

토양 내 복합유종에 의한 오염 해석 연구

임영관* · 김정민 · 김종렬 · 하종한

한국석유관리원 석유기술연구소

Interpretation of Contaminated Soil by Complex Oil

Young-Kwan Lim* · Jeong-Min Kim · Jong-Ryeol Kim · Jong-Han Ha

Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

ABSTRACT

Over 30% of domestic soil contamination has occurred via petroleum products and complex oil. Moreover, contamination by complex oil is more intense than it is by a single petroleum product species. In this study, we analyzed sectional TPH (total petroleum hydrocarbon) pattern and sectional ratio of current domestically distributed petroleum products, such as kerosene, diesel, bunker C, and lubricant and complex oils, to determine pollution characteristics of the soil. In the TPH pattern, kerosene, which is a light distillate, had an early retention time, and lubricant oil, which is a heavy distillate, had a late retention time in the gas chromatogram. In addition, we obtained a complexly contaminated soil via diesel and lubricant oil from the Navy and inspected it for its ratio of complex oil species. The inspection results showed that this soil was contaminated with 85% diesel and 15% lubricant oil. The method developed in this study could be used to determine complex petroleum sources and ratios at sites with accidentally contaminated soil.

Key words : Soil contamination, Complex oil, TPH, Range analysis, Soil polluter

1. 서 론

석유산업의 발달로 인해 인류의 문명을 급속도로 발전 시킨 반면, 석유의 대량소비로 인해 온실가스(CO₂) 증가에 따른 지구온난화, NO_x, SO_x, PM(particulate matter)과 같은 대기오염물질 증가, 스모그 등 환경오염을 발생시켰다(Ha and You, 2012; Brown et al., 2016; Sexton and Eyer, 2016). 또한 석유 누출사고로 인해 해양오염, 수질오염, 토양오염, 지하수 오염 등을 발생시켜, 생태계 파괴는 물론 인간의 건강에 까지 유해를 미치는 2차적 피해로 발전했다(Park et al., 2012).

환경부 통계자료에 의하면, 2014년 국내 기준, 22039개의 특정 토양오염 관리대상시설이 신고되어져 있으며, 이들 중 66.5%에 해당하는 주유소가 14664개, 31.7%에 해당하는 석유류 저장 산업시설이 6988개로 총 98.2%가 석유류 저장시설로 조사되어졌다(Lim et al., 2016).

특히 석유를 많이 취급하는 주유소, 군부대 등에서 유

류에 의한 토양오염이 많이 발생되고 있으며, 실제적으로 국내 토양오염의 30% 내외가 이들 시설로부터 발생되는 유류사고에 의한 토양오염으로 알려져 있다(Ministry of Environment, 2015).

토양환경보전법에 의하면 석유제품을 취급하는 시설 또는 누유사고 시, 토양오염물질인 TPH(total petroleum hydrocarbon)와 B·T·E·X(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)를 분석하도록 규정되어 있으며, 휘발유의 경우, 휘발성유기화합물인 B·T·E·X를, 그 외의 석유제품은 TPH를 분석하도록 규정하고 있다(Ministry of Environment, 2016).

석유제품은 그 제품의 특성을 유지하기 위해 정유사에서 원유를 증류하여 특정한 유분을 컷팅함으로써 제품을 생산하게 된다. 또한 이러한 유분은 용도에 알맞은 성능을 유지시키기 위해 적정 첨가제를 일정비율로 혼합하여 유통시키고 있다.

Table 1은 국내에서 생산, 판매되어지고 있는 연료유에

*Corresponding author : yklim92001@kpetro.or.kr

Received : 2016. 12. 11 Reviewed : 2016. 12. 29 Accepted : 2017. 1. 6

Discussion until : 2017. 4. 30

Table 1. Specifications of petroleum fuels used in Korea

	Kerosene	Diesel (Vehicle)	Bunker C
Pour point (°C)	–	below 0.0 (winter : -17)	–
Flash point (°C)	over 38 (Tag)	over 40 (PM)	over 70 (PM)
Kinematic Viscosity (mm ² /s)	–	1.9~5.5 (at 40°C)	below 540 (at 50°C)
Distillation (T90, °C)	below 256	–	–
Carbon residue in 10% residual oil (wt.%)	–	below 0.15	–
Water & sediment (vol.%)	–	below 0.02	below 1
Sulfur	below 0.01 (wt.%)	below 10 (mg/kg)	below 4 (wt.%)
Ash (wt.%)	–	below 0.02	–
Cetane value (cetane index)	–	over 52	–
Copper strip corrosion (3 h)	below 1 (at 50°C)	below 11 (at 100°C)	–
CFPP (°C)	–	below -16	–
Lubricity @60°C (HFRR wear scar, µm)	–	below 400	–
Density @15°C (kg/m ³)	–	815~835	–
Polyaromatic content (wt.%)	–	below 5	–
Aromatics content (wt.%)	–	below 30	–
FAME (vol.%)	–	2~5	–
Color (saybolt)	over 21	–	–
Marker content (mg/L)	over 10	–	–
Smoke point (mm)	over 21	–	–

대한 규격을 나타내고 있다(Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2016).

토양환경보전법 상 토양오염원인자가 오염토양을 정화하도록 명시되어져 있다. 토양오염원인자가 명확할 경우, 토양정화에 있어 큰 문제가 없지만, 종종 토양오염원인자가 불명확할 경우, 누가 토양을 정화해야 하는지 법적 공방으로 발전되는 경우가 많다.

우리 연구팀에서는 기존에 석유제품에 대한 TPH 패턴 분석을 통해 어떤 유종에 의한 토양오염인지 해석하는 연구를 수행한 바가 있다(Lim et al, 2012; Lim et al, 2014). 하지만 이는 순수한 단일 석유제품에 의한 토양오염이 발생할 경우 한정하여 적용할 수 있다. Pinedo 그룹에서는 토양과 지하수를 오염시키는 석유제품에 대해 구간별 TPH 분석을 통해 유종 등에 대한 해석법을 제시하였지만(Pinedo et al, 2014), 이 역시 복합 유류오염에 대한 해석에는 한계가 있다. 종종 한 부지에서 두 가지 이상의 유종에 의한 복합오염의 경우, 유종 별 오염농도 및 범위를 확인할 필요가 있다.

본 연구에서는 국내 유통되고 있는 대표적 유류로서 등유, 경유, 중유C, 윤활유를 대상으로 복합오염이 될 경우, 이들의 구간별 TPH 농도분석을 통해 어떤 유종이 얼마의 비율로 토양을 오염시켰는지 해석하는 방법을 접근하였다. 또한 실제적으로 군부대 토양정화를 하는 과정에서 새로

운 유류에 의해 추가 오염된 복합유종 토양에 대한 토양 내 유종 별 농도분석을 실시하였다.

2. 연구방법 및 내용

2.1. 사용 석유제품 및 토양시료

본 연구에서 사용된 석유제품은 SK에너지에서 생산, 판매되고 있는 등유, 경유, 중유C와 SK Lubricant에서 생산되고 있는 엔진오일을 이용하였다. 이들 석유제품을 75:25, 50:50, 25:75비율로 각각 혼합하여 5000 mg/L의 농도로 디클로로메탄(dichloromethane, CH₂Cl₂)에 희석하여 사용하였다. 실제 토양오염의 경우, 복합적 토양환경 고려인자가 필요하지만, 유종에 의한 정성, 정량분석 목적을 위해 토양에 인위적 오염없이 순수한 석유제품 및 유종혼합 시료를 이용하였다.

복합유종에 의한 오염토양은 현재 오염토양을 정화하고 있는 해군 측으로부터 공급받았다.

2.2. TPH 시료 전처리

유류에 오염된 토양(약 10 g)을 200 mL의 CH₂Cl₂에 넣고, 물을 제거하기 위해 무수황산나트륨(anhydrous Na₂SO₄)을 넣었다. 이 토양혼합물을 3분간 초음파로 추출하는 과정을 2번 반복한 뒤, 필터를 통해 토양과 무수황산

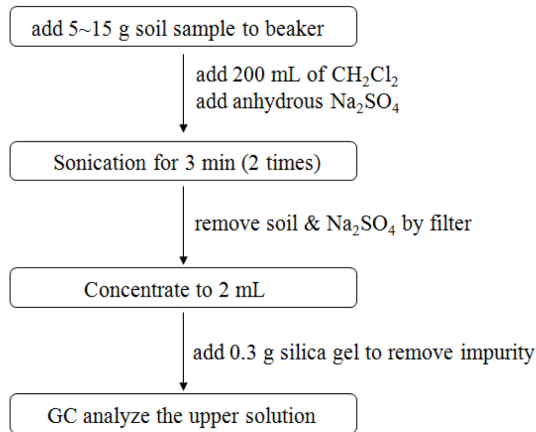


Fig. 1. Diagram of pretreatment method for soil contaminated by petroleum products.

나트륨, 황산나트륨 수화물($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)을 제거한 뒤, TPH 성분이 추출된 디클로로메탄을 2 mL로 농축하고, 불순물 흡착을 위해 실리카겔 0.3 g을 넣고 교반한 뒤, 상층액을 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다(Fig. 1).

2.3. TPH 가스크로마토그래피 분석

토양 내 함유된 TPH를 가스크로마토그래피(Agilent Technologies사의 7890A GC System)를 이용해 패턴을 분석하였다. 컬럼은 Agilent 127-1012(DB-1, 10 m × 0.10 mm × 0.10 micron)을 이용했으며, 검출기는 FID를 이용하였으며, 이동기체는 He (0.4 mL/min)를 이용하였다. 오븐온도 프로그램은 정상 분석조건과 빠른 분석조건으로 구분하여 분석을 하였다. 먼저 정상 분석조건의 오븐온도는 초기온도 50°C에서 2분간 유지시킨 후, 8°C/min 속도로 310°C까지 승온하여 10분간 유지시킴으로 총 분석시간 44.5분 동안 분석하였다[9,10]. 빠른 분석조건의 오븐온도는 초기온도 80°C에서 2분간 유지시킨 후, 30°C/min 속도로 320°C까지 승온하여 10분간 유지시킴으로 총 분석시간 20분 동안 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석유제품의 TPH분석

본 연구에서 사용된 석유 제품의 TPH 패턴을 알아보기 위해 가스크로마토그래피를 이용해 분석하였다. 분석유종은 국내 토양오염의 대표적 석유제품인 등유, 경유, 중유 및 윤활유를 대상으로 분석하였다. 분석결과, 등유는 짧은 탄화수소화합물로 구성되어 있기 때문에 머무름시간이 짧았으며, 반면에 경유, 중유, 윤활유의 경우, 고비점의 긴

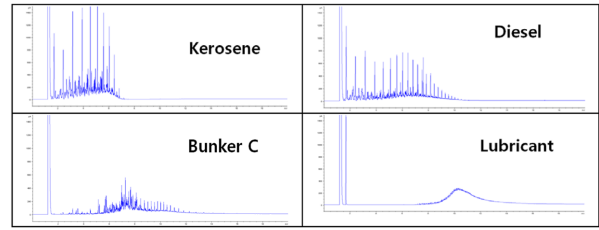


Fig. 2. Chromatogram of TPH pattern in petroleum products.

Table 2. TPH ratio analysis of pure petroleum products by GC retention time range

Range (r · t, min)	Kerosene (%) ^a	Diesel (%)	Bunker C (%)	Lubricant (%)
1.9~4	36.4	23.8	2.6	0.1
4~6	48.6	24.5	8.4	0.2
6~8	12.0	33.1	40.8	1.2
8~10	0.2	14.8	26.0	23.3
10~12	1.1	2.6	14.8	54.1
12~14	0.9	0.7	4.9	15.2
14~16	0.6	0.4	2.0	4.8
16~18	0.2	0.1	0.5	1.1

a : sectional % ratio in retention time range

탄화수소화합물로 구성되어 있기 때문에 등유에 비해 늦은 머무름시간(retention time)을 보였다(Fig. 2).

석유제품의 유종을 판단하기 위해 TPH의 구간별 농도 분석이 중요하며[9], 이들 석유제품 내 TPH의 구간별 농도를 확인하기 위해 머무름시간 별로 8개 구간으로 나눈 후 이들 구간별 TPH 농도 비율을 분석하였다. Table 2에서 보는 바와 같이, 등유와 경유는 시료 주입 후, 8분 안에 대부분의 TPH 성분이 검출된 반면, 중유와 윤활유는 6~14분 구간에 TPH 성분이 검출되었다.

3.2. 유종 혼합에 따른 TPH분석

순수한 석유제품의 TPH 패턴 및 구간별 비율을 분석한 뒤, 두 유종을 일정한 비율(75:25, 50:50, 25:75)로 혼합하여 TPH 패턴 변화를 분석하였다. Fig. 3은 두 유종을 50:50 비율로 혼합한 시료의 분석 크로마토그램을 나타내고 있다. 각각의 유종 TPH 패턴이 혼합되었을 때도 그대로 유지되어 일정한 머무름 시간에서 검출되는 것을 확인할 수 있다.

Table 3은 일정 비율로 두 유종을 혼합하여 구간별 TPH 농도를 분석한 결과를 보여주고 있다. 순수한 경유에 오염된 토양의 경우, 1.9~4분의 구간에서 23.8%, 4~6분 구간에서는 24.5%, 6~8분 구간은 33.1%의 TPH 농도

Table 3. TPH ratio analysis of complex petroleum products by GC retention time range

Range (rt, min)	K:D (75:25)	K:D (50:50)	K:D (25:75)	D:B-C (75:25)	D:B-C (50:50)	D:B-C (25:75)	B-C:L (75:25)	B-C:L (50:50)	B-C:L (25:75)
1.9~4	82.4	30.7	31.4	15.9	15.8	9.6	1.9	0.8	0.3
4~6	11.0	34.8	42.6	21.3	14.9	13.5	6.1	3.2	0.7
6~8	4.8	23.0	19.3	38.3	41.3	35.0	26.4	19.3	6.0
8~10	1.2	8.2	4.5	18.5	18.6	22.8	23.8	27.3	25.3
10~12	0.3	1.9	1.1	4.0	7.0	12.8	29.2	38.1	52.4
12~14	0.1	0.8	0.6	1.2	1.9	4.1	8.8	9.4	13.0
14~16	0.1	0.5	0.3	0.6	0.4	1.7	3.1	1.6	2.3
16~18	0.0	0.2	0.1	0.2	0.0	0.4	0.8	0.2	0.1

Range (rt, min)	K:B-C (75:25)	K:B-C (50:50)	K:B-C (25:75)	D:L (75:25)	D:L (50:50)	D:L (25:75)	K:L (75:25)	K:L (50:50)	K:L (25:75)
1.9~4	31.4	23.6	16.7	15.7	11.3	5.6	29.4	27.2	10.5
4~6	42.9	34.0	25.6	19.7	14.1	5.9	34.8	35.3	14.3
6~8	17.4	24.6	28.1	31.2	20.2	9.0	8.2	8.6	3.7
8~10	4.3	10.2	15.5	16.8	17.5	21.2	5.9	13.1	16.8
10~12	2.7	5.6	10.5	12.0	27.0	42.6	15.2	3.2	39.8
12~14	1.0	1.6	3.0	3.3	7.2	11.5	4.6	9.0	10.9
14~16	0.2	0.4	0.6	1.1	2.2	3.5	1.4	2.9	3.3
16~18	0.0	0.0	0.0	0.3	0.5	0.8	0.4	0.7	0.8

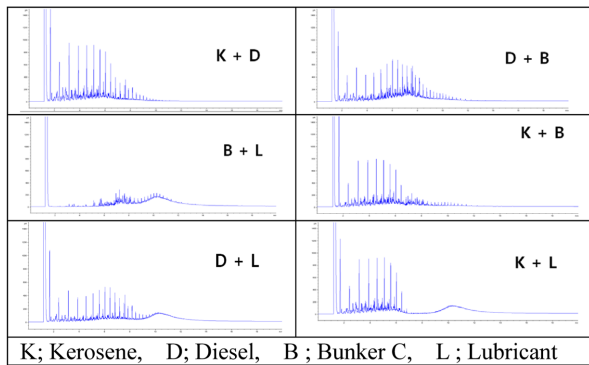


Fig. 3. Chromatogram of TPH in complex petroleum products.

비율을 보이지만, 중유C가 50% 혼합된 경유, 중유C 혼합유종 토양의 경우, 고비점 물질의 중유C에 의해 1.9~4분의 구간에서 15.8%, 4~6분구간에서는 14.9%, 6~8분구간은 41.3% 농도비율의 TPH 농도비율이 변화됨을 알 수 있다.

이들 구간별 TPH 농도비율 변화를 분석함으로써 실제 토양에서 복합유종에 오염되었을 경우, 어떤 유종이 얼마의 비율로 오염시켰는지 유추가 가능하다.

3.3. 현장 복합유종 오염토양 분석

앞선 석유제품의 TPH분석과 유종혼합에 따른 TPH분석을 통해 이론적 유종확인이 실제 현장에 적용하였다. 실

제 해군에서 경유에 의해 오염된 토양을 정확히는 과정에서 유회유에 의한 추가오염이 발생되었다. 경유 오염원인자와 유회유 오염원인자가 달라 경유와 유회유의 복합유종 오염토양에 대해 정화비용 등을 산정하기 위해 오염토양 내 경유와 유회유 성분 비율이 어떻게 되는지 분석이 필요하였다. 이를 위해 해군 측으로부터 복합유종 오염토양을 받아, 전처리 후 TPH를 분석하였다.

Fig. 4에서와 같이 순수한 경유에 오염된 토양시료와 순수한 유회유에 의해 오염된 토양시료를 전처리하여 TPH를 분석한 결과 머무름시간이 짧은 A part는 경유에 오염된 토양시료에서만 분석되었고, 유회유에 의해 오염된 토양시료에서는 분석되지 않았다. 경유에 오염된 토양시료에서 머무름시간별로 A와 B part로 나누어 비율을 분석한 결과 A:B = 1:6.55 비율로 확인되었다.

$$\text{복합유류 오염 토양 중 유회유 비율} = \left(1 - \frac{B}{D}\right) \times 100$$

여기서,

B: 순수한 경유에 오염된 토양시료 중 B part 비율

D: 경유와 유회유에 의한 복합오염 토양 중 D part 비율

경유에 오염된 토양에 유회유 오염이 추가되면, D part의 TPH 농도가 증가를 하며, 실제적으로 해군 측에서 제공한 경유와 유회유에 의한 복합유종 오염토양시료를 분

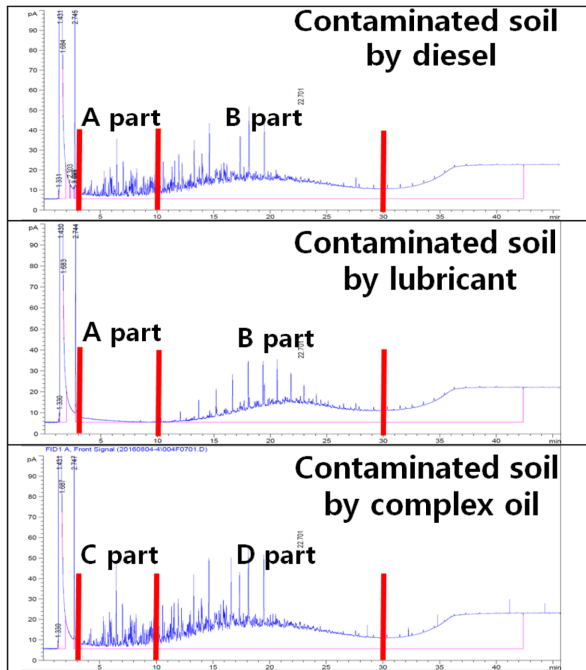


Fig. 4. Analysis of each petroleum product's contents in soil samples contaminated by complex oil.

석한 결과 C:D = 1:7.73으로 분석되었다. 이로부터 토양 내 경유와 윤활유의 비율이 85:15 비율로 오염된 것을 최종적으로 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 석유제품(등유, 경유, 윤활유, 중유C)에 대한 TPH 패턴 및 머무름 시간에 따른 구간별 TPH 농도비율을 분석하였다. 복합유종 오염의 경우, 유종의 비율 산정을 위해, 두 유종의 비율 별(75:25, 50:50, 25:75) 혼합 후, 구간별 TPH 농도 비율을 분석하였다. 경유와 등유시료에 고비점 물질인 중유C와 윤활유가 혼합비율이 높아질수록, 머무름시간 6~14분 구간의 TPH농도 비율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이들 구간별 TPH 농도 비율 및 변화로부터 복합유종의 오염토양에서 유종 별 농도를 산출할 수 있다.

실제로 군부대에서 경유와 윤활유에 의해 복합유종 오염 토양시료를 분석한 결과, D part가 일정비율로 상승하는 것을 확인하였고, 이들 구간별 비율분석을 통해 최종 경유가 85%, 윤활유가 15%에 의해 오염된 것을 확인하였다.

본 연구를 통해 추후 복합오염의 경우, 어떤 유종이 얼마만큼 오염되었는지 유추하는데 있어 활용 가능하며, 이로 인해 오염원인자 해석 및 정화비용 산정에 활용 가능할 것으로 판단된다.

References

Brown, K.E., King, C.K., Kotzakoulakis, K.S., George, C., and Harrison, P.L., 2016, Assessing fuel spill risks in polar water : Temporal dynamics and behaviour of hydrocarbons from Antarctic diesel, marine gas oil and residual fuel oil, *Mar. Pollut. Bull.*, **110**(1), 343-353.

Ha, S.A. and You, M.Y., 2012, A study on treatment of a contaminated soil by oil using continuous system of high temperature heating element and microwave, *J. Soil & Groundwater Env.*, **17**, 8-12.

Lim, Y.K., Jung, C.S., and Han, K.W., 2012, Analysis of physical properties and total petroleum hydrocarbon for soil contamination, *Appl. Chem. Eng.*, **23**(6), 618-623.

Lim, Y.K., Jung, C.S., Han, K.W., and Jang, Y.J., 2014, Analysis of jet fuel for the judgment of soil pollutant, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(1), 27-33.

Lim, Y.K., Lee, E.Y., Seong, S.R., and Kim, J.R., 2016, Analysis of oil species of illegal disposed oil, *Appl. Chem. Eng.*, **27**(6), 664-668.

Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2016, Business act for quality standard, inspection method and inspection fee of petroleum product, 2016-20.

Ministry of Environment, 2015, Soil measurement network and real state of soil contamination, 93 p.

Ministry of Environment, 2016, Soil Environment Conservation Act, 2016-684.

Park, E.R., Lee, K.R., Seo, C.I., and Cho, C.H., 2012, A field study on the evaluation of slurping and bioaugmentation effect in petroleum contaminate area, *J. Soil & Groundwater Env.*, **17**, 32-38.

Pinedo, J., Ibáñez, R., Primo, Ó., Gómez, P., and Irabien, Á., 2014, Preliminary assessment of soil contamination by hydrocarbon storage activities: Main site investigation selection, *J. Geochem. Explor.*, **147**, 283-290.

Sexton, S. and Eyer, J., 2016, Leveling the playing field of transportation fuels : Accounting for indirect emissions of natural gas, *Energy Policy*, **95**, 21-23.