

유류 오염토양 중 다환방향족탄화수소류(PAHs) 분석방법 고찰

윤정기* · 박진수¹ · 신선경¹ · 김태승

국립환경과학원 토양지하수연구과, ¹유기물질분석연구과
(2008. 6. 3. 접수, 2008. 8. 5. 승인)

Analytical method of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oil contaminated soils

Jeong Ki Yoon*, Jin Soo Park¹, Sun Kyoung Shin¹ and Tae Seung Kim

National Institute of Environmental Research, Soil and Groundwater Division,

¹Organics Analysis Division, Incheon 404-708, Korea

(Received June 3, 2008; Accepted August 5, 2008)

요약: 본 연구에서는 유류 오염 토양 중에 함유 되어 있는 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 시험방법을 확립하고자 수행되었다. 토양 중 PAHs 시험방법으로 미국 EPA 및 ISO 시험방법 등을 비교검토하고 국내 오염 토양에 대한 적용성을 검토한 결과, 유류 오염토양의 분석을 위해서는 알루미나 전처리 방법이 보다 효율적인 것으로 나타났으며, 휘발성이 큰 naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene 등 4종을 제외한 PAHs 12종에 대한 회수율이 67~107%범위로 나타나 이들 물질에 대한 시험방법을 마련하였다. 또한, 유류로 오염된 토양 5점을 선정하여 시험방법에 대한 적용성 시험 결과, 분석대상 12종 PAHs는 모든 시료에서 78.68~275.57 µg/kg로 검출되었으며, 이중 phenanthrene, pyrene, chrysene 등은 전체 농도의 약 70%로 대부분의 비율을 차지하였다. 특히 BaP의 경우 농도범위는 1.76~24.65 µg/kg으로 나타났다.

Abstract: This study was performed to establish an analytical method of PAHs in oil contaminated soil of these methods by evaluating the PAHs test methods from US EPA and ISO etc. The application to domestic contaminated soil leads to a conclusion that alumina column is a more effective clean-up procedure for oil contaminated soil rather than the others. It is proposed with the new analytical method of 12 PAHs except for more volatile compounds (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene). The recovery of PAHs in this method ranged 67~107%. The oil contaminated soil samples were analyzed using GC/MSD. The concentration of PAHs ranged 78.68~275.57 µg/kg. The predominated compounds were fluoranthene, pyrene and chrysene attributing about 70% of total concentration. The level of Benzo[a]pyrene ranged 1.76~24.65 µg/kg.

Key words: PAHs, GC/MSD, oil contaminated soil

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7188 Fax : +82-(0)32-568-2040

E-mail : jkyun@me.go.kr

1. 서 론

다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 두 개 또는 그 이상의 방향족 고리가 융합된 유기화합물을 말하며, 탄소와 수소를 함유하는 유기물질이 고온에서 열분해 또는 불안전연소로 인하여 발생한다.^{1,3} 한편 PAHs는 물리화학적으로 증기압이 낮고, 지용성으로 쉽게 환경매체에 축적되며, 1973~1983년 International Agency for Research on Cancer(IARC)에서 인체발암성, 발암가능성이 높음, 발암가능성으로 분류하였고,⁴ soot와 같은 PAHs 복합체를 인체발암성을 지닌 것으로 분류하였다. 또한 PAHs의 혼합물에 대한 발암성을 좀 더 명확하게 구별하기 위하여 PCDD/DFs이나 PCBs에서 활용하고 있는 독성등가환산계수와 비슷하게 발암성에 대한 잠재등가환산계수가 개발되었으며, 1999년 Collins 등은 햄스터 호흡과 마우스의 섭취량 자료를 바탕으로 위해도를 결정하고, 벤조[a]피렌에 대한 상대적인 발암성에 대하여 잠재등가환산계수를 계산하였다.⁵

한편, 우리나라 토양환경보전법에서 유류 항목인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌(BTEX) 및 석유계총탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH)는 일차적으로 연료 등 석유계 탄화수소의 총량관점에서 운영되어 왔다. 최근 이러한 PAHs의 위해성을 근거로 TPH에 포함된 PAHs 중 위해성이 큰 항목에 대한 기준 설정방안이 검토되고 있다.

그러나 우리나라 토양오염공정시험방법 및 기타 공정시험법에는 아직 PAHs에 대한 시험법이 마련되어 있지 않으며, 외국의 경우에도 일반 토양에 대한 PAHs 분석방법은 마련되어 있으나 유류오염토양에 대한 방법은 마련되어 있지 않다. 유류오염토양에서 PAHs 분석은 시료추출 시 추출되는 방해성분이 주로 기름성분으로 이뤄져 있어 기름성분의 제거가 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다. 영국의 standard method는 기름 중 PAHs 분석을 총 다환방향족의 양으로 추정할 뿐이며, 이를 보완하기 위하여 최근 절연유 중 PAHs 분석에 관한 연구결과를 Pillai 등이 발표한 바 있다.^{6,7} 또한, 일부 논문에서는 기름에 오염된 토양에 대한 PAHs 분석이 실시된 연구가 있고, 걸프만 지역의 기름에 오염된 저질과 바다생물에 대한 TPH와 PAHs가 분석된 사례도 있다.^{8,9}

따라서 본 연구에서는 선진국의 토양 중 PAHs 분석방법에 대한 자료조사 내용을 참고하여, 추출 및 전처리방법, 칼럼정제방법, 분석용 칼럼 조건, 기기분석

조건 및 정량방법에 대한 적용성 시험을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1. PAHs 분석방법

유류오염 토양 중 PAHs 시험방법을 마련하고자 미국 EPA 8270, ISO 18287 등의 방법을 토대로 시료 전처리 과정 및 GC/MSD를 이용한 정량과정을 검토하여 naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene를 제외하고, 회수율이 확보되는 12종의 PAHs에 대한 분석방법을 제시하였다.

2.2. 기기분석 조건

GC/MS를 이용한 PAHs 분석방법은 분석대상화합물의 질량스펙트럼에서 검출되는 이온 중 정량이온과 확인이온을 선정, 모니터링하여 정량 정성하는 방법으로 본 연구에서는 TIC(total ion chromatography) 와 SIM(single ion monitoring) mode를 동시에 분석하였다. 다음의 Table 1에 GC/MSD 분석조건을 제시하였다.

2.3. 분석대상물질 정량방법

본 연구에서 사용한 검량선은 내부표준법으로 대상물질과 내부표준물질의 면적비 및 농도비를 이용하여 정량하는 방법이다. 검량선은 5 point로 잡았으며, 내부표준물질, 대체표준물질, 및 분석대상물질의 각 검량선용 농도를 Table 2에 나타내었다.

정량방법은 내부표준물질과 분석대상물질의 정량이온을 선정한 후 면적비와 농도비를 이용하여 RF(response factor)를 구한 뒤 이를 평균하여 정량에 사용하였다. 각 분석대상물질의 모니터링이온을 Table 2에 나타내었으며, 분석대상물질의 기기분석 결과값은 ng으로 표현되며 이를 추출한 토양의 무게를 보정하여 최종 농도값($\mu\text{g}/\text{kg wet}$)으로 표현하였다.

Table 1. Analytical condition of GC/MSD

Analytical condition	
Instrument type	GC : HP 6890N MS : HP 5975B inert XL
Ion voltage	EI 70eV
Column	HP-5MS 5% phenyl methyl siloxane (30 mm×250 μm ×0.25 μm)
Injection mode	Splitless, 2 μL
Oven temperature	70°C(4 min) 10°C/min, 300°C(10 min)
Gas flow	1.0 mL/min(He)
Injector temperature	Inlets 250°C

Table 2. Target compounds and calibration levels

Compounds	Calibration(ng)					Monitoring ion		
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	Quantitative ion	Confirmative ion	Ref. std
Target compound.								
Anthracene	50	100	250	500	1000	178	176	IS1
Fluoranthene	50	100	250	500	1000	202	101	IS1
Phenanthrene	50	100	250	500	1000	178	176	IS1
Pyrene	50	100	250	500	1000	202		IS1
Benz[a]anthracene	50	100	250	500	1000	228	226	IS2
Chrycene	50	100	250	500	1000	228	226	IS2
Benzo[ghi]perylene	50	100	250	500	1000	276	138	IS3
Dibenz[a,h]anthracene	50	100	250	500	1000	278	139	IS3
Indeno[123cd]pyrene	50	100	250	500	1000	276	138	IS3
Benzo[b]fluoranthene	50	100	250	500	1000	252	250	IS3
Benzo[a]pyrene	50	100	250	500	1000	252	250	IS3
Benzo[k]fluoranthene	50	100	250	500	1000	252	250	IS3
Surrogate std.								
d10-pyrene	50	100	250	500	1000	212		IS1
Internal std.								
d10-phenanthrene	250	250	250	250	250	188		
d12-chrycene	250	250	250	250	250	240		
d12-perylene	250	250	250	250	250	264	260	

Table 3. Determination methods for PAHs in soil

	US EPA ⁸⁻¹⁵	ISO 18287 ¹⁶	EA No 186(UK) ¹⁷
Extraction	Soxhlet (3540C) Automated soxhlet (3541) Ultrasonic (3550B) Pressurized fluid (3545) Supercritical fluid (3560)	Liquid/liquid - acetone/ether	Soxhlet - dichloromethan
Clean up	Alumina (3611B) Silica gel (3630C) Gel-permeation (3640)	Silica gel	Silica gel/alumina
Instrument	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Soil type	Soil/sediment	Field Soil	Dry Soil
Compound	EPA 16 compounds	EPA 16 compounds	19 compounds (EPA 16+3)

3. 결과 및 고찰

3.1. 각국의 토양 중 PAHs 시험방법

미국 EPA 8270, ISO 18287, 영국 EA 186 등의 PAHs 분석방법을 조사하여 다음의 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 열거한 바와 같이 토양 중 PAHs를 분석하기 위해 실리카겔 및 알루미늄 킬럽 정제 과정을 포함하고 있으며, GC/MSD로 분석하는 것으로 조

사되었다. 또한 분석대상 PAHs는 미국 EPA의 우선관리대상 항목인 16종이 주로 분석대상 물질이었다.¹⁰⁻¹⁹

3.2. 토양 중 PAHs 시험방법 비교

3.2.1. 토양 중 PAHs 시험방법 비교

오염 토양 중 PAHs 분석방법 검토를 위해 다음 Fig. 1과 같이 외국의 자료조사 결과를 근거로, 추출 및 전처리방법, 킬럽정제방법, 분석용 킬럽 조건, 기기

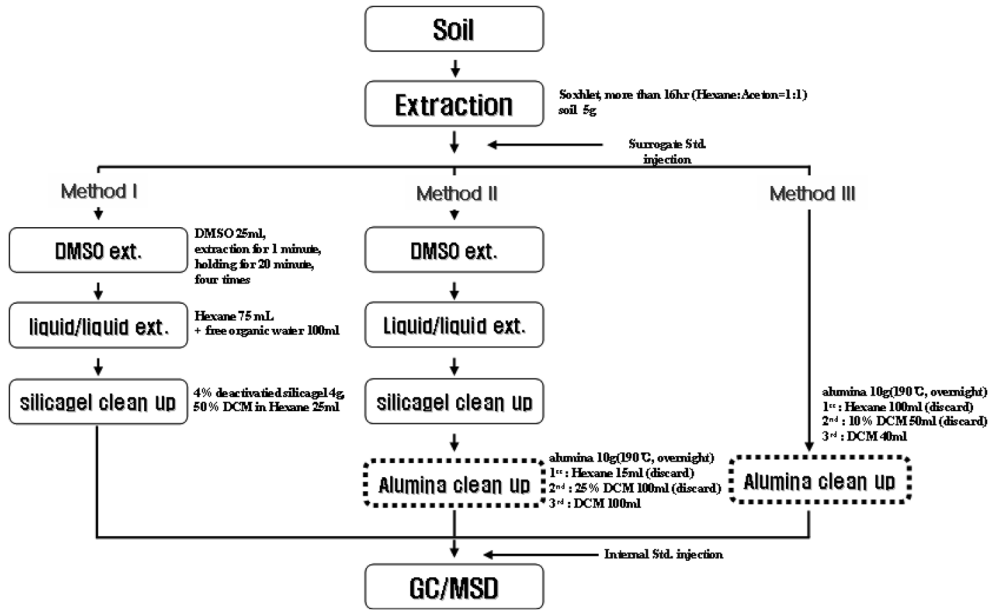


Fig. 1. The flow chart of proposed determination method for PAHs in soil.

Table 4. Analytical target compounds co-eluted with oil on clean-up procedure

Chemicals	Target compounds	Primary ion	Secondary ion	Ref. Std.
d8-naphthalene(IS*1)		136	137	
Naphthalene	co-elution	128	129	IS1
d10-acenaphthene(IS2)		164	162	
Acenaphthene	co-elution	154	152	IS2
Acenaphthylene	co-elution	152	151	IS2
d10-fluorene(SS**1)		176		IS2
Fluorene	co-elution	166	165	IS2
d10-phenanthrene(IS3)		188		
Anthracene	○	178	176	IS3
Fluoranthene	○	202	101	IS3
Phenanthrene	○	178	176	IS3
d10-pyrene(SS2)		212		IS3
Pyrene	○	202		IS3
d12-chrysene(IS4)		240		
Benz[a]anthracene	○	228	226	IS4
Chrycene	○	228	226	IS4
d12-perylene(IS5)		264	260	
Benzo[ghi]perylene	○	276	138	IS5
Dibenz[ah]anthracene	○	278	139	IS5
Indeno[123cd]pyrene	○	276	138	IS5
Benzo[b]fluoracene	○	252	250	IS5
Benzo[a]pyrene	○	252	250	IS5
Benzo[k]fluoracene	○	252	250	IS5

분석 조건 및 정량방법을 선정검토 하였다.

분석방법 I은 유분제거를 위한 DMSO 분배 후 실

리카겔 정제과정을 도입하였으며, 분석방법 II는 분석

방법 I에 알루미늄 정제과정을 도입하였다. 또한, 분석

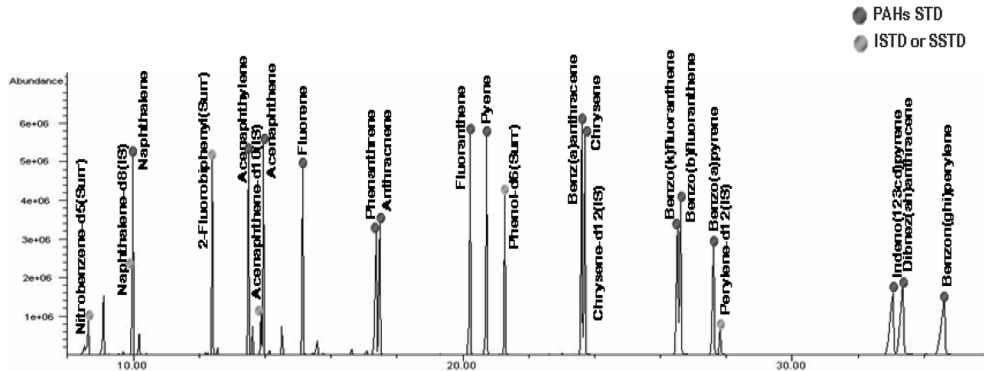


Fig. 2. The GC/MSD chromatogram of PAHs standard solution.

방법 III은 유류오염토양 시료 추출액을 알루미늄아 정제과정을 도입하여 전처리 하였다.

1) 용출과정 검토

토양 중 PAHs 분석방법 검토를 위해 미국 EPA에서 선정한 우선관리 대상물질 16종의 PAHs를 사용하여 제안된 분석방법 I, II, III을 사용하여 사전 용출실험을 수행하였다. 사전 용출실험 결과 naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene 등 4종은 유류와 함께 용출되는 것으로 나타나 본 조사에서는 이들 물질을 제외한 12종의 PAHs의 분석방법을 확립하였다. 다음의 Table 4에 조사대상 화합물을 나타내었으며, Fig. 2에 표준물질 크로마토그램을 나타내었다.

2) 분석방법 I 검토결과

Fig. 3은 분석방법I을 적용하여 일반토양과 유류오염토양을 DMSO처리 후 실리카겔컬럼을 적용하여 얻은 크로마토그램이다. 일반토양의 경우 이 방법을 적용하였을 때 SIM mode로 분석가능하였고 피크분리가 완벽히 이루어졌으나, 유류오염토양의 경우는 DMSO 처리를 하였다할지라도 유분이 완전히 제거되지 않고 일부 남아있어 분석대상물질의 피크가 유분성분에 섞여 피크분리가 전혀 이뤄지지 않았다. 일반토양은 유류오염토양에 비해 방해성분이 상대적으로 적기 때문에 정제과정을 일부 생략하는 경우도 있으며 주로 실리카겔 컬럼만으로 정제를 하는 것이 일반적이다. 본 연구에서도 일반토양은 실리카겔 컬럼으로 PAHs를 분석가능함을 확인하였다.

3) 분석방법 II 검토결과

Fig. 4는 분석방법II를 이용하여 유류오염토양을 전처리하여 분석한 크로마토그램을 나타낸 것이다. 분석방법II는 분석방법I에서 제거되지 않은 유분을 제거하기 위하여 알루미늄아 컬럼정제를 한번 더 실시하였다.

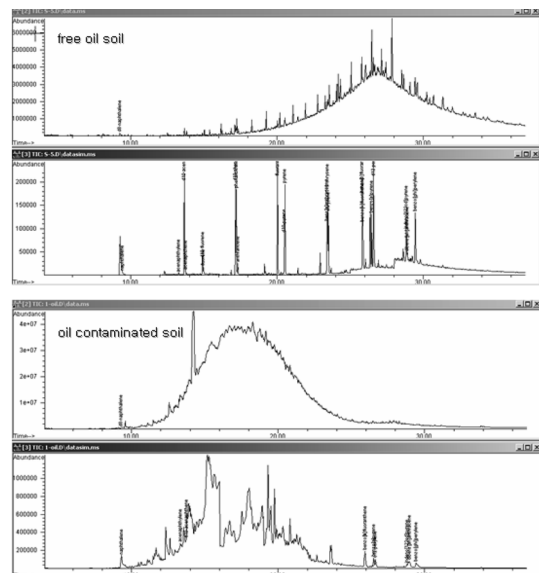


Fig. 3. The chromatogram of PAHs determined by proposed method I.

알루미늄아컬럼의 용출 조건은 EPA method 3611B를 참조하여 이를 변형하였으며, hexan으로 지방족화합물을 용출시키고, 25%DCM용액으로 일부 방향족화합물을 용출시키는 방법으로 유분을 제거하였다. 분석방법 I을 적용하여 분석하였을 경우 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 일부 유분이 제거되기는 하였으나, 상당히 많은 양의 방해물질이 존재하여 피크분리를 할 수 없었고, 알루미늄아 컬럼으로 추가 정제를 실시한 경우 방해성분은 완전히 제거하였으나 16개 PAHs 중에서 7개 화합물을 제외한 나머지 PAHs가 방해물질제거과정에서 같이 용출되어 제거되었다. Fig. 4에서 알루미늄아 컬럼에서 각 용매별 용출되는 성분의 크로마토그램을

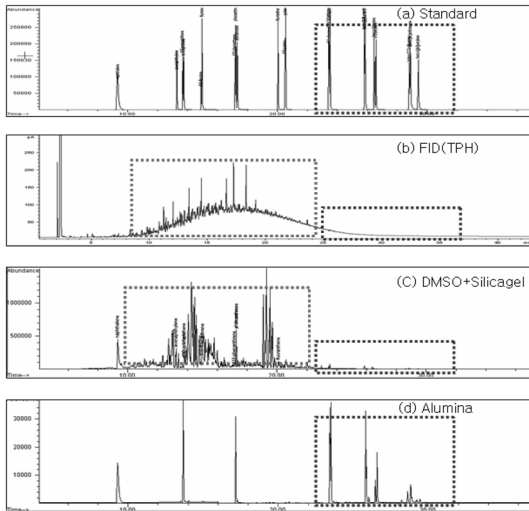


Fig. 4. The chromatogram of PAHs determined by proposed method II.

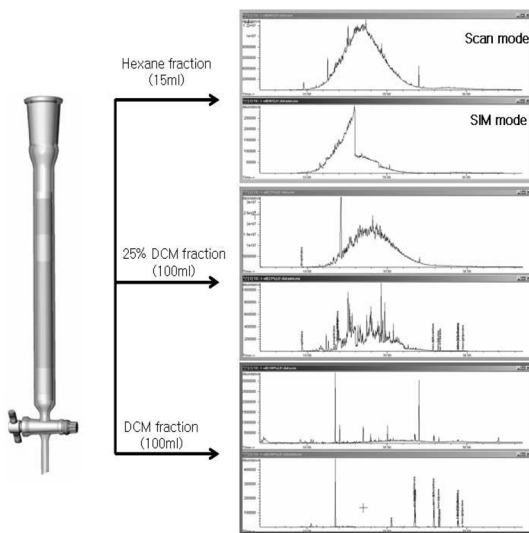


Fig. 5. The chromatogram of each fraction from alumina clean-up.

나타내었다. 헥산 15 mL로 용출시킨 경우, 많은 양의 지방족화합물이 제거되는 것으로 나타났으며, 25% DCM 100 mL를 용출시킨 경우 일부 나머지 유분이 제거되는 것으로 나타났다. 이때 분석대상화합물의 일부 같이 용출되어 빠져나가 DCM 100 mL로 최종 용출시 일부 PAHs 만 회수 가능하였다. 따라서 분석방법II의 방법으로는 PAHs 16종 일부 7종만이 분석할 수 있는 것으로 나타났다.

4) 분석방법 III 검토결과

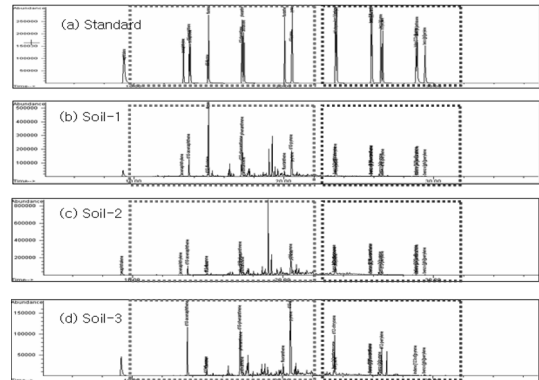


Fig. 6. The chromatogram of PAHs determined by proposed method III.

Fig. 5는 분석방법III를 적용하여 유류오염토양 중의 PAHs 분석한 크로마토그램을 나타내었다. 분석방법III는 분석방법II에서 방해성분 제거과정에서 같이 용출되는 PAHs 성분을 회수하면서 동시에 유분을 제거할 수 있는 방법으로 알루미나컬럼의 용출 용매와 용출량을 개선하였다. 분석방법II에서 알루미나컬럼 용출액을 헥산 15 mL로 용출하던 것을 100 mL로 용출량을 증가시켜 지방족화합물의 방해물질을 충분히 제거토록 하였고, 25%DCM 100 mL를 10%DCM 50 mL로 용출용매의 극성을 줄이고 용출량을 감소시켜 방해물질이 제거되는 동안 분석대상화합물이 동시에 제거되는 현상을 최소화하였다(Fig. 6). 따라서 Fig. 6에 유류오염토양을 실제로 분석한 크로마토그램에는 분석방법II에서 방해물질과 같이 용출되어 빠져나갔던 일부 PAHs 분석이 가능하게 되었으며, 방해물질도 제거하여 피크분리가 가능하였다.

3.2. 토양 중 PAHs 분석방법(안)

미국, 독일 등 선진국 및 국제기구의 토양 중 PAHs 분석방법자료조사 결과를 근거로 하여, 분석방법 I, II, III의 세 종류의 분석방법을 검토한 결과 토양 추출액을 실리카겔 및 알루미나 정제 후 기기분석 하는 방법의 분석대상 항목 회수율이 67~107%인 것으로 나타나, 다음 Fig. 7과 같이 토양 중 PAHs 시험방법(안)을 제시하였다.

3.3. 현장 시료에 대한 적용성 검토

유류로 오염된 토양 5점을 선정하여 분석한 결과(Table 5), 분석대상 12종 PAHs는 모든 시료에서 78.68~275.57 µg/kg로 검출되었다. 이중 phenanthrene,

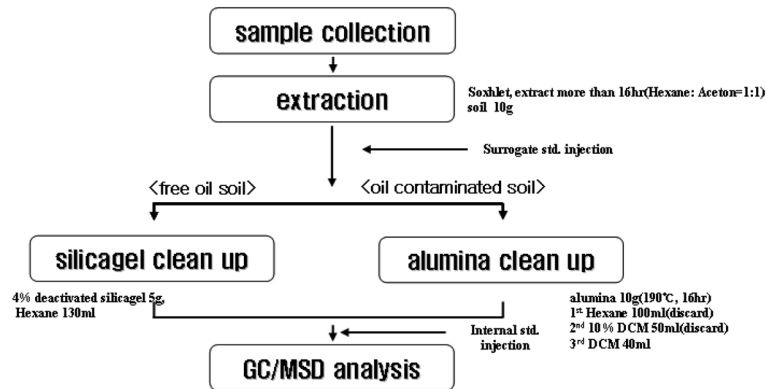


Fig. 7. The determination method for PAHs in oil-contaminated soil.

Table 5. The PAHs concentration in oil contaminated soil

(unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$ wet)

Samples	Soil-1	Soil-2	Soil-3	Soil-4	Soil-5
d10-pyrene(recovery)	92%	104%	87%	92%	105%
Anthracene	3.17	1.47	0.44	3.03	1.99
Phenanthrene	82.50	6.89	17.28	5.81	108.84
Fluoranthene	10.64	nd	8.93	2.37	28.19
Pyrene	28.24	44.85	40.80	10.28	31.95
Chrysene	9.36	30.63	3.06	34.87	26.60
Benz[a]anthrathene	3.57	6.55	1.24	2.10	11.45
Benzo[a]pyrene	2.39	6.47	1.40	14.53	6.19
Benzo[b]fluoranthene	4.11	5.33	1.76	4.12	24.65
Benzo[k]fluoranthene	2.51	1.91	1.04	2.87	16.06
Dibenz[ah]anthrathene	0.50	0.68	nd	0.67	1.59
Indeno[123-cd]pyrene	1.76	4.01	0.78	3.73	10.15
Benzo[ghi]perylene	2.79	5.23	1.93	6.65	7.91

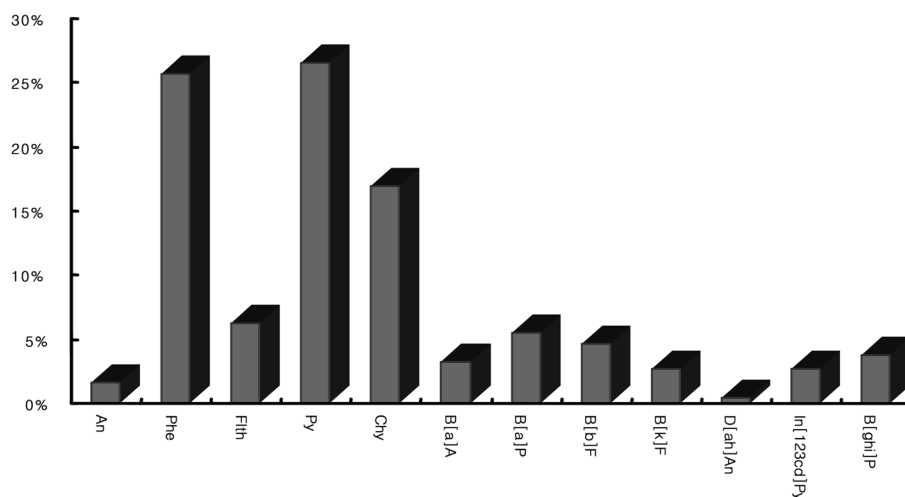


Fig. 8. The PAHs distribution in oil contaminated soil samples.

pyrene, chrysene 등은 전체 농도의 약 70%로 대부분의 비율을 차지하였다. 특히 pyrene은 11~52%의 범위로 모든 시료에서 많은 비율을 차지하였으며, phenanthrene은 soil-1, soil-3, soil-5에서 22~54%를 차지하였고, chrysene은 soil-2와 soil-4에서 각각 27%와 38%를 차지하는 것으로 나타났다. 또한 BaP의 경우는 농도범위는 1.76~24.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다(Table 5, Fig. 8).

4. 결 론

본 연구에서는 유류 오염 토양 중에 함유 되어 있는 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 시험방법을 확립하고자 수행되었다. 토양 중 PAHs 시험방법으로 미국 EPA 및 ISO 시험방법 등을 비교검토하고 국내 오염 토양에 대한 적용성을 검토한 결과, 유류 오염토양의 분석을 위해서는 알루미늄나 전처리 방법이 보다 효율적인 것으로 나타났으며, 휘발성이 큰 naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene 등 4종을 제외한 PAHs 12종에 대한 회수율이 67~107%범위로 나타나 이들 물질에 대한 시험방법을 마련하였다.

또한, 유류로 오염된 토양 5점을 선정하여 시험방법에 대한 적용성 시험 결과, 분석대상 12종 PAHs는 모든 시료에서 78.68~275.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 검출되었다. 이중 phenanthrene, pyrene, chrysene 등은 전체 농도의 약 70%로 대부분의 비율을 차지하였다. 특히 BaP의 경우 농도범위는 1.76~24.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다.

참고문헌

1. WHO, "Polynuclear aromatic hydrocarbons, In: Air quality guidelines for Europe, Copenhagen", 105-117 World Health Organization Regional Office for Europe, 1987.
2. WHO, "Non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Geneva", International program on chemical safety, 1997.
3. WHO, "Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons", Geneva, World Health Organization (Environmental Health Criteria No. 202), 1998.
4. IARC, "Polynuclear aromatic compounds, part 4: Bitu-

mens, coal-tar and derived products, shale-oils and soots", 271, Lyon, International Agency for Research on Cancer, 1985.

5. IARC, "Overall evaluation of carcinogenicity: an updating of IARC monographs", volumes 1 to 42(1987).
6. British Standard Institute, BS2000 Part 346, "Determination of refractive aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions-dimethyl sulphoxide extraction refractive index method", London, UK, 1996.
7. I. Pillai, L. Ritchie, R. Heywood, G. Wilson, B. Pahlavanpour, S. Setford and S. Saini, *J. Chromatogr. A*, **1064**, 205-212(2005).
8. I. Tolosa, S. J. de Mora, S. W. Fowler, J. P. Villeneuve, J. Bartocci and C. Cattini, *Marin Pollution Bulletin*, **50**, 1619-1633(2005).
9. M. G. Zemanek, S. J. T. Pollard, S. L. Kenefick and S. E. Hrudey, *Environmental Pollution*, **98**, 239-252(1997).
10. US EPA Method 3540C, "Soxhlet extraction", 1996.
11. US EPA Method 3541, "Automated soxhlet extraction", 1994.
12. US EPA Method 3550, "Ultrasonic extraction", 2007.
13. US EPA Method 3545, "Pressurized fluid extraction", 2007.
14. US EPA Method 3560, "Supercritical fluid extraction of total recoverable petroleum hydrocarbons", 1996.
15. US EPA Method 3611B, "Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes", 1996.
16. US EPA Method 3630, "Silica gel cleanup", 1996.
17. US EPA Method 3640, "Gel-permeation cleanup", 1994.
18. ISO 18287, "Soil quality-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)", 2005.
19. UK Environment agency, "The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by dichloromethane extraction using gas chromatography with mass spectrometric detection", 2003.