko, A., and Morel, J. L., "Heavy metals in soils and plants of Serpentine and industrial sites of Albania," *Sci. Total Environ.*, **209**, 133~142(1998).
11. Yarlagadda, P. S., Matsumoto, M. R., VanBenscoten, J. E., and Kathuria, A., "Characteristics of heavy metals in contaminated soils," *J. Environ. Eng.*, **121**, 276~286(1995).
12. Gerhardsson, L., Wester, P. O., Nordberg, G. F., and Brune, D., "Chromium, cobalt and lanthanum in lung, liver and kidney tissue from deceased smelter workers," *Sci. Total Environ.*, **37**, 233~246(1984).
13. Mcalpine, D. and Araki, S., "Minamata disease: An unusual neurological disorder caused by contaminated fish," *The Lancet*, **272**, 629~631(1958).
14. Žkov, Z. and Kočkov, E., "Biomonitoring and assessment of heavy metal contamination of streams and reservoirs in the Dyje/Thaya river basin," Czech Republic, *Water Sci. Technol.*, **39**(12), 225~232(1999).
15. Chu, K. W. and Chow, K. L., "Synergistic toxicity of multiple heavy metals is revealed by a biological assay using a nematode and its transgenic derivative," *Aquat. Toxicol.*, **61**(1-2), 53~64(2002).
16. Nascarella, M. A., Stoffolano Jr, J. G., Stanek III, E. J., Kostecki, P. T., and Calabrese, E. J., "Hormesis and stage specific toxicity induced by cadmium in an insect model, the queen blowfly *Phormia regina*," *Meig. Environ. Pollut.*, **124**(2), 257~262(2003).
17. 이병규, 고일하, "울산지역 토양 중의 중금속 오염도 분석연구," *대한환경공학회지*, **25**(11), 1436~1447(2003).
18. Ure, A. M., "Single extraction schemes for soil analy-

- sis and related applications," *Sci. Total Environ.*, **178**, 3~10(1996).
19. Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M., "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals," *Anal. Chem.*, **51**, 844~850(1979).
  20. Kim, N. D. and Fergusson, J. E., "Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils," *Sci. Total Environ.*, **105**, 191~209(1991).
  21. Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M., "Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: Implications for geochemical exploration," *J. Geochem. Explor.*, **16**, 77~104(1982).
  22. Rauret, G., "Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment," *Talanta*, **46**, 449~455(1998).
  23. Morera, M. T., Echeverra, J. C., Mazkiarn, C., and Garrido, J. J., "Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils," *Environ. Pollut.*, **113**, 135~144(2001).
  24. 정명채, "토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구," *대한환경지질학회지*, **27**(5), 469~477(1994).
  25. Davidson, C. M., Duncan, A. L., Littlejohn, D., Ure, A. M., and Garden, L. M., "A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land," *Anal. Chim. Acta.*, **363**, 45~55(1998).
  26. Davidson, C. M., Hursthouse, A. S., Tognarelli, D. M., Ure, A. M., Graham, J., and Urquhart, G. J., "Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment," *Anal. Chim. Acta*, In Press, Corrected Proof, Available online 16 January (2004).
  27. Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., and Gracia, I., "Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments," *Environ. Internat.*, **24**, 487~496(1998).
  28. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., and Barberis, R., "Distribution and mobility of metals in contaminated sites, Chemometric investigation of pollutant profiles," *Environ. Pollut.*, **119**, 177~193(2002).
  29. Kaasalainen, M., and Yli-Halla, M., "Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils," *Environ. Pollut.*, **126**, 225~233(2003).
  30. FitzPatrick, E. A., *Soils: their formation, classification and distribution*, Longman Science & Technical, London, p. 353(1986).
  31. Harrison, R. M., Tilling, R., Romero, M. S. C., Harrad, S., Jarvis, K., "A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment," *Atmos. Environ.*, **37**, 2391~2402.
  32. Baker, D. E., "Copper. Heavy Metals in Soils," *B. J. Alloway, Edn., John Wiley & Sons, Inc.*, 151~176 (1990).
  33. 김광구, 김경용, 김인수, 정영욱, 민정식, "연속추출법에 의한 국내 폐광지역 광미의 중금속 특성평가," *대한환경공학회지*, **21**(3), 463~472(1999).