

《原著》

유류오염지역의 지하수 수질특성과 토양가스 분석을 통한 바이오파일의 효율평가

조장환^{1*} · 성기준²

¹한국환경공단 환경조사정화팀

²부경대학교 생태공학과

The Characteristics of Shallow Groundwater in Petroleum Contaminated Site and the Assessment of Efficiency of Biopile by Off-gas Analysis

Chang-hwan Cho^{1*} · Ki-june Sung²

¹Environmental Site Assessment & Remediation Team, Environ. Management Corp.

²Department of Ecological Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

The objectives of this study were to identify the characteristics of shallow groundwater from the oil-contaminated site for a long period and to evaluate the applicability of biopile technology to treat the soil excavated from it. The eight monitoring wells were installed in the contaminated site and pH, Electrical Conductivity (EC), Dissolved Oxygen (DO), Oxidation Reduction Potential (ORP), Temperature and the concentrations of major ions and pollutants were measured. The VOCs in soil gas were monitored during biopile operation and TPH concentration was analyzed at the termination of the experiment. The pH was 6.62 considered subacid and EC was 886.19 $\mu\text{S}/\text{cm}$. DO was measured to be 2.06 mg/L showing the similar characteristic of deep groundwater. ORP was 119.02 mV indicating oxidation state. The temperature of groundwater was measured to be 16.97°C. The piper diagram showed that groundwater was classified as Ca-HCO₃ type considered deep groundwater. The ground water concentration for TPH, Benzene, Toluene, Xylene of the first round was slightly higher than that of the second round. The concentration of carbon dioxide of soil gas was increased to 1.3% and the concentration of VOCs was completely eliminated after the 40 days. The TPH concentration showed 98% remediation efficiency after the 90 days biopile operation.

Key words : Shallow groundwater, Oil-contaminated site, Biopile, VOCs, Soil gas

1. 서 론

토양의 유류오염을 유발하는 시설은 원유저장시설과 유류저장시설, 전국에 산재하는 저유소, 주유소, 송유관 시설 등이 있으며, 이들 시설에서 유류의 누출은 저장시설의 부식, 용량 초과, 외부 부하, 틈새, 탱크 제조 및 설치시 부주의 등에 기인한다(Chang et al., 2006). 이 중 송유관에 의한 주변 토양오염은 송유관을 따라 불규칙하게 발생하므로 감지도 어려울 뿐만 아니라 정화작업도 용이하지 않은 경우가 많다. 송유관에서 누출된 유류는 경사

면을 따라 이동하고, 토양 하부로 침투하여 지하수면을 만나면 지하수 상부를 유영하면서 오염 범위를 확대시킨다(Choi and Lee, 2010).

토양은 동시에 주변 지하수의 오염을 야기하므로 오염 토양과 함께 오염지하수의 관리 및 처리가 필수적이다. 오염지역의 지하수를 관리하기 위해서는 지하수의 물리·화학적 특성을 정확하게 파악해야 한다. 지하수의 수질특성을 나타내는 주요 인자들은 총용존고형물질(TDS : Total Dissolved Solids), pH, 전기전도도(EC : Electric Conductivity), 용존산소(DO : Dissolved Oxygen), 산화환원전위

*Corresponding author : cho6272@keco.or.kr

원고접수일 : 2013. 2. 14 심사일 : 2013. 4. 25 게재승인일 : 2013. 4. 25

질의 및 토의 : 2013. 6. 30 까지

(ORP : Oxidation Reduction Potential), 온도 등이 있다 (Choi et al., 2010).

지하수는 여러 종류의 지각 구성 물질과 접촉하며 양이온, 음이온 및 비이온 무기물질을 포함한다. 지하수에 함유된 주 양이온은 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이고 주 음이온은 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 이며, 이외에 지하수 수질에 영향을 미칠 수 있는 소량의 물질들을 포함한다(Lim et al., 2012). 지하수가 인간의 활동에 의해 오염물질에 노출되면 인접한 토양을 오염시키고 오염된 토양과 지하수는 주변 생태계에 심각한 영향을 준다(Jo et al., 2010).

오염토양 정화공법은 메카니즘에 따라 물리·화학적, 생물학적, 열적 정화공법으로 나눌 수 있으며, 생물학적 정화공법에는 크게 생물학적 분해법, 생물학적 통풍법, 토양경작법, 바이오파일법, 식물상정화법, 퇴비화법 등이 있다. 이중 바이오파일 공법은 미생물을 이용하여 굴착된 오염토양을 정화하는 대표적인 생물학적 처리방법으로써 오염된 토양을 쌓아놓고 공기, 영양분, 수분 등을 공급하여 호기성 미생물의 활성을 증진시켜 토양의 유기오염물질을 생물학적으로 저감시킨다.

적치된 토양 내부에 파이프를 설치하고 이를 통해 공기를 순환시켜 미생물에 산소를 공급한다. 주입 및 추출방식으로 공기를 순환시키며, 공기주입시 미생물에 산소를 공급하고, 추출공정을 통해서 휘발성유기오염물질을 포집하여 처리한다(Jørgensen et al., 2000). 또한 적치된 토양의 상부에 불투수 덮개를 설치하여 우수에 의한 영향을 최소화 하고 온도를 보존하며, 휘발성 유기오염물질의 확산을 방지한다.

바이오파일은 유류오염토양 정화를 위한 비용-효과적인 기술로 인식되어 실제 현장에서 많이 적용되어왔다 (Coulon et al., 2010; Lin et al., 2010; Kriipsalu and Nammari, 2010; Beškoski et al., 2011; Wang et al., 2012). 바이오파일 공정에서 호기성 미생물은 대사과정에서 산소를 소비하고 이산화탄소를 생성하는데, 미생물에 의한 분해공정이 활발할수록 산소 소비량과 이산화탄소 발생량이 증가한다. 또한 유류오염물질 중 분자량이 적은 물질은 대부분 휘발성이 높아 미생물에 의한 분해작용 보다 휘발에 의해 저감된다.

생물학적 대사과정은 배출가스의 농도를 측정하여 평가할 수 있는데, Plaza et al.(2005)은 유류오염 토양처리를 위해 적용한 바이오파일의 정화효율을 평가하기 위해 산소 소비량 및 이산화탄소의 발생량을 비교하였다. 이산화탄소 발생량은 $2.4 \text{ ml/kg} \cdot \text{min}$ 으로서 자연저감법 적용시 발생한 $1.07 \text{ ml/kg} \cdot \text{min}$ 에 비해 2.24배 높은 것으로 조사되었다.

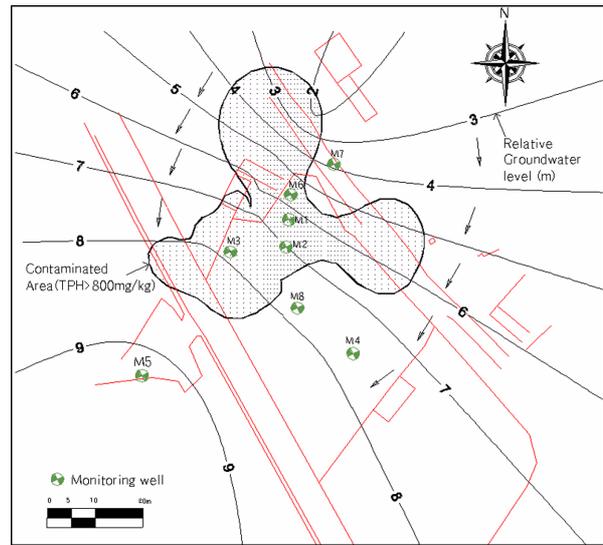


Fig. 1. Location of the groundwater monitoring wells in the site.

본 연구에서는 오랜 기간 송유관의 유류누출에 의해 오염된 지역의 지하수 수질특성을 파악하고, 오염토양 정화를 위해 바이오파일공법의 정화효율을 평가하였다. 이를 위해 오염지역에 8개의 지하수 관측정을 설치하고 각 관정으로부터 지하수를 채취하여 수질특성 및 오염특성을 조사하였다. 또한 대상지역의 유류오염토양을 바이오파일 공법으로 처리하면서 토양가스 및 오염물질의 농도 변화를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 부지현황

대상부지는 인천시 00지역에 위치하고 있으며, 지난 수십 년간 인근 야산기슭에 설치된 송유관로의 유류누출에 의해 토양 및 지하수가 오염된 것으로 알려져 있다. 대상부지의 북동쪽에는 00산이 위치하고 있으며, 남서쪽으로 고도가 차츰 낮아진다. 지하수 흐름방향 또한 지표를 따라 북동쪽에서 남서쪽으로 흐르고 있다. 관측정 M1, M2, M3, M6을 중심으로 지하 3.5 m까지 유류에 오염된 토양이 발견되었으며, 대상부지의 지하수위는 1.51 m에서 4 m까지 분포하고 있어 지하수에 의한 토양오염의 확산이 의심되는 지역이다. 본 연구대상 부지의 현황을 Fig. 1에 나타내었다.

기상청의 기후자료에 의하면 대상부지가 포함된 인천지역의 최근 30년간 연평균 기온은 12.02°C 로 다소 냉온하며, 지하수조사 기간인 10월과 11월의 평균 기온은 각각 14.61°C 와 7.07°C 이다. 연평균 강수량은 $1,148.42 \text{ mm}$ 로

Table 1. The physical characteristics of soil collected from the site

	Porosity (%)	Density	Cumulative Size Distribution (%)				
			No.4 (4.76 mm)	No.10 (2.0 mm)	No.40 (0.42 mm)	No.200 (0.074 mm)	2 μ m
Depth 1 (0~1 m)	46.2	2.65	100	94.7	70.6	51.4	14.5
Depth 2 (1~2 m)	47.2	2.70	94.5	86.8	61.8	37.5	13.0
Depth 3 (2~3 m)	40.4	2.67	93.3	84.0	50.5	26.9	11.0
Average	44.6	2.67	95.9	88.5	61.0	38.6	12.8

Table 2. The monitoring wells installed for this study

Monitoring Well	Well casing (m)	Well screen (m)	Well depth (m)	Inside diameter (cm)	Relative altitude (m)
M1	2.1	6.0	8.1	5.08	3.30
M2	1.5	6.0	7.5	5.08	2.98
M3	2.4	9.0	11.4	5.08	2.60
M4	3.5	6.0	9.5	5.08	3.10
M5	9.0	6.0	15.0	5.08	0.00
M6	3.2	6.0	9.20	5.08	3.26
M7	3.0	6.0	9.0	5.08	6.63
M8	3.0	6.0	9.0	5.08	2.70

7월과 8월에 집중되며, 10월과 11월의 연평균 강수량은 50.78 mm와 48.19 mm이다. 대상부지 중심부에서 채취한 토양시료를 한국공업규격(KSF) 토질시험법에 따라 물리적 특성을 분석한 결과 토양의 공극률은 44.6%이며, 비중은 2.67로 조사되었다. 통일분류법(Unified Soil Classification System, USCS)에 의한 대상지역의 토양은 무기질 실트 또는 실트질이 섞인 모래토양으로 분류되었다. Table 1에 대상지역 토양의 물리적 특성을 정리하였다.

2.2. 지하수 분석

2.2.1. 관측정 설치 및 시료채취

추정되는 지하수 흐름방향을 고려하여 대상지역에 총 8개의 지하수 관측정을 설치하였다. 관측정의 위치는 대상부지에 균일하게 분포시키는 것을 원칙으로 하였으나, 오염이 우려되는 지역에는 밀도를 높여 배치하였다. 관측정의 설치재원은 Table 2에 정리하였다.

지하수 시료의 대표성을 유지하기 위해 시료채취 전 3회 이상 퍼징(purging)을 실시하였다. 시료채취에 사용되는 장비들은 일회용을 사용하였고, 재사용하는 장비에 대해서는 사용 전 세척을 실시하여 교차오염을 방지하였다. 양이온, 음이온, 알칼리도 분석을 위한 시료는 0.45 μ m 필터(Whatman[®])를 이용하여 여과하였으며, 음이온 시료는 질산으로 산 처리(pH < 2) 하였다.

2.2.2. 현장수질

총 2회(10월 및 11월)에 걸쳐 관측정 내부 지하수의 수소이온농도(pH), 전기전도도(EC), 수온(Temp), 용존산소(DO), 산화환원전위(ORP)를 휴대용 측정기(YSI-556MPS)를 이용하여 현장에서 측정하였다.

2.2.3. 주요이온 및 TPH, BTEX

양이온인 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 는 유도결합플라즈마(ICP)로, 음이온인 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 는 이온크로마토그래프(IC)를 이용하여 분석하였다. HCO_3^- 농도는 그랜법(Gran method)을 이용하여 알칼리도를 측정한 후 이를 이용하여 구하였다. 석유계총탄화수소(TPH), BTEX는 수질오염공정시험법을 준용하여 분석하였다. 주요이온 및 TPH, BTEX는 모두 상지대학교 자연과학연구지원센터에서 분석하였다.

2.3. 바이오파일

2.3.1. 설치 및 운영

바이오파일(17 m \times 20 m \times 2.5 m)의 바닥은 콘크리트 타설 후 HDPE Sheet을 포설하여 침출수의 누출을 방지하였으며, 침출수의 배출이 용이하도록 바닥은 1~2°의 경사를 두고 폴리에틸렌(PE: Poly Ethylene) 재질의 유공관을 설치하여 지정된 차집공에 침출수가 모이도록 하였다. 차집공에 모인 침출수는 유수분리기를 거쳐 처리한 후 배출

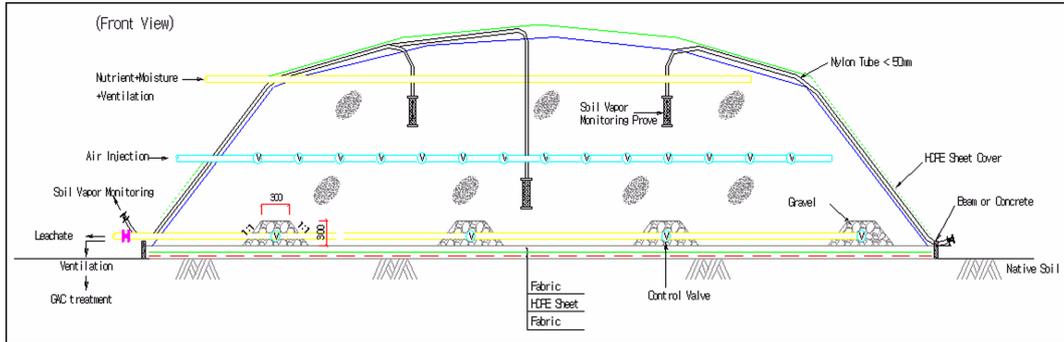


Fig. 2. The schematic of the biopile.



Fig. 3. The Pictures of the biopile constructed.

하였다. 토양 내 공기 공급을 위하여 바이오파일 상부 1.5 m 지점에 유공관을 3열로 설치하였으며, 블로위에 연결된 분배기를 통하여 미생물의 생육에 필요한 산소를 공급하였다. Fig. 2는 바이오파일 설치도이며, Fig. 3은 바이오파일 설치 사진이다.

오염토양의 상부에는 영양물질과 수분 공급용 PE관을 설치하였으며, 이를 통하여 주기적으로 토양가스를 배출시킬 수 있도록 설계하였다. 배출된 가스는 활성탄 흡착탑을 통과시켜 정화 후 대기 중으로 배출하였다. 토양가스를 측정하기 위하여 바이오파일 상층부에 토양가스 모니터링을 위한 가스채취공을 설치하였다. 미생물 재제는 국내 R사의 제품을 사용하였으며, 유류분해 미생물은 10^6 CFU/g 이상, C : N : P 비율은 100 : 10 : 1이 유지되도록 첨가하였다. 흡·배기 시스템은 8 hr/day로 단속운전(50분 운전 후 10분 정지) 하였으며, 배가스 모니터링은 하루 운전시작 전에 실시하였다. 오염지역에서 굴착한 오염토양 746 m³를 2.5 m 높이로 야적하여 처리하였다.

2.3.2. 모니터링

바이오파일 야적토사 내 토양 가스 모니터링을 위해 바이오파일 내 6개소의 가스 모니터링 관정을 설치하였으며 휴대용 가스측정기인 GA-2000 및 Passport PID Meter를

이용하여 주기적으로 CO₂ 및 VOCs 농도를 분석하였다.

토양시료의 TPH 분석을 위해 바이오파일 3지점에서 각각 2깊이(1 m 및 2 m)로 수동타격식 토양시료 채취기를 이용하여 채취하였으며, 시료의 채취 및 분석은 토양오염 공정시험법을 준용하였다. 채취한 토양은 오염정도에 따라 10~25 g을 비이커에 넣고 무수황산나트륨을 적당량 섞어 수분을 제거한 후, 디클로로메탄 100 ml를 넣었다. 초음파추출기로 3분씩 2회 이상 반복하여 얻어진 추출액을 여과 후 소량의 디클로로메탄으로 씻어냈다. 이 추출액과 세척여액을 합하여 크로마토그래프용 무수황산나트륨으로 탈수한 후, 유출액을 K.D. 농축기로 2 ml가 될 때까지 농축하여 GC로 분석하였다. 오염토양의 TPH분석에 이용된 GC는 FID 검출기를 장착한 Varian(GC3600CX)이며, CP-Sil8CB Low Bleed/MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 컬럼을 이용하였다. GC의 내부온도는 45도에서 320도까지 8°C/min의 승온 조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지하수 수질특성

국내 지하수의 수질기준은 ‘지하수의 수질보전 등에 관한 규칙’에서 정하고 있다. 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실

렌의 지하수 생활용수 기준은 각각 0.015 mg/L, 1 mg/L, 0.45 mg/L, 0.75 mg/L이며, 석유계총탄화수소의 지하수 정화기준은 1.5 mg/L이다. 대상지역의 지하수 농도가 각 항목의 기준을 초과하는 경우는 '기준초과지점', 기준을 초과하지 않은 지역은 '기준만족지점'으로 표현하였다.

지하수의 pH는 6.62, 1차 및 2차 pH는 각각 6.61 및 6.63을 나타내어 전반적으로 약산성을 띄고 있었다. 전기전도도(EC)는 886.19 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 를 나타내었으며, 1차 921.88 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2차 850.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 1차가 2차보다 약간 높은 것으로 조사되었다. 전기전도도는 지하수에서 전류를 흐르게 하는 능력을 나타내는 것으로서 물속에 이온농도가 증가할수록 용액의 전기전도도는 증가하게 된다. 일반적으로 오염지하수의 전기전도도 값은 비오염 자연 지하수의 전기전도도 값보다 다소 높게 나타난다. 그러나 본 연구에서는 TPH 및 BTEX 기준 초과지점인 M1, M2, M3, M6, M7, M8 지점의 전기전도도 평균값은 853.75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 기준 만족지점인 M4, M5의 평균값 983.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 보다 작은 것으로 조사되었다. TPH 및 BTEX 등 유기오염물질에 의한 지하수 전기전도도의 변화는 없는 것으로 판단된다. 지하수의 전기전도도는 강우와 같은 계절적인 요인에 의한 영향(Choi et al., 2010; Lim et al., 2012) 및 해수의 유입에 의한 영향(Jo et al., 2010)으로 변화되었다고 보고 된 바는 있으나, 본 연구의 지하수 전기전도도에 미치는 강우, 해수, 유기오염물질의 영향은 명확하지 않은 것으로 판단된다.

용존산소(DO)는 2.06 mg/L(1차 : 2.12 mg/L, 2차 : 2.01

mg/L)으로 조사되어 유기오염물질의 존재에 의한 미생물의 대사작용이 DO농도 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다(Hyun et al., 2006). 기준 초과지점(M1, M2, M3, M6, M7, M8)과 기준 만족지점(M4, M5)의 평균값은 1.84 mg/L와 2.74 mg/L로서 기준 만족지점의 용존산소농도가 상대적으로 높은 것으로 조사되었다. 기준 초과지점은 미생물의 대사작용이 상대적으로 활발하여 기준 만족지점에 비해 산소농도가 더 감소한 것으로 판단된다(Hyun et al., 2006; Choi et al., 2010).

산화-환원전위(ORP)는 어떤 물질이 전자를 잃고 산화되거나 또는 전자를 받고 환원되려는 경향의 강도를 나타내는 것이다. 조사결과 ORP는 119.02 mV를 나타내었으며 전반적으로 산화상태임을 보이고 있다. 생물학적으로 호기적 또는 혐기적이라는 용어가 산소농도에 따라 명확하게 구분되어 있는 것이 아니다. 산소가 존재하지 않더라도 전자수용체가 있으면 호기성균이 어느 정도 생육이 가능하고 산소가 존재하여도 주위 환경이 산화-환원전위차가 충분히 낮으면 혐기성균의 생육이 가능하다. 산화-환원전위는 호기성 미생물이나 혐기성 미생물의 생육이 가능한지 여부를 나타내는 것으로 조사대상 지역은 호기성균과 혐기성균의 중간형태인 통성혐기성균의 서식이 유리한 지역으로 판단할 수 있다(USEPA, 1999). 지하수의 온도는 16.97°C(1차 : 17.02°C, 2차 : 16.93°C)를 나타내었다. Table 3에 지하수의 pH, EC, DO, ORP, Temp. 측정 결과를 정리하였다.

주요 양이온 중 Ca^{2+} 및 Na^{+} 평균농도는 88.19 mg/L

Table 3. The results of measurements for pH, EC, DO, ORP, Temp. of shallow groundwater

Monitoring Well		pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DO (mg/L)	ORP (mV)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)
M1	1st	6.3	816	1.20	121.2	17.5
	2nd	6.5	827	2.25	127.7	17.7
M2	1st	6.8	1,297	2.22	54.5	17.1
	2nd	6.7	1,045	1.90	80.7	16.7
M3	1st	6.7	819	2.12	45.5	17.2
	2nd	6.8	683	1.74	122.3	17.4
M4	1st	6.8	1,146	2.97	224.7	16.8
	2nd	6.7	906	1.29	83.9	17.3
M5	1st	6.4	942	3.03	120.1	16.9
	2nd	6.3	940	3.68	206.9	16.3
M6	1st	6.6	661	1.88	190.1	17.0
	2nd	6.5	785	1.85	165.2	16.6
M7	1st	6.7	763	1.64	43.6	17.1
	2nd	6.8	701	2.73	84.1	15.8
M8	1st	6.6	931	1.92	125.1	16.5
	2nd	6.7	917	0.61	108.7	17.6

Table 4. The results of major ions in shallow groundwater (unit : mg/L)

Monitoring Well		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
M1	1st	95.47	21.09	69.00	4.58	105.26	4.72	0.03	319.94
	2nd	88.39	19.27	60.19	3.79	72.13	0.74	1.68	255.74
M2	1st	145.18	36.89	89.63	16.96	111.84	1.87	0.01	604.37
	2nd	113.46	28.40	70.23	11.65	84.17	0.53	1.73	442.76
M3	1st	90.78	17.71	57.64	6.84	63.14	1.95	ND	329.27
	2nd	83.14	16.46	47.06	6.37	39.52	2.53	1.68	308.36
M4	1st	96.92	20.62	106.7	4.86	272.00	45.50	0.10	286.87
	2nd	98.78	24.13	62.84	2.83	99.11	9.07	1.99	319.72
M5	1st	84.23	20.43	63.15	4.27	216.51	7.37	0.01	228.16
	2nd	86.47	21.46	67.16	2.92	164.44	5.12	4.63	221.37
M6	1st	51.13	13.35	71.03	5.83	98.27	2.60	0.05	237.56
	2nd	45.43	12.93	116.97	3.19	65.63	1.83	1.66	241.31
M7	1st	76.59	16.59	58.18	8.95	75.59	8.22	ND	326.89
	2nd	80.26	17.99	50.55	4.92	48.61	3.17	ND	305.55
M8	1st	82.12	20.02	72.60	4.20	145.90	1.40	0.99	345.74
	2nd	92.63	24.50	70.40	4.19	94.98	0.93	ND	319.83

ND : Not Detected

(45.43~145.18 mg/L) 및 70.83 mg/L(47.06~116.97 mg/L) 이었으며, Mg²⁺ 및 K⁺의 평균농도는 20.74 mg/L(12.93~36.89 mg/L) 및 6.02 mg/L(2.83~16.96 mg/L)으로 조사되었다. 음이온의 경우 Cl⁻ 및 SO₄²⁻의 평균농도는 103.57 mg/L(11.84~164.44 mg/L) 및 6.10 mg/L(0.53~45.50 mg/L) 이었으며, NO₃⁻ 및 HCO₃⁻의 평균농도는 1.21 mg/L(불검출~4.63 mg/L) 및 318.34 mg/L(221.37~604.37 mg/L)으로 조사되었다. Table 4는 지하수의 주요 이온농도 분석 결과이다.

지하수의 주 양이온 및 음이온 분석결과를 파이퍼도 (Piper diagram)에 도시하였다(Fig. 4). Ca-HCO₃ 유형은 오염되지 않은 천부지하수, Ca-Cl 또는 Ca-Cl+SO₄ 유형은 인위적인 오염원에 의해 영향을 받은 경우에 나타나는 유형이다. Ca-HCO₃ 유형의 천부지하수는 지하매질과 반응하여 Na-HCO₃ 유형으로 바뀌게 되며, Na-Cl 유형은 주로 해수의 영향에 의해 나타난다(MOCT, 2003). 본 대상 부지의 지하수는 파이퍼도 분석결과 2차례의 수질분석에서 큰 변화는 없었으며, 오염지역임에도 대부분 Ca-HCO₃유형으로 천부지하수와 유사한 유형으로 조사되었다.

3.2. 지하수 오염물질

두 차례(10월, 11월)의 지하수의 수질분석 결과를 Table 5에 나타내었다. TPH는 M1, M2, M3, M6, M7, M8 관측점에서 지하수 수질기준을 초과하였으며, M2 관측점은 자유상 유류가 존재하였다. 토양오염 지역의 지하수는

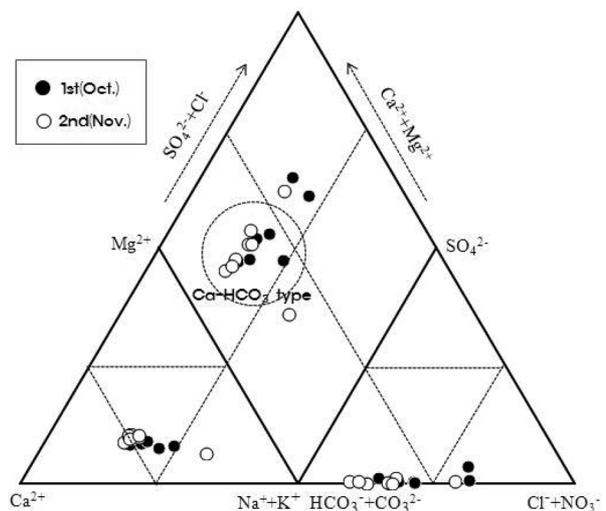


Fig. 4. Piper diagram of major ions in groundwater.

모두 TPH가 기준을 초과하였다. BTEX는 M1 및 M2 관측점에서 지하수 수질기준을 초과한 것으로 조사되었으며, 벤젠, 에틸벤젠 및 크실렌이 지하수의 생활용수 기준을 초과하였다. 1차 결과는 2차에 비해 상대적으로 높은 것으로 조사되었으나, 이와 같은 차이를 야기한 외부환경 요인의 변화는 명확하게 관찰되지 않았다. M1 관점에서 벤젠은 기준농도 0.015 mg/L를 10배 이상을 초과하여 0.176 mg/L를 나타내었으며, 벤젠, 에틸벤젠, 크실렌도 기준농도를 초과하였다. M2 관점에서도 벤젠, 에틸벤젠 및 크실렌이 각각 0.040 mg/L, 0.152 mg/L 및 1.070 mg/L

Table 5. The results of contaminants in shallow groundwater

(unit : mg/L)

Monitoring Well		TPH	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
M1	1st	380.106	0.176	0.004	1.261	1.004
	2nd	5.714	0.030	0.008	0.024	0.091
M2	1st	716.771	0.040	0.019	0.152	1.070
	2nd	NA	0.011	0.005	0.022	0.394
M3	1st	5.355	ND	ND	ND	ND
	2nd	ND	ND	ND	ND	ND
M4	1st	0.312	0.002	ND	ND	ND
	2nd	1.196	0.004	0.001	ND	0.003
M5	1st	ND	ND	ND	ND	ND
	2nd	ND	ND	ND	ND	ND
M6	1st	27.163	ND	ND	ND	0.001
	2nd	47.689	ND	ND	ND	0.003
M7	1st	8.507	ND	ND	ND	ND
	2nd	8.240	ND	ND	ND	ND
M8	1st	8.290	0.002	ND	ND	ND
	2nd	26.985	0.003	ND	ND	ND

ND : Not Detected

NA : Not Available (for Free Product)

Water quality criteria for TPH, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, is 1.5 mg/L, 0.015 mg/L, 1 mg/L, 0.45 mg/L, 0.75 mg/L respectively.

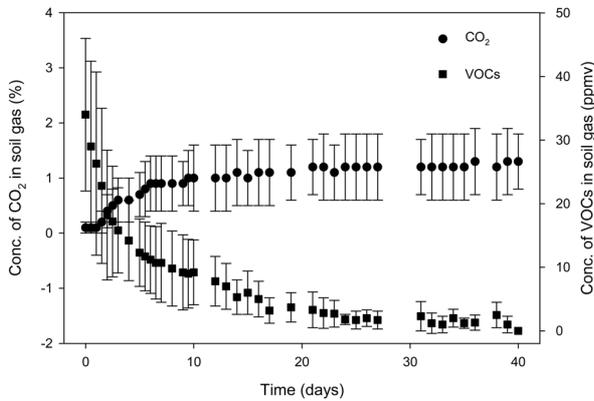


Fig. 5. The concentration CO₂ and VOCs in soil gas from pile stock.

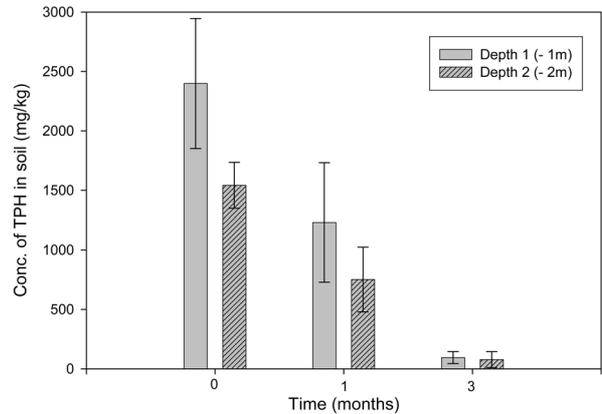


Fig. 6. The variation TPH concentrations in soil of pile stock.

검출되었다.

3.3. 토양가스

토양에 산소가 존재할 때 호기성 미생물에 의해 유기오염물질은 CO₂와 물로 분해된다. 따라서 유기오염물질이 호기적으로 분해되고 있는 지역에서는 산소 농도가 감소하고 CO₂ 농도가 증가하게 된다. 본 연구에서도 바이오파일 야적 후 40일까지 이산화탄소 농도가 점차적으로 증가하여 최대 1.3%까지 증가하였다.

야적 후 초기 VOCs 농도는 34.0 ppmv였으나, 7일 후에는 평균 10.7 ppmv로 감소되었으며, 40일 후에는 검출

되지 않았다. 운전과정에서 공기주입과 토양가스 추출을 병행함으로써 야적토사의 공기투과성이 증가하여 물리적 공기치환(회석)이 이루어 졌으며, 미생물 및 영양제 주입에 의한 미생물 활성 증가에 따라 오염물질의 생분해가 이루어져 VOCs 농도가 감소한 것으로 판단된다. Fig. 5에 토양가스 중 CO₂와 VOCs의 농도 변화를 나타내었다.

3.4. TPH 농도

굴착토양 선별 후 바이오파일 초기 토양의 TPH 농도는 1,970 mg/kg(최고 2,840 mg/kg)이었으나, 약 30일간 운전

후 992 mg/kg(최고 1,630 mg/kg)으로 약 30% 정도 감소한 것으로 조사되었으며, 90일 후 토양의 TPH 농도는 86 mg/kg(최고 153 mg/kg)으로 약 98% 정도까지 감소한 것으로 조사되었다. Fig. 6은 토양의 TPH 농도변화이다.

바이오파일 공정에서 오염물질의 저감은 주로 토양가스의 추출과 토양 미생물의 분해과정으로 이루어진다. 오염물질의 저감에 기여한 추출 및 미생물 분해에 의한 영향은 명확히 구분할 수 없었으나, 추출에 의한 저감은 바이오파일 운영 시작부터 약 40일까지 지속적으로 일어났으며, 미생물의 분해공정은 약 10일 이후에 본격적으로 작용하여 바이오파일 종료 시까지 지속적으로 일어난 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 오랜 기간 송유관의 유류누출에 의해 오염된 지역의 지하수 수질특성을 파악하고, 이 지역의 오염토양에 대한 바이오파일공법의 현장 적용성을 알아보았으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

오염지하수의 pH는 평균 6.62로 약산성을 띄며, EC는 TPH 및 BTEX 기준 초과지점(853.75 $\mu\text{S}/\text{cm}$)이 기준 만족지점(983.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$)보다 낮은 것으로 조사되었다.

DO는 기준 초과지점과 기준 만족지점이 각각 1.84 mg/L와 2.74 mg/L로서 비오염지역이 상대적으로 높은 것으로 조사되었다. 오염지역에서는 미생물의 대사 작용에 의해 소모된 산소의 농도 감소에 따른 현상으로 판단된다. ORP는 119.02 mV를 나타내며 전반적으로 산화상태임을 보이고 있다. 온도는 16.97°C로서 전반적으로 채취 시기 별 차이는 없는 것으로 조사되었다.

본 대상 부지의 지하수는 파이퍼도 분석결과 2차례의 수질분석에서 큰 변화는 없었으며, 오염지역임에도 대부분 천부지하수와 유사한 유형으로 조사되었다. BTEX의 농도는 1차 검출농도가 2차에 비하여 다소 높게 나타났다.

유류오염토양의 바이오파일 토양가스 중 이산화탄소 농도는 1.3%까지 증가하였으며, VOCs 농도는 40일 후에는 완전히 제거되었다. 유류오염토양을 바이오파일 공법으로 90일 처리한 결과 토양의 TPH는 약 98% 정도 감소하였다. 지속적인 공기의 주입·추출에 의해 파일 내부는 운전기간 동안 호기조건을 유지하였으며, 미생물의 활성도 증가에 의해 이산화탄소의 농도는 지속적으로 증가하였다.

바이오파일 공법은 유류오염토양의 정화에 효과적인 것으로 판단되며, 향후 미생물의 첨가에 따른 효율 평가에 대한 심도 깊은 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- Beškoski, V.P., Gojgić-Cvijović, G., Milić, J., Ilić, M., Miletić, S., Solević, T., and Vrvić, M.M., 2011, Ex situ bioremediation of a soil contaminated by mazut (heavy residual fuel oil)-a field experiment, *Chemosphere*, **83**(1), 34-40.
- Chang, S.W., Lee, S.J., Cho, S.H., and Yoon, J.K., 2006, Lab-Scale Air/Bio-Sparging Study to Remediate Diesel-Contaminated Soil and Groundwater : The Effect of Air Injection Rate and Pattern, *J. Soil & Groundwater Env.*, **11**(4), 10-17.
- Choi, H.M. and Lee, J.Y., 2010, Hydrogeological Characterization of Petroleum Contaminated area in Kangwon, *J. Soil & Groundwater Env.*, **15**(2), 1-9.
- Choi, H.M., Lee, J.Y., and Park, Y.C., 2010, A Study on Groundwater Quality and Biodegradability at the Petroleum Contaminated Site of Kangwon and Gyeonggi Province, Korea, *J. Soil & Groundwater Env.*, **15**(2), 24-33.
- Coulon, F., Awadi, M.A., Cowie, W., Mardlin, D., Pollard, S., Cunningham, C., Risdon, G., Arthur, P., Semple, K.T., and Paton, G.I., 2010, When is a soil remediated? Comparison of biopiled and windrowed soils contaminated with bunker-fuel in a full-scale trial, *J. Environ. Pollut.*, **158**(10), 3032-3040.
- Hyun, S.G., Woo, N.C., Shin, W.S., and Hamm, S.Y., 2006, Characteristics of Groundwater Quality in a Riverbank Filtration Area, *Econ. Environ. Geol.*, **39**(2), 151-162.
- Jo, Y.J., Lee, J.Y., Choi, M.J., and Cho, B.W., 2010, Characteristics of Seepage Water and Groundwater in Incheon Coastal LPG Storage Cavern, *J. Engin. Geol.*, **20**(1), 1-12.
- Jørgensen, K.S., Puustinen, J., and Suortti, A.-M., 2000, Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles, *J. Environ. Pollut.*, **107**(2), 245-254.
- Kriipsalu, M. and Nammari, D., 2010, Monitoring of biopile composting of oily sludge, *Waste Manag. Res.*, **28**(5), 395-403.
- Lim, H.G., Lee, J.Y., Park, Y.Y., and Park, Y.C., 2012, A Study on Hydrochemistry Characteristics of Groundwater and Surface water near a Petroleum Contaminated area, *J. Soil & Groundwater Env.*, **17**(5), 10-19.
- Lin, T.C., Pan, P.T., and Cheng, S.S., 2010, Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **176**(1-3), 27-34.
- MOCT, 2003, Seocheon-Gunsan Regional Ground Water Preliminary Survey: Hydrogeologic Map.
- Plaza, G., Ulfing, K., Worsztynowicz, A., Malina, G., Krzeminska, B., and Brigmon, R.L., 2005, Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons, *J. Environ. Technol.*, **26**(2), 161-170.

USEPA, 1999, Ground Water Issue: Microbial Process Affecting Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface, EPA/540/S-99/001.

Wang, X., Wang, Q., Wang, S., Li, F., and Guo, G., 2012, Effect

of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge, *Bioresour. Technol.*, **111**, 308-315.