

《原著》

토양오염공정시험기준과 국제표준간의 분석방법 차이가 유류 정량에 미치는 영향

정인호¹ · 이군택^{1*} · 이원석² · 김용훈¹ · 김보현¹ · 김지인² · 김보경²

¹서울대학교 농생명과학공동기기원

²국립환경과학원

Effect of Differences between Korean Ministry of Environment Standard and ISO Standard on Determination of Petroleum Hydrocarbon Content in Soil

Inho Jung¹ · Goontaek Lee^{1*} · Wonseok Lee² · Yonghoon Kim¹
Bohyun Kim¹ · Jiin Kim² · Bokyong Kim²

¹National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University

²National Institute for Environmental Research, Korea

ABSTRACT

The main objective of this study is to assess the compatibility between Korean ministry of environment (KME) standard and ISO (KS I ISO) standard for the determination of BTEX and TPH content in soil. We carried out comparison analysis for both methods using CRM and matrix spiked samples. In case of GC-MS analysis for BTEX, we got statistically (significance level: 0.05) the same results from KME standard (ES 07600.1) and ISO standard (KS I ISO 15009). However, it showed statistically (significance level: 0.05) different results when TPH was analyzed by KME standard (ES 07552.1) and ISO standard (KS I ISO 16703). To clarify the reason why both methods produced different results for TPH content, we also did some additional experiments in terms of differences in extraction, clean-up and target hydrocarbon range. Extraction with polar and non-polar compounds mixed solvent (acetone+n-heptane) of KS I ISO 16703 showed higher extraction efficiency than with only non polar solvent (dichloromethane) extraction of ES 07552.1 by about 9%. While column type clean-up of KS I ISO 16703 showed the reduction in TPH content between before and after clean-up, batch type of clean-up of ES 07552.1 did not show any changes in TPH content through clean-up process. The target hydrocarbon range of ES 07552.1 and KS I ISO 16703 is C₈~C₄₀ and C₁₀~C₄₀, respectively. From this point of view, kerosene and JP-8 contaminated soil showed higher RPD (relative producibility deviation) values between results by both method than that of lubricant or diesel contaminated soil. The higher content of hydrocarbon (C₈~C₁₀) in kerosene and JP-8 played an important role in increasing RPD values in addition to the effects caused by different solvents and clean-up method. Consequently, it was concluded that both methods (ES 07552.1 and KS I ISO 16703) were not compatible.

Key words : BTEX, TPH, Analytical method, Compatibility, ISO Standard

1. 서 론

1994년에 도입된 TBT(Agreement on Technical Barriers to Trade) 협정은 표준(Standard), 기술규정(Technical Regulations), 적합성평가(Conformity Assessment) 절차를 달리 함으로써 발생할 수 있는 국제 통상 상의 기술적

장벽을 방지하기 위하여 국제표준(ISO standard)의 전체 또는 일부를 채택해야 함을 규정하고 있다(박동준 · 강인선, 2009). 토양 분야 역시 ISO 토양기술위원회(TC190 “Soil Quality”)를 통하여 시험분석 및 조사 관련 국제표준이 현재 135종 제정되어 있고 39종에 대한 국제표준화 절차가 진행되고 있다(ISO, 2012). 또한 제정된 국제표준

*Corresponding author : gtleee@snu.ac.kr

원고접수일 : 2012. 7. 27 심사일 : 2012. 8. 31 게재승인일 : 2012. 9. 1

질의 및 토의 : 2012. 10. 31 까지

은 기술적 가감 없이 한국산업표준(KS I ISO standard)으로 도입되어 현재 100종이 고시 되어 있다(국가표준인 증중합정보센터, 2012). 그러므로 현재 고시된 토양분야 한국산업표준 100종은 모두 국제표준과 동일한 사항을 규정하고 있다. 한편 국내의 경우 1996년도부터 시행되고 있는 토양환경보전법상의 조사분석은 환경부 토양오염공정시험기준에 따라 수행되고 있고 그동안 국제표준과의 연계성에 대한 고려가 충분히 반영되지 못한 것이 현실이다. 『환경분야 시험·검사 등에 관한 법률』 제6조에 의하면 환경오염공정시험기준 제정시 한국산업표준이 존재하는 경우 이를 따르도록 규정하고 있고(법제처, 2012) 유럽(EU) 국가를 포함한 타국과의 FTA 협정 체결 및 국내 토양산업의 해외 진출이 화두인 현재 상황을 고려한다면 토양오염공정시험기준의 국제표준화는 국제 경쟁력 있는 토양환경관리, 측정분석 및 정화 기술 개발 등의 측면에서 간과할 수 없는 중요한 사안이 되었다. 이를 위하여 우선적으로 현재 토양오염공정시험기준으로 사용되고 있는 방법들이 국제표준과 방법론적으로 어떤 부분이 상이하고 이들이 실제 분석결과에 미치는 영향을 평가하는 것은 향후 토양오염공정시험기준 또는 관련 규제 기준(토양오염우려기준 등)의 제·개정에 있어 중요한 고려사항이 될 것이라 판단된다. 본 연구에서는 토양 중 유류 성분 분석에 사용하고 있는 토양오염공정시험기준(ES 07600: 휘발성유기화합물 및 ES 07552: 석유계총탄화수소)과 한국산업표준(KS I ISO 15009: 가스크로마토그래프를 이용한 휘발성 방향족탄화수소, 나프탈렌, 휘발성 할로젠화 탄화수소 화합물 정량-열탈착 퍼지엔트랩 및 KS I ISO 16703: 가스크로마토그래프를 이용한 C₁₀-C₄₀ 범위의 탄화수소 함량 측정)을 상호 비교 평가하였다. 방법론적으로 볼 때 ES 07600과 KS I ISO 15009은 시료와 용매의 추출비율 및 추출 시간의 차이가 가장 주요한 차이점이라 할 수 있으며(Table 1), ES 07552(석유계총탄화수소)와 KS I ISO 16703은 추출액의 정제방법, 추출용매종류,

탄화수소 정량범위가 분석결과에 영향을 미칠 수 있는 차이점이라 할 수 있다(Table 2). 본 연구의 주요 목적은 두 분석방법 간의 이러한 차이가 도출되는 분석결과에 미치는 영향을 매질주입시료(Matrix spiked sample) 또는 인증표준물질(CRM: certified reference material)을 사용하여 확인하고 궁극적으로 두 분석방법간의 적합성 여부를 평가하는 것이다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 공시토양 조제

시험에 사용되는 공시토양 조제에 사용된 토양은 경기도 수원시 서둔동 소재 “서울대학교 농생대 부속 농장”에서 채취하였다. 토양환경지도에 따르면 우리나라 토양을 구성하고 있는 378개의 토양통 중에 강서통에 해당하는 토양으로서 토성은 사양질이며 배수가 양호하고 양이온교환용량이 5~10 cmol_e/kg으로 낮으나 염기포화도는 60% 이상으로 높은 특성을 가지며 대부분 논으로 이용되는 토양이다(국립농업과학원, 2012; 류순호, 2000). 채취한 시료를 풍건 후 체거름(2 mm)하여 사용하였으며 실험실 분석 결과 pH 7.0, 유기물함량 3.1%, 총질소 0.55%, 총인 1.32 mg/kg을 함유하고 있다. 토양오염공정시험기준과 한국산업표준(토양분야 한국산업표준은 국제표준을 번역·도입한 규격이므로 본 연구의 취지에 맞게 이하 “국제표준”으로 표기함) 간에 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·자일렌(BTEX) 분석에 대한 차이를 확인하기 위하여 상기 토양에 표준용액(CLP-BTEX, AccuStandard)을 첨가하여 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, m-자일렌, p-자일렌, o-자일렌의 개별농도가 10, 20, 40 mg/kg 수준이 되도록 조제하여 사용하였다. 석유계총탄화수소(TPH)를 대상으로 한 시험은 상기 토양에 경유를 2,400 mg/kg(중량법) 수준으로 처리한 토양, 해사(sea sand)를 전기로(400°C)에서 3시간 가열하여 유기물을 제거한 후 등유, JP-8이 600 mg/kg(중량법) 수

Table 1. Differences between ES 07600.1 and KS I ISO 15009 (BTEX)

Conditions / Methods	ES 07600.1	KS I ISO ¹⁾ 15009:2009
Type of used soil	Field moist soil	Field moist soil
Amount of samples	5 ~ 10 g	50 g
Extractant	Methanol (10 mL)	Methanol (50 mL)
Internal standard	Fluorobenzene	Toluene-D8, Ethylbenzene-D10
Extraction method	Manual shaking for 2 min	Mechanical shaking for 30 min
Instrumentation	GC/MS, GC-FID	GC/MS, GC-FID cf. GC-PID is also available

¹⁾ Korean industrial standards that accepted from the International standards (Environmental Sections) without any technical changes

Table 2. Differences between ES 007552.1 and KS I ISO 16703 (TPH)

Conditions / Methods	ES 07552.1	KS I ISO 16703:2005
Carbon range for determination	C ₈ H ₁₈ ~C ₄₀ H ₈₂	C ₁₀ H ₂₂ ~C ₄₀ H ₈₂
Type of used soil	Field moist soil	Field moist soil
Amount of samples	10~25 g	5~30 g
Extractants	Dichloromethane (> 200 mL)	Acetone + n-Heptane (40 mL)
Extraction method	• Soxhlet extraction for 18~24 hr • Ultrasonic extraction (horn type) for 3 min	• Mechanical shaking for 1 hr • Ultrasonic extraction (bath type) for 1 hr
Clean-up method	5 minute shaking with adding 0.3 g of silica gel	Elution through florisil (2 g) + sodium sulfate (2 g) column
Instrumentation	GC-FID	GC-FID
Calibration standard	C ₈ H ₁₈ ~C ₄₀ H ₈₂ (even-numbered <i>n</i> -alkane)	Diesel + Lubricant (1 + 1)
Range of calibration standard	170~3,400 mg/L	Lower than 8,000 mg/L

Table 3. Analytical conditions of GC-MS for the determination of BTEX in soil

Instrument		Agilent GC 7890, MSD 7000A Purge&trap (Stratum/AQUATEk 100)
P&T	Purge time	20°C (13 min) → dry purge (1 min)
	Desorb	250°C, 1 min
	Bake	260°C, 6 min
	Valve temp.	150°C
	Line temp.	150°C
	Mount temp.	90°C
	Trap type	#K trap (Vocarb3000, Carboxen B/Carboxen 1000&1001)
GC	injector	235°C, split ratio 100 : 1
	column	DB-VRX (20 m × 0.18 mm, 1 μm)
	oven temp.	45°C (5 min) → 8°C/min → 100°C (2 min) → 25°C/min → 245°C (5 min)
	Detector	MSD, SIM mode, MS Source 230°C, MS Quad 150°C
Selective ion (m/z)	Benzene	96, 77
	Toluene	91, 92, 77
	Ethylbenzene	77, 91, 106
	Xylene	106, 77, 91

준으로 처리한 토양, 유탄유 오염된 인증표준물질(6,600 ± 500 mg/kg, CC017, European Reference Material)을 가지고 두 분석방법 차이에 의한 영향을 확인하였다.

2.2. BTEX 정량 비교 시험

BTEX 측정에 있어 토양오염공정시험기준과 국제표준은 분석에 사용하는 토양과 추출용매의 비율과 추출 시간이 상이하게 설정되어 있다. 토양오염공정시험기준은 토양과 용매의 비율(고액비)을 1:1~1:2 수준으로 하여 하고 2분간 추출하는 방법이고 국제표준의 경우는 토양과 용매(메탄올)의 비율을 1:1로 고정하여 기계식진탕기에서 30분간 추출하는 방법이다. 따라서 이런 상이점이 분석 결과에 미치는 영향을 확인하기 위하여 2.1에 언급한 BTEX 오염토양 5g을 사용하여 고액비를 1:2로 하고

ES 07600.1 절차에 따라 분석하였고 동일한 토양 10g을 사용하여 고액비를 1:1로 하여 KS I ISO 15009 절차에 따라 4~5반복 측정하여 분석결과의 동등성을 평가해 보았다. 두 분석방법이 공통적으로 퍼지엔트랩(Purge&Trap) 장치가 연결된 가스크로마토그래프-질량분석기(GC-MS)에 의한 정량 방법을 제안하고 있으므로 이를 사용하여 BTEX 성분을 정량하였다. GC-MS 분석 관련 조건은 Table 3에 나타난 바와 같다.

2.3. TPH 정량 비교 시험

ES 07552.1과 KS I ISO 16703 두 시험 방법은 Table 2에 나타난 바와 같이 탄화수소 정량범위, 추출용매, 정제방법 등이 상이하다. 2.1에 언급된 인증표준물질과 경유로 오염된 매트릭스주입시료(matrix spiked sample)

Table 4. Analytical conditions of GC-FID for the determination of TPH in soil

Instrument	Agilent 6890
Injection volume	2 μ L
Injector	270°C, split ratio 30 : 1
Column	DB-5HT (30 m \times 0.32 mm, 0.1 μ m)
Oven temp.	50°C (2 min) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 320°C (10 min)
Detector	FID, 320°C

20 g을 각각의 시험 절차에 따라 5반복하여 TPH 함유 농도를 비교 측정하였다. 두 분석방법이 공통적으로 가스 크로마토그래프-불꽃이온화검출기(GC-FID)를 이용한 기기 분석방법을 제안하고 있으므로 이를 사용하여 토양 중 TPH 성분을 정량하였으며 기기분석과 관련된 조건은 Table 4에 나타낸 바와 같다.

2.4. 추출과정 차이에 의한 영향 확인 시험(TPH)

두 분석방법의 추출 과정 차이에 의한 영향을 확인해 보기 위하여 정제과정 이전 단계까지의 추출과정 종료 후 추출액 중의 TPH 함량을 비교 평가하였다. 인증표준물질 20 g을 ES 07552.1에서는 디클로로메탄 100 mL를 사용하여 초음파추출기로 2회 추출한 후 2 mL로 최종 농축하여 시험용액으로 사용하였고 KS I ISO 16703에서는 아세톤 40 mL를 가하고 손으로 잠시 흔든 다음 n-헵탄 20 mL를 첨가한 후 기계식 진탕기에서 1시간 추출하였다. 다시 추출액을 증류수 100 mL로 5분간 2회 반복 세척하고 아세톤을 제거한 후에 최종 시험용액으로 사용하였다.

2.5. 정제 방법 차이에 의한 영향 확인 시험(TPH)

앞서 2.4에 언급한 바와 같이 추출액의 정제방법으로 ES 07552.1은 농축한 추출액 2 mL에 실리카겔 0.3 g을 직접 첨가하여 정제하는 방법이고, KS I ISO 16703은 아세톤과 n-헵탄 혼합 추출액에 증류수를 가하여 아세톤 성분을 제거한 후에 무수황산나트륨 2 g과 플로리실 2 g 이 충전된(packing) 유리 정제 컬럼에 추출액을 통과시켜 정제하는 방법이다. 인증표준물질 20 g을 각각의 시험방법별로 추출한 후 측정된 값과 정제과정을 수행한 후 측정된 값을 비교하여 정제과정이 각 시험결과에 미치는 영향을 평가하였다.

2.6. 탄화수소 정량범위 차이에 의한 영향 확인 시험(TPH)

ES 07552.1에서 정량하는 탄화수소의 범위는 C₈~C₄₀이고 KS I ISO 16703의 경우는 C₁₀~C₄₀에 해당하는 탄화

수소를 정량하고 있다. 이런 정량범위의 차이가 분석결과에 미치는 영향을 확인하기 위하여 2.1에 명시된 인증표준물질 및 매질주입시료를 대상으로 비교시험을 수행하였다. 특히 등유, JP-8 오염토양의 경우 끓는점(boiling point)이 C₈~C₁₀ 수준의 탄화수소를 경유, 벙커C유, 윤활유 등 다른 유종에 비하여 상대적으로 많이 함유하고 있으므로 (Cole, 1994) 이들과 인증표준물질, 경유 오염토양 분석 결과를 비교하여 유종에 따른 탄화수소 정량범위의 차이가 두 분석방법의 분석결과에 미치는 영향을 평가하였다.

2.7. 비교 분석결과와 통계학적 평가

각각의 목적에 따라 도출된 분석결과와의 비교를 위하여 분산분석의 일원배치법을 적용하였다. 귀무가설(H₀: 분석결과 간의 차이 없음)과 대립가설(H_a: 분석결과 간의 차이 있음)을 설정하고 방법별 반복 측정값에 대한 분산비(F_{ratio})를 도출한 후 $\alpha = 0.05$ (양측검정)에서 이를 기각치(F_{critical})와 비교하여 F_{ratio} < F_{critical} 이면 분석결과 간에 차이가 없는 것으로 평가하였고, F_{ratio} > F_{critical} 이면 분석결과 간에 차이가 있는 것으로 평가하였다(전홍석 외, 1998).

3. 결과 및 고찰

3.1. BTEX 정량 비교 시험

ES 07600.1과 KS I ISO 15009를 각각 적용하여 BTEX 함량을 분석한 결과는 아래 Table 5에 나타낸 바와 같다. 토양시료 무게와 추출용매(메탄올) 부피 비율이 분석결과에 미치는 영향을 평가하였다. 그 결과 BTEX가 10 mg/kg, 20 mg/kg, 40 mg/kg 수준으로 오염된 토양 모두 통계적으로 유의한 차이를 나타내지 않았다. 따라서, GC-MS를 이용하여 토양 중 BTEX의 농도를 정량하는 경우 토양과 추출용매 비율, 추출시간 및 추출방법(기계식 진탕기 사용여부)은 분석결과에 영향을 미치지 않는 것으로 평가되어 토양오염공정시험기준과 국제표준은 동등한 결과를 나타내고 있음을 확인하였다.

3.2. TPH 정량 비교 분석 시험

인증표준물질과 경유로 오염된 매질주입시료를 대상으로 두 가지 시험 방법을 적용하여 TPH 함유 농도를 비교한 결과는 아래 Table 6와 같다. 인증표준물질과 매질첨가시료를 이용하여 두 시험 방법에 의해 도출되는 분석 결과의 동등성을 평가한 결과 두 분석방법 간에 유의차(F_{ratio}:10.1 > F_{critical}:5.3, $\alpha = 0.05$, n = 5)가 있는 것으로 확인되었다.

Table 5. Statistical assessment for the comparability between ES 07600.1 and KS I ISO 15009

Compounds		Benzene (mg/kg)				
Instrumentation		GC-MS				
Methods	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009
Extraction condition (soil + MeOH)	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL
Avg.	9.5	9.7	20.2	20.8	42.3	39.1
SD	0.6	0.2	1.0	1.9	4.5	1.5
Variance	0.4	0.03	1.1	3.6	21.1	2.3
F-ratio		0.3		0.3		1.7
F-c		5.9		5.9		5.9
Result	F < Fc, Ho: accept (Significance level: 0.05)					

Compounds		Toluene (mg/kg)				
Instrumentation		GC-MS				
Methods	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009
Extraction condition (soil + MeOH)	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL
Avg.	8.6	8.7	17.5	17.9	38.9	37.3
SD	0.4	0.2	0.7	1.4	3.4	1.2
Variance	0.2	0.04	0.5	2.2	12.0	1.5
F-ratio		0.3		0.3		0.8
F-c		5.9		5.9		5.9
Result	F < Fc, Ho: accept (Significance level: 0.05)					

Compounds		Ethylbenzene (mg/kg)				
Instrumentation		GC-MS				
Methods	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009
Extraction condition (soil + MeOH)	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL
Avg.	8.1	8.2	16.9	17.7	39.0	36.8
SD	0.4	0.2	0.6	1.3	3.0	1.8
Variance	0.1	0.05	0.4	1.9	9.1	3.3
F-ratio		0.2		1.2		2.0
F-c		5.3		5.3		5.3
Result	F < Fc, Ho: accept (Significance level: 0.05)					

Compounds		m,p-Xylene (mg/kg)				
Instrumentation		GC-MS				
Methods	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009
Extraction condition (soil + MeOH)	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL
Avg.	17.2	17.5	38.5	40.0	85.0	79.0
SD	0.9	0.3	1.7	2.9	8.1	4.0
Variance	0.9	0.1	3.1	8.6	66.6	16.5
F-ratio		0.3		0.7		1.7
F-c		5.9		5.9		5.9
Result	F < Fc, Ho: accept (Significance level: 0.05)					

Table 5. continued

Compounds	o-Xylene (mg/kg)					
	GC-MS					
Instrumentation	GC-MS					
Methods	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009	ES 07600.1	KS I ISO 15009
Extraction condition (soil + MeOH)	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL	5 g + 10 mL	10 g + 10 mL
Avg.	8.3	8.5	18.2	18.9	41.1	38.4
SD	0.4	0.2	0.8	1.3	3.9	1.8
Variance	0.2	0.04	0.6	1.8	15.2	3.3
F-ratio		0.3		0.8		1.5
F-c		5.9		5.9		5.9
Result	F < F _c , H ₀ : accept (Significance level: 0.05)					

Table 6. Statistical assessment for the comparability between ES 07552.1 and KS I ISO 16703

Soil sample	ERM (CC017)		Matrix Spiked Sample (Contaminated with Diesel)	
	ES 07552.1	KS I ISO 16703	ES 07552.1	KS I ISO 16703
Method	ES 07552.1	KS I ISO 16703	ES 07552.1	KS I ISO 16703
TPH-1	5580	5700	2100	1850
TPH-2	6370	5680	2090	1840
TPH-3	6180	5670	2070	1840
TPH-4	6430	5670	2050	1880
TPH-5	6430	5700	2060	1850
Avg.	6200	5680	2070	1850
SD	360	14	16	16
F _{ratio}	10		430	
F _{critical}	5.3		5.3	
Result	F _{ratio} > F _{critical} , H _a : reject (Significance level: 0.05)		F _{ratio} > F _{critical} , H _a : reject (Significance level: 0.05)	

Table 7. Statistical assessment for the effect of different extractant between ES 07552.1 and KS I ISO 16703

Compounds	TPH (mg/kg)	
	ERM (CC017)	
Soil sample	ERM (CC017)	
Method (Extractants)	ES 07552.1 (Dichloromethane > 200 mL)	KS I ISO 16703 (Acetone 40 mL + n-Heptane 20 mL)
CRM-1	6210	6860
CRM-2	6080	6990
CRM-3	6440	6950
CRM-4	6510	6990
CRM-5	6330	6960
Avg.	6310	6950
SD	170	54
F _{ratio}	62	
F _{critical}	5.3	
Result	F _{ratio} > F _{critical} , H _a : reject (Significance level: 0.05)	

3.3. 추출과정 차이에 의한 영향(TPH)

상기 3.2절에 나타낸 바와 같이 ES 07552.1과 KS I ISO 16703은 토양 중 TPH 함량 분석에 있어 유의한 차이를 보였다. 따라서 우선적으로 추출과정이 미치는 영향을 평가하였고 그 결과는 Table 7에 나타내었다. ES

07552.1의 디클로로메탄 단일 용매 추출 방법과 KS I ISO 16703의 아세톤, n-헵탄 혼합 용매 추출방법은 유의차(F_{ratio}: 62.9 > F_{critical}: 5.3, α = 0.05, n = 5)를 나타냄으로써 서로 다른 추출효율을 보이는 것으로 평가되었다. 이와 같은 결과는 추출용매의 차이와 추출되는 토양과 추출

Table 8. Statistical assessment for the efficiency of clean-up in ES 07552.1 and KS I ISO 16703

Compounds		TPH (mg/kg)			
Method	ES 07552.1		KS I ISO 16703:2005		
Clean-up	Omitted Clean-up	Clean-up (Silica gel)	Omitted	Clean-up	Clean-up (Florisil+Anhydrous sodium sulfate)
CRM-1	6210	5580	6860		5700
CRM-2	6080	6370	6990		5680
CRM-3	6440	6180	6950		5670
CRM-4	6510	6430	6990		5670
CRM-5	6330	6430	6960		5700
Avg.	6310	6200	6950		5680
SD	170	360	54		14
F_{ratio}	0.4		2530		
$F_{critical}$	5.3		5.3		
Result	$F_{ratio} < F_{critical}$, Ha: accept (Significance level: 0.05)		$F_{ratio} > F_{critical}$, Ha: reject (Significance level: 0.05)		

용매의 비율[ES 07552.1(1 : 10), KS I ISO 16703(1 : 3)]에서 기인하는 것으로 예상해 볼 수 있다. Sui(2011)는 오일슬러지에서 TPH 성분의 측정은 고액비(solid to solvent ratio), 온도, 추출시간에 영향을 받으며 이중 고액비(1 : 8)가 가장 중요한 요인이라고 보고하였다. 그러나 이는 동일한 용매를 적용했을 경우에 대한 평가이며 본 연구에서와 같이 용매의 종류가 다른 경우 직접 비교가 불가능한 것으로 판단된다. ES 07552.1은 KS I ISO 16703에 비하여 상대적으로 비극성 용매인 디클로로메탄만을 사용하여 추출하는 방법이고 KS I ISO 16703은 아세톤과 n-헵탄 혼합용매를 사용하여 토양 중 극성 및 비극성 물질을 동시에 추출한 후에 추출액을 증류수로 2회 세척하는 과정을 통해 추출액 중 아세톤을 0.1%(V/V) 이하로 제거함으로써 정제과정에서 다환성방향족탄화수소(PAH) 등의 용리(elution)를 배제시키는 과정이 추가된 방법이다(Koch et al., 2005). 본 연구에서는 아세톤과 n-헵탄 혼합용매 추출의 경우가 디클로로메탄 단일 용매 추출보다 정제전 추출 단계에서 평균 측정값을 기준으로 약 9% 높은 추출 효율을 나타내었다.

3.4. 정제방법 차이에 의한 영향 확인 시험(TPH)

토양 중 TPH 함량 분석에 있어 정제과정의 상이성이 미치는 영향을 평가해 보았다. 정제과정이 정량 결과에 미치는 영향을 평가하기 위하여 정제과정 전후의 TPH 함량을 비교 분석한 결과는 Table 8에 나타내었다. ES 07552.1에 따라 추출액 2 mL에 실리카겔 0.3 g을 첨가하여 흔드는 방식의 배치형 정제(batch clean-up)에서는 정제 전후의 TPH 측정값에 유의한 차이가 없는 것으로 나

타났다. KS I ISO 16703에 기술된 바와 같이 추출액을 플로리실과 무수황산나트륨(2 g + 2 g)이 충전된 컬럼에 통과시키는 컬럼형 정제(column-clean up)의 정제 전후 TPH 측정결과는 유의차($F_{ratio} : 2536.5 > F_{critical} : 5.3, \alpha = 0.05$)가 있는 것으로 나타났다. ES 07552.1의 정제방법은 최종 측정되는 TPH 함량 값에 영향을 미치지 않았고 KS I ISO 16703에 의한 정제방법은 TPH 농도를 감소시키는 것으로 나타났다. 일반적으로 비극성 유기화합물을 정량하기 위한 정제방법으로 강한 극성을 가지고 있는 실리카겔, 플로리실 등을 사용한다(국립환경연구원보, 2002). 미국 플로리다주 방법에서도 동식물유, 그리스(grease), 식물성 테르펜(terpene) 등의 극성물질을 제거하기 위하여 실리카겔 정제방법을 사용하고 있다(Florida DEP, 1995). 실리카겔은 플로리실 보다 극성이 크기 때문에 정제 후 농도의 감소가 더 많을 것으로 예상 되지만 결과는 플로리실을 사용하는 방법의 정제 효율이 더 크게 나타났다. 따라서 정제 전후의 대상 성분 농도의 변화는 정제에 사용되는 실리카겔과 플로리실의 차이에 의한 것이라기 보다는 두 분석방법이 제안하고 있는 정제방식 즉, 배치형 정제방식과 컬럼형 정제방식의 차이에서 발생하는 것으로 판단된다. 동일한 양의 플로리실을 사용하여 TPH를 정제하는 경우에도 배치형과 컬럼형 방식의 정제방법은 정제 효율 측면에서 컬럼형 방식이 약 10~20% 효율이 우수한 것으로 보고되어 있다(Koch et al., 2005).

3.5. 탄화수소 정량범위 차이에 의한 영향 평가(TPH)

한국산업표준에 의한 방법에서는 정량 대상이 아닌 C₈~C₁₀ 범위의 탄화수소를 포함하고 있는(Fig. 1참조) 등유,

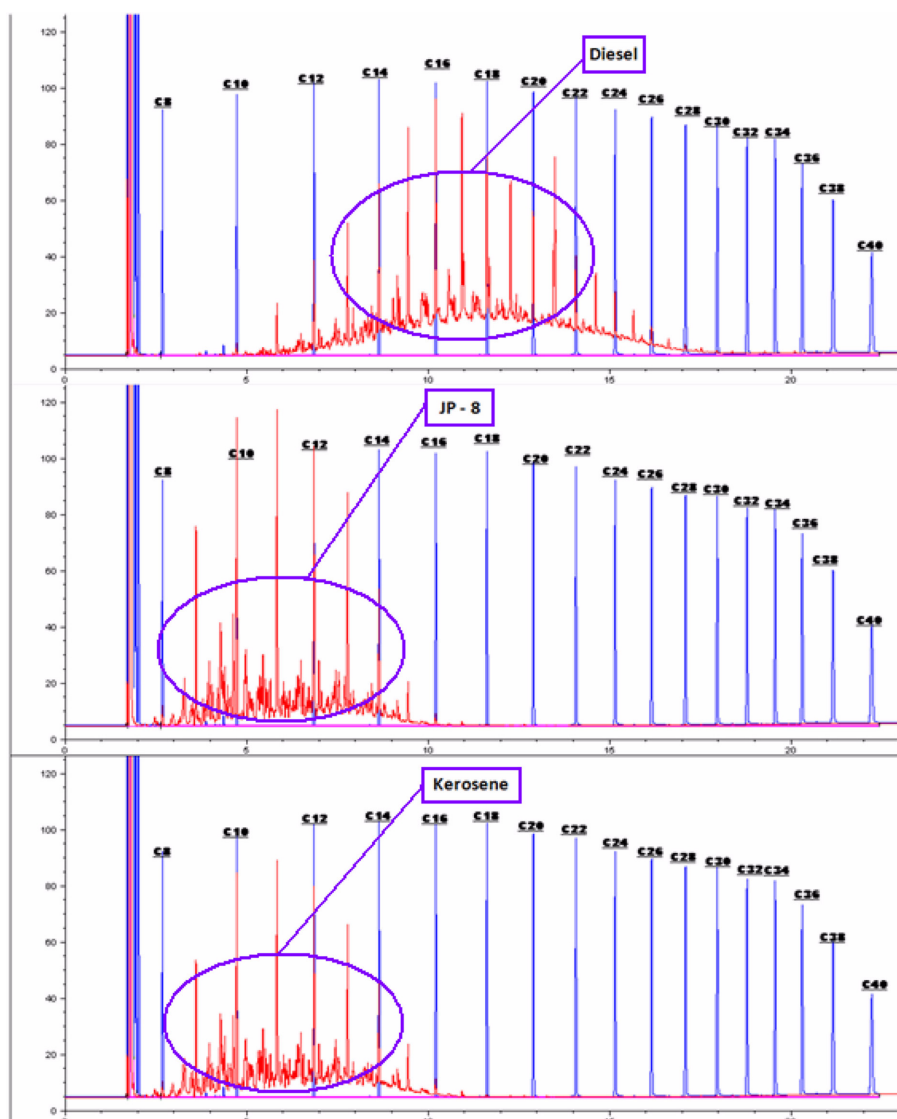


Fig. 1. Overlapped chromatogram of even number n-alkane compounds with diesel, JP-8 and kerosene.

Table 9. Statistical assessment for the effect of determined hydrocarbon range between ES 07552.1 and KS I ISO 16703

Compounds	TPH (mg/kg)				
	JP-8		Kerosene		
Oil type	ES 07552.1	ISO 16703	ES 07552.1	ISO 16703	
Oil-1	970	600	960	670	
Oil-2	900	620	950	690	
Oil-3	910	650	950	690	
Oil-4	990	680	990	740	
Oil-5	940	600	980	660	
Avg.	940	630	970	690	
SD	37	32	16	29	
F-ratio		193.2		333.8	
F-c		5.3		5.3	
Result	F > Fc, Ha: reject (Significance level: 0.05)			F > Fc, Ha: reject (Significance level: 0.05)	

Table 10. RPD(relative producibility deviation) according to oil types

Compounds	TPH (mg/kg)		RPD (%)	
	Method	ES 17552.1		KS I ISO 16703:2005
CRM (Lubricant)		6200	5680	8
Matrix spiked sample (Diesel)		2070	1850	11
JP-8		940	630	39
Kerosene		970	690	33

JP-8 오염토양을 대상으로 TPH 함량 평가에 대한 비교 분석을 수행하였으며 그 결과는 Table 9에 나타난 바와 같다. Table 6의 인증표준물질(윤활유 오염토양)과 경유 오염토양의 경우와 마찬가지로 두 가지 분석방법은 유의한 차이가 있는 것으로 확인 되었다. 또한 C₈~C₁₀ 범위의 탄화수소를 포함하고 있는 등유와 JP-8 오염토양의 경우 C₈~C₁₀ 범위의 탄화수소를 포함하지 않거나 미량 포함하고 있는 윤활유, 경유 오염토양 보다 상대편차백분율(RPD, relative producibility deviation)이 높게 나타났다(Table 10). 이는 앞서 확인된 추출과정의 차이, 정제 방법의 차이에서 기인되는 편차 외에도 탄화수소 정량범위의 차이에서 오는 편차가 작용한 것이라 판단된다.

4. 결 론

휘발성유기화합물(BTEX)을 GC-MS로 정량하는 경우 토양시료의 무게와 추출용매(메탄올)의 용량비, 추출방법, 추출시간의 차이가 분석결과에 미치는 영향은 없는 것으로 판정 되었다. 따라서 토양오염공정시험기준과 국제표준은 동등한 분석결과를 생산하는 것으로 판단되며 상호 분석결과를 호환성 있게 평가해도 무방할 것으로 판단된다. 인증표준물질과 매질주입시료를 사용하여 토양 중 석유계총탄화수소(TPH)를 정량한 시험의 경우 추출과정(용매종류 및 추출방법)과 정제방법의 차이가 분석결과에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 토양오염공정시험기준의 비극성 용매 단일 추출에 비하여 국제표준의 극성 및 비극성 혼합 용매 추출방법이 약 9% 정도 추출 효율이 높게 평가되었다. 정제방식에 있어서 토양오염공정시험기준의 배치형 정제방법은 정제 전후의 농도 차이가 없는 것으로 평가되었고 국제표준의 컬럼형 정제방법은 정제 후 유의하게 농도의 저감을 나타내었다. 이는 사용되는 흡착제(실리카겔과 플로리실) 특성의 차이보다는 정제방식의 차이에서 유래된 것으로 판단된다. 더불어 국제표준 방법에서 정량범위대상이 아닌 탄화수소(C₈~C₁₀)를 포함하는 등

유 및 JP-8 오염 토양의 경우는 두 분석방법으로 측정된 분석값 사이의 상대편차백분율(RPD)이 각각 39%, 33%로 높게 나타났으며 미량 포함하거나 포함하고 있지 않은 경유, 윤활유 오염토양은 각각 11%, 8%로 평가되었다. 이는 등유, JP-8과 같은 저비점 유류 오염토양에서 추출과정과 정제방법의 영향 이외에 추가적인 요인으로 정량 대상 탄화수소 범위의 차이가 분석결과에 상당한 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다. 분석대상 탄화수소의 관점으로 보면 토양오염공정시험기준이 C₈~C₄₀ 사이의 모든 석유계탄화수소(동식물성 유류 제외)를 정량하기 위한 방법이라면 국제표준 방법은 C₁₀~C₄₀ 사이의 탄화수소 중 플로리실 컬럼에 흡착되는 PAH 성분 등을 제외하고 정량하는 방법이다(Koch et al., 2005; KS I ISO 16703, 2005). 따라서 정량하고자 하는 탄화수소의 대상이 일부 상이한 두 방법은 추출용매, 정제방법 등을 다르게 적용하였고 결과적으로 상호 동일하지 않는 분석결과를 도출하는 것으로 판명되었다. TPH 성분은 토양오염도 검사 결과 토양오염우려기준 초과 시설의 약 90%를 차지하고 있을 정도로 토양오염의 빈도가 높은 성분이고 최근 토양오염정화사업의 해외 진출에 있어서도 중요한 정화대상물질이 되고 있다. 따라서 TPH 분석방법의 국제표준화는 WTO/TBT 협정과 『환경분야 시험·검사 등에 관한 법률』을 거론하지 않더라도 매우 중요한 현안이 되고 있다. 국제표준을 토양오염공정시험기준으로 도입하기 위하여 우선 두 분석방법간의 정량대상 탄화수소 범위를 일치시켜야 한다. 이를 통하여 등유, JP-8과 같은 유종 오염토양에서 발생하는 분석결과와의 차이를 윤활유, 경유 오염토양 수준인 약 8~11% 정도로 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 여타 유류분석에 많이 사용되는 US EPA 8015b 방법도 DROs(diesel range organics) 성분 분석에서 국제표준방법과 동일하게 C₁₀ 이상의 탄화수소를 정량 대상으로 하고 있다는 점을 고려할 때 토양오염공정시험기준상의 정량대상 탄화수소 범위에 대한 재검토가 우선적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다(이군택, 2004).

사 사

본 연구는 국립환경과학원의 “환경오염공정시험기준과 환경분야 KS규격의 부합화 방안 마련을 위한 연구(수질 및 토양 분야)”의 일환으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 국가표준인증종합정보센터, 2012, <http://www.standard.go.kr>
- 국립농업과학원, 2012, <http://soil.rda.go.kr/webgis/webgis.jsp>
- 김태승, 이정희, 김연호, 황승율, 장준영, 박완모, 조희정, 김창희, 신선경, 김삼권, 나진균, 2002, 미규제 미량유기오염물질 분석기법 개발에 관한 연구(IV), 국립환경연구원보, **24**, 43-55.
- 류순호, 2000, 토양사전, 서울대학교출판부, p. 473-477.
- 박동준, 강인선, 2009, WTO/TBT 협정에 따른 기술규제 동향과 대응방안:기술표준에 의한 생산성 제고 관점, 생산성논집, **23**(4), 379-339.
- 법제처, 2012, 환경분야시험검사 등에 관한 법률(법률 제11266호).
- 이군택, 2004, 적용된 분석방법 차이에 따른 토양 중 풍화 경유 함량 비교, 지하수토양환경, **9**(3), 33-37.
- 전홍석, 이재준, 고광백, 1998, 환경통계학, 동화기술, p. 163-175.
- 환경부, 2009, 토양오염공정시험기준(환경부고시 제2009-255호).
- Cole, G.M., 1994, Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites, CRC Press, Boca Raton, FL, p. 65.
- Florida, D.E.P., 1995, Method for determination of petroleum range organics (method #FL-PRO).
- ISO, 2012, http://www.iso.org/iso/home/standards_development/list_of_iso_technical_committees.htm
- Koch, M., Liebich, A., Win, T., and Nehls, I., 2005, Certified reference materials for the determination of mineral oil hydrocarbons in water, soil and waste, BAM, Germany.
- KS I ISO 15009, 2004, 토양의 질 - 가스크로마토그래프를 이용한 휘발성 방향족 탄화수소, 나프탈렌, 휘발성 할로젠 족 탄화수소 화합물 정량 - 열 탈착 퍼지 트랩.
- KS I ISO 16703, 2005, 토양의 질-가스크로마토그래프를 이용한 C10~C40 범위의 탄화수소 함량 측정.
- prEN 14039, 2000, Characterization of waste: Determination of hydrocarbon content in the range of C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography.
- Sui, H., Xingang, L, and Du, Y., 2011, Factors controlling complex solvent extraction of petroleum hydrocarbons contaminated soil, *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting*, AIChE, Minneapolis, USA.