

서울시 토양 중 중금속 및 TPH 용출 특성 연구

폐기물토양팀

서광석 · 하광태 · 남경래 · 김장열 · 오달영
신규진 · 정혜령 · 김길식 · 한규문 · 어수미

The Study of Characteristics of Heavy Metals and TPH in the Soil in Seoul

Waste & Soil Analysis Team

**Kwang-suk Seo, Kwang-tae Ha, Kyung-rae Nam,
Jang-youl Kim, Dal-young Oh, Kyu-jin Shin, Hye-ryeong Jung,
Gil-sik Kim, Kyu-mun Han and Soo-mi Eo**

Abstract

Based on an annual survey of soil pollution status in Seoul, Korea, this study was conducted to investigate the leaching characteristics of heavy metals(Cd, Cu, As, Pb, Zn, Ni, and Cr) and Total Petroleum Hydrocarbon(TPH) in Seoul's soil. The number of 70% excess points of the heavy metal standard of soil pollution (1st region) were 51 in 2011 and, 64 in 2012, respectively. And 11 points exceeded 320 mg/kg of TPH contents were investigated. The results were summarized as follows. The pH of the soil was slightly alkaline, and was similar to that of previous years. In the leaching test of heavy metals, the pH of the leachate was somewhat lower than that of the soil; however, in the leaching test of TPH, the pH of the leachate was higher than that of the soil. There was a statistically significant relationship($P<0.01$ [$r=0.477$]) observed between Zn and pH of the soil. The detection of heavy metals was low, or were below the limit of detection by the leaching test. The correlation coefficients(r) between the total content and the concentration of leachate of Cu were $0.565(P<0.01)$. The leaching ratio of TPH was 1.18% and that was greater than the ratio of heavy metals. A significant relationship with $P<0.05$ ($r=0.622$) was observed between the moisture contents and the leaching ratio of TPH. By the GC analysis of the leachate of TPH, the peak RT(retention time) was detected in less than 18 min. Therefore, we judged that the polymetric TPH higher than carbon number 26 was low leached.

Key words : heavy metal, TPH, soil, leachate, moisture content

서론

자연 환경에 있어서 모든 폐기물질을 가장 많이 받아들이는 곳이 토양이며, 일단 토양에 들어온 오염물질 가운데 유기물이나 무기염류는 기후, 광선, 미생물 등 여러 요인에 의해 서서히 분해, 흡착, 용해, 흡수되어 감소된다. 반면 중금속류는 제거되지 않은 채로 토양의 한 부분으로 집적되어 토양에서 일어나는 모든 반응에 관여하게 될 뿐만 아니라 결국은 인간을 포함한 모든 생명체에 어떤 형태로든 영향을 끼치게 된다(1). 또한 고체연료의 사용이 금지됨에 따라 난방연료가 유류 등으로 대체되고 있으며, 자동차 수요의 증가로 휘발유, 경유, 그리고 윤활유 등 오일류의 사용이 늘어남에 따라 석유계총탄화수소(Total petroleum hydrocarbon, TPH)의 오염이 꾸준히 증가하리라 예상된다. 이러한 토양오염물질은 산성비에 의해 용출되어 지하수로 유입되며, 하천으로 흘러들어 생태계에 위대한 영향을 줄 수 있다.

토양환경보전법 제5조 ②항에 따르면 “시도지사 또는 시장, 군수, 구청장은 토양오염이 우려되는 관할구역안의 지역에 대하여 토양오염의 실태를 조사하여야 한다.”라고 측정망과 토양오염실태조사의 근거를 규정하고 있다. 토양측정망은 1987년부터 전국적인 오염실태를 파악하기 위한 수단으로 전국 250개 지점을 시작으로 시행되었으며, 1996년 토양환경보전법 제정과 함께 카드뮴 등 21개 항목을 토양오염물질로 지정하여 관리하고, 토양오염실태조사를 매년 실시하고 있다(2). 토양환경기준은 오염의 정도가 사람의 건강 및 재산과 동·식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있는 토

양오염우려기준과 우려기준을 초과하여 사람의 건강 및 재산과 동·식물의 생육에 지장을 주어 토양오염에 대한 대책을 필요로 하는 토양오염대책 기준으로 구분되어 있고(2), 이러한 토양오염기준은 토양 중 오염물질의 전함량을 검사하여 적용하고 있다.

그러나 기준을 초과한 오염물질들이 빗물 등에 의해 용출되어 직접 생태계에 위해를 끼치는 정도는 조사된 적이 없으며, 일본의 경우에도 전함량 분해법과 더불어 국내의 폐기물용출시험기준과 동일한 방법으로 토양을 물로 용출 시험하여 오염평가를 병행하고 있다(3).

이에 본 연구는 토양오염공정시험기준 중 중금속과 TPH의 전함량 검사를 근거로 용출되는 수용성 중금속의 농도를 검사하여 실질적으로 생태계에 위해를 미치는 정도를 조사하고, pH와 함수율이 용출에 미치는 영향을 조사하고 비교·평가함으로써 서울시 토양오염에 대한 관리방안의 수립 및 추후 토양오염실태조사의 추진방향을 제시하는 기초자료로 사용하고자 한다.

연구 방법

본 연구는 매년 실시되는 토양오염실태조사 중 2011년과 2012년의 결과를 대상으로 중금속(Cd, Cu, As, Pb, Zn, Ni, Cr)의 토양오염우려기준(1지역) 70%를 초과한 각 51개, 64개 지점과 2012년 결과 중 TPH 320 mg/kg을 초과한 11개 지점에 대해 오염물질을 용출한 후 함량 분석과 비교하였다. 표 1에 중금속 항목별 기준 초과지점수와 70% 초

Table 1. The number of soil sampling points that exceeded either the heavy metal standards or the 70% levels of the standards

| Level of exceedance | As | Cd | Cu | Pb | Zn | Hg | Ni |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Standard | 13 | 3 | 22 | 13 | 27 | 8 | 1 |
| 70% of the standard | 6 | 9 | 16 | 10 | 39 | 1 | 3 |
| Total | 19 | 12 | 38 | 23 | 66 | 9 | 4 |

과지점수를 나타내었으며, Ni은 2011년 대상지점의 용출실험을 하지 못하여 지점수가 적었다.

시료는 모두 심토를 채취하였으며, Geoprobe를 이용하여 1~2 m 깊이까지 굴착하였다. 채취된 시료 중 중금속 분석용 시료는 폴리에틸렌 봉투에 담고, TPH 분석용 시료는 갈색 광구 유리병에 담아 채취날짜, 지점, 깊이 및 시료내역 등을 기재하고, 0~4°C의 냉장상태로 보관하였다.

각각의 채취지점에서 채취한 중금속 분석용 시료는 범람체 또는 폴리에틸렌 바트(vat) 위에 균일한 두께로 하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되도록 펼쳐 놓고 풍건시킨 다음, 나무망치 등으로 분쇄하여 분석대상 물질에 따라 수소이온농도(pH)는 눈금간격 2 mm의 표준체(10 메쉬), 중금속 전함량 분석대상 물질은 눈금간격 0.15 mm의 표준체(100 메쉬)로 체걸음 한 시료를 각각 균등량(약 200 g)씩 취하여 사분법 등에 의해 균일하게 혼합하여 분석용 시료로 하였다. 체걸음을 한 시료 3g을 취하여 왕수(염산 : 질산 = 3 : 1)로 분해하고, 반응액을 Whatman No.40 또는 이와 동등한 여과지로 100 mL 부피플라스크에 여과한 후 0.5 M 질산으로 표선까지 채워 시료용액으로 사용하였다. TPH 분석용 시료는 약 10 g을 취한 후 디클로로메탄(DCM)을 넣어 ASE(Accelerated Solvent Extractor)로 추출하고, 추출액을 2 mL가 될 때까지 농축한 후 방해물질의 제거를 위하여 실리카겔 0.3 g을 넣고 상층액을 시료용액으로 하였다(4).

용출시험 전처리는 시료 100 g 이상을 pH 5.8~6.3의 용매에 1 : 10 (W : V)의 비로 혼합한 후 상온, 상압에서 진탕회수가 매 분당 약 200회, 진폭이 4~5 cm의 진탕기를 사용하여 6시간 연속 진탕한 다음 1.0 μ m의 유리섬유 여과지로 여과하였다. 여과한 시료용액 45 mL를 취하고 질산 5 mL를 첨가한 다음 마이크로파(Microwave)에 의해 유기물을 분해한 후 시료용액으로 하였다(5). 용출시험의 TPH 추출은 용출액 500 mL를 취한 후 DCM 60 mL를 넣고 30분간 진탕한 후 추출액을 2 mL가 될 때까지 농축한 후 방해물질의 제거를 위하여 실리카겔 0.3 g을 넣고 상층액을 시료용액으로 하였다(6).

토양 중 Hg을 제외한 중금속(Cd, Cu, As, Pb, Zn, Ni, Cr)의 용출 및 함량 분석은 각각 전처리한 시료용액을 유도결합플라즈마(Inductively Coupled Plasma)-원자발광분광법으로 하였으며, Hg은 가열기화아말감법, 그리고 TPH는 가스크로마토그래피법으로 분석하였다.

토양의 pH는 시료 5 g을 50 mL 비이커에 취하고 증류수 25 mL를 넣어 유리막대로 저어주면서 1시간 방치한 다음 pH meter(Orion 3-star, Thermo, US)로 측정하였고, 용출액의 pH는 용출 후 1시간 내에 측정하였다. Hg은 수은분석기(JP/SP-3D, NIC, Japan), 중금속류는 ICP-AES(Spectrociros CCD, SPECTRO, Germany)를 사용하였으며, TPH 분석은 GC-FID(Agilent 6890, HP, US)을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 수소이온농도(pH)

서울시 토양의 pH는 표 2와 같이 중성에서 약 알칼리성의 범위를 나타냈다. 과거의 실태조사 결과 또한 2008년 7.9 ± 0.7 , 2009년 7.9 ± 0.6 , 2010년 8.1 ± 0.8 로 큰 차이를 보이지 않았다(7). 중금속 용출액의 pH는 토양 pH에 비해 다소 낮게 조사되었으나, 토양의 TPH 용출액은 토양의 pH에 비해 높게 조사되었다. TPH 용출액의 pH가 높게 나타난 원인을 조사하기 위해 증류수에 등유와 경유를 각각 주입하여 pH 변화를 조사하였다. 경유를 6 mL(2 mL씩 3회) 주입한 결과 pH가 5.8에서 4.1로 낮아졌으며, 등유는 5.8에서 4.7로 낮아져 TPH 용출과 다른 결과를 보여 원인을 찾지 못하였다. 중금속의 용출율과 pH와의 상관관계를 보면, Zn은 토양 pH와의 상관계수가 0.477($p < 0.01$)로 유의한 상관관계를 보였으나, 나머지 중금속 들은 상관성이 없었다. 이는 Zn이 다른 중금속 보다 중성 범위에서 pH 변화에 따른 용출 차이가 크기 때문인 것으로 판단되었다. 이평구 등(13)은 Zn이 비교적 중성의 pH 값에서 용출이 시작되며, 다른 원소에 비해 pH에 따른 이동성이 가장 높은 원소라고 하여 본 연구와 유사한 결과를 보였다.

Table 2. The leaching ratio, moisture contents and pH value of the soils & leachate

| Items | The sample | ND* | Leaching ratio(%) | | Moisture content(%) | | pH in soils | | pH in leachate | |
|-------|------------|-----|-------------------|-------|---------------------|-------|-------------|-------|----------------|-------|
| | | | Mean | STDEV | Mean | STDEV | Mean | STDEV | Mean | STDEV |
| As | 19 | 8 | 0.77 | 0.013 | 12.26 | 0.048 | 8.46 | 1.05 | 8.10 | 0.88 |
| Cd | 12 | 8 | 1.03 | 0.026 | 12.34 | 0.075 | 8.05 | 0.75 | 7.86 | 0.18 |
| Cu | 38 | 4 | 0.24 | 0.003 | 14.94 | 0.056 | 8.31 | 0.98 | 7.72 | 0.32 |
| Pb | 23 | 14 | 0.18 | 0.003 | 15.38 | 0.070 | 7.92 | 0.78 | 7.87 | 0.62 |
| Zn | 66 | 12 | 0.35 | 0.005 | 13.84 | 0.052 | 8.33 | 0.97 | 7.80 | 0.38 |
| Ni | 4 | 0 | 2.43 | 0.018 | 14.60 | 0.045 | 8.51 | 1.27 | 8.29 | 0.94 |
| Hg | 9 | 9 | 0.00 | 0.000 | 17.06 | 0.083 | 7.59 | 1.65 | 7.28 | 0.66 |
| Mean | | | | | 14.35 | 0.061 | 8.17 | 1.06 | 7.85 | 0.57 |
| TPH | 11 | 0 | 1.18 | 0.007 | 13.88 | 5.549 | 8.45 | 0.93 | 9.55 | 1.38 |

※ ND : Not Detected

2. 토양의 중금속 용출분석

서울시 토양의 중금속 용출시험 결과는 표 2와 같으며, 용출된 수용성 중금속의 농도를 토양 단위 무게 당 용출된 중금속의 양으로 환산하여 용출율로 나타내었다. 토양오염우려기준의 70%를 초과한 지점의 용출액 중 폐기물처리기준을 초과한 시료는 없었으며, 중금속 별 용출율은 Ni > Cd > As > Zn > Cu > Pb의 순으로 조사되었고, Hg은 모든 시료에서 용출이 되지 않았다. 대부분의 중금속은 전함량과 용출율이 상관성을 보이지 않아 중금속으로 오염된 토양일지라도 빗물 등에 의해 실제로 용출되는 양은 미비하다고 판단되었다. 한춘 등(12)은 pH 3.0 이상의 약산성 수용액에서는 As가 거의 용출되지 않는다고 하여 본 연구와 유사한 결과를 보였다. 또한 서형석 등(11)은 Cd이 높은 농도로 오염된 자연오염토양과 인공오염토양의 용출 실험에서 자연적으로 오염된 토양 중의 Cd은 거의 용출되지 않았으며, 인위적으로 오염된 토양에서는 용출이 된다고 발표하였다. 본 실험에서 Cd는 12개의 시료 중 8개가 불검출, 나머지 8개의 시료 또한 용출율이 낮게 조사되어 대부분의 시료가 인위적인 오염으로 인한 기준 초과가 아님을 판단할 수 있었다. 중금속 용출율과 함수율과의 상관관계를 조사해 보았으나 모두 상관관계를

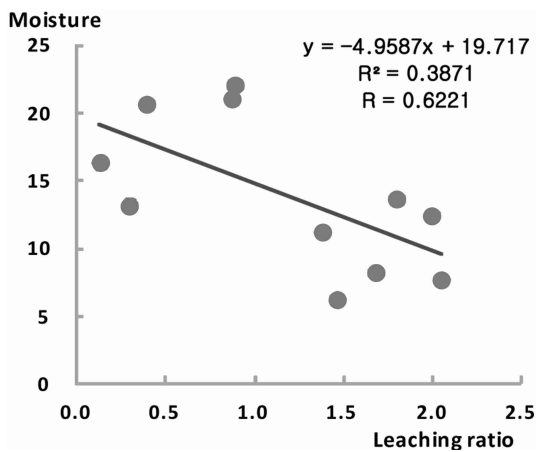
보이지 않는 것으로 조사되었다. Cu는 전함량과 용출량에서 상관계수가 0.565 ($P < 0.01$)로 유의한 상관관계를 보여 전함량이 높은 토양에서는 용출이 많을 것으로 추정할 수 있었다.

3. 토양의 TPH 용출분석

표 3에서 보는 바와 같이 토양 중 TPH는 11개 모든 시료에서 용출이 되었으며 용출율은 평균 1.18%로 Ni을 제외한 중금속 용출율 보다는 높게 조사되었다. 또한 그림 1과 같이 함수율과 용출율의 상관계수가 0.622로 95% 유의수준에서 강한 상관관계를 보였다. 이는 고상, 액상(토양수), 기상(토양공기)으로 이루어진 토양의 구성요소 중 토양수의 물리학적 결합 정도에 따른 원인으로 판단된다. 토양수분은 물리학적 결합정도 및 식물에 의 이용 정도에 따라 결합수, 흡습수, 모세관수, 중력수로 분류되는 데(8) 이중 함수율이 높은 시료는 흡습수가 토양에 강하게 흡착되어 있어 용출 수용액의 침투율이 낮아 토양입자 사이의 TPH 성분을 용해시키기 어려워 나타난 결과라 판단된다. 유건선 등(9)에 따르면 불포화조건에서의 수분 침투량이 포화조건에서의 침투량에 비해 2배 이상 크다고 하여, 본 연구 결과와 같이 함수율에 따라 수분 침투량이 달라짐을 알 수 있었다.

Table 3. The concentrations of TPH in soil and in leachate

| Sample | Conc. in soil (mg/kg) | Conc. in leachate (mg/kg) | Leaching ratio (%) | Moisture content (%) |
|----------|-----------------------|---------------------------|--------------------|----------------------|
| TPH - 1 | 2724.05 | 8.07 | 0.30 | 13.18 |
| TPH - 2 | 372.54 | 6.26 | 1.68 | 8.23 |
| TPH - 3 | 438.18 | 6.40 | 1.46 | 6.26 |
| TPH - 4 | 354.74 | 7.08 | 2.00 | 12.41 |
| TPH - 5 | 3623.03 | 14.33 | 0.40 | 20.66 |
| TPH - 6 | 1162.36 | 10.34 | 0.89 | 22.04 |
| TPH - 7 | 339.78 | 6.11 | 1.80 | 13.64 |
| TPH - 8 | 842.88 | 7.37 | 0.87 | 21.04 |
| TPH - 9 | 6360.48 | 8.27 | 0.13 | 16.32 |
| TPH - 10 | 431.99 | 5.96 | 1.38 | 11.20 |
| TPH - 11 | 1340.94 | 27.50 | 2.05 | 7.70 |

**Fig. 1.** Leaching ratio of TPH in soil according to moisture content.

용출된 TPH의 가스크로마토그래피 분석 결과를 표 4에 나타내었다. 토양 중 TPH의 Peak RT (Retention Time)는 13.3~13.7 min과 18.3~18.8 min로 나타났으나, 용출액의 TPH Peak RT

는 13.3~14 min, 14.9 min, 그리고 15.8~16.8 min로 나타났다. 이는 표 5에서 보는 바와 같이 $C_{16} \sim C_{28}$ 인 석유계탄화수소로 오염된 토양의 경우라도 $C_{16} \sim C_{24}$ 인 탄화수소는 용출이 되나 C_{26} 이상인 고분자 탄화수소는 용출이 미비하다는 것을 보여준다. 등유의 RT 범위는 7~13 min 이며, 경유의 RT 범위는 8.5~18 min 이다. 이 RT 범위를 근거로 등유는 $C_{10} \sim C_{14}$ 의 석유계탄화수소, 경유는 $C_{14} \sim C_{23}$ 의 석유계탄화수소라는 것을 그림 2에서 알 수 있었다. 표희수 등(10)에 의하면 등유와 경유가 수십 종의 포화 및 불포화탄화수소로 구성되어 있으며, 기기분석에 의해 등유는 $C_{10} \sim C_{14}$, 경유는 $C_{10} \sim C_{23}$ 까지의 Peak를 이용하여 정량한다고 하여 본 조사와 유사한 결과를 얻었다. 결국 등유, 경유 그리고 중유 등은 토양에 오염되었을 경우 빗물 등에 의해 오염물질이 용출될 수 있으며, 탄소수가 26 이상인 윤활유 등의 고분자 석유계탄화수소는 용출이 미비할 것으로 추정할 수 있었다.

Table 4. The retention time of TPH peak in soil and in leachate (min)

| Sample | Peak RT in soil | Peak RT in leachate | Remarks |
|--------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| TPH-1 | 18.3 | 13.9 / 16.8 | |
| TPH-2 | 18.8 | 13.9 / 16.6 | |
| TPH-3 | 18.8 | 16.3 | |
| TPH-4 | 18.3 | 13.8 / 16.6 | Kerosene (10.5) |
| TPH-5 | 13.3 | 13.3 | |
| TPH-6 | 13.7 / 18.3 | 13.7 | Diesel (13) |
| TPH-7 | 18.8 | 16.3 | |
| TPH-8 | 18.3 | 16.5 | Mission Oil (17.5) |
| TPH-9 | 18.8 | 16.1 | |
| TPH-10 | 18.3 | 16.2 | |
| TPH-11 | 18.3 | 14.9 / 15.8 | |

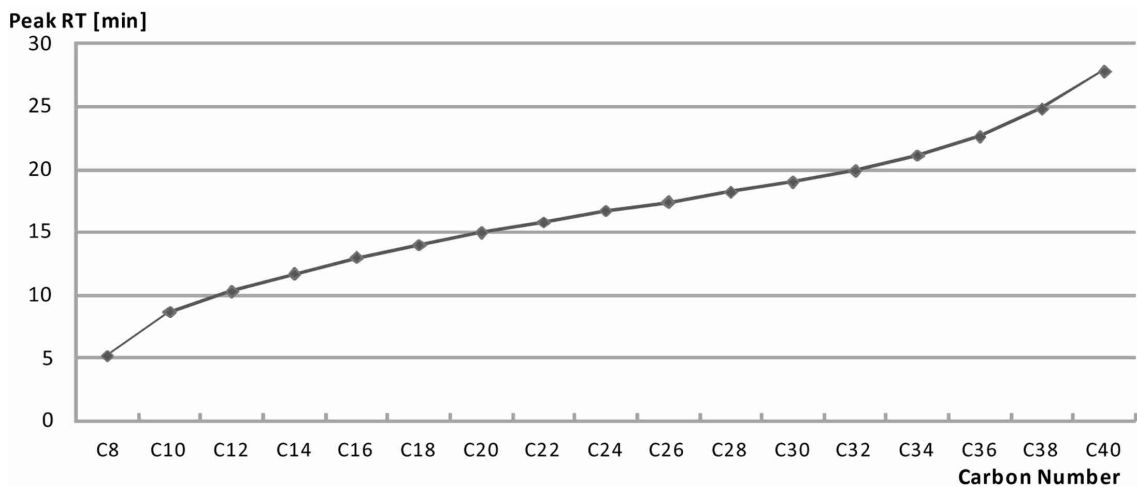


Fig. 2. The retention time of TPH according to the number of carbon.

결론

서울시 토양의 실태조사를 중심으로 토양오염우려기준을 초과한 토양에 대해 중금속과 TPH의 용출 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 서울시 토양의 pH는 중성에서 약알칼리성의 범위를 나타냈으며 과거의 실태조사 결과와 큰 차이를 보이지 않았다. 중금속 용출액의 pH는 토양 pH에 비해 다소 낮게 조사되었으나, TPH 용출액의 pH는 토양 pH에 비해 높게 조사되었다. 토양 pH는 Zn의 용출율과 유의한

상관관계를 보여, Zn이 다른 중금속에 비해 pH 변화에 따른 용출 차이가 큰 것으로 판단되었다.

2. 토양의 중금속 용출시험 결과 각 항목은 불검출이거나 용출율이 낮아 폐기물처리기준을 초과하지 않았으며, Hg은 모든 시료에서 용출되지 않았다. 함수율과 용출율은 상관관계를 보이지 않았으며, Cu는 전함량과 용출량에서 상관관계수가 0.565($P < 0.01$)로 유의한 상관관계를 보여 전함량이 높은 토양에서는 용출이 많을 것으로 판단되었다.
3. 토양 중 TPH의 용출율은 평균 1.18%로 Ni을 제외한 중금속 용출을 보다 높았으며, 함수율과 상관관계수가 0.622로 95% 유의수준에서 강한 상관관계를 보였다. 토양 중 TPH Peak RT가 18 min 이상인 물질의 용출이 미비한 것으로 나타나 탄소수가 26 이상인 고분자 석유계탄화수소류의 용출은 낮을 것으로 판단되었다.

이상의 연구를 통해 토양 내 중금속은 용출과 함량 분포의 차이가 있는 것으로 조사되었다. 이는 pH와 입도분포, 유기물의 함량, 중금속 이온의 형태, 양이온교환용량 등 다양한 물리화학적 조건에 영향을 받기 때문으로 판단되며, 원인을 정확히 밝히기 위해서는 위의 조건들과 토양 내 중금속의 다양한 기작을 함께 조사하여야 할 필요가 있을 것으로 판단되었다.

토양환경보전법에는 “토양오염물질이 토양오염 우려기준을 초과할 경우 오염원인자는 6개월 이내에 정밀조사를 실시하여야 하며, 2년 이내에 정화 조치를 하여야 한다.”라고 명시되어 있다. 그러나 기준 초과지점에 대해서는 용출 시험을 병행하여 실시하고, 폐기물기준 또는 위해성평가를 통한 별도의 기준을 초과한 경우, 용출액이 지하수 및 하천수 등으로 유입될 수 있으므로 정밀조사와 정화 조치 기간을 단축하여야 할 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. 엄석원, 최한영 : 토양 중 중금속의 수직분포도 조사, 대한위생학회지, 7(1):87~94, 1992.
2. 환경부 : 토양환경보전법, 2009.
3. Jung GB, Kim WI etc : Availability of Heavy Metals in Soils with Different Characteristics and Controversial Points for Analytical Methods of Soil contamination in Korea, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 24:106~116, 2005.
4. 환경부 : 토양오염공정시험기준(환경부고시 제 2009-255호), 2009.
5. 환경부 : 폐기물공정시험기준(환경부고시 제 2010-106호), 2010.
6. 환경부 : 수질오염공정시험기준(환경부고시 제 2011-103호), 2011.
7. 서광석, 김장열, 하광태, 최낙경, 정혜령, 윤중섭, 엄석원 : 서울시 토양의 중금속 분포 특성, 서울특별시보건환경연구원보, 16:125~133, 2010.
8. 한국지하수토양환경학회 : 토양환경공학, 1(5): 21~26, 2010.
9. 유건선, 김상래, 김충일, 윤현식, 한무영 : 불포화 토양에서 빗물의 침투특성, 한국지하수토양환경학회지, 16(6):27~33, 2011.
10. 표희수, 박송자, 박성수, 홍지은, 이강진 : 오염 토양 중의 유류 분석법, 한국토양환경학회지, 3(2):3~12, 1998.
11. 서형식, 신현철, 김범석, 유영석 : 인공오염토양과 자연오염토양의 카드뮴 용출 특성 비교, 한국지하수토양환경학회, 춘계학술지, p9~12, 2005.
12. 한춘, 서명조, 윤도영, 최상일, 이화영, 김성규, 오종기 : 광산매립지에서 중금속(As)의 용출특성에 관한 실험적 연구, 한국토양환경학회지, 3(1):55~63, 1998.
13. 이평구, 강민주, 최상훈 : pH변화에 따른 광미와 오염된 토양에 함유된 중금속 용출특성, 한국지하수토양환경학회, 춘계학술지, p141~144, 2003.

