

의왕시 백운산 주변 유류 오염도 조사 및 현장 복원 기초실험

김종석¹ · 주춘성² · 김윤관³ · 권은미³ · 정욱진³

¹경기지역환경기술개발센터 · ²(주)삼지 · ³명지대학교 환경생물공학과

Survey of the oil contaminated level and preliminary field bioremediation test in the Mountain Baegun at Uiwang city

Jong-seok Kim¹, Choon-sung Joo², Yoon-kwan kim³, Eun-mi Gwon³, Wook-jin Chung³

¹Kyonggi regional environmental technology development center(KENTEC)

²Samji Co.

³Department of environmental engineering and biotechnology, Myong-ji university

ABSTRACT

The objective of this study was to survey the oil contamination around the Mountain Baegun at Uiwang city to obtain the preliminary data for bioremediation.

For measuring the oil concentrations and physical properties from soil, we analyzed BTEX, TPH and pH, organic content, water content, permeability coefficient, gravity, porosity and used the purge & trap method for analyzing BTEX. Using the Accelerated Solvent Extractor, we pretreated the samples and then analyzed TPH using GC-FID as soon as possible. From the analysis results, maximum concentration of TPH was 24,773mg/kg and BTEX was 101.7mg/kg. The results of TPH at the Mountain Baegun were higher than the enforcement standard of soil contamination(Korea) and the BTEX concentrations were also higher than the advisory standard of soil contamination(Korea). From these results, the Mountain Baegun may requires to remedy the oil-contaminated soil.

In addition, we performed the field bioremediation test for five weeks at the Mountain Baegun using the microbial additives that were developed by our laboratory. From the results of

* Corresponding author : gotop1@orgio.net

원고접수일 : 2002. 4.17 개재승인일 : 2002. 5.22

the field test, we could find the about 95% of the oil was removed from the contaminated soil in five weeks. So we consider that it is the one of the useful solutions to remedy the oil-polluted site.

Key Words : TPH, BTEX, purge & trap, Accelerated Solvent Extractor, bioremediation

요약문

본 연구의 목적은 경기도 의왕시 소재 백운산 주변의 유류로 인한 토양오염도를 조사하고 복원에 필요한 기초자료를 마련하는 데 있다.

토양의 유류오염도를 측정하기 위해 BTEX와 TPH를 분석하였으며, 토양의 물리적 특성은 pH, 유기물함량, 함수율, 투수계수, 비중, 공극율을 측정하였다. BTEX는 GC-FID와 Purge & Trap을 사용하여 분석하였으며, TPH는 가속용매추출기(Accelerated Solvent Extractor)를 이용하여 토양시료를 전처리 하였으며 GC-FID로 분석하였다.

분석 결과 TPH의 경우 최고 24,773mg/kg, BTEX는 101.7mg/kg가 검출되어 TPH의 토양오염대책기준인 5,000mg/kg, BTEX의 토양오염우려기준인 80mg/kg을 많은 지점에서 초과하고 있었다. 따라서 백운산 지역은 오염지역의 토양복원이 반드시 필요함을 알 수 있다.

한편, 연구대상 지역 중 오염도가 높은 지점에서 본 연구실에서 개발한 미생물제제를 사용하여 5주 동안 오염도의 회복정도를 조사하였다. 실험결과 3주만에 대부분의 오염물질이 분해되었고, 5주 후에 초기농도의 95%의 TPH가 분해됨을 확인할 수 있었다. 따라서 백운산 토양오염 현장에는 본 연구팀이 사용한 미생물제제를 이용하여 복원하는 것이 매우 효과적인 것으로 사료된다.

주제어 : TPH, BTEX, Purge & Trap, 가속용매추출기, 생물학적복원

1. 서 론

토양오염으로 인한 국민건강 및 환경상의 위험을 예방하고 토양을 적정하게 관리 및 보전하기 위해 1996년 1월 토양환경보전법을 제정하였으며 점차 그 법을 보강, 강화하고 있다¹⁾. 토양환경보전법에서 석유유저장시설의 유출에 의한 토양오염방지를 위해 2만 l 이상의 석유유저장시설에 대해서는 토양오염유발시설로 지정하여 주기적으로 토양오염검사를 받도록 하고 있으며, 1997년부터는 토양측정망을 운영하여 감시하고 있다²⁾. 그러나 관리대상 이외의 지역에서의 유류오염도는 파악이 어려운 실정이며, 실제로 심각한 수준으로 오염된 지역도 있을 것으로 추정되고 있다.

본 연구팀이 선정한 경기도 의왕시 소재 백운산은

산 정상에 미군통신부대가 위치하고 있으며 1998년에 부대 저장탱크에서 경유가 유출되어 백운산 일대 계곡과 인근 마을을 오염시킨 이력을 가진 곳이다. 오염이 발견된 이후 부대측에서 흡착포를 사용하여 표토층 및 계곡을 홀러내리는 기름을 제거하고 있었으나 이 방법은 지표상의 누출된 기름은 제거할 수 있지만 지중으로 침투하여 지하수를 따라 이동하는 유류의 경우에는 적용하기 힘들다. 또한 이 지역은 지형이 협악하여 다른 복원기술의 적용이 어려운 것으로 파악되는 곳이다. 따라서 본 연구에서는 백운산지역의 기초적인 오염도를 조사하여 오염정도 및 범위를 파악하고 본 연구실에서 개발한 미생물제제를 이용한 현장 실험을 실시하여 현장복원기술 적용에 필요한 기초적인 자료를 확보하고자 한다.

2. 현장조사 및 실험방법

2.1 현장조사 및 토양시료채취방법

백운산 현장조사 및 시료채취는 2001년도에 2차례에 걸쳐 실시하였다. 1차 조사는 2001년 9월 11일에 실시하였으며 총 13지점, 25개의 시료를 채취하였다. 2차 조사는 2001년 12월 7일에 실시하였으며 조사지 점은 15개이며 28개의 시료를 채취하였다. 대부분의 시료채취지점은 기저부가 암반층이어서 대부분 1m이하 깊이에서 토양시료를 채취하였다. Fig. 1은 백운산 오염현장에서의 샘플링 지점을 나타낸 모식도이다. 산정상에 군부대가 있으며 Fig. 1. 상에서의 굽은 선은 계곡을 표시한다. 백운산 현장은 차량진입이 불가능하여 수동식 토양시료채취기를 이용하여 시료를 채취하였다. 현장에서 채취 즉시 아이스박스에 보관하여 4°C를 유지한 후 실험실로 이송하여 분석을 실시했다.

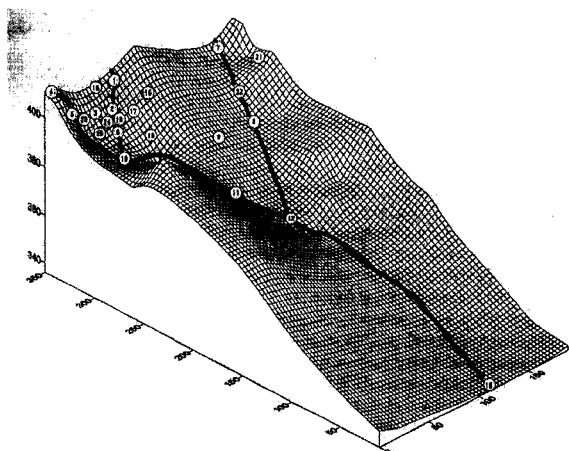


Fig. 1. The location of sampling spot at Mountain Baegun(unit : m)

2.2 BTEX의 분석방법

시료중의 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·크실렌을 메틸알코올로 추출하여 퍼지트랩이 부착된 가스크로마토그래프로 이를 물질을 각각 정량 하였다. BTEX는 Purge & Trap(Tekmar3100)과 크라이오제닉이 부착된 가

Table 1. Conditions of Purge & Trap for BTEX

Part	Conditions
Valve line Temp	180°C
Sample Heater	Off
Valve oven Temp.	180°C
Purge Time	11 min
Dry Purge Time	2 min
Cryo Focuser	On
Cryo Focus Temp.	-150°C
Cryo Inject Temp.	210°C
Sample Drain	On
Bake Time	10 min
Bake Temp.	260°C
Sparger Volume	5 ml

스크로마토그래프(HP6890)를 이용하여 정성, 정량 하였으며 자세한 사항은 Table 1.과 같다³. BTEX의 정성 및 정량분석을 위해 Standard는 Supelco사의 200 μg/ml in methanol을 사용했다.

2.3 TPH의 분석방법

현장에서 토양을 200ml 이상의 유리병에 공간이 없도록 가득 담고 마개로 막아 밀봉한 후 0°C~4°C의 냉장상태로 유지하면서 실험실로 운반하였으며 석유계총탄화수소(TPH)시험용 및 수분보정용 시료로 사용하였다. 한편, TPH성분의 추출은 Accelerated Solvent Extractor(ASE200, Dionex Co. USA)를 이용하였다. 이러한 추출법은 U.S. EPA 3545을 만

Table 2. Conditions of Accelerated Solvent Extractor for TPH

Part	Conditions
Sample amount	20 g soil
Solvent	Dichloromethane/Acetone(1:1, v/v)
Temp.	175 °C
Pressure	2000 psi
Static time	5 min
Flush Volume	60 %
Purge Time	60 sec

Table 3. Conditions of Gas Chromatography for TPH

Part	Conditions
Detector	FID
Injection Temp	200 °C
Detector Temp	250 °C
Oven Temp.	45 °C(3min), 8 °C/min to 70 °C, 30 °C /min to 200 °C
Injection Volume	20μl
Column	HP-1, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm
Injection mode	Split(20:1)
Carrier gas	N ₂ (99.999 %)

족시키며, ASE의 추출조건은 Table 2.와 같다.

한편 GC-FID를 통해 확인된 해당 유류의 피크 중 노말알칸에 해당하는 각 피크를 대상으로 개개의 노말알칸 농도를 구하고, 이를 합산한 값에 해당 유류의 노말알칸 역분포계수를 곱하여 TPH의 농도를 계산하였다⁹. TPH의 정성 및 정량분석을 위해 Standard는 ChemService사의 Diesel Range Organics #1-GRO/DRO in Methylene chloride를 사용했다. TPH의 분석을 위한 GC-FID의 조건은 Table 3.과 같다.

2.4 유류오염토양에 대한 미생물제제의 현장 적용 방법

한편 백운산 현장 1차 조사에 본 연구실에서 개발한 유류 분해 미생물 제제를 사용하여 5주간 동안 현장적

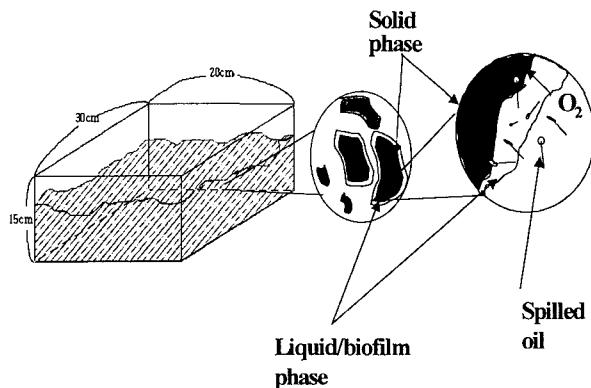


Fig. 2. Design and schematic of the reactor used in bioremediation experiment of oil contaminated soil at Mountain Baegun

용실험을 실시하였다. 실험은 2001년 9월 11일부터 실시하였으며, 현장에서 이용된 실험장치는 Fig. 2와 같다. 반응조에 현장에서 채취한 오염토양과 4%(v/v)의 미생물 제제를 혼합하여 실시하였다. 혼합된 제제의 분해효율을 높이기 위하여 주 1회 혼합하였고, 미생물활성에 영향을 미치는 초기적 조건을 유지하였다.

미생물 제제로 사용되는 담체는 저렴하고, 통기성 및 보존성이 우수하여야 한다. 특히, 미생물의 분해능 및 활성도가 높고 장기간 유지될 수 있으며 실제 현장에서 반응 시 기존의 생태계나 자연환경에 독성을 지니지 않는 물질이 담체로 선택되어야 한다. 따라서, 본 실험에서는 토양내의 일반 광물질을 이용하여 실제 토양과 친화성이 강한 제제를 선정하였으며 담체에 사용된 물질은 Table 4와 같다^{1,2}.

Table 4. Specific properties of materials for the use of oil-degradation microbial matrix

Matrix	Main compounds	Color	10% of Water Holding Capacity (g/g)
clay	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , H ₂ O	white	
celite		white	1.157
zeolite	Me, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , H ₂ O	white	1.133
bentonite	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	white	1.784
silica	SiO ₂ (60.08)	white	0.844
kaoline	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	white	1.183

Table 5. Physical properties of soil at the Mountain Baegun

Gravel (%)	particle			pH	organic content (%)	water content (%)	permability coefficient (cm/s)	specific gravity	porosity (%)						
	Sand(%)														
	Coarse	Medium	Fine												
22.78	22.18	32.64	17.38	5.02	6.29	8.02	22.85	1.20×10^{-4}	2.40	58.64					

3. 결과 및 고찰

3.1 토양의 물리적 특성

토양의 물리적 특성에서 분석 항목은 입도, pH, 유기물함량, 함수율, 투수계수, 진비중, 공극율이며 결과는 Table 5.에 정리하였다.

3.2 BTEX 및 TPH 분석결과

백운산 정상에 위치한 Camp Medison은 과거 기름 누출사고가 있던 곳으로 알려진 곳이다. 산악지역

이어서 수동식 토양채취기를 사용하였으며, 또한 암반 층이어서 깊이 1m이내에서 대부분의 샘플링이 진행되었다. 유출된 기름은 산 경사를 따라 암반층 표면 및 지하수 층을 따라 이동하였다.

분석한 결과 BTEX는 조사지점 대부분에서 검출이 되었다. BTEX는 오염원에 가까운 1, 3지점 주변 지역의 농도가 높은 것으로 관찰되었다. BTEX의 평균 농도는 17.9mg/kg, 최고농도는 101.7mg/kg로 이는 현행 토양환경보전법상의 토양오염우려기준인 80mg/kg을 초과한 결과이다. TPH의 경우도 BTEX와 마찬가지로 대부분의 지역에서 검출되었으

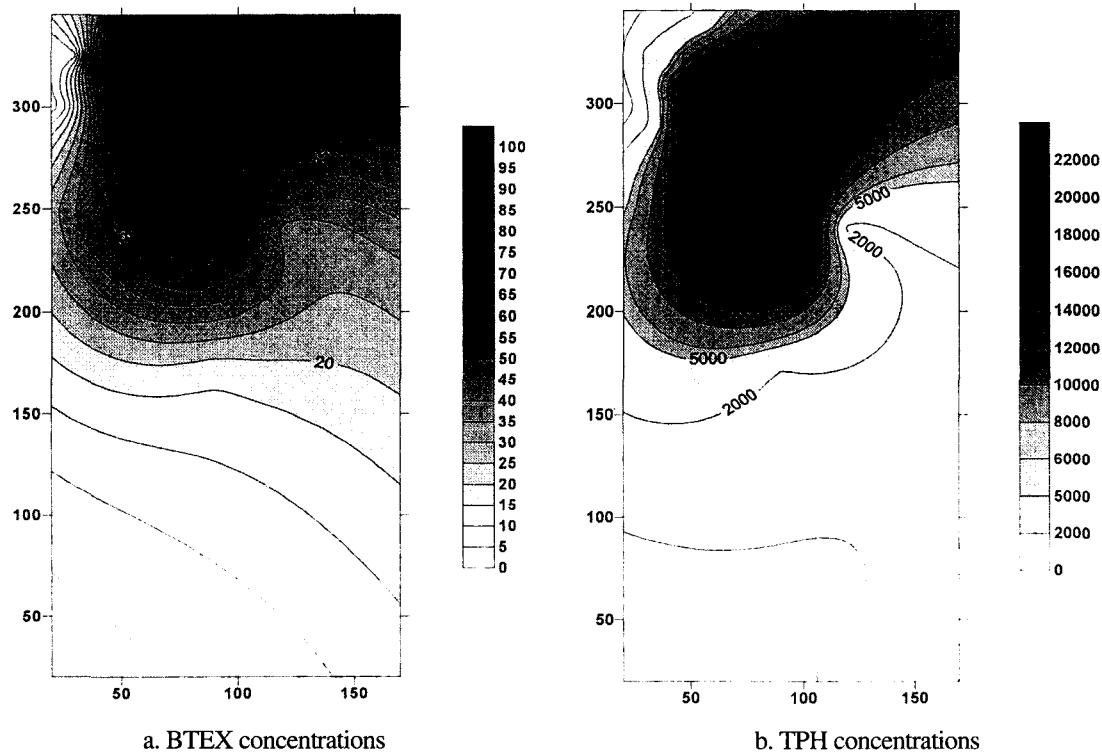
**Fig. 3. Contour map of BTEX, TPH concentrations at the Mountain Baegun(BTEX, TPH unit : mg/kg)**

Table 6. Results of the BTEX and TPH concentrations at the Mountain Baegun(2001. 9. 11)

Site	Depth (mg/kg)	Benzene (mg/kg)	Toluene (mg/kg)	Ethylbenzene (mg/kg)	m,p-Xylene (mg/kg)	o-Xylene (mg/kg)	BTEX (mg/kg)	TPH
1	0-0.9m	ND	1.3	ND	16.8	ND	18.1	2626.0
	0.9~1.5m	0.4	3.5	8.6	4.7	ND	14.5	2420.0
	1.5~2.1m	6.7	ND	ND	ND	ND	6.7	1508.6
2	0-0.6m	1.4	1.6	30.0	15.6	ND	48.6	4278.0
	0.6~0.75m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	29.2
3	0-0.5m	0.3	0.3	0.5	0.4	0.6	2.1	88.3
	0-0.5m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	140.6
	0.5~1.59m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	90.2
4	0-0.45m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	63.2
5	0.45~0.85m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26.9
6	0-0.6m	0.5	1.9	ND	21.2	ND	24.3	3278.0
	0-0.7m	0.4	10.8	8.6	4.5	ND	24.3	1641.6
7	0-0.9m	1.3	6.8	19.9	20.5	ND	48.5	5086.0
	0.9-1.3m	2.7	32.6	ND	5.2	ND	40.3	4824.0
8	0-0.9m	0.3	0.9	4.9	2.8	3.1	12.0	1414.4
	0.9-1.55m	0.5	4.8	10.3	10.4	1.2	27.2	ND
9	0-0.6m	1.7	23.1	ND	35.8	ND	60.6	16110.0
	0-0.6m	1.3	20.2	ND	28.8	ND	50.3	6928.0
10	0-0.9m	ND	1.5	19.3	10.8	ND	31.6	4744.0
	0-0.9m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5742.0
11	surface	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1095.0
12	0-0.7m	ND	1.4	8.1	5.5	ND	15.0	1716.6
	0-1.2m	ND	1.3	9.2	20.0	ND	30.5	1694.4
13	0-0.7m	ND	0.7	0.8	ND	ND	1.6	ND
	0-0.8m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

며 평균 3,416mg/kg이었다. 토양환경보전법상의 우려기준인 2,000mg/kg을 초과한 시료는 총 19개로서, 이중에서 대책기준인 5,000mg/kg을 초과한 시료는 11개가 검출되었으며 최고 24,773mg/kg가 검출된 지점도 있었다. Fig. 3는 Surfer 프로그램을 사용하여 현장의 BTEX 및 TPH 농도분포를 표시한 것이다.

지금까지의 결과를 통해 유류오염된 지역범위를 정확하게 추정하기 위한 정밀조사가 필요하며, 이 정밀조사 결과를 바탕으로 미군기지주변의 오염부지의 복원 대책을 수립하는 것이 필요한 것으로 사료된다.

3.3 유류오염토양에 대한 미생물제제의 현장 적용성 결과

1차 조사를 시작한 2001년 9월 11일, 백운산 오염 현장에서 본 연구실에서 개발한 미생물 제제를 이용하여 5주 동안 기초현장실험을 수행하였다^{1,2)}.

적용된 오염토양의 초기오염농도는 69,771mg/kg이였으며, 미생물 제제를 첨가한 직후에는 35,000~40,000 mg/kg로 나타났다. 초기 오염농도의 차이는 현장에서의 실제 오염토양의 오염정도가 일정한 분포로 이루어지지 않았고, 미생물 제제의 첨가에 따라 오염토양이 자연적으로 희석되는 현상에 의하

Table 7. Results of the BTEX and TPH concentrations at the Mountain Baegun(2001. 12. 7)

Site	Depth (mg/kg)	Benzene (mg/kg)	Toluene (mg/kg)	Ethylbenzene (mg/kg)	m,p-Xylene (mg/kg)	o-Xylene (mg/kg)	BTEX (mg/kg)	TPH
1	0-0.9m	ND	0.7	5.3	14.2	2.8	23	2,571
	0.9-1.6m	ND	0.3	2	1.2	6.1	7.6	ND
3	surface	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,283
7	surface	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11,391
9	surface	ND	ND	7.8	25.8	21	54.6	23,283
15	0-0.6m	ND	0.5	3.5	9.5	1.9	15.1	931
	0.6-1.2m	ND	0.5	5.2	13.8	18.1	37.6	53
16	0-1m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	150
17	surface	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,029
	0-0.6m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	86
	0.6-1.1m	ND	ND	17.8	15.2	40.8	73.8	24,773
	1.1-1.6m	ND	ND	8.5	8.9	8.8	26.2	17,435
18	surface	ND	ND	ND	ND	ND	ND	640
19	surface	ND	1	21.2	16	63.5	101.7	7,343
	0-0.6m	ND	ND	ND	1.2	1.3	2.5	535
	0-0.6m	ND	0.5	3.8	7.6	31.9	43.8	1,781
21	0-0.6m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	42
	0.6-1.1m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
22	0-0.6m	ND	0.8	18	20.5	3.6	42.9	8,563
	0.6-1m	ND	0.4	6.4	21	16.6	44.4	6,032
23	0-1m	ND	1.6	ND	ND	ND	1.6	1,430
	0-1m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-1.2m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
24	0-1m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	712
	1-1.2m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,009
25	0-1m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-1.1m	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

여 감소된 것으로 판단된다. 제제를 투입한 1주일까지는 제제를 첨가하지 않은 대조구와 제제가 첨가 된 토양의 오염농도가 초기농도의 약 50%까지 분해되는 것으로 나타나는 것으로 보아 외부로부터 오염원이 차단되었고, 오염토양의 오염시기가 오래되어 토착미생물 중 유류를 분해할 수 있는 미생물이 많이 존재하기 때문에 물리·화학·생물학적 분해속도가 매우 빠르게 진행되어지는 것으로 사료되었다.

1주일 후부터 대조구의 분해속도가 점차 느려져 20,000mg/kg까지 분해가 형성되나 반응 5주동안

15,000mg/kg이하로 떨어지지 않는 현상을 나타내었다. 그러나, 미생물 제제를 첨가한 토양의 경우에는 반응 5주동안 M-1제제는 2,200mg/kg까지 감소되었고, 1주일 후 제제를 재 첨가한 경우, 5주 후 1,340mg/kg까지 분해되는 것으로 나타났다.

Fig. 5에서는 오염토양의 초기농도를 GC/FID를 통해 나타난 peak와 3주와 5주가 지난 복원 토양의 peak를 나타내었다. 초기에 높은 C₁₀~C₂₀농도로 유지되었던 오염토양이 반응 3주 후에는 거의 분해가 이루어졌고, 5주 후에는 C₁₃, C₁₄, C₁₅ 등을 제외하고는 대

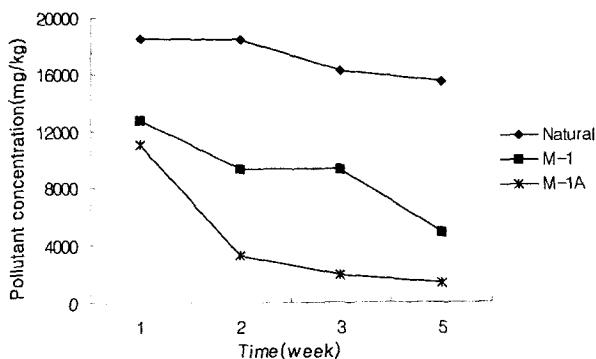


Fig. 4. Time course of bioremediation in oil contaminated soil by microbial additives.

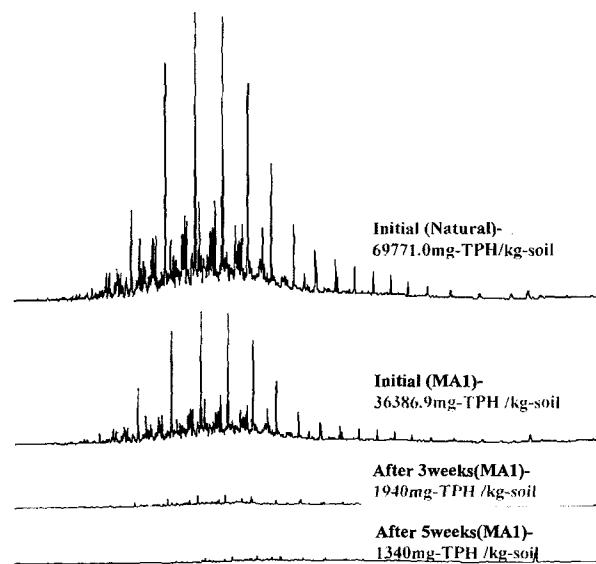


Fig. 5. Chromatogram of diesel hydrocarbons before and after treatment using the developed microbial additives

부분이 분해되어 총 약 1,300mg/kg까지 감소됨을 확인하였다. 이상의 결과로부터, 초기 농도 69,771mg/kg으로 오염된 토양을 미생물 제제를 투여하여 95%이상의 유류가 분해됨을 볼 수 있었다.

4. 결 론

본 연구팀은 의왕시 소재 백운산 주변의 유류오염도

조사 및 현장복원실험을 실시하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 백운산 지역의 토양의 물리적 특성을 분석하였다. 입도는 Gravel 22.78%, Sand 72.2%, Silt+Clay 5.02%였으며, pH 6.29, 유기물함량은 8.02%, 함수율 22.85%, 투수계수는 1.20 × 10⁻⁴cm/s, 진비중 2.40, 공극율은 58.64%로 조사되었다.
- 2) BTEX는 대부분의 지점에서 검출이 되었으며 평균농도는 17.9mg/kg, 최고농도는 101.7mg/kg였다. TPH의 경우도 BTEX와 마찬가지로 대부분의 지역에서 검출되었다. 토양환경보전법상의 우려기준인 2,000mg/kg을 초과한 시료는 총 19개로서, 이중에서 대책기준인 5,000mg/kg을 초과한 시료는 11개가 검출되었으며 평균농도는 3,416mg/kg, 최고농도는 24,773mg/kg이었다.
- 3) 현장에 반응조를 설치하여 토양과 유류분해 미생물제제를 혼합하여 5주 동안 실험을 수행하였다. 초기농도는 69,771mg/kg이었으며, 5주 후에는 약 1,300mg/kg로 농도가 감소하여 95% 이상의 유류가 분해되어 이 지역의 오염을 복원하기 위한 기술로서의 적용성이 높은 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

1. 주춘성, “유류분해균주의 특성 및 유류오염토양 정화 기술의 최적화에 관한 연구”, 명지대 석사학위논문, (2000)
2. 김윤관, “유류오염토양의 생물학적 복원을 위한 미생물 담체 개발”, 명지대 석사학위논문, (2001)
3. 표희수 외 4명, “오염 토양중의 유류 분석법”, 한국 토양환경학회지 Vol.3, No.2, pp3~12, (1998)
4. 김무훈 외 2명, “국내토양오염 유발시설별 오염현황 조사”, 한국토양환경학회지 Vol.3, No.1 pp21~30, (1998)
5. 김광래 외 3명, “서울의 토양측정망중 BTEX 농도

- 조사에 관한 연구”, 한국토양환경학회지 Vol.4, No.2 pp45~53, (1999)
6. 장인성 외 2명, “토양오염지표에 의한 천안시 토양 환경 평가”, 한국토양환경학회지 Vol.4, No.2 pp185~192, (1999)
7. 이군택 외 1명, “다종유류 오염 환경매체에서의 유류 분리 · 정량에 관한 연구(I)”, 한국토양환경학회지 Vol.5, No.2 pp23~31, (2000)
8. 황의영 외 2명, “오염토양내 석유계 총탄화수소 분석을 위한 추출방법의 비교”, 한국토양환경학회지 Vol.5, No.2 pp45~53, (2000)
9. 한국지하수토양환경학회, “토양환경공학”, (2002)