

전처리방법에 따른 환경시료내 Pb과 Cd의 측정

윤춘경 · 권태영
건국대학교 농업생명과학대학

A Comparative Measurement of Pb and Cd with Different Pretreatment

Chun-Gyeong Yoon · Tae-Young Kwon (Department of Agricultural Engineering, Konkuk University, Seoul, 143-701, Korea)

ABSTRACT : Lead and cadmium were analyzed with different pretreatment methods. Paddy soil and wastewater sludge samples were used and the result was compared each other. Pretreatment method affected the concentration obtained from samples significantly. Large difference was illustrated between the results. The concentration by 0.1N HCl extraction method, an official analytical method for soil and solid wastes, was far lower than those by the EPA3050B and mixed-acid digestion methods. The reason might be that metals associated with organics and silicates are not easily extracted by 0.1N HCl, while digestion methods using strong acids and high temperature dissolved all the elements in the samples. It implies that pretreatment method should be specified in addition to concentration on the report of metal analysis for environmental samples. Acid digestion methods are not necessarily good because the concentration obtained does not represent the natural condition which is our concern in many cases. The 0.1N HCl extraction method does not fully represent the natural condition either. The metals associated with organics will be extracted eventually as organics decompose with time. Therefore, proper pretreatment and analytical methods should be developed for specific purpose, and their standardization is recommended.

Keywords : ICP-AES, lead, cadmium, pretreatment, extraction method, digestion method, environmental samples

서 론

고도의 산업사회를 살아가고 있는 우리는 날로 심각성을 더해 가는 환경오염문제로 고통받고 있으며, 오염원의 특성이 점점 다양해지고 있고, 인체에 가해지는 위험성도 더욱 심해지고 있다. 이런 오염물질 중 대표적인 독성 물질인 중금속은 미량으로도 인체에 치명적일 수 있으며, 그에 의한 피해사례는 일본의 이따이이따이 병, 미나마타 병 등을 통해 잘 알려져 있다.¹⁾ 이러한 중금속은 잘 분해가 되지 않는 특성이 있고 생명체나 자연환경 중에 축적되어 존재한다. 중금속의 주요 오염원으로는 폐광이나 유류 취급 시설, 군사시설 또는 공장 등이며, 농업분야에서는 농약이나 부산물비료 등에도 함유되어 있다. 토양 중에도 중금속 함유량이 높아지고 있으며, 침전물 및 폐기물 등에도 다량 함유되어 있다. 중금속성분은 유해성이 문제가 되어 선진국에서는 오래 전부터 엄격한 규제를 하고 있으며, 우리나라에서도 수질은 수질환경보전법의 방류수수질기준을 통하여 규제하여 왔고, 토양도 일부 중금속 원소 등에 관한

규제가 되어 왔지만 항목 및 기준 등이 체계적이지 않았 다. 그러므로 1996년 제정된 토양환경보전법을 통하여 As, Cd, Cr(6⁺), Cu, Hg, Pb 등 중금속 원소뿐만 아니라 유기인 화합물, PCBs, 시안, 페놀, 유류성분(동·식물성 제외)의 총 11종류에 대한 본격적인 토양 오염도를 조사하기 시작하고 또한 토양측정망을 운용하여 토양환경을 관리하고 있다.²⁾

중금속 오염의 적절한 관리를 위해서는 정확한 분석 및 측정이 선행되어야 하는데, 시료 내의 중금속은 미량으로 존재하는 경우가 많아서 분석에 어려움이 있으며, 분석작업에 고가의 장비와 전문성이 필요하다. 중금속 분석에는 주로 원자흡광광도계(AAS:Atomic Absorption Spectrophotometer)등이 이용되어져 왔으나, 이 분석기기는 검출한계가 높으며, 단일 원소 분석용이고, 분석시간이 상대적으로 길다. 그래서 최근에는 유도결합 플라즈마를 이용한 유도결합플라즈마원자발광광도계(ICP-AES:Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)나 유도결합플라즈마질량 분석계(ICP-MS:Inductively Coupled Plasma Mass spectrometer)등의 기기가 많이 이용되고 있는데, 이 기기

들은 가격은 고가이나 다중원소 분석이 가능하며 낮은 검출 한계를 가지고 있어서 환경시료 분석에 많이 사용되고 있다.³⁾ 그러나 고가의 기기라 할지라도 올바른 기기 사용법 및 시료 전처리 등이 전제되지 않으면 많은 오차와 혼란을 유발할 수 있다. 중금속성분 분석의 경우에는 미량인 경우가 많아서 약 1ppm 또는 그 이하의 오차에 의해서도 매우 다른 판정이 내려질 수 있기 때문에 더욱 세심한 주의가 요구된다.

ICP-AES와 ICP-MS를 이용한 무기원소 분석의 시료전처리에는 여러 가지가 있으며 크게 구분하여 습식분해법(wet digestion method), 건식회화법(dry ashing method) 그리고 침출법(extraction method) 등이 있다.⁴⁾ 건식회화법의 경우는 전처리 중에 높은 온도로 가열하여 시료를 회화하므로 휘발에 의한 오차가 많이 있어 근래에는 많이 사용되지 않으며, 주로 습식분해법과 침출법이 사용되고 있다. 우리나라의 현행 공정시험법⁵⁾에는 가용성물질만을 분석하는 침출법이 주로 쓰이고 있는데, 외국의 경우에는 산으로 완전히 분해하는 방법인 총량 개념의 혼합산을 이용한 습식분해법이 주로 쓰이고 있다.^{7,8)} 환경시료 내 중금속성분의 분석에서는 시료전처리방법에 따라서 농도에 큰 차이를 보이므로, 분석 실무자들은 어떤 방법이 분석 용도에 적합한 방법인가에 대한 혼란에 빠질 수 있다.

납은 고대로부터 인류가 사용하여 온 물질로서 합금재료로 널리 사용된다. 이러한 납이 인체에 유입되는 경로는 음식물, 물, 그리고 공기를 통하는데 급성과 만성 중독성을 지니고 있다. 급성중독은 주로 어린이들이 납성분이 함유된 페인트를 삼키거나 할 경우에 발생하고, 만성중독은 주로 직업병 현상으로 나타나는 경우가 많다.¹⁰⁾

카드뮴은 자연함유량이 다른 중금속에 비하여 적으나, 소량으로도 인체에 치명적일 수 있고, 일본의 카드뮴 피해는 이따이이따이(itai-itai)병으로 잘 알려져 있다. 또한 카드뮴은 중금속 중에서도 오염지역의 오염정도를 판단하는 기준적인 원소로 알려져 있다.¹¹⁾ 카드뮴은 전기도금이나 합금에 많이 사용되는데, 인체에는 먼지나 증기상태 그리고 음식물 섭취를 통하여 유입된다. 인체에 급성중독증세는 멀미, 구토, 설사, 두통, 심한 통증, 근육통 등이며, 만성중독의 경우에는 간이나 신장에 피해를 준다.¹⁰⁾

본 연구에서는 비교적 전처리과정이 액체시료에 비해 복잡하며, 실험방법에 따라 차이를 많이 나타내는 고체시료 중에서 대표적인 환경시료인 토양과 하수슬러지를 사용하여 납과 카드뮴의 전처리방법에 따른 분석결과 차이를 비교 연구하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 전처리방법

건국대학교 실험포장에 있는 논토양과 서울시내에 위치한 하수처리장에서 나온 슬러지 시료를 사용하였고, 다음과 같은 방법들로 전처리하여 대표적 중금속성분인 납과 카드뮴을 분석 비교하였다.

0.1N HCl 침출법^{5,6)}

0.1N HCl 침출법은 토양오염공정시험방법과 폐기물 공정시험방법에 모두 적용되는 것으로서 다음과 같다.

시료 10g을 정밀히 취하여 100mL 삼각 플라스크에 염산 용액(0.1N) 50mL과 함께 넣은 후 항온수평진탕기에서 100rpm으로 1시간 진탕 한 후, 거름종이 5B 또는 이와 동등한 여지로 여과한 여액을 염산용액(0.1N)으로 검량범위이 들어가도록 희석한다.

AB-DTPA 침출법⁹⁾

이 방법은 토양분석에 널리 사용되는 Methods of Soil Analysis에 있는 방법으로서, 토양 중의 total contents of elements를 결정할 필요가 없다는 가정하에, 화학변화를 일으키기 쉬운 토양에서 'available' 개념의 금속 정량분석을 위해 DTPA에 의한 용액 추출방법이다. 이 방법은 중성토나 석회질토 등에서 식물이 흡수할 수 있는 미량영양금속을 측정하기 위해 개발되었다. Water extraction법이 ICP분석시 이상적인 방법이지만, 어떤 원소의 농도는 침출량이 ICP검출한도 이하로 낮을 수 있기 때문에 AB-DTPA와 같은 침출용액을 사용한다. 사용하는 시약은 ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3), diethylenetriaminepenataacetic acid (DTPA), ammonium hydroxide (NH_4OH), nitric acid (HNO_3), 그리고 ammonium bicarbonatediethylenetriamine-penataacetic acid solution (AB-DTPA) 등이다. 이 방법은 다음과 요약할 수 있다.

삼각플라스크에 2mm의 체로 친 10g의 시료를 넣은 뒤 AB-DTPA용액을 20mL넣고 open상태로 15분 동안 180cycle/min에서 진탕시킨다. 그리고 추출액을 Whatman No. 42 filter로 여과한 후 2mL의 추출액에 0.25mL의 진한 HNO_3 를 넣고 10분간 진탕하는데 이 과정은 carbonate와 bicarbonate에 의한 nebulizer의 막힘을 방지하기 위해서이다.

EPA 3050B법⁹⁾

사용하는 시약은 nitric acid (HNO_3):중류수의 1:1회석산, 30% hydrogen peroxide (H_2O_2), 그리고 hydrochloric acid (HCl) 등이며, 전처리 과정은 다음과 같이 요약할 수 있다.

150mL의 Teflon® 비이커에 시료 1g을 넣고 1:1질산을 10mL 넣은 후 시료를 hot plate에 옮긴 후 커버를 덮고 95℃에서 15분간 가열한다. 가열이 끝나면 시료를 식힌 후 진한 질산 5mL를 넣고 95℃에서 30분간 환류냉각하며 가열을 계속 하면서 비등점 이하에서 시료의 양이 5mL가 의

남을 때까지 증발시킨다. 남은 시료를 식힌 후 2mL의 증류수와 3mL의 30% H₂O₂를 넣는다. 그리고 과산화 수소와 반응을 위해 Beaker Cover를 덮고 약 5mL가 될 때까지 가열한 후 10mL의 진한 염산을 첨가 후 95°C에서 15분간 환류 냉각 시킨 후 Whatman™ No.42 filter로 여과한 여액에 증류수로 100mL로 맞춘다.

혼합산분해법(Digestion of organic matter and dissolution of silicates for total elemental analysis ; methods of soil analysis)^{4,9)}

이 방법은 total element의 분석시 가장 널리 쓰이며 용액화가 쉽고 시료를 회화시키는 건식회화법에 비하여 높은 회수율을 갖는다. 단 불산을 사용하여 모든 것을 녹이기 때문에 유리재질의 용기는 사용하면 안되고, 강산에도 강하며 화학 침식 및 반응성이 없는 고가의 Teflon 재질의 용기를 사용해야 하며, Si의 분석이 불가능하다는 단점이 있다. 그러나, 유기물이나 기타 규소질과 결합된 모든 원소를 용해시키므로 Si를 제외한 다른 원소의 총량을 얻기 위해서는 좋은 방법 중의 하나이다.

유기물이나 불용성 silicates는 모든 성분을 solution으로 만드는 과정이 필요하다. 이 과정에서 시료 중 쉽게 휘발할 수 있는 성분을 보존 가능한 방법을 고르는 것이 중요하다. Fusion방법이나 높은 온도에서의 분해하는 방법은 As, Hg, Se, Sb와 같은 휘발성 물질의 손실이 쉽게 일어날 수 있는데, 이 방법은 silicate가 존재하는 시료의 분석시에 As, Hg, Se, Sb의 손실을 막을 수 있는 방법이다. 사용하는 시약은 perchloric acid(HClO₄), nitric acid(HNO₃), hydrofluoric acid(HF), 그리고 hydrochloric acid(HCl) 등이며 전처리과정은 다음과 같다.

100mL Teflon beaker에 시료 1.0g을 넣은 후 10mL의 HNO₃와 10mL의 HClO₄를 가한다. 그리고 Teflon watch cover를 덮은후 200°C에서 1시간동안 가열한다. 이때 온도가 과열되면 용기의 손상이 우려되므로 정확히 온도가 조절되는 가열판을 사용하는 것이 중요하다. 덮개를 제거하고 2-3mL가 될 때까지 농축시킨 후에 시료를 식힌 다음 5mL의 HClO₄와 10mL의 HF를 가하고, Teflon watch cover를 덮고 200°C 에서 규소질 화합물이 녹을 때까지 가열한다. 덮개를 제거하고 시료의 양이 2-3mL가 될 때까지 계속 가열하여 불산 및 산을 증발시킨 후 시료를 식힌다. 그리고나서 10mL의 50% HCl을 가하고 덮개를 덮은 후 100°C에서 30분간 가열한다.

Hot plate에서 꺼내어 식힌 후 50mL의 volumetric flask에 넣고 표선을 채운다.

실험기기

분석기기 및 조건

Table 1. Instrument Working Conditions

	Rf frequency 40.68 Mhz
ICP source	- Forward Power 1.5 kW - Reflected Power < 5 kW
Nebulizer Type	Concentric Pneumatic Nebulizer (Meinhard)
Outer Gas	
Flow-rate	14 L / min
Nebulizer Gas	
Flow-rate	0.3 L / min
Sprat Chamber	Water Cooled

분석기기는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)로 프랑스 Jobin Yvon™사의 JY-138 Ultrace기종을 사용했으며, 아르곤 가스는 고순도 99.99%를 사용하였다. 구체적인 기기 분석 조건은 Table. 1과 같다.

전처리장비

전처리장비로서 hot plate는 미국 Corning™사의 PC-600기종을 사용하였으며, 분해용기는 미국 Nalgen™사의 teflon 재질로된 beaker 및 cover를 사용하였다. 침출장치는 디지털로 속도가 조절되는 shaker를 사용하였고, 미국 Millipore™사의 여과 장치로 여과하였다.

표준용액 및 시약

표준용액은 독일 Merck™사의 ICP용 standard solution kit를 사용하여 희석 조제하였고, 분해용 산에는 Merck™사의 superior grade의 산을 사용하였다. 침출액은 미국 SIGMA™사의 special grade의 시약으로 조제하였다. 자제한 시약은 전처리 방법에서 설명한 바와 같다. 희석은 18m ϕ 이상의 초순수를 사용하였다.

결과 및 고찰

실험 농도양과 하수 슬러지 내 납과 카드뮴의 함량을 2 반복 실험하여 분석한 결과를 우리 나라 농토양의 중금속 자연함량¹¹⁾과 토양환경보전법에 제시된 농경지에서의 환경우리기준¹²⁾과 비교하여 Table. 2에 정리하였다.

Table. 2에서 살펴보면 실험 농토양의 납농도는 전처리방법에 따라서 AB-DTPA 침출법의 1.22ppm에서 혼합산분해법의 36.5ppm까지 약 30배 정도의 현격한 차이를 나타내었고, 그리고 카드뮴은 전반적인 농도는 낮으나 전처리방법에 따른 차이가 더 심하여 0.05ppm에서 5.5ppm까지의 약 100배의 매우 큰 차이를 나타내었다. 전처리방법에 따라 동일한 시료에서 이와 같이 심한 차이를 나타내는 것은 중금속성분을 분석할 때 전처리방법의 선정에 특별히 유의하여야 하며, 분석치를 발표할 때에도 전처리방법을 반드시 명기해야 할 필요성을 강조하고 있다.

농토양의 경우에 납과 카드뮴 모두 0.1N HCl 침출법에

Table 2. Comparison of Pb, Cd concentrations in environmental samples

Analytical Methods	Paddy Soil Sample (ppm)		Sewage Sludge Sample (ppm)	
	Pb	Cd	Pb	Cd
0.1N HCl Extraction (Korean Official Method)	3.53	0.18	56.75	2.25
	3.76	0.19	57.25	2.3
	1.22	0.05	15.8	0.25
AB-DTPA Extraction	1.23	0.05	13.875	0.23
	9.7	5.4	78.5	4.9
EPA 3050B	10.4	5.1	77.4	4.7
Mixed Acid Digestion	36.5	5.5	90.2	6
	33.5	5.5	88.5	5.5
Natural concentrations*	4.62±0.067	0.133±0.003	-	-
Soil Quality Standards	100	1.5	-	-

* Natural concentrations of Pb, and Cd from paddy field in Korea¹¹⁾

나 AB-DTPA 침출 방법에 의해서는 토양오염우려기준을 초과하지 않으나, EPA3050B법이나 혼합산분해법에 의한 분석결과는 카드뮴의 경우 환경기준을 초과하였다. 이런 경우에 동일한 상황에 대하여 분석결과에 따라 정책결정은 매우 상반되게 나타날 수 있고, 이에 따르는 복원노력과 같은 후속조치에도 혼선을 야기할 수 있다. 김 등¹¹⁾이 조사한 우리 나라 논토양의 중금속 자연 함유량은 공정시험법 (0.1N HCl 침출법)으로 가용성 중금속만을 측정하였으므로 낮은 수치를 나타내고 있으며, 본 실험에서 논토양을 동일한 방법으로 전처리한 경우의 농도와 유사한 범위에 있다. 이 결과에 의하면 토양환경보전법에 규정된 기준들과 중금속성분을 비교하기 위해서는 반드시 공정시험법인 0.1N HCl 침출법을 사용해야 하며, 다른 전처리방법을 사용하였을 경우에는 직접적인 비교가 불가능하다는 것을 알 수 있다.

유기물 함량이 많은 하수 슬러지의 경우에도 논토양의 경우보다는 정도가 심하지 않으나 전처리방법에 따라 납에서는 약 6배, 그리고 카드뮴에서는 약 20배의 현저한 차이를 나타냈다. 두 가지 시료 모두에서 AB-DTPA 침출법에 의한 전처리가 가장 낮은 농도를 나타내었고, 침출법에 비하여 습식분해법이 높은 농도를 나타내었는데 그 중에서도 혼합산법이 가장 높은 농도를 나타내었다.

각각의 분석방법에 따라 시료별로 2반복 실험한 결과의 평균값을 구하여 납과 카드뮴의 분석치를 Figure. 1과 Figure. 2에서 나타내었다. Figure. 1에 나타나 있듯이 실험 논토양에서 납의 경우는 0.1N HCl 침출법과 혼합산분해법의 전처리에 따라 커다란 차이를 나타낸다. 이것은 실험 논토양 중에 납의 총량은 많이 존재하고 있으나, 토양중의 유기물 및 규소 화합물 등과 결합되어 존재하고 있는 것으로 추정되며, 0.1 HCl에는 침출되지 않으나 다른 조건하에서는 침출 될 가능성이 있음을 의미한다.

AB-DTPA 침출법의 결과는 납이 1.22mg/kg로 같은 침출법인 0.1N HCl법에 비하여 낮은 농도를 나타내었다. 이유는 일반적으로 AB-DTPA법이 농업적 측면에서 토양중의 금속

원소들 중에서 작물이 이용 가능한 형태인 가용성금속원소를 정량하기 위하여 고려된 방법으로써, 주로 알칼리족 금속의 침출에 사용되므로 본 실험의 항목인 납이나 카드뮴 등과 같은 중금속에는 상대적으로 침출 효과가 낮기 때문에 판단된다.

EPA3050B법의 경우에는 과염소산 및 과산화수소수를 첨가하고 가열하므로 유기물 등과 결합된 형태의 중금속까지 모두 용해시켜서 높은 농도를 나타내었고, 혼합산분해법에는 불산을 첨가하여 유기물뿐만 아니라 규소질 화합물과 결합된 금속들까지 모두 용해시켜서 가장 높은 농도를 나타내었다. 이 혼합산분해법은 시료 중 원소의 함량을 총량으로 나타내어 시료간에 비교가 용이한 반면에, 환경시료의 경우에 분석하고자 하는 용도를 초과하여 분석치가 과다하게 측정되는 경향이 있다.

슬러지 시료의 경우는 토양시료와 다르게 규소질 화합물이 많이 존재하지 않으며, 유기물의 경우도 토양중의 유기물보다는 분해가 용이한 형태로 존재하는 경향이 있다. 그러므로, 토양시료와 비교할 때 전처리방법에 따른 차이가 상대적으로 적으나, 아직도 그 차이는 약 6배 정도로 매우 크다.

카드뮴의 분석치 비교가 Figure. 2에 나타나 있는데, 절대적인 농도는 납의 경우보다 낮으나, 전처리방법간의 농도

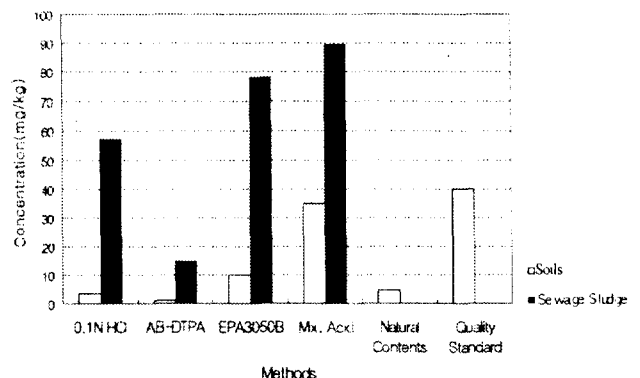


Figure 1. Concentrations of Pb in paddy soil and sludge

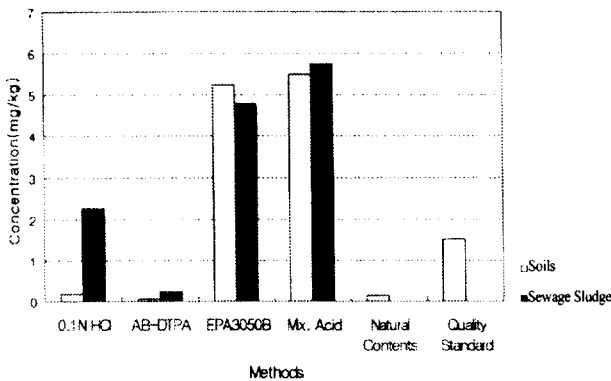


Figure 2. Concentrations of Cd in paddy soil and sewage sludge

차이는 토양시료에서 약 100배, 그리고 슬러지시료에서 약 20배의 큰 차이를 나타내고 있다. 카드뮴에서도 납의 경우와 같이 침출법들에 비하여 습식분해법에 의한 전처리의 경우 높은 농도를 나타냄을 알 수 있다.

표준물질을 사용하여 각각의 실험 방법에 따라 저농도 및 고농도에서의 회수율을 검토하였는데, 이것은 각각의 실험방법들의 정확성을 검증하며 낮은 농도와 높은 농도에서의 오차 범위를 추정하기 위한 실험이었다. 농도는 임의로 납과 카드뮴 모두 저농도는 1mg/kg, 고농도는 10mg/kg으로 실험하였으며 그 결과를 Figure. 3에 나타내었다.

Figure. 3에서 보면 실험방법에 따라 약간의 차이는 있으나 대체로 80%이상의 회수율을 보였다. 0.1N HCl 침출법이 전반적으로 가장 높은 회수율을 나타냈는데, 이것은 실험에 사용한 표준용액 또한 1% 질산에 녹아 있는 가용성 1000mg/L 농도의 표준시료로 제조한 표준물질을 0.1N HCl에 회석된 것이므로 당연한 결과라 할 수 있다. 습식분해법의 경우 오랜 시간동안 산에 가열하는 과정을 고려하면 EPA3050B나 혼합산분해법 모두 높은 회수율이라고 할 수 있다. 실제 시료분석에서는 대부분의 시료가 복합적인 결합이나 흡착된 형태로 존재하므로, 이를 고려한다면 습식분해법의 회수율이 오히려 우수하다고 표현할 수 있을 것이다. 또한 저농도 보다는 고농도에서의 회수율이 좋게 나타난 것처럼, 분석시 시료의 농도가 가능한 한 기기의 검출한계 이상으로 충분한 측정이 되도록 조절하는 것이 보다 정확한 결과를 얻을 수 방법이라고 할 수 있다.

이상의 결과에서 보듯이 전처리방법에 따라 동일한 시료내 동일한 원소를 동일한 기기로 측정하는 경우에도 결과가 커다란 차이가 있음을 알 수 있다. 근래에 많은 선진외국의 실험방법 및 기자재가 국내에 도입되어 사용 중이며, 특히 중금속 분석과 같은 정밀분석의 경우에는 외국산 기자재가 주로 사용되고 있다. 이러한 분석기기들은 외국의 실험방법 및 환경기준과 밀접한 관계가 있다. 예를 들면, 최근의 미국 EPA법 및 ASTM, ISO 등에서 요구하는 표준적인 실험방법 대부분이 구체적인 제조회사명 및 상세한

Figure-3. Recovery rate of different methods

기기 및 실험 기자재의 규격 및 형식을 명기하고 있으며, 표준적인 실험방법으로 상호 비교하기 쉬운 실험 결과가 나오기를 유도하고 있다.^{8,9)}

국내에서도 외국의 실험방법들을 참고하여 실험하는 경우가 많다. 그런데, 중금속분석의 경우에 전처리 방법을 정확히 명시하지 않은 채 혼합산분해법 등으로 분석한 결과가 공개될 경우에는 현재의 환경기준보다 상당히 높은 결과로 인하여 일반인들에게 큰 혼란과 우려를 야기할 수 있다. 참고로 Table. 3에서는 납과 카드뮴의 예를 들어 각국의 토양환경기준을 농경지를 중심으로 우리나라의 기준과 비교하였다.²⁾

Table. 3에서 영국과 네덜란드의 기준을 제외하고는 기준이 우리의 기준과 상이하다. 각국의 기준은 저마다 개념의 차이가 있기는 하나 경작지 토양을 중심으로 볼 때 분명 상이한 점이 많다. 영국과 네덜란드의 기준은 우리의 토양오염대책기준과 같은 개념의 기준이므로 그 수치도 우리것과 비슷하다 할 수 있다. 그러나, 우리를 제외하고 이들 외국의 경우에는 중금속의 측정방법으로 총량개념의 습식분해법을 채택하고 있다. 카드뮴의 경우는 미국의 기준은 우리기준의 2배, 그리고 네덜란드는 우리의 8배나 높다. 그러나, 미국의 실험방법이 EPA 3050B법인 것을 고려하면 미국의 기준이 우리보다 높지 않다는 것을 알 수 있다. 같은 시료를 분석하여도 우리나라 공정시험법 (0.1N HCl 침출법)보다 EPA 3050B 방법이 약 30배정도 높게 나타난 본 실험결과에 의하면, 우리 기준인 1.5mg/kg은 미국의 방법에 의하면 30배인 45mg/kg에 해당할 정도로 높을 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, 중금속 분석결과를 표기할 때에는 반드시 분석치와 함께 전처리방법을 명시해야 한다.

환경부의 '1998 환경백서'에서는 1997년에 전국당과 지역당 총 2,904개소의 토양측정망을 운영한 결과 전국 토양

Table-3. Comparison of soil quality standards (unit : mg/kg)

Elements	Korea	USA	UK	Netherlands	Germany
Pb	100	100	500	530	100
Cd	1.5	3	3	12	1.5

의 오염도는 1996년 780개소의 토양측정망 운영결과와 비슷한 수준이었다. 중금속 오염도는 토양환경보전법에서 규정한 농경지의 토양오염우려기준의 10분의 1에서 100분의 1 정도 수준이었다고 보고하였다.¹³⁾ 이 보고의 단순한 수치에 의하면 우리 나라의 토양오염은 상당히 안전한 상태라 할 수 있다. 그러나, 앞에서 언급했듯이 전처리방법에 따라 분석치가 매우 커다란 차이가 발생할 수 있음을 고려하면 그 결과의 해석에 주의가 요구된다.

미국이나 외국에서 채택하고 있는 총량개념의 혼합습식 분해법이 가장 적합한 방법이라고 단정짓기도 어렵다. 자연상태에서는 일반적으로 발생하지 않으며 극한적인 상황에서나 접할 수 있는 강한 산으로 고온에서나 용출되는 시료내 중금속까지 환경기준에서 우려할 필요가 있는지의 의문이 생긴다. 이렇듯 혼합습식분해법에서 나타난 모든 농도가 환경적으로 유해하다고 할 수 없는 것이다. 그러나, 이 방법은 시료간 원소의 총량을 서로 비교하기가 용이하며, 대체로 회수율과 분석오차가 적어서 널리 사용되고 있다.

우리 나라 공정시험법상의 0.1N HCl 침출법으로는 유기물에 의하여 고정된 원소는 측정이 어렵다. 토양내 유기물은 주변환경과 시간에 따라 분해될 수 있고, 유기물이 분해된 후에는 유기물에 고정되어 있던 중금속 성분도 용출될 가능성이 있다. 그러므로, 유해중금속의 오염관리와 중금속성분의 용도에 맞는 정확한 분석을 위해서는 침출법과 습식분해법 등 여러 가지 전처리 방법들에 대한 충분한 검증을 거쳐서, 용도에 적합한 합리적인 시험방법 및 전처리 방법들에 대한 표준화작업이 이루어져야 한다고 생각한다. 선진국의 경우 분석기기 및 분석방법 또한 공인 연구소들 간의 분석 오차 및 결과의 신뢰도를 높이며 표준화를 이루기 위해 비교분석을 하고 있고 그 결과가 보고된바 있다.^{14,15)} 우리도 환경정책 및 복원에 가장 영향을 미치는 오염물질 분석에 관한 표준화 및 비교분석에 관한 연구가 활발히 진행되어야 한다고 생각된다.

요 약

1. 동일한 시료에 대하여 토양 및 폐기물 공정시험법에서 사용중인 0.1N HCl 침출법에 의한 분석은 EPA 3050B법이나 혼합산분해법보다 현저하게 낮은 결과를 나타내었다.

2. 혼합산분해법에 의한 분석은 높은 농도를 나타내었으나, 강한 산과 고열에서 분해된 후 나오는 총량개념의 농도이므로, 이 방법에 의하여 검출된 농도가 모두 자연상태에서 침출되어 환경에 유해하다고 해석할 수는 없다. 이 방법은 시료내 함유된 모든 형태의 중금속을 측정하므로 시료간 농도를 상호 비교하기에는 유리한 방법이다.

3. 중금속분석의 경우에는 전처리방법에 따라 결과가 매

우 큰 차이를 나타낼 수 있으므로 용도에 맞는 적합한 전처리방법을 신중하게 선정해야 하며, 분석치를 보고할 경우에 사용한 전처리방법도 반드시 명시해야 할 필요가 있다. 특히, 시료의 환경기준 초과여부를 판정할 경우에는 정해진 공정시험법에 따라 분석해야 비교가 가능하며, 전처리방법이 상이한 경우에는 비교가 불가능해진다.

4. 식물 등의 생육적 이용에는 습식분해법 등으로 나온 원소의 총량이 모두 식물에게 사용될 수 없고, 반면에 슬러지 등과 같은 폐기물에 존재하는 많은 중금속 양이 상대적으로 약한 0.1N HCl방법에 의한 결과만큼으로 영향이 적다고만 확신 할 수도 없다. 그러므로, 중금속분석에는 사용목적별로 적합한 전처리방법을 포함한 분석방법의 표준화가 이루어져야 한다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. 한국환경농학회 편집위원회, 1998, 환경농학, 한림저널사, pp153-186
2. 박용하, 1997, 토양질 측정자료의 관리체계 구축방안, 한국환경정책·평가연구원
3. 박동기, 1994, ICP-AES 및 ICP-MS와 AAS-GF를 이용한 미량중금속분석방법의 비교연구, 한양대학교 환경과학대학원 석사학위 청구논문
4. 기초과학지원연구소, 1997, 무기물 조성 분석을 위한 시료 전처리 및 기기 교육, 기초과학지원연구소 서울분소
5. 편집부, 1996, 공정시험방법, 동화기술, pp549-643
6. 농촌진흥청 농업기술연구소, 1988, 토양 화학 분석법, pp184-185
7. Canadian Society of Soil Science, 1993, Soil Sampling and Methods of Analysis, Lewis Publishers, pp.102-104
8. Richard C. Dinauer, 1982, Method of Soil Analysis Part 2, American Society of Agronomy Inc. and Soil Science Society of America, Inc., pp1-12, 54-59
9. USEPA, SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods - Method3050B(Acid Digestion of Sediment Sludge and Soil), USEPA
10. Patnaik, P., 1992, A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances, Van Nostrand Reinhold, New York, p.502-503.
11. 김복영 외 4명, 1995, 우리나라 논 토양중 중금속 자연 함유량, 한국토양비료학회지 28(4), pp295-300
12. 서울특별시, 1997, 서울의 환경, pp364-376
13. 환경부, 1998, 환경백서, pp
14. Peter Foder and Bertenyi-Divinyi Zs, 1995, Uncertainty in Environmental ICP-AES Measurements, Microchemical Journal 51, pp151-158

15. Steven M. Pyle, 1996, Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, and XRF in Determining Lead and Cadmium in Soil. Environ.