

유류오염 현장의 자연저감 특성연구

김진훈, 석희준, 김형수

한국수자원공사 수자원연구원, (e-mail : jinhoon95@hanmail.net)

<요약문>

본 연구에서는 과거 주요소로 사용되었던 유류오염 현장에서 BTEX의 오염 현황과 자연저감 기법을 통해 저감되는 BTEX 양을 계산하였다. 일정 시간 간격으로 시료를 채취, 분석한 결과, 2곳에서 NAPL이 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다. 조사 지역은 지하수 흐름방향에 따라 3개의 단면으로 나눈 후 각각의 단면을 통과하는 mass flux를 계산하였다. 약 40일정도 지난 후 BTEX 양은 각각 20.2%, 33.5%, 그리고 25.4% 감소되는 것으로 나타났다.

주요어: 유류오염, 자연저감, BTEX

1. 서론

유류 유출과 지하저장탱크의 균열 결과로 대수층이 오염되는 것은 심각한 환경문제이다. 가솔린의 주요 요소인 benzene, toluene, ethylbenzene, 그리고 xylene (BTEX) 화합물질은 독성과 용해되는 특성이 있어서 지하수와 함께 이동하기 때문에 많은 나라에서 심각한 문제로 대두되고 있다. 따라서 오염된 지하수로부터 BTEX와 다른 가솔린 구성물질을 제거할 수 있는 기작에 관심이 증대되고 있다.

지난 10년동안 오염된 지하수의 정화를 위해 자연 저감의 현장 적용이 증가되어왔다. 자연저감 적용의 증가는 일반적으로 높은 자본, 운영비 그리고 오염된 지역의 정화를 위한 기술의 제한으로 발생하였다. 자연저감은 토양과 지하수의 오염물을 흩뜨리고 줄이기 위한 자연적 과정에 의존하고 있는 정화 방식이다. 자연저감 과정은 물리적, 화학적 그리고 생물학적 변화(e.g., aerobic/anaerobic biodegradation, comatabolism, dispersion, volatilization, oxidation, reduction, and adsorption)를 포함한다(Newwell et al, 1995).

이 연구에서는 유류오염 현장에서의 지하수 시료 분석 결과에 의거 Nonaqueous phase liquid(NAPL)의 위치와 단면적당 mass flux를 이용하여 BTEX의 저감량을 계산하여 자연저감의 타당성을 평가한다.

2. 본론

2.1 조사지점의 선정과 소개

본 연구의 조사지점은 과거 주유소로 사용되었던 지역이다.(Fig. 1(A)) 과거에 관리사무실로 사용되었던 건물 측면에서 2.5m 이격된 지점에 6개의 지하저장탱크가 매설되어 있으며 이로부터 주유기까지 배관이 매설되어 있다. 본 주유소는 관리사무실에서 서남 방향으로 약 8°정도의 경사를 가지며 주유소와 도로 경계면에는 유수 분리를 위한 trap 및 유수분리기가 설치되어 있으나 현재에는 방치된

상태이다. 또한 관리사무실 왼편에는 경사도가 3° ~ 15°이고 부지면적이 약 1,300m²인 초지가 위치하고 있으며, 그 옆에는 북쪽에서 서남쪽 방향으로 소하천이 흐르고 있다. 여기서 N11은 초지에 설치되어 초지로의 오염물질 유동 여부를 알 수 있으며 또한 배경 수질을 알 수 있다. Fig. 1(B)는 관측공의 설치도로서, 직경 4cm 로 5cm 간격으로 구멍이 뚫려 지하수가 유입될 수 있는 PVC관을 설치하였으며 모래 유입을 막기 위하여 스크린이 설치되어 있다.

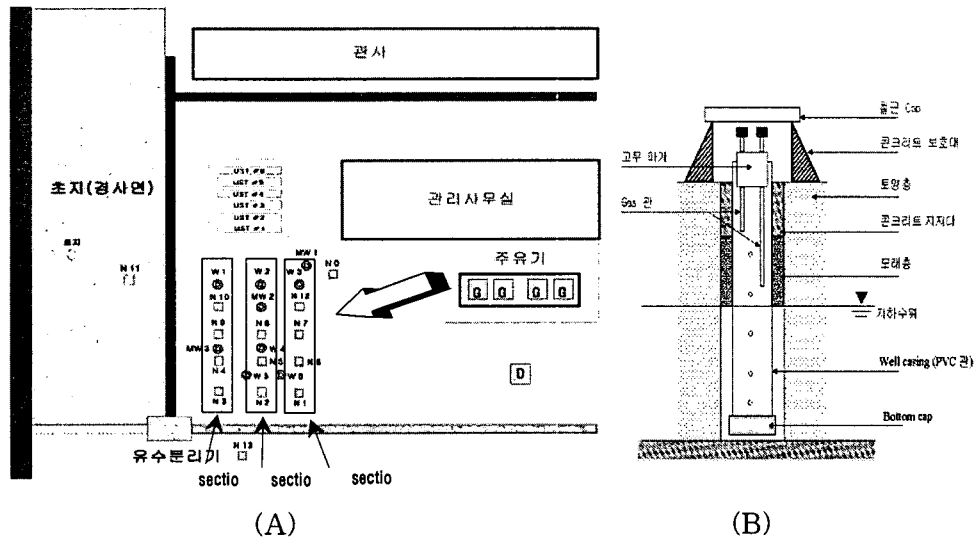


Fig 1. Site map of oil spill area (A) Position of monitoring well (B) Design of well

2.2 지하수 분석

채취된 지하수 시료는 BTEX, methane(CH₄), CO₂, 무기영양소, 음이온, 2가철 [Fe(II)], pH, redox potential(Eh), DO를 포함한 물질과 지화학적 지표를 분석하였다. 유기화합물 분석들은 US EPA Method 602에 따라서 Tekmer Purge-and-Trap Model LSC 2000를 이용하여 분석하였고 Methane과 CO₂는 Headspace에서 시료를 채취하는 방법으로 Thermal Conductivity Detector(TCD)를 장착한 GC(Donam, Korea)를 이용하여 분석하였다. 무기영양소와 음이온(NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻)는 Ion Chromatography(DX-500, Dionex, USA)을 이용하여 분석하였다. Perkin-Elmer plasma II inductively coupled plasma-argon emission spectrometer(ICP-AES)은 Fe(II)를 분석하는데 사용되어졌다. 현장 주요 지화학적 계수(DO, pH, ORP 등)는 YSI Multiparameter Monitoring System(YSI 556MPS, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.3 Mass flux calculation

mass balance는 전체 오염물질의 mass flux의 차이를 이용하여 계산되었다. 현장 두 지점의 단면 전체 오염물질의 mass flux는 다음과 같은 공식에 의해 계산되어졌다.

$$F_i = 1,000C_iA_i v \quad (1)$$

여기서, F_i는 단면 i에서의 전체 오염물질의 mass flux(μg/day)이고, C_i는 단면 i에서의 오염물질의 농도(μg/L), A_i는 면적(m²)이고, v는 지하수의 속도(m/day)이다.

단위 면적을 통과하는 mass의 분포를 측정하는 방법은 수리학 분야에서 일반적으로 사용되는 Theissen Polygon technique을 사용하였다(Borden et al, 1995). 이 연구에서는 지하수 흐름 방향과 약 30° 정도 경사를 가지는 총 3개의 단면이 사용되었다(Fig. 1).

3. 결과

3.1 지하수 분석

지하수 분석 결과를 바탕으로, 용존된 석유계 탄화수소는 유출된 지역에서 아래쪽으로 이동하고 있다. 오염원의 앞쪽 가장자리는 MW1 관정으로부터 아래쪽으로 약 5~6m 정도에 위치한다. Table 1은 14개의 관측정으로부터 채취된 지하수의 평균적인 분석 결과이다. 이 결과에서 Cross section 3에서의 BTEX농도가 가장 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 만약 지하수내에서의 Nonaqueous phase liquid(NAPL)의 농도가 유효용해도의 1%를 초과하면 현장에 NAPL이 존재할 가능성이 매우 높다(Borden and Kao, 1992). 따라서 예전에 유류물질이 유출된 지역(UST, 주유기 근처) 아래에 NAPL이 있을 가능성이 높다. 조사기간동안 UST 아래에 위치한 W1과 주유기 근처에 위치한 N6, N7의 BTEX 농도가 매우 높았다.

Table 1. Analytical results for three cross section

	Cross section	Cross section	Cross section	초 지
	1	2	3	Backgrou nd
	Upgradient	Mid-plume	Plume edge	
Benzene ($\mu\text{g}/\ell$)	1,000 \pm 525 ^a	520 \pm 202	800 \pm 199	0
Toluene ($\mu\text{g}/\ell$)	3,033 \pm 1481	1,900 \pm 537	3,300 \pm 560	0
Ethylbenzene ($\mu\text{g}/\ell$)	133 \pm 51	80 \pm 25	100 \pm 33.7	0
xylene ($\mu\text{g}/\ell$)	3067 \pm 734	3,160 \pm 313	5000 \pm 567	0
pH	6.93 \pm 0.08	7.07 \pm 0.02	7.05 \pm 0.04	7.11
DO (mg/ℓ)	0.09 \pm 0.02	0.14 \pm 0.03	0.09 \pm 0.01	0.31
Eh (mV)	-95 \pm 7	-97 \pm 5.3	-103 \pm 4.1	-110
Nitrate (mg/ℓ)	0.27 \pm 0.15	0.36 \pm 0.17	0.5 \pm 0.2	0
Nitrite (mg/ℓ)	0	0.18 \pm 0.04	0.1 \pm 0.04	0
Ferrous iron (mg/ℓ)	10 \pm 2.1	10.9 \pm 1.5	8.7 \pm 1.6	29
Sulfide (mg/ℓ)	521 \pm 115	266.6 \pm 100	242 \pm 80	37
Sulfate (mg/ℓ)	1.9 \pm 0.5	1.36 \pm 0.36	1.75 \pm 0.4	1.5
CO ₂ (mg/ℓ)	160 \pm 15	144.6 \pm 9	153 \pm 10	64.2
Methane (mg/ℓ)	0.37 \pm 0.1	2.26 \pm 0.5	2.88 \pm 0.9	3.27

^a Mean \pm SD

3.2 BTEX Mass Flux

Mass Flux 계산을 위해 전체 22개의 시료 채취 지역(MW1~N13)으로부터 지하수 시료를 불연속적으로 채취하였다. 각각의 단면의 총 오염물질 Mass Flux는 각 단면의 mass flux 합으로써 계산되었다. Table 2는 총 BTEX의 오염물질 mass flux와 시간에 지남에 따라 mass flux의 저감 정도를 계산하였다. 최초 시료 채취 후 약 40일정도 경과한 후 똑같은 조건에서 시료를 채취하였다. mass flux의 결과를 바탕으로 cross section 1에서는 20.2%가 감소되었고 cross section 2, 3에서는 각각 33.5%, 25.4% 감소되었다. 이 결과는 자연저감이 오염물질 제거에 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다.

Table 2. Calculated mass flux and percentage of mass removal through different cross sections

Cross section	1 ^a	2	3
Total BTEX ($\mu\text{g}/\text{day}$)	14514	14430	23332.5
Cross section	1' ^b	2'	3'
Total BTEX ($\mu\text{g}/\text{day}$)	11580	9600	17400
	$(1-1')/1 \times 100^c$	$(2-2')/2 \times 100$	$(3-3')/3 \times 100$
Removal Percent(%)	20.2	33.5	25.4

^a first sampling on 7.June.2004.

^b after 40 days, on 22.July.2004

^c $[(\text{Mass in cross section 1} - \text{mass in cross section 1}')/(\text{mass in cross section 1})] \times 100$

Fig. 2 는 cross section 1~3의 BTEX의 mass flux를 나타내고 있다. x축의 거리는 유류 유출 지점이라 여겨지는 UST로부터의 거리를 나타내고 있다. cross section 3의 N7지점의 mass가 가장 높았고 W1, W3의 mass도 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 유류물질의 유출지점이 UST, UST에서 주유기까지 땅에 매설된 파이프, 그리고 주유기에서 유류물질이 유출되었다는 것을 나타낸다. 결론적으로 자연저감은 오염물질의 제거에 매우 중요한 처리방법이다. 따라서 자연저감을 계산 기술은 오염물질의 특성과 이동을 이해하고 예측하기 위한 능력을 증가시키기 위해 필요하다.

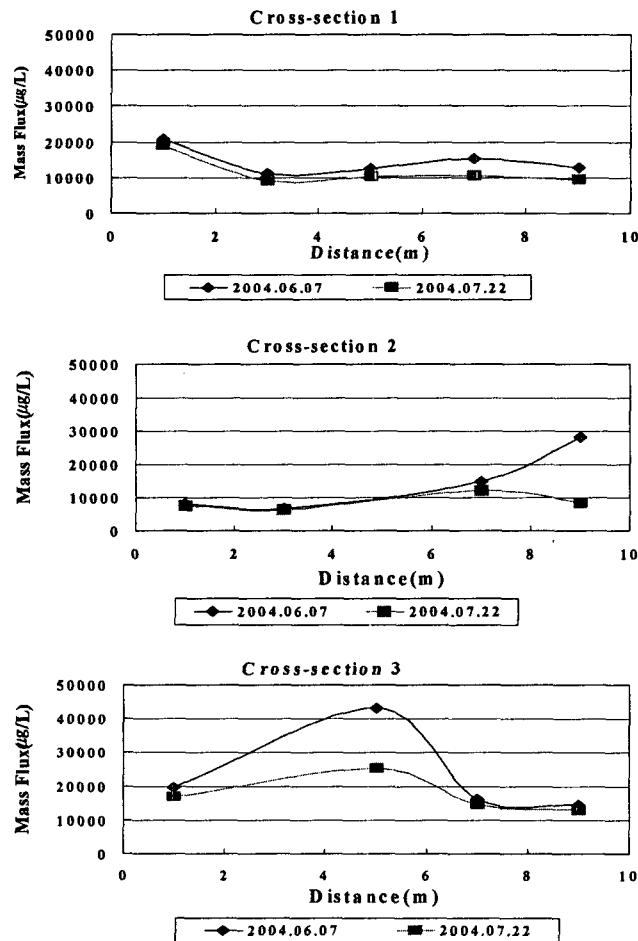


Fig. 2. Calculated mass flux results at sampling locations along cross section 1, 2, 3

사사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비지원(과제 번호 3-4-2)에 의해 수행되었다. 연구비를 지원해주신 사업단 측에 감사드립니다.

참고문헌

Borden, R. C., Gomez, C. A., Becker, M. T., 1995, Geochemical indicators of natural bioremediation. *Ground Water*, 33, 180-189

Borden, R. C., Kao, C. M., 1992, Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum contaminated aquifers. *Water. Environ. Res.* 64, 28-36

Newwell, C. J., Winters, J. A., Miller, R. N., Gonzales, J., Rifai, J. S., Wiedemeier, T. H., 1995, Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors. *Proceeding of the 1995 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation Conference*. Natural Water Well Assoc Houston, 33-48