

유류오염 토양에서 유류성분의 생분해와 무기오염 물질 함량의 관계성에 대한 예비 연구

강진규¹⁾ · 송윤구¹⁾ · 문지원¹⁾ · 이민희²⁾ · 이규호¹⁾

요약 : 유류오염 토양내 유류의 분해와 무기오염물질의 함량과의 관계성을 알아보기위해 부산 문현지구의 유류 오염 토양 profile중 유류가 비교적 많은 두 층과 유기물이 다량 함유된 제주도 토양을 경유로 오염시킨 토양을 선택하여 유류가 분해 정도와 Pb, Zn, Cd, Ni의 함량을 측정 비교하였다. 토양 채취후 즉시 유류를 추출한 것, 15일간 별도의 미생물 영양원을 가하지 않고 습도와 통풍만을 행하여 토양내 존재하는 미생물들에 의하여만 유류가 분해되도록 한 것, 105℃에서 24시간 열처리를 행하여 미생물에 의한 분해보다는 물리적인 방법으로 비교적 강하게 처리한 것 세가지 경우에서 토양에서 추출한 유류를 분석한 결과 normal alkane이 서서히 상당량 분해되는 양상을 보여주었다. 토양내 Pb, Zn, Cd, Ni를 분석한 결과 부산 시료의 경우 두 층(B2, B3)모두 Cd은 검출한계 이하로, Ni의 경우 극소량의 함량을 보여주었다. Zn의 경우 B2는 28~29ug/g, B3는 12~14ug/g으로 세가지 경우 별 차이 없는 양상을 보여 주었다. 하지만, Pb의 경우 B2에서는 그 함량이 유류의 normal alkane의 분해와 함께 서서히 증가하는 경향을 확연히 보여주었으며, B3의 경우도 B2와 유사한 변화 양상을 보여주었다. 제주도 토양의 경우 Pb는 검출되지 않았고, Zn은 소량 검출되었다. Ba, Ni 함량은 normal alkane 분해에 따라 다소 증가하였다. 따라서, 본 예비실험을 통하여 유류오염 토양에서 유류의 분해와 일부 무기이온사이에는 관련성을 갖고 있으며, 이는 유류 분해정도를 파악하는 지시자로써 특정 무기 오염물질을 이용할 수 있을 가능성이 있으므로 좀더 이들 관계성에 대한 연구가 진행될 필요성이 있다고 판단된다.

1. 서론

유류로 오염된 토양내에서는 주로 토양내 유류의 분해 정도를 파악하고 TPH를 측정하는 것이 일반적이다. 하지만, 유류 오염 지역내 토양에서는 유류 자체 뿐아니라, 본래 기름 생성당시 가지고 있거나, 각종 첨가제에서 비롯된 무기이온들에 대하여도 고려해야 한다. 이러한 무기이온들은 유류에 다양한 형태로 결합되어 있다. 따라서, 유류가 분해되면 결합된 무기이온들은 유류에서 토양으로 유리될 것이다. 만약 유류의 분해와 토양내 무기이온의 농도간에 관계가 있다면 유류의 분해정도(weathering rate)를 알아보는데 기존의 유기분석 방법과 더불어 무기물 분석에 의한 방법을 제시할 수 있을 것이다. 또한, 정유회사나 원유 산지에 따라 생산된 유류내 무기이온의 함량의 독특성을 파악하여 hydrocarbon chemical fingerprint로 사용될 가능성도 있을 것이다. 따라서, 본 연구에서는 우선 유류가 분해됨에 따라 특정 무기이온의 농도에 실제로 변화가 있는지를 파악하고 검토해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

유류로 오염된 부산 토양시료와 고의로 경유로 오염시킨 제주도 토양을 대상으로 실시하였

다. 오염 토양을 바로 취한 시료, 15일간 별도의 미생물 영양원을 공급하지 않고 단순히 휘발과 생분해만을 이용하여 분해시킨 시료, 105°C로 가열하여 미생물뿐 아니라 유류를 급속하게 분해시킨 시료를 만들었다. 이 세 경우의 토양시료를 유기용매(디클로로메탄:아세톤)를 이용하여 추출후 추출액을 농축하여 GC 분석하여 그 pattern을 확인하였다. 추출후 남은 세 경우의 토양시료를 실온 건조(12시간 정도)후 0.1N HCl로 추출하여 Pb, Zn, Cd, Ni을 분석하였다.

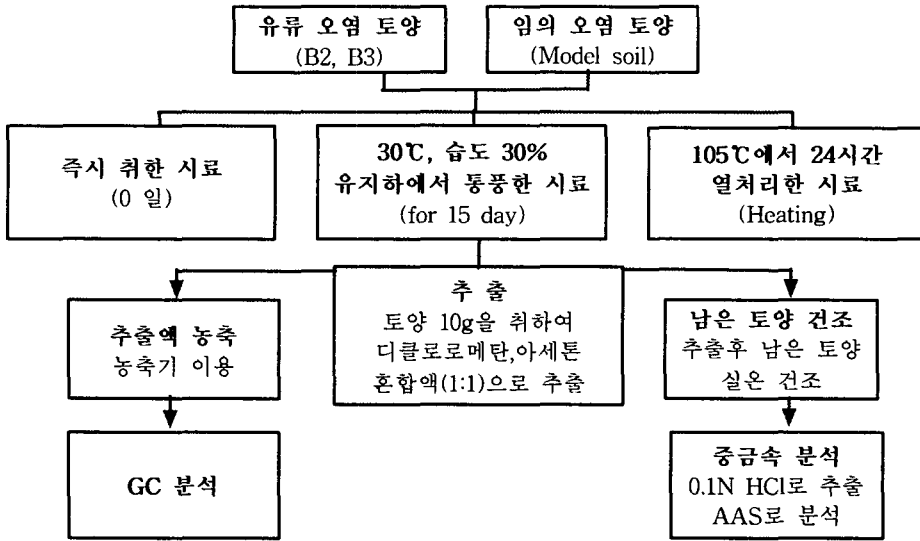


Fig. 1. 분석 방법에 대한 흐름도

3. 결과 및 고찰

일반적으로 유류에 많이 포함되어 있다고 알려진 무기이온 Pb, Zn, Cd, Ni, Ba을 분석하였다(Table 1).

Table 1. The contents of inorganic ions in oil contaminated soil by 0.1N HCl extraction.

| Sample name | Pb($\mu\text{g/g}$) | | | Zn($\mu\text{g/g}$) | | | Ni($\mu\text{g/g}$) | | | Ba($\mu\text{g/g}$) | |
|-------------|-----------------------|--------|-------|-----------------------|--------|-------|-----------------------|--------|------|-----------------------|--------|
| | 0day | 15days | Heat | 0day | 15days | Heat | 0day | 15days | Heat | 0day | 15days |
| B2 | 25.00 | 45.89 | 57.02 | 29.55 | 28.22 | 29.67 | ND | 3.52 | ND | - | - |
| B3 | 15.99 | 31.90 | 26.23 | 12.70 | 14.23 | 13.50 | ND | 0.56 | ND | - | - |
| MS | ND | ND | ND | 0.24 | 0.63 | 0.54 | 1.04 | 2.05 | 1.08 | *133.5 | *147 |

ND : Not detected, MS : Diesel contaminated Model soil, * Ba total contents by ICP

모든 토양 시료에 대하여 Cd은 검출되지 않았다. Ni은 15일간 처리한 경우에 약간의 증가를 보여주지만, 열처리후에는 다시 감소된 경향을 보여준다. Zn의 경우 B2는 28~29 $\mu\text{g/g}$,

B3는 12~14 $\mu\text{g/g}$ 으로 세 경우 별 차이 없는 양상을 보여 주었다. MS는 0.24~0.63 $\mu\text{g/g}$ 으로 매우 소량으로 처리방법에 의한 차이로 보기에는 무리가 있다(Fig. 2). 하지만, Pb의 경우 B2에서는 그 함량이 유류의 normal alkane의 분해와 함께 서서히 증가하는 경향을 확연히 보여주며(Fig. 2, 3), B3의 경우도 B2와 유사한 변화 양상을 보여준다(Fig.2, 4). 이는 유류의 normal alkane의 분해에 의하여 결합되어 있던 Pb가 토양으로 유리되어 나왔을 가능성을 시사하는 것이다. 경유로 오염시킨 MS 토양의 경우 Pb는 검출되지 않았고, Zn은 소량 검출되어 어떤 변화 양상을 보기는 힘들었다. 하지만, Ba, Ni 함량은 normal alkane 분해에 따라 다소 증가하는 경향을 보여준다(Table 1, Fig. 5). 일반적으로 유류내 Ba, Ni 함량이 ppm 수준으로 함유되어 있다는 것을 고려한다면 이 두 무기원소의 함량 변화는 유류의 분해와 관련이 있을 수 있다고 추측할 수 있다.

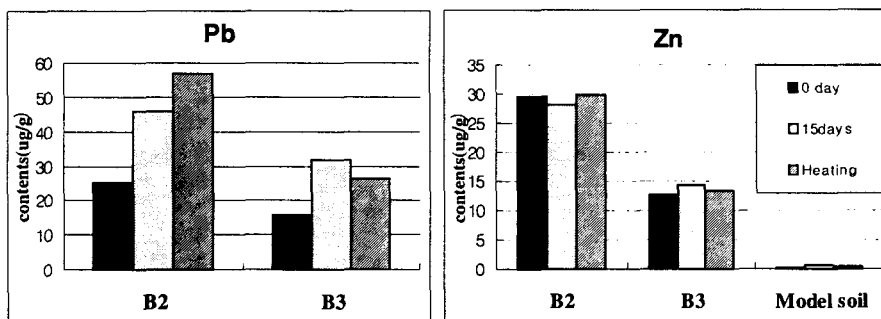


Fig. 2. The Pb, Zn contents of oil contaminated soil under different condition (Biodegradation for 0 day, 15 days, and Heating)

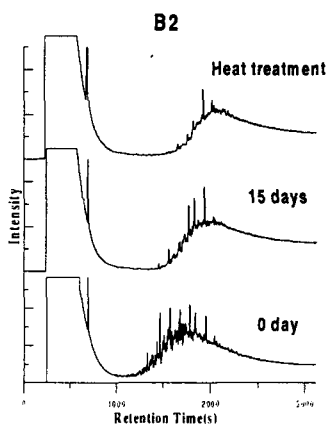


Fig. 3. The variation of normal alkane pattern for oil in B2 soil.

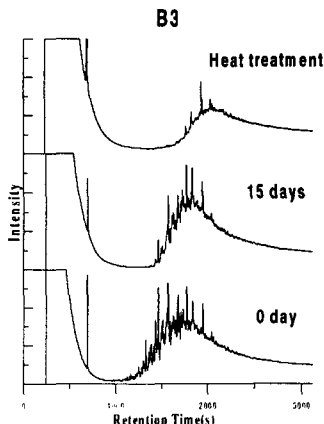


Fig. 4. The variation of normal alkane pattern for oil in B3 soil.

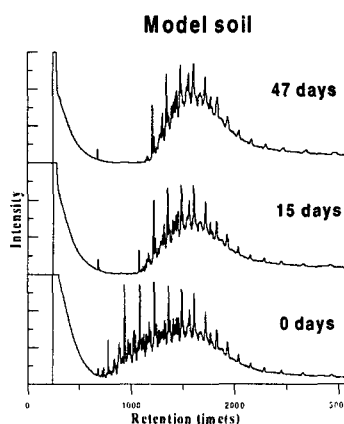


Fig. 5. The variation of normal alkane pattern for oil in diesel contaminated model soil.

4. 결론

유류로 오염된 토양에서 기름의 normal alkane 분해와 무기이온 간의 관계를 파악한 결과 부산 토양의 경우 Pb 함량이 유류의 normal alkane의 분해와 함께 서서히 증가하는 경향을

확연히 보여주었다. 또한, 경유로 오염시킨 제주도 model soil 또한 Ba과 Ni 함량이 normal alkane 분해와 다소 관련성을 보여주었다. 즉, 본 예비실험을 통하여 유류오염 토양에서 유류의 분해와 일부 무기이온사이에는 전혀 무관하지 않음을 확인하였다. 따라서, 무기이온과 유류 생분해와의 관련성을 좀더 연구한다면 유류의 분해정도를 알아내는 지시자로서 특정 무기 오염물질을 이용할 수 있을 것이며, 더 나아가 정유회사나 원유 산지에 따라 생산된 유류내 무기이온의 함량의 독특성을 파악하여 오염 근원을 찾아내는 hydrocarbon chemical fingerprint로 사용될 것으로 기대된다.

5. 참고 문헌

- Elizabeth A. M., Susan H. Y., Scott R. B., Jennifer R. S., Thomas B.P., Wade H. W., Cornell L. (1995), Evaluation of the total petroleum hydrocarbon(TPH) standard for JP-4 jet fuel. *Journal of Soil contamination*, v. 4, n. 4, p. 1-52.
- Nocentini M., Pinelli D., Fava F. (2000) Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixture : the residual concentration problem. *CHEMOSPHERE*, v. 41, p. 1115-1123.
- Riis V., Babel W., Pucci O. H. (2002) Influence of heavy metals on the microbial degradation of diesel fuel. *CHEMOSPHERE*, v. 49, p. 559-568.

Keyword : 무기이온, 유류, 생분해, normal alkane, 유류오염토양

- 1) 연세대학교 지구시스템과학과(yungoo@yonsei.ac.kr)
- 2) 부경대학교 지구환경과학과