

국내 토양오염 공정시험방법중  
중금속 관련 오염평가의 문제점과 개선책

오창환 · 유연희 · 이평구\* · 박성원\* · 이영엽

전북대학교 지구환경과학과 · \*한국자원연구소 환경지질부

**The controversial points and a remedy on evaluation of heavy metal contamination in standard method for examination of soil in Korea.**

**Chang Whan Oh, Youn Hee Yu, Pyeong Koo Lee\*, Sung Won Park\*, Young Yeob Lee**

*Dept. of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University*

*\*Division of Environmental Geology, Korea Institute of Geology Mining and Materials*

## ABSTRACT

Heavy metals are extracted from stream sediments, roadside soils and sediments and soils and tailings from mining area using partial extraction, acid digestion and HF-digestion. Compared to amounts of heavy metals extracted using partial extraction, those extracted using acid digestion are higher by 2.0~221 times in Cu, 2.4~2806 times in Pb, 1.3~121 times in Cd, 14.1~1300885 times in Fe, 1.2~272 times in Mn, 1.3~373 times in Zn, 2.2~1735 times in Cr. There is no special relationship between the extracted amounts of heavy metals using partial extraction and those using acid digestion. However, it is possible that there is a certain relationship between those using acid digestion and those using HF-digestion. Although partial extraction, which extracts less amounts of heavy metals(Cd, Cu, Pb) from soil compared to acid digestion, is used in domestic standard method for examination of soil, domestic soil standard for heavy metals in non-agricultural and industrial areas is higher than soil standard in foreign countries which use acid digestion. For improvement of the domestic standard method for assessment of soil, it is suggested to lower the domestic soil standard for heavy metals or to change pretreatment method for extracting heavy metals from partial extraction to acid digestion with modifying the soil standard.

**Key words :** Partial extraction, Acid digestion, HF-digestion, Heavy metals, Soil contamination

## 요약문

하천, 고속도로 주변, 광산지역으로부터 채취된 시료를 대상으로 용출법과 산분해법, 완전용해법의 세가지 전처리 방법을 적용하여 중금속을 추출하고 그 결과를 비교하였다. 전처리방법으로 용출법 사용시 중금속 추출량에 비해 산분해법 사용시의 중금속 추출량이 Cu는 2.0 ~ 221배, Pb는 2.4~2806배, Cd는 1.3~121배, Fe는 14.1~1300885배, Mn은 1.2~272배, Zn은 1.3~373배, Cr은 2.2~1735배 높게 나타났다. 용출법에 의한 중금속 추출량과 산분해법에 의한 중금속 추출량간에 특별한 상관관계가 없다. 이에 반해 산분해법 사용시 중금속 추출량과 완전용해법 사용시 중금속 추출량간에는 다소 상관관계가 있을 가능성이 있다. 국내와 국외의 비농경지 및 공장·산업지역 토양오염 기준치를 비교하여 볼 때 중금속(Cd, Cu, Pb)이 상대적으로 적게 추출되는 용출법을 사용하는 국내의 기준치가 중금속이 상대적으로 많이 추출되는 산분해법을 사용하는 외국의 기준치 보다 낮아야 함에도 불구하고 국내의 기준치가 외국보다 대부분 높게 책정되어있다. 개선책으로 용출법을 계속 적용하되 기준치를 낮추거나 아니면 전처리방법을 산분해법으로 바꾸고 기준치를 재조정하는 것이 필요하다.

**주제어 :** 용출법, 산분해법, 완전용해법, 중금속, 토양오염

## 1. 서 론

최근 산업화 및 도시화 그리고 대량소비로 인해 토양오염이 급격히 증가하고 있다. 이러한 인간의 활동에 의한 토양오염은 지하수와 지표수를 오염시키는 직접적인 원인이 되며, 토양의 기능을 상실시켜 산림 및 농작물의 생육손실을 초래하며 먹이사슬을 거쳐 사람과 동물에까지 해를 끼친다. 많은 오염지역들이 인구가 밀집된 대도시 주변에 위치하고 있어 오염된 장소의 정화가 시급하나 오염된 토양의 유해물질을 적절히 처리해서 처분하는 것은 매우 어렵고 그 처리비용이 엄청나기 때문에 토양오염은 거의 영구적인 환경오염 문제가 되고 있다<sup>1)</sup>. 따라서 토양오염을 미리 예방하는 것이 중요하며 토양오염을 예방하기 위해서는 제대로 된 토양오염을 평가하는 방법의 개발이 매우 중요하다.

현재 우리나라의 토양오염 공정시험방법에서는 토양 내 중금속(Cd, Cu, Pb) 오염평가를 위한 전처리방법으로 농경지와 비농경지 모두 0.1N HCl을 이용해 1시간동안 진탕하는 용출법을 사용하도록 하고 있다<sup>2, 3)</sup>.

일본에서는 전처리방법으로 농경지의 경우는 우리나라와 유사한 0.1N HCl을 이용한 용출법을 사용하고 있으나 비농경지에 있어서는 pH가 5.8~6.3인 환경에서 실시하는 용출법과 산분해법을 병행사용하고 있다<sup>4, 5, 6)</sup>. 이에 반해 미국과 캐나다, 독일을 비롯한 대부분의 나라의 경우 농경지와 비농경지에 모두 산분해법을 전처리방법으로 사용하고 있다<sup>4, 7, 8)</sup>.

회석산을 사용하는 용출법은 대체적으로 흡착되어 있는 중금속이 추출되지만, HCl 및 HNO<sub>3</sub>원액의 산과 유기물을 분해하는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하는 산분해법을 이용하는 경우 토양내 중금속 추출능력이 증가되어 용출법에 의해 추출될 수 있는 중금속류 외에도 풍화에 의해 생성된 철, 망간산화물과 유기물에 수반된 중금속을 추출시킬 수 있다<sup>9)</sup>. 이 외에도 완전용해법이 토양중금속분석의 전처리 방법으로 자주 사용되고 있는데<sup>10, 11, 12, 13)</sup> 완전용해법의 경우 HNO<sub>3</sub>와 HClO<sub>4</sub> 이외에 규산염 광물을 분해할 수 있는 HF를 사용함으로써 산분해법 사용시 추출되는 중금속 이외에도 원래 암석을 구성하고 있던 1차 규산염광물에 수반된 중금속까지 추출된다<sup>14)</sup>.

우리나라의 토양오염 평가는 중금속(Cd, Cu, Pb)이 상대적으로 적게 추출되는 용출법을 사용하고 있음에도 불구하고 일부 중금속에 대한 기준치는 중금속이 상대적으로 많이 추출되는 산분해법을 사용하는 국가의 기준치보다도 높게 책정된 문제점을 갖고있다<sup>4</sup>. 본 연구는 이러한 문제점을 자세히 알아보고 그에 대한 대책 제안을 목적으로 하천, 고속도로 주변, 광산지역으로부터 채취된 시료를 대상으로 용출법<sup>3</sup>과 산분해법<sup>15</sup>, 완전용해법<sup>14</sup>의 세가지 전처리 방법을 적용하여 중금속을 추출하고 그 결과를 비교하였다. 또한 일부 연구에서 산분해법과 용출법사용시 추출된 중금속량들 간에 상관성이 있는 것으로 보고 있으나<sup>16, 17</sup> 이는 시료마다 다를 수 있어 본 연구에서는 용출법과 산분해법 사용시 추출된 중금속량들 간의 상관성도 연구되었다.

## 2. 국내외 Cd, Cu, Pb 추출을 위한 토양전처리방법

Cd, Cu, Pb 추출을 위한 국내의 토양오염 공정시험방법상 전처리 방법과 일본, 미국, 그리고 독일과 네덜란드의 토양 전처리방법간의 장단점을 Table 1에 요약 제시하였다. 우리나라의 토양환경보전법에서는 용출법을 사용하고 있으며 10g의 시료에 50ml의 0.1N HCl을 가해 항온수평진탕기를 사용해 30℃에서 1시간동안 진탕한 후 분석전 5B또는 이와 동등한 여과자로 여과후 분석하게 되어있다<sup>2, 3</sup>. 국외의 전처리방법을 요약해 보면 다음과 같다<sup>4</sup>. 일본은 농경지에 사용하는 용출법의 경우 우리나라와 유사하고, 용출법과 산분해법을 같이 사용하고 있는 비농경지의 경우 용출법은 HCl과 NaOH을 사용해 용출액의 pH를 5.8~6.3으로 조절한 후 고체와 용출액을 1:10 (W : V)이 되도록 혼합후 상온상압에서 6시간 진탕한 후 1μm의 여과자로 여과하거나 원심분리(3000rpm, 20분간)후 분석한다. 또한 산분해법은 시료 5g에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ml, HNO<sub>3</sub> 5ml, HClO<sub>4</sub> 20ml가해 비등점이하로 처리해 끓지 않게 가열하여 5B여과자로 여과후 분석하도록 되어있다<sup>4, 5</sup>. 미국의 경우 EPA에서 권장하는 전처리는 산분해법(EPA method 3050A)으로 1~2g의

시료에 1:1 HNO<sub>3</sub> 10ml가해 95℃에서 10~15분간 끓인 후 냉각하고 여기에 HNO<sub>3</sub> 5ml가해 30분간 처리 한다. 끓지 않도록 데워 5ml가 되도록 하고 여기에 2 ml의 물과 3ml의 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 가해 가열판에서 괴산화수소반응을 행한다. 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1ml씩 가하면서 거품이 최소화될 때까지 반복한 후 HCl 5ml와 증류수 10ml가해 가열판에서 끓지 않게 15분간 가열한다. 위의 모든 조작은 watch glass를 덮은 상태에서 환류로 행한다<sup>4, 7</sup>. 독일과 네덜란드의 경우는 왕수분해법을 사용하고 있는데 시료 약 3g에 HNO<sub>3</sub>, HCl을 1:3으로 혼합한 왕수를 28ml가해 가열하고 강력한 기포가 발생되면 왕수를 소량씩 첨가하여 처리한다. 그리고 0.5M HNO<sub>3</sub> 10ml를 가해 환류응축조와 연결한다. 이것을 상온에서 2~3시간 방치 후 2시간동안 가열한 후에 0.5M HNO<sub>3</sub>로 응축조와 흡수조내를 세척후 정치시켜 상동액을 분석한다<sup>4, 8</sup>. 현재 국내의 일반 실험실에서 행하고 있는 완전용해법은 다음과 같다. 테프론비이커에 시료 0.1g을 담은 후 HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>를 4:4:1로 혼합한 혼합산을 5ml씩 넣은 후 뚜껑을 닫고 약 200℃에서 약 12시간동안 가열후 뚜껑을 연후 4시간정도 가열해 산을 모두 증발시킨다. 거의 증발되었을 때 혼합산을 2ml넣고 가열과 증발과정을 반복한다. 분해가 잘 되지 않은 경우는 HClO<sub>4</sub>나 HNO<sub>3</sub>처리를 여러번 반복하거나 위의 과정을 한번 또는 두번 더 반복한다. 분해가 모두 끝나면 건조된 시료는 화색의 케이크 모양으로 되는데 여기에 1% HNO<sub>3</sub> 5~10ml를 가해 약 150℃에서 가열해 건조시키고, 시료를 식힌 후 1% HNO<sub>3</sub>용액을 이용해 저울에서 50.00g까지 맞춘다. 처리된 시료는 0.45μm의 membrane filter로 여과후 분석한다<sup>14</sup>.

토양내에 중금속은 1차광물과 2차광물내, 유기물내에 함유되어있거나 광물들의 표면에 흡착되어있다<sup>9</sup>. 1차광물이란 암석형성시 생성된 광물을 지시하며 이들은 대부분 Si, Al을 함유하고 있기 때문에 총괄적으로 규산염광물이라고도 한다. 1차광물내의 중금속들은 광물격자내에 포함되어 있으며 1차광물은 분해가 어렵기 때문에 규소를 분해하는 HF를 이용해 분해하지 않는 한 추출이 어렵다<sup>17</sup>. 2차광물은 1차광물이 풍

**Table 1. Comparison between pretreatment methods and foreign used for extracting heavy metals from non-agricultural soil**

Analytical Method		Korea	Japan		U.S.A. EPA Method 3050A	Germany Netherland
		Partial extraction	Partial extraction	Acid digestion	Acid digestion	Acid digestion (aqua regia)
Method	Reagent	HCl	HCl, NaOH	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl	HNO <sub>3</sub> , HCl
	Concentration or pH	0.1N (1N for As)	5.8 ~ 6.3	formulated concentrate	formulated and diluted concentrate	formulated concentrate
	Process Temperature	30 °C	room T, atmospheric pressure	below boiling	below boiling	heating after processing at room T.
	Stirring Method	agitation	agitation	heating	reflux	reflux
	Final Processing	filtering using 5B	filtering using 1 μm or centrifuging	filtering using 5B	centrifuging or filtering using Whatman No.41	collecting upper liquid after standing
	Steps for acid treatment	1step	1step	2step	3step	3step
	Apparatus	shaker	shaker	Hot plate	reflux	reflux
	Process Time	agitated for 1hr	agitated for 6hr	more than 1day	more than 1day	more than 1day
Extract ability	Extract absorbed HM	○	○	○	○	○
	Extract HM in secondary mineral	△(?)	×	○	○	○
	organic substance	×	×	(HClO <sub>4</sub> )	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	(?)

○, extractable ; △, maybe extractable ; ×, not extractable

HM, heavy metal

Method in the table are modified from Oh(1997)

화되어 토양이 발달되는 도중에 재결합된 광물을 말하며 흔히 점토광물이라 부르는 규산염광물과 산화물, 수산화물 광물로 구분된다. 2차광물은 1차광물에 비해 쉽게 분해된다. 따라서 점토광물을 제외한 2차광물격

자내에 포함된 중금속은 HF사용 없이 HCl과 HNO<sub>3</sub> 원액의 산을 사용하여 추출할 수 있다<sup>17</sup>. 광물등의 표면에 흡착된 중금속들과 탄산염광물에 수반된 중금속은 탄산염광물을 제외한 2차광물내 중금속보다도 더

쉽게 추출되기 때문에 희석산에 의해서도 추출될 수 있다. 유기물내에 존재하는 중금속은  $H_2O_2$  혹은  $HClO_4$ 를 사용하거나 왕수를 사용해 유기물을 분해함으로써 추출할 수 있다<sup>14</sup>.

각 전처리방법시 사용하는 산용액을 비교해보면 토양에 흡착된 중금속은 용출법과 산분해 모두에서 추출되지만 2차광물내 포함된 중금속은 산분해법을 사용할 경우에는 추출되나 용출법사용시에는 탄산염광물을 포함한 2차광물내 중금속 일부만이 추출될 것으로 예상된다(Table 1). 유기물내 함유된 중금속들은 유기물을 분해하기 위하여  $HClO_4$ 나  $H_2O_2$ 를 이용하는 산분해법에서는 추출되며 왕수에 의한 산분해법에서도 추출된다<sup>14</sup>. 따라서 산분해법 사용시에는 흡착된 중금속 및 2차광물내 중금속 이외에 유기물내의 중금속도 추출된다. 완전용해법 사용시에는 유기물처리를 위한  $HClO_4$ 뿐만 아니라 HF를 사용하기 때문에 흡착되어 있거나 2차광물과 유기물에 수반되는 중금속뿐만 아니라 1차광물내의 중금속까지 모두 추출해 낼 수 있다<sup>14</sup>. 산분해법 사용시에도 원액산을 사용하기 때문에 일부 1차광물에 수반된 중금속이 추출될 것으로 예상된다. 산을 처리하는 단계는 용출법은 1단계 1회이나 산분해법은 2단계 또는 3단계, 완전용해법은 3단계이상이며 처리시간은 용출법은 우리나라의 경우 1시간, 일본은 6시간이었고 산분해법과 완전용해법은 대략 1일 이상이 소요된다. 결과적으로 용출법은 전처리의 시간이 적게들고 간단하나 대체적으로 흡착된 중금속과 2차광물내 일부 중금속만을 추출해내는 반면 산분해법은 시간은 많이 걸리나 이차광물과 유기물내의 중금속도 추출해낼 수 있고, 완전용해법도 시간은 많이 걸리나 1차 및 2차광물 그리고 유기물내의 중금속을 모두 추출해 낼 수 있다. 이러한 사실은 본 논문의 '연속추출 결과와 전처리방법별 결과비교 부분'에서도 잘 증명되고 있다.

### 3. 시료채취 및 분석방법

#### 3.1 시료채취

전처리별 중금속 추출량 비교를 위하여 전주시 하천

퇴적물시료와 호남고속도로변 토양 및 퇴적물시료, 광산지역 광미나 토양시료가 사용되었다. 전주시 하천 퇴적물시료는 전주시내를 관통하는 삼천천과 전주천에서 98년 5월(7차)에 17개, 98년 8월(8차)에 19개의 퇴적물 시료를 채취하였다. 호남고속도로변 토양 및 퇴적물시료는 양촌휴게소에서 여산휴게소 사이에서 자동차에 의해 오염되었을 것으로 예상되는 장소에서 97년 7월(1차)에 7개, 98년 2월(2차)에 13개의 토양시료를 채취하였다. 광산지역시료는 충청도 일대의 덕곡, 삼보연철, 대화, 칠용, 보양, 유창, 임천, 만장, 서보, 대영, 구봉, 금풍, 당두의 13개광산의 광미, 폐석더미 및 주변 오염토양을 대상으로 모두 49개의 시료를 채취하였다.

#### 3.2 분석방법

이번 연구에서 토양 전처리방법의 비교실험에 이용한 전처리방법을 Table 2에 나타내었다. 용출법 전처리시 토양오염 공정시험방법에 제시된 0.1N의 HCl이 용해 30°C에서 1시간 진탕하는 방법을 이용했고<sup>9</sup> 산분해법 전처리시는 1g의 시료에  $HNO_3$  5ml를 가해 110°C에서 증발시키고, 건조되면  $HNO_3$ 와  $HClO_4$ 를 5 : 1로 혼합한 혼합산 10ml를 가한 후 110°C에서 증발, 건조되면 6N의 HCl 10ml를 가해 뚜껑을 닫고 30분간 끓여준후 중류수를 가해 25ml로 정량하는 방법<sup>15</sup>을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 산분해법은 미국의 산분해법과는 동일하지는 않지만 미국의 산분해법에서 사용되는 산과 전처리과정이 크게 다르지 않아 추출되는 중금속양에 큰 차이가 없을 것으로 예상되며 미국 산분해법에 비해 실험과정이 간편하다. 완전용해법은 앞에 국내외 토양전처리 방법에서 제시된 방법을 사용하였으며 0.1g의 시료를 혼합산을 이용해 처리한 후 50ml로 정량하였다<sup>14</sup>. 그 결과 용출법, 산분해법, 완전용해법의 전처리과정에서 시료들이 각각 5배, 25배, 500배로 희석되었다. 전주시 하천 퇴적물시료와 호남고속도로변 토양 및 퇴적물시료에 대하여는 앞에 언급된 3가지 방법의 전처리 수행후 화학분석이 실시되었다. 광산지역 광미 및 토양시료의 경우 용출법과 산분해법의 전처리 방법만 실시되었으며 완전용해법은 실

시되지 않았다. 호남고속도로변 토양과 퇴적물시료 일부를 Tessier et al.의 연속추출법<sup>18)</sup>을 이용해 전처리 후 분석하였고 각 단계별 추출결과를 용출법/산분해법/완전용해법 사용시의 중금속 추출결과와 비교하였다.

ICP-AES(SPECTRO社)를 이용해 전처리한 시료

내의 Cr, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb, Fe의 7개중금속 원소가 측정되었다. 각 원소들의 분석하한값 (Detection Limit)을 살펴보면 다음과 같다. Cr은 0.0016 ± 0.00001ppm, Cd는 0.0047 ± 0.00327ppm, Cu는 0.0023 ± 0.0008ppm, Pb는

**Table 2.** The pretreatment methods used in this study

Analytical Method	Partial extraction	Acid digestion	HF-digestion
Reagent	HCl	HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , HCl	HNO <sub>3</sub> , HF, HClO <sub>4</sub>
Concentration	0.1N	formulated and diluted concentrate	formulated concentrate
Process Temperature	30°C	110°C	200°C
Stirring Method	agitation	heating	heating
Process Time	1hr	1 ~ 2day	2 ~ 3day
Filter	0.45 μm	0.45 μm	0.45 μm
Extract absorbed HM	○	○	○
Extract HM in secondary mineral	△(?)	○	○
Extract HM in organic substance	×	○	○
Extract HM in primary mineral	×	△(?)	○

○, extractable ; △, maybe extractable ; ×, not extractable

HM, heavy metal

**Table 3.** The range and average for the ratio of the amounts of heavy metals extracted using acid digestion(HAD) and HF-digestion method(HHD) compared to those extracted using partial extraction method(HPE)

	HAD/HPE				HHD/HPE		
	Chon ju stream sediment	roadside soils and sediments along Honam expressway	soils and tailings from mining areas	average	Chon ju stream sediment	roadside soils and sediments along Honam expressway	average
Cu	2.6 ~ 221	2.2 ~ 173	2.0 ~ 112	15.7	1.6 ~ 203	2.9 ~ 274	17.1
Pb	3.8 ~ 19.8	2.9 ~ 160	2.4 ~ 2806	104	7.1 ~ 137	3.7 ~ 327	27.1
Cd	8.4 ~ 32.5	7.2 ~ 121	1.3 ~ 70.4	17.3	12.6 ~ 54.8	7.9 ~ 139	29.8
Fe	14.2 ~ 343	47.4 ~ 123000	14.1 ~ 1300885	36861	14.3 ~ 356	58.2 ~ 128000	230
Mn	2.0 ~ 41.4	2.4 ~ 19.3	1.2 ~ 272	16	1.8 ~ 60.7	2.3 ~ 24.3	6.3
Zn	2.2 ~ 373	1.9 ~ 18.8	1.3 ~ 59.8	12.7	2.6 ~ 63.5	2.1 ~ 33.8	16.3
Cr	16.6 ~ 145	39.2 ~ 1735	2.2 ~ 760	165	22.7 ~ 183	55.2 ~ 2192	216

$0.0113 \pm 0.00004\text{ppm}$ , Mn은  $0.0007 \pm 0.00039\text{ppm}$ , Fe는  $0.0059 \pm 0.00036\text{ppm}$ 이다. 분석시 시료 10개마다 LPC(Lab. Performance Check Solution)를 분석해  $\pm 10\%$ 벗어나면 다시 검정곡선(Calibration Curve)을 작성함으로써 Quality Control을 실시하였다. 본 실험실에서 사용된 LPC로써 측정된 평균오차범위는 Cr은  $\pm 2.08\%$ , Mn은  $\pm 1.39\%$ , Cu는  $\pm 4.50\%$ , Zn은  $\pm 6.64\%$ , Cd는  $\pm 0.38\%$ , Pb는  $\pm 2.37\%$ , Fe는  $\pm 0.81\%$ 이다.

#### 4. 연구결과

##### 4.1 전처리방법별 분석결과 비교

전주시 하천 퇴적물시료와 호남고속도로변 토양 및 퇴적물시료, 광산지역 광미 및 토양시료를 토양오염 공정시험방법상의 용출법, 산분해법, 완전용해법으로 전처리한 후 분석한 결과는 다음과 같다. 전주시 하천 퇴적물시료와 호남고속도로 토양 및 퇴적물시료의 대부분에서 Cu, Pb, Cd, Zn, Cr은 완전용해>산분해>용출순으로 많았다. 예외로써는 Cu의 경우 전주시 하천 퇴적물시료 35개중 15개가 산분해>완전용해>용출순이었고, Pb는 호남고속도로변시료 20개중 5개 시료에서 Cd는 전주천 하천퇴적물시료 5개와 호남고속도로변 시료 7개에서 그리고 Zn은 전주시 하천퇴적물시료 1개와 호남고속도로변 시료 1개에서 산분해법 사용시의 중금속추출량이 완전용해법 사용시의 중금속 추출량보다 컸다. 그러나 Fe, Mn은 대부분의 시료에서 산분해>완전용해>용출순이었으며 예외로는 Fe의 경우 전주시 하천시료 10개, 호남고속도로변 시료 2개에서 그리고 Mn의 경우 전주시 하천시료 10개, 호남고속도로변 시료 5개에서 완전용해>산분해>용출순으로 나타났다.

각 시료들을 용출법으로 전처리시 추출된 중금속량을 1로 보고 산분해법과 완전용해법으로 전처리시 추출된 중금속량을 상대적으로 비교한 상대값의 범위는 Table 3과 같다. 각 시료별로 범위가 각각 다르게 나타났으며 모든 시료를 기초로 한 용출법에 대한 산분해법 사용시 중금속 추출량의 상대값의 범위는 Cu는

$2.0\sim 221$ , Pb는  $2.4\sim 2806$ , Cd는  $1.3\sim 121$ , Fe는  $14.1\sim 1300885$ , Mn은  $1.2\sim 272$ , Zn은  $1.3\sim 373$ , Cr은  $2.2\sim 1735$ 이다(Table 3). Fe, Pb, Cr은 각 시료별 상대값 범위의 변화가 심하며 그중 Fe가 가장 변화가 심하다. Fe, Pb, Mn은 광산시료에서 가장 높은 값을 보이면서 범위가 넓게 나타난다. 이에 반해 Zn, Cu는 전주시 하천 퇴적물시료에서 가장 높은 값과 넓은 범위가 나타난다. 그리고 Cd와 Cr의 경우 고속도로변 시료에서 가장 높은 값과 넓은 범위가 나타난다. 용출법 사용시 추출된 중금속량에 대한 산분해법 사용시 추출된 중금속의 상대값 평균치는 Fe(36861)가 가장 높고 그 다음으로 Cr(165), Pb(104)순이고 나머지는 18이하로 낮게 나왔다. 용출법에 대한 완전용해법 사용시의 중금속 추출량의 상대값의 범위는 Cu는  $1.6\sim 274$ , Pb는  $3.7\sim 327$ , Cd는  $7.9\sim 139$ , Fe는  $14.7\sim 128000$ , Mn은  $1.8\sim 60.7$ , Zn은  $2.1\sim 63.5$ , Cr은  $22.7\sim 2192$ 이다(Table 3). 시료별로 보면 호남고속도로 시료의 경우 전주시 하천시료에 비해 Fe와 Cr은 약 3배이상 넓은 범위를 보여주며 Pb, Cd는 2~3배, Cu는 약 2배 이내의 넓은 범위를 보여준다. 이에 반해 Mn과 Zn의 경우 전주시 하천 시료가 호남고속도로 시료에 비해 약 2~3배의 넓은 범위를 보여준다. 용출법 사용시 추출된 중금속량에 대한 완전용해법 사용시 추출된 중금속량의 상대값 평균치는 Fe(230)가 가장 높고 그 다음으로 Cr(216)이 높으며 나머지 원소들은 30이하로 낮게 나왔다.

전처리 방법에 따른 분석결과 용출법 사용시 전체 시료중 최소 혹은 최대 중금속 추출량을 나타낸 시료가 산분해법과 완전용해법 사용시 전체 시료중 최소 혹은 최대 중금속 추출량을 나타내지는 않았다. 그리고 용출법 사용시의 중금속 추출량에 대한 산분해법 사용시 중금속 추출량의 최소, 최대 상대값을 나타낸 시료가 두 전처리 방법간의 중금속 추출량 차이에 있어서 최소, 최대값을 보이지는 않는다. 따라서 전처리 방법별 상대적인 중금속 추출량 상대비는 시료내 총 중금속량의 차이가 아니라 시료내 중금속의 존재 형태의 차이에 의해 좌우되는 것으로 생각된다. 즉 용출법으로 전처리시 추출된 중금속량에 대한 산분해법과 완

전용해법으로 전처리시 추출된 중금속량의 상대값이 낮은 시료내에는 상대적으로 전체 중금속에 대한 흡착 상태로 존재하는 중금속비가 높기 때문일 것으로 예상된다. 이와 반대로 용출법으로 전처리시 추출된 중금속량에 대한 산분해법과 완전용해법으로 전처리시 추출된 중금속량의 상대값이 높은 시료에서는 상대적으로 흡착된 형태의 중금속량이 낮고 산화물이나 유기물, 1차광물내에 존재하는 중금속량이 높기 때문이다.

#### 4.2 전처리방법별 추출량의 상관관계

본 연구에서는 용출법과 산분해법, 완전용해법 사용시 추출된 중금속량에 있어서 상관관계를 살펴 보았다. 용출법과 산분해법 사용시의 중금속 추출량간의 상관관계는 Fig. 1, 2와 같다. 전주시 하천 퇴적물시료와 호남고속도로변시료의 경우에 있어서 Cu, Zn의 경우 다른 원소들에 비해서 산분해법과 용출법 사용시의 중금속 추출량간에 다소 상관성이 있어 보이며, 이는 용출법에서 추출된 중금속량과 산분해법에서 추출된 중금속량의 차이가 크지 않기 때문이다. 용출법과 산분해법 사용시 중금속 추출량의 차이가 매우 큰 Fe, Cr, Cd의 경우 상관성을 볼 수 없었다. Pb와 Mn의 경우는 중금속 추출량 차이가 아주 크지 않지만 상관관계를 보여주지 않는다. 광산시료의 경우 모든 원소에서 상관성을 볼 수 없었다. 전주시 하천 퇴적물시료와 호남고속도로변 시료, 광산지역 시료로 부터의 시료를 대상으로 이들의 상관관계를 통계학적으로 접근하기 위해 선형회귀분석을 이용하였다. 그 회귀식은 다음과 같다. 여기서 Y는 용출법 사용시의 중금속 추출량이며, X는 산분해법 사용시의 중금속추출량이다.

$$\begin{array}{lll} \text{Cu} & Y=8.4571X & R^2=0.2179 \\ \text{Pb} & Y=45.776X & R^2=0.2237 \\ \text{Cd} & Y=6.3667X & R^2=0.1353 \\ \text{Fe} & Y=23.332X & R^2=-0.3357 \\ \text{Mn} & Y=39.003X & R^2=0.3431 \\ \text{Zn} & Y=8.2222X & R^2=0.3182 \\ \text{Cr} & Y=0.3201X & R^2=-0.6140 \end{array}$$

용출법과 산분해법 사이의 중금속 추출량은 전체 시

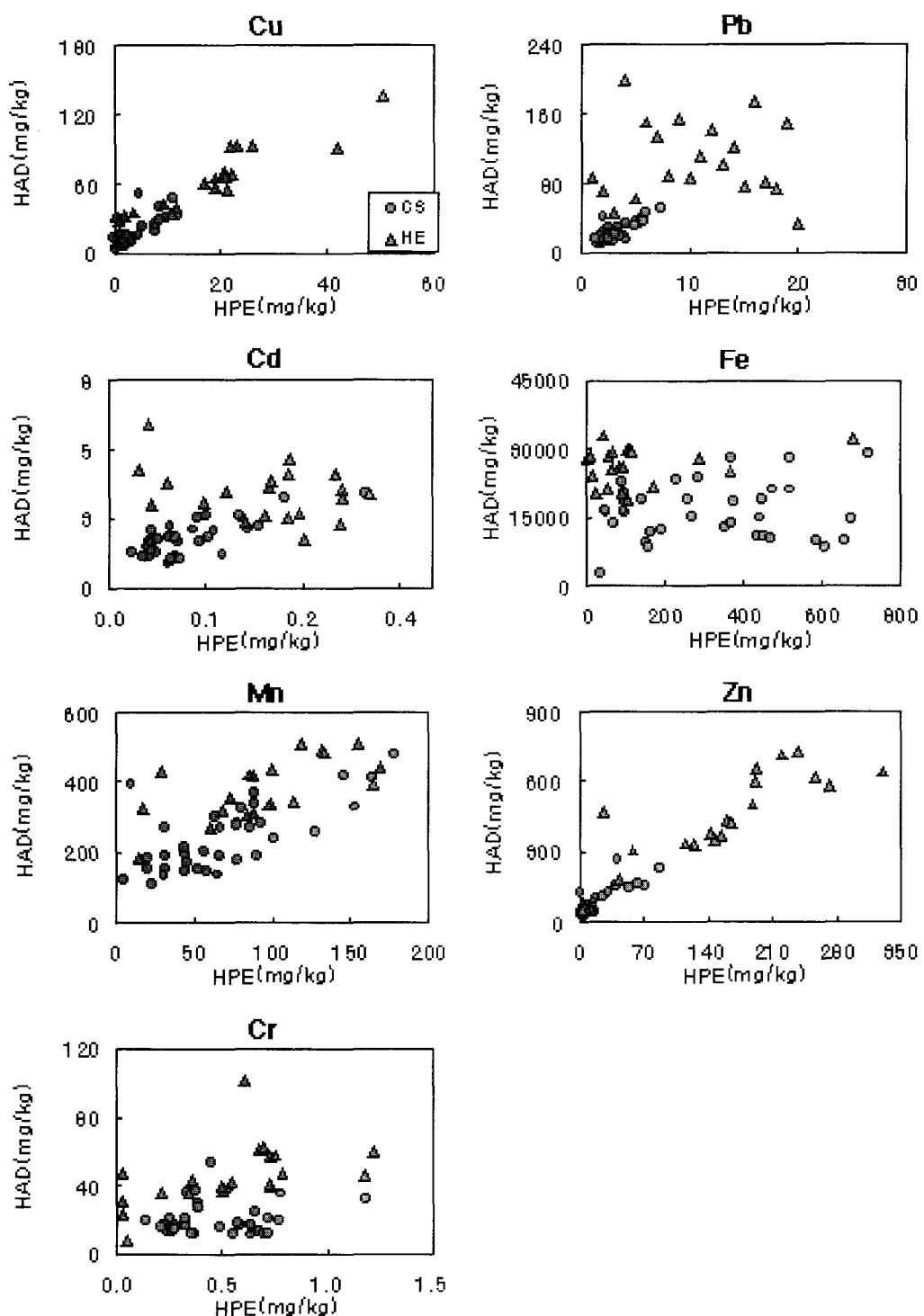
료를 대상으로 볼 때 특별한 상관관계를 보이지 않는다.

용출법과 완전용해법 사용시의 중금속 추출량간의 상관관계는 용출법과 산분해법 사용시의 중금속 추출량간의 상관관계와 유사하다. 용출법과 산분해법 그리고 용출법과 완전용해법 결과간에 특별한 상관관계가 없는 것과 달리 산분해법과 완전용해법 사이에서는 상관관계가 있을 가능성이 있고 특히 Zn, Cr에서 매우 뚜렷하게 보인다(Fig. 3). 그 회귀식은 아래와 같다.

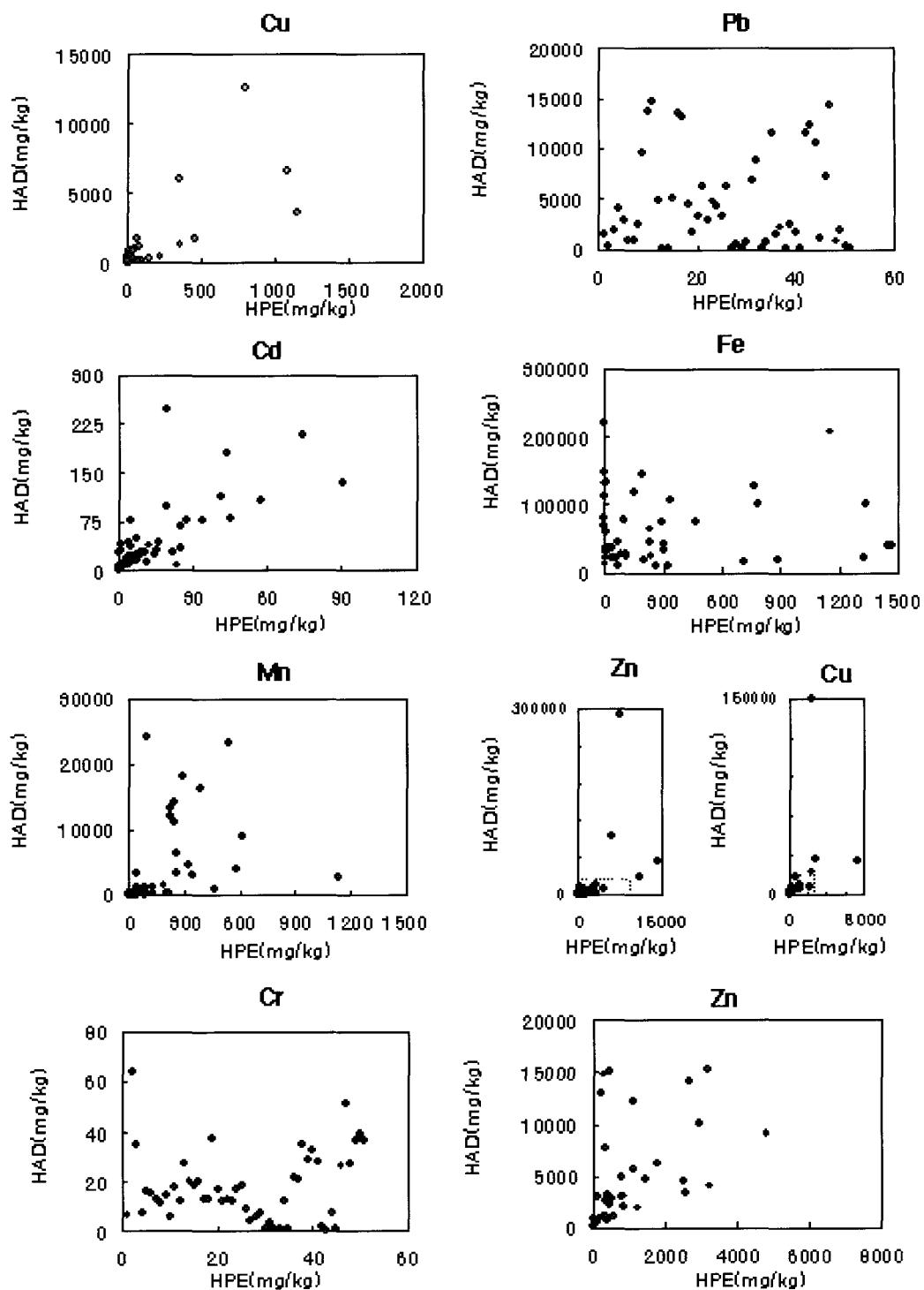
$$\begin{array}{lll} \text{Cu} & Y=1.3598X & R^2=0.8299 \\ \text{Pb} & Y=1.1967X & R^2=0.2347 \\ \text{Cd} & Y=1.0904X & R^2=-0.0661 \\ \text{Fe} & Y=0.8662X & R^2=0.6894 \\ \text{Mn} & Y=0.9268X & R^2=0.5506 \\ \text{Zn} & Y=1.1193X & R^2=0.9928 \\ \text{Cr} & Y=1.5404X & R^2=0.9275 \end{array}$$

#### 4.3 연속추출분석결과와 전처리 방법별 결과비교

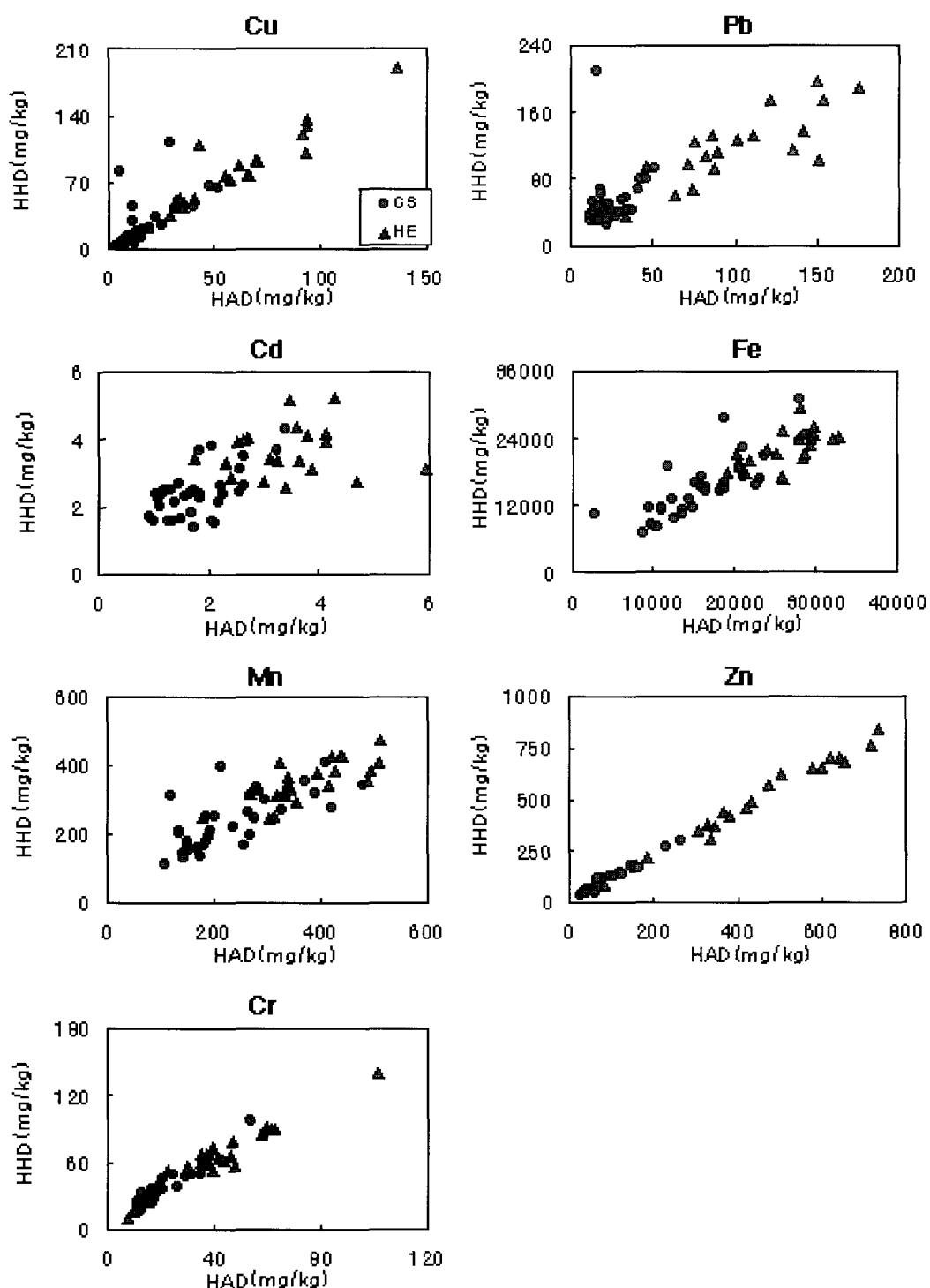
호남고속도로변 토양시료일부에 대해 Tessier et al.이 제시한 연속추출<sup>18)</sup>을 실시하였고 이 연속추출의 각 단계별 중금속 추출량을 용출법, 산분해법 사용시의 중금속 추출량과 비교해 보았다. 연속추출 2단계까지 중금속 추출량의 합과 연속추출 3단계까지 중금속 추출량의 합을 용출법 사용시의 중금속 추출량과 비교하여 보았다(Fig. 4). Cr, Mn의 경우 모든 시료에서 연속추출 3단계까지 중금속 추출량의 합 > 연속추출 2단계까지 중금속 추출량의 합 > 용출법 사용시의 중금속 추출량순으로 나타났다. Zn, Pb, Fe는 용출법 사용시의 중금속 추출량이 연속추출 2단계까지 중금속 추출량의 합보다 높은 경우와 낮은 경우가 비슷하게 나타난다. 또한 모든 시료에서 용출법 사용시의 중금속 추출량이 연속추출 3단계까지 중금속 추출량의 합보다 낮게 나왔다. Fe의 경우 연속추출 3단계까지 중금속 추출량의 합과 용출법 사용시의 중금속 추출량간의 합량차이는 10배 이상으로 매우 컸다. Cu의 경우는 2차 1-1 한개 시료를 제외하고는 용출법 사용시의 중금속 추출량이 연속추출 2단계까지 중금속 추출량의 합보다



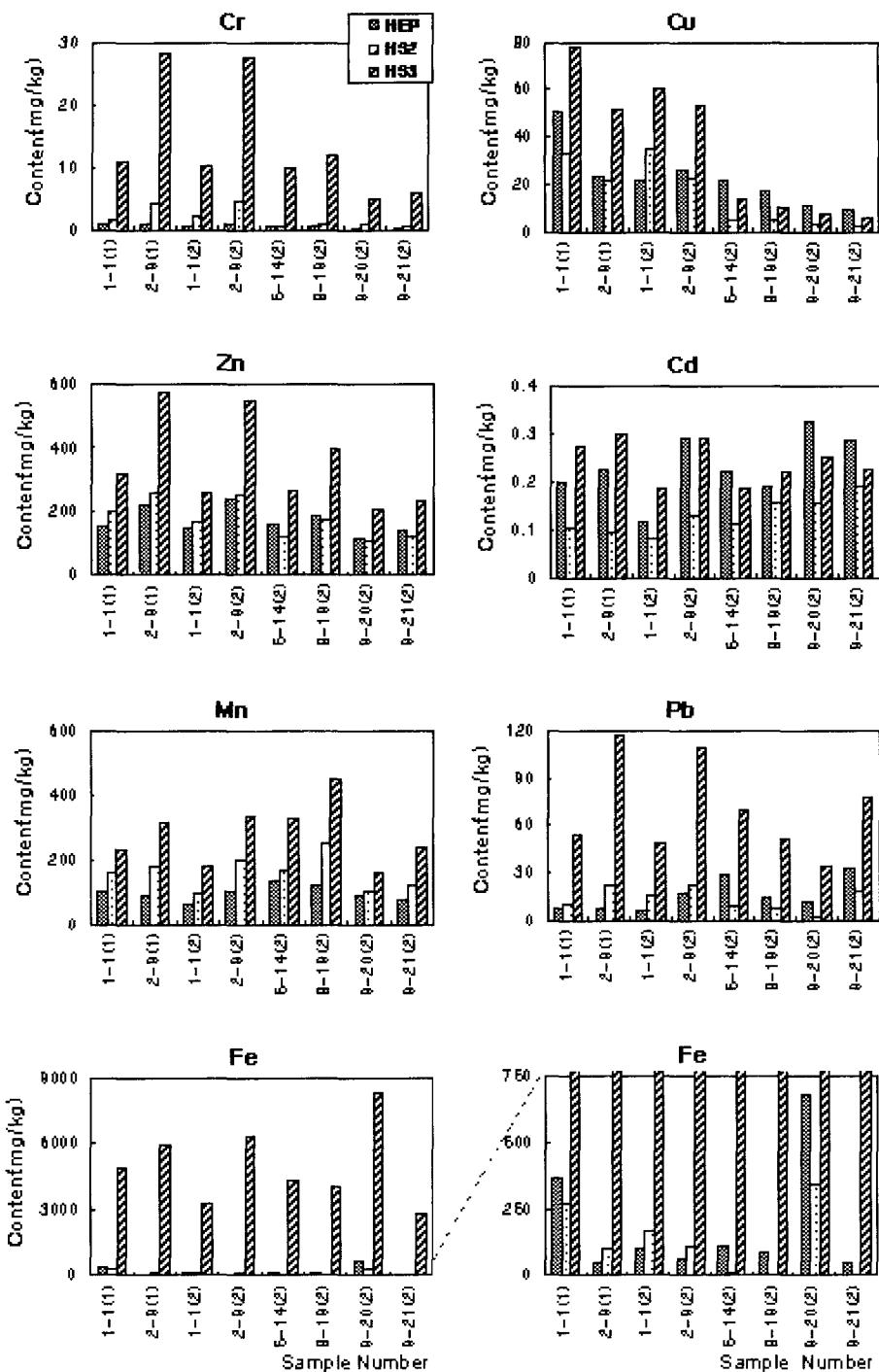
**Fig. 1.** The relationship between the extracted amounts of heavy metals using partial extraction method and those using acid digestion method from Chonju stream sediments(CS) and roadside soils and sediments along Honam expressway(HE). The same abbreviations in Table 3 are used.



**Fig. 2.** The relationship between the extracted amounts of heavy metals using partial extraction method and those using acid digestion method from soils and tailings from mining areas. The same abbreviations in Table 3 are used.



**Fig. 3.** The relationship between the extracted amounts of heavy metals using acid digestion method and those using HF-digestion method from Chonju stream sediments(CS) and roadside soils and sediments along Honam expressway(HE). The same abbreviations in Table 3 are used.



**Fig. 4.** The comparison among HPE, HS2 and HS3 in soils and sediments along Honam expressway. HS2 and HS3 are sums of extracted amounts of heavy metal using sequential extraction method, respectively, up to 2nd and 3rd fraction. Same abbreviations in Table 3 are used. The numbers within parenthesis indicate the time of survey(1, 1st survey ; 2, 2nd survey).

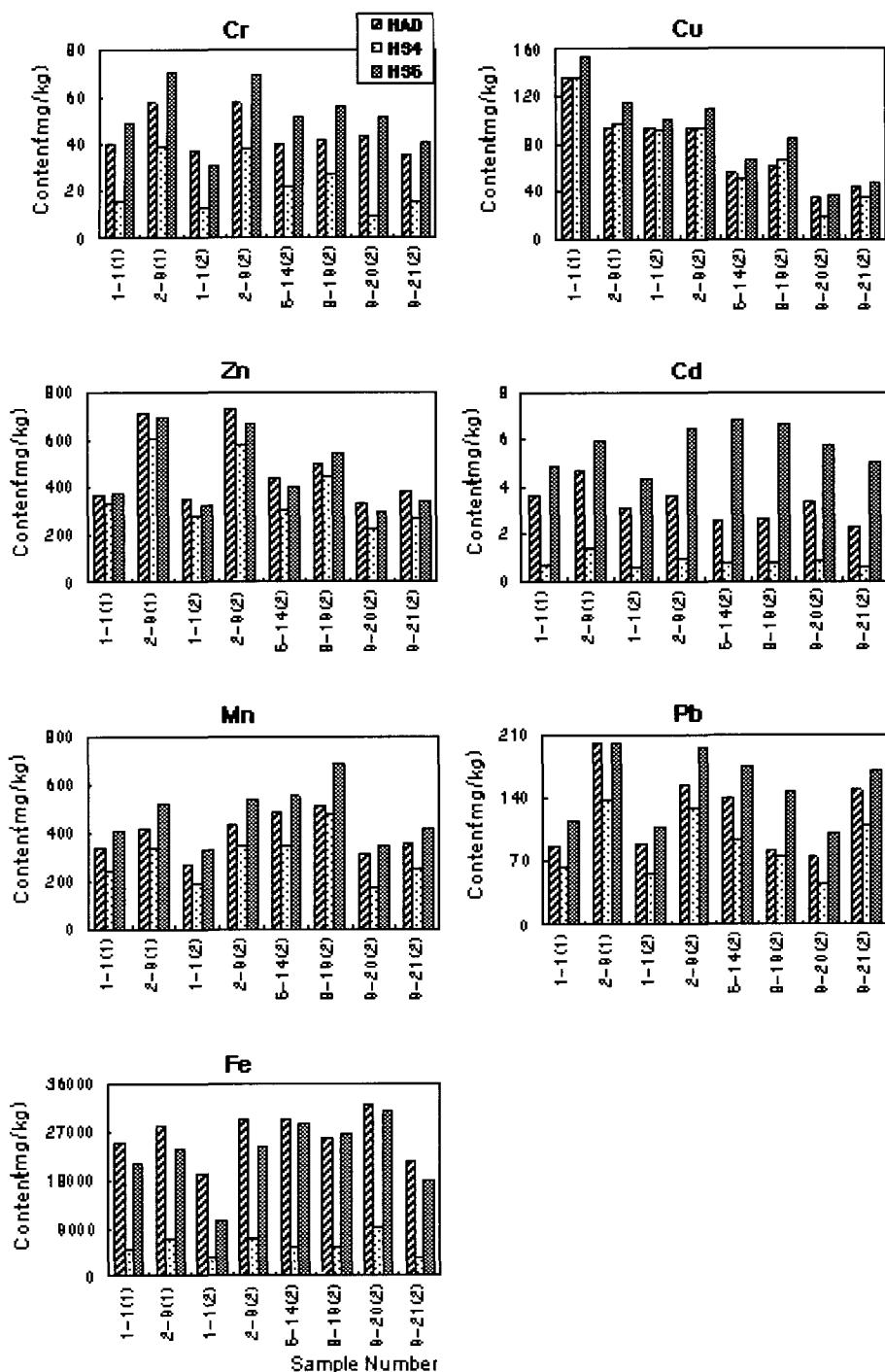
높게 나타났고, 연속추출 3단계까지 중금속 추출량의 합과 비교시 4개의 시료에서는 용출법 사용시의 중금속 추출량이 높게 그리고 다른 4개 시료에서는 낮게 나타났다. Cd는 모든 시료에서 용출법 사용시의 중금속 추출량이 연속추출 2단계까지 중금속 추출량의 합보다는 높게 나왔으나 연속추출 3단계까지 중금속 추출량의 합과 비교시 3개의 시료에서 용출법 사용시의 중금속 추출량이 높게 그리고 5개 시료에서는 낮게 나타났다. 이들 결과를 종합하여 볼때 Cu에서 3개 시료와 Cd의 2개 시료를 제외한 모든 시료에서 용출법 사용시 연속추출 3단계까지 중금속 추출량의 합보다 적은 중금속이 추출되었다. 그리고 모든 원소와 모든 시료에서 용출법 사용시 중금속 추출량은 연속추출 4단계까지 중금속 추출량의 합보다 적었다. Tessier et al.의 연속추출법 사용시 1단계에서는 흡착된 중금속이 2단계에서는 탄산염 2차광물내 중금속이 그리고 3단계에서는 철, 망간 산화물을 포함하는 2차광물내 중금속이 그리고 4단계에서는 유기물내의 중금속이 추출됨을 고려할때 이러한 분석결과는 용출법 사용시 Cu, Cd의 일부 시료를 제외하고는 흡착된 중금속과 2차광물내 중금속의 일부가 추출됨을 지시한다. 이는 앞서 Table 2에서 나타낸 것과 같이 용출법은 흡착된 중금속과 2차광물내의 중금속을 일부 추출한다는 사실을 지지한다. Cu와 Cd 일부시료의 경우 분석자료만으로는 용출법 사용시 유기물내의 중금속이 추출되는 것처럼 나타나나 연속추출법 사용시 각 단계가 정확히 분리되지 않는 것을 고려할때 유기물내의 중금속이 추출되었는지는 분명치 않다<sup>18</sup>.

연속추출 4단계까지 중금속 추출량의 합과, 연속추출 5단계까지 중금속 추출량의 합을 산분해법 사용시의 중금속 추출량과 비교하여 보았다(Fig. 5). Cu는 1차 2-9시료와 2차 8-19시료에서만 연속추출 4단계까지 중금속 추출량의 합이 산분해법 사용시의 중금속 추출량보다 약간 높게 나타났으나 그 차이는 1.1배 이 하였으며 다른 시료에서는 유사하거나 낮았다. Cu 이외의 원소에서는 산분해법의 사용시의 중금속 추출량이 연속추출 4단계까지 중금속 추출량의 합보다 높게 나타났다. Cr과 Cd의 경우 산분해법 사용시의 중금속

추출량이 연속추출 4단계까지 중금속 추출량의 합보다 1.5~4배 많았으며, Mn, Pb의 경우는 1.1~1.7배 많았다. Cu, Cr, Cd, Mn, Pb에서는 산분해법 사용시의 중금속 추출량이 연속추출 5단계까지 중금속 추출량의 합보다 낮게 나타났다. 하지만 Fe의 경우 2차 8-19 이외의 시료에서 그리고 Zn의 경우 6개의 시료에서 산분해법의 사용시의 중금속 추출량이 연속추출 5단계까지 중금속 추출량의 합보다 높게 나타났다. 연속추출 5단계에서 일부 1차광물내 중금속이 추출됨을 고려할 때 이러한 분석결과는 앞서 Table 2에서 나타낸 것과 같이 산분해법 사용시에는 유기물내의 중금속은 물론 일부 1차광물내의 중금속을 추출한다는 사실을 지지한다. 여기서 논의된 결과들은 제한된 시료로부터 얻어진 결과이기 때문에 이를 확인하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

## 5. 토 의

기존 연구에서 광산시료에 한해서 산분해법과 용출법 사용시 추출된 중금속량들 간에 통계적으로 유의한 양의 상관성이 있는 것으로 발견되었다<sup>16, 17</sup>. 또한 이들 연구에서는 원소와 시료에 따라 다소 편차는 있지만, 용출법에 의한 중금속 추출량은 산분해로 추출한 중금속 함량의 10~30%정도로써 비교적 높으며, 이는 토양내의 중금속이 비에 의해 용출될 가능성이 높음을 시사해 준다고 하였다<sup>17</sup>. 그러나 본 연구에서 전주시 하천 퇴적물 시료, 호남고속도로변 시료 및 광산시료를 대상으로 실시한 실험결과, 용출법과 산분해법 사용시의 중금속 추출량간에 모두 상관성이 없는 것으로 나타났으며, 용출법에 의한 중금속 추출량은 산분해법 사용시의 중금속 추출량에 대해 약 0.003~7.8%정도로 낮게 나타났다. 이는 기존연구<sup>17</sup>의 경우 비교실험에 사용한 산분해법(왕수분해)은 HCl과 HNO<sub>3</sub>를 3:1로 혼합한 산을 이용해 70°C에서 1시간동안 용출한 것으로 본 연구에서 사용한 산분해법과 시간과 온도에 있어 차이가 있기 때문으로 보인다. 또한 용출법 사용시 용출하는 1시간동안 0.1N(pH1)이 유지되지 못하고, 시료에 따라 1시간 진탕후의 pH가 일부시료에 있어서



**Fig. 5.** The comparison among HPE, HS4 and HS5 in soils and sediments along Honam expressway. HS4 and HS5 are sums of extracted amounts of heavy metal using sequential extraction method, respectively, up to 4th and 5th fraction. Same abbreviations in Table 3 are used. The numbers within parenthesis indicate the time of survey(1, 1st survey ; 2, 2nd survey).

는 최고 pH8까지 증가하기 때문에 용출법 사용시의 추출량에 영향을 주게되어 유의성이 나타나지 않은 것으로 판단된다. 용출법 사용시의 중금속추출량과 산분해법 사용시의 중금속 추출량 차이가 적은 전주천 퇴적물시료와 호남고속도로변 시료에서는 다소의 상관관계를 보이나, 전반적으로 모든 토양과 퇴적물 시료에 대해 용출법 사용시의 중금속추출량과 산분해법 사용시의 중금속 추출량간에 확실한 상관관계가 있다고 볼 수 없다.

토양오염기준치는 나라마다 분석법이 다르기 때문에 기준치도 다르게 나타나고 있다. 각 나라의 토양오염기준치를 간략히 살펴보면 일본의 경우 토양오염 관리를 위해 농경지와 시가지 및 국유지등 2가지 분류체계로 나누어 이루어지고 있다. 농경지는 작물을 재배하기 때문에 인간의 건강과 직결된다는 점에서 식물의 생장에 장애가 되는 성분(Cd, Cu, As)을 강력히 규제하고 있다. 시가지나 국유지의 경우는 Cd, Pb, Cr<sup>6+</sup>, As, Hg, Se등 6가지의 중금속이 규제되고 있다. 일본 각 지역의 기준치를 보면 농경지에서의 기준은 Cd의 경우 혼미중에 함유된 양으로 1ppm이하이어야 하며, Cu는 0.1N HCl로 추출했을때 125mg/kg

이하, As는 1N HCl로 추출시 15mg/kg이하로 되어 있다<sup>4, 6</sup>. 시가지나 국유지의 토양오염원소와 오염기준치는 Table 4에서 볼수 있는데 이는 pH 5.8~6.3의 용액을 사용하는 용출법 사용시의 기준치이다. 만약 조사대상토양이 지하수면으로부터 멀리 떨어진 경우 기준치는 Table 4에 나타난 값의 3배로 정하고 있다. 또한 시가지나 국유지의 경우 산분해법 사용시 기준치를 함께 고려하도록 되어있으며 그 기준치는 Table 4와 같다. 미국의 경우 산분해법(EPA Method 3050A)을 전처리방법으로 정하고 있으며 주마다 자체의 관리기준을 정하여 국토를 관리하고 있기 때문에 각 주마다 기준치가 다르다<sup>4, 8</sup>. 대체적으로 농경지와 비농경지, 주거지역과 비주거지역, 심토등으로 구분하여 관리하고 있다. 네덜란드는 농경지역과 비농경지역으로 구분하고 농경지역은 다시 점토와 부식토양의 유기물함량에 따라 4종류로 구분하고 지하수와 더불어 오염물질의 함량목표치를 설정하여 관리하고, 비농경지는 함량의 목표치와 관리를 요하는 우려기준, 그리고 대책을 강구해야하는 대책기준을 설정하여 관리한다. 독일은 지역구분을 인간에게 영향을 미치는 한계를 고려하여 어린이 놀이터, 주거지역, 산업지역, 농

**Table 4. The soil standard of domestic and foreign countries for heavy metals in non-agricultural and industrial areas**

Component	Chungju Warning Standard (mg/kg)					Countermeasures Standard (mg/kg)					
	Korea (HPE)	U.S.A. (HAD)	Japan (HPE)	Netherland (HAD)	Germany (HAD)	Korea (HPE)	U.S.A. (HAD)	Japan (HPE) (HAD)		Netherland (HAD)	Germany (HAD)
	As	20	80	0.1	55	20~200	50	20~80	3	50	50
Cd	12	4	0.1	12	2~60	30	5.6~100	3	9	20	2~60
Cr <sup>6+</sup>	12	400	0.5			30		15			
Total Cr				380			560			300	
Cu	200					500	140				
Pb	400		0.1	530	100~2000	1000	560~600	3	600	600	100~2000
Hg	16		0.005	10	2~40	40	1.7	0.05	3	10	2~40
Ni		2000		210	50~600		56~2400			500	50~600
Se			0.1		40~400		1000	3			40~400
Zn				720			280~1500			3000	

In the warning and countermeasure standards of U.S.A. are respectively recommended values by EPA and countermeasure standards used in Pennsylvania and New Jersey<sup>4</sup> and those of Germany are standards in Bardem-Burdenberg and Berlin<sup>4</sup>.

HPE, Heavy metals extracted using partial extraction ; HAD, Heavy metals extracted using acid digestion.

Cu	Pb	Cd	Fe	Zn				Cr					
				산분해	완전용해	산분해	완전용해	산분해	완전용해	산분해	완전용해		
7차1	1.19	7.24	8.90	1.63	11.9	30.55	0.05	1.10	2.00	434.00	11030.00	10985.00	
7차2	2.28	9.18	12.80	2.55	14.75	44.25	0.08	1.14	2.35	449.75	10995.00	11600.00	
7차3	1.22	6.38	82.70	1.53	15.80	209.85	0.05	1.45	2.70	267.25	1525.00	16175.00	
7차5	5.26	22.95	34.30	4.11	33.73	58.20	0.12	2.65	3.50	368.00	28100.00	31100.00	
7차6	4.62	52.53	63.45	5.83	41.85	78.65	0.12	1.85	3.70	475.25	21080.00	22220.00	
7차7	3.59	14.58	19.00	2.75	19.45	38.10	0.07	1.83	2.40	447.25	18745.00	16195.00	
7차8	11.93	33.88	51.60	5.98	46.05	79.25	0.22	3.24	3.70	518.75	27950.00	23575.00	
7차9	2.79	11.91	29.05	3.17	20.20	50.25	0.09	1.68	1.80	440.50	14875.00	11545.00	
7차10	8.66	39.93	44.90	5.21	37.23	42.10	0.11	2.11	1.50	371.00	18485.00	15180.00	
7차11	9.69	31.93	42.25	2.06	40.80	67.15	0.32	3.40	4.30	716.00	28826.00	24450.00	
7차12	4.62	16.43	20.00	3.39	27.70	35.60	0.19	2.27	2.35	518.00	21050.00	17125.00	
7차13	7.64	19.55	22.15	1.76	19.03	41.05	0.14	1.19	2.50	582.00	9720.00	8575.00	
7차14	0.55	4.30	3.50	2.00	13.63	29.55	0.04	1.11	2.30	467.75	10405.00	8235.00	
7차15	1.52	7.14	6.55	2.12	14.75	34.75	0.05	1.34	1.60	352.25	12625.00	9735.00	
7차16	1.61	8.61	11.35	3.43	20.35	31.55	0.11	1.71	1.40	672.75	14475.00	12865.00	
7차20	1.45	16.35	20.15	3.90	18.28	66.50	0.07	0.91	1.70	608.50	8612.50	7225.00	
7차21	0.78	9.37	14.10	2.00	11.62	29.85	0.08	1.01	1.55	655.75	9707.50	8690.00	
8차1	3.34	9.93	9.55	4.09	15.30	28.95	0.09	1.08	2.25	152.50	9592.50	11695.00	
8차2	2.99	15.15	12.50	3.62	18.33	61.95	0.06	1.32	2.50	190.25	12315.00	12860.00	
8차3	1.05	8.62	6.95	2.15	22.73	24.70	0.05	2.08	1.55	48.63	16050.00	17305.00	
8차4	2.70	12.98	16.70	2.91	13.78	51.75	0.05	1.13	2.40	160.00	11864.55	19025.00	
8차5	7.81	26.03	24.90	5.44	33.90	42.95	0.16	2.56	3.10	382.00	23550.00	21070.00	
8차6	10.96	48.33	66.25	7.30	51.30	93.20	0.13	2.07	3.80	137.50	18765.00	27500.00	
8차7	8.65	29.58	11.15	5.79	36.55	32.50	0.16	2.63	2.60	228.50	23070.00	16725.00	
8차8	2.64	11.58	44.80	2.90	24.50	43.85	0.08	2.23	2.60	97.85	20525.00	18825.00	
8차9	1.95	14.13	11.10	2.65	23.40	49.15	0.06	1.73	2.50	47.95	16428.50	15255.00	
8차11	1.64	9.32	7.95	2.09	18.15	44.60	0.05	1.66	2.40	96.93	16000.00	15990.00	
8차12	1.99	13.33	18.25	1.77	18.08	33.90	0.05	1.58	2.30	92.50	16380.00	14555.00	
8차13	2.09	6.94	3.25	1.77	12.58	37.75	0.08	1.02	2.40	155.75	8704.63	7020.00	
8차14	1.72	6.55	3.20	1.70	15.18	41.25	0.05	1.39	2.15	370.25	13485.00	11110.00	
8차15	2.12	7.75	4.20	1.37	16.43	30.85	0.05	1.49	1.65	68.05	13575.00	10395.00	
8차16	0.07	14.80	13.60	2.49	30.25	39.20	0.11	2.55	2.45	90.13	22555.00	15835.00	
8차17	2.09	8.71	3.25	1.77	12.58	37.75	0.08	1.02	2.40	155.75	8704.63	7020.00	
8차18	1.72	8.71	3.20	1.70	15.18	41.25	0.05	1.39	2.15	93.20	18275.00	14390.00	
8차19	2.19	9.71	12.85	4.65	2.53	16.45	47.00	0.03	1.27	1.60	35.05	2901.25	10370.00
8차20	1.79	12.85	13.25	3.17	21.88	33.05	0.08	1.82	2.25	257.00	18740.00	14920.00	
8차21	2.61	16.08	13.25	3.17	21.88	33.05	0.08	1.82	2.25	66.90	267.00	264.50	

"N.D.:Not Detected.; >>0 상(예, >>50, 50mg/kg 이 상)"

표4-2. 용출·산분해·완전용해의 전처리방법 사용시 각 방법에 대한 호남고속도로변 토양의 분석치

	Cu			Pb			Cd			Fe			Mn			Zn			Cr		
	용출	산분해	완전용해	용출	산분해	완전용해	용출	산분해	완전용해	용출	산분해	완전용해	용출	산분해	완전용해	용출	산분해	완전용해	용출	산분해	완전용해
1-1-1	50.45	136.00	190.90	8.14	87.58	92.45	0.20	3.64	3.40	365.00	25108.38	21225.00	98.60	340.00	367.00	153.95	366.25	436.00	0.73	39.63	72.70
1-1-3	0.19	33.55	53.05	<0.0050	71.35	96.55	0.04	4.28	5.20	0.23	28154.36	29300.00	16.79	324.50	407.50	25.15	472.50	574.00	0.03	30.38	56.10
1-1-6	3.60	35.80	48.85	0.29	45.93	93.95	0.07	3.78	4.10	21.30	20240.00	21125.00	13.98	180.75	249.80	42.30	183.75	217.65	0.02	22.78	52.60
1-2-9	23.11	93.78	134.80	7.99	200.75	182.20	0.22	4.68	2.75	53.60	28324.44	20625.00	87.60	415.50	339.00	218.85	715.75	765.50	0.73	57.83	83.70
1-2-10	0.82	29.30	36.55	2.35	63.03	59.25	0.05	5.93	3.15	40.15	32900.00	24270.00	28.35	427.50	384.00	2.51	83.13	84.80	0.05	8.11	9.95
1-3-11	18.84	57.95	72.85	17.98	150.75	102.45	0.28	4.12	4.20	84.05	25845.60	16800.00	132.05	493.25	385.00	190.35	599.25	655.00	0.72	41.45	63.60
1-4-12	20.62	70.78	92.10	21.53	134.75	115.60	0.22	4.13	3.95	102.65	29820.00	24480.00	164.50	394.50	376.00	329.40	640.50	697.50	0.67	61.68	90.15
2-1-1	21.78	93.45	101.30	6.97	88.93	112.30	0.12	3.09	3.45	103.60	19140.00	17880.00	60.60	269.50	316.00	147.00	346.75	370.50	0.50	37.43	67.30
2-1-29	25.85	93.68	129.55	16.73	153.50	174.65	0.29	3.59	4.35	64.80	29361.75	24060.00	99.65	437.75	426.50	226.70	732.25	847.00	0.75	57.98	86.55
2-5-4	1.93	33.25	44.20	0.53	85.83	131.40	0.15	3.47	5.15	12.16	23965.00	21955.00	84.50	421.25	426.50	57.15	306.75	352.00	0.61	101.43	139.95
2-5-12	21.93	69.58	93.45	24.52	110.93	131.50	0.20	3.86	3.10	109.50	29740.48	26150.00	169.10	442.00	424.00	271.75	577.75	655.50	0.70	62.85	90.85
2-5-14	21.29	55.60	77.20	28.65	141.00	137.45	0.22	2.52	3.90	114.60	29400.00	22875.00	132.80	488.00	356.00	160.20	433.50	491.00	0.50	39.70	53.55
2-5-15	18.97	65.83	77.10	23.15	101.05	126.75	0.24	2.70	4.05	64.10	25750.00	17190.00	154.85	510.25	409.50	256.00	619.00	697.50	1.18	46.13	64.95
2-5-16	11.63	40.70	53.45	41.60	121.05	174.05	0.24	1.74	3.45	88.50	20510.00	19105.00	97.30	335.00	313.50	123.90	327.50	380.50	0.34	35.33	67.20
2-6-17	20.70	66.73	77.35	17.62	75.53	125.70	0.17	2.40	2.85	168.45	21745.00	19955.00	113.25	345.75	327.50	164.50	420.50	455.50	0.79	47.18	78.10
2-7-18	41.90	91.60	120.25	50.90	174.75	188.45	0.29	3.23	3.35	285.00	28000.00	25885.00	83.75	305.00	246.20	191.80	653.50	685.00	1.22	59.50	91.25
2-7-19	16.90	61.55	87.90	14.13	82.08	107.40	0.19	2.62	4.00	92.05	25866.78	25500.00	118.25	512.25	472.50	187.70	502.25	621.50	0.54	41.98	63.80
2-7-20	10.60	35.15	45.40	11.37	74.03	68.20	0.32	3.39	2.55	678.50	32150.00	23735.00	87.90	314.50	249.75	114.40	335.25	309.50	0.36	43.63	61.75
2-7-21	9.31	43.18	109.60	32.25	149.75	196.75	0.29	2.30	3.30	52.55	21310.00	17905.00	72.70	355.00	290.00	141.80	380.50	417.00	0.21	35.55	59.25
2-7-22	0.86	18.98	22.20	2.02	33.33	35.10	0.05	2.99	2.75	8.35	28600.00	21350.00	67.85	317.25	314.00	1.85	56.13	61.30	0.03	47.70	57.30

"ND, Not Detected; &gt;&gt;이상(예, &gt;&gt;50, 50mg/kg 이상)"

표4-3. 용출·산분해의 전처리방법 사용시 각 방법에 대한 광산주변토양의 분석치

	Cu	Pb	Cd	Fe	Mn	Zn	Cr							
	용출	산분해	용출	산분해	용출	산분해	용출							
터곡1	0.8	10	110.0	1575	0.7	10.0	196.3	18965	5.9	51	6.4	40	<0.0074	6.6
터곡2	3.0	27	41.5	411	4.0	10.6	38.6	37050	82.8	552	14.8	154	0.1	64.2
터곡3	3.3	19	603.4	1925	157	30.2	54.4	22910	44.5	311	66.3	338	0.1	35.7
터곡4	1.5	5	1246.8	4181	27.6	76.5	262.0	11705	35.1	98	385.7	770	<0.0074	7.2
터곡5	1.1	9	781.1	2825	16.4	42.3	67.3	10955	44.1	188	109.5	406	0.1	16.2
보양2	3.8	56	<0.0157	1034	0.2	5.5	233.1	44950	4.8	176	7.0	125	0.0	15.0
보양3	4.1	48	<0.0157	939	0.3	4.5	299.0	43800	12.0	167	7.9	92	0.0	12.8
보양4	5.5	100	184.9	2610	0.1	4.6	231.0	64340	4.9	44	4.6	62	<0.0074	11.6
유창1	1.9	82	14.2	9573	0.4	26.6	463.7	73520	1.6	173	19.6	795	<0.0074	14.8
유창2	6.1	402	147.9	13625	4.9	38.4	1918.8	79550	15.7	49	425.6	3168	<0.0074	5.8
유창4	10.1	537	203.2	14625	3.5	18.3	336.0	106075	84.1	1137	140.8	3043	0.1	17.5
유창5	61.3	155	875.3	4960	57.6	106.2	290.9	74850	319.3	4380	4801.8	9105	0.1	12.0
대화2	228.0	453	8.1	64	24.8	33.9	304.1	33350	467.0	835	74.1	414	0.1	27.6
대화5	362.5	1293	5.4	154	14.7	23.8	114.2	28350	122.2	1191	88.7	371	0.0	20.4
철용5	31.3	205	2010.4	4995	19.6	98.5	1446.8	39975	73.6	214	514.0	2738	0.8	18.2
철용6	12.0	669	3639.4	13550	19.8	247.3	1332.2	100699	40.7	137	378.1	7880	0.2	19.8
철용7	77.1	1785	2090.9	13150	3.9	21.3	766.3	128500	124.2	241	832.2	3095	<0.0074	12.9
내영1	2.3	25	268.8	4470	4.3	20.2	237.3	25650	29.1	235	434.2	902	0.1	12.8
내영2	2.9	41	2139.1	1650	1.2	40.9	63.4	46150	72.8	223	26.4	833	0.2	37.7
내영3	2.5	36	484.8	3250	1.7	7.1	39.9	22635	84.7	580	40.6	185	0.0	16.9
구봉1	93.3	251	2060.3	6200	90.2	134.5	1327.4	20875	209.1	263	2573.6	3393	2.9	12.2
구봉2	68.9	144	1242.9	2979	44.9	79.1	888.3	20325	202.2	282	3213.1	4064	0.7	13.3
구봉3	52.1	301	1272.7	4765	34.1	76.6	708.9	16613	94.5	185	826.0	2040	0.1	12.4
삼보연철1	4.0	80	6.2	4230	8.7	26.8	1.3	68214	284.8	18050	1776.4	6175	<0.0074	16.9
삼보연철2	5.3	76	7.9	3325	7.4	23.9	3.9	60375	388.7	16283	1463.2	4823	0.1	18.3

	Cu	Pb	Cd	Fe	Mn	Zn	Cr
	용출 산분해						
삼보연철5	3.6	115	4.5	6230	7.4	50.3	0.3
서보3	13.8	908	<0.0157	191	43.7	181.0	2.3
서보4	59.6	1113	<0.0157	462	41.4	114.5	2.3
서보5	151.2	305	29.7	155	23.8	8.3	707.3
서보7	4.6	57	2.9	735	0.2	1.7	325.0
임천1	8.3	93	48.5	6875	1.6	7.1	105.3
임천5	48.9	887	<0.0157	8863	4.6	75.6	12580.0
임천6	8.2	220	78.1	229	1.8	6.5	3623.8
임천7	13.7	59	<0.0195	786	2.9	9.0	1467.7
임천9	45.2	329	14.3	11595	4.3	42.3	6659.5
만장1	356.3	6060	0.6	1619	0.9	32.3	0.1
만장2	2430.7	16845	78.6	2220	10.4	26.5	786.7
민장3	461.3	1722	<0.0398	135	2.1	5.6	83.8
민장4	7266.6	25425	<0.0398	2545	11.8	38.7	2.0
민장5	2933.3	26000	<0.0398	1750	25.0	67.6	0.2
민장6	2278.0	5805	<0.0398	123	11.0	13.9	7.7
금풍1	82.2	1210	67.4	11526	74.6	209.5	0.2
금풍2	2338.6	149875	55.8	12409	88.0	1442.5	1146.7
금풍3	802.4	12551	59.7	10543	92.5	5682.5	2245.2
금풍4	1.5	166	4.7	1165	4.9	37.0	10.0
당두1	1152.9	3630	6812	7265	21.5	28.6	1460
당두2	36.6	413	69.3	14375	7.7	16.1	94.9
당두3	30.4	441	92.9	848	4.7	22.9	192.9
당두4	1087.7	6605	5.3	1918	301.3	483.5	0.9
당두6	49.8	265	59.9	418	9.3	24.2	21.4
당두8	10.0	140	2.0	228	6.3	14.9	7.5

경지역, 여가선용지 등으로 구분하였고 기준치는 주마다 다르다<sup>3, 4)</sup>. 국내의 경우는 Cd, Cu, Pb에 있어 모든 대상지역에 0.1N HCl 용출법을 적용하고 있으며 대상지역은 농경지와 비농경지 및 공장·산업지역의 2종류로 구분하고 있으며 대책기준치의 40%를 우려기준치로 정하고 있다. 농경지의 경우 일본의 분석법과 유사하고 그 기준치 설정배경과 기준 또한 유사하다. 그러나 비농경지 및 공장·산업지역의 국내기준치는 용출법을 실시하고 있음에도 그 기준치는 용출법을 실시하는 일본보다는 산분해법을 실시하는 나라의 기준치에 더 가깝게 설정되어 있다.

국내외의 비농경지 또는 공장/산업지역의 토양오염기준치를 비교해 보면 Table 4와 같다. Cu의 경우 앞에서 밝혔듯이 동일시료에 대해 산분해법을 실시하였을 때가 용출법에 비해 추출된 중금속 추출량이 2.0~221배였다. 그럼에도 불구하고 우리나라 Cu 대책 기준치가 미국의 기준치에 비해서 약 3.6배 가량이 높게 책정되어 있다. Pb와 Cd의 경우에도 용출법에 비해 산분해법 사용시 각각 2.4~2806배와 1.3~121배의 중금속이 용출되지만 국내 공정법상에서는 Pb의 경우 기준치가 미국에 비해 약 1.7배, 독일에 비해 1.0~10배가 높으며 Cd의 경우는 미국에 비해 0.3~6배, 독일에 비해 1.0~15배, 네덜란드에 비해 1.5배 높았다. 이처럼 용출법을 사용하는 국내의 기준치가 산분해법을 사용하는 미국, 독일, 네덜란드의 경우보다 낮아야 함에도 불구하고 높게 책정되어있다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해서는 비농경지 및 공장·산업지역의 국내 기준치를 낮추거나 전처리방법을 산분해법으로 바꾸고 기준치를 재조정하는 것이 필요하다.

## 6. 결 론

1. 전처리방법으로 용출법 사용시 중금속 추출량에 의해 산분해법 사용시의 중금속 추출량은 Cu는 2.0~221배, Pb는 2.4~2806배, Cd는 1.3~121배, Fe는 14.1~1300885배, Mn은 1.2~272배, Zn은 1.3~373배, Cr은

2.2~1735배 높게 나타났다. 전처리방법으로 용출법 사용시 중금속 추출량에 비해 완전용해법 사용시의 중금속 추출량은 Cu는 1.6~274배, Pb는 3.7~327배, Cd는 7.9~139배, Fe는 14.3~128000배, Mn은 1.8~60.7배, Zn은 2.1~63.5배, Cr은 22.7~2192배 높게 나타났다.

2. 전주시 하천퇴적물시료와 호남고속도로변 토양시료에서 Cu, Zn가 다소 상관관계를 보이나 전체 시료를 대상으로 볼 때 Cu, Zn은 물론 Pb, Cd, Fe, Mn, Cr가 용출법에 의한 중금속 추출량과 산분해에 의한 중금속 추출량간에 상관관계를 보여주지 않는다. 이로써 모든 시료에 대해 일반적으로 확실한 유의성이 있다고 볼 수 없다.
3. 비농경지 및 공장·산업지역의 기준치에 있어 용출법을 사용하는 우리나라의 기준치가 낮아야 함에도 불구하고 산분해법을 사용하는 미국이나 독일, 네덜란드보다 대부분 높게 책정되어있다. 개선책으로 용출법을 계속 적용하되 기준치를 낮추거나 아니면 전처리방법을 산분해법으로 바꾸고 기준치를 재조정하는 것이 필요하다.

## 참 고 문 헌

1. 정교철, 김지수, 박수인, 손호웅, 오창환, 우남칠, 윤성택, 이동진, 전승수, 정공수, 정찬호, 최상훈, 함세영, 환경지구과학, 초판, 시그마프레스, 서울, p. 470(1999)
2. 환경부, 토양환경보전업무 편람, pp. 147~305(1996)
3. 환경부, 수질오염·폐기물·토양오염 공정시험법, 동화기술, pp. 630~640(1996)
4. 오종기, “폐광산 오염평가 및 광미 활용방안”, 휴·폐광산의 환경오염복구 및 활용방안에 관한 심포지엄, pp. 15~51(1997)
5. 日本環境廳水質保全局, 重金屬等に係る土壤汚染調査・対策指針及び有機鹽素化合物等に係る土壤・地下水汚染調査・対策暫定指針, 日本環境廳水質保全局, p. 138(平成6年11)

6. 이민효, “우리나라의 토양환경보전법중 유해물질 선정 및 허용기준 설정 배경”, 한국과학기술연구원 · 한국토양환경학회, pp. 1~13(1998)
7. U.S.A. EPA, Acid digestion if sediments, sludge, and soils, Method 3050A, pp. 10(1992)
8. 독일 표준방법, Digestion using aqua regia for subsequent determination of the acid · s-oluble portion of metals(S7), DIN 38 414 part 7, pp. 4.
9. Sposito, G., The Chemistry of soils, Oxford Univ. press, pp. 277(1989)
10. 이무성, 전서령, 나춘기, 정재일, “동진 금, 은, 동 광산 주변에 방치된 폐석의 환경적 영향”, 자원환경지질, 29(1), pp. 45~55(1996)
11. 나춘기, 이무성, 정재일, “폐금속광산 하부 농경지 토양의 중금속 오염과 그 복구방법으로서 반전객토의 효율성”, 자원환경지질, 30(2), pp. 123~135(1997)
12. 김선태, 윤양희, 박제안, 심의섭, 박경수, “임천광산 광미와 주변토양 및 지하수의 오염조사”, 토양환경학회, 3(3), pp. 33~44(1998)
13. 김선태, 윤양희, 박제안, 심의섭, “진곡광산 광미와 주변토양의 오염조사”, 토양환경학회, 4(2), pp. 175~183(1999)
14. 기초과학연구소, “암석, 토양, 퇴적물시료의 산분해방법”, 무기원소분석을 위한 시료전처리교육 및 기기교육, pp. I -5~II -19(1996)
15. R. AL-SHUKRY, B.SERPAUD, G. MATEJKA ET C.CAULLET, “Heavy metals spec-iaion in sediment samples of water stream affected by industrial drain”, Environmental Technology, 13, pp. 129~140(1992)
16. Myung Chae Jung, Hyo Taek Chon, “Environmental contamination and seasonal vari-ation on heavy metals in paddy fields around the Sambo Pb-Zn mine”, Korea, 대한자원환경지질학회 제30차 학술발표회 발표논문요약집, pp. 52~53(1997)
17. Myung Chae Jung, “Investigation on Soil Contamination and Its Remediation System in the Vicinity of Abandoned Au-Ag Mine in Korea”, Econ. Environ. Geol, 32(1), pp. 73~82(1999)
18. Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal”. Anal. Chem., 51, pp. 844~850(1979)