

복합유류 토양오염에 따른 유종 해석

임영관* · 김지연 · 김완식 · 이정민

한국석유관리원 석유기술연구소

The Interpretation of Petroleum Species from Contaminated Soil by Complex Oil

Young-Kwan Lim* · Ji-Yeon Kim · Wan-Sik Kim · Jeong-Min Lee

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

ABSTRACT

Clean soil environment is of crucial importance to sustain lives of ecosystem and humans. With rapid industrialization, there has been a great increase of soil contamination by accidental releases of petroleum products. In general, soil remediation is an expensive and time-consuming process as compared to cleanup of water and air. Moreover, determining the source and responsible parties of soil pollution often turns into legal conflicts and that further delay the cleanup process of contaminated sites. In practice, total petroleum hydrocarbon (TPH) analysis has been employed to determine the petroleum species and to track down the responsible polluters. However, this approach often suffers from differentiating similar TPH species. In this study, we analyzed TPH chromatogram patterns of 24 domestic petroleum products in specific carbon ranges (~C₁₀, C₁₀ - C₁₂, C₁₂ - C₃₆, and C₃₆~) and the fractional changes of THP ratio in the mixture products of gasoline, kerosene and diesel. The proposed TPH analysis method in this study could serve as a useful tool to better analyze the petroleum species in soils contaminated with complex oil mixtures, and ultimately be used to identify the polluters of soil.

Key words : Soil contamination, Petroleum, TPH, Complex oil contamination, Fractional analysis

1. 서 론

토양오염물질을 저장하는 시설 중 토양을 심각하게 오염시킬 우려가 있는 특정토양오염관리대상시설은 2016년 기준 21,877개 업체가 신고되어졌으며, 이중 21,399업체 (98.2%)가 석유류를 취급하는 시설이며, 특히 14,169업체 (66.8%)가 주유소로 등록되어져 있다(SGIS; Soil groundwater information system). 석유류를 취급시설이 특정토양오염관리대상시설 대부분을 차지하기 때문에 국내에서 토양오염은 유류에 의한 오염이 가장 큰 비중을 차지하고 있다(KEITI, 2016). 토양환경보전법에서는 유류에 의해 토양이 오염되었을 경우, TPH(total petroleum hydrocarbon)와 B·T·E·X(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)를 분석하도록 규정하고 있으며, 가솔린(gasoline)에 의한 오

염일 경우 B·T·E·X를, 다른 석유제품에 의한 오염일 경우 TPH를 분석하도록 규정하고 있다(Soil Environment Conservation Act, 2016).

토양오염공정시험기준에서는 유류에 의해 오염되었을 경우, 가스크로마토그래피(gas chromatography)를 이용해 토양 내 TPH의 유형(pattern)을 분석함으로써, TPH가 빠른 시간(retention time)에 검출되면 등유와 같은 저비점 유류(light oil), 늦게 검출되면 경유와 같은 고비점 유류(heavy oil)로 판단할 수 있다고 언급하고 있다(Korea standard for the analysis of contaminated soil, 2013).

하지만 최근 다양한 석유제품이 국내에서 생산, 유통되고 있으며, 이들 중 몇몇 유종은 같은 유분(oil fraction)을 사용하기 때문에 TPH 패턴은 매우 유사한 경향을 보이며, 이로 인해 기존 토양오염공정시험기준의 시험방법

*Corresponding author : yklim92001@kpetro.or.kr

Received : 2018. 10. 11 Reviewed : 2018. 11. 14 Accepted : 2018. 11. 27

Discussion until : 2019. 4. 30

으로는 유종구분에 어려움이 있다. 실제로 우리 연구팀에서는 항공유는 등유 유분에 미량의 산화방지제(oxidation inhibitor), 빙결방지제(anti-icing additive), 정전기방지제(static dissipater) 등 다양한 기능성첨가제를 일정비율로 첨가하여 제품을 생산하기 때문에 TPH 패턴만으로는 등유와 항공유를 구분하기 힘들다고 발표하였다(Lim et al. 2014).

토양이 석유제품에 의해 오염되었을 경우, 어떠한 석유제품에 의한 오염인지에 따라 최적의 정화방법을 결정할 수 있다. 또한 석유제품 저장시설이 밀집된 산업지역 등의 경우, 어떠한 석유제품에 의한 오염인지 분석함으로써 토양오염원인자 판별의 기준으로 활용하고 있다(Lim et al. 2012). 따라서 이러한 이유로 토양 내 오염 석유제품에 대한 다양한 정밀분석법이 연구, 발표되고 있다.

Pinedo 그룹에서는 네덜란드에서 62개의 토양시료를 채취한 후, 이들 토양시료에 함유된 유류성분인 TPH, B·T·E·X 및 다고리방향족화합물(PAH, poly aromatic hydrocarbon)을 분석함으로써 토양오염여부를 판단하였다(Pinedo et al., 2013). 하지만 Pinedo 그룹의 연구에서는 석유제품 내 포함된TPH, B·T·E·X 및 다고리방향족 함량에 대한 분석만을 진행하였으며, 유사한 TPH 패턴을 보이는 석유제품 또는 석유제품의 복합오염이 발생할 경우, 오염원이 어떤 석유제품인지 판단하는 데에는 한계가 있다.

또한 Weghe 그룹에서는 2-Dimensional 가스크로마토그래피를 이용해 토양 내 유류성분 중 방향족(aromatics) 화합물과 지방족(aliphatics) 화합물에 대한TPH에 대한 구간별 분석(fractional analysis)뿐만 아니라 유류 내 미량 유기화합물에 대한 분석을 진행함으로써, 오염유류에 대한 분석을 보다 정밀하게 수행하였다(Weghe et al., 2006).

하지만 이 역시 석유제품의 복합오염에 대한 해석에는 한계가 있다.

국내의 석유류를 취급하는 산업지역, 특히 주유소와 같이 다양한 석유제품을 다루는 특정토양오염관리대상시설의 경우 단일 석유제품에 의한 토양오염이 아닌 복합 유종에 의한 토양오염이 발생될 수 있다. 또한 토양오염 원인자가 불명확한 경우, 토양정화의 책임자 판별에 있어 큰 어려움이 발생되고 있다(Cho, 2005).

본 연구에서는 앞선 석유제품 별 TPH에 대한 구간별 분석에서 그치지 않고, 복합유류오염에 따른 유종해석 및 유종별 오염정도를 확인하기 위해 유종별 혼합시료에 대한 TPH 패턴 및 구간분석을 시도하였다. 토양환경에 따라 석유제품의 풍화, 분해속도 및 흡착의 정도 등이 달라질 수 있으나, 순수한 석유제품 별 분석이 선행되어야 하기 때문에, 본 연구에서는 토양에 인위적인 오염없이 액상형태의 순수한 석유제품에 대한 분석을 진행하였다.

2. 연구방법 및 내용

2.1. 사용 석유제품

본 연구에서 사용된 석유제품은 국내에서 생산, 유통되고 있는 휘발유(일반휘발유, 고급휘발유), 등유, 항공유(JP-5, JP-8, Jet A-1), 경유(자동차용 경유, 선박용 경유), 중유(A, B, C type), 엔진오일, 부생연료유(1호(kerosene type), 2호(heavy oil type)), 용제1호 ~ 10호를 사용하였다. 이들 석유제품은 Table 1에서와 같이 서로 다른 제조사에서 생산된 제품이며, 제조사에 따라 TPH 및 B·T·E·X의 분석결과에서 다소 차이를 보일 수 있다.

Table 1. Petroleum products list in the study

Product	Manufacture	Product	Manufacture
Gasoline (grade 1)	S-Oil	Byproduct 1	Hanwha-Total
Gasoline (grade 2)	S-Oil	Byproduct 2	LG Chem. Co.
Kerosene	SK Energy	Solvent (grade 1)	Dongsung Chemical Co.
Jet A-1	SK Energy	Solvent (grade 2)	Dongsung Chemical Co.
JP-5	GS Caltex	Solvent (grade 3)	Hanwha-Total
JP-8	SK Energy	Solvent (grade 4)	Dongsung Chemical Co.
Diesel (vehicle)	SK Energy	Solvent (grade 5)	Hanwha-Total
Diesel (marine)	SK Energy	Solvent (grade 6)	Eil
Bunker A	GS Caltex	Solvent (grade 7)	Eil
Bunker B	GS Caltex	Solvent (grade 8)	Hanwha-Total
Bunker C	SK Energy	Solvent (grade 9)	Hanwha-Total
Engine oil	Mobil	Solvent (grade 10)	Hanwha-Total

2.2. TPH 패턴 분석

국내 토양오염공정시험기준에서는 토양 내 TPH 성분을 디클로로메탄(CH₂Cl₂, dichloromethane)으로 추출하는 전처리를 거친 후, 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하도록 규정하고 있다. 하지만 본 연구의 목적은 각각의 석유제품에 대한 TPH 패턴 확인이기 때문에 석유제품 원액을 전처리 없이 가스크로마토그래피를 이용해 분석하였다. 가스크로마토그래피는 Agilent Technologies사의 7890A GC System를 사용하였으며, 컬럼(column)은 HP-ULTRA 2(19091B-102, 25 m × 0.2 mm × 0.33 micron)을 사용하였다. 오븐 온도조건은 초기온도 50°C에서 2분간 유지시킨 후, 12°C/min 속도로 310°C까지 승온하여 22분간 유지시켰다. 검출기는 불꽃이온화검출기(FID; flame ignition detector), 이동기체(carrier gas)는 N₂(0.4 mL/min)를 이

용하였으며, 총 분석시간 45.7분 동안 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석유제품 내 TPH 패턴 분석

국내 24종의 석유제품을 가스크로마토그래피를 이용해 TPH 패턴을 분석하였다. 앞서 언급했듯이, 실제 토양 내에서 오염된 유류는 다양한 토양환경 조건에 따라 풍화가 진행되어, 분석결과가 달라질 수 있다. 하지만 순수한 석유제품에 대한 분석결과에 대한 정보가 있어야, 판단기준으로 활용할 수 있기 때문에 순수한 석유제품에 대한 분석을 실시하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 국내 석유제품의 TPH 분석결과를 보여주고 있다. 탄화수소 사슬의 길이가 짧은 저

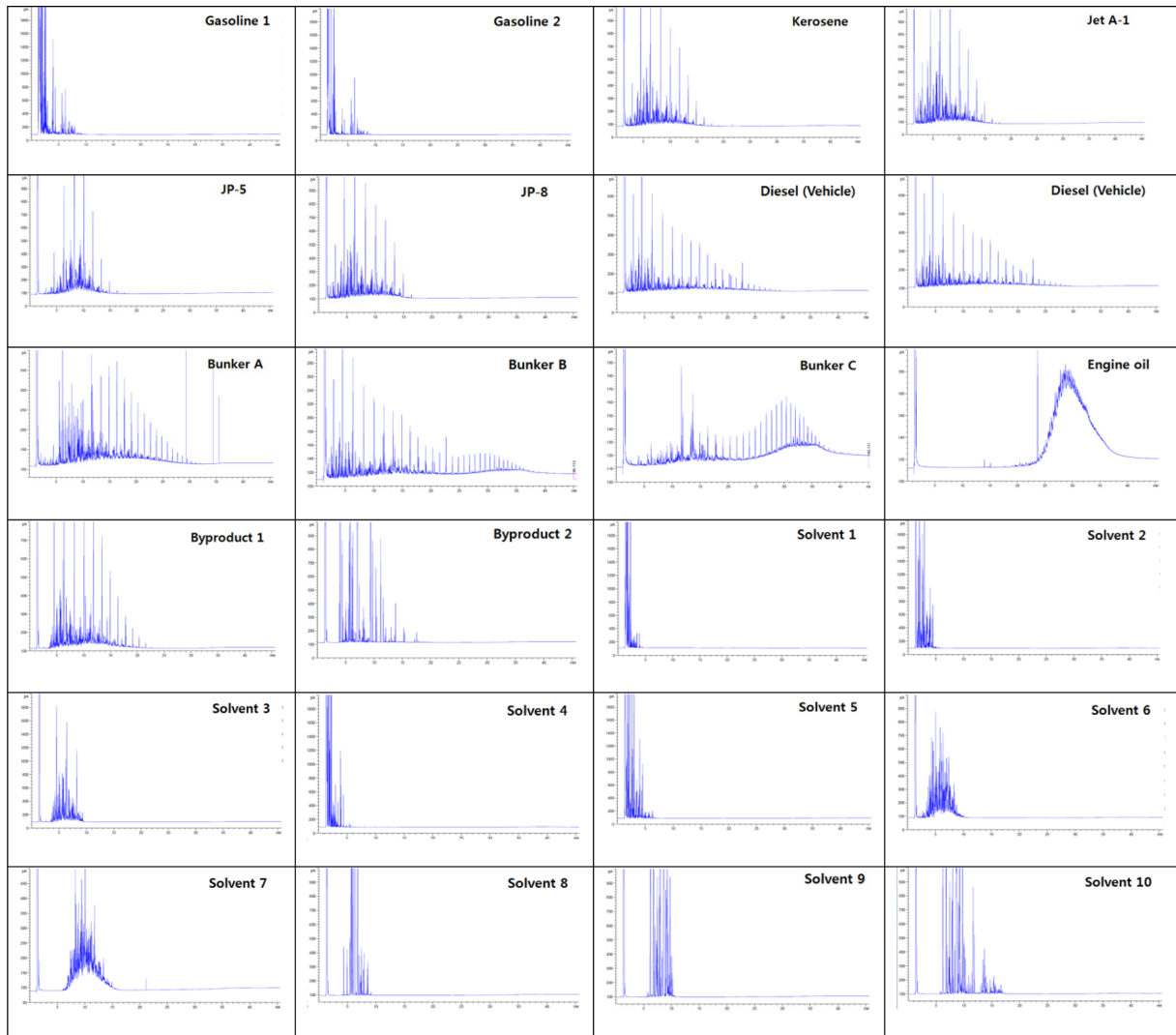


Fig. 1. Chromatograms of TPH in domestic petroleum product.

비점(low boiling point) 휘발유의 경우, 짧은 머무름시간(retention time)으로 TPH가 일찍 검출된 반면, 탄화수소 사슬인 긴 고비점 석유제품들일수록 TPH가 긴 머무름시간에서 분석되는 것을 볼 수 있다. 또한 TPH 패턴만으로는 일반휘발유(gasoline 1)과 고급휘발유(gasoline 2)의 구분이 어려우며, 등유(kerosene)와 항공유(Jet A-1, JP-8)의 구분이 어려운 것을 알 수 있다(Lim et al., 2014).

3.2. 석유 제품 내 구간별 TPH 비율 분석

앞선 석유제품의 TPH의 크로마토그램(Chromatogram) 패턴을 분석한 후, 표준물질($C_8 \sim C_{40}$)을 이용하여 전체 TPH 크로마토그램을 part A~D로 구분한 뒤, 이들의 구간별 비율을 Table 2와 같이 나타내었다. Part A는 시료주입 후 n-decane($\sim C_{10}$)까지, Part B는 n-decane ~ n-dodecane($C_{10} \sim C_{12}$), Part C는 n-dodecane ~ n-hexatriacontane($C_{12} \sim C_{36}$), Part D는 n-hexatriacontane 이후에서 분석되는 TPH의 총량(비율)을 분석하였다(Lim et al., 2014). Table 2

에 나타난 것과 같이 저비점 석유제품인 휘발유 1, 2호의 경우 Part A가 전체 TPH의 87% 이상을 차지하였고, 저비점 석유제품인 용제 1, 2, 4, 5호의 경우도 이와 유사하게 Part A가 전체 TPH의 99% 이상을 차지하였다. 반면에 고비점 석유제품인 Bunker C와 엔진오일은 Part C가 각각 71%와 82%를 차지하였다. 또한 중유(Bunker A, B, C)와 엔진오일만 C_{36} 이상의 성분을 포함하는 것을 알 수 있다.

또한 토양환경보전법에서는 TPH함량을 $C_8 \sim C_{40}$ 구간에서 분석되는 모든 물질의 합을 토양 내 TPH 농도로 결정하는데, Table 1과 Fig. 1에 나타난 것과 같이 저비점 물질로 이루어진 휘발유(gasoline 1, 2)와 저비점 용제(solvent 1, 2, 4, 5)의 경우, C_8 보다 비점이 낮은 물질(C_7 이하 물질)로 이루어져, 이들 석유제품 내 전체 TPH를 분석하기가 힘들어, 실제 토양 내 함유되고 있는 석유제품의 농도보다 낮은 TPH 농도로 분석되는 것을 알 수 있다.

Table 2. Sectional TPH analysis of domestic petroleum product

TPH ratio in Petroleum product	TPH ratio (%)			
	Part A	Part B	Part C	Part D
Gasoline (grade 1)	94	5	1	-
Gasoline (grade 2)	87	10	3	-
Kerosene	28	37	35	-
Jet A-1	27	37	36	-
JP-5	9	51	40	-
JP-8	37	35	38	-
Diesel (vehicle)	16	16	68	-
Diesel (marine)	5	11	84	-
Bunker A	-	-	-	-
Bunker B	3	10	46	11
Bunker C	1	2	71	26
Engine oil	-	-	82	18
Byproduct 1	16	26	58	-
Byproduct 2	21	63	16	-
Solvent (grade 1)	100	-	-	-
Solvent (grade 2)	100	-	-	-
Solvent (grade 3)	50	49	1	-
Solvent (grade 4)	99	-	1	-
Solvent (grade 5)	99	1	-	-
Solvent (grade 6)	48	51	1	-
Solvent (grade 7)	-	39	61	-
Solvent (grade 8)	48	52	-	-
Solvent (grade 9)	8	89	3	-
Solvent (grade 10)	6	73	21	-

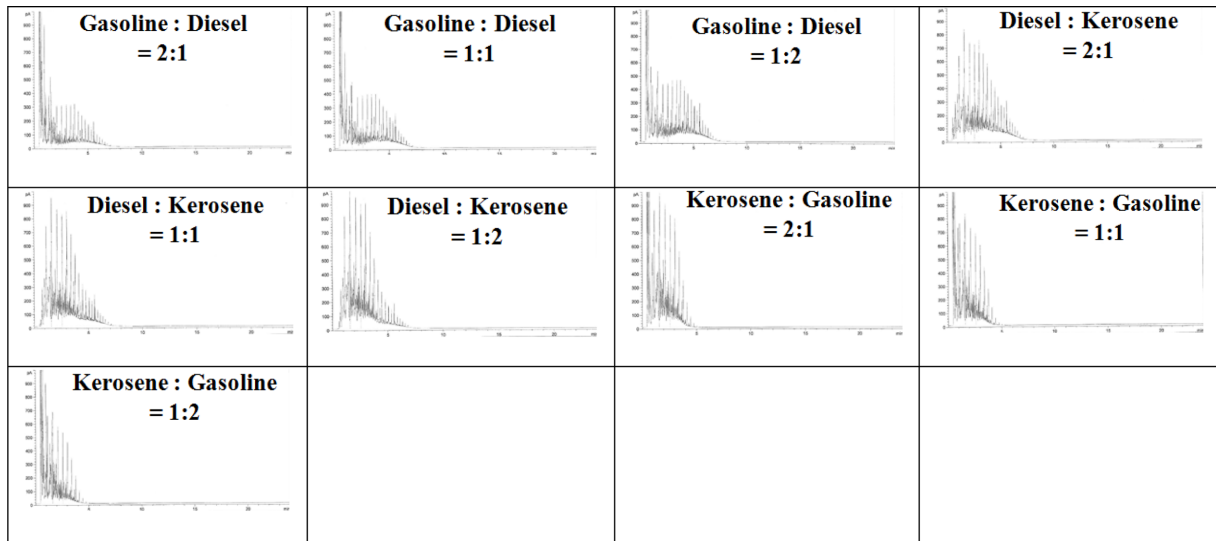


Fig. 2. Chromatograms of TPH in mixed petroleum product.

Table 3. Sectional TPH analysis of domestic petroleum product

TPH ratio in Petroleum product	TPH ratio (%)			
	Part A	Part B	Part C	Part D
Gasoline (100%)	94	5	1	-
Gasoline : Diesel (2:1)	63	10	27	-
Gasoline : Diesel (1:1)	51	11	38	-
Gasoline : Diesel (1:2)	41	12	47	-
Diesel (100%)	16	16	68	-
Diesel : Kerosene (2:1)	22	22	56	-
Diesel : Kerosene (1:1)	23	27	50	-
Diesel : Kerosene (1:2)	24	30	46	-
Kerosene (100%)	28	37	35	-
Kerosene : Gasoline (2:1)	46	29	25	-
Kerosene : Gasoline (1:1)	59	23	18	-
Kerosene : Gasoline (1:2)	70	18	12	-

3.3. 유종혼합에 따른 TPH 분석

단일 유종의 오염일 경우, 앞선 석유제품 내 TPH의 패턴 및 구간별 비율로부터 어떤 석유제품인지 판별할 수 있다. 하지만 복합 유종의 오염일 경우 앞선 분석만으로 유정판별을 하는데 한계가 있다. 따라서 대표적 유종인 휘발유, 경유, 등유를 비율 별 혼합한 뒤, TPH를 분석하였다.

Fig. 2에서 보는 것과 같이 휘발유에 경유를 일정 비율로 혼합하여 TPH를 분석할 경우, 경유혼입비율이 높아질수록 휘발유의 주성분이 포함되어 있는 part A의 비율이 낮아지고, 상대적으로 경유의 주성분이 포함되어 있는 part C의 비율이 높아지는 것을 볼 수 있다. 등유에 휘발유를

일정비율로 혼합할 경우, 휘발유 혼입비율이 높아질수록 part A의 비율이 높아지는 것을 볼 수 있다. Table 3은 앞선 Fig. 2에서 보여주는 크로마토그램에 대한 구간별 TPH 함량을 보여주고 있다.

Fig. 3은 유종의 혼합에 대한 특정 구간의 변화정도를 표현하였다. 석유제품은 단일성분이 아닌 수백가지 분자의 혼합물 형태이며, 휘발유와 등유, 등유와 경유는 공통의 성분을 포함하고 있다. 따라서 혼합비율 별 구간의 상승률이 정비례하지는 않지만, 특정 유종의 혼합비율이 높아질수록 특정 구간(Part C)의 면적비가 증가함을 알 수 있다.

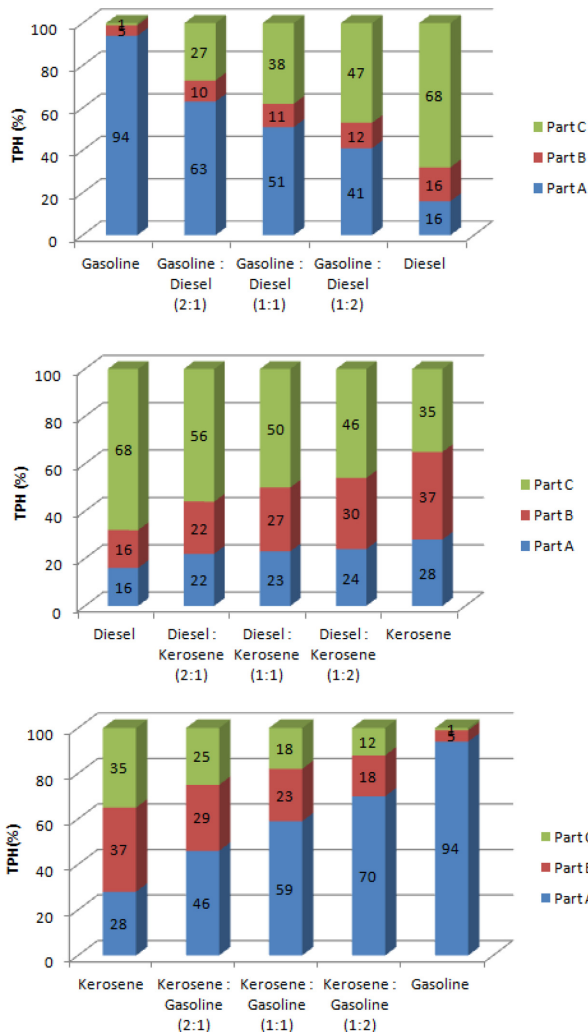


Fig. 3. Quantitative analysis of oil species using fractional interpretation.

4. 결 론

국내 토양오염 원인의 큰 비중이 유류에 의한 오염으로 오염된 토양에 대한 정화책임이 있는 오염원인자를 찾기 위해 해당 부지에 누유된 석유제품이 어떤 유종인지 판단하는 것은 매우 중요한 과정 중 하나이다.

본 연구에서는 기존 TPH 패턴분석으로 유종을 구분하는데 있어서 한계를 보완하기 위해 국내에서 생산, 유통되고 있는 순수한 석유제품 24종 내 TPH의 구간별(Part A~D) 비율을 분석하였다. 휘발유 1, 2호의 경우 Part A가 전체 휘발유 TPH의 87% 이상을 차지하였고, 용제 1, 2, 4, 5호의 경우 Part A가 전체 해당 용제 TPH의 99% 이상을 차지하였다. 반면에 Bunker C와 엔진오일은 Part C가 대부분(각각 71%, 82%)을 차지하였다. 또한 중유

(Bunker A, B, C)와 엔진오일만 C₃₆ 이상의 성분을 포함하는 것을 알 수 있다. 이는 원유를 끓는점 분포에 따라 증류하여 석유제품을 생산, 판매하고 있는데, 석유제품마다 끓는점 분포 즉 분자구조 및 분자량이 다르기 때문에 구간별 TPH비율이 다르게 분석되었다.

또한 단일 석유제품에 대한 토양오염뿐만 아니라 여러 석유제품에 의한 복합오염이 발생되기 때문에 일정비율로 석유제품을 혼합하여 석유제품의 TPH 패턴 및 구간별 비율을 분석하였다. 휘발유에 경유를 일정 비율로 혼합하여 TPH를 분석할 경우, 경유혼입비율이 높아질수록 휘발유의 주성분이 포함되어 있는 part A의 비율이 낮아지고, 상대적으로 경유의 주성분이 포함되어 있는 part C의 비율이 높아지는 것을 볼 수 있다. 등유에 휘발유를 일정비율로 혼합할 경우, 휘발유 혼입비율이 높아질수록 part A의 비율이 높아지는 것을 볼 수 있다. 이는 석유제품마다 주성분의 혼합비율이 달라지기 때문에 TPH 패턴 및 구간별 비율도 이에 따라 변화된 것이다.

본 연구를 통해 추후 유류 누출에 의해 토양오염이 발생될 경우, TPH패턴과 구간별 분석을 통해 쉽게 유종분석을 함으로써 토양의 오염원 규명 및 정화책임자 판단에 있어 적극 활용할 수 있을 것이라 판단된다.

References

- Cho, E.R., 2005, The liability on the damage of soil pollution, *J. Soil Groundw. Environ.*, **10**, 1-9.
- KEITI (Korea Environmental Industry & Technical Institute), 2016, The investigation of domestic soil & groundwater technical information and establishment of matching technologies of remedial technology, Final Report, The Ministry of Environment, 18-21.
- Lim, Y.K., Jeong, C.S., and Han, K.W., 2012, Analysis of physical properties and total petroleum hydrocarbon for soil contamination, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 618-623.
- 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**, 27-33.
- Lim, Y.K., Na, Y.G., Kim, J.M., Kim, J.R., and Ha, J.H., 2017, Combined TPH and BTEX analysis method to identify domestic petroleum products in contaminated soil, *J. Korean Soc. Trib. Lubr. Eng.*, **33**, 263-268.
- Pinedo, J., Ibáñez, R., Lijzen, J.P.A., and Irabien, Á., 2013, Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbon and individual oil substances, *J. Environ. Manage.*, **130**, 72-79.

SGIS (Soil groundwater information system), <http://sgis.nier.go.kr> [accessed 18.18.12]

Soil Environment Conservation Act, Degree of the Ministry of Environment-463.

The Ministry of Environment, 2013, Korean standard for the analysis of contaminated soil, The Ministry of Environment, Korea.

Weghe, H.V.D., Vanermen, G., Gemoets, J., Lookman, R., and Bertels, D., 2006, Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography for the assessment of oil contaminated soils, *J. Chromatogr. A.*, **1137**, 91-100.