

## Headspace 법을 이용한 토양중 VOCs 동시 분석

지반환경팀

김익수 · 최낙경 · 조기찬 · 김세정 · 이종현 · 윤중섭 · 엄석원

### **Simultaneous Analyses of VOCs in Soil using a Headspace Method**

*Geoenvirinment Team*

**Ick-soo Kim, Nak-kyoung Choi, Gi-chan Jo, Se-jeong Kim,  
Jong-hyun Lee, Joong-seop Yun and Seok-won Eom**

#### **Abstract**

The analyses all soil samples for TCE(trichloroethylene), PCE(perchloroethylene) and BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene and xylene), which are VOCs(volatile organic compounds), using the standard methods for official soil contamination would be inefficient and uneconomical. Therefore, a new analytical, using a GC(gas chromatography) system, with a sample oven and HS(headspace), has been developed and tested for TCE, PCE and BTEX in contaminated soils. The results are as follows. 1) The analysis sample was injected TCE, PCE, BTEX at every sample of empty vial, soil 2 g and soil 2 g +water 10 mL and analyzed at sample oven 70°C, response amount came out to be empty vial < soil 2 g < soil 2 g +water 10mL in order, accordingly, soil 2 g +water 10 mL was determined to be most appropriate to analyze the volatile material of soil sample. 2) The most appropriate temperature of sample oven was 70°C for the analyses of TCE and PCE, with 60, 70 and 80°C being most appropriate for BTEX, as the selected temperature gave a high response compared to 90°C. 3) In this test, the curve of BTEX in soil were quantitatively shown increasing linearity in the range of 0.2~1.6 µg. TCE, PCE in the range of 0.5~2.4 µg were appeared in the form of quantitative curve when it is appropriate to consider the second order function. when it is appropriate to consider the second order function.

**Key words** : soil contamination, TCE, PCE, BTEX, simultaneous analysis, headspace

## 서 론

토양환경보전법에서 토양중 유기화합물 오염을 규제하기 위한 항목으로 트리클로로에틸렌(trichloroethylene: TCE), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene: PCE)와 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene: BTEX), 총석유계탄화수소(total petroleum hydrocarbons: TPHs) 등이 있다(1). 이 중에서 토양 오염공정시험기준에서 정하고 있는 TCE와 PCE의 시험방법은 메탄올로 추출하여 가스크로마토그래피에 주입하여 전자포획형검출기(ECD)로 검출하며, BTEX의 시험방법은 역시 메탄올로 추출하여 이 중 일정량을 취하여 purge and trap을 거쳐 불꽃이온화검출기(FID)로 검출한다(2). TCE는 클로로포름과 비슷한 냄새를 가진 무색 액체이며 불연성 휘발성액체로 공업용 용매, 그리스 제거, 드라이클리닝 용매 등으로 쓰이고 있으며 지하수 오염물질 중에서 흔하게 검출되고 있다.

PCE는 에테르와 비슷한 냄새를 가진 무색 투명한 액체로 사염화에틸렌·피클로로에틸렌이라고도 불리우며, 드라이클리닝 용제, 금속 세척제, 도료의 용제 등으로 사용된다. 또한 TCE와 PCE는 비중이 각각 1.46, 1.62인 DNAPL(Dense Non-Aqueous Phase Liquids)로서 토양에 누출 및 투기시에는 토양중 공극을 통하여 지하수에 이르러 지하수 하부를 오염시키는 물질이다. BTEX는 가솔린과 같은 석유유도체 안에서 발생하는 휘발성 물질의 일부로서 중추신경계에 해로운 영향을 주는 물질이며 토양과 지하수를 오염시키는 물질로 잘 알려져 있다. 또한 BTEX는 밀도가 물보다 가벼운 LNAPL(Light Non-Aqueous Phase Liquids)로 지하수면에 이르러 지하수면 위에 널리 퍼지며 지하수면이 상하로 유동하면서 토양을 오염시킨다(3). BTEX는 유기합성 원료와 용매로 널리 사용되고 있으며 가솔린의 주성분으로 물에 잘 녹지는 않지만 폐수와 침출수에서 10 mg/L에서 높게는 1,000 mg/L까지 검출되는 경우도 있고 지하저장탱크에서의 누출로 지하수에서 검출되기도 한다(4). 해양에 기름이 유출되면 폐류와 물고기에 심각한 독성을 일으키는 성분은 BTEX 성분

이고, 이 성분보다 분자량이 큰 탄화수소는 조류나 해양 포유동물, 바위나 다른 물질에 부착하여 점성이 높고 타르와 같은 덩어리를 형성한다. 특히 미국 NPL(National Priorities List) 지역의 화학물질은 휘발성 유기화합물, 살충제와 제초제, 중금속, PCBs 군으로 나뉘어 관리되는데, 이중 휘발성 유기화합물군에 TCE, PCE, BTEX 등이 포함되어 있다. 이러한 물질에 의한 토양오염은 주로 세탁소, 자동차 정비소 등에서의 유해물질 투기 및 누출과 유류저장시설이나 산업시설의 유해물질 저장탱크로부터의 유출사고에 의하여 이루어진다(5).

토양오염은 신속하게 제거되지 않으면 지하수까지 오염되고 그 피해범위가 매우 커지게 되어 정화에 막대한 비용이 들게 된다. 따라서 토양의 오염여부를 판단하여 그 결과를 신속하게 제공하는 것이 피해를 줄이는 길이다. 현재 토양오염시험기준은 TCE, PCE와 BTEX는 시험법이 별도로 제시되어 있으며, 이들 항목은 분리하여 실험하도록 규정하고 있다. 따라서 전처리과정이 복잡한 시험과정을 거치는 것은 분석결과를 얻는데 많은 시간이 소요될 수 있음을 의미한다.

Headspace(HS)를 이용한 분석은 이미 여러 연구자들에 의하여 다양한 분야에서 사용되어 왔으며 지속적으로 그 방법이 개선되고 있다. Doong과 Liao(6)는 사토(sandy soil)중에서 유기염소계농약과 대사산물을 분석하는데 headspace solid phase microextraction(HS-SPME)를 적용하였다. 고정상의 선택, 온도영향, 흡착시간, 토양의 종류, 극성을 다른 solvent의 첨가 등의 조건을 달리하면서 가장 좋은 방법을 찾고자 하였으며, 18개 성분의 유기염소계 농약 분석에 적용하였다. 그 결과 고정상이 100  $\mu\text{m}$  polydimethylsiloxane (PDMS)과 65  $\mu\text{m}$  PDMS-divinylbenzene에서 가장 좋은 효율을 나타냈으며, 온도가 증가할 때 추출효율이 증가하며 최적의 온도가 70°C로 나타났고, 토양시료에 5 mL의 물을 첨가할 때 추출효율이 높아지는 것으로 나타났다. Khalil와 Baggs(7)는 토양 중 물로 채워진 공극으로부터 나오는 N<sub>2</sub>O와 CH<sub>4</sub>를 HS를 이용하여 측정하였다. 또한 Pavon 등(8)은 HS-mass-spectrometry와 HS-fast gas

chromatography-mass spectrometry를 이용하여 토양 중에서의 탄화수소에 의한 오염을 검출해 내고 성분을 밝혔다. 이와 같이 유류에 의한 토양 오염은 토양오염공정시험법에 명시된 복잡한 전처리 기술을 거치지 않고도 뛰어난 분석장비의 덕택으로 분석할 수 있게 되었다.

토양오염물질 중 유기물질은 TCE와 PCE, BTEX, TPH 항목으로 토양오염공정시험기준에 준하여 세 부분으로 나누어 전처리 및 분석, 정량하고 있어 실험비용과 시간이 많이 소모되고 있다. 본 연구는 TPH를 제외한 6항목을 GC headspace법을 이용하여 오염된 토양을 판별하고 동시에 정량함으로써 실험비용과 시간을 절약하기 위하여 그 방법을 모색하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 대상항목 및 분석장비

현재 토양환경보전법에 명시된 검사항목 중 TCE, PCE와 BTEX는 메탄올로 추출하여, TCE, PCE는 GC-ECD로 분석하고 BTEX는 purge & trap를 거쳐 GC-FID(Thermo사, Trace GC Ultra)를 이용하여 분석하고 있으며 TPH는 유류

로 오염된 토양의 유류패턴을 분석하여 유종을 판별한 후 정량하고 있다. 본 실험에서는 TPH를 제외한 6항목을 대상으로 하였다.

할로겐화 지방족 탄화수소인 TCE와 PCE, 방향족 탄화수소인 벤젠계열의 BTEX의 물리적 특성은 표 1과 같다.

분석장비는 1대의 가스크로마토그래피에 3개의 검출기 PID-ECD-FID가 설치된 시스템으로써 HS 시료주입장치와 시료가 주입된 바이알의 온도를 조절할 수 있는 오븐이 설치된 것을 사용하였다.

### 2. 시험방법

- 1) 시료종류에 따른 휘발성물질의 검출률을 조사하기 위하여 토양을 넣지 않은 빈 바이알, 토양 2g, 토양 2g+증류수 10 mL의 3종류로 조제하여, 각각의 시료에 TCE와 PCE를 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0  $\mu\text{g}$ 와 BTEX 각각의 성분 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 2.4  $\mu\text{g}$ 를 주입하였다.
- 2) 시료중의 휘발성 성분의 sample oven의 온도에 따른 검출률을 알아보기 위하여 온도를 60°C, 70°C, 80°C, 90°C로 설정하고 incubation time을 10분으로 고정하여 시험

**Table 1.** Physical characteristics of trichloroethylene, tetrachloroethylene and benzene series

Compounds	Chemical formulae	Mp <sup>1)</sup> , °C	Bp <sup>2)</sup> , °C	Sp. gr., 20°C/4°C	Solubility g/m <sup>3</sup>
Trichloroethylene	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	-73.0	87.2	1.46	1,280
Tetrachloroethylene	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-19.0	121.0	1.622	150
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5.5	80.0	0.877	1,780
Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-94.9	110.6	0.867	515
Ethylbenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-94.9	136.1	0.867	152
m-Xylene	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-47.8	139.1	0.864	185
p-Xylene	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.2	138.3	0.861	162
o-Xylene	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-25.2	144.5	0.880	175

<sup>1)</sup> Mp: Ming point.

<sup>2)</sup> Bp: Boiling point.

방법1)에 따라 조제한 시료를 분석하였다.

- 3) 분석조건은 다음과 같다. Injector 온도 230°C, GC oven의 온도프로그램은 표 2와 같이 설정하였고, TCE, PCE를 검출하기 위한 ECD의 온도는 300°C, BTEX를 검출하기 위한 FID의 온도는 320°C, column은 DB-624(length 30 m×I.D 0.32 mm×film 1.8 μm; Agilent)을 사용하였고 gas flow rate는 1.5 mL/min로 설정하였다.

**Table 2.** Oven temperature program for GC operation

Step	Ramp (°C/min)	Temperature (°C)	Hold time (min)
Initial		40	1
Step 1	15	150	3
Step 2	50	250	3

**Table 3.** The density of TCE and PCE in the headspace of sample vials

Injection weight(μg)	Empty vial(μg/mL)	Soil 2 g(μg/mL)	Soil 2 g + Water 10 mL(μg/mL)
0.5	0.025	0.026	0.054
1.0	0.050	0.052	0.108
2.0	0.100	0.104	0.217
4.0	0.200	0.208	0.433
5.0	0.250	0.260	0.542

**Table 4.** The density of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in the headspace of sample vials

Injection weight(μg)	Empty vial(μg/mL)	Soil 2 g(μg/mL)	Soil 2 g + Water 10 mL(μg/mL)
0.2	0.010	0.010	0.022
0.4	0.020	0.021	0.043
0.8	0.040	0.042	0.087
1.6	0.080	0.083	0.173
2.0	0.100	0.104	0.217

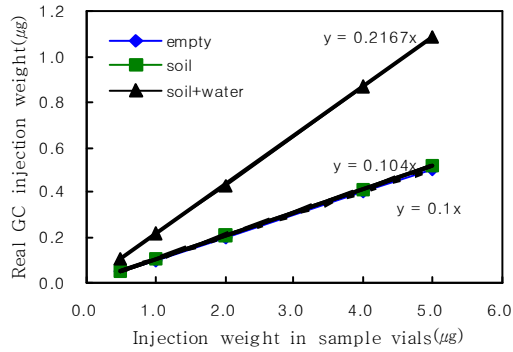
## 결과 및 고찰

조제한 토양오염시료를 위 시험방법에 따라 분석한 결과는 다음과 같다.

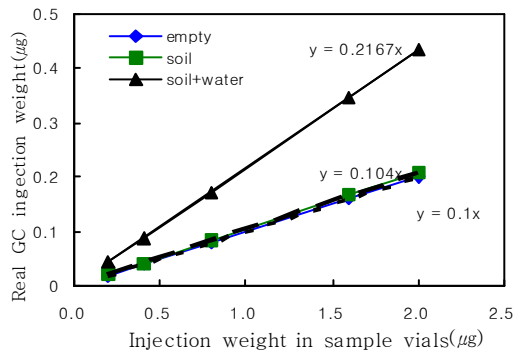
### 1. 시료주입량

20 mL 바이알에 주입한 표준물질 TCE, PCE, BTEX가 모두 기화한다고 가정하고 표준물질을 녹인 메탄올의 증기압을 고려하지 않을 때, 바이알내 공간에서의 TCE, PCE 성분의 밀도는 표 3, BTEX 성분의 밀도는 표 4와 같이 계산할 수 있다. 토양 2g이 차지하는 부피는 0.7693 mL, 토양 2g+물10 mL가 차지하는 부피는 10.7693 mL로 측정되었고 이 값을 적용한 바이알내 공간중의 밀도는 성분별 주입량을 빈바이알 20 mL, 토양 2g 20-0.7693=19.2307 mL, 토양2g+물10 mL 20-10.7693=9.2307 mL의 부피에 적용하여 산출하였다. 바이알에 토양 및 물이 주입되면서 headspace의 부피가 적어지므로 밀도가 높아져 GC에 주입되

는 2 mL 시료중에 포함되는 TCE, PCE와 BTEX 량은 각각 그림 1, 2와 같이 증가한다.



**Fig. 1.** Real GC injection weight of TCE and PCE.

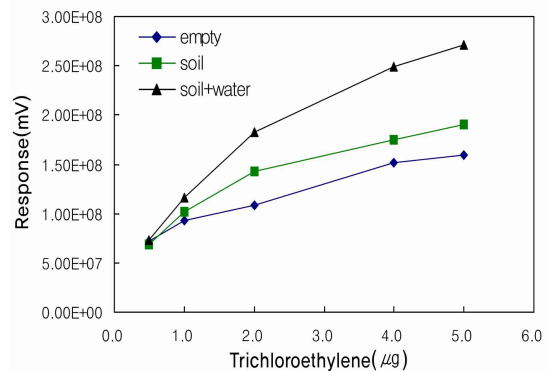


**Fig. 2.** Real GC injection weight of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene.

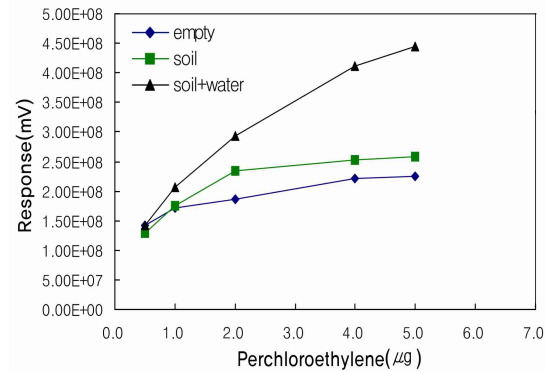
## 2. 시료별 분석

메탄올에 녹인 TCE를 주입하고 sample oven 70°C에서 10분 동안 incubation한 다음 GC로 분석한 결과는 그림 3과 같다. 저농도인 0.5 µg에서는 3가지 종류의 시료의 검출값은 비슷한 농도를 나타내고 있으나 농도가 높아지면서 시료형태에 따라 뚜렷하게 구분되고 있다. TCE를 1.0 µg 주입한 시료에서는 empty < soil < soil+water의 순서로 검출되었고, 이 순서는 가장 높은 농도인 6.0 µg에서도 바뀌지 않는 것으로 나타났다. 또한 TCE과 혼합용액으로 만들어져 동시에 주입한 PCE의 분석결과는 그림 4와 같이 나타났다. 그림

3과 그림 4는 3가지 시료가 형태에 따라 동일한 curve를 그리는 것으로 나타났으며 이중에서 soil+water의 curve가 안정적인 형태를 보이는 것으로 나타났다. 또한 TCE와 PCE를 검출하는데 사용되는 ECD는 동일한 농도에 대하여 PCE에 대한 감도가 TCE에 비하여 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 µg에서 각각 1.94, 1.77, 1.61, 1.65, 1.64배 높게 나타났다. 시료에 따른 농도별 감도 차이는 empty에 비하여 soil은 0.95~1.31배, soil+water는 1.0~1.70배로 나타났다.



**Fig. 3.** TCE detection of the various pretreatment at 70°C in soil.

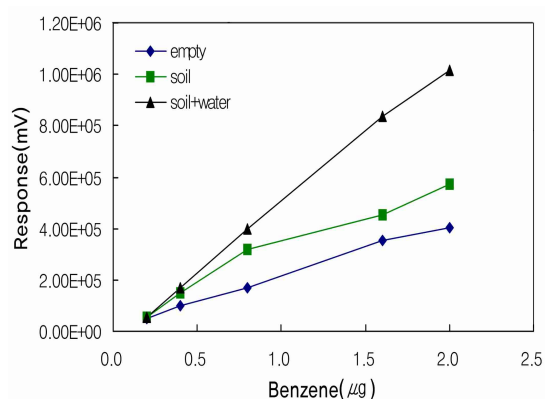


**Fig. 4.** PCE detection of the various pretreatment at 70°C in soil.

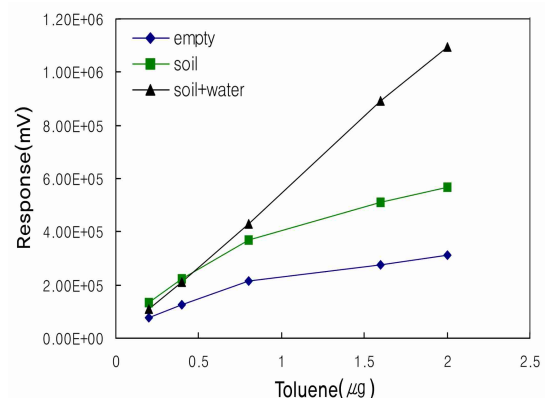
이는 headspace의 밀도의 차이로 인한 실제 주입량의 차이가 나기 때문이다. 시료 중 성분의 정량시 검량선이 직선성이 확보되어야 하는데 그림 3과 그림 4의 soil+water은 곡선의 형태를 나타내므로 이 범위에서는 정량은 적절하지 않거나 2

차함수에 의한 검량선 작성이 필요하다고 사료된다. 따라서 1차함수에 의한 토양중 TCE, PCE를 정량하기 위해서는 본 실험의 농도보다 더 낮은 농도에서 검량선이 작성되어야 할 것으로 사료된다.

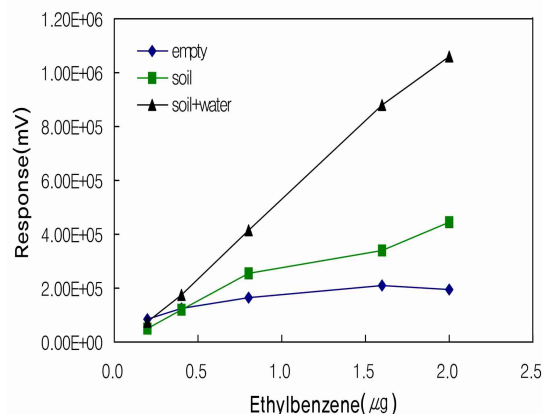
토양환경공정시험기준(2) 17항의 BTEX에 대한 검사는 메탄올로 추출한 시료를 원심분리기를 이용하여 토양과 분리한 후 상등액을 취하여 purge & trap에 의하여 휘발농축한 후 GC에 주입하여 정량하도록 되어 있다. 여기서는 메탄올 추출과정과 원심분리기와 purge & trap을 사용하지 않고 직접적인 검사가 가능한지 검토하였다. 그 결과는 그림 5~9와 같다.



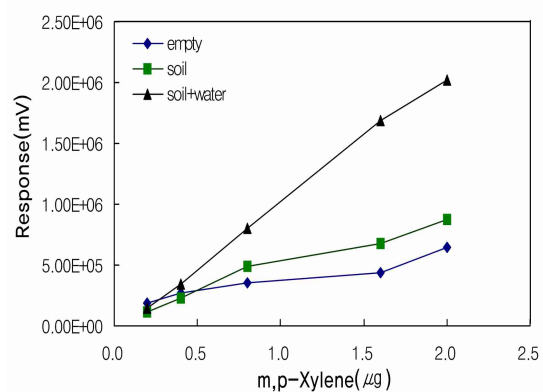
**Fig. 5.** Benzene detection of the various pretreatment at 70°C in soil.



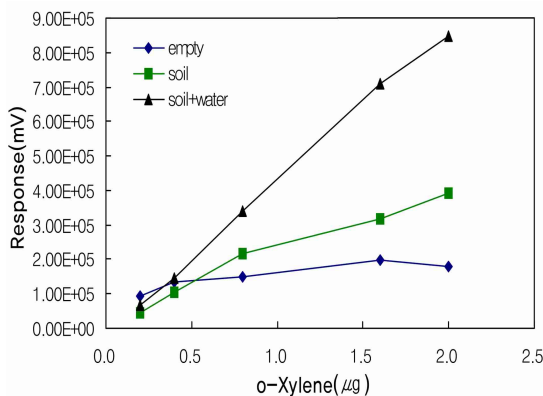
**Fig. 6.** Toluene detection of the various pretreatment at 70°C in soil.



**Fig. 7.** Ethylbenzene detection of the various pretreatment at 70°C in soil.



**Fig. 8.** m, p-Xylene detection of the various pretreatment at 70°C in soil.



**Fig. 9.** o-Xylene detection of the various pretreatment at 70°C in soil.

Benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene는 모든 항목이 soil+water 시료중 0.2, 0.4, 0.8, 1.6  $\mu\text{g}$ 에서 양호한 직선성을 나타냈다.

이에 비하여 빈 바이알과 바이알에 토양만을 넣고 BTEX성분을 넣은 시료는 response값이 작게 나타났고, 농도가 정량적 높아질 때 response 값이 비례적으로 높아지지 않았다. 이는 headspace 나 바이알 내의 공간이 넓어지면 성분의 밀도가 낮아지고 시료분포의 불균질성이 높아지기 때문으로 사료된다. 따라서 headspace를 이용하여 BTEX를

검출 또는 정량하고자 할때는 토양시료만 직접 분석하기보다는 headspace의 부피를 줄여 성분밀도를 높일 수 있는 soil+water 시료를 분석하는 것이 타당하다고 사료된다. 표 1에 나타난 것과 같이 유기화합물은 물에 대한 용해도에 따라 물에 녹을 수 있으므로 headspace를 사용하는 것이 가능하며 토양만 있을 때는 열을 가하여 유기화합물을 검출하는 것은 토양과의 결합력이 토양성분에 따라 차이가 있어 일정하게 검출되지 않는 것으로 사료된다.

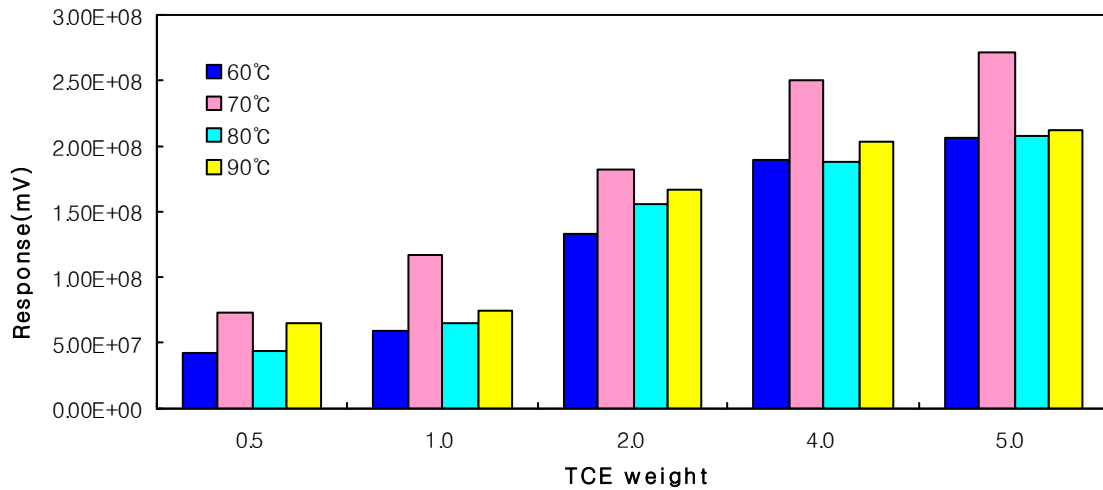


Fig. 10. TCE detection as oven temperature in soil.

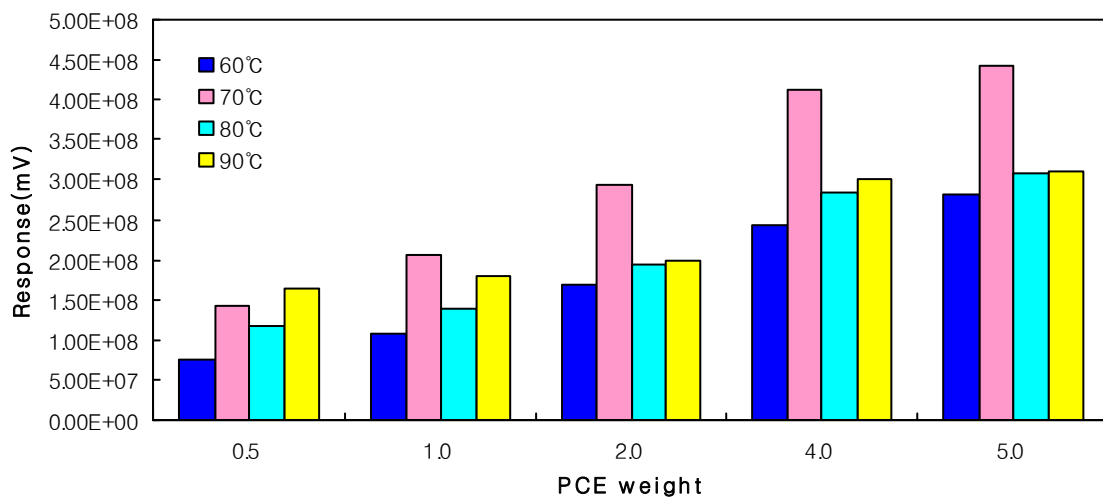
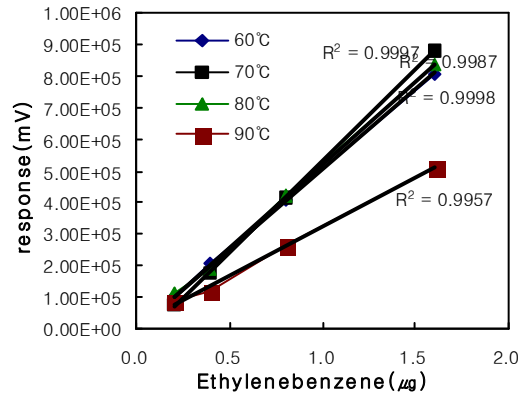


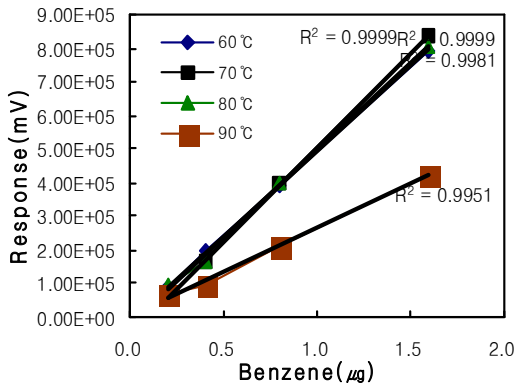
Fig. 11. PCE detection as oven temperature in soil.

## 2. 온도별 분석

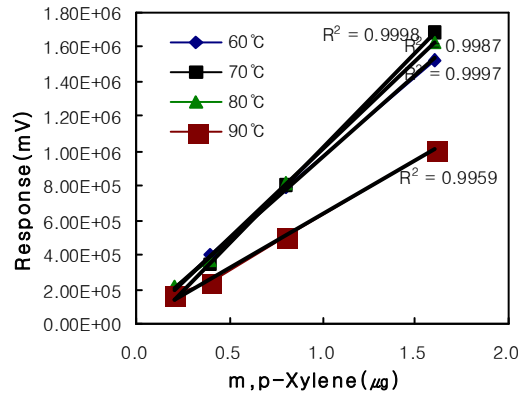
토양시료별 분석에서 바이알에 오염된 토양과 토양에 물을 첨가하여 검출한 시료를 비교한 결과 토양 2g에 물 10 mL를 첨가하여 분석한 결과가 정성과 정량을 위하여 적합하다고 판단하였다. 이에 따라 적절한 sample oven의 온도를 알아보기 위하여 sample oven의 온도를 60, 70, 80, 90°C로 설정하여 10분동안 가열하여 GC에 주입하고 ECD, FID로 검출하였다. TCE, PCE의 분석 결과는 그림 12~13과 같다. TCE는 70°C에서 가장 높은 response 값을 보이고 있으며 정량적으로 증가하고 있기 때문에 TCE, PCE의 screening test를 위한 sample oven의 적절한 온도는 70°C



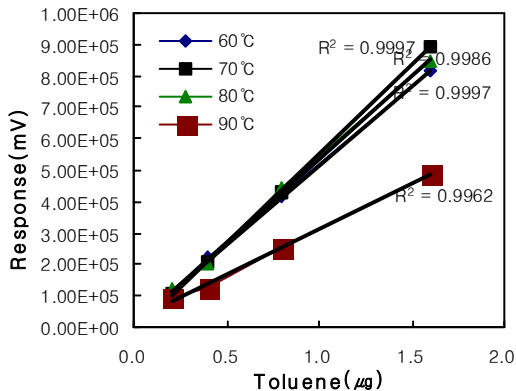
**Fig. 14.** Ethylbenzene detection as oven temperature in soil.



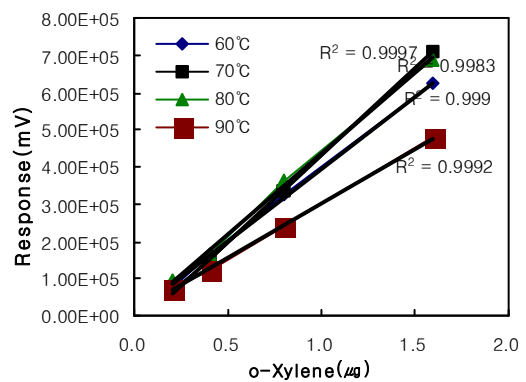
**Fig. 12.** Benzene detection as oven temperature in soil.



**Fig. 15.** m,p-Xylene detection as oven temperature in soil.



**Fig. 13.** Toluene detection as oven temperature in soil.



**Fig. 16.** o-Xylene detection as oven temperature in soil.



로 정하는 것이 적절한 것으로 사료된다. 또한 이와 같은 결과는 Doong과 Liao(6)가 유기염소계 농약성분 추출실험에서 70°C에서 추출효율이 가장 높은 것으로 제시한 결과와 본 실험의 염소성분을 포함하는 TCE, PCE 성분이 높게 검출되는 온도가 70°C로 유사한 것으로 나타났다.

유류성분인 BTEX로 오염된 토양을 Screening test로 선별해내기 위한 분석 결과는 그림 12~16과 같이 나타났다. sample oven의 온도를 60°C, 70°C, 80°C, 90°C등 단계별로 실험한 결과 60°C, 70°C, 80°C, 90°C에서 상관계수값이 모두 1에 가까운 값으로 나타났다. 그러나 60°C, 70°C, 8°C에서 response 값이 거의 비슷하게 나타났으나 90°C에서는 이보다 낮게 나타났다. 이는 BTEX성분이 열적변화에 의하여 다른 성분으로 변하거나 온도가 올라감에 따라 증기압이 높아져 분자활동도가 높아져 다시 물에 녹아 들어가는 것으로 사료된다. 또한 BTEX 성분을 2.4 µg을 주입한 시료에서는 curve의 직선성이 유지되지 않는 것으로 나타나 정량시에는 BTEX성분이 1.6 µg 이하의 범위가 적절한 것으로 나타났다.

현재 토양오염공정시험기준은 TCE와 PCE는 토양중 성분을 메탄올로 추출후 GC-ECD를 사용하고, BTEX는 메탄올 추출 후 purge & trap을 거쳐 GC-FID를 사용하고 있다. 그러나 위와 같은 분석 결과에 근거하여 ECD, FID가 설치된 GC와 headspace, sample oven을 이용하여 토양에 물을 첨가하여 70°C에서 유기화합물을 동시에 분석하는 것이 가능하여 실험비용과 시간이 매우 절약 될 것으로 판단된다.

## 결 론

토양오염물질 중 휘발성 유기화합물 성분인 TCE, PCE, BTEX를 토양오염공정시험기준에 준하여 모든 시료를 분석하는 것은 경제성과 효율 측면에서 떨어지기 때문에 sample oven과 headspace를 이용하여 screening test를 통하여 오염시료를 밝혀내어 이 시료만을 분석함으로써 분석시간을 줄일 수 있었다. 연구 결과는 다음과

같다.

1. 토양을 넣지 않은 빈 바이알, 토양 2g, 토양 2g+물 10 mL에 TCE, PCE, BTEX를 단계별로 주입하여 sample oven 온도 70°C에서 분석한 결과 response값은 빈바이알 < 토양 2g < 토양 2g+물 10mL순으로 나타나 토양 2g+물 10 mL로 분석하는 것이 적절한 것으로 나타났다.
2. Sample oven 온도의 적정온도는 60°C, 70°C, 80°C, 90°C중 TCE, PCE는 70°C, BTEX는 60°C, 70°C, 80°C에서 90°C에 비하여 response 값이 높게 나타났다.
3. 토양시료중 BTEX의 양이 0.2~1.6 µg 의 범위에서 정량적으로 증가하는 직선성을 나타냈고 TCE, PCE는 0.5~2.4 µg 범위에서는 곡선형태로 나타나므로 정량시에는 2차함수를 고려하는 것이 적절하다.
4. 토양중 TCE, PCE, BTEX를 동시분석은 물 10 mL를 첨가하고 sample oven의 온도를 70°C로 추출하여 분석하는 것이 적절한 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. 환경부 : 2007. 토양환경보전법.
2. 환경부 : 2008. 토양오염공정시험기준.
3. 한국지하수토양환경학회 : 토양환경공학. 향문사, p145~146, 2001.
4. 김덕찬, 배재호, 문경환 : 환경화학. 동화기술, p271~275, 2005.
5. 환경관리공단 : 토양오염복원기술. 2001.
6. Doong RA and Liao PL : Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction. Journal of Chromatography A, 918:177~188, 2001.

7. Khalil MI and Baggs EM : CH<sub>4</sub> oxidation and N<sub>2</sub>O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH<sub>4</sub> concentrations. Soil Biology & Biochemistry, 37:1785~1794, 2005.
8. Pavon JLP, Pena AG, Piuto CG and Cordro BM : Detection of soil pollution by hydrocarbons using headspace mass spectrometry and identification of compounds by headspace-fast gas chromatography mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1047:101~109, 2004.