

(사)한국지하수토양환경학회
00년총계학술발표회 5.26~27

토양중 BTEX와 TPH의 동시분석법에 관한 연구

신호상¹, 박치후²

¹공주대학교 환경교육과 (hshin@knu.kongju.ac.kr)

²공주대학교 대학원

Simultaneous analysis method of BTEX and TPH in soil

Ho-Sang Shin¹, Chi-Hu Park²

¹Kongju national university, Kongju, 314-701, Korea

Abstract

A simple and rapid simultaneous analysis method of BTEX and TPH in soil was developed. 5g of soil sample were mixed with sodium sulfate and then extracted with 10 mL of mixture of acetone and dichloromethane (1:1). Extraction was performed for 10 min in sonicator and analysis was with GC-FID. The detection limits of BTEX and TPH was 0.8 and 10 mg/kg, respectively. The analytical recoveries were >90% for all BTEX and TPH. Low boiling point fuels and high boiling point fuels are consistently reproduced within RSD 7%. The analysis results show very simple and rapid quantitation of BTEX and TPH in soil sample with low RSD.

Key words : BTEX, TPH, simultaneous analysis, GC-FID, soil

I. 서론

우리나라에서 토양관리를 위한 토양환경보전법이 1995년 1월에 제정되었고 1996년 1월에는 동법의 시행령 및 시행규칙이 마련되었으며 이에따라 전국의 유류저장탱크의 토양중 유류오염도 검사가 4년에 걸쳐 시행되었다. 이러한 국내의 토양환경보전법이 외국 선진국들과 비교하였을때에도 상당히 진보된 법이라서 시행되어 오면서 시행착오를 겪을것이라 예상되었지만 실제로 그동안 토양오염도 검사방법의 부적절성 및 각종 분석자료들의 신뢰성에 문제점들이

지적되어 왔다. 환경부에서는 1996년 “환경기술지원 및 개발에 관한 법률시행규칙 (환경부령 제 21호)” 및 “환경측정기기의 형식승인 정도검사 등에 관한 고시 (환경부 고시 제1996-86호)”에 정도관리를 명문화 하였으며 국립환경연구원이 이에대한 종합적인 정도관리를 실시토록 되어 있다. 실제로 국립환경연구원에서는 1983년부터 국공립 검사기관을 대상으로 매년 측정분석 정도관리를 실시하여 왔으며 최근에는 이를 민간기관인 자가측정대행업소 및 먹는물 검사지정기관들까지 확대하고 있다. 국립환경연구원은 규칙 제 3조 12의 제2항에 의거하여 토양오염도검사기관에 대한 유류정도관리를 실시하고 있으며 이때 BTEX 네가지 항목을 일정농도로 유기용매에 녹여 앰플에 담아 대상기관에 공급하여 시행되고 있다. 그러나 이 방법은 음용수 검사기관들에 대한 정도관리방법과 큰 차이가 없고 토양이라는 매질을 고려하지 않고 수행되고 있으며 새로 도입되는 항목인 TPH를 고려해야 한다는 필요성도 대두되어 토양중 유류측정분석에 관한 외부 정도관리의 새로운 방법이 시급히 제시되어야 하는 실정이다. 토양중 유류 오염도 검사의 외부 정도관리란 각 토양오염도 검사기관들이나 토양중 유류분석을 통하여 연구를 수행하는 환경오염물질 측정분석기관, 이를 연구하는 연구소, 대학교 및 업체등에서 분석한 data가 가치 있고 균일한 결과를 얻도록하여 서로간의 객관성 및 신뢰성을 갖게하고 측정분석기관의 측정분석능력의 향상을 꾀하고 환경오염측정결과의 정확성을 증대시키는데 그 목적이 있으며 이를위해 수행되는 절차이다. 따라서 현재 실시중에 있는 유류검사항목 BTEX 뿐만아니라 전 석유류(TPH)의 검사법이 올바르게 관리될 수 있는 체계를 구축하며 측정분석기관들로부터의 분석한 data가 가치 있고 균일한 결과를 얻도록하여 서로간의 객관성 및 신뢰성을 갖게하고 토양중 유류오염측정결과의 정확성을 증대시키기 위한 새로운 분석법 및 정도관리법의 연구가 필요하다.

2. 실험 방법

석유계 총탄화수소 시료 약 5g에 디클로로메탄/아세톤 혼액(1:1) 약 10mL를 넣고 무수황산나트륨을 시료양과 비슷한 양을 넣어 잘 흔들어 섞는다. 이

를 초음파추출기에 넣고 약 10분간 추출한다. 검액 일정량(1~3 μ l)을 마이크로 시린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 기록한다. 유류의 종류별로 각 성분의 유지시간(Retention Time)에 해당하는 피이크의 범위를 구분하여, 같은 유류에 속하는 피이크의 면적을 합산하여 미리 유류의 종류별로 계산된 함량(mg/kg)을 합산하여 석유계 총탄화수소의 함량(mg/kg)으로 한다.

분석장비로서 가스크로마토그래프를 사용하였으며 검출기로 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector)를 사용하였고 칼럼은 안지름 0.32mm, 필름두께 0.25 μ m, 모세관의 길이가 50m의 cross linked phase의 5% phenylmethylsilicon (HP-5)를 사용하였다. 칼럼온도는 50 $^{\circ}$ C(2분)-[8 $^{\circ}$ C/분] \rightarrow 330 $^{\circ}$ C(10분)이었으며 시료주입구 온도는 330 $^{\circ}$ C, 검출기 온도는 330 $^{\circ}$ C 그리고 운반가스는 헬륨을 유속 1.2ml/분로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

유류토양표준시료를 제조하는 것은 매우 어려운 일이나 최대한 토양이라는 매질과 분석물질인 유류라는 특성을 살려서 제조하였다. 표준토양시료로서 토양의 입도는 0.5~1.0mm, 토양의 유기물 함량은 5~10%, 수분함량은 5~10%로서 사용하였다. 일정 성분의 석유를 0.01mg까지 정확히 무게를 달아 이를 일정량의 토양과 골고루 섞어주었고 온도는 0~4 $^{\circ}$ C로 유지하면서 1시간 이상을 혼합하였다. 혼합후 시료 5g을 정확히 무게를 달아 acetone+methylenechloride (1:1) 혼합용액이 정확히 10mL가 담겨져 있는 25mL의 갈색 바이알에 침지시키고 무수황산나트륨을 5g 추가시킨후 마개를 닫아 새지않도록 하고 약 10분간 sonication시켰다. 그후 보관중에는 온도를 0~4 $^{\circ}$ C로 유지하고 같은 조건하에서 운반토록 하였다. 분석하기 전에 약 10분간 sonication시킨후 잠시 놓아 두었다가 분석에 사용하였다. BTEX를 분석할 때에는 내부표준물질(플로로벤젠)을 사용한 내부표준물첨가법에 의해 정량하였고 TPH분석은 절대검량선법에 의해 정량하였다. 사용하는 용기는 적은 부피를 사용함으로써 시료가 담긴후 headspace가 적도록 하여 휘발성 물질들의

손실을 최소화 시키는 것이 바람직하다. 또한 토양시료에는 수많은 미생물이 존재하고 이들은 유류를 계속적으로 분해시킴으로서 농도의 변화가 생길수 있고 빛이나 열에 의해 분해가 될 수 있으나 acetone+methylenechloride (1:1)의 용매에 침지시킴으로서 이를 방지할수 있었다. 특히 이들 용매는 유류의 종류와 무관하게 용해도가 높아 유류 추출용매로서 많이 사용되고 있고 시료를 용매에 침지시킴으로서 휘발성물질의 손실을 최대한 방지할수 있었다.

Proficiency Test 방법연구로서 GC 및 GC-MS의 검량선 작성법 연구, 공시료의 점검 방법연구, GC-MS의 turn값 점검 방법, 정밀 정확도 측정법, 검출한계 측정 방법, 매질에 첨가된 표준시료, spike recovery 등의 구체적인 방법이 제시되었다.

휘발유, 등유, 경유 및 제트유의 GC 크로마토그램에서 피이크들은 매우 예리한 피이크를 나타냄으로서 분리능이 매우 우수하나 병커C유는 넓은 봉우리 피이크를 보이고 있다. 이들의 피이크 상태를 개선하기 위해서는 주입구의 온도와 칼럼의 최종온도를 최대한 높이고 주입구와 칼럼 상태가 매우 좋아야 함을 알수 있었다. 본 연구에서는 주입구의 온도와 칼럼의 최종온도를 330℃로 높이면서 이를 해결 할 수 있었다. BTEX의 검량선을 작성하여 correlation coefficient값들을 구한 결과 모두 0.9999이상의 매우 좋은 직선성을 보이고 있음을 알수 있었다. 이는 내부표준물질을 사용함으로써 생길수 있는 계통오차 및 불규칙 오차를 줄일수 있었다고 본다. 또한 등유, 경유, 제트유 및 병커C유의 검량선을 외부표준물 검량선법에따라 작성하여 도시한 결과 correlation coefficient값들이 모두 0.9989이상의 비교적 좋은 직선성을 보이고 있다. 석유류별로 토양에 일정량을 첨가하여 흡착시킨후 회수율을 조사한 결과 90% 이상의 회수율을 얻었다. 한편 토양중에 BTEX와 TPH를 각각 1.0mg/kg와 10mg/kg이 되도록 첨가한 후 각각의 피이크의 면적과 같은 머무름시간에서의 공시료의 noise의 3배의 면적으로서 검출한계를 계산하였을때 BTEX는 0.8mg/kg 그리고 TPH는 10.0mg/kg 이었다. 분석의 정밀도를 조사한 결과 모든 석유류가 7% 이내로 매우 높았다. 따라서 이상의 제시된 검사방법이 숙련

될때에 좋은 분석결과를 얻을 수 있고 이를 사용한 숙련도 훈련이 가능할 것으로 생각한다.

4. 결론

본 연구에서는 BTEX를 포함한 휘발유, 등유, 경유, 제트유 및 벵커 C유의 동시분석법 및 이를 이용한 정도관리법을 개발하였다. 이 방법은 분석법이 간단하고 분석시간이 짧고 높은 신뢰도를 보이고 있어 현재 환경부에서 실시하고 있는 오염도검사방법의 한 방법으로서 활용할 수 있다고 본다. 또한 이 연구에서 제시된 정도관리방법을 사용하여 토양중 유류오염도 측정기관간의 정도관리 프로그램을 수행함으로써 분석한 data의 객관성 및 신뢰성을 갖게하고 측정분석기관들의 측정분석능력의 향상을 꾀하여 환경오염측정결과의 정확성을 증대시키는데 활용할 수 있다고 본다.

참고문헌

- 1) DIN 4021, Bonn, Deutschland
- 2) K. Hoehner, D. Quantz, Probleme bei der repraesentativen Probenahme chemisch verunreinigter Boeden von Halden und Haufwerken sowie Input/Output-Kontrolle von Bodenreinigungsanlagen, Thome-Kozmienski, 1989.
- 3) USEPA "SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste," 3rd Edition; Methods 5030, 8000, 8015.
- 4) R.L. Siegrist and P.D. Jenssen, Environmental Science and Technology, 24, 1990.
- 5) Wisconsin DNR "Modified GRO Method for Determining Gasoline Range Organics," PUBL-SW-140, 1992.
- 6) USEPA, "Measurement of Petroleum Hydrocarbons, Washington DC, 1990.
- 7) 한국토양환경학회, 오염토양 복원기술 및 제도발전에 관한 연구 용역, 1998.

- 8) 국립환경연구원, 환경오염물질 측정분석 정도관리 종합지침, 1997.
- 9) 국립환경연구원, 환경오염물질 측정분석 정도향상 방안, 1997.
- 10) USEPA, "Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/ Chemical Methods, Quality Control, 1992.