

## 적용된 분석방법 차이에 따른 토양 중 풍화 경유 함량 비교

이군택\*

서울대학교 농업과학공동기기센터

## Comparing the Analytical Results for the Determination of Weathered Diesel in Soils According to the Different Methods

Goon-Taek Lee\*

National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University

### ABSTRACT

Soil samples used in this study were taken from the site at which diesel spill accident had occurred in 1995. It was confirmed that all of soil samples were contaminated with diesel which was going on weathering. The concentrations of diesel in soils were determined by Korea standard method revised in July 1999 (Method 1) and US EPA method 8015b (Method 2). Some additional soil samples were analyzed with Korea standard method revised in July 2002 (Method 3) to compare the accuracy and reproducibility with Method 2. The only four of forty-six samples were determined when the analysis carried out according to Method 1 while forty-three of forty-six samples had the value above criterion ( $2000\text{ mg kg}^{-1}$ ) according to Method 2. There were no significant differences between the results of the analysis by Method 2 and Method 3. Based on these results, Method 2 and 3 were more appropriate than Method 1 for the determination of weathered diesel in soil. Method 2 had almost equivalent accuracy and reproducibility to Method 3.

**Key words :** weathered diesel, diesel, analytical method, TPH, comparison

### 요 약 문

본 실험에 사용된 토양은 유류 유출사고가 발생한 후 7년 동안 방치 되어왔던 지역에서 채취되었으며 정성분석을 수행한 결과 풍화된 형태의 경유로 오염된 사실이 확인되었다. 토양 중 경유의 정량은 1999년 7월에 개정된 토양오염 공정시험방법 (시험법 1)과 US EPA method 8015b (시험법 2)에 준하여 이루어졌으며, 또한 2002년 7월에 개정되어 현재 시행되고 있는 토양오염공정시험방법 (시험법 3)과의 비교를 위하여 일부 추가 시료에 대한 정량분석이 수행되었다. 시험법 1을 적용하였을 때 분석에 사용된 총 46개의 시료 중 4개의 시료에서만 유류성분이 검출되었으며 시험법 2를 적용하였을 때는 모든 시료에서 유류성분이 검출되었으며 43개 시료의 농도가 토양오염우려기준인  $2000\text{ mg/kg}$ 을 초과하였다. 시험법 2와 3에 의하여 수행된 결과를 이용하여 1차 회귀직선식을 도출해보면, 기울기 값이 0.9846로 높은 정의 상관관계( $r^2=0.99$ )를 보여주었다. 이들 결과로 볼 때 시험법 2와 3은 시험법 1과 비교하여 토양 중 풍화가 진행된 경유를 정량 할 경우 보다 적절한 방법으로 판단되었으며 시험법 2와 시험법 3은 거의 같은 수준의 정확성과 재현성을 보여주었다.

**주제어 :** 풍화경유, 경유, 분석방법, 석유계총탄화수소, 비교

### 1. 서 론

1996년에 제정되어 시행되고 있는 토양환경보전법은

특정토양오염유발시설에 대한 정기적인 토양검사와 우려 기준을 초과하는 지역에 대한 정밀조사 등을 요구하고 있다. 특히 특정토양오염유발시설 중 주유소, 저유소, 석

\*Corresponding author : gtle@nicem.snu.ac.kr  
원고접수일 : 2004. 2. 11    게재승인일 : 2004. 8. 17  
질의 및 토의 : 2004. 12. 30 까지

유류 저장시설 그리고 기타 난방시설 등 유류저장시설이 전체 시설의 99.1%에 이르는 국내 현실을 고려할 때 토양 중 유류 성분에 대한 정확한 정량은 토양환경보전법을 성공적으로 시행하기 위한 중요 요건이라 할 수 있다<sup>1)</sup>. 2002년 1월부터 토양오염도검사에 석유계 총탄화수소(TPH) 항목이 검사 대상물질로 추가되면서 저장 유류의 종류와 무관하게 오직 BTEX 항목만을 검사하던 과거에 비해 더욱 다양한 형태의 오염지역이 발견되기 시작하였으며 따라서 TPH 분석방법에 대한 면밀한 재검토가 필요하게 되었다. 특히 오염사고 후 오래 방치된 지역의 경우, *n*-alkane 성분만을 우선 정량한 후 유종별 역분포계수를 곱하여 유류함량을 환산하는 방식의 기존 토양오염공정시험방법(1999. 7 개정)을 적용할 때, 다량의 유류가 토양중에 존재함에도 불구하고 정량 결과가 *n*-alkane의 분해 용이성으로 인하여 불검출로 판명되는 지역이 보고되기 시작하였다. 본 논문은 본래 토양 중 풍화된 유류의 정량에 있어 1999년 7월에 개정된 토양오염공정시험방법의 단점을 확인하고자 시작되었으며 2002년 7월에 개정된 현행 토양오염공정시험방법의 탄생에 일부 기여한 것으로 판단된다. 또한 현행 공정시험

방법과 미국 환경청 방법(US EPA Method 8015b)<sup>2)</sup>과의 분석결과를 비교해 봄으로써 후자의 방법에 의하여 수행된 결과에 대한 해석을 보다 명확히 하기 위한 근거를 제공하는 것이 본 논문의 주요 목적이라 할 수 있다.

## 2. 재료 및 방법

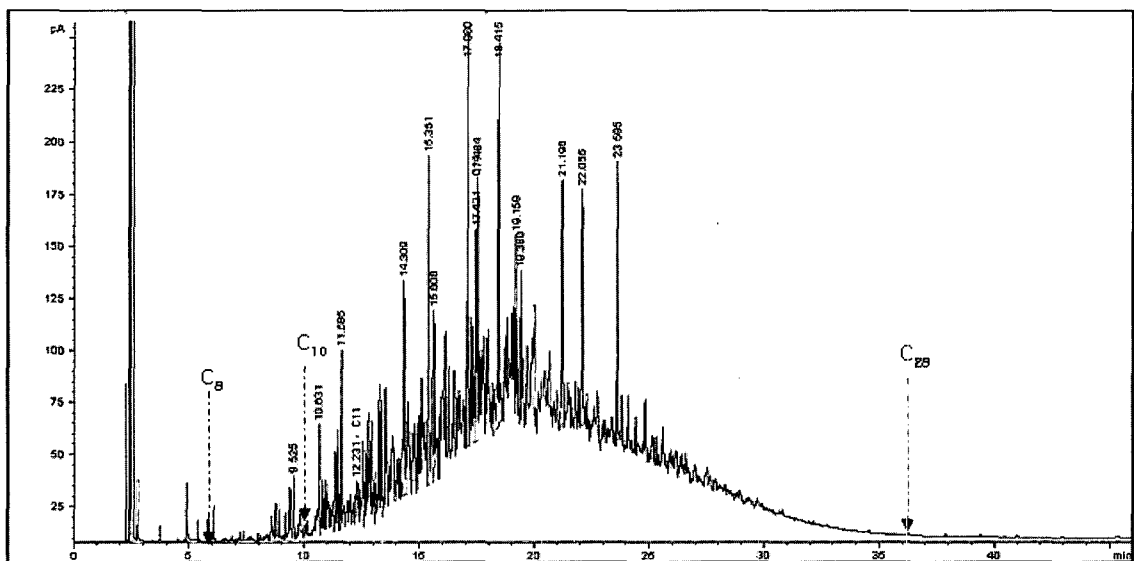
본 시험에 사용된 토양은 1995년 주유사고로 인하여 약 50,000 L의 유류가 누출된 이력을 가지고 있는 곳에서 채취되었다. 사용된 토양의 이화학적 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같으며 채취시료의 대표적인 크로마토그램은 Fig. 1에 나타내었다. 채취된 시료는 유종별 크로마토그램을 작성한 후 시료의 크로마토그램과 겹쳐서 확인하는 방식인 Fingerprinting법<sup>3,4)</sup>을 이용하여 정성분석을 수행한 결과 상당부분 풍화된 형태의 경우로 오염되어 있음이 확인되었다.

정량분석은 방법간의 비교를 위하여 동일 시료를 시험법 1(1999년 7월 개정 토양오염공정시험방법), 시험법 2(US EPA Method 8015b) 그리고 시험법 3(2002년 7월

**Table 1.** Physico-Chemical Properties of Soil

pH	EC (dS/m)	O.M. <sup>1)</sup> (%)	Texture	Bulk density	CEC (cmol/kg)	T-N (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/kg)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/kg)	T-P (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/kg)
5.23	0.098	2.532	sandy loam sand: 63.5% silt: 7.2% clay: 29.3%	1.71	20.24	0.09	37.24	2.24	0.04	14.39

<sup>1)</sup>Organic Matter



**Fig. 1.** Representative chromatogram of weathered diesel in soil samples.

**Table 2.** Summary of Each Method for the Analysis of Diesel

Conditions	Korea standard method revised in July 1999	US EPA method 8015b	Korea standard method revised in July 2002
Instrumentation	GC (FID)	GC (FID)	GC (FID)
Extraction	Ultrasonic disruptor or soxhlet	Ultrasonic disruptor, soxhlet or pressurized fluid extraction <i>et al.</i>	Ultrasonic disruptor or soxhlet
Calibration standard	n-alkane (C <sub>8</sub> -C <sub>34</sub> )	Diesel purchased from a commercial source or obtained from leaking tank on site	All even numbered normal alkanes from C <sub>8</sub> to C <sub>40</sub>
Method for quantitation	The concentrations of only n-alkane compounds in diesel were quantified. The concentration of diesel is calculated with summation of n-alkane concentration and reversal distribution factors corresponding to diesel.	The entire area of the chromatogram between C <sub>10</sub> and C <sub>28</sub> was used for determination.	The entire area of the chromatogram between C <sub>8</sub> and C <sub>40</sub> was used for determination.

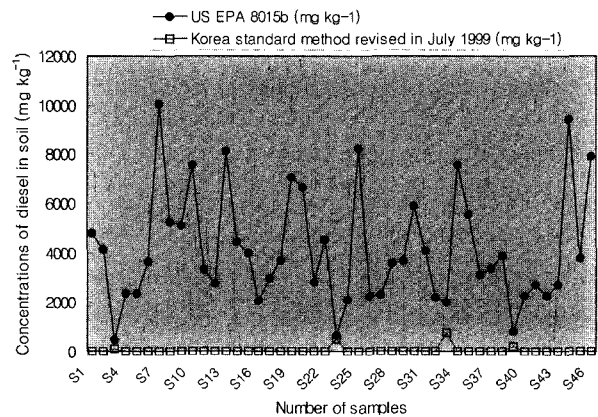
개정 토양오염공정시험방법을 이용하여 분석하였다. 각 시험법은 공통적인 추출과 농축 방법을 포함하고 있으나 표준물질과 크로마토그램 적분 방법에서 다소 차이를 가지고 있다. 시험법 1은 표준물질로 C<sub>8</sub>~C<sub>34</sub> 사이의 n-alkane을 사용하며 시료에 나타난 이들의 피크를 정량 후 합산하여 경유의 역분포계수를 곱하여 환산하는 방법을 사용하고 있으며, 시험법 2는 DRO(Diesel Range Organics)의 경우 판매용 경유 또는 누출 현장에서 채취된 경유를 표준물질로 사용하여 표준곡선을 작성한 후 시료 중 C<sub>10</sub>와 C<sub>28</sub> 사이의 모든 피크 면적을 합산하여 정량하는 방법이다. 시험법 3은 C<sub>8</sub>~C<sub>40</sub> 사이의 짝수 n-alkane을 표준물질로 사용하며 이들의 면적의 합을 가지고 표준곡선을 작성한 후 시료에서 나타나는 C<sub>8</sub>과 C<sub>40</sub> 사이의 모든 피크의 면적의 합을 이용하여 정량하는 방법이다. 본 시험에서의 추출은 사용된 표준물질과 시료의 크로마토그램 적분 방식의 차이에서 야기되는 차이를 분명히 알아보기 위해 앞에 언급한 바와 같이 시험법 1, 2, 3에 공통적으로 포함되어 있는 초음파추출기(Ultrasonic disruptor)가 동일하게 사용되었으며 시험방법에 대한 간략한 요약과 가스 크로마토그래프 분석조건은 각각 Table 2와 Table 3에 나타낸 바와 같다.

**3. 결과 및 고찰**

동일시료에 대하여 각각 시험법 1과 시험법 2를 적용하여 분석한 결과는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 시험법 1을 적용하였을 때 분석에 사용된 총 46개의 시료 중 3개의 시료에서만 유류성분이 검출되었으며 시험법 2를 적용하였을 때는 모든 시료에서 유류 성분이 검출되었으며 이중 43개 시료의 농도가 토양오염우려기준인 2000

**Table 3.** Conditions of gas chromatograph

Items	Conditions
Instrument	Agilent 6890
Column	DB5(30 m×0.32 mm×0.25 um)
Detector Temp.	320
Injector Temp.	270
Temperature Program	55°C(3 min)→10°C/min160°C→8°C/min→320°C(20 min)
Split ratio	30:1
Column flow	1.2 ml/min



**Fig. 2.** Comparison of analytical results for diesel between Korea standard method revised in July 1999 and US EPA method 8015b.

mg kg<sup>-1</sup>을 초과하였다.

이런 결과는 시험법 1과 2의 정량방식 차이에서 기인된 것으로 판단된다. 시험법 1의 경우 n-alkane의 총 농도에 역분포계수를 곱하여 경유의 농도를 산정하는 방식으로 정량이 되므로 n-alkane의 존재여부가 정량에 있어서 가장 중요한 요소라 할 수 있다. 그러므로 대상시료처럼 n-

**Table 4.** Composition of Diesel (#2) Fuel Oil

Compound Class	Aromatics	Cycloalkane	Diaromatics (Including Naphthalenes)	Polynuclear Aromatics	Straight-Chain and Branched Alkane
Weight Percent (%)	2	53	0.073	0.00016	45

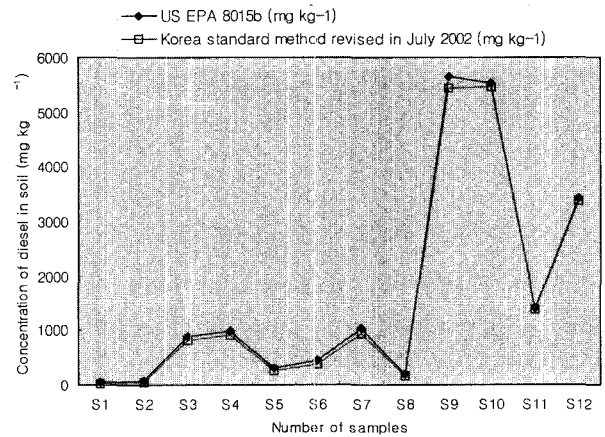
alkane이 거의 남아 있지 않은 형태의 경유에 대한 정량은 항상 불검출일 수 밖에 없다. 그러나 시험법 2의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 Fingerprinting법을 이용, 경유임이 확인된 시료에 한하여 C<sub>10</sub>와 C<sub>28</sub> 사이의 검출된 모든 피크 면적을 합산한 후 경유를 표준물질로 사용하여 정량하기 때문에 대부분의 시료에서 높은 수준의 유류성분이 검출되었다. Table 4에 나타낸 바와 같이 경유는 다양한 형태의 화합물로 구성되어 있으며 순수한 n-alkane의 함량은 약 20% 정도로 알려져 있다<sup>5,6)</sup>. 또한 국내 시판 유류 중의 n-alkane의 함량을 구하기 위하여 상표가 다른 5개의 주유소에서 구입된 유류를 대상으로 수행된 시험 결과는 Table 5에 나타낸 바와 같으며 경유의 평균 n-alkane 함량은 약 17% 수준이었다. 그리고 1999년 7월 개정된 토양오염공정시험방법상의 경유 역분포계수인 6.17을 이용하여 n-alkane의 함량을 환산해 보면 약 16% 정도로 앞의 시험 값과 유사하였다. 이처럼 경유는 n-alkane이 20% 이하로 함유되어 있고 그 밖의 다양한 형태의 화합물로 구성되어 있으므로 n-alkane이 존재하지 않아도 그 밖의 다른 화합물이 오염 토양중에 존재할 가능성이 매우 크다. 특히 n-alkane을 포함한 straight-chain과 branched alkanes 그리고 monocyclic 구조의 화합물의 경우에는 생분해를 통해 약 90%, dicyclic과 tricyclic 구조의 화합물의 경우에는 각각 25%와 50%, aromatic compound의 경우에는 평균 50~70% 정도가 토양 중에서 제거된다는 점을 고려할 때<sup>7)</sup> n-alkane은 상대적으로 적은 함량과 미생물에 의한 생분해 용이성 등으로 인하여 풍화과정 중인 경유에 존재할 가능성이 다른 구성 화합물 보다 적어지게 되며 상대 함유비도 점차 변화하게 된다. 따라서 n-alkane 만을 정량한 후, 역분포계수를 곱하여 경유의 농도를 환산하는 방식의 시험법 1은 생물·물리·화학적 풍화가 진행되고 있는 경유 오염토양의 정량에 적합

**Table 5.** Experimental Results for the Relative Amount of n-alkane in Oil Sample (Unit: %)

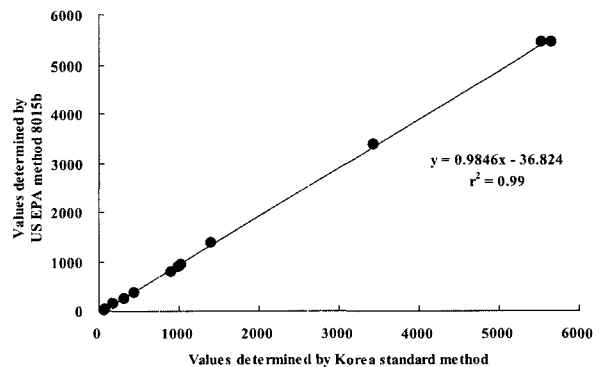
Samples	GS 1	GS 2	GS 3	GS 4	GS 5	Mean
Kerosene	19.6	17.9	22.7	12.1	17.9	18.0
Diesel	17.0	17.2	17.3	15.5	18.2	17.0
B/C	6.5	6.3	6.8	5.4	4.1	5.8

하지 않은 것으로 판단된다.

시험법 2와 3을 동일한 시료에 적용하여 분석한 결과는 Fig 3에 나타낸 바와 같으며 이를 이용하여 1차 회귀직선식을 구해보면 Fig. 4에서 보는 바와 같이 기울기 값이 0.9846로 높은 상관관계( $r^2=0.99$ )가 있음을 알 수 있다. 시험법 2는 C<sub>10</sub>~C<sub>28</sub> 사이의 모든 검출 피크 면적의 합을 이용하며 시험법 3은 C<sub>8</sub>~C<sub>40</sub> 사이의 모든 검출피크의 면적의 합을 이용하며 정량하는 방법이다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 풍화된 경유의 경우, 두 방법 사이의 실제적인 경유 정량범위 차이인 C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub> 사이(C<sub>28</sub> 이후로는 경유 구성 성분이 실제적으로 검출 되지 않음)



**Fig. 3.** Comparison of analytical results for diesel between Korea standard method revised in July 2002 and US EPA method 8015b.



**Fig. 4.** Linear regression between the results of Korea standard method (revised in July 2002) and US EPA method 8015b for weathered diesel.

화합물의 상당부분이 풍화되어 검출되지 않으므로 정량에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 그리고 풍화가 진행되지 않은 경유의 경우, 크로마토그램을 이용하여  $C_8\sim C_{10}$  사이의 피크 면적을 계산한 결과가 전체 경유 피크 면적의 약 5% 정도가 됨을 감안해 보면  $C_8\sim C_{10}$  사이의 검출피크 면적의 합이 전체 경유를 정량하는데 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 또한 정량을 위한 표준물질로 시험법 2는 경유를 용매에 녹여(w/v) 사용하며, 시험법 3은  $C_8\sim C_{40}$  사이의 짝수 *n*-alkane을 표준물질로 사용하는데 크로마토그램상의 피크 면적은 탄소의 결합 방식보다는 탄소의 양과 비례한다는 점을 고려할 때 표준물질로 사용되는 탄소 물질의 결합 방식 차이로 인한 토양 중 경유 함량 차이는 거의 없는 것으로 판단된다. 그러므로 국내에서 주로 미군 점유지역의 조사에 사용되고 있는 시험법 2(EPA method 8015b)와 2002년 7월에 개정된 현행 토양오염공정시험법인 시험법 3은 서로 밀접한 상관관계가 있다고 판단되며 이는 경유 정량 뿐만 아니라 등유, 제트유에도 적용될 수 있다. 그러나 시험법 2는 경유 범위 유기화합물(DRO: Diesel Range Organics)을 벗어나는 벙커C유나 윤활유의 정량에는 적용될 수 없으며, 시험법 3은 유류 정량에 있어 피크 패턴을 통한 정성분석이 선행되어야 한다는 점을 고려할 때 풍화가 많이 진행된 시료의 경우  $C_8\sim C_{40}$  사이의 짝수 *n*-alkane만으로는 정성분석을 할 수 없으므로 시험법 2와 같이 경유를 녹여 만든 표준물질을 사용하여 정성분석을 보완적으로 수행해야 한다는 단점을 가지고 있다.

#### 4. 결 론

토양 중 풍화된 경유의 정량은 1999년 7월에 개정된 토양오염공정시험방법 (시험법 1)과 US EPA method 8015b (시험법 2)에 준하여 이루어졌으며, 또한 2002년 7월에 개정되어 현재 시행되고 있는 토양오염공정시험방법 (시험법 3)과의 비교를 위하여 일부 추가 시료에 대한 정량분석이 수행되었다. 시험법 1을 적용하였을 때 분석에 사용된 총 46개의 시료 중 3개의 시료에서만 경유성분이

검출되었으며 시험법 2를 적용하였을 때는 43개 시료에서 경유 성분의 농도가 토양오염우려기준인 2000 mg/kg을 초과하였다. 시험법 2와 3에 의하여 수행된 결과를 이용하여 1차 회귀직선식을 구해보면, 기울기 값이 0.9846로 높은 양의 상관관계( $r^2=0.99$ )를 나타내었다. 이들 결과로 볼 때 시험법 1은 풍화가 진행된 토양 중 경유를 정량하기에 적절한 방법이 아닌 것으로 판단되었으며 시험법 3과 시험법 2는 거의 같은 수준의 정확성과 재현성을 보여주었다. 그러므로 국내에서 주로 미군 점유지역의 조사에 사용되고 있는 시험법 2(EPA method 8015b)와 2002년 7월에 개정된 현행 토양오염공정시험법인 시험법 3으로 수행된 분석결과는 서로 밀접한 상관관계가 있다고 판단된다.

#### 감사의 글

시료 채취와 분석에 많은 도움을 주신 서울대 농업과 항공동기기센터 토양오염분석사업단 김형돈, 정인호, 최천일, 신건환, 정미훈 연구원에게 깊은 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 환경부, 토양환경보전업무현황, pp. 3-4 (2003).
2. US EPA, Method 8015b, pp. 1-28 (1996).
3. Washington State Department of Ecology, Analytical Methods for Petroleum Hydrocarbon, (ECY97-602), pp. 19-26 (1997).
4. 이군택, 이민효, "다중유류 오염 환경매체에서의 유류 분리 정량에 관한 연구(I)", 한국지하수토양환경학회 5(2), pp. 23-31 (2000).
5. Westerholm, R., and Li, H., "Multivariate Statistical Analysis of Fuel-Related Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Heavy-Duty Diesel Vehicles", *Environ. Sci. Technol.*, 28(5), pp. 965-972 (1994).
6. Thomas, L.P., and Kathleen, E.S., Composition of Petroleum Mixture, Amherst Scientific Publisher (1998).
7. Michael, H.H., "Predictive Model for Estimating the Extent of Petroleum Hydrocarbon Biodegradation in Contaminated Soils", *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 7-18 (1995).