한국환경분석학회지 제3권 (제4호) 223~227, 2000
J. of the Korea Society for Environmental Analysis

# 국내 주유소주변 토양의 BTEX 오염도

**박현미 · 김지현 · 김영만 · 이강봉**
한국과학기술연구원, 특성분석센터

# BTEX Contamination Level of Soil Samples around Gas Stations in Korea

**Hyun-Mee Park, Ji-Hyun Kim, Young-Man Kim and Kang-Bong Lee**
*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology,*
P. O. Box 131, Cheongryangri, Seoul 130-650, Korea

BTEX concentration level of soil samples around gas stations in Korea were monitored by methanol extraction followed by Purge & Trap/GC/MS. By this analytical method, the extraction recovery was 87-99% and the repeatability(RSD) was 5-13%. Detection limits of BTEX were 0.1 mg/kg for BTE(Benzene, Toluene and Ethylbenzene) and 0.2 mg/kg for X(Xylenes). Calibration curves showed good linearities which the correlation coefficients(r) were higher than 0.999. About 10.1% of soil samples taken around gas stations were contaminated with BTEX, and those sites contaminated with BTEX were presumed to occur gasoline spill or gasoline tank leak. BTEX concentration higher than 200 mg/kg were detected at three sites of soil samples and its concentrations lower than 32 mg/kg were monitored at 67 sites. These BTEX contamination levels were monitored as a function of gas station area and the installation year of gasoline tank.

**Key words:** BTEX, Contamination level, Gas station, GC/MS, Analytical method

## 1. 서 론

최근 산업의 발전과 생활수준의 향상으로 지난 10년간 자동차 수가 급증하고, 주유소 설치에 대한 거리 제한이 폐지되면서 도시와 농촌을 불문하고 주유소가 급증하여 왔다. 그러나, 주유소 주변은 오일 탱크가 설치 시간이 경과함에 따라 부식으로 인한 누출 현상이 생겨났으며, 장마 기에는 외 수압이 높아지므로 오일보다 비중이 높은 외수가 균열이 생긴 콘크리트 벽체를 통해 침입[1,2]하고 지하수가 유입 되여 오일이 넘쳐흐르는 경우가 생겨나고, 또한 주유시 취급 부주의로 주변 토양 및 지하수의 오염이 우려되고 있다. 저유 탱크의 부식으로 인한 오일의 누출은 주변 토양의 오염으로 인한 식물의 생장과 지하수의 수질을 악화시킬 뿐만 아니라[3,4] 오염된 토양은 인체에 해를 주므로 오일 누출에 의한 토양오염을 신속히 발견하여 대책을 마련하는 것이 중요하다. 최근에는 자동차 정비소, 세차장 등의 난립으로 각종오일의 오염은 심각한 상황에 도달하고 있다[2]. 다행히 국내에서도 1996년 1월 6일부터 토양환경보전법이 시행되어 토양오염방지에 대한 제도적 장치는 마련되었으나 토양오염은 수질오염처럼 우리에게 직접적인 피해를 주지 않고 장기간에 걸쳐 간접적으로 나타나는 특성과 기반시설의 미비로 오염도는 날로 증가하고 있다. 환경부의 토양 환경 보존법에 따르면, 석유류의 제조 및 저장시설은 Benzene, Toluene, Ethylbenzene 및 Xylene (BTEX)의 누출검사를 정기적으로 실시하게 되어있으며, 토양 오염도 분석 결과 네 개 성분 함량의 합이 80 mg/kg일 때를 토양 오염 우려기준으로 설정하였고, 200 mg/kg일 때를 토양 오염대책기준으로 설정하고 있다. 토양환경보전법에서는 오염의 정도가 사람의 건강과 동식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있어 토지의 이용이나 시설의 설치 등에 규제조치가 필요한 정도의 오염상태를 대책기준으로 정하고 대책기준농도의 약 40% 정도로 더 이상의 오염이 진행되는 것을 예방하기 위한 오염수준을 우려기준으로 정하고 있다[5]. 토양오염물질 중 BTEX는 가솔린에

의한 오염의 척도가 되는 휘발성 유기물질로서 토양에서 추출하는 방법으로는 용매추출[6], soxhlet 추출[7], immunossay[8], SPME(solid phase microextraction)[9], purge & trap[10] 추출방법이 있으며, 성분의 분석에는 GC[11]와 GC/MS가 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 주유소주변의 오염도를 측정하기 위해 탱크, 배관, 주변의 토양을 대상으로 BTEX를 메탄올 용매 추출 후 purge & trap/GC/MS로 분석하였으며, 탱크 건설 후 경과 연도별, 주유소 설치 지역별 오염현황을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료채취

99년 1월부터 2000년 12월 사이에 걸쳐 서울시내 129지점과 경기지역 162지점, 제주지역 97지점, 충청도 52지점, 전라도 10지점, 경상도 23지점 및 강원도 10 개 지점등 총 483개의 주유소 지점에서 시료를 채취하여 분석하였다. 토양시료 채취방법은 선정된 지점의 토양오염공정시험 방법에 따라 조사대상 주유소의 탱크부위는 탱크로부터 1 m 떨어진 지점에서 6 m 깊이로 굴착하여 채취하였다. 배관부위는 배관으로부터 1 m 떨어진 지점에서 1.5 m 깊이로 채취하였으며, 주변지역은 주유 경계선 100 m 이내에서 채취하여 갈색 병에 넣고 시료전처리 때까지 -4°C의 냉장고에 보관하였다.

### 2.2. 시약 및 장치

시료채취를 위한 굴착장비는 EDS사(De Pere, WI, USA)의 Geoprobe 540M 모델를 사용하였으며, BTEX 표준물질은 Supelco(Bellefonte, PA, USA)사에서 200 mg/L 농도를 구입하였으며, 검량선 작성시 메탄올로 희석하여 사용하였다. 용매로 사용한 메탄올은 J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사에서 ACS급 시약을 구입하여 사용하였다. BTEX 농축에 사용된 purge & trap 장비는 Tekmar LSC 2000(Cincinnati, OH, USA) 모델을 사용하였고, 분석에 사용한 GC/MS 는 Finnigan 사(San Jose, CA, USA)의 Magnum ion trap MS 였다. 성분의 분리는 DB-1 (30 m × 0.32 mm × 1.0 μm) column을 사용하였다.

### 2.3. 분석조건 및 시료전처리

P & T 및 GC/MS 분석조건은 Table 1과 같다. 토양시료의 무게는 수분함량을 보정 해주기 위해 105-110 °C의 건조기안에서 4 시간 동안 건조시킨 다음 데시케이터에 넣어 방냉한 후 무게를 달았다. 토양시료는 5 gram을 평량하여 메탄올 5 mL를 넣고 200 rpm에서 10 분간 shaking 한 후, 액층을 0.45 μm의 syringe filter (PVDF재질)로 filtering 하여 시료의 전처리 액으로 한다. 퍼지병에 물 4.9 mL 및 시료 전 처리액 0.1 mL를 조용히 거품이 나지 않도록 하여 P & T에 주입한다. 시료를 농축한 후 GC/MS로 분석하였는데 각 성분의 확인 및 정량은 SIM(Selected ion monitoring) 방법을 이용하였다. Benzene은 m/e 77과 78을 toluene은 m/e 91과 92를 ethylbenzene과 xylenes은 m/e 91과 106을 사용하였다.

**Table 1.** Experimental conditions of Purge & trap and GC-MS

| Parameters | Conditions |
|---|---|
| 퍼지 트랩조건 | |
| -퍼지시간: | 10 분 |
| -퍼지온도: | 34°C |
| -드라이퍼지시간: | 1 분 |
| -트랩 온도: | 28°C |
| -트랩관 가열시간: | 2 분 |
| -주입시간: | 2 분 |
| -주입온도: | 250°C |
| -트랩 굽는 시간: | 8 분 |
| -트랩 굽는 온도: | 225°C |
| GC/MS 조건 | |
| -컬럼: | DB-1(30 m × 0.32 mm × 1.0 μm) |
| -컬럼온도: | 35°C(5분)-15°C/분-200°C (5분) |
| -주입구온도: | 250°C |
| -캐리어가스: | 헬륨(선속도 40 cm/초) |
| -이온화법: | EI |
| -이온화에너지: | 70 eV |
| -이온화전류: | 300 uA |
| -이온원온도: | 140°C |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Blank, 검출한계, 재현성 및 검량선

Blank는 시료를 제외한 모든 과정을 시료전처리법과 동일하게 하여 확인한 결과 BTEX 네 가지 성분 모두 소량씩 검출됨을 확인할 수 있었다(Fig. 1).

0.2 mg/L의 표준시료를 토양시료에 첨가하여 5회 분석하여 구한 검출한계와 재현성은 Table 2와 같다. 검출한계는 3σ법에 의해 구하였으며, 재현성은 relative standard deviation(RSD, %)로 구하였다. 한편 회수율

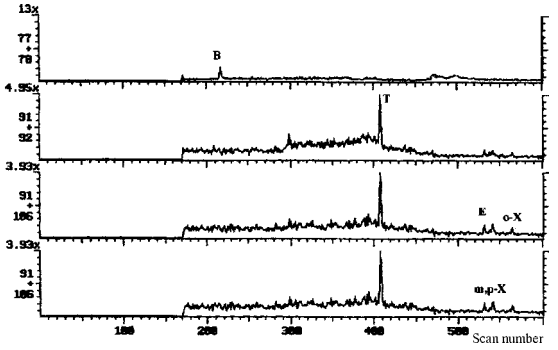


**Fig. 1.** GC/MS chromatogram of blank sample.

**Table 2.** Detection limit(DL), relative standard deviation (RSD), recovery and calibration

| | Benzene | Toluene | Ethylbenzene | Xylenes |
|---|---|---|---|---|
| DL(mg/kg) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| RSD(%) | 7.6 | 5.9 | 6.3 | 13.1 |
| Recovery(%) | 87.2 | 96.0 | 99.5 | 98.4 |
| Calibration(r) | 0.9996 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9995 |

은 40 ng을 토양시료에 첨가하여 4회 분석한 후 구하였다(Table 2). RSD값은 5.9-13.1%로 양호한 재현성을 보여주었고, 검출한계는 benzene, toluene, ethylbenzene이 0.1 mg/kg이었고, xylene isomers는 0.2 mg/kg이었으

**Table 3.** Concentrations of BTEX in soils sampled from gas stations in Korea

| No. | Site | B | T | E | X | No. | Site | B | T | E | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 탱크 | | | 2 | 4.2 | 27 | 주변 | | 0.6 | | |
| 2 | 탱크 | | | 0.9 | 4.7 | 28 | 탱크 | | 9.5 | | |
| 3 | 우 | 7.5 | 116.6 | 40.4 | 173.4 | 29 | 탱크 | | 3.6 | | |
| | 중앙 | 6.9 | 89.2 | 23.2 | 111.2 | 30 | 탱크 | | 2.8 | | |
| | 외 | 6.2 | 73.1 | 26.5 | 109.8 | 31 | 탱크 | | 0.4 | | |
| 4 | 탱크 | | | | 3.5 | 32 | 탱크 | | 1.8 | | |
| 5 | 탱크 | | | | 0.4 | 33 | 배관 | 3.0 | 5.4 | 0.8 | 2.8 |
| 6 | | | 0.5 | | | 34 | 주변 | | 1.7 | | |
| 7 | 탱크 | | 0.2 | | | 35 | 탱크 | 0.2 | | | |
| 8 | 탱크 | | 0.4 | | | 36 | 탱크 | 0.5 | 1.3 | 0.3 | 2.2 |
| | 주변 | | 0.4 | | | 37 | 탱크 | | 0.7 | | |
| 9 | 탱크 | | 0.3 | | | | 배관 | | 0.6 | | |
| | 주변 | | 0.4 | | | | 주변 | | 0.9 | | |
| 10 | 탱크 | | 0.2 | | | 38 | 탱크 | | 0.3 | | |
| 11 | 탱크 | | | | 0.3 | | 배관 | | 1.0 | | |
| 12 | 주변 | | | | 0.7 | | 주변 | | 1.5 | | |
| 13 | 탱크 | | 0.2 | | | 39 | 탱크 | | 0.5 | | |
| 14 | 탱크 | | 0.3 | | | | 배관 | | 0.7 | | |
| 15 | 배관 | | 0.2 | | 4.4 | | 주변 | | 0.4 | | |
| 16 | 배관 | | | | 4.1 | 40 | 탱크 | | 0.4 | | |
| 17 | 배관 | | | | 0.3 | | 주변 | | 0.4 | | |
| | 주변 | | | | 0.5 | 41 | 배관 | | 0.2 | | |
| 18 | 배관 | 0.8 | 0.2 | 9.1 | 14 | | 주변 | | 0.1 | | |
| 19 | 배관 | | 0.2 | | | 42 | 배관 | | 0.2 | | |
| 20 | 배관 | | 0.4 | | | 43 | 배관 | | 0.2 | | |
| 21 | 탱크 | | 0.5 | | | | 주변 | | 0.2 | | |
| | 배관 | | 0.3 | | | 44 | 탱크 | | 0.2 | | |
| 22 | 탱크 | | 0.3 | | | | 주변 | | 0.2 | | |
| | 주변 | | 0.2 | | | 45 | 배관 | | 0.2 | | |
| 23 | 탱크 | | 0.5 | | | 46 | 탱크 | | 0.2 | | |
| | 배관 | | 0.5 | | | | 배관 | | 0.2 | | |
| 24 | 주변 | | 0.2 | 0.9 | 5.3 | | 주변 | | 0.2 | | |
| 25 | 탱크 | | 0.4 | | | 47 | 주변 | | 0.2 | | |
| 26 | 탱크 | | | | 1.4 | 48 | 탱크 | | 0.2 | | |

며, 회수율은 87.2-99.5%로 좋은 회수율을 나타내었다.

정량분석을 위해 검량선을 작성한 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 상관계수 R값이 0.999이상으로 아주 좋은 직선성이 나타났다.

### 3.2. 시료분석결과

국내 주유소 토양의 오염현황을 조사하기 위해 전국 483곳의 주유소에서 시료를 채취하여 메탄올로 추출한 후 P&T/GC/MS로 BTEX를 분석한 결과 49개 주유소의 70개 지점에서 0.1 mg/kg 이상의 BTEX 성분이 검출되었다(Table 3). 검출된 성분은 주로 toluene이 많았다.

검출된 시료 중에서 총 농도가 0.5 mg/kg 이하인 시료가 37개로 가장 많았고, 오염확인기준인 32 mg/kg 이하인 시료는 30개였으며, 공장산업 우려기준 농도인 80 mg/kg에서 공장산업대책기준 농도인 200 mg/kg사이의 농도를 갖는 시료는 없었고, 대책기준이상이 검출된 지점은 1개 주유소의 3지점(탱크 중양, 우측, 좌측)이었다(Fig. 2). 이 지점의 시료를 분석한 대표적인 GC/MS 크로마토그램은 Fig. 3에 나타내었다.

주유 탱크의 설치 년도에 따른 BTEX 검출빈도를 비교한 결과(Table 4) 오래된 탱크일수록 오염이 많을 것이라는 예상과는 다소 다르게 81년과 85년 사이에 설치한 탱크가 16.7%로 가장 많이 관측되었고, 나머지 연도에는 약 10% 정도의 주유소가 오염되어있었다. 전국의 지역별 오염현황을 조사하기 위해 BTEX의 총 농도가 0.1 mg/kg 이상인 지점의 검출빈도를 Fig. 4에 나타내었다. 서울지역은 129개의 조사대상 주유소 중 14지점(11%)에서 검출되었으며, 경기지역은 162개의 주유소 중 17개(10%) 지점에서 BTEX가 검출되었다. 제주는 97개 조사대상 중 6개 지점(6%)에서 검출되었으며,

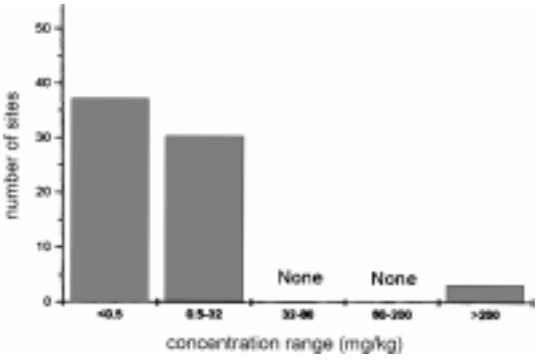


**Fig. 2.** The Number of sites contaminated with BTEX as a function of contamination level.

**Table 4.** Ratio of contamination sites according to the installation time of gasoline tank at gas stations

| Installation year of gasoline tank | No. of sample sites | No. of detected sample sites | Ratio (%) |
|---|---|---|---|
| 65-80 | 39 | 4 | 10.3 |
| 81-85 | 36 | 6 | 16.7 |
| 86-90 | 71 | 6 | 8.4 |
| 91-95 | 184 | 18 | 9.8 |
| 96-99 | 136 | 14 | 10.3 |

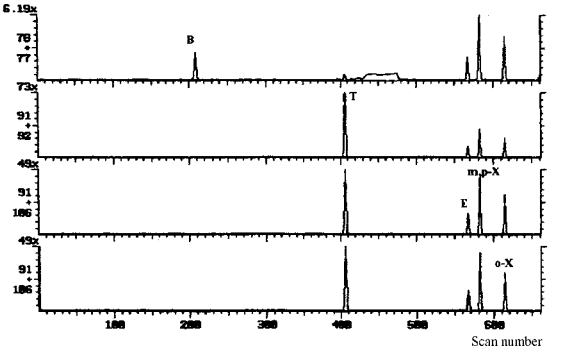


**Fig. 3.** Extracted ion chromatogram of GC/MS for a typical soil sample.

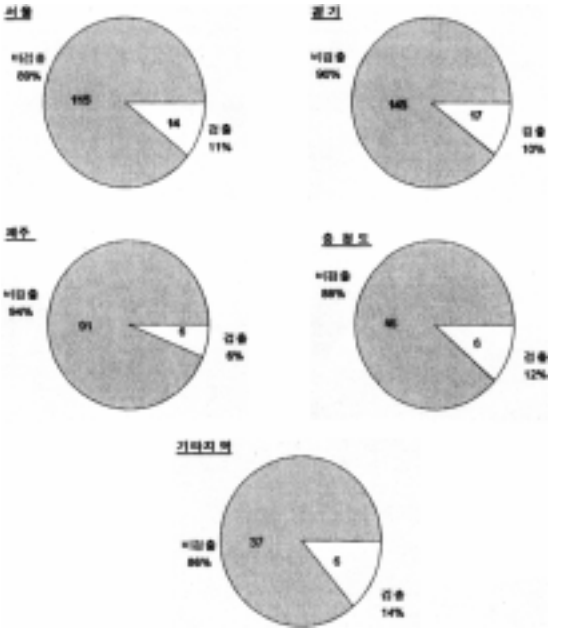

**Fig. 4.** The ratio of area contaminated with BTEX in Seoul, Kyungkido, Jejudo, Chungcheongdo and the rest areas.

충청지역은 52개 주유소 중 6개 지점(12%)에서 기타지역은 43개 주유소 중 6개 주유소(14%)에서 0.1 mg/kg이상의 BTEX가 검출되었다.

## 4. 결 론

본 연구실에서 조사한 주유소 주변 토양의 오염도 조사결과 약 10.1%정도가 0.1 mg/kg 농도이상의 BTEX에 오염 되여 있음을 확인 할 수 있었으며, 이러한 현상은 유류 오염유발시설인 세차장이나 자동차정비소 주변토양은 오히려 더 심할 것으로 추측되어 진다. 따라서, 1999년 2월에 개정된 토양환경 보전법이 보다 철저하게 지켜지도록 계몽과 감시가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

## 참고문헌


1) T. L. Depastrovich, **1979**, Protection of groundwater from oil pollution, *Cancave Report*, 3/79, 1-16.
2) C. O. Ikporukpo, **1986**, Sabotage & the problem of oil spill, Management in Nigeria, 306-310.
3) E. D. jong, *Environmental Pollution*, **1980**, 22, 187-196.
4) W. Xiaoping and R. Nurtha, *Soil Biol. Biochem.*, **1990**, 22(4), 501-505.
5) 환경부, 토양환경보전법 시행규칙 제 19조 및 제 21조
6) 황건중, Asmare Atalay, *한국환경위생학회지*, **1997**, 23(4), 82-90.
7) 진성기, 도덕현, 최규홍, *한국농공학회지*, **1994**, 36(1), 141-152.
8) L. C. Waters, M. A. Palausky, R. W. Counts and R. A. Jenkins, Field Analytical *Chemistry & Technology*, **1997**, 1(3), 135-144.
9) M. Ligor, M.S cibiorek and B. Buszewski, *J. Micro-column Separations*, **1999**, 11(5), 377-383.
10) 환경부, *토양오염공정시험법*, **1997**.
11) R. Sacks, M. Klemp and M. Akard, F*ield Analytical Chemistry & Technology*, **1996**, 1(2), 97-102.