

유류 오염 토양 중 산화방지제 정성 분석을 통한 항공유(JP-8) 유종 판별

김용훈 · 이군택* · 장한전 · 조윤주 · 김문건 · 최재호 · 강지영

서울대학교 농업생명과학대학 농생명과학공동기기원

Identification of Jet fuel (JP-8) in Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil through the Qualitative Analysis of Antioxidants

Yonghun Kim · Goontaek Lee* · Hanjeon Jang · Yunju Jo

Moongun Kim · Jaeho Choi · Jiyoung Kang

NICEM, College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea

ABSTRACT

Accurate analysis of petroleum hydrocarbons in soil is an important prerequisite for proper source tracking of contamination. Identification of petroleum compounds is commonly carried out by peak pattern matching in gas chromatography. However, this method has several technical limitations, especially when the soils underwent biological, physical and chemical transformation. For instance, it is very difficult to distinguish jet fuel (JP-8) from kerosene because JP-8 is derivatized from secondary reaction between chemical agents (e.g. anti-oxidants, antifreezer and so on) and kerosene. In this study, an alternative method to separately analyze JP-8 and kerosene in the petroleum hydrocarbon contaminated soil was proposed. Qualitative analyses were performed for representative phenolic antioxidants [2,6-di-tert-butyl phenol (2,6-DTBP), 2,4-di-tert-butylphenol(2,4-DTBP), 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol (2,6-DTBMP)] using a two dimensional gas chromatograph mass spectrometer (2D GC×GC-TOF-MS). This qualitative analysis of antioxidants in soil would be a useful complementary tool for the peak pattern matching method to identify JP-8 contamination in soil.

Key words : Soil, Antioxidants, JP-8, Lubricants oil, Kerosene, Environmental forensic

1. 서 론

유류로 오염된 토양에서 유종의 판정은 오염원을 구별하기 위한 많은 요소 중에 가장 기초적이면서도 중요한 인자이다. 오염 유종을 판정하기 위하여 유종별로 특징적으로 나타나는 가스크로마토그램 상의 피크 패턴(peak pattern)을 비교하는 방법은 전통적으로 널리 사용되어 온 방법이다(Petrisor et al., 2005; Douglas et al., 2015; Alimi et al., 2003; Saber et al., 2005; Stout et al., 2005, Wang and Fingas, 2003). 토양에 오염된 유류는

생물·물리·화학적 풍화(weathering), 상간의 분배(distribution), 휘발(evaporation) 등의 작용을 통하여 유종별 특징적 피크 패턴 형성의 주요 기여 성분인 n-alkane 성분을 잃게 되므로 피크 패턴 비교 방법을 통한 유종의 구분을 어렵게 한다. 또한 유류 오염에 비교적 안정한 물질로 오염원 해석에 사용되는 Isoprenoid Ratio(C17/Pristan, C18/Phytan, Pristan /Phytan)도 오랜 시간 동안 풍화되고 생화학적 분해가 진행된 토양에서는 구분되기 어렵다. 특히 항공유는 등유에 다양한 기능성 첨가제를 혼합하여 만들기 때문에 전반적인 피크 패턴이 등유와 유사하여 이를 구분하는 것은 매우 어려우며(Fig. 1) 풍화작용을 받은 경우는 더욱 그러하다(Lim et al., 2014; Lim et al., 2017). 항공유의 경우 일반 유류와는 다른 극저온 환경에서 사용되는 경우가 발생하므로 첨가제로서 빙결방지제, 산화방지제, 금속불활성제, 부식방지제, 정전기방지제, 열안정화상제 등이 첨가되며 윤활유의 경우 본래의 기능을 강화하기 위하여 점도지수 향상제, 산화방지제, 기포방지제, 내

주저자: 김용훈, 선임연구원

공저자: 장한전, 연구원; 조윤주, 선임연구원; 김문건, 선임분석원; 최재호, 선임분석원; 강지영, 책임연구원

*교신저자: 이군택, 교수

Email: gtlee@snu.ac.kr

Received : 2022. 06. 14 Reviewed : 2022. 06. 20

Accepted : 2022. 07. 04 Discussion until : 2022. 10. 31

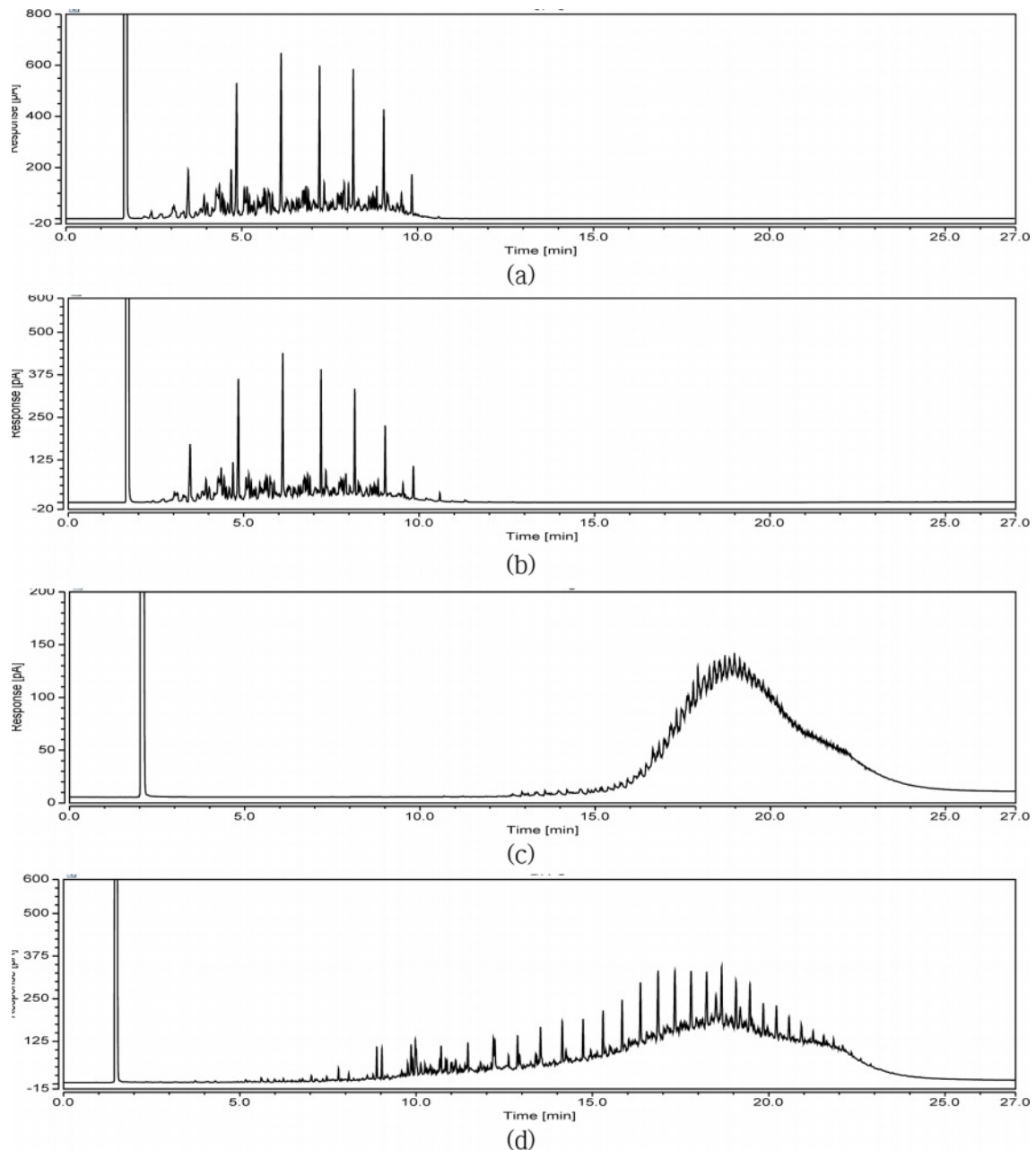


Fig. 1. Typical chromatogram of JP-8 (a), kerosene (b), lubricant oil (c) and bunker C oil (d).

마모성첨가제 등이 사용된다(Petroleum Information and Service Center(PISC), 2021; Taylor, 2008). 본 연구에서는 항공유에 특징적으로 산화방지제가 첨가된다는 점에 착안하여 크로마토그램 피크 패턴 비교 방법을 통해 등유 오염으로 의심되는 토양시료를 선별한 후 항공유(JP-8) 제조 과정에서 첨가되어 1차 산화방지제로서 연쇄생성반응 금지제 역할(산화열화반응억제)을 하는 폐놀계 산화방지제 2,6-di-tert-butyl phenol(2,6-DTBP), 2,4-di-tert-butylphenol

(2,4-DTBP), 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol(2,6-DTBMP) 3개 성분의 함유 여부를 정성적으로 평가하였다. 1차 폐놀계 산화방지제는 생성된 free radical을 탈취하여 안정화시키는 역할로 전자공여체의 역할을 하는 치환기가 있을 경우 산화방지능이 높고, 빛과 열에 안정성이 높아 광범위하게 사용되며 내열성, 내오염성 향상을 위해 다양한 종류의 치환기를 적용하는 연구가 이루어지고 있다(Yoo and kim, 1995; Lee, 2016). 다양한 물질로 구성된 유류

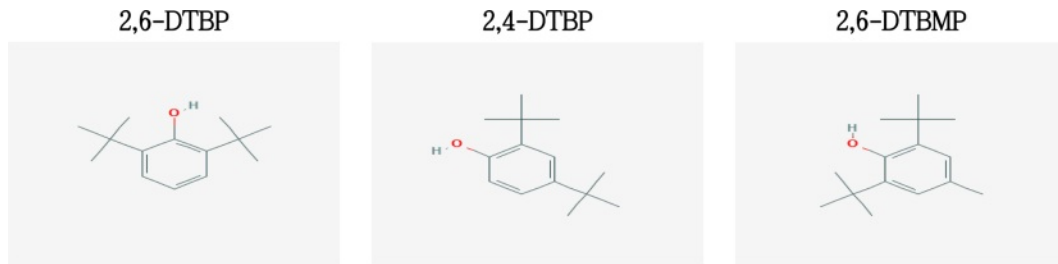


Fig. 2. Chemical structure of phenolic antioxidants.

Table 1. Analysis conditions of 2D GC×GC

| Parameters | Conditions | | |
|------------------------|--|----------------------|--|
| GC×GC | Agilent 6890 GC with a LECO Thermal Modulator and Secondary Oven | Injection volume | 0.2 µL |
| Primary column | DB-5 MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm | Split ratio | 200:1 |
| Primary oven program | 35°C (30 min), 2°C/min to 200°C, 5°C/min to 300°C | Carrier gas | He at a constant flow of 0.6 mL/minute |
| Secondary column | 2 m × 0.10 mm × 0.10 µm DB-17 | Modulator temp. | 30°C offset from primary oven |
| Secondary oven program | 40°C (30 min), 2.2°C/min to 221.5°C, 5°C/min to 321.5°C | Transfer line temp. | 250°C |
| Inlet temp. | 290°C | Modulation frequency | 2.5 seconds with a 0.6 second of hot pulse time |

의 피크를 분리하여 이들 산화방지제의 존재 여부를 확인하기 위하여 다차원 가스크로마토그래프-질량분석 방법(Multidimensional gas chromatograph - time of flight mass spectrometry, 2D GC×GC-TOF-MS)을 적용해 보았다. 본 연구를 통하여 피크 패턴의 유사성으로 인하여 기존의 유종 확인 방법으로는 구분이 어려운 등유와 항공유(JP-8) 오염 토양의 판별 방법을 제시하고 현장 오염 토양에 함유된 산화방지제(Antioxidant)에 대한 정성적 확인 가능한 항공유(JP-8) 오염 수준을 토양농도 기준의 유류 농도(mg/kg)로 제시하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 유종별 산화방지제 함유 정성 평가

국내 시판 유류에 포함된 페놀계 산화방지제 확인을 위하여 국내 4개 정유사 유류(휘발유/등유/경유)와 경유 차량용 윤활유, 병커C유, 항공유(JP-8)를 확보하여 디클로로 메탄으로 100배 희석 한 후 멤브레인 필터(Minisart filters, pore size 0.2 µm)로 여과하고 이를 2 µL 취하여 다차원 가스크로마토그래피 비행시간형 질량분석기(2D GC×GC-TOF-MS, Leco Inc.)에 주입하여 2,6-DTBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBMP 성분을 정성 분석하였다. 세부적인 기기분석

Table 2. Analysis conditions of TOF-MS

| Parameters | Conditions |
|--------------------|--|
| Mass analyzer | TOF (time of flight) |
| Ion source | Electron ionization at 70 eV |
| Mass Range (u) | 35 to 334 |
| Acquisition Rate | 200 spectra/second |
| Source Temp | 200°C |
| Fragment ion (m/z) | 191(2,6-DTBP, 2,4-DTBP), 205(2,6-DTBMP) |

조건은 Table 1과 Table 2에 나타난 바와 같다. 2D GC×GC-TOF-MS는 단일 컬럼을 사용하는 Single GC에서 분리하기 어려운 성분을 1차 비극성 컬럼에서 분리 후 극저온 모듈리(cryo-modulator)에서 시료를 트랩(trap)시킨 다음 2차 극성 컬럼으로 분리하는 방식으로 높은 분리도를 보임과 동시에 이온화된 모든 성분을 500 point/sec 이상의 스캔 속도(scan rate)로 수집 가능한 고분해능 분석 장비다. 수집된 모든 데이터는 ChromaTOF Software (4.51.6.0 optimized for pegasus, Leco Inc.)를 활용하여 TIC(total ion chromatogram)에서 분리하기 어려운 혼합 피크를 정제(Deconvolution)된 피크로 분리한 후 산화방지제 고유의 질량/전하비(191 m/z, 205 m/z) 값을 갖는 분자

및 조각 이온을 확인함으로써 산화방지제의 검출 여부를 판단하였다. 산화방지제 표준용액은 분말 형태의 제품 (Sigma Aldrich)인 2,6-DTBP(CAS 128-39-2, D 48400-25G), 2,4-DTBP(CAS 96-76-4, 137731-5G), 2,6-DTBMP (CAS 128-37-0, B1378-100G)를 Dichloromethane 으로 녹여 예상 측정 농도를 포함하는 검량선 범위 5 ng/mL~200 ng/mL 수준으로 단계별로 조제 하였다.

2.2. 유류 오염 토양에 대한 산화방지제 함유 여부 정성 평가

유류로 오염된 토양시료를 대상으로 전통적인 가스 크로마토그램 피크 패턴 비교 방법 및 2D GC×GC-TOF-MS를 이용한 산화방지제(antioxidant) 검출 방법을 적용하여 오염 유종에 대한 정성 평가를 수행하였다. 토양에 함유된 유류의 정성 분석은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 토양오염공정시험기준(NIER, 2018) 석유계총탄화수소 분석 방법(ES07552.1c)에 따라 초음파 추출 방법으로 전처리를 수행하여(Fig. 3) 탄화수소 C₈(octane)~C₄₀(tetracontane) 구간의 총량을 전체 적분한 후 피크 패턴의 유사성으로 1차 유종을 확인하였으며 패턴 분석 결과 등유(kerosene) 오염으로 추정되는 시료를 선별하여 상기와 동일한 방법에 따라 전처리 된 시험액을 2D GC×GC-TOF-MS에 주입하여 분석 후 산화방지제 고유의 질량/전하비(191 m/z,

205 m/z) 값을 갖는 분자 및 조각 이온을 확인하였다. 이를 통하여 최초 피크 패턴 비교 방법에 따라 등유(kerosene) 오염으로 추정되었던 토양시료에 대한 유종을 명확히 판단하고자 하였다. 본 실험에 사용된 탄화수소 표준액은 Accustandard社の n-alkan -standard(FTRPH 500 ug/mL) 제품을 사용하였고 전처리 과정 중 사용되는 모든 시약 및 추출용매는 Pesticide grade, GC grade 순도 이상의 제품을 사용하였다. 다차원 가스크로마토그래피의 분석 조건은 2.1의 시판 유류 분석에 적용된 방법과 같으며 Table 1과 Table 2에 나타난 바와 같다.

2.3. 토양 중 항공유(JP-8) 기원 산화방지제 정성 분석 가능 농도 평가

항공유(JP-8) 오염 토양에서 산화방지제 성분의 정성 가능 농도 수준을 확인하기 위하여 비오염 토양시료에 국내 TPH 정량한계 50 mg/kg에서 토양오염우려기준 2,000 mg/kg 수준까지 단계별로 항공유(JP-8)가 오염되도록 조제 하였다. 농도 범위에 따라 조제되어 균질화된 시료는 Fig. 3의 전처리 방법에 따라 처리하였으며 2D GC×GC-TOF-MS 장비로 분석 후 full scan 피크 중 산화방지제 고유의 정성 이온(m/z 191, 205) 피크를 확인하였다. 실험에 사용된 항공유(JP-8)는 토양오염 조사과정 중 확보된 유류를 사용하였으며 정성 분석을 위한 산화방지제 표준용

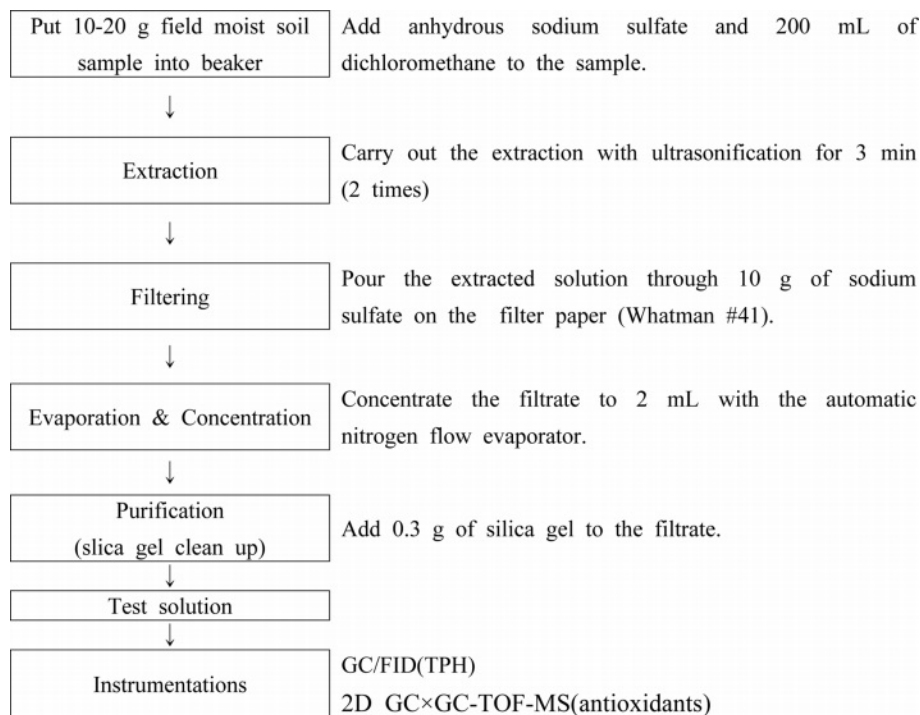


Fig. 3. Schematic diagram of sample pretreatment for the analysis of total petroleum hydrocarbon and antioxidants in soil.

액은 분말 형태의 제품(Sigma Aldrich)인 2,6-DTBP(CAS 128-39-2, D 48400-25G), 2,4-DTBP(CAS 96-76-4, 137731-5G), 2,6-DTBMP(CAS 128-37-0, B1378-100G)를 Dichloromethane 으로 녹여 예상 측정 농도를 포함하는 검량선 범위 5 ng/mL~200 ng/mL 수준으로 단계별로 조제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유종별 산화방지제 함유 정성 평가

다차원 가스크로마토그래피 비행시간형 질량분석기(2D GC×GC-TOF-MS)를 활용하여 국내 4개 정유사의 시판 유류 휘발유(Gasoline), 등유(Kerosene), 경유(Diesel), 경유 차량용 윤활유(Lubricant oil)와 중질유(Bunker C), 항공유(JP-8) 중의 폐놀계 산화방지제(2,6-DTBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBMP)에 대한 정성 분석을 수행하였다. 휘발유의 경우 A社の 제품에서 본 연구의 목적 성분은 아니지만 동일 폐놀계 산화방지제 일종인 3,5-DTBP 성분이 검출되었으며 B社 제품에서 2,6-DTBP 성분이 검출되었다. C社 제품에서는 2,4-DTBP, 2,6-DTBP 2개 성분이 검출되었으며 D社 제품에서는 2,4-DTBP 성분이 미량 검출되었으나 명확히 구분되기 어려웠다. 미량 검출된 D社 제품과 A社 제품의 검출 결과에서 알 수 있듯이 본 연구의 목적 성분이 아닌 여타 다른 성분(Hindered Arylamin 계, Phosphite 계, Thioester계)의 산화방지제도 유류의 사용 목적에 따라 제조 과정에서 사용될 수 있는 것으로 추정되었다. 등유와 경유의 경우는 4개 정유사 제품 모두에서 산화방지제 성분이 검출되지 않았으며 병커C유에서도 산화방지제 성분은 검출되지 않았다. 경유 차량용 윤활유의 경우는 2,6-DTBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBMP 3개 성분 모두가 검출되었으며 항공유(JP-8)에서는 2,4-DTBP, 2,6-DTBP 2개 성분이 검출되었다. 항공유(JP-8)에서 산화방지제 2종(2,4-

DTBP, 2,6-DTBP)이 검출되고 유지문 분석법(피크 패턴 비교 방법)으로 구분이 어려웠던 등유에서 이런 성분이 검출되지 않은 점은 토양오염 현장에서 유지문 분석법과 병행하여 항공유와 등유 오염을 구분할 수 있는 지표로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

항공유 중의 폐놀계 산화방지제의 분석과 관련하여 과거에는 GC-MS(SIM mode)를 이용한 방법 등이 주로 보고되었다(Bernabei et al., 2000; Lim et al., 2014). 이와 같은 1차원 GC 컬럼 분리과 Single Quadrupole 질량분석관을 연계한 방법(GC-MS)은 유분 제거 및 극성 분리 전처리 과정이 수행되지 않으면 비분해혼합물(Unresolved Complex Mixture, UCM) 봉우리(hump)에 가려 특정 성분을 검출하기 어렵다는 단점을 가지고 있다(Youn et al., 2018; Dietzel et al., 2005). 본 연구에 적용된 2D GC×GC-TOF-MS의 경우 서로 다른 두 개의 컬럼이 모듈레이터(modulator)를 매개로 연결되어 있어 첫 번째 컬럼에서 분리된 물질이 두 번째 컬럼을 통과하면서 다시 분리가 일어나므로 유류와 같이 많은 성분의 혼합물을 분리하는 측면에서 장점이 많은 방법이고(Kim, 2019), 일반적으로 크로마토그램 상에 분리되지 않는 UCM이 많은 경우 target 또는 non-target 성분 이온에 대한 질량분석 방법 역시 Single Quadrupole 방법 대비 TOF 방법이 우수하다고 알려져 있다(Libarondi and Binkley, 2010). 이와 같은 2D GC×GC-TOF-MS의 기기분석 상의 원리는 풍화가 심하게 진행되어 타 유종과 피크 패턴의 구분이 어렵거나 항공유와 같이 특성상 유지문의 패턴이 매우 유사한 유류를 근간으로 여타 화합물을 첨가하여 생산함으로써 기존의 유지문 비교 방법만으로 유종을 판별하기 곤란할 때 매우 유용한 대안적 방법으로 활용될 수 있다.

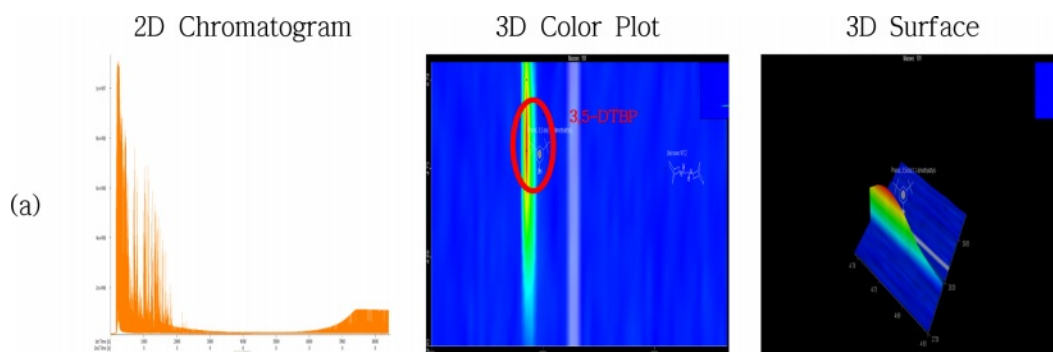


Fig. 4. 3D color plots of a commercial oil : (a) A Gasoline (b) B Gasoline (c) C Gasoline (d) D Gasoline (e) JP-8 (f) Bunker C (g) Lubricating oil. (h) Kerosene (i) Diesel.

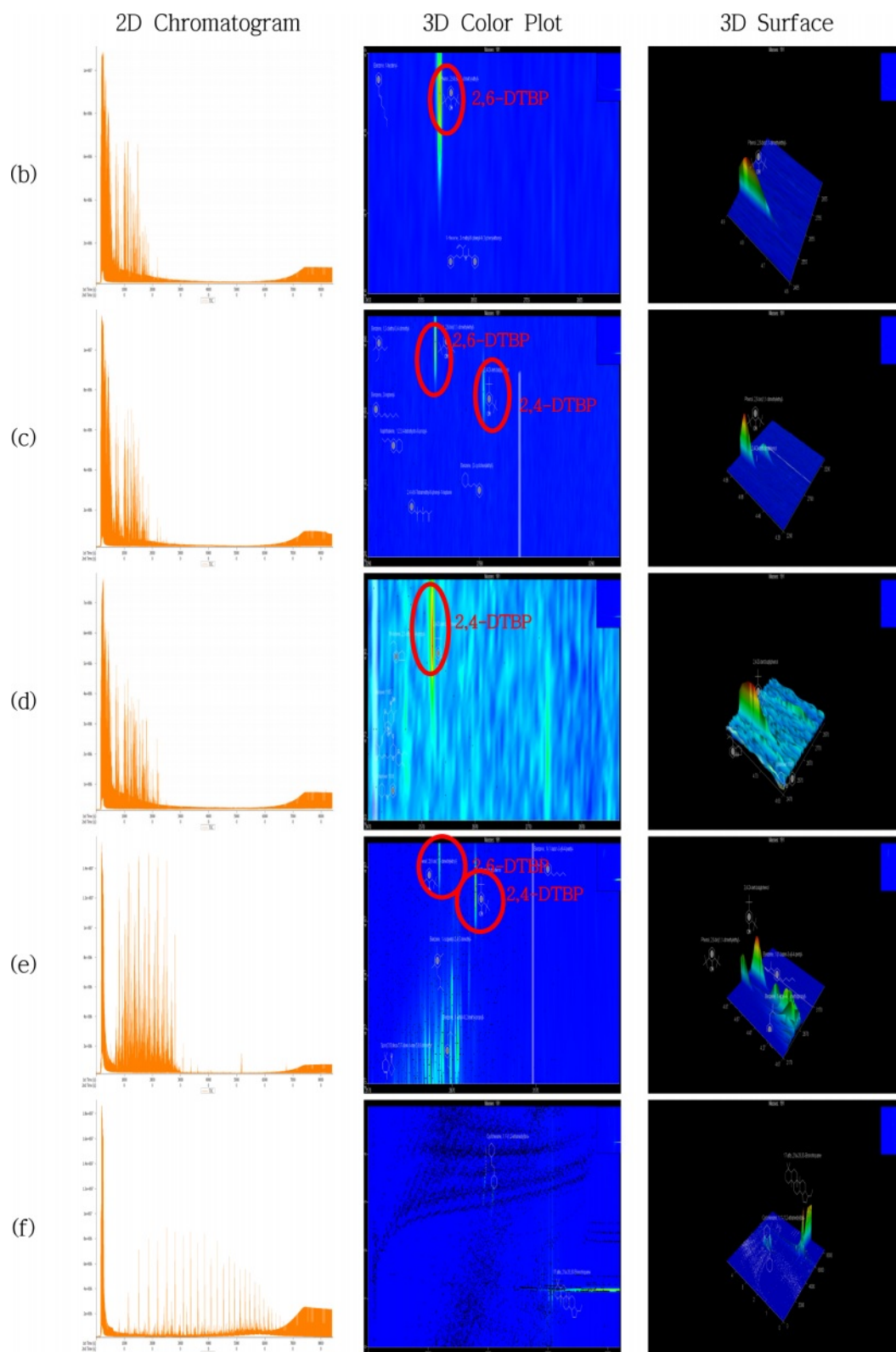


Fig. 4. continued

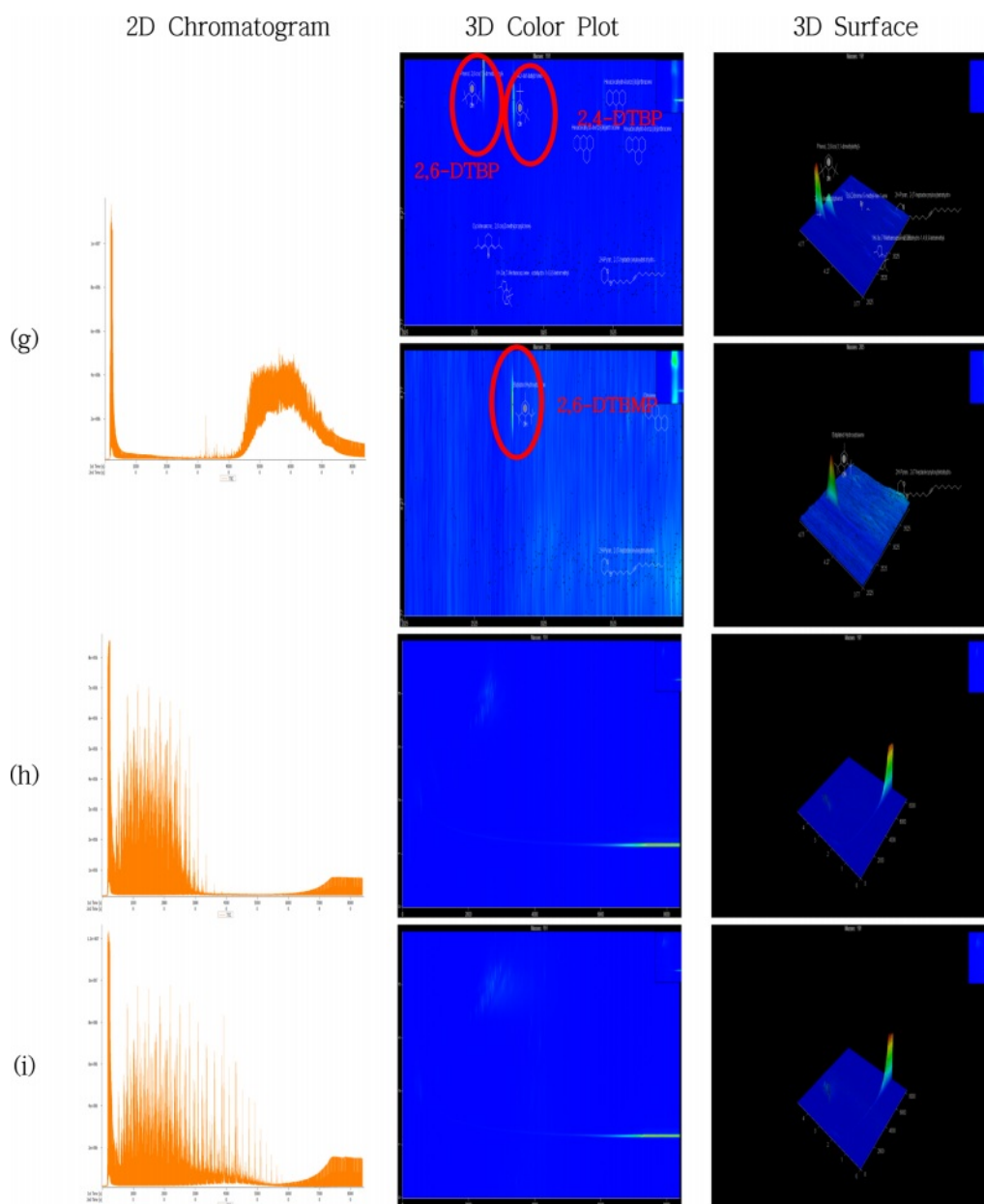


Fig. 4. continued

Table 3. Result of qualitative analysis of phenolic antioxidants in oil samples

| Sample | Anti oxidants | | | | Oil Type |
|--------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|
| | 2,6-DTBP (m/z 191) | 2,4-DTBP (m/z 191) | 2,6-DTBMP (m/z 205) | 3,5-DTBP (m/z 191) | |
| a | Not Detected | Not Detected | Not Detected | Detected | Gasoline |
| b | Not Detected | Not Detected | Detected | Not Detected | Gasoline |
| c | Detected | Detected | Not Detected | Not Detected | Gasoline |
| d | Not Detected | Detected | Not Detected | Not Detected | Gasoline |
| e | Detected | Detected | Not Detected | Not Detected | JP-8 |
| f | Not Detected | Not Detected | Not Detected | Not Detected | Bunker C |
| g | Detected | Detected | Detected | Not Detected | Lubricating Oil |
| h | Not Detected | Not Detected | Not Detected | Not Detected | Kerosene |
| i | Not Detected | Not Detected | Not Detected | Not Detected | Diesel |

3.2. 현장 유류 오염 토양에 대한 유종 정성 평가

토양오염공정시험기준(KMES, 2016) 석유계총탄화수소 (TPH) 분석 방법(ES 07552.1c)으로 시험하고 얻어진 크로마토그램 상의 피크 패턴(유지문)으로 판단해 볼 때 등유 오염으로 추정되는 6개의 현장 토양 시료를 선별하고 다차원 가스크로마토그래피 비행시간형 질량분석기(2D GC×GC-TOF-MS)를 이용하여 페놀계 산화방지제(2,6-DTBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBMP)에 대한 정성 분석을 수행하였다. 6개 시료에 대한 TPH 정량 분석 및 산화방지제 정성 분석 결과는 Table 4에 나타내었다. 6개 시료의 3D Plot을 확인한 결과, 모든 시료에서 1개 이상의 산화방지제가 검출되었다. 세부적으로는 토양시료 A, B, D에서는 2,4-DTBP, 2,6-DTBMP 2개 성분이 동시 검출되었고 토양시료 C, E, F에서는 2,4-DTBP 1개 성분만이 검출되었다. 항공유(JP-8)에서 검출되지 않은 2,6-DTBMP 성분이 검출된 A, B, D 시료의 경우 미량으로 추정되지만 2,6-DTBMP 성분이 검출되는 기타 유종(유탄유)과 혼재되어 있을 가능성이 높은 것으로 추정되며 C, E, F 시료와 같이 2,4-DTBP 성분만이 검출된 경우는 항공유(JP-8) 단독 오염원 가능성이 높은 것으로 판단된다. 그러나 E, F 시료의 경우는 Table 4와 Fig. 5에 나타난 바와 같이 다른 시료에 비하여 TPH의 농도가 높고 상대적으로 풍화의 정도가 심해 UCM 봉우리의 겹침 현상으로 인하여 2,6-DTBMP 성분이 확인되지 않았을 가능성도 있을 것으로 생각되며 또한 현장에 오염된 항공유와 실험에 사용된 것과는 산화방지제의 조성이 다를 수도 있을 것으로 판단된다. 산화방지제의 정성 분석 결과만으로 항공유(JP-8)의 오염으로 단정 짓기 어려우나 본 연구에 사용된 토양이 항공유에 의한 오염의 개연성이 높은 부지에서 채취된 점을 같이 고려한다면 2D GC×GC-TOF-MS에 의한 산화방지제 정성 분석 방법은 1D Chromatogram에서 구분 짓기 어려운 mono, di-aromatic 계열의 성분 분리가 가능하여 일반적으로 유지문 비교 분석 방식으로 항공

유가 등유로 판단되는 오류를 방지할 수 있는 보완적인 방법으로 활용 가능할 것으로 판단된다. 2D GC×GC-TOF-MS는 유류 오염 토양을 비극성용매로 추출하여 토양오염공정시험기준 석유계총탄화수소 분석 방법(ES 07552.1c)에 기술된 전처리 방법 외에 특별한 정제 과정 및 극성 분리 과정을 거치지 않고 기기분석 과정을 통하여 페놀류를 포함하는 mono-aromatic, di-aromatic 계열의 화합물을 3D Plot으로 확인할 수 있으므로 정성 분석 편의성 측면에서 Single Quadrupole 방식의 GC-MS에 비해 많은 장점이 있다고 판단된다. 항공유 중의 페놀계 산화방지제의 분석과 관련하여 과거에는 GC-MS(SIM mode)를 이용한 방법 등이 주로 보고되었다(Bernabei et al., 2000, Lim et al., 2014). 그러나 이와 같은 대부분의 연구 결과 들은 오염 토양을 대상으로 수행한 것이 아니고 주로 항공유 중의 산화방지제를 분석한 것들이고 대부분이었다. Single Quadrupole 방식의 GC-MS의 경우 특히 풍화(weathering)가 진행되어 크로마토그램 상 UCM이 차지하는 비율이 상대적으로 큰 경우에는 산화방지제 성분의 분리에 한계가 있을 것으로 판단된다.

3.3. 토양 중 항공유(JP-8) 산화방지제 정성 분석 가능 농도 평가

토양 중 산화방지제 검출 가능 유류 최저농도 확인을 위하여 항공유(JP-8)를 비오염 토양에 각각 50 mg/kg~2,000 mg/kg 농도 수준으로 조제 하여 측정 한 결과, 2,000 mg/kg 농도에서 2,4-DTBP 성분이 검출되었으며 이하 농도에서는 모두 불검출되었다. 일반적인 항공유(JP-4,5,7,8) 제조 과정에서 유류의 성상에 따라 산화방지제 첨가 비율이 17.2~24 mg/kg 수준(Axxonmobile aviation, 2018)으로 첨가되며 최대 24 mg/kg 수준을 넘지 않는다는 점을 고려할 때 항공유를 인위적으로 첨가되어 제조된 오염 토양(2,000 mg/kg)에 존재하는 산화방지제의 잔류 농도는 산술적으로 0.034~0.048 mg/kg 수준일 것으로 추정

Table 4. Result of qualitative analysis of phenolic antioxidants in soil samples

| Sample | Anti oxidants | | | Supposed oil Type ¹⁾ | Concentration of soil (TPH) (mg/kg) |
|--------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | 2,6-DTBP (m/z 191) | 2,4-DTBP (m/z 191) | 2,6-DTBMP (m/z 205) | | |
| Soil A | Not Detected | Detected | Detected | Kerosene | 135 |
| Soil B | Not Detected | Detected | Detected | Kerosene | 73 |
| Soil C | Not Detected | Detected | Not Detected | Kerosene | 230 |
| Soil D | Not Detected | Detected | Detected | Kerosene | 89 |
| Soil E | Not Detected | Detected | Not Detected | Kerosene | 12181 |
| Soil F | Not Detected | Detected | Not Detected | Kerosene | 602 |

¹⁾The oil type in soil were supposed by finger print analysis method(i.e. peak pattern matching analysis method).

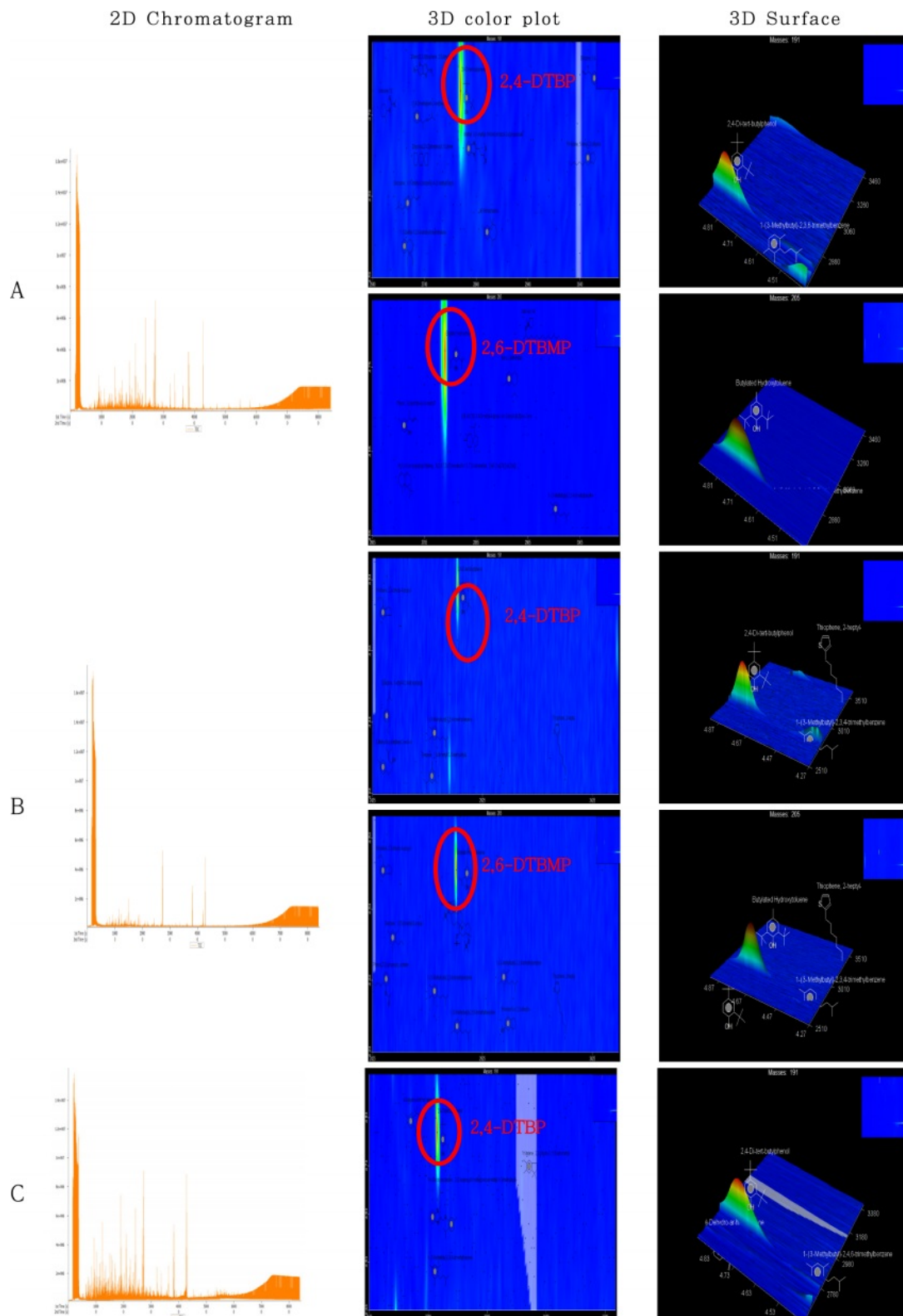


Fig 5. 2D Chromatogram and 3D color plot of antioxidant in soil (m/z191, 205).

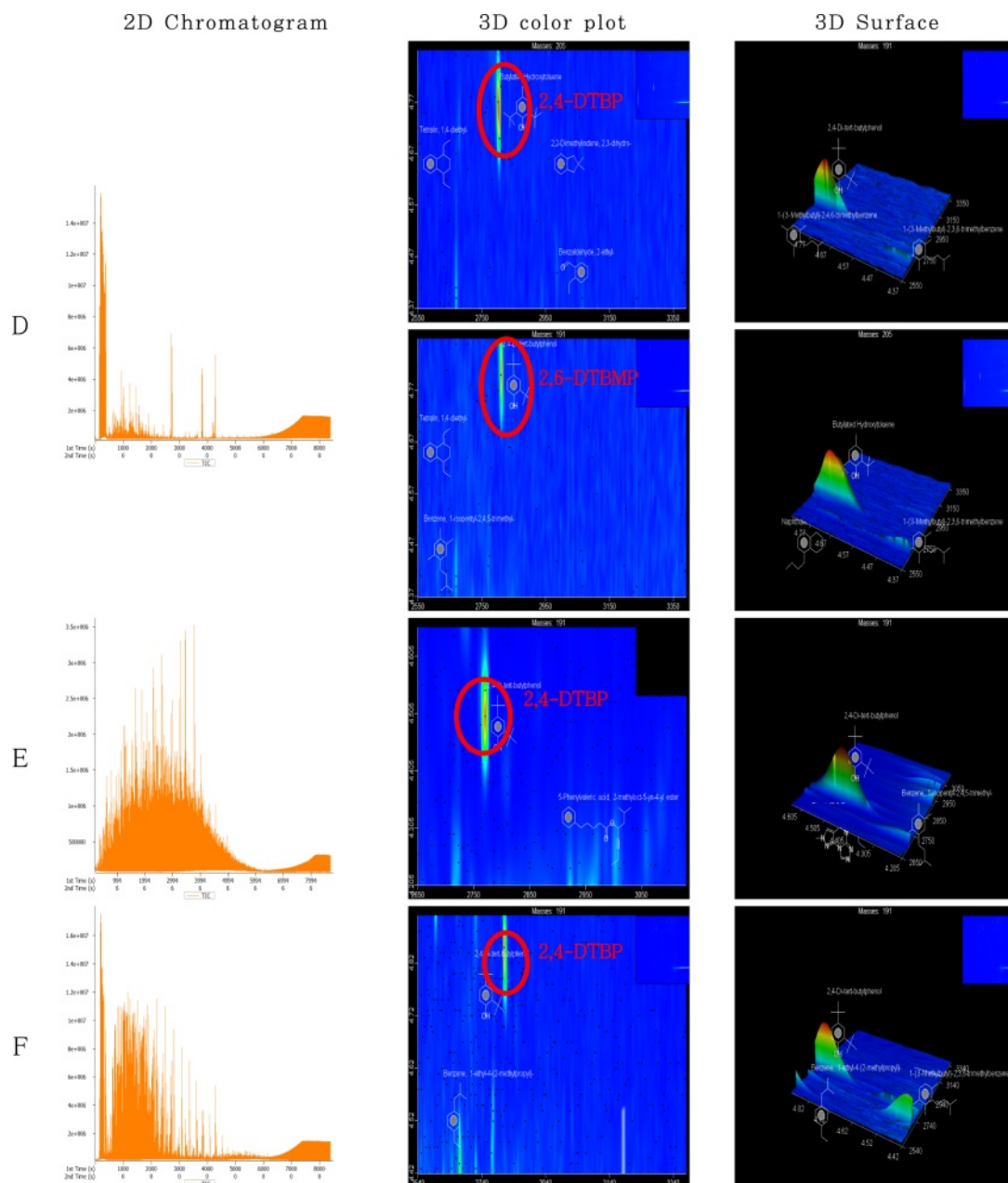


Fig. 5. continued

된다. 이는 Single Quadrupole 방식의 GC-MS를 활용하여 항공유가 아닌 산화방지제 개별성분에 대한 검출한계를 측정된 결과가 성분에 따라 0.1~1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위인 것을 고려할 때 이에 못 미치는 결과였다. 이와 같은 결과는 별도의 정제 과정이 없는 전처리의 특성상 이온화되어 주입된 다량의 화합물들이 1차(비극성), 2차(극성) 분리 과정에서 Background Noise signal을 높게 만들고 고농도의 시료에서 다량의 묻힘 피크(coeluting peak)가 출현하여 Decoconvolution 기능을 활용한 Peak finding 기능에 부

정적인 영향을 미친 것이 이유인 것으로 판단된다. 일반적으로 크로마토그램 상에 분리되지 않는 UCM이 많을 경우 TOF 방식의 질량분석 방법이 Single Quadrupole 방식 대비 target 또는 non-target 물질에 대한 선택성이 우수하지만 이와 같은 간섭이 적은 일반적인 단일 성분 정성 및 정량에는 Single Quadrupole 방식이 강점이 있다라는 점에 부합한다고 볼 수 있다(Libarondi and Binkley, 2010). 그러나 토양환경보전법상의 석유계총탄화수소(TPH)의 토양오염우려기준이 2,000 mg/kg이고 토양오염공정시

협기준에 기술된 TPH 전처리 방법을 적용하여 신속하게 분석 가능한 점, 유종의 판단이 주로 토양오염우려기준 초과 지역에서 요구되는 점 등을 고려할 때 2D GC×GC-TOF-MS를 활용한 산화방지제 정성 분석 방법은 전통적인 유지문 비교 방법과 더불어 등유와 항공유(JP-8)의 유종 구분에 효과적으로 적용 가능할 것으로 판단된다. 다만, Table 4에서 보는 바와 같이 항공유를 토양에 매질 첨가하여 조제된 표준시료를 활용한 연구내용과 다르게 현장 오염 토양에서는 2,000 mg/kg 이하의 TPH 농도 시료에서도 산화방지제 성분이 검출된 점은 향후 유류의 풍화 등 유류 오염 토양에서 산화방지제 성분의 정성 분석에 영향을 미칠 수 있는 여타 인자에 관한 연구가 필요하다는 점을 시사한다.

4. 결 론

본 연구에서는 등유에 기능성 첨가제가 혼합되어 제조되는 항공유(JP-8)의 특성에 근거하여 대표적인 기능성 첨가제인 페놀계 산화방지제(2,6-DTBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBMP)의 정성 분석을 통한 두 유종의 구분 방법에 대하여 연구하였다. 동일 유종에 첨가되어 제조되는 등유와 항공유(JP-8)는 현재 토양오염 유종 판별에 주로 사용되는 유지문 분석법(피크 패턴 비교 분석법)으로는 구분하기 매우 어렵다. 본 연구에서는 유류와 같이 다양한 성분으로 구성된 물질에 대한 정성 분석에 매우 유용한 다차원 가스크로마토그래프-비행시간형 질량분석기(2D GC×GC-TOF-MS)를 활용하여 항공유(JP-8) 중에 첨가된 페놀계 산화방지제 성분의 존재를 확인할 수 있었으며 등유 오염으로 추정된 현장 토양시료를 채취하여 동일한 방법으로 페놀계 산화방지제 성분을 정성적으로 확인하였다. 이는 기존의 유지문 분석 방법만으로는 식별이 어려웠던 등유와 항공유(JP-8)를 구분함에 있어 2D GC×GC-TOF-MS 방법의 적용상의 유용성을 확인한 결과라고 할 수 있다. 특히 본 연구에 적용된 2D GC×GC-TOF-MS 방법은 기존의 토양오염공정시험기준에 의한 전처리 방법을 활용하므로 별도의 특별한 전처리가 추가적으로 필요하지 않으면서 기기의 고분해능을 활용하여 미량성분을 정성할 수 있는 장점이 있다는 것을 확인하였다. 본 연구에서 확인된 토양 중 산화방지제가 검출 가능한 항공유(JP-8)의 최저 농도는 2,000 mg/kg 수준으로 나타났다. 별도의 정제 과정을 고려하지 않고 토양오염공정시험기준을 적용하여 항공유 오염 토양 중의 산화방지제 성분을 검출한 것은 의미가 크지만 2,000 mg/kg 미만의 오염 농도의 토양

에서의 정성 분석에 대한 보완적인 분석 방법 연구가 필요할 것으로 판단된다.

References

- Axxonmobile aviation, World Jet Fuel Specifications with Avgas supplement, 2008 edition. <http://large.stanford.edu/courses/2017/ph240/chhoa1/docs/exxon-2008.pdf>, 14/06/2022
- Alimi, H., Ertel, T., and Schug, B., 2003, Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants: literature review, *Environmental Forensics*, **4**(1), 25-38.
- Bernabei, M., Bocchinfuso, G., Carrozzo, P., and De Angelis, C., 2000, Determination of phenolic antioxidants in aviation jet fuel, *J. Chromatograph A*, **871**(1-2), 235-241.
- Dietzel, K.D., Campbell, J.L., Bartlett, M.G., Witten, M.L., and Fisher, J.W., 2005, Validation of a gas chromatography/mass spectrometry method for the quantification of aerosolized Jet Propellant 8, *J. Chromatography A*, **1093**(1-2) 11-20.
- Douglas, G.S., Emsbo-Mattingly, S.D., Stout, S.A., UhlerKevin, A.D., and McCarthy, J., 2015, Hydrocarbon Fingerprinting Methods, Introduction to Environmental Forensics(third edition), 201-309.
- Gaines, R.B., Frysinger, G.S., Hendrick-Smith, M.S., and Stuart, J.D., 1999, Oil spill source identification by comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(12), 2106-2112.
- Kim, W.B., Ahn, T.W., Paeng, K.J., Lee, D.S., Jeon, B.H., Kim, D.H., and Choi, J.J., 2019, Study on the cause of paraffin deposition using comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **6**, 613-621.
- Lee J.H., 2016, Properties and analysis of the antioxidants for food industry, *Food Science and Industry*, **49**(1), 13.
- Libarondi, M., Binkley, J., 2010 Comparing the capabilities of time-of flight and quadrupole mass spectrometers, LCGC supplements, Special issues, **8**.
- Lim, Y.K., Jeong, C.S., Han, K.W., and Jang, Y.J., 2014, Analysis of jet fuel for the judgment of soil polluter, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(1), 27-33.
- Lim, Y.K., Kim, J.M., Kim, J.R., and Ha, J.H., 2017, Interpretation of contaminated soil by complex oil, *J. Soil Groundw. Environ.*, **22**(1), 13-17.
- Lissitsyna, K., Huertas, S., Quintero, L.C., and Polo, L.M., 2014, PIONA analysis of kerosene by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry, *Fuel*, **116**, 716-722.
- NIER (National Institute of Environmental Research), 2018, Notification, No.2018-53, Republic of Korea.

- Petrisor, I., 2005, Fingerprinting in environmental forensics, *Environmental Forensics*, **6**(2), 101-102.
- Petroleum Information and Service Center (PISC), 2021, *Petroleum Common Sense*, **3**, 79.
- Saber, D.L., Mauro, D., and Sirivedhin, T., 2005, Applications of forensic chemistry to environmental work, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **32**(11-12), 665-668.
- Taylor, S.E., 2008, Component interactions in jet fuels : fuel system icing inhibitor additive, *Energy Fuels*, **22**(4), 2396-2404.
- TOFWERK, 2022, www.tofwerk.com/advantages-time-of-flight-mass-spectrometry-over-quadrupole-ms, 14/06/2022
- Stout, S.A., Douglas, G.S., Uhler, A.D., McCarthy, K., and Emsbo-Mattingly, S.D., 2005, Identifying the source of mystery waterborne oil spills-a case for quantitative chemical fingerprinting, *Environmental Claims Journal*, **17**(1), 71-88.
- Wang, Z. and Fingas, M.F., 2003, Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques, *Marine Pollution Bulletin*, **47**, 423-452.
- Youn, J.M., Jang, Y.M., Yim, E.S., Kim, S.L., and Kang, Y., 2018, Determination of additives content in aviation turbine fuel using multi-dimensional GC-MS, *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, **35**(4), 1260-1268.
- Yoo, C.S. and Kim, G.N., 1995, Applications and trends in the development of antioxidants, *Polymer Science and Technology*, **6**(2), 128-136.