

국내 주유소 토양의 BTEX 오염에 관한 연구

신정남¹ · 노성혁² · 정상락² · 오길록² · 김미경² · 육운수^{1*}

¹가톨릭관동대학교 토목공학과, ²경희대학교 지구환경연구소

The study on the BTEX Concentration of Soil in Gas Station

Joung-Nam Shin¹ · Sung-Hyeuk Roh² · Sang-Rak Jung² · Gil-Rok Oh²

Mi-Kyoung Kim² · Woon-Soo Yook^{1*}

¹Department of Civil Engineering, Catholic Kwandong University

²Institute Global Environment Kyunghee University

ABSTRACT

The BTEX contamination of soil around gas station in Korea was investigated in 53 gas stations in 2013 by official test method on soil pollution. Each gas station was divided into oil tank area, line area, and surrounding area. The concentration of BTEX in 1066 sites of 53 gas stations was N.D.~ 3437.36 mg/kg. The order of average concentration for area was as follows: line area (20.91 ± 144.79 mg/kg) > tank area (15.11 ± 110.08 mg/kg) > surrounding area (10.79 ± 111.40 mg/kg). It was the number of sampling site exceeding regulatory levels at surrounding area the most at all. The average concentration of xylene was the highest, while that of ethylbenzene was the lowest.

Key words : BTEX, Gas station, Soil

1. 서 론

현재 우리나라는 국민의 생활수준 향상으로 자동차의 수가 증가하였으며 이로 인하여 주유소 등의 유류 저장 시설의 수가 1980년대 중반 이후 급격히 증가하였다. 특히 정유회사-대리점-주유소로 연결되는 유류의 판매는 1991년 11월 석유사업시행령을 개정하여 주유소간의 거리 제한을 종전의 1/2로 축소함으로써 서울지역은 350 m, 광역시 및 시군지역은 500 m, 기타지역은 1 km 이상으로 완화되어 주유소 수의 증가를 가져왔다. 국내 주유소는 1990년에 국내 총 3,315개소이었던 것이 1995년에는 8,266개소, 2013년에는 15,000개소 이상으로 1990년에 비교할 때 400% 이상 증가되었다. 이러한 유류 사용량의 증가와 저장시설 증가에 따른 누출 및 유출과 주유소 유류저장 탱크의 노후화 등에 따른 누유 등이 토양오염의 주요한 요인이 되었다. 지하유류저장탱크의 누유발생은 감지가 어려울 뿐만 아니라 발생한 누유는 토양을 오염시키

고 다시 지하수를 오염시켜 인근 지하수에서 유류 성분이 검출되기도 한다(Kim et al., 2004; Park et al., 2000; Ikporukpo, 1986). 주유소에서 배출될 수 있는 오염원으로는 저장탱크, 배관부식 및 누출이 있으며, 오염예상물질로는 BTEX, TPH, PAHs, PCP 등 발암물질이 있는데 본 연구에서는 BTEX만을 살펴보았다.

BTEX 화합물은 원유생산물의 대부분을 차지하고 있으며 다른 탄화수소류에 비하여 상대적으로 휘발성이 작고 수용성이 크기 때문에 자연적인 정화가 매우 힘들다. BTEX 화합물들은 토양으로부터 나온 증기의 흡입, 오염된 식수의 음용과 피부노출 등에 의하여 인체에 위해를 일으킬 수 있다(Jang et al., 2001). 1996년 토양환경보전법이 제정되어 토양오염도 검사법에 유류에 의한 토양오염 분석 항목으로 BTEX를 규정하여 2002년도부터 휘발유 등의 유류저장 시설에서의 BTEX 분석을 실시하게 되었다.

본 논문에서는 전국 53개 주유소에 있는 지하 유류 저

*Corresponding author : yook@kwandong.ac.kr

Received : 2014. 5. 1 Reviewed : 2014. 12. 14 Accepted : 2014. 12. 17

Discussion until : 2015. 2. 28

장 탱크에서의 토양오염도를 조사하기 위하여 탱크, 배관 및 주변지역으로 구분하여 토양오염공정시험기준(KMOE, 2009)에 의해 시료를 채취한 후 BTEX를 분석하고, 이들 화합물에 대한 오염현황을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

본 논문에는 2013년 1월부터 12월 사이에 걸쳐 1년간 조사한 53개소 주유소를 대상으로 하였다. 이들 주유소는 서울지역의 10개소, 경기지역 17개소, 강원도 5개소, 충청도 11개소, 경상도 5개소 및 전라도 5개소로 총 53개소이다. 토양시료 채취방법은 토양오염공정시험기준에 따라 각 주유소별 오염개연성이 높은 지역(탱크지역, 배관 지역 및 주변지역)을 중심으로 총 1066개 지점에서 토양을 채취하여 BTEX의 농도를 측정하였다.

시료 채취는 토양시추 장비인 Geoprobe soil probing system을 사용하여 조사대상 주유소의 저장시설부위(지하 저장탱크 또는 탱크조실)에서 누출 개연성이 높은 곳, 저장시설을 중심으로 각각 반대 방향에 있는 배관 부위에서 채취하였다. 주변지역은 주유소 부지 내에서 다른 오염원에 의한 오염이 없다고 판단되는 지점에서 채취하였으며, 각 지역의 시료 채취 깊이는 오염이 되지 않은 깊이까지(최대 15 m) 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 미리 무게를 칭량한 메탄올 10 mL가 담겨있는 vial에 넣고 밀봉하여 시료전처리 때까지 0°C~4°C의 냉장 상태로 보관하였다.

2.2. 시약 및 장치

본 연구에서는 GC 7890A에 Tekmar 3000 Purge & Trap을 연결하여 사용하였으며, 검출기는 MSD 5975C 를 사용하였다. 칼럼은 HP-5ms(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, HP, USA)를 사용하였다. 모든 용기는 사용 전에 질산 수용액(질산/증류수=50/50)으로 세척 후, 다시 증류수로 세척하여, 오븐에서 가열 건조 후 실온에서 방냉하여 사용하였다.

표준용액은 Supelco(Bellefonte, PA, USA) 제품으로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌의 농도를 각각 2,000 μg/mL로 하여 사용하였다. 내부표준물질로는 Supelco 제품의 fluorobenzene(10,000 μg/mL)을 사용하였다. 메탄올은 J. T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA)사의 HPLC Grade, 무수황산나트륨은 Yakuri Pure Chemical 제품의 일반시약을 사용하였다. Carrier gas는 헬륨 기체(순도 99.999%)를 사용하였다.

Table 1. Condition of GC/MSD and Purge & trap for BTEX analysis

Description	Condition
Purge & Trap	
Trap	k-trap
sample volume	5 mL
Purge Flow	40 mL/min
Purge time	11 min.
Purge temp.	20°C
Dry purge time	1 min
Desorb temp.	250°C
Desorb Preheat	245°C
Injection temp.	180°C
Bake	4 min. at 260°C
GC	
column	HP-5ms (30 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 μm F.T.)
oven temp.	40°C (4 min) hold, 12°C/min at 100°C, 100°C (0 min) hold, 20°C/min at 200°C, 200°C (2 min) hold
Injection temp.	200°C
Carrier gas	He (1.0 mL/min)
Split ratio	1/20
Aux Temp.	280°C

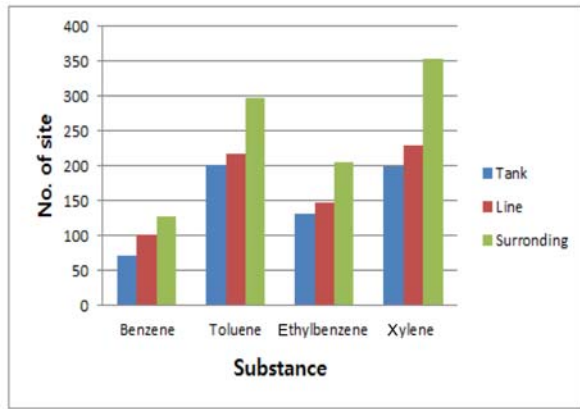
2.3. 분석조건 및 시료 전처리

토양의 무게 즉 수분함량을 보정하기 위하여 105°C~110°C의 건조기 안에서 4시간 동안 건조하고 데시케이터에 넣어 방냉 한 후 무게를 칭량하였다. 토양시료의 무게를 정확히 구한 후 내부표준물질 10 μL(10,000 mg/L)와 무수황산나트륨을 넣고 2분간 세계 흔들어 섞고, 상층액이 따로 원심분리가 필요 없는 경우(원심분리가 필요한 경우 상대원심력 150 이상인 조건에서 3분 이상 원심분리) 상층액을 분석시료로 하였다. 시료 농축 후 GC/MSD로 분석하였으며, 각 성분의 확인 및 정량은 SIM(Selected ion-monitoring) 방법을 이용하였다. 벤젠은 m/e 77과 78을, 톨루엔은 m/e 91과 92를, 에틸벤젠과 크실렌은 m/e 91과 106를 사용하였다. 그 외 모든 실험 방법은 ES 07600.1 휘발성 유기화합물 퍼지-트랩 기체크로마토그래피-질량분석법에 따라 행하였다(KMOE 2009).

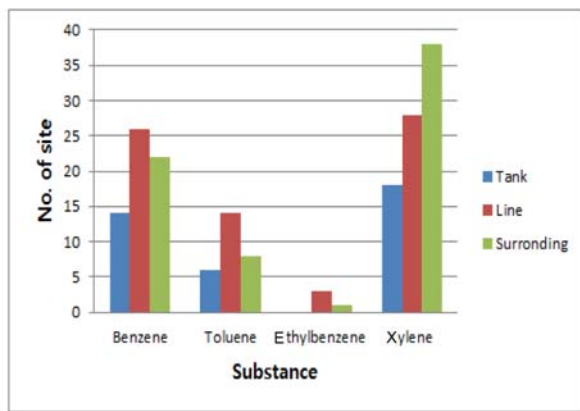
BTEX을 분석하기 위한 퍼지 앤 트랩(Purge & Trap) 및 GC/MS 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

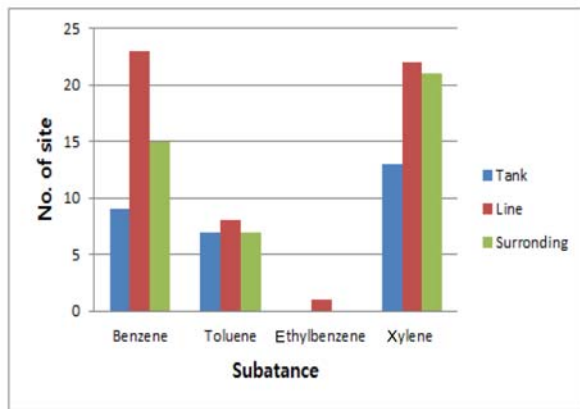
본 연구에서는 전국 53개소 주유소의 탱크, 배관, 주변 지역으로 나누어 총 1,066개 지점에서 채취한 토양시료 5,975개를 대상으로 BTEX의 함량 분석을 실시하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. The number of sampling sites of BTEX concentration exceeding regulatory level. (a) Limit of quantification (b) soil pollution precaution values (c) soil pollution action values.

3.1. 농도 분포

토양 중 BTEX 농도 측정 결과에 따른 분포를 Fig. 1 과 Table 2에 나타내었다.

먼저 농도별로 살펴보면 53개 주유소 1,066개 지점 중

정량한계인 0.1 mg/kg 이상 된 주유소는 53개 주유소 383개 지점(35.9%)으로 나타났다. 탱크 지역은 213개 지점(80.4%), 배관 지역은 241개 지점(81.4%), 주변 지역은 370개 지점(73.3%)이 검출되었다.

각각 살펴보면 탱크지역에서 벤젠은 72개 지점(27.2%)에서, 톨루엔은 202개 지점(76.2%), 에틸벤젠은 132개 지점(49.8%), 크실렌은 199개 지점(75.1%)에서 정량한계이상으로 검출되었다. 배관지역에서는 벤젠은 101개 지점(34.1%)에서, 톨루엔은 217개 지점(73.3%), 에틸벤젠은 148개 지점(50.0%), 크실렌은 229개 지점(77.4%)에서. 그리고 주변지역에서는 벤젠은 127개 지점(25.1%)에서, 톨루엔은 298개 지점(59.0%), 에틸벤젠은 205개 지점(40.6%), 크실렌은 354개 지점(70.1%)에서 정량한계 이상으로 검출되었다.

주유소의 토양오염우려기준(soil pollution precaution values)은 벤젠 3 mg/kg, 톨루엔 60 mg/kg, 에틸벤젠 340 mg/kg, 크실렌 45 mg/kg 으로, 토양오염우려기준으로 검출된 주유소는 53개 중 29개 주유소(54.7%)로 나타났다. 탱크 지역은 18개 지점(6.79%), 배관지역은 30개 지점(10.1%), 주변 지역은 42개 지점(8.3%)이 검출되었다. 각각 살펴보면 탱크지역에서 벤젠은 14개 지점(5.3%)에서, 톨루엔은 6개 지점(2.3%), 에틸벤젠은 0개 지점(0.0%), 크실렌은 18개 지점(6.8%)에서 나타났다. 배관지역에서는 벤젠은 26개 지점(8.8%)에서, 톨루엔은 14개 지점(4.7%), 에틸벤젠은 3개 지점(1.0%), 크실렌은 28개 지점(9.5%)에서 나타났다. 주변지역에서는 벤젠은 22개 지점(4.4%)에서, 톨루엔은 8개 지점(1.6%), 에틸벤젠은 1개 지점(0.2%), 크실렌은 38개 지점(7.5%)에서 나타났다.

토양오염대책기준(soil pollution action values)은 벤젠 9 mg/kg, 톨루엔 180 mg/kg, 에틸벤젠 1,020 mg/kg, 크실렌 135 mg/kg이다. 53개 중 24개 주유소(45.3%)가 토양오염대책기준 이상으로 검출되었다. 탱크지역은 13개 지점(4.91%), 배관지역은 25개 지점(8.5%), 주변 지역은 22개 지점(4.4%)이 검출되었다. 각각 살펴보면 탱크지역에서 벤젠은 9개 지점(3.4%)에서, 톨루엔은 7개 지점(2.6%), 에틸벤젠은 0개 지점(0.0%), 크실렌은 13개 지점(4.9%)에서 나타났다. 배관지역에서는 벤젠은 23개 지점(7.8%)에서, 톨루엔은 8개 지점(2.7%), 에틸벤젠은 1개 지점(0.3%), 크실렌은 22개 지점(7.4%)에서. 그리고 주변지역에서는 벤젠은 15개 지점(5.6%)에서, 톨루엔은 7개 지점(1.4%), 에틸벤젠은 0개 지점(0.0%), 크실렌은 21개 지점(4.2%)에서 나타났다. Fig. 1에 정량한계, 토양오염우려기준 및 대책기준이상으로 검출된 지점수를 BTEX와 탱크,

Table 2. Average concentrations of BTEX measured of collected soil from 53 gas stations

Area	No. of site	Substance	Mean ± S.D.	Max.	Min.
Tank	265	Benzene	0.44 ± 3.00	47.76	N.D.
		Toluene	3.29 ± 28.30	731.56	N.D.
		Ethylbenzene	1.87 ± 13.25	271.15	N.D.
		Xylene	9.51 ± 69.30	1,558.11	N.D.
		BTEX	15.11 ± 110.08	2,572.96	N.D.
Line	296	Benzene	0.80 ± 5.15	127.46	N.D.
		Toluene	5.10 ± 43.22	936.03	N.D.
		Ethylbenzene	2.54 ± 14.40	273.06	N.D.
		Xylene	12.47 ± 86.74	2,071.96	N.D.
		BTEX	20.91 ± 144.79	3,407.64	N.D.
Surrounding	505	Benzene	0.38 ± 3.85	116.66	N.D.
		Toluene	2.71 ± 38.25	1,162.93	N.D.
		Ethylbenzene	1.29 ± 11.43	380.76	N.D.
		Xylene	6.40 ± 59.95	1,777.01	N.D.
		BTEX	10.79 ± 111.40	3,437.36	N.D.

*Limit of quantitation: 0.1 mg/kg

**Soil pollution precaution values: benzene 3 mg/kg, toluene 60 mg/kg, ethylbenzene 340 mg/kg, xylene 45 mg/kg

***Soil pollution action values: benzene 9 mg/kg, toluene 180 mg/kg, ethylbenzene 1,020 mg/kg, xylene 135 mg/kg

배관, 주변지역별로 나타내었다.

Fig. 1에서 보면, 정량한계, 토양오염우려기준 및 토양 오염대책기준으로 검출된 지점 수가 탱크 지역보다 주변 지역에서 더 많이 나타났다. 이러한 결과는 탱크 및 배관에서 누출된 유류에 의한 오염에 의한 것일 수도 있지만 주유소부지에 있는 다른 시설(정비 및 세차시설) 또한 원인이라고 생각된다. 일부 주유소에서는 정비소도 같이 있는 곳이 있어 향후 주유소 부지 내 세차시설 및 정비시설 주변 토양에 대한 비교 조사가 필요할 것으로 생각된다.

검출된 성분들을 비교 분석한 결과 정량한계 이상으로 검출된 성분은 크실렌 > 톨루엔 > 에틸벤젠 > 벤젠 순으로 나타났으며, 토양오염우려기준에서는 주로 검출된 성분이 크실렌 > 벤젠 > 톨루엔 > 에틸벤젠의 순으로, 그리고 토양 오염대책기준에서도 크실렌 > 벤젠 > 톨루엔 > 에틸벤젠의 순으로 나타났다. 특히 크실렌은 토양오염우려기준으로 34 배 이상으로 크게 나타나는 곳이 있는 바 BTEX 중 주요오염물질이라 할 수 있는 크실렌에 대하여 향후 더 많은 연구 조사가 필요하다고 사료된다.

Table 2에서 보는 바와 같이 BTEX에 대한 1,066개 지점의 농도 범위는 불검출~3437.36 mg/kg이었다. 탱크 지역은 불검출~2,572.96 mg/kg의 농도범위를 나타냈으며 평균 농도는 15.11 ± 110.08 mg/kg이었다. 배관지역은 불검출~3,407.64 mg/kg의 농도범위, 평균 농도 20.91 ± 144.79 mg/kg을, 주변지역에서는 불검출~3,437.36 mg/kg의 농도

범위, 평균 농도 10.79 ± 111.40 mg/kg로, 각 지점별 농도를 살펴보면 배관 > 탱크 > 주변 지역의 순으로 나타났다. 각 물질에 대해서도 배관 > 탱크 > 주변지역의 순으로 농도가 나타났다. 이러한 결과는 주유소 토양의 주 오염원이 배관과 탱크이며, 여기서 누출되는 유류들이 주변지역의 오염을 유발시키고 있다는 결과를 확인할 수 있었다.

3.2. 지역별 BTEX 검출 비교

국내 주유소의 지역별 BTEX 검출 비율을 살펴보기 위하여 53개 주유소를 서울 10개 주유소, 경기 17개 주유소, 강원도 5개 주유소, 충청도 11개 주유소, 경상도 5개 주유소, 전라도 5개소로 지역을 분류하여 BTEX 검출 비율을 살펴보았다. 조사대상 53개소 전부에서 BTEX 농도가 정량한계인 0.1 mg/kg 이상 검출된 것으로 나타났다. 토양오염우려기준으로 검출된 주유소는 서울 5개소(50%), 경기 10개소(59%), 강원도 2개소(40%), 충청도 4개소(36%), 경상도 4개소(80%), 전라도 5개소(60%)로 53개소 중 29개소(55%)에서, 그리고 토양오염대책기준으로 검출된 주유소는 서울 5개소(50%), 경기도 8개소(47%), 강원도 2개소(40%), 충청도 3개소(27%), 경상도 4개소(80%), 전라도 3개소(60%)로 53개소 중 25개소(47%)에서 나타났다. 2010년 환경부 검사대상 67개 주유소 중 14개 주유소에서 기준치를 초과한 주유소가 14개소(20%)라는 발표(2011년 4월 환경부 발표)와 비교해 보면 현재 주유소 오염

Table 3. The ratio of gas station of the BTEX concentration exceeding regulatory levels with installation year

Installation year of underground storage tank	No. of gas station	No. of contaminated gas stations exceeding the regulation		Ratio (%)	
		Precaution values*	Action values**	Precaution values*	Action values**
1965~1985	3	1	1	33.3	33.3
1986~1995	16	8	8	50.0	50.0
1996~2005	13	7	6	53.8	46.2
2006~2013	21	12	9	57.1	42.9

*Soil pollution precaution values: benzene 3 mg/kg, toluene 60 mg/kg, ethylbenzene 340 mg/kg, xylene 45 mg/kg

**Soil pollution action values: benzene 9 mg/kg, toluene 180 mg/kg, ethylbenzene 1,020 mg/kg, xylene 135 mg/kg

이 전국적으로 증가하는 추세라는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

3.3. 유류저장탱크 설치 연도별 검출 비율

53개 주유소 유류 저장 탱크의 설치 경과 연도에 따른 검출 비율을 살펴보기 위하여 1965년부터 2013년까지 10년 단위로 그룹을 지어 탱크 설치 연도별 BTEX 검출 비율을 조사한 결과를 Table 3에 나타내었다.

정량한계이상으로 검출된 주유소는 설치 연도와 상관없이 조사한 주유소 전체에서 나타났다. 토양오염우려기준으로 검출된 주유소는 33.3%~57.1%로 나타났으며, 토양오염대책기준으로 검출된 주유소는 33.3%~50.0%로 나타났다. 이들 주유소를 분석한 결과 크실렌의 검출이 매우 높았으며, 특히 주변지역에서의 검출이 높게 나타났다. 한편 에틸벤젠의 검출률은 매우 낮게 나타났다. 유류 저장 탱크 설치 연도가 오래된 탱크일수록 BTEX의 검출 비율이 높게 나타날 것으로 예상했으나, 의외로 최근 10년 사이에 탱크가 설치된 주유소의 검출 비율이 높게 나타났다. 2000년과 2004년 주유소 유류 저장 탱크의 설치 연도에 따른 BTEX 검출 비율을 비교한 결과(Kim et al., 2004; Park et al., 2000)에서도 주유소 유류 저장 탱크 설치 경과 연도와 검출빈도 사이에 큰 연관성이 없는 것으로 나타났었다. 위의 결과 모두 오래된 유류 저장 탱크일수록 오염이 많을 것이라는 예상과는 다르게 주유소 유류 저장 탱크 설치 연도와 검출빈도와는 큰 연관성이 없는 것으로 나타났다. 따라서 조사대상 주유소 수의 확대와 광범위한 시료 채취와 조사를 통해 유류저장 탱크 설치 연도와 유류 유출 기능성의 상관관계를 조사하는 것이 필요하다고 생각된다. 또한 2012년 6월부터 주유소에 이중벽 탱크, 이중 배관 등의 자율적 설치를 권장하는 제도인 클린 주유소 제도를 도입한 주유소 등의 자료를 보완하여 설치 연도와의 상관관계를 살펴볼 필요가 있을 것으로 사료된다.

본 논문에서 2013년에 조사한 주유소의 토양오염조사 결과 53개 주유소 1,066개 지점 중 정량한계인 0.1 mg/kg 이상 검출된 주유소는 53개 주유소 383개 지점으로 나타났다. 토양오염우려기준으로 검출된 주유소는 29개 주유소, 그리고 24개 주유소가 토양오염대책기준으로 검출되었다. 특히 조사한 모든 주유소에서 정량한계이상의 BTEX가 검출되었을 뿐만 아니라, 토양오염우려기준과 대책기준으로 검출된 주유소가 50% 이상으로 나타나 계속해서 추적조사를 할 필요가 있다고 생각된다.

BTEX에 대한 1,066개 지점에서 불검출~3437.36 mg/kg로 검출되었으며, 각 지점별 농도와 BTEX 각 물질에 대해서 살펴보면 배관 > 탱크 > 주변 지역의 순으로, 주유소 토양의 주 오염원이 배관과 탱크임을 확인 할 수 있었다.

국내 주유소의 지역별 BTEX 검출은 전국적으로 고르게 분포되어 나타났으며, 53개 주유소 유류 저장 탱크의 설치 경과 연도에 따른 검출 비율을 조사한 결과 연관이 없는 것으로 나타났다.

이러한 결과들은 시료 채취위치 및 깊이에 의해서도 차이가 발생할 것으로 생각되므로 시료 채취 지점수 증가 및 시료 채취 위치와 채취 깊이에 따른 조사가 뒤따라야 될 것으로 사료된다. 또한 주유소 토양오염의 주원인이 BTEX 중 크실렌에 의한 것으로 나타난 바 이에 대한 다각적인 조사가 필요할 것으로 생각된다. 앞으로도 계속적인 모니터링으로 향후 자료를 보완하여 주유소의 토양오염현황을 살펴보고자 한다.

References

- Ikporukpo O.C., 1986, *Sabotage & the Problem of Oil Spill Management in Nigeria*, 306-310
- Jang, S.Y., Ra, H.J., and Lee, S.J., 2001, The effects of concen-

tration and temperature in the degradation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene (BTEX) by indigenous soil microorganisms, soil microorganisms, *J. Kor. Soc. Environm. Technol.*, **23**(2), 329-335.

Kim, M.K., Jung, R.K., Shin, J.N., and Baik, H.H., 2004, A study on the BTEX contamination in soil around gas station, Around Gas Station, *Kor. Soc. Environ. Anal.*, **7**(3), 135-141.

Korea Ministry of Environment (KMOE), 2009, Sampling Preparation and Handling in Soil Contamination Regulation

(ES01730), National Institute of Environmental Research.

Korea Ministry of Environment (KMOE), 2009, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene Pure-Trap-Gas Chromatography-mass spectrometry (ES07601.1), National Institute of Environmental Research.

Park, H.M., Kim, J.H., Kim, Y.M., and Lee, K.B., 2000, BTEX contamination level of soil samples around gas station in Korea, in Korea, *Kor. Soc. Environ. Anal.*, **3**(4), 223-227.