

오염토양 내 석유제품 판별을 위한 TPH 및 BTEX 분석

임영관[†] · 나용규 · 김정민 · 김종렬 · 하종한

한국석유관리원 석유기술연구소

Combined TPH and BTEX Analytic Method to Identify Domestic Petroleum Products in Contaminated Soil

Young-Kwan Lim[†], Yong-Gyu Na, Jeong-Min Kim, Jong-Ryeol Kim and Jong-Han Ha

Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

(Received September 13, 2017; Revised November 4, 2017; Accepted November 7, 2017)

Abstract – The significance of maintaining the soil environment is gradually increasing owing to soil and underground water contamination by petroleum leak accidents. However, the purification of soil is an expensive and more time-consuming process than the purification of contaminated water and air. Moreover, determining the source and people responsible for soil pollution gets often embroiled in legal conflicts, further delaying the cleanup process of the contaminate site. Generally, TPH (total petroleum hydrocarbon) pattern analysis is used to determine the petroleum species and polluter responsible for soil contamination. However, this process has limited application for petroleum products with a similar TPH pattern. In this study, we analyze the TPH pattern and specific sectional ratio ($\sim C_{10}$, $C_{10} - C_{12}$, $C_{12} - C_{36}$, and C_{36}) of various domestic petroleum products to identify the petroleum product responsible for soil contamination. Also, we perform BTEX (benzene, toluene, ethyl benzene, xylene) quantitative analysis and determine B:T:E:X ratio using GC-MS. The results show that gasoline grade 1 and 2 have a similar TPH pattern but different BTEX values and ratios. This means that BTEX analysis can be used as a new method to purify soil pollution. This complementary TPH and BTEX method proposed in this study can be used to identify the petroleum species and polluters present in the contaminated soil.

Keywords – soil contamination(토양오염), petroleum(석유), BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌), TPH (total petroleum hydrocarbon)(석유계 총탄화수소)

1. 서 론

토양오염은 쉽게 인지하기 힘들며, 수질오염 및 대기오염과 다르게 오염원을 제거하더라도, 쉽게 정화되지 않아 한번 오염된 토양을 정화하는데 있어 많은 시간과 비용이 발생된다[1, 2].

국내 토양환경보전법에서는 카드뮴(Cd)과 같은 중금속 11종과 석유계 총탄화수소(TPH, total petroleum hydrocarbon)와 같은 유기물질 10종을 토양을 오염시킬 수 있는 토양오염물질로 지정, 관리하고 있다[3]. 또한

이들 물질을 저장하는 시설 중 토양을 현저하게 오염시킬 우려가 있는 특정토양오염관리대상시설은 2015년 기준 21,798개 업체가 신고되어졌으며, 이중 21,409업체(98.2%)가 석유류를 취급하는 시설이며, 특히 14,302업체(66.8%)가 주유소로 등록되어져 있다[4]. 석유류를 취급하는 시설이 특정토양오염관리대상시설의 대부분을 차지하는 것에서 예측할 수 있듯이, 국내에서 유류에 의한 토양오염이 토양오염의 가장 큰 원인이다. 유류에 의해 토양오염이 발생될 경우, 토양환경보전법 상에서 토양 내 TPH와 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)를 분석하도록 규정되어져 있으며, 휘발유가 누유되었을 경우 BTEX를, 경유, 등유, 윤활유, 중유 등이 누유되었을 경우 TPH를 분석하도록 명시하고 있다[5].

[†]Corresponding author : yklim92001@yahoo.co.kr
Tel: +82-10-7534-0607, Fax: +82-43-240-7997

일반적으로 유류에 의해 토양이 오염되었을 경우, 가스 크로마토그래피를 이용해 TPH의 패턴을 분석함으로써, TPH가 빠른 시간에 나오면 등유와 같은 저비점 유류, 늦게 나오면 경유와 같은 고비점 유류로 판단할 수 있다고 언급하고 있다[5].

하지만 최근 다양한 유종의 TPH 패턴은 매우 유사한 경향을 보이기 때문에 유종구분에 어려움이 있다. 실제로 우리 연구팀에서는 기존 연구에서 항공유는 등유유분에 적절한 기능성 첨가제를 혼합하여 제품을 생산하기 때문에 TPH 패턴으로는 등유와 항공유를 구분할 수 없다고 발표한 바가 있다[6].

또한 경유에 의해 토양이 오염될 경우, 법적으로는 BTEX를 분석하지 않지만 실제로는 석유 및 석유대체연료사업법에서는 경유 내에는 방향족 화합물을 30% 이하로 규제하고 있으며, 휘발유의 경우 방향족화합물 함량을 24% 이하로 관리하고 있기 때문에 실제로는 휘발유보다 경유가 더 많은 방향족화합물을 함유할 수 있다[7]. BTEX는 휘발성 유기화합물로서 토양입자와 흡착을 하였을 경우, 일정한 온도 이하에서 휘발이 어려워지며, 지하 7 m부터는 연중 토양온도는 16 °C 전후로 유지되는 것으로 알려져 있기 때문에 지하에서 누유된 BTEX 성분은 장기간 오염상태로 존재한다[8]. 따라서 TPH뿐만 아니라 BTEX를 분석함으로써 토양오염을 야기시킨 유종 및 원인자 해석을 접근할 수 있다.

Pinedo 그룹에서는 네덜란드에서 62개의 토양시료를 채취하여, 이들에 함유된 TPH, BTEX 및 다고리방향족(PAH, poly aromatic hydrocarbon)을 분석함으로써 토양오염여부를 판단하였다[9]. 하지만 이 연구에서는 석유제품 마다 함유된 TPH, BTEX의 농도비율에 대한 접근은 이루어지지 않아, 어떤 석유제품에 의한 오염인지 판단하는 기준으로는 한계가 있다.

본 연구에서는 기존 TPH 분석 패턴에서 그치지 않고 TPH의 구간별 비율분석과 함께 유종별 BTEX에 대한 함량분석 및 비율분석(B:T:E:X)을 한다면 TPH와 BTEX의 상호 보완적 정보로부터 토양오염 원인인 유종 판단에 있어 도움이 될 것으로 판단하여 본 연구를 진행하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 사용 석유제품

본 연구에서 사용된 석유제품은 휘발유(자동차용 일반휘발유, 고급휘발유), 등유, 항공유(Jet A-1, JP-5, JP-8), 경유(자동차용 경유, 선박용 경유), 중유(중유 A, 중유 B, 중유 C), 엔진오일, 부생연료유(부생연료유 1호(kerosene type), 부생연료유 2호(heavy oil type)), 용제1호~용제10호, 기타 연료유(이온정제유(chemical treatment oil), 감압정제유(vacuum distillation oil), 열

Table 1. Petroleum products list in the study

Product	Manufacture	Product	Manufacture
Gasoline(grade 1)	S-Oil	Solvent (grade 1)	Dongsung Chemical Co.
Gasoline(grade 2)	S-Oil	Solvent (grade 2)	Dongsung Chemical Co.
Kerosene	SK Energy	Solvent (grade 3)	Hanwha-Total
Jet A-1	SK Energy	Solvent (grade 4)	Dongsung Chemical Co.
JP-5	GS Caltex	Solvent (grade 5)	Hanwha-Total
JP-8	SK Energy	Solvent (grade 6)	Eil
Diesel (vehicle)	SK Energy	Solvent (grade 7)	Eil
Diesel (marine)	SK Energy	Solvent (grade 8)	Hanwha-Total
Bunker A	GS Caltex	Solvent (grade 9)	Hanwha-Total
Bunker B	GS Caltex	Solvent (grade 10)	Hanwha-Total
Bunker C	SK Energy	Chemical treatment oil	Fine-Eco
Engine oil	Mobil	Vacuum distillation oil	Ener-Tech
Byproduct 1	Hanwha-Total	Thermal cracked oil	Clean Energy
Byproduct 2	LG Chem. Co.	Waste derived fuel oil	Ener-Tech

분해정제유(thermal cracked oil), 재생연료유(waste derived fuel oil)를 사용하였다. 이들 제품은 Table 1 에서와 같이 다른 제조사에서 생산, 유통되는 제품이며, 제조사에 따라 분석결과가 다소 차이가 날 수 있으며, 특히 재생연료유와 정제연료유의 경우는 원료로 어떤 폐유를 이용했는지에 따라 분석결과가 많이 차이 날 수 있다.

2-2. TPH 시료 전처리 및 TPH 패턴 분석

토양공정시험기준에는 토양 내 TPH 성분을 디클로로메탄(CH₂Cl₂, dichloromethane)으로 추출, 전처리를 하여, 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하지만, 본 연구에서는 TPH 패턴을 분석하기 위한 것이기 때문에 석유제품 원액을 전처리 없이 디클로로메탄으로 100배 희석한 뒤, 가스크로마토그래피를 이용해 분석하였다. 사용된 가스크로마토그래피는 Agilent Technologies사의 7890A GC System를 이용하였으며, 사용 컬럼은 HP-ULTRA 2(19091B-102, 25 m×0.2 mm×0.33 micron), 오븐온도는 초기온도 50 °C에서 2 분간 유지시킨 후, 12 °C/min 속도로 310 °C까지 승온하여 22분간 유지 시킴으로 총 분석시간 45.7분 동안 분석하였다. 검출기는 FID(flame ignition detector), 이동기체는 N₂ (0.4 mL/min)를 이용하였다.

2-3. 석유제품 내 BTEX 분석

석유제품 내 BTEX 분석은 석유제품을 디클로로메탄에 100배 희석시킨 후, 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 이용해 분석하였다. 사용된 가스크로마토그래피는 Agilent Technologies사의 7890A GC System을 이용하였으며, 질량분석기는 Agilent 5975C Inert XL MSD를 이용하였다. 사용 컬럼은 J&W 122-1334(30 m×250 μm×1.4 μm), 오븐온도는 초기 온도 50 °C에서 1 분간 유지시킨 후, 10 °C/min 속도로 220 °C까지 승온하여 총 분석시간 18분 동안 분석하였고, 이동기체는 He (11 mL/min)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 석유제품 내 TPH 패턴 분석

국내에서 생산, 유통되어지고 있는 28종의 석유제품의 TPH 패턴을 분석하기 위해 CH₂Cl₂를 이용하여 순수한 석유제품을 100배로 희석한 뒤, 가스크로마토그래피를 이용해 분석하였다. Fig. 1은 국내에서 생산,

유통되고 있는 석유제품의 TPH 분석결과를 보여주고 있다. 탄화수소 사슬의 길이가 짧은 휘발유의 경우, 짧

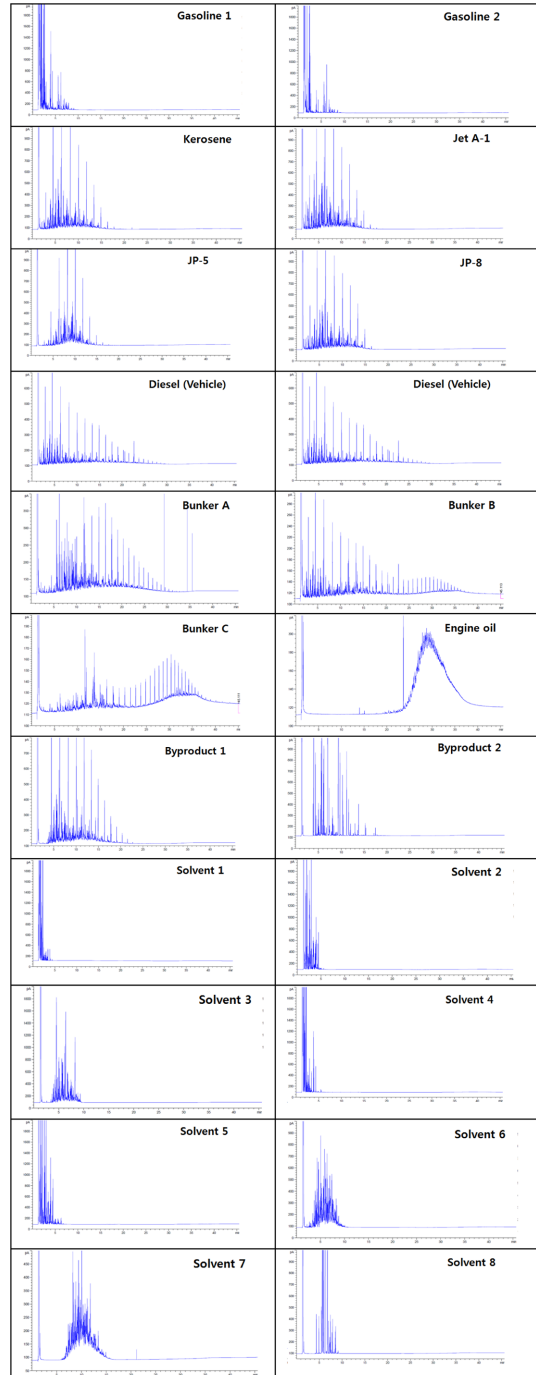


Fig. 1. Chromatograms of TPH in domestic petroleum product.

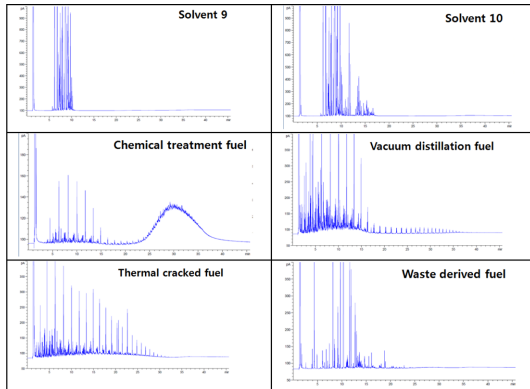


Fig. 1. Continued.

은 머무름시간(retention time)으로 앞쪽에서 분석된 반면, 탄화수소 사슬인 긴 석유제품들일수록 긴 머무름 시간에서 TPH가 분석되는 것을 알 수 있다. 특히 폐유 또는 폐유찌꺼기, 폐유기용제, 폐페인트 등과 같이 유류성분이 많이 함유되어 있는 유기폐기물을 정제, 재활용화하여 공장이나 보일러의 연료로 사용되어지고 있는 정제유와 재생연료유는 어떤 석유제품을 정제, 재생하였느냐에 따라 TPH 분석패턴이 좌우되었다.

3-2. 석유 제품 내 구간별 TPH 비율 분석

이들 국내 석유제품의 TPH의 크로마토그램(Chromatogram) 패턴 분석 외에 표준물질($C_8 \sim C_{40}$)을 이용하여 part A, B, C, D로 구분한 뒤, 이들의 비율을 Table 4와 같이 나타내었다. Part A는 시료주입 후 n-decane ($\sim C_{10}$)까지, part B는 n-decane부터 n-dodecane ($C_{10} \sim C_{12}$)까지, part C는 n-dodecane부터 n-hexatriacontane ($C_{12} \sim C_{36}$)까지, part D는 n-hexatriacontane 이후에서 분석되는 TPH의 총량(비율)을 분석하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 휘발유 1, 2호의 경우 Part A가 전체 TPH의 97% 이상을 차지하였고, 용제 1, 2, 4, 5호의 경우 Part A가 전체 TPH의 50% 이상을 차지하였으며, 엔진오일은 Part C가 대부분을 차지하였다.

또한 토양환경보전법에서는 $C_8 \sim C_{40}$ 구간의 TPH함량을 분석함으로써 토양 내 TPH 농도를 결정하는데, 크로마토그램에서 나타난 것과 같이 저비점 물질로 이루어진 휘발유(gasoline 1, 2), 저비점 용제(solvent 1, 2, 4, 5)의 경우, C_8 보다 비점이 낮은 물질로 이루어져, 이들 석유제품 내 전체 TPH를 분석하기가 힘들어, 실제보다 낮은 TPH 농도로 분석되는 것을 알 수 있다.

Table 2. Sectional TPH analysis from petroleum product

TPH ratio in Petroleum product	TPH ratio (%)			
	Part A	Part B	Part C	Part D
Gasoline (grade 1)	97	3	-	-
Gasoline (grade 2)	98	2	-	-
Kerosene	31	32	29	8
Jet A-1	21	36	43	-
JP-5	2	35	64	-
JP-8	3	26	71	-
Diesel (vehicle)	19	19	25	37
Diesel (marine)	7	14	30	49
Bunker A	2	6	41	51
Bunker B	2	9	35	54
Bunker C	1	4	16	79
Engine oil	1	3	90	6
Byproduct 1	39	32	22	7
Byproduct 2	39	52	7	2
Solvent (grade 1)	85	15	-	-
Solvent (grade 2)	55	42	2	1
Solvent (grade 3)	-	62	37	1
Solvent (grade 4)	72	23	3	2
Solvent (grade 5)	57	43	-	-
Solvent (grade 6)	48	51	1	-
Solvent (grade 7)	-	3	97	-
Solvent (grade 8)	-	86	14	-
Solvent (grade 9)	-	10	90	-
Solvent (grade 10)	1	7	91	1
Chemical treatment oil	-	-	91	9
Vacuum distillation oil	16	18	33	33
Thermal cracked oil	4	38	58	-
Waste derived fuel oil		5	95	-

3-3. 석유 제품 내 BTEX 분석

석유제품을 CH_2Cl_2 로 100배 희석시킨 후, 가스 크로마토그래피-질량분석기를 이용해 BTEX를 분석하였다. 분석결과와 신뢰성을 높이기 위해 저농도와 고농도의 검량곡선을 각각 작성하여 정량분석하였다. Table 3은 본 연구에서 사용한 석유제품에 대한 BTEX의 함량 분석결과를 나타내고 있다.

토양환경보전법에서는 휘발유에 대해서는 BTEX를

Table 3. BTEX analysis in petroleum product

Product	B (mg/L)	T (mg/L)	E (mg/L)	X (mg/L)	B:T:E:X
Gasoline (grade 1)	5013	9138	4469	19594	13:24:12:51
Gasoline (grade 2)	2744	16039	4098	20236	6:37:10:47
Kerosene	0	1536	1953	12203	0:10:12:78
Jet A-1	224	5028	1750	18732	1:20:7:72
JP-5	0	0	485	3606	0:0:12:88
JP-8	37	2208	2166	13025	0:13:12:75
Diesel(vehicle)	164	1847	2333	12727	1:11:14:74
Diesel(marine)	0	641	298	2517	0:19:9:72
Bunker A	101	708	329	2134	3:22:10:65
Bunker B	0	602	675	3907	0:12:13:75
Bunker C	0	7	0	482	0:1:0:99
Engine oil	0	0	0	0	-
Byproduct 1	0	153	0	1156	0:12:0:88
Byproduct 2	0	0	1010	30732	0:0:3:97
Sol (grade 1)	218	66020	5834	3662	0:87:8:5
Sol (grade 2)	2308	24444	5251	17917	5:49:11:35
Sol (grade 3)	0	768	983	5294	0:11:14:75
Sol (grade 4)	83	4549	20654	4045	0:16:70:14
Sol (grade 5)	7243	29328	5591	18236	12:49:9:30
Sol (grade 6)	0	33	85	20	0:24:62:14
Sol (grade 7)	0	0	0	0	-
Sol (grade 8)	0	0	43	7537	0:0:1:99
Sol (grade 9)	0	0	0	0	-
Sol (grade 10)	0	2411	0	0	0:100:0:0
Chemical treatment	0	99	0	0	0:100:0:0
Vacuum distillation	418	3321	6353	3626	3:24:46:27
Thermal cracked	0	382	473	3202	0:9:12:79
Waste derived fuel	627	478	321	4030	11:9:6:74

분석하도록 되어있고, 다른 유종은 TPH를 분석하도록 명시되어져 있다. 그렇기 때문에 석유제품 내 BTEX를 분석함으로써 토양오염의 원인자 및 유종을 판단하는 연구는 거의 알려진 바가 없다. 하지만 Table 3에서 보는 바와 같이 엔진오일, 용제 7, 9호를 제외한 대부분의 석유제품에는 BTEX가 포함되어져 있으며, 이들 비율(B:T:E:X)를 확인함으로써 어떤 유종의 토양오염인지 좀 더 정확한 판단의 기준으로 활용 가능하리라 판단된다. 또한 용제 1, 2, 4, 5와 같이 저비점물질이

토양에 누유되었을 경우, TPH만 분석하면 토양오염이 안된 것처럼 보일 수 있으나, BTEX를 분석함으로써 토양오염 여부를 정확히 판단할 수 있을 것이라 판단된다. 따라서 TPH와 BTEX의 상호 보완적 분석은 좀 더 정확한 유종판단의 기준으로 활용될 수 있다. 예를 들어 Table 2에서 보는 바와 같이 gasoline 1과 gasoline 2는 TPH 분석만으로는 거의 유사한 구간별 비율을 보임으로써 유종구분이 어려우나, Table 3의 시험시험결과에 볼수 있듯이 BTEX 함량 및 비율을 분석할 경우,

두 유종이 차이를 보임으로써 오염 원인자가 gasoline 1인지 gasoline 2인지를 구분하는 결정적 요인으로 활용될 수 있다.

4. 결 론

국내 토양오염의 대부분은 유류에 의한 오염으로 토양정화의 책임이 있는 오염원인자를 찾기 위해 오염 석유제품이 어떤 유종인지 분석하는 것은 매우 중요한 절차 중 하나이다.

본 연구에서는 기존 TPH 패턴분석으로 유종구분을 분석하는 단점을 보완하기 위해 국내 유통되고 있는 석유제품 내 TPH의 구간별 비율분석과 함께 BTEX의 함량 및 비율을 분석하였다.

분석결과, TPH 구간별(part A, B, C, D) 비율분석을 좀 더 정확한 유종해석 정보를 얻었으며, TPH 분석만으로는 토양오염을 확인하기 어려운 저비점용제 1, 2, 4, 5호의 경우, BTEX를 분석함으로써 토양오염 여부를 상호 보완할 수 있었다. 특히 일반휘발유와 고급 휘발유, 엔진오일과 용제 9호, 10호 등은 유사한 TPH 분석값을 보이지만 BTEX의 농도 및 비율(B:T:E:X)로부터 이들 유종을 구분이 가능하였다.

기존에 BTEX를 분석함으로써 토양오염해석에 대한 연구는 거의 알려진 바가 없지만 본 연구에서는 국내 유통되고 있는 석유제품 내 BTEX와 함량비율(B:T:E:X)을 분석함으로써 좀더 정확히 유종구분이 가능함을 볼 수 있었다. 본 연구결과는 추후 유류에 의해 토양오염이 발생되었을 경우, 쉽게 유종분석을 함으로써 토양의 오염원 규명 및 정화책임자 결정에 있어 적극 활용 가능

할 것이라 판단된다.

References

- [1] Ha, S. A., You, M. Y., "A study on treatment of a contaminated soil by oil using continuous system of high temperature heating element and microwave", *J. Soil & Groundwater Env.*, Vol. 17, No. 1, pp. 8-12, 2012.
- [2] Park, E. R., Lee, K. R., Seo, C. I., Cho, C. H., "A field study on the evaluation of slurping and bioaugmentation effect in petroleum contaminated area", *J. Soil & Groundwater Env.*, Vol. 17, No. 3, pp. 32-38, 2012.
- [3] Soil Environment Conservation Act, Degree of the Ministry of Environment-463.
- [4] The Ministry of Environment, Korea, <http://www.me.go.kr>.
- [5] Korean standard for the analysis of contaminated soil, The Ministry of Environment, Korea
- [6] Y. K. Lim, C. S. Jeong, K. W. Han, Y. J. Jang, Analysis of jet fuel for the judgment of soil polluter, *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 25, pp. 27-33, 2014.
- [7] Business act for quality standard, inspection method and inspection fee of petroleum product, Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2015-140.
- [8] Kim, H. L., "A study on the heating and cooling load in underground by prediction of underground temperature", Master Thesis, Dept. of Architectural Engineering, Kum-Oh National University of Technology, Korea, 2004.
- [9] Pinedo, J., Ibáñez, R., Lijzen, J. P. A., Irabien, Á., "Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbon and individual oil substances", *J. Environ. Manage.*, Vol. 130, pp. 72-79, 2013.