

## 토양 중금속 함량 측정에 대한 토양오염공정시험기준과 국제표준간의 적합성 평가

신건환<sup>1</sup> · 이군택<sup>1\*</sup> · 이원석<sup>2</sup> · 김지인<sup>2</sup> · 김보경<sup>2</sup> · 박현정<sup>1</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 농생명과학공동기기원

<sup>2</sup>국립환경과학원

### Assessment for the Comparability between Korean Ministry of Environment Standard and ISO Standard for the Determination of Heavy Metals in Soil

Gunhwan Shin<sup>1</sup> · Goontek Lee<sup>1\*</sup> · Wonseok Lee<sup>2</sup> · Jiin Kim<sup>2</sup> · Bokyoung Kim<sup>2</sup> · Hyunjeong Park<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University

<sup>2</sup>National Institute for Environmental Research

#### ABSTRACT

According to the agreement on WTO/TBT, we are under the situation to adopt international standard (ISO standard) as a national standard if it exists. However, in case of environmental area, it is a domestic legal obligation to use Korean environmental standard method(KESM) for analyzing various contaminants. Therefore it is necessary to assess the comparability between KEM and ISO standard prior to apply ISO standard to soil conservation law in Korea. The main purpose of this study is to assess the comparability of both methods for analyzing heavy metals in soil. We looked over various aspects like pre-treatment, calibration curve range, detection wavelength, soil organic matter content and so on. Apparently, the procedure of both methods is almost same. However in details, both methods are different in stationary time before aqua-regia extraction using reflux system, calibration curve range for Cu, Pb, Ni and measuring wavelength for Pb. According to the results of comparison test, the results were significantly different when the different calibration range was used. In case that all the extracts independent of methods were reanalyzed with the same calibration range of each method, both methods showed statistically same results. Other conditions like different stationary time, measuring wavelength of AAS and soil organic matter content did not have any influence on the analytical result. Therefore, we suggest to extend the calibration curve range to 0~8 mg/L which is used in KS I ISO standard(Korean standard related with environment which is translation version of ISO standard without any technical change). In case of Cr<sup>6+</sup>, the results showed no significant differences between two methods even though the pretreatment, instrumentation and other analysis conditions were different. In addition to UV/Visible spectrometry of KESM for soil contamination, we suggest to adopt ion chromatography of ISO 15192(US EPA method 7199) for analyzing Cr<sup>6+</sup> with the consideration of laboratory work efficiency.

**Key words :** ISO standard, Korean environmental standard method, Heavy metals, Chromium-hexavalent

#### 1. 서 론

환경분야 시험·검사 등에 관한 법률』 제7조 및 『산업표준화법』 제6조에 의하면 오염물질의 시험 분석을 위한 환경오염공정시험기준과 산업표준(KS 규격)을 제정할 경우 주관 부처간 상호 협의 절차를 거치도록 하고 있으

며, 『환경분야시험·검사 등에 관한 법률』 제6조에 의하면 환경오염공정시험기준을 제정하는 경우 한국산업표준이 고시되어 있을 시에는 대통령이 정하는 특별한 사유가 없는 한 그 규격에 따르는 것으로 규정하고 있다(법제처, 2012). 또한 1994년 도입된 “WTO/TBT 협정”은 표준(Standard), 기술규정(Technical Regulations), 적합성

\*Corresponding author : gtleee@snu.ac.kr

원고접수일 : 2012. 3. 16 심사일 : 2012. 5. 1 게재승인일 : 2012. 5. 1  
질의 및 토의 : 2012. 8. 31 까지

**Table 1.** Overview of each analysis method for the determination of heavy metals in soil

Elements	Cu		Pb		Ni		As		Hg		Zn		Cd	
Number of method	ES 07401.1	KS I ISO 11466	ES 07402.1	KS I ISO 11466	ES 07403.1	KS I ISO 11466	ES 07404.1	KS I ISO 11466	ES 07405.1	KS I ISO 11466	ES 07406.1	KS I ISO 11466	ES 07407.1	KS I ISO 11466
Weight of sample (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Number of samples	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Stationary time (hr)	2	16	2	16	2	16	2	16	2	16	2	16	2	16
Extractant	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia	Aqua regia
Final volume (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Instrument	AAS (atomic absorption spectrophotometer/Shimadzu 6401 F, Japan)													
Detection wavelength (nm)	324.7	324.7	283.3	217.0	232.0	232.0	193.7	193.7	253.7	253.7	213.9	213.9	228.8	228.8
Measurement concentration range (mg/L)	0~2	0~8	0~2	0~8	0~2	0~8	0~0.016	0~0.016	0~0.016	0~0.016	0~2	0~2	0~2	0~2

평가(Conformity Assessment) 절차를 각 회원국별로 상이하게 제정함으로써 초래될 수 있는 국제무역 상의 불필요한 장애를 방지하기 위하여 회원국의 경우 관련 국제표준(ISO Standard)의 전체 또는 일부를 채택해야 함을 규정하고 있다(박동준 · 강인선, 2009). 이에 따라 국가표준을 일원화함으로써 국가 환경 정책 수행의 일관성을 도모함과 동시에 국가표준을 국제표준에 부합하도록 제정하는 것이 환경분야에서 우리나라의 국가 신뢰도 및 국가 경쟁력 제고를 위하여 반드시 요구되는 현안이 되었다. 이에 본 연구에서는 토양오염공정시험기준과 KS I ISO규격(국제표준을 기술적 가감 없이 번역하여 도입한 한국산업표준을 말하며 이하 “KS규격”이라 함)의 중금속 분석 방법에 대한 상호 비교 시험을 수행해 봄으로써 두 시험방법이 동일한 결과를 나타내는지 여부를 확인해 보고자 하였다.

토양오염공정시험기준과 KS규격에서 구리, 납, 니켈, 비소, 수은, 아연, 카드뮴 정량 방법은 추출, 기기분석 등 전반에 걸쳐 원리적으로는 유사하나 일부 차이를 나타내고 있다(환경부, 2009; KS I 16772, 2005; KS I ISO 20280, 2008; KS I ISO 11047, 2009). 상기 7개 원소에 있어 공통적인 차이점은 시료에 분해 용액인 왕수(aqua regia solution)를 가한 후 환류냉각분해 과정 전에 토양오염공정시험기준에서는 2시간 이상을 정치하고 KS 규격은 16시간 정치하는 것이다(환경부, 2009; KS I ISO 11466, 2008). 그 외 구리, 납, 니켈의 경우는 기기측정에 사용되는 검정곡선범위가 서로 상이하고 납은 측정 파장도 다르게 설정되어 있다(환경부, 2009; KS I ISO

11047, 2009). 또한 토양오염공정시험기준상의 6가크롬의 경우에는 알칼리용출 후 자외선/가시선 분광광도계로 측정하는 방법을 사용하고 있으며 이는 US EPA-3060A(전처리)/US EPA-7196A(측정) 방법과 동일한 방법이다. 6가크롬의 경우 현재 KS규격으로 도입되지는 않았지만 국제표준(ISO규격)으로 제정된 ISO 15192를 보면 알칼리용출 후 이온크로마토그래피를 사용하는 방법으로 US EPA-7199와 동일한 방법이다(ISO 15192, 2010; US EPA-7199, 1996). 따라서 본 연구에서는 상기에 언급한 두 시험방법간의 차이(환류냉각분해 전단계의 사전 정치시간, 검정곡선 범위, 분석 파장의 상이 등)들이 실제적으로 시료 분석 결과에 영향을 미치는지를 확인하였고 이를 통하여 두 시험방법간의 적합성 여부를 평가 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. 공시토양

2.2, 2.3, 2.4, 2.5의 경우는 독일연방표준과학원의 인증표준물질(CRM: BAM-U110)을 공시토양으로 사용하였으며 2.6의 경우는 미국 RTC社의 CRM(SQC012)을 사용하여 비교 실험을 수행 하였다. 인증표준물질(CRM: BAM-U110)의 유기물함량은 Wakley-Black법(Nelson and Sommers, 1996)에 따라 정량하였으며, 12.72%로 나타났다. 비교 시험은 시험결과의 통계적 유의성을 확보하기 위하여 가능한 모든 항목에 대하여 8회 반복 시험을 수행하였다.

**Table 2.** Overview of each analysis method for the determination of Cr<sup>6+</sup> in soil

Number of method	Weight of sample (g)	Extractant	Temp. of digestion	pH adjustment	Instruments
ES 07408.1	2.5	0.28 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.5 M NaOH (pH 13.4)	90~95°C	· After digestion: pH 7.5 ± 0.5 · Instrumentation: pH 2.0 ± 0.5	UV-visible spectrophotometer-CARY 50, Varain, Australia
ISO 15192	2.5	0.28 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.5 M NaOH (pH 13.4)	90~95°C	· After digestion: pH 9.0 · Instrumentation: pH 9.0	UV-visible compact IC-844 (with post-column-reactor), Metrohm, Switzerland

**2.2. 사전 정치시간 차이에 따른 비교 시험**

인증표준물질(CRM: BAM-U110)을 가지고 Table 1에 나타난 각 시험방법별 조건에 따라 구리, 납, 니켈, 비소, 수은, 아연, 카드뮴 성분을 분석함으로써 정치 시간에 따른 분석결과의 차이를 평가하였다.

**2.3. 유기물 함량에 따른 비교 시험**

상기 2.2 비교 시험과 관련하여 토양의 유기물 함량이 두 시험 방법의 결과에 미치는 영향을 상호 비교 평가하기 위하여 중금속(구리, 납, 니켈, 비소, 아연)이 함유된 현장 채취 시료에 부식산을 처리하여 유기물함량이 다른 토양을 조제하여 비교시험을 수행하였다. 채취한 토양을 풍건 후 50°C에서 24시간 다시 건조시킨 다음 2 mm 체 거름 하고 1차 분쇄 후 Ban Tam Mill을 사용하여 다시 분쇄하고 150 um 체를 통과시켰다. 체거름 된 토양시료의 균질도를 높이기 위하여 V-Mixer로 다시 10시간 동안 충분히 혼합한 후 개별 시료용기에 분획 한 후 부식산(Humic acid, SIGMA-ALDRICH, H16752)을 첨가하여 각각 2.4%, 4.6%, 7.9%의 유기물을 함유한 공시토양을 조제하였다. 유기물 함량은 Wakley-Black법(Nelson and Sommers, 1996)에 따라 정량하였으며, 이렇게 조제된 공시토양을 토양오염공정시험기준과 KS규격 방법에 따라 비교 시험 하였다. 시험결과의 통계적 유의성을 확보하기 위하여 항목에 대하여 5회 이상 반복 시험을 수행하였다.

**2.4. 검정곡선 범위 차이에 따른 비교 시험**

Table 1에 나타난 바와 같이 토양오염공정시험기준 중금속류-원자흡수분광광도법의 구리, 납, 니켈의 검정곡선범위는 0~2 mg/L로 지정되어있는 반면 KS I ISO 11047 방법은 0~8 mg/L로 측정하게 되어있다. 두 규격간의 검정곡선범위에 따른 영향을 확인하고자 각각의 규격에서 지정된 검정곡선 범위로 측정을 한 후 다시 동일한 한 가지 검정곡선으로 재 측정하여 분석 값을 비교 평가 하였다.

**2.5. 분석파장 차이에 따른 비교 시험(Pb)**

Table 1에 나타난 바와 같이 토양오염공정시험기준 중금속류-원자흡수분광광도법에 의한 납의 측정파장은 283.3 nm에서 측정하는 방법이지만 KS I ISO 11047 방법에서는 217.0 nm에서 측정하게 되어있다. 인증표준물질(CRM: BAM-U110)을 왕수 추출한 후 추출액을 일본 Shimadzu社 에서 제작된 원자흡수분광광도계(6401F 모델)로 각각의 방법에서 지정한 217.0 nm, 283.3 nm 파장에서 납 성분을 측정하고 비교 평가하였다.

속류-원자흡수분광광도법에 의한 납의 측정파장은 283.3 nm에서 측정하는 방법이지만 KS I ISO 11047 방법에서는 217.0 nm에서 측정하게 되어있다. 인증표준물질(CRM: BAM-U110)을 왕수 추출한 후 추출액을 일본 Shimadzu社 에서 제작된 원자흡수분광광도계(6401F 모델)로 각각의 방법에서 지정한 217.0 nm, 283.3 nm 파장에서 납 성분을 측정하고 비교 평가하였다.

**2.6. 6가크롬(Cr<sup>6+</sup>) 측정 비교 시험**

미국 RTC社의 CRM(SQC012) 2.5 g을 사용하여 토양오염공정시험기준(ES 07408.1)의 경우 0.28 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 0.5 M NaOH 알칼리용액(pH 13.4)으로 90~95°C에서 분해한 후 pH 7.5 ± 0.5로 조절하여 전처리한 후 측정 시 pH를 다시 2.0 ± 0.5로 맞추어 자외선가시선 분광법인 흡광광도계(UV-visible spectrophotometer-CARY 50, Varain, Australia)를 사용하여 측정 하였다. ISO 15192 경우는 역시 동일한 용매를 사용하여 알칼리조건에서 분해한 후 pH 9로 조정한 후 이온크로마토그래프(UV-vis compact IC-844 with post-column reactor, Metrohm, Switzerland)로 측정하였다(Table 2). 각각의 방법으로 도출된 결과를 비교 평가하였다.

**2.7. 비교 분석 결과의 통계학적 평가**

토양오염공정시험기준과 KS규격에서 규정하는 시험절차에 따라 분석을 실시한 후 도출된 결과에 대해 분산분석의 일원배치법을 활용하여 적합성 여부를 평가하였다. 귀무가설(H<sub>0</sub>: 시험법 간의 차이 없음)과 대립가설(H<sub>a</sub>: 시험법 간의 차이 있음)을 설정하고 시험 방법별 반복 측정값에 대한 분산비(F<sub>ratio</sub>)를 구하고 이를 기각치(F<sub>critical</sub>)와 비교하여 F<sub>ratio</sub> < F<sub>critical</sub> 이면 α = 0.05(양측검정)에서 검정을 실시하여 귀무가설을 채택하고, F<sub>ratio</sub> > F<sub>critical</sub> 이면 α = 0.05(양측검정)에서 검정을 실시하여 귀무가설을 기각하였다. 따라서 귀무가설 채택시는 유의차가 없으므로 시험법 간 차이는 없는 것으로 평가하였고 귀무가설 기각시는 유의차가 있으므로 시험법간 차이가 있는 것으로 평가하였다(전홍석 외, 1998).

**Table 3.** Comparability test according to stationary time before aqua regia extraction

Elements (Concentration of CRM)		Results(mg/kg)		F <sub>ratio</sub>	F <sub>critical</sub>	Statistical judgement
		ES 07400.1	KS I ISO 11047			
Cu (262 ± 9 mg/kg)	Avg.	281.63	262.06	14.25	4.60	Reject
	SD	14.58	1.62			
	Variance	212.45	2.64			
Pb (185 ± 8 mg/kg)	Avg.	185.47	185.16	0.01	4.60	Accept
	SD	2.21	8.03			
	Variance	4.90	64.54			
Ni (95.6 ± 4 mg/kg)	Avg.	101.33	94.01	31.75	4.60	Reject
	SD	3.33	1.56			
	Variance	11.06	2.43			
As (13 ± 1.1 mg/kg)	Avg.	10.89	11.08	1.53	4.60	Accept
	SD	0.34	0.31			
	Variance	0.11	0.09			
Hg (49.3 ± 2.9 mg/kg)	Avg.	48.67	49.14	0.22	4.60	Accept
	SD	1.99	2.14			
	Variance	3.97	4.56			
Zn (990 ± 40 mg/kg)	Avg.	1012.35	1023.03	1.82	4.60	Accept
	SD	18.57	12.52			
	Variance	344.94	156.74			
Cd (7.0 ± 0.4 mg/kg)	Avg.	6.41	6.44	0.08	4.60	Accept
	SD	0.28	0.13			
	Variance	0.079	0.018			

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 사전 정치시간 차이에 따른 분석결과

왕수분해 전 사전 정치시간의 차이에 따른 토양오염공정시험기준과 KS규격 간의 중금속 분석 결과를 일원배치 통계 검정방법을 활용하여 비교 평가해 보았다. 그 결과 Table 3에 나타난 바와 같이 납, 비소, 수은, 아연, 카드뮴 성분은 두 시험방법이 같은 결과 값을 나타내는 것으로 평가되었고, 구리, 니켈의 경우는 두 시험방법이 다른 결과를 나타내는 것으로 평가되었다. 따라서 왕수 추출 전 사전 정치시간에 따른 차이는 구리, 니켈 성분에서만 두 방법 간에 유의한 차이가 있는 것으로 평가되었고 여타 중금속에서는 사전 정치시간이 분석 결과에 영향을 미치지 않았다. 단, 납 성분의 경우 본 연구에 사용된 원자흡수분광광도계의 경우 토양오염공정시험기준에 명시된 검정곡선의 낮은 농도 범위에서 흡광도의 재현성이 확보되지 않았기 때문에 KS규격의 검정곡선 범위를 사용하여 두 방법에서 얻어진 왕수 추출물을 동일하게 측정된 결과이다. 본 단계에서는 사전 정치시간의 차이만을 변수로 하여 평가하였으며 추가적인 변수인 검정곡선 범위 등의 차이에서 유래되는 요인은 3.3절에 기술하였다.

#### 3.2. 유기물 함량에 따른 비교 분석결과

오염된 토양에 부식산을 첨가하여 유기물함량이 2.4%로 조제된 시료를 전처리방법에 따라 8반복 비교 시험한 결과 구리의 경우 토양오염공정시험기준과 KS규격에 따른 각각의 평균값은 9.12 mg/kg, 5.56 mg/kg이었으며, 유기물함량이 4.6%로 조제된 시료는 9.55 mg/kg, 6.31 mg/kg, 유기물함량이 7.9%로 조제된 시료는 12.36 mg/kg, 9.14 mg/kg이었다. 이들에 대한 일원배치 통계검정 결과 두 시험 방법은 토양의 유기물함량이 다른 경우 방법 간에 서로 유의차가 있는 것으로 평가되었다. 그 외 납, 니켈, 비소, 아연의 경우는 유기물함량에 따른 영향이 나타나지 않았으며 두 시험방법은 동일한 결과를 나타내는 것으로 평가되었다(Table 4).

그러나 구리의 경우 토양오염공정시험방법의 검정곡선 범위(0~2 mg/L)를 동일하게 두 시험 방법으로 전처리한 시료에 적용하여 8회 반복 비교 측정된 결과, 토양오염공정시험기준과 KS규격 각각 9.12 mg/kg, 9.16 mg/kg의 결과값을 나타냈으며 일원배치 통계검정 결과 두 시험방법 간에 유의차( $F_{ratio} : 0.06 < F_{critical} : 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ )가 없는 것으로 나타났다. 또한 반대로 KS규격의 검정곡선 범위(0~8 mg/L)를 동일하게 적용하여 8반복 비교 측정된

**Table 4.** Comparability test according to organic matter content in soil

Number of method	ES	KS I ISO	ES	KS I ISO	ES	KS I ISO	
	07400.1	11047	07400.1	11047	07400.1	11047	
Organic matter content (%)	2.4		4.6		7.8		
Cu	Avg. (mg/kg)	9.12	5.56	9.55	6.31	12.36	9.14
	SD (mg/kg)	0.33	0.41	0.17	0.66	0.45	0.61
	Variance (mg/kg)	0.11	0.17	0.03	0.44	0.21	0.37
	F-ratio	367.58		181.10		143.38	
	F-c	4.60		4.60		4.60	
	Statistical judgement	Reject		Reject		Reject	
Pb	Avg. (mg/kg)	38.61	39.78	35.90	37.57	27.86	27.79
	SD (mg/kg)	0.97	1.53	1.87	2.14	2.83	2.35
	Variance (mg/kg)	0.94	2.35	3.48	4.59	8.00	5.50
	F-ratio	2.08		1.74		0.002	
	F-c	5.32		5.32		5.32	
	Statistical judgement	Accept		Accept		Accept	
Ni	Avg. (mg/kg)	47.07	46.20	46.02	46.28	43.36	44.56
	SD (mg/kg)	0.79	0.49	1.56	0.67	0.86	1.17
	Variance (mg/kg)	0.62	0.24	2.44	0.45	0.73	1.36
	F-ratio	4.34		0.12		3.41	
	F-c	5.32		5.32		5.32	
	Statistical judgement	Accept		Accept		Accept	
As	Avg. (mg/kg)	2.37	2.47	2.68	2.75	3.12	3.20
	SD (mg/kg)	0.09	0.11	0.08	0.07	0.12	0.03
	Variance (mg/kg)	0.007	0.01	0.006	0.004	0.01	0.001
	F-ratio	2.63		2.84		2.55	
	F-c	5.32		5.32		5.32	
	Statistical judgement	Accept		Accept		Accept	
Zn	Avg. (mg/kg)	53.69	62.07	40.61	42.65	37.29	35.13
	SD (mg/kg)	2.20	9.43	1.39	2.22	6.43	2.84
	Variance (mg/kg)	4.86	88.85	1.94	4.94	41.40	8.07
	F-ratio	3.75		3.03		0.47	
	F-c	5.32		5.32		5.32	
	Statistical judgement	Accept		Accept		Accept	

결과, 토양오염공정시험기준과 KS규격 각각 5.34 mg/kg, 5.56 mg/kg의 결과값을 나타냈으며 일원배치 통계검정 결과 역시 두 시험방법 간에 유의차( $F_{ratio} : 0.06 < F_{critical} : 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ )가 없는 것으로 나타났다(Table 5). 따라서 구리의 경우 두 시험방법 간의 유의한 차이는 유기물함량에 의한 영향이 아니라 검정곡선의 농도 범위가 다르기 때문에 나타난 차이라고 판단된다. 이런 점을 고려하고 3.1절 실험에 사용된 인증표준물질(CRM: BAM-U110)의 유기물함량이 국내 토양 평균 유기물함량 2.5% (류순호, 2000)의 약 6배 수준이었으므로 감안한다면 일반적인 토양을 대상으로 토양오염공정시험기준 및 KS 규격을 사용하여 중금속을 성분을 분석하는 경우 유기물 함량

이 시험결과에 미치는 영향은 없을 것으로 판단된다.

### 3.3. 검정곡선 범위 차이에 따른 분석결과

구리, 니켈, 납의 경우 토양오염공정시험기준과 KS규격 상의 검정곡선의 범위가 일치 하지 않는다. 또한 Table 1에 나타난 바와 같이 두 시험방법으로 각각 중금속 함량을 측정할 경우 구리와 니켈은 두 시험방법이 동일한 결과를 나타내지 않는 것으로 나타났다. 따라서 앞절 3.2 유기물함량에 의한 두 시험방법의 분석 결과에 미치는 영향을 평가하는 방법과 동일한 방법으로 구리, 니켈 성분 측정시 검정곡선 범위의 상이성에서 기인하는 분석결과의 차이를 평가하였다. 구리의 경우, 토양오염공정시험방법의

**Table 5.** Comparability test according to organic matter content with the consideration of calibration range of Copper

Item	ES	KS I ISO	ES	KS I ISO	ES	KS I ISO
	07401.1	11047	07401.1	11047	07401.1	11047
Organic matter content	2.4%		4.6%		7.9%	
Calibration range	0~2 mg/L	0~8 mg/L	0~2 mg/L		0~8 mg/L	
Avg. (mg/kg)	9.12	5.56	9.12	9.16	5.34	5.56
SD (mg/kg)	0.33	0.41	0.05	0.06	0.05	0.06
Variance (mg/kg)	0.11	0.17	0.11	0.07	0.07	0.17
F-ratio	367.58		0.07		1.63	
F-c	4.60		4.60		4.60	
Statistical judgement	Reject		Reject		Reject	

**Table 6.** Comparability test according to calibration range of copper and nickel in atomic absorption spectrophotometry

(a) Copper: CRM (262 ± 9 mg/kg)					
Item	ES 07401.1	KS I ISO 11047	ES 07401.1	KS I ISO 11047	
Element					
Calibration range	0~2 (mg/L)		0~8 (mg/L)		
Avg. (mg/kg)	281.63	287.68	271.29	274.65	
SD (mg/kg)	14.58	12.12	4.16	4.57	
Variance (mg/kg)	212.45	146.90	17.27	20.92	
F-ratio	0.81		2.36		
F-c	4.60		4.60		
Statistical judgement	Accept		Accept		
(b) Nickel: CRM (95.6 ± 4 mg/kg)					
Item	ES 07403.1	KS I ISO 11047	ES 07403.1	KS I ISO 11047	
Element					
Calibration range	0-2 (mg/L)		0-8 (mg/L)		
Avg. (mg/kg)	103.77	102.30	92.93	93.41	
SD (mg/kg)	14.45	14.00	1.19	1.39	
Variance (mg/kg)	208.95	195.90	1.41	1.93	
F-ratio	0.04		0.55		
F-c	4.60		4.60		
Statistical judgement	Accept		Accept		

검정곡선 범위(0~2 mg/L)에 맞춰 8반복 비교 시험한 결과는 토양오염공정시험기준과 KS규격에서 각각 281.63 mg/kg, 287.68 mg/kg로 나타났으며 두 시험 방법은 유의차 ( $F_{ratio}: 0.81 < F_{critical}: 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ )가 없는 것으로 평가되었다. KS규격의 검정곡선 범위(0~8 mg/L)에 맞춰 8반복 비교 시험한 결과는 토양오염공정시험기준과 KS규격에서 각각 271.29 mg/kg, 274.65 mg/kg로 나타났으며, 역시 두 시험방법 간에 유의차 ( $F_{ratio}: 2.36 < F_{critical}: 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ )가 없는 것으로 평가되었다. 니켈의 경우도 토양오염공정시험방법의 검정곡선범위(0~2 mg/L)에 맞춰 8반복 비교 시험한 결과는 토양오염공정시험기준과 KS규격에서 각각 103.77 mg/kg, 102.30 mg/kg로 ( $F_{ratio}: 0.04$

$< F_{critical}: 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ ) 유의차가 없는 것으로 나타났으며, KS규격의 검정곡선범위(0~8 mg/L)에 맞춰 8반복 비교 시험한 결과는 토양오염공정시험기준과 KS규격에서 각각 92.93 mg/kg, 93.41 mg/kg로 시험 간에 유의차 ( $F_{ratio}: 0.55 < F_{critical}: 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ )가 없는 것으로 나타났다. 일원배치 통계검정 결과 역시 두 시험방법 간에 유의차가 없는 것으로 평가되었다(Table 6). 이런 결과는 앞절 3.2에서 평가된 것과 동일하였으며 기기분석 단계에서 검정곡선 범위의 상이성으로 인하여 구리, 니켈의 경우 토양오염공정시험기준과 KS규격은 상이한 결과를 나타내는 것으로 판단된다. 한편 납의 경우도 검정곡선 범위가 시험방법 간에 다르지만 토양공정시험기준의

검정곡선 범위(0~2 mg/L)로 표준용액을 조제하여 측정할 경우 본 연구에 사용된 기기에서는 1 mg/L 미만의 농도에서 흡광도가 낮아 정확한 측정이 불가하였다. 따라서 KS규격과 동일한 검정곡선 범위(0~8 mg/L)로 조제하여 측정한 결과, Table 3과 같이 두 시험 방법 간에 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다.

**3.4. 분석과장 차이에 따른 분석결과**

납의 경우 토양오염공정시험기준과 KS규격에서 규정하는 원자흡광광도계 측정 과장이 상이하다. Table 3에 나타난 바와 같이 각각의 시험방법에서 규정한 과장으로 CRM(185.0 ± 8 mg/kg)을 측정한 결과, 토양오염공정시험기준의 경우는 283.3 nm에서 185.47 mg/kg, KS규격에서는 217 nm에서 185.16 mg/kg로 나타났으며 일원배치 통계검정 결과 두 시험방법 간에 유의차( $F_{ratio} : 0.06 < F_{critical} : 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ )가 없는 것으로 평가되어 두 시험방법은 측정 과장이 상이하더라도 같은 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 원자흡수분광광도계를 사용하여 납을 정량하는 경우 일반적인 분석과장으로는 217 nm(Yaman at al., 2000), 283 nm(Myohanen et al., 2002) 두 과장에서 하나의 과장을 선택하여 측정한다. 또한 제조사들마다 과장이 조금씩 다를 수 있으며 시료의 간섭 및 기기특성에 맞춰 다른 과장인 205.3 nm에서도 측정할 수 있다(Torok and Zemberyova, 2011). 따라서 두 시험방법에서 각각 제시된 측정과장은 측정 장비에 따라 선택적으로 모두 사용될 수 있는 과장이라고 판단된다.

**3.5. 6가크롬(Cr<sup>6+</sup>) 비교 분석결과**

토양오염공정시험기준의 강알칼리 분해 방법은 토양 중의 수용태, 흡착태, 난용성 침전태 및 광물형태의 6가크롬도 측정하는 방법이므로 전함량 분석이라 할 수 있다(Kim et al., 2000). 이 분석법은 US EPA-3060A(전처리)/US EPA-7196A(측정)를 수용한 방법으로 전처리 후 자외선/가시선 분광광도계를 사용하여 정량하는 방법이고 비교 대상 방법인 ISO 15192(US EPA-7199와 동일한 방법)은 이온크로마토그래피를 이용하여 정량하는 방법이다. 두 방법에 대하여 토양표준물질 CRM(149 ± 7.85 mg/kg)을 사용하여 처리방법에 따라 8반복 비교 시험한 결과는 토양오염공정시험기준과 US EPA-7199 방법에서 각각 132.20 mg/kg, 132.54 mg/kg로 나타났으며 두 시험방법 간에는 유의차( $F_{ratio} : 0.22 < F_{critical} : 4.60, \alpha = 0.05, n = 8$ )가 없는 것으로 나타났다(Table 7). 상기 두 방법 간의 유의차는 없었지만 CRM 회수율이 88% 정도 검출된 것

**Table 7.** Comparability test of the analysis of chromium hexavalent in soil

Item	ES 07408.1	ISO 15192 (US EPA 7199)
Element	Cr <sup>6+</sup> (CRM 149 mg/kg)	
Avg. (mg/kg)	132.20	132.54
SD (mg/kg)	2.82	5.91
Variance (mg/kg)	7.95	34.96
F-ratio	0.02	
F-c	4.60	
Statistical judgement	Accept	

으로 보아 전처리 및 분석과정에서 여러 방해 요인이 있는 것으로 보여 진다. 대표적인 방해 요인 중의 하나는 토양 유기물이라고 알려져 있으며 비색법에 의한 6가크롬 정량시 토양으로부터 다량으로 용출된 유기물이 발색시약인 Diphenylcarbazide(DPC)와 반응하여 6가크롬의 정량에 오차를 유발하기 때문이다(Pettine and Capri, 2005). 한편 중성의 pH를 나타내는 토양의 경우에는 망간산화물에 의한 3가크롬의 산화반응으로 인하여 6가크롬 정량에 영향을 미칠 수도 있다(Kim, 2009). 그러므로 토양 중 6가크롬 정량결과의 해석에는 토양 pH, 유기물함량, 망간산화물 함량 등에 대한 정보를 동시에 고려하여 판단해야 한다(김록영 외, 2011). 본 연구의 주요 취지는 토양오염공정시험기준과 KS 규격간의 상호 적합성 비교 이므로 여타 토양 특성에서 유래되는 방해 요인은 동일 하다는 전제하에 비교 평가되었고 앞서 언급한 바와 같이 6가크롬의 경우 두 시험방법 간에 pH 조절 부분 등을 포함한 전처리 방법 및 측정 장비의 차이점은 있었지만 토양 CRM 측정 결과 값은 유의차가 없는 것으로 나타나 이온크로마토그래피를 이용한 방법을 향후 토양오염공정시험기준에 도입함으로써 비색법 이용에 따르는 전처리의 난이도 경감, 다량 시료의 처리 효율 증가 등의 긍정적인 효과를 얻을 수 있을 것이라고 판단된다.

**4. 결 론**

본 연구에서는 『토양오염공정시험기준』 과 KS규격(국제표준을 기술적 가감 없이 번역하여 도입한 한국산업표준) 간의 적합성 여부를 판단하고자 하는 연구목적에 달성하기 위하여 『토양오염공정시험기준』 의 금속류 기준(구리, 납, 니켈, 비소, 수은, 아연, 카드뮴)과 이에 대응하는 KS규격에 대한 문헌고찰, 비교시험을 수행하였다. 연구대상 금속류 기준에서 구리, 니켈 성분을 제외한 모든

항목에서 두 시험방법은 부합된 시험결과를 도출하였다. 구리, 니켈의 경우에는 각 분석 방법에서 규정하는 검정곡선 범위의 상이성으로 인하여 유의한 차이를 보였으나 검정곡선 범위를 한 방법으로 고정하고 평가한 경우에는 분석 결과 간에 유의차가 없는 것으로 평가되었다. 그러므로 구리, 니켈 분석결과 간의 유의성 있는 차이는 왕수 추출 전단계의 정치 시간의 차이에서 유래한 것이 아니라 원자흡광광도계 측정시 사용되는 검정곡선 범위의 상이성에 의한 것으로 판단된다. 또한 토양 유기물 함량에 따른 분석 결과의 비교에서도 초기 각 시험방법에 따라 측정할 경우 분석방법 간에 유의한 차이를 보였으나 이 부분 역시 동일한 검정곡선 범위를 사용한 경우에는 유의차 없는 분석결과를 나타내었으므로 유기물함량에 따른 차이보다는 검정곡선 범위의 상이성에서 기인한 것으로 판단된다. 향후 토양오염공정시험기준이 검정곡선의 범위에 대한 조정 등을 통하여 국제표준과 동일한 분석결과를 도출하면서 동시에 토양오염공정시험기준이 가지고 있는 효과적인 현장 적용성(짧은 사전 정치시간)을 확보하는 방법으로 개정된다면 보다 국제 경쟁력을 갖을 수 있는 시험방법이 될 수 있을 것이라고 판단된다. 납의 경우에는 측정 파장이 다르게 규정되어 있으나 이에 따른 분석결과 간의 유의한 차이는 나타나지 않았다. 6가크롬의 경우는 토양오염공정시험기준의 자외선/가시선 분광광도법과 ISO 15192(US EPA-7199와 동일한 방법임)의 이온크로마토그래피 방법을 비교 평가한 결과 기기분석을 위한 전처리가 일부 상이하더라도 두 시험방법은 동등한 결과를 나타내었다. 향후 이온크로마토그래피를 활용한 토양 중 6가크롬 방법이 토양오염공정시험기준으로 도입된다면 자외선/가시선 분광광도법에 수반되는 노동 집약적 전처리 단계를 개선함으로써 다량 시료 분석에 매우 적합한 방법이 될 수 있을 것이라고 판단된다.

## 사 사

본 연구는 국립환경과학원의 “환경오염공정시험기준과 환경분야 KS규격의 부합화 방안 마련을 위한 연구(수질 및 토양 분야)”의 일환으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

김록영, 정구복, 성좌경, 이주영, 장병춘, 윤홍배, 이에진, 송요성, 김원일, 이종식, 하상건, 2011, 토양오염공정시험기준 6가크롬 분

석의 이해와 결과 해석, 한국토양비료학회지, **44**(5), 727-733.

류순호, 2000, 토양사전, 서울대학교출판부, 서울, 391 p.

박동준, 강인선, 2009, WTO/TBT 협정에 따른 기술규제 동향과 대응방안 : 기술표준에 의한 생산성 제고 관점, 생산성논집, **23**(4), 379-399.

법제처, 2012, 환경분야시험검사 등에 관한 법률(법률 제11266호).

환경부, 2009, 토양오염공정시험기준(환경부고시 제 2009-255호).

KS I ISO 11464, 2007, 토양의 질-물리 화학적 분석을 위한 시료의 전처리, 한국산업표준(KS).

KS I ISO 11465, 2005, 토양의 질-질량을 기준으로 한 건조물과 수분 함량의 측정(중량법), 한국산업표준(KS).

KS I ISO 11466, 2008, 토양의 질-왕수 가용성 미량원소의 추출, 한국산업표준(KS).

KS I ISO 11047, 2009, 토양의 질-왕수 추출에 의한 토양의 카드뮴, 크롬, 코발트, 구리, 납, 망간, 니켈 및 아연 측정방법-불꽃 및 전열 원자흡광광도법, 한국산업표준(KS).

KS I ISO 16772, 2005, 토양의 질-저온 증기 원자 흡광 광도법이 나 저온 증기 원자 형광 광도법을 이용한 토양의 왕수 추출액 중 수은 측정, 한국산업표준(KS).

KS I ISO 20280, 2008, 토양의 질-전열 EH는 수소화물 생성-원자흡광광도법을 이용한 왕수 추출액중의 비소, 안티몬, 셀레늄의 측정, 한국산업표준(KS).

ISO 11464, 1994, Soil Quality-Pretreatment of samples for physico-chemical analysis, International Organization for Standardization.

ISO 11466, 1995, Soil Quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia, International Organization for Standardization.

ISO 15192, 2010, Soil quality-Determination of chromium(VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection. International Organization for Standardization.

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, Bonner Bodenkundl. Abh. 48.

Myohanen, T., Mantylahti, V., Koivunen, K., and Matilainen, R., 2002, Simultaneous determination of As, Cd, Cr and Pb in aqua regia digests of soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry and fast furnace programs, *Spectrochimica Acta Part B* **57**, 1681-1688.

Nelson, D.W. and Sommer, L.E., 1996, Total carbon, organic carbon, and organic matter in Method of soil analysis-Part 2, Madison, 961 p.

Pettine, M. and Capri, S., 2005, Removal of humic matter interference in the determination of Cr(VI) in soil extracts by diphe-



nylcarbazine method, *Analytica Chimica Acta*, **540**, 239-246.

Torok, P. and Zemberyova, M., 2011, A study of the direct determination of Cd, Cu, Pb and Zn in certified reference materials of soils by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **66**, 93-97.

U.S. EPA, 1992, SW 846 method 7196A: Chromium hexavalent(colorimetric) in test method for evaluating solid wastes physical/chemical method.

U.S. EPA, 1996, SW 846 method 3060A: Alkaline digestion for hexavalent chromium.

U.S. EPA, 1996, SW 846 method 7199: Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography.

Yaman, M., Dilgin Y., and Gucer, S., 2000, Speciation of lead in soils and relation with its concentration in fruits, *Analytica Chimica Acta*, **410**, 119-125.