

## 토양오염공정시험기준 6가크롬 분석의 이해와 결과 해석

김록영 · 정구복<sup>1</sup> · 성좌경 · 이주영 · 장병춘 · 윤홍배 · 이에진 · 송요성 · 김원일<sup>2</sup> · 이종식\* · 하상건

농촌진흥청 국립농업과학원 토양비료관리과, <sup>1</sup>농촌진흥청 국립농업과학원 기후변화생태과,

<sup>2</sup>농촌진흥청 국립농업과학원 유해화학과

## Understanding of a Korean Standard for the Analysis of Hexavalent Chromium in Soils and Interpretation of their Results

Rog-Young Kim, Goo-Bok Jung<sup>1</sup>, Jwa-Kyung Sung, Ju-Young Lee, Byoung-Choon Jang, Hong-Bae Yun, Yee-Jin Lee, You-Seong Song, Won-Il Kim<sup>2</sup>, Jong-Sik Lee\*, and Sang-Keun Ha

Soil & Fertilizer Management Division, <sup>1</sup>Climate Change & Agroecology Division,

<sup>2</sup>Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon 441-707, Republic of Korea

A new Korean standard for the determination of Cr(VI) in soils has been officially published as ES 07408.1 in 2009. This analytical method is based on the hot alkaline digestion and colorimetric detection prescribed by U.S. EPA method 3060A and 7196A. The hot alkaline digestion accomplished using 0.28 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 0.5 M NaOH solution (pH 13.4) at 90~95°C determines total Cr(VI) in soils extracting all forms of Cr(VI), including water-soluble, adsorbed, precipitated, and mineral-bound chromates. This aggressive alkaline digestion, however, proved to be problematic for certain soils which contain large amounts of soluble humic substances or active manganese oxides. Cr(III) could be oxidized to Cr(VI) by manganese oxides during the strong alkaline extraction, resulting in overestimation (positive error) of Cr(VI). In contrast, Cr(VI) reduction by dissolved humic matter or Fe(II) could occur during the neutralization and acidic colorimetric detection procedure, resulting in underestimation (negative error) of Cr(VI). Furthermore, dissolved humic matter hampered the colorimetric detection of Cr(VI) using UV/Vis spectrophotometer due to the strong coloration of the filtrate, resulting in overestimation (positive error) of Cr(VI). Without understanding the mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) transformation during the analysis it could be difficult to operate the experiment in laboratory and to evaluate the Cr(VI) results. For this reason, in this paper we described the theoretical principles and limitations of Cr(VI) analysis and provided useful guidelines for laboratory work and Cr(VI) data analysis.

**Key words:** Alkaline digestion, Colorimetry, Humic matter, Korean standard, Total Cr(VI)

## 서 언

크롬의 이동성, 생물학적 이용가능성 및 이와 연관된 생태독성은 크롬의 화학적 형태와 밀접한 관계가 있다. 자연 환경에서 크롬은 주로 6가크롬 (Cr(VI))과 3가크롬 (Cr(III))의 산화상태로 존재하며, 대부분의 Cr(VI)은 Cr(III)에 비해 용해도, 이동성, 생물학적 이용가능성 및 생태독성이 10~100 배 더 높다 (Ruedel et al., 2000; Welp, 1999; Welp et al., 2001). 그래서 Cr(VI)의 환경방출을 제한하기 위한 오염기준이 토양을 비롯한 지하수, 슬러지, 침전물, 폐기물, 작업공기, 시멘트, 포장재료, 자동차재료 등에 설정되어 있다

(Tirez et al., 2007; Unceta et al., 2010). 토양 오염기준은 외국의 경우 토지이용과 보호대상에 따라 0.29~5 mg Cr(VI) kg<sup>-1</sup>이고, 우리나라 농경지의 경우 우려기준과 대책기준은 각각 5와 15 mg Cr(VI) kg<sup>-1</sup>이다 (Table 1). 독일과 일본에서는 지하수 보호를 위한 토양 침출수 농도를 각각 0.008과 0.050 mg Cr(VI) L<sup>-1</sup>로 규제하고 있다.

오염기준 설정을 위해서는 분석법의 확립이 선행되어야 하며, 토양을 비롯한 여러 환경 분야에서 Cr(VI) 분석법이 공식적으로 발표되어왔다 (예) EN 12506, 2003; EN 196-10, 2006; EN 15192, 2006). 토양에서의 Cr(VI) 분석연구는 Bartlett and Kimble (1976)를 선두로 많은 학자들에 의해 연구 발전되어 왔으나, 분석과정 중 발생하는 Cr(VI)과 Cr(III) 사이의 종 변환을 완벽하게 제어하지 못하는 불완전함이 아직도 남아있다 (Gomez and Callao, 2006; Huo et al., 1998; James et al., 1995; Kim et al., 2002; Kotas and

접수 : 2011. 9. 4 수리 : 2011. 10. 14

\*연락처 : Phone: +82312900314

E-mail: jonglee@korea.kr

**Table 1. Soil quality guidelines for Cr(VI) in different countries for the protection of environmental and human health.**

	Land use/protection objective	mg kg <sup>-1</sup> (dry soil)
U.S.A. <sup>†</sup>	residential use	0.29
Canada <sup>‡</sup>	agricultural use	0.4
Australia <sup>§</sup>	ecological investigation value	1
Italy <sup>¶</sup>	parkland	2
Sweden <sup>§</sup>	agricultural use	5
Korea <sup>‡</sup>	agricultural use (precautionary value)	5
Korea <sup>‡</sup>	agricultural use (action value)	15
Germany <sup>¶¶</sup>	soil leachate (groundwater protection)	0.008 mg L <sup>-1</sup>
Japan <sup>¶¶¶</sup>	soil leachate (groundwater protection)	0.050 mg L <sup>-1</sup>

<sup>†</sup>U.S. EPA (2011), <sup>‡</sup>Canadian CME (1999), <sup>§</sup>Australian CSIRO (2009), <sup>¶</sup>Italian Decreto Ministeriale (1999),

<sup>§</sup>Swedish EPA (2002), <sup>‡</sup>Korean MOE (2009), <sup>¶¶</sup>German BMU (1999), <sup>¶¶¶</sup>Japanese MOE (1994).

Analytical methods used for the determination of Cr(VI) in soils						
	EPA 3060A (1996) U.S.A.	DIN 19734 (1999) German standard	DHI (2003) Denmark	EN 15192 (2006) European standard	ES (2007) Korean standard	ES 07408.1 (2009) Korean standard
Extractant	0.28M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.5M NaOH	0.1 M K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.1 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.28M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.5M NaOH	0.1 M HCl	0.28M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.5M NaOH
Extractant pH	pH 13.4	pH 8.0	pH 11.4	pH 13.4	pH 1.0	pH 13.4
Extractant volume	50 ml	50 ml	200 ml	50 ml	50 ml	50 ml
Soil weight	2.5 g	10 g	10 g	2.5 g	10 g	2.5 g
Extraction Temperature	90-95°C	room temp.	90-95°C	92.5±2.5°C	30°C	90-95°C
Extraction time	60 min	30 min	17 h	60 min	60 min	60 min
Detection	7196A: colorime. 7199: IC 6800 : ESIDMS	colorimetry	colorimetry	ion chromatography (IC)	colorimetry	colorimetry
Fraction	total Cr(VI)	mobile Cr(VI)	total Cr(VI)	total Cr(VI)	acid-soluble Cr(VI)	total Cr(VI)

**Fig. 1. Comparison of different analytical methods for extraction and quantification of Cr(VI) in soils.**

Stasick, 2000; Pettine and Capri, 2005; Vitale et al., 1994).

우리나라에서 토양 Cr(VI) 분석은 환경부 토양오염공정 시험기준에 의거해 2009년까지는 0.1 M HCl 용액 (pH 1) 을 사용하여 토양 중 Cr(VI)를 추출한 후 자외선-가시광선 분광광도계를 사용하여 비색법으로 검출하였다 (ES, 2007; Fig. 1). 그러나 산 분해를 할 경우, 추출과정에서 함께 용출된 전자공여체인 유기물, Fe<sup>2+</sup> 등이 Cr(VI)을 Cr(III)으로 환원시킬 위험이 있기 때문에, 실제 토양에 존재하는 것보다 적은 양의 Cr(VI)이 검출될 수 있다 (Jung et al., 2011; 아래 본문 내용 참고). 2010년부터 시행된 개정 토양 오염공정시험기준 ES 07408.1 (2009)에서는 Cr(VI)을 0.28 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 0.5 M NaOH 알칼리 용액 (pH 13.4)을 사용하여 90~95°C에서 열분해한 후, 자외선-가시광선 분광광도계로 Cr(VI)을 검출한다. 강알칼리 열분해를 하는 이 분

석법은 토양 중의 수용태와 흡착태 뿐만 아니라 난용성 침전태와 광물형태의 Cr(VI)까지도 추출하므로 Cr(VI) 전함량 분석으로 간주된다 (Kim et al., 2000). 이 분석법은 U.S. EPA 3060A (1996)와 7196A (1992)를 수용한 것이다 (Fig. 1). 미국에서는 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하는 것 외에도 U.S. EPA 7199 (1996)와 6800 (2007)에서 이온 크로마토그래피법 (IC)과 원소 및 중분화 동위원소 희석 질량 분광측정법 (ESIDMS)의 사용을 권하고 있다.

유럽표준 (EN 15192, 2006) 역시 0.28 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 0.5 M NaOH (pH 13.4)를 사용하는 강알칼리 추출을 채택했고, 추출한 Cr(VI)은 이온 크로마토그래피법을 사용하여 검출한다 (Fig. 1). 유럽표준 이전에 사용되던 독일표준 (DIN 19734, 1999)에서는 0.1 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 용액 (pH 8.0)을 사용하여 상온에서 이동성 Cr(VI)을 추출하여 비색법으로 검출

하였다. 독일 표준은 난용성이나 광물성 Cr(VI)을 분석하지 못한다는 단점이 있지만, 생태학적으로 중요한 이동성 Cr(VI)을 분석한다는 장점과, 약알칼리로 상온에서 추출하기 때문에 강알칼리 열분해보다 비색법을 방해하는 유기물이 적게 용해된다는 장점이 있다 (Kim et al., 2000). 덴마크 수환경청 (DHI, 2003)에서는 0.1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  용액 (pH 11.4)으로 90~95°C에서 Cr(VI) 전함량을 비색법으로 검출한다 (Fig. 1).

지금까지 Cr(VI) 분석연구는 최대한의 Cr(VI)을 추출하되 분석과정에서 발생할 수 있는 Cr(VI)의 환원과 Cr(III)의 산화를 최소화하는데 그 초점을 맞추어 왔다. 그러나 추출된 Cr(VI)이 함께 용출된 유기물에 의해 Cr(III)으로 환원되는 문제점 (음의 오차), 용해성 Cr(III)이 용출된 망간산화물에 의해 Cr(VI)으로 산화되는 문제점 (양의 오차)과 유기물이 비색법을 방해하는 문제점 (양의 오차)이 보고되어 왔다 (아래 본문 참고; Huo et al., 1998; Jung et al., 2011; Kim, 2009). 분석과정 중에 발생할 수 있는 오류를 최대한 줄이기 위해서는 pH와 산화환원전위 (Eh)에 따른 Cr(VI) 과 Cr(III) 사이의 열역학적이고 동역학적인 관계에 대한 이해가 필수적이다. 그래서 본 논문에서는 개정된 토양오염공정시험기준 Cr(VI) 분석법 (ES 07408.1, 2009)의 이론적 원리와 실험적 제한점을 고찰하여, 토양시료의 6가크롬 추출과 정량 분석결과를 해석하는데 도움이 되고자 한다.

### 토양 6가크롬 분석 원리

**Cr(VI) 추출 원리** Figure 2에서 보듯이 Cr(VI)은 열역학적으로 Eh가 비교적 높은 조건에서 안정적으로 존재하며, 안정성의 범위는 pH가 높아질수록 커진다. Eh가 높고, 산성 조건인 pH 1.0~6.5에서 Cr(VI)은  $\text{HCrO}_4^-$ 의 형태로,

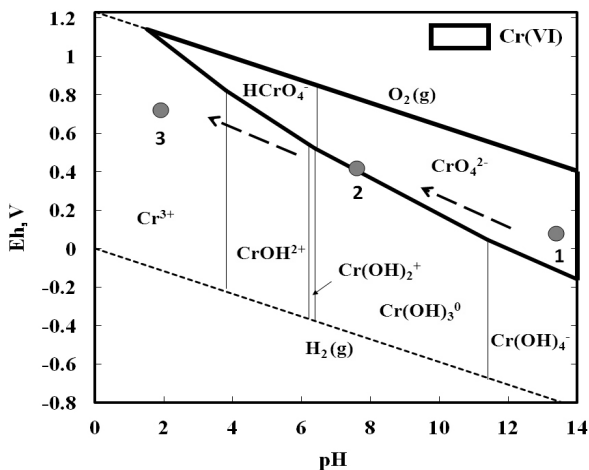


Fig. 2. Change of Eh-pH condition (three dark circles) during the extraction (1), neutralization (2), and colorimetric detection procedure (3) using Korean Standard ES 07408.1.

중성과 알칼리조건인 pH 6.5이상에서 Cr(VI)은  $\text{CrO}_4^{2-}$ 의 형태로 주로 존재한다 (Brookins, 1988). Eh가 낮아지면 Cr(VI)은 안정적으로 존재하지 못하고 Cr(III)으로 환원되며 Cr(III)의 안정성의 범위는 pH가 낮아질수록 커진다. 이러한 열역학적인 관계에서 볼 때, 반응성 유기물함량이 높고 산성 조건의 표토층에서는 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원될 것이고, 반대로 유기물 함량이 낮고  $\text{MnO}_2$  함량이 높은 산화적인 조건의 심토층에서는 Cr(III)이 Cr(VI)로 산화될 것이다 (Kim, 2009). 그러나 이와 같은 Cr 종들 사이의 열역학적인 관계는 토양에서의 평형상태를 전제로 하는데, 대부분의 토양에서는 쉽게 평형상태가 주어지지 않기 때문에 동역학적인 고려가 또한 필요하다. 이러한 이유로 토양으로부터 Cr(VI)을 추출할 때 0.28 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와 0.5 M NaOH 을 사용하여 산화적인 강알칼리 조건을 만들어 준다 (pH 13.4, Eh 0.08 V, Fig. 2). 이때  $\text{CO}_3^{2-}$ 에 의해 치환되거나  $\text{OH}^-$ 에 의해 분해된  $\text{CrO}_4^{2-}$ 는 주어진 pH, Eh 조건에서 Cr(III)으로 환원되지 않고 안정적으로 존재할 수 있다.

**Cr(III) 산화 억제** Cr(VI) 추출이 산화적인 알칼리 조건에서 수행되므로, 토양에 존재하던 Cr(III)이 함께 용출될 경우  $\text{MnO}_2$ 에 의해서 열역학적으로 더 안정한 Cr(VI)으로 산화될 가능성이 있다 (Vitale et al., 1994). 이러한 Cr(III)의 산화를 제어하기 위하여  $\text{MgCl}_2$  0.4 g과 인산완충용액 0.5 mL (0.5 M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  + 0.5 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; pH 7)를 추출액에 첨가한다. 이때  $\text{Mg}^{2+}$ 는 Cr(III)과 침전물을 형성하거나, Cr(III)을 산화시키는  $\text{MnO}_2$ 의 표면에 흡착하여,  $\text{MnO}_2$ 가 Cr(III)과 반응하는 것을 방해한다 (Huo et al., 1998; Tirez et al., 2007). 또한,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 용출된 유기물을 응집시켜 여과과정에서 유기물을 제거시키므로, 비색법 정량과정에서 문제가 되는 유기물의 간섭을 어느 정도 예방시킨다 (Kim, 2009; Kim et al., 2002). 토양오염공정시험기준 (ES 07408.1, 2009)에는  $\text{Mg}^{2+}$ 를  $\text{MgCl}_2$ 의 가루형태로 첨가하지만, 용액형태로 1 mL 첨가하면, 실험실에서 정확하고 손쉽게 작업할 수 있고, 산화 억제제의 효과를 높일 수 있다 (EN 15192, 2006; Kim, 2009).

**추출 여액의 중성화** 90~95°C에서 1시간 동안 추출한 Cr(VI)은 여과한 (0.45  $\mu\text{m}$ ) 후에 보관의 용도로 5 M  $\text{HNO}_3$ 를 사용하여 pH를  $7.5 \pm 0.5$ 로 조정한다 (필요량: 약 15 mL  $\text{HNO}_3$ ; pH 7.6, Eh 0.42 V, Fig. 2). 그러나 토양 매트릭스에 따라서는 추출 여액의 중성화가 pH 13.4에서 발생하지 않았던 일부 Cr(VI)의 환원을 유발시킬 수도 있다 (Huo et al., 1998). 중성의 pH 조건에서 Cr(VI)의 환원 속도가 비록 느리긴 하지만, 가능한 오래 보관하지 않고 바로 정량하는 것이 바람직하다. 앞으로 세부적인 연구가 더 필요하겠지만, 중성화 단계 없이 곧바로 Cr(VI)을 정량하

는 것도 고려해 봐야 한다고 사료된다.

**Cr(VI) 정량 원리** 추출 여액의 Cr(VI)을 1,5-Diphenyl-carbazide (DPC)와 반응하여 발색시키기 위해  $H_2SO_4$  (10%)를 사용하여 여액을 강산성인  $pH\ 2 \pm 0.5$ 로 낮춘다 ( $pH\ 1.9$ ,  $Eh\ 0.72\ V$ , Fig. 2). Cr(VI)은 Diphenylcarbazide와 선택적으로 빠르게 적자색의  $Cr^{3+}$ -Diphenylcarbazone을 형성하며, 이 복합체의 흡광도를 자외선-가시선 분광계로 540 nm에서 검출하여 Cr(VI)을 정량한다.

## 토양 6가크롬 분석 한계

**Cr(III) 산화** 토양 자체의 Cr(III)이 추출과정 중에 함께 용출되더라도, 알칼리 조건 ( $pH\ 10$ ), 높은 온도,  $Mg^{2+}$ 와  $CO_3^{2-}$ 가 다량으로 존재하는 조건에서는, Cr(III)이 비교적 빨리 침전 또는 노화되며, 더구나 강알칼리 조건에서 Cr(III)의 산화반응속도는 비교적 느리다 (Tirez et al., 2007). 그래서 추출과정 동안 Cr(III)의 산화는 최소로 제한될 수 있다. 그러나 실제 토양의 Cr(III)/Cr(VI) 함량비율이 높고, 토양 pH와 망간 함량이 높을 경우, 검출된 Cr(VI)이 분석과정에서 유도된, Cr(III) 산화에 의해 영향을 받았을 가능성이 높다 (Huo et al., 1998; Tirez et al., 2007; Vitale et al., 1997). 이러한 양의 오차를 검정하기 위해서는 토양시료에 Cr(III)을 첨가하고, 첨가된 Cr(III)이 Cr(VI)으로 산화되는지를 검토하면 된다. 열역학적인 계산에 의하면  $O_2$ 와  $MnO_2$ 는 산성, 알칼리조건 모두에서 Cr(III)을 산화할 수 있는 잠재적인 산화제이고, 반면  $H_2O_2$ ,  $Mn_2O_3$ 는 pH에 따라서 산화제가 되기도 하고 환원제가 되기도 한다 (Pettine and Millero, 1990; Pettine et al., 2002). Figure 3에는 토양에서의 주요 산화환원 활성원소들의 Eh-pH에 따른 산화환

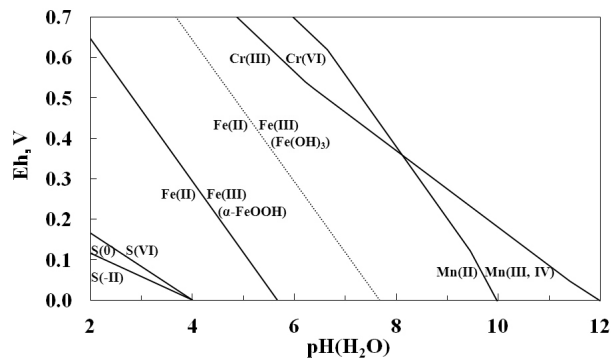


Fig. 3. Eh-pH stability lines for Cr(III)/Cr(VI), Mn(II)/Mn(III, IV), Fe(II)/Fe(III), and S(-II)/S(0)/S(VI). Activities of dissolved Cr and Mn are  $10^{-6}\ mol\ l^{-1}$  and that of dissolved Fe and S are  $10^{-5}$  and  $10^{-3}\ mol\ l^{-1}$ , respectively, under standard conditions (data adapted from Deltombe et al., 1966 and Brookins, 1998).

원 경계선을 개략적으로 나타내었다. 토양에서 Cr(III)을 Cr(VI)으로 산화할 수 있는 유일한 산화제는 산화력이 더 높은 망간산화물 뿐이다 (Kim, 2009; Fig. 3).

**Cr(VI) 환원** 토양에서 Cr(VI)은 유기물, Fe(II), S(-II)와 같은 전자공여체가 존재하면, 전자를 받아 자신은 Cr(III)으로 환원되고 유기물, Fe(II), S(-II)를 산화시킬 수 있다 (Fig. 3). 유기물과 Fe(II)는 토양의 가장 흔한 성분 중의 하나로서, 알칼리 용액에 의해 또한 쉽게 용출될 수 있다 (EN 15192, 2006; Tirez et al., 2007). 그러나 높은 온도, 강알칼리 반응, 높은  $CO_3^{2-}$  농도에서는 Fe(II)이 Cr(VI)을 환원시키는 반응속도보다  $O_2$ 와 반응하여 Fe(III)로 산화되는 반응속도가 더 빠르기 때문에, Fe(II)에 의한 Cr(VI)의 환원반응은 억제될 수 있다 (Tirez et al., 2007). 마찬가지로 강알칼리 조건에서는 유기물에 의한 Cr(VI)의 환원반응속도 또한 현저히 느리다. 그런데 알칼리 추출 후 여액을 중성으로 pH를 낮추거나, 비색법으로 Cr(VI) 검출을 위해 pH를 강산성으로 낮추는 단계에서, Cr(VI)이 여액 안에 존재하는 유기물, Fe(II), S(-II)와 반응하여 DPC와 반응하기 전에 Cr(III)으로 환원될 위험이 있다 (Huo et al., 1998; James et al., 1995; Kim et al., 2000). 이러한 음의 오차를 검정하기 위해서는 토양에 Cr(VI)을 첨가한 후 분석을 수행하여 Cr(VI)의 손실이 있는지를 검토해야 한다.

**유기물의 방해** 비색법에 의한 Cr(VI) 정량은 분광광도계 540 nm에서 Diphenylcarbazide를 첨가한 여액과 첨가하지 않은 여액의 흡광도 차이로 계산된다. 그런데 여액의 유기물 농도가 높을수록 DPC를 첨가하지 않은 여액 자체의 흡광도가 높았고, 거기에 비례하여 DPC를 첨가한 여액의 흡광도도 높았다 (Fig. 4). 이것은 알칼리 추출에 의해 다

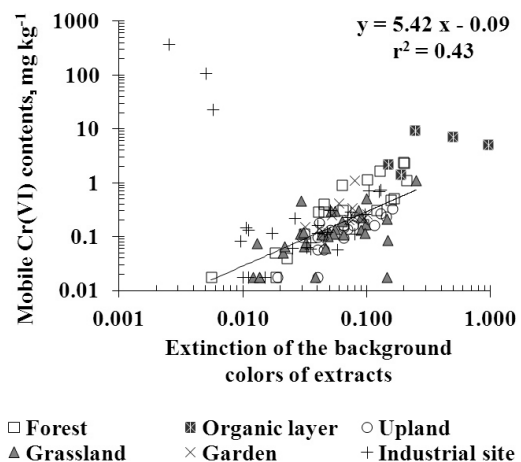
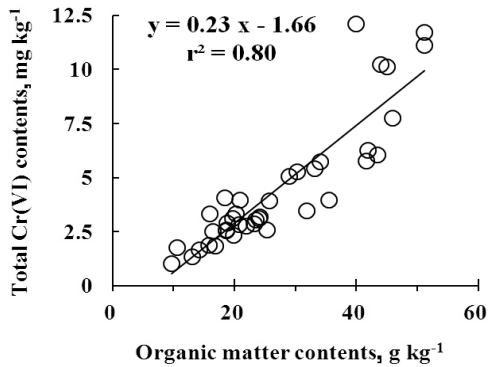


Fig. 4. Relation of mobile Cr(VI) contents of 116 agricultural and industrial soils to their background colours of extracts. Mobile Cr(VI) was determined using German DIN 19734 (1999) with colorimetric measurement (see Fig. 1).



**Fig. 5. Relation of total Cr(VI) contents of 40 agricultural soils to their organic matter contents. Total Cr(VI) was determined using Korean Standard ES 07408.1 (2009) with colorimetric measurement.**

량으로 용출된 유기물이 DPC와 반응하여 540 nm에서 빛을 흡수하여 양의 오차를 유발하기 때문이다 (Harzdorf, 1987; Huo et al., 1998; James et al., 1995; Kim et al., 2000; Pettine and Capri 2005; Vitale et al., 1994; 1997). 비교적 pH가 낮고, 유기물 함량이 높은 토양에서 Cr(VI)이 열역학적으로 안정적으로 존재할 수 없음에도 불구하고, 토양시료의 유기물 함량이 높아짐에 따라 Cr(VI) 함량이 높게 검출되는 것은 이와 같은 오류에 기인한다 (Fig. 5; Jung et al., 2011). 이런 경우는 비색법 대신에 GF-AAS나 ICP로 추출 여액의 Cr을 정량함으로써, 더 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 물론 알칼리 추출이 Cr(VI)만 추출하였다는 전제하에, 여액내 Cr 측정값을 Cr(VI) 농도로 간주 할 수 있다.

## 토양 건조가 6가크롬 분석에 미치는 영향

토양을 건조하고 장기간 보관하는 과정에서 유기물이 산화되고 이로 인해 유기물의 용해도가 높아져 Cr(VI) 분석을 방해할 수 있다 (Kim, 2009; Makino et al., 2000; Tomoyuki et al., 2002). 이러한 방해를 최소화하기 위해서는 토양시료를 채취 후 포장습윤 상태로 보관하였다가 ( $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ), 습윤 상태 그대로 분석하는 것을 원칙으로 하나 (U.S. EPA 3060A, 1996), 토양을 균질화하기 위해서 분석하기 직전에 풍건하여 사용할 수도 있다 (EN 15192, 2006). Cr(VI) 분석은 토양채취 후 30일 전에 수행되어야 하고, 일반적으로 2 mm 체를 사용하지만, 광물성 Cr(VI)이 존재할 경우에는 0.25 mm 체걸음을 한다 (EN 15192, 2006).

## 토양 6가크롬 분석결과 해석

토양 매트릭스에 따라서 Cr(VI) 분석은 오차 없는 데이터를 생산 할 수도 있고, 방해인자에 의해 양이나 음의 오차를 보여주기도 한다. 유기물 함량이 비교적 낮고 산화적

인 조건의 알칼리 토양에서는 Cr(VI)이 안정적으로 존재할 확률이 높으며, 이런 토양은 분석에 애로사항이 없다 (Kim, 2009; Kim et al., 2000). 그러나 유기물 함량이 높은 산성토양이나 환원조건의 토양에서는 Cr(VI)이 안정적으로 존재할 확률이 낮음에도 불구하고, 분석시 용출된 유기물이 DPC와 반응하기 때문에 양의 오차가 생긴다. 반면 중성 부근의 토양에서는 망간산화물이 많을 경우 Cr(III)의 산화반응이, 유기물이 많을 경우 Cr(VI)의 환원반응이 모두 일어날 수 있다 (Kim, 2009). 이러한 이유로 토양 Cr(VI) 분석결과를 해석할 때는 pH, 유기물 함량, Mn 함량, CaCO<sub>3</sub> 함량과 같은 토양 매트릭스에 관한 추가적인 정보가 필요하다. 의심이 가는 토양의 분석결과 검정은 토양시료에 Cr(III)과 Cr(VI)을 첨가하여 Cr(VI)을 분석함으로써 분석과정 중의 산화환원 반응을 추정할 수 있다.

Cr(VI)이 자연적으로 토양에 존재하는 경우는 극히 드물고, 토양에 존재한다면 대부분은 인위적인 토양투입에 의한 것이다. 유기물 함량이 비교적 높고, pH가 중성 이하인 농경지 표토층에서는 투입된 Cr(VI)이, 토양 매트릭스와 Cr(VI) 농도에 따라 반응속도는 다르겠지만, Cr(III)으로 환원될 것이다. 인위적인 투입이 없고, 유기물 함량이 높은 농경지 표토층에서는, 망간산화물에 의한 Cr(III)의 산화가 거의 일어나지 않기 때문에, Cr(VI)이 존재하지 않는다고 볼 수 있다. 농경지 토양 분석에서 자주 발생하는 유기물에 의한 오차를 줄이기 위해서는 앞에서 언급했듯이 토양시료를 가능한 습윤 상태로 보관 및 분석하는 것이 중요하다고 사료된다.

## 결 론

토양 Cr(VI) 분석법이 70년대 후반부터 계속적으로 연구 발전되어 왔으나, 정확하고, 실험실에서 일상적으로 수행할 수 있는 분석법의 개발은 여전히 풀어야 할 숙제로 남아있다. 그러나 Cr(VI)과 Cr(III) 사이의 열역학적이고 동역학적인 관계를 이해하고, 토양 매트릭스에 대한 정보를 수집하면, 분석과정 중에 발생할 수 있는 오류를 줄이고 분석결과를 해석할 수 있다. 토양오염공정시험기준 6가크롬 분석법은 (ES 07408.1)은 가장 널리 통용되는 강알칼리 추출법을 사용하는데, 이때 다량으로 용출된 유기물이 비색법을 방해할 경우에는 GF-AAS나 ICP를 대신 사용하여 여액의 Cr을 정량함으로써, 더 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 유럽표준 (EN 1519206)에서는 유기물의 방해를 해소하고자 이온 크로마토그래피법의 사용을 권하고 있고, 미국에서도 이온 크로마토그래피법 (EPA 7199)과 원소 및 중분화 동위원소 희석 질량 분광측정법 (EPA 6800)의 사용을 권하고 있으나, 고가인 단점과 실험실에서 일상적으로 수행하기 어렵다는 단점이 있다.

## 사 사

본 연구는 2011년도 농촌진흥청 국립농업과학원 박사후 연수과정지원사업 (과제번호: PJ0064002010)의 지원에 의해 이루어진 것이며 이에 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

- Australian CSIRO (Center for Environmental Contaminants Research). 2009. M. McLaughlin. Soil Quality Guidelines.
- Bartlett, R.J. and J.M. Kimble. 1976. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *J. Environ. Qual.* 5(4): 383-386.
- Brookins, D.G. 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag. 176 p.
- Canadian CME (Council of Ministers of Environment). 1999. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Chromium. 11 p.
- Deltombe, E., N. De Zoubov, and M. Pourbaix. 1966. Chromium. p. 256-271. *In* Pourbaix, M. (ed.). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press, Oxford.
- DHI Water and Environment (Danish Hydraulic Institute). 2003. Udvaskeligt chrom i jord Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold. Prescription of DHI. Hørsholm, Denmark.
- DIN 19734 (German Institute for Standardization). 1999. Determination of Chromium(VI) in phosphate buffered solution. Beuth, Berlin (in German).
- EN 12506 (European Norm). 2003. Characterization of waste - Analysis of eluates - Determination of pH, As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Mo, Ni, NO<sub>2</sub>, Pb, total S, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V, and Zn. European Committee for Standardization (CEN). Brussels.
- EN 15192 (European Norm). 2006. Determination of Chromium (VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection. European Committee for Standardization (CEN). Brussels.
- EN 196-10 (European Norm). 2006. Methods of testing cement - Part 10: Determination of the water soluble chromium (VI) content of cement. European Committee for Standardization (CEN). Brussels.
- ES (Korean Standard). 2007. Hexavalent Chromium. Standard for the examination of soil pollution. Ministry of Environment, Republic of Korea (in Korean).
- ES 07408.1 (Korean Standard). 2009. Hexavalent Chromium, Cr(VI). Standard for the examination of soil pollution. Ministry of Environment, Republic of Korea (in Korean).
- German BMU (German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety). 1999. German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV). from July 12, 1999 (BGBl. I S. 1554), revised December 23, 2004 (BGBl. I S. 3758). Berlin.
- Gomez, V. and M.P. Callao. 2006. Chromium determination and speciation since 2000. *Trends Anal. Chem.* 25(10): 1006-1015.
- Harzendorf, A.C. 1987. Analytical chemistry of chromium species in the environment, and interpretation of results. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 29(4):249-261.
- Huo, D., Y. Lu, and H.M. Kingston. 1998. Determination and correction of analytical biases and study on chemical mechanisms in the analysis of Cr(VI) in soil samples using EPA protocols. *Environ. Sci. Technol.* 32(21):3418-3423.
- Italian Decreto Ministeriale n. 471. 1999. Gazzetta Ufficiale Supplemento Ordinario N. 293 (in Italian).
- James, B.R., J.C. Petura, R.J. Vitale, and G.R. Mussoline. 1995. Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five Methods. *Environ. Sci. Technol.* 29(9): 2377-2381.
- Japanese MOE (Ministry of Environment). 1994. Environmental quality standards for soil pollution. <http://www.env.go.jp/en/water/soil/sp.html>
- Jung, G.B., S.I. Kwon, M.K. Kim, H. Hwang, S.J. Park, and K.K. Kang. 2011. Comparison of standard analytical methods for heavy metals in soils. Proceedings of Spring Conference of the Korean Society for Soil and fertilizer 2011. p. 316-317.
- Kim, R.Y. 2009. Chromium(VI) analysis, chromium(VI) contaminations of soils from North Rhine-Westphalia (Germany), and model experiments for chromium(VI) reduction and chromium(III) oxidation in soils. Ph.D. Thesis. University of Bonn, Bonn, Germany (in German).
- Kim, R.Y., G. Welp, and G.W. Bruemmer. 2000. Investigations of Cr(VI) contents in contaminated and non-contaminated soils in NRW. Final report of Institute of Crop Science and Resource Conservation. University of Bonn. On behalf of the State Agency for Nature, Environment and Consumer Protection of North Rhine Westphalia (in German).
- Kim, R.Y., G. Welp, I. Mueller, and G.W. Bruemmer. 2002. Cr(VI) in soils: Problems with DIN 19734 as well as Cr(VI) contents and stability in contaminated and non-contaminated soils from North Rhine Westphalia. *Altlasten Spektrum*, 11(2):59-65 (in German).
- Korean MOE (Ministry of Environment, Republic of Korea). 2009. Enforcement Decree of the Soil Environment Conservation Act. 12th. amended. No. 333. 2009.6.25 (in Korean).
- Kotas, J. and Z. Stasicka. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* 107(3):263-283.
- Makino, T., S. Hasegawa, Y. Sakural, S. Ohno, H. Utagawa,

- Y. Maejima, and K. Momohara. 2000. Influence of soil-drying under field conditions on exchangeable manganese, cobalt, and copper contents. *Soil Sci. Plant Nutr.* 46(3): 581-590.
- Pettine, M. and F.J. Millero. 1990. Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide. *Limnol. Oceanogr.* 35(3):730-736.
- Pettine, M. and S. Capri. 2005. Removal of humic matter interference in the determination of Cr(VI) in soil extracts by the diphenylcarbazine method. *Anal. Chim. Acta.* 540 (2):239-246.
- Pettine, M., L. Campanella, and F.J. Millero. 2002. Reduction of hexavalent chromium by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in acidic solutions. *Environ. Sci. Technol.* 36(5):901-907.
- Ruedel, H., A. Wenzel, and K. Terytze. 2000. Quantification of soluble chromium(VI) in soils and evaluation of ecotoxicological effects. Abstracts of 18th European Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health, 11.-12. September 2000, Glasgow, Scotland.
- Swedish EPA (Swedish Environmental Protection Agency). 2002. Development of generic guideline values: model and data used for generic values for contaminated soils in Sweden. Stockholm. 62 p.
- Tirez, K., H. Scharf, D. Calzolari, R. Cleven, M. Kissler, and D. Lueck. 2007. Validation of a European standard for the determination of hexavalent chromium in solid material. *J. Environ. Monit.* 9:749-759.
- Tomoyuki, M., U. Katsuhiko, S. Yasuhiro, and S. Kazuo. 2002. The mechanism of manganese oxide dissolution by soil drying. Symposium no. 28, Paper no. 1292, Presentation Poster. 17th WCSS, 14-21 August 2002, Thailand.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). 1992. Method 7196A. Chromium, hexavalent (colorimetric). *In* Test methods for evaluating solid wastes, physical/chemical methods. SW-846. Revision 1. Office of solid waste and emergency response. Washington, DC. 6 p.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3060A. Alkaline digestion for hexavalent chromium. *In* Test methods for evaluating solid wastes, physical/chemical methods. SW-846. Revision 1. Office of solid waste and emergency response. Washington, DC. 15 p.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 7199. Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography. *In* Test methods for evaluating solid wastes, physical/chemical methods. SW-846. Update. Office of solid waste and emergency response. Washington, DC. 10 p.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). 2007. Method 6800. Elemental and speciated isotope dilution mass spectrometry. Washington, DC. 47 p.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). 2011. Regional Screening Levels. <http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/>
- Unceta, N., F. Séby, J. Malherbe, and O.F.X. Donard. 2010. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 397:1097-1111.
- Vitale, R.J., G.R. Mussoline, J.C. Petura, and B.R. James. 1994. Hexavalent chromium extraction from soils: evaluation of an alkaline digestion method. *J. Environ. Qual.* 23(6): 1249-1256.
- Vitale, R.J., G.R. Mussoline, J.C. Petura, and B.R. James. 1997. Cr(VI) soil analytical method: a reliable analytical method for extracting and quantifying Cr(VI) in soils. *J. Soil Contam.* 6(6):581-593.
- Welp, G. 1999. Inhibitory effects of the total and water-soluble concentrations of nine different metals on the dehydrogenase activity of a loess soil. *Biol. Fertil. Soils.* 30:132-139.
- Welp, G., R.Y. Kim, and G.W. Buehmer. 2001. Background values, mobility, and toxicity of chromium(III) and chromium(VI) in soils. *In* Ecotoxicological relevance of chromium(III) and chromium(VI) in lime fertilizers, soils, and plants. Series of research group ironworks slag, 9: 35-50. Duesseldorf, Germany (in German).