

## 표준시료를 이용한 토양중 중금속 분석방법 비교

유정기 · 김태승 · 김동호 · 전성환 · 정일록 · 김혁

국립환경연구원 토양환경과

e-mail : jkyun@me.go.kr

### Abstract

The heavy metal analysis (Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Ni) with various extraction methods was performed using the certified sample and real soil sample. In case of the certified samples, 10.5~118% of recovery was showed with various ranges depend on the metal kinds and extraction methods. Also, the alkali-digestion method was showed the proper results by applying in hexavalent chromium. In case of real sample, compared to amounts of heavy metals extracted using 0.1N-HCl, those extracted using acid digestion are higher by 3~24 times in Cu, 1.1~1.5 times in Cd, 2~23 times in Pb, 3~104 times in Zn, 12~101 times in Ni, 30~202 times in Cr. There is no considerable difference between four acid digestion methods.

**key word :** heavy metal, analytical method, certified soil

### 1. 서 론

중금속에 의한 토양오염은 폐광산 지역, 공장지역 등 다양한 오염원이 존재하며, 대표적인 오염사례로서 1960년대 일본의 경우 산업화에 따라 미나마타, 이파이이파이 등 다양한 오염피해가 발생된 바 있으며<sup>1)</sup>, 영국의 제련소 매연 및 분진에 의한 오염사건과 Aberfan 광미댐에서의 중금속 유출 사건 및 1970년대 미국 Love canal의 폐기물 매립에 의한 토양 및 하천오염 사건이 있다. 폐광산이나 매립지 및 산업지역 등 아직 많은 오염원이 존재하고 있으며 경제발전과 함께 중금속 사용량의 증가로 토양 중 중금속 오염에 대한 관심이 지속되고 있다.

수질, 대기 및 폐기물 기준과 달리 매체의 정화 또는 복원이 요구되고 토양 매체의 복잡성에 기인하는 오염물질의 존재형태 및 거동의 다양성, 그리고 배경 농도를 포함하여 다른 매체와의 연계성 등으로 각 국가마다 토양질을 관리하는 기준은 매우 다양하다. 따라서 WHO/FAO에서 제안하는 먹는물 기준과 같은 국제적으로 통용되는 기준을 제안하기 곤란하다. 이러한 관점에서 새로운 토양오염기준을 설정하기 위해서는 선진국과 같이 토양에 존재하는 오염물질의 배경농도 및 오염경로를 고려한 위험성 수준 등 각 국가별로 많은 조사·연구를 필요로 한다.

본 연구는 토지이용도에 따른 토양오염기준의 세분화 및 위험성 평가를 고려한 기준을 검토하기 위한 연구의 일환으로 표준시료 및 공시토양을 이용하여 현행 중금속 분석방법인 가용성 시험방법과 외

국에서 사용하고 있는 시험방법을 비교 검토하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 연구내용 및 방법

#### (1) 표준시료 선정

시험방법간의 결과를 비교하고 회수율을 검토하기 위해 시판되고 있는 표준시료 2종을 선정하였다. 표준토양은 미국 Environmental Resource Associates(ERS)사의 정도관리용 표준시료(Quality Control Standards)를 구입하여 사용하였다.

#### (2) 공시토양 선정 및 시료조제

공시토양은 산림토양, 농경지토양, 폐광산주변 오염토양 등 3종류를 선정하였는데, 그 선정 이유는 산림토양은 자연배경농도 조사를 위한 비오염토양, 농경지토양은 인위적인 활동이 있었던 토양, 폐광산 주변 토양은 중금속오염의 개연성이 높은 토양이기 때문이었다. 이들 3종 토양에서 각각 2점씩을 토양 중 중금속 시험방법 비교에 사용하였다. 또한, 토양입자크기에 따른 분석결과를 비교하기 위해 풍건하여 2 mm 체를 통과한 시료와 분쇄하여 150 μm 체를 통과한 시료 두 종류로 구분하여 실험에 사용하였다.

#### (3) 대상항목

대상항목은 토양오염물질로 지정된 중금속 항목중 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn), 니켈(Ni), 6가크롬(Cr<sup>+6</sup>) 및 총크롬(Cr) 등 7개 항목으로 하였다.

#### (4) 항목별 시험방법

토양오염공정시험방법<sup>2)</sup>중 가용성법(0.1N-HCl) 및 왕수추출법이외에 미국 EPA 3050B<sup>3)</sup> 시험방법과 일본의 과염소산 분해법<sup>4)</sup> 및 마이크로파분해법<sup>5)</sup> 등 5개 시험방법을 비교 분석하였다.

Table 1은 각 시험방법에 대한 개략적인 내용을 정리한 것이다. 한편, 6가 크롬의 경우는 현행 토양오염공정시험방법에서 제시하고 있는 0.1N-염산 가용성법과 미국 EPA 3060B의 알칼리분해법<sup>6), 7)</sup>을 비교 검토하였다.

Table 1. Comparison among the pretreatment methods used in study

Country		Korea (Standard methods for soil pollution)		Japan	U.S. EPA method 3050A	Microwave digestion
Class	Extraction	digestion (Aqua regia)		digestion	digestion	-
Elements	Cd, Pb, Cu, As, Cr <sup>+6</sup>	Zn, Ni		all elements	all elements	all elements
Method	Acid	0.1N-HCl (As 1N)	HCl, HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl	HNO <sub>3</sub>
	Temp.	30 °C	Heating	< b.p.	< b.p.	175 °C
	Time	1	6	24	24	1

## 2.2 결과 및 고찰

### (1) 표준시료에 대한 중금속 분석 결과

표준시료(US ERA, Trace Metals in soil)에 대한 분석결과 Table 2에서와 같이 대부분의 산분해 시험방법별 중금속 농도는 기준값과 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며, 기준값에 대한 0.1N-염산가용성법 시험결과는 중금속별로 10.5~101%수준으로 나타났다.

Table 2. Analytical results for QCS soil by test methods

Elements	Analytical Result(mg/kg)				*Certified value (mg/kg)	Performance Acceptance Value (mg/kg)
	Extraction (0.1N-HCl )	Aqua regia	Japan Digestion	EPA 3050B		
Cd	250	289	237	227	246	201~291
Cr	10	103	85	105	95.5	75.0~116
Cu	33	76	64	67	66.3	51.2~81.4
Pb	24.5	62.6	72.0	87.3	74.2	59.8~88.6
Ni	47.1	76.9	67.4	73.5	72.7	59.3~86.1
Zn	93	127	134	158	136	107~166

\* : EPA 3050B로 실험한 결과임

그러나 Cd의 경우는 기준값과 0.1N-HCl 가용성법과 차이가 92~101%로 일반 자연토양과 커다란 차이를 나타내었다. 다른 중금속의 경우는 기준값과의 차이가 ±20% 범위내로 나타나 자연토양의 경우와 다른 경향을 나타내기도 하였는데 이는 토양시료의 특성상 시료의 균질성 및 토양특성과 관련이 있는 것으로 판단된다.

또한, 중금속별 마이크로파분해법에 의한 분석결과와 기준값을 비교하여 Table 3에 각각 나타냈다. 마이크로파분해법의 경우 중금속 원소에 따라 다르지만 기준값에 대한 차이가 88~107%로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 중금속 원소별로는 Zn과 Ni이 기준값 대비 97.6%수준으로 가장 작은 차이를 보였으며, Cr의 경우는 기준값 대비 88.4%로 가장 큰 차이를 나타내었다.

Table 3. Analytical results for QCS soil by microwave

Elements	Analytical Result(mg/kg)	*Certified value(mg/kg)	Performance Acceptance Value (mg/kg)
Cd	265	255	209~301
Cr	88	99.3	79.0~120
Cu	63	68.0	54.9~81.1
Pb	82.6	77.2	60.7~93.7
Ni	72.7	74.6	60.2~89.0
Zn	137	141	113~169

\* : EPA 3051로 실험한 결과임

## (2) 공시토양에 대한 중금속 분석결과

공시토양의 0.1N-염산 가용성법 시험결과와 각 산분해 시험방법별 중금속 분석결과를 Table 5에 나타내었다. 산분해방법이 가용성 시험방법에 비해 Cu는 3~24배, Cd은 1.1~1.5배, Pb은 2~23배, Zn은 3~104배, Ni은 12~101배 정도 높게 나타났고, 특히 Cr은 30~202배로 매우 높게 나타났다.

광산주변 토양, 농경지토양 및 산림토양에 대한 산분해방법과 가용성 시험방법의 중금속 분석결과를 비교하여 보면 산분해방법이 가용성 시험방법에 비해 오염토양인 광산주변 토양의 경우 Cu는 2.6~3.3배, Cd은 1.1~1.5배, Pb은 1.7~4.2배, Zn은 3.6~6.9배, Ni은 59~101배, Cr은 102~202배 정도로 높게 나타났고, 농경지 토양의 경우 Cu는 4.4~24배, Cd은 1.0~1.4배, Pb은 1.9~9.9배, Zn은 13~59배, Ni은 12~32배, Cr은 40~65배 정도로 높게 나타났으며, 또한 비오염 산림 토양의 경우 Cu는 4.6~13배, Cd은 거의 동일, Pb은 1.0~2.2배, Zn은 8~103배, Ni은 13~37배, Cr은 30~113배 정도로 높게 나타났다.

위와 같은 선진국의 시험방법 현황을 고려할 때 토양오염기준의 설정 및 위해성 평가 등에 사용되고 있는 함량시험방법으로서 산분해 시험방법은 국제적인 추세이다. 또한 산분해 시험방법 중 왕수를 사용하고 흡수관을 장착한 ISO 시험방법이 산처리에 따른 회수율을 높일 수 있고, 같은 전처리 방법을 사용할 수 있는 분석 대상 중금속 항목의 범위가 넓다는 점을 고려할 때 토양오염관리 차원에서 활용 효율성이 큰 것으로 판단된다.

## 3. 결 론

본 연구는 토양 중 중금속 시험방법별 비교를 위하여 표준시료 및 다양한 공시료를 혼행 우리나라 공정시험방법 중 가용성 시험방법과 미국 EPA, 일본, ISO 등에서 제시한 4가지 산분해 시험방법으로 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

표준시료에 대한 시험방법별 비교 실험결과 산분해 시험방법은 표준시료의 기준값의 83~118%, 0.1N-염산 가용성 시험방법은 10.5~101.0% 수준으로 나타났다. 표준시료를 사용하여 6가크롬에 대한 시험방법별 비교 분석결과 알칼리분해법의 회수율이 54.1%로 0.1N-염산 가용성 시험방법의 2.4%에 비해 높아 토양중 6가크롬의 분석에 적합한 것으로 판단되었다.

한편, 공시토양에 따른 각 산분해 시험방법별 분석결과는 0.1N-염산 가용성 시험결과에 비해 공시토양의 종류에 따라 차이가 있었는데, Cu는 3~24배, Cd은 1.1~1.5배, Pb은 2~23배, Zn은 3~104배, Ni은 12~101배 정도 높게 나타났으며, 특히 Cr은 30~202배로 매우 높게 나타났다. 한편, 4가지 산분해 시험방법들 간에 분석결과치의 유의성 있는 차이는 없었으나 공시토양 종류에 따라 다소 차이가 인정되었다.

#### 4. 참고문헌

1. K. Kitagishi and I. Yamane, 1981, Heavy metal pollution soils of Japan, Japan scientific societies Press, Tokyo.
2. 환경부, 2002, 토양오염공정시험방법.
3. U.S. EPA SW-846 Method 3050B, 1996a, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.
4. 濱谷政夫, 小山雄生, 渡辺久男, 1978, 重金屬測定法, 博友社.
5. U.S. EPA SW-846 Method 3051, 1994, Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils.
6. U.S. EPA SW-846 Method 3060A, 1996b, Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium.
7. U.S. EPA SW-846 Method 7196A, 1992, Chromium, Hexavalent (Colorimetric).