

《原著》

BTEX 분석용 토양 속련도 표준시료(PTMs) 개발에 관한 연구

이민호^{1*} · 이군택¹ · 이법열¹ · 이원석² · 김금희² · 홍석영²

¹서울대학교 농생명과학공동기기원

²국립환경과학원

A Study on the Development of Soil-based PTMs for Analysis of BTEX

Minhyo Lee^{1*} · Guntaek Lee¹ · Bupyoel Lee¹ · Wonseok Lee² · Gumhee Kim² · Sukyoung Hong²

¹National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University

²National Institute of Environmental Research

ABSTRACT

In this study, two kinds of soil-based proficiency testing materials (PTMs), NICE-012L and NICE-012R were prepared and certified for Benzen, Toluene, Etylbenzene and Xylene with evaluation of uncertainties. In order to analyse BTEX (Benzen Toluene Etylbenzene Xylene) for the candidate materials, GC/MS was used after pretreatment according to methods of soil analysis by Ministry of Environment. For the homogeneity test among bottles in terms of candidate materials, ISO 13528 and IUPAC Protocol were used and according to the result, both candidate materials showed sufficient homogeneity. Also, the stability test over the candidate materials was accessed according to the ISO Guide 35 by classifying short-term and long-term stability and the result showed that both candidate materials showed decent stability. The reference values of the two candidate materials depending on BTEX components were derived from the average of the 11 samples that were used for verification of the samples' homogeneity. Uncertainty of measurement was combined by u_{char} that was caused by a characteristic value, u_{bb} that was caused by between-bottle homogeneity, and u_{stab} that was caused by stability, and then combined uncertainty (u_{PTM}) was multiplied to the coverage factor (k) derived from the effective degree of freedom from each factor that leads to expanded uncertainty (U) in about 95% of confidence level. The proficiency testing materials developed through this study were supplied to National Institute of Environmental Research (NIER) and utilized as an external proficiency testing materials for evaluating analysis capacity of soil agencies with speciality in terms of soil analysis approved by Minister of Environment.

Key words : Proficiency testing materials (BTEX), Reference value, Homogeneity, Stability, Coverage factor (k)

1. 서 론

벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌(이하 BTEX라 칭함)은 벤젠고리에 메틸기나 에틸기를 1개 또는 2개를 가지고 있는 방향족 탄화수소화합물로 석유 및 관련제품, 원유에 함유하고 있으며, 휘발유의 경우 무연 휘발유에는 16%, 프리미엄 급 무연 휘발유에는 20% 이상의 BTEX가 함유되어 있다(Cole, 1994). 이에따라 BTEX에 의한 토양·지하수의 오염은 주로 휘발유나 등유등 경질유를 저장하는 지하 저장시설의 부식이나 부적정 관리에 의해

주로 발생하는 것으로 알려져 있다(Lee, 2003). 이들 물질은 인체에 유해한 것으로 알려져 있으며 특히, 벤젠은 발암성을, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌은 신경장애와 중추신경장애에 영향을 주며(US EPA, 1977), 자원 보존 및 회수법의 Subtitle C에서는 유해폐기물의 발생기점에서 폐기까지의 전 과정을 통제·관리하는 물질로 규정하고 있으며 위해물질로 등록·관리하고 있다(US EPA, 2007). 이와 같이 위해성이 큰 이들 물질에 의한 토양 오염으로부터 인체 및 생태계 보호를 위해 우리나라를 비롯한 외국의 여러 나라에서도 주요 토양오염물질로 규제하고 있

*Corresponding author : leeminhyo3@snu.ac.kr

원고접수일 : 2013. 5. 30 심사일 : 2013. 8. 2 게재승인일 : 2013. 8. 7
질의 및 토의 : 2013. 12. 31 까지

다(NIER, 1999).

환경 측정분석의 경우, 환경매체에 따라 전처리 방법 및 존재하는 방해물질이 상이하여 단순히 표준용액에 의한 검정곡선의 정량만으로는 매체에 의한 분석결과의 변동을 정확히 확인할 수 없는 것이 사실이다. 이에 따라 환경매질 중 오염물질의 측정분석시 매질을 반영한 표준시료의 비교평가는 반드시 필요하며, 시험시간 숙련도 비교평가가 국제적인 적합성 확보 차원에서도 환경매질을 반영한 숙련도 표준시료의 이용이 요구된다 하겠다.

국내에서의 토양분야에 대한 정도관리평가는 대기, 수질, 폐기물 등 타 환경매체와 함께 1980년대 부터 국립환경과학원이 주관이 되어 실시하여 왔으며, 토양의 정도관리 평가대상 항목중 Cd, Cu, Pb 및 Zn 등 중금속을 제외한 유기오염물질은 2009년 이전에는 BTEX 가 유일하게 평가 대상 항목으로 지정되어있었으나 이는 단지 유기용매에 용해된 시료로 토양 숙련도 표준시료로서의 한계가 있을 수 밖에 없었다. 또한 토양환경보전법에서는 토양오염물질로 21개 항목이 지정되어 있으나 2012년 말 현재 12개 항목에 대해 토양 숙련도 표준물질이 개발되어 있다(MOE, 2012).

이에따라 국립환경과학원은 측정 분석 정도관리 대상기관에 대한 분석능력향상과 숙련도 평가방법의 국제적 적합성 확보(MOE, 2010b)를 위해, 환경 매질을 반영한 표준물질 제조방법의 개발사업이 지속적으로 추진하고 있다.

따라서 본 연구는 토양 매질을 반영한 숙련도 표준시료를 개발하기 위해 토양에 BTEX 물질을 첨가하는 방법으로 2종의 후보물질을 조제하고, 이들 후보물질에 대해 표준시료로서 갖추어야 할 균질성 및 안정성 평가와 기준값 설정을 국제적인 기준에 따라 적용 평가하고 이들 기준에 부합되는 2종의 토양 BTEX 분석용 숙련도 표준시료가 개발되었기에 본 지면을 통해 보고 하고자 한다. 또한 보다 적합한 BTEX 분석용 토양 표준시료를 제조 하기위해 후보물질의 제조에 앞서 토양 입자의 크기가 토양에 처리한 BTEX의 용출성에 미치는 영향에 대한 시험도 수행하여 본 논문에 함께 게재하였다.

2. 연구내용 및 실험방법

2.1. 토양 숙련도 후보물질의 제조 및 인증

2.1.1. 후보 물질 제조

후보물질의 제조는 비오염 토양에 BTEX물질을 첨가하는 방법으로 수행하였다. 먼저, 후보물질의 소재는 유류오염이 없는 것으로 판단되는 서울대학교 농생명과학대학

의 부속 농장(수원시 권선구 서둔동 위치) 밭 토양으로 정하고, 토양의 상부 유기물층을 제거한 후 표토시료(0~15 cm)를 일정량 채취하였다. 채취한 시료는 자연 건조한 후 2 mm 이하로 체 걸음 하고 80°C 건조기에서 수분 함량이 1% 이내가 되도록 건조한 다음 Bantam-Mill(대가시스템, DGBTM-3)을 이용하여 150 μm 이하의 고운 가루로 분쇄하였다.

토양에 첨가하는 대상 물질(benzene, toluene, ethylbenzen, xylene)은 고순도 단일 시약(sigma)을 사용하였으며, 물질별 순도는 benzen, toluene 및 ethylbenzen은 99.8%, xylene은 99%의 *m,p*-xylene을 사용하였다. 또한, 이들 물질의 용매는 HPLC급 고순도 시약인 methanol을 사용하였다.

BTEX 혼합용액의 조제는 먼저, 표준물질을 이용해 고순도 시약의 순도를 분석 후 BTEX 숙련도 표준시료의 농도가 토양의 중량비로 Table 2와 같이 되도록 2종의 혼합용액을 조제하였다. 그 다음, 토양시료 5 g을 정확히 달아 25 mL 갈색 앰플 병에 넣고, BTEX 혼합용액 10 mL를 주입한 후 앰플의 상단부를 torch lamp로 실링하였다. methanol에 함침된 토양시료를 충분히 흔들어 섞은 후 사용전 까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

2.1.2. 후보물질의 화학적 특성, 입도 및 주성분 분석

가공된 숙련도 후보물질에 대해 토양의 화학적 특성 및 주성분 분석을 실시하였다. 토양의 화학적 특성 분석을 위해 pH, 수분함량(NAAS, 2010)과 총 유기탄소 및 강열감량(MOE, 2010a) 분석을 실시하였다. 이들 성분의 분석결과를 Table 1에서 보면 pH는 활 산성이 6.8, 잠재 산성이 6.1 정도로 비교적 중성에 가까운 성질을 나타내었으며, 총 유기탄소함량은 1.51%, 강열감량이 6.68% 정도로 나타났다.

한편, 이들 후보물질에 대해 입자의 크기 분포와 주성분 분석을 위해 입자크기 분석에는 입도분석기(Partica LA-950V2, Horiba, Japan)를 이용하여 습식법(KS L 1614, 2001)으로 측정하였고, 비표면적 분석에는 기공분포 측정기(Micromeritics ASAP 2420, 미국)를 이용하여 기체 흡착 BET(Brunauer, Emmett, Teller)법에 의한 세라믹 분말의 비표면적 측정방법(KS L ISO 18757, 2012)에 따라 측정하였다.

후보물질의 입도분포를 측정한 결과는 Fig. 1과 같으며 평균입자 크기는 15.7(5.7~100) μm 였고, 입자의 비표면적은 7.05($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)로 2:1 광물중 비표면적이 제일 적은 kaolinite 토양의 비표면적인 7~30($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)의 범주에 포함되는 수준이다(Kim, et al., 2006).

Table 1. Chemical properties of soil PTM candidate materials

pH (1 : 5)		TOC ¹⁾ (%)	LOI ²⁾ (%)	Water content (%)
Active acidity	Potential acidity			
6.75	6.08	1.51	6.68	2.33

¹⁾: Organic matter, ²⁾: Loss on ignition

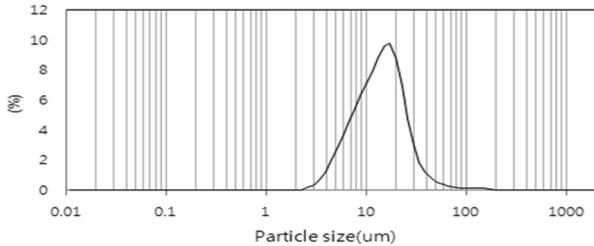


Fig. 1. Particle size distribution of soil PTM candidate material.

또한 후보물질의 주성분 분석에는 엑스선 형광 분석기(S4 Pioneer, Bruker AXS GmbH, USA)를 이용하여 원소 측정법에 따라 측정(KS E 3076, 2002)하였으며, 기기의 교정에는 유사한 매질의 인증표준물질인 SRM 2780 (Hard Rock Mine Waste, NIST, USA)을 이용하였다. 그 결과 토양의 주성분 조성은 SiO₂가 질량의 비율로 67.5%로 가장 높았고, Al₂O₃로 18.1%, K₂O 5.0%, Fe₂O₃ 4.2%, 기타 5.3%의 순으로 나타났다.

2.1.3. 후보물질 인증

후보물질(BTEX)에 대한 인증은 ISO Guide 35 절차에 따라 토양오염공정시험기준(ES 07601.2, 2009)에 준하여 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌-퍼지-트랩 기체크로마토그래피-질량분석법(GC-MS)를 이용하여 균질성 및 안정성을 평가하였다. 측정값에 대한 소급성 확보를 위하여 PRM은 미국 NIST에서 구입한 SRM(Benzen 3000, Toluene 3001, Ethybenzen 3002, o-Xylene 3003, m-Xylene 3004, p-Xylene 3005)을 사용하였으며, 내부표준물질은 플로로벤젠을 이용하여 상대검정곡선 작성방법으로 검정곡선을 도출하였다. 검정곡선의 직선성은 각 물질에 대해 결정계수, r² 값이 0.9998이상으로 매우 양호한 상관관계를 나타내었다.

2.2. 균질성 및 안정성 실험

2.2.1. 균질도 조사방법

균질도는 병입된 시료중 임의로 선정된 11병의 시료분석을 통해 실시하였다. BTEX 각 성분의 시료전처리는 토양오염공정시험기준에 따랐고, 측정은 GC/MS를 이용하였다.

균질도 조사방법은 ISO 13528(2005) 및 ISO Guide 35(2004)에 규정된 절차에 따라 실시하였고, 시료의 균질도 평가는 ISO 13528 및 IUPAC protocol(2006)의 방법으로 실시하였다.

먼저 선정된 11병의 시료로부터 두 개의 시험용 시료를 취한 다음 무작위로 전체 시험용 시료(test portion)를 반복성 조건하에서 측정하여 각각에 대한 측정결과를 얻었다. 이들 결과를 이용하여 ISO 13528에서는 분산분석을 실시하거나 아래 수식 (1)~(6)을 이용하여 그 결과로부터 병내 균질도(within-bottle homogeneity, s_w) 및 병간 균질도(between-bottle homogeneity, s_b)를 산출한다.

균질도 조사로부터 얻어진 데이터를 x_{t,k} 라 할때[여기서, t는 시료를 의미하며(t = 1, 2, ..., n_s), k는 시험용 시료를 의미(k = 1, 2)], 각 시료들의 평균(x_{t..}), 시험용 시료간 범위(w_t)전체평균 x_{..}를 각각 식 (1)~식 (3)과 같이 정의하면, 시료평균들의 표준편차(s_x), 병내 균질도(s_w) 및 병간 균질도(s_b)는 각각 식 (4)~식 (6)과 같이 산출된다.

$$x_{t..} = (x_{t,1} + x_{t,2})/2 \tag{1}$$

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}| \tag{2}$$

$$\bar{x}_{..} = \sum x_{t..} / n_s \tag{3}$$

$$s_x = \sqrt{\sum (x_{t..} - \bar{x}_{..})^2 / (n_s - 1)} \tag{4}$$

$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / 2n_s} \tag{5}$$

$$s_b = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)} \tag{6}$$

숙련도 시료로 사용되는 시료 간 균질도 평가는 병간 균질도(s_b)가 해당 숙련도평가에 사용될 표준편차(σ_{pa})와 비교하여 s_b ≤ 0.3 σ_{pa} 조건을 만족하면 해당 시료가 적절한 균질성을 가지는 것으로 판단하고 있다.

한편 IUPAC protocol(2006)에서의 균질성 평가는 병내 균질도(s_w) 및 병간 균질도(s_b)의 분산의 값을 이용하며, 균질성의 평가 기준은 균질성 평가에 사용되는 F₁과 F₂의 값을 표에서 찾아 수식 (10)에서의 임계치(c 값)을 산출하여 병간 균질도(s_b) 값이 c 값보다 적으면 균질성은 충분

한 것으로 판정하고 있다.

$$s_w^2 = \sum W_i^2 / 2n_s \quad (7)$$

$$s_b^2 = (s_x^2 - s_w^2) / 2 \quad (8)$$

$$\sigma_{all}^2 = (0.3 \times \sigma_p)^2 \quad (9)$$

$$c = F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 s_{an}^2 \quad (10)$$

2.2.2. 안정도 조사방법

숙련도 표준시료로서 갖추어야 할 또 하나의 중요한 요건은 시료중의 안정성의 확보이다. 안정적 요인은 현장 실험실에서 이용과정에 따른 장기보관 안정성과 운송과정에서 예상될 수 있는 온도변화에 따른 안정성으로 구분할 수 있다.

장기 보관 안정도는 제조된 토양 숙련도 후보물질을 초저온(-20°C)에서 보관하였을 때 보관기간에 따른 경시적인 변화를 보았다. 장기보관 안정도 조사방법은 병입된 시료를 15개를 취해 초저온에 보관하고 0.5개월, 1개월, 2개월, 4개월, 6개월 경과한 시점에서 3개씩을 꺼내어 상온으로 유지 시킨다음 장기안정도 시료로 사용하였다. 이들 시료에 대한 BTEX 성분 분석은 토양오염공정시험기준에 따라 실시하고, 그 결과에 대해 회귀분석을 이용하여 안정을 평가하였다.

이때 기간별 안정성에 대한 유효성의 확인은 회귀분석을 통한 t-검정을 실시하여 아래와 같은 수식 (11)을 통해 Student-t factor와 직선의 기울기의 불확도(*sb1*)의 곱이 5% 유의 수준에서 |b1|보다 크거나 같을 경우, 그리고 5% 유의 수준에서 P값이 대부분 0.05보다 클 경우에는 각 온도조건에서 숙련도 후보물질이 큰 변화가 없는 것으로 판단한다(ISO Guide 35, 2004).

$$|b1| \leq t\text{-factor (95\%, n-2)} \cdot sb1 \quad (11)$$

한편 제조된 토양숙련도 후보물질의 운송과정에서의 온도별 변화여부를 보았다. 운송과정에서의 안정도 조사방법은 병입된 시료를 12개 취해 토양오염공정시험기준에 따른 시료의 운송온도(4°C)와 실험실에서 보관온도(-20°C)에 보관하고 0.5개월과 1개월이 경과한 시점에서 3개씩 꺼내어 상온으로 유지시킨 다음 저온(4°C) 보관 시료를 초저온(-20°C) 시료와 비교하여 안정도를 판단하였다.

운송조건에 대한 시료의 안정 여부는 보관온도와 운송 온도 조건에 따른 측정결과로부터 운송 안정도 인자와 불

확도를 수식 (12-1) 및 (12-2)와 같이 구하여 $R_T + U_T$ 와 $R_T - U_T$ 범위내에 1을 포함하는지의 여부로 판단하였다.

각 시료의 측정결과와 평균과 변동(coefficient of variation, CV)을 각각 -20°C 보관시료는 \bar{X}_T 와 CV_T , 4°C 보관시료는 $\bar{X}_{4^\circ\text{C}}$ 와 $CV_{4^\circ\text{C}}$ 라 하면 두 조건에서의 평균값의 비(R_T)를 다음과 같이 구한다.

$$R_T = \bar{X}_T / \bar{X}_{4^\circ\text{C}} \quad (12-1)$$

평균값의 비(R_T)와 각 온도에서 구한 시료의 변동으로부터 다음 식에 의해 온도에 따른 불확도(U_T)를 다음 식에 의해 구한다.

$$U_T = \left(CV_T^2 + CV_{4^\circ\text{C}}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \cdot R_T \quad (12-2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 입도 크기에 따른 BTEX 용출 영향 조사

토양의 입자크기가 시료의 균질성과 안정성에 미치는 영향이 있을 것으로 판단되어 본시험에 앞서 예비시험으로 토양의 입자 크기를 105 μm (150~75 μm)와 15.7 μm (150~5.7 μm)의 2 수준으로 제조하여 BTEX를 2.1.3항의 Table 2와 같은 농도로 토양에 처리하고 0, 1주, 2주에 시료를 3개씩 꺼내어 토양오염공정시험기준에 따라 토양에서 용출된 BTEX 함량을 측정하였다.

3.1.1. 토양 입자 크기에 따른 BTEX 용출영향 조사

토양 입자의 크기가 다른 두 표본 토양에 BTEX를 처리하여 두 표본 간에 이들 토양에서 용출된 BTEX의 평균 농도에 차이가 있는지를 확인하기 위해 쌍체검정을 실시하였다. 그 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 에틸벤젠을 제외한 대부분 물질은 |통계량| < 기각치를 나타내어 토양입자의 크기가 이들 물질의 용출에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났으나, 에틸벤젠의 Treat-I에서는 통계량이 기각치 보다 더 크게 나타나 토양입자의 크기에

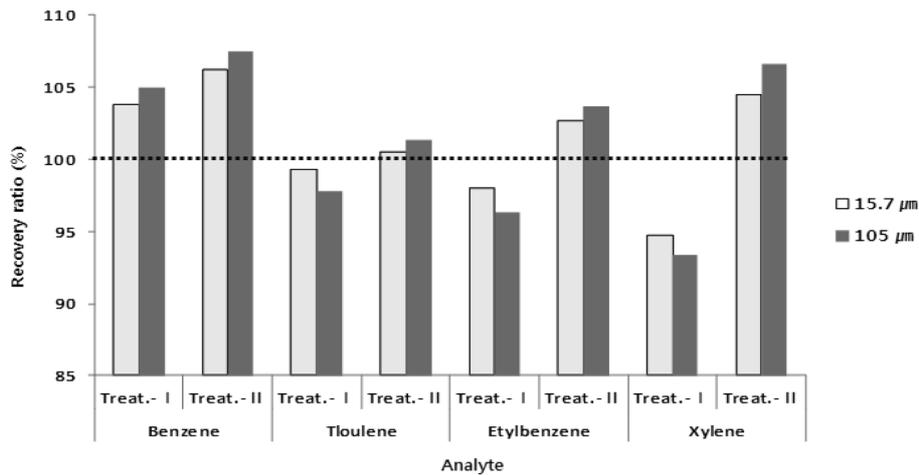
Table 2. BTEX concentration added to the soil by different treatments (unit : mg/kg)

Analyte	Treatment-I	Treatment-II
Benzen	4.0	7.0
Toluene	20	35
Etylbenzen	30	50
Xylene	20	40

Table 3. Comparison of average concentration of BTEX in soil by different partial sizes of soil using paired-test

	Benzen		Toluene		Etylbenzen		Xylene	
	T-1*	T-2**	T-1	T-2	T-1	T-2	T-1	T-2
n	8	8	8	8	8	8	8	8
Statistic	1.9	2	1.7	1	2.8	1.2	1.9	2.0
Reject value	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

T-1*: Treatment-I, T-2**: Treatment-II

**Fig 2.** Recovery test of BTEX added to soil by different particle sizes of soil.

틸벤젠의 용출에 영향을 준 것으로 나타났다.

3.1.2. 토양 입자 크기에 따른 BTEX의 회수율시험

토양의 입자 크기가 토양에 처리한 BTEX의 회수율에 미치는 영향을 확인하기 위해 3시기에 측정된 이들 물질의 농도를 통해 평균 회수율을 구한 결과는 Fig. 2와 같이 BTEX 각 물질에 따라 회수율의 차이는 있으나, 처리 농도가 다른 두 배치(Treat.-I, Treat.-II) 모두 토양 입자의 크기가 작은 처리가 큰 처리 보다 회수율 100%에 더 근접하였으며, 이는 모든 물질에서 같은 경향을 나타내었다. 토양에서 일어나는 중요한 반응들은 토양의 표면에서 일어나며, 토양의 입자 크기에 따라 여러가지 이온이나 화합물의 흡착도 달라 진다(Raymond, et al., 1992; Yong et al., 1992). 따라서, 본 연구에서 토양의 입자가 적을수록 입자에 흡·탈착하는 물질의 농도가 일정하기 때문에 이와 같은 결과가 나타난 것으로 판단된다.

이와같이, 본 조사결과를 보면 토양입자의 크기가 BTEX의 용출에 미치는 영향은 일부 성분에서 나타났다. 또한, BTEX성분의 처리간 회수율을 보면 성분에 따라 다소 차이는 있지만 토양의 입도가 작은 처리구가 큰 처리구에 비해 100%에 더 근접하고 있어 토양의 입도가 작

을수록 토양의 균질성과 안정성에 더 좋은 영향을 나타낼 것으로 판단된다. 이에따라, 본 연구에 사용할 토양 숙련도 표준물질의 소재는 입자 크기가 15.7 μm(150~5.7 μm) 인 것을 사용하였다.

3.2. 균질성 평가

시료의 균질성을 평가하는 방법은 일반적으로 KS A ISO Guide 13528(2005)와 IUPAC protocol(2006)이다. 숙련도 평가에 사용되는 숙련도 표준편차(σ_{pa})의 결정은 ISO 13528에서는 여러 가지 방법을 제시하고 있으며, 본 연구에서는 외국의 National Measurement Institute(NMI)에서 사용하고 있는 해당 물질별 숙련도 표준편차(일명 목표 표준편차)를 참고하여 우리 실정에 맞게 적용하도록 하였다. 토양분야 BTEX 숙련도시험을 실시하는 NMI기관은 현재, 호주가 유일하며, 해당 기관은 이들 성분의 숙련도 표준편차를 변동계수(CV)의 25%를 두고 있어 (Australian Government NMI, 2010), 본 연구에서는 이 보다는 낮은 15%를 두고 시험을 실시하였다.

한편, 균질성 여부를 평가하는 주요 기준인 ISO 13528 (2005)에서는 균질성 평가시 발생할 수 있는 이상치에 대한 조치나 병내 균질도와 숙련도 표준편차와 의 관계에

대한 언급이 없어 시료간 균질도가 음의 수를 나타낼때 그 값을 어디까지 허용해야 할 것 인지 등에 대해서는 구체적인 규정이 정해져 있지 않아 적용성에 한계성을 가지고 있는 것이 사실이다.

IUPAC protocol(2006)은 코크란 테스트를 통해 분석값 중 이상값의 유무를 확인하고, 병내균질도(s_w)는 $0.5 * \sigma_{pa}$ 값보다 낮아야 한다는 요건($s_w / \sigma_{pa} < 0.5$)을 제시하고 있어 ISO 13528(2005)를 보완한 측면이 있다.

Table 4는 숙련도 표준물질(NICE-012 L)의 벤젠 분석용 시료로 선정된 11병의 시료로부터 두 개의 시험용 시료를 취한 다음 반복성 조건하에서 측정하여 각각에 대한 측정 결과를 ISO 13528(2005)에 따라 병내 균질도(within-bottle homogeneity, s_w) 및 병간 균질도(between-bottle

homogeneity, s_b)를 산출하여 정리하고, Table 5과 Table 6 에서는 두 숙련도 표준물질(NICE-012 L 및 NICE-012 R)이 함유하고 있는 BTEX 각 성분에 대해 ISO 13528 (2005) 및 IUPAC protocol(2006)에서 제시한 방법에 따라 병간 균질성을 평가하여 그 결과를 요약하였다.

평가 결과를 보면 두 표준물질 시료 모두 시료간에 BTEX 함량이 균질한 것으로 나타났다. 한편, 각 항목별 병간 균질도(s_b) 값중 NICE-012 L의 벤젠과 NICE-012 R의 에틸벤젠은 그 값이 ISO 13528 평가에서는 N, IUPAC protocol 평가에서는 0으로 표기된 것은 측정반복의 분산이 시료의 불균질성에 의한 분산보다 커서 앞의 2.2.1항의 수식 (5)의 제곱근 항 내부값이 음의 값을 갖는 경우에 해당하는 것으로, 측정반복의 분산이 시료 불균질성에 의한 분산보다 커서 불균질한 정도가 가려진 상태이다.

한편 시료의 균질성 평가를 위한 측정 반복의 분산 허용정도와 관련하여 IUPAC protocol(2006)에서 제시하는 병내 균질도(s_w)는 숙련도 표준편차의 0.5배($0.5 * \sigma_{pa}$) 값보다 낮아야 한다는 요건($s_w / \sigma_{pa} < 0.5$)과 비교해 보면 병내 균질도가 음의 값을 나타낸 에틸벤젠은 0.11, p-크실렌은 0.09로 모두 0.5 보다 적어 병내 균질도는 문제가 없는 것으로 나타났다.

3.3. 안정성 평가

제조된 2종의 PTMs에 대해 실험실에서의 장기보관으로 인한 안정성을 확인하기위해 6개월 동안 5시기에 걸쳐 시료를 3개씩 꺼내어 성분별로 분석후 안정도를 회귀식을 통해 얻은 결과는 Table 7 및 Table 8과 같다.

Table 7과 Table 8에서 NICE-012 L과 NICE-012 R 두 숙련도 표준시료 모두 이들이 함유한 성분별 농도는

Table 4. Homogeneity test of Benzene in soil PTMs (NICE-012 L)

Sample number	Result (mg/kg)	
	Test portion 1	Test portion 2
BTL-01	4.27	4.37
BTL-10	4.32	4.31
BTL-20	4.28	4.28
BTL-30	4.30	4.25
BTL-60	4.32	4.28
BTL-70	4.28	4.35
BTL-80	4.33	4.35
BTL-100	4.23	4.35
BTL-110	4.32	4.35
BTL-120	4.28	4.36
BTL-130	4.26	4.28
Average	4.31	
Target RSD %	15%	

Table 5. Homogeneity testing results for soil BTEX PTMs (NICE-012 L)

	Mass fraction (mg/kg)				
	Benzene	Toluene	Eth.bezene	Xylene	
Average	4.31	19.86	28.75	18.94	
KS A ISO 13528	s_x	0.02	0.19	0.39	0.26
	s_w	0.04	0.25	0.42	0.24
	s_b	N	0.07	0.26	0.10
	0.3σ	0.19	0.89	1.29	0.85
	$s_b < 0.3\sigma$	Accept	Accept	Accept	Accept
IUPAC proocol	s_w^2	0.002	0.06	0.18	0.06
	s_b^2	0	0.001	0.07	0.04
	$(0.3\sigma)^2$	0.04	0.80	1.67	0.73
	$F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	0.07	1.52	3.22	1.39
	$s_b^2 < F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	Accept	Accept	Accept	Accept

Table 6. Homogeneity testing results for soil BTEX PTMs (NICE-012 R)

	Mass fraction (mg/kg)				
	Benzene	Toluene	Eth.bezene	Xyl.ene	
Average	7.81	36.62	49.90	44.64	
KS A ISO 13528	s_x	0.06	0.48	0.51	0.47
	s_w	0.06	0.46	1.11	0.54
	s_b	0.04	0.36	N	0.27
	0.3σ	0.35	1.65	2.25	2.01
	$s_b < 0.3\sigma$	Accept	Accept	Accept	Accept
IUPAC proocol	s_w^2	0.004	0.21	1.24	0.29
	s_b^2	0.002	0.13	0	0.07
	$(0.3\sigma)^2$	0.012	2.72	5.04	2.01
	$F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	0.23	5.16	10.38	7.66
	$s_b^2 < F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	Accept	Accept	Accept	Accept

Table 7. Statistical results of long term stability study for soil BTEX PTMs, NICE-012 L

Analysis of Data	Parameter	Benzen	Toluene	Etylbenzen	Xylene
Linear Regression	Intercept, b_0	4.31	19.85	29.33	19.05
	Slope, b_1	-0.03	-0.003	-0.23	0.03
	$s(b_1)$	0.02	0.11	0.21	0.11
	t-factor ($t_{0.95, n-2} * s(b_1)$)	0.07	0.30	0.58	0.31
ANOVA Regresson	p-value	0.35	0.98	0.34	0.81

Table 8. Statistical results of long term stability study for soil BTEX PTMs, NICE-012 R

Analysis of Data	Parameter	Benzen	Toluene	Etylbenzen	Xylene
Linear Regression	Intercept, b_0	7.87	36.42	49.46	44.47
	Slope, b_1	0.06	-0.14	-0.02	-0.11
	$s(b_1)$	0.05	0.17	0.25	0.09
	t-factor ($t_{0.95, n-2} * s(b_1)$)	0.13	0.48	0.71	0.25
ANOVA Regresson	p-value	0.27	0.46	0.93	0.30

Student-t factor와 직선의 기울기의 불확도($sb1$)의 곱이 5% 유의 수준에서 $|b1|$ 보다 크고, 5% 유의 수준에서 P값이 모두 0.05 보다 큰 것으로 나타나 이들 두 후보물질은 6개월 동안 각 성분 모두 함량에 변화가 없이 안정한 것으로 나타났다.

시료 운송과정에서의 안정성을 확인하기 위한 평가로 시료의 보관온도 조건에 따른 함량변화 차이를 조사하여 단기안정성을 평가한 결과는 Table 9 및 Table 10과 같다. 각 온도별 변동계수를 평가한 결과 BTEX 4개 성분 모두 NICE-012 L은 0.4~3.2%, NICE-012 R은 0.2~3.0%로 적게 나타났으며, 두 후보 물질별로 보면, BTEX 농도가 낮은 NICE-012 L이 NICE-012 R 보다 변동계수가 다소 높은 경향을 보이고 있다. 이는 저농도에서는 농도

간의 변동 폭이 고 농도에 비해 더 커짐에 기인된 것으로 판단된다.

그리고 보관온도(-20°C)와 운송온도(4°C) 조건에 따른 농도 차이를 확인한 결과 두 후보물질 모두 BTEX 4 성분에서 모두 불확도 범위내에 1을 포함하고 있으므로 보관온도 조건에 따른 함량별 차이가 없다는 것을 확인함으로써 단기 운송조건하에서 안정한 것으로 확인할 수 있었다.

3.4. 토양 숙련도표준물질의 기준값 및 불확도 산출

토양 숙련도 표준물질로 개발된 NICE-012 L 및 NICE-012 R의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌의 기준값은 이들 각 성분에 대한 시료의 균질성 확인을 위해 사용된 11개 시료에서 측정된 각 성분의 평균값으로 설정

Table 9. Results of short term stability of BTEX contituents in soil PTMs (NICE-012 L) by different storage condition

Analyte		15 day		30 day	
		-20°C	4°C	-20°C	4°C
Benzene	Averg.conc. (mg/kg)	4.40	4.32	4.254	4.295
	SD (mg/kg)	0.078	0.064	0.040	0.084
	CV (%)	1.8	1.5	0.9	1.9
	Rt		1.017		0.990
	uRt		0.023		0.022
	(Rt + uRt)		1.041		1.012
	(Rt - uRt)		0.994		0.969
Toluene	Averg.conc. (mg/kg)	20.49	20.04	19.75	19.78
	SD (mg/kg)	0.566	0.259	0.201	0.145
	CV (%)	2.8	1.3	1.0	0.7
	Rt		1.022		0.999
	uRt		0.031		0.013
	(Rt + uRt)		1.053		1.011
	(Rt - uRt)		0.991		0.986
Etyl.benzen	Averg.conc. (mg/kg)	30.57	29.80	28.43	28.07
	SD (mg/kg)	0.987	0.617	0.259	0.339
	CV (%)	3.2	2.1	0.9	1.2
	Rt		1.026		1.013
	uRt		0.039		0.015
	(Rt + uRt)		1.065		1.028
	(Rt - uRt)		0.987		0.998
Xylene	Averg.conc. (mg/kg)	19.14	18.68	18.49	18.26
	SD (mg/kg)	0.556	0.361	0.156	0.256
	CV (%)	2.9	1.9	0.8	1.4
	Rt		1.025		0.980
	uRt		0.035		0.031
	(Rt + uRt)		1.060		1.011
	(Rt - uRt)		0.989		0.949

하였다. 한편, 이들 숙련도표준물질에 대한 불확도의 산출은 기준값에 기인한 불확도(u_{char}), 병간 균질성에 기인한 불확도(u_{bb}) 및 안정성에 기인한 불확도(u_{stab})를 합성하여 최종적으로 확장불확도를 산출하였다.

특성화에 기인한 각 성분에 대한 불확도는 기준값 산출을 위해 선정된 11개 시료에 대한 측정값의 표준편차와 합동표준편차 값으로부터 산출하였으며, 균질성에 대한 불확도는 ISO Guide 35(2004)에 따라, 일원분산 분석에 의해 병간분석 및 병내 분산으로부터 병간 균질도를 구하였으며, 다음 식에 따라 산출하였다.

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{M_{within}}{n}} \sqrt{\frac{2}{4} v_{M_{within}}} \quad (13)$$

여기서 M_{within} 은 분산분석시 잔차에 대한 분석, M_{among} 은

처리에 대한 분산, n 은 개당 반복수, $v_{M_{within}}$ 은 분산분석시 잔차에 대한 자유도, 그리고 u_{bb} 는 병간 불확도를 의미한다.

안정성에 기인한 불확도는 시료 조제후 6개월까지의 안정성을 평가하고 기간과 해당 기간에 측정된 농도와의 회귀식을 이용하여 안정성에 기인한 불확도를 다음식에 의해 구하였다.

$$Y = b_0 + b_1 X + \varepsilon \quad (14)$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (15)$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \quad (16)$$

Table 10. Results of short term stability of BTEX constituents in soil PTMs (NICE-012R) by different storage condition

Analyte		15 day		30 day	
		-20°C	4°C	-20°C	4°C
Benzene	Averg.conc. (mg/kg)	7.75	7.66	7.84	7.95
	SD (mg/kg)	0.094	0.05	0.014	0.161
	CV (%)	1.2	0.7	0.2	2.0
	Rt		1.012		0.987
	uRt		0.014		0.020
	(Rt + uRt)		1.026		1.007
	(Rt - uRt)		0.998		0.967
	<hr/>				
Toluene	Averg.conc. (mg/kg)	36.15	35.96	36.22	35.96
	SD	0.212	0.493	0.336	0.250
	CV (%)	0.6	1.4	0.9	0.7
	Rt		1.005		1.007
	uRt		0.015		0.012
	(Rt + uRt)		1.020		1.019
	(Rt - uRt)		0.990		0.996
	<hr/>				
Etyl.benzen.	Averg.conc. (mg/kg)	50.782	50.733	49.171	49.678
	SD	0.272	1.077	1.065	0.250
	CV (%)	0.5	2.1	2.2	0.5
	Rt		1.001		0.990
	uRt		0.022		0.022
	(Rt + uRt)		1.023		1.012
	(Rt - uRt)		0.979		0.968
	<hr/>				
Xylene	Averg.conc. (mg/kg)	44.25	44.15	44.898	45.82
	SD	0.067	0.659	1.332	0.504
	CV (%)	0.2	1.5	3.0	1.1
	Rt		1.002		0.980
	uRt		0.015		0.031
	(Rt + uRt)		1.017		1.011
	(Rt - uRt)		0.987		0.949

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2} \tag{17}$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2}} \tag{18}$$

여기서 b_0 와 b_1 은 회귀계수, ε 은 임의 오차성분, X 는 시간을 표시하고 Y 는 후보 숙련도 표준물질의 특성값을 나타내며, $s(b_1)$ 은 b_1 의 추정 표준편차이다.

이와 같이 구하여진 불확도인자들은 수식을 이용하여 수식 (19)에 따라 합성불확도를 구하고, 유효자유도(ν_{eff}) 수식 (20)을 이용하여 각각의 포함인자인 K 값을 구하였

다(KOLAS-G-002, 2007). 이를 통하여 수식 (21)에 따라 95% 신뢰수준에서 포함인자(U_{PTM})와 합성표준불확도를 곱하여 최종적으로 토양숙련도 표준물질의 확장불확도를 산출하였다.

Table 11과 12는 토양 숙련도 표준물질인 NICE-012 L과 NICE-012 R의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌 등 4항목의 기준값과 불확도를 정리한 것으로 두 숙련도 표준시료의 각 물질별 기준값에 대한 상대 불확도를 보면 NICE-012 L의 경우 3.5~6.4% 범위에 있는 것으로 나타났고, NICE-012 R은 4.2~8.0으로 기준값의 농도가 다소 높은 것이 불확도 값도 다소 높게 나타났다.

$$u_{PTM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{stab}^2} \tag{19}$$

Table 11. Certified values and uncertainties of soil BTEX PTMs, NICE-012 L

	Benzen	Toluene	Etylbenzen	Xylene
u_{char} (mg/kg)	0.06	0.38	0.82	0.58
u_{bb} (mg/kg)	0.05	0.10	0.21	0.13
u_{stab} (mg/kg)	0.03	0.11	0.21	0.08
u_{CRM} (mg/kg)	0.06	0.40	0.91	0.60
V_{eff}	8	12	14	11
k (coverage factor)	2.31	2	2	2
U (mg/kg)	0.15	0.80	1.81	1.20
Relative U (%)	3.5	4.0	6.3	6.4
Reference value (mg/kg)	4.31	19.86	28.75	18.70

Table 12. Certified values and uncertainties of soil BTEX PTMs, NICE-012 R

	Benzen	Toluene	Etylbenzen	Xylene
u_{char} (mg/kg)	0.16	1.19	1.74	1.26
u_{bb} (mg/kg)	0.04	0.29	0.45	0.36
u_{stab} (mg/kg)	0.05	0.17	0.25	0.14
u_{CRM} (mg/kg)	0.16	1.30	2.0	1.41
V_{eff}	11	14	17	16
k (coverage factor)	2	2	2	2
U (mg/kg)	0.33	2.60	4	2.82
Relative U (%)	4.2	7.1	8.0	7.0
Reference value (mg/kg)	7.81	36.62	49.90	40.06

$$V_{eff} = \frac{u_{CRM}^4}{\frac{u_{char}^4}{V_{char}} + \frac{u_{bb}^4}{V_{bb}} + \frac{u_{stab}^4}{V_{stab}}} \quad (20)$$

$$U = k \times u_{PTM} \quad (21)$$

4. 결 론

벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌(BTEX)은 인체에 매우 유해한 물질로 우리나라를 비롯한 각국에서도 토양오염물질로 규제하고 있다. 정부는 환경오염시험검사기관의 측정분석능력 향상과 환경표준시료에 대한 국제적 적합성 확보를 위해 환경매질의 특성을 반영한 숙련도표준시료를 개발 공급하고 있다. 본 연구는 이와 관련, 휘발유나 등유 등 경질유에 의한 오염지표인자로 사용하고 있는 BTEX 물질에 대해 토양매질을 반영한 2종의 토양분석용 BTEX 숙련도 표준시료를 개발하였다.

후보물질에 대한 특성값의 산정, 균질성 및 안정성을 평가하기 위하여 후보물질 시료를 토양오염공정시험기준에 따라 전처리 한 다음 GC/MS를 이용하여 BTEX의 농도를 측정 분석하였다.

제조한 2종의 토양 PTMs에 대해 균질도 확인을 위해 ISO 13528 및 IUPAC protocol에 규정된 절차에 따라 BTEX 각 성분별 숙련도표준편차(σ_{pa})를 15%로 하였을 때 두 숙련도 표준 물질 모두 각 성분별로 충분히 균질한 것으로 확인되었다. 또한, 이들 2종의 토양 표준물질에 대해 안정성 확인을 위해 ISO Guide 35에 규정된 절차에 따라 조사한 결과, 해당 물질 모두 장기 안정성과 운송과정에서의 단기 안정성에 문제가 없는 것으로 나타났다.

2종의 토양 PTMs에 대한 BTEX 성분별 기준값의 설정은 균질성조사에서 얻어진 11개 시료의 평균값을 사용하였고, 해당 성분별 기준값에 대한 불확도는 기준값 산출에 기인된 불확도(u_{char})와 균질성에 기인된 불확도(u_{bb}) 및 안정성에 기인된 불확도(u_{stab})를 합성하여 얻어진 합성 표준불확도(u_{PTM})에 포함인자(k)를 곱해 95% 신뢰수준에서의 확장불확도(U)를 구하였다.

본 연구를 통해 개발된 2종의 BTEX분석용 토양 숙련도 표준물질은 토양환경보전법에 규정된 토양관련 전문기관의 측정분석능력 향상을 위해 숙련도 표준시료로 이용되었다.

사 사

본 연구는 국립환경과학원 ‘토양분야 숙련도시험 표준시료 제조방법확립을 위한 연구(NIER, 2012)’ 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Australian Government, National Measurement Institute (NMI), 2010, Proficiency Study AQA 9-15, Hydrocarbons in soil, 32 p.
- Cole, G.M., 1994, Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites, LEWIS PUBLISHERS, 56 p.
- ISO 13528, 2005, Statistical methods for use in proficiency testing interlaboratory comparisons, p. 56-57.
- ISO Guide 35, 2004, Certification of reference materials-General and statistical principles, p. 7-8, 43-47.
- Kim, G.H., Kim, K.Y., Sa, D.M., Seo, J.S., Son, B.G., Yang, J.E., Eom, K.C., Lee, S.E., Jeong, K.Y., Jeong, D.y., Jeong, Y.T., Jeong, J.B., and Hyeon, H.N., 2006, Soil science, Hyangmunsu, 174 p.
- KOLAS-G-002, 2007, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, p. 71-76.
- KS E 3076, 2002, Methods for X-ray fluorescence spectrometric analysis of silica stone and silica sand, p. 1-4.
- KS L 1614, 2001, Determination of particle size distributions for fine ceramic raw powders by laser diffraction method, p. 1-9.
- KS L ISO 18757, 2003, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Determination of specific surface area of ceramic powders by gas adsorption using the BET method, p. 1-10.
- Lee, M.H., 2003, Environment of soil and groundwater, Donghwa Publishing Co., 26 p.
- Ministry of Environment (MOE), 2012, Soil Environment Conservation Act.
- Ministry of Environment (MOE), 2009, Soil Contamination Official Testing Standards, p. 214-229.
- Ministry of Environment (MOE), 2010a, Waste Official Testing Standards, p. 58-61.
- Ministry of Environment (MOE), 2010b, Test and Inspection Act on Environmental Fields.
- National Academy of Agricultural Science (NAAS), 2010, Method for analysis of soil physico-chemical properties, p. 18-19, p. 23-29.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 1999, Handbook of Environmental Science (2rd Edition), p. 1059-1090.
- Raymond N, Yong, Abdel M.O. Mohamed and Benno P. Warkentin, 1992, Principles of Contaminant Transport in Soils, ELSEVIER, p. 176-180.
- THE INTERNATIONAL HARMONIZED PROTOCOL FOR THE PROFICIENCY TESTING OF ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORIES (IUPAC Protocol), 2006, *Pure Appl. Chem.*, **78**(1), 145-196.
- US Environmental Protection Agency (EPA), 1977, Serial No. 95-12, US Government Printing Office, Washington, D.C.
- US Environmental Protection Agency (EPA), 2007, Resource Conservation and Recovery Act, Subtitle C.