Research Paper

The Statistical Study on the Effects of Physicochemical Properties of Soil on Single Extraction Methods for Heavy Metals

Hyeop-Jo Han, Chang-Woo Song, Jong-Un Lee*

Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

*Corresponding author : jongun@jnu.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 24 March 2021

Received in revised form 8 April 2021

Manuscript accepted 9 April 2021

Available online 28 April 2021

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2021.54.2.259>

Research Highlights

- Correlation and multiple regression analysis were applied for soils with different physicochemical properties.
- Physicochemical properties of soil explain up to 74% of variances of single extraction results.
- Physicochemical properties of soil influence on heavy metal concentrations leached by single extraction methods.

ABSTRACT

The effects of the physicochemical properties of soil such as soil pH, cation exchange capacity, and organic matter content on single extraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn using CaCl_2 , HOAc, HNO_3 , and DTPA were statistically investigated for 69 agricultural soils in Korea. Correlation analysis and multiple regression analysis were applied for soil samples which were grouped on the basis of average values of the physicochemical properties of the soil. Diluted HNO_3 extracted higher concentrations of Cr, Cu, Ni, and Pb when compared with the other extractants, however, similar amounts of Cd and Zn were extracted by HOAc with HNO_3 . The results of correlation analysis indicated that DTPA extraction showed a high correlation with other single and pseudo-total extraction methods, and the physicochemical properties of soil influenced the concentrations of heavy metals leached by the single extraction methods. In the case of Zn, high correlations between pseudo-total and the studied single extraction methods were observed. As a result of regression analysis, it was found that the physicochemical properties of the soil could explain up to 74% of variances of the single extraction results. These results indicate that the physicochemical properties of the soil can have a direct influence on the concentrations of heavy metals extracted by the single extraction methods.

Keywords : soil, heavy metal, single extraction, correlation, regression analysis

Citation: Han, H.-J., Song, C.-W., Lee, J.-U. (2021) The Statistical Study on the Effects of Physicochemical Properties of Soil on Single Extraction Methods for Heavy Metals. *Korea Economic and Environmental Geology*, v.54, p.259-269, doi:10.9719/EEG2021.54.2.259.

연구논문

토양의 물리화학적 특성이 중금속 단일용출법에 미치는 영향에 대한 통계학적 연구

한협조 · 송창우 · 이종운*

전남대학교 에너지자원공학과

*책임저자 : jongun@jnu.ac.kr

요 약

국내 69개 농경지 토양 내 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn을 대상으로 하여 토양 pH, 양이온교환능력, 유기물 함량 등의 물리화학적 특성이 CaCl_2 , HOAc, HNO_3 , DTPA 등을 이용한 중금속의 단일용출 결과에 미치는 영향을 통계학적으로 조사하였다. 통계학적 분석은 토양의 물리화학적 특성의 평균값을 기준으로 높고 낮은 두 표본으로 구분한 후 이에 대해 상관분석과 다중회귀분석을 수행하였다. Cr, Cu, Ni, Pb의 경우 HNO_3 를 적용하였을 때 다른 추출제에 비하여 높은 함량이 추출되었으나, Cd, Zn의 경우 HOAc를 이용한 추출에서도 유사한 함량이 추출되었다. 상관관계 조사 결과, DTPA 추출이 다른 단일용출 및 전함량과 상관관계가 높았으며, 토양의 물리화학적 특성이 단일용출 결과에 영향을 미치는 것으로 나타났다. Zn의 경우, 전함량과 모든 단일용출법들에 의한 추출 함량이 상호 높은 상관관계를 보였다. 회귀분석 결과, 토양의 물리화학적 특성은 최대 74%에 이르는 단일용출 결과의 분산을 설명할 수 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 토양의 물리화학적 특성이 단일용출 결과에 직접적인 영향을 미칠 수 있음을 나타낸다.

주요어 : 토양, 중금속, 단일용출, 상관관계, 회귀분석

1. 서 론

우리나라는 중금속에 의한 토양 오염을 판단하기 위해 토양을 강한 혼합산인 왕수(aqua regia)로 침출한 후 침출액 내 중금속 함량을 측정하는 전함량(pseudo-total) 개념의 방식을 사용한다. 반면 외국의 경우, 독일은 NH_4NO_3 (DIN, 1997), 스위스는 NaNO_3 (VSBö, 1986)를 사용하는 등 약한 추출제를 이용하여 중금속에 의한 토양 위해성을 판단하기도 한다(Han *et al.*, 2020).

중금속은 토양 내에서 다양한 결합 형태, 예를 들면 이온교환성, 탄산염 결합, 철·망간산화물 결합, 유기물 결합, 황화물, 잔류상 등으로 존재하며(Tessier *et al.*, 1979; Zimmerman and Weindorf, 2010), 환경 변화에 의한 중금속의 이동도(mobility) 및 생물이용도(bioavailability)는 이러한 중금속의 결합 형태에 크게 의존한다. 특히 농작물을 재배하는 농경지 토양의 경우, 인체 내로 직접 흡수된다는 특수성으로 인하여 토양으로부터 작물로 용이하게 전이될 수 있는 식물유효태(phytoavailable) 중금속의 함량이 중요하다(Heemsbergen *et al.*, 2009; Salazar *et al.*, 2012). 왕수 등의 혼합강산으로 추출된 토양 내 고농도의 중금속 함량이 그대로 작물로 전이될 것으로 예측하기는 어렵다(Krishnamurti and Naidu, 2003; Meers *et*

al., 2007a,b).

그간 토양 내 유효태 중금속 함량을 측정하기 위한 다양한 ‘단일 또는 혼합용출법’이 많이 개발되었다. (이 논문에서는 이들을 왕수에 의한 중금속의 전함량 추출과 대비하여 모두 ‘단일용출법’이란 용어로 통칭하도록 한다) 널리 사용되는 추출제로는 0.01 M CaCl_2 , 0.1 M NaNO_3 , 1 M NH_4NO_3 등 무기염 추출제, 0.11 M HOAc, 1 M NH_4OAc 등 유기산 추출제, 0.1 M HNO_3 , 0.1 M HCl 등 무기산 추출제, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)- NH_4OAc , DTPA(diethylenetetraminepentaacetic acid)- CaCl_2 , Mehlich 3 등 혼합추출제 등을 들 수 있다(Meers *et al.*, 2007a; Seo *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2020). 이러한 추출제들은 대체로 왕수에 비하여 중금속 용출 정도가 약하고, 적용 과정이 안전하며 간편하다. 단일용출법에 관한 그간의 국내외 연구는 주로 용출법 간의 통계학적 분석 또는 식물 전이 함량과 단일용출 함량 간의 상관관계 분석 등이 주를 이룬다(Meers *et al.*, 2007a,b; Seo *et al.*, 2013; Lim *et al.*, 2014; Kelepertzis *et al.*, 2015; Chiou and Hsu, 2019).

복수의 토양을 왕수로 침출한 결과 중금속 전함량이 유사하게 나온 경우라 하더라도, 이들 토양에 동일한 단일용출법을 적용하였을 때 역시 유사한 결과가 나오리라고

예상하기는 어렵다. 이는 단일용출법으로 추출되는 토양 내 중금속의 거동은 토양의 다양한 물리화학적 특성, 예를 들면 토양 pH, 양이온교환능력(cation exchange capacity, 이하 CEC), 유기물함량(organic matters content, 이하 OM) 등에 의해 좌우될 수 있기 때문이다.

이와 관련하여, 산성토에서의 중금속 용출특성을 확인하는 연구는 수행된 바 있으나(Zhu *et al.*, 2012), 중성 및 염기성 토양에 대한 연구는 수행되지 않았다. 또한 토양을 입도별로 구분하여 사토(sandy soil) 및 점토(clayey soil)에서 중금속의 용출특성을 비교한 연구가 수행된 바 있지만 EDTA 용출법에 의해 추출된 중금속의 용출특성에 대해서만 연구가 이뤄졌다(Lo and Yang, 1999). pH와 입도를 함께 고려하여 여러 단일용출법의 중금속 용출특성을 비교한 연구가 수행된 적도 있으나(Meers *et al.*, 2007a), 이 연구에서는 오직 Cd의 용출특성만을 확인하였다. 대체적으로 지금까지의 단일용출법에 관한 연구는 토양의 pH, CEC, OM 등 다양한 물리화학적 특성에 관한 고려가 거의 없는 상태에서 수행되었을 뿐만 아니라 여러 중금속과 단일용출법에 대한 통합적인 분석은 이뤄진 바 없다.

이 연구에서는 국내의 69개 농경지 토양을 채취하여 토양 pH, CEC, OM을 측정하고, 왕수 추출을 통한 중금속(Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) 전함량을 정량하였다. 또한 동일한 시료에 대하여 0.01 M CaCl₂(무기염), 0.11 M HOAc(유기산), 0.5 M HNO₃(무기산), 0.005 M DTPA + 0.01 M CaCl₂ + 0.1 M TEA(triethanolamine)(혼합추출제, 이하 DTPA로 통칭) 등 추출제 종류별 단일용출법을 적용하여 용출된 각 중금속 함량을 측정하였다. 토양 내 중금속 정량의 결과를 바탕으로 통계학적 분석을 진행하여, 1) pH, CEC, OM 별로 분류한 각 표본에서 전함량 분석법과 단일용출법 간의 상관분석, 2) 단일용출법에 의해 용출되는 중금속 함량과 토양 내 존재하는 중금속의 전함량 및 토양의 물리화학적 특성 간의 상호 관련성 분석을 수행하였다. 이를 위해 토양을 ① 전체 토양 및 ② pH, CEC, OM의 평균을 기준으로 하여 높은 토양과 ③ 낮은 토양 등 총 세 그룹으로 나눈 후 각 그룹 내에서 중금속의 전함량과 단일용출 함량들 간의 상관관계를 구하였다. 또한 각 그룹별로 단일용출 함량을 종속변수, pH, CEC, OM 및 왕수에 의한 전함량을 독립변수로 하여 다중회귀분석을 수행함으로써 토양의 물리화학적 특성 및 전함량과 단일용출법 간의 상호관계를 확인하고자 하였다.

기존의 연구에서 전함량과 단일용출에 의해 추출된 함량 간의 상관분석(Zhu *et al.*, 2012; Lima *et al.*, 2016), 토양의 물리화학적 특성과 단일용출간의 상관분석 및 회귀분석(Meers *et al.*, 2007a; Seo *et al.*, 2013; Sungur *et*

al., 2014), 토양의 물리화학적 특성과 단일용출에 의해 추출된 중금속 함량으로 식물로 전이된 중금속 함량을 예측하는 회귀분석(Zhang *et al.*, 2010) 등의 연구가 수행된 바 있으나, 토양을 pH, CEC, OM 등 물리화학적 특성에 의해 구분하여 많은 중금속의 다양한 단일용출 함량에 대한 통계학적 분석을 수행하려 한 것은 처음 시도되는 것이다.

통계학적 유의성(significance)을 확보한 상태에서 토양을 물리화학적 조건에 따라 구분하여 세밀하게 수행한 이 연구의 결과가 최근 실용적 관심의 대상이 되고 있는 오염 농경지 토양의 단일용출법과 관련된 후속 연구에 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대하였다.

2. 실험방법

2.1. 토양시료 채취

연구 대상 시료는 국내 화력발전소 주변 약 3.5 km 이내의 농경지 토양을 선택하였다. 이를 위해 경남 삼천포 및 하동 화력발전소 주변에서 각각 11개, 9개, 충남 서천, 보령, 태안 화력발전소 주변에서 각각 10개씩, 강원 영동 및 동해 화력발전소 주변에서 각각 10개, 8개의 토양 시료를 채취하였다. 각 화력발전소를 중심으로 1 km 단위의 정사각형 격자를 구성한 뒤 각 격자 내에 존재하는 농경지 토양에서 표토와 심토를 채취하였다. 시료 대부분은 표토이며 심토는 전체 69개 시료 중 14개이다. 표토는 표면의 유기물을 제거하고 스테인리스 스틸 삽으로 채취하였으며, 심토는 핸드 오거를 이용하여 40~50 cm 심부의 토양을 채취하였다.

2.2. 토양의 물리·화학적 분석

채취한 시료는 불순물을 육안으로 선별, 제거하고 직사광선이 없는 곳에서 자연건조한 후, 토양의 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 토양 pH, CEC, 작열감량(LOI; loss-on-ignition)을 측정하였다(Song *et al.*, 2019). 측정된 작열감량을 이용하여 Eq. 1~3을 이용, OM을 추정하였다(Boyle, 2004).

$$\text{LOI}(\%) = \frac{(T_a - T_b)}{(T_a - T_c)} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Organic carbon} = 0.458 \times \text{LOI} - 0.4 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{Organic matter} = \text{organic carbon} \times 1.724 \quad (\text{Eq. 3})$$

이때, LOI는 작열감량, T_a는 105 °C에서 1시간 가열 후 무게, T_b는 550 °C에서 6시간 가열 후 무게, T_c는 회화용

기의 무게이다.

-80 mesh 토양을 15 mL 코니칼 튜브에 1 g 정량 후 왕수를 넣고 70 °C에서 2 시간 가열하여 토양 내 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn을 추출한 후 ICP-OES(Spectro Genesis, Spectro, Germany)를 이용하여 전함량을 정량하였다. 이때 왕수분해한 중금속 분석의 신뢰성을 확인하기 위하여 ISO 인증표준물질인 BAM-U110(CRM BAM-U110, BundesAnstalt für Materialforschung, Germany)을 삽입하여 분석한 후 IBM SPSS Statistics 26 프로그램의 일표본 t 검정을 이용하여 정확도를 측정된 결과($p < 0.05$), 모든 중금속이 표준물질의 불확실성(uncertainty) 범위 내에서 통계적으로 유의한 정확도를 보임을 확인하였다.

0.01 M CaCl_2 (pH 5.5) 용출은 -10 mesh 건조 토양 2 g에 추출제 20 mL을 주입한 후 20 °C에서 50 rpm으로 2 시간 동안 반응시켰다(Houba *et al.*, 2000). 반응 후 원심 분리(2,000 rpm, 5분)와 0.45 μm 여과를 통하여 콜로이드를 제거하였다. 0.11 M HOAc (pH 2.8) 용출은 -10 mesh 건조 토양 1 g에 추출제 40 mL을 넣은 후 22 °C에서 16 시간 반응시켰다. 추출액을 3,000 rpm에서 20분간 원심 분리한 후 상등액을 취하였다(Rauret *et al.*, 1999). 0.5 M HNO_3 (pH 1.0 이하) 용출은 건조 토양 2 g에 추출제 10 mL을 주입한 후 20 °C에서 120 rpm으로 2시간 동안 반응시켰다(van Ranst *et al.*, 1999). DTPA (pH 7.3) 용출액은 0.005 M DTPA, 0.01 M CaCl_2 , 0.1 M TEA를 주입한 후 HCl을 이용하여 pH를 조정하였다(Lindsay and Norvell, 1978). -10 mesh 건조 토양 2 g에 DTPA 용출액 4 mL을 주입한 후 뚜껑을 막고 20 °C, 120 rpm으로 2시간 동안 반응시켰다. 원소 정량은 ICP-OES(Spectro Genesis, Spectro, Germany)를 이용하였다.

2.3. 통계학적 분석

모든 통계학적 분석은 SPSS(IBM SPSS Statistics 26)를 이용하여 수행하였다. 이때 데이터의 정규분포 여부를 확인한 후 양의 왜도(positive skewness)를 보이는 데이터는 대수(log)로 변환시켜 투입하였다. 토양의 물리화학적 특성별 중금속 거동을 알아보기 위하여 pH, CEC, OM의 평균값을 기준으로 각각 낮은 토양과 높은 토양으로 구분하여 통계학적 분석을 수행하였으며 이들을 통합한 전체 토양에 대해서도 분석을 하였다.

다중회귀분석의 경우, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn에 대하여 종속변수는 각 단일용출 추출값, 독립변수는 토양 pH, CEC, OM, 왕수분해를 통한 전함량 분석값으로 하였다. 이때 독립변수 투입방식은 모든 독립변수를 동시에 포함하여 분석하는 동시입력 회귀분석(enter regression)과 종속변수에 대한 설명력이 높은 일부 독립변수만 포함한

단계입력 회귀분석(stepwise regression) 두 가지로 수행하여 결과를 비교하였다.

3. 결과 및 해석

3.1. 토양의 물리·화학적 분석

연구 대상인 총 69개 토양의 물리·화학적 특성을 분석한 결과, pH는 4.8~8.6 범위로서 평균 6.5, 표준편차 0.9, CEC(단위: meq/100 g)는 6.0~40.2 범위로서 평균 20.0, 표준편차 7.4, OM은 1.0~15.0(%) 범위로서 평균 4.2%, 표준편차 2.6%였다(Table 1). 연구 대상 토양의 pH는 국내 농경지 평균 pH 6.2 및 4.5~8.4(MOE, 2020) 범위와 매우 유사하며, CEC와 OM은 국내 농경지 평균값인 10.0 meq/100 g(Kim *et al.*, 2009)과 2.3%(Roh *et al.*, 2015)에 비해 다소 높았다.

3.2. 중금속 함량

왕수와 각 단일용출법으로 추출한 원소의 함량은 Table 1에 나타내었으며, 각 단일용출법으로 추출한 중금속 함량의 비교를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1의 상자수염그림(box-and-whisker diagram)에서 상자는 제1~3사분위수, 상자 내의 가로선은 중앙값, ×는 평균값을 의미한다. 상자 바깥의 상하 가로선은 중앙값에서 1.5배만큼의 사분범위(interquartile range)를 초과한 값 중 중앙값에 가까운 값을 기준으로 상하에 각각 나타내었으며, 이를 벗어난 값은 동그란 점으로 표시하였다.

Cr, Cu, Ni, Pb의 경우 무기산 추출제인 0.5 M HNO_3 (이하 각 추출제 앞의 농도 미기재)를 적용하였을 때 다른 추출제에 비하여 높은 함량이 추출되었으며, 혼합추출제인 DTPA가 뒤이어 상대적으로 높은 추출효과를 보였다(Fig. 1). 한편 Cd와 Zn의 경우 유기산 추출제인 HOAc가 HNO_3 에 비하여 더 높거나 근사한 함량의 중금속을 토양으로부터 추출하였다. 같은 족에 속해 지구화학적으로 거동이 유사한 Cd와 Zn이 유기산 추출제와 반응하여 높은 함량이 용출되는 것이 특징적이었다.

왕수 추출과 비교하였을 때 각 단일용출법이 어느 정도의 중금속을 용출할 수 있는지 파악하기 위하여, 전함량에 대한 각 단일용출 함량의 비율을 Fig. 2에 표시하였다.

단일용출법은 토양 내에서 이동성이 높은 중금속 함량을 측정하는데 이용되며, 용출 메커니즘에 따라 그 목적이 달라진다. 일반적으로 CaCl_2 와 같은 용출제는 이온교환에 의해 중금속을 추출하므로 토양 내 약하게 흡착된 중금속의 함량을 정량하는데 사용된다(Kabata-Pendias, 1993). 토양 내 수산화물 및 탄산염 형태의 화합물을 용해하는데 주로 사용되는 HOAc는 토양 근권(rhizosphere)

Table 1. Sample number, mean, median, standard deviation, and range of pH, cation exchange capacity, organic matters, and the studied elements extracted with aqua regia and 0.01 M CaCl₂, 0.11 M HOAc, 0.5 M HNO₃, and 0.005 M DTPA + 0.01 M CaCl₂ + 0.1 M TEA

		Sample number	Mean	Median	Standard deviation	Range
	pH	69	6.5	6.3	0.9	4.8~8.6
	Cation exchange capacity (meq/100 g)	69	20.0	18.8	7.4	6.0~40.2
	Organic matters (%)	69	4.2	3.5	2.6	1.0~15.0
Cd (mg/kg)	Aqua regia	50	1.3	1.2	0.5	0.7~2.9
	0.01 M CaCl ₂	50	0.2	0.2	0.0	0.1~0.3
	0.11 M HOAc	50	0.7	0.7	0.1	0.5~1.0
	0.5 M HNO ₃	45	0.4	0.3	0.3	0.2~1.3
	DTPA*	50	0.3	0.3	0.1	0.2~1.0
Cr (mg/kg)	Aqua regia	69	72.2	51.7	58.3	22.3~259.6
	0.01 M CaCl ₂	0			n.d.	
	0.11 M HOAc	0			n.d.	
	0.5 M HNO ₃	66	1.7	1.4	1.5	0.0~7.3
	DTPA	53	0.2	0.2	0.1	0.1~0.5
Cu (mg/kg)	Aqua regia	69	36.0	25.7	40.8	3.6~273.6
	0.01 M CaCl ₂	39	0.2	0.1	0.0	0.1~0.3
	0.11 M HOAc	9	1.1	0.6	1.1	0.1~3.2
	0.5 M HNO ₃	69	7.9	7.1	6.4	1.2~43.9
	DTPA	65	3.4	2.8	2.6	0.2~13.8
Ni (mg/kg)	Aqua regia	69	43.0	36.4	22.3	15.1~118.8
	0.01 M CaCl ₂	8	0.1	0.1	0.1	0.0~0.4
	0.11 M HOAc	1	0.6	0.6		0.6
	0.5 M HNO ₃	69	2.0	1.6	1.5	0.2~7.8
	DTPA	58	0.9	0.7	0.8	0.1~4.2
Pb (mg/kg)	Aqua regia	69	71.1	69.7	15.1	28.1~122.3
	0.01 M CaCl ₂	16	1.4	1.4	0.2	1.0~1.6
	0.11 M HOAc	34	3.9	3.8	1.0	2.4~6.0
	0.5 M HNO ₃	69	12.5	11.3	5.5	4.0~33.8
	DTPA	55	4.1	3.4	2.3	1.6~11.3
Zn (mg/kg)	Aqua regia	68	119.1	116.9	43.6	52.7~330.9
	0.01 M CaCl ₂	56	2.7	2.6	1.2	1.7~9.4
	0.11 M HOAc	28	21.0	14.4	13.5	11.1~59.8
	0.5 M HNO ₃	67	18.4	11.9	17.5	2.7~84.8
	DTPA	47	12.9	8.8	10.0	5.3~45.6

The values lower than detection limits were excluded.

DTPA* : 0.005 M DTPA + 0.01 M CaCl₂ + 0.1 M TEA

에 다량 분포하는 저분자 유기산(low molecular weight organic acids)을 모사하므로 중금속의 생물이용도를 측정하는데 이용되기도 한다(Meers *et al.*, 2007b). 희석된 산인 HNO₃는 지구화학적으로 이동도가 높은 중금속 함량을 확인하는 방법으로 적용되며(Tipping *et al.*, 2003), DTPA 혼합용출은 토양 뿌리의 삼출물(exudates)을 모사하여 생물이용도를 측정하는데 이용된다.

이 연구에서 Cd의 경우, 전함량에 비하여 HOAc에서

평균 약 57%, HNO₃에서 평균 약 31% 정도가 용출되어 토양 내 존재하는 Cd가 수산화물 및 탄산염 형태로 다량 존재하는 것으로 예상되었다(Fig. 2). Cr과 Ni는 단일용출법을 적용하였을 때 왕수에 비하여 매우 적은 함량만이 추출(HNO₃를 적용하였을 때 Cr 3%, Ni 5% 정도)되어 채취한 토양 내에서 이들 중금속이 매우 강한 결합형태로 존재할 것으로 판단하였다. Cu는 HNO₃를 가하였을 때 왕수 추출에 비하여 평균 약 30%, DTPA 적용

Fig. 1. Ranges of the heavy metals extracted from the soil samples with the studied single extraction methods. Refer to the text for each symbol.

시 약 12% 정도가 용출되었다. Pb는 HNO₃ 적용시 약 18% 정도, Zn은 HOAc 적용시 약 16%, HNO₃ 적용시 약 14% 정도가 용출되었다.

3.3. 통계학적 분석

각 중금속에 대하여 왕수를 이용한 전함량 및 각 단일 용출법 결과 간의 상관관계를 파악한 후, Pearson 상관계수가 0.6 이상($p < 0.01$) 되는 값들만 정리하여 Table 2에 나타내었다. 이때, 토양의 물리화학적 성질이 단일용출 결과에 미치는 영향을 파악하기 위하여 토양을 pH,

Fig. 2. Extraction ratio of the heavy metals with the studied single extraction methods over aqua regia (AR) extraction. Refer to the text for each symbol.

CEC, OM 별로 각각 평균값 이상과 이하의 두 그룹으로 분류한 후 각 그룹 내에서 중금속 간의 상관관계를 산출하였다.

단일용출법 가운데 DTPA 추출 결과가 다른 단일용출 및 왕수 추출 결과와 상관관계가 높은 것으로 나타났다 (Table 2). Cd의 경우, DTPA 추출 결과는 낮은 pH(< 6.6) 토양을 왕수로 추출한 결과, 높은 CEC(> 20.0 meq/100 g)를 갖는 토양을 HNO₃로 추출한 결과, 높은 OM(> 0.6%) 토양을 HNO₃ 추출한 결과와 0.6 이상의 상관계수를 보였다. 이러한 결과는 토양을 pH, CEC, OM에 따라 구분

Table 2. Pearson correlation coefficients higher than 0.6 among pseudo-total and each single extraction method

Cd	Soil condition		DTPA	*pH < 6.6, **CEC > 20.0, ***OM > 4.6		
	low pH*	log AR	0.701 (28)			
	high CEC**	log HNO ₃	0.630 (24)			
	high OM***	log HNO ₃	0.651 (22)			
Cr	Soil condition		log HNO ₃	*OM < 4.2		
	low OM*	log AR	0.703 (37)			
Cu	Soil condition		log HNO ₃	log DTPA	*AR > 36.0, **pH < 6.5, ***CEC > 20.0, ****OM > 4.2	
	Total	log CaCl ₂		0.644 (39)		
	high AR*	log CaCl ₂		0.669 (22)		
	low AR	log AR	0.637 (36)			
	low pH**	log AR		0.613 (34)		
		log CaCl ₂		0.767 (19)		
	high CEC***	log AR	0.629 (31)			
		log CaCl ₂		0.675 (18)		
		log HNO ₃		0.657 (28)		
	low CEC	log CaCl ₂		0.659 (21)		
high OM****	log CaCl ₂		0.650 (16)			
low OM	log CaCl ₂		0.637 (23)			
Ni	Soil condition		log HNO ₃	log DTPA	*AR < 43.0, **pH < 6.5, ***CEC > 20.0, ****OM < 4.2	
	Total	log HNO ₃		0.617 (58)		
	low AR*	log HNO ₃		0.658 (29)		
	low pH**	log HNO ₃		0.733 (30)		
	high CEC***	log HNO ₃		0.724 (21)		
	low OM****	log AR	0.641 (39)			
log HNO ₃			0.666 (39)			
Zn	Soil condition		log HOAc	log HNO ₃	log DTPA	*AR > 119.1, **pH > 6.5, ***CEC > 19.9, ****OM > 4.3
	Total	AR	0.802 (28)	0.646 (67)	0.613 (47)	
		log HOAc		0.767 (28)	0.887 (20)	
		log HNO ₃			0.767 (47)	
	high AR*	AR	0.686 (13)			
		log HOAc		0.870 (13)	0.865 (12)	
		log HNO ₃			0.813 (24)	
	low AR	AR			0.689 (23)	
	high pH**	AR	0.808 (12)	0.634 (31)		
		log HOAc		0.885 (12)	0.847 (9)	
		log HNO ₃			0.827 (26)	
	low pH	AR	0.791 (16)	0.690 (36)	0.737 (21)	
		log HOAc		0.636 (16)	0.910 (11)	
		log HNO ₃			0.713 (21)	
	high CEC***	AR	0.753 (13)	0.838 (30)	0.713 (19)	
		log HOAc		0.843 (13)	0.912 (9)	
		log HNO ₃			0.796 (19)	
	low CEC	AR	0.883 (15)	0.628 (37)	0.621 (28)	
		log HOAc		0.831 (15)	0.895 (11)	
		log HNO ₃			0.738 (28)	
	high OM****	AR	0.816 (15)	0.627 (30)	0.762 (17)	
		CaCl ₂			0.672 (15)	
		log HOAc		0.706 (15)	0.892 (10)	
		log HNO ₃			0.786 (17)	
	low OM	AR	0.881 (13)	0.724 (37)	0.605 (30)	
		log HOAc		0.892 (13)	0.886 (10)	
		log HNO ₃			0.768 (30)	

For Pb, no Pearson correlation coefficient higher than 0.6 existed. The numbers in brackets represent the number of samples. CEC: cation exchange capacity (meq/100 g), OM: organic matter content (%), AR: aqua regia extraction (mg/kg)

하지 않고 한꺼번에 통계분석에 투입하였을 때에는 나타나지 않는 결과로서, 토양의 물리화학적 특성이 단일용출의 결과에 일정 부분 영향을 미칠 수 있는 가능성을 나타낸다.

Cr은 전체적으로 용출법 사이의 상관관계가 불량하여, 낮은 OM 토양을 HNO_3 로 용출한 경우에만 토양 내 전함량과 0.703의 상관계수를 보였다. 이는 아마도 Cr이 채취한 토양 내에서 대부분 강한 결합 형태로 존재하였기 때문으로, 이 연구에서 사용한 단일용출법 중 가장 강력한 용출제인 HNO_3 에 의하여 Cr이 다량 용출되어 전함량과 상관성이 높게 나타난 것으로 생각한다. Cu는 모두 11쌍의 용출법 간에서 좋은 상관관계를 보였으며 다른 중금속에서는 나타나지 않는 CaCl_2 -DTPA간의 높은 상관관계를 보이는 것이 특징적이었다. 이는 희석된 염(CaCl_2)에 의해서도 용이하게 추출될 정도로 토양 입자와 약하게 결합하고 있는 Cu가 DTPA에 의해서도 선택적으로 추출될 수 있음을 말한다. 높은 CEC를 갖는 토양은 왕수- HNO_3 , CaCl_2 -DTPA, HNO_3 -DTPA 간에 높은 상관관계를 보였으며, 특히 토양을 물리화학적 특성별로 구분하지 않고 전체를 대상으로 하였을 경우에도 CaCl_2 와 DTPA 추출 결과 사이에는 0.644의 양호한 상관계수를 보였다. Ni는 6쌍의 용출법 간에 0.6 이상의 상관계수를 나타내었으며, 이는 대부분 HNO_3 -DTPA 간의 상관관계에서 나타났다. Pb는 용출법 간에 0.6 이상의 상관계수를 보인 경우가 전혀 없었다.

가장 특기할 만한 것은 Zn의 경우로서, 두 용출법 간의 상관계수가 0.6 이상인 경우가 47개로 다른 중금속에 비하여 매우 많은 것으로 드러났으며, 상관계수가 0.8 이상인 항목도 21개나 되었다(Table 2). 특히 CaCl_2 를 제외한 다른 단일용출법에 의한 Zn 추출 함량과 왕수 추출에 의한 Zn 전함량 상호 간에 좋은 상관관계를 보였다. pH, CEC, OM 별로 구분하지 않은 전체 토양을 대상으로 한 경우에도, 전함량과 HOAc, HNO_3 , DTPA 추출량 간에 모두 높은 상관계수를 나타내었다. 이처럼 전체 토양을 대상으로 하였을 때 모든 추출제 간에 좋은 상관관계를 보이는 것은 다른 중금속에서는 나타나지 않은 결과이다. 이러한 모든 추출제 간 높은 상관관계는 낮은 pH 토양, 높거나 낮은 CEC 토양, 높거나 낮은 OM 토양에서도 나타났다. 다른 중금속과 달리 Zn이 모든 추출제 간에 높은 상관성을 보인 물리적 또는 화학적 원인은 규명할 수 없으나, 토양 조건을 불문하고 무기염, 유기산, 무기산, 혼합추출제, 왕수의 Zn 용출 정도가 비례하는 것은 흥미로운 사실이다. 다른 중금속에서 전함량과 0.6 이상의 상관계수를 보인 용출법은, 낮은 pH 토양을 DTPA로 용출한

Cd, 낮은 OM 토양을 HNO_3 로 추출한 Cr, 낮은 전함량 토양을 HNO_3 로 추출한 Cu, 낮은 pH 토양을 DTPA로 추출한 Cu, 높은 CEC 토양을 HNO_3 로 추출한 Cu, 낮은 OM 토양을 HNO_3 로 추출한 Ni 정도였다.

각 단일용출 결과의 분산을 토양의 물리화학적 특성 및 중금속 전함량으로 나타낼 수 있는지를 파악하기 위하여 다중회귀분석을 수행하였다(Table 3). 이때 토양은 높은 pH, 낮은 pH, 전체 pH 토양의 세 그룹으로 구분하였으며, 종속변수는 각 단일용출 결과값, 독립변수는 pH, CEC, OM 및 전함량으로 하였다. 다중회귀분석은 독립변수의 동시(enter) 투입방식 및 단계(stepwise) 투입방식을 모두 수행하였다. 동시투입방식은 모든 독립변수를 포함하여 분석하는 것이며, 단계투입방식은 종속변수에 영향력이 있는 변수들만을 회귀식에 포함시키는 것이다. Table 3은 결정계수(coefficient of determination, R^2)가 0.4 이상이고 매우 낮은 p 값을 갖는 회귀식만 기술한 것이다. 이 회귀식들은 ① 토양의 pH, CEC, OM 및 중금속 전함량(독립변수)으로부터 단일용출 결과(종속변수)를 수학적으로 추정할 수 있는 것과 ② 독립변수의 단계별 투입방식에 의해 도출된 회귀식의 경우, 토양의 물리화학적 특성과 전함량 중 단일용출 결과에 중요한 영향을 미치는 것을 추정할 수 있다는 기능이 있다.

Cd, Cu, Ni는 낮은 pH를 갖는 토양에 대해서만 0.4 이상의 결정계수를 갖는 회귀식이 도출되었다(Table 3). 예를 들어, Cd의 경우, 낮은 pH 토양에 대한 DTPA 용출 결과는 변수 동시투입방식에서 $\text{DTPA} = 0.053 \text{ pH} - 0.001 \text{ CEC} - 0.130 \log \text{OM} + 0.858 \log \text{AR} - 0.003$ 회귀식으로 표현될 수 있으며 이 식은 DTPA 분산의 56%(R^2)를 설명할 수 있음을 나타낸다. 한편, 동일한 독립변수를 이용하여 단계별 투입방식을 수행한 결과, $\text{DTPA} = 0.882 \log \text{AR} + 0.205$ 회귀식이 산출되었으며 이는 DTPA 분산의 49%를 설명할 수 있다. 즉 낮은 pH 토양을 DTPA로 추출할 때 그 결과는 Cd 전함량만으로도 약 49% 정도가 설명될 수 있음을 나타낸다. 이는 모든 독립변수(pH, CEC, OM, 전함량)를 투입할 경우(56%)에 비해서 약 7%의 설명력이 감소하나, 왕수 추출 결과(AR)만으로도 비슷한 정도의 분산을 설명할 수 있다는 의미이다. Cu와 Ni의 경우, 낮은 pH 토양을 DTPA 또는 HNO_3 로 추출할 때의 예상 결과값을 나타내는 회귀식이 각각 도출되었으며($R^2 \approx 40\%$), 이때 회귀식에는 모든 독립변수가 필요한 것으로 나타났다. Cr과 Pb는 0.4 이상의 R^2 값을 갖는 회귀식이 도출되지 않았다.

Zn의 경우에는 모든 pH, 높은 pH, 낮은 pH 조건에서 모두 0.4 이상의 결정계수를 갖는 회귀식이 18개나 도출

Table 3. The results of multiple regression analyses for each heavy metal

Metals	Soil condition	Variable input	Multiple regression analysis	R ²	p value
Cd	low pH	enter	DTPA = 0.053 pH - 0.001 CEC - 0.130 logOM + 0.858 logAR - 0.003	0.561	0.001
		stepwise	DTPA = 0.882 logAR + 0.205	0.491	< 0.001
Cu	low pH	enter	logDTPA = 0.183 pH + 0.003 CEC - 0.023 logOM + 0.739 logAR - 1.812	0.413	0.003
Ni	low pH	enter	logHNO ₃ = 0.262 pH + 0.005 CEC - 0.190 logOM + 0.886 logAR - 2.711	0.404	0.001
		enter	logHOAc = -0.015 pH - 0.001 CEC + 0.003 logOM + 0.003 AR + 0.935	0.648	< 0.001
	all pH	stepwise	logHOAc = 0.003 AR + 0.835	0.643	< 0.001
		enter	logHNO ₃ = -0.022 pH + 0.012 CEC + 0.317 logOM + 0.005 AR + 0.224	0.554	< 0.001
		stepwise	logHNO ₃ = 0.005 AR + 0.012 CEC + 0.314 logOM + 0.101	0.55	< 0.001
		enter	logDTPA = -0.015 pH + 0.010 CEC + 0.168 logOM + 0.003 AR + 0.419	0.478	< 0.001
		stepwise	logDTPA = 0.003 AR + 0.010 CEC + 0.398	0.459	< 0.001
		stepwise	CaCl ₂ = 0.058 CEC - 0.962 logOM + 2.025	0.487	< 0.001
		stepwise	logHOAc = 0.003 AR + 0.868	0.652	0.001
		enter	logHNO ₃ = 0.045 pH + 0.018 CEC + 0.206 logOM + 0.005 AR - 0.357	0.631	< 0.001
	high pH	stepwise	logHNO ₃ = 0.005 AR + 0.019 CEC + 0.048	0.593	< 0.001
		enter	logDTPA = 0.046 pH + 0.016 CEC - 0.144 logOM + 0.004 AR - 0.076	0.525	0.003
		stepwise	logDTPA = 0.004 AR + 0.015 CEC + 0.237	0.508	< 0.001
		enter	logHOAc = 0.046 pH - 0.014 CEC + 0.034 logOM + 0.005 AR + 0.669	0.748	0.003
		stepwise	logHOAc = 0.004 AR - 0.014 CEC + 0.955	0.737	< 0.001
		enter	logHNO ₃ = 0.124 pH + 0.007 CEC + 0.367 logOM + 0.006 AR - 0.623	0.591	< 0.001
		stepwise	logHNO ₃ = 0.006 AR + 0.369 logOM + 0.224	0.55	< 0.001
		enter	logDTPA = -0.025 pH - 0.001 CEC + 0.216 logOM + 0.004 AR + 0.550	0.584	0.005
		stepwise	logDTPA = 0.004 AR + 0.478	0.543	< 0.001
Zn	low pH	enter	logHOAc = 0.046 pH - 0.014 CEC + 0.034 logOM + 0.005 AR + 0.669	0.748	0.003
		stepwise	logHOAc = 0.004 AR - 0.014 CEC + 0.955	0.737	< 0.001
		enter	logHNO ₃ = 0.124 pH + 0.007 CEC + 0.367 logOM + 0.006 AR - 0.623	0.591	< 0.001
		stepwise	logHNO ₃ = 0.006 AR + 0.369 logOM + 0.224	0.55	< 0.001
		enter	logDTPA = -0.025 pH - 0.001 CEC + 0.216 logOM + 0.004 AR + 0.550	0.584	0.005
		stepwise	logDTPA = 0.004 AR + 0.478	0.543	< 0.001
		enter	logHOAc = 0.046 pH - 0.014 CEC + 0.034 logOM + 0.005 AR + 0.669	0.748	0.003
		stepwise	logHOAc = 0.004 AR - 0.014 CEC + 0.955	0.737	< 0.001
	high pH	enter	logHNO ₃ = 0.124 pH + 0.007 CEC + 0.367 logOM + 0.006 AR - 0.623	0.591	< 0.001
		stepwise	logHNO ₃ = 0.006 AR + 0.369 logOM + 0.224	0.55	< 0.001
		enter	logDTPA = -0.025 pH - 0.001 CEC + 0.216 logOM + 0.004 AR + 0.550	0.584	0.005
		stepwise	logDTPA = 0.004 AR + 0.478	0.543	< 0.001
		enter	logHOAc = 0.046 pH - 0.014 CEC + 0.034 logOM + 0.005 AR + 0.669	0.748	0.003
		stepwise	logHOAc = 0.004 AR - 0.014 CEC + 0.955	0.737	< 0.001
		enter	logHNO ₃ = 0.124 pH + 0.007 CEC + 0.367 logOM + 0.006 AR - 0.623	0.591	< 0.001
		stepwise	logHNO ₃ = 0.006 AR + 0.369 logOM + 0.224	0.55	< 0.001

되었다(Table 3). 예를 들어, 낮은 pH를 갖는 토양으로부터 HOAc를 이용하여 Zn을 추출하는 경우, $\log\text{HOAc} = 0.004 \text{ AR} - 0.014 \text{ CEC} + 0.955$ 회귀식에 의하여, Zn 전함량(AR)과 CEC 분석 결과만으로 74%에 이르는 HOAc 추출 결과의 분산을 예측할 수 있다. 즉 이는 토양 내 Zn 전함량과 CEC가 HOAc로 추출할 수 있는 Zn 함량에 지대한 영향을 미친다는 의미이다.

Zn의 경우, 단계별 회귀분석의 결과를 보았을 때, 토양 내 전함량이 다른 단일용출 함량과의 상관관계가 높았으므로 추출제의 종류에 관계없이 모든 회귀식에 포함되는

것은 당연하다고 할 수 있다. 그러나 높은 pH를 갖는 토양 내 Zn을 CaCl_2 로 추출할 경우, 전함량보다는 CEC와 OM이 중요한 영향을 미치는 것으로 나타난 것은 특기할 만하다. 이는 CaCl_2 처럼 희석된 무기염에 의해 용출되는 Zn 함량은 강한 혼합산인 왕수에 의해 추출되는 함량과 관계가 없으며 도리어 CEC나 OM같은 토양의 특성에 의해 조절될 수도 있음을 의미한다. 단계별 회귀분석 결과, 전함량 이외에 Zn의 추출에 영향을 미칠 수 있는 토양의 물리화학적 특성을 살펴보면, 모든 pH 토양의 HNO_3 추출시 CEC와 OM, DTPA 추출시 CEC, 높은 pH 토양의

HNO₃와 DTPA 추출시 CEC, 낮은 pH 토양의 HOAc 추출시 CEC, HNO₃ 추출시 OM이 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4. 결 론

중금속으로 오염된 토양을 조사할 경우, 일반적으로 pH, CEC, OM 및 왕수를 이용한 전함량 분석은 기본적으로 수행하게 된다. 이 연구에서는 토양의 기본적인 물리화학적 분석 결과와 다양한 단일용출법의 중금속 용출 결과를 이용하여 1) pH, CEC, OM으로 분류한 토양 표본에서 전함량 분석법을 포함한 단일용출법 결과 간의 상관분석, 2) 단일용출법에 의해 추출되는 중금속 함량과 토양 내 존재하는 중금속의 전함량 및 토양의 물리화학적 특성 간의 회귀분석을 통한 상호 통계적 관련성 분석을 수행하였다.

이 연구에서 pH, CEC, OM의 크기별로 토양을 분류하여 통계분석을 수행한 결과, 분류하지 않은 전체 토양을 대상으로 한 결과와는 큰 차이를 보였으며, 이는 토양의 물리화학적 특성이 단일용출 결과에 영향을 미칠 수 있음을 직접적으로 나타낸 것이다. 또한, 단일용출법에 의해 용출되는 Zn 함량은 전함량뿐만 아니라 pH, CEC, OM 등 토양의 물리화학적 특성에 의해서도 큰 영향을 받음이 회귀분석 결과를 통하여 나타났다.

국제적으로 토양 내 존재하는 중금속의 이동도 또는 오염도를 평가하기 위하여 단일용출법이 널리 이용되고 있다. 토양의 물리화학적 특성 및 대상 원소의 특성에 따라 단일용출법에 의한 결과는 상이하게 달라지지만 여전히 다양한 중금속을 동시에 추출할 수 있다는 편의성에 기대어 단일용출법이 가장 널리 이용되고 있는 추세이다. 현재까지 단일용출법을 대체할 수 있는 기술이 개발되지 않아 앞으로도 단일용출법을 이용한 중금속의 이동도 또는 오염도 평가가 주를 이룰 것으로 생각되므로 여전히 이에 대한 더욱 심도 깊은 연구가 필요할 것이다. 특히 이 연구에서 토양을 물리화학적 특성으로 분류한 후 회귀분석을 수행하는 방식은 최근 다양한 학문분야에 접목되고 있는 머신러닝 기술과 흡사하다. 비록 이 연구에서는 추론통계적 기법만을 이용하였으나, 추후 다양한 학자에 의하여 많은 연구결과가 확보될 시 토양의 물리화학적 특성, 중금속 전함량, 단일용출법 간의 더욱 명확한 상호 관련성 분석이 가능할 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 한국연구재단 지역대학우수과학자지원사업

(과제번호 2020R1I1A307435911) 및 농촌진흥청(과제번호 2G24015053032020)의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- Boyle, J. (2004) A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments. *J. Paleolimn.*, v.31, p.125-127. doi: 10.1023/b:jopl.0000013354.67645.df
- Chiou, W.-Y. and Hsu, F.-C. (2019) Copper toxicity and prediction models of copper content in leafy vegetables. *Sustainability*, v.11, p.6215. doi: 10.3390/su11226215
- DIN (Deutsches Institut für Normung), 1997. Bodenbeschaffenheit-Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung (ISO 19730:2008), Germany. doi: 10.31030/1517786
- Han, H.-J., Ko, M.-S., Ko, J.I., and Lee, J.-U. (2020) Study on soil extraction methods for contamination assessment of heavy metals in soil. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.57, n.5, 471-482. doi: 10.32390/ksmer.2020.57.5.471
- Heemsbergen, D.A., Warne, M.S.J., Broos, K., Bell, M., Nash, D., McLaughlin, M., Whatmuff, M., Barry, G., Pritchard, D., and Penney, N. (2009) Application of phytotoxicity data to a new Australian soil quality guideline framework for biosolids. *Sci. Tot. Environ.*, v.407, p.2546-2556. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.016
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A., and van Vark, W. (2000) Soil analysis procedure using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.31, p.1299-1396. doi: 10.1080/00103620009370514
- Kabata-Pendias, A., (1993) Behavioural properties of trace metals in soils. *J. Appl. Geochem.*, v.8, p3-9. doi: 10.1016/s0883-2927(09)80002-4
- Kelepertzis, E., Paraskevopoulou, V., Argyraki, A., Fligos, G., and Chalkiadaki, O. (2015) Evaluation of single extraction procedures for the assessment of heavy metal extractability in citrus agricultural soil of a typical Mediterranean environment (Argolida, Greece). *J. Soils Sediments*, v.15, p.2265-2275. doi: 10.1007/s11368-015-1163-x
- Kim, G.H., Kim, G.Y., Kim, J.K., S, D.M., Seo, J.S., Son, B.K., Yang, J.E., Um, K.C., Lee, S.E., Jeong, K.Y., Jeong, D.Y., Jeong, Y.T., Jeong, J.B., and Hyeon, H.N. (2009) Soil science, 2nd Ed. Hyangmoon-sa, Seoul, Korea, 195p.
- Krishnamurti, G.S.R. and Naidu, R. (2003) Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma*, v.113, p.17-30. doi: 10.1016/s0016-7061(02)00313-0
- Lim, G.H., Kim, K.H., Seo, B.H., and Kim, K.R. (2014) Transfer function for phytoavailable heavy metals in contaminated agricultural soil. *Korean J. Environ. Agric.*, v.33, p.271-281. doi: 10.5338/kjea.2014.33.4.271
- Lima, E.S.A., Sobrinho, N.M.B.A., Pérez, D.V., and Coutinho, I.B. (2016) Comparing methods for extracting heavy metals from histosols for establishing quality reference values. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v.40, e0150097. doi: 10.1590/18069657rbc20150097
- Lindsay, W.L. and Norvell, W.A. (1978) Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am.*

- J., v.42, p.421-428. doi: 10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x
- Lo, I.M.C. and Yang, X.Y. (1999) EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water Air Soil Pollut.*, v.109, p.219-236. doi: 10.1023/A:1005000520321
- Meers, E., Laing, G.D., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F.M.G., and Verloo, M.G. (2007a) Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, v.141, p.247-259. doi: 10.1016/j.geoderma.2007.06.002
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J., and Verloo, M.G. (2007b) Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Exp. Bot.*, v.60, p.385-396. doi: 10.1016/j.envexpbot.2006.12.010
- Ministry of Environment (MOE) (2020) Report on soil measurement network and soil contamination actual condition in 2019. 2021.01.15, <http://webbook.me.go.kr/DLi-File/091/027/003/5671217.pdf>.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, Ph. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, v.1, p.57-61. doi: 10.1039/a807854h
- Roh, A.S., Park, J.S., Kim, Y.H., and Kang, S.S. (2015) Status and changes in chemical properties of paddy soil in Gyeonggi Province. *Korean J. Soil. Sci. Fert.*, v.48, p.436-441. doi: 10.7745/kjssf.2015.48.5.436
- Salazar, M.J., Rodriguez, J.H., Nieto, G.L., and Pignata, M.L. (2012) Effects of heavy metal concentrations (Cd, Zn and Pb) in agricultural soils near different emission sources on quality, accumulation and food safety in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]. *J. Hazard. Mater.*, v.233-234, p.244-253. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.026
- Seo, B.-H., Lim, G.-H., Kim, K.-H., Kim, J.-E., Hur, J.-H., Kim, W.-I., and Kim, K.-R. (2013) Comparison of single extractions from evaluation of heavy metals phytoavailability in soil. *Korean J. Environ. Agric.*, v.32, p.171-178. doi: 10.5338/kjea.2013.32.3.171
- Song, C.-W., Han, H.-J., and Lee, J.-U. (2019) Investigation on geochemical characteristics of heavy metals in soils in the vicinity of Samcheonpo and Hadong coal-fired power plants in Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.52, p.141-158. doi: 10.9719/EEG.2019.52.2.141
- 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.*, v.26, p.219-230. doi: 10.3184/095422914x14147781158674
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51, p.844-851. doi: 10.1021/ac50043a017
- Tipping, E., Pieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Loftis, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., and Thornton, I. (2003) The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environ. Pollut.*, v.125, p.213-225. doi: 10.1016/s0269-7491(03)00058-7
- van Ranst, E., Verloo, M., Demeyer, A., and Pauwels, J.M. (1999) Manual for the soil chemistry and fertility laboratory. University of Gent, Belgium.
- VSBo, 1986. Verordnung über Schadstoffgehalt im Boden, Swiss ordinance on pollutants in soils. Nr. 814.12, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale (EDMZ), 3000 Bern, Switzerland.
- Zhang, M.K., Liu, Z.Y., and Wang, H. (2010) Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.41, p.820-831. doi: 10.1080/00103621003592341
- Zhu, Q.H., Huang, D.Y., Liu, S.L., Luo, Z.C., Zhu, H.H., Zhou, B., Lei, M., Rao, Z.X., and Cao, X.L. (2012) Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil. *Plant Soil Environ.*, v.58, p.98-103. doi: 10.17221/358/2011-pse
- Zimmerman, A.J. and Weindorf, D.C. (2010) Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedure. *Int. J. Anal. Chem.*, v.2010, p.1-7. doi: 10.1155/2010/387803