

유류 오염 토양에서의 단일방향족 탄화수소 농도 측정을 위한 자외선 형광 분석에 관한 연구

김 우 진¹ · 박 재 우¹ · 이 주 인²

¹이화여자대학교 환경공학과 · ²한국 표준과학연구소 나노표면연구소

Detection of fluorescence from soils contaminated with monoaromatic hydrocarbons

¹Woo-jin Kim · ¹Jae-woo Park · ²Joo-in Lee

¹Subsurface environmental Research laboratory,

Ewha Womans University

²Surface Analysis Laboratory,

Korea Research institute of standards and science

ABSTRACT

In order to determine the contamination of the aromatic hydrocarbons in soil, a fiber-optic sensing technique with fluorescence detector has been proposed. Previous researches have shown that the optimal condition for detecting benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) was 260 nm / 290 nm (excitation/emission wavelength). However, broader fluorescence spectra of BTEX-polluted soil sample ranging from 300 nm to 600 nm were observed. Additionally, the intensity of fluorescence increased with increasing BTEX concentration, which was conspicuous in the fine-particle soil. The overall results indicated that the suggested technique could be useful for in-situ monitoring system for subsurface oil-storage tank

Key Words : 유류오염, BTEX, 현장 모니터링, 자외선, 형광

* Corresponding author : jaepark@ewha.ac.kr

원고접수일 : 2002. 3.14 게재승인일 : 2002. 5.10

요 약 문

유류로 오염될 위험성이 있는 지역에서 유류의 누출을 미리 감지하여 오염의 확산을 막기 위한 시스템을 개발하기 위하여, 유류에 상당량이 함유되어 있는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 농도별 형광세기를 측정하였다. 이것은 단일방향족 탄화수소계 물질이 260nm대의 자외선영역의 빛을 흡수하여 290nm 파장 영역의 형광을 낸다는 원리를 이용한 것이었으나 실제 토양 시료의 형광을 측정할 때는 300-600nm 파장 영역에서 형광이 나왔다. 이것은 토양이 입자 물질로 구성되어 있기 때문에 나타나는 경향이라 사료된다. 흡광 영역이 비슷한 이 네 가지 단일 방향족 탄화수소계 물질들은 그 형광을 내는 파장 영역도 비슷하였으며, 토양시료의 형광세기는 오염시킨 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 이러한 경향은 토양 입자가 미세한 토양에서 더 뚜렷하게 나타났다. 따라서 본 측정 기술은 기존의 방법에 비하여 신뢰도가 높은 데이터를 얻을 수 있고, 간편하고 단순하여 한번의 설치로 주기적인 측정이 가능하므로 유류 오염의 위험이 있는 지역에서의 상시 측정장치로서 효과적일 것으로 판단된다.

주제어 : BTEX, 토양오염상시측정, 자외선, 형광, 유류저장시설

1. 서 론

휘발유 등의 유류와 방향족 탄화수소계 용제들은 여러 지역에서 많은 양이 사용되고 있다¹⁾. 이러한 유류 중에서도 특히 휘발유에 높은 함량으로 포함되어있는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(BTEX)은 휘발성 유기 오염물질로서 발암의 위험성이 있다²⁾. 따라서 유류 저장시설이나 산업지역에서 그것이 누출되면 토양이나 지하수, 하천을 오염시키는 환경오염물질이 되고, 이러한 물질들은 환경과 인체에 악영향을 미치게 된다³⁾. 따라서 이러한 물질들을 사용하거나 저장하고 있는 지역에서는 누출사고를 예방할 수 있는 시설의 관리가 중요하며 누출되었을 때 즉각적으로 오염여부를 알 수 있는 모니터링 시스템이 특히 중요하다. 이러한 상시 측정 시스템은 오염의 감시뿐만 아니라 오염이 된 지역에서의 복원 사업진행시 그 효율을 모니터링 할 수 도 있다⁴⁾.

현재 토양 오염을 측정하는 방법으로는 오염된 지역에서 토양을 굴착하고 토양 시료를 채취하여 실험실로 가져와서 용매추출법등 적절한 기법을 이용하여 GC나 GC-MS등으로 분석하고 있다. 그러나 이런 분석법은 현장에서 토양 시료를 채취하여 실험실로 옮겨와야 하기 때문에 채취 과정, 운반과 시료 보관 과정중에서의

손실이 있을 수 있다. 또한 메탄올, 헥산등을 이용한 용매추출등의 전처리를 거쳐 질량분석기나 퍼지 앤 트랩이 설치된 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정하므로 분석시간이 오래 걸리고 용매사용으로 인하여 또 다른 환경오염을 일으킬 수 있다. 또한 시료 채취시나 분석시 오염물질에 노출위험성과 고가의 시료 채취 및 분석 비용 때문에 하루에 많은 시료를 채취할 수 없어 토양 오염여부를 신속하게 판단할 수 없는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완할 수 있는 빠르고 간단하며 경제적인 측정 기술의 개발이 필요하다⁵⁻⁶⁾.

최근 광원을 이용한 분광측정법이 온라인 모니터링에 자주 이용되고 있고, 특히 광섬유 센서와 레이저를 이용한 형광 분광분석기가 토양이나 수질, 대기오염측정에 유용하다는 연구가 나오고 있다^{1,3-8)}. Buerck et al.(2001)¹⁾과 Vogt et al.(2000)³⁾은 유기 오염물질들로 오염된 하천수를 모니터링 하는 연구에서 적외선 영역의 광원과 광섬유센서를 이용하여 유류 오염물질의 흡광 세기를 측정하였으며, Bachman et al.(2001)⁴⁾과 Barber et al.(1995)⁵⁾은 bioventing이나 stripping등의 기술을 이용하여 유류로 오염된 토양을 복원하는 과정에서 나오는 기체의 형광이나 흡광 세기를 측정하여 복원 효율을 모니터링하는 연구에서 이러한 분광학적인 분석법을 이용하였다. 또한 Wang

et al.(2001)⁹⁾은 유기오염물질의 수탁경향을 알아보기 위한 분석법에도 이같은 형광 측정법을 이용하였다.

위와 같이 분광학적인 원리를 이용한 모니터링 기술은 현장에서 직접 측정하므로 대상 지역의 오염 여부나 토양 복원 과정을 실시간으로 모니터링 할 수 있는 장점이 있다. 또한 채취, 운반, 보관등에서 오는 손실을 줄일 수 있고, 분석 시간을 줄일 수 있어 분석 횟수를 늘일 수 있으므로 모니터링의 신뢰도를 높일 수 있다.

본 연구에서 사용한 시스템은 광원인 레이저 빛을 오염지역의 토양에 조사하면 유류에 다량이 함유되어 있는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌등의 단일 방향족 탄화수소물질들이 260nm영역의 빛을 흡수하여 290nm영역의 빛을 방출한다는 원리를 이용한 것으로 유류로 오염된 토양의 오염농도를 실시간으로 측정할 수 있다¹⁰⁾. 또한 본 연구에서는 소형이며 저가인 다이오드 레이저를 이용한 Nd-YAG 레이저를 사용하였고, 기존의 연구에서 사용한 Raman Shifter나 Tunable Dye Laser와 같은 장비없이 Nd-YAG 레이저만으로도 토양오염을 측정할 수 있도록 설계하여 상대적으로 경제적이다¹¹⁻¹³⁾. 또한 오염물질에서 나오는 형광의 세기만으로 토양 오염도를 측정할 수 있도록 측정 원리를 단순화하여 오염이 우려되는 장소에 토양오염 상시 측정망으로 쉽게 적용할 수 있도록 하였다. 그리고 광섬유 센서를 이용하므로 원격 측정이 가능하며 오염물질로부터 측정자들을 보호할 수 있는 장점이 있으며 유류 저장 시설이나 주유소등의 대상 지역에 설치한 후에 주기적인 모니터링이 가능하므로 측정 자료를 많이 얻을 수 있어 모니터링 결과의 신뢰도를 높일 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 유류로 오염된 토양을 자외선을 이용한 형광분석법으로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(BTEX)의 형광 세기를 측정하여, 이를 유류 저장 시설이 있는 곳에서의 유류 누출사고를 즉각 감지하여 광범위한 토양오염을 예방할 수 있는 토양 오염 모니터링 시스템 설계에 기초 자료로서 활용하는 것이다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 시약 및 재료

실험에 사용된 토양은 서울시 서대문구 안산에서 채취하여 1주일간 자연 건조하여 입자 크기별(850 μ m~2mm, 425~850 μ m, 250~425 μ m, 150~250 μ m, 150 μ m이하)로 균일하게 분류하여 각각을 사용하였다. 시약으로는 벤젠(덕산약품공업, 순도95%), 톨루엔(삼천화학, 순도99%), 에틸벤젠(acros organics, 순도99.8%), 자일렌(삼천화학, 순도80% 오토-, 파라-, 메타-)을 사용하였다.

2.2 BTEX의 토양처리 및 평형확인 실험

준비된 토양을 20g씩 44ml유리병에 넣고, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌을 농도별로 주입한 후 약 330rpm으로 약 10 $^{\circ}$ C에서 24시간 교반하였다. 토양시료의 평형시간을 알아보기 위하여 토양 20g에 벤젠1ml을 넣고 교반하여 시간에 따라 메탄올로 추출하여 GC-FID로 농도를 측정하였다. 벤젠이 균일하게 섞이는 것을 확인하기 위하여 20g의 토양시료중에서 3g을 따로 취하여 농도를 분석하였고 나머지 17g도 따로 농도를 분석하여 이 두 개의 농도를 비교하였다. 다음의 Fig. 1을 보면 시료주입하고 교반을 시작한지 약 10시

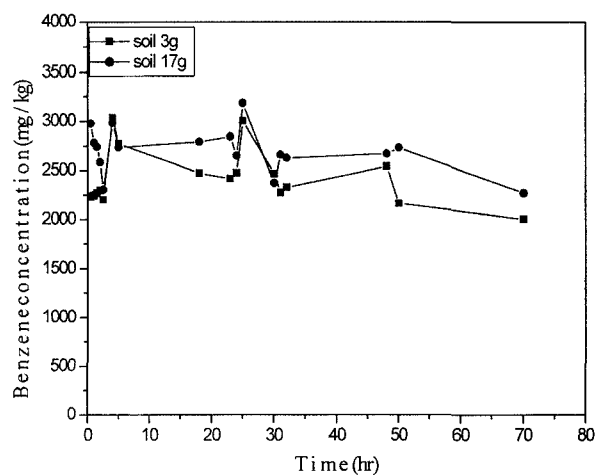


Fig. 1. Kinetics of benzene sorption to soil samples

간 후에 토양시료가 균일하게 섞여 약 24시간 후에 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 수확실험의 평형시간을 바탕으로 시료를 준비하였다.

2.3 토양내의 유기물질·무기물질의 제거

토양내의 유기물질을 분해하여 제거하기 위하여 토양에 과산화수소수(28% H_2O_2 , 덕산약품공업, first grade)와 1N 아세트산나트륨 완충용액(82g NaOAc(덕산약품공업, first grade) + 27ml glacial HOAc)을 1:1로 섞은 용액을 넣고 60-70°C에서 물중탕으로 반응시킨다¹⁰. 이러한 과정을 여러 차례 반복한 후에 증류수로 세척하였다. 다시 토양 내의 철산화물과 망간산화물등을 제거하여 주기 위하여 Dithionite-Citrate-Bicarbonate용액(0.3M $Na_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (덕산약품공업 first grade) : 1M $NaHCO_3$ (Showa chemical) = 8 : 1) 30ml에 $Na_2S_2O_4$ (Showa chemical)을 2g 넣은 후 75°C에서 물중탕으로 15분간 반응시킨다¹⁰. 위의 과정을 여러 차례 반복한 후에 증류수로 세척한 후 8000rpm으로 원심분리하여 30°C의 오븐에서 하루동안 건조한 후에 사용하였다.

2.4 실험장치 및 방법

1) 형광 측정 장치

광원으로 사용한 레이저는 나노초(nano second, plus와 plus 사이의 간격이 10^{-9} 초) Nd-YAG(Neodymium-coped Yttrium Aluminum Garnet)레이저로 266 nm의 파장에서 레이저광이 약 30kHz 주기로 발진한다. 레이저에서 발진한 레이저광은 beam splitter에 의하여 두 개로 갈라지는데 다음의 fig. 에서와 같이 한 빔은 광다이오드(photodiode)에 의하여 검출되어 오실로스코프(Oscilloscope, HP 54603B 60MHz)의 트리거(trigger) 신호로 사용하게 되고 다른 한 빔은 렌즈에 의하여 fiber probe의 한 갈래인 코어 끝에 초점이 맞추게 된다.

광섬유 코어에 의하여 보내어진 레이저광은 fiber probe의 반대쪽 끝으로 나와 역시 렌즈에 의하여 토양

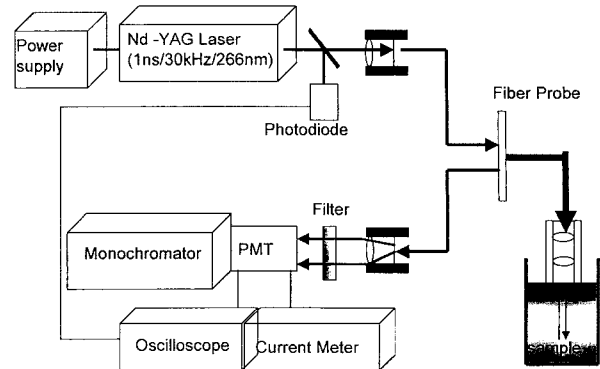


Fig. 2. Schematic of the laser-induced fluorescence spectroscopy in this research

시료에 초점이 맞추어지게 된다. 레이저광에 의하여 BTEX는 광 여기 상태가 되고 곧 형광을 내보내게 되는데 이 형광은 또한 렌즈를 통하여 광섬유의 끝에서 모여져 반대쪽 다른 한 갈래의 광섬유 끝으로 보내지게 된다.

다른 한 갈래인 광섬유 끝으로부터 나온 형광은 band pass filter(300nm 이상의 빛만 투과)에 의하여 형광이 아닌 다른 광 (레이저광, 외부에서 유입된 광)은 걸러지게 되고 이렇게 걸러진 형광은 광증배관(Photomultiplier Tube)에서 검출된다. 이때 방출된 형광은 측정 파장 영역별 세기를 스펙트럼의 형태로 나타내기 위하여 단색화 장치(monochromator, JOBIN YUON HR320)로 모여져 들어가게 된다.

광증배관에서 검출된 형광은 고전압기(high voltage, ATAGO BUSSAN CO. LTD. HP-1500)에 의해 전압이 걸려 광신호에서 전기신호로 바뀌게 되고, 이런 신호를 Lock-In-Amplifier(EG & G princeton applied research model 5210)와 Oscilloscope를 이용하여 감지하여 PC로 그 정보를 보내어 형광세기를 소프트웨어(lab view4)를 이용하여 스펙트럼의 형태로 나타내 주었다. 측정시 단색화 장치의 스캐닝 단위는 10nm이고 범위는 280-640nm이었으며, 슬릿은 2mm를 열어주었다.

2) 광섬유센서

광섬유는 자외선-가시광선용으로 투과 파장영역은

200-800nm이다. Fiber probe는 Y자형으로 되어 있어서 두 갈래로 나누어지는 광섬유의 한쪽 끝에서 광원이 레이저광이 입사되는데 이 fiber에는 1개의 코어(직경 200 μm)로 되어있다. 그리고 다른 한 쪽은 시료에서 나온 형광을 인도하여 광증배관으로 보내주는 역할을 하는데 많은 형광을 모으기 위하여 6개의 코어들로 이루어져 있다.

두 갈래 광섬유가 모아지는 반대쪽 끝은 7개의 코어로 이루어져 있는데, 정 가운데의 코어는 반대쪽 한 갈래에서 보내진 레이저광을 시료에 입사시키는 역할을 하고 바깥쪽 6개의 코어들은 시료에서 나온 형광을 모아 반대쪽 다른 갈래로 보내는 역할을 하게 된다.

Fiber probe 각각의 끝은 광이 효율적으로 코어의 단면에 초점이 맞을 수 있도록 렌즈가 부착된 연결기를 사용하였다. 이때 렌즈의 초점거리는 10 mm, 직경은 8 mm이다. 시료에 접하는 광섬유의 끝에는 두 개의 렌즈를 사용하여 레이저광을 시료에 초점이 잘 맞도록 하고 시료에서 나온 형광을 코어의 단면에 잘 모아질 수 있도록 하였으며, 토양 시료가 렌즈를 오염시키지 않도록 연결기 끝에 석영창(quartz window)을 부착하였다.

2.5 시료의 농도분석

형광세기를 측정한 토양시료의 농도는 5ml의 메탄올(Aldrich chemical, HPLC용)에 토양시료 중 실제 형광을 측정한 토양을 약 3g 씩 넣어 추출한 후에 GC-FID(영인화학M600D)로 분석하였다. 이때 벤젠의 분석조건은 oven온도 50 $^{\circ}\text{C}$, injector온도 200 $^{\circ}\text{C}$, detector온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 톨루엔·에틸벤젠·자일렌의 분석조건은 oven온도 80 $^{\circ}\text{C}$, injector온도 180 $^{\circ}\text{C}$, detector온도 210 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일 방향족 탄화수소계 물질로 오염시킨 토양 시료의 형광측정

크기별로 준비된 토양에 오염시키는 농도를 현행 토

양오염우려기준과 대책기준에 맞추어 각각의 오염물질들을 주입하였다. 현재 우리나라 토양환경보전법에 명시되어있는 토양오염 BTEX우려기준은 80mg/kg이고 대책기준은 200mg/kg이다¹⁶⁾. 본 연구는 유류의 다량 누출을 감지하기보다는 소량이 새어나오는 것을 측정할 수 있도록 하기 위하여 우려기준보다 낮은 오염 농도와 동일한 오염 농도, 대책 기준보다 높은 오염 농도와 동일한 오염 농도로 토양 시료를 준비하여 형광 세기를 측정하였다. 선행한 수작 실험의 결과나 실험 수행동안에 나타난 토양 시료의 농도를 보면, 예상 농도로 오염물질을 주입하여도 약 50-60%만이 토양에 수착되어 있는 것으로 농도분석결과 나타났다. 이것은 대상물질인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌등은 비교적 휘발성이 큰 물질이므로 토양에 수착되지 않은 나머지는 기체상으로 휘발하여 함께 존재하는 것으로 생각된다. 따라서 각각의 오염물질들은 예상 농도의 2배로 계산하여 주입하였고, 토양 시료의 농도는 토양에 실제로 섞여 있는 오염물질의 농도만을 측정하기 위하여 메탄올을 이용한 추출법을 선택하였다.

fig. 3(a)는 입자 크기 150 μm 이하의 토양에 톨루엔을 각각 농도별로 오염시킨 후에 측정한 형광의 세기로 농도에 따라서 증가하는 경향을 보이고 있다. 400nm이하와 600nm이상의 파장영역에서는 농도에 따른 형광의 세기에 차이가 거의 나타나지 않으나, 400-600nm의 영역에서는 농도에 따라 증가하는 경향이 나타났으며 특히 가장 강한 형광을 보이는 490-510nm 영역에서는 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 형광의 세기가 증가하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. fig. 3(b)는 오염시킨 시료의 형광량에서 오염전의 토양의 형광량을 감하여 측정파장 범위내의 형광량을 모두 합하여 비교한 그래프이다. 이 결과를 바탕으로 토양에 있는 유기오염물질의 양이 많을수록 많은 양의 빛을 흡수하며 또한 그만큼 많은 양의 형광이 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 네 가지 물질이 모두 비슷한 영역에서 나온다는 것을 확인할 수 있다. 또한 최고 형광 세기를 나타내는 파장영역도 네 가지 물질이 모두 비슷하였다.

fig. 4(a)과 fig. 4(b)은 입자크기 150 μm 이하인 토

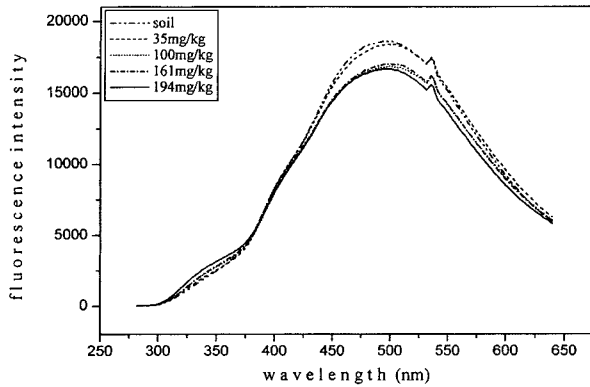


Fig. 3(a). Fluorescence spectra of toluene excited by a Nd:YAG laser(266nm) in the spectral range 300-640nm(soil particle sizes < 150µm)

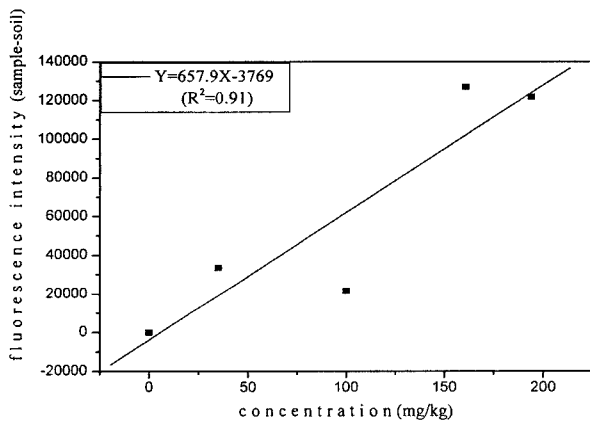


Fig. 3(b). Sum of fluorescence intensity of toluene(at 500nm, soil particle sizes < 150µm)

양에서 자일렌의 농도별 형광세기를 측정된 그래프이며, fig. 5(a)와 fig. 5(b)는 150µm이하 토양에서 에틸벤젠의 농도별 형광세기를 측정된 것으로 역시 톨루엔과 같은 경향을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 또한 fig. 6(a)와 fig. 6(b)는 입자크기 150-250µm사이의 토양에서 벤젠의 농도별 형광세기를 측정된 것이다. 이 결과를 보면 24mg/kg(여기서 8.5mg/kg은 낮은 농도이지만 경향성에서 크게 벗어나므로 유효하지 않다고 생각됨) 과 같은 낮은 농도의 오염도 형광측정으

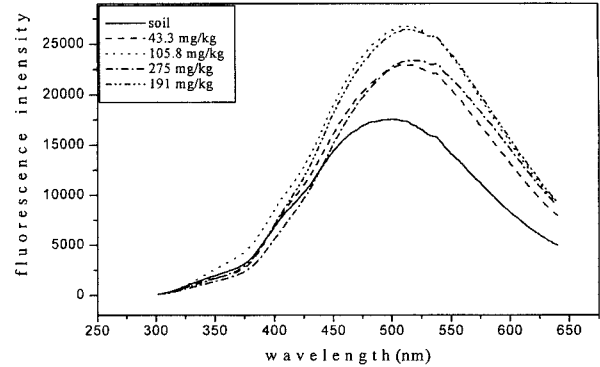


Fig. 4(a). Fluorescence spectra of xylene excited by a Nd:YAG laser(266nm) in the spectral range 300-640nm(soil particle sizes < 150µm)

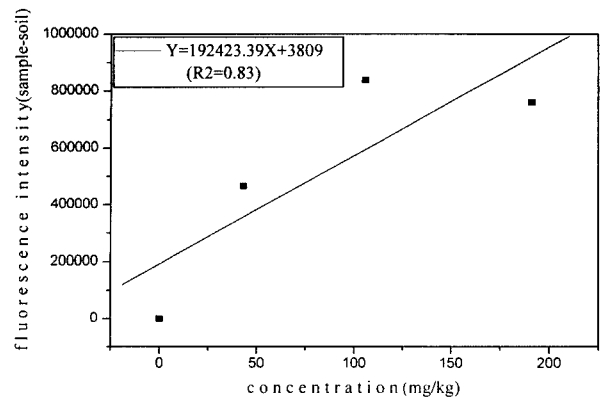


Fig. 4(b). Sum of fluorescence intensity of xylene (at 500nm, soil particle sizes < 150µm)

로 모니터링이 가능하다는 것을 확인해주고 있다. 그러나 벤젠의 경우 토양의 입자크기를 150µm이하로 균일하게 해준 시료에서도 선형성이 비교적 낮고, fig.5(b)에서도 선형성은 0.61로 낮은 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 벤젠의 특성에서 기인한다고 생각된다. 벤젠은 20℃에서 증기압이 76mm 이지만 나머지 톨루엔과 에틸벤젠, 자일렌등은 각각 22, 7, 9(또는 6)mm로 상대적으로 낮다¹⁷⁾. 따라서 이러한 벤젠의 특성으로 인하여 벤젠의 선형성이 다른 물질의 형광에 비하여 떨어진다고 사료된다. 그러나 앞의 결과들을 현장 모니터링 시스템에 적용을 하면 기존의 복잡하고

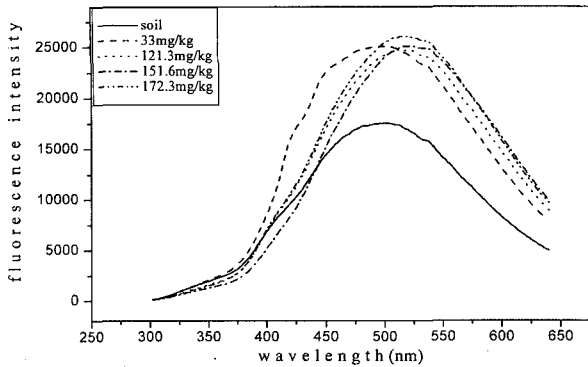


Fig. 5(a). Fluorescence spectra of ethylbenzene excited by a Nd:YAG laser(266nm) in the spectral range 300-640nm(soil particle sizes < 150 μ m)

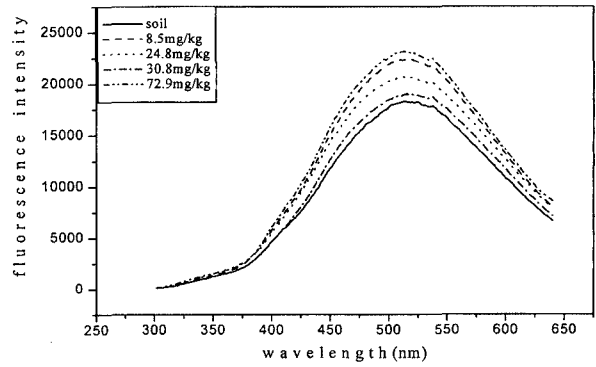


Fig. 6(a). Fluorescence spectra of benzene excited by a Nd:YAG laser(266nm) in the spectral range 300-640nm(soil particle sizes < 150~250 μ m)

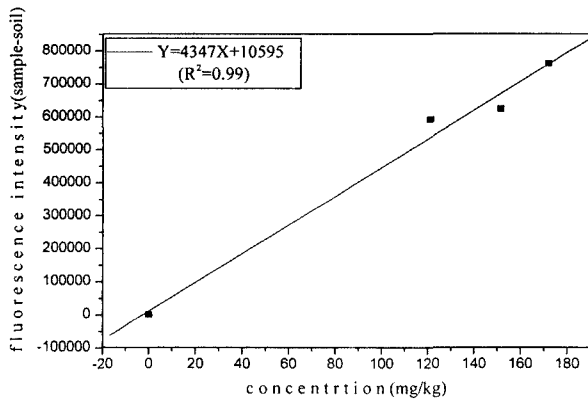


Fig. 5(b). Sum of fluorescence intensity of ethylbenzene(at 500nm, soil particle sizes < 150 μ m)

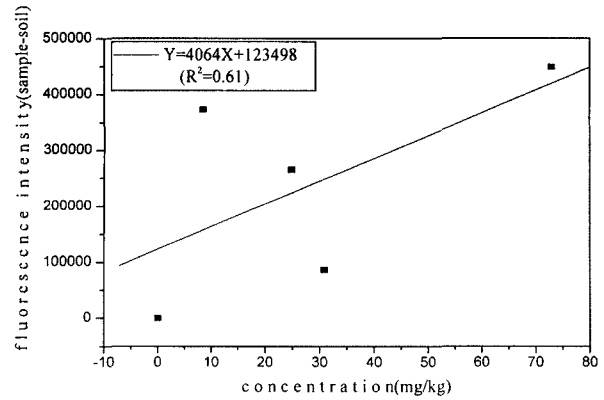


Fig. 6(b). Sum of fluorescence intensity of benzene (at 500nm, soil particle sizes < 150~250 μ m)

시간이 많이 걸렸던 토양 오염의 상시 측정 시스템을 보다 단순하고 간편하게 관리할 수 있을 것이다. 또한 이러한 결과는 다른 연구에서 보여줬던 고가의 복잡한 장치들을 단순화하여 간단하고 경제적으로 토양오염도를 측정할 수 있는 가능성을 보여준다.

이와 같이 농도에 따라 형광세기가 증가하는 경향은 토양의 입자 크기가 미세하고 균일할수록 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. fig. 7은 톨루엔의 농도별 최고 형광세기를 입자 크기별로 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있듯이 입자가 작고 균일한 150 μ m이하, 150-

250 μ m구간의 토양시료에서는 농도에 따른 톨루엔의 형광세기가 증가하는 경향이 보이는데 비하여 이 이상의 입자크기 구간에서는 농도에 따른 경향성이 없는 것으로 보인다. 이 결과로 보아 이 BTEX물질의 형광은 입자가 미세하고 균일한 토양에서 좀더 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있다. 입자 크기가 다른 토양시료의 형광을 측정할 결과 그 수치에서는 차이가 크게 보여도 농도에서는 차이가 나지 않는 경우가 많고, 또한 토양시료 자체의 농도는 낮아도 입자 크기가 작고 균일하면 더 높은 형광세기가 나타나는 결과를 보였다.

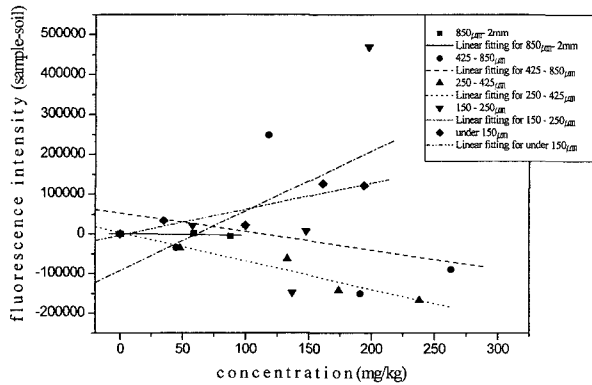


Fig. 7. Sum of fluorescence intensity of toluene for different soil particle size.

또한 실험 과정에서도 형광의 세기는 입자의 어떤 면에 레이저가 조사되느냐에 따라 다르게 나오는 결과를 얻었다. 그러므로 이러한 경향은 토양이 입자물질들로 구성되어 있기 때문에 나타나는 경향이라 생각된다. 따라서 이러한 모니터링 시스템은 측정을 할 때마다 초기 값이 달라지는 결과를 얻게 되는 단점이 있으므로, 오염이 발생하기 전의 토양이나, 주변에 오염되지 않은 토양의 형광 측정 결과를 배경농도로 하여 측정하는 것이 안정적이고 신빙성이 있는 측정값을 얻을 수 있다고 사료된다.

3.2 BTEX의 원액과 토양 시료에서의 형광 파장대의 비교

BTEX는 260nm 파장영역의 빛을 흡수하여 280-290nm 파장 영역의 형광을 내며, BTEX의 형광 세기는 원액의 형광세기 보다 hexan등의 용매에 녹인 용액 상태일 때 그 세기가 더 증가한다⁹⁾. 그러나 흡수에 섞여있는 BTEX는 액상에서의 형광파장영역이 아닌 300-600nm의 넓은 파장 영역에서 형광이 나오는 결과를 나타냈다. 이러한 경향의 원인을 알아보기 위하여 준비한 토양에서 유기물과 철산화물과 망간산화물등의 광물들을 제거하여, 토양속의 유기물이나 무기물들이 형광파장영역의 이동에 영향을 주는지 알아보았다. 이 실험은 하천수에 존재하는 자연 유기물질에 의하여 형광 세기가 영향을 받는다는 Schade et al. (1996)6

의 연구 결과를 바탕으로, 형광 측정에 유기물이 미치는 영향을 알아보기 위하여 토양 중에 존재하는 자연 유기물질들을 제거한 토양과 처리를 하지 않은 토양과의 형광 방출 파장을 비교하여 보았다. 이렇게 세척한 토양에 톨루엔을 주입하여 24시간 330rpm으로 섞어 준 후에 형광을 측정하여 세척하지 않은 토양과 그 파장영역을 비교하여보았으나 fig. 8에서와 같이 토양 내의 모든 유기물과 철, 마그네슘등의 금속물질을 제거한 토양의 형광파장영역과 아무런 처리를 하지 않는 토양의 형광파장영역은 일치하였다. 따라서 토양 시료의 형광 측정시 형광의 방출 파장 영역의 변화에 토양 내 유기물이나 광물들은 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 그러나 아무런 처리를 하지 않은 토양은 150 μm이하의 보통 건조한 토양을 사용하였고, 세척한 토양은 전처리과정을 거치면서 그 입자 크기가 매우 작아져 분말의 형태와 같이 미세하게 되었다. 따라서 그림에서 보이는 것과 같이 두 흙의 형광세기의 차이가 큰 것은 이러한 입자크기의 차이에서 기인한 결과로 사료된다.

이와 같이 형광이 나오는 파장이 290nm에서 300-600nm영역으로 이동하는 경향은 서대문구 안산에서 채취한 토양이 아닌 다른 지역에서 채취하여 같은 조건으로 전처리한 다른 종류의 토양에서도 같이 나타났으며, 입자가 미세한 단일물질인 알루미늄(Al_2O_3)를 갈

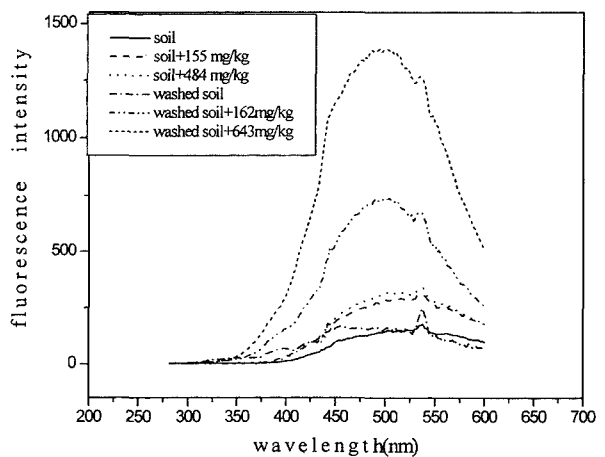


Fig. 8. Comparison of fluorescence emission between washed and unwashed soils

은 농도의 톨루엔으로 오염시킨 후에 형광을 분석한 경우에도 같은 결과가 나왔다. 이러한 결과로 볼 때 본 실험에서 나타난 토양시료의 형광의 특성은 토양 내에 항상 존재하는 유기 물질들에 의해서가 아니라 토양이 입자물질로 구성되어있다는 물리적인 특성에서 기인하는 것이라는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

유류 저장 시설등의 유류에 의한 토양오염의 위험성이 있는 지역에서는 유류의 누출을 미리 감지하여 광범위한 오염의 확산을 예방할 수 있는 상시 측정 시스템이 필수적이다.

자외선을 이용한 형광 측정법은 유류 저장시설이 있는 곳에서 BTEX를 포함한 유류의 누출을 미리 감지하는데 효과적인 모니터링 기술이다. 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌은 260nm영역대의 빛을 흡수하여 300-600nm영역의 빛을 방출하며 실험결과, 농도에 따라 그 형광의 세기도 증가함을 알 수 있었다. 또한 토양 시료에서의 이 네 가지 물질의 형광의 특성은 토양 중에 자연적으로 포함되어있는 물질들의 화학적인 성질에 영향을 받는 것보다는 토양이 입자로 구성되어 있다는 물리적인 성질에 의해서 더 큰 영향을 받는다고 사료된다.

사 사

이 논문은 산자부 청정생산기술사업과 국가지정연구실 사업에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Buerck, J., Roth, S., Kraemer, K., Scholz, M. and Klass, N., "Application of a fiber-optic NIR-EFA sensor system for in situ monitoring of aromatic hydrocarbons in contaminated ground water", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 83, pp. 11~28(2001)
2. Schade, W. and Bublitz, J., "On-site laser probe for the detection of petroleum products in water and soil", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30(5), pp. 1451~1458(1996)
3. 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)
4. Bachman, J., Kanan, S. M. and Patterson, H. H. "Monitoring laboratory-scale bioventing using synchronous scan fluorescence spectroscopy : analysis of vapor phase", *Environmental pollution*, vol. 113, pp. 155-162(2001)
5. Barber, T. E., Fisher, W. G. and Watcher, E. A., "On-line monitoring of aromatic hydrocarbons using a near-ultraviolet fiber-optic absorption sensor", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29(6), pp. 1576-1580(1995)
6. Stewart, G. "Sensor systems for environmental monitoring- chap.1 Fibre optic sensors", *Blackie academic & professional*(1997)
7. Bystol, A. J., Whitcomb, J. L. and Campiglia, A. D., "Solid-liquid laser excited time-resolved Shpol'ski spectroscopy : A facile method for the direct detection of 15 priority pollutants in water samples", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35(12), pp. 2566-2571(2001)
8. Vogt, F., Tacke, M., Jakusch, M. and Mizaikoff, B., "A UV spectroscopic method for monitoring aromatic hydrocarbons dissolved in water", *Analytica Chimica Acta*, vol. 422, pp. 187-198(2000)
9. Wang, Z., Friedrich, D. M., Beversluis, M. R., Hemmer, S. L., Joly, A. G., Huesmann, M. H., Truex, M. J., Riley, R. G., Thompson, C. J. and Peyton, B. M., "A fluorescence spectroscopy study of Phenanthrene sorption on Porous Silica", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35(13), pp. 2710-2716(2001)
10. Berlman, I. B. "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatics molecules", *Academic Press*, New York and London(1971)

11. 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)
12. US EPA Innovative technology evaluation report, "Rapid optical screen tool", EPA/540/R-95/519(1995)
13. US EPA, "Laser fluorescence EEM probe for cone penetrometer pollution analysis", EPA/600/R-99/401(1999)
14. Jackson, M. L. "Soil chemical analysis-advanced course", Univ. Wisconsin.(1969)
15. Mehra, O. P., M. L. Jackson, "Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate", Clays and Clay Min., vol. 7, pp. 317-327(1960)
16. 토양환경보전법(2001)
17. Karel, V., "Handbook of Environmental data on organic chemicals", 3rd edition, Van Nostrand Reinhold, pp. 249-260, 944-947, 1721-1729, 1894-1900