

오염원 인근 토양 중 베릴륨(Be), 코발트(Co), 탈륨(Tl), 바나듐(V)의 농도분포 및 오염영향 평가

이홍길¹ · 노회정¹ · 윤정기¹ · 임종환² · 임가희¹ · 김현구¹ · 김지인^{1*}

¹국립환경과학원

²FITI 시험연구원 산업환경사업팀

Evaluation of the Concentration Distribution and the Contamination Influences for Beryllium, Cobalt, Thallium and Vanadium in Soil Around the Contaminated Sources

Hong-gil Lee¹ · Hoe-Jung Noh¹ · Jeong Ki Yoon¹ · Jong-hwan Lim² · Ga-Hee Lim¹
HyunKoo Kim¹ · Ji-in Kim^{1*}

¹National Institute of Environmental Research

²Industrial Materials Testing Support Team, FITI Testing & Research Institute

ABSTRACT

Beryllium (Be), cobalt (Co), thallium (Tl) and vanadium (V) are candidates of 21 priority soil pollutants in Korea. The distribution of their concentration in soils from three contamination sources including industrial, roadside and mining areas was investigated. Concentrations of the metals were evaluated quantitatively using pollution indices and the fractionation of metals was conducted using modified SM&T (Standards Measurements and Testing programme) sequential extraction. Concentrations of the metals for all samples from industrial and roadside soils were within the range of natural background levels, while some of Be in soils from abandoned mines exceeded that the range. Enrichment Factor (EF) and Nemerow Integrated Pollution Index (NIPI) for Be, Co, Tl and V showed that there are effects or possibilities of anthropogenic activities. Pollution Load Index (PLI) analyses indicated all investigated sites needed further monitoring. The results of sequential extractions indicated mobile fractions (F1+F2) of Be, Tl and V were below 30% except some of Co in soil, which implies their low mobility to neighboring environment media. Variable tools like sequential extraction, comparison with background/actual concentration and pollution indices, as well as aqua regia extraction should be considered when evaluating Be, Co, Tl, V in soil.

Key words : Soil. Priority soil pollutants, Concentration distribution, Pollution indices, Sequential extraction

1. 서 론

기술의 발달과 함께 사용되는 화학물질의 수는 기하급 수적으로 증가하고 있으며, 2018년 5월 현재 Chemical Abstracts Service(CAS)에는 약 1억 4천 2백만 개의 화학물질이 등록되어 있다. 이 중 일부 물질은 사고 등으로 인체 또는 환경독성 등이 발현되기도 하지만, 이를 규명하기까지는 인체 발병사례 연구의 제한성 등의 요인으로

어려움이 따른다. 특정물질이 새로운 환경기준이 되는 과정은 연구결과와 더불어 정책적인 의사결정 및 국민의 수용여부 등 더욱 민감한 사안을 포함한다. 때문에 특정물질에 대한 신뢰성 있는 자료가 확보된 물질이라 하더라도 환경기준이 설정되어 규제되는 항목은 실상 많지 않다.

국내에서는 토양오염기준물질로 무기 및 유기화학물질 21개 항목을 운영 중이지만, 오래전부터 환경관리에 앞장 서고 있는 미국, 캐나다와 네덜란드 등과 같은 유럽국가

*Corresponding author : qwer177@korea.kr

Received : 2018. 7. 10 Reviewed : 2018. 7. 30 Accepted : 2018. 8. 20

Discussion until : 2018. 10. 31

에 비해서는 많이 부족한 실정이다. 국립환경과학원에서는 규제물질의 확충을 위해 2007년에 미규제물질 192종에 대해 Chemical Ranking system of Soil pollution Substances(CROSS)라는 우선관리대상시스템을 개발하여 1그룹 56종 및 2그룹 136종 물질을 선정하였고(NIER, 2007), 2008년부터 2012년까지 21종의 물질에 대해 토양 중 농도분포가 조사되었다(NIER, 2008; NIER, 2009; NIER, 2010; NIER, 2011). 과거 조사결과로부터 유기화합물은 거의 대부분이 정량한계 미만으로 검출되어 자연적으로는 토양에 존재하지 않는 것으로 생각되었다. 반면, 비금속인 셀레늄(Se)을 포함한 금속류(이하 금속류)는 지질학적 특성 등으로 환경 중에 다양한 농도로 분포하며, 인위적인 활동에 의해 특정물질의 토양 중 농도가 증가할 수도 있음을 확인하였다. 위와 같은 사실을 근거로 우선관리대상 토양오염물질 중 금속류에 대한 연구가 선행되어야 한다고 생각하였으며, 추가적인 스크리닝을 위해 국외 토양오염기준, 독성자료 및 국내 이동량 및 배출량을 조사하였다.

미국, 캐나다, 그리고 여러 유럽 국가에서는 국내에서 법으로 관리하고 있는 물질 외에도 우선관리대상물질 금속류에 대한 토양오염기준을 운영하고 있으며(Table 1), 규제국가의 수가 많은 물질은 바나듐(V)(9) > 코발트(Co)(8) > 베릴륨(Be)(7) > 탈륨(Tl)(6) > 바륨(Ba) = 몰리브덴(Mo) = 안티모니(Sb) = 셀레늄(Se) = 크롬(Cr)(3) > 망간(Mn)(0)의 순이었다(Carlson et al., 2007; CCME; USEPA; VROM, 2009). 네덜란드를 제외하고 조사된 유럽 국가 중 Ba, Cr, Mn, Mo, Sb, Se의 토양기준을 운영하고 있는 국가는 없었다. 금속류의 독성은 Integrated Risk Information System(IRIS) 및 International Agency for

Research on Cancer(IARC)의 비발암독성치(Reference Dose, RfD) 또는 발암독성자료를 참조하였다(Table 2). 두 자료에서 발암 가능성이 있는 물질은 Be, Co, Mo, Sb, V의 5종으로 분류되었고, Ba, Cr, Mn, Se, Tl은 발암물질로 분류되지 않거나 자료가 충분하지 않아 발암성을 알 수 없었다. IARC에서 2B로 평가된 Mo(MoO₃), Sb(Sb₂O₃), V(V₂O₅)의 종은 토양 중에서 자연적으로 존재하는 형태는 아니었다. 화학물질 배출·이동량 정보(Pollutant Release and Transfer Register, PRTR)에 의하면 Be 및 Se은 각각 I 그룹(취급량이 1 t/년 이상인 배출량 조사대상), II 그룹(취급량이 10 t/년 이상인 배출량 조사대상)에 속하지만 조사대상범위인 무게함유율 0.1%, 1.0% 이상의 조건을 만족하는 배출량 데이터가 2012~2016년에는 존재하지 않았으며, Mo, Tl, V은 국내 배출·이동량 조사대상물질로 지정되어 있지 않아 해당 물질들에 대한 토양오염상태를 확인할 필요가 있다고 생각되었다. 이외의 조사대상물질은 대기 및 수질을 통해 배출되고 있으며, 폐기물 및 폐수의 형태가 주된 이동량으로 조사되었다(NICS).

국외의 토양오염기준 운영현황, 독성자료, 그리고 국내 배출·이동량 자료로부터 인체 및 환경에 발생할 수 있는 악영향을 예방하기 위해서는 토양 중 Be, Co, Tl, V의 농도분포와 거동특성을 이해하는 것이 의미가 있다고 생각하였다. 해당 물질은 공통적으로 화석연료의 사용, 산업활동, 자동차의 배기가스 및 금속 채광 또는 제련과정에서 발생할 수 있는 것으로 조사되었다(ATSDR, 1992, ATSDR, 2002; ATSDR, 2004; ATSDR, 2012).

본 연구의 목적은 토양 중 Be, Co, Tl 및 V의 농도분포 확인 및 거동특성에 대한 기초자료를 확보하는데 있다.

Table 1. Soil quality standards established for priority substances in foreign countries (Unit : mg/kg)

	Ba	Be	Co	Cr	Mn	Mo	Sb	Se	Tl	V
Austria	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
Czech Republic	-	7	25	-	-	-	-	-	-	150
Denmark	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
Finland	-	-	20	-	-	-	-	-	-	150
Italy	-	2	20	-	-	-	-	-	1	90
Lithuania	-	10	30	-	-	-	-	-	-	150
Slovakia	-	3*	15	-	-	-	-	-	-	120*
Sweden	-	-	30	-	-	-	-	-	-	120
Netherlands	160	1.1	9	100	-	3	3	0.7	1	42
Canada (CCME)	750	4	40	64	-	5	20	1	1	130
USEPA (SSL)	5,500	160	-	230	-	390	31	390	6	550

* indicative value

Table 2. Toxicological data of IRIS and IARC for priority substances

	Ba	Be	Co	Cr	Mn	Mo	Sb	Se	Tl	V
IRIS RfD	2.00E-01	2.00E-03	-	1.50E+00	1.40E-01	5.00E-03	4.00E-04	5.00E-03	-	9.00E-03
Cancer classification	IRIS* D	B1	-	D	D	-	-	-	-	-
	IARC**	1	2B	3		2B (MoO ₃)	2B (Sb ₂ O ₃)	3	-	2B (V ₂ O ₅)

* Group A : Human carcinogen
 Group B1 : Probable human carcinogen (limited evidence in humans)
 Group B2 : Probable human carcinogen (inadequate evidence in humans)
 Group C : Possible human carcinogen (limited evidence in animals, absence of human data)
 Group D : Not classifiable as to human carcinogenicity
 Group E : Evidence of non-carcinogenicity for humans

** Group 1 : Carcinogenic to humans
 Group 2A : Probably carcinogenic to humans
 Group 2B : Possibly carcinogenic to humans
 Group 3 : Not classifiable as to its carcinogenicity to humans
 Group 4 : Probably not carcinogenic to humans

※ Toxicological data from IRIS website.
 Carcinogenic information from IARC website

먼저 3종류의 오염원을 선정하여 해당 물질에 대한 오염원별 토양 중 농도분포를 파악하였고, 해당 물질의 농도는 오염도 지수(pollution indices)라는 통계적 분석을 통하여 특정물질의 오염상태를 정량적으로 평가하였다. 금속류는 토양 중에서 pH, 유기물함량(organic matter, OM), 점토함량(clay content) 등과 같은 토양특성에 따라 그 거동이 달라질 수 있으므로 연속추출법으로 해당물질의 토양 중 이동성을 규명하고자 하였고, 동시에 이를 조절하는 토양특성과의 상관관계를 확인하였다. 최종적으로 토양 중 Be, Co, Tl 및 V의 오염영향을 이해하기 위한 접근방법을 살펴보았다.

2. 연구방법

2.1. 토양시료 및 시약

2.1.1. 토양시료

조사대상물질의 오염원 및 주요 용도를 고려하여 중화학 산업단지, 도로오염 영향지역, 폐광산 인근지역에서 각각 39, 30, 43점을 채취하였다. 중화학 산업단지에서는 부지 내 화학물질 저장시설 등 오염이 예상되는 지점을 선정하였고, 도로인근지점은 지목이 도로이면서 하루 평균 차량통행량이 5,000대 이상인 곳 중 도로에서 50 m 이내에 위치한 지점에서 토양을 채취하였다(MOLIT). 폐광산 인근지역 토양은 주요 광종이 Be, Co, Tl, V을 포함하지 않는 광산 중 중석(텡스텐, W) 광산에서 이력조사 및 주민청취조사를 통해 오염이 예상되는 지점을 선정하였다. 추가로 국내 지질단위별 임야지역에서 14개의 시료를 채취하였고, 분석된 농도는 각 오염원별 농도와 비교하기 위한 자연배경농도로 사용하였다. 채취한 토양은 풍건 후 토양특성(pH, OM, clay content) 분석, 토양 왕수추출 및

연속추출과 같이 분석목적에 따라 체가름(2 mm 또는 0.15 mm)한 것을 토양시료로 하였다.

2.1.2. 시약

정제수는 증류, 활성탄 필터링, 이온 교환 필터 등을 거친 3차 정제수를 사용하였다. 전처리(왕수추출)에 사용된 질산 및 염산은 Trace metal grade(Fisher scientific, USA, 각각 A509-P500, A508-P500)을 사용하였다. 선택된 금속류의 연속추출에는 각 단계별로 아세트산(Wako, 012-00245), 염화히드록실암모늄(Merck, 1.04616.1000), 30% 과산화수소(Junsei, 23150-0350), 아세트산암모늄(Sigma-aldrich, 431311-250G)을 사용하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 토양시료의 왕수추출

조사대상 금속류에 대해서는 국내에서 별도의 시험방법을 두고 있지 않다. ISO(International Organization of Standardization) 11466 및 22036에서는 토양의 왕수추출 방법 및 추출액을 분석하는 방법에 대해 기술하고 있으며(ISO, 1995; ISO, 2008), 국내 토양기준항목 중 중금속류의 추출 및 분석은 ISO의 방법과 거의 동일하므로 Be, Co, Tl, V의 전처리는 『토양오염공정시험기준』에 따라 왕수추출을 실시하였다(KMOE, 2016). 추출은 시험비탕용액(Reagent Blank) 및 오염 영향지역 시료에 대해 3반복으로 수행하였다. 반응이 끝난 추출액은 방냉 후 Whatman No. 40 여과지로 여과하여 최종부피가 100 mL가 되도록 0.5 M 질산으로 정용한 것을 분석용액으로 하였다.

2.2.2. 토양시료의 연속추출(SM&T)

토양시료의 연속추출은 modified SM&T(Standards

Measurements and Testing programme, formerly BCR) 방법을 이용하였다(Rauret et al., 1999). SM&T 방법은 특정 금속물질의 화학종 또는 화학적인 형태를 결정하는 방법은 아니므로(Bacon and Davidson, 2008), 추출결과는 토양 중 Be, Co, Tl, V의 장·단기적인 이동성을 예측하는데 사용하였다(Pueyo et al., 2008). 시험바탕용액과 모든 시료에 대해 3반복으로 아래와 같이 수행되었다. 추출에 사용된 토양시료의 입자크기는 왕수추출 결과와의 일관성 있는 해석, 그리고 recovery 및 단계별 추출율을 확인하기 위하여 0.15 mm(100 mesh) 눈금체를 통과한 것을 사용하였다. 모든 단계에서 원심분리 후 상등액을 0.45 µm PTFE(hydrophilic) membrane filter(Hyundai micro, Korea)로 여과한 것을 분석용액으로 사용하였다.

fraction 1(F1) - Ionic form, bound to carbonates, exchangeable fraction : 100 mL 원심관 튜브에 토양 1 g 을 넣고 0.11 M 아세트산 용액을 40 mL 주입한 뒤 튜브의 마개를 닫고 22 ± 5°C에서 16시간 진탕한다. 진탕액은 20분간 3000 g로 원심분리하여 상등액을 PE용기에 옮긴다.

fraction 2(F2) - Bound to amorphous Fe/Mn oxides, hydroxides : 1단계 잔류물에 pH 2로 조정된 0.5 M 염화히드록실암모늄 용액을 40 mL 주입한 뒤 튜브의 마개를 닫고 22 ± 5°C에서 16시간 진탕한다. 진탕액은 20분간 3000 g로 원심분리하여 상등액을 PE용기에 옮긴다. 잔류물은 정제수로 15분간 진탕하여 세척하며, 원심분리 후 상등액을 버린다.

fraction 3(F3) - Bound to organic matter, sulfides : 2단계 잔류물에 pH 2-3으로 조정된 8.8 M 과산화수소를 10 mL 주입하고 마개를 느슨하게 한 뒤 실온에서 간헐적으로 1시간동안 진탕한다. 이후 1시간 동안 85 ± 2°C에서 중탕하며 부피가 3 mL 미만이 되도록 한다. 추가로 10 mL 과산화수소를 주입하고 같은 온도조건에서 1 mL가 될 때까지 반응을 진행한다. 반응이 끝나면 방냉한 다음 pH를 2.0 ± 0.1로 조정된 아세트산암모늄 50 mL를 주입하고 22 ± 5°C에서 16시간 진탕한다. 진탕액은 20분간 3000 g

로 원심분리하여 상등액을 PE용기에 옮긴다. 2단계와 동일하게 정제수로 잔류물의 세척을 진행한다.

fraction 4(F4) - Residual : 3단계의 잔류물을 250 mL 반응용기에 옮긴 후 질산 7 mL, 염산 21 mL를 순서대로 가한다. 혼합물은 상온에서 2시간, 환류냉각관의 1/3 위치에서 반응이 일어나도록 설정한 온도에서 2시간 분해한 뒤 방냉한다. 여과 및 정용은 2.2.1과 같이 수행한다.

2.2.3. 기기분석

왕수추출액 및 단계별 연속추출액은 측정된 농도가 검정곡선의 중앙 부근에 위치할 수 있도록 적절히 희석하여 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)로 분석하였다. 단, ICP-AES의 측정결과가 매질영향 또는 상대적으로 높은 검출한계 등으로 인해 결과해석이 곤란한 Tl은 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)로 분석을 실시하였다(Table 3). Be은 ICP-AES 및 ICP-MS로 교차분석을 실시하였다.

2.2.4. 정도관리(QA/QC)

시약바탕시료, 분석시료 10점당 검정곡선 희석용액을, 분석시료 20개당 분석 이중시료를 두어 ICP-AES(Co, V), ICP-MS(Be, Tl)에 대해 각각 정도관리를 수행하였다. 조사대상에 대해 분석결과의 정확도는 94.1%~107.3%, 정밀도는 0.9%~3.5%로 토양오염공정시험기준의 정도관리 목표를 만족하였다. 연속추출 각 fraction의 합(F1+F2+F3+F4)은 왕수추출농도기준 Be 97.4~116.1%, Co 88.5~113.4%, Tl 71.1~121.6%, V 92.3~121.0%의 recovery를 보였다. Be, Co, Tl, V의 방법검출한계는 각각 0.002, 0.015, 0.002, 0.019 mg/kg이었다.

2.3. 토양 오염도 평가

조사대상물질은 별도의 토양오염기준이 없어 토양 중 검출농도에 대한 적절한 평가가 필요하다. 오염도 지수(Pollution indices)는 통계적인 접근으로 오염수준을 정량화하는 방법으로, 미규제물질에 대한 토양 중 농도를 평

Table 3. Operating conditions for ICP-AES and ICP-MS

	ICP-AES (PerkinElmer Optima 8300, USA)	ICP-MS (PerkinElmer ELAN DRC-e, USA)
RF power	1500 W	1300 W
Plasma gas flow	15 L/min	18 L/min
Auxiliary gas flow	0.2 L/min	1.2 L/min
Nebulizer gas flow	0.50 L/min	0.98 L/min
Sample uptake rate	1.5 mL/min	1.0 mL/min

Table 4. Pollution indices to quantify concentration of metals in soil

	Expression		Judgement
Enrichment factor	$EF = \frac{(n/RE)_{sample}}{(n/RE)_{crust}}$	0.5 ≤ EF ≤ 1.5	entirely provided from crustal contribution
	n : element to evaluate RE : reference element	EF > 1.5	delivered from non-crustal materials
Single pollution index	$PI_n = \frac{C_n}{B_n}$ C _n : concentration of sample B _n : background concentration		- (PI was used to derive NIPI and PLI)
Nemerow integrated pollution index	$NIPI = \sqrt{\frac{PI_{avg}^2 + PI_{max}^2}{2}}$ PI _{avg} : the mean PI PI _{max} : the maximum PI	NIPI ≤ 0.7 0.7 < NIPI ≤ 1 1 < NIPI ≤ 2 2 < NIPI ≤ 3 NIPI > 3	non-pollution warning line of pollution low level of pollution moderate level of pollution high level of pollution
	Pollution load index	$PLI = \sqrt{PI_1 \times PI_2 \times \dots \times PI_n}$	0.5 ≤ PLI < 1 PLI = 1 PLI > 1

가하기에 적합하다고 판단하였다(Table 4). 우선, Enrichment Factor(EF)와 자연배경농도를 이용하여 오염원 토양 중 Be, Co, Tl, V 농도가 자연발생적인 수준인지 혹은 외부요인에 의한 것인지를 확인하였다(Buet-menard and Chesselet, 1979). EF 산정에 필요한 Reference Element (RE)는 미량 원소 중 토양 및 지각에 널리 분포되어 있으며, 금속류 물질의 흡/탈착에 관여하는 Mn을 선택하였다. 시료 및 자연배경농도의 성분 n 및 RE 농도는 모두 실측값을 사용하였다. EF에 대한 평가는 Zhang and Liu (2002)가 제안한 방법을 사용하였다.

각 오염원별 토양 중 금속류 오염지수는 시료 중 농도와 배경농도의 비로 표시되는 단순 오염도 지수인 single factor Pollution Index(PI)를 이용하였고, 개별항목의 오염 기여도 평가를 위해 Nemerow Integrated Pollution Index(NIPI)를, 해당 지역 전체의 오염도를 평가하기 위하여 Pollution Load Index(PLI)의 개념을 도입하였다(Xiang et al., 2014; Cheng et al., 2007; Tomlinson, 1980). PI 산정에 필요한 배경농도는 자연배경농도를 이용할 수 있으나, 중화학 산업단지/도로오염 영향지역과 폐광산 인근지역 토양의 토지이용도는 각각 공장용지(3지역), 도로(3지역), 답/전(1지역)과 같이 다르기 때문에 Be, Co, Tl, V의 실태조사 결과(NIER, 2010; NIER, 2011) 중 3 지역, 1지역에 해당하는 지점의 평균농도***를 산정하여 각각 중화학 산업단지/도로오염 영향지역과 폐광산 인근

지역의 배경농도로 사용하였다(* Be 1.3, Co, 14.2, Tl 0.4, V 43.5 mg/kg, ** Be 1.3, Co 11.6, Tl 0.3, V 42.2 mg/kg).

2.4. 통계 분석

연속추출시료를 분석해 얻어진 Be, Co, Tl, V의 존재 형태와 조사된 토양특성(pH, OM, clay content)은 SPSS 18.0(SPSS Inc, Chicago, IL, USA)을 이용하여 각각에 대한 단일 상관성과 다중 상관성을 통계적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오염원에 따른 조사대상물질의 토양 중 농도분포 및 평가

3.1.1. 토양 중 평균농도 및 분포

각 오염원별 평균농도는 중화학 산업단지지역에서 Be 1.1, Co 7.7, Tl 0.3, V 25.0 mg/kg, 도로오염 영향지역에서 Be 1.3, Co 9.6, Tl 0.2, V 39.8 mg/kg, 폐광산 인근지역에서 Be 2.1, Co 12.1, Tl 0.3, V 41.6 mg/kg의 분포를 보여 오염원 중에서는 폐광산 인근지역의 평균농도가 가장 높았다(Table 5). 조사된 자연배경농도지역의 평균농도는 Be 1.0, Co 15.3, Tl 0.9, V 50.4 mg/kg로, 산업단지 및 폐광산 인근지역의 Be 농도를 제외하고는 모두 자연배경농도 평균 미만으로 나타났다.

Table 5. Average concentration of Be, Co, Tl, V in soil samples

		pH	OM (%)	Clay (%)	Be (mg/kg)	Co (mg/kg)	Tl (mg/kg)	V (mg/kg)
Industrial (n=39)	avg.	7.3 ± 1.1	0.4 ± 0.4	14.0 ± 4.9	1.1 ± 0.5	7.7 ± 2.4	0.3 ± 0.1	25.0 ± 9.1
	range	5.0-9.5	0.0-1.9	8.3-32.9	0.4-2.2	3.6-13.0	0.2-0.8	9.9-47.1
Road (n=30)	avg.	6.9 ± 1.0	2.4 ± 2.1	17.2 ± 4.0	1.3 ± 0.4	9.6 ± 4.0	0.2 ± 0.1	39.8 ± 14.2
	range	5.5-8.5	0.3-7.7	12.9-27.6	0.5-2.3	3.5-21.7	0.1-0.5	16.7-79.8
Abandoned mine (n=43)	avg.	6.0 ± 0.6	2.2 ± 1.1	18.4 ± 3.1	2.1 ± 1.2	12.1 ± 1.9	0.3 ± 0.1	41.6 ± 9.2
	range	5.2-7.3	0.7-5.0	10.8-24.0	1.3-7.9	8.7-16.2	0.2-0.4	15.9-60.6
Natural background (n=14)	avg.	-	-	-	1.0 ± 0.4	15.3 ± 6.2	0.9 ± 1.5	50.4 ± 22.9
	range	-	-	-	0.6-1.7	5.3-28.4	0.1-5.9	12.8-87.3

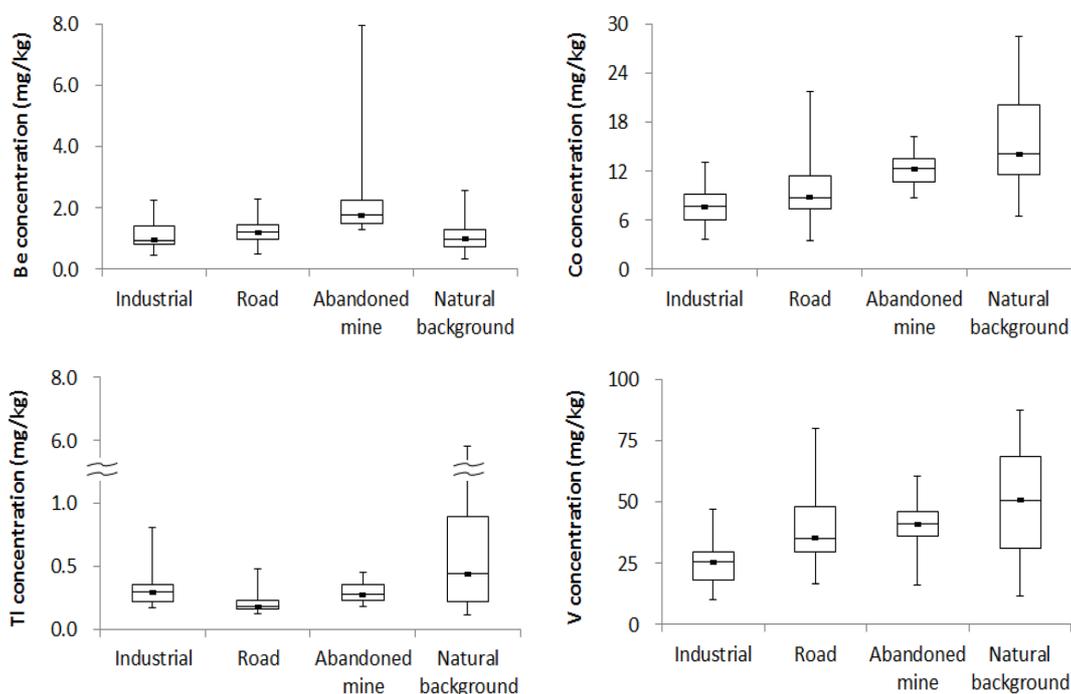


Fig. 1. Distribution of concentration for Be, Co, Tl, V from each source in soil.

조사된 오염원 중 폐광산 인근지역 토양의 Be 농도는 자연배경농도를 일부 초과하여 과거 채광활동 등으로 인한 인위적인 오염이 영향을 준 것으로 판단하였다(Fig. 1). 해당 폐광산은 가행 당시 주요 채굴광종이 W 및 Mo 이었으며, 대표암상이 흑운모화강암 및 역암, 사암, 이암 및 점토광물로 조사되었다(KIGAM, 2018). Kim(1977)에 따르면 해당 광산의 광상은 열극충진형 합텡스텐석영맥으로, 산출되는 광석광물 중 방해석(Calcite, CaCO₃), 회중석(Scheelite, CaWO₄)이 포함된다고 언급하고 있어 접촉 고대작용에 의한 스카른형성이 Be 발생의 주된 원인으로 판단되었다. 고생대 백운모, 석회암, 사암을 기반으로 한 W-Mo-Be 스카른 광상이 발견된 사례 및 W 광상 스카

른에 지화학적으로 Be가 포함된다는 사실 역시 접촉고대 작용에 의한 Be의 생성을 뒷받침한다(Ray and Webster, 1997; McLemore, 2010). Be을 제외한 다른 물질의 오염 원별 토양 중 농도 역시 산업단지, 도로라는 오염특성에 따라 다양한 양상을 보일 것으로 생각하였으나, 오염원별 토양 중 Co, Tl, V 농도는 모두 자연배경농도 범위 내에 속하였다. 자연배경농도로 사용한 지질단위시료는 백악기 화강암, 경상누층군, 대동누층군, 평안누층군, 변성암 등 한반도의 대표 지질을 포함하고 있지만, 시료선정지점이 가지는 대표성의 불확실도를 고려할 경우 각 오염원이 Co, Tl, V에 의한 인위적인 영향을 받았는지의 유무는 농도분포의 해석만으로는 판단하기 어려웠다. 한편, 도로오

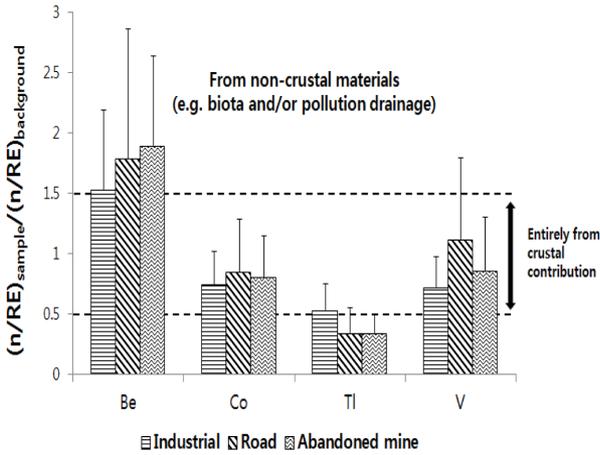


Fig. 2. Derived enrichment factors for Be, Co, Tl, V.

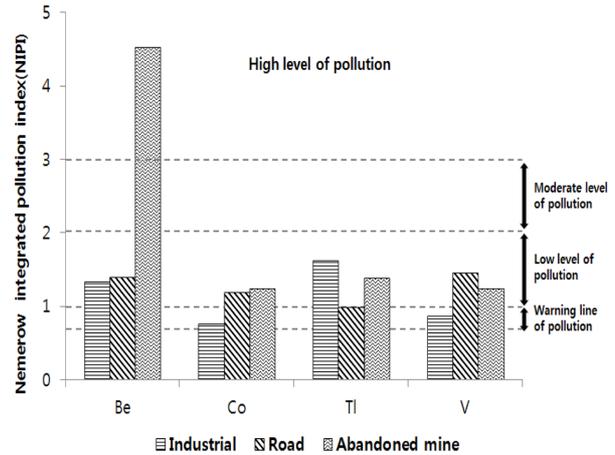


Fig. 3. Derived NIPI for Be, Co, Tl, V.

염 영향지역에서 확인된 Co, V의 넓은 농도분포는 선정된 토양의 다양한 지질특성뿐만 아니라 인위적 오염의 특징도 함께 반영되어 나타난 결과로 생각되었다.

3.1.2. 조사대상물질의 오염도 평가

3.1.2.1. Enrichment factor(EF)

모든 오염원에서 Be의 평균 EF는 1.5를 초과하여 조사된 지역에서의 Be는 농도분포에서 보인 결과와는 다르게 외부로부터 물질이 유입되었거나 지질학적 함유량이 풍부한 것으로 평가되었다(Fig. 2). 중화학 산업단지 및 도로 오염영향지역 토양에서 Be의 EF가 높게 평가된 이유는 RE로 사용한 Mn의 평균농도가 각각 424.708, 451.638 mg/kg으로 자연배경지역 Mn의 농도 550.626 mg/kg보다 낮았기 때문인 것으로 해석되었다. 모든 오염원에 대해 Co의 평균 EF는 0.7(중화학 산업단지)~0.9(도로오염 영향지역)으로 지질학적 분포 범위 내이며 인위적 오염영향 가능성은 낮은 것으로 생각되었다. Tl의 평균 EF는 조사대상 중 가장 낮았는데, 자연배경농도로 사용된 토양시료 중 특정지질대(백악기화강암, 경상누층군, 조선누층군) 시료가 보인 높은 Tl/Mn 비가 영향을 준 것으로 확인되었다. 해당 시료의 결과를 제외한 Tl의 평균 EF는 0.9(폐광산 인근지역)~1.4(중화학 산업단지)로 거의 대부분이 지질 유래의 것으로 평가되었다. V는 도로오염 영향지역의 평균 EF가 1이고 시료 중 일부가 EF > 1.5로 나타나 도로에서 발생할 수 있는 V의 오염원이 일부 토양으로 집적될 수 있는 것으로 해석되었다.

3.1.2.2. Nemerow integrated pollution index(NIPI)

Co, Tl, V의 NIPI는 오염원별로 0.7 ≤ NIPI < 2에 속해

오염의 경계선상(warning line of pollution)에 있거나 낮은 오염상태(low level of pollution)에 있다고 평가되었으며, Be는 중화학 산업단지 및 도로오염 영향지역에서 1 ≤ NIPI < 2, 폐광산 인근지역에서 NIPI > 3으로 다른 물질에 비해 오염수준이 높았다(Fig. 3). NIPI 산정에 이용된 배경농도는 오염원별 토지이용도에 각각 대응하는 값을 사용하였기 때문에 인위적 활동에 의한 영향이 충분히 고려되었으며, Be, Co, Tl, V의 오염원별 NIPI가 오염기준의 경계선 이상으로 평가된 것은 조사대상 오염원에서 인위적인 활동으로 인한 영향이 있다는 것을 시사한다. NIPI는 각 오염물질에 대한 평균 PI 뿐만 아니라 최대 PI도 함께 고려하기 때문에 농도분포 및 PI가 조사 오염원 중 가장 크게 나타난 폐광산 인근지역 토양의 Be이 오염수준이 가장 높게 평가되었고, 다른 물질의 NIPI도 농도분포 및 EF에 비해 오염상태가 비교적 높게 평가되었다.

3.1.2.3. Pollution load index(PLI)

폐광산 인근지역의 PLI는 1을 초과하여 해당물질에 의한 토양 질의 저하가 우려되었다(Fig. 4). PLI를 제안한 Tomlinson(1980)의 평가기준에 따르면 PLI < 1은 토양 질에 위험이 없는 상태(perfection)를 의미하며, 중화학 산업단지(0.66) 및 도로오염 영향지역(0.73)의 경우 오염상태가 아닌 것으로 해석되었다. 하지만 PLI의 경우, 특정 물질이 토양오염기준을 경미하게 초과하더라도 해당지역 전체의 평가는 PLI < 1이 되어 오염이 간과될 우려가 있기 때문에 Likuku et al.(2013)이 제안한 PLI < 0.5 및 0.5 ≤ PLI < 1의 세부기준을 추가하였다. 세부기준과 따르면 중화학 산업단지 및 도로오염 영향지역은 0.5 ≤ PLI < 1에

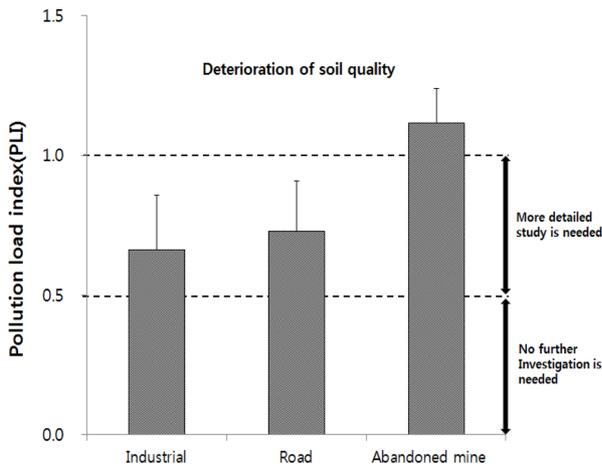


Fig. 4. Pollution load index evaluated for contaminated sites.

해당하여 추가적인 모니터링이 필요한 것으로 평가되었다 (more detailed study is needed to monitor the site).

3.2. 오염원별 토양 중 Be, Co, Tl, V의 이동성 규명

연속추출 결과는 각 오염원별 시료들로부터 얻어진 fraction 별 평균농도를 산정하여 백분율로 표시하였다(Fig. 5). Be은 오염원별로 농도분포 차이가 컸고 평균 EF에서도 인위적인 오염이 있다고 해석되었으나, 연속추출의 각

단계별 fraction(%)은 F1 6.4~8.1, F2 6.6~19.6, F3 16.0~24.8, F4 47.5~69.9의 범위로 자연배경토양의 각 fraction 과 크게 차이가 없었고, 이동성이 비교적 높은 F1 및 F2의 비율은 30% 미만이었다. Be²⁺의 이온반경은 Al³⁺에 가장 가깝고 토양의 결정격자에서 Al과 치환되어 결합할 수 있으며(Marshall and Fairbridge, 1999), Be은 유기물과의 친화력도 높기 때문에(Wedepohl, 1969) Be이 오염의 형태와는 상관없이 토양 중 유기물 또는 결정형 산화물 등에 주로 결합한다고 판단하였다. Be의 오염원별 존재형태 비율의 차이는 오염원의 영향보다는 조성광물의 특징에서 온 것으로 생각되었다.

오염원별 Co의 각 단계별 fraction(%)은 F1 6.1~32.2, F2 19.3~37.9, F3 8.3~8.5, F4 40.1~64.5의 범위로 오염원별로 F1 및 F2의 존재형태 비의 차가 큰 특징이 있었다. 도로오염 영향지역의 토양 중 Co의 존재형태는 EF의 해석에 따라 자연배경지역과 유사한 형태를 보일 것으로 예상되었으나, F2의 비율이 조사된 오염원 중 가장 높아 차량 등에서 유래한 Co가 토양 중으로 이동하면서 Fe/Mn 산화물에 주로 결합 또는 흡착된 것으로 보였다. 거의 모든 토양 중에서 Co의 흡착에 토양의 oxide 물질이 크게 관여하며(Mclaren et al., 1986), 이 중에서도 Fe/Mn oxide가 Co의 선택적 흡착에 강한 친화력이 있는 것

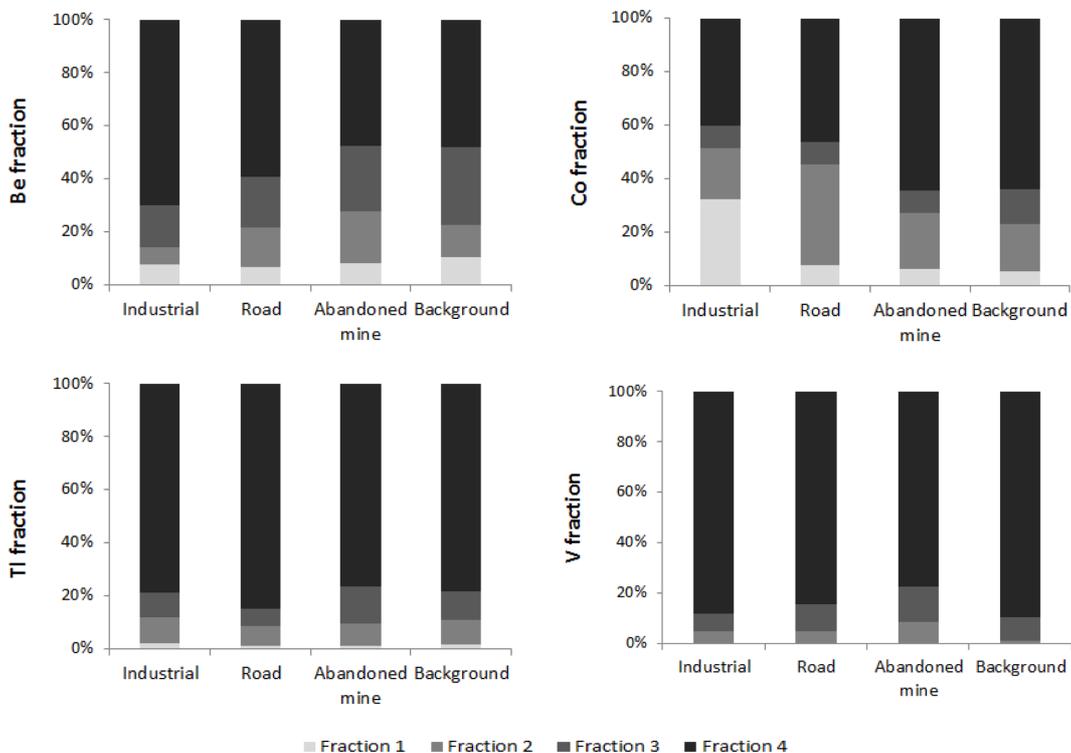


Fig. 5. Composition of metal fractions in soil samples.

으로 알려져 있으므로 위 가설이 타당하다고 판단하였다 (Kabata-Pendias, 2011). 중화학 산업단지의 토양에서는 이동성이 가장 큰 F1의 비율이 32.2%로 가장 높은 반면, 폐광산 인근지역 토양의 존재형태는 전체적으로 자연배경 토양에서 관측되는 단계별 존재형태의 비율과 큰 차이가 없어 오염원의 특징(비산 또는 광물 유래의 오염물질)에 따라 오염영향을 받은 토양 중 Co의 이동성이 달라짐을 알 수 있었다.

각 오염원에서 토양 중 TI의 fraction(%)은 F1 0.8~1.8, F2 7.8~9.7, F3 6.4~13.9 F4 76.7~85.0으로, F1+F2는 12% 미만이고 잔류태가 지배적인 특징을 보였다. 농도분포 및 오염도 지수평가에서는 중화학 산업단지 및 도로오염 영향지역에서 TI에 의한 인위적 오염의 개연성이 낮고 자연배경토양과 그 형태가 유사하여 외부로부터의 오염영향이 거의 없었다고 생각되었다. 하지만, 규암광산과 폐석의 영향을 받은 인근토양을 대상으로 한 연구와 국내 산업단지와 인위적 영향을 받은 토양의 연구에서 동일한 연속추출방법(SM&T)에 대해 토양 중 TI이 본 연구의 결과와 유사한 존재형태가 보고되고 있으므로(Medved et al., 2008; Lee et al., 2015), 토양 중의 TI은 인위적 오염여부와는 무관하게 대부분 안정적인 형태로 존재한다고 볼 수 있으며 존재형태만으로는 오염영향을 판단할 수 없었다.

오염원별 V의 fraction(%)는 F1 0.06~0.1, F2 4.6~8.4, F3 6.8~13.7, F4 77.8~88.4로 TI과 마찬가지로 잔류태가 지배적인 형태였으나, 자연배경토양에 비해서 F2의 비율이 3.5~7.4% 정도 높았다. 조사대상물질 중에서는 F1의 비율이 가장 낮은 특징을 보였는데, 현장토양을 이용한 여러 추출결과에서도 쉽게 이동할 수 있는 V가 차지하는 비율은 1% 미만이며, 거의 대부분의 V fraction은 안정적인 형태로 존재하였다(Cappuyns and Swennen, 2014; Teng et al., 2011). 토양 중에서 V는 TI과 마찬가지로 오염원에 크게 상관없이 대부분 토양격자에 결합되어 안정하게 존재하며, 이동성은 조사된 물질 중 가장 낮았다.

3.3. 단계별 fraction과 토양특성과의 상관성 분석

개별 오염원에 따른 토양특성과의 유의한 상관성이 확인되지 않아 오염원지역 전체에서 토양특성이 각 물질의 존재형태에 미치는 상관성을 파악하였다(Table 6).

Be, Co, TI, V의 존재형태 중 이동성이 있는 F1 및 F2와 pH와의 상관계수는 -0.3~0.3의 범위에 속하며 $p > 0.05$ 로 상관성이 낮았고, TI(F2)은 유일하게 pH와 음의 상관성을 보였지만 유의성이 낮았다($r = -0.339$, $p > 0.05$). 조사된 토양의 pH 범위는 5.0~9.5로 넓은 편이지만, F1에 사용된 0.11 M 아세트산 용액은 pH를 2.8 정

Table 6. Correlation analysis between each fraction of trace metals and soil characteristics

Linear regression analysis				
		pH	OM (%)	clay content (%)
Be	Fraction 1	-0.161	0.215	0.349
	Fraction 2	-0.227	0.519	0.098
	Fraction 3	-0.132	0.494	-0.009
Co	Fraction 1	-0.055	-0.581*	-0.289
	Fraction 2	-0.233	-0.221	-0.111
	Fraction 3	-0.432	0.148	0.490
TI	Fraction 1	-0.289	-0.418	-0.545*
	Fraction 2	-0.339	-0.095	-0.383
	Fraction 3	-0.361	0.323	-0.023
V	Fraction 1	-0.222	0.530*	0.185
	Fraction 2	0.049	0.263	0.757***
	Fraction 3	-0.158	0.719**	0.735**
Multiple regression analysis				
Equation		R	p value	
Co(F1) = -0.31Clay* - 0.05OM + 2.23		0.625	< 0.05	
TI(F1) = 0.0003OM* -0.001Clay + 0.009		0.655	< 0.05	
V(F2) = 0.29Clay** + 0.22OM - 2.41		0.780	< 0.01	
V(F3) = 0.37Clay*** + 0.80OM** - 2.86		0.894	< 0.001	

* $p < 0.05$, ** $p < 0.005$, *** $p < 0.001$

도로 조절하며 고액비(S/L ratio)가 1:40으로 토양 자체의 pH가 금속류의 용출을 조절하기 어려운 조건이었기 때문에 pH와의 상관성이 낮은 것으로 해석되었다. Be의 F3은 OM과 양의 상관성을 보여 3.2에서의 해석과 일치하는 결과를 얻었으나, $p > 0.05$ 로 유의성이 낮아 상관관계를 신뢰할 수 없었다. Co의 경우 F1의 농도와 OM간에 음의 상관성이 있었으나($p < 0.05$), 이 관계는 상대적으로 낮은 OM에서 높은 F1 농도를 보인 시료가 다수 포함되었기 때문으로 생각되며, 여러 토양에 대해 코발트의 흡착능과 유기물과는 상관성이 없거나 오히려 양의 상관성이 있는 것으로 보인다(Tiller et al., 1969; Bozym and Rajmund, 2015). Tl의 F1은 clay와 음의 상관관계를 보였으나, K와 지화학적 거동이 유사하여 토양 중에서 Tl⁺과 같은 형태로 존재할 수 있는 Tl의 특징으로는 본 연구에서 얻어진 음의 상관관계를 설명할 수 없었다(Frantz and Carlson, 1987). 반면, 다중 상관성 분석에서 Tl의 F1은 OM 및 clay와 양의 상관성이 있었는데, 이 중 OM이 더 유의한 값을 나타내 두 토양특성 중 OM과 더 선호적으로 결합하는 것으로 보였다. V의 F2 및 F3은 각각 clay 또는 clay 및 OM과 높은 상관관계를 보여 clay 중의 Fe/Mn oxide 및 OM에 주로 결합하는 것으로 생각되었다. 다중 상관성 분석 결과 V의 F2 및 F3은 OM과 clay가 복합적으로 관계하고 있지만 각각의 상관계수에 대응하는 유의도로부터 clay에 더 선호적으로 결합하여 존재할 것으로 예측되었다.

4. 결 론

국내에서 미규제 토양오염물질이며 우선관리대상물질 후보로 선정된 21개 물질 중 과거의 농도분포, 국외 토양 오염물질 규제국가 및 기준치, 독성자료, 그리고 국내 이동량 및 배출량 등의 지표를 바탕으로 Be, Co, Tl, V를 본 연구의 조사대상으로 선정하였다. 해당 물질들의 공통된 오염원을 고려하여 시료를 채취하였고 토양 중 Be, Co, Tl, V의 오염원별 농도분포 파악 및 통계적 기법을 이용한 정량적 오염도 평가를 수행하였다. 이와 함께 연속추출법을 이용하여 금속류의 거동특성을 확인하였다.

토양 중 Be, Co, Tl, V는 폐광산 인근지역의 Be 농도를 제외하고는 국내의 지질단위에서 분포할 수 있는 농도 범위에 속하였다. Reference element로 Mn을 이용한 EF 평가에서는 모든 오염원의 Be 및 도로오염 영향지역 중 일부 V이 1.5 이상으로 나타나 인위적 오염 가능성이 시사되었다. 오염원별 실제 토지이용도의 평균농도를 반영

한 NIPI 평가결과는 조사된 모든 오염원에 대하여 0.7 이상으로 오염상태에 있었고, 농도범위 및 EF 평가에 비해 다소 엄격하게 평가되었다. 통합 오염도 지수인 PLI는 0.5를 초과하여 해당 물질들에 의한 오염상태 또는 추가 모니터링이 필요하다고 평가되었다.

연속추출 결과는 토양 중 Be, Co, Tl, V의 농도분포와는 차이를 보였는데, 비교적 이동이 용이한 F1 및 F2의 비율은 중화학 산업단지 및 도로오염 영향지역 토양 중 Co를 제외하고는 모두 30% 미만으로 나타났다. 인위적인 오염이 우려되었던 Tl 및 V는 존재형태의 대부분이 안정된 유기물 결합태(F3) 또는 잔류태(F4)로 나타나 환경 중으로의 이동은 크지 않을 것으로 예측되었다. 농도분포에서는 폐광산 인근지역의 Be이 높은 오염수준으로 평가되었으나, Be의 존재형태는 자연배경토양과 유사한 분포를 보여 생물유효성은 크지 않다고 생각되었다.

토양 중 Be, Co, Tl, V은 오염원이 토양에 부가된 시점에 따라 다소 차이는 발생할 수 있으나 비교적 안정된 형태로 존재하여 일반적인 토양 환경에서는 다른 매체로의 이동이 쉽게 일어나지 않을 것으로 평가되었다. 반면, 왕수추출농도 기준으로 평가된 토양 중 Be, Co, Tl, V의 분포와 오염도 지수평가에서는 일부 물질의 농도가 자연배경수준 또는 각 지역별 토지이용도의 평균농도를 초과하여 인위적 오염에 의한 영향이 우려되었으며, 조사된 오염부지 전체가 모두 추가적인 모니터링이 필요한 것으로 평가되었다. 따라서, 토양 중 Be, Co, Tl, V의 오염원에 의한 오염영향을 보다 정밀하게 판단하려면 왕수추출농도 뿐만 아니라 존재형태별 농도 비교, 배경지역 또는 지질단위와의 농도 비교, 오염도 지수평가 등 다양한 도구를 이용한 평가가 필요하다고 판단되었다.

사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2015-01-01-056).

References

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2002, Toxicological profile for beryllium, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2004, Toxicological profile for cobalt, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1992, Toxicological profile for thallium, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2012, Toxicological profile for vanadium, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- Bacon, J.R. and Davidson, C.M., 2008, Is there a future for sequential chemical extraction?, *The Analyst*, **133**(1), 25-46.
- Bożym, M. and Rajmund, A., 2015, The study of cobalt leaching from soils, sewage sludges and composts using a one-step extraction, *Ochrona Srodowiska i Zasobow Naturalnych*, **26**(1), 1-6.
- Buet-Menard, P. and Chesselet, R., 1979, Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **42**(3), 399-411.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Canadian environmental quality guidelines, <http://ceqg-rcqe.ccm.ca/en/index.html>
- Cappuyns, V. and Swennen, R., 2014, Release of vanadium from oxidized sediments: insights from different extraction and leaching procedures, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**(3), 2272-2282.
- Carlou, C., D'Alessandro, M., and Swartjes, F., 2007, Derivation methods of soil screening values in Europe, EUR 22805-EN, In: *a review and evaluation of national procedures towards harmonisation*, European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy.
- Chemical Abstracts Service (CAS), <http://support.cas.org>
- Chen, J.L., Shi, Z., and Zhu, Y.W., 2007, Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China, *J. Environ. Sci.*, **19**, 50-54.
- Frantz, G. and Carlson, R.M., 1987, Effects of rubidium, cesium and thallium on interlayer potassium release from transvall vermiculite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**(2), 305-308.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks for humans, Vol. 1-121, List of classifications, http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php
- ISO 11466, 1995, ISO 11466 International standard, Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- ISO 22036, 2008, ISO 22036 International standard, Soil quality - Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES).
- Jiang, X., Lu, W.X., Zhao, H.Q., Yang, Q.C., and Yang, Z.P., 2014, Potential ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump, *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, **14**(6), 1599-1610.
- Kabata-Pendias, A., 2010, Trace elements in soils and plants, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kim, K.H., 1977, Geologic and fluid inclusion studies of Chongyang tungsten ore deposits, South Korea, *J. Kor. Inst. Mining Geol.*, **10**(1), 1-18.
- Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Geography information System, <http://mgeo.kigam.re.kr>
- Korea Ministry of Land, Infrastructure and Transport (MOLIT), Traffic monitoring system, <http://www.road.re.kr>
- Korean Ministry of Environment (KMOE), 2016, Korean standard test method for soil pollution.
- Lee, J.H., Kim, D.J., and Ahn, B.K., 2015, Distributions and concentrations of thallium in Korean soils determined by single and sequential extraction procedures, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **94**(6), 756-763.
- Marshall, C.P. and Fairbridge, R.W., 1999, Encyclopedia of geochemistry, Kluwer Academic Publishers, London, UK.
- McLaren, R.G., Lawson, D.M., and Swift, R.S., 1986, Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components, *Eur. J. Soil Sci.*, **37**(3), 413-426.
- McLemore, V.T., 2010, Beryllium resources in New Mexico and adjacent Areas (Open-file Report OF-533), New Mexico, USA.
- Medved, J., Kalis, M., Hagarova, I., Matus, P., Bujods, M., and Kubova, J., 2008, Thallium fractionation in polluted environmental samples using a modified BCR three-step sequential extraction procedure and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Chem. Pap.*, **62**(2), 168-175.
- Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), 2009, Dutch soil remediation circular 2009, p.16-19.
- National Institute of Environmental Research(NIER), 2007, A study for the selection of priority substances in soil - selecting method and applicability.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2008, Assessment of soil contamination by new soil contaminants.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2009, Assessment of soil contamination by new soil contaminants.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2010, Assessment of soil contamination by new soil contaminants ('10).
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2011, Assessment of soil contamination by new soil contaminants ('11).
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F.,

- and Rauret, G., 2008, Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils, *Environ. Pollut.*, **152**(2), 330-341.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, P., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monit.*, **1**(1), 57-61.
- Ray, G.E. and Webster, I.C.L., 1997, Skarns in British Columbia (Bulletin 101), Victoria, British Columbia, Canada, p.19-20.
- Teng, Y., Yang, J., Wang, J., and Song, L., 2011, Bioavailability of vanadium extracted by EDTA, HCl, HOAc, and NaNO₃ in topsoil in the Panzhihua urban park, located in Southwest China, *Biol. Trace Elem. Res.*, **144**, 1394-1404.
- Tiller, K.G., Honeysett, J.L., and Hallsworth, E.G., 1969, The isotopically exchangeable form of native and applied cobalt in soils, *Aust. J. Soil Res.*, **7**(1), 43-56.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., and Jeffrey, D.W., 1980, Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index, *Helgol. Mar. Res.*, **33**(1-4), 566-575.
- Wedepohl, K.H., 1969, Handbook of geochemistry, Vol. II/1, Springer, New York.
- USEPA, Soil screening guidance: Technical background document, Appendix A: Generic SSLs, <https://www.epa.gov/superfund/superfund-soil-screening-guidance>
- USEPA, Regional sScreening levels(RSLs) - Generic tables, Table as of: May, 2018, <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>
- 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.