

농경지 토양의 중금속 오염원 및 농작물로의 중금속 전이 · 축적 평가

임가희 · 조훈제 · 박경훈 · 윤성미 · 김지인 · 노회정 · 김현구 · 윤정기*

국립환경과학원

Evaluation of Heavy Metal Sources and Its Transfer and Accumulation to Crop in Agricultural Soils

Ga-Hee Lim · Hun-Je Jo · Gyoung-Hun Park · Sung-Mi Yun · Ji-In Kim · Hoe-Jung Noh
Hyun-Koo Kim · Jeong-Ki Yoon*

National Institute of Environmental Research

ABSTRACT

It is important to identify the contaminant sources and to evaluate the fate and transport of heavy metals to crops in agricultural lands. This study was conducted to evaluate metal sources and its transfer and accumulation to crop in agricultural soils. Pollution indices were calculated and multivariate analysis was performed to identify metal sources. To evaluate transfer and accumulation of metals to crops, the contents of phytoavailable metals were evaluated by using single extraction method and the correlation between metal content and soil properties was analyzed. Also the BCF was quantitatively evaluated for investigating the metal transition to each crop grown in the research area. As a result, Cr, Ni, and Co were expected to be mainly derived from geologic factors due to weathering of certain parent rocks. The content of nickel in soils of the research area was slightly higher than that of the concern level criteria based on total concentration, but the amount transferred and accumulated in the crops was actually low. Understanding the contamination characteristics by investigating the pollution sources of heavy metals and its transfer and accumulation to crops through various evaluation techniques could provide important information for proper management of the agricultural land.

Key words : Pollution index, Source identification, Multivariate analysis, Phytoavailability, Bio-accumulation factor

1. 서 론

토양 중 중금속은 자연적 요인(토양생성과정, 토양 모체의 풍화)과 다양한 인위적 요인(교통수단 연료, 폐기물 등 산업화·도시화의 산물)에 의해 발생할 수 있다. 또한 농경활동, 채광, 제련 등의 인위적 활동은 자연적으로 발생한 중금속의 유출을 가속화시킬 수 있다(Alloway, 2013; Hu and Cheng, 2013; Monterroso et al., 2014; Wiseman et al., 2015; Zhou et al., 2016; Marrugo-Negrete et al., 2017). 이러한 중금속으로 인한 토양오염은 전 세계적으로 식품안전(food safety), 식량안보(food security)에 관한 논쟁에서 가장 시급한 관심사이다(CEC, 2006; Kong, 2014). 따라서 다양한 오염부지 중 작물이 재배되는 농경

지에서 중금속 오염이 발생했을 경우, 오염특성을 파악하고 중금속의 오염원 및 작물로의 거동 등을 평가하는 것이 중요하다.

토양 중 중금속의 오염원을 확인(source identification)하는 것은 적절한 토양오염의 관리, 정화 또는 복원 전략의 수립 등의 환경관리 측면에서 매우 중요하며(Zhang et al., 2009; Liu et al., 2010; Qiao et al., 2011; Wuana and Okieimen, 2011; Xu et al., 2014), 토양질을 보존·개선하기 위한 오염원의 유출 방지에 필요하다(Memoli et al., 2018). 이와 관련된 연구에서 토양 중 중금속의 오염원을 구분하여 오염 기여율을 확인하고자 오염지수(pollution index) 산정, 안정동위원소(stable isotope) 활용, 다변량 통계분석(multivariate analysis) 활용, 수용체 모델

*Corresponding author : jkyun@korea.kr

Received : 2018. 6. 10 Reviewed : 2018. 6. 19 Accepted : 2018. 6. 26

Discussion until : 2018. 8. 31

(receptor model) 이용 등의 방법을 사용하고 있다(Wang et al., 2005; Dragović et al., 2008; Ming-Kai et al., 2013; Taiwo et al., 2014; Luo et al., 2015; Guo et al., 2017; González-Acevedo et al., 2018). 다양한 오염 지수 중 주로 enrichment factor(EF)를 평가하여 오염원의 기원을 판단하고(Ye et al., 2011), 안정동위원소는 납 동위원소의 비율($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)을 평가하여 판단하고 있다(Cloquet et al., 2006; Yu and Li, 2011). 또한 다변량 통계분석으로는 주성분분석(principal component analysis; PCA)과 군집분석(cluster analysis; CA)을 활용하고 있으며(Zhang, 2006; Davis et al., 2009), 수용체 모델로서 CMB 모델, PCA/APCS 모델, UNMIX 모델 등이 개발되었다(Zhao et al., 2014).

식물은 토양으로부터 여러 성분을 흡수하고, 먹이사슬의 기초를 구성하고 있어 식물로부터 먹이사슬의 고층부로 이동하는 특정 성분의 독성 농축에 대한 우려가 제기되고 있다(Peralta-Videa et al., 2009). 토양 중 중금속 전함량은 일반적으로 오염 정도를 평가하고 오염 관리의 개입 기준으로 널리 활용되고 있다. 또한 이러한 전함량 기준의 유해물질 농도는 잠재적인 환경 위해도를 확인하기 위해 사용되고 있으나(Anjos et al., 2012), 식물과 토양생물이 이용 가능한 중금속의 형태와 이동성에 대한 구체적인 정보는 제공하지 못한다(Pueyo et al., 2004; Lago-Vila et al., 2014). 많은 요인들이 중금속의 화학적 형태에 영향을 미치기 때문에 토양 중 중금속의 이동성, 이용성 및 독성을 쉽게 평가하기 어렵지만(D'amore et al., 2005), 몇몇 분석방법을 통해 평가되고 있다. 일반적으로 토양을 용매로 추출하여 분석하며, 추출된 물질의 농도를 평가한다. 용매 한가지로 분석하는 단일추출법과 여러 종류의 용매를 순차적으로 사용하여 분석하는 연속추출법이 있다(Tuzen et al., 2007; Zimmerman and Weindorf, 2010). 단일추출법에 사용하는 용매의 종류로 산성용매(HCl), 킬레이트용매(EDTA, DTPA), 버퍼용매(Na_4OAc), 중성염용매(CaCl_2 , NH_4NO_3) 등이 있다(Gupta and Shinha, 2007; Menzies et al., 2007). 단일추출법에 의한 중금속 농도 평가는 식용작물이 재배되고 있는 오염부지에서 오염물질의 작물로의 전이·축적을 파악하기 위한 방법으로 활용 가능하다. 연속추출법에 의한 중금속 함량 평가는 중금속의 발생 기원, 물리·화학적 이용성, 거동에 대한 종합적인 정보를 제공할 수 있다(Sungur et al., 2014). Tessier et al.(1979), Sposito et al.(1982), Silveira et al.(2006) 등이 고안한 방법이 있으며, 국제적으로 승인된 연속추출법을 고안하기 위해 만들어진 BCR법(Ure et al.,

1992)이 있다(He et al., 2013). 연속추출법은 중금속의 이동성·이용성 뿐만 아니라 중금속의 기원에 대한 정보를 얻을 수 있는 분석법으로서 연속추출법에서 평가된 잔류태(residual fraction) 형태는 모암의 자연적 발생에서 유래한 중금속으로 평가할 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다(Ratuzny et al., 2009; Wali et al., 2014). 단일용매 추출법 및 연속추출법으로 평가한 중금속 함량은 해당 토양의 이·화학적 특성과 밀접한 상관관계를 보이며(Buchter et al., 1989; Naidu et al., 1994; McBride et al., 1997; Christensen and Huang, 1999; Kim et al., 2007), 중금속의 유효도 및 환경위해성 평가 시 중요한 정보를 제공하게 된다.

이러한 다양한 평가기법을 통해 중금속의 오염원과 농작물로의 전이 및 축적양상을 파악하여 연구대상 부지의 오염특성을 이해하는 것이 농경지의 적절한 관리에 필요한 중요한 정보가 될 수 있으며, 향후 정화 및 복원이 필요한 부지에 적합한 기술을 적용하는데 있어서도 기초 자료로서 활용될 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 농경지를 대상으로 중금속 오염원을 확인하기 위한 평가기법을 적용하고 농작물로의 중금속 전이·축적 양상을 평가하고자 하였다. 중금속 오염원을 확인하고, 농작물로의 중금속 전이·축적 양상을 평가하는데 이용되는 다양한 방법들 중 대부분의 관련 연구에서 보편적으로 활용하고 있는 방법을 선정하여 본 연구에서 사용하였다. 오염 지수(EF, I_{geo} , CF) 산정 및 다변량 분석 등의 통계분석(주성분분석, 상관분석)을 통해 중금속 오염원을 확인하였고, 단일용매 추출법을 통해 평가한 식물유효태 금속(phytoavailable metals) 함량 조사와 토양-식물간 전이계수(BCF) 평가를 통해 전함량 대비 농작물로의 중금속 전이·축적량을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

2.1.1. 토양 시료채취 및 전처리

A지역의 농경지에서 토양 25점(표토, 0-15 cm)을 채취하였다. 농도 분포도를 고려하여 25지점 중 9지점을 선별하여 심도별 시료채취를 진행하였다(15-30 cm, 30-60 cm, 60-100 cm). 토양시료는 토양오염공정시험기준에 따라 시료채취 후 풍건하였고, 분석항목에 따라 2 mm(10 mesh, 이·화학적 특성 분석용)와 0.15 mm(100 mesh, 중금속 전함량 분석용) 체로 각각 체거름을 하였다.

2.1.2. 농작물 시료채취 및 전처리

토양오염물질 위해성평가 지침(환경부고시 제 2018-61호)에 의거하여 작물을 채취하였다. 지침에 제시된 채취 작물의 우선순위에 따라 식용작물을 대상으로 A지역에서 재배중인 작물을 종류별(곡류, 엽채류, 과일류, 견과류)로 채취하였다. 곡류는 벼(백미, 현미), 엽채류는 깻잎, 과일류는 대추, 감(단감, 홍시), 견과류는 땅콩을 채취하였고, 토양오염물질 위해성평가 지침(환경부고시 제 2015-64호)과 식품의약품안전처의 「농산물 중 중금속 검사를 위한 검체 손질 실무 해설서」를 참고하여 시료를 손질하고 전처리 하였다.

2.2. 토양 분석

2.2.1. 토양 이 · 화학적 특성 분석

토양 pH는 토양오염공정시험기준(ES 07302.1a, 2013)에 따라 토양 5 g과 증류수 25 mL를 혼합한 후 현탁액을 pH 측정기를 사용하여 측정하였다. 유기물은 Walkley-Black법(Walkley and Black, 1934)을 이용하여 분석하였다. 알루미늄 · 철 · 망간 산화물은 암모늄염산추출법(Schwertmann, 1964)으로 전처리하여 유도결합플라즈마-원자발광분광계(ICP-OES, inductively couple plasma-optical emission spectrometer, 730-ES series, VARIAN, USA)로 측정하였다. 토양입경분석은 마이크로 피펫법(Miller and Miller, 1987)으로 분석하였다.

2.2.2. 토양 중 중금속 전함량 분석

토양 중 금속류의 분석은 토양오염공정시험기준(ES 07400.2b, 2016)에 따라 분석하였다. 왕수(aqua regia)를 이용하여 토양시료를 전처리한 후 유도결합플라즈마-원자발광분광계(ICP-OES, inductively couple plasma-optical emission spectrometer, 730-ES series, VARIAN, USA)로 비소(As), 납(Pb), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co) 농

도를 측정하였다.

2.2.3. 토양 중 식물유효태 중금속 함량 분석

토양 중 식물유효태 중금속 함량은 0.01 M CaCl₂ 추출법(Novozamsky et al., 1993)을 적용하여 분석하였다. 토양시료와 추출용매의 비율을 1:10(w:v)으로 하여 20 ± 1°C 조건에서 3시간 진탕하고 원심분리기(150 rpm, 30분)로 상등액을 분리한 후 0.45 µm PTFE 필터를 이용하여 여과하였다. 여과액 중 니켈(Ni) 농도를 유도결합플라즈마-질량분석계(ICP-MS, inductively couple plasma-mass spectroscopy, Perkinelmer, ELAN DRC-e)로 측정하였다.

2.3. 식물체 분석

채취한 농작물은 토양오염물질 위해성평가 지침(환경부고시 제 2015-64호)과 식품공전(식품의약품안전처고시 제 2017-57호)에 따라 시료 분해, 측정 등 분석을 실시하였다. 건조시료에 질산(HNO₃)과 과산화수소(H₂O₂)을 넣고 가열하여 분해한 후 일정 부피로 정용하고 유도결합플라즈마-질량분석계(ICP-MS, inductively couple plasma-mass spectroscopy, Perkinelmer, ELAN DRC-e)로 니켈 농도를 측정하였다.

2.4. 데이터분석 및 통계분석

연구결과의 평균값, 최댓값 · 최솟값, 중앙값, 표준편차, 변동계수의 산출과 상관분석(correlation analysis), 주성분 분석(principal component analysis; PCA)을 SPSS 18.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 실시하였다. 주성분분석은 다변량 통계분석의 일종으로 환경데이터의 해석에 다방면으로 활용되고 있으며, 오염물질의 자연적 또는 인위적 투입을 구분하는데 이용되고 있다(Micó et al., 2006).

토양 중 중금속의 기원을 파악하고, 자연적으로 발생한

Table 1. Soil physico-chemical properties

(n=25)	pH	EC	OM	Al _{ox}	Fe _{ox}	Mn _{ox}	Particle distribution		
							Sand	Silt	Clay
		(dS/m)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)	(%)
AVE.	6.6	0.15	2.4	1348	5665	702	51.8	30.5	17.9
MIN.	5.4	0.05	0.4	1114	2953	116	31.4	11.4	10.4
MAX.	7.8	0.32	8.4	1683	11854	1251	78.2	45.2	23.7
MED.	6.6	0.15	2.2	1265	4895	734	51.8	30.6	18.9
S.D.	0.6	0.10	1.6	182	2396	262	9.9	7.4	3.7
CV(%)	8.5	38.0	66.2	13.5	42.3	37.4	19.2	24.4	20.4

토양 중 중금속의 부화(enrichment) · 농축(accumulation)을 정량적으로 평가하기 위해 오염지수인 enrichment factor(EF), geo-accumulation index(I_{geo}), contamination factor(CF)를 평가하였다(Ye et al., 2011; Barbieri, 2016; Mazurek et al., 2017).

EF

$$EF = \left[\frac{(C_n/C_l)_{sample}}{(C_n/C_l)_{UCC/SS}} \right]$$

Enrichment factor(EF)는 위와 같은 식으로 정의된다. C_n 은 평가하고자 하는 토양의 중금속 전함량이며, C_l 은 각각 중 존재비 특성 또는 지질학적 특성이 강한 원소(Fe, Al 등)의 농도를 의미한다(Table 2). 이러한 원소의 농도

를 반영하여 기준물질 대비 평가대상 부지 오염토양의 중금속 함량을 정규화하는 것이다(Ravichandran et al., 1995). EF를 통해 인위적인 요인에 의해 발생한 중금속과 지각 또는 지질학적인 발생에 의한 중금속을 구분하고, 오염도를 평가하게 된다(Feng et al., 2004; Ye et al., 2011). EF값에 따른 평가 및 해석은 Table 3에 제시하였다.

I_{geo}

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left[\frac{(C_n)_{sample}}{\{1.5 * (C_n)_{UCC/SS}\}} \right]$$

Geo-accumulation index(I_{geo})는 토양 중 중금속의 집적을 평가하는데 매우 일반적인 평가방식이며, Müller(1969)에 의해 고안된 위의 식에 따라 산정한다. $(C_n)_{sample}$ 은 평

Table 2. Description of terms used in equations and selected metal concentration for estimating the pollution indices

Term	Description	Concentration and source		
		Element	Concentration (mg/kg)	Source ^a
$(C_n)_{sample}$	concentration of a given element in sampled soil	As	total metal(loid) concentration in soils (by aqua regia digestion)	
		Pb		
		Cr		
		Ni		
		Co		
$(C_n)_{UCC}$	concentration of a given element in the upper continental crust	As	4.8	1
		Pb	17.0	2
		Cr	92.0	3
		Ni	47.0	3
		Co	17.3	3
$(C_n)_{SS}$	concentration of a given element measured in a deeper soil horizon can be considered a "local background (site-specific)" for the upper soil horizons	As	6.05	total metal(loid) concentration (average) in soils (depth 60-100 cm) (by aqua regia digestion)
		Pb	9.02	
		Cr	325.2	
		Ni	375.8	
		Co	57.5	
$(C_l)_{sample}$	concentration of reference metal(such as Fe, Al, Mn) in sampled soil	Fe	total Fe concentration in soils (by aqua regia digestion)	
$(C_l)_{UCC}$	concentration of reference metal(such as Fe, Al, Mn) in the upper continental crust	Fe	51,899	4
$(C_l)_{SS}$	concentration of reference metal(such as Fe, Al, Mn) in a deeper soil horizon can be considered a "local background (site-specific)" for the upper soil horizons	Fe	68,624	total Fe concentration (average) in soils (depth 60-100 cm) (by aqua regia digestion)

^a (1) Average of sedimentary data from Sims et al. (1990) and Gao et al. (1998)
 (2) Average of values in Shaw et al. (1967, 1976), Eade and Fahrig (1973), Taylor and MacLennan (1985, 1995), Sims et al. (1990), Condie (1993), Wedepohl (1995), Gao et al. (1998), Plank and Langmuir (1998), Peucker-Ehrenbrink and Jahn (2001) and Rudnick and Gao (2003)
 (3) Average of values in Eade and Fahrig (1973), Condie (1993), Gao et al. (1998), Sims et al. (1990), Plank and Langmuir (1998), Peucker-Ehrenbrink and Jahn (2001), Taylor and MacLennan (1985, 1995), Wedepohl (1995) and Rudnick and Gao (2003), McLennan (2001)
 (4) Average of values in Clarke (1889), Clarke and Washington (1924), Fahrig and Eade (1968), Ronov and Yaroshevskiy (1976), Taylor and MacLennan (1985), Condie (1993), Taylor and MacLennan (1995), Wedepohl (1995), Borodin (1998), Gao et al. (1998) and Rudnick and Gao (2003)

Table 3. Enrichment factor (EF), geo-accumulation index (I_{geo}) and contamination factor (CF) classes of soil quality

Pollution indice	EF		I_{geo}		CF	
	Value	^a Soil quality description	Value	^b Soil quality description	Value	^c Soil quality description
	EF<2	minimal enrichment	$I_{geo} \leq 0$	uncontaminated	CF< 1	low contamination
	2<EF<5	moderate enrichment	$0 < I_{geo} \leq 1$	slightly contaminated	$1 \leq CF < 3$	moderate contamination
	5<EF<20	significant enrichment	$1 < I_{geo} \leq 2$	moderately contaminated	$3 \leq CF < 6$	considerable contamination
	20<EF<40	very high enrichment	$2 < I_{geo} \leq 3$	moderately to heavily contaminated	CF>6	very high contamination
	EF>40	extremely high enrichment	$3 < I_{geo} \leq 4$	heavily contaminated		
			$4 < I_{geo} \leq 5$	heavily to extremely contaminated		
			$I_{geo} > 5$	extremely contaminated		
	Value	^d Source origin description				
	$0.5 \leq EF \leq 1.5$	natural weathering processes				
	EF>1.5	non-crustal materials and other sources				

^aSource: Barbieri, 2016

^bSource: Barbieri, 2016

^cSource: Sadhu et al., 2012; Likuku et al., 2013

^dSource: Zhang and Liu, 2002

가하고자 하는 토양의 중금속 농도이며 (C_n)_{UCC/SS}는 물질의 지질학적 배경농도를 의미한다(Table 2). 배수 1.5는 보정계수로서 지질학적 변이로 인한 지질학적 배경농도의 가변성을 최소화하기 위한 계수이다(Stoffers et al., 1986; Ruiz, 2001). I_{geo} 값에 따른 평가 및 해석은 Table 3에 제시하였다.

CF

$$CF = \frac{(C_n)_{sample}}{(C_n)_{SS}}$$

Contamination factor(CF)는 특정부지의 개별 중금속 오염수준을 평가하기 위한 오염지수로서 위의 식에 따라 산정한다(Müller, 1969; Cabrera et al., 1999). 해당 오염물질의 지역 배경농도((C_n)_{SS})대비 평가하고자 하는 토양의 중금속 농도((C_n)_{sample})의 비율로 평가한다. CF값에 따른 평가 및 해석은 Table 3에 제시하였다.

CF를 제외한 오염지수 EF, I_{geo} 는 배경농도의 값을 상부지각(upper continental crust)의 중금속 농도와 지역 배경농도를 사용할 수 있다. 일반적으로 배경농도의 값으로 상부지각 중금속 함량 또는 셰일의 세계 평균 중금속 함량을 사용하지만(Rubio et al., 2000; Loska et al., 2004), 중금속 분포의 변동성 등을 고려하여 지역 배경농

도를 사용할 것을 권장하기도 한다(Rubio et al., 2000; Manna and Maiti, 2017). Blaser et al.(2000)과 Sutherland et al.(2000)은 지역 배경농도 값으로 심토 중 중금속 농도를 활용할 것을 제안하였다. 또한 자연상태에서 안정적인 형태로 존재하는 잔류태 함량을 배경농도로 가정하여 적용하는 경우도 있다(Yu et al., 2010; Saleem et al., 2015; Sun et al., 2015).

Solid-solution partitioning coefficient(K_d)

$$K_d = \frac{\text{(solid phase metal concentration in soil (mg/kg))}}{\text{(solution phase metal concentration in soil (mg/L))}}$$

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

$$\approx \frac{\text{(pseudo total metal con. by aqua regia digestion)}}{\text{(extractable metal con. by single or sequential extraction)}}$$

토양의 입자상과 액상 사이의 중금속 분배는 중금속의 생물유효도, 식물로의 전이, 생태독성을 결정짓는 중요한 과정이다(Gerritse et al., 1983). 따라서 토양 중 중금속의 유효도를 전함량 기준으로 평가하기 위해 위의 식을 사용하여 토양입자상-액자상의 분배계수를 산정하여 연구

대상 농경지의 작물 전이 및 축적 평가에 활용하고자 하였다. 분배계수 K_d 는 토양 액상 중 중금속의 농도에 대한 토양 입상 중 중금속의 농도를 의미하며, 토양 액상 중 중금속의 농도를 결정하는 방법으로 토양을 포장용수량 상태로 수분조건을 맞추어 준 후 원심분리하는 방법(Kim et al., 2010), 토양수 채취기를 이용한 현장 채취법(Beesley et al., 2010), 중성염 용액을 이용한 추출법(Pueyo et al., 2004)을 이용할 수 있다. 본 연구에서는 0.01 M CaCl_2 추출법으로 평가한 식물유효태 중금속 함량을 사용하여 분배계수를 평가하였다. K_d 값이 작을수록 토양용액 내 존재하는 중금속에 비해 토양입자에 흡착된 중금속이 적은 것을 의미하여 중금속의 유효도가 높음을 의미한다(Lim et al., 2014).

BCF

$$BCF = \left[\frac{(C_n)_{vegetation}}{(C_n)_{soil}} \right]$$

연구대상 부지에서 재배된 작물의 토양-식물간 생물축적계수(BCF)를 산정하기 위해 위와 같은 수식을 사용하였다(González-Acevedo et al., 2018). 토양-식물간 생물축적계수는 토양 중 중금속 농도 대비 작물 가식부에 축적된 중금속 농도의 비율로 정의하고, 토양에서 작물로의 중금속 전이 가능성을 평가하기 위한 지표이다(Alloway et al., 1990). $(C_n)_{vegetation}$ 은 작물 가식부(edible part of crop) 중 중금속 농도를 의미하고, $(C_n)_{soil}$ 은 작물을 채취한 지점에서 동일하게 채취한 토양의 중금속 농도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연구대상부지 중금속의 오염원 평가

3.1.1. 토양의 이·화학적 특성 및 중금속 함량

연구대상부지 토양의 pH는 5.4~7.8로 약산성에서 약염기성 토양인 것으로 확인되었으며, 평균 pH는 6.6으로 논 토양 적정 pH 범위인 5.5~6.5(농촌진흥청 농업환경변동정보), 밭토양 적정 pH 범위인 6.0~7.0(농촌진흥청 농업환경변동정보)와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 전기전도도(EC)는 평균 0.15 dS/m로 분석되었다. 유기물(OM)은 평균 2.4%로 조사되어 적정 유기물 함량을 보였으며, 알루미늄 산화물, 철 산화물, 망간 산화물의 함량은 각각 평균 1,348 mg/kg, 5,665 mg/kg, 702 mg/kg으로 조사되었다(Table 1). 25개 토양시료 중 12개의 시료가 양토(loam)로 조사되었고, 11개의 시료가 사질양토(sandy

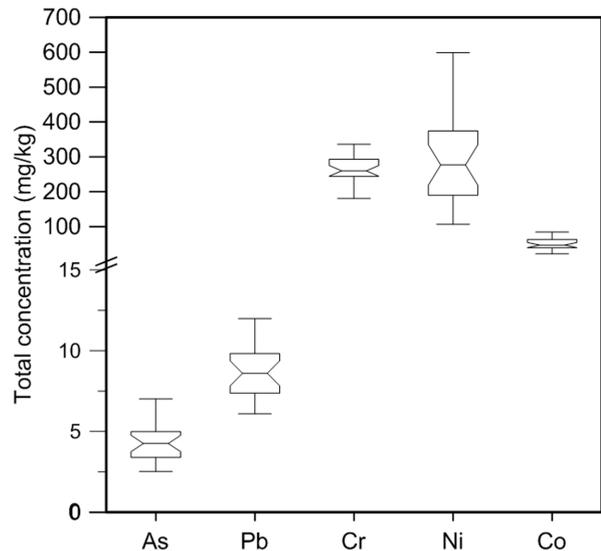


Fig. 1. Box and whisker plot of total metal concentration in soils analyzed by aqua regia digestion.

loam), 2개의 시료가 사질식양토(sandy clay loam)인 것으로 조사되었다.

토양 중 비소(As), 납(Pb), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co) 농도 분포를 Fig. 1에 제시하였다. 비소의 평균 농도는 4.3 mg/kg, 납의 평균 농도는 8.7 mg/kg, 크롬의 평균 농도는 266.7 mg/kg, 니켈의 평균 농도는 299.8 mg/kg, 코발트의 평균 농도는 50.6 mg/kg인 것으로 조사되었다. 토양환경보전법의 토양오염기준에 따라 오염도를 평가해 보았을 때, 니켈이 우려기준을 초과하였으나 대책기준은 초과하지 않는 것으로 나타났고, 다른 오염물질들은 기준 미만이거나(As, Pb), 기준치가 제시되어 있지 않아(Cr, Co) 평가가 불가능하였다. 각 중금속의 변동계수(coefficient of variation; CV)를 통해 평가대상 부지 내에서 채취한 토양시료 중 중금속 농도의 변동성(variability)을 판단할 수 있고, 변동성이 큰 물질은 외적 요인(인위적 활동, 자동차 배기가스 등)에 의한 영향을 받았을 가능성이 높다고 평가할 수 있다. 예를 들어 중금속 농도의 변동계수가 20% 미만이면 낮은 변동성, 21%~50%이면 중간 변동성, 51%~100%이면 높은 변동성, 101% 이상이면 매우 높은 변동성의 농도 분포를 가진 중금속으로 평가할 수 있다(Pan et al., 2016a; Li and Jia, 2018). 본 연구대상 부지의 토양은 니켈(CV = 47.6%)이 5가지 오염물질 중 가장 높은 변동성을 가진 물질로 나타났고, 비소(CV = 27.8%), 코발트(CV = 36.2%)와 함께 중간 변동성을 갖는 물질로 평가되었다. 가변성이 가장 낮은 물질은 크롬(CV = 15.4%)이었으며, 납(CV = 19.1%)과

함께 변동성이 낮은 물질로 평가되었다. 변동계수가 50% 이상인 변동성이 큰 오염물질은 자연적인 요인에 비해 인위적인 요인에 영향을 받은 것으로 평가할 수 있어(Pan et al., 2016a; Mazurek et al., 2017), 본 연구대상 토양의 중금속 부화가 상대적으로 인위적 요인보다 자연적 요인에 의한 부화인 것으로 평가할 수 있었다. 그러나 오염원 확인 및 오염 기여도 판정은 판단의 불확실성(uncertainty)이 존재하므로(Dragović et al., 2008) 추가적인 과학적 분석 결과를 반영하여 평가하는 것이 필요하다고 판단하였다.

3.1.2. 오염지수

EF

본 연구대상 부지의 오염도 평가 및 오염원의 기원 파악을 위해 EF를 산정하였다. EF는 상부지각의 물질농도 또는 지역적 배경농도를 기준으로 산정할 수 있으며, 본 연구에서는 두 가지 경우를 모두 평가하여 비교하였다. 본 연구에서 적용한 지역 배경농도는 현장에서 채취한 연구대상부지 심토의 중금속 농도를 기준으로 산정하였다(Table 2). 연구대상 부지의 심도별 오염물질의 농도 변화가 크지 않은 것(CV < 20%)으로 조사되었으며, 심도가 깊어질수록 농도가 감소되는 경향을 보이지 않았다. 이를 통해 인위적 원인에 의한 심토의 오염물질 부화 가능성이

낮은 것으로 해석할 수 있다(MOEJ, 2012). 또한 객토 · 복토 등의 외부 개입으로 인한 영향이 전혀 없었던 심토(60-100cm)의 농도가 오히려 표토의 농도보다 더 높은 지점이 존재하였으며, 심도별 · 오염물질별로 농도분포가 균일하며, 니켈과 크롬의 고함량 특성을 모두 반영하고 있는 것으로 나타나 본 연구대상 부지 심토의 오염물질 부화는 외부 요인에 영향을 받은 것이 아닌 것으로 판단하였다. 따라서 심토의 중금속 농도를 부지특이적(지질학적) 배경농도로 활용하였다.

상부지각의 물질농도 기준으로 평가한 EF_{UCC}의 각 중금속별 평균값은 Ni(6.07) > Cr(2.93) > Co(2.85) > As(0.95) > Pb(0.53)이었으며, 지역 배경농도 기준으로 평가한 EF_{SS}는 Pb(1.32) > Co(1.13) > Cr(1.10) > As(1.00) = Ni(1.00)으로 평가되었다(Fig. 2). 배경농도의 기준에 따라 상이한 오염도 평가 및 오염원 기원 평가 결과가 나온 것으로 확인되었다. Table 3에 제시된 EF의 평가 범주를 기준으로 각 원소에 대해 평가해 보았을 때, 니켈은 상부지각 기준으로 ‘significant enrichment’, 크롬과 코발트는 ‘moderate enrichment’, 비소와 납은 ‘minimal enrichment’로 판정되었다. 지역적 배경농도를 기준으로 평가한 EF에서는 평가한 모든 중금속이 ‘minimal enrichment’로 판정되었다.

이렇게 상반된 결과가 도출된 것은 연구대상 부지의 지

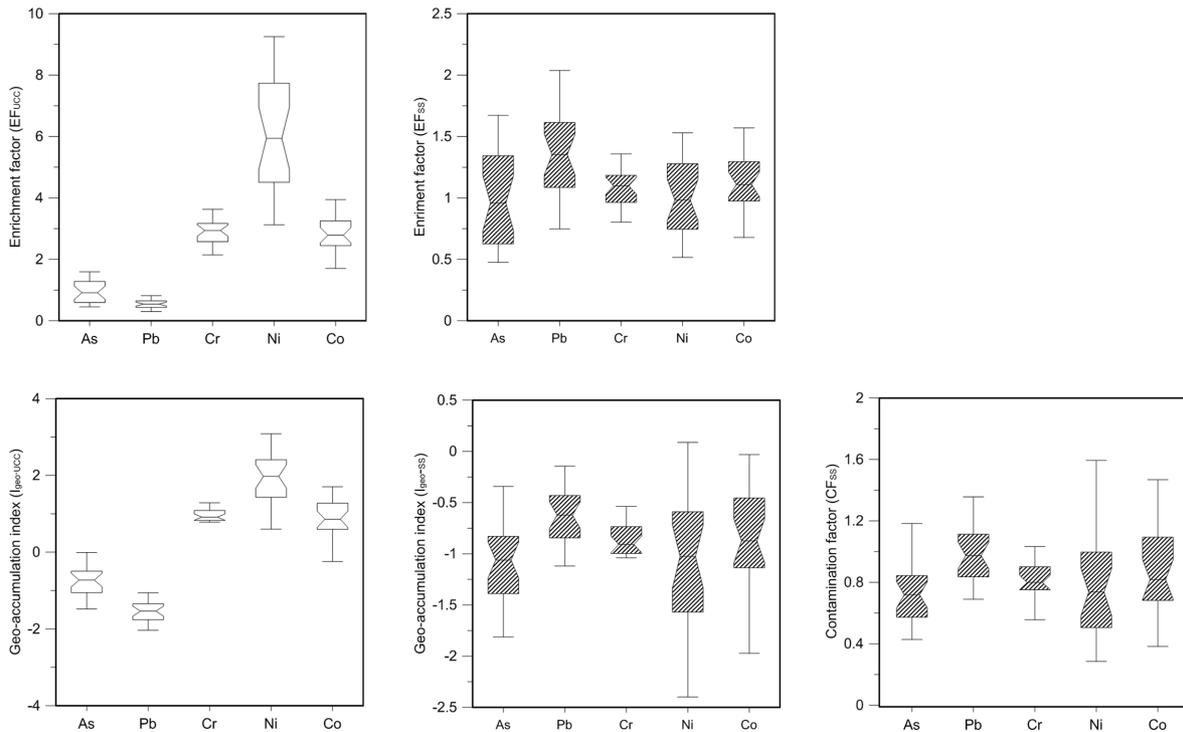


Fig. 2. Pollution indices.

질학적, 토양생성학적 특수성이 존재하여 배경농도의 차이가 크기 때문이다. 또한 지각의 평균적인 원소 존재비가 많은 문헌에서 제시되었지만 명확하게 합의된 수치는 없기 때문에 지각 데이터를 활용한 배경농도 설정은 결과를 왜곡할 수 있다는 한계성으로 인한 것이다(Gibbs, 1993; Birch et al., 2008; Rodríguez-Oroz et al., 2017). 따라서 본 연구대상 부지의 EF 산정은 지역적 배경농도에 의한 산정이 더 적합하다고 평가할 수 있으며, EF_{SS}를 기준으로 오염원의 기원을 파악했을 때, 각 중금속별로 EF 평균값이 모두 1.5 미만으로 연구대상 부지의 중금속은 인위적인 원인보다 자연적인 원인(모암의 풍화 등 지질학적 기원)에 의한 영향을 더 받았을 것으로 판단되었다(Table 3). 그러나 이러한 평가 및 판단은 개별 중금속의 평균 EF값에 의한 평가 결과이고, 실제 해당부지 모암 및 기반암의 오염물질 함량 평가가 이루어지지 않아 한계점이 존재한다. 따라서 이 부지의 중금속 오염원의 기원 판단은 추가적인 평가를 반영해야 한다. 개별 토양시료의 EF_{SS}를 평가하면 25개 토양시료 중 EF가 1.5를 초과한 시료의 비율이 오염물질별로 As(12%), Pb(40%), Cr(0%), Ni(4%), Co(8%)로 나타나 인위적 요인에 의한 연구대상 부지의 오염물질 부화 가능성도 일부 확인할 수 있었다.

I_{geo}

연구대상 부지의 I_{geo}를 평가한 결과를 Fig. 2에 제시하였다. I_{geo}는 EF와 동일하게 상부지각의 물질농도와 지역적 배경농도를 기준으로 각각 산정하였다. 상부지각의 농도를 적용한 I_{geo-UCC}의 평균값을 조사한 결과, Ni(1.92) > Cr(0.93) > Co(0.87) > As(-0.78) > Pb(-1.58)인 것으로 나타났으며 니켈은 ‘moderately contaminated’, 크롬과 코발트는 ‘slightly contaminated’로 평가되었고, 비소와 납은 ‘uncontaminated’로 평가되었다. 지역적 배경농도를 기준으로 평가한 I_{geo-SS}의 평균값을 조사한 결과, Pb(-0.67) >

Co(-0.87) > Cr(-0.89) > Ni(-1.08) > As(-1.12)인 것으로 나타났으며 모든 오염물질이 ‘uncontaminated’로 평가되었다.

CF

연구대상 부지의 CF를 평가한 결과, 모든 오염물질이 ‘low contamination’으로 평가되었으며, 각각의 CF의 평균값은 비소가 0.72, 납이 0.96, 크롬이 0.82, 니켈이 0.80, 코발트가 0.88로 산정되었다.

EF, I_{geo}, CF 평가 결과에서 배경농도 설정을 무엇으로 하는지에 따라 서로 다른 오염도 평가 결과가 도출될 수 있으며, 본 연구에서 역시 배경농도의 설정에 따라 오염도 차이를 보였다. 다양한 오염지수를 사용하여 해당부지의 오염도를 평가하는 것은 오염원의 기원을 함께 고려한 오염특성 평가법으로 활용할 수 있을 것으로 판단되지만, 해당지역이 지질학적 특성으로 인한 오염물질의 부하가 높은 지역인 경우, 상부지각의 물질 농도를 토대로 한 배경농도 설정은 오염도 평가에 왜곡된 결과를 초래할 수 있으므로 해당지역의 배경농도를 기준으로 오염지수를 평가하는 것이 바람직하다.

3.1.3. 상관분석 및 주성분분석

Table 4는 연구대상부지 중금속 간의 상관분석을 통해 도출한 상관계수와 유의확률이다. 토양 중 중금속을 대상으로 한 상관분석(correlation analysis)은 서로 다른 중금속에 대한 유사한 오염원과 경로에 대한 정보를 제공한다(Ma et al., 2016; Pan et al., 2016b). 서로 상관성이 큰 중금속은 잠재적으로 오염원이 동일하며, 상관성이 크지 않은 중금속은 서로 다른 개별 오염원에 의해 영향을 받았을 것으로 평가할 수 있다(Dartan et al., 2015). 본 연구에서 상관분석을 실시한 결과에서 니켈, 크롬, 코발트는 유의미한 양의 상관관계를 나타내 표토 중 이 중금속들의 오염원이 유사할 것으로 판단되었다. 니켈과 코발트는 상관계수가 0.948(p < 0.001)이고, 니켈과 크롬은 0.740

Table 4. Correlation coefficients for metal concentrations in soils

	As	Pb	Cr	Ni	Co
As	1				
Pb	0.598**	1			
Cr	(-)0.215 ^{n.s.}	(-)0.021 ^{n.s.}	1		
Ni	(-)0.566**	(-)0.494**	(+)0.740***	1	
Co	(-)0.640***	(-)0.450*	(+)0.683***	(+)0.948***	1

^{n.s.} Correlation is not significant
 * Correlation is significant at the 0.05 level
 ** Correlation is significant at the 0.01 level
 *** Correlation is significant at the 0.001 level

Table 5. Percentage of total variance explained by different principal components for soil metal concentrations using principal component analysis (PCA)

Component	Initial eigenvalue			Squared loadings					
	Total	% of variance	Cumulative (%)	Extraction sums			Rotation sums		
				Total	% of variance	Cumulative (%)	Total	% of variance	Cumulative (%)
PC1	3.23	64.62	64.62	3.23	64.62	64.62	2.41	48.27	48.27
PC2	1.17	23.31	87.93	1.17	23.31	87.93	1.98	39.66	87.93
PC3	0.39	7.79	95.72						
PC4	0.18	3.57	99.29						
PC5	0.04	0.71	100.00						

Table 6. Component matrix and rotated component matrix for metal concentrations using principal component analysis (PCA) and varimax with Kaiser normalization, respectively

Element	Component matrix		Rotated component matrix	
	PC1	PC2	PC1	PC2
As	-0.75	0.46	-0.29	0.83
Pb	-0.61	0.68	-0.05	0.91
Cr	0.69	0.67	0.95	0.09
Ni	0.96	0.18	0.86	-0.47
Co	0.96	0.14	0.83	-0.49

($p < 0.001$), 크롬과 코발트는 $0.683(p < 0.001)$ 으로 나타나 강한 선형의 상관관계를 보여줬다. 코발트는 지구 지각에 산재되어 있는 원소로서 코발트와 강한 상관관계를 보이는 표토 중 중금속은 자연적 원인에 의해 발생했다고 판단할 수 있다(Hu et al., 2013). 따라서 이들 원소와 상관관계 양상이 반대이거나 상관성이 약한 비소와 납은 니켈, 크롬, 코발트와 다른 오염원에 의해 발생했을 가능성이 크게 된다(Tokalioglu et al., 2010; Hu et al., 2013).

Table 5와 Table 6은 주성분분석 결과로서 주성분분석은 다변량 통계분석의 하나이며 상관분석과 유사하게 중금속의 오염원을 확인하는 분석기법으로 활용되고 있다(Luo et al., 2015; Tepanosyan et al., 2017; Li and Jia, 2018). 주성분분석 결과, 고유값(eigenvalue)이 1 이상인 주성분이 총 2개이며(PC1(3.23), PC2(1.17)), 이들의 축적지수(cumulative)는 87.9%였다(Table 5). 주성분 1(PC1)에서 고유벡터 값이 큰 항목은 크롬, 니켈, 코발트였고, 주성분2(PC2)에서 고유벡터 값이 큰 항목은 비소와 납이었다(Table 6). 주성분분석의 결과를 평가하면 크롬, 니켈, 코발트의 오염원이 유사한 것으로 평가할 수 있고, 비소, 납의 오염원이 유사한 것으로 평가할 수 있다. 주성분 1과 주성분 2에서 두 오염물질 그룹의 고유벡터 값이 상반되게 양과 음의 값을 보이는 것을 통해서도 오염원의 기원 차이를 확인할 수 있다(Tepanosyan et al., 2017).

3.2. 연구대상 부지 농작물의 중금속 전이 · 축적 평가

연구대상 부지의 중금속 오염원 평가에서 다뤘던 중금속 중 니켈을 대상으로 농작물의 중금속 전이 및 축적 평가를 실시하였다. 니켈은 다른 오염물질에 비해 농도가 높으나 심도별 농도 변화가 크지 않았다는 점, 심층부로 갈수록 그 농도가 감소하는 경향이 없었다는 점, 지역적 배경농도를 기준으로 평가한 오염지수 산정 결과 등을 통해 니켈의 오염원 기원이 모암의 풍화 등으로 인한 자연적 원인에 의한 부화 가능성이 큰 것으로 판단되었다. 자연적 요인에 의한 오염물질의 부화 영향이 큰 것으로 판단된 오염물질의 농작물로의 전이 및 축적을 평가하고자 니켈을 평가대상 물질로 선정하였다.

3.2.1. 토양의 식물유효태 니켈 함량 및 농작물 중 니켈 함량

0.01 M CaCl₂ 추출법으로 평가한 식물유효태 니켈 함량은 평균 1.09 mg/kg이며, 최소 0.17 mg/kg, 최대 3.14 mg/kg인 것으로 나타났으며, 전함량 대비 평균 0.36%로 식물로 전이될 수 있는 니켈 함량의 비율이 매우 낮은 것으로 나타났다(Table 7). 또한 토양 입자상과 토양용액 간의 중금속 분배계수로서 K_d 값을 평가한 결과에서도 높은 분배계수 값을 통해 니켈의 유효도(availability)가 낮은 것으로 평가하였다(Table 7). 니켈의 분배계수는 6.7

Table 7. Nickel concentrations in soil analyzed by 0.01 M CaCl₂ extraction

	T _{Ni} ^a	PA _{Ni} ^b	PA _{Ni} /T _{Ni}	K _d ^c -Ni
	(mg/kg)	(%)	(%)	
AVE.	299.8	1.09	0.36	501.9
MIN.	106.9	0.17	0.07	89.6
MAX.	598.9	3.14	1.12	1435.1
MED.	276.9	0.74	0.27	366.5
S.D.	142.8	0.90	0.30	391.6
CV(%)	47.6	86.3	78.0	78.0

^a Total concentration^b Phytoavailable concentration^c Solid-solution partitioning coefficient

(Ramachandran and D'Souza, 2013)에서 3,000(Sheppard et al., 2009)까지 다양한 수치로 보고되고 있고, 토양특성에 따라 분배계수가 달리 평가되며 그 중 토양 pH의 영향을 가장 크게 받는 것으로 알려져 있다(Degryse et al., 2009). 0.01 M CaCl₂ 용액은 토양 중 니켈 추출 효율이 좋은 것으로 보고되고 있는 용매임(Lago-Vila et al., 2015)에도 불구하고, 본 연구대상 부지의 토양특성으로 인해 식물유효태 니켈 함량이 낮게 평가된 것으로 판단된다. 식물유효도에 영향을 미치는 토양특성에는 토양 pH, 유기물, 철·망간·알루미늄 산화물, 점토 함량 등이 있으며, 토양 내 중금속의 식물유효도를 평가하고자 할 때 중금속 전함량과 토양의 이·화학적 특성을 함께 고려해야 한다(Seo et al., 2013; Lim et al., 2014). 또한 중금속의 식물유효도는 중금속의 화학적 결합형태에 따라 차이를 보이고(Rastmanesh et al., 2010), 이 화학적 결합형태 및 존재비율은 중금속 오염원에 따라 달라질 수 있어 오염원의 종류에 따라 중금속의 식물유효도가 다르게 평가될 수 있다. 자연적 원인에 의해 발생한 중금속은 잔류태의 비율이 높고, 인위적 원인에 의해 발생한 중금속은 잔류태를 제외한 이온교환 형태, 탄산염 형태, 철·망간 산화물 형태, 유기물 형태의 비율이 상대적으로 높다(Linglong et al., 2015). 가장 안정적인 형태인 잔류태의 비율이 높으면 중금속 유효도는 낮아지는 결과를 보여(Su and Wong, 2004) 중금속의 오염원 파악이 중금속의 작물 전이 및 축적을 예상할 수 있는 하나의 정보가 될 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구대상 부지의 토양 중 니켈 함량 역시 앞서 자연적 원인에 기인한 것으로 평가되었고, 니켈의 식물유효도 또한 낮은 것으로 평가되었다.

농작물의 가식부 중 니켈 함량을 조사한 결과, 건중량 기준으로 땅콩(*Arachis hypogaea*)의 평균 니켈 함량은 4.46 mg/kg, 깻잎(들깨; *Perilla frutescens* var. *japonica*

Hara)은 4.82 mg/kg, 대추(*Zizyphus jujuba* Mill.)는 0.68 mg/kg, 백미(벼; *Oryza sativa* L.)는 0.11 mg/kg, 현미는 0.09 mg/kg, 단감(감나무; *Diospyros kaki* Thunb.)은 0.24 mg/kg, 홍시는 0.25 mg/kg으로 조사되었다(Table 8). 작물의 가식부위 또는 작물중에 따라 니켈 함량이 다른 것을 확인할 수 있었고, 견과류인 땅콩, 엽채류인 깻잎이 다른 작물에 비해 높은 농도를 보였다. 자연적으로 니켈 부화정도가 높은 제주도 지역의 농산물을 대상으로 니켈 함량(건중량 기준)을 조사한 결과, 감자는 0.78 mg/kg(토양 Ni 농도: 81.8 mg/kg), 양파는 1.56 mg/kg(토양 중 Ni 농도: 89.4 mg/kg), 마늘은 3.8 mg/kg(토양 중 Ni 농도: 51.6 mg/kg), 당근은 0.61 mg/kg(토양 중 Ni 농도: 72.6 mg/kg)(RDA, 2006)인 것으로 조사되었고, 사과 무는 0.06 mg/kg, 콩은 20.2 mg/kg, 팥은 21.7 mg/kg(KFDA, 2006)인 것으로 나타났다. 이 결과를 본 연구대상 부지 작물의 종류와 일치시켜 비교 평가하는 것은 불가능했으나, 토양 중 니켈 함량 대비 작물의 니켈 함량을 전체적으로 평가하였을 때, 연구대상 부지의 작물 중 니켈 함량이 현저히 높거나 낮은 농도는 아닌 것으로 조사되었다. 작물별 니켈 함량의 차이는 식물이 니켈을 흡수하는 기작인 수동 확산(passive diffusion)과 능동 수송(active transport) 등의 식물의 근권 시스템(Seregin and Kozhevnikova, 2006)의 작물종별 차이에 원인이 있고, 또한 토양 및 토양수의 pH, 타 금속의 존재여부, 유기물 등에 의해 니켈 흡수에 차이를 보인다(Chen et al., 2009).

3.2.2. 토양의 식물유효태 중금속 함량과 토양 이·화학적 특성간의 상관성

0.01 M CaCl₂ 추출법으로 평가한 식물유효태 니켈 함량과 토양의 이·화학적 특성간의 상관관계 분석을 통해 농작물의 니켈 전이 및 축적에 영향을 미칠 수 있는 토

Table 8. Nickel concentrations in edible part of crops by acid digestion and bio-concentration factors (BCFs) investigated in this study and their comparison with guidelines of advanced foreign

Crop	Classification	Edible portion	Ni (mg/kg, DW)	BCF _{Ni}	Soil pH
Peanut	Nuts	Fruit	4.46	0.018	7.4
Perilla	Leafy vegetables	Leaf	4.83	0.024	7.3
Jujube	Fruits (drupe)	Fruit	0.68	0.004	7.6
Rice (polished)	Cereals	Grain	0.11	0.0004	6.1
Rice (unpolished)	Cereals	Grain	0.09	0.0003	6.1
Persimmon (hard)	Fruits (pome)	Fruit	0.24	0.001	6.4
Persimmon (soft)	Fruits (pome)	Fruit	0.25	0.001	6.4
	Leafy vegetables	Root vegetables	Grain and cereals	Fruits	
US EPA (1996)	0.032 (pH 5.3-8.0)	0.008 (pH 5.9-8.0)	0.01 (pH 6.2-8.0)	0.006 (pH 5.9-7.3)	
UK EA (2005)	0.047	0.018			
RIVM (2001)	0.1	0.07 (0.011-0.678)			

Table 9. Correlation coefficients between 0.01 M CaCl₂ extractable-Ni concentration and soil properties

	T-Ni	pH	OM	Al _{ox}	Fe _{ox}	Mn _{ox}
PA-Ni	(+)0.57**	(-)0.68***	(+)0.49**	(+)0.41*	(+)0.73***	(-)0.54**

* Correlation is significant at the 0.05 level
 ** Correlation is significant at the 0.01 level
 *** Correlation is significant at the 0.001 level

양특성을 확인하고자 하였다. 식물유효태 니켈 함량과 유의미한 상관관계를 보인 토양특성은 토양 pH, 유기물 함량, 알루미늄 · 철 · 망간 산화물 함량이었고, 니켈 전함량과도 유의한 상관성을 보였다. 각 특성과의 상관계수 및 유의확률은 토양 pH와의 상관계수가 -0.68(p < 0.001), 유기물과의 상관계수는 0.49(p < 0.01), 알루미늄 산화물과의 상관계수는 0.41(p < 0.05), 철 산화물과의 상관계수는 0.73(p < 0.001) 망간 산화물과의 상관계수는 -0.54(p < 0.01)인 것으로 나타났다(Table 9). 일반적으로 니켈의 이동성과 생물유효도에 영향을 미치는 토양특성으로 토양 pH, 유기물 함량, 철 · 망간 산화물 함량, 점토 함량이 보고되고 있으며(Barman et al., 2015), 본 연구에서 역시 이와 유사하게 토양 pH, 유기물, 철 · 망간 산화물이 식물유효태 니켈 함량과 상관성 있는 것으로 조사되었다.

3.2.3. 토양-식물간 생물축적계수(BCF)

니켈의 토양-식물간 생물축적계수를 작물별로 조사한 결과, 깻잎(0.024) > 땅콩(0.018) > 대추(0.004) > 단감(0.001) = 홍시(0.001) > 백미(0.0004) > 현미(0.0003) 순으로 BCF가 높은 것으로 나타났으며, 가장 높은 BCF를 보인 깻잎

은 미국(US EPA), 영국(UK EA), 네덜란드(RIVM)에서 제시한 엽채류의 Ni-BCF 값보다 낮은 수치를 보였다(Table 8). 토양 중 니켈의 전함량이 다소 높았음에도 불구하고 식물유효태 농도가 낮아 실제적으로 작물로 전이 · 축적된 니켈 함량은 미미한 것으로 평가되었다. 본 연구 대상 부지의 니켈 오염원은 지질학적 요인이 더 관련한 것으로 앞서 평가되었고, 이 정보를 배경으로 니켈의 작물 전이 · 축적 정도를 평가하는 것은 해당부지의 오염특성을 파악하고 합리적인 작물재배 환경 관리를 위한 중요한 정보가 될 수 있다. 이는 해당부지의 작물별 BCF 산정 결과를 통해서도 재확인할 수 있었다.

4. 결 론

연구대상 농경지의 비소, 납, 크롬, 니켈, 코발트를 대상으로 오염원을 평가한 결과, 비소와 납의 오염원이 유사하고, 크롬, 니켈, 코발트의 오염원이 유사할 것으로 판단되었다. 특히 크롬, 니켈, 코발트는 인간의 활동으로 인한 오염물질의 부화보다 특정 모암의 풍화로 인한 지질학적 요인에 의한 부화일 가능성이 더 높은 것으로 평가되었다.

오염물질 중 니켈을 대상으로 중금속의 농작물 전이 및 축적 양상을 평가한 결과, 연구대상 농경지의 니켈 함량은 전함량 기준으로는 다소 높지만 실제 작물로 전이되고 축적되는 함량은 낮은 것으로 판단되었다. 농경지 오염물질의 특성을 평가하기 위해 오염물질의 농도 평가와 더불어 오염물질의 오염원을 파악하고, 이 물질의 작물로의 전이 가능성을 평가하는 것이 필요하다. 다양한 평가법에 의한 결과를 종합적으로 평가하되, 평가부지의 오염물질을 대상으로 한 다변량 통계분석, 토양-식물간 생물축적계수(BCF)를 필수적으로 평가하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

본 연구에서 제시한 평가기법을 적용하여 중금속의 오염원, 작물에 전이될 수 있는 중금속의 함량, 오염부지에서 재배중인 작물의 BCF 등을 평가하고, 이 정보들을 종합적으로 반영하여 전함량 평가를 통한 토양오염 관리와 더불어 오염농경지 관리계획을 세운다면 오염부지의 오염 특성이 반영된 합리적인 관리방안이 구축될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였음(NIER-2017-03-01-011). 본 연구는 2017년도 국립환경과학원 박사후 연수과정 지원사업에 의해 이루어진 것임.

References

- Alloway, B.J., 2013, Sources of heavy metals and metalloids in soils, In: B.J. Alloway (ed.), *Heavy Metals in Soils*, Springer, Dordrecht, p. 11-50.
- Alloway, B.J., Jackson, A.P., and Morgan, H., 1990, The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources, *Sci. Tot. Environ.*, **91**, 223-236.
- Anjos, C., Magalhães, M.C., and Abreu, M.M., 2012, Metal (Al, Mn, Pb and Zn) soils extractable reagents for available fraction assessment: comparison using plants, and dry and moist soils from the Braal abandoned lead mine area, Portugal, *J. Geochem. Explor.*, **113**, 45-55.
- Barbieri, M., 2016, The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (I_{geo}) to evaluate the soil contamination, *J. Geol. Geophys.*, **5**(237), 2.
- Barman, M., Datta, S.P., Rattan, R.K., and Meena, M.C., 2015, Chemical fractions and bioavailability of nickel in alluvial soils, *Plant Soil Environ.*, **61**(1), 17-22.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., and Gomez-Eyles, J.L., 2010, Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil, *Environ. Pollut.*, **158**, 2282-2287.
- Birch, G.F., Russell, A.T., and Mudge, S.M., 2008, Normalisation techniques in the forensic assessment of contaminated environments, In: *Methods in environmental forensics*, CRC Press, p. 251-276.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., and Shotyk, W., 2000, Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils, *Sci. Tot. Environ.*, **249**, 257-280.
- Borodin, L.S., 1998, Estimated chemical composition and petrochemical evolution of the upper continental crust, *Geochem. Int.*, **37**(8), 723-734.
- Buchter, B., Davidoff, B., Amacher, M.C., Hinz, C., Iskandar, I.K., and Selim, H.M., 1989, Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements, *Soil Sci.*, **148**(5), 370-379.
- Cabrera, F., Clemente, L., Barrientos, E.D., López, R., and Murillo, J.M., 1999, Heavy metal pollution of soils affected by the Guadimar toxic flood, *Sci. Tot. Environ.*, **242**(1-3), 117-129.
- CEC, 2006, Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: thematic strategy for soil protection, SEC(2006)620, SEC(2006)1165, Brussels: Commission of the European Communities (CEC).
- Chen, C., Huang, D., and Liu, J., 2009, Functions and toxicity of nickel in plants: recent advances and future prospects, *Clean*, **37**, 304-313.
- Christensen, T.H. and Haug, P.M., 1999, Solid phase cadmium and the reactions of aqueous cadmium with soil surfaces. In: *Cadmium in soils and plants*, Springer, Netherlands, p. 65-96.
- Clarke, F.W., 1889, The relative abundance of the chemical elements, *Philos. Soc. Washington Bull.*, **11**, 131-142.
- Clarke, F.W. and Washington, H.S., 1924, The composition of the Earth's crust, Geological Survey Professional Paper 127, 117 p.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., and Perdix, E., 2006, Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes, *Environ. Sci. Technol.*, **40**(8), 2525-2530.
- Condie, K.C., 1993, Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales, *Chem. Geol.*, **104**, 1-37.
- D'amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G., and Ryan, J.A.,

- 2005, Methods for speciation of metals in soils: a review, *J. Environ. Qual.*, **34**(5), 1707-1745.
- Dartan, G., Taşpinar, F., and Toröz, İ., 2015, Assessment of heavy metals in agricultural soils and their source apportionment: a Turkish district survey, *Environ. Monit. Assess.*, **187**(3), 99.
- Davis, H.T., Aelion, C.M., McDermott, S., and Lawson, A.B., 2009, Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation, *Environ. Pollut.*, **157**(8-9), 2378-2385.
- Degryse, F., Smolders, E., and Parker, D.R., 2009, Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review, *Eur. J. Soil Sci.*, **60**, 590-612.
- Dragović, S., Mihailović, N., and Gajić, B., 2008, Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources, *Chemosphere*, **72**(3), 491-495.
- Eade, K.E., and Fahrig, W.F., 1973, Regional, lithological, and temporal variation in the abundances of some trace elements in the Canadian Shield, *Geol. Surv. Can. Paper*, 72-46, 46 p.
- Fahrig, W.F. and Eade, K.E., 1968, The chemical evolution of the Canadian Shield, *Can. J. Earth Sci.*, **5**, 1247-1252.
- Feng, H., Han, X., Zhang, W., and Yu, L., 2004, A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization, *Mar. Pollut. Bull.*, **49**(11-12), 910-915.
- Gao, S., Luo, T.C., Zhang, B.R., Zhang, H.F., Han, Y.W., Hu, Y.K., and Zhao, Z.D., 1998, Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1959-1975.
- Gerritse, R.G., Van Driel, W., Smilde, K.W., and Van Luit, B., 1983, Uptake of heavy metals by crops in relation to their concentration in the soil solution, *Plant Soil*, **75**(3), 393-404.
- Gibbs, R.J., 1993, Metals of the bottom muds in Townsville harbor, Australia, *Environ. Pollut.*, **81**(3), 297-300.
- González-Acevedo, Z.I., García-Zarate, M.A., Núñez-Zarco, E.A., and Anda-Martín, B.I., 2018, Heavy metal sources and anthropogenic enrichment in the environment around the Cerro Prieto Geothermal Field, Mexico, *Geothermics*, **72**, 170-181.
- Guo, L., Zhao, W., Gu, X., Zhao, X., Chen, J., and Cheng, S., 2017, Risk assessment and source identification of 17 metals and metalloids on soils from the half-century old Tungsten mining areas in Lianhuashan, Southern China, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **14**(2), 1475.
- Gupta, A.K. and Sinha, S., 2007, Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. *Vaibhav*) grown on tannery waste contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **149**(1), 144-150.
- He, Q., Ren, Y., Mohamed, I., Ali, M., Hassan, W., and Zeng, F., 2013, Assessment of trace and heavy metal distribution by four sequential extraction procedures in a contaminated soil, *Soil Water Res.*, **8**(2), 71-76.
- Hu, Y. and Cheng, H., 2013, Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(8), 3752-3760.
- Hu, Y., Liu, X., Bai, J., Shih, K., Zeng, E.Y., and Cheng, H., 2013, Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**(9), 6150-6159.
- KFDA (Korea Food and Drug Administration), 2006, The study on heavy metal of agricultural product in Jeju-do, Korea Food and Drug Administration, Chengju.
- Kim, K.R., Owens, G., Naidu, R., and Kim, K.H., 2007, Assessment techniques of heavy metal bioavailability in soil: a critical review, *Kor. J. Soil Sci. Fert.*, **40**(4), 311-325.
- Kim, K.R., Owens, G., and Kwon, S.L. 2010. Influence of Indian mustard (*Brassica juncea*) on rhizosphere soil solution chemistry in long-term contaminated soils: a rhizobox study, *J. Environ. Sci.*, **22**(1), 98-105.
- Kong, X., 2014, China must protect high-quality arable land, *Nature*, **506**, 7.
- Lago-Vila, M., Arenas-Lago, D., Andrade, L., and Vega, F.A., 2014, Phytoavailable contents of metals in soils from copper mine tailings (Touro mine, Galicia, Spain), *J. Geochem. Explor.*, **147**, 159-166.
- Lago-Vila, M., Arenas-Lago, D., Rodríguez-Sejido, A., Andrade Couce, M.L. and Vega, F. A., 2015, Cobalt, chromium, and nickel contents in soils and plants from a serpentinite quarry, *Solid Earth*, **6**, 323-335.
- Li, S. and Jia, Z., 2018, Heavy metals in soils from a representative rapidly developing megacity (SW China): levels, source identification and apportionment, *Catena*, **163**, 414-423.
- Likuku, A.S., Mmolawa, K.B., and Gaboutloeloe, G.K., 2013, Assessment of heavy metal enrichment and degree of contamination around the copper-nickel mine in the Selebi Phikwe Region, Eastern Botswana, *Environ. Ecol. Res.*, **1**(2), 32-40.
- Lim, G.H., Kim, K.H., Seo, B.H., and Kim, K.R., 2014, Distribution of phytoavailable heavy metals in the Korean agricultural soils affected by the abandoned mining sites and soil properties influencing on the phytoavailable metal pools, *Kor. J. Soil Sci. Fert.*, **47**(3), 191-198.
- Linglong, C., Haitiao, T., Jie, Y., Ping, S., Quansheng, L., Lali, W., Zhixin, N., and Xiaojuan, P., 2015, Multivariate analyses and evaluation of heavy metals by chemometric BCR sequen-

- tial extraction method in surface sediments from Lingdingyang Bay, south China, *Sustainability*, **7**, 4938-4951.
- Liu, Y.P., Cheng, B.Y., Shyu, G.S., and Chang, T.K., 2010, Combining a finite mixture distribution model with indicator kriging to delineate and map the spatial patterns of soil heavy metal pollution in Chunghua County, central Taiwan, *Environ. Pollut.*, **158**(1), 235-244.
- Loska, K., Wiechula, D., and Korus, I., 2004, Metal contamination of farming soils affected by industry, *Environ. Int.*, **30**(2), 159-165.
- Luo, X.S., Xue, Y., Wang, Y.L., Cang, L., Xu, B., and Ding, J., 2015, Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles, *Chemosphere*, **127**, 152-157.
- Ma, L., Yang, Z., Li, L., and Wang, L., 2016, Source identification and risk assessment of heavy metal contaminations in urban soils of Changsha, a mine-impacted city in Southern China, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**(17), 17058-17066.
- Manna, A. and Maiti, R., 2017, Geochemical contamination in the mine affected soil of Raniganj Coalfield - a river basin scale assessment, *Geosci. Front.*, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.10.011>
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., and Díez, S., 2017, Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinu River Basin, Colombia, *Environ. Res.*, **154**, 380-388.
- Mazurek, R., Kowalska, J., Gąsior, M., Zadrozny, P., Józefowska, A., Zaleski, T., Kępk, W., Tymczuk, M., and Orłowska, K., 2017, Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution, *Chemosphere*, **168**, 839-850.
- McBride, M., Sauvé, S., and Hendershot, W., 1997, Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils, *Eur. J. Soil Sci.*, **48**(2), 337-346.
- McLennan, S., M., 2001, Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust, *Geochem. Geophys. Geosys.*, **2**, 200GC00109.
- Memoli, V., Eymar, E., García-Delgado, C., Esposito, F., Santorufo, L., De Marco, A., Barile, R., and Maisto, G., 2018, Total and fraction content of elements in volcanic soil: natural or anthropogenic derivation, *Sci. Tot. Environ.*, **625**, 16-26.
- Menzies, N.W., Donn, M.J., and Kopittke, P.M., 2007, Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils, *Environ. Pollut.*, **145**(1), 121-130.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., and Sánchez, J., 2006, Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis, *Chemosphere*, **65**(5), 863-872.
- Ming-Kai, Q.U., Wei-Dong, L.I., Zhang, C.R., Shan-Qin, W.A.N.G., Yong, Y.A.N.G., and Li-Yuan, H.E., 2013, Source apportionment of heavy metals in soils using multivariate statistics and geostatistics, *Pedosphere*, **23**(4), 437-444.
- Miller, W.P., and Miller, D.M., 1987, A micro-pipette method for soil mechanical analysis, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **18**(1), 1-15.
- MOEJ (Ministry of the Environment, Government of Japan), 2012, Revised-guideline on the investigation and countermeasure based on the soil contamination countermeasures Act, Ministry of the Environment, Government of Japan.
- Monterroso, C., Rodríguez, F., Chaves, R., Díez, J., Becerra-Castro, C., Kidd, P.S., and Macas, F., 2014, Heavy metal distribution in mine-soils and plants growing in a Pb/Zn-mining area in NW Spain, *Appl. Geochem.*, **44**, 3-11.
- Müller, G., 1969, Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, *Geojournal*, **2**(3), 108-118.
- Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S., and Tiller, K.G., 1994, Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils, *Eur. J. Soil Sci.* **45**(4), 419-429.
- Novozamsky, I., Lexmond, T.M., and Houba, V.J.G., 1993, A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants, *Int. J. Analyt. Chem.*, **51**(1-4), 47-58.
- Pan, L., Ma, J., Hu, Y., Su, B., Fang, G., Wang, Y., Wang, Z., Wang, L., and Xiang, B., 2016a, Assessment of levels, potential ecological risk, and human health risk of heavy metals in the soils from a typical county in Shanxi Province, China, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**(19), 19330-19340.
- Pan, L.B, Ma, J., Wang, X.L., Hou, H., 2016b, Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province China: levels, sources and spatial distribution, *Chemosphere*, **148**, 248-254.
- Peralta-Videa, J.R., Lopez, M.L., Narayan, M., Saube, G., and Gardea-Torresdey, J., 2009, The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plant: implications for the food chain, *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, **41**(8-9), 1665-1677.
- Peucker-Ehrenbrink, B., and Jahn, B.M., 2001, Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: loess and the upper continental crust, *Geochem. Geophys. Geosys.* **2**, 2001GC000172.
- Plank, T. and Langmuir, C.H., 1998, The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle, *Chem. Geol.* **145**, 325-394.
- 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. Acta*, **504**(2), 217-226.

- Qiao, M., Cai, C., Huang, Y., Liu, Y., Lin, A., Zheng, Y., 2011, Characterization of soil heavy metal contamination and potential health risk in metropolitan region of northern China, *Environ. Monit. Assess.*, **172**(1-4), 353-365.
- Ramachandran, V., and D'ØSouza, S.F., 2013, Adsorption of nickel by Indian soil, *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **13**(1), 165-173.
- Rastmanesh, F., Moore, F., Keshavarzi, B., 2010, Speciation and phytoavailability of heavy metals in contaminated soils in Sarcheshmeh area, Kerman Province, Iran, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **85**(5), 515-519.
- Ratuzny, T., Gong, Z., and Wilke, B.M., 2009, Total concentrations and speciation of heavy metals in soils of the Shenyang Zhangshi Irrigation Area, China, *Environ. Monit. Assess.*, **156**(1-4), 171-180.
- Ravichandran, M., Baskaran, M., Santschi, P.H., and Bianchi, T., 1995, History of trace metal pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(6), 1495-1503.
- RDA (Rural Development Administration), 2006, Background level of nickel in agricultural fields and establishment of criteria for soil contamination, Rural Development Administration, Rural Development Administration, Suwon.
- Rodríguez-Oroz, D., Lasheras, E., Elustondo, D., and Garrigó, J., 2017, Assessment of indexes for heavy metal contamination in remote areas: a case study in a Pyrenean Forest, Navarra, Spain, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **98**(1), 91-96.
- Ronov, A.B. and Yaroshevskiy, A.A., 1976, A new model for the chemical structure of the Earth's crust, *Geochem. Int.*, **13**(6), 89-121.
- Rubio, B., Nombela, M.A., and Vilas, F., 2000, Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution, *Mar. Pollut. Bull.*, **40**(11), 968-980.
- Rudnick, R.L. and Gao, S., 2003, Composition of the continental crust, In: R.L. Rudnick(ed.), *The Crust*, Treatise on Geochemistry, vol. 3, p. 1-64.
- Ruiz, F., 2001, Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast, *Mar. Pollut. Bull.*, **42**(6), 481-490.
- Sadhu, K., Adhikari, K., and Gangopadhyay, A., 2012, Assessment of heavy metal contamination of soils in and around open cast mines of Raniganj area, India, *Int. J. Environ. Eng. Res.*, **1**(2), 77-85.
- Saleem, M., Iqbal, J. and Shah, M.H., 2015, Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments - a case study from Mangla Lake, Pakistan, *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.*, **4**, 27-36.
- Schwertmann, V.U., 1964, The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate, *Z. Pflanzenernahr. Dung. Bodenkunde*, **105**, 194-201.
- Seo, B.H., Lim, G.H., Kim, K.H., Kim, J.H., Hur, J.H., Kim, W.I. and Kim, K.R., 2013, Comparison of single extractions for evaluation of heavy metal phytoavailability in soil, *Kor. J. Environ. Agri.* **32**(3), 171-178.
- Seregin, I.V., and Kozhevnikova, A.D., 2006, Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants, *Russ. J. Plant Physiol.* **53**, 257-277.
- Shaw, D.M., Reilly, G.A., Muysson, J.R., Pattenden, G.E., and Campbell, F.E., 1967, An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian shield, *Can. J. Earth Sci.* **4**, 829-853.
- Shaw, D.M., Dostal, J., and Keays, R.R., 1976, Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada, *Geochem. Cosmochim. Acta* **40**, 73-83.
- Sheppard, S., Long, J., Sanipelli, B., and Sohlenius, G., 2009, Solid/liquid partition coefficients (Kd) for selected soils and sediments at Forsmark and Laxemar-Simpevarp, Svensk kärnbränslehantering (SKB).
- Silveira, M.L., Alleoni, L.R.F., O'connor, G.A., and Chang, A.C., 2006, Heavy metal sequential extraction methods - a modification for tropical soils, *Chemosphere*, **64**(11), 1929-1938.
- Sims, K.W.W., Newsom, H.E., and Gladney, E.S., 1990, Chemical fractionation during formation of the Earth's core and continental crust: clues from As, Sb, W, and Mo, In: H.E. Newsom, J.H. Jones, and J.H. Newsom(eds.), *Origin of the Earth*, Oxford University Press, New York, p. 291-317.
- Sposito, G., Lund, L.J., and Chang, A.C., 1982, Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**(2), 260-264.
- Stoffers, P., Glasby, G.P., Wilson, C.J., Davis, K.R., and Walter, P., 1986, Heavy metal pollution in Wellington Harbour, New Zealand. *J. Mar. Freshwat. Res.*, **20**(3), 495-512.
- Su, D.C. and Wong, J.W.C., 2004, Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge, *Environ. Inter.*, **29**(7), 895-900.
- Sun, C.I., Kim, D.J., Lee, Y.W., and Kim, S.S., 2015, Pollution and ecological risk assessment of trace metals in surface sediments of the Ulsan-Onsan Coast, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Energy*, **18**(4), 245-253.
- Sungur, A., Soylak, M., and Ozcan, H., 2014, Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability, *Chem. Spec. Bioavailab.*, **26**(4), 219-230.
- Sutherland, R.A., Tolosa, C.A., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2000, Characterization of selected element concentrations and

- enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **38**, 428-438.
- Taiwo, A.M., Harrison, R.M., and Shi, Z., 2014, A review of receptor modeling of industrially emitted particulate matter, *Atmos. Environ.*, **97**, 109-120.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985, The continental crust: Its composition and evolution, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312 p.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1995, The geochemical evolution of the continental crust, *Rev. Geophys.* **33**, 241-265.
- Tepanosyan, G., Sahakyan, L., Belyaeva, O., Maghakyan, N., and Saghatelyan, A., 2017, Human health risk assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia, *Chemosphere*, **184**, 1230-1240.
- Tessier, A., Campbell, P.G., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analyt. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Tokalioglu, S., Yilmaz, V., and Kartel, S., 2010, An assessment of metal sources by multivariate analysis and speciation of metals in soil samples using the BCR sequential extraction procedure, *Soil Air Water*, **38**(8), 713-718.
- Tuzen, M., Sesli, E., and Soylak, M., 2007, Trace element levels of mushroom species from East Black Sea region of Turkey, *Food Control*, **18**(7), 806-810.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., and Griepink, B., 1992, B. EUR report. CEC Brussels, 14763, 1992:85.
- Wali, A., Colinet, G., and Ksibi, M., 2014, Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction in soils contaminated by phosphogypsum in Sfax, Tunisia, *Environ. Res. Eng. Manag.*, **4**(70), 14-26.
- Walkley, A. and Black, I.A., 1934, An examination of degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, **37**(1), 29-38.
- Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tao, S., 2005, Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish, *Sci. Total Environ.*, **350**(1-3), 28-37.
- Wedepohl, H., 1995, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1239.
- Wiseman, C.L., Zereini, F., and Püttmann, W., 2015, Metal and metalloid accumulation in cultivated urban soils: a medium-term study of trends in Toronto, Canada, *Sci. Tot. Environ.*, **538**, 564-572.
- Wuana, R.A., and Okieimen, F.E., 2011, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *ISRN Ecol.*, **2011**.
- Xu, Y., Sun, Q., Yi, L., Yin, X., Wang, A., Li, Y., and Chen, J., 2014, The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): implications for historical pollution, *Sci. Total Environ.*, **493**, 729-736.
- Ye, C., Li, S., Zhang, Y., and Zhang, Q., 2011, Assessing soil heavy metal pollution in the water-level-fluctuation zone of the Tree Gorges Reservoir, China, *J. Hazard. Mater.*, **191**(1-3), 366-372.
- Yu, S., and Li, X.D., 2011, Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: implications for assessing the risk to human health, *Environ. Pollut.* **159**(5), 1317-1326.
- Yu, X., Yan, Y., and Wang, W.X., 2010, The distribution and speciation of trace metals in surface sediments from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China, *Mar. Pollut. Bull.*, **60**(8), 1364-1371.
- Zhang, C., 2006, Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland, *Environ. Pollut.*, **142**(3), 501-511.
- Zhang, J., and Liu, C.L., 2002, Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **54**(6), 1051-1070.
- Zhang, X.Y., Lin, F.F., Wong, M.T., Feng, X.L., and Wang, K., 2009, Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang Contry, China, *Environ. Monit. Assess.*, **154**(1-4), 439.
- Zhao, L., Xu, Y., Hou, H., Shangguan, Y., and Li, F., 2014, Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China, *Sci. Tot. Environ.*, **468**, 654-662.
- Zhou, J., Feng, K., Pei, Z., Meng, F., and Sun, J., 2016, Multivariate analysis combined with GIS to source identification of heavy metals in soils around an abandoned industrial area, Eastern China. *Ecotoxicol.*, **25**(2), 380-388.
- Zimmerman, A.J., and Weindorf, D.C., 2010, Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures, *Int. J. Analyt. Chem.*, **2010**.