

화약물질 오염토양의 부시료 제조방법에 따른 오차 비교

배 범 한*

가천대학교

Comparison of Subsampling Error Associated with Analysis of Explosive Compounds in Soil

Bumhan Bae*

Department of Civil & Environmental Engineering, Gachon University

ABSTRACT

Six soil subsampling methods were evaluated with explosive compounds-contaminated soils to quantify the variance associated with each method. The methods include modified grab sampling, simplified ripple splitting, fractional shoveling, coning & quatering, degenerate fractional shoveling, and rolling & quatering. All the methods resulted in significantly lower CV (coefficient of variation) of 1~5%, compared to common grab sampling that gave 8~98% of CV, possibly due to the reduction of grouping and segregation errors described by Gy sampling theory. Among the methods, simplified ripple splitting tends to result in lower explosive compounds concentrations, while the rolling & quatering gave the opposite result. Fractional shoveling method showed the least variance and the highest reproducibility in the analysis.

Key words : Analysis, Explosive compounds, Soil splitting, Subsampling, UPLC

1. 서 론

환경오염분석에 있어 채취한 시료의 대표성을 보장하고, 분석에 대한 불확실성을 줄이기 위한 다양한 노력이 경주되었다. 환경시료 분석은 환경시료의 채취, 운반, 보관 및 기기분석까지 일련의 과정이 유기적으로 결합된 총체이므로, 분석자는 환경시료분석의 제반 특성을 이해하여 실험실 품질관리/보증 및 분석자료 평가를 관리하고, 일련의 분석과정에서 발생하는 오차를 이해하여 최소화하는 것이 필요하다(Narrizzano et al., 2008; Zhang and Zhang, 2012). Rasemann(2000)은 부지오염평가 과정에서 단계별로 발생하는 오차를 원인별로 현장시료채취에서 최대 1,000%, 시료 전처리 과정에서 100~300%, 분석과정에서 2~20%로 평가한 바 있다. 특히, 토양과 같이 입자상 물질로 구성된 환경시료의 분석에서 대표성을 갖지 못한 시료채취오차 보다 실험실에서 잘못된 부시료(subsample) 제조법을 사용함으로써 발생하는 오차가 크고, 오염물질까

지 입자상이면 극단적인 오차가 발생할 수 있다(Nocerino et al., 2005).

사격장 피탄지에서는 사용하는 포탄의 폭발과정에서 불완전 연소된 화약물질은 입상으로 배출된다(Jenkins et al., 1997). 포탄의 폭발단계에서 배출되는 화약물질 입자의 크기, 파쇄여부, 강수량 및 기후 등에 차이는 있으나, 환경으로 배출된 입상 화약물질 0.02 g이 용해되기까지 TNT는 200일 이상, Tritonal 5인 경우에는 400일 이상이 필요하므로 배출 후 화약물질은 토양에 입자상으로 존재할 가능성이 높다(Taylor, et al., 2010). Walsh et al. (2002)는 화약물질로 오염된 수류탄 훈련장 및 대전차사격장 토양 분석에서 부시료 중량을 2~50 g으로 변화하며 12개 시료를 분석하고 상대표준오차를 비교한 결과, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX)는 47~100%이고 2,4,6-trinitrotoluene(TNT)는 63~264%로, 단순한 부시료 중량 증가로는 오차가 감소하지 않았다. 이상과 같이 화약물질은 입자상 토양에 입자상으로 배출되어 존재하는

*Corresponding author : bhbae@gachon.ac.kr

Received : 2017. 11. 14 Reviewed : 2017. 12. 6 Accepted : 2017. 12. 14

Discussion until : 2018. 2. 28

극단적인 불균질 시료이므로 일반적인 방법으로 부시료를 제조하고 분석하면 분석결과의 대표성을 잃을 가능성이 높다.

채취한 시료를 실험실에서 혼합하고 균일화하여 만든 분석시료는 채취시료와 동일한 특성과 조성을 가져야 한다. 그러나 입자상 물질 시료채취/분석에는 입자 고유의 물리화학적 특성차이로 발생하는 조성불균일성(constitutional heterogeneity, CH)과 서로 다른 입자와 물질들이 섞여있어 발생하는 분포불균일성(distributional heterogeneity, DH)에 기인하는 7가지 종류의 오차가 발생한다(Gy, 1982). 이 중에서 부시료 제조 과정에서는 기본오차(fundamental error, FE), 그룹 및 분급오차(grouping and segregation error, GE & SE), 분계오차(delimitation error, DE) 및 추출오차(extraction error, EE)가 주된 오차발생원이다. 기본오차는 입자크기와 조성 분포의 변동성에 기인하며 시료채취 과정과 무관하다. 그룹 및 분급 오차는 토양 내 분석 대상물질의 불균일한 분포에 기인하며, 중력의 영향을 받는다. 비중이 무거운 토양 입자는 시료 용기 혹은 토양시료 더미 하부에 주로 분포하게 되는데, 비중이 높은 토양의 오염도가 높음에도 분취과정에서 상부 시료만 채취할 경우 그룹 및 분급오차가 발생한다. 분계오차는 시료의 모든 구성 입자가 동일한 선택 확률을 갖지 못할 때 발생하며, 주로 grab sampling시에 발생한다. 추출오차는 시료 분취과정에서 물리적으로 일부 시료를 채취할 때 발생하는 것으로 목표로 설정한 채취 토양과 실제 채취한 토양이 상이할 때 생기는 오차이다(Gerlach et al., 2002). 그러므로 부시료 중량, 제조방법 및 시료 내 분석물질의 분포에 의해 부시료 준비 과정에서 오차가 발생하며, 이 오차는 분석오차보다 크다(Gerlach et al., 2002 & 2003).

화약물질 부시료 제조에서 발생하는 오차를 줄이기 위해 puck mill을 사용한 분말화법(grinding)을 많이 사용한다. 화약물질 추출에 사용되는 토양 중량을 증가하여도 부시료 제조 오차는 줄지 않았으나, 토양을 분말로 한 다음 RDX를 분석하자, 상대표준오차가 10% 이하로 감소하였다(Walsh et al., 2002). 그러나 화약물질(특히 RDX)은 열 안정성이 낮아 분말화 과정에서 마찰과 열에 의한 손실이 발생하기 때문에(Song and Li, 2009) 주의하여야 한다. 추진제인 2,4-dinitrotoluene(2,4-DNT)분석에서도 부시료 제조오차는 60초간 puck mill로 분쇄한 이후에도 여전히 높은 반면, 분쇄 시간이 증가할 경우 분석물질의 손실이 발생하였다. 표준분석물질을 첨가한 Ottawa 모래를 1분 혹은 5분 분쇄 한 경우, 2,4-DNT 분석농도의 상대표

준편차는 1.7%로 감소하였으나, 2,4-DNT 농도는 분쇄 과정에서 발생하는 마찰열에 의한 탈착 및 휘발로 초기 2.0 µg/g에서 각각 1.74 및 1.15 µg/g으로 각각 13 및 45% 감소하였다(Walsh et al., 2007). 후속 연구에서는 부시료 제조에서 발생하는 전반적 오차를 줄이기 위해서 시료를 단시간에 분말화하고 증분시료채취법(n>30)으로 부시료를 제조할 것을 권장하고 있다(Walsh, et al., 2014).

이에 본 연구에서는 OOO 사격장에서 30개 지점의 토양시료를 채취하고 혼합하여 혼합시료를 만든 다음 다양한 방법으로 부시료를 제조하고 분석한 결과를 통계적으로 처리하여, 토양 내 화약물질 분석을 위한 최적의 부시료 제조방법을 제시하고자 하였다. 여기서, 최적이라 함은 부시료 제조방법이 간편하고 현실적이어서 고가의 장비를 사용하지 않고 모든 실험실에서 공통적으로 사용할 수 있으면서도 대표성을 가짐을 의미한다.

2. 실험방법 및 분석방법

2.1. 부시료 제조방법

화약물질 오염 토양시료는 경기도 OOO 사격장에서 채취하였다. 사격장 피탄지 하부 30지점 이상에서 지점 당 500 g의 토양을 채취하고 실험실로 운반하여 모두 혼합하고, 암소에서 3일간 풍건한 후, 30번 체로 체가름 하여 혼합토양시료를 준비하였다. 이후 체가름 한 시료 2 kg을 직경 20 cm의 유리원통에 넣고 60 rpm의 roll mixer에서 1주일간 혼합하여 균일화하였다. 이 방법은 분말로 만드는 과정에서 발생하는 화약물질 열분해를 방지하고, 저온에서 토양입자와의 충돌로 화약입자가 분쇄되는 효과를 기대한 것이다. 이상의 방법으로 균일화한 분석시료는 사용할 때 까지 -24°C로 냉동보관하였다.

부시료 제조방법은 총 6가지로 modified grab sampling (MGS), simplified ripple splitting(SR), fractional shoveling (FS), coning & quatering(CQ), degenerate fractional shoveling(DFS) 및 rolling & quatering(RQ)을 기본으로 실험실 사정에 맞게 일부 방법은 변경하였다(US EPA, 2003). MGS는 일반적으로 토양시료에서 무작위로 필요 중량을 취하는 grab sampling 방법과 동일하지만, 용량이 작은 시약스푼을 사용하여 토양더미에서 10~20회에 걸쳐 목표시료량(10 ± 1 g)을 채취하는 방법이다. 이렇게 함으로써 토양 더미 전반에 걸쳐 골고루 시료를 채취하여 상기한 그룹 및 분급오차를 줄일 수 있다. Ripple splitting 장치는 입자상 시료를 균등하게 분할할 수 있으나, 고가이며 운영 중에 미세분말 손실과 사용 후 미세분말 세척

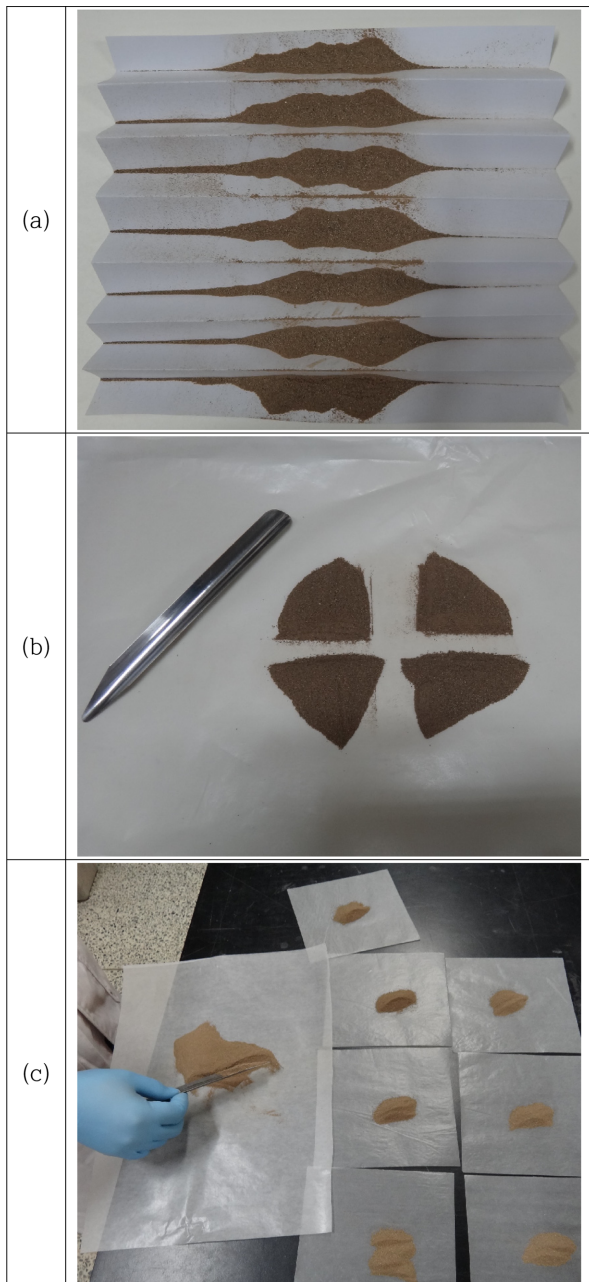


Fig. 1. Photographs of respective subsampling method. (a) simplified riffle splitting, (b) coning and quartering, (c) fractional shoveling.

및 건조에 걸리는 시간이 길다. 이를 개선한 SR은 ripple splitting 장치의 단점을 보완하여, 실험실에서 간편하게 사용할 수 있게 개선한 방법이다. B4 크기 유산지를 3 cm 너비로 접어 넓게 펴서 이랑과 고랑을 만든다. 편평한 삽으로 토양더미에서 토양을 채취하고, 유산지 약 10 cm 상부에 위치시킨 후, 다른 손으로 편평한 삽을 두드려 삽에 있는 토양을 유산지 위로 끌고루 뿌린다. 이후 고랑 단위

로 유산지를 잘라 고랑에 모인 토양 전체를 부시료로 사용하였다(Fig. 1a).

CQ는 편평한 삽으로 토양더미에서 일부 시료를 뜯 다음 한 곳에 쌓고, 스테인리스 시약스푼으로 4등분하여 시료를 채취하는 방법이며(Fig. 1b), RQ는 깨끗한 종이위에 토양을 쌓고 종이 한 모서리를 천천히 들어 올려 토양더미를 대각선 방향으로 굴리고, 반대편 모서리에서 역방향으로 동일한 작업을 반복하여 토양을 혼합한 다음 4분하여 채취하는 방법을 말한다. FS는 토양더미에서 작은 시약스푼 가득하게 토양을 뜯 다음, 7개의 유산지에 차례로 옮겨서 하나의 부시료를 만드는 방법이다(Fig. 1c). 시약스푼으로 토양을 옮기는 작업은 목표시료량(10 ± 1 g) 될 때까지 10~20회 반복해야 했다. DFS는 FS와 유사하지만 하나의 부시료(fraction 1)만 채취하고 나머지 시료는 버리는 방법을 말한다. CQ와 RQ는 토양 더미를 쌓은 방법에서 차이가 있다. 모든 부시료 제조에 있어, GE & SE를 방지하기 위해 토양더미에서 시약 스푼으로 뜯 토양은 모두 부시료에 첨가하여 최종값이 10 ± 1 g이 되도록 하였다. 만약 부시료 중량이 오차한계(1 g)를 벗어나면, 부시료 제조 작업을 처음부터 다시 반복하였다.

상기 6가지 방법으로 부시료를 제조하는 실험 이전에, 토양입경별 오염도를 파악하기 위해, 50($300 \mu\text{m}$), 60($250 \mu\text{m}$), 100($150 \mu\text{m}$), 200($70 \mu\text{m}$) 및 270($53 \mu\text{m}$)번 체로 체가름하고, 각 입경별 중량분포 및 농도를 조사하였다. 이 때에는 상기한 6가지의 부시료 제조방법과 비교를 위해 기존 grab sampling법으로 토양 시료 10.0 ± 0.1 g을 채취하였고, 상기 시료와 동일한 방법으로 추출 및 분석하였다. 모든 시료는(부시료 제조법 및 입경별 오염도 시료)는 7배수로 제조하고 분석하였다.

2.2. 화약물질의 UPLC 분석

환경으로 배출된 화약물질 분석은 high performance liquid chromatography(HPLC)로 분석하는 것이 적절하지만, 전환산물로 생산되는 이성질체를 정밀도를 유지하면서 분리하여 정량하는 것은 매우 어려운 작업이다. 일반적으로 화약물질분석에 HPLC가 많이 사용되지만, 시료당 1시간 이상이 소요되어 분석기기 과부하, 과도한 용매 사용 및 장시간 대기 등의 문제가 발생한다. 이에 본 연구에서는 높은 정밀도를 유지하면서 다수의 시료를 신속하게 분석하기 위해 HPLC보다 고압에서 분석하는 ultra-high pressure liquid chromatography(UPLC)를 이용한 화약물질 분석법을 개발하였다.

분석에 사용한 장비는 Water Co.의 Acquity UPLC

H-Class 시스템으로 quaternary solvent manager, sample manager, flow-through needle과 photo diode array(PDA) detector, 용매 관리 및 탈기장치로 구성되어있다. 화약물질 정량은 AccuStandard Ltd.에서 구입한 14종 화약표준물질(M-8330-R, 1000 µg/mL)과 한화중합연구소에서 합성한 RDX 분해 중간산물 3종의 분리를 위해 다양한 용리 조건에서 실험하여 얻은 최적의 조건에서 실시하였다. 3종의 RDX 분해산물은 mononitroso-RDX(MNX, 순도 99%), dinitroso-RDX(DNX, 순도 53%) 및 trinitroso-RDX(TNX, 순도 99%)로, DNX의 순도는 53%로 낮았으나 UPLC 분석에서 나머지 불순물이 MNX와 미량의 TNX이어서 표준물질 제조가 가능하였다. 이상 17종 화약물질 최적분석조건으로는 UPLC 주입 시료량 2 µL, 유량 0.25 mL/min(Methanol : Water = 35 : 65)에서 Waters Acquity UPLC BEH C18(1.7 µm, 2.1 mm × 50 mm) 칼럼으로 분리하고, 검출은 UV 230 nm에서 하였다.

2.3. 추출, 분석시료 준비 및 결과 분석

제조한 부시료는 40 mL 갈색 바이알에 담고, 내부표준물질로 1,3-dinitrobenzene(DNB)를 첨가한 다음 acetonitrile 20.0 mL을 정확히 넣고 PTFE liner를 장착한 뚜껑으로 밀봉하였다. 이후 온도가 20°C 이하로 유지된 초음파수조에서 18시간 동안 추출하였다. 추출액은 5,000 mg/L

CaCl₂ 용액과 1:1로 혼합한 후, 30분 동안 정치하여 토양 입자를 침전시켰다. 토양이 침전하면 주사기로 상징액 3 mL를 채취하고 0.2 µm PTFE syringe filter로 여과하였는데, 초기 1 mL는 버리고 나머지 2 mL로 UPLC 분석시료를 준비하였다. UPLC로 시료 당 2회 분석하여 그 평균값을 사용하였다.

분석결과값의 통계처리에는 Microsoft Excel version 14.0의 데이터분석을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. UPLC 화약물질 분석방법

UPLC 분석 시, 물질별로 피크가 쉽게 분리되었고, 분석시간이 크게 단축되었다. 예를 들어 농도가 1 mg/L인 14종 표준물질시료(Table 1에서 MNX, DNX, TNX 제외)를 분석할 때, Fig. 2a와 같이 14종 화약물질 중에서 10종은 baseline 분리가 가능하였고, 2-amino-4,6-dinitrotoluene(2-ADNT), 4-amino-2,6-dinitrotoluene(4-ADNT), 2,4-dinitrotoluene(2,4-DNT) 및 2,6-dinitrotoluene(2,6-DNT)의 4개 물질은 운용가능한 정도의 분리능을 확보하였다. 용리 유량 0.35 mL/min에서는 분리능이 향상되고 정량한 계도 증가할 뿐 아니라 10분 이내에 분석이 가능하였으나(Fig. 2b), 시스템 압력이 10,000 psi 이상으로 높아 칼럼

Table 1. Method detection and quantification limits of 17 explosive compounds analyzed by UPLC

Explosive compounds	MDL (µg/L)		UPLC LOQ (µg/L)
	HPLC*	UPLC	
HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)	22	4	9
TNX (hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine)	-	3	8
DNX (hexahydro-1,3-dinitroso-5-nitro-1,3,5-triazine)	-	4	10
MNX (hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine)	-	7	18
RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)	22	4	9
TNB (1,3,5-trinitrobenzene)	26	3	8
DNB (1,3-dinitrobenzene)	23	3	7
NB (nitrobenzene)	160	10	26
TETRYL (2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramine)	12	5	13
TNT (2,4,6-trinitrotoluene)	24	5	13
2-ADNT (2-amino-4,6-dinitrotoluene)	25	7	16
4-ADNT (4-amino-2,6-dinitrotoluene)	22	6	15
2,4-DNT (2,4-dinitrotoluene)	34	8	20
2,6-DNT (2,6-dinitrotoluene)	49	10	26
2-NT (2-nitrotoluene)	221	15	39
3-NT (3-nitrotoluene)	140	13	32
4-NT (4-nitrotoluene)	208	10	25

* from Cho et al.(2009)

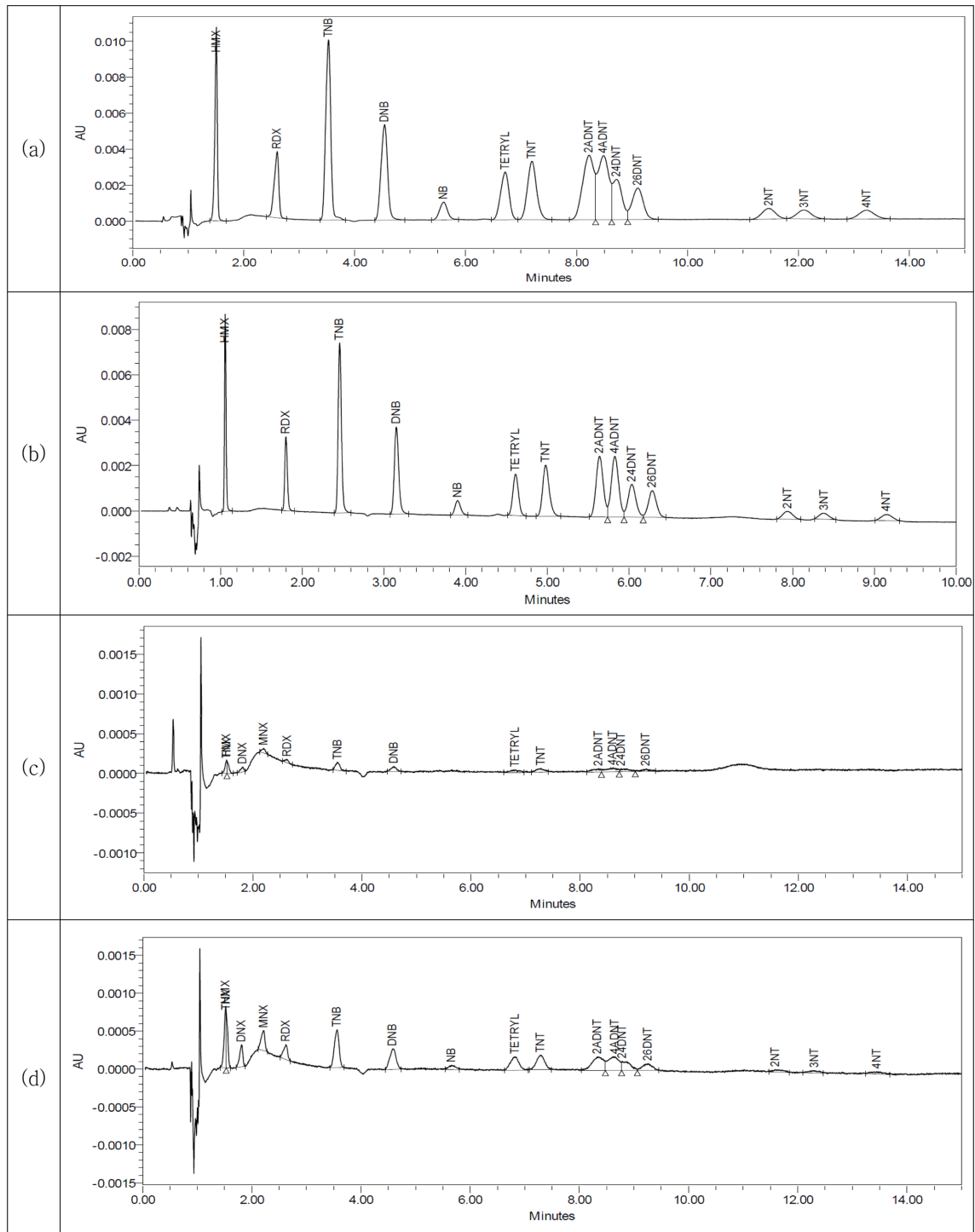


Fig. 2. UPLC chromatogram of standard explosive compounds at various flow rate and concentrations. (a) 1 mg/L standard compounds at 0.25 mL/min (b) 1 mg/L standard compounds at 0.35 mL/min (c) 10 ug/L standard compounds at 0.25 mL/min (d) 50 ug/L standard compounds at 0.25 mL/min.

입자 손상과 그로 인한 압력증가속도가 빨라 칼럼 수명이 크게 단축되었다. 이에 적절한 압력(약 8,000 psi)이 유지되었던 유량 0.25 mL/min을 분석조건으로 하였다.

미국 EPA 지정 14종 화약물질 이외에 국내 사격장에서 많이 검출되는 RDX의 분해산물인 RDX 분해산물 3종(MNX, DNX 및 TNX)을 표준물질에 첨가하여 17종 화

약물질 10 µg/L 표준용액을 만들고, 상기의 용리조건에서 7회 분석하였다. 반복 분석한 결과의 표준편차(s)를 계산하고, 식 (1)에 의해 검출한계값(method detection limit, MDL)을 산정하였다. 정량한계값(limit of quantification, LOQ)은 표준편차값의 10배에 해당하는 값으로 하였다.

$$MDL = t_{(n-1, \alpha=0.01)} \times S \quad (1)$$

표준 용액 10 µg/L를 사용한 경우, nitrobenzene(NB), 2-nitrotoluene(2-NT), 3-nitrotoluene(3-NT), 4-nitrotoluene(4-NT)는 230 nm에서의 흡광도가 낮아 검출되지 않았다(Fig. 2c). 이에 50 µg/L 표준용액으로 MDL과 LOQ를 산정하였다(Fig. 2d).

화약물질 UPLC 분석법의 MDL과 LOQ 산정결과는 Table 1과 같다. UPLC로 분석한 경우, TNX, TNB 및 DNB의 MDL은 3 µg/L이었고, HMX, DNX 및 RDX의 MDL은 4 µg/L로 기존 HPLC 분석법(Cho et al., 2009)에 비해 약 10배 이상 낮았다. TNT와 2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramine(Tetryl)의 MDL은 5 µg/L이었으며, 2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-dinitrotoluene, 2,4-DNT 및 2,6-DNT의 MDL은 모두 6 µg/L 이상이였다. 파장 230 nm에서의 흡광도가 낮은 nitrotoluene들의 검출한계도 10~13 µg/L로 상당히 우수하였다. 가장 큰 장점은 분석시간을 단축할 수 있다는 것이다. Cho et al.(2009) 연구에서 시료 당 분석시간이 50분이었으나 UPLC는 15분으로 3배 이상 빨리 그리고, 더 정밀하게 분석할 수 있었다. 또한, 검출한계가 낮아져 solid phase extraction(SPE)로 농축한 후 분석하던 수질시료를 즉시 분석할 수도 있었다. Zhou et al.(2007)은 본 연구에서와 같이 내부 표준물질을 첨가하고, 초음파 추출로 로열젤리 내 trans-10-hydroxy-2-decenoic acid를 분석한 결과, HPLC에 비해 MDL이 0.3 mg/kg에서 0.5 mg/kg로 향상되었고, 무엇보다 분석시간이 3.5배 단축되고 용매도 절약되었다고 보고하였는데, 본 연구에서의 결과와 유사하다.

3.2. 입경별 오염도

혼합토양시료의 입경별 중량분포(Table 2)는 300~250 µm 사이가 37.3%로 가장 높았고, 다음으로 300 µm 이상이 31.4%, 250~150 µm은 20.1%로, 150 µm 이상 입자가 88.8%를 차지하였다. 입경별 화약물질 농도는 물질별로 차이가 있었다. RDX와 HMX 농도는 75~150 µm 사이에서 24.09 mg/kg으로 가장 높았고, 통계적(p<0.05)으로 유의하였다. TNT는 입경이 작을수록 농도가 증가하는 경향을 보여, 입경 53 µm 이하가 0.86(±0.05) mg/kg로 가장 높았다. 이를 입경 53~75 µm과 비교하면 통계적(p<0.05)으로 유의하지 않았지만, 150 µm 이상의 큰 토양 입자와 비교할 때 유의하였다(Fig. 3).

입경별 오염도 분석결과에서 coefficient of variation (CV)를 비교하면 매우 큰 오차가 발생한 것을 알 수 있다. HMX와 TNT와 같이 저농도 분석결과의 CV값은 각각 8.8~50.0% 및 5.8~97.4%로 입경이 증가할수록 더욱 커지는 경향을 보였다. 고농도인 RDX 분석결과의 CV값은 8.0~29.8%로 매우 낮았지만, 역시 입경이 작을수록 CV는 감소하였다. 이 결과는 부시료 제조시 입자크기를

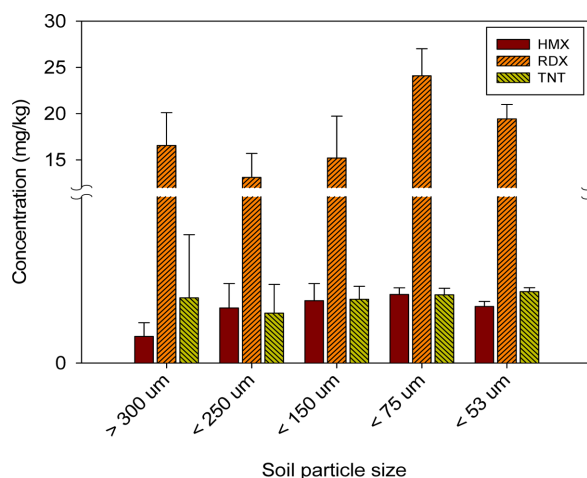


Fig. 3. Comparison of HMX, RDX and TNT concentrations in the soil sample by soil particle size.

Table 2. Weight percent and concentration of explosive compounds in each soil particle fraction

Particle size (µm)	Weight percent (%)	HMX (mg/kg)			RDX (mg/kg)			TNT (mg/kg)		
		Avg.	Stdev.	CV*	Avg.	Stdev.	CV*	Avg.	Stdev.	CV*
> 300	31.4	0.32	0.16	50.0	16.55	3.55	21.5	0.78	0.76	97.4
< 250	37.3	0.66	0.29	43.9	13.1	2.59	19.8	0.6	0.34	56.7
< 150	20.1	0.75	0.21	28.0	15.19	4.53	29.8	0.77	0.16	20.8
< 75	6.2	0.82	0.08	9.80	24.09	2.94	12.2	0.82	0.08	9.80
< 53	5.0	0.68	0.06	8.80	19.44	1.55	8.0	0.86	0.05	5.80

*CV=Coefficient of variation

Table 3. Analytical results of explosive compounds in soil prepared by different subsampling methods (MGS, modified grab sampling; SR, simplified ripple splitting; CQ, coning & quatering; FS, fractional shoveling; DFS degenerate fractional shoveling; RQ, rolling & quatering)

		HMX	RDX	TNT
MGS	Avg.	0.658	23.531	0.357
	Stdev.	0.007	0.251	0.018
	CV*	1.0	1.1	5.2
	Min.	0.648	23.171	0.336
	Max.	0.668	23.821	0.392
SR	Avg.	0.647	23.093	0.348
	Stdev.	0.003	0.235	0.010
	CV*	0.5	1.0	2.9
	Min.	0.641	22.759	0.333
	Max.	0.651	23.371	0.364
CQ	Avg.	0.660	23.634	0.363
	Stdev.	0.008	0.376	0.009
	CV*	1.2	1.6	2.4
	Min.	0.653	23.169	0.351
	Max.	0.677	24.342	0.375
FS	Avg.	0.665	23.705	0.364
	Stdev.	0.005	0.131	0.013
	CV*	0.7	0.6	3.5
	Min.	0.655	23.488	0.345
	Max.	0.669	23.870	0.380
DFS	Avg.	0.645	23.555	0.371
	Stdev.	0.004	0.483	0.011
	CV*	0.6	2.0	3.1
	Min.	0.640	23.210	0.352
	Max.	0.650	24.572	0.387
RQ	Avg.	0.669	23.999	0.386
	Stdev.	0.006	0.293	0.009
	CV*	0.9	1.2	2.4
	Min.	0.662	23.577	0.371
	Max.	0.679	24.445	0.395

*CV=Coefficient of variation

작게 분쇄하는 것과 부시료를 만들 때, 모시료에서 시료를 채취하는 횟수(혹은 증분, increment)를 증가하는 것이 오차를 줄일 수 있다는 Walsh et al.(2014)의 결과와 일치한다.

3.3. 부시료 제조방법별 분석결과

추출과정에서 투입한 내부표준물질 1,3-DNB의 회수율은 99.6%(n=42)로 매우 우수하였고, 회수율을 반영한 분석결과는 Table 3에 요약하였다. 화약물질 HMX, RDX 및 TNT의 CV는 각각 0.5~1.2, 0.6~2.0 및 2.4~5.2%로

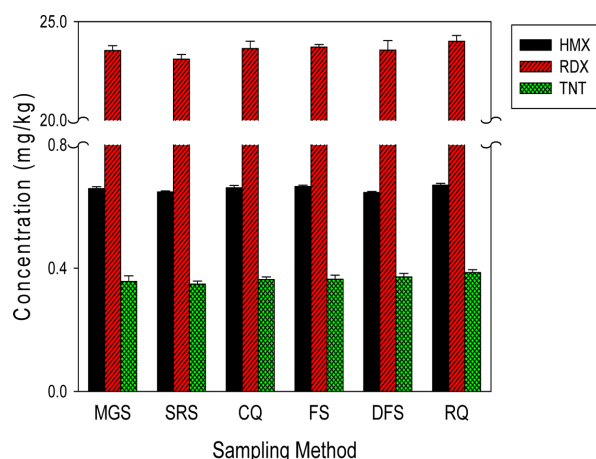


Fig. 4. Results of explosive compounds analysis in the soil subsample prepared by different subsampling methods.

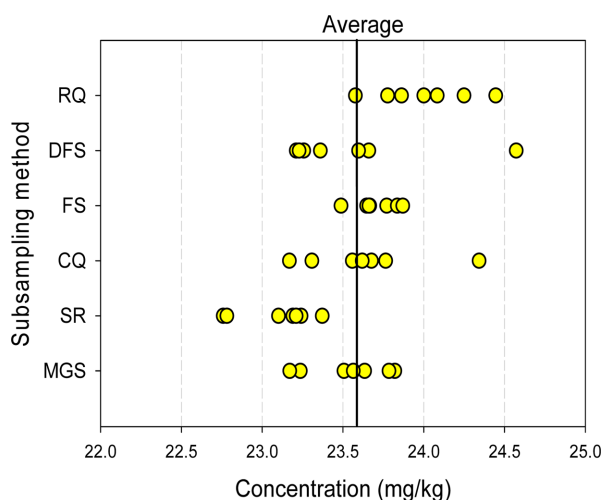
입경별 오염도 결과(Table 2)에 비해 CV값이 크게 감소하였다. 다양한 입자들이 섞여 있는 혼합시료임에도 불구하고 TNT 분석값의 CV가 최고 18.7배 감소하였다. 입자상 물질의 시료채취오차 중에서 FE는 시료량을 10 g 이상으로 증가시키므로써 줄일 수 있고, GE & SE는 시료채취지점수를 증가시키므로써 줄일 수 있다(Zhang and Zhang, 2012). 본 연구에서와 같이 동일한 grab sampling 방법이라도, 시약 스푼의 크기를 줄이고 토양 더미에 다양한 지점에서 시료를 채취하면 GE & SE가 감소함으로써 최종 분석오차를 줄일 수 있음을 보여주고 있다. 부시료 제조시 발생하는 오차 중에 GE & SE가 상당한 부분을 차지하므로, 이 결과가 화약물질이 아닌 다른 중금속 및 유류오염토양에서도 적용되는 지의 여부도 연구해볼 가치가 있다고 사료된다.

부시료 제조방법별 화약물질농도 분석결과는 Fig. 4와 같이 평균값 및 오차범위에서 큰 차이를 발견하기 어렵다. 그러나 부시료 제조방법별 화약물질 평균농도를 비교하면, SR법 시료에서 HMX, RDX 및 TNT의 평균농도가 각각 0.647, 23.093 및 0.348 mg/kg로, DFS법에 의한 HMX 농도를 제외하고, 다른 부시료 제조법에 비해 가장 분석농도가 낮았다. 반면 RQ법으로 제조한 시료에서의 HMX, RDX 및 TNT의 평균농도는 각각 0.669, 23.999 및 0.386 mg/kg으로 모든 부시료 제조법 중에서 가장 높은 농도로 나타났다. 분석 화약물질 중 가장 농도가 높은 RDX 측정결과를 부시료 제조법별로 도식하면(Fig. 5), RQ법 제조시료 분석결과는 전체평균값(n=42) 이상으로, SR법 제조시료 분석값은 평균값 이하로 분포한 반면, FS법 분석결과는 평균값을 중심으로 가장 좁게 분포하였다.

Table 4. Results of 2-sided T-test with unequal variance (MGS, modified grab sampling; SR, simplified ripple splitting; CQ, coning & quatering; FS, fractional shoveling; DFS degenerate fractional shoveling; RQ, rolling & quatering)

	MGS	SR	CQ	FS	DFS	RQ	variance
MGS	-	0.006*	0.562	0.138	0.910	0.008*	0.063
SR	0.006*	-	0.009*	0.000*	0.049*	0.000*	0.055
CQ	0.562	0.009*	-	0.649	0.740	0.068	0.142
FS	0.138	0.000*	0.649	-	0.649	0.042*	0.017
DFS	0.910	0.049*	0.740	0.649	-	0.064	0.233
RQ	0.008**	0.000*	0.068	0.042*	0.064	-	0.086

*(p<0.05)

**Fig. 5.** Distribution of analyzed RDX concentrations in the subsample prepared by respective subsampling method.

이에 분석 결과 중에서 가장 높은 농도를 보인 RDX값에 대하여 T-test를 실시하였다. 각 부시료 제조법 별로 변량(variance)을 산정하자 큰 차이가 있었기에, T-test는 이분산 양측검정으로 하고, p 값을 산정하였다(Table 4). Table 4에서와 같이 95% 신뢰도 수준에서 보면, SR 방법은 다른 모든 방법과 유의적인(p<0.05) 차이를 보이고 있다. SR 부시료 제조 시 미세입자들이 날리는 것이 관측되었는데, 오염도가 높은 미세입자 손실이 원인일 수도 있다. 또한 Schmacher et al.(1990)은 부시료 제조과정에서 분석값 부정확도를 최소화하기 위해서는 최소 5회 이상 시료분할을 반복해야 한다고 하였다. SR 부시료 제조법은 기존 Ripple splitter와는 달리 1회의 시료분할로 부시료를 제조하기에 편향된 결과가 산출된 것일 수도 있다.

평균값이 가장 높았던 RQ법으로 제조한 시료의 RDX 농도도 MGS, SR 및 FS법 결과와 유의적인 차이를 보였고, CQ와 DFS법은 0.064~0.068로 0.05에 가까운 값을 보이고 있다. RQ 방법은 CQ 방법 처리시 작은 입자가

토양더미 아래로 모이는 단점을 보완한 방법으로, 종이위에서 토양더미를 굴리면 하부의 미세 입자가 상부에 적치된다. 이로 인해 오염도가 높은 미세입자들이 선택적으로 많이 채취되어 전반적으로 화약물질 농도가 높게 검출된 것이라 사료된다. 반면 MGS, CQ, FS 및 DFS법 사이에는 유의적인 차이가 나지 않았다. 특히 FS는 거의 모든 화약물질 농도 분석결과에서 분산도가 가장 낮았는데, FS를 기준으로 TNT에 대한 T-test를 실시하여도 RDX 결과와 동일한 추이가 보였다(data not shown). 이와 같은 결과는 상기의 입경별 화약물질 농도분포와 상관성이 있다고 판단된다. 입자상으로 존재하는 화약물질 분포를 균일하게 하기 위해 roll mixer로 혼합하였음에도 불구하고, 미세입자에서의 오염도가 약간씩 높았다. 그러므로 부시료 제조시 미세입자를 선택적으로 많이 혹은 적게 채취하는 편향(bias) 특성에 따라 최종분석결과가 결정된다고 할 수 있다. FS 법은 토양더미 바닥에서 시약스푼을 넣고 수직으로 들어 올림으로써 DE와 EE를 최소화 할 수 있고, 토양더미에서의 시료채취 횟수를 증가시킴으로써 GE & SE를 최소화 할 수 있기 때문에 모시료에 가까운 대표적인 부시료를 제조할 수 있었다고 사료된다.

4. 결 론

토양에 입자상으로 분포하는 화약물질을 정확히 측정하기 위해 modified grab sampling(MGS), simplified ripple splitting(SR), fractional shoveling(FS), coning & quatering(CQ), degenerate fractional shoveling(DFS) 및 rolling & quatering(RQ)으로 각각 7개씩의 부시료를 제조하고, 추출하였다. 이와 동시에 14종 화약물질 신속하고 정밀하게 분석하기 위하여 UPLC 분석법을 개발하여 각 부시료 제조법 시료에서 추출한 화약물질을 분석하였다.

화약물질 분석결과를 통계처리하고 각각의 CV를 비교한 결과, 기존의 일반 grab sampling 방법에 비해, 본

연구에서 사용한 6가지 부시료 제조방법 모두의 CV가 훨씬 낮은 것이 확인되었는데, 이는 기존 grab sampling으로 10.0 ± 0.1 g의 토양시료를 채취하는 방법에서, 그룹 및 분급오차를 감소하기 위해 작은 용량의 시약스푼을 사용하고, 시약스푼으로 뜬 토양 전량을 부시료에 포함하였기 때문이라고 판단된다.

이상과 같이 본 연구에서는 기존에 화약물질 분석을 위해 고가의 분쇄장비 및 시료분할장치, 다량의 시료, 장기간의 전처리 과정이 소요되었던 전처리 및 부시료 제조과정을 대체할 수 있는 간편하고 신뢰성이 있는 화약물질 부시료 제조방법에 대한 기본 자료를 제공하였다. 다만, 상기 부시료 제조법을 사용하였을 경우 재현성은 향상되었으나, 방법별 편향성이 발견되었다. SR 제조법은 타 방법에 비해 유의적($p < 0.05$)으로 화약물질 농도가 낮았으며, RQ법은 반대로 높게 편향되었다. FS법으로 부시료를 제조할 경우, 분산도가 가장 낮고 전체 평균값에 가장 가까운 부시료를 제조할 수 있는 장점이 있었다. 그러나 FS법이 화약물질이 아닌, 예를 들어 중금속과 같은, 오염토양 분석에서도 부시료 제조법으로 최저의 분산도를 보이는 지에 대하여는 더욱 연구가 필요할 것이다. 그러므로 각각의 입자상 물질로 오염된 토양 시료를 분석함에 있어, 다양한 부시료 제조방법을 적용하여 부시료 제조방법별 편향성을 확인하고, 오차를 최소화할 수 있는 방법을 채택하는 사전 조사가 선행되어야 할 것이라 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 환경산업기술원 GAIA Project No.173-111-036 지원으로 수행되었습니다.

References

Cho, J.H., Bae, B., and Kim, K.H., 2009, Optimization of analytical conditions for the quantification of explosive compounds in soil using HPLC, *J. Soil & Groundwater Env.* **14**(1), 51-60.

Gerlach, R.W., Dobb, D.E., Raab, G.A., and Nocerino, J.M., 2002, Gy sampling theory in environmental studies 1. Assessing soil splitting protocols, *J. Chemometr.*, **16**, 321-328.

Gerlach, R.W., Nocerino, J.M., Ramsey, C.A., and Venner, B.C., 2003, Gy sampling theory in environmental studies 2. Subsampling error estimates, *Anal. Chim. Acta*, **490**, 159-168.

Gy, P.M. 1982, Sampling of particulates-Theory and practice, 2nd Ed., Amsterdam, Elsevier.

Jenkins, T.F., Grand, D.L., Brar, G.S., Thorne, P.G., Schumacher, P.W., and Rannery, T.A., 1997, Sampling error associated with collection and analysis of soil samples at TNT-contaminated sites, *Field Anal. Chem. Tech.*, **1**(3), 151-163.

Narizzano, R., Risso, F., Innocenti, R., Mollica, V., and Tortarolo, B., 2008, Soil subsampling in environmental sciences: the role of granulometry, *J. Environ. Monitor.*, **10**, 993-997.

Nocerino, J.M., Schumacher, B.A., and Dary, C.C., 2005, Role of laboratory sampling devices and laboratory subsampling methods in representative sampling strategies. *Environ. Forensics*, **6**, 35-44.

Rasemann, W., 2000, Industrial Waste Dumps, Sampling and Analysis. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry (Meyers, R.A., Ed.), John Wiley and Sons, Ltd, Hoboken, NJ, USA.

Schumacher, B.A., Shine, K.C., Burton, J.V., and Papp, M.L., 1990, Comparison of three methods for soil homogenization, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1187-1190.

Song, X. and Li, F., 2009, Dependence of particle size and size distribution on mechanical sensitivity and thermal stability of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, *Defence Sci. J.*, **59**(1), 37-42.

Taylor, S., Lever, J., Walsh, M., Fadden, J., Perron, N., Bigl, S., Spanggord, R., Curnow, M., and Packer, B., 2010, Dissolution Rate, Weathering Mechanics, and Friability of TNT, Comp B, Tritonal, and Octol, US Army Corps of Engineers, ERDC/CRREL TR-10-2.

US EPA, 2003, Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples, Gerlach, R.W., and Nocerino, J.M., EPA/600/R-03/027.

Walsh, M.E., Ramsey, C.A., and Jenkins, T.F., 2002, The effect of particle size reduction by grinding on subsampling variance for explosives residues in soil, *Chemosphere*, **49**, 1267-1273.

Walsh, M.E., Ramsey, C.A., Taylor, S., Hewitt, A.D., Bjella, K., and Collins, C.M., 2007, Subsampling variance for 2,4-DNT in firing point soils, *Soil Sediment Contam.*, **16**(5), 459-472.

Walsh, M.R., Walsh, M.E., Gagnon, K., Hewitt, A.D., and Jenkins, T.F., 2014, Subsampling of soils containing energetic residues, *Soil Sediment Contam.*, **23**, 452-463.

Zhang, J. and Zhang, C., 2012, Sampling and sampling strategies for environmental analysis, *Int. J. Environ. An. Ch.*, **92**(4), 466-478.

Zhou, J., Zhao, J., Yuan, H., Meng, Y., Li, Y., Wu, L., and Xue, X., 2007, Comparison of UPLC and HPLC for determination of trans-10-hydroxy-2-decenoic acid content in royal jelly by ultrasound-assisted extraction with internal standard, *Chroma.*, **66**, 185-190.