

《原著》

## 유류오염토양 중 다환방향족탄화수소류(PAHs) 분석방법 연구 - US EPA 16종 PAHs를 중심으로

김지영<sup>1</sup> · 김동호<sup>1</sup> · 김태승<sup>1</sup> · 한진석<sup>1</sup> · 이재영<sup>2</sup> · 노회정<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 토양지하수연구과

<sup>2</sup>서울시립대학교 환경공학부

## Analytical Method of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Petroleum Contaminated Soils - Focused on the 16 US EPA Priority PAHs

Ji Young Kim<sup>1</sup> · Dongho Kim<sup>1</sup> · Tae Seung Kim<sup>1</sup> · Jin-Suk Han<sup>1</sup> · Jai-Young Lee<sup>2</sup> · Hoe-Jung Noh<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research

<sup>2</sup>School of Environmental Engineering, University of Seoul

### ABSTRACT

In case of analyzing PAHs (EPA 16 compounds) in oil-contaminated soils, the lump of peaks may occur because of the aliphatic and polar compounds in oil. This phenomenon is due to the lower accuracy of the analysis. To solve this problem, evaluation of application of silicagel-alumina multi-layer fraction was performed using standard substances and oil-contaminated soils. As a result of application of silicagel-alumina multi-layer fraction cleanup method using standard substances, recovery rates of surrogate standards (5 compounds including Naphthalene-d<sub>8</sub>) were 83~100% and those of target standards were 75~129%. These were to meet the target values (60~130%) in this study. When used 4% water-silicagel column analyze PAHs in oil-contaminated soils, Some problems were generated for quantitative analysis of PAHs; concentration of PAHs was underestimated due to an upward baseline of internal standard (recovery rate: less than 60%) and overestimated by the lump of peaks which were not purified (the biggest recovery rate: more than 400%). On the other hand, in case of silicagel-alumina multi-layer fraction cleanup method, recovery rate of surrogate standards were 61~101.6%. Therefore this cleanup method was considered a valid method to improve accuracy of analysis of PAHs in oil-contaminated soils.

**Key words :** PAHs, Oil-contaminated soil, Analytical method, GC/MS

### 1. 서 론

다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 벤젠고리 두 개 이상의 탄화수소로 탄소와 수소를 포함한 유기물질이 고온에서 열분해되거나 불완전연소에 의해 발생되며, 쉽게 환경매체에 축적되고, 일부물질들은 발암성, 변이원성을 일으키는 것으로 알려져 있다 (WHO, 1997; 1998, IARC, 1989). 토양 매체의 PAHs 오염원은 유류 또는 크레오소트 등이며, 미국, 유럽 등 선진국에서는 각국의 여건에 따라 총 PAHs, 발암성 PAHs

또는 개별 PAHs 등에 대한 관리기준을 보유하고 있다 (NIER, 2009). 우리나라의 경우, 2009년 6월 유독물의 제조 및 저장시설과 폐침묵을 사용한 지역에 한하여 Benzo(a)pyrene을 토양오염물질로 설정하여 관리하고 있다.

2011년 4월 토양환경보전법 개정에 따라 위해성평가 결과를 정화범위, 정화기간 뿐만 아니라 정화수준 등에도 반영할 수 있도록 하였으나, 현재 법적 위해성평가 대상물질은 카드뮴 등 중금속류와 벤젠 등 휘발성유기화합물질과 같은 개별 토양오염물질만 규정되어 있으며, 국내 오염도양 정화실적 중 90% 이상을 차지(KMOE, 2010)하

\*Corresponding author : hjnoh99@korea.kr

원고접수일 : 2012. 5. 10 심사일 : 2012. 10. 4 게재승인일 : 2012. 10. 8

질의 및 토의 : 2012. 12. 31 까지

는 유류오염토양과 관련하여 석유계총탄화수소류(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH)에 대한 위해성평가방법이 부재한 실정이다. 우리나라의 유류오염부지 위해성평가방법을 마련하기 위해서는 비발암성 평가를 위한 TPH fraction과 함께 선진국에서 유류오염부지의 위해성 평가 시 발암성 평가물질로 적용되고 있는 Benzo(a)pyrene을 포함한 다양한 PAHs 항목 선정과 관련 분석방법이 우선적으로 필요할 것이다. UK EA의 Bluebook에 제시된 시험법에서는 오염토양 중 19종 PAHs(US EPA 16종 및 Cyclopenta(c,d)pyrene, Benzo(e)pyrene, Anthanthrene)에 대한 분석방법을 나타냈으며 모든 시료에 대해 정제과정이 필수적인 것은 아니나 유류오염토양의 경우, 실리카겔과 알루미나로 충전된 컬럼을 통한 정제과정을 수행하도록 하였다(UK Environment agency, 2003). S. Buco et al.(2004)은 산업부지의 PAHs 오염토양 중 PAHs(US EPA 16종)를 기체크로마토그래프/질량분석기(Gas Chromatograph/Mass Spectrometer, GC/MS)로 분석하기 위하여 실리카겔과 알루미나로 충전된 컬럼으로 지방족, 방향족, 극성 화합물로 분류하여 방향족 화합물인 PAHs를 분석하였고, J. Aislabie et al.(1999)은 연료유 누출로 인해 오염된 토양 중 PAHs(US EPA 16종) 분석을 위해 실리카겔 컬럼을 이용한 정제를 수행한 바 있다. 우리나라 토양 오염공정시험기준 중 PAHs 분석법으로 GC/MS를 이용한 Benzo(a)pyrene 분석법(ES 07551.1)(KMOE, 2009)이 존재하나, 벤젠고리가 2개인 Naphthalene부터 벤젠고리가 6개인 Benzo(g,h,i)perylene 등 다양한 물리화학적 특성을 가진 PAHs를 동시에 분석하는 방법으로는 제한적이며, 특히 일반 토양을 대상으로 하는 4% 함수실리카겔 정제방법은 PAHs 분석 시 방해물질로 작용되는 지방족화합물, 극성물질 등이 많이 함유된 유류오염토양 정제방법으로 적용하기에는 더욱 미흡한 실정이다. 또한 토양오염공정시험기준(ES 07551.1)에 제시된 유류오염토양 정제방법인 알루미나 정제법은 당초 국립환경과학원(NIER, 2007)에 의해 제안되었으나, 유류오염토양에 존재하는 지질성분으로 인한 peak 뭉침 현상으로 US EPA 16종 PAHs 중 Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene 등 휘발성이 높은 4종의 PAHs 분석에 제한성을 가지고 있다고 나타내었다(Yoon et al., 2008).

앞서 언급한 바와 같이 토양 중 PAHs 분석을 위해 여러 가지 정제방법이 검토되었으나, 지방족화합물질 등과 같은 방해물질로 인해 제한된 범위의 PAHs만 분석 가능할 뿐 US EPA 16종 PAHs를 동시분석하기에는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유류오염토양 중

PAHs(US EPA 16종)를 동시분석 할 수 있는 시험방법을 마련하기 위하여 문헌을 통해 검토된 알루미나/실리카겔 다층컬럼을 이용한 fraction 정제방법을 표준물질과 현장 유류오염토양을 이용하여 적용성을 검토하고, 기존 4% 함수실리카겔 정제법과 비교·평가하여 유류오염토양 내 존재하는 지방족 및 극성화합물 등으로 인해 발생할 수 있는 PAHs 분석 오차를 줄이고 정확성 및 신뢰성을 높이고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료

PAHs 분석 회수율 평가를 위하여 용매 세척된 Seasand(Fisher Scientific)에 US EPA 16종 PAHs 표준물질(TCL PAHs mix, Supelco)을 주입하여 대상 시료로 하였다. 또한 현장 유류오염토양 적용성 평가를 위하여 국내 유류오염부지에서 토양 5점을 채취하였고, 채취된 토양의 TPH 분석은 토양오염공정시험기준 ES 07552.1(KMOE, 2009)에 따라 수행하였다. 대상 토양의 이화학적 특성을 파악하기 위하여 pH는 토양오염공정시험기준 ES 07302.1(KMOE, 2009), 유기물함량은 Walkley-Black법(SSSA, 1996)으로 분석하였으며, 토성은 Pipette법(SSSA, 1996)을 사용하여 미국농무성(USDA)의 분류도표에 의해 분류하였다.

### 2.2. PAHs 분석방법

#### 2.2.1. 추출

토양시료 중 PAHs(US EPA 16종) 분석 시, 추출 전 시료 내 존재하는 수분을 제거하기 위하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Pesticide residue analysis, Kanto)를 첨가하였고, Acetone(Organic residue analysis, J.T.Baker)과 n-Hexane(Organic residue analysis, J.T.Baker) 혼합용매(1 : 1) 100 mL를 주입한 후, 초음파추출기(Sonifier 450, Branson)로 3분간 추출하였다(최대출력, duty cycle 50%). 5B여지로 여과 과정을 거친 추출액은 Turbovap 500(Califer)의 Fan speed A, Bath temperature 35°C 조건에서 1 mL로 농축하였다.

#### 2.2.2. 정제

토양오염공정시험기준에 제시된 4% 함수실리카겔 정제방법과 함께 유류오염토양 중 PAHs 분석 시 정제방법을 개선하기 위하여 해양환경공정시험기준, EPA method, ISO method, UK method 등 국내외 PAHs 분석방법

**Table 1.** Analytical methods for PAHs in soil

	KMLTM method <sup>1)</sup>	US EPA	ISO 18287 <sup>5)</sup>	UK EA method <sup>6)</sup>
Clean up	Silica gel/Alumina	Alumina (3611B) <sup>2)</sup> Silica gel (3630C) <sup>3)</sup> Gel-permeation (3640) <sup>4)</sup>	Silica gel	Silica gel/alumina
Instrument	GC-MS	GC-MS	GC-MS	GC-MS
Soil type	Sediment	Soil/sediment	Field Soil	Dry Soil
Compounds	EPA 16 comp.	EPA 16 comp.	EPA 16 comp.	19 comp. (EPA 16+3)

1) KMLTM, 2010, Marine official testing method in Korea

2) US EPA, 1996, Method 3611B, Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes

3) US EPA, 1996, Method 3630, Silica gel cleanup

4) US EPA, 1994, Method 3640, Gel-permeation cleanup

5) International Organization for Standardization, 2006, ISO 18287, Soil quality-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)

6) UK Environment agency, 2003, The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by dichloromethane extraction using gas chromatography with mass spectrometric detection

**Table 2.** Monitoring ion and calibration levels of PAHs analysis

Target Compounds		Monitoring ion		Calibration levels (ng)				
		Primary ion	Secondary ion	CS 1	CS 2	CS 3	CS 4	CS 5
Nap-d <sub>8</sub>	Naphthalene (NaP)	128	129, 127	50	100	250	500	1000
	Acenaphthylene (Acy)	152	151, 153	50	100	250	500	1000
Ace-d <sub>10</sub>	Acenaphthene (Ace)	154	153, 152	50	100	250	500	1000
	Fluorene (Fl)	166	165, 167	50	100	250	500	1000
Fl-d <sub>10</sub>	Phenanthrene (Phe)	178	179, 176	50	100	250	500	1000
	Anthracene (Ant)	178	176, 179	50	100	250	500	1000
	Fluoranthene (Flu)	202	101, 203	50	100	250	500	1000
Phe-d <sub>10</sub>	Pyrene (Pyr)	202	200, 203	50	100	250	500	1000
	Benz(a)anthracene (BaA)	288	229, 226	50	100	250	500	1000
	Chrysene (Chr)	228	226, 229	50	100	250	500	1000
Chr-d <sub>12</sub>	Benzo(b)fluoranthene (BbF)	252	253, 125	50	100	250	500	1000
	Benzo(k)fluoranthene (BkF)	252	253, 125	50	100	250	500	1000
	Benzo(a)pyrene (BaP)	252	253, 125	50	100	250	500	1000
Pyr-d <sub>10</sub>	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene (InP)	276	138, 277	50	100	250	500	1000
	Dibenz(a,h)anthracene (DahA)	278	139, 279	50	100	250	500	1000
	Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)	276	138, 277	50	100	250	500	1000
Surrogate std.								
	Naphthalene-d <sub>8</sub> (Nap-d <sub>8</sub> )	136	68	50	100	250	500	1000
	Acenaphthene-d <sub>10</sub> (Ace-d <sub>10</sub> )	164	162, 160	50	100	250	500	1000
	Phenanthrene-d <sub>10</sub> (Phe-d <sub>10</sub> )	188	94, 80	50	100	250	500	1000
	Chrysene-d <sub>12</sub> (Chr-d <sub>12</sub> )	240	120, 236	50	100	250	500	1000
	Perylene-d <sub>12</sub> (Pery-d <sub>12</sub> )	264	260, 265	50	100	250	500	1000
Internal std.								
	Fluorene-d <sub>10</sub> (Fl-d <sub>10</sub> )	176		250	250	250	250	250
	Pyrene-d <sub>10</sub> (Pyr-d <sub>10</sub> )	212		250	250	250	250	250

(Table 1)을 바탕으로 검토된 알루미늄/실리카겔 다층컬럼 fraction 정제방법을 적용하였다. 이때 대체표준물질은 US EPA 및 ISO method를 바탕으로 Table 2에 제시한 바와

같이 Naphthalene-d<sub>8</sub> 등 대체표준물질 5종(Supelco)을 적용하여 물질별 회수율에 대한 정확도를 높이고자 하였다.

**Table 3.** Analytical condition of GC/MS for PAHs

Instrument	(GC)Agilent 6890N (MS)Agilent 5975B inert XL MSD
Separation column	HP5-MS 5% Phenyl methyl siloxane (30 m × 250 μm × 0.25 μm)
Oven temperature	70°C (4 min) → 10°C/min 300°C (15 min)
Injection temperature	250°C
Ms source temperature	230°C
Splitless injection	1 uL
Carrier gas flow	1.2 mL/min(He)
Ionization	EI (70 eV)
Data Acquisition	SIM mode

2.2.3. 분석 및 정량

최종액량 0.5 mL로 농축된 시료에 내부표준물질 (Fluorene-d<sub>10</sub>, Pyrene-d<sub>10</sub>, Accustandard)을 주입하여 PAHs 분석용 시료로 하였다. 분석을 위해 GC/MS를 이용하여 선택적 이온 모니터링(Selected ion monitoring, SIM) 방법으로 분석하였으며, Table 2와 Table 3에 기기분석조건 및 모니터링 이온을 나타내었다. 정량을 위하여 5 point의 검량선을 작성하였고, 대상물질과 내부표준물질의 면적비 및 농도비를 이용하는 내부표준법을 통하여 정량하였다. 대체표준물질을 통해 회수율을 확인하였으며, 분석대상물질 및 표준물질에 대한 검량선 농도는 Table 2에 나타내었다.

2.3. 정도보증/정도관리(QA/QC)

제시된 시험방법의 측정·분석 결과의 정밀·정확도 및 정량한계를 알아보기 위해 정도보증/정도관리를 수행하였다. 바탕시료는 용매 세척된 Sea-sand를 사용하였고, S/N비와 정량한계(Benzo(a)pyrene: 5 μg/kg, 토양오염공정 시험기준)의 농도를 고려하여 Sea-sand 10 g에 Target standard 50 ng을 주입 한 후, 추출, 농축, 정제 과정을 거쳐 GC/MS로 분석하였으며, 토양오염공정시험기준 ES 07001(정도보증/정도관리)에 따라 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유류오염토양 중 PAHs 분석을 위한 정제방법(안)

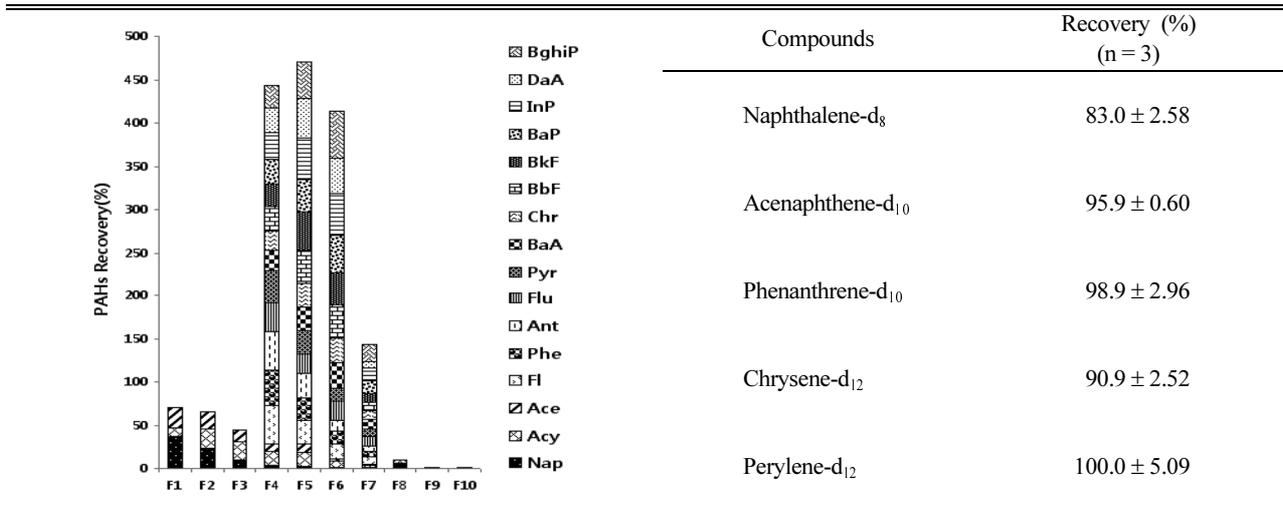
유류오염토양은 일반토양에 비해 상대적으로 방해물질이 많아 정제에 어려움이 있으나, Yoon et al.(2008)의 연구에서 알루미늄을 이용한 추가 정제 시 방해물질의 제거율이 높음을 밝힌 바 있다. 또한 해양오염공정시험을 비롯한 국내외 PAHs 분석방법에서는 오염토양 중 PAHs 분석 시 실리카겔-알루미나 다층컬럼을 이용한 정제가 행

해지고 있어(Table 1), 이를 토대로 실리카겔과 알루미나를 이용한 정제 방법을 검토하였다. 예비 실험을 통해 실리카겔-알루미나 다층컬럼에 유류오염토양 추출액을 적용시켜 정제한 결과, 실리카겔 또는 알루미나 컬럼에 비해 크로마토그램 상 PAHs 피크 구분이 향상되었으나, 일부 PAHs 항목에서 낮은 회수율을 보여 PAHs 16종의 동시 분석방법 적용에는 제한성을 가지고 있었다. 이러한 문제를 개선하는 방법으로 실리카겔-알루미나 다층컬럼을 이용하여 분획을 나누어 정제를 진행한 결과, 크로마토그램 상 PAHs 16종과 함께 대체표준물질 5종, 내부표준물질 2종의 피크 분리가 뚜렷이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 이 같은 결과를 바탕으로 유류오염토양 중 PAHs를 분석하기 위하여 실리카겔-알루미나 다층컬럼 Fraction 정제 방법을 제안하였으며, 분석절차 중에 발생할 수 있는 문제점을 확인하기 위해 표준시료를 통한 정확도 및 정밀도를 검토하였다. 이 때, 대체표준물질에 대한 목표 회수율은 토양오염공정시험기준 ES 07551의 벤조(a)피렌 분석방법에서 제시한 바와 같이 60~130%로 하였다.

3.1.1. 실리카겔-알루미나 다층컬럼 Fraction 정제

다층컬럼 정제방법은 유류오염토양 중 지방족화합물을 제거하기 위해 제시되었으며, 토양오염공정시험기준을 바탕으로 4% 함수실리카겔을 사용하였고, 분석대상물질이 컬럼에 흡착 제거될 수 있기 때문에 알루미나의 활성을 낮춘 2% 함수알루미나를 사용하였다. 내경 3 cm 유리 컬럼에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 g, 2% 함수알루미나 10 g, 4% 함수실리카겔 20 g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 g을 순차적으로 충전시켜 실리카겔-알루미나 다층 컬럼으로 하였다. Hexane 50 mL로 컬럼 세척을 거쳐 시료를 Loading하고, Hexane 80 mL의 시료 세정으로 시료 내 존재하는 지방족 화합물을 제거한 후, Hexane : DCM(1 : 1) 100 mL를 10 mL로 분획하여 용출

**Table 4.** Results of silica-alumina multi-layer column fraction cleanup



**Table 5.** Quality assurance/Quality control(QA/QC)

	MDL (ug/kg)	LOQ (ug/kg)	Precision (%)	Accuracy (%)
Nap	1.54	4.90	12	83
Acy	0.57	1.83	5	70
Ace	1.17	3.73	10	74
Fl	0.90	2.87	7	88
Phe	1.65	5.25	9	117
Ant	0.51	1.62	4	77
Flu	0.74	2.37	5	99
Pyr	1.09	3.46	7	94
BaA	1.03	3.28	9	74
Chr	0.48	1.53	5	67
BbF	0.66	2.10	7	60
BkF	0.99	3.15	10	61
BaP	0.79	2.51	8	60
InP	0.74	2.35	8	61
DaA	0.93	2.95	10	60
BghiP	0.66	2.09	7	61

하였다. 시료 세정 시 세척용매가 80 mL를 초과할 경우, Naphthalene이 함께 용출되어 시료 손실이 나타났으며, 반면 시료 용출 시 용출액(Hexane : DCM)의 양을 100 mL 보다 적게 할 경우, 분석대상 물질 중 뒷단에 존재하는 벤젠고리 6개의 고비점 방향족 화합물(Dibenzo(a,h)anthracene, Benzo(g,h,i)perylene)이 용출되지 않아 시료세정액을 80 mL, 용출액을 100 mL로 하였다. PAHs 표준 시료를 사용하여 위의 과정을 수행하였으며, 분석결과를 Table 4에 나타내었다. 표준시료에 대한 실리카겔-알루미나 다층컬럼 Fraction 실험 결과, 대체표준물질(Naphthalene-d<sub>8</sub> 등 5종)의 회수율이 83~100%로 나타났으며, 이는

목표 회수율인 60~130% 내에 존재하는 값으로 실험방법으로 적용하기에 적절할 것으로 판단되었다. Table 4에 제시된 그래프에서는 분획구간 별 용출되는 대상물질에 대한 양을 회수율로 나타내었고, 벤젠고리 3개 미만의 저비점 화합물은 Fraction 1에서부터 용출되기 시작했으며, 이 중 Naphthalene은 Fraction 3 내에서 대부분 용출되었다. 벤젠고리 3개 이상의 방향족 화합물은 Fraction 4에서부터 용출되기 시작하였고, Fraction 7 내에서 대부분의 물질이 용출되었으며, Fraction 8, 9, 10에서는 상대적으로 적은 양의 대상물질이 용출되어 하나의 분획으로 용출 가능할 것으로 판단되었다. 이때, 대상물질에 대한 회수율

은 75~129% 범위로 나타났으며, 대체표준물질 회수율과는 약간의 차이를 보이지만 목표회수율 범위 안에 드는 결과로 PAHs 분석방법으로 적용 가능할 것으로 판단되었다.

3.1.2. 정도보증/정도관리(QA/QC)

위에서 제시된 시험방법의 정도보증/정도관리 결과를 Table 5에 나타내었다. 16종 PAHs에 대한 방법검출한계는 0.48~1.65 ug/kg, 정량한계는 1.53~5.23 ug/kg으로 나타났으며, 토양오염공정시험기준에서 제시된 정량한계 5 ug/kg과 비슷하게 나타났다. 정밀도는 4~12%, 정확도는 60~117%로 나타나 토양오염공정시험 벤조(a)피렌 분석방법에서 제시한 정밀도 30% 이내, 정확도 60~130% 이내의 범위를 만족하였다.

3.2. 현장 유류오염토양에 대한 분석방법 적용성 평가

3.2.1. 대상 현장 유류오염토양 특성

현장시료 적용성 평가를 위해 채취한 유류오염토양에 대한 TPH 농도 및 이화학적 특성은 Table 6과 같으며, TPH는 383~2,670 mg/kg 범위로 나타났다. 또한, pH는 4.0~8.5, 유기물 함량은 0.3~2.0%로 측정되었고, 토성은 Loamy sand, Sandy loam, Silt loam으로 다양하였다.

3.2.2. 정제방법 비교

유류오염토양에 대한 분석방법 적용성 평가를 위해 유류오염부지의 토양을 채취하였으며, 토양오염공정시험기

준에 제시된 4% 함수실리카겔 정제방법과 실리카겔-알루미나 다층컬럼 Fraction 정제방법을 비교하였다. 유류오염토양에 대해 4% 함수실리카겔 정제를 수행하였으며, Peak pattern에 따른 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 첫 번째 크로마토그램은 오염원이 크레오소트이거나 방해물질이 적은 유류오염토양(TPH 383 mg/kg)의 일반적인 Peak pattern으로 4% 함수실리카겔 정제방법으로 분석 가능한 경우이며, 두 번째와 세 번째 크로마토그램은 지방족 및 극성 화합물질이 차지하는 비중이 큰 유류오염토양의 크로마토그램으로 Peak 몽침 현상으로 인해 4% 함수실리카겔 정제방법으로는 분석이 불가능한 경우를 나타내었다(TPH 1,531 mg/kg, TPH 2,670 mg/kg). 또한, 방해물질이 많은 유류오염토양 중 PAHs를 4% 함수실리카겔 정제과정으로 분석할 때 발생하는 문제점으로 (1) Internal standard의 Baseline이 상승해 Target 물질 농도가 과소평가되거나, (2) 정제되지 않은 화합물질들로 인해 Target 물질 농도가 과대평가됨으로써 정량에 어려움이 있는 것으로 조사되었다(Fig. 2). Fig. 2의 (1)의 크로마토그램은 Internal standard(Pyrene-d<sub>10</sub>)의 Baseline이 상승하는 경우를 보여주고 있으며, 그래프를 통해 정량 시 Pyrene-d<sub>10</sub>의 영향을 받는 물질인 Chrysene-d<sub>12</sub>과 Perylene-d<sub>12</sub>의 회수율이 상대적으로 낮아졌음을 확인할 수 있었다(Soil sample B). Fig. 2의 (2)에서는 방해물질로 인해 Peak 몽침 현상이 나타나는 크로마토그램을 제시하였으며, Peak 분리가 이루어지지 않은 부분의 대체표준물질인 Acena-

Table 6. Physiochemical properties for soil samples

Sample	TPH (mg/kg)	pH	Organic matter (%)	Soil texture			
				Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Texture
A	383	6.1	0.5	70.3	22.0	7.7	Sandy loam
B	1,531	4.0	2.0	22.2	53.2	24.6	Silt loam
C	2,163	6.8	0.3	75.1	11.7	13.2	Sandy loam
D	2,670	5.8	1.4	78.9	19.8	1.2	Loamy sand
E	2,146	8.5	0.7	72.0	18.0	10.0	Sandy loam

Table 7. Comparison of recovery between 4% water silicagel clean-up and silica-alumina multi-layer column fraction cleanup

Sample	Recovery (%)									
	Naphthalene-d <sub>8</sub>		Acenaphthene-d <sub>10</sub>		Phenanthrene-d <sub>10</sub>		Chrysene-d <sub>12</sub>		Perylene-d <sub>12</sub>	
	Silicagel	Fraction	Silicagel	Fraction	Silicagel	Fraction	Silicagel	Fraction	Silicagel	Fraction
A	77.4	-	84.8	-	86.8	-	88.2	-	75.2	-
B	31.4	73.0	73.9	71.2	83.6	95.2	38.2	70.4	16.7	77.8
C	33.3	69.6	74.6	80.8	91.4	83.6	67.5	76.0	18.1	85.9
D	45.9	66.9	411.1	69.5	107.7	79.5	129.4	69.5	96.2	75.9
E	108.7	64.0	104.7	75.4	166.1	101.6	163.4	61.7	160.7	61.0

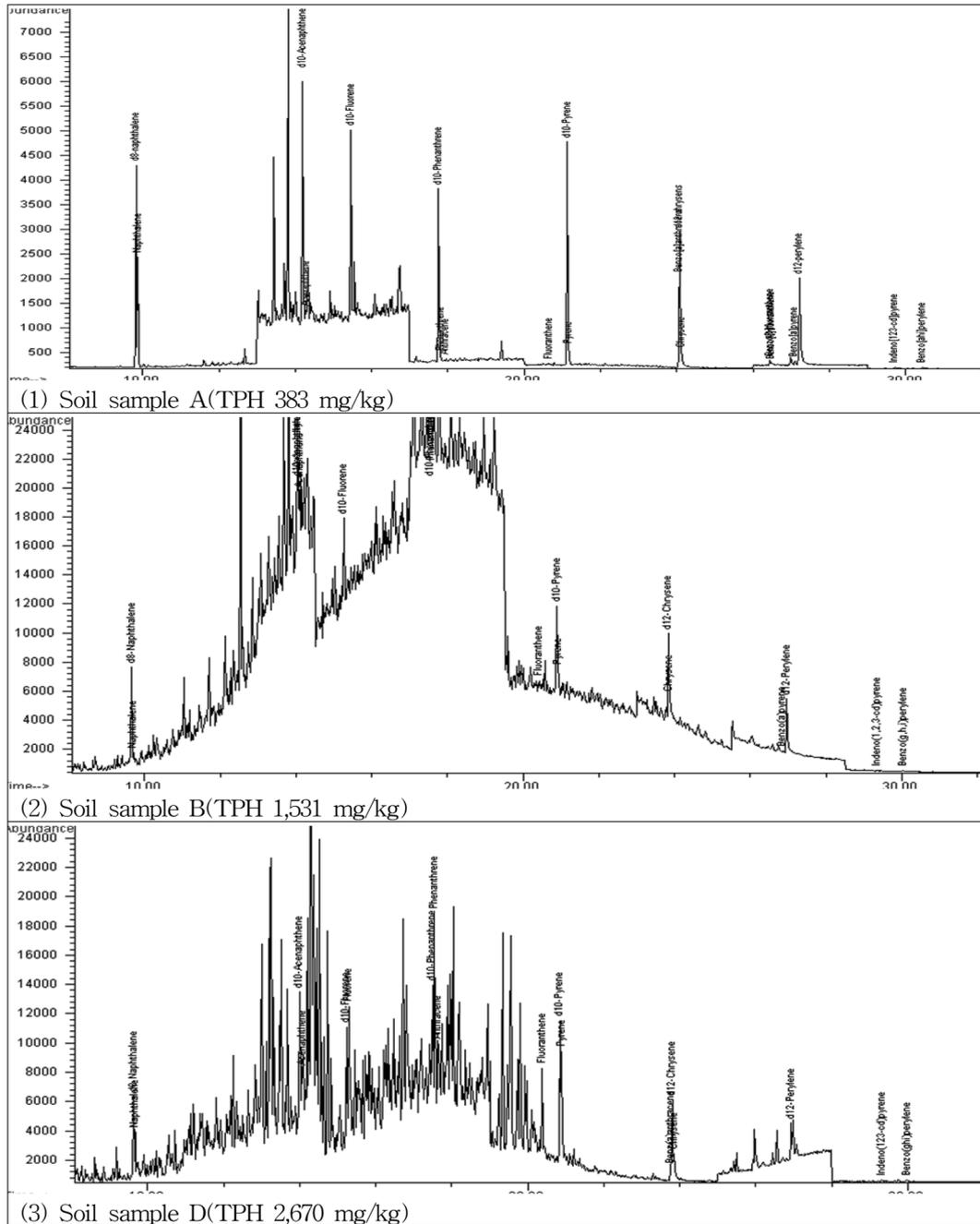
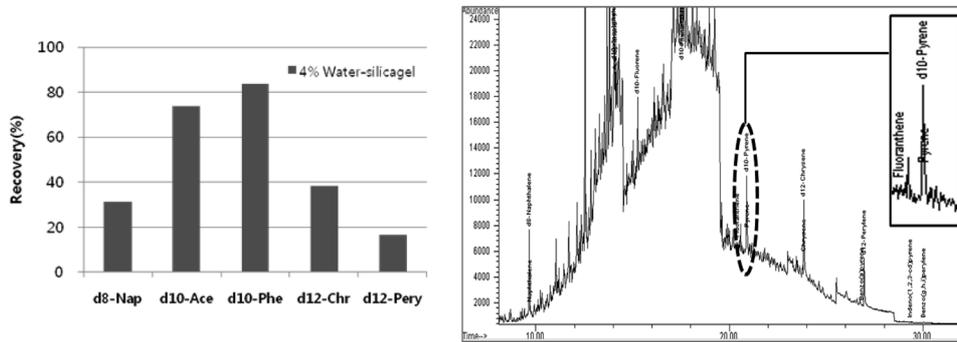


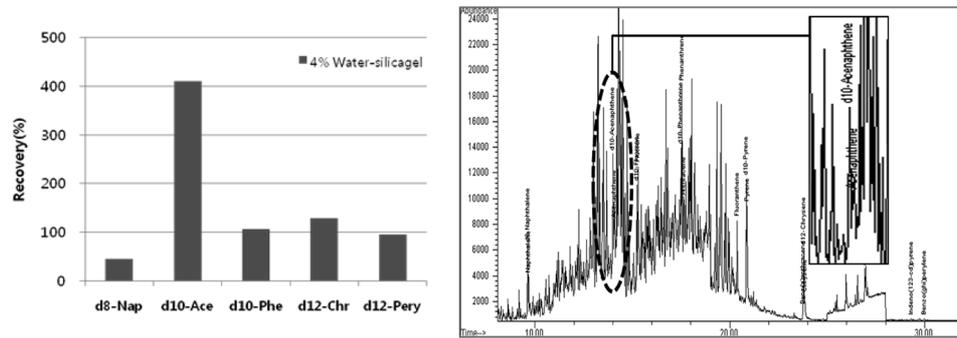
Fig. 1. Chromatograms of PAHs analyzed by 4% water-silicagel cleanup method in oil contaminated soils.

phthene-d<sub>10</sub>의 회수율이 높게 나타난 것을 통하여 Target 물질의 농도 또한 과대평가 될 수 있음을 판단하였다(Soil sample D). 이와 같은 문제점을 해결하고자 제시한 실리카겔-알루미나 다층컬럼 Fraction 정제방법을 유류오염토양에 적용하였으며, 4% 함수실리카겔 정제와 실리카겔-알루미나 다층컬럼 Fraction 정제에 대한 분석 결과를 Table 7에 회수율로 나타내었고, Fig. 3의 그래프를 통해

비교하였다. 이 때 회수율 산정은 시료 전처리 과정에서 주입한 대체표준물질(Naphthalene-d<sub>8</sub> 등 5종)의 양(A)으로부터 검정곡선으로부터 얻어진 분석시료 중 대체표준물질(Naphthalene-d<sub>8</sub> 등 5종)의 양(B)의 비율이며, 실리카겔-알루미나 다층컬럼 Fraction 정제방법의 경우, 모든 분석의 각 대체표준물질(Naphthalene-d<sub>8</sub> 등 5종)의 합으로부터 B를 도출하여 산정하였다(회수율(%) = B / A × 100). 4% 함



(1) Underestimate of concentration of PAHs by the rising baseline of internal standard



(2) Overestimate of concentration of PAHs by the lamp of peak which wasn't purified

Fig. 2. Problems from analysis of PAHs using 4% water-silicagel cleanup method in oil contaminated soils.

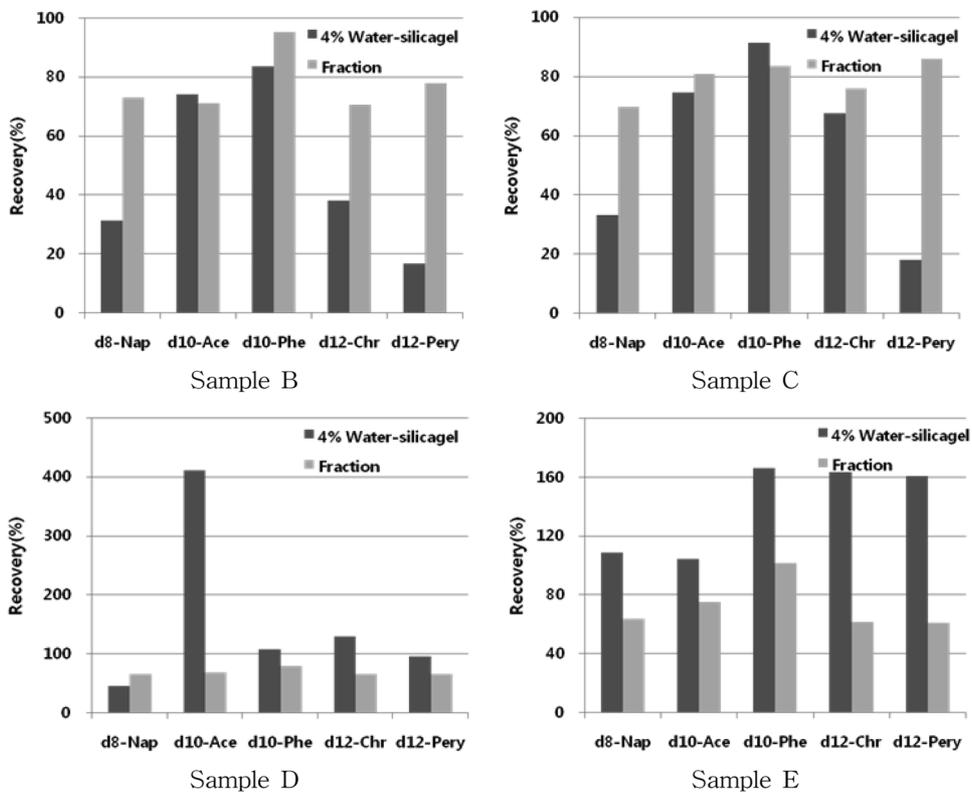


Fig. 3. Comparison of recovery between 4% water silicagel cleanup and silica-alumina multi-layer column fraction cleanup.



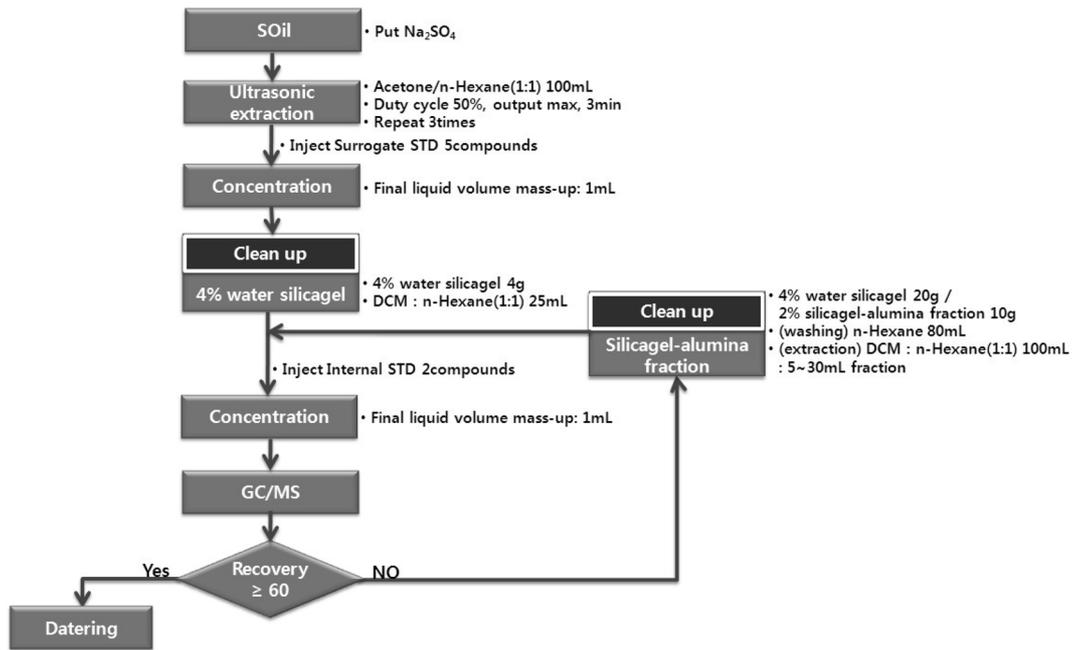


Fig. 5. Analytical procedure for determination of PAHs in oil contaminated soils.

pattern에 따른 분획 구간을 나타냈으며, Type 1의 경우에는 앞단에 Peak 뭉침이 나타나는 오염토양으로 크로마토그램의 Fraction(1)~(4)는 5 mL, (5)~(9)는 10 mL, (10)은 나머지 30 mL를 하나의 분획으로 하였다. 또한 Type 2의 경우에는 Type 1에 비해 상대적으로 벤젠고리 3개 이상의 중고비점 물질이 많은 오염토양으로 중간단의 peak 분리가 이루어지지 않아 Fraction의 (1), (2)번은 10 mL, (3)~(6)은 5 mL, (7)~(9)는 10 mL, 나머지 용출액을 (10)에 받아 분석하였다. 유류오염토양을 분석할 경우, 필요한 부분만 세분화함으로써 실험과정을 여러번 거치면서 발생하는 시료 손실을 막을 수 있고, 분석대상물질의 휘발을 줄여 분석의 오차를 줄일 수 있으며, 시간적인 측면 등에서 효율이 높은 것으로 판단된다.

### 3.3. 유류오염토양 중 PAHs 분석방법

국내의 시험방법을 바탕으로 유류오염토양 중 PAHs 분석방법을 검토하였으며, 현장시료에 대한 분석방법 적용성 평가를 거쳐 제시된 유류오염토양 중 PAHs 분석방법(안)을 Fig. 5에 나타내었다. 이전 연구 수행 결과, 유류오염토양 중 PAHs 분석 시 정제방법을 결정하기 위한 TPH 농도기준을 1,000 mg/kg을 정하고, 이보다 낮을 때에는 4% 함수실리카겔 정제방법을, 높을 때에는 실리카겔-알루미나 Fraction 정제방법을 통해 PAHs를 분석하는 것으로 결정한 바 있다(NIER, 2010). 그러나 다양한 현

장오염토양을 통해 분석한 결과 유종 및 오염원의 특성으로 인해 TPH 농도가 1,000 mg/kg보다 낮았음에도 불구하고 Peak 뭉침 때문에 목표 회수율(60% 이상)을 만족할 수 없음을 확인할 수 있었다(NIER, 2011). 따라서 본 연구에서는 유류오염토양 중 PAHs 분석 시 정제방법으로 4% 함수실리카겔을 우선 적용한 후 대체표준물질 회수율이 목표회수율(60% 이상)을 만족하지 못할 경우, 실리카겔-알루미나 Fraction 정제방법을 적용하는 것이 분석의 신뢰도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 이 때 4% 함수실리카겔 정제방법에 따른 크로마토그램의 Peak pattern은 실리카겔-알루미나 Fraction 정제방법의 분획 구간을 결정하는데 중요한 데이터로 활용할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 유류오염토양 중 PAHs를 분석할 때, 시료 내 존재하는 지방족 및 극성화합물로 인해 발생하는 Peak 뭉침 현상을 해결하기 위하여 국립환경과학원(NIER, 2007)과 토양오염공정시험기준(09.10) Benzo(a)pyrene 분석법(ES 07551.1)을 바탕으로 국내외 PAHs 시험방법 중 정제방법을 검토하였다. 국내외 정제방법으로는 실리카겔과 알루미나 컬럼을 이용한 정제가 이루어지고 있었으며, 유류오염토양에 중 PAHs 분석을 위해 실리카겔 정제, 알루미나 정제, 실리카겔-알루미나 다층컬럼 정제를 검토한

결과 실리카겔-알루미늄 다층컬럼 정제가 방해물질 제거 효율은 좀 더 높은 것으로 나타났다. 하지만 peak 뭉침 현상을 해결하기에는 부족하였으며 이를 해결하기 위해서는 분획을 나누어 분석하는 것이 적절할 것으로 판단되었다. 이를 바탕으로 표준시료를 사용해 실험과정에 대한 적용성검토를 수행하였고 대체표준물질의 회수율이 83~100%, 대상표준물질의 회수율이 75~129%로 목표회수율로 정한 60~130%의 범위를 만족하였으며, 정도관리/정도보증 결과 정밀도는 4~12%, 정확도는 60~117%로 나타나 토양오염공정시험기준 Benzo(a)pyrene 분석방법에서 제시한 정밀도 30% 이내, 정확도 60~130% 이내 범위를 만족하였다. 표준시료를 통해 검토된 방법에 대하여 현장시료 적용성 평가를 수행하였으며, 일반토양 중 PAHs 분석 시 사용되고 있는 토양오염공정시험 기준 Benzo(a)pyrene 분석방법(ES 07551.1)의 4% 함수실리카겔 정제와 비교하였다. 4% 함수실리카겔 정제를 통한 유류오염토양 중 PAHs 분석 시 오염특성에 따라 Internal standard의 Baseline 상승으로 인해 Target 물질 농도가 과소평가되거나 정제되지 않은 화합물질들로 인해 Target 물질 농도가 과대평가되는 등의 한계가 나타났으며, 이와 같은 문제점은 실리카겔-알루미늄 다층컬럼 Fraction 방법을 통해 해결 가능하였다. 또한 유류오염토양 중 PAHs 분석결과 오염원 및 오염유종에 따라 크로마토그램의 Peak pattern이 다른 것으로 나타나, 실리카겔-알루미늄 다층컬럼 Fraction 방법을 적용할 때, Peak pattern에 따라 분획 세분화 및 구간을 달리하여 분석시간을 단축하였고, 지나친 분획으로 인해 발생하는 오차를 줄이고, 필요한 구간의 분획을 세분화하여 분석의 난해함을 해결하였다. Peak pattern에 따라 분획구간을 달리함으로써 실험 시 발생하는 손실 및 시간 단축 등의 효율을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

Buco, S., Moragues, M., Doumenq, P., Noor, A., and Mille, G., 2004, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry, an alternative to conventional methods, *Journal of Chromatography A*, **1026**, 223-229.

IARC, 1989, IARC Monographs on the evaluation of carcino-

genic risks to humans: Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Vol. 56, Lyon, International Agency for Research on Cancer, p. 41-57.

International Organization for Standardization, 2006, ISO 18287: Soil quality-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS).

Jackie Aislabie, Megan Balks, Norma Astori, Gavin Stevenson, Robert Symons, 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils, Antarctica, *Chemosphere*, **39**(13), 2201-2207.

KMLTM, 2010, Marine official testing method in Korea, p. 374-381.

KMOE, 2009, Soil official testing method in Korea.

NIER, 2007, Establishment of the soil quality standards for organic pollutants (II).

NIER, 2009, Assessment for characteristic of POPs contamination in soil.

NIER, 2010, Evaluation of persistent organic pollutants in contaminated soil : Focused on PAHs in petroleum contaminated soil.

NIER, 2011, Evaluation of persistent organic pollutants in contaminated soil : Focused on PAHs in petroleum contaminated soil ('11).

SSSA, 1996, Methods of soil analysis part 3 chemical methods.

UK Environment agency, 2003, The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by dichloromethane extraction using gas chromatography with mass spectrometric detection.

US EPA, 1994, Method 3640, Gel-permeation cleanup

US EPA, 1996a, Method 3630, Silica gel cleanup.

US EPA, 1996b, Method 3611B, Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes.

US EPA, 2007, Method 8270D, Semivolatile organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

WHO, 1987, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, In: Air quality guidelines for Europe, Copenhagen, European Series No. 23, World Health Organization Regional Office for Europe, pp. 105-117.

WHO, 1998, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental Health Criteria No. 202, Geneva.

Yoon, J.K., Park, J.S., Shin, S.K., and Kim, T.S., 2008, Analytical method of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oil contaminated soils, *Analytical science & Technology*, **21**(4), 296-303.