

오염 토양중의 유류 분석법

표희수 · 박송자 · 박성수 · 홍지은 · 이강진

*한국과학기술연구원 생체대사연구센터

A Study of Analytical Methods for Oils in Contaminated Soil

Hee Soo Pyo, Song-Ja Park, Seong Soo Park, Jee-Eun Hong, Kang Jin Lee

*Bioanalysis & Biotransformation Research Center
Korea Institute of Science and Technology
Seoul 136-791, Korea*

ABSTRACT

To analyze of oils in contaminated soils, it is necessary to classify of oils accurately and it has to be selected suitable extraction method and instrumental analysis method in according to the character of sample.

In this study, oils are classified into three groups - gasoline, diesel and kerosene - we consider extraction methods and quantitative analysis method of these oils using GC/MS.

As the analysis example of real sample, we analyze some gasolines and diesels of some oil refining company and calculate BTEX in gasoline and saturated n-hydrocarbons in diesel. And also, we study the representative quantitative method of each kind of oils.

Key words : contaminated soils, oils, gasoline, diesel, TPH, GC/MS

요 약 문

오염토양중의 유류 분석을 하기 위해서는 정확한 유류의 분류가 필요하며, 시료의 특성과 그에 따른

적합한 추출방법과 기기분석법의 선택이 필요하다. 본 연구에서는 유류를 가솔린, 등유 및 경유로 분류하였고, 이들의 추출방법들을 고찰하였으며, 가스크로마토그래프/질량분석법(GC/MS)에 의한 분석법과 이들의 정량법에 대하여 조사하였다.

실제 분석으로 시중에서 판매되는 몇몇 정유사의 가솔린과 경유를 정량분석하여 가솔린 중의 BTEX 및 경유중의 가지없는 포화탄화수소들의 함량을 계산하였고, 각각의 유류를 대표할 수 있는 정량법에 대하여 연구하였다.

주제어 : 오염토양, 유류, 가솔린, 경유, 총석유탄화수소, 가스크로마토그래프/질량분석기

1. 서 론

토양은 지각을 구성하고 있는 다양한 종류의 유기물질과 무기물질 및 물로 구성되어 있으며 지구상 동식물의 생명을 유지할 수 있도록 한다. 따라서 유해화학물질로 인한 토양의 오염은 물질 자체의 독성뿐만 아니라 여러 변화과정을 거쳐 환경매질에 지속적으로 남아있거나 축적되어 그 위해영향도 장기간에 걸쳐 나타나게 된다. 우리나라는 1960년대 이래 지속적인 고도성장을 위한 개발위주의 정책으로 환경에 대한 고려를 충분히 하지 않은 결과 많은 환경오염을 초래하였다. 특히 급증하는 자동차 수요의 증가에 따른 휘발유 및 디젤유 등의 오염증가는 필연적이라 하겠다. 그리고 앞으로도 계속적인 인구의 증가와 도시화의 진전, 산업발전 등으로 유류에 의한 환경오염도 꾸준히 증가될 것으로 예상된다.

수질 또는 대기와 관련된 환경오염은 우리의 일상 생활과 직결되기 때문에 사회적 관심이 집중되어 왔고 그에 따른 정화방안도 다각적으로 연구 진행되어 왔다. 반면에 토양에 관련된 환경오염은 상대적으로 관심이 낮았으나, 수질 및 대기오염물질, 폐유 등의 1차 오염물질이 장기간 축적되어 생기는 토양오염은 각종 농축산물을 통하여 인체 위해성을 주므로 토양오염현황을 과학적으로 파악하고 이를 정화 또는 재생복원하기 위한 노력이 필요하다.

유류는 휘발성이 큰 가솔린(보통 $C_4 \sim C_{10}$; 끓는점 $30 \sim 200^\circ\text{C}$)과 끓는점이 $160 \sim 250^\circ\text{C}$ 정도인 등유(보통 $C_9 \sim C_{13}$) 및, 끓는점이 $200 \sim 370^\circ\text{C}$ 정도인 경유(디젤유 $C_{10} \sim C_{28}$)로 구분할 수 있으며 이들을 총칭하여 총 석유 탄화수소(TPH; Total Petroleum Hydrocarbon)로 분류한다¹⁾. 그러나 일반적으로 TPH는 디젤유를 의미하며 실제 디젤유의 분석도 TPH의 분포도를 이용하는 경우가 많다. 이러한 오염분석기술을 사용하여 오염지역의 발견 및 확인, 오염지역의 범위(넓이 및 깊이, 지하수 오염 등) 및 영향지역, 오염물질의 종류 및 오염의 정도(농도)를 파악함으로써 인체 및 환경 위해성 평가의 기초자료를 제공할 뿐 아니라 오염물질 제거 또는 토양의 질의 개선을 위하여 어떠한 정화 또는 재생기술을 어느 정도의 범위로 적용할 것인가를 결정할 수 있는 기초자료를 마련할 수 있다. 또한 정밀한 미량분석을 통하여 정화된 지역에서의 오염물질 제거 유무를 확인하고, 지속적인 모니터링을 수행하기 위해서는 측정 및 분석 평가기술은 필수적인 기술분야라 할 수 있다.

우리나라의 토양오염공정시험방법 [환경부고시 1996-32호]중의 유류분석법은 주로 가솔린중의 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene 과 총 Xylene)만을 퍼지-트랩 법으로 분석하는 것으로서 등유 및 경유에 대한 분석법은 언급되어있지 않다.

본 연구에서는 유류(가솔린, 등유, 디젤유)의 추

출법과 특히 이들을 정량적으로 측정할 수 있는 기 분석법에 대해서 고찰하였다. 이러한 분석방법들은 더욱 정확하고 정밀하며 진보된 시험방법을 마련하기 위하여 지속적으로 연구보완이 이루어져야 할 것이다.

2. 시료의 채취 및 보존²⁾

토양채취작업은 간단하지만 토양은 수직으로나 수평적으로 균일하지 않으므로 채취한 시료가 그 토양을 대표해야 한다는 점에서 세심한 주의를 기울여야 한다. 우리나라의 "토양오염공정시험방법"에 의하면 1개 조사지역당 1개 지점에 대하여 임의 채취(Random Sampling)하여 분석하도록 되어 있다. 시료채취 후 취급이나 분석을 아무리 정확히 하더라도 시료채취의 오차는 분석측정의 오차보다 항상 크다. 그러므로 토양시료는 이와같은 사실을 염두에 두고 신중하고 정확하게 채취해야 한다.

특히 가솔린은 휘발성이 크기 때문에 시료 채취에 주의하여야 한다. 사용되는 시료용기는 가급적 테프론 재질의 마개가 있는 유리병(혹은 테프론병)을 사용하며 용기내에 빈 공간(Headspace)이 생기지 않도록 가득 채운다

채취된 시료는 현장에서 즉시 분석하는 것이 바람직하다. 그러나 현장 분석이 불가능하거나, 실험실에서 재분석이 필요한 경우에는 가급적 빛을 차단한 상태에서 0 ~ 4℃를 유지하도록 하고 14일 내에 분석하여야 한다.

3. 시료의 분석

3.1. 토양 시료의 추출

3.1.1 바탕 시료

일반적으로 토양중에는 많은 유기물과 무기물

및 미생물이 존재한다. 따라서 실험실에서 깨끗한 바탕시료가 필요한 경우에는 실험목적에 따라 제조하여 사용하여야 한다. 이러한 바탕시료는 각 유류의 추출을 실험등 정량 실험을 하는데 높은 재현성을 나타낸다. 그러나 실제시료에서 유류를 측정하기 위해서는 실험실에서 만들어진 바탕시료에 분석하고자 하는 유류를 가해서 만든 검정곡선보다는 분석대상 토양과 비슷한 성질의 오염되지 않은 일반 토양을 준비하여 검정곡선을 작성한 후 정량실험을 하는 것이 오히려 더 정확한 결과를 나타낼 수 있다.

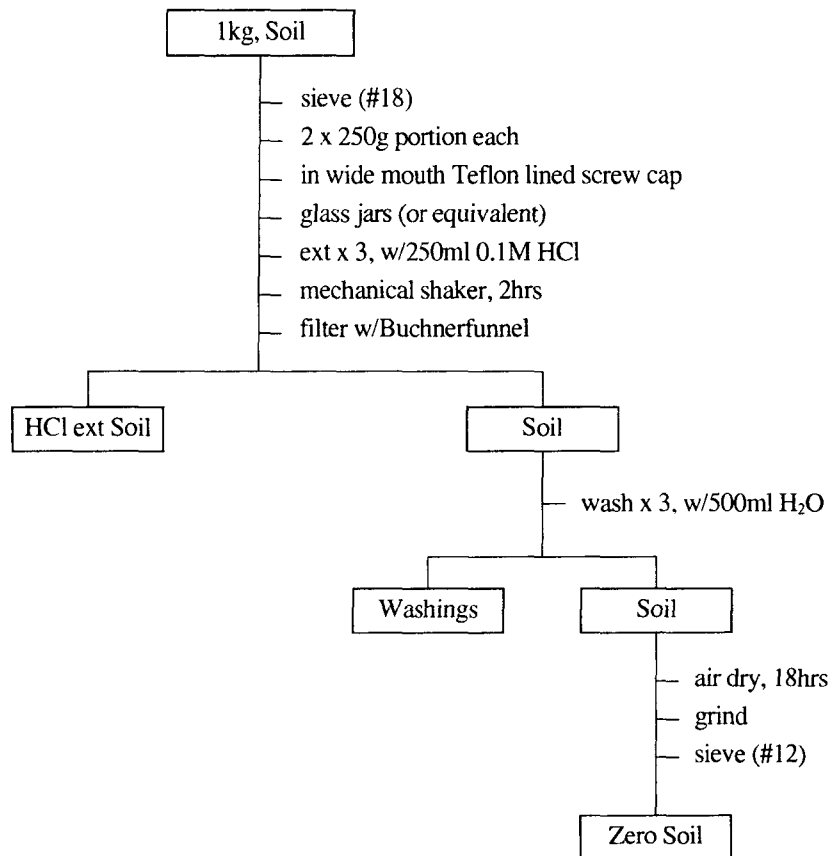
바탕 시료를 만드는 한 예를 Scheme 1에 나타내었다.³⁾

3.1.2. 추출법

일반 토양 시료에는 수분이 많이 함유되어 있으며 이러한 수분에 의해 추출율이 낮아지며 재현성이 떨어지게 된다. 따라서 토양 시료를 추출하기 위해서는 사용되는 토양의 2~3배 정도 무게의 무수 황산 나트륨(Sodium sulfate anhydrous)을 섞어 수분을 제거한 후 추출해야 한다. 일반적으로 많이 사용되는 추출 용매는 methyl t-butylether (MTBE), methylenechloride, methanol 등이 있다. 그러나 MTBE는 가솔린의 주 첨가물중의 한 가지로서 가솔린 자체를 분석하는 데는 사용할 수 없으며 단지 BTEX만을 분석할 경우에 사용할 수 있다.

토양과 같은 고체 시료중의 유류 성분을 추출하기 위해서 많이 사용되는 추출방법은 속실텐(Soxhlet) 농축 장치를 사용하거나 초음파(Sonication) 추출법이 주로 사용되며 최근에는 자동용매 추출장치(ASE; Accelerated Solvent Extraction)가 개발되어 사용되고 있다.

속실텐 농축장치는 고체상의 시료를 추출하기에 적합하지만 추출 시간이 너무 길고 사용되는 추출



Scheme 1. Preparation of blank soil³⁾

용매의 양도 비교적 많이 소모된다. 또한 가솔린과 같이 휘발성이 큰 화합물(Benzene 류)을 추출할 경우에는 손실이 매우 많은 단점이 있다.

반면에 초음파 추출 장치는 추출용매의 소모량이 적을뿐만 아니라 강력한 충돌효과에 의해 토양 시료가 잘 분산되어 추출 효과도 매우 좋다. 그러나 시료중 수분이 많이 함유되어 있을 경우 무수 황산나트륨으로 수분을 제거하지 않으면 추출효과가 떨어진다.

ASE 장치는 임계압력 이상의 고압에서는 추출 용매가 비점 이상의 고온에서도 기체화 하지 않는 특성을 이용하여 고온 고압 상태의 유체로 시료를

추출하는 장치로서 최근 많이 사용되고 있다. 그러나 이 장치는 국내 일반 실험실에 많이 보급되어 있지 않고 추출 조건도 확립되어 있지 않다.

헤드스페이스법(Headspace)과 퍼지-트랩(Purge & Trap)법은 가솔린 중의 BTEX 분석에 유용한 추출 및 농축법이다. 이 방법은 극미량의 휘발성 유기화합물의 분석에 사용되는 방법으로 토양 시료를 직접 혹은 적당량의 물과 섞어 분석할 수도 있고, 유기 용매로 추출한 후 물에 일정량을 첨가하여 분석할 수도 있다. 이 방법들을 사용하면 토양 중의 휘발성이 없는 유기화합물에 의한 방해 피이크를 줄일 수 있다.

3.2. 분석기기의 선택

토양 시료로부터 추출 혹은 농축된 유류를 확인 및 정량 분석하기 위해서는 특별한 기기분석을 수행하여야 한다. 유류 분석에 가장 많이 사용되는 기기는 가스크로마토그래피(GC; Gas Chromatography)가 이용되고 있다. GC를 사용하기 위해서는 검출기(Detector), 분리관(Column), 오븐온도(Oven Temperature), 시료주입방법(Injector) 등을 선택하여야 한다.

먼저 분리관은 예전에는 충전 물질을 직접 충전시킨 분리관(Packed Column)을 사용하여 분석하였으나 최근에는 상표화 된 모세 분리관(Capillary Column)을 주로 사용하고 있으며, 충전 물질은 메칠 실리콘(methyl silicone) 혹은 5% 페닐 메칠 실리콘(5% phenyl methyl silicone)과 같은 비극성 물질을 사용한다.

오븐 온도는 가솔린, 등유(kerosene), 경유 등의 비점 범위가 매우 다르기 때문에 한 조건에서 각각을 분리하기 위해서는 초기온도를 40℃ 정도로 낮은 온도에서부터 최종 온도를 250 ~ 300℃ 까지 서서히 올려주어야 한다. 만약 가솔린, 등유, 경유를 각각 분석할 경우에는 그 성분들의 최저 비점보다 약간 낮은 온도부터 승온을 시켜주면 된다.

시료주입법에는 크게 분할 주입법(split injection), 비분할 주입법(splitless injection)과 직접 주입법(on-column injection)등이 있는데 일반적으로 사용되는 주입법은 분할 주입법이 많이 사용되고 있으며, 이때 시료 주입구의 온도는 250 ~ 280℃ 정도로 주입된 시료가 충분히 휘발할 수 있을만큼 고온이어야 한다. 만약 시료 주입구의 온도가 250℃ 이하로 낮아지면 경유의 분석이 정확하게 이루어지지 않는다. 퍼지-트랩 농축 장치를 사용할 경우에는 직접 주입법이 사용되기도 한다.

검출기의 선택에 대해 살펴보면 유류의 주요 성분은 포화 및 불포화탄화수소이며 이들을 측정하기

위해 가장 보편화 되어 있는 검출기는 불꽃 이온화 검출기(FID; Flame Ionization Detector)이다. FID는 시료를 불꽃으로 이온화 시킨 후 이온화된 양에 따라 피이크의 크기가 결정되는 것으로 대부분의 유기화합물을 검출할 수 있는 장점이 있으나 비교적 검출한계가 높다. 그러나 현재 우리나라의 토양오염 우려기준은 80 mg/kg이고, 토양오염 대책 기준은 200 mg/kg으로 고시되어 있어 분석에 어려움은 없다. 그러나 각 피이크의 머무른 시간으로만 확인이 가능하기 때문에 각각의 화합물을 확인하기에는 미흡한 점이 있으며 유류 분석을 방해하는 피이크가 많을 경우 정량에 오차가 많이 생길 수도 있다.

가솔린 성분 분석의 경우 광이온화 검출기(PID; Photo Ionization Detector)를 사용하면 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 화합물만을 선택적으로 극미량까지 정량 분석할 수 있다.

최근 환경 오염물질의 정성 및 정량 분석에 많이 사용되는 검출기로는 질량분석기 혹은 질량 선택형 검출기(MSD; Mass Selective Detector)가 있다. MSD는 피이크의 머무른 시간과 각 화합물의 분자량 혹은 특성 질량 이온에 관한 정보를 주기 때문에 각각의 물질을 확인할 수 있을뿐만 아니라 선택적인 이온들만을 검출할 수 있는 기능이 있어 방해 피이크들을 어느정도 제거할 수 있어 보다 정확한 정량 결과를 줄 수 있다. 그러나 기기 유지 및 보수와 정확한 분석 결과를 제시하기 위해서는 숙련된 기술이 필요하며 분석 비용이 상대적으로 높은 문제가 있다.

3.3. 추출을 실험 및 검정곡선의 작성

분석하고자 하는 토양의 기초 자료가 부족하다면 미지의 시료를 1차로 예비분석하여 검출되는 물질의 종류와 농도를 측정 한 후 검출된 물질에 대하여 검정곡선을 작성한다음 시료를 보다 정밀하게 재분

석해야한다. 이때 검정곡선의 농도범위는 실제 시료의 농도가 검정곡선의 중간쯤에 나타나도록 하는것이 바람직하다. 또한 각 농도의 표준물질들을 바탕 시료에 첨가한 후 추출하면(Spiked Calibration) 추출 조건에따른 추출율이 자동으로 보정되므로 새로이 추출을 실험을 하지 않아도 시료를 정량할 수 있다. 1차 예비분석시에는 검정곡선을 작성할 필요는 없으며 단지 분석 대상물질들에대한 농도를 알고있는 표준물질 측정값과 비교 정량하면 된다.

1차 예비분석을 할 수 없는 경우에는 가솔린, 등유 및 디젤유등 각 유류의 검정곡선을 작성해야하는데, 이때 농도범위는 검출한계 근처의 낮은 농도를 포함하여 실제 시료의 농도가 검정곡선 내에 포함되도록 넓은 범위(가급적 100 배이상)에 대하여 여러 농도를 하는 것이 바람직하다. 실제 시료가 낮은 농도로 검출될 경우에는 검정 곡선을 작성한 여러 농도중 시료의 농도와 비슷한 범위만을 사용하여 좁은 범위의 검정곡선을 사용하여 다시 정량하는 것이 실제 농도의 계산에 더 정확할 수 있다. Table 1에 용매 추출법과 Headspace 법에따른 가솔린과 경유의 검출한계를 나타내었다.

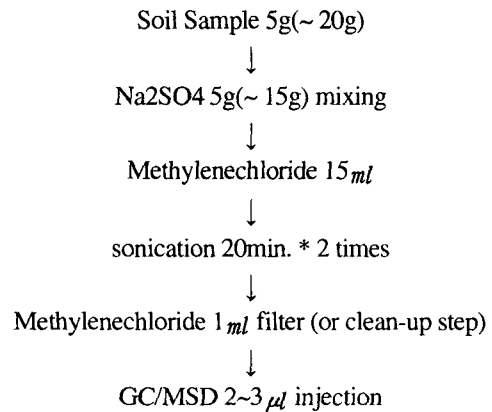
Table 1. Detection Limit of Gasoline and Diesel Oil

분석물질	기질	용매 추출법	Headspace 법
가솔린	물	0.5mg/l	5.0mg/l
	토양	10.0mg/kg	5.0mg/l
디젤	물	0.5mg/l	—
	토양	10.0mg/kg	—

추출을 실험은 각 분석대상물질들이 각각의 실험조건에서 얼마나 재현성 있게 또한 어느정도 추출되는지를 확인하는 과정으로서, 검출한계 근처의 낮은 농도와 비교적 높은 농도를 선택해서 각 농도당 최소한 5번씩은 실험해야한다. 일반적으로 추출율이 60% 이상이고 재현성이 10% 이내이면(이

값들은 분석 물질의 농도에 따라서 허용범위가 달라진다.) mg/kg(ppm) 정도의 농도에서 정량 실험을 하는데 별 지장이 없다.

Scheme 2에 초음파 추출법의 사용예를 나타내었으며 Table 2에는 가솔린과 경유를 동시에 분석할 수 있는 GC/MS의 분석조건의 예를 나타내었



Scheme 2. Extraction procedure of diesel in soil sample

Table 2. GC/MS Operating Parameters for Gasoline and Diesel Oil

Column : Ultra-2 (Cross-linked 5% phenylmethyl silicone 25m x 0.2mm I.D. x 0.33 um film thickness)				
Carrier gas : He at 0.7 ml/min (constant flow)				
Split ratio : 1/10				
Injection Port temp. : 250°C				
Transfer line temp. : 280°C				
Oven temp. :				
initial		Rate	final	
Temp. (°C)	Time(min)	(°C/min)	Temp. (°C)	Time (min)
40	0	10	300	5
Scan Range : 35 - 450 amu				
Run time : 31 min.				
Solvent delay : 2 min				

Table 3. Extraction Recoveries of BTEX and Diesel in Fortified Soil

Analytes	Spiked Level mg/kg	Recoveries, %		
		1	2	average
Benzene	100	95	108	102
Toluene	100	98	114	106
Ethylbenzene	100	89	95	92
m,p-Xylene	200	91	99	95
o-Xylene	100	91	105	98
Gasoline	10	105	113	109
Diesel	10	128	128	128
Diesel	5000	103	106	105

다. Table 3에 Scheme 2의 추출법과 Table 2의 분석 조건에서의 BTEX와 경유의 추출율을 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

현재 우리나라 유류의 토양오염 우려 기준과 대책기준은 각각 80 mg/kg 과 200 mg/kg 이지만 유류의 기준은 단지 "동 식물성을 제외한 유류 성분"으로 광범위하게 정하고있고 오염토양중의 유류 분석법도 BTEX 측정 방법만이 명시되어 있어 실제로 BTEX만을 규제하고 있다. 그러나 일반적으로 많이 사용되는 유류의 종류는 자동차 연료로 많이 사용되고 있는 가솔린과 디젤유(경유) 및 가정용 연료로 많이 사용되는 등유(kerosene)등이 있고, 각각의 유류 성분들도 매우 복잡한 탄화수소들의 혼합물로 이루어져있다. 가솔린의 경우 BTEX의 함량은 전체의 50 ~ 60% 정도이고 등유 및 경유도 수십 또는 수백종의 포화 및 불포화 탄화수소로 구성되어있다. 특히 가솔린 성분들은 휘발성이 매우 크기 때문에 토양 내에서의 잔류성이 비교적 떨어지며 등유 및 경유는 상대적으로 휘발성이 낮아 토양내의 잔류성이 높은 것으로 나타나고 있어

보다 구체적인 항목별 규제기준의 설정이 필요하다.

4.1. 가솔린의 분석

가솔린은 유류 성분중 휘발성이 가장 큰 화합물로서 BTEX가 전체의 50~60%(Benzene ; 3~7%, Toluene ; 23~32%, Ethylbenzene ; 4~7%, 총 Xylene ; 11~27%) 정도를 차지하고 있으며, 이외에도 trimethylbenzene, naphthalene, MTBE(methyl t-butylether)등이 주성분으로 되어 있다.

Table 4에 국내에서 유통되는 몇 정유회사의 가솔린중의 BTEX 함량을 분석하여 나타내었다.

Table 4. Percentages of BTEX in gasoline (n=3)

Compounds	A사(%)		B사(%)		C사(%)		Average
	Average	RSD	Average	RSD	Average	RSD	
Benzene	3.9	1.3	5.8	4.9	4.1	8.7	4.6
Toluene	23.1	0.7	30.1	4.7	30.2	7.3	27.8
Ethylbenzene	6.7	2.4	5.0	2.8	3.7	5.2	5.1
m,p-Xylene	17.5	0.6	11.7	4.4	6.9	4.9	12.0
o-Xylene	9.8	2.8	7.2	7.2	4.5	7.6	7.2
Total	61.2		59.8		49.4		56.7

가솔린의 추출 및 분석법은 토양오염공정시험방법 [환경부고시 1996-32호]에 의하면 오염 토양을 메탄올로 추출한 뒤 오염 정도에 따라 추출된 메탄올을 물에 일정량 가한 후 퍼지-트랩을 사용하여 GC/FID(혹은 PID, MSD)로 BTEX를 분석하는 것이다. 그러나 이 방법을 사용하기전에 1차로 예비분석이 있어야 어느정도 오염도를 측정할 수 있으며, 이러한 1차 예비분석만으로도 그 지역이 토양오염 우려기준을 초과하였는지 파악할 수 있다. 또한 BTEX는 일반 유기 용제로도 많이 사용되고

있어 BTEX의 오염이 반드시 유류에 의한 것으로 보기는 어렵다. 가솔린의 주성분이 BTEX이고 특히 톨루엔이 가장 많은 함량을 나타내고 있으나 실제 시간이 어느정도 경과된 오염 토양중에서는 벤젠과 톨루엔은 거의 검출되지 않으며 ethylbenzene이나 xylene이 주로 검출되고 있다. 따라서 가솔린 자체의 조성검사에 BTEX의 함량 분석은 필요하나 실제 오염토양중의 가솔린 분석을 위해서는 BTEX 분석뿐만 아니라 그외의 알킬 벤젠류(trimethylbenzene 류)도 같이 조사하는 것이 바람직하다.

고농도의 가솔린 오염토양은 퍼지-트랩 농축장치를 사용하지 않아도 간단한 초음파 추출장치로 시료를 추출한 후 정제과정없이 직접 GC/MS로

분석이 가능하다.

가솔린 범위의 방향족 탄화수소(GROs; Gasoline Range Organics)와 시중에서 판매되고 있는 가솔린의 GC/MS 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다.

4.2. 등유 및 경유의 분석⁴⁾

등유와 경유는 비점의 차이로 구분되며 등유는 160 ~ 300℃, 경유는 200 ~ 370℃의 비점을 갖고 있다. 기기분석에 의한 분류로는 일반적으로 등유는 C₉ ~ C₁₃ 범위이고, 경유는 C₉ ~ C₂₈ 범위의 포화 탄화수소로 이루어져 있다. 이들은 가솔린에 비해 비점이 상당히 높기 때문에 퍼지-트랩 농축장치로는 추출이 거의 불가능하다. 따라서 속실텟 장치나 초음파 추출 장치를 사용하여 토양 시료로부터 유류 성분을 추출한 후 농축 혹은 정제하여 기기 분석을 수행해야 한다.

경유 범위의 가지없는 포화 탄화수소류(DROs; Diesel Range Organics)와 시판되고 있는 등유(Kerosene) 및 경유(Diesel)의 GC/MS 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 등유와 경유 모두 가지없는 혹은 가지달린(branched) 포화 탄화수소 및 불포화 탄화수소들의 혼합물이 수십 혹은 수백종의 피이크로 나타나고 있어 각각의 피이크를 확인 및 정량하기는 거의 불가능하다. 그러나 경유류는 가지없는 포화탄화수소류의 피이크가 정규 분포(normal distribution)로서 대칭성을 나타내고 있어 이들의 피이크 형태로 경유의 종류를 알 수 있으며, 이 분포내의 전체 피이크(TPH; Total Petroleum Hydrocarbons)의 면적의 합을 이용하여 정량하는 법을 사용하고 있다. 또다른 정량법으로는 가지없는 포화 탄화수소류만의 피이크 합으로 정량하는 방법으로서 등유는 C₉ ~ C₁₃ 까지 5 피이크의 합으로, 자동차용 연료로 많이 사용되는 경유는 C₉

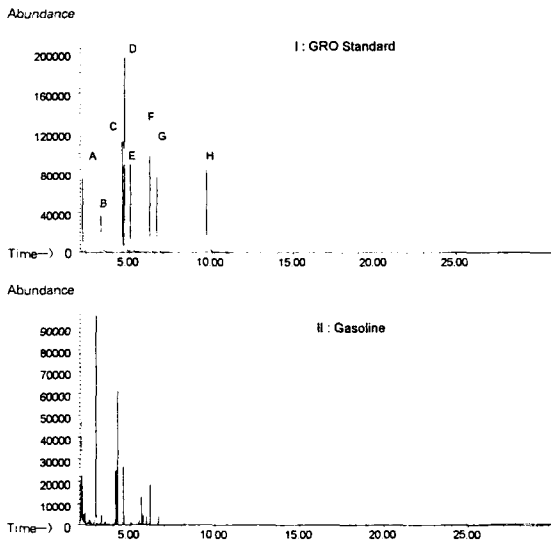


Fig. 1. Total ion chromatograms of standard GRO(I) and gasoline(II).

Peak identity ; A : Benzene, B : Toluene,
C : Ethylbenzene, D : *m/p*-Xylene,
E : *o*-Xylene,
F : 1,3,5-Trimethylbenzene,
G : 1,2,4-Trimethylbenzene,
H : Naphthalene

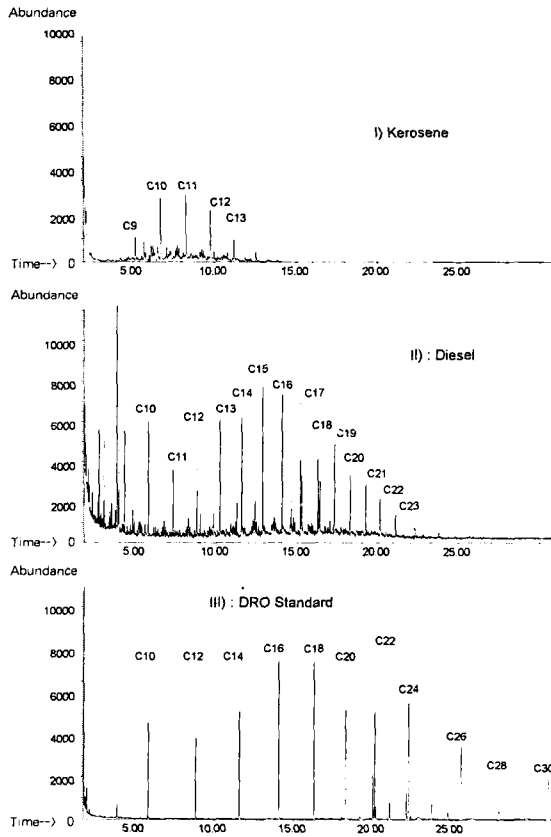


Fig. 2. Total ion chromatograms of STD kerosene, diesel and DRO.

Table 5. Concentrations of n-Hydrocarbons in 100ppm of Diesel (n=3)

Compounds	A사(%)		B사(%)		C사(%)		Average (ppm)
	Average (ppm)	RSD (%)	Average (ppm)	RSD (%)	Average (ppm)	RSD (%)	
C10	1.12	1.43	1.17	2.62	1.06	3.18	1.12
C12	1.10	4.19	0.91	6.10	1.05	7.92	1.02
C14	1.18	0.80	1.48	4.75	1.17	4.78	1.28
C16	1.46	2.56	1.54	1.38	1.49	3.21	1.50
C18	0.99	5.35	1.03	2.50	1.05	8.24	1.02
C20	0.76	10.02	0.62	4.25	0.67	8.70	0.68
C22	0.39	2.96	0.30	14.05	0.33	6.06	0.34
C24	0.18	19.48	0.12	18.12	0.15	13.43	0.15
Total	7.18		7.16		6.99		7.11

Table 6. Area Percentages of n-Hydrocarbons vs TPH in Diesel (n=3)

Compounds	A사(%)		B사(%)		C사(%)		Average
	Average	RSD	Average	RSD	Average	RSD	
n-HC/TPH	16.18	6.38	16.47	2.86	16.98	2.42	16.54
expected n-HC/TPH	32.36		32.94		33.96		33.09

1 : n = 10 - 24(작수)

2 : n = 9 - 24

~ C23 까지 약 15개 정도의 피이크를 이용하여 정량한다. 경유의 경우 최대 피이크는 C15인 펜타데칸(C15H32; pentadecane)이다. 참고로 시중에 유통되고 있는 몇몇 경유종의 가지없는 포화 탄화수소류의 각각의 농도와 TPH에 대한 가지없는 포화 탄화수소류의 면적 합의 비를 Table 5와 Table 6에 각각 나타내었다. 그러나 등유와 경유도 토양에 오염된 후 시간이 흐름에 따라 탄소수가 적은 탄화수소들은 어느정도 휘발할 수가 있고, 또한 가지없는 포화 탄화수소들은 토양중의 미생물에 의해 분해될 수 있어 그 분포 형태가 달라질수도 있음을 유의하여야한다. 또한 경유는 사용 용도에 따라 그 범위가 상당히 다른 영역의 포화 탄화수소들로 이루어져 있으므로 먼저 정성 분석을 통해 최대 피이크를 찾아 어느 범위의 포화 탄화수소로 이루어진 경유인지를 확인한 후 정량을 하는 것이 바람직하다.

4.3. 정도관리(QC ; Quality Control)⁹⁾

모든 분석을 수행할 때 실험실의 수행능력, 분석 방법의 신뢰성, 분석결과의 품질 보증을 위해 QC 과정이 반드시 필요하다. 일반적인 과정으로서 기기의 점검, 표준검정곡선의 작성, calibration blank의 분석을 통하여 분석과정, 용기 및 시약등으로부터 분석방해물질의 체크 등이 우선 수행되어

야 한다.

GC/MS를 사용하는 경우 기기상태의 점검방법으로서 perfluorotributylamine(PFTBA) standard를 사용한 기기의 tuning은 필수적이다.

또한 정확성과 정밀성을 보장하기 위해 다음과 같은 과정이 필요하다. 표준검정곡선을 작성하고 이중 한 농도를 다시 분석하여 그 결과의 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)가 $\pm 15\%$ 이내 일 때 시료분석을 수행한다. 그리고 분석 대상물질을 포함한 QC 시료를 사용하는데 보통 보증된 용액을 구입하여 저장용액을 만들고 필요시에 적당한 농도(보통은 검정곡선의 범위내의 농도)로 묶혀 사용한다.

이것을 시료분석과 동일한 과정으로 2회 이상 분석한 결과로 부터 회수율과 표준편차를 구한다. 보통 시료의 matrix 가 같은 경우 30개 시료마다 최소 1개의 QC 시료를 분석한다.

5. 결 론

토양중의 유류 오염을 분석하기 위해서는 먼저 유류에 포함되는 유기화합물들을 적절히 분류해야 하며 분류된 유류에대한 적합한 추출 및 분석 방법을 결정해야한다. 유류의 분류는 크게 기술린, 등유 및 경유로 구분되어지며, 경유의 경우 포화 탄화수소들의 피이크 분포에따라 세분화되어진다.

추출방법으로는 기존에 많이 사용되어온 속실렛 추출법 이외에도 초음파 추출법이 상당히 효과적이며 최근에는 자동용매 추출장치 또는 초임계유체 추출장치도 새로운 추출법으로 사용되어지고 있다.

분석법에서는 GC의 사용이 일반적인 방법이며 이때 사용되는 검출기로는 불꽃이온화 검출기와 질량선택형(GC/MS) 검출기가 가장 많이 사용되고 있다. 특히 질량 분석기는 극미량의 유류 성분을 정량하거나 각 성분을 확인할 필요가 있을 경우에 사용된다.

따라서 오염토양중의 유류 분석은 분석 목적에 따라 -감시목적, 위해성 평가 목적 등- 적합한 추출법과 기기분석법을 사용하여야한다.

참 고 문 헌

1. 석유의 이해, 대한석유협회, 1993, 6.
2. 토양환경보전업무 편람, 환경부, 1996, 3.
3. P.H.Kiang and R.L.Grob, *J. Environ. Sci. Health*, A21(1) 15 - 53, 1996.
4. T.A. O' Shay and K.B. Hoddinott, "Analysis of Soils Contaminated with Petroleum Constituents", ASTM pub. U.S.A. (1994).
5. U.S. EPA, "SW846 : Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods", 1992.