자원환경지질, 제36권, 제3호, 159-170, 2003
Econ. Environ. Geol., 36(3), 159-170, 2003

용출액의 pH 변화가 토양내 중금속 용출에 미치는 영향과 그에 따른 국내 토양 오염 공정시험방법의 문제점

오창환[1]* · 유연희[1] · 이평구[2] · 이영엽[1]
[1]전북대학교 지구환경과학과, [2]한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

The Effects of pH Change in Extraction Solution on the Heavy Metals Extraction from Soil and Controversial Points for Partial Extraction in Korean Standard Method

Chang Whan Oh[1]*, Youn Hee Yu[1], Pyeong Koo Lee[2] and Young Up Lee[1]
[1]*Dept. of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University*
[2]*Div. of Geological & Envirommental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*

Heavy metals are extracted from Chonju stream sediment, roadside soils and sediments along Honam expressway, soils and tailings from mining area using three different methods (partial extraction in Standard Method, partial extraction method with maintaining 0.1 N of extraction solution and Sequential Extraction Method). In samples having buffer capacity against acid, pH 1 (0.1 N HCl) of extraction solution can not be maintained and pH of extraction solution increases up to 8.0 when partial extraction in Standard Method is used. The averages and ranges of HPE(heavy metals extracted using partial extraction in Standard Method)/HPEM(heavy metals extracted using partial extraction method with maintaining 0.1 N of extraction solution) values are 0.479 and 0.145~0.929 for Cd, 0.534 and 0.078~0.928 for Zn, 0.432 and 0.041~0.992 for Mn, 0.359 and 0.011~0.874 for Cu, 0.150 and 0.018~0.530 for Cr, 0.219 and 0.003~0.853 for Pb, and 0.088 and 1.73×10^{-5}~0.303 for Fe. These data indicate that the difference between HPE and HPEM is large in the order of Fe, Cr, Pb, Cu, Mn, Cd and Zn. The amounts of heavy metals extracted decreases in the follow order; Sum III (sum of fraction I, II, III in sequential extraction)>HPEM>Sum III (sum of fraction I and II)>HPE for Zn, Cd and Mn and Sum III>HPEM>HPE for Cr and Fe. In the case Cr, Sum II is lower than HPEM and higher than HPE. In case of Cu, extracted heavy metals is large in the order Sum IV>HPEM>Sum III≅HPE. HPE/HPEM value decreases with increasing the amount of HCl used for maintaining 0.1 N of extraction solution. For samples with high buffer capacity, HPE/HPEM value in all elements is lower than 0.2. On the other hand, for samples with low buffer capacity, HPE/HPEM value are over 0.2 and many samples have values higher than 0.6 for Zn, Cd Mn and Cu due to the small difference between Sum II and Sum III, and relatively higher mobility. However, for Fe and Cr, HPE/HPEM value is below 0.2 even for samples with low buffer capacity due to their low mobility and big difference between Sum II and Sum III. This study indicates that the partial extraction method in Korean Standard Method of soil is not suitable for an assessment of soil contamination in area where buffer capacity of soil can be decreased or lost because of a long term exposure to environmental damage such as acidic rain.

Key words : *Partial extraction, Standard Method, 0.1 N extraction solution, sequential extraction, buffer capacity*

전주시 하천 퇴적물시료, 호남고속도로 주변의 토양과 퇴적물 시료, 광산주변 광미 및 토양시료를 대상으로 토양오염 공정시험방법상의 용출법, 0.1 N 유지용출법, Tessier *et al.*(1979)의 연속추출방법을 적용하여 중금속을 추출하고 그 결과를 비교하였다. 공정시험방법상의 용출법 사용시 산에 대한 완충능력이 있는 시료는 용출액의 pH 1(0.1N HCl)이 유지되지 못했고 용출액의 pH가 최고 8.0까지 증가하였다. 또한, 토양오염 공정시험방법상의 용출법 사용시 중금속 추출

*Corresponding author: ocwhan@moak.chonbuk.ac.kr

량(HPE)/0.1 N 유지용출법 사용시 중금속 추출량(HPEM) 값의 평균치와 범위는 Cd의 경우 0.479와 0.145~0.929, Zn의 경우 0.534와 0.078~0.928, Mn의 경우 0.432와 0.041~0.992, Cu의 경우 0.359와 0.011~0.874, Cr의 경우 0.150과 0.018~0.530, Pb의 경우 0.219와 0.003~0.853, 그리고 Fe의 경우 0.088과 1.73×10^{-5}~0.303이다. 이는 두 전처리 방법에 의해 추출된 중금속량의 차이가 Fe>Cr>Pb>Cu>Mn>Cd>Zn 순임을 지시한다. HPE, HPEM과 연속추출법 비교시 Zn, Cd, Mn의 경우 추출량은 대체적으로 연속추출 3단계까지의 합≥0.1 N 유지용출법>연속추출 2단계까지의 합≥용출법 순이었으며, Cr과 Fe의 경우 연속추출 3단계까지 합≫0.1 N 유지용출법>용출법 순이었으며 연속추출 2단계 까지 합은 Cr의 경우 0.1 N 유지용출법의 추출량보다 낮았고 용출법의 추출량보다 높았다. Cu의 경우 연속추출 4단계까지의 합≥0.1 N 유지용출법>3단계까지의 합≒용출법으로 나타났다. 0.1 N 유지위해 첨가된 염산의 양이 증가할수록, 즉 시료내의 산에 대한 완충능력이 증가할수록 HPE/HPEM 값이 감소하며, 완충능력이 큰 시료의 경우 모든 원소에서 HPE/HPEM이 0.2보다 낮다. 완충능력이 낮은 시료의 경우 Zn, Cd, Mn, Cu는 연속추출 1, 2단계의 합과 연속추출 3단계의 중금속 추출함량간의 차이가 적고, 다른 원소에 비해서 상대적인 유동도가 높기 때문에 HPE/HPEM이 대체적으로 0.2보다 높으며 0.6이상의 값을 갖는 시료가 많다. 그러나, Fe, Cr의 경우는 상대적으로 Zn, Cd, Mn, Cu에 비해 유동도가 낮고, 연속추출 3단계의 함량이 1+2단계의 함량과 차이가 커 완충능력이 낮은 시료의 HPE/HPEM 값도 전반적으로 0.2보다 낮다. 이러한 연구결과는 국내 토양오염 공정시험방법상의 전처리 방법인 용출법이 장래에 장기적으로 산성비와 같은 환경피해에 노출되어 토양의 완충능력이 감소하거나 상실될 수 있는 지역의 오염평가에 적합치 않을 가능성을 제시한다.

주요어 : 공정시험법, 용출법, 0.1 N 유지용출법, 연속추출, 완충능력

1. 서 론

토양은 식물생산의 기반으로서 가장 중요한 역할을 하고 있으며 인간의 생활과 깊은 관계 를 가지고 있다. 따라서, 토양오염이 지금까지는 농경지 및 삼림에만 국한되어 거론되어 왔으나 최근에는 그 대상지역이 광산주변, 도로주변, 도시지역, 폐기물 처분장 지역으로 확대되고 있다(박천영 등, 1995; Harrison *et al.*, 1981; 안주성과 전효택, 1996; 김경웅과 손호웅, 1994). 토양이 중금속에 의하여 오염된 경우 오염된 토양의 복구가 매우 어려우며 토양내 중금속의 일부는 농작물 등에 흡수되어 동물 및 인체에 축적되면 신진대사의 장애 등 심한 유독성을 일으킬 뿐 아니라 주변 대기 및 수질을 오염시킨다(임연풍, 1996; Nriagu and Pacyna, 1988; Davies, 1983). 세계 각국에서는 이러한 토양오염 문제의 심각성을 인식하여 관계 법령 정비하고, 오염의 방지 및 처리대책을 수립하고 있다(정교철 등, 1999; 오종기, 1997; 이민효, 1998). 우리나라의 경우에는 1996년에 관계법령이 정비되어 토양오염에 대한 대책을 수립하였다(환경부, 1996).

국외에서는 대부분 토양의 중금속 오염도를 측정하기 위하여 용출법보다 더 많은 중금속이 추출되는 산분해법을 사용하고 있다(USA-EPA, 1992; 독일표준방법, 1995). 이에 반해 국내의 토양오염 공정시험방법에서는 Zn, Ni 추출시 산분해법에 가까운 방법을 사용하는 반면, Cd, Cu, Pb, Cr^{6+} 추출시 0.1 N HCl용액으로 산처리하여 1시간을 진탕한 후 이를 필터로 여과하여 분석용액을 추출하는 용출법을 사용하고 있다(환경부, 2001). 이와 같이 국내 토양오염 평가는 일부 중금속에 대해서는 상대적으로 중금속이 적게 추출되는 용출법을 사용하고 있음에도 불구하고 이들 중금속에 대한 기준치는 중금속이 상대적으로 많이 추출되는 산분해법을 사용하는 국가의 기준치와 비슷하거나 높게 책정된 문제점을 갖고 있다(오종기, 1997; 오창환 등, 2001). 오창환 등(2001)은 하천, 고속도로 주변, 광산지역으로부터 채취된 시료를 대상으로 국내 공정시험방법인 용출법과 산분해법, 그리고 완전용해법의 전처리를 적용해 중금속을 추출하고 그 결과를 국내외 기준치와 비교하였다. 오창환 등(2001)의 연구결과에 따르면 국내 토양오염 공정방법상의 용출법 사용시 산분해법에 비해 1.2~2806배 가량 적게 추출됨에도 불구하고 국내 기준치는 산분해를 사용하는 국외 기준치와 비슷하거나 많게는 15배 가량 높게 책정되어있다.

용출법과 산분해법에 의해 추출된 중금속의 큰 차이는 오창환 등(2001)의 연구에서 제시한 토양내 중금속의 존재형태 차이에 의한 것뿐만 아니라, 토양 각각이 갖고 있는 산에 대한 완충능력의 차이에 기인할 수 있다. 시료 내에는 완충물질이 존재하기 때문에 용출법 사용시 최초의 0.1 N HCl(pH=1)용액이 유지되지 않는다. 예로서, 방해석과 같은 탄산염 물질이 산과 반응하면 수소이온을 소모한다. 그 결과 완충능력이 높은 토양에서는 용출액의 pH가 증가하게 되어 토양시료로

부터 추출되는 중금속의 양이 변화하게 된다. 장기간 산성비에 노출된 토양의 경우, 토양으로부터 유출되는 중금속량은 초기에는 시료의 완충정도에 의해 제한을 받겠지만 시간이 지남에 따라 시료의 완충능력이 소모되어 실제 시료내에서 유출될 수 있는 중금속량에 의해 결정된다. 따라서, 완충능력이 높은 토양의 경우 현재 국내 공정법상의 용출법이 중금속 오염정도를 추정하는데 적절치 않을 수 있다. 하지만, 전처리 용액이 0.1N을 유지하지 못하는 경우 토양으로부터의 중금속 추출량에 어느 정도의 변화가 일어나는지에 대한 자세한 연구는 실행되지 못한 실정이다.

본 연구에서는 다양한 중금속 성분을 가질 것으로 예상되는 전주시 하천 퇴적물시료, 호남고속도로 주변의 토양과 퇴적물시료, 광상주변 광미 및 토양시료를 대상으로 하여, 토양오염 기준치에 포함된 Cu, Pb, Cd 외에 Fe, Mn, Zn, Cr에 대해서 토양오염 공정시험법상의 용출법(0.1 N HCl)으로 처리시 1시간 진탕 후 pH가 어느 정도 증가하며, 그 결과는 시료내의 중금속 추출량에 어떠한 영향을 미치는 가를 연구하였다.

2. 전처리 및 화학적 분석방법

2.1. 용출법/0.1 N 유지용출법/연속추출방법

본 연구에서는 각 시료내의 중금속을 추출하기 위해 용출법, 0.1 N 유지용출법 그리고 연속추출방법의 세 가지 전처리 방법을 이용하였다. 용출법은 토양오염 공정시험방법에 제시되어있는 10 g의 시료에 50 ml의 0.1 N HCl을 가해 30°C에서 1시간 진탕하는 방법을 이용했다(환경부, 2001).

0.1 N 유지용출법은 본 연구에서 0.1 N을 유지하기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. 0.1 N HCl로 용출후 측정한 pH 값이 1.1이하인 시료의 중금속 추출량은 0.1 N을 유지시킨 용액을 이용한 전처리 방법과 큰 변화가 없을 것으로 생각되어 용출후 pH 값이 1.1이상인 시료에 대해서만 0.1 N을 유지시킨 용액을 이용한 전처리 방법을 사용하여 중금속을 추출하였다. 토양오염 공정시험방법상의 용출조건과 유사하게 30°C에서 1시간동안 진탕시키기 위해 hot plate와 stirrer 겸용장치를 이용하였다. 시료 10 g과 0.1 N HCl 50 ml를 사용하였고 magnetic bar를 이용해 시료를 회전시킴으로써 진탕을 대신하였고 온도는 30°C로 유지하였다. 실험과정 동안의 지속적인 pH 변화 측정을 위해 시료가 들어있는 비이커 안에 pH meter를 계속 꽂아두었고, 진탕동안 시료와 용출시약간의 반응으로 인해 변화하는 0.1 N(pH=1.0)의 산도를 유지해주기 위해서 약 3 N과 6 N HCl을 적정시약으로 사용하였다. 두 가지의 적정시약을 사용한 이유는 pH 변화가 큰 시료에 3N HCl만으로 적정하면 첨가된 적정시약의 양이 많아 시료의 희석 배수가 커지기 때문이다. 또한 추가된 HCl의 양을 알기 위해 auto pipette을 사용하였다. 초기 용출을 시작하기전 용출액의 pH가 1인지를 확인하였고, 진탕이 시작된 후에는 지속적으로 pH변화를 살펴보며 초기의 pH(=1.0)보다 증가하면 적정시약을 첨가한 후 시간과 첨가한 산의 양을 기록하였다.

연속추출방법은 오염된 토양과 퇴적물내 중금속의 존재형태 규명을 위해 실시하였으며 Tessier *et al.*(1979)가 제시한 방법을 실시하였다.

- –Fraction I : "exchangeable" 1 M, $MgCl_2$, pH 7.
- –Fraction II : "bound to carbonate", 1 M CH_3COO-Na, HOAc로 pH 5로 조절, 5시간.
- –Fraction III : "bound to amorphous Fe, Mn oxides" 0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$+25% CH_3COOH, pH 2, 96°C, 6시간.
- –Fraction IV : "bound to organic matter" 30% H_2O_2 +85°C, 5시간, 3.2 M CH_3COONH_4+ 20% HNO_3, 30분.
- –Fraction V : "residual", HNO_3+HClO_4, 증발, 6 N HCl, 30분.

2.2. 토양의 pH측정방법 및 용출법 수행후 pH의 측정방법

채취한 토양의 pH는 토양오염 공정시험방법에 제시된 방법과 마찬가지로 100 mesh를 통과한 분석용 시료 5 g을 달아 50 ml 비이커에 취하고 증류수 25 ml를 넣어준 후 유리막대로 저어주는 대신 stirrer를 사용하여 1시간 진탕후에 pH meter를 이용하여 측정하였다(환경부, 2001). 토양오염 공정시험방법상의 용출법 수행후 pH는 용출과정이 끝난 즉시 0.45 μm의 membrane filter로 여과하여 그 여과한 액의 pH를 측정하였다. 시료의 오염을 방지하기 위해 pH electrode 세척에 주의하였다.

2.3. 중금속분석

전처리한 시료내 Cd, Cr, Cu, Mn, Zn, Pb, Fe의 중금속 원소는 ICP-AES(SPECTRO社)를 이용해 측정되었다. 각 원소들의 분석하한값(detection limit)을 살펴보면 다음과 같다. Cr은 0.0016±0.00001 ppm, Cd는 0.0047±0.00327 ppm, Cu는 0.0023±0.0008 ppm, Pb

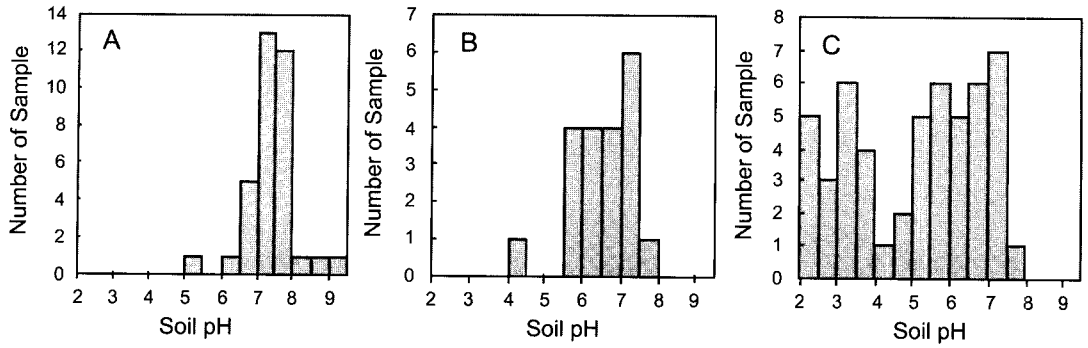

Fig. 1. The distribution chart for the soil pH in samples collected from Chonju stream sediment(A), roadside soils and sediments along Honam expressway(B), soils and tailings from mining areas(C).

는 0.0113±0.00004 ppm, Mn은 0.0007±0.00039 ppm, Fe는 0.0059±0.00036 ppm이다. 분석시 시료 10개마다 LPC(Lab. Performance Check Solution)를 분석해 ±10%를 벗어나면 다시 검정곡선(calibration curve)을 작성함으로써 quality control을 실시하였다. 본 실험실에서 사용된 LPC로써 측정된 각 원소들의 평균오차범위는 Cr은 ±2.08%, Mn은 ±1.39%, Cu는 ±4.50%, Zn은 ±6.64%, Cd는 ±0.38%, Pb는 ±2.37%, Fe는 ±0.81%이다.

3. 분석결과

3.1. 토양 pH와 용출후 pH

토양오염 공정시험방법에 따라 측정한 토양의 pH 측정결과 시료별로 토양의 pH 범위가 다르다(Fig. 1). 전주시 하천퇴적물의 pH는 그 범위가 5.2~9.1이며 주로 7.0~8.0 사이값을 갖는다. 호남고속도로주변 토양 및 퇴적물의 pH는 그 범위가 4.4~7.6이며 주로 5.6~7.6 사이 값으로 하천퇴적물에 비해 약간 산성의 값을 갖는다. 이들 시료에 비해 광산주변 광미 및 토양 시료는 pH 범위가 2.3~7.6으로 넓으며 많은 시료가 산성화되어 있음을 알 수 있다. 시료별로 용출 후 측정한 pH 범위는 다음과 같다(Fig. 2). 전주시 하천퇴적물의 경우 용출후 pH 범위는 1.0~1.4로 평균은 1.1이며 초기용출용액의 pH에서 크게 벗어나지 않았다. 호남고속도로주변 토양 및 퇴적물의 용출후 pH 범위는 1.0~8.0이고 평균은 2.0으로 일부 시료의 경우 soil pH와 유사한 값까지 증가하였다. 광산의 광미 및 토양시료의 용출후 pH는 그 범위가 1.0~5.4이고 평균은 1.6이다. 각 시료별 용출후 pH의 평균은 모두 2를 넘지 않으며 대부분은 1.3 이하에 속한다.

용출후 pH 값이 토양의 pH 값에 접근할수록 토양의 산에 대한 완충능력이 높음을 지시하는 것으로 생각된다.

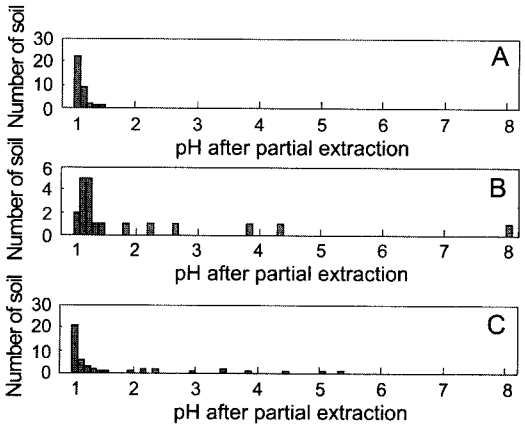

Fig. 2. The distribution chart for the pH after partial extraction in samples collected from Chonju stream sediment(A), roadside soils and sediments along Honam expressway(B), soils and tailings from mining areas(C).

3.2. 각 전처리법에 따라 추출된 중금속량간의 비교

토양오염 공정시험방법상의 용출법 사용시 중금속 추출량(HPE), 0.1 N 유지용출법 사용시 중금속 추출량(HPEM)의 평균값과 표준편차, 최소, 최대값은 Table 1과 같다. HPE/HPEM값은 Table 2에서와 같이 중금속의 종류에 따라 차이가 나며, 시료에 따라서도 차이가 난다. 시료별로 살펴 볼 경우 전주시 하천 퇴적물 시료에서 그 차이가 가장 적으며 Cu, Cd, Zn, Cr의 경우는 호남고속도로 토양 및 퇴적물 시료가 그리고 Pb, Fe의 경우에는 광산 토양 및 광미 시료가 가장 큰 차이를 보여준다(Table 2). 전주시 하천 퇴적물시료와 호남고속도로 일부시료의 경우에는 0.1 N 유지 용출의 경우 Pb가 검출되지 않아 비교할 수 없었다.

Table 1. The mean and range of HPE and HPEM . (unit : mg/kg)

	HPE			HPEM		
	CS	HE	MINE	CS	HE	MINE
Cu	7.43±3.53 1.99~11.93	18.79±13.44 0.19~50.45	786.0±1826 1.48~7266	50.96±31.97 1.67~131.4	17.62±8.80 4.54~28.17	2638±5759 25.78~19820
Pb	4.05±2.07 1.76~7.30	15.80±12.76 0.29~50.9	529.3±816.2 1.98~2090	25.1±24.9 5.83~89.9		1422±1646 15.76~5112
Cd	0.16±0.08 0.05~0.32	0.19±0.08 0.04~0.32	43.51±69.35 3.88~301.3	0.50±0.22 0.11~0.96	0.46±0.19 0.16~0.83	73.36±98.27 4.27~377.6
Fe	400.5±211.0 95.5~716.0	138.8±167.8 0.23~678.5	224.5±407.1 0.17~1327	1782±1004 207.1~4881	2111±859.6 634.7~3503	4016±3028 108.1~9781
Mn	89.19±51.68 19.72~178.2	96.85±47.57 13.98~169.1	406.2±347.2 89.10~1262	217.8±126.9 28.89~447.8	146.0±84.63 29.78~293.0	3468±5494 137.1~21120
Zn	30.32±22.43 5.62~70.10	161.7±90.87 2.51~329.4	2958±3802 281.0~14440	331.0±164.7 6.39~589.2	53.41±39.97 9.77~121.2	6296±7842 444.3~29630
Cr	0.51±0.17 0.31~0.77	0.59±0.34 0.02~1.22	0.48±0.89 0.04~2.95	5.62±5.62 0.09~25.32	3.37±1.37 1.89~6.06	1.94±1.44 0.35~5.44

HPE, heavy metals extracted using partial extraction in standard method; HPEM, heavy metals extracted using partial exraction method with maintaining 0.1 N of extraction solution. CS is Chonju stream sediments, HE is roadside soils and sediments along Honam expressway and MINE is Soils and Tailings from Mining Areas.

Table 2. The mean and range of relative value of HPE against HPEM.

	HPE/HPEM		
	CS	HE	MINE
Cu	0.433±0.048 0.389~0.537	0.349±0.136 0.011~0.523	0.330±0.255 0.018~0.874
Pb		0.331±0.365 0.011~0.853	0.179±0.191 0.003~0.488
Cd	0.330±0.049 0.255~0.400	0.388±0.097 0.145+0.587	0.659±0.222 0.199~0.929
Fe	0.181±0.049 0.090~0.236	0.074±0.054 0.00~0.19	0.053±0.091 0.000~0.303
Mn	0.623±0.152 0.455~0.992	0.434±0.129 0.150~0.684	0.334±0.267 0.041~0.840
Zn	0.575±0.069 0.423~0.648	0.493±0.169 0.078~0.764	0.552±0.224 0.165~0.928
Cr	0.176±0.101 0.087~0.350	0.149±0.117 0.018~0.530	0.124±0.101 0.028~0.308

The same abbreviations in Table 1 are used.

HPE/HPEM 값의 평균치와 범위는 Cd의 경우 0.479와 0.145~0.929, Zn의 경우 0.534와 0.078~0.928, Mn의 경우 0.432와 0.041~0.992, Cu의 경우 0.359와 0.011~0.874, Cr의 경우 0.150과 0.018~0.530, Pb의 경우 0.219와 0.003~0.853, 그리고 Fe의 경우 0.088과 1.73×10^{-5}~0.303이다(Fig. 3). 이는 두

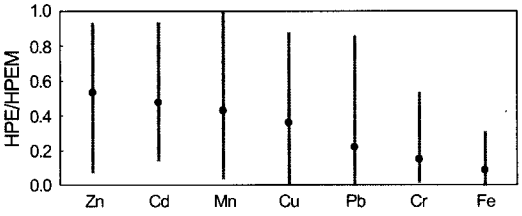

Fig. 3. The range and average of HPE/HPEM value. The black circles represent average. The same abbrevia-tions in Table 1 are used.

전처리 방법에 의해 추출된 중금속량의 차이가 Fe>Cr>Pb>Cu>Mn>Cd>Zn 순임을 지시한다.

3.3. 연속추출 분석결과와 전처리 방법별 결과비교

호남고속도로변 토양시료 일부에 대해 Tessier *et al.*(1979)이 제시한 연속추출을 실시하였고 연속추출 2단계까지 중금속 추출량의 합과 연속추출 3단계, 4단계까지 중금속 추출량의 합을 토양오염공정시험방법상의 용출법 그리고 0.1 N 유지용출법 사용시의 중금속 추출량과 비교해 보았다(Fig. 4). 이후 토양오염공정시험방법상의 용출법을 단순하게 용출법이라 언급하겠다.

Tessier *et al.*(1979)의 연속추출 방법 사용시 1단계에서는 흡착된 중금속이, 2단계에서는 탄산염광물내의 중금속이, 3단계에서는 풍화작용에 의해 만들어진 2차

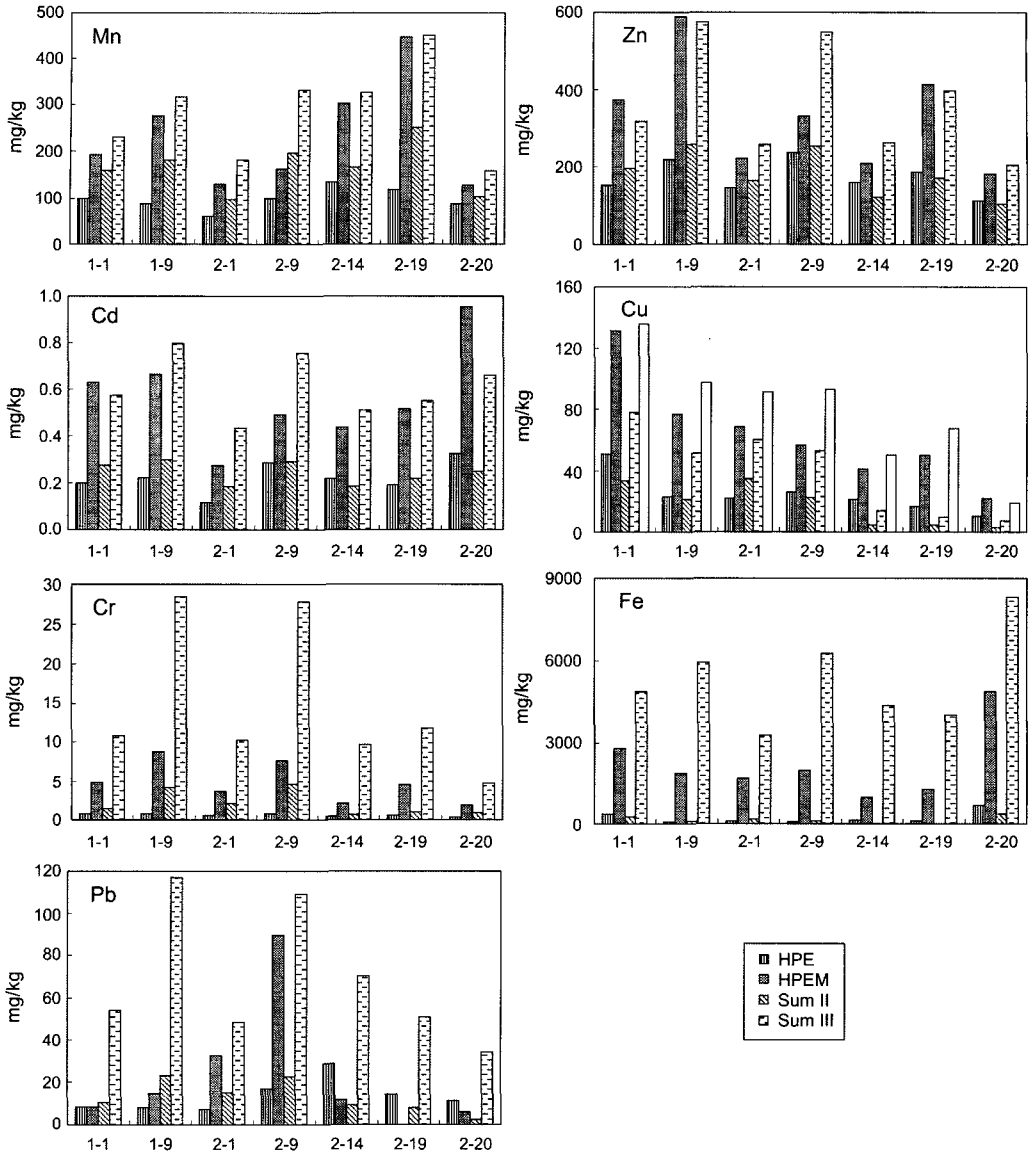

Fig. 4. The comparision among HPE, HPEM, Sum II and Sum III in soils and sediments along Honam expressway. Sum II and Sum III are sums of extracted amounts of heavy metal using sequential extraction method, respectively, up to 2nd and 3rd fraction. The same abbreviations in Table 1 are used.

광물내의 중금속이, 4단계 에서는 유기물내의 중금속이 그리고, 5단계에서는 암석형성시 만들어진 1차광물내의 중금속을 포함한 잔류 중금속이 추출된다.

Cr과 Fe의 경우, 추출되는 함량은 연속추출 3단계까지 합>0.1 N 유지용출법≫용출법 순이었으며 연속추출 2단계까지의 합은 Cr의 경우 0.1 N 유지용출법의 추출량보다 낮았고 용출법의 추출량보다 높았으며, Fe의 경우는 2단계까지의 합이 용출법의 추출량과는 특별한 관계를 보여주지는 않았지만 0.1 N 유지용출법의 추출량보다 낮았다(Fig. 4). 총함량에 대한 연속추출의 각 단계별 추출률을 살펴보면, Fe의 경우 전체함량의 평균 76.9%가 4+5단계에서, 평균 22.4%가 3단계에서 그리고 평균 0.7%가 1+2단계에서 추출되며, Cr의 경우는 평균 73.6%가 4+5단계에서, 평균 22.6%가 3단계에서, 평균 3.9%가 1+2단계에서 추출된다. Cr과 Fe 모두 연속추출 3단계의 추출량과 1+2단계 추출량

Table 3. Partitioning of heavy metals within different fractions(FI-FV) in roadside soils and sediments along Honam Expressway.

		Mn	Zn	Cd	Cu	Cr	Pb	Fe
Fraction I (%)	1-1	10.24	1.37	2.17	0.76	0.55	0.00	0.02
	1-9	3.69	0.61	1.60	1.41	0.65	0.00	0.00
	2-1	4.77	0.79	1.84	8.02	0.68	0.00	0.00
	2-9	5.11	0.73	2.02	2.35	1.18	0.00	0.00
	2-14	12.25	13.14	1.62	1.55	0.00	0.00	0.00
	2-19	9.58	5.84	2.32	1.07	0.34	0.00	0.00
	2-20	18.83	10.61	2.69	1.60	0.53	0.00	0.02
	mean	**9.21**	**4.73**	**2.04**	**2.39**	**0.56**	**0.00**	**0.01**
Fraction II (%)	1-1	28.61	50.33	3.51	20.94	2.55	9.07	1.27
	1-9	31.32	36.66	3.44	17.26	5.32	11.29	0.43
	2-1	24.40	49.97	2.42	26.08	6.11	14.01	1.57
	2-9	31.56	37.21	2.49	18.01	5.47	11.49	0.45
	2-14	17.49	17.47	1.11	5.45	1.27	5.14	0.02
	2-19	27.30	25.75	0.97	4.26	1.45	5.24	0.02
	2-20	10.44	24.92	1.65	6.62	1.15	2.68	1.07
	mean	**24.44**	**34.62**	**2.23**	**14.09**	**3.33**	**8.42**	**0.69**
Fraction III (%)	1-1	17.64	32.19	6.20	28.93	19.22	38.31	21.9
	1-9	26.18	45.97	8.31	26.31	34.45	46.86	24.3
	2-1	25.49	29.23	5.75	25.26	26.51	31.15	29.4
	2-9	24.98	44.92	7.23	27.92	33.12	44.42	25.5
	2-14	28.72	35.08	4.79	13.92	17.64	34.66	15.2
	2-19	28.98	41.19	4.94	6.28	19.25	29.17	14.9
	2-20	15.93	33.99	7.11	13.03	7.67	31.46	25.7
	mean	**23.99**	**37.51**	**6.33**	**20.23**	**22.55**	**36.58**	**22.42**
Fraction IV (%)	1-1	3.02	2.81	2.58	38.27	9.94	7.37	2.48
	1-9	3.69	4.91	9.24	40.27	14.66	10.55	4.89
	2-1	3.25	5.19	3.11	31.01	10.13	7.94	5.48
	2-9	3.15	4.29	2.64	36.19	14.32	10.35	4.36
	2-14	3.66	9.70	3.10	54.01	23.10	13.18	4.02
	2-19	3.89	9.47	3.59	67.66	26.79	16.22	6.68
	2-20	5.42	6.82	2.95	31.29	9.29	10.70	3.51
	mean	**3.73**	**6.17**	**3.89**	**42.67**	**15.46**	**10.90**	**4.49**
Fraction V (%)	1-1	40.49	13.30	85.54	11.11	67.74	45.24	74.4
	1-9	35.12	11.85	77.41	14.76	44.92	31.29	70.4
	2-1	42.09	14.81	86.88	9.64	56.58	46.91	63.6
	2-9	35.20	12.85	85.61	15.53	45.91	33.74	69.7
	2-14	37.88	24.61	89.38	25.07	57.99	47.02	80.8
	2-19	30.26	17.75	88.17	20.73	52.17	49.37	78.4
	2-20	49.38	23.66	85.60	47.47	81.36	55.15	69.7
	mean	**38.63**	**16.97**	**85.51**	**20.61**	**58.10**	**44.10**	**72.39**
Total (mg/kg)	1-1	408.2	378.2	4.84	153.0	48.42	114.0	21150
	1-9	518.7	690.5	5.96	114.1	70.35	201.4	23980
	2-1	332.0	322.8	4.35	100.8	30.71	106.9	10570
	2-9	537.2	664.4	6.43	109.9	69.81	195.6	24160
	2-14	559.8	399.4	6.78	66.9	51.48	176.0	28590
	2-19	685.6	543.9	6.68	85.0	56.26	147.5	26760
	2-20	349.2	294.1	5.77	36.0	51.69	99.64	31010

과의 함량차이가 크다(Table 3).

Mn, Zn, Cd의 경우 추출량은 대체적으로 3단계까지의 합≥0.1 N 유지용출법>2단계까지의 합 순이었으며 2단계까지의 합이 용출법의 추출량보다는 대체적으로 높다(Fig. 4). 그리고 Cr, Fe에 비해서 Mn, Zn, Cd의 경우 용출법의 추출량과 3단계까지의 합 사이의 차이가 크지 않다. Mn, Zn의 경우 총함량에 대한 연속추출의 각 단계별 추출률을 살펴보면 각각 평균 42.36%

와 23.14%가 4+5단계에서, 평균 24.0%와 37.5%가 3단계에서, 평균 33.7%와 39.3%가 1+2단계에서 추출되며 1+2단계와 3단계 사이의 함량차이가 크지 않다(Table 3). Cd의 경우는 전체함량의 평균 89.4%가 연속추출 4+5단계에서 추출되나 나머지 10%중에서 1+2단계의 추출량은 전체함량의 평균 4.3%, 3단계에서의 추출량은 전체함량의 6.3%를 이루고 있어 Zn, Mn과 유사한 양상을 보인다(Table 3).

앞의 연구결과는 Cr과 Fe의 경우 2차광물내의 중금속양이 흡착이나 탄산염광물내의 중금속보다 훨씬 높으며 Mn, Zn, Cd의 경우는 그렇지 않음을 지시한다. 그리고, Cr, Fe, Mn, Zn, Cd의 경우, 용출법 사용시 흡착된 중금속은 추출할 수 있으나, 2차광물내의 중금속은 거의 추출하지 못하며 경우에 따라서는 탄산염 광물내의 중금속도 추출하지 못함을 지시한다. 하지만 0.1N 유지용출시 흡착형태와 탄산염 광물내의 중금속은 물론 2차광물내의 중금속을 추출하는 것을 알 수 있으며, Cr과 Fe의 경우에는 2차광물내 중금속의 일부를 추출하는데 비해 Mn, Zn, Cd의 경우에는 2차 광물내의 중금속을 대부분 추출한다(Fig. 4).

Cu의 경우 0.1 N 유지용출법시 추출량이 4단계까지의 합보다 작거나 비슷하지만 3단계까지의 합이나 용출법보다 높다. 그리고 용출법 사용시 추출량은 3단계까지의 합보다 크기도하고 적기도하다. 용출법 사용시 추출량과 연속추출 3단계까지 합과의 차이가 크지 않는 점은 Mn, Zn, Cd와 유사하지만, 0.1N 유지용출법 사용시 2차광물내 중금속뿐만 아니라, 유기물내 중금속의 일부 혹은 전체가 추출되는 점은 다르다(Fig. 4). Cu의 경우는 전체함량의 평균 42.7%가 연속추출 4단계에서, 평균 20.6%가 5단계에서 추출되며, 3단계에서는 전체함량의 평균 20.2%, 1+2단계에서는 전체함량의 평균 16.5%가 추출된다. Mn, Zn, Cd와 마찬가지로 1+2단계와 3단계 사이의 추출량 차이가 크지 않다(Table 3).

Pb의 경우는 대체적으로 Cr, Fe의 경우와 같이 용출법의 추출량이 3단계까지의 합보다 훨씬 적다. 하지만 0.1 N 유지용출법의 추출량이 2단계까지의 합이나 용출법 추출량보다 적은 경우도 있다. Pb의 경우는 전체함량의 평균 55.0%가 연속추출 4+5단계에서, 평균 36.6%가 3단계에서 추출되며, 1+2단계에서 전체함량의 평균 8.4%가 추출되어 Cr, Fe와 마찬가지로 연속추출 1+2단계와 3단계 사이의 추출량 차이가 크다(Table 3).

3.4. 각 전처리법에 따라 추출된 중금속량과 0.1N 유지에 첨가된 염산의 양과의 관계

HPE/HPEM 값과 0.1 N 유지를 위해 첨가된 염산의 양(ml)간의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었다. Mn, Zn, Cd, Cu 원소의 경우 하천퇴적물과 도로변 토양, 광산시료 모두를 종합하여 나타내었으나 Cr, Fe의 경우는 HPE/HPEM 값이 너무 낮은 광산시료를 제외하고 상관관계 그래프를 제시하였다. Pb의 경우는 광상시료 뿐 아니라 하천퇴적물에서도 기기분석시 검출이 되지 않는 시료를 제외하였다. 광산시료를 제외한 이유는 일반시료와 달리 지질작용을 통해 2차 광물내에 많은 중금속이 집적된 결과 Cr, Fe에 대한 HPE/HPEM 값이 매우 낮기 때문이다.

Mn의 경우를 살펴보면 첨가된 염산의 양이 1.6 ml 이전까지는 HPE/HPEM 값이 약 0.3~1.0이내의 범위를 보였으나, 1.6 ml 이상의 염산이 첨가되면서 HPE/HPEM 값이 0.05~0.6으로 감소하기 시작해 4 ml 이후에는 3개의 시료가 0.2이내의 값을 나타내었다. 각 시료별로 살펴보면 광산시료의 경우 첨가된 염산의 양이 0.1 ml에서부터 약 11 ml까지 다양하며, 이에 따른 HPE/HPEM 값도 0에 가까운 값에서부터 0.9정도까지 다양하게 나타나며 상관관계에 있어서는 감소하는 경향을 가장 잘 나타내고 있다. 그러나, 도로변 토양 및 퇴적물의 경우는 첨가된 염산의 양은 염산의 양이 6.5 ml가 첨가된 하나의 시료를 제외하면 0~4 ml 이내, HPE/HPEM값도 0.2~0.7이내로 광산시료 보다 좁은 범위를 보여준다. 전주시 하천퇴적물의 경우는 첨가된 염산의 양과 HPE/HPEM값이 1~2.2 ml, 0.45~0.7로 도로변 토양 및 퇴적물보다 더 좁은 범위를 나타낸다.

Zn, Cd의 경우 Mn과 유사한 양상을 보이고 있는데, 첨가된 염산의 양이 2 ml 이전까지는 HPE/HPEM 값이 약 0.25~1.0이내의 범위를 보였으나 2 ml 이상의 염산이 첨가되면서 HPE/HPEM 값의 범위가 0.17~0.7로 감소하기 시작해 4 ml 이후에는 0.25 이내의 값을 나타내었다. 각 시료별로 살펴보면 광산시료의 경우 첨가된 염산의 양이 0.1 ml 에서부터 약 11 ml 까지 다양하며 이에 따른 HPE/HPEM 값도 0에 가까운 값에서부터 0.95정도까지 다양하게 나타나 상관관계에 있어서는 감소하는 경향을 가장 잘 나타내고 있다. 그러나, 도로변 토양 및 퇴적물의 경우는 첨가된 염산의 양은 염산의 양이 6.5 ml인 하나의 시료를 제외하면 0~4 ml 이내, HPE/HPEM 값도 0.3~0.7이내로 광산시료 보다 좁은 범위를 보여준다. 전주시 하천퇴적물의 경우는 첨가된 염산의 양과 HPE/HPEM 값이 1~2.2 ml, 0.25~0.7로 도로변 토양 및 퇴적물보다 더

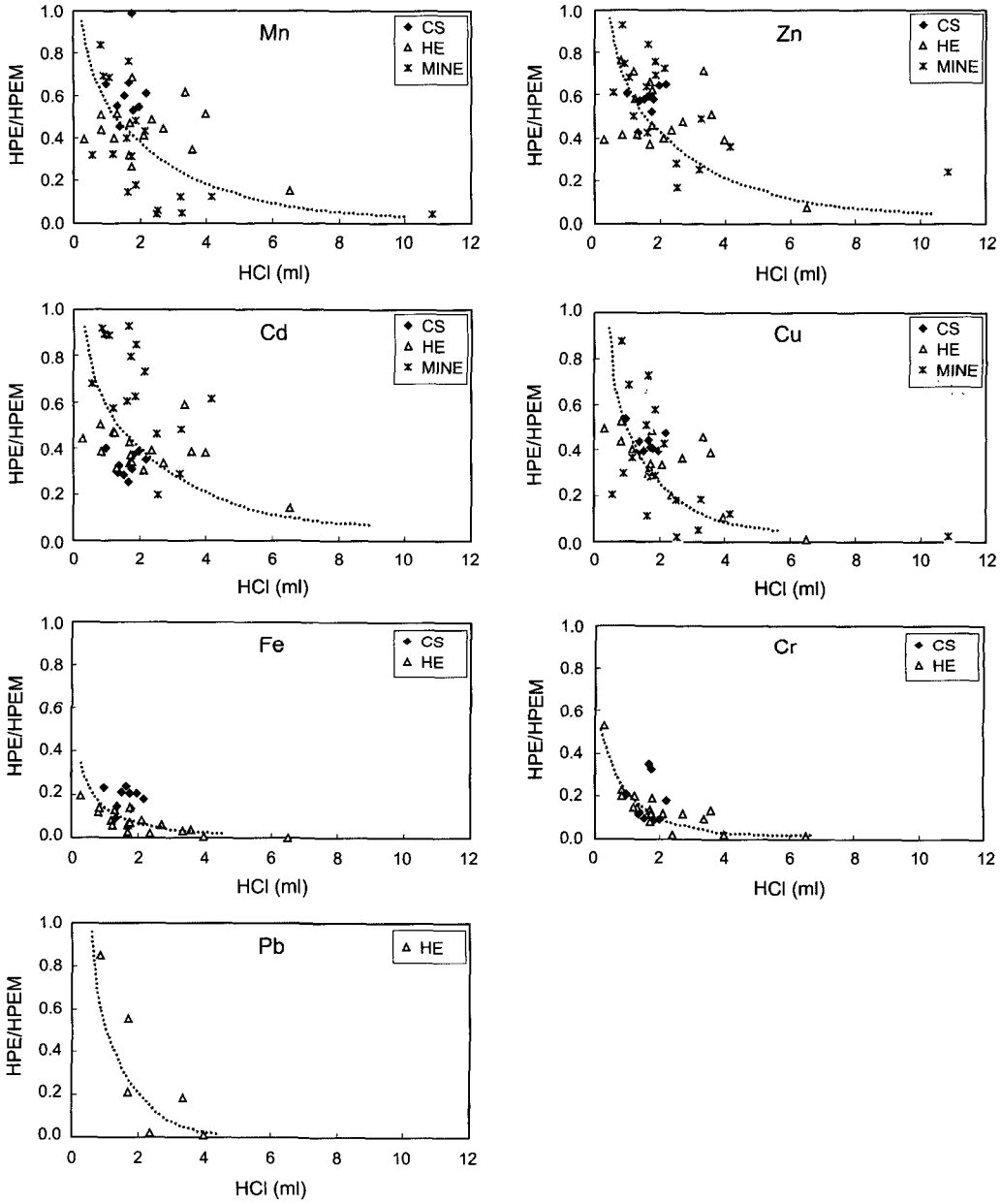

Fig. 5. The relationship between HPE/HPEM and HCl(ml), added for maintaining 0.1N of extraction solution. The same abbreviations in Table 1 are used.

좁은 범위를 나타낸다.

Cu의 경우를 살펴보면, 0.1 N 유지위해 첨가된 염산의 양에 따른 HPE/HPEM 값의 감소 양상은 Mn, Zn, Cd와 유사하나, 감소율은 이들 원소에 비해 컸다. 첨가된 염산의 양이 1.6 ml 이전까지는 HPE/HPEM 값이 약 0.2~0.9 이내의 범위를 보였으나, 1.6 ml 이상의 염산이 첨가되면서 HPE/HPEM 값이 0.5 이하의 값을 가지면서 0에 가까운 값으로 감소하기 시작하였다. 4 ml 이후에는 2개의 시료가 0에 가까운 값을 나타내었다. 각 시료별 양상 역시 Mn, Zn, Cd와 유사하며, 광산시료의 경우 염산의 양이 0.1 ml에서부터 약 11 ml까지 다양하고 이에 따른 HPE/HPEM 값도 0에 가까운 값에서부터 0.9정도까지 다양하게 나타나며 상관관계에 있어서는 감소하는 경향을 가장 잘 나타내고

있다. 그러나 도로변 토양 및 퇴적물의 경우는 염산이 6.5 ml가 첨가된 하나의 시료를 제외하면 첨가된 염산의 양은 0~4 ml 이내, HPE/HPEM 값도 0.2~0.56 이내로 광산시료 보다 좁은 범위를 보여준다. 전주시 하천퇴적물의 경우는 첨가된 염산의 양과 HPE/HPEM 값이 1~2.2 ml, 0.4~0.56으로 도로변 토양 및 퇴적물보다 더 좁은 범위를 나타낸다.

Pb의 경우 일부시료에 한하나 첨가된 염산의 양이 0.8 ml 일때 HPE/HPEM 값이 0.85였으나 4 ml 일때는 0에 가까운 값으로 급격히 감소하여 Cu와 유사하게 가장 큰 감소율을 나타내었다.

Cr과 Fe의 경우 다른 원소들에 비해서 HPE/HPEM 값이 낮은 값의 범위에 존재하며, 첨가된 염산의 양의 증가에 따른 감소율이 가장 적었다. 첨가된 염산의 양이 0.8ml 이전까지는 HPE/HPEM 값이 약 0.2~0.53 이내의 범위를 보였으나, 0.8 ml 이상의 염산이 첨가되면서 HPE/HPEM 값이 0.02~0.4 이하로 감소하기 시작해 4ml 이후에는 0에 가까운 값을 나타내었다. 각 시료별로 살펴보면 도로변 토양 및 퇴적물의 경우는 첨가된 염산의 양은 0~6.5 ml 이내, HPE/HPEM 값도 0.02~0.53아내이며, 전주시 하천퇴적물의 경우는 첨가된 염산의 양과 HPE/HPEM 값이 1~2.2 ml, 0.1~0.35로 도로변 토양 및 퇴적물보다 더 좁은 범위를 나타낸다.

0.1 N을 유지하기 위해 첨가된 염산의 양에 따른 HPE/HPEM 값의 감소율은 Pb, Cu>Mn, Zn, Cd≫Cr, Fe의 순으로 나타났다(Fig. 5). 0.1 N 유지위해 첨가된 산의 양이 많음은 대상 시료의 완충능력이 큼을 고려할 때, 연구결과는 감소율이 가장 큰 Pb와 Cu의 경우 산에 대한 완충능력에 따른 영향이 다른 원소에 비해 크며, 이에 반해 감소율이 가장 적은 Cr과 Fe는 상대적으로 완충능력에 따른 영향을 적게 받음을 의미한다.

4. 토 의

본 연구에서 제시된 바와 같이 용출액의 산도(0.1 N)가 유지되는 용출법 사용시 추출된 중금속량과 토양오염 공정시험방법에서 사용하는 0.1 N이 유지되지 않는 용출법 사용시 추출된 중금속량간의 비는 시료에 따라 상당한 차이가 있다. 그리고, 그 차이는 0.1 N 유지를 위해 첨가된 산의 양이 늘어날수록 즉, 토양의 산에 대한 완충능력이 증가할수록 커진다. 이는 자연 상태에서 완충능력이 높은 토양은 중금속을 많이 포함하고 있다 하더라도 용출법 사용시 시료로부터 중금속이 많이 추출되지 않음을 의미한다. 토양의 완충능력은 시료별로 다를 뿐 아니라 무한정이 아니며, 토양에 대한 환경오염 정도에 따라 완충기간이 상대적으로 변화한다. 즉, 수 년 이상 산성비 등에 의해 산성화에 노출된 토양의 경우 일정기간 동안 시료로부터 유출되는 중금속양은 시료의 완충정도에 의해 영향을 받겠지만 시간이 지남에 따라 시료의 완충능력이 소모되어 최종적으로는 유출되는 중금속의 양이 시료내의 중금속량에 의해 결정된다. 토양오염 공정시험법상의 용출시험에서는 최근에 추가된 Zn, Ni 원소를 제외하고도 1시간 정도의 진탕을 한 후 여과된 시료가 분석되는 용출법을 사용한다. 따라서, 토양오염 공정시험 방법은 최소한 일부 중금속에 대해서 수년 이상 환경오염에 노출된 토양의 오염도를 평가하기 힘들다.

일반적으로 추출가능한 중금속 함량은 토양의 완충능력 뿐 아니라 중금속의 존재형태에 의해서도 좌우된다. 국내 토양오염 공정법상의 용출법의 경우 일부 원소에 대해서는 토양내 2차광물내에 포함된 중금속의 일부분까지 추출이 가능하나 대부분의 경우 2차광물은 물론 탄산염 광물내 있는 중금속도 모두 추출해내지 못한다. 이에 비해 0.1 N 유지용출의 경우에는 Fig. 4에서 보듯 2차광물내 중금속을 일부 혹은 대부분 추출할 수 있다. Zn, Mn, Cd의 경우 용출법 사용시 흡착된 중금속과 탄산염 광물내의 중금속만을 추출하고, 0.1 N 유지용출시는 2차광물내에 있는 중금속까지 추출하지만 두 방법 사용시 추출된 중금속은 함량의 차이가 크지 않다. 그 이유는 2차광물내 포함된 중금속양과 탄산염 광물과 흡착된 형태로 존재하는 중금속 함간에 큰 차이가 없기 때문이다. Cu역시 용출법 사용시에 다른 원소들과는 달리 탄산염 광물내 포함된 함량뿐 아니라 2차광물, 심지어 일부시료에서는 유기물과 황화광물내 포함된 함량의 일부까지 추출할 수 있어 그 추출량이 0.1N 유지용출시 추출량과 큰 차이가 없다. 그러나, Fe, Cr, Pb는 2차 광물내 포함된 함량이 연속추출 2단계까지 추출된 중금속 합에 비해 상대적으로 매우 크므로, Zn, Mn, Cd와 달리 0.1 N 유지용출과 용출법 사이에 추출된 중금속 함량의 차이는 매우 크다. 이러한 경향은 광산지역의 시료에서 특히 강하게 나타난다.

용출법과 0.1 N 유지용출법 사이의 중금속 추출량의 차이는 토양의 완충능력, 중금속의 존재형태 이외에 중금속의 상대적인 유동도와도 밀접한 관련성을 갖는다. 이평구 등(2002)은 시료를 0.01 M 간격으로 0~0.1 M

까지의 HNO_3와 24시간 반응시킨 후 최종 pH와 용출률(%)을 측정하는 연구를 통해 각 원소의 상대적인 유동도가 Mn>Zn>Co>Ni>Cd>Cu>Pb>Fe>Cr의 순서임을 밝혔다. 또한 이평구 등(2001)은 연속추출 중 전체함량에 대한 연속추출 1단계와 2단계의 함량비(%)의 순서가 Zn>Cd>Ni>Cu=Pb>Co>Cr의 순임을 밝혔다. 이평구 등(2002, 2001)의 연구에서 알 수 있듯이 원소의 상대적 유동도와, 전체함량에 대한 연속추출 1단계와 2단계의 함량비(%) 모두 Mn>Zn>Cd>Cu> Pb>Fe>Cr의 순서로 나타났으며, 이러한 연구결과는 본 연구에서 용출법과 0.1 N 유지용출법 사용시 두 전처리 방법에 의해 추출된 중금속량의 차이가 Fe>Cr> Pb>Cu>Mn>Cd>Zn 순으로 나타나는 사실과 연관지어 볼 때 유동도가 높을수록 1, 2단계에서 추출되는 형태의 중금속 양이 많으며, 두 전처리방법간의 차이가 줄어듦을 알 수 있다.

시료가 완충능력을 상실했을 경우는 완충작용에 의해 용출법에서 추출되지 않았던 연속추출 1, 2단계에 해당되는 흡착된 형태와 탄산염내의 중금속은 물론 연속추출 3단계에서 추출되는 2차광물내 중금속이 쉽게 용출될 수 있다. Fig. 5에서 보여졌듯이 완충능력이 큰 경우는 완충능력 상실 후 용출되는 중금속 양과 용출법에 의해 추출된 중금속 양의 차이가 커진다. 완충능력이 적은 경우, 이평구 등(2001, 2002)의 연구와 본 연구에서처럼 Zn, Mn, Cd, Cu는 연속추출 1, 2단계의 합과 연속추출 3단계의 중금속 추출함량간의 차이가 적고, 다른 원소에 비해서 상대적인 유동도가 높기 때문에 공정법상의 용출법으로도 시료의 완충능력 상실 이후를 대략적으로 예측할 수 있다. 그러나, Fe, Cr의 경우는 상대적으로 Zn, Mn, Cd, Cu에 비해 유동도가 적고, 연속추출 3단계의 함량이 1+2단계의 함량과 차이가 커 완충능력 적은 토양이라 할지라도 용출법으로는 완충능력 상실 후 추출이 될 중금속을 예측할 수 없다. 따라서, 현행 국내 토양오염 공정시험방법 사용시 완충능력이 큰 시료에 대해서는 Zn, Cd, Cu, Cr 에 의한 오염을 평가하는데 있어서 그리고, 완충능력이 적은 시료에 대해서는 Cr의 오염을 평가하는데 있어 문제점이 크다. 따라서, 토양의 완충능력 상실 후 추출되는 2차광물내 중금속 뿐만 아니라 유기물내 중금속 문제를 생각할 때 국내의 Zn와 Ni 이외의 중금속 추출 전처리법이 대부분의 외국에서와 같이 유기물내 중금속까지 추출하는 산분해로 바뀌어야 할 것이다.

5. 결 론

1. 산에 대한 완충능력이 있는 시료는 토양오염 공정시험방법상의 용출법 사용시 용출액의 0.1 N이 유지되지 못했고 용출액의 진탕후 pH가 최고 8.0까지 증가하였다.

2. HPE/HPEM 값의 평균치와 범위는 Cd의 경우 0.479와 0.145~0.929, Zn의 경우 0.534와 0.078~0.928, Mn의 경우 0.432와 0.041~0.992, Cu의 경우 0.359와 0.011~0.874, Cr의 경우 0.150과 0.018~0.530, Pb의 경우 0.219와 0.003~0.853, 그리고 Fe의 경우 0.088과 1.73×10^{-5}~0.303이다. 이는 두 전처리 방법에 의해 추출된 중금속량의 차이가 Fe>Cr>Pb>Cu>Mn>Cd>Zn 순임을 지시한다.

3. Zn, Cd, Mn의 경우 추출량은 대체적으로 3단계까지의 합≥0.1 N 유지용출법>2단계≥용출법 순이었으며, Cr과 Fe의 경우 연속추출 3단계까지 합>0.1 N 유지용출법≫용출법 순이었으며 연속추출 2단계 까지 합은 Cr의 경우 0.1 N 유지용출법의 추출량보다 낮았고 용출법의 추출량보다 높았다. Cu의 경우 0.1 N 유지용출법 사용시 추출량이 4단계의 합보다 작거나 비슷하지만 3단계까지의 합이나 용출법보다 높으며 공정법상의 용출법 사용시 추출량은 3단계의 합보다 크기도 하고 적기도 하다.

4. 0.1N을 유지하기 위해 첨가된 염산의 양이 증가할수록, 즉 시료내의 산에 대한 완충능력이 증가할수록 HPE/HPEM 값이 감소하며, 감소율은 Pb, Cu>Mn, Zn, Cd≫Cr, Fe의 순으로 나타났다.

5. 첨가된 염산의 양이 4 ml 이상인 시료 즉, 완충능력이 큰 시료의 경우 모든 원소에서 HPE/HPEM이 0.2보다 낮다. 하지만 완충능력이 낮은 시료의 경우 Zn, Cd, Mn, Cu는 연속추출 1, 2단계의 합과 연속추출 3단계의 중금속 추출함량간의 차이가 적고, 다른 원소에 비해서 상대적인 유동도가 높기 때문에 HPE/HPEM이 대체적으로 0.2보다 높으며 0.6이상의 값을 갖는 시료가 많다. 그러나, Fe, Cr의 경우는 상대적으로 Zn, Cd, Mn, Cu에 비해 유동도가 낮고, 연속추출 3단계의 함량이 1, 2단계의 함량과 차이가 커 완충능력이 낮은 시료의 경우에도 HPE/HPEM 값이 전반적으로 0.2보다 낮다.

6. 국내 토양오염 공정시험방법상의 중금속 추출 전처리 방법인 용출법은 장기적으로 환경피해에 노출되어 토양의 완충능력이 감소하거나 상실될 수 있는 지역의 오염평가에 적합치 않을 가능성이 있어 여기에

따른 자세한 연구가 필요하며 국내 토양오염 공정시험 방법상의 전처리법이 외국에서와 같이 완충능력에 의해서 영향을 받지 않는 산분해법으로 바뀌는 것이 바람직하다.

참고문헌

김경웅, 손호웅 (1994) 대전시 신대동 폐기물 매립지 주변에서의 지하수 및 토양의 중금속 오염. 지하수환경, 1권, p. 85-89.

박천영, 박영석, 정연중 (1995) 광양광산 주변토양의 중금속 오염에 관한 연구. 한국자원공학회지, 32권, p. 163-174.

안주성, 전효택 (1996) 수도권 위성도시의 토양과 분진의 중금속 오염에 대한 연구. 자원환경지질, 29권, p. 87-100.

오종기 (1997) 폐광산·오염평가 및 광미 활용방안. 휴·폐광산의 환경오염복구 및 활용방안에 관한 심포지엄, p. 15-51.

오창환, 유연희, 이평구, 박성원, 이영엽 (2001) 국내 토양오염 공정시험방법중 중금속 관련 오염평가의 문제점과 개선책. 한국 지하수 토양환경학회지, 6권, p. 63-83.

이민효 (1998) 우리나라의 토양환경보전법중 유해물질 선정 및 허용기준 설정 배경. 한국과학기술연구원 · 한국토양환경학회, p. 1-13.

이평구, 유연희 (2002) 우수관 퇴적물에 함유된 탄산염 광물이 산성 환경에서의 중금속 용출거동에 미치는 영향 평가. 자원환경지질학회, 35권, p. 257-271.

이평구, 김성환, 소칠섭 (2001) 서울시 우수관 퇴적물의 중금속 오염평가 및 연속추출방법을 이용한 중금속 유동도 평가. 지질학회지, 37권, p. 629-652.

임연풍 (1996) 의학환경 지구화학, 춘광, p. 433.

정교철, 김지수, 박수인, 손호웅, 오창환, 우남칠, 윤성택, 이동진, 전승수, 정공수, 정찬호, 최상훈, 함세영 (1999) 환경지구과학. 시그마프레스, p. 470.

환경부 (1996) 토양환경보전업무 편람, p. 147-305.

환경부 (2001) 수질오염 · 폐기물 · 토양오염공정시험법. 도서출판동화기술, 서울, p. 623-640.

Davies, B.E. (1983) Heavy metal contamination from base metal mining and smelting : implications for man and his environment. In Applied Environmental Geochemistry(Ed., I. Thornton), Academic Press, London, p. 425-462.

EPA, U.S.A. (1992) Acid digestion if sediments, sludge, and soils, Method 3050A, pp. 10.

독일표준방법 (1995) Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia(ISO 11466:1995), DIN ISO 11466:06.97.

Harrison, R.M., Laxen, D.P. and Wilson, S.J. (1981) Chemical Associations of Lead, Cadmium, Copper, and Zinc in Street Dusts and Roadside Soils. Environ. Sci. Technol., v. 15, p. 1378-1383.

Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. Nature, v. 333, p. 134-139.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. Anal. Chem., v. 51, p. 844-850.

2002년 9월 27일 원고접수, 2003년 4월 21일 게재승인.