

토양 시료조제 방법이 총중금속 농도에 미치는 영향

김정은¹ · 지원현^{2*}

¹호서대학교 일반대학원 에너지기후환경융합기술학과

²호서대학교 창의교양학부

Effect of Soil Sample Pretreatment Methods on Total Heavy Metal Concentration

Jung-Eun Kim¹ · Won Hyun Ji^{2*}

¹Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School Hoseo University, Asan 31499, Korea

²Department of General Education for Human Creativity, Hoseo University, Asan 31499, Korea

ABSTRACT

In analyzing heavy metals in soil samples, the standard protocol established by Korean Ministry of Environment (KSTM) requires two different pretreatments (A and B) based on soil particle size. Soil particles <0.15 mm in diameter after sieving are directly processed into acid extraction (method A). However, if the quantity of soil particles <0.15 mm are not enough, grinding of the particles within 0.15 mm ~ 2 mm is required (method B). Grinding is often needed for some field samples, especially for the soil samples retrieved from soil washing process that contain relatively large-sized soil grains. In this study, two soil samples with different particle size distribution were prepared and analyzed for heavy metals concentrations using two different pretreatment to investigate the effect of grinding. The results showed that heavy metal concentrations tend to increase with the increase of the fraction of small-sized particles. In comparison of the two pretreatments, pretreatment A yielded higher heavy metal concentration than pretreatment B, indicating significant influence of grinding on analytical results. This results suggest that the analytical values of heavy metals in soil samples obtained by KSTM should be taken with caution and carefully reviewed.

Key words : Sample pretreatment, Particle size, Heavy metal, Grinding

1. 서 론

현재 우리나라는 토양환경보전법에 의해 정해진 23개 항목의 토양오염물질을 관리하고 있다. 23개 항목은 크게 무기성 오염물질과 유기화합물질로 나누어지는데, 무기성 오염물질에는 금속류(As 외 7종)와 비금속류인 CN, F 등이 있으며, 유기화합물질에는 휘발성유기화합물질인 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)와 3종과 TPH, PCBs, Phenol, 유기인화합물, Benzo(a)pylene, 다

이옥신 등이 있다. 토양오염물질은 ‘공간정보의 구축 및 관리 등에 관한 법률’에 제시된 지목별로 토양오염기준(토양오염우려기준, 토양오염대체기준)을 가지고 있으며, 토양 중의 오염물질을 감소·제거하거나, 오염물질에 의한 위해를 완화하기 위하여 토양정화를 수행할 때 이를 이용하여 토양을 관리하고 있다.

토양오염 정화방법은 오염물질의 종류에 따라 다양하게 적용이 되고 있다. 유기화합물질류(BTEX, TPH 등)인 경우에는 생물학적 정화기술인 토양경작, 물리화학적 정화기술인 세척, 열탈착, 토양증기추출 등이 사용되고 있다. 무기성 오염물질(중금속)로 토양이 오염된 경우에는 주로 물리화학적 방법인 토양세척에 의한 정화가 이루어지며, 이와 관련한 다양한 연구가 있다(Kim, 2008; Baek et al., 2007; Ahn et al., 2012; Sierra et al., 2010).

토양세척은 물리적 선별을 기본으로 하는 방법으로 오염농도가 높은 미세토양의 분리, 선별을 통한 제거를 주

주저자: 김정은, 박사과정

*교신저자 : 지원현, 교수

Email: greenidea@hoseo.edu

Received : 2022. 08. 09 Reviewed : 2022. 08. 17

Accepted : 2022. 08. 25 Discussion until : 2022. 10. 31

요 목적으로 한다(Sierra et al., 2010). 또한 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 중금속 등의 오염물질의 흡윤성을 높여 추출한 후 후처리를 통하여 오염물질을 제거하는 방법이 적용이 되고있다(Kim, 2013). 토양세척의 장점은 생물학적 분해가 어려운 금속류 오염물질을 빠른 시간에 정화할 수 있으며, 또한 세척제의 종류에 따라 무기성 오염물질 뿐 아니라 유기화합 오염물질의 정화에도 광범위하게 사용할 수 있다(MOE, 2007). 토양세척에서 토양의 입자크기가 오염물질인 중금속 농도에 영향을 미쳐 정화효율 및 적용 가능성을 판단하는 기준이 될 수 있으며, 또한 토양 입경분리를 통해 정화대상 토양의 양을 줄일 수 있는 중요한 물리적 인자라고 보고되고 있다.(Kim et al., 2016; Kim, 2008). Ahn et al.(2012)은 토양 세척시 입경 0.075 mm 이하에서는 정화효율이 현저히 저감되어 토양 세척에 적용되는 가장 작은 토양 크기(컷오프; cut-off 크기)는 0.075 mm가 적절하다는 연구결과를 보고했으며, 현재 대부분 세척공정이 적용되고 있는 현장에서 0.075 mm 이하 토양은 체분리를 통해서 폐기 처분하는 것으로 설계 및 정화가 진행되고 있는 것으로 나타난다.

토양오염이 발생한 경우 오염도 조사, 정화검증, 사후모니터링 여러 단계에서 토양분석이 진행된다. 그러나 세척공정을 적용하는 경우 단계별로 토양의 물리적 입경의 차이로 인해서 다양한 분석오차가 발생할 수 있다. 국내 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)에서는 금속류 시험을 위한 시료는 일반적으로 풍건 후 나무망치 등으로 입단 등을 파쇄한 후 100 mesh 표준체(눈금간격 0.15 mm)로 체거름한 토양으로 시료조제 하게 되어있다(A). 단, 토양시료의 입자 차이가 크거나 밀도 차이가 있는 입자의 혼입으로 인하여 분석결과와 오차가 발생할 경우에는 막자사발 등으로 분쇄한 다음 100 mesh 표준체(눈금간격 0.15 mm)로 체거름하여 조제하도록 기술되어있다(B). 그러나 입자와 밀도 차이에 대한 기준이 불명확해 적용에는 어려움이 있다. 따라서 일반적으로 전자의 방법이 주로 사용이 되고 있는 현실이다.

반면 U.S. EPA의 경우에는 인체 건강 및 환경상의 위해성 저감에 대한 위해관리 측면에서 토양을 관리하고 있으며, 오염도 평가항목 기준에 따라 금속류 분석을 위한 시료조제 방법이 5 mesh, 10 mesh 외 100 mesh 등 다양하다. 또한 인체 위해성평가기에는 국내 토양오염공정시험기준과 달리 토양입자 크기를 감소시킬 수 있는 ball mill, mortar 또는 pestle 등의 어떠한 분쇄방법으로도 분쇄 또는 파쇄해서는 안 된다고 되어 있다(USEPA, 2021).

본 연구에서는 일반 토양(원지반 토양)과 세척토양에서 입도분석을 통한 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn) 농도를 분석하였다. 세척토양의 경우는 입도분리를 통한 물리적 선별이 이루어지기 때문에 일반 토양(원지반 토양)과 달리 입도분포에 있어서 상대적으로 입경 0.150 mm 이하의 비중이 적다. 그러나 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)에서 제시한 금속류 시험용 토양 시료를 조제하는 두가지 방법(A), (B)이 혼용되어져서 사용되고 있다. 이에 따라 시료 조제방법 (A), (B)로부터 도출된 중금속 분석결과를 확인하여 막자사발 등으로 토양 분쇄여부가 총 중금속 농도 결과에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양 시료채취

본 연구에 사용된 토양은 Cu, Pb, Zn으로 오염된 지역으로 토양세척을 적용하여 정화한 OO 부지의 토양을 대상으로 선정하였다. 토양세척공정의 대상 토양의 입경은 2 mm ~ 0.075 mm이었으며, 1차 물리적 선별로 입경 크기를 왕사(2.000 mm ~ 0.841 mm), 중사(0.841 mm ~ 0.250 mm), 세사(0.250 mm ~ 0.075 mm)로 분리한 후 산을 이용하여 세척을 실시하였다. 또한 산 세척과 물리적 선별을 거친 0.075 mm 이하의 입자는 슬러지로 선별하여 정화대상 토양이 아닌 폐기물로 처리하도록 설계되어 운영되었다.

연구대상 토양시료는 원지반 토양, 세척 토양, 세척 후 슬러지를 대상으로 약 1 kg 정도를 채취하였다. 원지반 토양은 오염토의 굴착이 완료된 사면과 바닥면을 채취하였으며, 육안으로 판별시 성상이 다르다고 판단되는 2지점을 선별하여 채취하였다. 세척 토양(Ws-1, Ws-2, 중사, 세사)은 토양세척공정을 거치고 야적된 2지점의 시료와 토양세척공정의 정화효율에 영향을 미치는 입도 선별된 중사 토양과 세사 토양을 시료로 채취하였다. 토양선별로 토양입경 0.075 mm 이하로 분류된 토양과 산 세척 후 처리된 침전물을 대상으로 채취하고 슬러지(SS-1, SS-2)로 표현하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 토양 입도분석

원지반 토양과 세척 완료되어 적치된 토양, 물리적 선별 후 세척공정을 거친 중사와 세사를 대상으로 각각의 토양 입도분포를 확인하기 위하여 습식 체분석을 통한 입도분석을 실시하였다. 이때 사용된 체(sieve)는 4 mesh,

Table 1. Sieve scale size used for particle size analysis

Sieve (#, mesh)	4 ~ 10	10 ~ 20	20 ~ 40	40 ~ 60
Particle size (d, mm)	4.75 ~ 2.000	2.00 ~ 0.841	0.841 ~ 0.040	0.040 ~ 0.250
Soil classification	Gravel	Coarse sand	Medium sand	
Sieve (#, mesh)	60 ~ 100	100 ~ 140	140 ~ 200	200 under
Particle size (d, mm)	0.250 ~ 0.150	0.150 ~ 0.105	0.105 ~ 0.075	0.075 under
Soil classification		Fine sand		Sludge

10 mesh, 20 mesh, 40 mesh, 60 mesh, 100 mesh, 140 mesh 그리고 200 mesh로 Table 1에 각각의 체(sieve) 번호(#)와 눈금 크기를 나타내었다. 또한 토양은 세척정화공정에서 입경 크기에 따라 일반적으로 왕사(2.000 mm ~ 0.841 mm), 중사(0.841 mm ~ 0.250 mm), 세사(0.250 mm ~ 0.075 mm)로 구분하였다.

입도분석을 거친 토양은 자갈(토양 입경 2 mm 이상)을 제외하고 각각 체거름 된 토양을 오븐에서 45°C로 건조 후 중금속 분석 시에 사용하였다.

2.2.2. 토양오염공정시험기준에 따른 금속류 시험용 시료의 조제 방법별 중금속 분석

토양오염공정시험기준(NIER, 2022)에 따르면 금속류 시험용 시료 조제 방법은 100 mesh 표준체로 체거름한 토양을 사용하는데, 이 방법에는 2가지 경우가 기재되어있다(Fig. 1). 첫 번째(A)는 대상토양을 풍건 한 후 나무망치로 파쇄하여 10 mesh 표준체(눈금간격 2 mm)로 체거름한 시료를 100 mesh 표준체(눈금간격 0.15 mm)로 체거름하여 시료를 조제하는 방법, 두 번째 방법(B)은 대상토양을 풍건 한 후 10 mesh 표준체(눈금간격 2 mm)로 체거름한 시료를 막자사발 등으로 분쇄한 다음 100 mesh 표준체(눈금

간격 0.15 mm)로 체거름하여 시료로 조제하는 방법이다.

위 두 방법으로 조제한 토양시료는 국내 토양오염공정 시험기준(NIER, 2022)에 따라 질산 - 염산(왕수)으로 분해하고 필터한 여액을 시험용액으로 유도결합플라즈마 - 원자발광분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES)를 이용하여 분석하였으며, 이때 신뢰성 있는 결과 도출을 위하여 정도관리를 수행하였다(Ji et al., 2014; NIER, 2022).

또한 입도분석시 입경이 2 mm 보다 큰 자갈을 제외하고 각 체(sieve) 구간별 체거름 된 토양에 대하여 중금속을 분석하였다. 이때 입경이 0.15 mm보다 큰 토양의 경우에는 두 번째 시료 조제방법(B)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 입도분석

3.1.1. 원지반 토양(NS-1, NS-2) 입도분석

원지반 토양(NS-1, NS-2)의 입도분석 결과 자갈, 왕사, 중사, 세사 및 슬러지가 다양하게 분포되어 있으며, 100 mesh(눈금간격 0.15 mm) 이하 토양의 양이 각각 32%, 36%를 차지하고 있었다(Table 2).

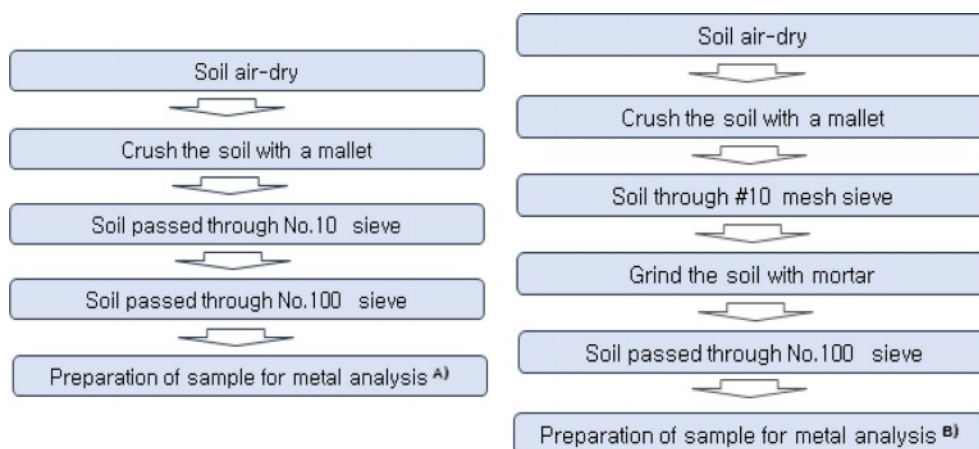
**Fig. 1.** Soil sample pretreatment methods for metals analysis.

Table 2. Particle size analysis _ Raw soil (NS-1, NS-2)

Sieve (#, mesh)	Particle size (d, mm)	NS-1 (%)	NS-2 (%)	Soil classification
4 ~ 10	4.750 ~ 2.000	7.81	11.77	Gravel
10 ~ 20	2.000 ~ 0.841	9.02	6.17	Coarse sand
20 ~ 40	0.841 ~ 0.040	24.82	18.34	Medium sand
40 ~ 60	0.040 ~ 0.250	18.74	19.09	
60 ~ 100	0.250 ~ 0.150	7.21	9.01	Fine sand
100 ~ 140	0.150 ~ 0.105	4.78	5.26	
140 ~ 200	0.105 ~ 0.075	2.48	1.12	
200 under	0.075 under	25.15	29.24	Sludge

Table 3. Particle size analysis _ Washed soil (WS-1, WS-2, Medium sand, Fine sand)

Sieve (#, mesh)	Particle size (d, mm)	WS-1 (%)	WS-2 (%)	Medium sand (%)	Fine sand (%)	Soil classification
4 ~ 10	4.750 ~ 2.000	0.84	0.52	0.89	0.15	Gravel
10 ~ 20	2.000 ~ 0.841	16.17	7.94	11.11	3.28	Coarse sand
20 ~ 40	0.841 ~ 0.040	57.06	36.42	50.79	35.18	Medium sand
40 ~ 60	0.040 ~ 0.250	20.00	35.06	28.31	44.35	
60 ~ 100	0.250 ~ 0.150	1.87	9.09	5.60	9.91	Fine sand
100 ~ 140	0.150 ~ 0.105	0.17	2.24	0.32	0.79	
140 ~ 200	0.105 ~ 0.075	0.16	0.85	0.08	0.15	
200 under	0.075 under	3.72	7.87	2.90	6.19	Sludge

3.1.2. 세척 토양(WS-1, WS-2, 중사, 세사) 입도분석

세척 토양(WS-1, WS-2, 중사, 세사)은 오염토를 왕사, 중사, 세사 그리고 슬러지로 입도분리 후 슬러지를 폐기물로 제외한 오염토를 세척한 토양이며, 이 중 WS-1, WS-2는 세척완료 후 왕사, 중사 그리고 세사를 혼합하여 적치된 야적장의 토양이다. 세척완료된 야적장 토양(WS-1, WS-2)의 입도분석 결과 중사가 각각 약 77%, 71%로 대부분을 차지하고 있으며, 100 mesh(입경 0.15 mm) 이하의 토양은 각각 4%, 11%로 나타났다. 또한 산세척 전 입도 분리되어 폐기물로 처리되어야 하는 슬러지가 세척 토양(WS-1, WS-2, 중사, 세사)에서 약 2.9%~7.87%로 차지하고 있었다. 이러한 슬러지가 현장에서 세척과정 중 생겼는지 아니면 세척 정화단계 중 하나인 물리적 선별과정에서 분리가 덜 되었는지에 대하여 정화검증을 할 경우 입도분리에 대한 검토가 필요할 것으로 보인다. 토양의 입자크기는 인체에 노출되는 중금속 농도 뿐 아니라 중금속의 생체접근성에도 영향을 준다고 하였다(Bergstrom et al., 2011; Juhasz et al., 2011). 따라서 토양세척시 토양

의 입경별 선별은 매우 중요한 인자가 된다.

3.1.3. 슬러지 토양(SS-1, SS-2) 입도분석

산세척 후 폐기물로 처리될 슬러지 시료(SS-1, SS-2)의 입도분석 결과는 중사가 약 27%, 26%, 세사가 약 37%, 30%이며, 입경 0.075 mm 이하의 슬러지는 약 34%, 44%를 차지하고 있는 것으로 나타났다(Table 4). 중사와 세사의 유입은 산세척 과정에서 공정수의 처리시에 일부 유입되는 것일 수 있다.

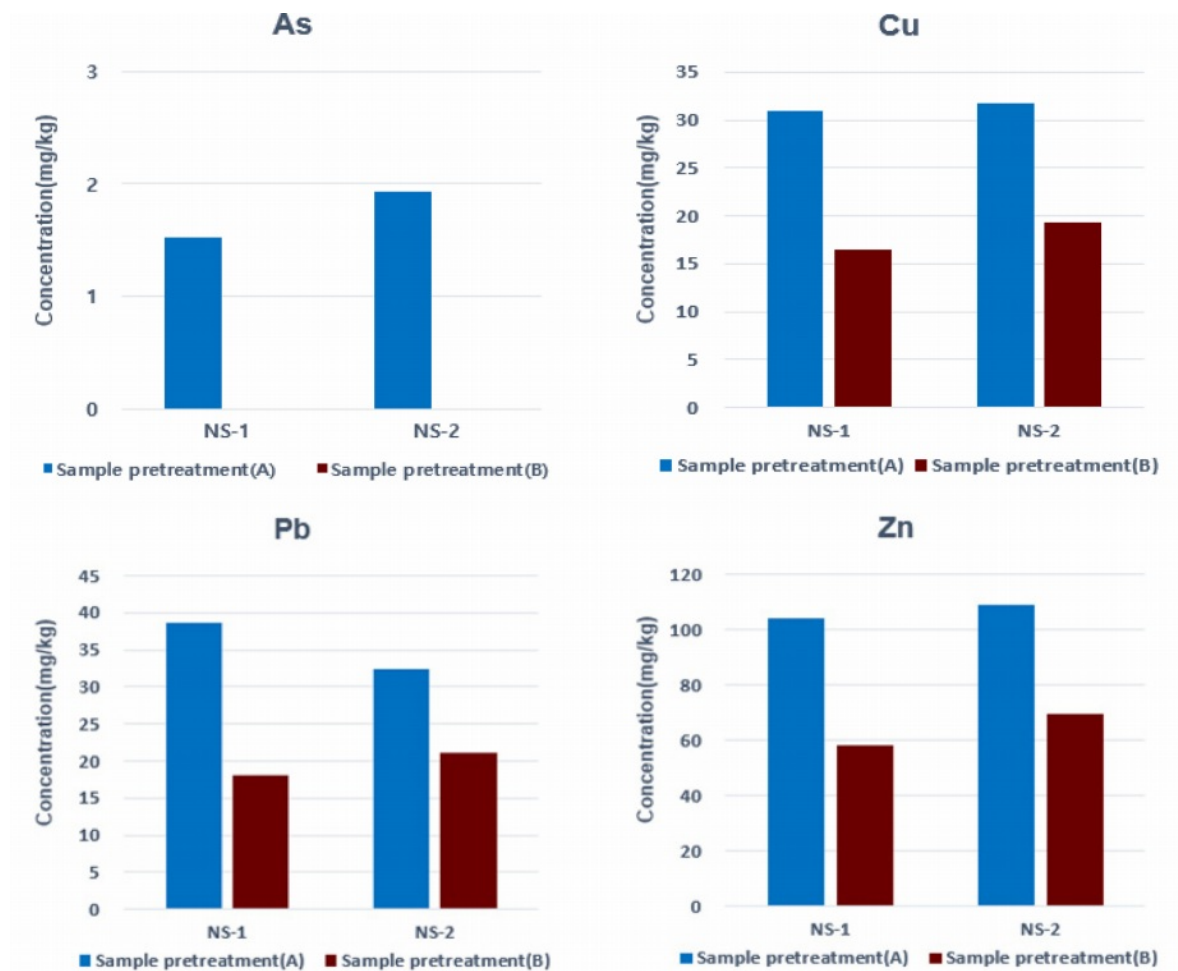
3.2. 토양오염공정시험기준 금속류 시험용 시료 조제방법에 따른 중금속 분석

3.2.1. 원지반 토양(NS-1, NS-2) 중금속분석

원지반 토양(NS-1, NS-2)에 시료 조제방법(A) 및 시료 조제방법(B)에 따라 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn)을 분석하였으며, 두 방법(A, B) 모두에서 Cd는 불검출되었다. Cd를 제외한 항목에서는 두 시료(NS-1, NS-2) 모두 시료 조제 방법(B)로 분석했을 경우 시료 조제방법(A)로 분석

Table 4. Particle size analysis _ Sludge soil (SS-1, SS-2)

Sieve (#, mesh)	Particle size (d, mm)	SS-1 (%)	SS-2 (%)	Soil classification
4 ~ 10	4.750 ~ 2.000	0.98	0.04	Gravel
10 ~ 20	2.000 ~ 0.841	0.91	0.49	Coarse sand
20 ~ 40	0.841 ~ 0.040	7.17	8.29	Medium sand
40 ~ 60	0.040 ~ 0.250	19.96	17.79	
60 ~ 100	0.250 ~ 0.150	19.68	15.89	Fine sand
100 ~ 140	0.150 ~ 0.105	13.18	9.41	
140 ~ 200	0.105 ~ 0.075	4.22	4.34	
200 under	0.075 under	33.91	43.76	Sludge



*sample pretreatment(A): wind-dry \Rightarrow 10 mesh sieve(grid interval 2.0 mm) \Rightarrow 100 mesh sieve(grid interval 0.15 mm)

*sample pretreatment(B): wind-dry \Rightarrow 10 mesh sieve(grid interval 2.0 mm) \Rightarrow grinding with mortar \Rightarrow 100 mesh sieve(grid interval 0.15 mm)

Fig. 2. Heavy metals concentration by soil sample pretreatment methods of raw soil (NS-1, NS-2).

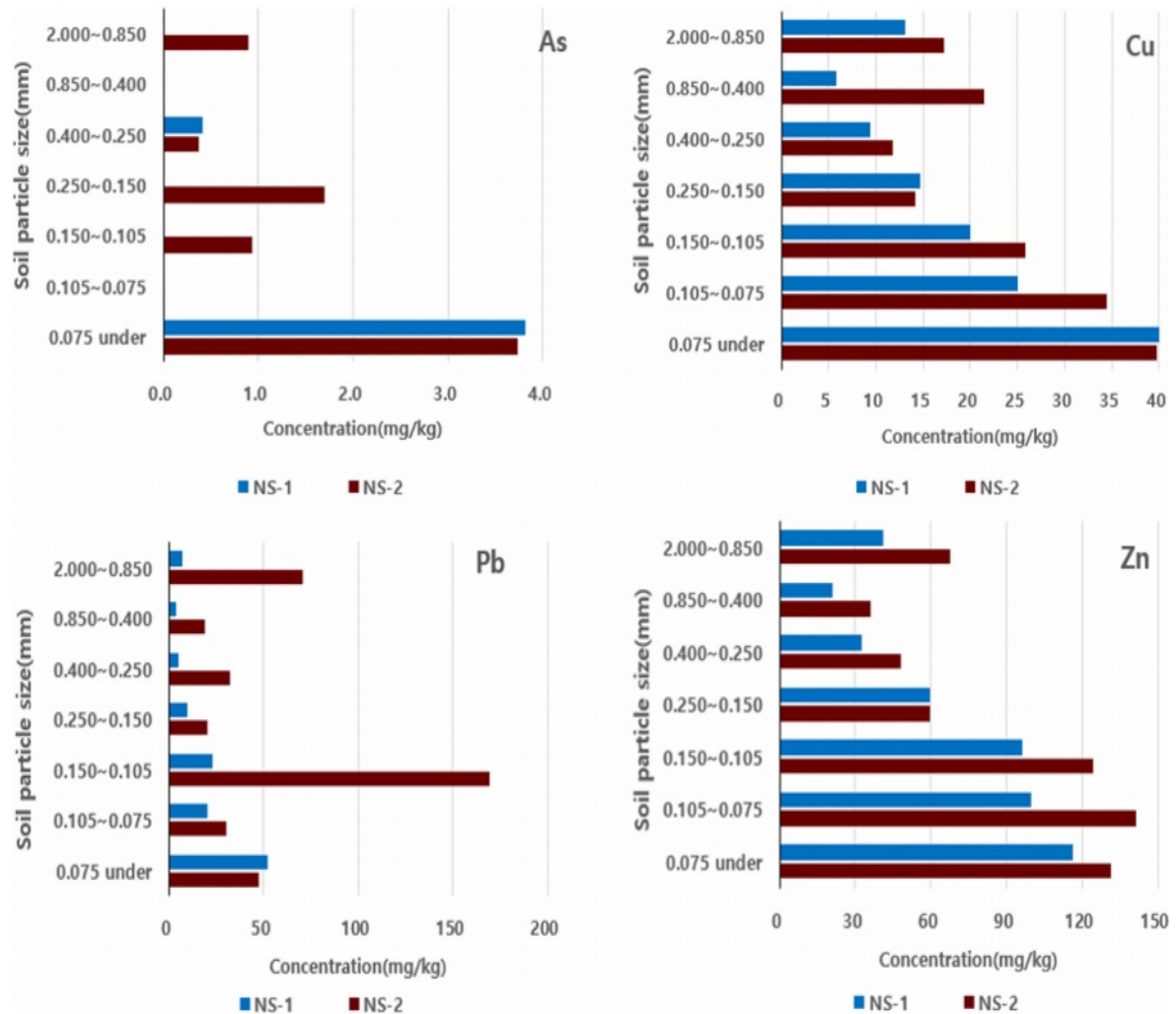


Fig. 3. Heavy metal concentration by particle sizes of raw soil (NS-1, NS-2).

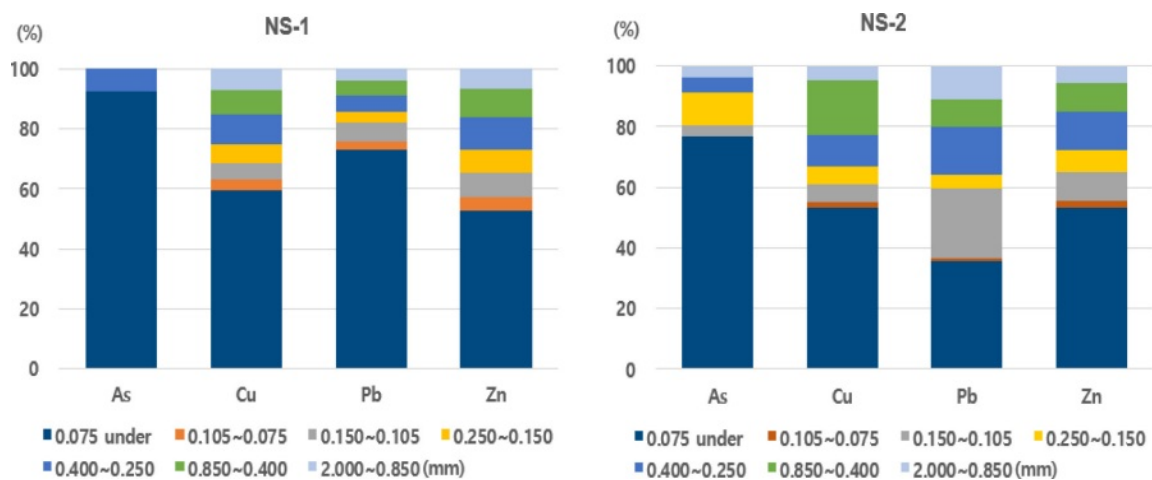


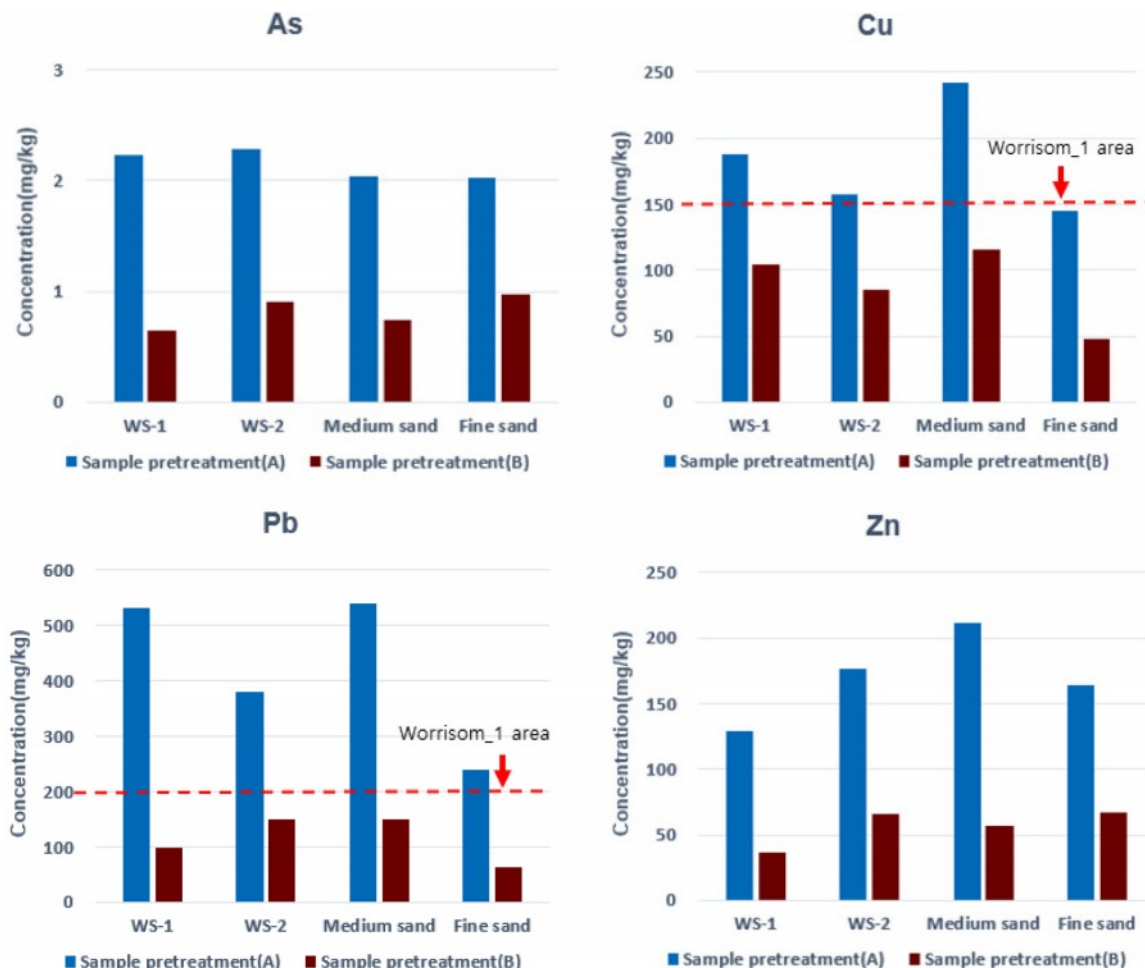
Fig. 4. Heavy metal loads of different particle sizes of raw soil (NS-1, NS-2).

했을 때보다 저농도로 나타났다(Fig. 2).

3.2.2. 세척 토양(WS-1, WS-2, 중사 토양, 세사 토양) 중금속분석

세척 토양(WS-1, WS-2, 중사 토양, 세사 토양)에 대하여 시료 조제방법(A), (B)에 따른 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn) 농도는 Fig. 5에 나타내었으며, Cu와 Pb를 제외한 As, Cd 그리고 Zn의 농도는 시료 조제방법 (A), (B)에서 모두 토양오염우려기준(1지역)의 기준치 이내로 분석되었다. Cu와 Pb 분석결과는 시료 조제방법(A)로 분석 시 세사토양을 제외한 3점의 토양에서 Cu 농도가 토양오염우려기준(1지역) 150 mg/kg을 초과하였으며, Pb 농도는 모든 세척 토양에서 모두 토양오염우려기준(1지역) 200

mg/kg을 초과하였으며, 그 중 WS-1과 중사 토양에서는 토양오염우려기준(2지역) 400 mg/kg을 초과한 것으로 분석되었다. 그러나 시료 조제방법(B)로 중금속 분석시에는 토양오염우려기준을 초과하였던 Cu와 Pb를 포함하여 As, Cd 그리고 Zn의 농도값이 모두 토양오염우려기준(1지역)의 기준치 이내로 나타났다. 이러한 결과는 시료 조제방법(A)는 원지반 토양과 같은 경향으로 중금속 농도가 높은 입경이 작은 토양(0.150 mm 이하)의 양이 많은 상태로 조제되었으며, 시료 조제방법(B)의 경우에는 중금속 농도가 상대적으로 낮은 입경이 큰 토양(2.000 mm ~ 0.150 mm) 유입에 의한 희석현상으로 생각된다. 이것은 금속류 시험용 시료 조제시 사용되는 토양 입경 0.150 mm 이하의 토양의 양에 따라 시료 조제방법 (A)와 (B)의 사용에



*Sample pretreatment(A): wind-dry \Rightarrow 10 mesh sieve(grid interval 2.0 mm) \Rightarrow 100 mesh sieve(grid interval 0.15 mm)

*Sample pretreatment(B): wind-dry \Rightarrow 10 mesh sieve(grid interval 2.0 mm) \Rightarrow grinding with mortar \Rightarrow 100 mesh sieve(grid interval 0.15 mm)

*Worrisome 1 area : Criteria for agricultural soil from soil environment conservation act of Korea

Fig. 5. Heavy metals concentration by soil sample pretreatment methods of washed soil (NS-1, NS-2, Medium sand, Fine sand).

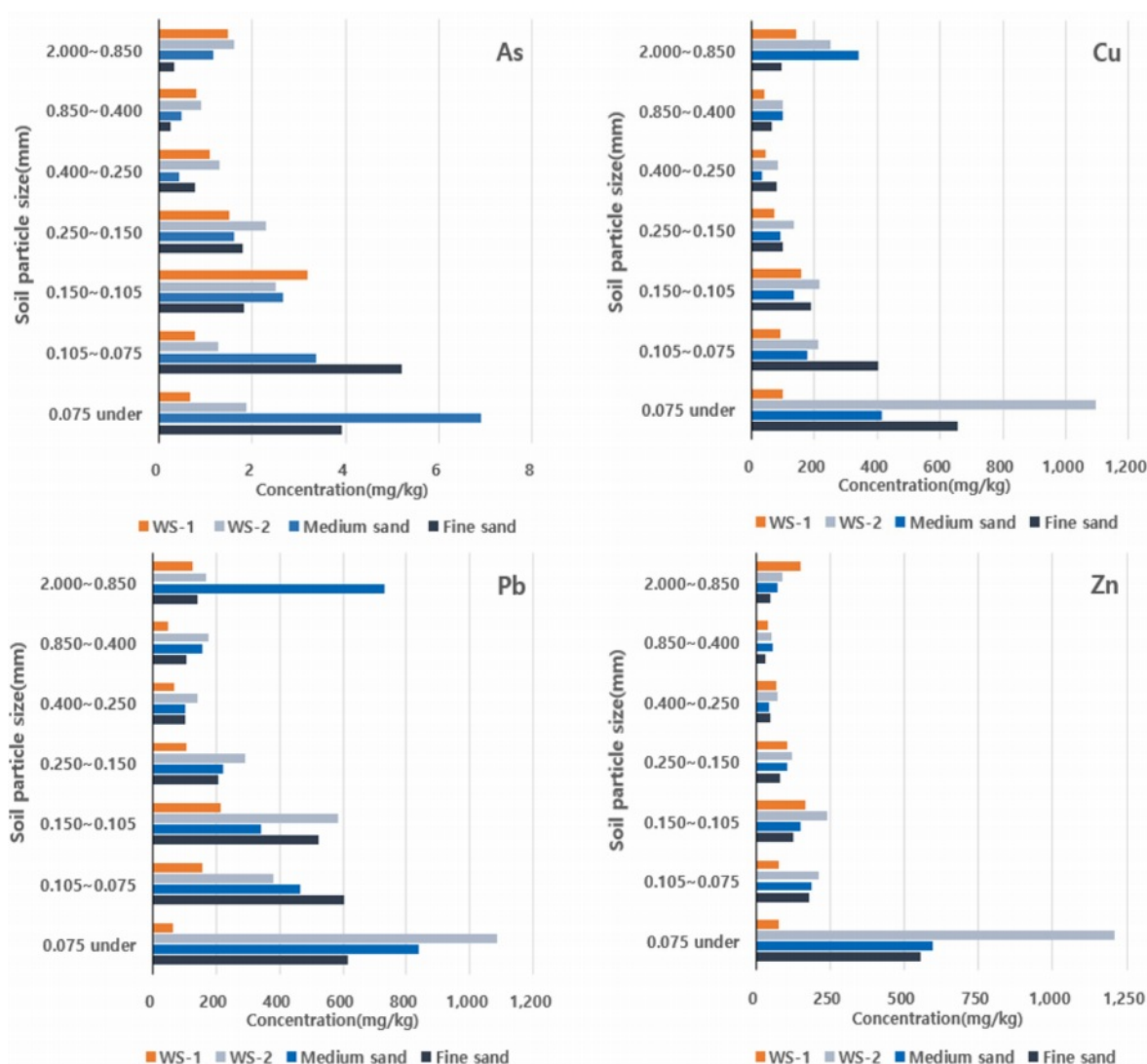


Fig. 6. Heavy metals concentration by particle size of washed soil (WS-1, WS-2, Medium sand, Fine sand).

혼란을 야기할 수 있으며, 이에 따른 분석결과는 Fig. 5에서 보여지는 것처럼 농도가 상이함을 예측할 수 있다. 이것은 오염토양 세척현장에서 정화검증 기준의 혼란을 야기할 수 있다. 따라서 합리적인 방법에 대한 검토가 필요할 것으로 보인다.

또한 입경 크기별 중금속 농도 분석결과는 원지반 토양(NS-1, NS-2)과 비슷한 경향으로 모든 항목에서 입경이 큰 시료보다 작은 입경 시료 분석시 더 높은 농도가 나타남을 확인할 수 있었다(Fig. 6, Fig. 7). Levy et al. (1992)는 일반적으로 Pb의 존재형태는 많은 토양에서 주로 산화물이나 clay-humus 화합물 표면에 흡착된 형태로 존재하고 있다고 하였다. 또한 Pb는 산성토양에서 초차도 무정형 및 크리스탈 형태의 Fe 산화물에 흡착된다고 하였

다(Tessier et al., 1979). 이로 미루어볼 때 시료 조제방법(A)에서는 산화물과 유기물함량이 많은 입경이 작은 토양이 함유되어 있기 때문에 세척공정을 거쳤더라도 시료 조제방법(B)보다 더 높은 고농도를 나타낸 것으로 판단된다.

3.2.3. 슬러지(SS-1, SS-2) 중금속분석

슬러지(SS-1, SS-2)에 대하여 시료 조제방법(A), (B)에 따른 중금속 결과는 Fig. 8과 같으며, 다른 시료와 같은 양상으로 시료 조제방법(A)로 분석시 더 높은 농도를 보였다.

시료 조제방법(A)로 분석시 슬러지(SS-1, SS-2) 시료 모두 Cu, Pb의 농도가 각각 토양오염우려기준(1지역) 150 mg/kg, 200 mg/kg을 초과하는 것으로 나타났지만, 시료

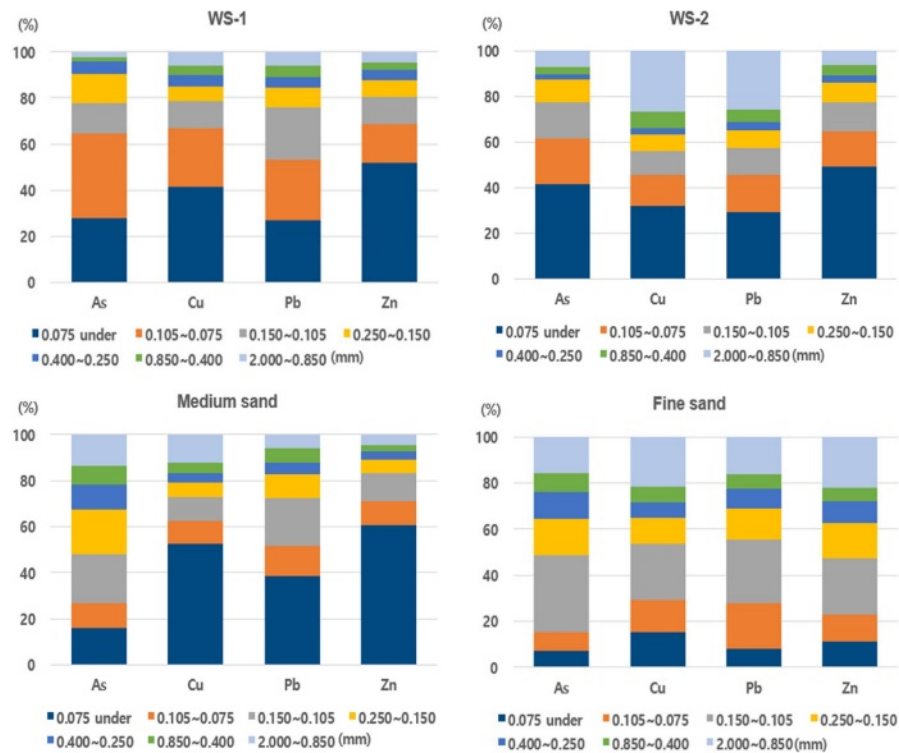
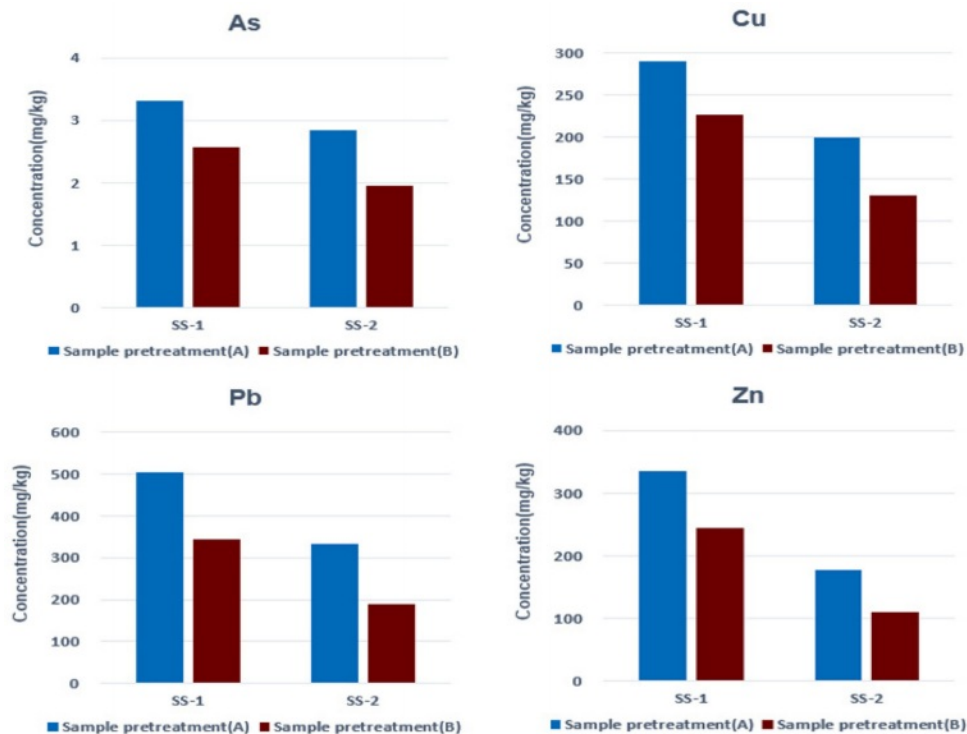


Fig. 7. Heavy metal loads of different particle sizes of washed soil (WS-1, WS-2, Medium sand, Fine sand).



*sample pretreatment(A): wind-dry \Rightarrow 10 mesh sieve(grid interval 2.0 mm) \Rightarrow 100 mesh sieve(grid interval 0.15 mm)
 *sample pretreatment(B): wind-dry \Rightarrow 10 mesh sieve(grid interval 2.0 mm) \Rightarrow grinding with mortar \Rightarrow 100 mesh sieve(grid interval 0.15 mm)

Fig. 8. Heavy metals concentration by soil sample pretreatment methods of sludge (SS-1, SS-2).

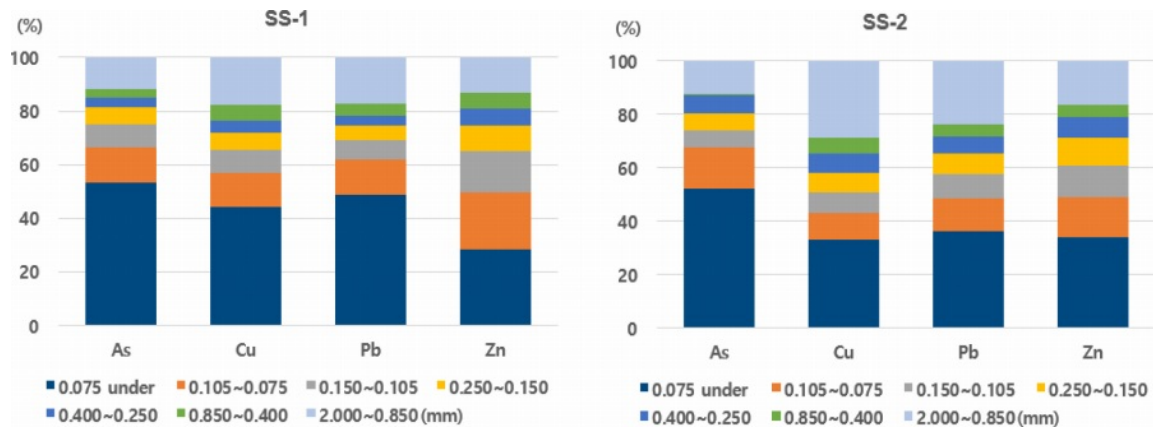


Fig. 9. Heavy metal loads of different particle sizes of sludge (SS-1, SS-2).

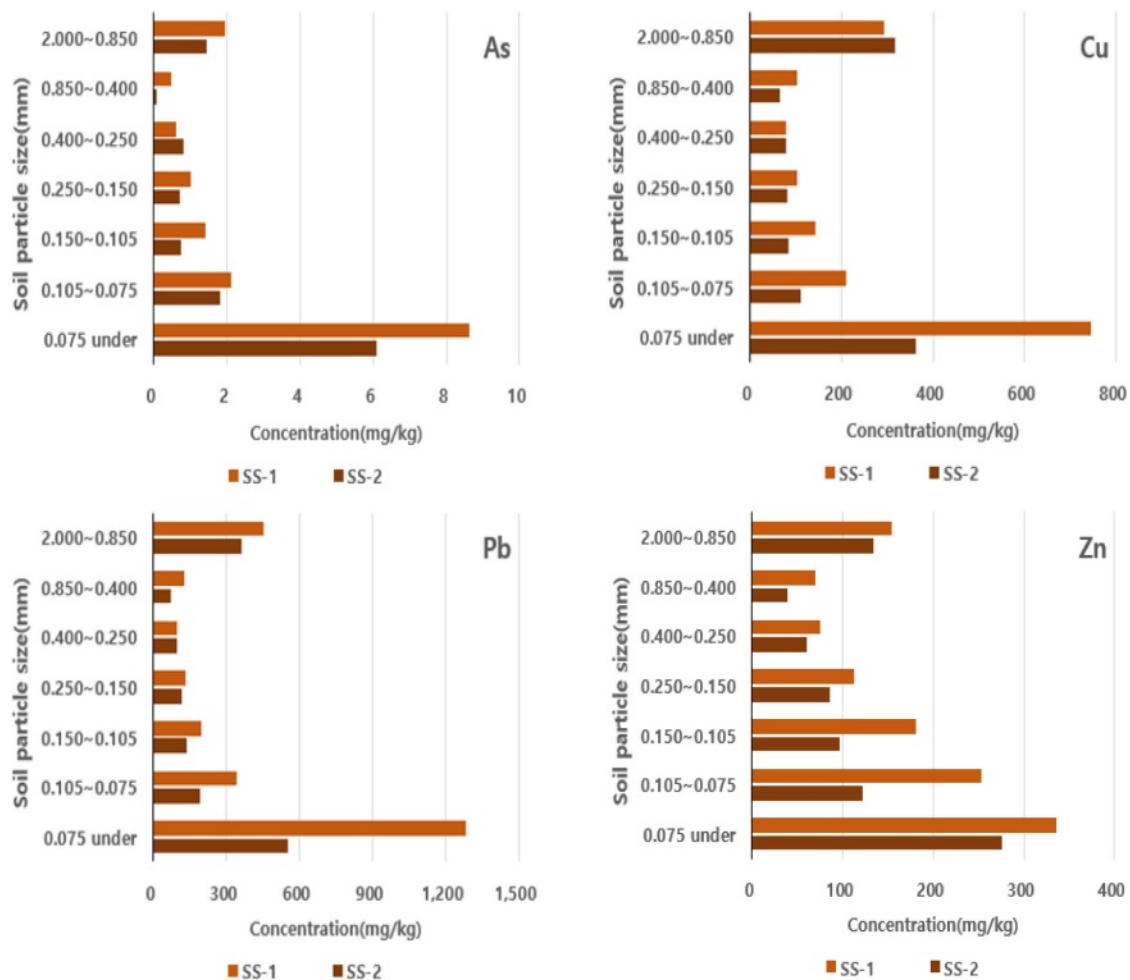


Fig. 10. Heavy metals concentration by particle size of sludge (SS-1, SS-2).

조제방법(B)로 분석시에는 농도가 더 낮은 값을 나타내었다. 입경 크기별 중금속 농도 분석결과는 폐기물로 처리될 0.075 mm 이하의 슬러지에서 다른 입경 크기에서의

농도와 달리 고농도로 분석됨을 확인할 수 있었다(Fig. 9, Fig. 10).

4. 결 론

본 연구에서는 원지반 토양과 세척토양을 대상으로 입도분석 및 입도별 중금속 농도를 살펴보았다. 또한 토양 오염공정시험기준에서 제시하는 금속류 시험용 시료 조제 방법(A), (B)에 따라 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn)을 분석하였으며, 이에 따라 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

첫째, 큰 입경의 토양보다 입경이 작을수록 토양 중 중금속의 농도가 더 높게 검출됨을 확인 할 수 있었다.

둘째, 토양오염공정시험기준 - 금속류 시험용 시료 조제 방법(A), (B)에 따라 중금속 분석 결과 원지반 토양의 Cd는 (A),(B) 방법에서 모두 불검출로 나타났으며, As는 (A) 방법에서 미량으로 검출되었고, (B)방법에서는 불검출되었다. 이외 Cu, Pb, Zn의 농도는 토양오염우려기준(1지역)을 초과하지 않는 농도에서 (A)방법이 (B)방법보다 약 1.5배 ~ 2.1배 더 높게 검출되었다. 세척토양의 경우에는 Cu, Pb, Zn의 농도가 (A)방법이 (B)방법보다 약 1.8배~5.4배 더 높게 검출되었다. (A)방법으로 분석시에 토양오염우려기준(1지역,2지역)을 초과하는 농도도 있었지만, (B)방법으로 분석시에는 모든 항목의 농도가 토양오염우려기준(1지역)을 초과하지 않았다. 세척 후 슬러지의 경우에는 0.15 mm보다 작은 입자의 비율이 약 50% 초과하였으며, 이때 시료 조제 방법(A)이 (B)보다 약 1.3배 ~ 1.8배 더 높은 농도를 보였으며, 이들의 상대표준편차는 17% ~ 38%로 나타났다.

이와 같은 분석결과에 따르면, 세척토양의 입도분석 결과 정화과정에서 제외되어야 할 입경 0.075 mm 이하의 토양의 혼입에 의하여 시료 조제방법(A), (B) 사용에 혼란을 야기시키며 그 결과 토양오염농도 분석값에 있어 논란의 소지가 있음을 확인할 수 있었다.

따라서, 금속류 시험용 시료 조제방법에 대한 명확한 기준 설정이 필요할 것으로 판단된다. 이러한 기준을 설정할 때에는 첫째, 토양정화 설계단계에서 제안된 물리적 선별을 통한 입도 제거 기준의 충족 여부의 확인에 대한 논의가 필요하다. 둘째, 물리적 선별을 거친 토양의 세척 기준과 입도별 처리효율에 대한 검토가 필요하다. 마지막으로, 토양분석이 어느 단계(토양오염도조사, 정화검증, 사후검증 등)에서 이루어지는지에 따라 전처리 방법이 고려되어야 할 것으로 보인다. 이를 통해 안정적인 토양오염 물질 관리가 이루어지길 기대해 본다.

References

Ahn, S.K., Kim, C., Lee, J.M., Lee, G.C., Shon, Z.H., Jung,

B.G., and Yoon, K.K., 2012, Removal characteristics of lead-contaminated soil at military shooting range by using soil washing process, *Clean Technology*, **18**(4), 390-397.

Baek, K.T., Kim, D.H., Seo, C.I., Yang, J.S., and Lee, J.Y., 2007, Remediation of Pb-contaminated soil by soil washing using hydrochloric acid, *J. Soil Groundw. Environ.*, **12**(3), 17-22.

Bergstrom, C., Shirai, J., and Kissel, J., 2011, Particle size distribution, size concentration relationships, and adherence to hands of selected geologic media derived from mining, smelting, and quarrying activities, *Science of The Total Environment*, **409**(20), 4247-4256.

Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., and Charlet, I., 2007, Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica, *Journal of Colloid and Interface Science.*, **309**(2), 392-401.

Elliott, H.A., Liberati, M.R., and Huang, C.P., 1986, Competitive adsorption of heavy metals by soils, *J. Env. Qual.*, **15**(3), 214-219.

Ji, W.H. and Kim, J.K., 2014, A case study of quality assurance and control for the soil environmental assessment in abandoned mine, *J. Soil Groundw. Environ*, **19**(3), 134-141.

Juhasz, A.L., Weber, J., and Smith, E., 2011, Impact of soil particle size and bioaccessibility on children and adult lead exposure in peri-urban contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, **186**(2-3), 1870-1879.

Kim, E.J., Yoo, J.C., Park, S.M., Park, E.R., and Baek, K.T., 2016, Distribution of arsenic and heavy metals in soil particle sizes in the areas affected by the former smelter, *J. Korean Soc. Environmental Anal.*, **19**(1), 54-62.

Kim, J.D., 2008, Extraction characteristics of heavy metals for soil washing of mine tailings-contaminated soil according to particle size distribution, *Applied Chemistry for Engineering*, **19**(1), 98-104.

Kim, M.J., 2013, A study on removal of heavy metals(Cu, Zn and Pb) from contaminated soil by soil washing, *Econ. Environ. Geol.*, **46**(6), 509-520.

Lee, C.H., Kim, Y.J., Lee, S.Y., Park, C.O., Sung, Y.H., Lee, J.Y., Choi, U.K., and Lee, J.L., 2013, A study of physicochemical and mineralogical properties of heavy metal contaminated-soil particles from the Kangwon and Donghae mines, *J. Miner. Soc. Korea*, **26**(3), 197-207.

Levy, D.B., Barbaric, K.A., Siemer, E.G., and Sommers, L.E., 1992, Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado, *J. Env. Qual.*, **21**(2), 185-195.

MOE (Korea Ministry of Environment), 2022, Regulation, The soil environmental conservation law.

MOE (Korea Ministry of Environment), 2007, Guideline for the *J. Soil Groundwater Environ.* Vol. 27(4), p. 63~74, 2022

soil remediation technologies.

NIER (National Institute of Environmental Research), 2018, Korea standard methods for soil analysis.

Qian, J., Shan, X-Q., Wang, Z-J., and Tu, Q., 1996, Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil, *Science of the Total Environment*, **187**(2), 131-141.

Sierra, C., Gallego, J.R., Afif, E., Menéndez-Aguado, J.M., and González-Coto, F., 2010, Analysis of soil washing effectiveness

to remediate a brownfield polluted with pyrite ashes, *Journal of Hazardous Materials*, **180**(1-3), 602-608.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.

USEPA, 2021, Guidance for sample collection for in vitro bio-accessibility assay for arsenic and lead in soil and applications of relative bioavailability data in human health risk assessment.