

토양오염공정시험기준에 따른 토양 중금속 추출 시 분해 온도가 미치는 영향

신건환 · 박현정 · 오기석 · 정가인 · 신동준 · 이군택* · 주창규 · 이상모 · 김태승

서울대학교 농생명과학공동기기원

Influence of Digestion Temperature on the Extraction of Soil Heavy Metal by Korean Ministry of Environment Standard Method

Gunhwan Shin · Hyunjung Park · Kiseok Oh · Gain Jung · Dongjun Shin
Goontaek Lee* · Changkyu Joo · Sangmo Lee · Taeseung Kim

National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the influences of digestion temperature on the extraction of heavy metals from soil using the standard method established by Korean Ministry of Environment (KMES). A total of 7 heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in soil samples were extracted at varying digestion temperatures [(66 ± 2.0)°C, (73 ± 1.9)°C, (80 ± 1.3)°C, (85 ± 1.7)°C, (92 ± 2.0)°C, (98 ± 1.7)°C]. As, Cd, Cu, Pb and Zn concentrations remained relatively constant over the temperature range, but Ni and Cr concentrations greatly varied with the digestion temperature. The extent of variation in extraction efficiencies as compared to the concentration obtained at 66°C was in following order; Ni (7.09% ~ 35.42%) > Cr (4.79% ~ 25.40%) > Zn (3.99% ~ 17.52%) > Cu (2.22% ~ 19.34%) > As (3.54% ~ 8.26%) > Cd (-5.08% ~ 1.08%) > Pb (-4.71% ~ -1.70%). The accuracy for certified reference materials at the digestion temperature of 80 and 85°C was 98.7% ~ 105.8%. Therefore, digestion temperature of 80°C ~ 85°C is suggested to obtain reliable and reproducible data when the standard method by Korean Ministry of Environment is employed to analyze multiple heavy metal components in soil samples.

Key words : KMES, Auqa regia, Digestion temperature, Soil, Heavy metals

1. 서 론

토양은 물과 더불어 인간이 살아가기 위한 삶의 근간이며 물질의 순환과 생태계를 유지하는 중요한 역할을 수행하고 있다. 그러나 급격한 산업화 및 대도시 인구밀도 증가로 생활환경을 위협하여 토양과 더불어 수질, 대기에 이르기까지 광범위하게 오염되고 있는 실정이다. 여기에 지구온난화 현상으로 기후까지 더욱 가속화되어 이로 인한 환경오염은 불가피한 상황이다. 국내에서 토양 중금속으

로 인한 주변 농경지 및 수계의 환경오염 원인이 되고 있는 휴·폐광산은 금속광 및 비금속광 721개와 폐금속광산 936개 등 총 2006개 광산이 분포하고 있다고 보고된다(Jung and Jung, 2006). 이러한 폐광산지역의 오염물질, 오염원 등은 인체 위해성평가 시 오염된 농작물섭취와 지하수 섭취 등의 노출경로에 의해 발생하는 것으로 보고되었다(Lee et al., 2015). 또한 국가산업단지나 지방산업단지 내에 입주해 있는 기계, 철강, 전기전자 등 업종에 따라 중금속 농도가 다르게 나타나며 각 오염원 배출원으로부터 주변 토양환경 및 농업환경에 악영향을 미칠 수 있다(Jeong et al., 2015). 이러한 토양오염을 방지하고 오염된 토양을 정화하기 위한 토양환경 보전대책은 1995년 토양환경보전법으로 제정하여 관리하고 있다. 현재는 잔류성유기오염물질공정시험기준(NIER, 2021)에서 다루는 다이옥신을 제외하고 구리, 납, 니켈, 비소 등 중금속과 유류류를 포함해 총 22개 물질에 대하여 토양오염공정시험기준(Korean Ministry of Environment Standard Method,

주저자: 신건환, 선임연구원

공저자: 박현정, 선임연구원; 오기석, 연구원; 정가인, 연구원; 신동준, 선임분석원; 주창규, 선임연구원; 이상모, 교수; 김태승, 책임연구원

*교신저자: 이군택, 교수

Email: gtleee@snu.ac.kr

Received : 2022. 03. 30 Reviewed : 2022. 03. 31

Accepted : 2022. 05. 10 Discussion until : 2022. 08. 31

KMES)을 고시하고 있으며 이에 따른 시험 결과를 토대로 우려기준과 대책기준으로 구분하여 규제하고 있다.

국제적으로 통용되고 인정된 토양 중금속 정량 방법으로는 미국 환경 보호국(US EPA)의 SW-846에 포함된 산 분해 방법(EPA 3050B)과 Microwave를 이용한 방법(EPA 3051, EPA 3051A, EPA 3052)이 있으며 국제표준화기구(ISO) 표준으로는 왕수 환류냉각분해를 통한 미량원소 정량 방법인 ISO 11466과 Microwave를 이용한 ISO 12914 방법 등이 대표적이었으며 이 방법들은 2020년에 유럽에서 사용되는 메탈블록법 등과 통합하여 ISO 54321로 신규 발행되어 현재 사용되고 있다(EPA, 1994; EPA 2007; EPA, 1996, ISO 1995; ISO 2012, ISO 2020). 국내 토양오염공정시험기준의 중금속 시험방법은 상기 ISO 11466을 기술적 가감 없이 번역하여 제정한 KS표준(KS I ISO 11466)과의 비교 연구를 통하여 정치 시간(토양오염공정시험기준: 2시간 이상, ISO 11466: 16시간)만 단축하여 고시한 것이므로 그 외 모든 과정이 유사하며 두 방법 간 중금속 분석 결과에 대한 차이는 없는 것으로 나타났다(Shin et al., 2012). 그러나 국내 토양오염공정시험기준과 ISO 11466은 US EPA 3051A 또는 ISO 12914와는 다르게 분해 온도가 명시되어 있지 않다. 신규 발행된 ISO 54321(Method A: 히팅멘틀, Method B: 마이크로웨이브 시스템)에서는 기존의 ISO 11466에서 명시되지 않던 히팅멘틀 온도(105 ± 5)°C를 설정하여 사용되고 있다.

국내 토양오염공정시험기준 내의 중금속(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)과 공정시험기준 외 항목인 총 Cr에 대하여 토양을 왕수(염산, 21 mL + 질산, 7 mL)로 전처리하는 과정(추출) 중 분해 온도가 명시되어 있지 않기 때문에 중금속을 정량할 때 전처리 하는 과정에서 시료가 왕수와 반응하는 온도를 시험자에 따라 제각각 다르게 설정할 수 있으며 또한 히팅멘틀의 이상 등으로 인하여 실제 분해 온도가 다르게 적용될 수 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 토양오염공정시험기준에 따른 토양 중금속 추출 시

분해 온도가 중금속 농도에 미치는 영향을 평가하기 위해 토양 이화학특성이 다른 현장 채취 토양 5점과 국내 토양 인증표준물질(CRM, NICEM-CS003)과 국제적으로 사용되고 있는 토양인증표준물질(CRM, BAM-U112a)을 대상으로 분해 온도를 (66 ± 2.0)°C, (73 ± 1.9)°C, (80 ± 1.3)°C, (85 ± 1.7)°C, (92 ± 2.0)°C, (98 ± 1.7)°C 6개 구간으로 설정하여 비교 시험하였다. 또한 토양오염공정시험기준과 분해 온도 조건이 명시되어 있는 US EPA 3051A와 ISO 54321(Method B)를 대상으로 동일 토양 시료를 적용하여 중금속 농도를 비교 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 시험 토양 및 인증표준물질

토양 이화학 특성이 다른 일반토양 5점과 정확도 평가를 위한 토양인증표준물질(CRM) 2점을 공시토양으로 사용하였다. 일반토양 5점은 현장에서 채취하고 실험실로 운반하여 건조기(Dry oven, 40°C)에서 말리고 10 mesh 표준체(눈금간격 2 mm)로 체거름 한 후, 100 mesh 표준체(눈금간격 0.15 mm)로 다시 체거름 하여 사용하였으며 토양 인증표준물질은 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM)에서 국내 토양을 기반으로 생산하여 판매 중인 CRM(NICEM-CS003)과 독일연방표준과학원(BAM)에서 생산하여 판매 중인 CRM(BAM-U112a)을 각각 사용하였다. 시험 토양에 대한 pH는 토양오염공정시험기준(ES 07302.1b)으로 측정하였고 유기물함량은 1 N 중크롬산칼륨 용액으로 유기물을 산화시킨 후 0.5 N 황산철 용액을 이용하여 역적정(back titration) 하는 방법(Walkley and Black, 1934), CEC는 1 N 초산암모늄(pH7)을 사용하여 침출 후 흡착된 NH_4 를 재용출 후 증류 적정하여 측정하였으며(Chapman, 1965), 토성은 Stoke의 법칙에 기반한 침강법 중 피펫법을 사용하여 평가하였다(Gee and Bauder, 1986). 토양 이화학 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Physical and chemical properties of soils

Sample	pH	O.M. (%)	Sand	Silt	Clay	CEC (cmol/kg)	Soil texture
			------(%)-----				
Soil-a	6.53	6.30	65.12	26.12	8.76	62.73	Sandy loam
Soil-b	6.07	5.54	81.88	9.60	8.52	72.07	Loamy sand
Soil-c	6.78	3.98	42.56	28.88	28.56	17.44	Clay loam
Soil-d	5.46	1.03	61.00	27.24	11.76	14.30	Sandy loam
Soil-e	5.44	5.83	71.76	18.44	9.80	18.37	Sandy loam
NICEM-CS003	7.29	0.96	25.16	58.20	16.64	7.81	Silt loam
BAM-U112a	-	1.34	-	-	-	-	-

2.2. 시약 및 기구

시험에 사용된 특급시약은 70% HNO₃(Dongwoo Fine-Chem), 35% HCl(Dongwoo Fine-Chem)을 사용하였으며 정제수는 초순수 제조기(Elga, 18 MΩ·cm)을 이용하여 조제된 정제수를 사용하였다. 토양오염공정시험기준에 의한 왕수분해는 히팅 멘틀에 반응용기를 넣고 환류냉각관과 흡수용기를 연결하여 사용하는 환류냉각분해(Reflux condenser digestion) 장치를 활용하였으며 US EPA 3051A 및 ISO 54321(Method B)는 Microwave(CEM, Mark6, USA)를 사용하였다.

2.3. 기기분석조건

토양오염공정시험기준과 US EPA 3051A 및 ISO 54321(Method B)로 추출한 시료는 유도결합플라즈마발광 광도계(Agilent, 5800, USA)를 사용하여 측정하였으며 검정곡선 작성을 위한 검정표준용액(working standard solution)은 구리(SRM[®] 3164, NIST), 납(SRM[®] 3128 NIST), 니켈(SRM[®] 3136 NIST), 비소(SRM[®] 3103a NIST), 아연(SRM[®] 3168a NIST), 카드뮴(SRM[®] 3108 NIST), 크롬(Inorganic ventures)을 사용하였다. 검정표준용액을 단계적으로 희석하여 0 mg/L, 0.10 mg/L, 0.20 mg/L, 0.40 mg/L, 0.80 mg/L, 4.0 mg/L로 각각 조제 하였으며 얻어진 검정곡선의 결정계수(r²)가 0.998 이상이 되도록 하였다. 분석과정에서 발생할 수 있는 분석오차를 최소화하기 위해 측정조건에서 특정 경향성(drift)에 대한 영향을 고려하여 방법 간 측정순서를 교차하여 수행하였다(ISO, 2005).

2.4. 토양 내 중금속 분해 방법

2.4.1. 토양오염공정시험기준에 따른 최적 산분해 온도 설정

2.1에 따라서 조제된 이화학 특성이 서로 다른 토양 시

료 5점과 CRM 2점을 사용하여 토양오염공정시험기준 중금속 부분 시험절차에 따라 시료 3 g을 반응용기에 넣고 염산(21 mL)과 질산(7 mL)를 첨가한 후 환류냉각관을 반응용기에 연결시킨 후 상온에서 2시간 정치시킨 다음 반응혼합물의 온도를 서서히 올려 환류 조건에 도달하도록 하고 2시간 동안 그 상태를 유지하였다. 중금속 분해 과정의 적용 온도가 중금속 분해에 미치는 영향을 평가하기 위해 반응용기에 온도계(MT-3035)를 연결하여 분해 온도를 각각 (66±2.0)°C, (73±1.9)°C, (80±1.3)°C, (85±1.7)°C, (92±2.0)°C, (98±1.7)°C로 유지하도록 설정하였다. 2시간의 분해과정을 완료한 후 냉각하고 Whatman No. 40 여과지를 통과시켜 100 mL 부피플라스크에 정용한 후 유도결합플라즈마-원자발광분광기(ICP-OES, 5800, Agilent)를 사용하여 중금속 7종(As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)을 측정하였다. 현장 채취 토양 및 CRM은 동일 조건으로 모두 3 반복 분석하였으며 분해 온도별 중금속 농도의 변화를 평가하였다. 토양오염공정시험기준에 따라 수행된 CRM(NICEM-CS003, BAM-U112a) 결과를 토대로 인증값 대비 정확도를 평가하여 최적의 분해 온도를 선정하였다.

2.4.2. 국내외 시험방법 비교

토양 중 중금속을 추출하는 방법으로서 국제적으로 통용되는 방법은 미국 환경 보호국(US EPA) SW-846의 산분해 습식방법 3050B(US EPA, 1996)와 마이크로파 분해 방법 US EPA 3051, US EPA 3051A, US EPA 3052가 있으며 국제표준화 기구(ISO)에서는 ISO 54321이 국제표준으로 제정되어 있다. 이들 시험방법 중에서 산분해 과정의 분해 온도가 명시되어 있는 US EPA 3051A 및 ISO 54321(Method B)와 토양오염공정시험기준에 2.4.1에서 도출된 최적의 산분해 온도 조건을 적용한 방법을 대상으로 분석 방법 상호 간의 중금속 분석 결과를 비교

Table 2. Summary of analysis method for the determination of heavy metals in soil

Method	KMES ¹⁾	US EPA 3051A	ISO 54321 Method B
Matrix	soil	oil, sediment, sludge, soil	soil and soil material
Sample weight	3 g	0.5 g	0.5 g
Application element	Cu, Pb, Ni, As, Hg, Zn, Cd	Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Tl, V, Zn	Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Tl, V, Zn
Digestion devices	Reflux condenser	Microwave	Microwave
Digestion temperature	-	(175 ± 5)°C	(175 ± 5)°C
Digestion time	2 h	10 min	10 min
Digestion reagent	(HNO ₃ : 7 mL, HCl: 21 mL)	(HNO ₃ : 9 mL, HCl: 3 mL)	(HNO ₃ : 2 mL, HCl: 6 mL)
Instrument	AAS, ICP-AES	FLAA, GFAA, ICP-AES, ICP-MS	AAS, ICP-AES, ICP-MS

¹⁾KMES: Korean Ministry of Environment Standard Method

평가하였다. 각 시험방법의 주요 절차에 대한 비교는 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분해 온도에 따른 중금속 농도 평가

토양오염공정시험기준에 의한 토양 중금속 전처리 방법은 산분해 온도가 별도로 명시되어 있지 않고 시료가 왕수와 반응하여 환류 조건에 도달한 후 2시간을 유지하는 내용만 규정하고 있다. 따라서 분해 온도를 6개 구간 $[(66 \pm 2.0)^{\circ}\text{C}, (73 \pm 1.9)^{\circ}\text{C}, (80 \pm 1.3)^{\circ}\text{C}, (85 \pm 1.7)^{\circ}\text{C}, (92 \pm 2.0)^{\circ}\text{C}, (98 \pm 1.7)^{\circ}\text{C}]$ 로 각각 설정하고 현장 채취 토양 5점과 CRM 2점을 토양오염공정시험기준에 따라 분석하였다. 히팅 멘틀을 작동하고 15분 후에는 모두 설정 온도가 평형에 도달하였으며 그 이후로 2시간 동안 각각 산분해 온도를 유지하였다. 분해 온도에 따른 시료별 중금속 농도 증가율에 관한 결과는 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

가장 낮은 분해온도($66 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$)에서 측정된 중금속의 농도를 기준농도로 하고 이에 대비하여 분해 온도 증가에 따라 측정된 시료들(총 7점, 토양시료 5점 및 CRM 2점)의 농도 증가율을 구한 뒤 이들의 평균값을 적용한 결과 Ni 7.09% ~ 35.42%(평균 22.41%) > Cr 4.79% ~ 25.40%(평균 14.96%) > Zn 3.99% ~ 17.52%(평균 11.17%) > Cu 2.22% ~ 19.34%(평균 10.17%) > As 3.54% ~ 8.26%(평균 6.51%) > Cd -5.08% ~ 1.08%(평균 -0.28%) > Pb -4.71% ~ -1.70%(평균 -3.07%) 순서로 분해 온도에 따른 증가율의 변화가 나타났다(Table 3과 Table 4). 가장 큰 증가율이 나타난 Ni의 경우 분해 온도를 ($66 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$)에서 ($73 \pm 1.9^{\circ}\text{C}$, ($80 \pm 1.3^{\circ}\text{C}$, ($85 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$, ($92 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$, ($98 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$)로 높여주면 ($66 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$) 조건에 대비하여 각각 7.09%, 17.25%, 20.67%, 31.62%, 35.42%로 증가하였으며 두 번째로 영향을 많이 받은 금속은 Cr이었으며 Ni과 동일하게 구간별로 분해 온도를 올릴 때 마다 ($66 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$) 조건에 대비하여 각각 4.79%, 10.08%, 12.88%, 21.63%, 25.40%로 모든 시료에서 분해 온도가 상승할수록 Cr 농도 또한 증가하였다.

토양 중 Ni, Cr의 거동 특성에 관한 연구 결과에 의하면 모암의 종류와 토양 이화학적 특성(pH, 유기물함량, 양이온교환용량 등)에 따라 이들의 거동 특성이 다르게 나타나기도 하지만(Kelepertzis and Stathopoulou, 2013; Quantin et al., 2008), 감람석 모암 기원 토양 중 Ni, Cr은 거동 특성이 유사한 것으로 보고되고 있다(Kierczak et al., 2007; Kierczak et al., 2016). 국내 농경지 및 공장

지역 토양 중 SM&T(Standard Measurement and Testing Programme) 연속침출을 사용하여 금속류(크롬, 구리, 니켈, 납, 아연)의 존재형태를 조사한 결과 니켈, 크롬은 잔류태가 가장 높았으며 농경지 토양의 경우 니켈, 크롬에서 산화태 함량과 토양유기물의 상관성이 강하게 나타났다(Choi et al., 2016). 산화태는 토양 유기물과 강하게 결합되어 있을 경우 쉽게 용출되지 않는다고 보고되고 있지만 산화적인 환경에서는 유기물분해를 통한 용출이 가능하다고 보고하고 있다(Mocko and Waclawek, 2004; Banta et al., 2005). 본 연구에서 Ni과 Cr이 다른 중금속에 비해 분해 온도 상승에 따른 농도 증가율이 큰 이유로는 앞서 언급한 바와 같이 Ni, Cr의 거동 특성이 유사하다는 점으로 해석될 수 있고 또한 존재 형태 역시 쉽게 용출되기 쉬운 치환태 및 환원태 보다 용출되기 어려운 산화태 및 잔류태(residual phase)의 비율이 상대적으로 높기 때문일 것으로 생각된다.

분해 온도 상승에 따른 중금속 농도 증가율이 가장 큰 시료 Soil-d는 Ni(19.81 ~ 88.39)%, Cu(13.80 ~ 71.31)%, Cr(9.84 ~ 50.35)%, Cd(23.08 ~ 38.46)%, Zn(7.93 ~ 36.45)%, As(6.65 ~ 17.90)%, Pb(-4.28% ~ -8.01)%로 나타났다. 이는 화산회토(Andisols)로 구성된 제주도 토양인 Soil-a 및 Soil-b 그리고 전라남도 산지지역에서 동일하게 채취한 Soil-c 및 Soil-e 보다 유기물 함량이 약 3 ~ 6배 낮고 pH 및 CEC도 상대적으로 낮게 나타났다. pH와 CEC, 유기물함량은 중금속 이동성과 흡착특성의 주요한 인자이며(De Matos et al., 2001) 일반적으로 pH가 낮을수록 금속의 용해도는 올라가고(Tills and Alloway, 1983) CEC가 높을수록 금속의 이동성은 낮아진다고 보고되고 있다(Aydinalp et al., 2003). 이러한 이유로 Soil-d가 분해 온도 상승에 따른 중금속 농도 증가율이 가장 크게 나타난 것으로 생각되며 유기물함량이 가장 낮은 이유 또한 분해효율을 증가시킨 것으로 판단된다. 그러나 Daldoul et al.(2015)에 의한 연구에서는 추출된 중금속과 CEC와의 상관성이 나타나지 않은 것으로 보고되어 토양 특성에 따른 금속의 이동성과 분해 온도와의 영향 등은 추가적인 연구가 필요해 보인다.

Adams and Alloway(1988)에 따르면 대부분의 추출제는 온도를 높이면 대부분 중금속 농도가 증가하지만 Zn과 같이 일부 금속은 온도 증가에 따라 추출효율이 감소되는 현상이 나타날 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 As, Cd 및 Pb의 경우 분해 온도에 대한 영향을 전혀 받지 않는 이유로는 Ni, Cr과 달리 쉽게 용출되기 쉬운 치환태 및 환원태 비중이 높을 것이기 때문으로 추정된다.

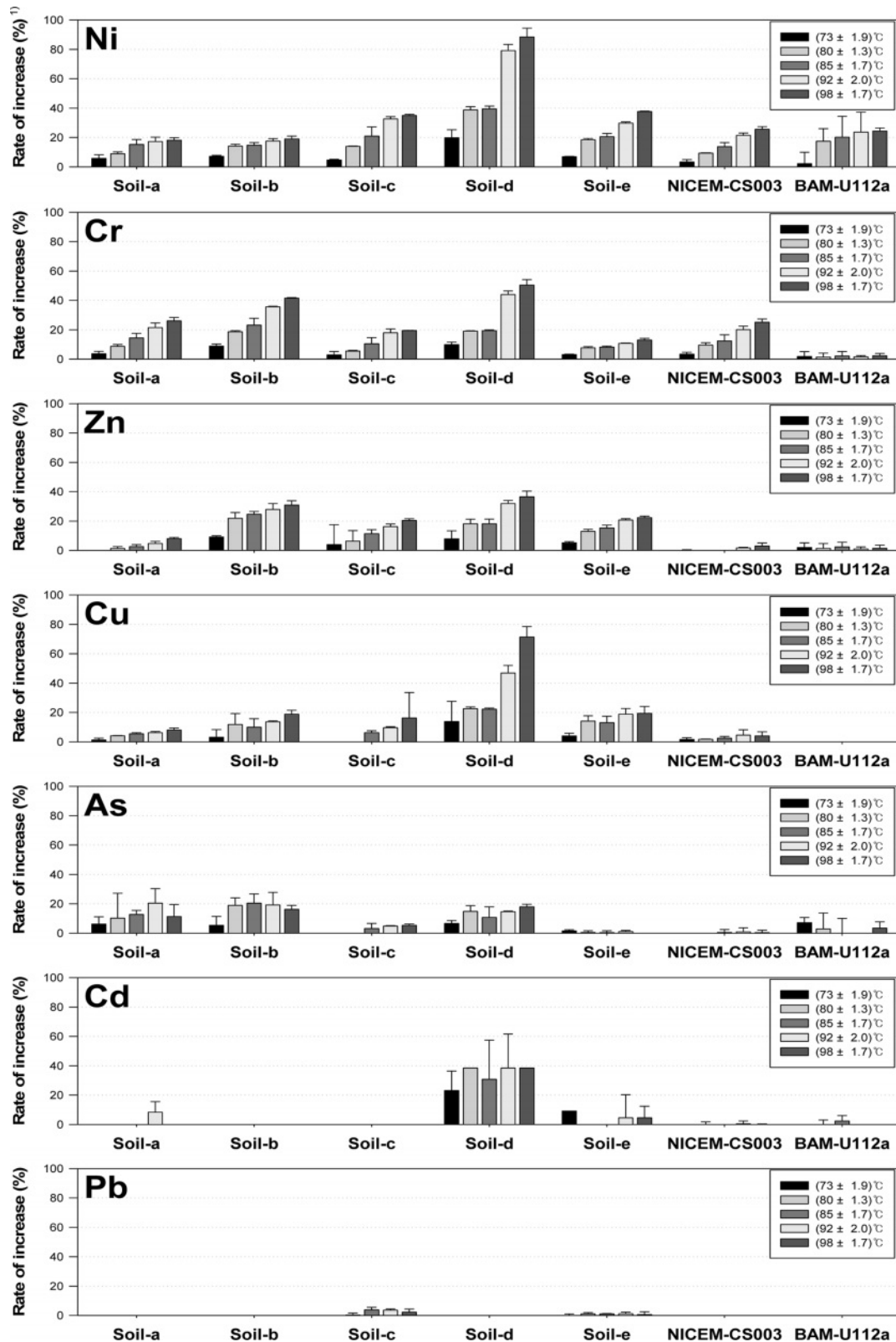


Fig. 1. Influence of digestion temperature of soil heavy metal by KMES (Auqa regia, reflux condition).

¹⁾Rate of increase (%) : This value means the degree of increased concentration for each decomposition temperature based on the concentration obtained at (66 ± 2.0)°C.

Table 3. Contents of heavy metals analyzed by KMES, US EPA 3051A and ISO 54321

Element	Sample	Contents (mg/kg)							
		Analysis method and digestion temperature							
		US EPA 3051A (175 ± 5)°C ± SD	ISO 54321 (175 ± 5)°C ± SD	KMES (66 ± 2.0)°C ± SD	KMES (73 ± 1.9)°C ± SD	KMES (80 ± 1.3)°C ± SD	KMES (85 ± 1.7)°C ± SD	KMES (92 ± 2.0)°C ± SD	KMES (98 ± 1.7)°C ± SD
As	Soil-a	3.02 ± 0.07	4.80 ± 0.66	3.06 ± 0.24	3.24 ± 0.15	3.37 ± 0.52	3.44 ± 0.08	3.68 ± 0.30	3.40 ± 0.25
	Soil-b	3.63 ± 0.28	6.41 ± 0.66	3.71 ± 0.16	3.91 ± 0.22	4.41 ± 0.19	4.47 ± 0.23	4.42 ± 0.32	4.31 ± 0.10
	Soil-c	28.96 ± 1.11	35.43 ± 0.95	29.14 ± 0.46	28.67 ± 0.09	28.69 ± 0.17	30.06 ± 1.03	30.54 ± 0.12	30.71 ± 0.24
	Soil-d	3.78 ± 0.27	7.13 ± 1.13	4.34 ± 0.28	4.63 ± 0.09	4.99 ± 0.17	4.81 ± 0.31	4.98 ± 0.02	5.12 ± 0.08
	Soil-e	21.49 ± 0.58	27.04 ± 2.55	22.13 ± 0.32	22.47 ± 0.19	22.24 ± 0.25	22.21 ± 0.30	22.37 ± 0.18	21.86 ± 0.24
Cd	Soil-a	0.28 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.27 ± 0.03	0.22 ± 0.04	0.21 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.29 ± 0.02	0.22 ± 0.02
	Soil-b	0.24 ± 0.02	0.22 ± 0.04	0.19 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.17 ± 0.00	0.17 ± 0.03	0.18 ± 0.02
	Soil-c	0.28 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.24 ± 0.04	0.24 ± 0.02	0.26 ± 0.05	0.24 ± 0.02
	Soil-d	0.20 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.20 ± 0.00	0.19 ± 0.04	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.00
	Soil-e	0.23 ± 0.02	0.22 ± 0.04	0.24 ± 0.02	0.27 ± 0.00	0.24 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.26 ± 0.04	0.26 ± 0.02
Cr	Soil-a	75.83 ± 2.63	97.95 ± 0.98	65.57 ± 0.12	68.01 ± 1.00	71.26 ± 0.85	75.06 ± 2.04	79.67 ± 2.09	82.63 ± 1.46
	Soil-b	97.32 ± 9.00	118.74 ± 1.72	71.01 ± 0.88	77.29 ± 1.00	84.28 ± 0.53	87.46 ± 3.27	96.28 ± 0.31	100.47 ± 0.28
	Soil-c	28.66 ± 1.06	33.42 ± 0.57	26.41 ± 0.25	27.17 ± 0.61	27.87 ± 0.12	29.19 ± 1.10	31.16 ± 0.69	31.56 ± 0.02
	Soil-d	33.08 ± 1.57	53.82 ± 0.64	28.44 ± 0.63	31.24 ± 0.48	33.86 ± 0.10	33.96 ± 0.17	40.97 ± 0.67	42.77 ± 1.07
	Soil-e	53.46 ± 0.42	65.38 ± 1.37	45.60 ± 0.24	47.00 ± 0.15	49.08 ± 0.39	49.34 ± 0.32	50.48 ± 0.11	51.52 ± 0.53
Cu	Soil-a	29.77 ± 2.42	30.52 ± 2.45	27.50 ± 0.89	27.83 ± 0.32	28.64 ± 0.05	28.98 ± 0.22	29.20 ± 0.23	29.70 ± 0.38
	Soil-b	25.23 ± 1.61	28.14 ± 2.21	23.64 ± 1.63	24.39 ± 1.21	26.43 ± 1.73	25.99 ± 1.36	26.84 ± 0.17	28.08 ± 0.64
	Soil-c	8.48 ± 0.64	9.57 ± 0.67	7.76 ± 0.08	7.28 ± 0.74	7.68 ± 0.39	8.23 ± 0.10	8.50 ± 0.06	9.01 ± 1.35
	Soil-d	9.91 ± 0.49	15.95 ± 1.06	8.21 ± 0.59	9.34 ± 1.13	10.07 ± 0.09	10.03 ± 0.07	12.06 ± 0.43	14.07 ± 0.59
	Soil-e	21.48 ± 1.89	24.40 ± 1.99	16.67 ± 0.46	17.33 ± 0.31	19.02 ± 0.59	18.83 ± 0.73	19.80 ± 0.64	19.90 ± 0.78
Ni	Soil-a	135.10 ± 5.02	149.35 ± 0.66	134.70 ± 0.03	142.36 ± 3.40	146.74 ± 1.60	155.19 ± 4.52	157.84 ± 3.98	159.09 ± 2.45
	Soil-b	147.31 ± 7.29	154.93 ± 1.36	121.76 ± 2.00	130.43 ± 0.90	138.88 ± 1.59	139.67 ± 2.25	143.03 ± 2.10	144.86 ± 2.35
	Soil-c	17.70 ± 1.33	21.77 ± 0.85	14.38 ± 0.05	15.04 ± 0.07	16.38 ± 0.04	17.38 ± 0.91	19.08 ± 0.21	19.40 ± 0.12
	Soil-d	22.45 ± 1.75	38.96 ± 1.78	15.99 ± 0.78	19.16 ± 0.88	22.18 ± 0.36	22.29 ± 0.30	28.64 ± 0.67	30.12 ± 0.96
	Soil-e	33.72 ± 1.15	49.98 ± 1.45	25.56 ± 0.11	27.31 ± 0.07	30.26 ± 0.24	30.79 ± 0.57	33.18 ± 0.19	35.17 ± 0.10
Pb	Soil-a	5.34 ± 0.94	4.82 ± 0.09	4.86 ± 0.08	4.68 ± 0.11	4.63 ± 0.10	4.48 ± 0.32	4.34 ± 0.64	4.56 ± 0.33
	Soil-b	4.98 ± 0.77	4.22 ± 0.06	3.70 ± 0.10	3.66 ± 0.05	3.52 ± 0.17	3.37 ± 0.12	3.07 ± 0.07	3.28 ± 0.02
	Soil-c	16.27 ± 0.41	16.52 ± 0.78	14.90 ± 0.12	14.77 ± 0.13	14.96 ± 0.19	15.47 ± 0.26	15.43 ± 0.12	15.23 ± 0.32
	Soil-d	9.04 ± 0.34	8.82 ± 1.10	8.04 ± 0.08	7.70 ± 0.15	7.49 ± 0.13	7.51 ± 0.11	7.42 ± 0.08	7.40 ± 0.06
	Soil-e	28.89 ± 0.16	29.72 ± 0.68	27.23 ± 0.12	27.29 ± 0.21	27.54 ± 0.20	27.54 ± 0.04	27.56 ± 0.27	27.40 ± 0.52
Zn	Soil-a	92.44 ± 1.43	97.88 ± 3.63	94.01 ± 0.37	93.47 ± 0.73	95.36 ± 1.07	96.50 ± 1.31	98.40 ± 1.42	101.50 ± 0.86
	Soil-b	91.43 ± 5.72	103.57 ± 4.42	74.66 ± 1.52	81.57 ± 0.56	91.06 ± 2.90	93.08 ± 1.37	95.56 ± 2.94	97.73 ± 2.22
	Soil-c	42.93 ± 2.90	54.38 ± 3.37	39.80 ± 1.95	41.40 ± 5.40	42.30 ± 2.86	44.31 ± 1.12	46.29 ± 0.67	47.92 ± 0.45
	Soil-d	71.48 ± 2.94	107.32 ± 4.92	65.54 ± 1.60	70.74 ± 3.57	77.47 ± 2.05	77.43 ± 2.11	86.50 ± 1.36	89.43 ± 2.58
	Soil-e	52.05 ± 1.15	65.94 ± 4.13	43.73 ± 0.41	46.03 ± 0.33	49.42 ± 0.61	50.42 ± 0.88	52.80 ± 0.43	53.52 ± 0.45

Table 4. Accuracy of heavy metals analyzed by KMES, US EPA 3051A and ISO 54321

Element	CRM	Certified value Mean ± uncertainty	Contents (mg/kg)															
			Analysis method and digestion temperature															
			US EPA 3051A ¹⁾ (175 ± 5)°C ± SD	Accur acy (%)	ISO 54321 ²⁾ (175 ± 5)°C ± SD	Accur acy (%)	KMES ³⁾ (66 ± 2.0)°C ± SD	Accur acy (%)	KMES (73 ± 1.9)°C ± SD	Accur acy (%)	KMES (80 ± 1.3)°C ± SD	Accur acy (%)	KMES (85 ± 1.7)°C ± SD	Accur acy (%)	KMES (92 ± 2.0)°C ± SD	Accur acy (%)	KMES (98 ± 1.7)°C ± SD	Accur acy (%)
As	NICEM-CS003	14.1 ± 1.8	13.62 ± 0.41	96.6	15.98 ± 0.97	113.3	13.61 ± 0.23	96.5	13.54 ± 0.13	96.1	13.37 ± 0.22	94.8	13.67 ± 0.27	96.9	13.72 ± 0.39	97.3	13.66 ± 0.23	96.8
	BAM-U112a(A) ⁴⁾	10.3 ± 0.5	-	-	-	-	9.29 ± 0.80	90.2	9.96 ± 0.32	96.7	9.55 ± 1.02	92.8	9.32 ± 0.90	90.4	9.02 ± 0.57	87.6	9.61 ± 0.39	93.3
	BAM-U112a(B) ⁵⁾	10.4 ± 0.7	9.15 ± 0.39	88.0	10.16 ± 0.17	97.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	NICEM-CS003	6.00 ± 0.29	5.71 ± 0.08	95.2	6.08 ± 0.12	101.3	5.79 ± 0.02	96.5	5.76 ± 0.05	95.9	5.80 ± 0.09	96.7	5.73 ± 0.03	95.6	5.81 ± 0.12	96.9	5.79 ± 0.02	96.5
	BAM-U112a(A)	4.12 ± 0.15	-	-	-	-	4.11 ± 0.03	99.8	4.08 ± 0.11	99.0	4.12 ± 0.12	99.9	4.21 ± 0.15	102.2	4.08 ± 0.01	98.9	4.08 ± 0.09	99.0
	BAM-U112a(B)	4.09 ± 0.17	3.88 ± 0.15	94.9	3.95 ± 0.07	96.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	NICEM-CS003	-	15.43 ± 0.36	-	19.86 ± 0.92	-	13.71 ± 0.18	-	14.18 ± 0.18	-	15.03 ± 0.20	-	15.40 ± 0.58	-	16.47 ± 0.32	-	17.17 ± 0.29	-
	BAM-U112a(A)	80.1 ± 2.5	-	-	-	-	75.26 ± 0.95	94.0	76.60 ± 2.48	95.6	76.32 ± 2.04	95.3	76.86 ± 2.28	95.9	76.42 ± 0.64	95.4	76.96 ± 1.17	96.1
	BAM-U112a(B)	81.9 ± 2.6	70.60 ± 1.48	86.2	74.66 ± 0.51	91.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	NICEM-CS003	47.4 ± 3.1	47.34 ± 1.46	99.9	49.81 ± 0.72	105.1	46.00 ± 0.62	97.0	46.73 ± 0.52	98.6	46.79 ± 0.04	98.7	47.13 ± 0.59	99.4	48.09 ± 1.65	101.5	47.87 ± 1.28	101.0
	BAM-U112a(A)	75.5 ± 3.1	-	-	-	-	77.77 ± 4.16	103.0	76.18 ± 2.37	100.9	76.51 ± 2.18	101.3	75.47 ± 3.18	100.0	75.88 ± 1.75	100.5	75.96 ± 3.08	100.6
	BAM-U112a(B)	75 ± 4	68.51 ± 2.28	91.3	75.21 ± 3.91	100.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	NICEM-CS003	12.5 ± 1.3	13.25 ± 0.36	106.0	16.69 ± 0.55	133.5	11.62 ± 0.04	93.0	12.01 ± 0.18	96.1	12.70 ± 0.03	101.6	13.22 ± 0.32	105.8	14.11 ± 0.18	112.9	14.60 ± 0.20	116.8
	BAM-U112a(A)	10.1 ± 0.5	-	-	-	-	8.48 ± 0.37	84.0	8.67 ± 0.66	85.8	9.96 ± 0.72	98.7	10.20 ± 1.20	101.0	10.49 ± 1.16	103.8	10.55 ± 0.19	104.4
	BAM-U112a(B)	11.2 ± 0.9	8.02 ± 0.39	71.6	10.33 ± 0.62	92.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	NICEM-CS003	426 ± 56	407.82 ± 1.87	95.7	427.57 ± 4.10	100.4	421.44 ± 5.55	98.9	416.22 ± 6.43	97.7	414.22 ± 5.68	97.2	418.22 ± 6.52	98.2	415.33 ± 1.53	97.5	417.00 ± 1.73	97.9
	BAM-U112a(A)	198 ± 8	-	-	-	-	195.89 ± 5.13	98.9	194.34 ± 3.86	98.2	193.74 ± 6.45	97.9	195.40 ± 4.14	98.7	194.11 ± 2.59	98.0	192.32 ± 1.70	97.1
	BAM-U112a(B)	199 ± 8	177.56 ± 1.99	89.2	194.17 ± 5.97	97.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	NICEM-CS003	513 ± 77	497.00 ± 6.72	96.9	522.84 ± 0.83	101.9	505.15 ± 5.43	98.5	505.35 ± 2.10	98.5	501.79 ± 6.32	97.8	503.62 ± 2.29	98.2	513.85 ± 2.12	100.2	520.53 ± 10.53	101.5
	BAM-U112a(A)	198 ± 6	-	-	-	-	197.06 ± 1.36	99.5	200.97 ± 6.27	101.5	199.84 ± 6.39	100.9	201.83 ± 6.33	101.9	199.15 ± 2.60	100.6	199.98 ± 4.11	101.0
	BAM-U112a(B)	200 ± 7	173.77 ± 5.26	86.9	192.04 ± 0.89	96.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾US EPA-3051A: Microwave with 175°C (HNO₃, HCl, 3:1 ratio)²⁾ISO 54321: Method B, Microwave with 175°C (HNO₃, HCl, 1:3 ratio)³⁾KMES: Reflux condition (HNO₃, HCl, 1:3 ratio)⁴⁾BAM-U112a(A): Open vessel with reflux condition (EN 16174, Method A)⁵⁾BAM-U112a(B): Microwave with 175°C (EN 16174, Method B)

Cu 및 Zn의 경우는 시료 특성에 따라 부분적으로 분해 온도에 증가하는 것으로 확인되었다.

HCl, EDTA, NaOH 등 다양한 시약을 사용한 중금속 추출 방법은 온도가 증가할수록 추출 효율이 증가하는 것으로 평가(Alghanmi et al., 2015; Oh and Yoon, 2015)된 연구 결과는 많지만 토양오염공정시험기준에 대한 분해 온도와의 상관성을 연구한 자료는 많지 않다. Lee et al.(2018)은 왕수를 사용하여 간소화된 추출법(80°C, 60분 추출)으로 중금속 농도를 80% 이상의 수준을 얻기 위해서는 높은 온도 조건 및 충분한 추출 시간이 필요한 것으로 보고하였다. 토양인증표준물질(NICEM-CS003, BAM-U112a)을 사용하여 분해 온도에 따른 분석 정확도를 측정된 결과 Ni 및 Cr을 제외한 중금속에서는 CRM 인증값의 불확도 범위 내로 측정되었다(Table 4).

분해 온도에 대한 영향을 가장 크게 받은 Ni을 대상으로 각 분해 온도에 대한 분석 정확도를 평가한 결과 국내 CRM(NICEM-CS003)의 경우 분해 온도(92±2.0)°C 이상일 경우 인증값의 불확도 범위를 초과하였으며 국외 CRM(BAM-U112a)은 분해 온도(80±1.3)°C 미만의 구간에서 인증값의 불확도 범위를 초과하는 것으로 나타났다. 이화학 특성이 다른 2개의 CRM을 적용하였을 때 CRM 인증값의 불확도 범위까지 포함되는 분해 온도 구간은 (80±1.3)°C와 (85±1.7)°C로 확인되었다. 위와 같은 결과를 토대로 Ni이 포함된 중금속을 동시에 정량할 시에는 토양오염공정시험기준의 분해 온도(80~85)°C 범위로 설정하여야 가장 신뢰성 있는 결과를 도출할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2. 국내외 시험방법 간 비교평가

토양오염공정시험기준에 따라 중금속 CRM을 분석한 결과 분해 온도(85±1.7)°C에서 정확도가 가장 높게 나타났다. 국제적으로 토양 중금속을 정량하는 방법으로는 미국 환경 보호국(US EPA) SW-846의 산분해 습식방법(US EPA 3050B)과 마이크로파 분해방법(US EPA 3051, US EPA 3051A, US EPA 3052)이 있으며 국제표준화기구(ISO)에서는 ISO 54321 등을 표준으로 제정하고 있다. Peña-Icart et al.(2011)은 US EPA 3050B와 ISO 11466으로 토양 및 퇴적물 등의 총 금속 함량 또는 그중에 일부를 추출할 수 있으며 시료 및 원소에 따라 분해 효율이 다르게 나타날 수 있다고 하였다. Santoro et al.(2017)은 슬러지 시료에 대해 국내 토양오염공정시험기준과 유사한 ISO 11466과 ISO 12914로 As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn 등 금속 성분을 평가한 결과 Fe을

제외한 모든 원소가 두 시험방법 간 차이가 없는 것으로 보고하고 있지만 ISO 11466의 경우 분해 온도가 명시되어 있지 않아 분해 온도에 의한 평가는 확인할 수 없었다.

본 연구에서는 CRM을 분해하는 과정에서 온도의 영향을 정확하게 평가하기 위해 분해 온도(Microwave, 175°C±5°C)가 명시되어 있는 US EPA 3051A 및 ISO 54321(Method B)와 분해 온도 구간을 다양하게 설정한 토양오염공정시험기준과의 비교 시험을 수행하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 토양오염공정시험기준과 ISO 54321은 모두 왕수(HNO₃:HCl, 1:3) 분해를 적용하고 있고 US EPA 3051A는 혼합산(HNO₃:HCl, 3:1)을 분해 용액으로 사용하는 방법이다. 분해 시스템의 경우 토양오염공정시험기준은 환류냉각 분해장치를 적용하고 있고 US EPA 3051A와 ISO 54321(Method B)는 동일하게 마이크로웨이브 시스템(Microwave, 175°C±5°C)을 적용하는 방법이다.

사용된 현장 채취 토양 5점과 CRM 2점을 ISO 54321(Microwave, 175°C±5°C)에 따라 측정하고 토양오염공정시험기준(분해 온도, 85°C±1.7°C)과 비교해 본 결과, ISO 54321(Method B)에 의한 측정값은 As(128±15)%, Cd(102±16)%, Cr(128±19)%, Cu(118±21)%, Ni(128±30)%, Pb(110±9)%, Zn(115±16)% 수준으로 나타나 전반적으로 토양오염공정시험기준보다 2%~28%(평균 18%) 높게 측정되었으며 As, Cr, Ni이 다른 원소에 비해 차이가 더 크게 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 US EPA 3051A(Microwave, 175°C±5°C)을 적용한 시료 별(총 7점) 평균 측정값은 As(91±9)%, Cd(112±18)%, Cr(101±7)%, Cu(101±7)%, Ni(98±11)%, Pb(112±19)%, Zn(96±5)%로 검출되어 토양오염공정시험기준(분해 온도, 85°C±1.7°C)과 비교 시 -9%~12%(평균 2%) 높게 나타났으며 Cr, Cu, Ni 및 Zn의 경우는 평균값 적용 시 ±5%로 전반에 걸쳐 매우 비슷한 측정값을 확인할 수 있었다.

Lima et al.(2016)은 CRM(NIST 2709, NIST 2782)을 대상으로 US EPA 3051, US EPA 3051A 및 ISO 12914 간의 비교시험에서 사용한 산 용액의 종류 및 농도에 따라 중금속 추출효율이 다르게 나타났으며 특히 HCl 사용량이 많은 ISO 12914에서 분해 효율이 더 크다고 보고하였다. Guedes et al.(2020)은 US EPA 3051A와 왕수 분해 방법을 비교 시험하였는데 Pb의 경우 여과 잔류물은 여과 과정에서 짧은 시간에 Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 SiO₂에 의한 재흡착이 일어나 왕수 분해 방법 보다 US EPA 3051A 적용 시에 더 많은 흡착이 일어남을 보고하

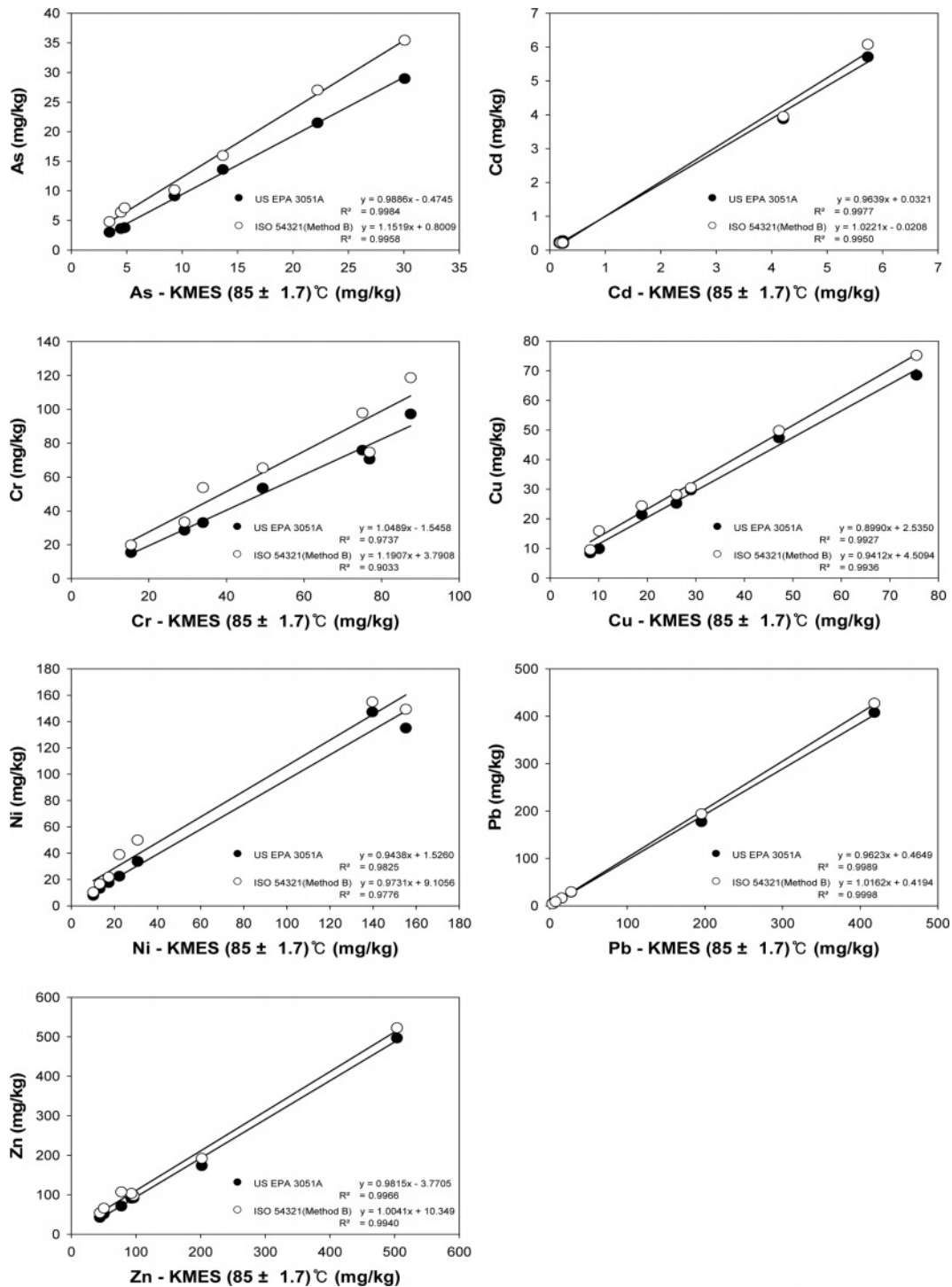


Fig. 2. Correlation of the content of heavy metal in soil among the results according to EPA 3051A, ISO 54321 (Method B) and KMES.

였지만 본 연구에서 Pb의 농도는 방법 간 차이가 나타나지 않아 재흡착에 의한 영향은 없는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과를 종합적으로 고려해보면 US EPA 3051A와 ISO 54321(Method B) 모두 같은 분해 온도 조건을

사용하였음에도 사용된 시약 및 시료들의 반응에 의한 차이로 US EPA 3051A가 ISO 54321(Method B)보다 분해 효율이 낮은 것으로 판단되며 토양오염공정시험기준의 분해 온도를 $(85 \pm 1.7)^\circ\text{C}$ 로 설정하고 US EPA 3051A와

비교 시험한 경우를 보면 US EPA 3051A가 높은 온도에서 분해되었지만 유사한 결과가 나타난 것은 토양오염 공정시험기준에서 적용된 왕수의 분해 효과에서 기인된 것으로 해석된다. 본 연구에서 토양오염공정시험기준(분해 온도, $85^{\circ}\text{C} \pm 1.7^{\circ}\text{C}$) 대비 ISO 54321(Microwave, $175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) 및 US EPA 3051A(Microwave, $175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) 간의 상관성 분석은 Fig. 2에 나타내었다.

4. 결 론

토양오염공정시험기준에 따라 토양 중금속 추출 시 분해 온도가 중금속 농도에 미치는 영향을 평가하였다. 분해 온도를 6개 구간[($66 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$), ($73 \pm 1.9^{\circ}\text{C}$), ($80 \pm 1.3^{\circ}\text{C}$), ($85 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$), ($92 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$), ($98 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$)]으로 각각 설정하고 현장 채취 토양 5점과 CRM 2점을 토양오염공정시험기준에 따라 분석한 결과 가장 낮은 분해온도($66 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$)에서 측정된 중금속의 농도를 기준농도로 하고 이에 대비하여 분해 온도 증가에 따라 측정된 시료들의 농도 증가율을 구한 뒤 이들의 평균값을 적용한 결과 Ni 7.09%~35.42%(평균 22.41%) > Cr 4.79%~25.40%(평균 14.96%) > Zn 3.99%~17.52%(평균 11.17%) > Cu 2.22%~19.34%(평균 10.17%) > As 3.54%~8.26%(평균 6.51%) > Cd -5.08%~1.08%(평균 -0.28%) > Pb -4.71%~-1.70%(평균 -3.07%) 순서로 분해 온도에 따른 증가율의 변화가 나타났다.

분해 온도가 높아질수록 현장 채취 토양 및 CRM 모두 단계적으로 Ni, Cr의 농도는 증가하였고 Cu, Zn은 전반적으로 상승하였으나 시료에 따라 감소하는 구간도 나타났다. 그러나 As, Cd, Pb은 시료에 따라 다소 차이는 있지만 대부분 시료는 분해 온도에 의한 영향이 거의 없는 것으로 확인되었다.

분해 온도에 의한 영향을 가장 많이 받는 Ni의 경우 국내 CRM(NICEM-CS003) 및 국외 CRM(BAM-U112a)을 사용하여 시험한 결과 분해 온도($80 \pm 1.3^{\circ}\text{C}$)와 ($85 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$)에서 98.7%~105.8%로 가장 정확하게 검출되어 Ni를 포함한 토양 중금속을 동시에 정량할 시에는 전처리 산분해 온도를 ($80 \sim 85^{\circ}\text{C}$) 범위로 설정해야 가장 정확한 결과를 도출할 수 있을 것으로 판단된다.

US EPA 3051A(Microwave, $175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$)와 ISO 54321(Microwave, $175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) 간에는 동일한 분해 온도 및 장비를 사용하여 추출했음에도 왕수를 사용한 ISO 54321(Method B)이 Cd, Pb을 제외한 As, Cr, Cu, Ni, Zn 원소들에서 평균 20% 정도 높은 분해율을 보였으며

이에 대한 현상은 사용 시약(왕수)의 높은 분해 능력과 분해 과정에서 시료들의 반응에 의한 것으로 판단된다. 앞서 토양오염공정시험기준에 따라 분해 온도를 구간 별 평가한 시험에서 모든 원소 들을 대상으로 했을 때 CRM 값이 가장 정확하게 검출된 토양오염공정시험기준(분해 온도, $85^{\circ}\text{C} \pm 1.7^{\circ}\text{C}$)과 US EPA 3051A(Microwave, $175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) 간에는 분해 온도와 사용 시약이 다르지만 비슷한 결과가 도출된 이유는 토양오염공정시험기준과 비교 시 US EPA 3051A의 분해 온도($175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$)가 높음에도 사용된 시약(질산 : 염산, 3 : 1)이 왕수(질산 : 염산, 1 : 3)에 비하여 분해 효율이 낮은 것에 기인한 것으로 판단된다.

References

- Adams, S.J. and Alloway, B.J., 1988, The effects of variations in temperature on the extraction of trace metals from soils by selected reagents, *Environ. Technol. Lett.*, **9**, 695-702.
- Alghanmi, S.I., Al Sulami, A.F., El-Zayat, T.A., Alhogbi, B.G., and Salam, M.A., 2015, Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies, *Int. Soil water Conserv. Res.*, **3**, 196-208.
- Aydinalp, C. and Marinova S., 2003, Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils, *Polish Journal of Envi. Stud.*, **12**(5), 629-633.
- Banta, K.M., Howari, F.M., and Al-Hamand, A.A., 2005, Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risk?, *Environ. Res.*, **97**, 258-273.
- Chapman, H.D., 1965, Catuib-exchange capacity, In C.A.Black(ed). *Methods of soil analysis part 2. chemical and microbiological properties. agron. monogr.9, ASA and SSSA, Madison, WI.* 89-901.
- Daldoul, G., Souissi, R., Souissi, F., Jemmali, N., and Chakroun, H.K., 2015, Assessment and mobility of heavy metals in carbonated soils contaminated by old mine tailings in North Tunisia, *J. Afri. Ear. Sci.*, **110**, 150-159.
- De Matos, A.T., Fontes, M.P.F., Da Costa, L.M., and Martinez, M.A., 2001, Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils, *Environ. Pollut.*, **111**, 429-435.
- Gee, G.W. and Bauder, J.W., 1986, In: Klute, Method of soil analysis part I. partical size analysis, *Amer. Soci. agron. Madison, WI.* 383-411.
- Guedes, L.G., Melo, V.F., and Batista, A.H., 2020, The classic aqua regia and epa 3051a method can mislead environmental assessments and certification: potentially harmful elements

- resorption in short-range order materials, *Chemosp.*, **251**, 126356.
- International organization for standardization (ISO), 1995, Soil quality-extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO 11466.
- International organization for standardization (ISO), 2005, Certification of reference materials-general and statistical principles, ISO Guide 35.
- International organization for standardization (ISO), 2012, Soil quality-microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements, ISO 12914.
- International organization for standardization (ISO), 2020, Soil, treated biowaste, sludge and waste-digestion of aqua regia soluble fractions of elements, ISO 54321.
- Jeong, T.K., Cho, E.J., Jeong, J.E., Ji, H.S., Lee, K.S., Yoo, P.J., Kim, G.G., Choi, J.Y., Park, J.H., Kim, S.H., Heo, J.S., and Seo, D.C., 2015, Soil contamination of heavy metals in national industrial complexes Korea, *Kor. Envi. Agric.*, **34**(2), 69-76.
- Jung, M.C. and Jung, M.Y., 2006, Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea, *J. Soci. Min. Eng. RES. Eng.*, **43**(5), 383-394.
- Kelepertzis, E. and Stathopoulou, E., 2013, Availability of geogenic heavy metal in soils of thiva town(central Greece), *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 9603-9618.
- Kierczak, J., Neel, C., and Puziewicz, J., 2007, Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate, *Geoderma*, **2**(1-2), 165-177.
- Kierczak, J., Pedziwiatr, A., Waroszewski, J., and Modelska, M., 2016, Mobility of Ni, Cr and Co in serpentine soils derived on various ultrabasic bedrocks under temperate climate, *Geoderma*, **268**, 78-91.
- Korean Ministry of Environment Standard (KMES), Notification, No.2018-53(2018.12.07), Republic of Korea.
- Lee, D.Y., Jung, S.K., and Son, Y.G., 2018, Heavy metals extraction from contaminated soils using aqua regia extraction, *J. Soil. Groundw. Environ.*, **23**(2), 15-22.
- Lee, H.G., Kim, J.I., Noh, H.J., Park, J.E., Kim, T.S., and Yoon, J.K., 2016, Correlation estimation between geochemical metal-fraction and soil properties in agricultural and industrial soils, *J. Soil. Groundw. Environ.*, **21**(6), 1-10.
- Lee, S.W., Lim, T.Y., Park, M.J., Lee, S.H., Cha, J.M., and Kim, S.O., 2015, Study on exposure factors and model specialized for human risk assessment of abandoned mine area, Korea, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **52**(5), 488-499.
- Lima, E., Sobrinho, N., Perez, D., and Coutinho L., 2016, Comparing method for extracting heavy metals from histosols for establishing quality reference values, *Rev. Bras. Solo.*, Division.
- Mocko, A. and Waclawek, W., 2004, Three-step extraction procedure for determination of heavy metals availability to vegetables, *Anal. Bioanal. Chem.*, **380**, 813-817.
- National Institute of Environmental Reserch (NIER) 2021, Notification, No.2021-67, Republic of Korea.
- Oh, S. and Yoon, M., 2015, Chemical extraction of arsenic and heavy metals from contaminated soils under high temperature and pressure conditions in abandoned mines in South Korea, *Soil Sediment Contam. Int. J.*, **24**, 423-436.
- Peña-Icart, M., Margarita, E., Tagle, V., Alonso-Hernandez, C., Hernandez, J. R., Behar, M., Maro, S., and Alfonso, P., 2011, Comparative study of digestion methods EPA 3050B(HNO₃-H₂O₂-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments, *Mari. Envir. Rese.*, **72**, 60-66.
- Quantin, C., Ettler, V., Garnier, J., and Šebek, O., 2008, Sources and extractibility of chromium and nikel in soil profiles developed on Czech serpentinites, *Comp. Ren. Geosci.*, **340**, 872-882.
- Santoro, A., Held, A., Linsinger, T.P., Perez, A., and Ricci M., 2017, Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: the case study of a certified reference material, *Tren. Analy. Chemi.*, **89**, 34-40.
- Shin, G.W., Lee, G.T., Lee, W.S., Kim, J.I., Kim, B.K., and Park, H.J., 2012, Assessment for the comparability between korean ministry of environment standard and iso standard for the determination of heavy metals in soil, *J. Soil. Groundw. Environ.*, **17**(3), 1-9.
- Tills, A.R. and Alloway, B.J., 1983, The speciation of lead in soil solution from very polluted soils., *Environmental Technology Letters*, **4**, 529-534.
- United States Environmental protection agency (EPA), 1994, Acid digestion of Sediments, Sludges and Soil, SW846 Method 3051.
- United States Environmental protection agency (EPA), 1996, Acid digestion of Sediments, Sludges and Soil, SW846 Method 3050B.
- United States Environmental protection agency (EPA), 1996, microwave Assisted Acid digestion of Siliceous and Organically Based Matrice, SW846 Method 3052.
- United States Environmental protection agency (EPA), 2007, microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soil and Oils, SW846 Method 3051A.
- Walkley, A. and Black, I., 1934, An examination of degtiareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, **37**, 29-37.