

폐금속광산 지역 농작물섭취경로의 인체위해도 산정을 위한 생물농축계수와 토양분석방법에 관한 연구

임태용¹ · 이상우¹ · 윤성택² · 김순오^{1*}

¹경상대학교 지질학과 및 기초과학연구소

²고려대학교 지구환경과학과

Study on Soil Extraction Methods for the Human Health Risk Assessment of Crop Intake Pathway around Abandoned Metal Mine Areas

Tae-Yong Lim¹ · Sang-Woo Lee¹ · Seong-Taek Yun² · Soon-Oh Kim^{1*}

¹Department of Geology and Research Institute of Natural Science (RINS), Gyeongsang National University (GNU)

²Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

ABSTRACT

Generally, the contribution of crop-intake pathway (CIP) is remarkable in human health assessment (HHA) of heavy metal contamination. Although the crop exposure concentrations (Cp) should directly be used for calculating the average daily dose (ADD) of CIP, the soil exposure concentration (Cs) multiplied by soil-crop bio-concentration factor (BCF) has frequently been used instead of using Cp values. Thus, the BCF values are significant in the HHA, and care should be taken to ensure the reasonable acquisition of BCF values. Meanwhile, the BCF values are known to be significantly affected by analytical methods. Nevertheless, they have been calculated from the concentrations of soil and crop analyzed by only one method: total digestion (aqua regia extraction). For this reason, this study was initiated to seek appropriate soil analysis methods for effective computation of the ADD of CIP. The concentrations of 5 metal contaminants (As, Cd, Cu, Pb, and Zn) in 127 soil samples obtained from 4 abandoned metal mine areas were analyzed by several methods including total digestion and partial digestions using 0.1/1 N HCl, 1 M NH₄NO₃, 0.1 M NaNO₃, and 0.01 M CaCl₂. The heavy metal concentrations in 127 crop samples (rice grains) were analyzed by total digestion as well. Using the concentrations of soils and crops, the BCF values of each contaminant were calculated according to the kind of soil extraction methods applied. Finally, the errors between Cp and C_s × BCF were computed to evaluate the relevance of each method. The results indicate that the partial extraction using 0.1 N and 1 N HCl was superior or equivalent to total digestion. In addition, the 0.1 M NaNO₃ method combined with total digestion is recommended for improving the reliability of BCF values.

Key words : Heavy metal contamination, Human health risk assessment, Crop intake pathway, Bio-concentration factor (BCF), Soil analytical method

1. 서 론

과거 국내 광산개발을 통한 석탄 및 여러 광석 등의 채광이 활발히 이루어졌으나 경제성 및 자원 고갈에 의해 휴 · 폐광되었으며, 광산개발과정에서 발생된 광미, 폐석 등의 광산폐기물과 갱내수 등의 오염원에 대한 적절한 관리가 취해지지 않은 폐광지역이 아직까지 많은 실정이다

(Jung and Jung, 2006). 광산폐기물에 고농도로 함유된 대표적인 독성원소인 As, Cd, Cu, Pb, Zn 등의 중금속들은 강우나 강풍 등을 통해 주변 환경으로 유입되어 주변 농경지와 하천을 오염시키고, 광산 주변에 거주하고 있는 지역 주민들의 건강에 많은 악영향을 초래하고 있다 (Hwang et al., 2000; Jung and Jung, 2006). 2009년 환경부 정밀조사 결과, 110개 광산 중 95%에 달하는

*Corresponding author : sokim@gnu.ac.kr

Received : 2016. 9. 9 Reviewed : 2016. 10. 7 Accepted : 2016. 11. 7

Discussion until : 2017. 2. 28

105개 광산에서 중금속에 대한 토양과 수질이 기준치를 초과한 것으로 나타났으며, 이중 49개 지역은 하천수, 지하수, 갯내수 등의 수질오염이 보고된 바 있다(Hwang et al., 2014). 따라서 최근 들어 광산 주변 환경에 대한 오염물질의 관리 및 복원의 필요성이 큰 화두로 떠오르고 있으며, 이를 실행하는 과정에서 여러 오염물질이 사람의 몸에 노출되어 미치는 악영향을 정밀하고 정량적으로 평가하기 위한 수단으로써 위해성평가에 대한 중요도 또한 급격히 높아지고 있다(Lee et al., 2007; Choi et al., 2012). 이미 미국을 비롯한 영국, 네덜란드 등의 여러 나라에서는 위해성평가에 대한 중요성을 인식하고 이를 위해 지속적인 연구를 수행하여 미국 환경보호청의 토양선별지침(SSG, Soil Screening Guidance)(US EPA, 2002), 영국의 오염부지 노출평가 모델(CLEA, Contaminated Land Exposure Assessment)(EA, 2002), 네덜란드의 CSOIL(RIVM, 2001), 그리고 덴마크의 CETOX(Kulhánek et al., 2005) 등의 토양위해성 평가 모델을 개발 및 활용하고 있다(Lee et al., 2010). 이런 국제적인 추세에 발맞춰 국내에서도 2006년 토양오염물질 위해성평가 지침을 제정하여 인체위해성평가를 수행하고자 노력해 왔다(ME, 2006).

국내에서 수행되는 인체 위해성평가는 국외와 마찬가지로 유해성확인, 노출평가, 독성평가, 위해도결정의 4단계로 이루어지고 있는데, 이 중 마지막 위해도결정 단계에서 위해도를 결정하는데 중요한 일일평균노출량(Average daily dose, ADD)을 산정하는 단계인 노출평가 단계는 토양, 지하수, 지표수, 농작물, 실외공기 등의 주된 오염물질을 통해 사람의 몸으로 유입되는 7가지 노출경로인 표토섭취, 표토피부접촉, 표토호흡(비산), 지하수섭취, 지표수피부접촉, 농작물섭취, 실외공기호흡(휘발)등을 설정하여 수행되었다. 이 중 토양(표토)을 제외한 모든 오염매체의 실측값이 존재하지 않을 경우, 이들에 의한 인체위해도 산정을 위한 ADD를 계산 시 토양(표토, 심토)의 실측값을 대신 이용하여 ADD를 산정할 수 있다. 이 때 토양 농도를 이용할 경우 일반적으로 전함량분석법(왕수추출법)을 사용하고 있으나, 인체위해성평가에서 토양에 존재하는 모든 오염물질의 총 함량이 오염매체 중 하나인 농작물로 모두 흡수되어 환경에 악영향을 주기 보다는 사람이나 생물에게 노출될 수 있는 오염물질의 함량이 환경에 악영향을 주기 때문에 전함량분석법을 기준으로 위해성평가를 실시하는 것은 적절치 않다는 지적들이 많이 제기되어 왔다(Chen et al., 1996).

따라서 본 연구에서는 국내 폐금속광산 4곳(양곡광산, 봉(봉산)광산, 대정광산, 삼산제일광산)에 대한 인체위해성

평가에서 높은 기여율을 보이는 농작물섭취경로에 대한 ADD 산정에 이용되는 토양-농작물 간 생물농축계수(bio-concentration factor, BCF)와 토양 노출농도(C_s)를 산정하는데 이용될 수 있는 적정 토양분석법에 대한 연구를 수행하였다. 앞서 언급했듯이 실제 토양에 존재하는 모든 오염물질의 총 함량을 오염매체 중 하나인 농작물이 모두 흡수하는 것이 아니므로, 전함량분석법(왕수추출법)뿐만 아니라 여러 가지 용출법(1 N HCl, 0.1 N HCl, 1 M NH_4NO_3 , 0.1 M $NaNO_3$, 0.01 M $CaCl_2$)을 이용하여 분석된 농도를 서로 비교해 보고, 각각의 용출법과 농작물의 분석된 농도를 이용하여 BCF를 산정 후 비교하였다. 마지막으로 인체위해성평가를 위한 농작물섭취경로의 ADD를 산정함에 있어 직접적 노출량 산정방식인 채취된 농작물 분석을 통해 얻어진 농작물 노출농도를 이용한 결과와 농작물 노출농도가 없는 경우 이용되는 토양(표토)의 노출농도와 BCF를 이용하여 계산한 결과를 비교하여 적절한 용출법을 알아보았다.

2. 연구방법

2.1. 연구대상광산 및 시료채취

본 연구에서는 경상북도 봉화군 명호면 양곡리에 위치한 양곡광산, 경상남도 합천군 봉산면 술곡리에 위치한 봉(봉산)광산, 경상남도 진주시 지수면 청원리에 위치한 대정광산, 경상남도 고성군 삼산면 병산리에 위치한 삼산제일광산 등의 국내 폐금속광산 4곳을 선정하여 수행하였다. 이들 광산은 모두 Au, Ag, Cu, Pb, Zn을 주로 채광하였으며, 양곡광산과 봉(봉산)광산 그리고 대정광산과 삼산제일광산은 각각 1994년과 1992년에 폐광되었다.

토양 및 농작물에 대한 시료채취는 4개의 폐금속광산에서 공통적으로 재배가 이루어지고 있는 쌀과 이들이 재배되고 있는 논토양을 대상으로 수행하였으며, 양곡광산 21지점, 봉(봉산)광산 5지점, 대정광산 66지점, 삼산제일광산 35지점에서 토양은 토양오염공정시험기준에 제시된 토양 시료채취방법을 이용하였으며, 농작물은 사람이 섭취하는 작물별 가식부를 채취하였다.

2.2. 토양시료 분석 방법

인체위해성평가 시 농작물섭취경로에 대한 ADD 산정을 위해 필요한 토양 내 중금속 함량 분석은 현재 인체위해성평가에 사용되는 2010년에 개정된 토양오염공정시험기준인 전함량분석법(왕수추출법)과 개정 이전의 토양오염공정시험기준이었던 0.1 N(중금속) 또는 1 N(비소)

HCl 용출법, 그리고 국외에서 적용되고 있는 여러 단일용출법 중 토양과 농작물 사이의 중금속 관리를 위해 법적으로 사용 중인 독일의 표준 프로토콜인 1 M NH_4NO_3 용액 추출법(DIN, 1995), 스위스의 표준 프로토콜인 0.1 M NaNO_3 용액추출법(Bo, 1986) 그리고 네덜란드에서 권장하는 0.01 M CaCl_2 용액추출법(Houba et al., 1990, Houba et al., 1996) 등 총 5가지 분석방법을 이용하였다.

각각의 광산으로부터 채취된 토양은 105°C에서 건조시킨 후 100 mesh(0.15 mm)의 표준체로 체거름하여 준비한 토양시료를 각각의 분석방법에 따라 실험을 수행하였으며, 얻어진 상등액은 유도결합플라즈마분광기(ICP-OES, Optima 4300DV/5300DV, Perkin Elmer, USA)와 유도결합플라즈마질량분광계(ICP-MS, ELAN DRCH, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn)함량을 측정하였다.

2.2.1. 전함량분석법(왕수추출법)

전함량 분석은 준비된 토양시료 1 g에 질산용액 2.5 mL, 염산용액 7.5 mL를 혼합한 후 100°C에서 1 hr 동안 가열하여 추출하였다. 이렇게 추출된 분석용액시료는 증발된 증발량만큼 증류수를 첨가하여, 7,000 rpm에서 원심 분리시킨 후 그 상등액을 5B 필터로 여과하여 분석시료를 준비하였다.

2.2.2. 0.1 N 또는 1 N HCl 용출분석법

0.1 N 또는 1 N HCl 용액을 이용한 분석용액시료는 준비된 토양시료 1 g에 0.1 N과 1 N HCl 용액을 각각 10 mL씩 첨가하여 100 rpm, 30°C의 교반기에서 0.1 N HCl 용액은 1 hr, 1 N HCl 용액은 30 min 동안 교반시켜 용출하였으며, 7,000 rpm에서 원심분리 후 그 상등액을 5B 필터로 여과하여 제조하였다. 0.1 N HCl 용액은 Cd, Cu, Pb, Zn 함량을, 1 N HCl 용액은 As 함량을 분석하였다.

2.2.3. 단일용출분석법

단일용출액을 이용한 분석은 준비된 토양시료 2 g에 다양한 용출액(1 M NH_4NO_3 , 0.1 M NaNO_3 , 0.01 M CaCl_2)을 각각 10 mL씩 첨가하였으며, 상온(20 ± 5°C) 하에서 1 M NH_4NO_3 용액은 60 rpm, 0.1 M NaNO_3 용액은 120 rpm, 0.01 M CaCl_2 용액은 30 rpm에서 각각 2 hr 동안 교반시켜 용출하였으며, 7,000 rpm에서 원심분리 후 그 상등액을 5B 필터로 여과하여 이를 분석에 이용하였다.

2.3. 농작물시료 분석방법

연구대상인 4개 광산의 농작물시료 내 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn) 분석을 위해 채취된 농작물(쌀)시료를 70°C에서 24 hr 건조시킨 후 벼의 껍질과 가식부인 쌀알을 분리하였다. 분리된 쌀알은 증류수로 깨끗이 씻어 말린 후 막자사발을 이용해 잘게 분쇄하여 농작물 시료를 준비하였다. 준비된 시료 0.2 g에 질산용액 5 mL, 염산용액 15 mL를 첨가하여 하루정도 정치시킨 후 hot plate에서 100°C로 가열하였고, 유기물 분해를 위해 중간 중간에 과산화수소를 첨가하였다. 과산화수소에 의해 유기물 분해가 거의 완료되면 액이 모두 증발될 때까지 계속 가열하였다. 액이 모두 증발하면 증류수를 10 mL 첨가 후 5B 필터를 이용해 여과하여 분석용액시료를 제조하여 유도결합플라즈마질량분광계(ICP-MS, ELAN DRCH, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 분석하였다.

2.4. 인체위해성평가를 위한 토양분석방법 비교 및 평가

인체위해성평가는 첫째로 대상지역 내에 오염물질이 존재하는지, 존재한다면 어떤 오염물질이 얼마만큼 존재하는지 알아보는 유해성확인 단계, 둘째로 대상지역 오염물질에 대한 여러 노출경로와 여러 노출인자들을 통해 일일 평균노출량(ADD)을 산정하는 노출평가 단계, 셋째로 대상지역 오염물질에 대한 여러 독성치(발암계수, 비발암계수)를 구하는 독성평가 단계, 마지막으로 노출평가에서 구한 일일평균노출량과 독성평가에서 구한 각 오염물질의 독성치를 이용하여 각 노출경로별 발암 및 비발암 위해도를 구하는 위해도결정 단계의 4단계로 수행된다.

현재 국내 오염토양 위해성평가 방법에서는 농작물섭취 경로에 대한 일일평균노출량(ADD)을 산정하는 방법으로 두 가지를 제안하고 있다(ME, 2006). 먼저, 농작물 시료에 대한 실측값이 존재할 경우 식 (1)과 같이 농작물 노출농도(C_p)를 이용하여 구하는 방법과 농작물 시료에 대한 실측값이 존재하지 않을 경우 식 (2)와 같이 토양채취 및 분석을 통한 토양 노출농도(C_s)를 이용하여 구하는 방법이 있다.

$$\text{일일평균노출량(ADD)} = (C_p \times CR_p \times ABS_{GI} \times EF \times ED) / (BW \times AT) \quad (1)$$

$$\text{일일평균노출량(ADD)} = (C_s \times BCF \times CR_p \times ABS_{GI} \times EF \times ED) / (BW \times AT) \quad (2)$$

여기서, C_p 는 농작물 노출농도(mg/kg), C_s 는 토양 노출농도(mg/kg), BCF는 토양-농작물 간 생물농축계수, CR_p 는

농작물 섭취량(kg/day), ABS_{GI} 는 체내 흡수계수, EF는 노출빈도(days/year), ED는 노출기간(years), BW는 체중(kg), AT는 평균기간(days)이다.

식 (2)를 이용하는 경우에 사용되는 BCF는 토양 내에 존재하는 중금속이 농작물로 이동하여 축적되는 정도를 나타내는 노출인자로써 식 (3)과 같이 토양 내에 존재하는 중금속농도(C_{soil})에 대한 농작물 내에 존재하는 중금속농도(C_{plant})의 비율로 나타낸다. 본 연구에서는 총 127지점(양곡광산 21지점, 봉광산 5지점, 대정광산 66지점, 삼산제일광산 35지점)의 농작물(쌀)과 토양 분석결과인 C_{plant} 와 C_{soil} 로부터 각각의 지점별 BCF를 계산하였으며, 위해성 평가에서는 이들의 평균값을 이용하여 계산을 수행하였다.

$$\text{토양-농작물 간 생물농축계수(BCF)} = C_{plant} / C_{soil} \quad (3)$$

현재 BCF 값은 주로 토양의 전함량분석법을 통해 구하지만, 본 연구에서는 다양한 용출법을 적용하여 이를 산정하여 보았다. 또한 인체위해성평가에 큰 영향을 미치는 농작물섭취경로에 대한 ADD를 산정하는 주요한 중금속 함량에 대한 변수인 농작물 노출농도(C_p)와 토양 노출농도(C_s)와 BCF 곱에 의해 계산된 값($C_s \times BCF$)을 이용하여 식 (4)와 같이 상대오차를 계산하여 비교함으로써 적용된 5가지 토양분석법 중 효과적인 방법을 선정해 보았다.

$$\text{상대오차} = \frac{\{(C_s \times BCF) - C_p\}}{C_p} \quad (4)$$

식 (4)에서 농작물 노출농도(C_p)와 토양 노출농도(C_s)는 분석된 127개 지점의 농작물과 토양의 분석값을 국내 토양오염물질 위해성평가지침에서 제시하고 있는 아래의 식 (5)와 같은 통계처리 방법을 이용하여 상위 95% 신뢰값을 갖는 농작물과 토양의 노출농도를 구하여 사용하였다. 또한 식 (4)에서 사용된 BCF는 식 (3)에서 구한 값들의 평균값을 이용하였다.

$$C = \text{상위 95\% 신뢰값} = x + t_{95\%, df} \frac{\sigma}{\sqrt{N_2}} \quad (5)$$

여기서, x 는 분석농도의 평균값, σ 는 분석농도의 표준편차, $t_{95\%, df}$ 는 95% t-통계값, N 은 통계학적으로 유의한 시료채취개수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 및 농작물 내 중금속 함량

토양-농작물 간 생물농축계수(BCF)를 산정하기 위해 국내에 위치한 4개의 폐금속 광산 토양에 대한 다양한 중금속 함량분석을 수행하여 함량 분석방법별로 Table 1~5에 정리하였으며, 농작물(쌀)의 분석결과를 Table 6에 나타내었다.

3.1.1. 토양 내 중금속 함량 분석 결과

Table 1에 보인 바와 같이 전함량분석법을 이용한 토양 내 중금속 농도를 광산별로 살펴보면, 대부분의 광산들의 경우 $Zn > Pb \cong Cu > As > Cd$ 의 순서를 보였으나 양곡광산의 경우 $Zn > Pb \cong As > Cu > Cd$ 의 순서로 As의 함량이 다른 광산들과 비교할 때 다소 높게 나타났다. 연구 대상광산의 토양 내 중금속별 농도분포를 보면, Zn 39.70~334.94 mg/kg, Pb 11.06~107.29 mg/kg, Cu 4.08~111.17 mg/kg, As 0.83~57.98 mg/kg, Cd 0.05~1.66 mg/kg의 값을 보였다. 이들을 토양오염 우려기준과 비교한 결과, 일부 지점에서 As와 Zn의 농도가 우려기준을 초과하였으며, 이를 제외한 나머지 중금속은 우려기준을 초과한 지점은 조사되지 않았다.

0.1 N 또는 1 N HCl을 이용한 결과를 살펴보면, $Pb \cong Cu > Zn > As > Cd$ 의 순서를 보였으며, 농도범위는 Pb 3.58~50.87 mg/kg, Cu 1.54~48.52 mg/kg, Zn 1.88~103.29 mg/kg, As 0.45~24.58 mg/kg, Cd 0.05~0.80 mg/kg를 나타내었다. 이 분석법은 대부분의 원소에 대하여 전함량

Table 1. Heavy metal concentrations in soil analyzed by aqua regia extraction

Mine	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(mg/kg)				
Yanggok	0.83~57.98 (14.76)	0.11~1.66 (0.47)	4.08~9.79 (6.33)	11.06~53.65 (19.70)	80.17~132.69 (97.32)
Bong (Bongsan)	1.15~2.68 (1.80)	0.27~0.99 (0.61)	14.29~31.59 (22.03)	11.58~22.83 (15.14)	77.29~106.98 (88.89)
Daejung	1.95~9.65 (4.22)	0.05~0.92 (0.20)	13.73~33.36 (21.65)	13.06~55.47 (18.95)	39.70~334.94 (60.05)
Samsan jaeil	2.47~13.35 (8.69)	0.34~0.91 (0.56)	34.84~111.17 (70.68)	46.54~107.29 (75.68)	91.99~177.07 (130.80)
Total	0.83~57.98 (7.31)	0.05~1.66 (0.37)	4.08~111.17 (33.79)	11.06~107.29 (35.42)	39.70~334.94(88.46)

Values in parenthesis: average concentration (mg/kg)

Table 2. Heavy metal concentrations in soil analyzed by 0.1 N or 1 N HCl extraction

Mine	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(mg/kg)				
Yanggok	0.67~24.58 (6.28)	0.08~0.40 (0.16)	1.54~5.01 (2.57)	4.19~24.29 (7.52)	3.94~16.11 (7.45)
Bong (Bongsan)	0.85~1.44 (1.27)	0.23~0.79 (0.52)	5.88~13.31 (8.83)	4.91~9.06 (6.85)	8.59~15.86 (12.36)
Daejung	0.45~2.62 (1.41)	0.05~0.80 (0.15)	2.67~13.26 (8.18)	3.58~26.53 (8.83)	1.88~103.29 (6.40)
Samsan jaeil	0.87~4.07 (2.62)	0.13~0.77 (0.36)	10.20~48.52 (27.56)	15.91~50.87 (31.47)	5.46~33.67 (13.73)
Total	0.45~24.58 (2.65)	0.05~0.80 (0.15)	1.54~48.52 (13.11)	3.58~50.87 (15.21)	1.88~103.29 (9.61)

Values in parenthesis: average concentration (mg/kg)

Table 3. Heavy metal concentrations in soil analyzed by 1 M NH₄NO₃ extraction

Mine	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(mg/kg)				
Yanggok	0.02~0.25 (0.06)	0.02~0.15 (0.05)	0.01~0.11 (0.04)	0.00~1.13 (0.09)	0.12~2.79 (1.00)
Bong (Bongsan)	0.03~0.06 (0.04)	0.03~0.21 (0.12)	0.09~0.19 (0.14)	0.01~0.14 (0.06)	0.96~3.07 (2.26)
Daejung	0.02~0.09 (0.05)	0.01~0.33 (0.06)	0.01~0.23 (0.10)	0.00~0.64 (0.09)	0.04~8.12 (1.43)
Samsan jaeil	0.03~0.15 (0.07)	0.01~0.14 (0.05)	0.05~0.92 (0.26)	0.00~1.14 (0.20)	0.02~4.04 (0.98)
Total	0.02~0.25 (0.06)	0.01~0.33 (0.06)	0.01~0.92 (0.14)	0.00~1.14 (0.13)	0.02~8.12 (1.33)

Values in parenthesis: average concentration (mg/kg)

Table 4. Heavy metal concentrations in soil analyzed by 0.1 M NaNO₃ extraction

Mine	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(mg/kg)				
Yanggok	0.01~0.14 (0.02)	0.01~0.04 (0.01)	0.01~0.15 (0.04)	0.01~0.05 (0.02)	0.05~0.78 (0.22)
Bong (Bongsan)	0.01~0.02 (0.02)	0.01~0.05 (0.03)	0.07~0.17 (0.11)	0.03~0.03 (0.03)	0.15~0.75 (0.49)
Daejung	0.00~0.04 (0.02)	0.00~0.08 (0.02)	0.02~0.14 (0.06)	0.00~0.01 (0.00)	0.02~1.19 (0.28)
Samsan jaeil	0.00~0.10 (0.02)	0.01~0.04 (0.01)	0.07~0.51 (0.22)	0.01~0.09 (0.04)	0.02~0.90 (0.17)
Total	0.00~0.14 (0.02)	0.00~0.08 (0.02)	0.01~0.51 (0.11)	0.00~0.09 (0.02)	0.02~1.19 (0.26)

Values in parenthesis: average concentration (mg/kg)

분석법의 결과에 비하여 다소 낮은 수준의 값을 보였으며, 특히 Zn의 경우에는 7.7~13.9% 정도의 매우 낮은 수준의 농도를 보였다(Table 2).

1 M NH₄NO₃를 이용한 경우, Zn > Cu ≅ Pb > As ≅ Cd의 순서로 Zn 0.02~8.12 mg/kg, Cu 0.01~0.92 mg/kg, Pb 0.00~1.14 mg/kg, As 0.02~0.25 mg/kg, Cd 0.01~0.33 mg/kg의 값을 보였으며(Table 3), 0.1 M NaNO₃의 경우에는 Zn > Cu ≅ Pb ≅ As ≅ Cd의 순서로 Zn 0.02~1.19 mg/kg, Cu 0.01~0.51 mg/kg, Pb 0.00~0.09 mg/kg, As 0.00~0.14 mg/kg, Cd 0.00~0.08 mg/kg로 나타났다(Table 4). 0.01 M CaCl₂의 경우 Zn > Cu ≅ Pb > As > Cd의 순서로 Zn 0.01~2.13 mg/kg, Cu 0.00~0.49 mg/kg, Pb 0.00~0.05 mg/kg, As 0.01~0.23 mg/kg, Cd 0.00~0.21 mg/kg의 범위를 보였다(Table 5).

위의 결과에서 보는 바와 같이, 토양 내 중금속 함량은 전함량분석법 > 0.1 N 또는 1 N HCl > 1 M NH₄NO₃ > 0.01 M CaCl₂ ≅ 0.1 M NaNO₃ 순의 용출강도를 갖는 것으로 나타났다. 여기서 염의 농도가 더 높은 0.1 M NaNO₃로 용출한 중금속의 농도가 염의 농도가 더 낮은 0.01 M CaCl₂보다 더 많이 용출되어야 할 것 같으나 그렇지 않은 이유는 2가 이온인 Ca²⁺이온이 1가 이온인 Na⁺보다 더 쉽게 중금속들과 양이온교환이 일어나며, NO₃⁻이온보다 Cl⁻이온이 중금속과의 결합이 더 쉽기 때문이다(Pueyo et al., 2004).

3.1.2. 농작물 내 중금속 함량 분석 결과

연구대상 광산들의 농작물(쌀)에 대한 중금속 농도를 Table 6에 나타내었다. 총함량 분석 결과, Zn > Cu ≅ Pb ≅

Table 5. Heavy metal concentrations in soil analyzed by 0.01 M CaCl₂ extraction

Mine	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(mg/kg)				
Yanggok	0.02~0.23 (0.05)	0.01~0.07 (0.02)	0.00~0.07 (0.03)	0.00~0.03 (0.01)	0.03~0.77 (0.21)
Bong (Bongsan)	0.03~0.04 (0.03)	0.03~0.11 (0.07)	0.04~0.10 (0.07)	0.00~0.02 (0.01)	0.23~1.05 (0.67)
Daejung	0.01~0.11 (0.06)	0.00~0.21 (0.04)	0.00~0.20 (0.05)	0.00~0.00 (0.00)	0.02~2.13 (0.42)
Samsanjaeil	0.03~0.15 (0.05)	0.01~0.11 (0.04)	0.04~0.49 (0.17)	0.00~0.05 (0.01)	0.01~1.09 (0.20)
Total	0.01~0.23 (0.05)	0.00~0.21 (0.04)	0.00~0.49 (0.09)	0.00~0.05 (0.01)	0.01~2.13 (0.35)

Values in parenthesis: average concentration (mg/kg)

Table 6. Heavy metal concentrations in rice grains analyzed by aqua regia extraction

Mine	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	(mg/kg)				
Yanggok (N=21)	0.13~0.36 (0.20)	0.01~0.07 (0.03)	1.15~3.18 (2.22)	0.21~0.37 (0.25)	8.07~12.47 (10.38)
Bong (Bongsan) (N=5)	0.10~0.18 (0.13)	0.03~0.12 (0.06)	2.10~3.22 (2.54)	0.20~0.25 (0.22)	11.62~13.85 (12.82)
Daejung (N=66)	0.07~0.21 (0.12)	0.01~0.10 (0.03)	1.29~2.68 (1.87)	0.09~0.15 (0.12)	8.69~16.26 (10.51)
Samsanjaeil (N=35)	0.08~0.24 (0.14)	0.01~0.09 (0.03)	1.86~3.74 (2.83)	0.12~0.29 (0.18)	10.58~16.77 (13.42)
Total (N=127)	0.07~0.36 (0.14)	0.01~0.10 (0.03)	1.15~3.74 (2.21)	0.09~0.37 (0.16)	8.07~16.77 (11.42)

Values in parenthesis: average concentration (mg/kg)

Table 7. Determination coefficient (R²) between soil and plant concentrations for each analytical method

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Aqua regia	0.1646	0.0376	0.3696	0.0678	0.2256
0.1 N or 1 N HCl	0.2247	0.0396	0.3585	0.0382	0.0517
1 M NH ₄ NO ₃	0.0216	0.1077	0.2007	0.0099	0.0055
0.1 M NaNO ₃	0.1002	0.0877	0.3391	0.2425	0.0081
0.01 M CaCl ₂	0.0089	0.0877	0.2653	0.1025	0.0212

As > Cd의 순으로 농도범위는 각각 Zn 8.07~16.77 mg/kg, Cu 1.15~3.74 mg/kg, Pb 0.09~0.37 mg/kg, As 0.07~0.36 mg/kg, Cd 0.01~0.10 mg/kg의 범위를 나타내었다. 농작물의 분석 결과는 앞선 0.1 N 또는 1 N HCl을 이용한 용출법을 제외한 전함량분석법 및 여러 용출방법과 유사한 패턴의 결과를 나타내었다. 단, 토양의 경우 대체적으로 Zn > Cu ≅ Pb > As > Cd의 순서로 Cu와 Pb는 유사한 수준의 값을 보이거나 농작물(쌀) 농도에서는 Pb는 Cu의 농도보다 낮고 As의 농도와 비슷한 범위를 가지는 것을 볼 수 있다. 이는 다른 중금속들에 비해 Pb이 토양에서의 총 함량은 높으나 농작물(쌀)에서의 함량이 낮아 토양에서 농작물(쌀)로의 흡수가 적게 이루어짐을 알 수 있고, 이는 Lee et al.(2000)와 Kwon et al.(2013)의 연구 내용과 유사하게 나타남을 알 수 있다. 또한, 토양과 농작물 농도 사이의 상관성을 확인하기 위하여 Fig. 1을 도시하였고, 두 농도 사이의 결정계수(R²)을 Table 7에 제시

하였다. 두 결과에서 두 농도사이의 상관성은 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 따라서 단순히 두 농도를 비교하여 상관성이 높은 토양분석법을 찾는 것은 불가능하며, 따라서 본 연구에서는 분석방법별 BCF를 결정된 후 토양 노출농도(C_s)와 BCF를 이용하여 계산된 농작물 노출농도(C_p)를 실측된 C_p 값과 비교하였다.

3.2. 토양 분석법에 따른 토양-농작물 간 생물농축계수 (BCF) 산정 결과

본 연구에서 총 5가지 분석법을 이용하여 각각의 지점별 토양과 농작물(쌀)의 중금속 함량 분석결과를 식 (3)에 대입하여 BCF를 산출해 보았으며, 산출된 결과를 여러 문헌에서 조사한 BCF값과 비교하여 보았다(Table 8).

먼저, 토양의 전함량분석법을 이용한 BCF는 As 0.00~0.16, Cd 0.02~0.61, Cu 0.02~0.48, Pb 0.00~0.03, Zn 0.03~0.33으로 US EPA(1996)에서 제시한 As 0.03, Cd

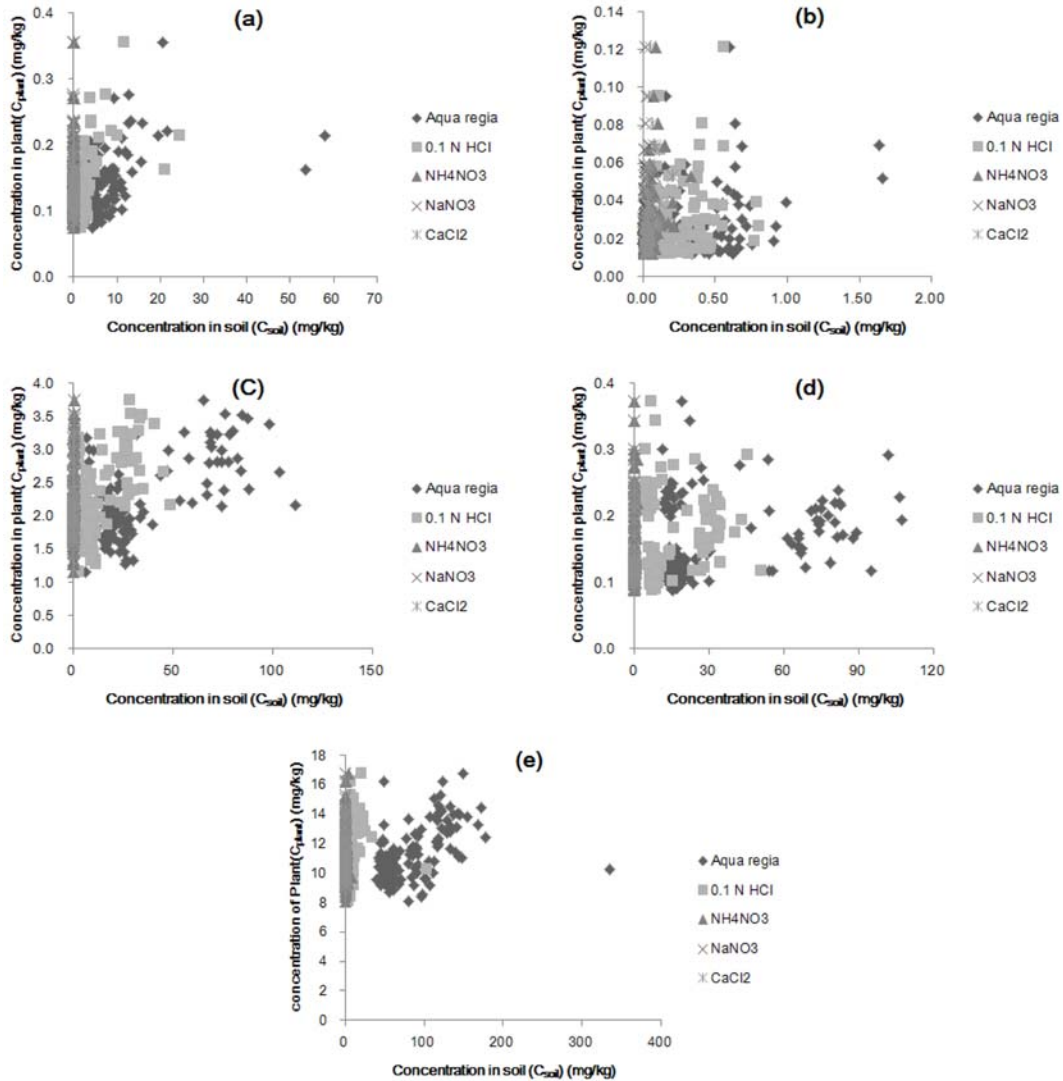


Fig. 1. Correlation between soil and plant concentrations for each analytical method. (a) As, (b) Cd, (c) Cu, (d) Pb, and (e) Zn.

Table 8. Bio-concentration factors (BCFs) calculated by equation (3) for various extraction methods and their comparison with those of other studies

	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ref
Aqua regia	0.00~0.16 (0.03)	0.02~0.61 (0.13)	0.02~0.48 (0.12)	0.00~0.03 (0.01)	0.03~0.33 (0.15)	This study
0.1 N or 1 N HCl	0.01~0.26 (0.08)	0.02~0.87 (0.20)	0.04~1.55 (0.30)	0.00~0.07 (0.02)	0.10~5.74 (1.91)	
1 M NH ₄ NO ₃	0.81~7.50 (3.03)	0.12~1.95 (0.63)	2.35~357.19 (32.28)	0.00~113.15 (5.53)	1.20~888.31 (44.62)	
0.1 M NaNO ₃	1.50~42.85 (11.03)	0.63~12.02 (2.38)	4.21~300.79 (36.87)	0.00~178.56 (11.23)	8.21~678.95 (101.92)	
0.01 M CaCl ₂	0.94~10.88 (3.25)	0.24~16.41 (1.16)	4.40~2582.97 (111.69)	0.00~203.83 (12.03)	4.58~1384.01 (117.00)	
	0.03	0.00~0.35	–	–	0.02~0.37	1)
	0.026	0.36	–	–	0.1	2)
Aqua regia	0.01~0.21 (0.05)	0.00~0.11 (0.02)	–	0.00~0.02 (0.01)	–	3)
	0.00	0.15	0.22	0.00	0.07	4)
0.1 N or 1 N HCl	0.07~3.16 (0.31)	0.01~1.59 (0.31)	–	0.00~2.77 (0.20)	–	3)
0.01 M CaCl ₂	13.563	1.875	214.609	16.500	12.962	4)

Values in parenthesis: average BCF; 1) US EPA, 1996; 2) ME, 2006; 3) Kim et al., 2012; 4) Kwon et al., 2015

0.00~0.35, Zn 0.02~0.37 등의 값들과 환경부(ME, 2006)에서 보고한 As 0.03, Cd 0.36, Zn 0.10 등의 값들이 유사한 범위 내에 있는 것으로 나타났으며, Kim et al.(2012)에서 본 연구와 동일하게 쌀과 이들이 재배되는 토양을 각각 40지점 채취하여 BCF를 산정한 결과인 As 0.01~ 0.21, Cd 0.00~0.11, Pb 0.00~0.02도 유사한 결과를 보였다. 또한 최근 연구된 Kwon et al.(2015)의 연구에서 보고된 농작물과 토양의 평균농도를 임의로 식 (3)에 대입하여 BCF를 구한 결과, 본 연구의 BCF와 유사함을 확인하였다.

0.1 N 또는 1 N HCl을 이용하여 용출한 경우는 As 0.01~0.26, Cd 0.02~0.87, Cu 0.04~1.55, Pb 0.00~0.07, Zn 0.10~5.74로 나타났으며, 이를 Kim et al.(2012)에서 구한 BCF와 비교해 본 결과, 본 연구의 BCF가 다소 낮은 값을 보이나 범위 내에 존재하는 것으로 나타났다.

0.01 M CaCl₂의 경우 본 연구에서는 As 0.94~10.88, Cd 0.24~16.41, Cu 4.40~2582.97, Pb 0.00~203.83, Zn 4.58~1384.01의 BCF를 나타내었다. Kwon et al.(2015)의 0.01 M CaCl₂의 토양과 농작물의 평균농도를 바탕으로 BCF를 계산한 결과 As 13.56, Cd 1.88, Cu 214.61, Pb 16.50, Zn 12.96이었으며, As를 제외한 4종의 중금속은 본 연구 결과의 범위 내에 존재하는 것을 확인하였다.

1 M NH₄NO₃의 경우 As 0.81~7.50, Cd 0.12~1.95, Cu 2.35~357.19, Pb 0.00~113.15, Zn 1.20~888.31이었으며, 0.1 M NaNO₃의 경우 As 1.50~42.85, Cd 0.63~12.02, Cu 4.21~300.79, Pb 0.00~178.56, Zn 8.21~678.95의 결과를 보였으며, 이들의 경우엔 기존 연구결과를 찾을 수 없어서 비교를 할 수 없었다.

각 원소별 BCF를 다양한 분석방법별로 비교해 보면, 전함량분석법에 의한 결과에 비해 낮은 용출특성을 갖는 분석법일 경우에 상대적으로 높은 BCF 값을 나타내었으며, BCF가 상대적으로 큰 값을 나타내는 분석법(As와 Cd의 경우 0.1 M NaNO₃, Cu, Pb, Zn은 0.01 M CaCl₂)의

경우 토양농도의 분석 결과에 따라 농작물섭취경로에 따른 인체 위해성평가 결과는 매우 민감하게 변화할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 농작물섭취경로에 의한 인체위해성평가를 위한 분석 방법 평가

토양 노출농도(C_s)를 이용한 ADD의 산정에는 앞선 식 (2)와 같이 농작물(쌀)에 대한 체내흡수계수(ABS_{GI})가 필요하나 Pb과 Zn의 경우 농작물(쌀)에 대한 체내흡수계수(ABS_{GI})가 아직까지 제시되지 않았기 때문에 이들에 대한 ADD 산정이 불가능하다(ME, 2006). 따라서 본 연구에서는 연구대상 원소인 As, Cd, Cu, 뿐만 아니라 Pb와 Zn에 대한 적절한 토양분석방법의 산정을 위해 다양한 분석법에 의해 산출된 노출농도(C_s)와 Table 8에 정리된 BCF의 곱에 의한 값(C_s × BCF)을 농작물의 노출농도(C_p) 기준으로 상대오차를 산정함으로써 농작물경로에 의한 ADD 산정에 적절한 용출법을 알아보았다. 앞선 식 (1)과 식 (2)의 차이에서 보인 것처럼 토양 노출농도(C_s)와 BCF를 이용한 값이 농작물 노출농도(C_p)와 비교 시 낮은 상대오차를 보이는 토양 분석법이 농작물섭취경로에 의한 인체위해성평가에 있어 보다 이상적인 실험방법이라 할 수 있다.

농작물 노출농도(C_p)와 각각의 토양분석법에 의한 계산 값(C_s × BCF)을 이용하여 식 (4)에 의해 산출된 상대오차를 Table 9와 Fig. 2에 나타내었다. As와 Cd의 경우는 각각 전함량분석법(66.7%) ≅ 0.1 N 또는 1 N HCl(63.0%) > 0.1 M NaNO₃(56.8%) > 1 M NH₄NO₃(23.4%) ≅ 0.01 M CaCl₂(22.2%)과 전함량분석법(65.5%) > 0.1 N 또는 1 N HCl(57.6%) > 0.01 M CaCl₂(47.4%) > 0.1 M NaNO₃(37.6%) > 1 M NH₄NO₃(25.2%)의 결과를 보였다. Cu의 경우에는 0.01 M CaCl₂(346.5%) ≫ 1 M NH₄NO₃(111.5%) > 전함량분석법(90.1%) ≅ 0.1 M NaNO₃(85.4%) ≅ 0.1 N 또는 1 N HCl(84.5%), Pb의 경우 1 M NH₄NO₃ (370.5%) ≫ 전함량분석법(125.1%) ≅ 0.1 N 또는 1 N HCl(91.9%) >

Table 9. Relative errors of each contaminant calculated by equation (4)

Heavy metals	Aqua regia	0.1 N or 1 N HCl	1 M NH ₄ NO ₃	0.1 M NaNO ₃	0.01 M CaCl ₂
	(%)				
As	66.7	63.0	23.4	56.8	22.2
Cd	65.5	57.6	25.2	37.6	47.4
Cu	90.1	84.5	111.5	85.4	346.5
Pb	125.1	91.9	370.5	27.6	55.8
Zn	19.6	68.9	447.4	148.0	283.3
Average	73.4 ± 38.6	73.2 ± 14.5	195.6 ± 99.8	71.1 ± 199.8	151.0 ± 199.8

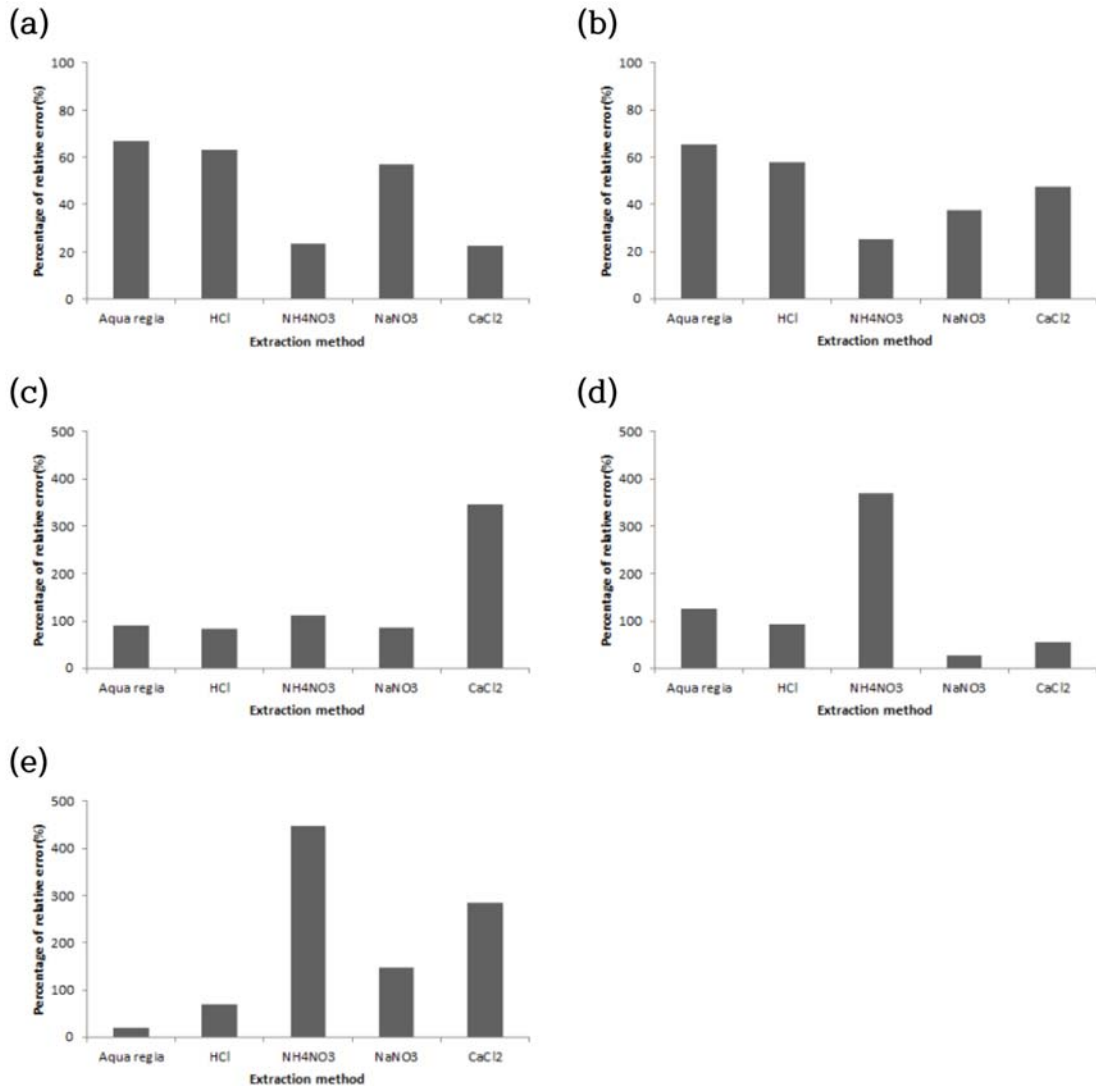


Fig. 2. Relative errors between C_p and $C_s \times BCF$ calculated by equation (4) for each extraction method. (a) As, (b) Cd, (c) Cu, (d) Pb, and (e) Zn.

0.01 M CaCl_2 (55.8%) > 0.1 M NaNO_3 (27.6%)의 순서를 보였으며, Zn의 경우에는 1 M NH_4NO_3 (447.4%) \gg 0.01 M CaCl_2 (283.3%) > 0.1 M NaNO_3 (148.0%) > 0.1 N 또는 1 N HCl(68.9%) > 전함량분석법(19.6%)으로 나타났다. 본 연구에서 고려한 이상적인 결과를 얻고자 할 때, 농작물 섭취경로에 따른 인체위해성 평가 시 As는 1 M NH_4NO_3 , Cd는 1 M NH_4NO_3 , Cu는 0.1 N 또는 1 N HCl, 그리고 Pb와 Zn는 각각 0.1 M NaNO_3 와 전함량분석법을 적용하는 것이 보다 정확한 결과를 얻을 수 있는 것으로 보이나, 인체위해성평가를 위해 각 원소별 다른 분석법의 적용은 시간적인 문제뿐만 아니라 비용적인 문제가 발생할 수 있다. 따라서 Table 9와 같이 본 연구에서 고려된 원

소들(As, Cd, Cu, Pb, Zn)에 대하여 종합적으로 적용 가능한 분석법을 알아보기 위해 원소별로 산정된 각각의 상대오차의 평균값을 이용한 분석 결과, 단일분석법으로 전함량분석법과 0.1 N 또는 1 N HCl을 이용할 경우 평균오차율이 각각 $73.4 \pm 38.6\%$ 와 $73.2 \pm 14.5\%$ 로 유사하게 나타났다. 하지만 표준편차를 고려하면 0.1 N 또는 1 N HCl을 이용한 용출법이 좀 더 적합한 방법으로 판단된다. 특히, As, Cd, Cu, Pb는 0.1 M NaNO_3 , Zn은 전함량분석법을 적용하는 이중분석법의 평균오차율을 계산한 결과, $45.9 \pm 26.3\%$ 의 값을 보여 오염물질을 두 그룹으로 나누어 두 가지 분석법을 적용하였을 때 오차를 줄일 수 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

국내 폐금속광산 지역의 중금속오염에 대한 인체위해성 평가에 있어 농작물섭취경로는 높은 기여율을 보인다. 농작물섭취경로에 의한 일일평균노출량(ADD) 산정에 있어 농작물(쌀)에 대한 실측값이 없는 경우 이를 대체하여 토양노출농도(C_s)와 토양-농작물 간 생물농축계수(BCF)를 이용할 수 있다. 하지만 이러한 생물농축계수는 토양분석법에 따라 매우 상이한 결과를 보일 수 있다. 따라서 본 연구는 토양분석법이 생물농축계수에 어떤 영향을 미치고 궁극적으로 농작물섭취경로에 의한 일일평균노출량과 위해도에 어떤 영향을 끼치는지 알아보고자 수행되었다. 이를 위해 현재 많은 연구에서 사용 중인 전함량분석법과 다양한 용출법(0.1 N 또는 1 N HCl, 1 M NH_4NO_3 , 0.1 M $NaNO_3$, 0.01 M $CaCl_2$)을 비교 평가하였다.

먼저, 본 연구의 다양한 분석법에 의해서 얻어진 토양-농작물 간 생물농축계수 값들을 기존 문헌들에서 제시한 값들과 비교하였다. As, Cd, Cu, Pb, Zn 등의 연구대상 중금속 오염물질에 대하여 본 연구에서 얻어진 값들이 기존에 제시된 값들과 매우 유사하게 나타남을 확인하였다. 그리고 위해성평가에 적절한 토양분석법을 선정하기 위하여 앞에서 획득한 분석방법에 따른 토양-농작물 간 생물농축계수에 의해서 계산된 농작물 노출농도($C_s \times BCF$)와 실측된 농작물 노출농도(C_p) 사이의 상대오차를 비교 검토하였다. 그 결과, 단일 분석법(0.1 N 또는 1 N HCl) 적용 시 평균 상대오차가 $73.2 \pm 14.5\%$, 이중 분석법(As, Cd, Cu, Pb는 0.1 M $NaNO_3$, Zn은 전함량분석법)을 이용하는 경우 평균 상대오차가 $45.9 \pm 26.3\%$, 그리고 다중 분석법(As, Cd의 경우 1 M NH_4NO_3 , Cu의 경우 0.1 N 또는 1 N HCl, 그리고 Pb와 Zn의 경우 각각 0.1 M $NaNO_3$ 와 전함량분석법)을 이용 시 상대오차 평균값이 $35.8 \pm 27.4\%$ 이었다. 따라서 현재 국내에서 사용되는 인체위해성평가를 위해서는 현재 규정되어 있는 전함량분석법을 확일적으로 적용하기 보다는 기존 0.1 N 또는 1 N HCl를 이용한 용출법이나 평가대상 오염물질에 따라 보다 더 다양한 분석법을 고려하는 것이 농작물섭취경로에 의한 일일평균노출량(ADD) 및 위해도를 산정할 때 결과값의 신뢰도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부(한국환경산업기술원)의 “K-COSEM 연구센터(과제번호 2014001810001)”의 지원을 받아 수행

되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Bo, V.S., 1986, Verordnung über Schadstoffgehalt im Boden, Swiss Ordinance on Pollutants in Soils Nr.814.12, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale [EDMZ], 3000 Bern, Switzerland, p. 1.
- Chen, B., Shan, X.Q., and Qian, J., 1996, Bioavailability index for quantitative evaluation of plant availability of extractable soil trace elements, *Plant Soil*, **186**, 275-283.
- Choi, J.W., Yoo, K.J., Koo, M.S., and Park, J.H., 2012, Comparison of heavy metal pollutant exposure and risk assessments in an abandoned mine site, *KSCE J. Civil Eng.*, **32**(4B), 261-266.
- DIN (Deutsches Institut für Normung), 1995, Soil Quality Extraction of Trace Elements with Ammonium Nitrate Solution. DIN 19730, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin.
- EA, 2002, The contaminated land exposure assessment model (CLEA) : Technical basis and algorithms, Environmental Agency, Bristol, United Kingdom.
- Houba, V.J.G., Novozamsky, I., Lexmond, T.M., and van der Lee, J.J., 1990, Applicability of 0.01 M $CaCl_2$ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **21**, 2281-2290.
- 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, *Sci. Total Environ.*, **178**, 21-28.
- Hwang, E.H., Wee, S.M., Lee, P.K., and Choi, S.H., 2000, A study on the heavy metal contamination of paddy soil in the vicinity of the seosung Pb-Zn mine, *J. Soil Groundw. Environ.*, **5**(2), 67-85.
- Hwang, W.J., Cha, J.M., Kim, S.O., and Lee, S.W., 2014, A Study on the Risk Assessment and Bioconcentration Factor (BCF) for Heavy Metals in Soil, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **51**(6), 876-884.
- Jung, M.C. and Jung, M.Y., 2006, Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **43**(5), 383-394.
- Kim, J.Y., Lee, J.H., Kunhikrishnan, A., Kang, D.W., Kim, M.J., Yoo, J.H., Kim, D.H., Lee, Y.J., and Kim, W.I., 2012, Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products, *Korean J Environ Agric*, **31**(4), 300-307
- Kulhánek, A., Trapp, S., Sismilich, M., Janku, J., and Zimova, M., 2005, Crop-specific human exposure assessment for polycy-

- elic aromatic hydrocarbons in Czech soils, *Sci. Total Environ.*, **339**, 71-80.
- Kwon, J.C., Jung, M.C., and Kang, M.H., 2013, Contents and seasonal variations of arsenic in paddy soils and rice crops around the abandoned metal mines, *Econ. Environ. Geol.*, **64**, 329-338.
- Kwon, J.C., Park, H.J., and Jung, M.C., 2015, Correlation of Arsenic and Heavy Metals in Paddy Soils and Rice Crops around the Munmyung Au-Ag Mines, *Econ. Environ. Geol.*, **48**(4), 337-349.
- Lee, C.G., Chon, H.T., and Jung, M.C., 2000, Arsenic and heavy metal contamination and their seasonal variation in the paddy field around the Daduk Au-Pb-Zn mine in Korea, *J. Korean Soc. Geosystem Eng.*, **37**(1), 53-66.
- Lee, J.S., Kwon, H.H., Shim, Y.S., and Kim, T.H., 2007, Risk assessment of heavy metals in the vicinity of the abandoned metal mine areas, *J. Soil Groundw. Environ.*, **12**(1), 97-102.
- Lee, J.S., Kim, Y.N., and Kim, K.H., 2010, Suitability assessment for agriculture of soils adjacent to abandoned mining areas using different human risk assessment models, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **43**(5), 674-683.
- ME, 2006, Guidelines of Risk Assessment for Soil Contaminant, Ministry of Environment, Sejong, Korea.
- Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., and Rauret, G., 2004, Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, *Anal. Chim. Act.*, **504**, 217-226.
- RIVM, 2001, Evaluation and revision of the CSOIL parameter set, 711701 021, Research for Man and Environment, Bilthoven, The Netherlands.
- US EPA, 1996, Soil screening guidance : Technical background document, US Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
- US EPA, 2002, Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund site, US Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.