

토양시료의 분쇄가 왕수분해법을 이용한 비소와 납의 전함량 분석 결과에 미치는 영향

안진성 · 유기현 · 남경필*

서울대학교 건설환경공학부

Effect of Soil Grinding on Total Concentrations of As and Pb in Soil Determined by *aqua regia* Method

Jinsung An · Gihyeon Yu · Kyoungphile Nam*

Dept. of Civil & Environmental Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

The effect of soil grinding on total As and Pb concentrations determined by *aqua regia* method was examined. Among six field-collected, air-dried soil samples tested, soils A, B, C, and E were directly sieved through a 150- μ m sieve without grinding and showed 2.18 to 3.03 times higher total As concentrations and 2.62 to 3.45 times higher total Pb concentrations than those of the soil samples prepared to allow all soil particles to pass through the 150- μ m sieve by grinding. The reason can be ascribed to the fact that those soils contain fine particles (i.e., < 150 μ m in diameter) only 4.6 to 6.8% of the total soil weights. On the other hand, for D and F soils, fine particles smaller than 150 μ m accounted for 57 and 46%, respectively, so that the effect of grinding on As and Pb concentrations were relatively low (As: 1.15 and 1.23 times, Pb: 1.36 and 1.49 times, respectively). The result demonstrates that grinding prior to 150- μ m sieving is necessary to ensure the homogeneity of soil samples and hence to obtain more accurate heavy metal concentrations in soils. This is especially true for soil samples with less fine soil particles and/or microaggregates (i.e., below 150 μ m).

Keywords : Grinding, Sieving, Aggregate, Heavy metal, *Aqua regia* digestion

1. 서 론

토양 내 중금속의 농도를 분석하기 위해 현행 토양오염 공정시험기준(KMOE, 2017)에서는 ‘시료 채취 및 조제 (ES 07130.b)’ 과정을 거친 후 ‘왕수분해(*aqua regia* digestion)’ 방법을 사용하고 있다. 왕수는 일부 규산염 광물(silicate minerals)을 제외한 대부분의 토양구성성분을 분해할 수 있기 때문에(USEPA, 1996; Devedre and Horwath, 2001; Sastre et al., 2002), 왕수분해법을 통해 결정된 토양 내 중금속의 농도를 보통 전함량이라고 일컫는다. 우리나라 토양오염공정시험기준에서는 토양의 중금속 전함량을 결정하기 위하여 채취한 토양시료를 직사광선이 닿지 않는 곳에서 풍건시킨 후 토양 덩어리들을 나무망치 등을 이용하여 파쇄하고, 10 메쉬 표준체(눈금간

격 2 mm)를 사용하여 체거름한 후, 또 다시 100 메쉬 표준체(눈금간격 150 μ m)로 체거름하여 분석에 이용하도록 하고있다(KMOE, 2017). 이 때, 2-mm 체거름은 토양으로 구분되지 않는 낙엽 등의 협잡물을 제거하기 위해 수행하고, 150- μ m 체거름은 분석에 사용할 토양시료를 균질하게 만들고 왕수와 반응하는 입자의 표면적을 증가시켜 중금속 추출효율을 증대시키기 위해 수행한다. 한편, ‘시료 채취 및 조제(ES 07130.b)’의 ‘비고 4’에는 ‘토양시료의 입자 차이가 크거나 밀도 차이가 있는 입자의 혼입으로 인하여 분석결과의 오차가 발생할 우려가 있을 경우에는 2-mm 표준체로 체거름 한 시료를 막자사발 등으로 분쇄한 다음 분석대상물질에 따라 해당 표준체로 체거름하여 분석용 시료로 조제한다’고 명시되어 있다(KMOE, 2017). 그러나 분쇄를 진행해야하는 기준이 명확하게 제

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

Received : 2017. 11. 10 Reviewed : 2017. 12. 7 Accepted : 2018. 1. 15

Discussion until : 2018. 4. 30

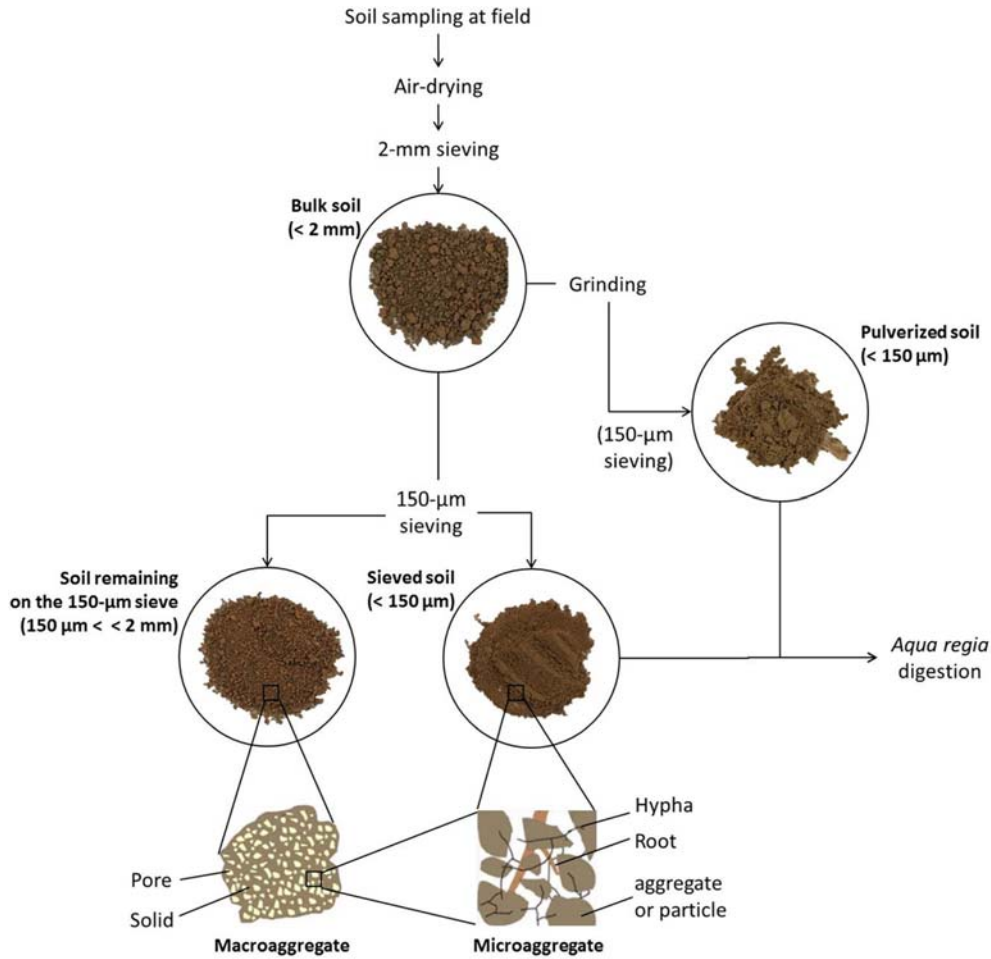


Fig. 1. Schematic diagram of soil sample classification to investigate the effect of grinding on heavy metal concentration in this study.

시되어 있지 않아, 단순히 150- μm 체거름 후 분석에 충분한 양(3 g)이 얻어지면 분쇄 과정을 생략하는 것이 일반적이다.

본 연구에서는 현행 토양오염공정시험기준 내 ‘토양시료 채취 및 조제(ES 07130.b)’ 과정 중 150- μm 체거름 이전에 시료 분쇄의 과정이 포함될 경우 토양 내 중금속 전함량 분석 결과에 미치는 영향을 확인하고, 시료 조제 과정에서 빚어질 수 있는 오차를 최소화할 수 있는 구체화된 시료 조제 방법을 제안하고자 한다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용한 6개 토양은 임야에서 채취한 표토(0~15 cm)로, 풍건 후 2-mm 체거름을 실시한 후 실험에 사용하였다. 이후 Gyral Grinder(Chemplex, Stuart, FL, USA)를 이용하여 5분간 분쇄한 토양시료와 분쇄하지 않은 토

양시료로 나누고, 각각 150- μm 체거름을 수행했다(Fig. 1). Gyral Grinder를 이용해 분쇄한 토양시료는 모두 150- μm 체를 통과했다.

150- μm 체를 통과한 토양시료 3 g을 100 mL Teflon vessel에 넣고 21 mL의 HCl, 7 mL의 HNO₃와 혼합한 후, heating block에서 105°C까지 천천히 가열하고 2시간 동안 정치시킨 후 0.45- μm 필터를 통과시켰다. 여과액의 비소와 납 농도를 유도결합플라즈마원자방출분광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP-AES)를 이용하여 분석하였다. 전술한 왕수분해 및 분석 과정은 서울대학교 농생명과학공동기기원(national instrument center for environmental management; NICEM)에서 진행하였다.

실험에 사용한 토양(풍건 후 2-mm 체거름을 수행한 토양)의 입도분포를 확인하기 위해 체분석시험을 수행하였다. 4 메쉬(눈금간격 4.75 mm), 10 메쉬(눈금간격 2 mm),

Table 1. Effect of soil sample grinding on total concentrations of As and Pb determined by *aqua regia* digestion method

Soil sample ^a ID	150- μ m sieving following grinding		150- μ m sieving only (no grinding)	
	As conc. (mg/kg)	Pb conc. (mg/kg)	As conc. (mg/kg)	Pb conc. (mg/kg)
A	37.5	49.6	90.5	130
B	53.8	93.4	163	253
C	57.8	88.2	155	244
D	202	420	233	570
E	26.5	58.8	57.9	203
F	173	484	213	723

^a All soil samples used in this study were passed through 2-mm sieve after air-drying.

20 메쉬(눈금간격 850 μ m), 40 메쉬(눈금간격 425 μ m), 60 메쉬(눈금간격 250 μ m), 100 메쉬(눈금간격 150 μ m) 및 200 메쉬(눈금간격 75 μ m) 체를 순서대로 포개고, 각 체를 통과한 토양의 중량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 토양시료의 분쇄 여부에 따른 토양 중 비소와 납의 전함량 분석 결과를 나타냈다. 분쇄를 하지 않고 150- μ m 체거름을 수행한 시료의 비소 농도가, 분쇄를 해 모든 토양입자가 150- μ m 체를 통과할 수 있도록 제조한 시료보다 1.15~3.03배 높았다. 납의 경우 전자가 후자의 경우보다 1.36~3.45배 높은 농도를 나타냈다. 분쇄를 하지 않고 150- μ m 체를 통과시킨 시료는, 150 μ m~2 mm의 입도를 지닌 토양이 분석 대상에서 제외되고, 이에 따라 150 μ m 이하의 입자가 함유하고 있는 상대적으로 높은 비소와 납의 농도가 측정된 것으로 판단된다.

Acosta et al.(2009)은 Spain Murcia 지역의 12개 놀이터 토양을 입도별로 분류하고 USEPA Method 3052를 이용하여 중금속 농도를 측정하는 바 있는데, 전체의 25~40%에 해당하는 중금속(Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)이 150 μ m 이하의 입자(전체 토양중량의 15~29%)에 분포되어 있음을 확인하였다. Ljung et al.(2006)은 Sweden Uppsala 지역의 25개 놀이터 토양을 입도별로 분류하고 왕수분해법을 이용해 중금속(Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, W, Zn) 농도를 분석하였는데, 4 mm 이하 토양의 중금속 농도보다 50 μ m 이하 토양의 중금속 농도가 1.5배 이상 높음을 확인하였다. 이와 같이, 토양입자의 입도가 작을수록 중금속과 반응할 수 있는 표면적이 넓어지기 때문에 높은 중금속 농도를 나타낸다는 연구결과가 다수 보고되었다(Wang et al., 2006; Luo et al., 2011; Beamer et al., 2012).

본 연구에서 사용한 토양시료의 입도분석 결과에 따라

면 A, B, C, E 토양은 전체 중량의 93.2~95.4%가 150 μ m~2 mm 사이의 입도를 갖는 것으로 나타났으며, D와 F 토양은 각각 43%와 54%가 150 μ m~2 mm 사이의 입도를 갖는 것으로 나타났다(Table 2). 즉, A, B, C, E 토양에 대해 분쇄를 하지 않고 150- μ m 체거름을 수행한다면, 전체 토양중량의 4.6~6.8%에 그치는 150 μ m 이하의 입자가 포함하고 있는 비소와 납의 농도가 측정된다. 따라서 A, B, C, E 토양의 경우, 분쇄를 수행하지 않고 150- μ m 체거름한 토양시료가 분쇄를 수행한 후 150- μ m 체거름한 토양시료보다 2.18~3.03배 높은 비소 전함량 분석 결과와 2.62~3.45배 높은 납 전함량 분석 결과를 나타냈다(Table 1). 반면, D와 F 토양의 경우, 분쇄 여부에 따른 비소 및 납 전함량의 차이가 A, B, C, E 토양에 비해 상대적으로 작다(i.e., 비소: 1.15~1.23배, 납: 1.36~1.49배). 이는 D와 F 토양을 분쇄하지 않고 150- μ m 체거름을 수행하더라도 전체 토양중량의 57%와 46%에 달하는 150 μ m 이하의 입자에 존재하고 있는 비소와 납 농도가 측정되기 때문이다.

따라서, 현행 토양오염공정시험기준의 시료 조제 과정에서 분석대상시료의 2-mm 체거름 후 분쇄 과정을 포함하지 않고 150- μ m 체거름을 수행할 경우, 미립자(< 150 μ m)에 존재하는 중금속의 농도가 측정되므로 토양시료의 입도분포 및 그에 따른 중금속의 농도분포에 따라 왜곡된 전함량 분석 결과가 산출될 소지가 있다. 토양시료 내 중금속의 전함량을 현장특성에 관계없이 대표성있게 분석하기 위해서는, 대상시료의 종류에 상관없이 2-mm 체거름 후, '시료의 균질성 확보' 측면에서 150- μ m 체를 통과하는 수준의 입도를 갖도록 분쇄한 후, 이를 왕수로 분해하여 중금속의 전함량을 추정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

일반적으로 토양은 다양한 반응(i.e., 동결-융해, 습윤-건조, 팽창-수축, 식물뿌리의 관통과 팽창, 토양 동물에 의해 생성된 구멍 등 토양입자 사이의 인력에 영향을 미치는 반

Table 2. Soil particle size distribution presented as cumulative percentage of soil that passed through sieves (unit: %)

Soil sample ID	Sieve number (diameter)					
	#10 (2 mm)	#20 (0.85 mm)	#40 (0.425 mm)	#60 (0.25 mm)	#100 (0.15 mm)	#200 (0.075 mm)
A	100	99.1	85.4	33.0	5.36	3.49
B	100	99.1	89.7	36.0	4.77	2.61
C	100	98.5	76.3	31.5	5.34	3.40
D	100	90.0	79.1	67.3	45.9	40.6
E	100	96.4	74.5	22.0	6.77	5.23
F	100	96.5	88.9	75.2	57.2	54.2

응들)에 의해 서로 모여, 다양한 크기의 입단(aggregate)을 형성하는데, 비교적 큰 입단(macroaggregates, 지름 250 μm ~5 mm)과 미세입단(microaggregates, 지름 2 μm ~250 μm)으로 나눌 수 있다(Brady and Weil, 2010). 큰 입단은 식물의 뿌리 및 곰팡이의 균사가 가교역할을 하여 다수의 미세입단이 모여 구성되며, 미세입단은 유기물질 잔해가 가는 모래입자, 실트입자 및 점토와 가는 뿌리, 균사 및 미생물 점성물질과 함께 결합함으로써 형성된다(Brady and Weil, 2010). 본 연구결과는 현상특이적으로 생성될 수 있는 큰 입단 구조를 '분쇄'하여 미세입단으로 만들고 이 미세입단이 왕수분해 과정에 포함될 수 있도록 하여, 토양에서의 중금속 농도 측정 시 결과의 균일성을 확보하고 시료 제조 시 발생할 수 있는 오차를 최소화 하는데 기여할 것으로 생각된다(Fig. 1). 다만, 토양 내 굵은 모래입자들(150 μm ~2 mm) 또한 분쇄되는데, 이 경우 규산염 입자의 일부로 존재하고 있어 왕수에 의해서는 용출되어 나오지 않는 중금속(i.e., intercalated heavy metals)이 물리적인 분쇄에 의해 용출이 유발될 우려가 있다. 이러한 문제는 현행 토양오염우려기준 '비고 4'에서도 동일하게 존재하므로, 향후 토양시료의 분쇄 방법과 조건에 따른 토양 입단과 입자의 크기 분포(큰 입단과 미세 입단을 구분하는 기준인 250- μm 를 포함)와 그에 따른 중금속 추출효율에 대한 연구가 수반될 필요가 있다.

4. 결론 및 제언

본 연구에서는 토양시료의 분쇄가 토양 내 중금속의 전 함량 분석 결과에 미치는 영향을 관찰하였다. 현행 토양 오염공정시험기준의 시료 조제 과정에서 분석대상시료의 2-mm 체거름 후 분쇄 과정을 포함하지 않고 150- μm 체거름을 수행할 경우, 미립자(< 150 μm)에 존재하는 중금속의 농도가 전체 토양시료를 대표하게 되므로 토양입도 분포 및 그에 따른 중금속 농도분포에 따라 왜곡된 전함량 분석 결과가 산출될 소지가 있다. 따라서 전체 토양시

료에 대한 대표성 있는 중금속 전함량을 결정하기 위해서는 현행 토양오염공정시험기준의 2-mm 체거름 후 대상 토양의 종류에 상관없이 시료분쇄 과정이 포함될 필요가 있다. 시료의 균질성 확보라는 기존 150- μm 체거름의 목적을 고려할 때, 분석대상시료를 150 μm 이하의 입도를 갖도록 분쇄하는 것이 합리적이다.

사 사

이 연구는 환경부의 토양 지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) project의 지원을 받아 수행되었습니다. 서울대학교 공학연구원의 기술적 지원에도 감사드립니다.

References

- Acosta, J.A., Cano, A.F., Arocena, J.M., Debela, F., and Martinez-Martinez, S., 2009, Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain), *Geoderma*, **149**(1-2), 101-109.
- Beamer, P.I., Elish, C.A., Roe, D.J., Loh, M., and Layton, D.W., 2012, Differences in metal concentration by particle size in house dust and soil, *J. Environ. Monit.*, **14**, 839-844.
- Brady, L.C. and Weil, R.R., 2010, Elements of the Nature and Properties of Soils, 3rd edition, Prentice Hall.
- Chen, Ming, and Ma, L.Q., 2001, Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 491-499.
- Jastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., and Rauret, G., 2002, Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta*, **462**, 59-72.
- KMOE (Korea Ministry of Environment), 2017, Official Test Methods of Soil Quality, 2017-22.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabong, E., and Berglund, M., 2006,

Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children, *Appl. Geochem.*, **21**, 1613-1624.

Luo, X.-S., Yu, S., and Li, X.-D., 2011, Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health, *Environ. Pollut.*, **159**, 1317-1326.

USEPA, 1996, Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, EPA/3052/SW-846.

Wang, X., Qin, Y., and Chen, Y., 2006, Heavy metals in urban roadside soils, Part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning, *Environ. Geol.*, **50**, 1061-1066.