한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회
2005년 4월 14~15일 공 주 대 학 교

Headspace-GC-MS에 의한 토양 중 MTBE와 BTEX의 동시분석법에 관한 연구

신호상 · 안혜실* · 류상희* · 김태승**
*공주대학교 환경교육과, 공주대학교 환경과학과**
*국립환경연구원, 토양환경과***
hshin@kongju.ac.kr

요 약 문

본 연구는 토양에 휘발유 첨가제인 MTBE와 휘발유의 주성분인 BTEX를 headspace 법에 의해 동시 분석하는 방법이다. 인산으로 pH를 2로 조절한 후 NaCl로 포화시킨 용액 5㎖를 헤드스페이스 바이알에 보존제로 넣은 후 토양시료 약 2g을 이 용액에 침지시켜 시료 채취한 다음 헤드스페이스 장치에 넣고 80 ℃에서 40분 가온하여 상부 기상의 일정량을 취해 GC-MS (SIM)으로 분석하였다. 본 분석법에 의한 검출한계는 methyl-tert-butyl ether(MTBE)와 benzene, toluene, ethylbenzene, *o,m,p*-xylene(BTEX)이 각각 0.1, 0.1, 0.1, 0.2, 0.1, 0.2 ng/g이었고, 직선성은 0.995이상이었으며, 재현성도 10%내외의 정밀한 값을 보였다. 실제 시료를 분석한 결과, MTBE가 3-6,993 ng/g의 농도분포를 보였고 total BTEX는 1 ng/g으로 검출되었다. 이 방법은 빠르고 정밀·정확한 분석법으로 공정시험법으로 활용가치가 높다.

Key word : BTEX, MTBE, Headspace, GC-MS

1. 서론

국내에서 1995년 1월에 토양환경보전법이 제정되었고 1996년 1월에는 동법의 시행령 및 시행규칙이 마련되었으며 토양의 오염방지를 위하여 BTEX, 총탄화수소(TPH), 트리클로로에틸렌(TCE) 및 테트라클로로에틸렌 (PCE)을 검사항목으로 지정하여 오고 있다 (1,2).

유류에는 각종 성분물질과 MTBE와 같은 첨가제가 함유되어 있다 (3). MTBE는 안티녹크성이 있는 화합물로서 가솔린에 무연화가 진행되면서 4에틸납을 대신하여 넣는 첨가제이다. 외국에서 이 화합물의 독성연구결과가 발표되면서 규제의 필요성이 대두되었고 국내에서도 유류오염에 취약한 장소를 중심으로 MTBE의 오염의 가능성이 제시되었다. 이들이 오염되면 오랫동안 토양 또는 지하수에 잔류하게 된다 (4). 따라서 토양 내 유류 오염 정도를 파악하기 위해서는 BTEX와 함께 MTBE를 분석하는 방법에 관한 연구가 필요하다.

현재까지 토양 중 MTBE의 분석법에 관한 표준 분석법은 없으며 발표된 논문도 많지 않다. Lefkowitz는 여러 극성을 나타내는 용매를 사용하여 토양 중 MTBE의 추출효율을 조사한 결과 toluene이 가장 우수함을 밝혔다 (4).

2. 실험

(1) 재료 및 시약

본 연구에 사용된 모든 용매는 분석용 특급시약을 사용하였으며, 분석 대상물질인 benzene, toluene, ethylbenzene, *o,m,p*-xylene(BTEX) 및 methyl-tert-butyl ether(MTBE)가 각각 2000ug/㎖로 혼합된 표준물질을 Supelco(미국)사로부터 구입하여 사용하였으며, 내부표준물질(ISTD)인 fluorobenzene(FB)은 Aldrich(미국)사로부터 구입하여 사용하였다.

(2) 표준액의 조제

내부표준물질의 표준액의 경우는 표준품을 정확하게 10mg 측량한 다음 메탄올 10㎖에 녹여 1000ug/㎖(ppm)이 되도록 조제하였다. 내부표준물질 및 분석대상물질의 표준액은 알맞은 농도로 희석하여 사용하였다.

(3) 분석기기 조건

토양 중 BTEX 및 MTBE의 분석을 위해 Agilent 6890 GC에 연결된 5973N MSD를 사용하였다. 자세한 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. GC-MS conditions for analysis of MTBE and BTEX

Parameter	Condition				
Column	HP5-MS (Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 30m x 0.25mm I.D x 0.25μm, film thickness)				
Carrier Gas flow	He at 1.0m㎖/min.				
Injection mode	Split ratio of 1/10				
Injection port temp.	230 ℃				
Transferline temp.	250℃				
Oven temp. program	initial temp.(℃)	initial time(min)	rate (℃/min.)	final temp.(℃)	final time(min.)
	35	5	5.0	70	0
Post run	250 ℃, 2 min				
Selected Ion Group	Group	Start time(min)		Selected Ions, m/z	
	1	1.4		41, 57, 73	
	2	2.1		78, 96	
	3	3.5		91, 92	
	4	6.5		91, 106	

(4) 토양시료채취

토양시료는 직경 2.5㎝ 이상의 시료 채취 봉이 들어있는 타격식이나 나선형식의 토양시추장비로 채취하였다. 시료부위의 토양을 한쪽이 터진 10㎖ 플라스틱 주사기로 3곳에서 각각 약 2㎖씩 채취한 2g의 토양을 미리 준비한 헤드스페이스 시험관(보존제로서 인산으로 pH를 2로 조절한 후 NaCl로 포화시킨 용액 5㎖를 넣고 미리 소수점 4째 자리에서 반올림하여 소수점 3째 자리까지 무게를 정확히 단 것)에 넣고, 마개로 막아 밀봉한 후 0℃~ 4℃의 냉장상태로 실험실로 운반하여 MTBE 및 BTEX 시험용 시료로 사용하고, 나머지 토양은 입구가 넓은 200㎖ 이상의 유리병에 가득 담고 밀봉한 후 같은 방법으로 실험실로 운반하여 수분보정용 시료로 사용하였다.

(6) MTBE 및 BTEX 동시 분석절차

채취한 토양시료 및 보존용액이 들어 있는 시험관 전체 무게를 실험실 도착 즉시 정확히 달아 수분이 함유된 토양의 무게를 구하고, 이때 토양만의 무게는 전체 무게로부터 미리 칭량(秤量)된 시

험관의 무게를 뺀 값으로 하였다. 이어서 시험관에 내부표준물질 250ng (10㎍/㎖×25㎕)을 넣고 2분간 세게 흔들어 섞은 후 약 80 ℃로 고정한 온도의 항온조에서 40분 정도 가온하여 상부 기상의 일정량을 채취하여 주입한 후 GC-MS로 분석하였다.

3. 결과

(1) 토양시료의 전처리법

시료보존방법에 따른 Headspace 법의 추출효율을 조사하였다. 시료보존 방법은 다음의 네가지 방법으로 첫째, 보존제 없이 시료를 채취하는 방법 둘째, 보존제로서 황산수소나트륨 (sodium bisfate)를 넣는 방법 셋째, Matrix modifying solution을 사용하는 경우 즉 정제수 500 ㎖에 진한 인산을 방울방울 넣어 pH 2가 되도록 조절한 다음 염화나트륨 180 g을 완전히 녹여 조제한다. 마지막으로 넷째, 정제수를 사용하는 경우를 비교하여 Figure 1과 같은 결과를 얻었다. 그림에서 보는바와 같이 Matrix modifying solution (pH2-NaCl)을 사용하는 경우가 가장 좋은 효율 및 재현성을 보였다.

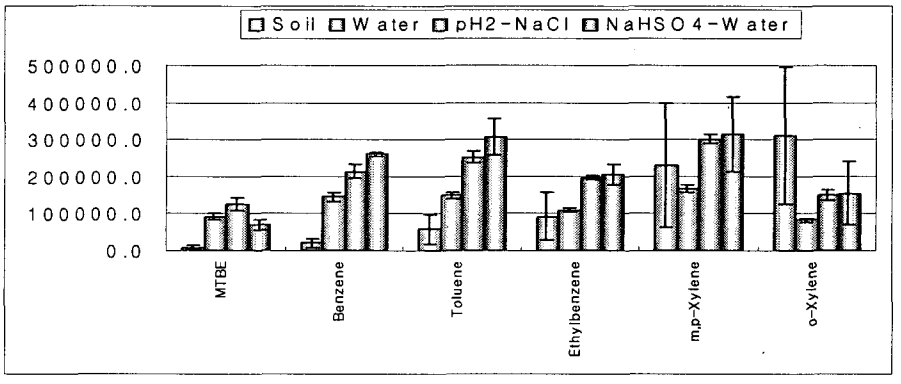

Figure 1. 보존제에 따른 MTBE 및 BTEX의 추출 효율

(2) 표준물질의 분리

토양 시료 중 MTBE 및 BTEX의 GC/MS(SIM) 크로마토그램은 Figure 2와 같이 각 피크들은 서로간 잘 분리되었고 좋은 대칭성을 보이고 있다.

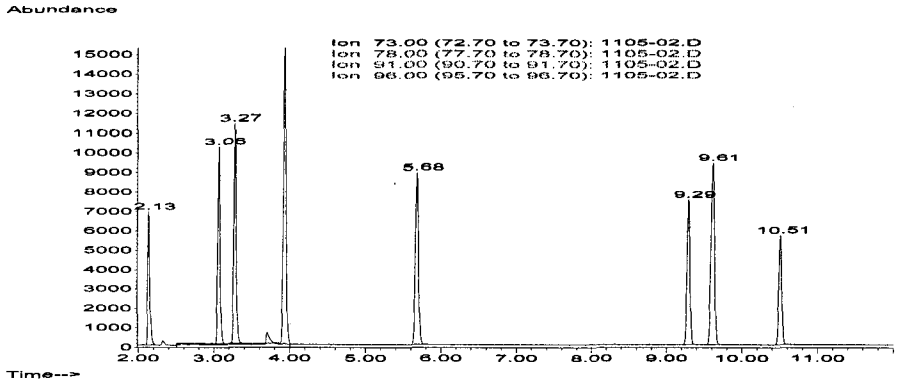

Figure 2. MTBE 및 BTEX를 첨가한 토양시료의 헤드스페이스-GC-MS 크로마토 그램

2.13:MTBE, 3.06:Benzene, 3.27:ISTD(FB), 5.68:Toluene, 9.29:Ethylbenzene, 9.61:m,p-Xylene, 10.51:o-Xylene (10ppb)

(3) 검정곡선, 직선성, 검출한계

토양 중 MTBE 과 BTEX를 정량하기 위해 유류로 오염되지 않은 지역의 토양에 표준물질을 농도별로 첨가하여 분석방법을 거쳐 검정곡선을 작성하였다. 그 결과 Table 2와 같다.

(4) 정밀·정확도

유류로 오염되지 않은 지역의 토양 5개의 시료에 MTBE 과 BTEX가 각각 10ng/g이 되도록 첨가한 후 이들의 정밀·정확도를 구하였다. 그 결과 Table 2에 나타내었다.

Table 2. MTBE 과 BTEX의 검량선, Correlation coefficient, 검출한계 및 정밀·정확도

Compound	Linear regression	Correlation coefficient	MDL (ng/g)	Spiked Conc.(ng/g)	평균 ± SD (RSD%)
MTBE	Y = 0.0129x + 0.0286	0.9954	0.1	10	9.1 ± 1.3 (13.7)
Benzene	Y = 0.0323x + 0.0367	0.9962	0.1	10	10.9 ± 0.8 (7.3)
Toluene	Y = 0.0512x + 0.1587	0.9958	0.1	10	8.6 ± 0.7 (8.6)
Ethylbenzene	Y = 0.0552x + 0.082	0.9985	0.2	10	9.3 ± 0.6 (6.4)
m,p-Xylene	Y = 0.0800x + 0.1988	0.9963	0.1	10	7.3 ± 0.7(9.4)
o-Xylene	Y = 0.0465x + 0.0533	0.9983	0.2	10	8.8 ± 0.7 (7.6)

(5) 적용실험

오염가능성이 있는 토양의 세 곳을 선정하여 앞에서 제시한 분석법에 따라 분석하였다. 그 결과 Table 3과 같다.

Table 3. 토양 중 MTBE 및 BTEX 분석 결과

시료	Site	MTBE (ng/g)	BTEX (ng/g)				
			Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Total BTEX
A	1	17	ND	ND	ND	ND	ND
	2	3	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	1 '	2154	ND	1	ND	ND	1
	2	6993	ND	1	ND	ND	1
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND

4. 결론

본 연구는 토양 중 MTBE 및 BTEX를 동시에 분석하는 최적의 조건을 제시하였다. 본 분석법에 의한 분석 물질인 MTBE 및 BTEX의 correlation coefficient는 모두 0.995이상이고, 모두 0.2 ng/g이하까지 검출이 가능하며, 정밀·정확도는 10% 내외로 우수한 방법임을 알 수 있었다. 이 방법은 토양 중 MTBE 및 BTEX의 동시분석 방법으로 활용가치가 높을 것이다.

5. 참고문헌

1. 토양오염공정시험방법(2002, 2), 제 17항 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 (BTEX), 한국석유공사, www.knoc.co.kr

2. Shin, HS; and Hye-Sil Ahn, 2004a, Simple, rapid and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS, *Chromatographia*, 59, 107-114.

3. Shin, HS; Hye-Sil Ahn and Dong-Gyun Jung, 2003, Determination of Phenolic Antioxidants in Spilled Aviation Fuels by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Chromatographia*, 58, 495-500.

4. Lefkowitz, D; M. Zambrowski and C. Uchrin, 2002, Development of a method for extraction of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) from soil samples, J. Environ. Sci. Health, A37(1), 17-27.