

국내 유통 중인 석유제품 내 석유계 총 탄화수소화합물(TPH) 분석

임영관[†] · 김정민 · 김종렬 · 권민정 · 이경흠 · 류승현

한국석유관리원

(2016년 7월 8일 접수, 2016년 7월 18일 심사, 2016년 8월 5일 채택)

Analysis of Total Petroleum Hydrocarbon in Domestic Distribution Petroleum

Young-Kwan Lim[†], Jeong-Min Kim, Jong-Ryeol Kim, Min-Jeong Kwon, Kyoung-Heum Lee, and Seong-Hyun Ryu

Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-Do 28115, Korea

(Received July 8, 2016; Revised July 18, 2016; Accepted August 5, 2016)

초 록

국내 토양오염의 60~70% 이상이 석유제품에 의한 오염이며, 석유제품에 의해 토양오염이 발생할 경우, 토양환경보전법 상 B·T·E·X와 total petroleum hydrocarbon (TPH)를 분석하도록 명시하고 있다. 본 연구에서는 국내 유통 중인 석유제품에 대한 구간별 TPH 패턴을 분석하였다. 또한 C₈~C₄₀ 구간만을 분석하는 현행 토양오염공정시험기준의 문제점을 보완하여 석유제품 내 TPH를 정량분석 하였다. 분석결과, 토양오염공정시험기준 분석조건으로 분석한 결과값과 보완된 분석방법을 이용했을 시, 휘발유와 용제 1호 같은 저비점 유류의 경우, 최대 85%의 차이가 발생하는 것을 확인하였다.

Abstract

Over 60~70% of the domestic soil contamination have occurred by petroleum products. B·T·E·X including benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and total petroleum hydrocarbon (TPH) have to be inspected for the contaminated soil by petroleum products. An accurate contamination analysis is necessary to estimate the are of contaminated soil and also establish an appropriate purification scheme. In this study, we analyzed a sectional TPH pattern for current domestic distributed petroleum products. Also, the TPH content was analyzed by compensating the defect of current Korea standard analytic methods for soil where the analytic range is just for C₈~C₄₀. The light distillate petroleum products such as gasoline and solvent 1 showed the maximum of 85% difference in the TPH content between the standard analytic and improved methods.

Keywords: TPH (total petroleum hydrocarbon), soil contamination, Korean standard for soil analysis, light distillate petroleum

1. 서 론

석유의 대량생산은 인류의 문명을 급속도로 발전시킨 반면에 대기 오염, 지구온난화와 같은 환경적 문제를 야기시켰다[1,2]. 이들 환경문제 중 석유의 누출로 인한 토양오염, 지하수오염, 해양오염 역시 석유에 의한 대표적인 환경오염으로 알려져 있다[3,4].

국내 환경부의 통계자료에 의하면, 2014년 기준, 22039개의 특정 토양오염 관리대상시설이 신고되어져 있으며, 이들 중 66.5%에 해당하는 주유소가 14664개, 31.7%에 해당하는 석유류 저장 산업시설이 6988개로 총 98.2%가 석유류 저장시설로 조사되어졌다[5].

이처럼 특정 토양오염 관리대상시설 중 대부분이 석유류 저장시설로 등록되어져 있으며, 실제적으로 국내 토양오염의 60~70%가 이들

시설로부터 발생하는 유류사고에 의한 토양오염으로 알려져 있다[6].

토양환경보전법에 따르면 이들 특정 토양오염 관리대상시설은 정기적으로 토양오염도검사를 받게 되어 있으며, 휘발유 저장시설은 B·T·E·X (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)검사, 그 밖의 석유제품 저장시설은 석유계 총 탄화수소화합물(TPH, total petroleum hydrocarbon)을 검사 받도록 규정되어 있다[7]. 이들 유류성분에 대한 분석은 토양오염공정시험기준 분석조건에 따라 분석하고 있으며, TPH의 경우, C₈~C₄₀에 해당하는 유류성분에 대해 정량 분석하도록 규정하고 있다[8].

하지만 모든 석유제품은 TPH로 구성되어져 있으며, 휘발유와 같이 저비점(low boiling point) 물질을 포함하는 석유제품의 경우, 상당부분이 C₈ 보다 짧은 탄화수소화합물로 구성되어져 있다. 다시 말하면 토양오염공정시험기준에 따라 TPH를 분석할 경우, C₈ 보다 짧은 탄화수소화합물은 분석이 되지 않기 때문에 실제 TPH보다 낮은 농도의 분석값을 얻을 수 있다.

일반적으로 휘발유의 누출로 인한 토양오염의 경우, B·T·E·X를 분석함으로써 토양오염정도를 판단할 수 있지만, 휘발유와 같이

[†] Corresponding Author: Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-Do 28115, Korea
Tel: +82-31-789-0362 e-mail: yklm92001@yahoo.co.kr

Table 1. Specification of Petroleum Distillation Range in Domestic

Petroleum (grade)	Distillate range (°C)			
	Initial	10% distillate	50% distillate	90% distillate
Gasoline (1)	-	Below 70	Below 125	Below 170
Kerosene	-	-	-	Below 265
Diesel	-	-	-	Below 360
Byproduct (2)	-	-	-	180 ~ 290
Solvent (1)	Over 30	-	Below 100	Below 150
Solvent (2)	Over 80	-	Below 120	Below 160
Solvent (3)	Over 150	-	Below 180	Below 210
Solvent (4)	Over 30	-	Below 120	Below 170
Solvent (5)	Over 30	-	Below 180	Below 210
Solvent (6)	Over 100	-	Below 190	Below 225
Solvent (7)	Over 140	-	Below 260	Below 300
Solvent (8)	Over 150	-	Below 180	Below 195
Solvent (9)	Over 170	-	Below 200	Below 230
Solvent (10)	Over 170	-	-	Below 380

Table 2. Test Sample of Petroleum Product for TPH Analysis

Petroleum (grade)	Manufacturer	Petroleum (grade)	Manufacturer
Gasoline (1)	Hyundae Oilbank	Solvent (3)	Hanwha-Total
Kerosene	GS Caltex	Solvent (4)	Dongsung Hichem
Jet A-1	SK Energy	Solvent (5)	Hanwha-Total
Diesel	SK Energy	Solvent (6)	Eil
Byproduct (2)	LG Chem	Solvent (7)	Eil
Lubricant	SK Lubricant	Solvent (8)	Hanwha-Total
Solvent (1)	Dongsung Hichem	Solvent (9)	Hanwha-Total
Solvent (2)	Dongsung Hichem	Solvent (10)	Hanwha-Total

짧은 탄화수소화합물 성분을 지니면서 B·T·E·X 성분이 낮은 일부 용제에 대해서는 실제적으로 과량 누출사고가 발생되어도 실제 TPH농도보다 낮게 분석되어져 오염여부를 오판할 수 있다. 하지만 이러한 휘발유나 저비점 용제의 경우, 대기에 노출된 것과 다르게 낮은 온도환경의 지하에 유출될 경우, 자연상태에서 쉽게 제거되지 않고 장기간 토양 및 지하수를 오염시킨다. 따라서 토양환경보전법에서 3지역(주유소, 공장, 군부대 등의 시설)에서 TPH 농도가 토양오염 우려기준인 2000 mg/kg 이상으로 검출되면 토양정밀조사를 통해 토양정화 행정명령이 내려지지만, 일부 짧은 탄화수소화합물 성분을 지니는 저비점 용제의 경우, 실제로는 2000 mg/kg 이상의 농도이지만 토양오염공정시험기준의 분석방법 한계로 인해 이보다 낮은 TPH 농도가 분석됨으로써 토양정화가 제대로 이루어지지 않을 수 있다.

Table 1은 국내 생산, 유통되고 있는 석유제품에 대한 비점 분포에 대한 규격을 나타내고 있다[9]. 다른 석유제품보다 휘발유, 용제 1, 2, 4호는 상대적으로 저비점 물질이 많이 포함된 제품인 것을 알 수 있다. 2015년 한국석유관리원 수급보고 통계자료에 의하면, 국내 석유제품 사용량 중, 휘발유는 12167 백만L, 등유는 2578 백만L, 경유는 24847 백만L, 용제는 221 백만L, 항공유는 5459 백만L, 부생연료유는 385 백만L, 윤활유는 627 백만L로 알려져 있다[10]. 용제는 석유화학사에서 희석제나 반도체회사 등에서 세척제 등으로 사용되고 있으며, 비점범위에 따라 1호~10호로 구분되어 용도에 맞게 판매되고 있다. 이러한 용제는 용도 및 사용처가 자동차연료보다 많기 때문에 실제적으로 토양오염을 발생시킬 수 있는 가능성이 다른 유종에 비해 높을

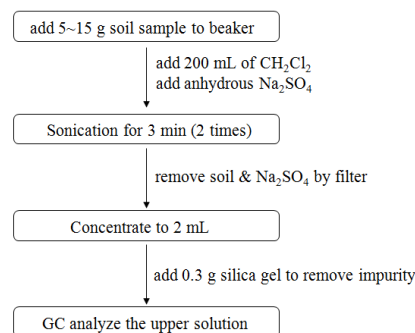


Figure 1. Diagram of pretreatment of contaminated soil by petroleum.

수 있다. Table 1에서는 국내 유통 석유제품에 대한 끓는점 규격을 나타내고 있으며, 휘발유의 경우, 전체 부피의 10%가 증류되는 온도가 70 °C 이하로 규정되어져 있으며, 용제 1호의 경우, 끓기 시작하는 온도, 즉 초류점(initial boiling point)이 30 °C 이상으로 규정되어져 있기 때문에 이와 같이 낮은 끓는점을 지니는 석유제품에 대한 TPH 분석에 대한 검토가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 국내 유통되고 있는 대표적인 석유제품에 대한 TPH의 구간별 분포와 농도를 분석하였다. 또한 석유제품 별로 토양오염공정시험기준에 의거해 분석한 농도와 실제 농도의 차이를 분석하였다.

이를 통해 석유제품에 의한 토양오염이 발생되었을 경우, 기존 방법보다 좀 더 정확한 TPH 분석이 가능토록 본 연구를 실시하였다.

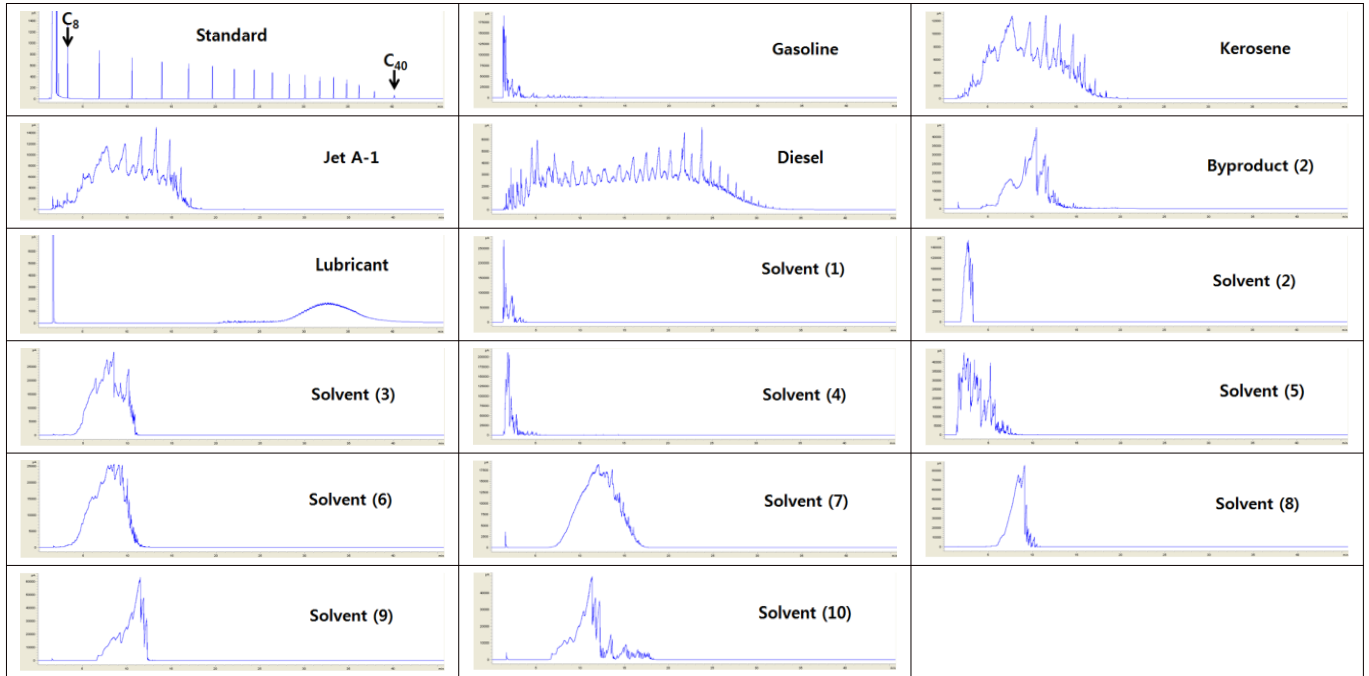


Figure 2. Chromatogram of TPH standard and domestic distributed petroleum.

2. 실험

2.1. 사용 석유제품 시료

본 연구에서 사용된 석유제품은 Table 2와 같이 현재 국내에서 유통되고 있는 대표적 유류를 사용하였다.

2.2. TPH 시료 전처리

유류에 오염된 토양(약 10 g)을 200 mL의 디클로로메탄(dichloromethane, CH_2Cl_2)에 넣고, 물을 제거하기 위해 무수황산나트륨(anhydrous Na_2SO_4)을 넣었다. 이 토양혼합물을 3 min간 초음파로 추출하는 과정을 2번 반복한 뒤, 필터를 통해 토양과 무수황산나트륨, 황산나트륨 수화물($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)을 제거한 뒤, TPH 성분이 추출된 디클로로메탄을 2 mL로 농축하고, 불순물 흡착을 위해 실리카겔 0.3 g을 넣고 교반한 뒤, 상층액을 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다(Figure 1).

2.3. TPH 가스크로마토그래피 분석

토양 내에 함유된 TPH를 가스크로마토그래피(Agilent Technologies, 7890A GC System)를 이용해 패턴을 분석하였다. 컬럼은 Agilent 127-1012 (DB-1, 10 m × 0.10 mm × 0.10 micron)을 이용했으며, 오븐 온도는 초기온도 50 °C에서 2 min간 유지시킨 후, 8 °C/min 속도로 310 °C까지 승온하여 10 min간 유지시킴으로 총 분석시간 44.5 min 동안 분석하였다. 검출기는 FID를 이용하였으며, 이동기체는 He (0.4 mL/min)를 이용하였다. TPH의 면적비 확인을 위해 AccuStandard, Inc.의 표준물질 DRH-FTRPH ($\text{C}_8\sim\text{C}_{40}$)를 이용하였다[11].

C_8 이하의 성분은 n-pentane, n-hexane, n-heptane을 이용해 머무름 시간(retention time)을 확인하고, C_{40} 이상의 성분은 AccuStandard, Inc.의 표준물질 Polywax 1000 ($\text{C}_{30}\sim\text{C}_{110}$)을 이용하여 정량분석에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석유제품 별 TPH분석

본 연구에서 사용된 국내 유통 석유제품의 구간별 TPH 패턴을 알아보기 위해 가스크로마토그래피를 이용해 석유제품 원액을 분석하였다. 분석결과, 휘발유와 용제 1호, 용제 2호, 용제 4호의 경우 짧은 탄화수소화합물로 구성되어 있기 때문에 머무름 시간이 짧았으며, 반면에 윤활유의 경우, 고비점의 긴 탄화수소화합물로 구성되어 있기 때문에 매우 늦은 머무름 시간을 보였다. 따라서 이들 석유제품은 토양오염공정시험기준의 $\text{C}_8\sim\text{C}_{40}$ 의 범위에서 벗어나는 부분이 많은 것으로 확인되었다.

이들 석유제품의 구간별 비율을 보기 위해 A구간(C_8 미만), B구간($\text{C}_8\sim\text{C}_{20}$), C구간($\text{C}_{21}\sim\text{C}_{40}$), D구간(C_{41} 초과)으로 설정하여 구간별 면적비로부터 석유제품별 구성 성분비율을 분석하였다. Table 2에서 나타난 것과 같이 휘발유, 용제 1, 2, 4호는 A구간의 비율이 높았으며, 윤활유의 경우, D구간에서도 TPH가 검출되었다. 실제적으로 토양오염공정시험기준에서는 $\text{C}_8\sim\text{C}_{40}$ 구간의 TPH만 분석을 하기 때문에 A구간과 D구간은 실제 분석값에 적용되지 않는 구간이다.

3.2. CH_2Cl_2 에 용해된 석유제품 내 TPH분석

토양 내 TPH를 분석할 경우, 유류에 오염된 토양을 CH_2Cl_2 로 추출한 뒤, 이를 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한다. CH_2Cl_2 와 저비점 물질의 겹침현상(overlap)을 고려하기 위해 석유제품을 일정한 농도로 CH_2Cl_2 로 희석한 뒤, 이에 대한 TPH 분석을 진행하였다. Table 4는 CH_2Cl_2 에 희석된 석유제품의 구간별 TPH 비율을 보여주고 있다. 실제적으로 토양오염공정시험기준의 분석조건인 $\text{C}_8\sim\text{C}_{40}$ 에서 모든 유류가 검출될 경우, 100%의 검출비율이 나타내어져야 하지만 휘발유의 경우, 단지 30.7%만이 검출되는 것을 알 수 있으며, $\text{C}_6\sim\text{C}_{50}$ 으로 검출범위를 확대시켰을 경우, 63.95%까지 분석되는 것을 알 수

Table 3. Sectional TPH Analysis from Petroleum Product

TPH ratio in Petroleum product	THP ratio (%)			
	Part A	Part B	Part C	Part D
Gasoline (1)	78.9	20.9	0.1	0.0
Kerosene	1.1	98.8	0.1	0.0
Diesel	1.7	76.9	21.4	0.0
Jet A-1	1.1	98.7	0.1	0.0
Byproduct (2)	0.2	99.5	0.3	0.0
Lubricant	6.3	1.1	91.0	1.6
Solvent (1)	95.1	4.8	0.1	0.0
Solvent (2)	85.0	15.0	0.1	0.0
Solvent (3)	0.2	99.8	0.1	0.0
Solvent (4)	93.0	6.9	0.1	0.0
Solvent (5)	45.1	54.8	0.1	0.0
Solvent (6)	0.3	99.6	0.1	0.0
Solvent (7)	0.2	99.7	0.1	0.0
Solvent (8)	0.0	99.9	0.1	0.0
Solvent (9)	0.1	99.9	0.0	0.0
Solvent (10)	0.1	99.8	0.1	0.0

Table 4. Comparison of Korea Standard of Soil Analysis with Corrected Method for TPH

Detected TPH ratio in petroleum product	TPH ratio (%)		Detected TPH ratio in petroleum product	TPH ratio (%)	
	C ₈ ~C ₄₀	C ₆ ~C ₅₀		C ₈ ~C ₄₀	C ₆ ~C ₅₀
Gasoline (1)	30.7	63.95	Solvent (3)	99.4	99.6
Kerosene	98.8	99.4	Solvent (4)	13.2	97.43
Diesel	99.0	99.4	Solvent (5)	60.4	98.4
Jet A-1	99.4	99.6	Solvent (6)	99.1	99.4
Byproduct (2)	99.4	99.6	Solvent (7)	99.2	99.4
Lubricant	97.2	98.7	Solvent (8)	99.4	100.0
Solvent (1)	7.3	92.83	Solvent (9)	99.7	99.8
Solvent (2)	19.7	95.23	Solvent (10)	99.6	100.0

있다. 또한 용제 1호의 경우 토양오염공정시험기준의 분석조건에서 단지 7.3%만이 검출되었지만, C₆~C₅₀으로 검출범위를 확대시켰을 경우, 92.83%까지 분석되는 것을 알 수 있다.

3.3. 토양 내 석유제품의 전처리를 통한 TPH분석

토양 내 TPH를 분석할 경우, 유류에 오염된 토양을 CH₂Cl₂로 추출을 한 뒤, 이를 2 mL로 농축하여 가스크로마토그래피를 이용해 분석을 한다. 최종 토양 내 오염농도는 함수율(water ratio), 최종액량(concentrated volume), 희석배수(diluted factor) 등을 고려해 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$\text{토양 중 TPH 농도(mg/kg)} = A_s \times V_f \times D / W_d \times V_i$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻어진 TPH의 양(ng)

V_f : 최종액량(mL)

D : 희석배수

W_d : 수분보정된 토양시료의 건조중량(g)

V_i : 검액의 주입량(μL)

토양 내 석유제품의 전처리를 통한 TPH분석은 농축단계(2 mL)에서 발생할 수 있는 저비점 물질의 손실로 인한 분석결과의 오차를 예측하고, 그것을 확인하는 과정을 거쳤다. 분석결과, CH₂Cl₂의 끓는점이 40 °C이며, 다른 석유제품의 경우, 대부분 CH₂Cl₂보다 높은 끓는점을 보이기 때문에 농축과정에서 TPH 농도 손실은 관찰되지 않았다. 하지만, CH₂Cl₂보다 낮은 끓는점을 지니는 성분이 포함된 휘발유, 용제 1, 2, 4호의 경우 C₄, C₅ 성분이 농축과정에서 손실됨으로써 실제 오염농도보다 60~70%까지 TPH 분석값이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

이는 현 토양오염공정시험기준의 문제점을 보완하면서, 토양오염 조사 및 정확에 효과적으로 적용함으로써 청정한 토양환경 유지에 활용 가능할 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내 토양오염 원인의 60~70%에 해당하는 석유제품에 대한 TPH의 정확한 농도분석을 위해 국내 유통 중인 석유제품

에 대한 TPH를 분석하였다. 국내 토양오염공정시험기준의 경우, C₈~C₄₀구간의 TPH만을 분석하기 때문에 실제로 C₈보다 짧은 성분이 포함되어져 있는 휘발유나 용제(1, 2, 4호)와 C₄₀보다 큰 성분이 포함되어져 있는 윤활유에서는 실제 TPH 농도와 분석값의 차이가 나는 것을 확인하였다. 또한 오염된 토양을 전처리하는 과정에서 추출용매인 CH₂Cl₂를 농축하면서 CH₂Cl₂보다 낮은 끓는점을 지니는 저비점 물질(C₄, C₅)의 손실로 인해 최대 70%까지 분석오차가 발생하는 것을 확인하였다. 따라서 C₈~C₄₀ 이외의 성분이 포함되어져 있는 저비점 석유제품이나 고비점 석유제품에 의한 토양오염의 경우, 기존 토양오염공정시험기준보다 넓은 탄화수소화합물 구간을 분석함으로써 실제 오염범위 조사와 정화방법 선정에 활용해야 할 것이다.

References

1. J. F. Portha, S. Louret, M. N. Pons, and J. N. Jaubert, Estimation of the environmental impact of a petrochemical process using coupled LCA and exergy analysis, *Resour. Conserv. Recycl.*, **54**, 291-298 (2010).
2. M. Tobiszewski and J. Namiesnik, PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environ. Pollut.*, **162**, 110-119 (2012).
3. S. M. Yun, C. S. Kang, J. Kim, and H. S. Kim, Evaluation of soil flushing of complex contaminated soil: An experimental and modeling simulation study, *J. Hazard. Mater.*, **287**, 429-437 (2015).
4. Y. K. Lim, C. S. Jeong, K. W. Han, and Y. J. Jang, Analysis of jet fuel for the judgment of soil polluter, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 27-33 (2014).
5. The Ministry of Environment, Korea, <http://www.me.go.kr>.
6. Y. K. Kim, Development of Microbial Additives on Bioremediation of Oil-contaminated Soil, MS Thesis, Myongji University, Korea (2002).
7. Soil Environment Conservation Act, Degree of the Ministry of Environment-463, Korea.
8. Korean Standard for the Analysis of Contaminated Soil, Ministry of Environment, Korea.
9. Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, <http://www.kpetro.or.kr>.
10. Business Act for Quality Standard, Inspection Method and Inspection Fee of Petroleum Product, Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2015-140, Korea.
11. EPA Method 8015B, Nonhalogenated organics using GC/FID.