

《原著》

자외선/가시선 분광법을 이용한 토양 중 6가 크롬 분석방법의 방해요인 분석 및 이온크로마토그래피 적용에 관한 연구

노회정¹ · 이명규² · 이현석¹ · 김미라¹ · 김동호¹ · 김태승^{1*}

¹국립환경과학원 토양지하수연구과

²한국세라믹기술원

A Study of Interference Factor of Analysis Method of Hexavalent Chromium in Soil using UV/VIS Spectrometry and Application of Ion Chromatography

Hoe-Jung Noh¹ · Myung-Gyu Lee² · Hyeon Seok Lee¹ · Mira Kim¹ · Dongho Kim¹ · Tae Seung Kim^{1*}

¹Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research

²Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

ABSTRACT

This study was performed to find the problems according to interference factors (organic matter, pH, Cr, Mn, Fe, clay, and etc.) when we analyzed the hexavalent chromium [Cr(VI)] in soils using UV/VIS spectrometer (US EPA 7196A), attempted to evaluate the domestic applicability of analytical method (US EPA 7199) using IC-UV/VIS spectrometer as alternative method. The recovery rate of certified reference materials was 75.0% (US EPA 7196A) and 101.4% (US EPA 7199) by the analytical methods. As the results of performing QA/QC about US EPA 7199, method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ) were 0.062 mg/kg, 0.196 mg/kg, respectively. The LOQ of US EPA 7199 was lower than that of the current soil official testing method in Korea (0.5 mg/kg). Cr(VI) contents in 23 soil samples were compared by the analytical methods of EPA 7196A and 7199. Cr(VI) was detected in 13 of 23 soil samples by EPA 7196A, while EPA 7199 was not detected in any soil samples. The Cr(VI) content in 23 soil samples by EPA 7196A was not clearly correlated with Cr, Fe, Mn and clay content in the soil samples. However, the contents of Cr(VI) and organic matter of the soil samples had the highest coefficient of determination (R^2) of 0.80. In order to evaluate the correlation between the recovery rates of Cr(VI) and organic matter contents in the soil samples, the recovery rates of 5 soil samples added Cr(VI) standard solution were analyzed by the analytical methods. According to the results, the higher the organic matter contents in soil samples, the lower the recovery rates of Cr(VI) by US EPA 7196, while in case of US EPA 7199, the recovery rates were stable regardless of the organic matter contents.

Key words : Soil, Hexavalent chromium, US EPA 7196A, US EPA 7199, IC-UV/VIS spectrometer

1. 서 론

토양은 물이나 공기와는 달리 그 조성이 복잡하고 유해 물질에 대한 반응도 다양할 뿐만 아니라, 토양오염에 대한 피해는 단시일에 나타나지 않고 장기간 지속적으로 누적되어 나타나므로 일단 토양이 오염되면 그 영향이 장기간 지속되는 특징을 가지고 있다. 크롬은 자연계에서 원소상태로는 나타나지 않으며, 여러 산화 상태 중에서 주

로 3가와 6가의 상태로 존재한다. 3가 크롬은 노출 경로와 관계없이 거의 흡수되지 않지만 6가 크롬은 인간이나 동물의 체내에 비교적 신속하게 흡수된다. 6가 크롬은 주로 용접 및 도금, 크롬 화학물질을 취급할 때 호흡을 통해 노출될 수 있으며, 환경으로 배출된 6가 크롬 화학물은 하천, 바다 및 토양 등에 존재하는데 쉽게 파괴되거나 분해되지 않는 특징이 있다(Daugherty et al., 1992; NIER, 2009). 환경에 노출된 6가 크롬으로 인해 박테리

*Corresponding author : tskim99@korea.kr

원고접수일 : 2012. 3. 9 심사일 : 2012. 11. 1 게재승인일 : 2012. 11. 1

질의 및 토의 : 2013. 2. 28 까지

이의 돌연변이를 유발하고, 포유류 세포에서 염색체 변이를 일으키며 크롬 관련 제조업 근무자의 림프구에서 염색체 변이 빈도가 상승한 사례 등 6가 크롬의 독성은 많은 연구로 증명되어 왔다(Chen et al., 1994; Wise et al., 2002). 그리고 6가 크롬은 International Agency for Research on Cancer(IARC)와 Integrated Risk Information System(US EPA IRIS)에서 각각 1등급, A등급으로 구분하고 있으며, American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH)에서는 A1등급으로 분류하고 있다(IARC, 2011; US EPA IRIS, 2012; ACGIH, 2011).

자연계에서의 6가 크롬은 pH 1.0~6.5에서는 HCrO_4^- , pH 6.5 이상에서는 CrO_4^{2-} 가 지배적으로 존재하기 때문에 산성조건 토양에서는 강하게 흡착되어 이동성이 낮게 나타나게 되고, 약산성과 알칼리에서는 거의 흡착되지 않아 이동성이 높아지게 된다(Park et al., 2006).

이러한 독성과 큰 이동성 때문에 미국, 일본 등 외국의 경우에도 토양 중 6가 크롬을 기준항목으로 규제하고 있으며, 우리나라는 2009년 6월 '토양환경보전법 시행규칙' 토양오염기준이 개정됨에 따라 1지역의 경우 5 mg/kg(우려기준)과 15 mg/kg(대책기준)을 적용하고 있다.

토양 중 6가 크롬 시험방법의 경우, US EPA에서는 전처리방법으로 알칼리 열분해법(US EPA 3060A), 측정방법으로 자외선/가시선 분광광도법(UV/VIS spectrometry)(US EPA 7196A), 이온크로마토그래피-자외선/가시선 분광광도법(IC-UV/VIS spectrometry)(US EPA 7199), 중분화 동위원소 희석 질량 분석법(SIDMS, Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry)(US EPA 6800) 등이 있다. 또한 국제표준규격(ISO)에서는 알칼리 추출 후 IC-UV/VIS 분석방법(ISO 15192)으로 US EPA 3060A 및 US EPA 7199와 유사하며, 독일표준협회는 이동성 6가 크롬을 분석하는 방법으로 K_2HPO_4 를 이용하여 pH 8의 조건에서 상온상태로 추출하고 비색법을 사용하여 정량하는 방법(DIN 19734)이 있다(Table 1).

우리나라 토양 중 6가 크롬 분석은 중금속류의 토양오염기준이 용출기준에서 전함량 기준으로 전환('09.6)됨에

따라 0.1 M HCl 용액 용출 후 공침법으로 전처리하여 원자흡수분광광도법(AAS), 유도결합플라즈마/원자발광분광법(ICP/AES) 및 디페닐카르바지드(DPC) 용액을 이용한 UV/VIS 측정법에서 알칼리 열분해 후 DPC 용액을 이용한 UV/VIS 측정법(ES 07408.1)으로 개정되었으며('09.10), 개정된 시험법은 알칼리 열분해(US EPA 3060A) 후 비색정량(US EPA 7196A)하는 방법을 적용한 것이다. 이 방법은 높은 온도와 알칼리 조건으로 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되지 않고 안정적으로 분해할 수 있게 작용하고, MgCl_2 를 주입하여 3가 크롬의 산화를 억제하는 효과가 있다(Kim et al., 2011). 그리고 국내 실험실에서 보편화된 장비인 UV/VIS를 사용함으로써 장비확보 및 유지보수 비용이 적게 소요될 수 있는 장점이 있다.

그러나 복잡한 전처리 과정 및 습식분석 위주의 측정방법으로 실험실 내 분석 처리시간이 오래 소요될 뿐만 아니라, 유기물, Mn, F 함량 등 토양의 물리화학적 특성에 따라 시험방법에 제한성을 가지고 있으며, 발색과정에서 강산성으로 조절할 때 발생하는 기포가 흡수셀 벽면에 존재할 경우 오차를 일으킬 수 있어 주의를 기울여야 하는 어려움이 있기 때문에 분석자의 숙련도가 요구되고 있다. 또한 토양 pH가 높거나 망간이 과량으로 존재하는 경우에는 3가 크롬의 산화로 인해 6가 크롬이 과다 검출될 수 있으며, 추출과정에서 다량으로 용출된 유기물이 발색시약인 DPC 용액과 반응하여 540 nm에서 빛을 흡수하여 오차를 유발할 수 있다(Harzdorf, 1987; Hou et al., 1998; James et al., 1995; Kim et al., 2010; Pettine and Capri, 2005; Vitale et al., 1997; Tirez et al., 2007). 이것은 일반 토양에서 6가 크롬이 자연적으로 존재하기 힘든 환경임에도 농경지처럼 유기물함량이 높은 경우 6가 크롬의 함량이 높은 것으로 오류를 범하는 원인이 된다(Kim et al., 2011). 그리고 분해용액 중의 6가 크롬과 DPC 용액을 반응시켜 발색하기 위해 황산으로 pH 2 ± 0.5 로 조작하는 전처리 과정에서 6가 크롬이 DPC 용액과 반응하기 전에 유기물, Fe 등에 의해 3가 크롬으로 환원될 수 있다(Huo et al., 1998; James et al., 1995;

Table 1. Analytical methods for hexavalent chromium in soils

	US EPA 3060A (1996)	ISO 15192 (2010)	DIN 19734 (1999)
Extractant	NaOH / Na_2CO_3	NaOH / Na_2CO_3	K_2HPO_4
Extraction Temperature	90~95°C	$92.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$	Room temperature
Extraction Time	60 min	60 min	30 min
Measurement	UV/VIS (US EPA 7196A) IC-UV/VIS (US EPA 7199) SIDMS (US EPA 6800)	IC-UV/VIS	UV/VIS

Kim et al., 2011).

따라서 위의 방법을 보완·개선하기 위한 방법으로 US EPA와 ISO(국제표준화기구)에서 동시에 적용하고 있는 IC-UV/VIS법을 인증표준시료와 현장토양시료를 이용하여 적용성을 검토하고 현재 토양오염공정시험기준(KMOE, 2009)에서 사용하는 UV/VIS법과 비교·평가하여 유기물 함량이 높은 일부 토양의 분석과정에서 발생할 수 있는 오차를 줄이고 분석결과의 정확성 및 신뢰성을 높이고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

본 실험에 사용된 토양시료는 임야, 광산지역, 공장지역 및 철도용지 등에서 표토 23점을 채취하여 사용하였고, 채취 시 입구가 넓은 유리병에 넣어 밀봉한 후 분석 전 까지 냉장보관 하였다.

토양오염공정시험기준(KMOE, 2009)에 따라 습윤 토양을 6가 크롬 분석용 시료로 사용하였으며, 함수율을 측정하여 수분보정 하였다. 6가 크롬을 제외한 분석항목은 풍건 후 분석대상물질에 따라 pH 및 입도분석용 시료는 2 mm의 표준체(10 mesh), 크롬, 유기물함량, 망간 및 철은 0.15 mm의 표준체(100 mesh)로 체거름하여 분석용 시료로 사용하였다.

2.2. 실험재료

용리액(Eluent)은 50 mM LiOH(Sigma-Aldrich, USA)와 10 mM Li₂SO₄(Sigma-Aldrich, USA)를 이용하여 제조하였고, 발색시약은 0.5 g 1,5-Diphenylcarbazine(Sigma-Aldrich, USA)를 10% Methanol(J.T.Baker, USA)과 1 N H₂SO₄(J.T.Baker, USA)에 녹여 1 L로 제조하여 사용하였다. 그리고 시료의 pH가 PCR에서와 같은 산성의 조건을 가지게 되면 DPC 용액과 반응을 하기 전에 3가 크롬으로 환원될 수 있는 위험이 있기 때문에 완충용액(Buffer Solution)은 1 mM LiOH(Sigma-Aldrich, USA)와 7.8 mM Li₂SO₄(Sigma-Aldrich, USA)를 이용하여 DPC 용액과 반응 전까지 항상 pH 9 이상을 유지할 수 있게 하였다. 표준용액은 Na₂CrO₄·4H₂O(Sigma-Aldrich, USA)를 이용하여 단계별로 제조한 후 적용하였다. 용리액의 유량은 1.0 mL/min, Post column reagent의 유량은 0.4 mL/min으로 하였고, 불순물의 방해를 방지하고 분석컬럼을 보호하기 위해 보조컬럼(Guard column, Metrosep A supp10 Guard HC)을 사용하였다.

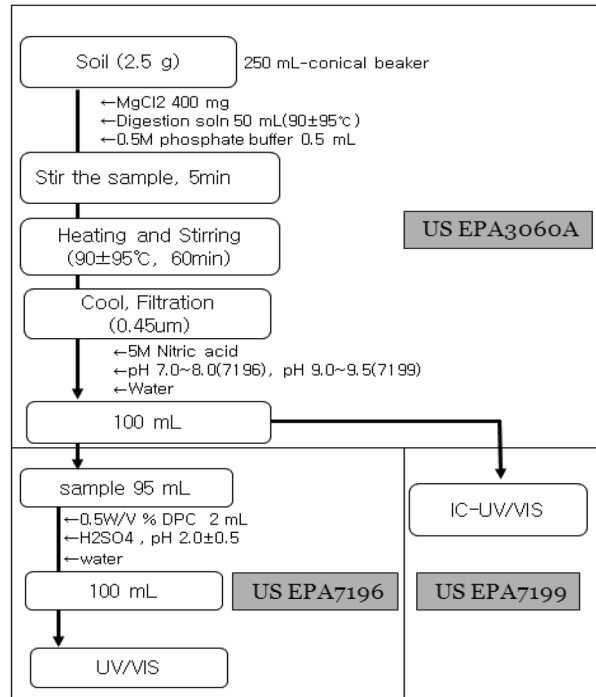


Fig. 1. Flowchart of the preparation and analysis for hexavalent chromium in soils.

2.3. 실험방법

본 실험에서는 현 토양오염공정시험기준(KMOE, 2009)에 따라 US EPA 3060A(전처리)와 US EPA 7196A(측정)로 분석하였으며, 현재 공정시험기준의 개선하기 위한 방법으로 전처리 방법은 같지만 IC-UV/VIS법을 사용하는 US EPA 7199를 적용하여 두 가지 측정방법에 대한 분석결과를 비교·평가하였다. 이때 US EPA 7196A는 유기물 등 방해요인의 정량적 평가를 위해 DPC 용액을 넣지 않은 탁도 바탕시료(Turbidity blank)를 추가 분석하였다.

US EPA 7196A는 US EPA 3060A의 알칼리 열분해 이후 질산으로 pH 7.5±0.5로 조절한다. 그 후 DPC 용액을 주입하고, 황산으로 pH 2.0±0.5로 조절하여 UV/VIS로 측정한다. US EPA 7199는 중성화 단계에서 pH 9.0~9.5로 조절하여 기기분석 전에 Syringe filter (Whatman, 0.45 µm)로 여과하여 IC-UV/VIS로 측정하는데, 분석과정에서 US EPA 7196A가 US EPA 7199에 비해 pH를 조절하는 과정을 한 단계 더 거치게 된다. 분석흐름도 및 측정 조건은 각각 Fig. 1과 Table 2와 같고, 사용한 분석장비는 Agilent사의 UV/VIS(US/8453), Metrohm사의 IC-UV/VIS(844 UV/VIS Compact IC)를 사용하였다.

토양의 물리화학적 특성을 확인하기 위하여 입경분포분석은 침강원리를 이용한 피펫법(Gee et al., 2002)을 통하

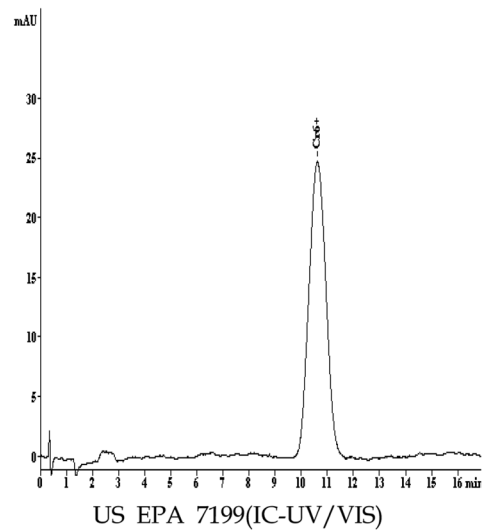
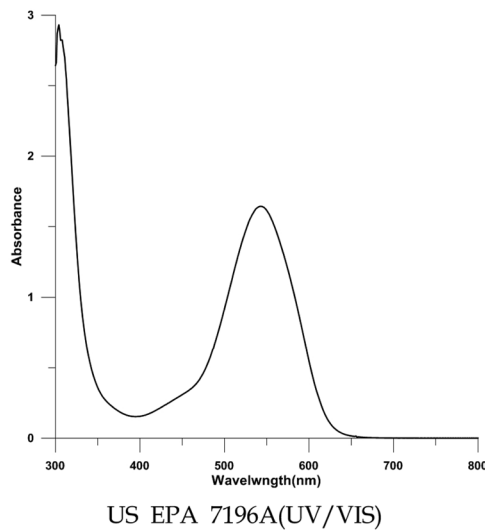
Table 2. Ion Chromatography condition for analysis of hexavalent chromium

Guard column	Metrosep A Supp 10 Guard HC
Analytical column	Metrosep A Supp 10
Column oven	50°C
Eluent	50 mM LiOH 10 mM Li ₂ SO ₄
Eluent flow rate	1.0 mL/min
Post column reagent	0.5 g/L Diphenylcarbazide 10% MeOH 1 N H ₂ SO ₄
Buffer Solution	1 mM LiOH 7.8 mM Li ₂ SO ₄
Post Column flow rate	0.4 mL/min
Detection wavelength	540 nm
Injection volume	1000 uL

여 미국농무성(USDA)의 분류도표에 의해 분류하였다. 유기물함량은 토양 중 유기탄소를 농황산에 의해 강산성 조건으로 하고 중크롬산칼륨으로 산화시켜 산화를 위해 소모된 산화제의 양으로 탄소함량을 구하는 Walkley-black 법으로 분석하였다(Nelson et al., 1996). 수분함량은 토양 오염공정시험기준(ES 07301.1)에 따라 수행하였으며, Cr, Mn, Fe의 전처리는 ES 07400, 측정은 ISO 22036을 적용하였다. 측정장비는 유도결합플라즈마 원자발광분광계(ICP-AES, Varian 720-ES)를 사용하였다. 두 시험방법

Table 3. Certified values of quality control standard and recovery rates

Parameter	ERA 921 (mg/kg)		Recovery rates (%)	
	Certified Value	QC Performance Acceptance Limit	US EPA 7196A	US EPA 7199
Cr ⁶⁺	109	76.7~140	75.0	101.4



검토를 위한 6가 크롬 인증표준시료는 ERA(Environmental Resource Associates)의 No. 921을 사용하였다.

2.4. 정도관리/정도보증

IC-UV/VIS법의 기기검출한계(Instrument detection limit)를 구하기 위하여 ES 07001의 정도보증/정도관리에 따라 S/N비 3배 이상의 값을 고려하여 2 ug/L의 시료를 반복 측정하였고, 방법검출한계(Method detection limit)는 토양오염공정시험기준의 정량한계(Limit of quantification)인 0.5 mg/kg를 고려하여 전처리 과정에서 표준물질을 주입하여 0.4 mg/kg 농도의 시료를 7회 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차(s)에 99% 신뢰도에서의 t-분포값을 곱하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인증표준시료(ERM 921)를 이용한 회수율비교

두 가지 시험방법의 검토를 위해 시판되고 있는 인증표준시료를 선정하여 회수율을 검토하였다. ERA(Environmental Resource Associates)사의 No. 921을 적용하여 회수율을 분석한 결과, US EPA 7196A(UV/VIS)는 75.0%, US EPA 7199(IC)은 101.4%로 US EPA 7199(IC-UV/VIS)가 다소 우세한 회수율을 보였다(Table 3).

Table 4. IDL, precision and accuracy of hexavalent chromium analysis by using IC-UV/VIS

Element	Test Conc. (ug/L)	IDL (ug/L)	LOQ (ug/L)	Precision (%)	Accuracy (%)
Cr ⁶⁺	2.0	0.571	1.820	9.2	98.8

Table 5. MDL, precision and accuracy of hexavalent chromium analysis by using IC-UV/VIS

Element	Test Conc. (mg/kg)	MDL (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Precision (%)	Accuracy (%)
Cr ⁶⁺	0.4	0.061	0.196	4.8	102.3

Table 6. Chemical properties of soil samples

Sample No.	pH	Organic matter (%)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (%)	Clay (%)	Texture
S - 1	5.0	0.52	30.45	852.82	3.48	40.61	Clay
S - 2	6.7	0.87	12.73	630.43	1.82	7.84	Loamy sand
S - 3	6.1	0.95	45.63	283.67	2.65	4.96	Sandy loam
S - 4	6.4	0.98	21.17	557.80	2.53	7.33	Sandy loam
S - 5	5.1	1.48	83.90	376.31	4.88	19.78	Sandy clay loam
S - 6	5.9	1.74	17.98	1,045.07	2.25	18.33	Sandy loam
S - 7	5.4	1.75	22.50	699.91	2.56	35.04	Silty clay loam
S - 8	6.8	1.94	69.09	1,354.61	3.79	11.57	Sandy loam
S - 9	6.2	2.01	21.37	1,041.28	2.70	22.92	Loam
S - 10	3.3	2.08	26.84	346.43	2.66	18.68	Silt loam
S - 11	6.6	2.39	50.45	1,085.65	2.33	11.26	Loam
S - 12	3.4	2.78	16.18	531.88	16.96	1.43	Loamy sand
S - 13	6.6	2.94	65.88	548.79	4.41	13.81	Sandy loam
S - 14	5.2	3.01	143.56	917.93	4.15	17.47	Sandy loam
S - 15	6.9	3.79	83.30	671.41	4.27	7.83	Sandy loam
S - 16	5.4	4.24	24.00	415.77	2.62	18.37	Loam
S - 17	6.7	5.43	138.19	1,083.81	3.58	13.43	Loam
S - 18	5.1	6.31	27.45	1,237.43	5.45	24.48	Loam
S - 19	6.2	8.23	16.89	516.12	6.44	12.17	Loamy sand
S - 20	6.0	9.20	69.76	1,189.27	6.02	19.37	Silt loam
S - 21	4.6	9.56	32.30	553.31	2.96	29.93	Clay loam
S - 22	5.8	18.75	67.17	1,177.84	4.28	18.91	Silt loam
S - 23	5.4	22.51	60.89	842.79	5.27	11.83	Silt loam

3.2. 정도관리/정도보증

2 µg/L의 농도로 제조된 표준용액을 사용하여 IC-UV/VIS의 기기검출한계(IDL)를 측정된 결과 0.571 ug/L로 나타났다. 그리고 공시토양에 0.4 mg/kg의 농도로 표준용액을 주입하여 알칼리 열분해 후 IC-UV/VIS로 측정된 방법검출한계(MDL)는 0.061 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.196 mg/kg으로 나타나 현 토양오염공정시험기준의 정량한계(0.5 mg/kg)에 비추어 볼 때 양호한 결과를 나타내었다. 기기검출한계, 방법검출한계의 반복 측정값은 모두 정밀도 10% 이내, 정확도 95~105%를 만족하였다(Table 4, 5).

3.3. 현장 토양시료의 물리화학적 특성 및 총크롬 등 분석 결과

현장 토양시료 23점의 유기물함량, 토성 등 물리화학적 특성에 대해 분석하여 Table 6에 나타내었다. 토성은 sandy clay loam, sandy loam 등 다양하게 나타났고, 각 항목의 평균농도(범위)는 pH 5.7(3.3~6.9), Clay 함량 17.23(1.43~40.61)%, 유기물함량 5.00(0.52~22.51)%로 우리나라의 논토양 평균치인 2.3%와 밭토양 평균치인 2.2%에 비해 높은 수준을 보이고 있다(ASI, 1985). 그리고 크롬의 평균농도(범위)는 50.10(12.73~143.56) mg/kg로 크롬이 주로 높게 나타난 지역은 제주지역(화산회토)과 공장지역으로 나타났으며, 산림토양을 고려한 우리나라 자

Table 7. Comparison of Cr (VI) contents in soil samples according to the analytical methods

Sample No.	US EPA Method 7196A (mg/kg)			US EPA Method 7199 (mg/kg)	
	Analysis without DPC solution(A)	Analysis with DPC solution(B)	(B)-(A)*	Cr (VI) concentration	Cr (VI) concentration
S - 1	1.132	1.599	0.467	ND**	ND
S - 2	ND	0.204	0.204	ND	ND
S - 3	2.328	0.718	-1.610	ND	ND
S - 4	ND	0.784	0.784	0.784	ND
S - 5	1.334	1.501	0.167	ND	ND
S - 6	0.614	1.269	0.655	0.655	ND
S - 7	0.701	1.886	1.185	1.185	ND
S - 8	0.465	3.278	2.813	2.813	ND
S - 9	0.271	0.910	0.639	0.639	ND
S - 10	0.533	1.026	0.493	ND	ND
S - 11	0.364	2.373	2.009	2.009	ND
S - 12	0.162	0.914	0.752	0.752	ND
S - 13	0.743	1.066	0.323	ND	ND
S - 14	0.855	1.557	0.702	0.702	ND
S - 15	1.648	3.230	1.582	1.582	ND
S - 16	1.739	2.579	0.840	0.840	ND
S - 17	1.123	2.012	0.889	0.889	ND
S - 18	1.548	1.762	0.214	ND	ND
S - 19	0.585	0.552	-0.033	ND	ND
S - 20	5.849	6.369	0.520	0.520	ND
S - 21	8.051	9.713	1.662	1.662	ND
S - 22	11.92	12.361	0.441	ND	ND
S - 23	13.61	11.968	-1.642	ND	ND

*(B)-(A) : Final Hexavalent Chromium concentration by subtracting the absorbance by turbidity

**ND : Not detected

연배경농도인 25.36 mg/kg보다 높은 농도를 보였다(NIER, 2004). Mn 783.74(283.67~1,354.61) mg/kg, Fe 4.26 (1.82~16.96)%로 자연토양의 평균함량인 Mn 1,000 mg/kg, Fe 4%와 비슷한 함량을 나타내었다(Bowen, 1979).

3.4. 현장토양을 이용한 US EPA 7196A와 US EPA 7199의 비교분석 결과

현장토양을 이용한 시험방법별 6가 크롬 분석값은 Table 7과 같다. 이때 US EPA 7196A 분석결과 중 A는 탁도 바탕시료 결과이고 B는 DPC 용액을 주입한 분석 결과이며, B-A는 DPC 용액을 첨가한 농도에서 첨가하지 않은 농도를 제외한 결과이다. 또한 토양오염공정시험기준에 따라 정량한계(0.5 mg/kg) 미만의 값은 불검출(ND)로 나타냈다.

A는 평균(범위) 2.40(ND~13.61) mg/kg, B는 3.20 (0.20~12.36) mg/kg, DPC 용액의 주입 유무에 따른 농

도차이(B-A)는 총 23점 중 13점에서 정량한계 이상의 농도를 나타냈으나, IC-UV/VIS를 이용하는 US EPA 7199로 분석한 결과, 전체시료에서 불검출로 나타났다.

US EPA 7196A로 분석한 6가 크롬 결과와 유기물함량 및 망간 등의 상관성을 비교한 결과, pH, 크롬, 철, 망간, 점토 함량과는 특별한 상관관계를 보이지 않았으나, 유기물함량에 있어서는 매우 높은 상관관계($R^2=0.80$)를 나타냈다(Fig. 2). 이는 농경지 토양을 이용한 유기물함량과 6가 크롬의 관계($R^2:0.80$)와 비슷한 결과를 보여주고 있다(Jung et al., 2011). 또한 IC-UV/VIS를 사용하는 US EPA 7199의 시험방법에서 모든 지점이 불검출인 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 알칼리분해과정에서 분해된 유기물이 DPC 용액과 반응하여 발생할 수 있는 양의 오차가 발생할 수 있다는 기존의 연구와 일치하는 것이다(Kim et al., 2011).

Fig. 3은 UV/VIS에서 6가 크롬의 파장인 540 nm에서

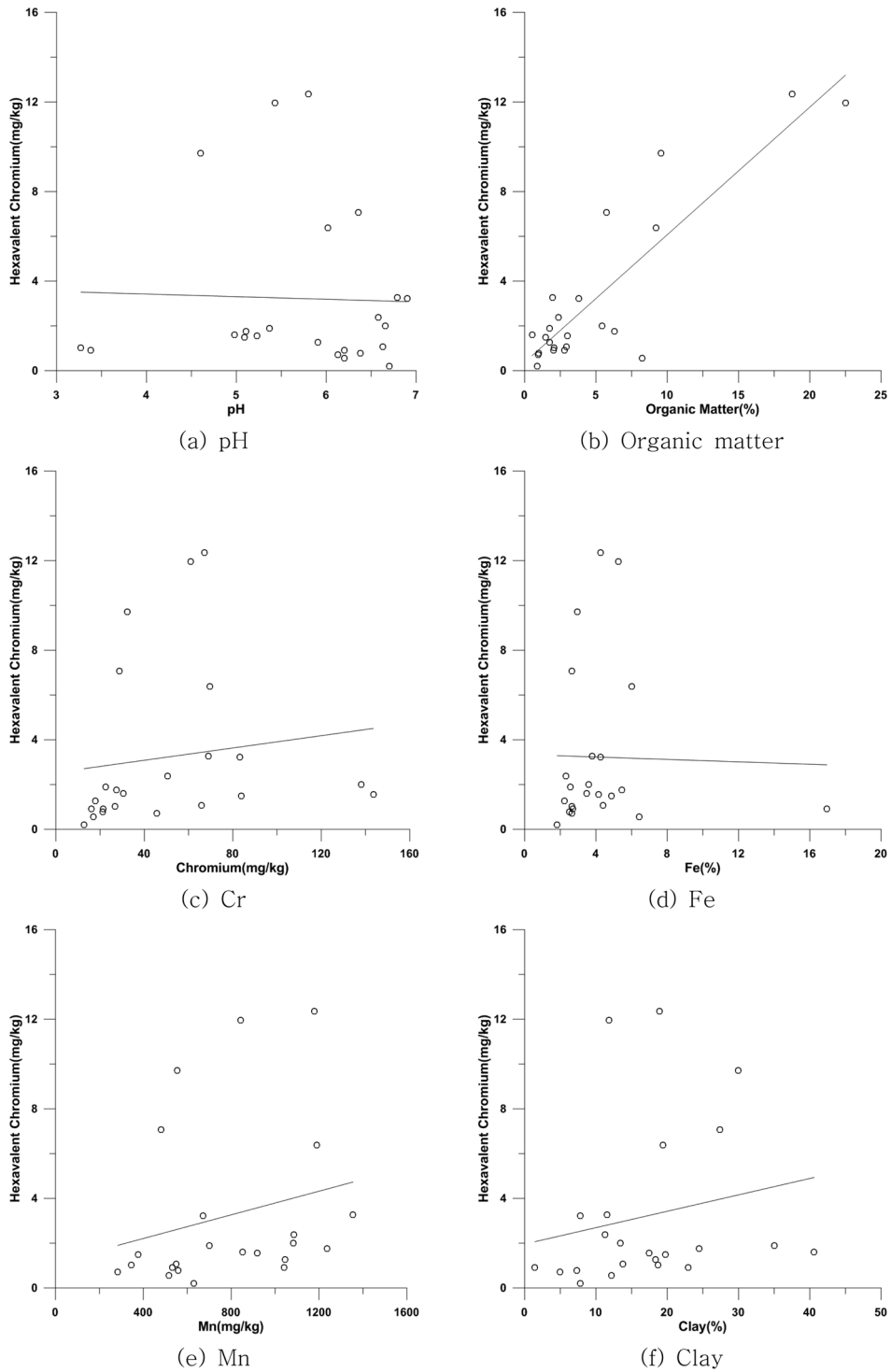


Fig. 2. Relationship between Cr(VI) contents and the other components.

분석시료의 파장분포를 나타내었다. 실선으로 정상적인 파장을 보이면서 540 nm에서 검출된 시료는 ERA 인증표준 시료이며, 그 외 모든 토양시료에서는 점선으로 나타났

이 표준시료처럼 안정된 파장을 보이지 않고 약 650 nm 영역에서 큰 폭으로 상승하여 마치 540 nm에서 검출되는 것처럼 확인되었다.

Table 8. Comparison of the recovery rates between US EPA 7196A and 7199 by organic matter content

No.	Recovery rates(%)		Organic matter content (%)
	US EPA 7196A	US EPA 7199	
Ottawa Sand	87.3	94.7	-
TS-1	61.5	88.0	1.48
TS-2	58.5	88.4	1.74
TS-3	52.1	119.9	0.52
TS-4	10.9	86.8	9.20
TS-5	0.1	96.3	22.51

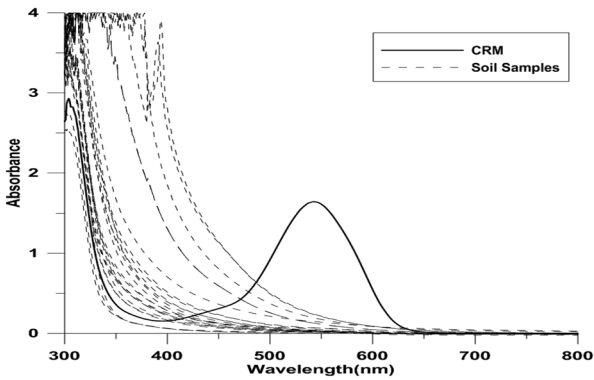


Fig. 3. The wavelength characteristics of CRM and soil samples.

3.5. 토양의 유기물함량을 고려한 US EPA 7196A와 US EPA 7199의 비교분석결과

위 결과를 보완 확인하기 위하여 추가로 공시토양 (Ottawa sand, Fisher scientific)과 함께 유기물함량이 일반적인 토양시료(0.52~1.48%) 3점과 높은 토양시료 (9.20%, 22.51%) 2점을 선별하였다. 그리고 UV/VIS의 정량범위를 고려하여 6가 크롬 표준용액(10.0 mg/L) 1 mL 주입 후 US EPA 7196A와 US EPA 7199의 시험 방법별 회수율을 비교하였다(Table 8). 이때 회수율은 표준물질 주입 시료 결과에서 표준물질을 주입하지 않은 시료 결과를 제외하여 산정하였다. US EPA 7196A 적용시 회수율은 공시토양 87.3%, TS1~TS3(유기물함량 0.52~1.74%) 52.1~61.5%, TS-4(유기물함량 9.20%) 10.9%였으며, 유기물함량이 가장 큰 TS-5의 경우 0.1%의 회수율을 보이는 것으로 나타났다. 반면 US EPA 7199 적용시 회수율은 88.0~119.9%로 토양 유기물함량과 관련 없이 일정 이상의 회수율 결과를 나타냈다. Fig. 4는 US EPA 7196A를 적용하여 6가 크롬 표준물질 주입 여부에 따른 공시토양과 현장토양(TS1~TS5) 시료용액을 UV/VIS로 전체 파장을 살펴본 결과이다. 6가 크롬 표준물질을 주입한 공시토양과 TS1~TS3 파장(실선)의 경우, 높이의 차이는 다소 보이나 540 nm 영역에서 6가 크롬이 검출돼서 다시

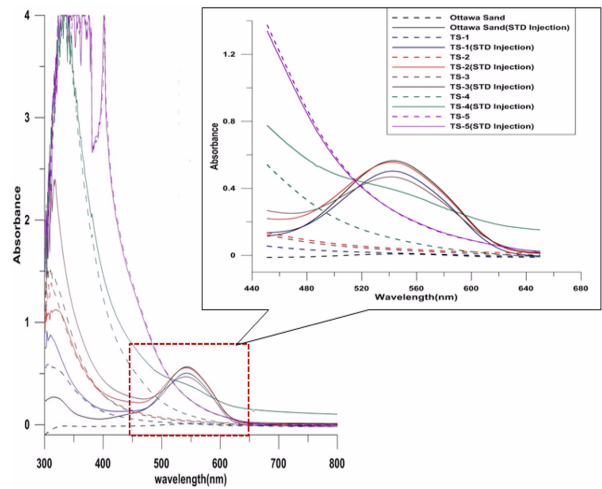


Fig. 4. Comparison of the wavelength characteristics of soil samples depending on addition of Cr (VI) standard solution.

하강하는 정상적인 파장의 모습을 보였다. 반면 유기물함량이 9.20%인 TS-4는 6가 크롬 주입 여부에 따라 흡광도의 차이는 보이고 있으나 두 파장 모두 650 nm부터 상승하면서 6가 크롬 측정파장인 540 nm에서 검출되지 않았으며, 유기물함량이 가장 큰 TS-5의 경우 6가 크롬 주입 여부와 관계없이 전체 파장에서 동일한 패턴으로 650 nm부터 상승하여 분석이 전혀 이루어지지 않았다.

본 연구 결과, 토양 중 6가 크롬 분석시 일부 토양에서 유기물함량이 비색 정량에서 방해요인으로 작용하는 것을 정량적으로 확인할 수 있었으며, US EPA 7199(IC-UV/VIS)의 경우에는 유기물의 방해를 방지할 수 있는 것으로 확인 되었다. 더욱이 US EPA 7196A는 정량범위를 초과 하면 전처리 과정부터 재분석을 실시해야 하나, US EPA 7199는 정량범위 초과 시 재분석을 거치지 않아도 전처리 시료 회석 후 즉시분석이 가능하며 장비 자동화로 분석전처리의 간소화에 의해 분석시간 단축, 분석자의 간편성이 향상되고 분석전처리과정에서 분석자의 숙련도에 따라 발생할 수 있는 오차를 저감시킬 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 토양오염공정시험기준('09.10)에 따른 토양 중 6가 크롬 분석시 알칼리분해 후 비색정량하는 과정에서 발생할 수 있는 유기물 등 방해요인에 의한 측정의 정확도/정밀도의 영향을 평가하고, 현 시험법의 제한성을 보완할 수 있는 이온크로마토그래피를 이용한 US EPA 7199(IC-UV/VIS)의 국내 실험실 여건에서의 적용가능성을 비교·분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 인증표준물질(ERA 921)을 이용한 시험방법간 평가에서 US EPA 7196A(UV/VIS)의 회수율은 75.0%, US EPA 7199(IC-UV/VIS)의 회수율은 101.4%로 회수율은 US EPA 7199가 다소 우세한 것으로 평가되었다.

2. US EPA 7199의 적용에 따른 정도보증/정도관리(QA/QC) 운영 결과, 기기검출한계(IDL) 1.820 ug/L, 방법검출한계(MDL) 0.061 mg/kg, 정량한계(LOQ) 0.196 mg/kg으로 현 토양오염공정시험기준(UV/VIS)의 정량한계 0.5 mg/kg와 비교하여 저농도 시료의 분석에도 적합할 것으로 판단된다.

3. 현장 토양시료 23점의 물리화학적 특성분석결과, 평균농도(범위)는 pH 5.7(3.3~6.9), Clay 함량 17.23(1.43~40.61)%, 유기물함량 5.00(0.52~22.51)%, Cr 50.10(12.73~143.56) mg/kg, Mn 783.74(283.67~1,354.61) mg/kg, Fe 4.26(1.82~16.96)%로 나타났다.

4. US EPA 7196A로 분석시 크롬, 철, 망간, 점토 함량과는 특별한 관계를 확인할 수 없었으나, 유기물함량과의 결정계수(R^2)가 0.80으로 나타나 유기물함량이 비색법으로 분석시 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

5. 유기물함량을 고려하여 공시토양 및 현장토양에 대해 표준물질을 첨가하여 두 방법간 회수율을 비교한 결과, US EPA 7196A의 경우 유기물함량이 클수록 회수율이 현저히 떨어지는 것으로 나타났으나, US EPA 7199의 경우 유기물의 영향을 받지 않고 안정적인 회수율을 보여 유기물함량이 높은 토양의 6가 크롬 분석 시, IC-UV/VIS를 사용하는 방법이 기존의 분석방법보다 분석결과의 신뢰성을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), 2012, <http://www.acgih.org/home.htm>.
 ASI (Agricultural Science Institute), 1985, Soils of Korea and their Improvement, ASI, 71p.

Bowen, H.J.M., 1979, Environmental chemistry of the elements, Academic press, New York, p. 60-61.
 Chen, J. and Thilly, W.G., 1994, Use of denaturing - gradient gel electrophoresis to study chromium - include point mutations in human cells, *Environ Health Perspect*, **102**, 227-229.
 Daugherty, M.L., 1992, Toxicity summary for chromium, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.
 DIN (Deutsches Institute for Normung), 1999, DIN 19734. Soil quality - determination of chromium (VI) in phosphate extract.
 Gee, G.W. and D. Orr., 2002, Particle-size analysis, In J.H. Dane., and G.C. Topp(ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 4 - Physical methods* (Book Ser. 5), Soil Sci. Soc. Am, p. 255-293.
 Harzdorf, A.C., 1987, Analytical chemistry of chromium species in the environment, and interpretation of result, *J. Environ. Anal. Chem*, **29**(4), 249-261.
 Huo, D., Lu, Y., and Kingston, H.M., 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.
 IARC (International Agency for Research on Cancer), 2011, <http://www.iarc.fr/>.
 ISO (International Organization for Standardization), 2010, ISO 15192. Soil quality - determination of chromium (VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection.
 ISO (International Organization for Standardization), 2008, ISO 22036. Soil quality - determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer (ICP - AES).
 James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., and Mussoline, G.R., 1995, Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of the five method, *Environ. Sci*, **29**(9), 2377-2381.
 Jung, G.B., Kwon, S.I., Kim, M.K., Hwang, H., Park, S.J., and Kang, K.K., 2011, Comparison of standard analytical methods for heavy metals in soils, *Proceeding of Spring Conference of the Korean Society for Soil and fertilizer 2011*, Korean J. Soil. Fert, p. 316-317.
 Kim, R.Y., Jung, G.B., Sung, J.K., Lee, J.Y., Jang, B.C., Yun, H.B., Lee, Y.J, Song, Y.S., Lee, J.S., and Ha, S.K., 2011, Understanding of a Korean standard for the analysis of hexavalent chromium in soils and interpretation of their results, *Korean J. Soil. Fert*, **44**(5), 727-733.
 Kim, R.Y., Sung, J.K., Lee, J.Y., Kim, S.C., Jang, B.C., Kim, W.I., and Ok, Y.S., 2010, Chromium distribution in Korean soils: A Review, *Korean J. Soil. Fert*, **43**(3), 296-303.
 KMOE, 2009, Soil official testing method in Korea.
 Nelson, D.W. and Sommers L.E., 1996, Total carbon, organic

- carbon and organic matter. In D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnson, and M.E. Sumner (ed.), *Methods of soil analysis. Part 3 - Chemical methods* (Book Ser. 5), Soil Sci. Soc. Am, p. 961-1010.
- NIER, 2004, Evaluation and establishment of the soil pollution standards (I), 29 p.
- NIER, 2009, Assessment of soil contamination by new soil contaminants, p. 34-35.
- Park, D.H. and Park, J.M., 2006, Removal of hexavalent chromium by using biomass, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(2), 107-113.
- Tirez, K., Scharf, H., Calzolari, D., Cleven, R., Kissler, M., and Lueck, D., 2007, Validation of a European standard for the determination of hexavalent chromium in solid material, *J. Environ. Monit.* **9**, 749-759.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1992, Method 7196A. Chromium, Hexavalent (colorimetric).
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1996, Method 3060A, Alkaline digestion for hexavalent chromium.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1996, Method 7199. Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2007, Method 6800. Elemental and speciated isotope dilution mass spectrometry.
- US EPA IRIS (Integrated Risk Information System), 2011, <http://www.epa.gov/iris>.
- Vitale, R.J., Mussoline, G.R., Petura, J.C., and James, B.R., 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.
- Wise, J.P., Wise, S.S., and Little, J.E., 2002, The cytotoxicity and genotoxicity of particulate and soluble hexavalent chromium in human lung cells, *Mutat Res.*, **517**, 221-229.