

경유 주입량과 토양 조성에 따른 유류 오염토양 내 TPH 측정 농도 변화 연구 Effects of Diesel Dose and Soil Texture on Variation in the Concentration of Total Petroleum Hydrocarbon in the Diesel-Contaminated Soil

정종신 · 김하경 · 이소진 · 정승우[†]
Jongshin Jeong · Hakyong Kim · Sojin Lee · Seung-Woo Jeong[†]

군산대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

(Received October 14, 2014; Revised December 31, 2014; Accepted January 7, 2015)

Abstract : This study investigated the effects of oil dose and soil texture on the analysis results for total petroleum hydrocarbon (TPH) in artificially oil-contaminated soils. The same amount of diesel was mixed with soils having different soil texture, and soil TPH concentrations were then analyzed for comparison. Presence of clay in the soil showed lower soil TPH analysis results than that of sand only. As the clay content was increased in the soil, the lower soil TPH concentration was obtained by incompleteness of solvent extraction. As the organic matter content in soil was increased from 5.2% to 10% (weight basis), a higher concentration of TPH was obtained by TPH analysis. However, at a higher organic content in the soil, 18%, resulted in a lower TPH concentration than those of 5.2% and 10%. Gasoline dose to the soil resulted in a significantly low TPH concentration due to the volatilization of gasoline while soil mixing and analysis. This study results would provide fundamental information either to the expectation of TPH concentration in artificially oil-contaminated soil or to estimation of oil release in the real oil-contaminated site.

Key Words : Oil Pollution, Total Petroleum Hydrocarbon, Soil, Soil Organic Matter, Soil Texture

요약 : 토양을 유류로 오염시킬 때 토양조성 및 유류 주입량 등이 토양 TPH 분석결과에 미치는 영향을 연구하였다. 동일한 양의 경유를 조성이 다른 토양과 혼합한 후 토양 TPH를 분석한 결과 토양에 점토 및 유기물함량이 존재한다면 모래로 구성된 토양에 비해 토양 TPH 결과가 적게 얻어졌다. 점토함량이 높은 토양일수록 분석전처리 시 토양이 굳는 현상이 발생하면서 실제 값보다 적은 TPH 결과치를 나타내었다. 토양 내 유기물 함량 변화에 따른 토양 TPH 측정실험에서 유기물 함량이 높아질수록 토양 TPH 측정농도는 증가되지만, 극히 높은 18% 유기물함량조건에서는 전처리 및 용매추출의 불확실성으로 인해 오히려 낮은 TPH 분석 결과를 보여주었다. 경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도 변화 실험 결과 경유 주입량이 많아질수록 높은 TPH 분석결과를 나타내었다. 동일한 양의 경유와 휘발유를 주입하여 유종에 따른 토양 TPH 분석결과 휘발유는 오염 즉시 휘발하여 극히 낮은 TPH 농도를 보여주었다. 본 연구결과는 차후 인위적 유류오염 토양 제조과정에서 TPH 농도를 가능하거나 부지 정밀조사 결과 유류 유출량 등을 예측하는데 기초자료로 활용할 수 있다.

주제어 : 유류오염, 석유계총탄화수소, 토양, 토양유기물, 토성

1. 서론

2012년 말 현재 특정토양오염관리대상시설은 신고 업소는 22,868개이며 이중 석유류 시설이 22,447개로서 대부분을 차지하고 있다.¹⁾ 석유류 저장시설에서는 주유소가 15,112개소로 67%를 차지하는 만큼 가장 많다.²⁾ 특정토양오염관리대상시설은 저장시설의 설치 년수에 따라 각기 다르지만 정기적인 토양오염도 조사를 받아야 한다. 2013년도 석유류 제조 및 저장시설에 대한 토양오염도 조사결과 8,245개소 중 238개 업소(2.9%)가 토양오염 우려기준을 초과하는 것으로 나타났다.²⁾ 기준초과항목으로는 BTEX (Benzene, Toluene, ethyl-benzene, Xylenes)가 20건, Total petroleum hydrocarbon (TPH)가 164건, BTEX와 TPH 동시 초과가 54건 등으로 TPH 초과 건수가 가장 높았다. 따라서 우리나라 주요 토양오염현황은 매년 200여개 특정토양오염관리대상시설업소에 대한 토양오염정화가 필요하며 TPH 오염 사례가 가

장 많은 것으로 정리할 수 있다.

최근 유류오염토양 정화기술에 대한 연구는 눈부시게 발전하였다. 토양경작법, 토양세척법, 열탈착법, 식물재배법, 화학적산화법 등 다양한 정화기술이 연구개발 또는 현장적용되었다. 유류오염토양 정화기술 연구개발에 있어 다양한 오염조건을 조성하기 위해 인위적인 유류 오염토양을 제조하여 활용한다.³⁻⁵⁾ 그리고 일반적으로 TPH 농도를 분석하여 정화 효율을 비교 분석하고 있다. 토양 중 점토질 및 유기물 성분은 유류와의 흡착 및 상호작용으로 인해 TPH 분석에 영향을 미칠 것으로 예상되나 이에 대한 자세한 연구가 미진하다.

본 연구는 토양을 유류로 인위적으로 오염시킬 경우 토양 조성 및 유류 주입량 등이 TPH 분석결과에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 따라서 본 연구결과는 차후 인위적 유류 오염 토양 제조과정에서 TPH 농도를 가능하거나 부지 정밀조사 결과 유류 유출량 등을 예측하는데 기초자료로 활용하고자 하였다.

[†] Corresponding author E-mail: swjeong@kunsan.ac.kr Tel: 063-469-4767 Fax: 063-469-4964

2. 실험재료 및 실험방법

2.1. 토양 구성과 TPH 오염토양 제조

본 연구에서 사용한 토양은 모래, 점토 및 유기물을 혼합한 인공토양을 사용하였다. OECD토양독성실험을 위한 표준토양 제조방법을 참고하여, 모래는 시멘트 강도 시험용 표준사(KSL 5100, 영원 Hi-Tech)를 채분석하여 500 μm 이하를 사용하였으며, 카올린(kaolin, SAMCHUN)은 별도의 분리 없이 사용하였고, 유기물은 피트모스(peat moss)(Green Peat, Lithuania)를 채쳐서 2 mm 이하의 것을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 유류는 시판되는 경유 및 휘발유로서 S-Oil 주유소에서 구입하였다.

토양 구성에 따른 TPH 분석결과 범위를 관찰하기 위해 세 종류의 토양을 사용하였다. 첫째는 모래만을 사용하였고, 두 번째는 모래와 점토를 혼합(이하 ‘모래 + 점토’)한 토양을 사용하였고, 세 번째는 모래, 점토 및 유기물을 혼합(이하 ‘모래 + 점토 + 유기물’)한 토양을 사용하였다. ‘모래’ 실험에서는 500 μm 이하의 모래 100 g에 경유 10 mL를 주입한 후 혼합하였다. ‘모래 + 점토’ 조건에서는 모래 80%, 카올린 20%인 토양 100 g에 경유 10 mL 넣어 오염시켰다. ‘모래 + 점토 + 유기물’ 조건에서는 모래 80%, 카올린 10%, 피트모스 10%인 토양 100 g에 경유 10 mL를 넣어 오염시켰다.

2.2. 경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도 변화 실험

경유 주입량에 따른 TPH 농도변화를 관찰하기 위해서는 ‘모래 + 점토 + 유기물’ 조건인 모래 80%, 카올린 10%, 피트모스 10%로 준비된 100 g 실험토양에 경유 5 mL, 10 mL 및 20 mL를 주입하여 유류 오염토양을 제조한 후 TPH 농도를 각각 분석하였다.

2.3. 유종(油種)에 따른 토양 TPH 분석 결과 변화 실험

유종에 따른 오염토양 내 TPH 농도 변화를 관찰하기 위해 역시 모래 80%, 카올린 10%, 이탄 10%로 구성된 토양 100 g에 휘발유 및 경유를 10 mL씩 주입하여 토양을 오염시킨 후 TPH 농도를 각각 분석하였다.

2.4. 토양 유기물 함유 정도에 따른 토양 TPH 분석 결과 변화 실험

토양 내 유기물 함유량에 따른 TPH 분석 결과 변화를 관찰하기 위해 피트모스의 구성비를 변화시켰다. 모래 80 g 및 카올린 20 g로 구성된 토양에 피트모스를 각각 5 g, 10 g 및 20 g씩 혼합한 토양을 준비하였다. 이때 전체 혼합 토양 무게에서 피트모스가 차지하는 무게비는 각각 5.2%, 10%, 18%이었다. 준비된 유기물 함유 토양에 디젤을 각 10 mL씩 혼합하여 유류 오염토양을 준비하였다.

2.5. 토양 TPH 분석

토양에 잔류하는 TPH는 토양공정시험기준에 따라 분석

Table.1 Analysis conditions of GC-FID

GC analysis conditions					
GC Column	Ultra 2 (Cross-linked 5% phenylmethylsilicone) 25 m \times 0.32 mm \times 0.17 mm film thickness				
Carrier gas	Nitrogen (1.0 mL/min)				
Injector temp.	300 $^{\circ}\text{C}$				
Detector temp.	320 $^{\circ}\text{C}$				
Temperature program	Initial ($^{\circ}\text{C}$)	Initial time (min)	Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Final ($^{\circ}\text{C}$)	Final time (min)
	50 $^{\circ}\text{C}$	2 min	8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	320 $^{\circ}\text{C}$	10 min

하였다.⁶⁾ 토양에 잔류하는 유류의 추출은 초음파 추출법에 따라 전처리한 후 용매추출하여 GC/FID (HP 6890)로 분석하였다. GC 분석피크에서 C8~C40 짝수에 해당하는 피크 면적으로부터 TPH를 정량화 하였다. GC 분석 조건은 Table 1에 정리하였다. 본 연구의 모든 실험은 세 번 이상 수행하였으며 측정된 TPH 평균값 및 표준편차를 구하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 토양 조성에 따른 TPH 분석 결과 변화

토양 조성에 따른 TPH 농도 분석 결과는 Fig. 1에 도시하였다. 토양 구성이 모래 100%일 때의 TPH 농도는 $9,968 \pm 574$ mg/kg이었고, ‘모래 + 점토’ 토양(모래 80% + 카올린 20%)에서는 TPH 분석결과가 $6,366 \pm 1,232$ mg/kg이었고, ‘모래 + 점토 + 유기물’ 토양(모래 80% + 카올린 10% + 피트모스 10%)에서는 $9,049 \pm 253$ mg/kg이었다.

세 가지 토양 조성에 동일한 경유를 혼합하였을 때 TPH 분석결과, 모래 100%일 때 TPH 농도가 가장 높았고, 그 다음은 ‘모래 + 점토 + 유기물’의 토양조성에서 높게 나타났다. ‘모래 + 점토’ 토양에서 TPH 농도가 상대적으로 적게 나왔는데, 이는 오염 토양 시료 전처리 시 높은 카올린함량으로 토양이 굳는 현상이 발생하면서 상대적으로 적은 양의 유류

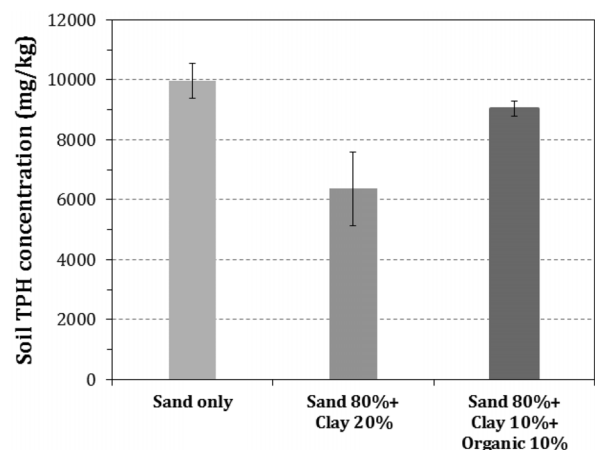


Fig. 1. Soil TPH concentrations at three different types of soils artificially contaminated with diesel.

가 추출된 것으로 판단된다. 즉, ‘모래 + 점토’ 토양의 카올린 함유량(20%)은 ‘모래 + 점토 + 유기물’ 토양(카올린 10%였음)에 비해 높았다.

토양 조성에 따른 TPH 농도 분석결과 토양에 점토 및 유기물함유가 많다면 모래로 구성된 토양에 비해 상대적으로 TPH 결과가 적게 얻어질 수 있음을 시사한다. 또한 점토함량이 높은 토양일수록 TPH 분석 결과는 실제 값보다 적게 나올 가능성이 높다.

3.2. 경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도 변화

경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도변화 결과는 Fig. 2에 도시하였다. 토양은 모래 80%, 카올린 10%, 피트모스 10%로 구성된 토양을 사용했고, 디젤의 주입량은 5 mL, 10 mL, 20 mL로 변화시켰다. 경유 주입량이 증가할수록 자연스럽게 토양 TPH농도가 증가하는 비례관계이다. 토양 100 g에 디젤 5 mL를 주입했을 때 TPH 농도는 $4,044 \pm 586$ mg/kg 이었고, 10 mL를 주입했을 때는 $9,049 \pm 253$ mg/kg, 20 mL를 주입했을 때는 $16,737 \pm 386$ mg/kg이었다.

Fig. 2와 같은 경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도변화 관계는 차후 인위적 유류오염 토양 제조과정에서 TPH 농도를 가늠하거나 또는 부지 정밀조사 결과 유류 유출량 등을 예측하는데 기초자료로 활용될 수 있다.

3.3. 유종(油種)에 따른 토양 TPH 분석 결과

모래 80%, 카올린 10%, 피트모스 10%로 구성된 토양 100 g에 휘발유 10 mL, 디젤 10 mL를 각각 주입하여 토양을 오염시킨 후 TPH 분석 결과는 Fig. 3에 도시하였다. 그 결과 휘발유로 오염된 인공토양의 TPH 농도는 170 ± 53 mg/kg 이었고, 경유는 $9,049 \pm 253$ mg/kg이었다. 휘발유로 오염시킨 인공토양 내 TPH 농도는 극히 낮은 농도를 나타내었다. 이는 토양과 혼합과정 중 대부분 휘발하였기 때문으로 판단된다. 37°C (100°F)에서 휘발유의 증기압은 8-15 psi인 반면 경유는 <0.2 psi로 극히 적은 것으로 알려져 있다.⁷⁾

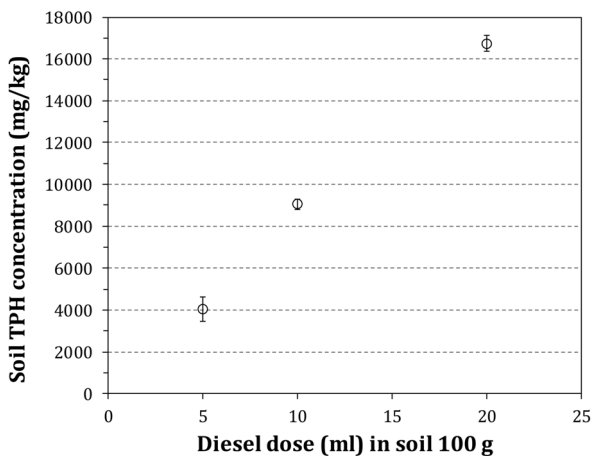


Fig. 2. Effect of diesel dose on the soil TPH concentration; diesel was injected into the soil consisting of sand 80%, clay 10% and organic 10%.

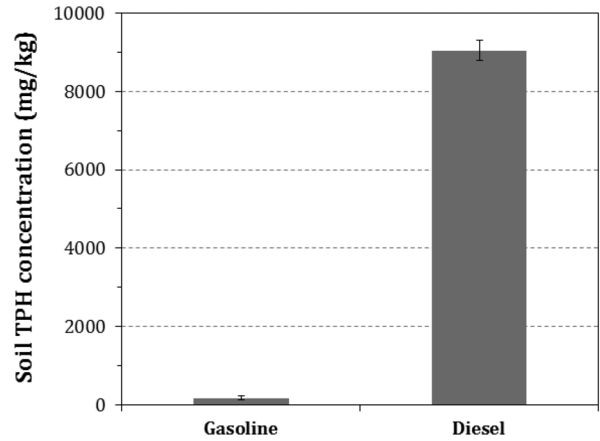


Fig. 3. Effect of fuel type on the soil TPH concentration; each 10 mL fuel was injected into the 100 g-soil consisting of sand 80%, clay 10% and organic 10%.

3.4. 유기물 함유량에 따른 토양 TPH 농도 변화

유기물 함유량에 따른 유류 오염 토양 내 TPH 분석 결과는 Fig. 4에 도시하였다. 피트모스가 5 g 혼합되었을 때의 TPH 분석 농도는 $8,155 \pm 317$ mg/kg이었고, 10 g 혼합되었을 때 토양 TPH 농도는 $9,049 \pm 253$ mg/kg, 20 g 혼합 시 $7,275 \pm 839$ mg/kg로 나타났다.

동일한 경유를 주입하였는데도 피트모스 함유량이 5 g에서 10 g으로 증가되었을 때 TPH 분석결과는 약 1,000 mg/kg 정도 증가를 보였다. 이는 토양 내 유기물함량이 높아지면 유류물질을 흡착하는 양이 상대적으로 많아져 높은 TPH 분석결과를 나타낸 것이다. 그러나 피트모스 함유량이 가장 많았던 20 g의 경우 5 g 피트모스 함유 시 보다 오히려 토양 TPH 분석치가 약 1,000 mg/kg 떨어졌다. 또한 TPH 분석결과와 변화폭이 ± 839 로 매우 넓게 나타났다. 이는 토양 내 유기물 함량이 지나치게 높다면 오히려 전처리 및 용매 추출의 불확실성으로 인해 정확한 TPH 분석이 힘들어지는 점을 시사한다.

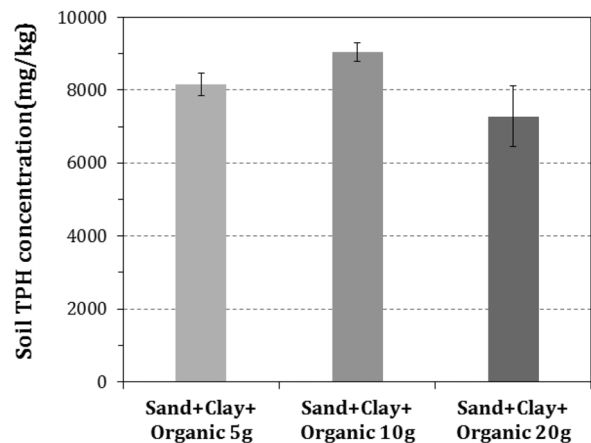


Fig. 4. Effect of organic addition on the soil TPH concentration; three different amounts of organic were mixed with the 100 g-soil consisting of sand 80% and clay 20%; each 10 mL of diesel was mixed with the soil mixture.

4. 결론

동일한 양의 경유를 조성이 다른 토양과 혼합하여 TPH를 분석한 결과와 경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도 변화 실험결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 토양 조성에 따른 TPH 농도 분석결과 토양에 점토 및 유기물함유가 많다면 모래로 구성된 토양에 비해 상대적으로 TPH 결과가 적게 얻어졌다. 또한 점토함량이 높은 토양 일수록 전처리시 추출효율이 감소하여 실제 값보다 적은 TPH 결과치를 나타내었다.

2) 경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도 변화 실험 결과 경유 주입량이 많아질수록 높은 TPH 분석결과를 나타내었다. 경유 주입량에 따른 토양 TPH 농도변화 관계는 차후 인위적 유류오염 토양 제조과정에서 TPH 농도를 가늠하거나 부지 정밀조사 결과 유류 유출량 등을 예측하는데 기초 자료로 활용될 수 있다.

3) 휘발유와 경유, 동일한 양을 주입하여 오염시킨 토양의 TPH 분석결과 휘발유는 오염 즉시 휘발하여 극히 낮은 TPH 농도를 보여주었다.

4) 토양 내 유기물 함유량 변화에 따른 인공오염토양 내 TPH 농도 측정실험에서 유기물 함량이 5% 및 10% 등으로 높아질수록 토양 TPH 측정농도는 증가되지만, 극히 높은 18% 유기물함량조건에서는 전처리 및 용매추출의 불확실성으로 인해 오히려 낮은 TPH 분석 결과를 보여줄 수 있다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부, 한국환경산업기술원의 토양·지하수 오염방지기술개발사업(GAIA Project) (RE201202062)의 지원에 의해 수행되었습니다.

KSEE

References

1. Ministry of Environment, Annual Report on Soil Analysis for the Registered Soil Contaminant Storage Facility, Korea (2012).
2. Ministry of Environment, White Paper on Korean Environment, Sejong, Korea(2014).
3. Lee, W. B., Park, S. H., Kim, J. O. and Kim, S. U., "Remediation technology using media for soil contaminated with oil," *J. Kor. Soc. Waste Manage.*, **24**(6), 498-502(2010).
4. Hong, S. H., Lee, S. M. and Lee, E. Y., "Bioremediation efficiency in oil-contaminated soil using microbial agent," *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **39**(3), 301-307(2010).
5. Jho, E. H., Ryu, H., Shin, D., Kim, Y. J., Choi, Y. J. and Nam, K., "Field applicability study of landfarming for petroleum hydrocarbons contaminated soils," *J. Soil Groundwater Environ.*, **18**(2), 1-9(2013).
6. National Institute of Environment Research, Standard Methods for Soil Analysis, Inchun, Korea, ES07552.a(2013).
7. Jeong, S. W., An, Y. J. and Lee, B. J., Soil Remediation Engineering, Dongwha Publication Inc., Gyonggi-do, Korea, p. 289(2012).