

Short Communication

Open Access

유류저장시설 인근 농경지 중 Benzene, Toluene, Ethylbenzene 및 Xylene (BTEX) 잔류량 모니터링

임성진,¹ 김진효,¹ 최근형,¹ 조남준,¹ 홍진환,² 박병준^{1*}

¹농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 화학물질안전과 ²농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

Monitoring of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) Residues in Arable Lands around Oil Reservoir

Sung-Jin Lim,¹ Jin-Hyo Kim,¹ Geun-Hyoung Choi,¹ Nam-Jun Cho,¹ Jin-Hwan Hong² and Byung-Jun Park^{1*}
(¹Chemical Safety Division, Agro-Food Safety & Crop Protection Department, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Wanju, 565-851, Korea, ²Agro-Food Safety & Crop Protection Department National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Wanju, 565-851, Korea)

Received: 1 November 2014 / Revised: 2 December 2014 / Accepted: 25 December 2014

Copyright © 2014 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX), which are volatile aromatic hydrocarbons and main constituents of gasoline, are neuro-carcinogenic organic pollutants in soil and groundwater. Korea Ministry of Environment has established the maximum permissible level of BTEX in arable soil to 1, 20, 50 and 15 mg/kg, respectively.

METHODS AND RESULTS: To understand an arable soil contamination by BTEX, we collected 92 samples from the arable lands around oil reservoir, and analyzed the BTEX residue using a GC-MS with head-space sampler. A linear correlation between BTEX concentration and peak areas was detected with coefficient correlations in the range of 0.9807-0.9995. The method LOQ of BTEX was 0.002, 0.014, 0.084, and 0.038 mg/kg, respectively. Recoveries of 0.5 mg/kg BTEX were found to be 73.7-96.9%. The precision was reliable since RSD percentage (0.7-7.5%)

was below 30, which was the normal percent value. Also, BTEX in all samples were detected under the LOQ.

CONCLUSION: These results showed that the investigated arable soils around airport and oil reservoir in Korea were not contaminated by oils.

Key words: Arable lands, BTEX, Head-space, Monitoring, Oil

서론

휘발성 방향족 탄화수소로 휘발유의 주요 구성성분인 benzene, toluene, ethylbenzene 및 xylene (BTEX)은 화합물의 합성, 플라스틱의 전구체, 용매 및 항공연료로 사용되어 왔다. 이들은 유류 저장탱크와 송유관으로부터 누·유출과 폐기물의 부적절한 처리에 의해 토양과 지하수를 오염시키는 유기오염물질 중 하나이다(Reinhard *et al.*, 1984; Smith, 1990; Bowlen and Kossan, 1995; Pawlowski, 1998). 또한 Dean(1985)은 중추신경계 마비와 암을 유발하는 것으로 알려진 BTEX가 환경에 노출되었을 때 우선적으로 처리되어야 한다고 제안한 바 있다. 따라서 미국 독성물질등록원(Agency for Toxic Substances and Disease Registry,

*교신저자(corresponding author): Byung-Jun Park
Phone: +82-63-238-3238; Fax: +82-63-238-3837;
E-mail: bjpark@korea.kr

ATSDR)은 BTEX를 사람의 건강과 생태계를 위협하는 대표적인 물질로 간주하고 있고(2004), 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 음용수 중 이들의 기준을 10, 700, 300 및 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 제한하고 있다(2008).

우리나라 환경부(Korea Ministry of Environment, KME)는 1996년 토양환경보전법을 제정하여 유류에 의한 토양오염 평가항목으로 BTEX를 분석하도록 규정하고 있고, 동일 법령에 의거 2002년부터 휘발유와 같은 유류 저장시설 토양 중 BTEX 함량을 조사하고 있다. 또한 환경부는 농경지 토양에 대해서 BTEX의 토양오염우려기준과 대책기준으로 각각 1, 20, 50 및 15 mg/kg 과 3, 60, 150 및 45 mg/kg 을 설정하고 있다(KME, 2009).

최근까지 모니터링을 통한 환경 중 BTEX 잔류수준을 평가하고자 하는 많은 연구가 수행되어 왔다(Johnston *et al.*, 1998; Caselli *et al.*, 2010; Choi and Lee, 2011; Miller *et al.*, 2012; Matin *et al.*, 2013). 하지만 이들은 지하수, 대기 및 농경지 이외의 토양에서 BTEX의 잔류수준을 평가한 것으로 현재까지 유류저장시설 인근 농경지 토양에 대한 모니터링 연구는 수행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 유류 저장시설을 포함하고 있어 유류의 누·유출에 의한 토양오염 가능성이 높은 공항과 저유소 인근 농경지를 대상으로 모니터링을 실시하여 우리나라 농경지 토양의 BTEX 오염실태를 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 표준품

Benzene(purity 99.9%), toluene(purity 99.9%), ethylbenzene(purity 99.5%), xylene(99.5%) 및 내부표준 물질 fluorobenzene(purity 99.0%)은 Supelco(Bellefonte, Philadelphia, USA)로부터 구입하였고, methanol(purity 99.9%)은 J.T. Baker(Phillipsburg, New Jersey, USA)의 제품을 사용하였다.

시료채취

농경지 토양의 시료채취는 유류 저장탱크가 있어 유류의 누·유출에 의한 토양오염 가능성이 있는 공항과 저유소 인근 농경지(논 또는 밭)를 대상으로 토양시료 채취기를 이용하여 표토층(0-15 cm)을 채취하였다. 유류오염원이 평지에 위치한 경우 오염원 4방위의 최단거리에 위치한 농경지, 경사지에 위치한 경우 경사면을 따라 최단거리에 위치하는 농경지로부터 일정간격(25 또는 50 m)으로 각 유류오염원 당 4개 지점에서 토양시료를 채취하였고, 지역별로는 강원지역 12지점, 서울과 인천 포함 경기지역 16지점, 대전 포함 충청지역 16지점, 광주 포함 전라지역 24지점, 울산, 대구 및 부산 포함 경상지역 16지점 및 제주지역 8지점으로 총 92개 지점에서 채취하였다(Fig. 1). 채취된 시료는 밀봉하여 ice box에 넣어 실험실로 운반한 후 head-space sampler가 장착된 gas chromatography mass spectrometry(GC-MS, Agilent Technologies, Santa Clara, USA)로 분석하였다.



Fig. 1. Sampling sites for BTEX monitoring.

Table 1. Analytical conditions for BTEX analysis

	Item	Analytical conditions
Headspace Sampler (Agilent 7694)	Vial Oven Temp.	90°C
	Loop Temp.	95°C
	Transfer Line Temp.	100°C
Gas Chromatography (Agilent 6890)	Oven Temp.	45°C, 15min, 20°C/min, 115°C, 2 min
	Injector mode	Split (10:1)
	Flow Rate	1.0 mL/min
	Column	DB-5MS (30 m X 0.25 mm X 0.25 μm)
Mass Spectrometry (Agilent 5973 MSD)	Scan range	20-500
	Voltage	1,900 V
	Ion source temp.	230°C

BTEX 분석

농경지 토양 중 BTEX 잔류량은 시료채취 시 토양(약 10 g)을 미리 무게를 측정된 head-space vial에 넣고, methanol 9.99 mL와 내부표준물질 fluorobenzene 10 μ l를 첨가한 다음 밀봉한 다음 ice box에 넣어 실험실 내로 운반하고, 정확한 토양시료의 무게를 측정된 후, 이를 head-space sampler로 옮겨 DB-5MS column(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)이 장착된 GC-MS를 사용하여 분석하였다. Head-space sampler, GC 및 MS의 기기분석 조건은 Table 1과 같다.

표준검량선 작성

Benzene 286, toluene 290, ethylbenzene 289 및 xylene 291 μ l를 각각 취해 100 mL의 methanol에 용해하여 2500 mg/L의 stock solution을 제조하였다. 이 stock solution을 methanol로 희석하여 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 및 20 mg/L의 working standard solution을 제조한 다음 10000 mg/L의 내부표준물질 fluorobenzene 10 μ l를 첨가하여 Table 1의 기기조건에서 분석하고, 내부표준물질과 BTEX 각 성분간 이온피크 면적비율로 표준검량선을 작성하였다.

분석법의 정량한계

BTEX 분석법의 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 환경부 토양환경보전법의 토양오염공정기준(2009)에 따라 정량기기의 정량한계(Signal/Noise=10)를 측정하고, 정량한계 부근의 농도를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차(s)에 10배한 값으로부터 계산하였다.

$$LOQ(\text{mg/kg}) = 10 \times s$$

회수율시험

BTEX 회수율 시험은 BTEX로 오염되지 않은 토양에 BTEX 혼합표준용액을 0.5 mg/kg의 농도수준이 되도록 처리하여 균일하게 혼합하고, 상기의 BTEX 분석방법에 따라 3회 반복 수행하였다.

결과 및 고찰

검량선, 회수율 및 정량한계

BTEX 각 성분의 머무름 시간은 benzene 2.45, toluene 3.81, ethylbenzene 5.86, *m*-xylene과 *p*-xylene 6.09, *o*-xylene 6.66 분으로 나타났다(Fig. 2). BTEX 혼합표준용액 0.1-20 mg/L을 분석하여 얻은 benzene, toluene, ethylbenzene 및 xylene(*o*, *m* 및 *p*-xylene의 합)의 표준검량선 회귀방정식은 각각 $y=0.105x+0.0176(R^2=0.9995)$, $y=0.1507x-0.1228(R^2=0.9807)$, $y=0.1359x-0.0526(R^2=0.999)$ 및 $y=0.0364x-0.0239(R^2=0.9884)$ 로 검량선의 직선성과 결정계수(R^2)는 BTEX 모두 양호하였다.

BTEX의 회수율 시험결과는 73.7-96.9%, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD) 0.7-7.5% 이었으며, BTEX 각 성분의 정량한계는 각각 0.002, 0.014, 0.084 및 0.038 mg/kg 이었음. 이상의 결과는 토양환경보전법(KME, 2009) 휘발성 유기오염물질에 대한 토양오염공정시험기준의 정도관리 목표인 검정곡선의 결정계수 0.98 이상, 회수율 70-130% 범위, RSD 30% 이내 및 각 성분의 정량한계 0.1 mg/kg의 조건을 충족하였다(Table 2).

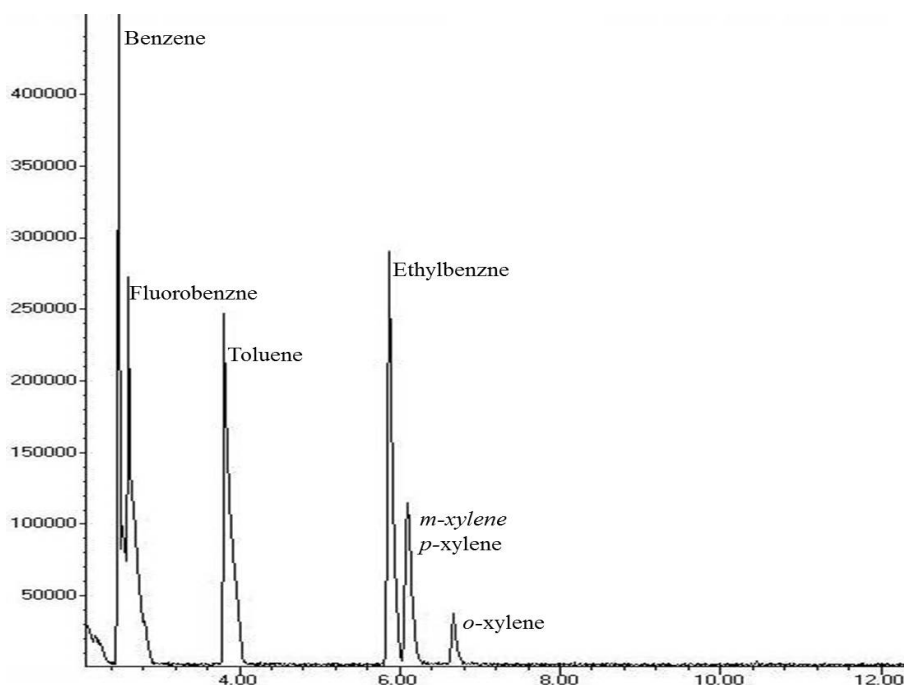


Fig. 2. Chromatogram of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene.

Table 2. Validation parameters for BTEX analysis

Materials	Linearity (R ²)	Recovery rate ^a (%)	LOQ (mg/kg)	RSD ^b (%)
Benzene	0.9995	80.3±0.6	0.002	0.7
Toluene	0.9807	96.9±4.2	0.014	4.3
Ethylbenzene	0.9990	73.7±2.5	0.084	3.4
Xylene	0.9864	74.8±5.6	0.038	7.5

^aThe data represent the mean values ±SD(standard deviation) of three replicates.

^bRelative standard deviation (SD/Average×100).

Table 3. BTEX levels in arable soil around oil reservoir and airport

Region	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
Gangwon	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Gyeonggi	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Chungcheong	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Jeolla	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Gyeongsang	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Jeju	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

농경지 토양 중 BTEX 잔류수준

전 세계적으로 유류에 의한 농경지 오염에 관한 모니터링 연구는 중국 광저우 석유화학공단 주변 농경지의 TPH 오염 수준(1,179.3-6,354.9 mg/kg, 평균 2,676.6 mg/kg)을 조사한 것을 제외하면 전무한 상황이다(Li *et al.*, 2012). 최근 환경부는 특정토양오염대상관리대상시설 현황 및 토양오염조사 결과 보고서에서 조사대상 315개소 중 32.7%에 달하는 103개소 주유소와 군부대 토양의 BTEX 오염수준(3.7-9,867 mg/kg)이 토양오염우려기준을 크게 초과하였음을 보고하였다(KME, 2011). 또한 환경부는 환경통계연감에서 오염우려 지역으로 지정된 2,470곳 중 공장 및 공업지역, 폐기물 적치·매립·소각 등 지역, 사고발생 민원유발 지역 및 기타지역의 일부에서 최고 benzene 6.4, toluene 222.2 및 xylene 194.7 mg/kg의 오염사례를 보고하였고(KME, 2012), 농경지 토양 393개소(논 146개소, 밭 247개소)를 대상으로 한 BTEX 잔류수준 조사결과는 모든 시료에서 검출되지 않았음을 보고하였다(KME, 2012).

우리나라 6개지역 저유소와 공항 주변 농경지 토양(92지점)에 대한 BTEX 잔류수준에 대한 결과를 Table 3에 나타냈다. 조사대상 농경지 토양 중 BTEX 잔류수준은 Table 3에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 BTEX모두 정량한계 미만으로 검출되어, 환경부의 농경지 토양시료 중 BTEX가 검출되지 않은 결과와 동일하였다. 따라서 본 연구결과는 우리나라 저유소와 공항주변 농경지가 유류저장탱크의 누·유출에 의해 오염되지 않았음을 나타냈다.

Acknowledgement

The study was funded under the “Research Program for Agricultural Science & Technology Development (PJ008468 and PJ009219)” and “Postdoctoral Fellowship Program of Chemical Safety Division”, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Bowlen, G.F., Kosson, D.S., Young, L., 1995. *In situ processes for bioremediation of BTEX and petroleum fuel products*, Microbial transformations and degradation of toxic organic chemicals, Wiley-Liss Inc., New York, USA, pp. 515-542.
- Caselli, M., de Gennaro, G., Marzocca, A., Trizio, L., Tutino, M., 2010. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari Italy, *Chemosphere* 81, 306-311.
- Choi, H.M., Lee, J.Y., 2011. Groundwater contamination and natural attenuation capacity at a petroleum spilled facility in Korea, *J. Environ. Sci.* 23, 1650-1659.
- Dean, B.J., 1985. Recent findings on the genetic toxicology of benzene, toluene, xylenes and phenols, *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 154, 153-181.
- Johnston, C.D., Rayner, J.L., Patterson, B.M., Davis, G.B., 1998. Volatilisation and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater,

- J. Contam. Hydrol.* 33, 377-404.
- Li, J., Zhang, J., Lu, Y., Chen, Y., Dong, S., Shim, H., 2012. Determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, China. *Environmental monitoring and assessment* 184, 281-287.
- Matin, A.A., Biparva, P., Gheshlaghi, M., Farhadi, K., Gheshlaghi, A., 2013. Environmental monitoring of complex hydrocarbon mixtures in water and soil samples after solid phase microextraction using PVC/MWCNTs nanocomposite fiber, *Chemosphere* 93, 1920-1926.
- Miller, L., Xu, X., Grgicak-Mannion, A., Brook, J., Wheeler, A., 2012. Multi-season, multi-year concentrations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city, *Atmos. Environ.* 61, 305-315.
- Pawlowski, M.H., 1998. Analytical and field test methods for measuring BTEX metabolite occurrence and transport in groundwater, p. 1, Oregon states University Corvallis Department of Chemistry, Defense Technical Information Center, Oregon, USA.
- Reinhard, M., Barker, J.F., Goodman, N.L., 1984. Occurrence and distribution of organic chemicals in two landfill leachate plumes, *Environ. Sci. Technol.* 18, 953-961.
- Smith, M.R., 1990. The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria, *Biodegradation* 1, 191-206