

자외선 형광 분석법을 이용한 유류 토양오염 모니터링 시스템의 현장 적용을 위한 기초 연구

김우진¹ · 박재우^{2*} · 이주인³

¹이화여자대학교 환경학과

²한양대학교 토목공학과

³한국 표준과학연구소 나노표면연구실

Laboratory-scale fluorescence spectroscopic method using UV for monitoring soils contaminated with petroleum products

Woo-Jin Kim¹ · Jae-Woo Park^{2*} · Joo-In Lee³

¹Subsurface Environmental Research laboratory, Ewha Womans University

²Department of Civil Engineering, Hanyang University,

³Surface Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science

ABSTRACT

As a pilot experiment for developing the monitoring system for oil spill from storage tank, previous approach of monitoring contaminated oil from mixed soil sample had the limitation that it cannot reflect the real situations of the contamination. In this study, more realistic contamination condition and water contents were considered. Fluorescence intensity was not affected by water contents. To acquire the stability of media, sand, Ca-bentonite, alumina, Fe-oxide, bead and silica were tested. Only sand was suitable to our system. These results should provide basic information for constructing reliable monitoring system.

Key words : oil spill, laser-induced fluorescence spectroscopy, UV, real-time monitoring

요 약 문

본 연구는 자외선-형광분석법을 이용한 유류저장시설의 모니터링 시스템의 현장 적용성에 관한 기초 실험으로서, 선행연구에서 사용하였던 샘플들의 실제 오염상황을 충분히 반영하지 못하는 한계점을 보완하였다. 선행연구에서 보다 측정의 신뢰도를 높이기 위하여 오염이 발생하여 이동하고 감지되어지는 실제 상황을 고려한 형광 측정 실험을 수행하였다. 또한 자연환경의 영향을 보기 위하여 수분 함량에 따른 형광의 세기를 비교한 결과 수분에는 큰 영향을 받지 않고, 측정시의 토양의 상태에 좌우된다고 사료된다. 마지막으로 안정적인 오염도 측정값을 얻기 위하여 시스템에 이용할 대표성을 갖는 표준 토양을 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위해 모래와 칼슘-벤토나이트(Ca-bentonite), 연마용 모래를 실험했으며, 이외에도 여러 가지 단일물질들을 테스트하였으나 모래를 제외한 다른 물질들은 시스템에 적용하기엔 한계점이 있었다. 그러나 모래는 자체 형광이 낮아 형광 측정에 영향을 적게 미치며, 누구나 쉽게 구할 수 있는 장점과 더불어 오염도에 따른 형광이 비교적 안정적이어서 시스템의 감지부에 넣어줄 표준 토양으로 이용하기에 적합하다고 사료된다.

주제어 : 유류 지하 저장 시설, 실시간 측정 시스템, 자외선, 형광

*Corresponding author : jaewoopark@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2002. 8. 30 게재승인일 : 2002. 10. 25

1. 서 론

원유나 각종 유류에 의한 토양과 지하수의 오염은 지하·지상의 유류 저장시설에서의 누출, 폐유의 처리, 유류 유출사고등의 여러 가지 경로를 통하여 발생할 수 있다. 그 중에서도 가장 일반적인 경우는 주유소나 산업지역의 노후된 지하 저장 시설에서 쉽게 감지할 수 없는 미량의 오염물질이 지속적으로 새어나오는 것으로 이러한 오염사고는 그 오염도가 광역화되고, 심각해진 후에야 발견될 수 있는 위험성을 가지고 있다¹⁾.

이러한 오염의 광역화를 예방하기 위하여 많은 모니터링 시스템들이 이용되고 있고, 최근들어 분광학을 이용한 모니터링 시설들이 활발히 연구되어 기존의 모니터링 시스템의 단점을 보완하고 있다^{2,5)}.

본 연구에서는 자외선 영역의 광원을 오염된 토양에 직접 조사하여 오염물질에 의해 나오는 형광을 측정하여 오염도를 예측하는 자외선 형광분석법을 이용하여 유류의 상당량을 차지하는 단일방향족 탄화수소계 물질의 오염을 감지하여 토양에서의 유류 오염의 광역화를 방지하는데 그 기초 자료로서 이용하고자 한다.

특히 오염이 발생하는 실제 상황을 고려하여 오염이 발생되어 확산되어 가는 현상을 반영한 실험조건에서 그 형광을 실시간으로 측정하였고, 측정에 미치는 수분의 영향도 실험을 통하여 확인하였다. 실제로 유류 저장시설등이 있는 지역에서 오염이 발생하는 상황은 유류등이 유출되어 토양입자사이를 이동하여 오염이 확산되는 것이라 예상할 수 있다. 그러나 mixed sample을 이용하여 농도에 따른 형광을 측정하는 것은 이미 오염물질의 확산이 종료된 후에 오염을 측정하는 것과 같은 상황이라 생각된다. 그러므로 오염이 발생되어 그 오염물질이 감지부에 도달하자마자 형광을 측정하여 오염의 여부를 예측하는 것이 오염의 광역화 예방에 효과적이라고 사료된다. 따라서 이와 같은 한계점을 극복하기 위하여 레이저 조사지점을 고정하여 주고, 오염물질이 그 레이저 조사위치에 도달하였을 때 그 형광을 측정하는 것이 타당하므로, 선행 연구²⁾와 달리 본 연구에서는 흡을 채운 석영셀을 시료대 위에 고정하여 레이저가 조사되는 위치를 고정하였으며, 레이저 포인터 근처에 오염물질을 주입하여 교반에 의한 강제적 확산이 아닌 중력에 의한 확산을 유도하여 레이저 조사 지점에 도달한 오염물질의 형광을 측정하였다. 따라서 오염물질의 주입량과 토양의 무게만으로 농도의 개념으로 나타낼 수 없으므로 오염도(μ l)에 대한 형광세기로 결과를 나타내었다.

또한 균일한 토양을 이용하여 안정적인 형광측정값을 얻고, 측정 결과의 객관성을 얻기 위하여 시스템에 이용할 fiber optic의 감지부에 넣어줄 적절한 표준 토양을 결정하는 실험도 수행하였다. 종래의 실험에 사용하였던 입자 크기 150 μ m 이하의 자연건조 토양과 수분을 포함한 입자크기 150 μ m 이하의 토양, 모래 등을 이용한 형광을 측정, 비교하였다. 모래는 누구나 흔히 구할 수 있어 대표성을 얻기 쉽고, 모래 자체의 흡착력이 낮고, 그 자체의 형광이 낮아 형광 측정에 큰 영향을 주지 않으므로 이번 연구에서 선택하였다. 모래이외에도 단일물질인 알루미나, 철산화물, 유리구슬, 연마용 모래, 칼슘-벤토나이트(Ca-bentonite), 실리카등을 사용하여 비교하였지만, 본 시스템에 이용하기에 한계가 있어 결과는 생략하였다. 그리고 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(이하 BTEX)을 20% 이상 함유하고 있는 휘발유와 소량 함유하고 있는 등유와 경유를 이용하여 그 형광을 측정하여 본 시스템의 실제 유류 저장시설에 대한 적용성을 시험하였다.

본 연구의 목적은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌과 휘발유, 경유, 등유등의 오염도를 자외선 형광분석법을 이용하여 측정함에 있어서, 실제 일어날 수 있는 오염의 상황이나 오염에 영향을 미칠 수 있는 자연인자를 고려함으로써 모니터링 시스템의 신뢰성과 대표성을 높이는 데에 자료로 이용하는 것이다. 최종적으로는 이렇게 얻은 결과를 유류 저장 시설이 있는 지역에서 토양 오염 모니터링 시스템 설계와 측정에 기초 자료로서 활용하여 유류 누출사고를 즉각 감지하여 광범위한 토양오염의 예방에 이용하고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 토양은 서울시 서대문구 안산에서 채취하여 1주일간 자연 건조하여 체(sieve)를 이용하여 크기별로 균일하게 나누어 그 중에서 150 μ m이하인 토양만을 사용하였다. 150 μ m이하의 토양은 선행된 입자별 BTEX 형광 세기 비교에서 선행성이 가장 좋은 결과를 보여서 선택하였다. 준비한 토양을 두 종류로 나누어 그 중 일부는 토양 20g에 증류수 830 μ l를 넣고 24시간동안 350 rpm으로 교반하여 4%로 포화시켜 사용하였고, 나머지는 건조한 상태로 사용하였다. 또한 모래는 2 mm 체에 통과시킨 후에 증류수로 3회 이상 세척 후 80°C 오븐안에서 24시간 이상 건조하여 같은 방법으로 수분함량을 조절하여 사용하였다. 시약으로는 벤젠(덱산약품공업, 순도95%),

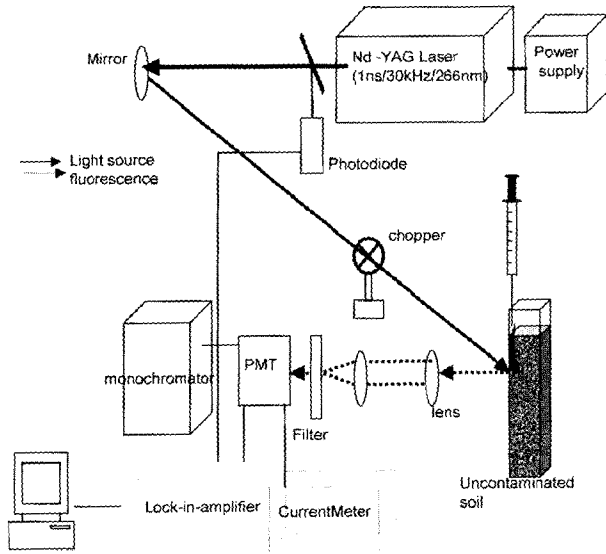


Fig. 1. Schematic of fluorescence spectroscopic method in this research.

톨루엔(삼천화학, 순도99%), 에틸벤젠(acros organics, 순도99.8%), 자일렌(삼천화학, 순도80% 오토-, 파라-, 메타-) 과 일반 주유소에서 구입한 등유, 경유, 휘발유를 사용하였다.

2.2. 주입량에 따른 형광분석

준비된 토양을 약 3~4 g씩 석영셀(10×10×45 mm)에 넣고 레이저 조사 위치를 고정한 후에 토양의 배열을 유지하기 위하여 실린지를 이용하여 레이저 포인트 위의 토양에 BTEX를 주입한 후, 형광세기를 측정하였다. Fig. 1 과 같이 주입되는 대상물질의 형광을 직접 실시간으로 측정하여 실제 자연상태에서의 유류 유출을 실시간으로 감지하게 되는 시스템의 원리를 최대한 적용하여 주었다. 특히 시스템의 감지부라 할 수 있는 레이저 포인트 근처에 오염물질을 주입하여 그 형광의 세기를 측정하였다. 이러한 토양 시료는 mixed sample이 아니므로 그 오염도를 농도(mg/kg)로 나타낼 수 없기에, 오염도는 주입량(μl)에 따른 형광세기로 나타내었다.

2.3. 실험장치 및 방법

광원인 나노초 레이저(nano second Nd:YAG(Neodymium-coped Yttrium Aluminum Garnet)는 주파장 영역이 266 nm 인 펄스레이저로 그 레이저광이 약 30 kHz 주기로 발진한다. 레이저에서 나온 광선은 거울에 의하여 토양시료로 직접 조사된다. 이때 시료로 들어오는 광선은 mechanical chopper에 의해서 변조(modulate)된다. Nd:YAG레이저는

266 nm의 주파장영역을 갖는 펄스 레이저로 기존의 다른 연구들에서 이용한 광원과는 달리 주 파장 영역이 본 연구의 목적에 맞추어 단일방향족 탄화수소물질의 흡광영역과 일치한다. 뿐만 아니라 기존의 다른 연구에서 사용되었던 고가의 dye laser나 Raman shifter등을 사용하지 않고도 간단하게 측정이 가능하여 그 비용이 또한 저렴하며, 광원으로 사용되는 레이저 자체도 소형이어서 비용을 크게 줄일 수 있다⁶⁻⁸⁾.

토양과 방향족 유기 오염물질인 BTEX는 이 광원을 흡수하여 다른 파장대의 빛을 내어놓는데, 이 형광을 이중 렌즈 광 정렬 시스템(dual lens aperture matching system)에 의하여 단색화장치(monochromator)로 모아준다. 이 dual lens aperture matching system이란 초점거리와 두께가 다른 두 개의 볼록렌즈를 이용하여 토양에서 나오는 빛을 단색화장치로 모아주는 것이다. 이때 토양 시료에서 나오는 형광뿐만 아니라 산란된 빛이나 레이저 빛도 단색화장치로 들어갈 수 있으므로 실제 형광 측정 시에 산란된 빛의 양이 클 경우에는 실험 조건에 따라서 280 nm 이하의 빛을 차단하여주는 장파장 대역 투과 필터(band pass filter)와 300 nm 이하의 빛을 차단하여주는 장파장 대역 투과 필터(band pass filter)를 사용하였다. 그러나 본 실험에서는 두개의 볼록렌즈를 이용하여 시료에서 나온 형광을 단색화장치로 모아주었지만 실제 시스템에서는 fiber optic을 이용하면 원거리 측정이 가능하며, 오염의 노출의 위험에서 측정자를 보호할 수 있다⁶⁾.

이렇게 걸러진 형광은 광증배관(Photomultiplier Tube)에서 검출되며, 이때 방출된 형광은 단색화 장치 안에서 스펙트럼의 형태로, 측정 파장 영역별 형광 세기가 나타내어진다.

광증배관에서 검출된 형광은 고전압기(high voltage, Atago Bussan Co. LTD. HP-1500)에 의해 전압이 걸려 광신호에서 전기신호로 전환되고, 이런 신호를 Lock-In-Amplifier(EG & G Princeton Applied Research Model 5210)를 이용하여 컴퓨터로 그 정보를 보내어 형광세기를 소프트웨어(Lab View4)를 이용하여 스펙트럼의 형태로 나타내 주었다. 이때 Lock-In-Amplifier는 전기적 신호로 바뀐 형광신호를 복조(demodulate)한다. 측정시 단색화 장치의 스캐닝 단위는 10 nm이고 범위는 270~400 nm와 300~640 nm이었으며, 슬릿은 1 mm를 열어주었다. 여기서 270~400 nm 범위의 형광을 측정할 때는 280 nm 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였고, 300~640 nm 범위의 형광을 측정할 때에는 300 nm이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다. 또한 휘발유는 필터없이 270~400 nm

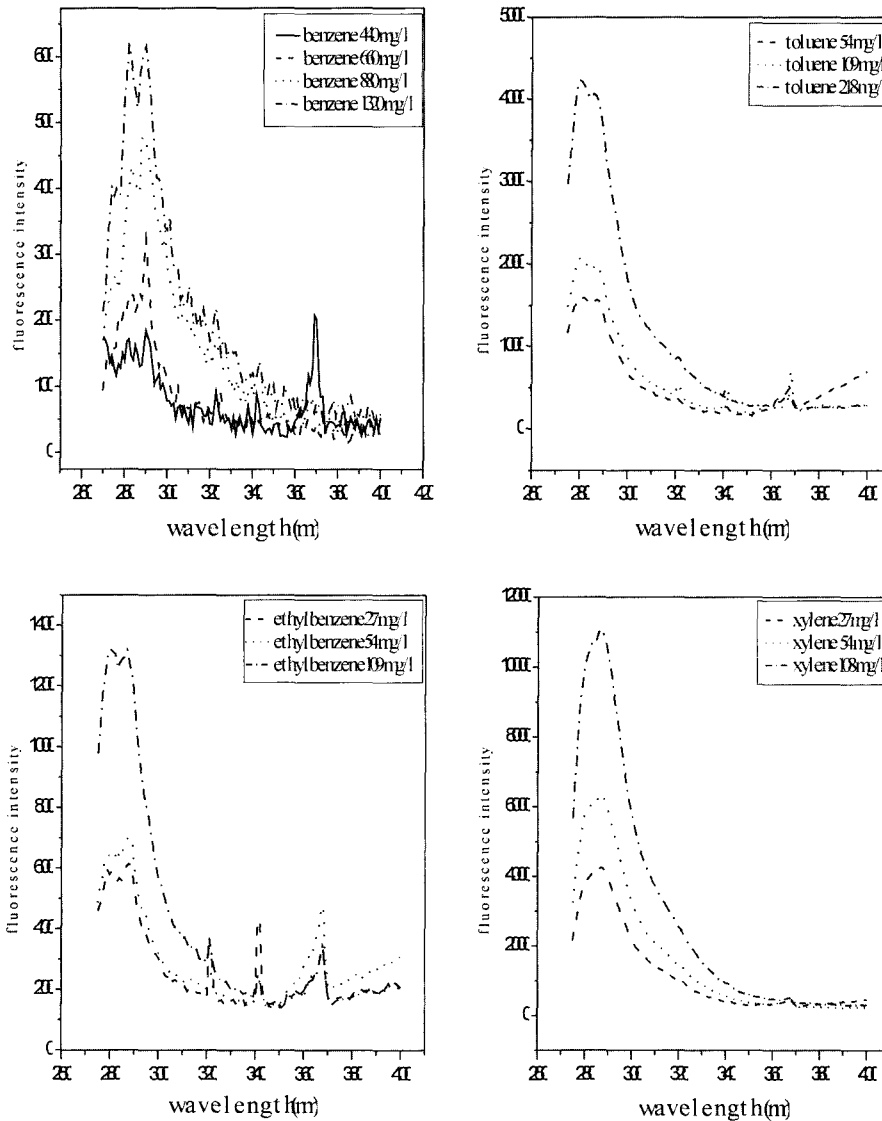


Fig. 2. Fluorescence spectra of benzene, toluene, ethylbenzen, xylene-water solution excited by a Nd:YAG laser (266 nm) in the spectral range 270-400 nm.

사이의 형광을 측정하였고, 경유와 등유를 측정할 때에는 280 nm 필터를 사용하여 280~500 nm 사이의 형광을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상 오염물질인 BTEX 원액의 형광 측정

Fig. 2는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 수용액의 형광 측정 결과이다. 그림과 같이 단일방향족 탄화수소계물질인 BTEX는 260 nm대의 자외선을 흡수하여 290 nm대의 형광을 방출한다.

하지만 선행연구²⁾에서 토양 자체가 갖는 물리적인 특성에 기인하여 BTEX로 오염된 토양에서는 Fig. 3의 왼쪽 그래프와 같이 자체의 파장영역이 아닌 300-640 nm의 넓은 영역에서 농도에 따라 증가하는 형광을 방출하였다. 그러나 이러한 결과는 비교적 안정적이지 못하며, 형광 방출 파장 영역도 이동하여 나타나므로 토양의 자체 형광에 유기오염물질의 형광이 부가적으로 나타나는 것이라 사료되며, 따라서 토양의 특성, 배양상태에 따라서 형광의 세기도 크게 영향을 받는다고 사료된다. 그러므로 토양의 상태나 특성에 영향을 적게 받는 파장 영역대에서의 형광 측정이 모니터링에 더 적합하며, 그러기 위하여 토양 자

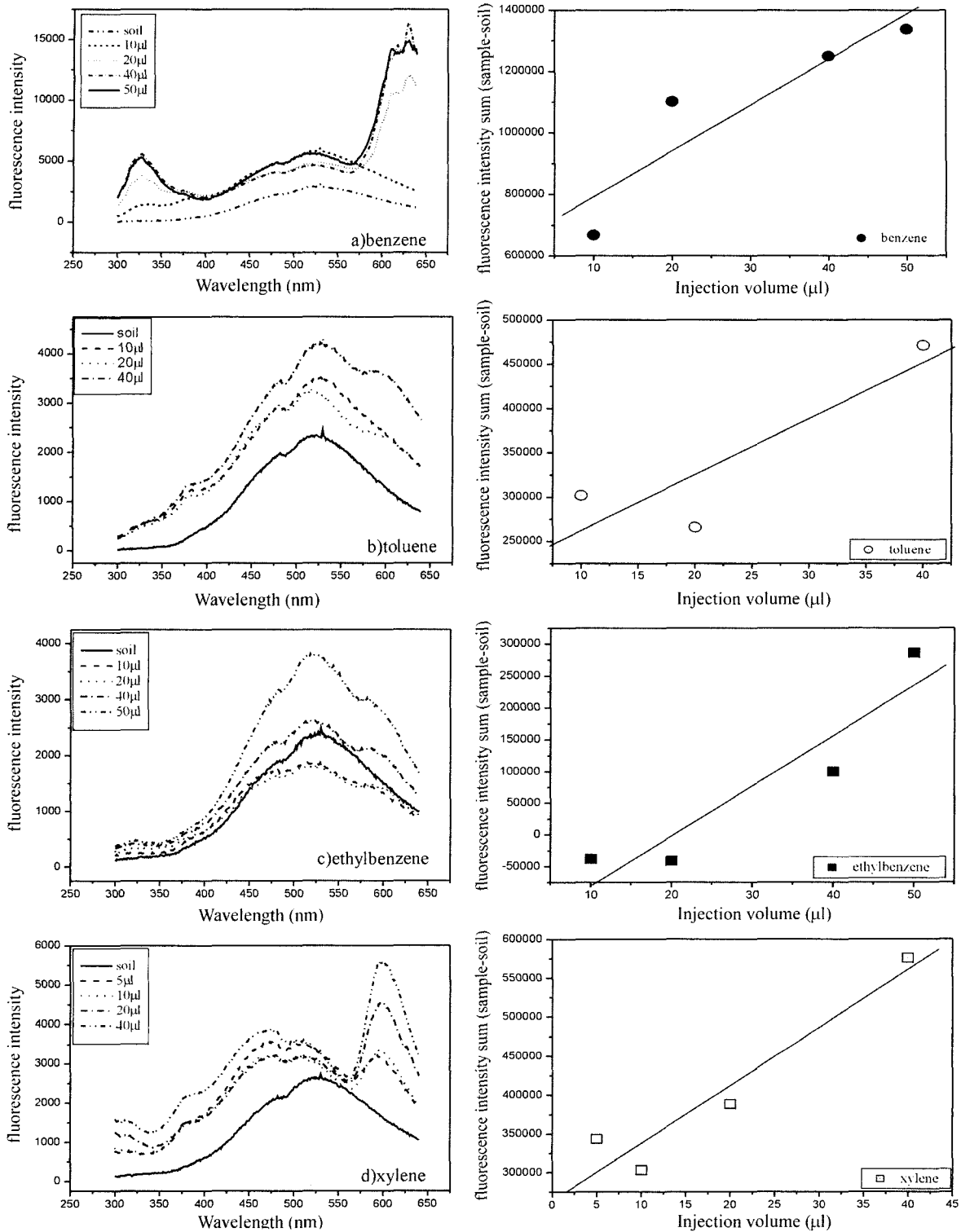


Fig. 3. Fluorescence spectra and sum of fluorescence intensity of BTEX excited by a Nd:YAG laser (266 nm) in the spectral range 300-640 nm (water content 4%, soil particle sizes <math><150 \mu\text{m}</math>).

체의 영향이 적은 BTEX 자체의 파장영역인 280-290 nm의 형광 측정이 적절하다. 이후의 오염도(μl)에 따른 형광

세기 비교 실험은 280 nm 필터를 이용하여 400 nm이하의 단파장 영역에서 형광을 측정하여 수행하였다.

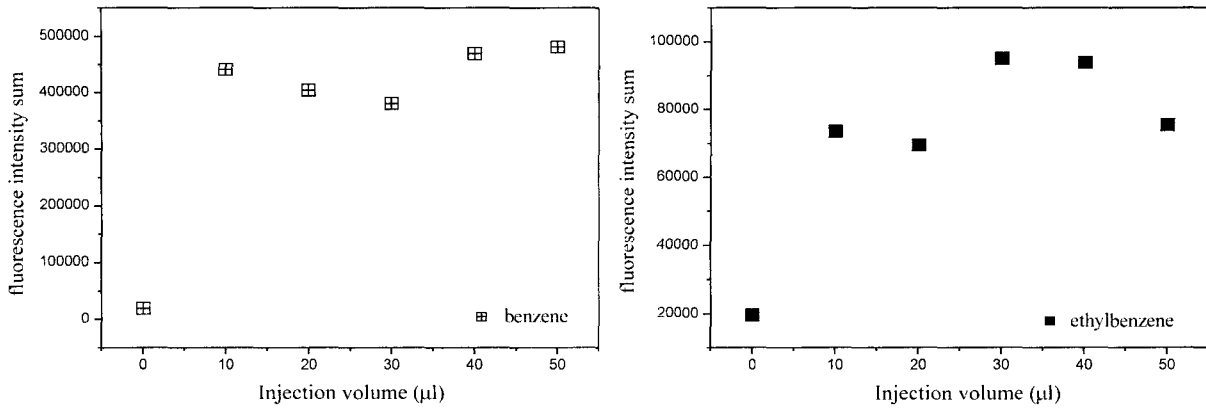


Fig. 4. Sum of fluorescence intensity of benzene and ethylbenzene excited by a Nd:YAG laser (266 nm) in the spectral range 270-400 nm (dry soil particle sizes < 150 μm).

3.2. 건조시킨 토양과 수분을 포함한 토양에서의 BTEX 오염도(μl)에 따른 형광세기 비교

건조한 토양 중 150 μm이하의 균일한 토양을 석영셀에 약 3~4 g을 넣은 후에 BTEX를 10 μl씩 주입하며 형광세기를 측정하였다. 형광측정시간은 연속적으로 하였으며, 측정동안의 휘발을 막기 위하여 뚜껑을 이용하여 입구를 막았다. 그러나 선행연구²⁾에서 토양의 상태에 영향을 크게 받지 않아 안정적인 형광 증가의 경향을 보였던 단파장 영역에서도 Fig. 4와 같이 오염도(μl)에 따른 형광세기의 결과값이 경향성을 보이지 않고 그 선형성이 떨어지는 결과가 나왔다. 선행된 실험에서 사용된 토양은 실제 지하 환경의 수분함량을 고려하여 4%의 수분으로 포화시켜 사용하여, 오염물질 주입으로 인한 토양배열의 흐트러짐이 적어 이와 같이 높은 선형성을 갖는 결과가 나왔다고 사료되나, 건조하여 사용한 토양은 오염물질을 주입함에 따라 토양의 배열이 흐트러져 레이저가 닿는 입자의 면이 바뀌게 되어 이와 같이 증가의 경향성이 떨어지는 결과가 나왔다고 생각된다.

또한 문헌상에서도 보면 BTEX 원액의 형광보다 hexane등의 용매에 녹여 그 형광을 측정할 때 더 높은 형광이 나왔으며¹⁰⁾, BTEX의 원액의 형광을 측정할 경우에는 방출된 형광을 이 BTEX가 다시 흡수하여 도리어 형광의 세기를 감소시키는 경우도 있다. 따라서 이와 같은 원인에 의하여 건조하여 사용한 토양의 형광 측정 결과는 오염도(μl)에 따른 증가 경향이 낮았으며, 본 시스템의 기초 자료로 활용되기에 적절치 못하다.

따라서 준비한 건조된 토양을 수분함량 4%로 준비하여 3~4 g을 석영셀에 넣고 시료대에 고정하여 레이저 조사 위치를 고정하여주었다. Fig. 5의 왼쪽 그래프는 270~400

nm영역안에서의 BTEX오염도(μl)에 따른 형광세기를 비교한 결과이며, Fig. 5의 오른쪽 그래프는 측정범위안의 형광을 모두 합하여 BTEX 오염도(μl)에 따른 형광의 세기를 비교한 것으로 오염도(μl)에 따라 높은 선형성을 보인다. 이 때 토양자체의 형광의 영향을 배제하고, 광량의 변화량만을 비교하기 위하여 토양시료의 형광에서 토양자체만의 형광은 빼주어 합산하였다. 300~640 nm영역안에서 형광을 측정한 Fig. 3의 오른쪽 그래프와 비교하여 보면 270~400 nm영역에서의 형광 측정에서 오염도(μl)에 따른 증가 경향이 더 높다. 이것으로 실제 자연환경을 고려하여 수분이 함께 있는 상황에서 단파장대의 형광세기 측정이 토양의 상태나 자체 형광의 영향을 적게 받아 안정적으로 측정이 가능하다고 사료된다.

또한 연속적으로 오염물질을 주입하여 형광세기를 측정한 결과와 주입하였던 오염물질을 충분히 휘발시킨 후에 다시 주입하여 형광을 측정한 결과를 비교하였다.(Fig. 6) 이러한 결과는 그림에서 보는 바와 같이 같은 양의 오염물질로 오염된 토양이라면 그 오염상황이 지속적으로 누적되어 발생하는 경우나 오염과 다음 오염사고 사이에 긴 시간이 흘러 전의 오염이 다음의 오염에 영향을 미치지 않는 오염의 상황에서나 측정결과는 같아 오염의 발생 형태에 따른 영향을 크지 않다는 것을 시사한다.

3.3. BTEX오염도(μl)에 따른 모래에서의 형광세기 비교

모래는 앞서 선택했던 150 μm이하의 토양보다 입자 사이즈가 균일하지는 않지만, 레이저 포인터를 고정하여 레이저가 조사되는 입자의 위치를 고정하여 형광을 측정하여준다면, 입자가 균일하지 못하여 발생하는 문제점도 극복할 수 있으며, 또한 모래의 자체 형광(300~640 nm영역

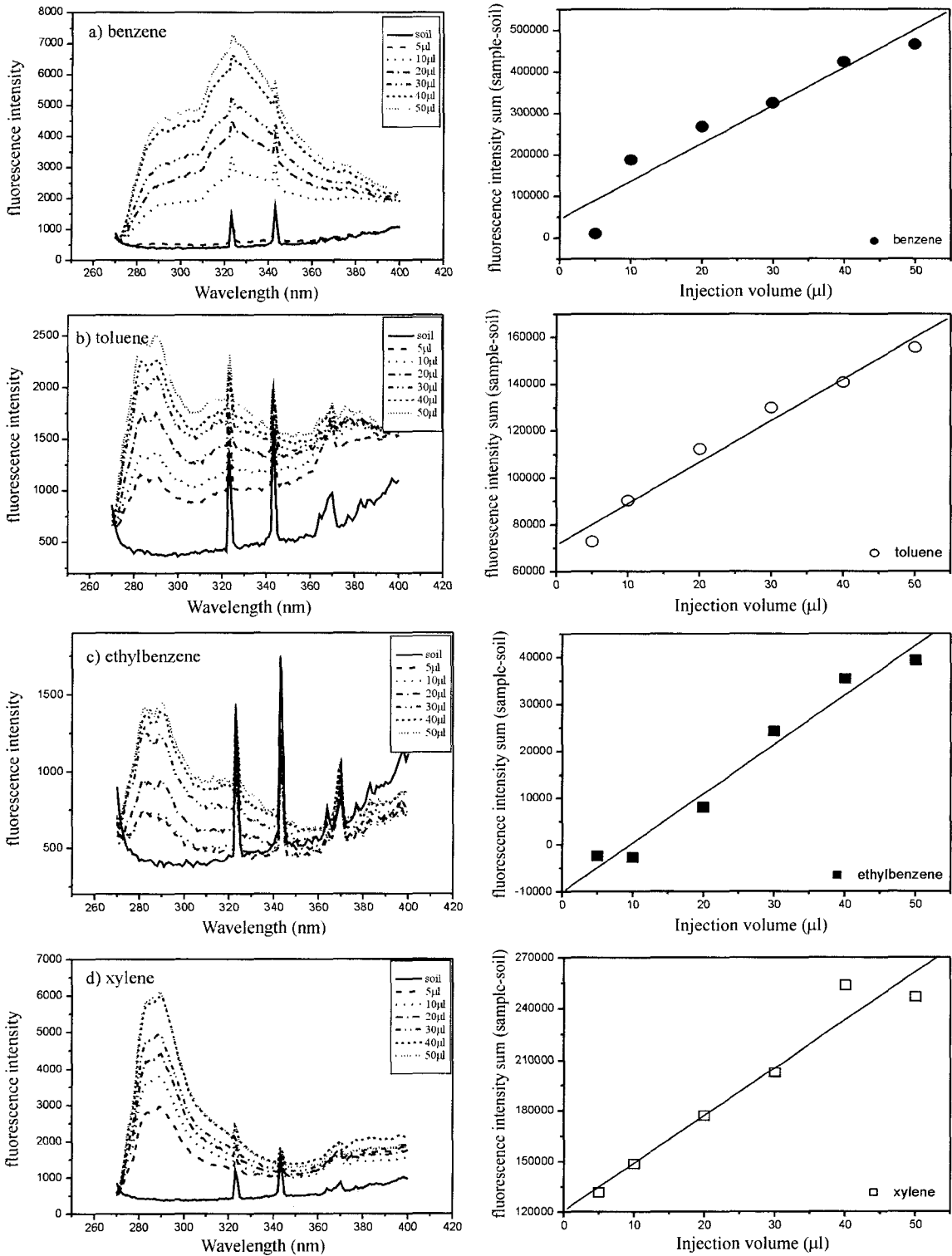


Fig. 5. Fluorescence spectra and sum of fluorescence intensity of BTEX excited by a Nd:YAG laser (266 nm) in the spectral range 270-400 nm (water content 4%, soil particle sizes < 150 μm).

에서도 낮고 쉽게 구할 수 있는 장점이 있어 표준 토양으로 사용되기에 적합하다고 사료된다.

우선 토양과 형광의 형태를 비교하기 위하여 4% 수분 함량의 모래를 석영셀에 넣은 후 시료대에 고정하고

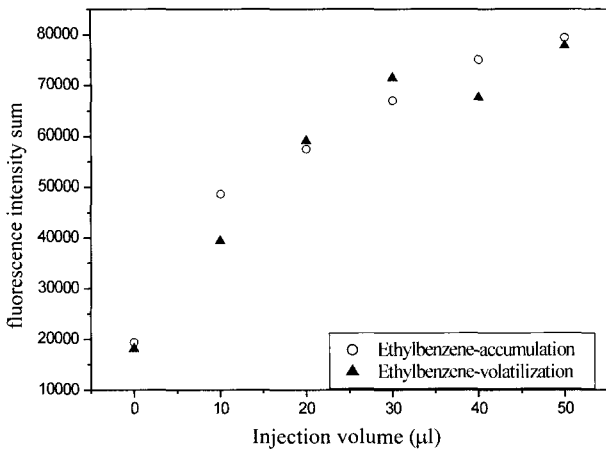


Fig. 6. Comparison of fluorescence between continuous accumulated injection and intermittent injection (ethylbenzene, water content 4%, soil particle size < 150 μm).

BTEX를 주입하며 실시간으로 형광을 누적 주입하여 형광을 비교하였다. Fig. 7의 왼쪽 그래프에서 보면 토양에 오염을 시킨 앞의 결과와 비교하여 BTEX의 자체 형광의 형태가 유지되었으며, 모래의 자체 형광의 형태도 안산에서 채취하여 사용하던 토양이나 다른 여러 장소에서 채취하여 비교하여 보았던 각각의 토양들과도 비슷하였다. Fig. 7의 톨루엔의 그래프와 Fig. 5의 톨루엔 그래프를 보면 흙에 오염시킨 톨루엔의 형광은 흙의 영향을 받아 300 nm 이후의 영역에서 형광이 증가함을 볼 수 있고, 반면 모래에 오염시킨 톨루엔의 형광은 거의 자체 형광 형태를 유지함을 알 수 있다. 또한 오염도에 따른 형광의 증가 경향도 Fig. 7의 오른쪽 그래프에서 볼 수 있듯이 비교적 높았다. 이로써 고정형의 실시간 모니터링 시스템을 이용하여 유류 오염도를 측정할 때에 그 지역의 자체 토양을 초기값으로 이용하는 것 보다는 오염되기 전의 모래 등의 대표성을 얻을 수 있는 물질을 사용하면 신뢰도 높은 모니터링의 결과를 얻을 수 있다고 사료된다.

또한 선행 연구²⁾에서 사용했던 완전 건조한 토양시료에서보다 4%의 수분을 함유한 토양시료에서의 형광이 보다 더 안정적인 경향성을 보인 결과와 수분함량에 따른 형광을 실험한 기존의 연구결과⁴⁾등을 바탕으로 수분함량이 본 시스템에서 형광측정에 어떠한 영향을 줄 것인지를 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 먼저 물 자체의 형광과 토양에 물만 넣고 형광을 찍어보았는데 여기서는 어떠한 형광도 나오지 않았다. 그리고 모래를 4%, 10%, 20% 수분함량을 조절하여 BTEX 오염도(μl)에 따른 형광을 비교하여 보았다. 본 연구에서는 일정 수분함량을 포함하면

그 이상의 수분함량에서는 형광 측정에 어떠한 영향을 주지 못함을 결과에서 알 수 있었다. 이러한 결과는 입자 크기 150 μm이하의 토양을 위의 조건과 같은 수분함량으로 조절하여 형광을 측정하였을 때에도 비슷하게 나타났으며, 역시 형광측정에는 수분의 영향보다는 측정당시의 토양 입자의 배열이나 입자 표면의 특성등의 물리적인 상태에 의한 영향이 더 크다고 사료된다. 다만 일정 수분함량이 토양의 배열상태를 안정화해 주는 효과가 있다고 사료된다. 따라서 형광측정법을 이용하여 실시간 모니터링을 할 때 대표성을 가진 표준토양을 사용하여 그 감지부를 고정하여 준다면 수분함량등의 환경의 변화, 토양 입자의 크기의 미세함과 균일함등의 환경적인 조건에 영향을 받지 않고 안정된 측정이 가능함을 알 수 있다.

3.4. 휘발유, 등유, 경유의 오염도(μl)에 따른 수분함량 4% 토양에서의 형광세기 비교

자외선을 이용한 실시간 형광 측정 시스템을 단일방향측 탄화수소 물질 뿐만 아니라 실제 사용되는 유류로 그 적용 범위를 확대하기 위하여 휘발유, 경유, 등유등의 형광도 측정하였다(Fig. 8). 왼쪽의 그래프는 측정과장 범위 내에서의 대상물질의 자체 형광 세기이며, 오른쪽의 그래프는 측정 과장 범위내에서의 형광의 세기를 모두 합하여 비교한 결과이다. 경유와 등유는 단일방향측 탄화수소물질인 BTEX를 비교적 적은 양을 포함한 유류이다. 우리나라에서 생산되는 무연휘발유의 경우 평균 방향족물질의 함유량을 25%(vol. %)이고, 경유나 등유는 이보다 더 적은 양을 함유하고 있다¹¹⁻¹²⁾. 그럼에도 불구하고 그 형광의 세기는 BTEX 원액만으로 오염시키는 경우와 비슷하거나 높게 나왔다. 그러나 형광방출 과장은 280~290 nm사이의 단과장영역이 아니라 300~450 nm사이의 장과장 영역으로 이동하였으며 형태도 BTEX단일 물질일 경우에는 다른 결과를 보였다. 이러한 결과의 원인을 유류가 혼합물질이라는 것에서 기인된다 생각된다. 휘발유의 경우, 단일방향측인 BTEX 이외에도 alkyl ether, ethanol, isopentane, tri-methylbenzene, butane, pentane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,3-dimethylbutane, N-hexane, 2-methylhexane, 3-methylhexane, 인, 납, 유황등이 함유되어 있다¹¹⁻¹²⁾. 따라서 이러한 결과는 유류안에 포함된 다른 여러 첨가물들에 의한 효과라 사료된다.

4. 결 론

벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌은 260 nm영역대의 빛을

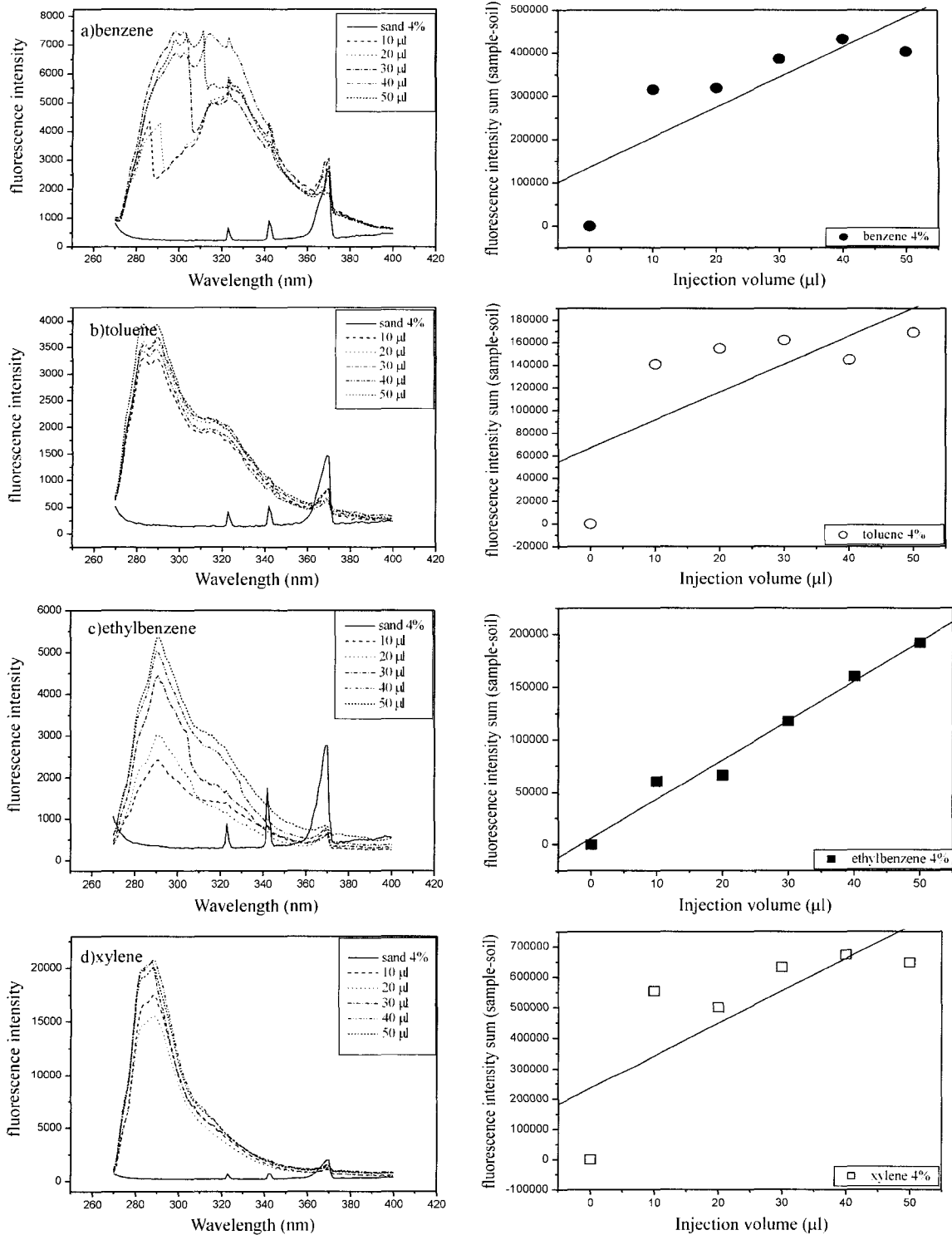


Fig. 7. Fluorescence spectra and sum of fluorescence intensity of BTEX excited by a Nd:YAG laser (266 nm) in the spectral range 270-400 nm (water content 4%, sand)

흡수하여 270~290 nm의 단파장영역과 300~640 nm의 장파장영역에서 형광을 내어놓았다. 그러나 오염도에 따라

형광의 세기가 증가하는 경향성은 BTEX 자체 파장 방출 영역이라 할 수 있는 단파장 영역에서 더 뚜렷하였으며,

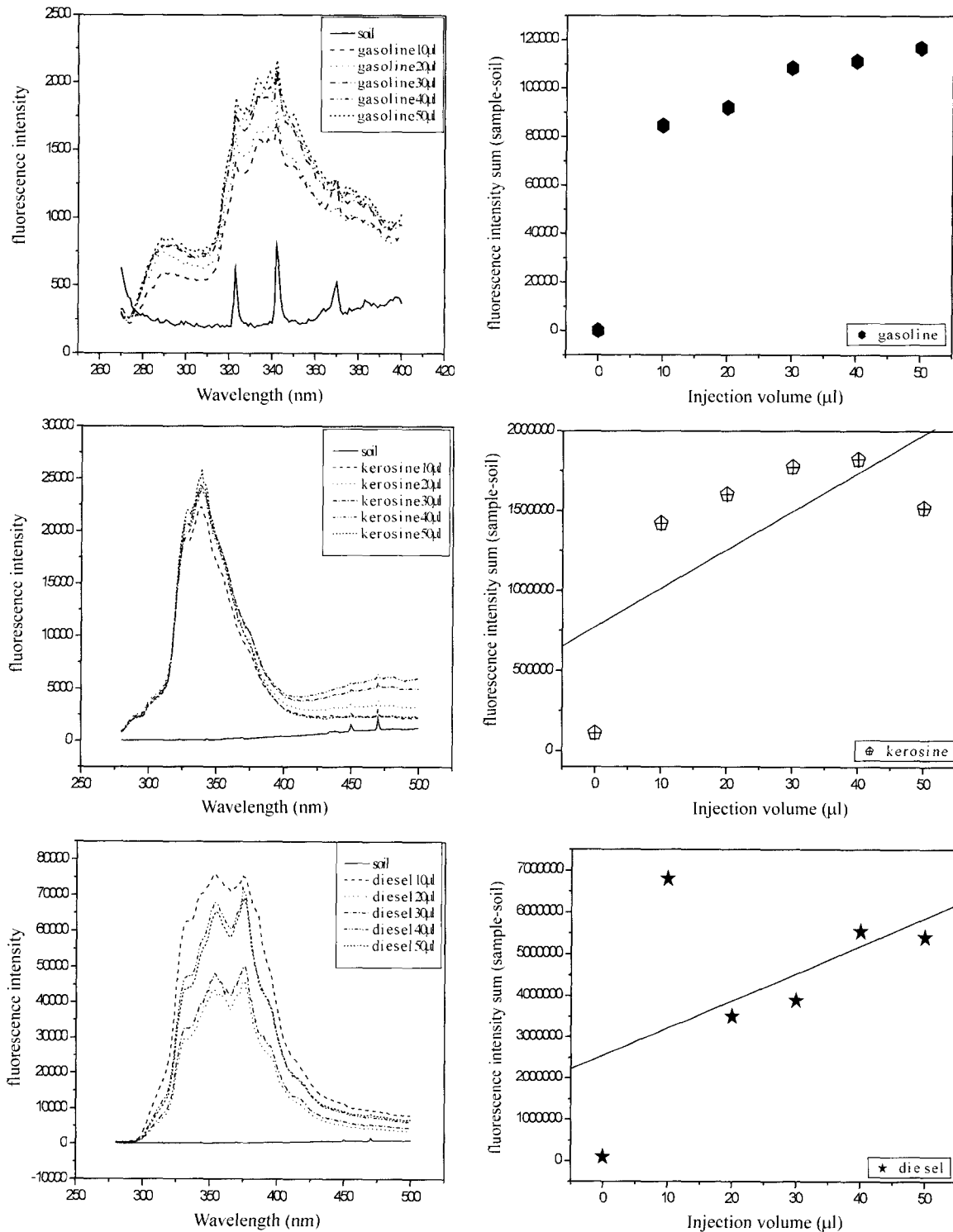


Fig. 8. Fluorescence spectra and sum of fluorescence intensity of gasoline, kerosine and diesel excited by a Nd:YAG laser (266 nm) in the spectral range 270-500 nm (water content 4%, soil particle sizes < 150 μm).

일정 수분을 함유한 토양에서 보다 더 안정적이었다. 일정량의 수분은 형광 측정의 안정화에 기여한다. 그러나 수

분함량에 따른 형광세기의 변화는 고려할 만한 조건이 아니었다. 또한 토양과 자체 형광의 형태는 비슷하지만 토

양보다 자체 형광이 낮은 모래를 이용할 경우에 모래 자체의 영향을 줄일 수 있어 대표 토양으로 이용하기에 적당하였다. 이러한 결과로 미루어 형광측정법을 이용할 때 감지부에 대표성을 얻을 수 있는 표준토양을 넣고, 레이저 조사위치를 고정한 후에 측정한다면, 오염의 상황이나 수분함량등 자연상태의 변동이 측정에 영향을 거의 미치지 못함을 알 수 있다. 또한 BTEX의 이외의 다른 여러 첨가물들의 혼합물인 휘발유, 경유, 등유등에도 측정이 가능하며, 그 적용범위를 여러 유류로 확장할 수 있음을 확인하였다.

사 사

이 논문은 산자부 청정생산기술사업에 의하여 지원되었습니다.

참 고 문 헌

- Nadim, F., Hoag, G. E., Shili, L., Carley, R. J. and Zack, P., "Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. **26**, pp. 169-178 (2000).
- 김우진, 박재우, 이주인, "유류 오염 토양에서의 단일방향족 탄화수소 농도 측정을 위한 자외선 형광 분석에 관한 연구", *지하수토양환경학회지*, vol. **7**(2), pp. 35-44(2002).
- Yang, J.-W., Cho, H.-J., Choi, G.-Y. and Lee, S.-H., "Cost-effective monitoring for a soil vapor extraction (SVE) system-A simplified modeling and gas sensor test", *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. **70**, pp. 201-210 (2001).
- 고은정, 이철규, 김영준, 김경웅, "Feasibility study of LIF (laser-induced fluorescence) monitoring for PAH-contaminated soil", *대한환경공학회 춘계학술발표대회*, pp. 237-238(2002).
- Merola S. S., Gambi G., Allouis C., Beretta F., Borghese A. and D'Alessio A., "Analysis of exhausts emitted by i.c. engines and stationary burners, by means of u.v. extinction and fluorescence spectroscopy", *Chemosphere*, vol. **42**, pp. 827-834(2001).
- Kenny, J. E., Pepper, J. W., Wright, A. O., Chen, Y. M., Schwartz, S. L. and Shelton C. G., "Subsurface contamination monitoring using laser fluorescence", Lewis publishers (2000).
- US EPA Innovative technology evaluation report, "Rapid optical screen tool", EPA/540/R-95/519(1995).
- US EPA, "Laser fluorescence EEM probe for cone penetrometer pollution analysis", EPA/600/R-99/401(1999).
- 이지미, "히수슬리지와 음식물쓰레기 퇴비에 대한 휘발성 유기화합물의 기체상 흡착에 관한 연구" 이화여자대학교 학위논문(1999).
- Berlman, I. B. "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatics molecules", Academic Press, New York and London (1971).
- SK corporation, "certificate of analysis : 무연휘발유", (2002).
- Exxonmobil Oil corporation, "U.S. Material Safety Data Sheets: gasoline, kerosine, diesel (<http://emmsds.ihpspl.com/>)", (2001).