

분배성 추적자 시험법을 이용한 불균질 지반의 유류 오염도 평가 The Evaluation of Petroleum Contamination in Heterogeneous Media Using Partitioning Tracer Method

김은협¹⁾, Eunhyup Kim, 이성수²⁾, Sungsu Rhee, 박준범³⁾, Junboun Park

¹⁾ 서울대학교 건설환경공학부 석사과정, Graduate Student, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National Univ.

²⁾ 서울대학교 건설환경공학부 박사과정, Graduate Student, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National Univ.

³⁾ 서울대학교 건설환경공학부 교수, Professor, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National Univ.

SYNOPSIS : For the remediation of the subsurface contaminated by nonaqueous phase liquids(NAPLs), it is important to characterize the NAPL zone properly. Conventional characterization methods provide data at discrete points. To overcome the weak points of conventional characterization methods, the partitioning tracer method has been developed and studied. The average saturation of NAPL(S_n), which is the representative and continuous saturation value within contaminated site, can be calculated by comparing the transport of the partitioning tracers to that of the conservative tracer in the partitioning tracer method. In this study, the application of the partitioning tracer method in heterogeneous media was investigated. To represent the heterogeneous condition of subsurface, a two-dimensional soil box was divided into four layers and each layer contained different sized soils. Soils in the soil box were contaminated by the mixture of kerosene and diesel, and partitioning tracer tests were conducted before and after the contamination using methanol as conservative tracer and 4-methyl-2-pentanol, 2-ethyl-1-butanol, and hexanol as partitioning tracers. The response curves of partitioning tracers from contaminated soils were separated and retarded in comparison with those from non-contaminated soils. The contamination of soils by NAPLs, therefore, can be detected by partitioning tracer method considering these retardations of tracers. From our experiment condition, the average saturation of NAPLs calculated by partitioning tracer method using the methanol as conservative tracer and hexanol as partitioning tracer showed the highest accuracy, though all results were underestimated. Further studies, therefore, were needed for improving the accuracy using the partitioning tracer test in heterogeneous media.

Keywords : NAPLs contamination, NAPLs monitoring, Partitioning tracer method, Heterogeneous subsurface, Soil box experiment

1. 서론

국내의 다양한 산업분야에서 유류 사용이 증가함에 따라 지하 유류 저장시설 또한 증가하였다. 최근 노후화된 지하 유류 저장탱크로부터 다량의 유류누출은 지반환경 분야에서 큰 문제가 되고 있다. 유류는 지중에서 비수용상액체(nonaqueous phase liquid)상태로 존재하고 천천히 지하수로 흘러나와 장기간 토양과 지하수를 오염시키므로 환경과 인체에 악영향을 미칠 수 있다(Schwille, 1988). 효과적으로 지중 유

류 오염 정화기법을 적용하기 위해서는 정확한 유류 오염물질의 분포와 농도가 파악되어야 한다(Mackay: Cherry, 1989). 하지만, 기존의 유류 오염도 조사방법 중 하나인 시추조사법은 불연속적이고 단절된 실험 결과를 통해 오염도를 평가하기 때문에 전체 유류 오염지역에 대해 신뢰할 수 있는 오염도를 평가하기 어려운 단점이 있다(Brusseau et al., 1999). 이런 단점을 보완하기 위해 분배성 추적자 시험법(partitioning tracer method)이 최근 연구되고 있는데, 상대적으로 넓은 오염지역을 연속적이고 전체를 대표하는 오염도를 평가할 수 있다는 장점이 있다(Jin et al., 1995). 분배성 추적자 시험법은 대상 오염 지반에 다수의 주입정과 추출정을 설치하고 분배성 추적자와 비분배성 추적자를 동시에 주입한다. 주입된 분배성 추적자는 유류 오염지역을 통과하면서 유류 오염물질과 가역적으로 흡·탈착되면서 이동 속도가 비 분배성 추적자보다 지연된다. 이러한 지연 현상을 통해 오염 여부를 판단할 수 있고 오염량 또한 구할 수 있다.

현재까지 분배성 추적자 시험법에 대한 대부분의 연구는 입경이 동일한 균질한 지반조건에서 수행되었지만, 실제 지반은 입경이 다를 뿐만 아니라 흙의 구성이 불균질하고 이질적이다. 이러한 불균질 지반에서 서로 다른 입경의 층들은 간극비의 차이 때문에 투수계수와 유속이 다르고 결국 추적자와 오염물질의 접촉 시간을 감소시켜 분배성 추적자 시험법을 통해 구한 오염물질의 포화도가 과소평가될 가능성이 있다(Brusseau et al., 1999).

따라서, 본 연구는 수직적으로 불균질한 지반에서 분배성 추적자 시험법의 적용 가능성을 평가하기 위해 실내실험을 수행하였다. 수직적 불균질 지반을 2차원 소형 토조에 모사하고 분배성 추적자 시험법 이용해 유류 오염 여부를 판단하고 유류 오염물질을 정량적으로 분석하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구는 수직적 불균질 지반을 2차원 소형 토조에 모사하였다. 그림 1은 사용된 토조 모형을 나타낸다. 토조의 입구와 출구에 개폐밸브를 설치하였고, 균질한 물의 흐름을 유도하기 위해 입구와 출구 주변에 유리비즈(glass beads)를 넣고 다공질 판을 설치하였다. 수직적 불균질 지반을 모사하기 위해 입경이 다른 2개의 모래를 사용하여 토조를 4개의 층으로 나누었고, 사용한 흙의 기본 물성치는 표 1에 정리하였다. 토조의 누수 방지 및 포화대에서의 2차원 지하수 흐름을 모사하기 위해 벤토나이트를 사용하여 토조 상부를 밀봉하였다. Sudan IV로 염색된 등유와 디젤의 혼합액으로 토조 내부 흙을 오염시켰고, methanol을 비분배성 추적자로 4-methyl-2-pentanol, 2-ethyl-1-butanol 그리고 hexanol을 분배성 추적자로 사용하였다.

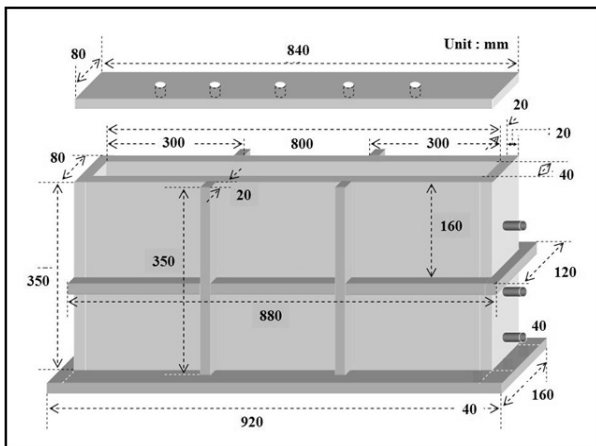


그림 1. 2차원 소형 토조 모형

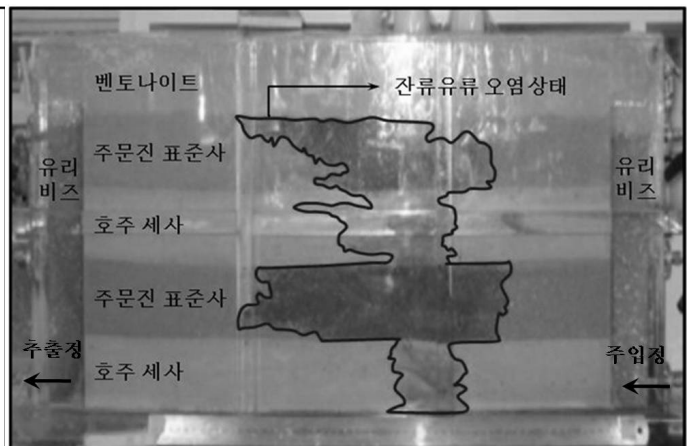


그림 2. 유류 혼합액에 의해 오염된 2차원 토조

표 1. 사용한 흙의 기본 물성치

| 흙의 종류 | 입경 크기(mm) | 곡률 계수 | 균등 계수 | 투수 계수(cm/sec) | 통일 분류 |
|---------|--------------|-------|-------|----------------------|---------|
| 주문진 표준사 | 0.25 ~ 0.85 | 1 | 1.5 | 5.0×10^{-3} | SP |
| 호주 세사 | 0.075 ~ 0.25 | 1.1 | 2.3 | 2.3×10^{-4} | SP - SM |

2.2 실험 방법

2.2.1 분배계수 실험

농도가 100, 200, 400, 600, 800mg/L인 4-methyl-2-pentanol, 2-ethyl-1-butanol 그리고 hexanol을 각각 준비한다. 등유와 디젤의 혼합액 10mL와 준비된 추적자 수용액 10mL을 20mL 바이알에 넣고, 회전식 교반기에서 24시간 교반한다. 교반 후 1500rpm으로 15분 동안 원심분리기를 사용해서 수용액상과 비수용액상으로 분리한다. 수용액상에서 2mL를 추출해서 가스크로마토그래피를 사용해서 농도를 분석하여 추적자의 분배계수를 계산한다.

2.2.2 분배성 추적자 실험

유리비즈, 다공질 관과 오염물질 주입정을 2차원 소형 토조 내에 설치하고, 호주 세사와 주문진 표준사를 수평적으로 교대로 2번씩 각각 넣어서 각 층의 높이가 7.5cm인 4개의 층을 구성한다. 모래층 최상단부를 벤토나이트로 밀봉한 후 아래서부터 증류수로 포화시킨다. 첫 번째 분배성 추적자 시험법을 위해 600mg/L의 농도로 각각 혼합된 methanol, 4-methyl-2-pentanol, 2-ethyl-1-butanol 그리고 hexanol을 4.25mL/min의 속도로 2시간 동안 주입한 후 증류수를 동일한 속도로 다시 주입하고 1시간 단위로 추출점에서 유출수를 채취하였다. 유류 오염을 위해 등유와 디젤 혼합액을 토조에 주입 후 증류수를 주입하여 일정량의 잔류 유류 오염상태를 유도하였다. 그림 2는 유류에 의해서 오염된 2차원 토조 모형을 나타낸다. 유류 오염 후 두 번째 분배성 추적자 시험을 위해 첫 번째 분배성 추적자 시험법과 동일한 농도의 추적자 혼합액을 1.6mL/min의 속도로 6시간 동안 주입한 후 증류수를 동일한 속도로 실험종료시까지 주입하였다. 시료를 1시간 단위로 채취를 하고, 가스크로마토그래피를 사용해서 농도를 분석하였다. 잔류 유류의 포화도(S_n)는 Jin(1995)등이 제안한 식 (1)을 통해서 계산하였다.

$$S_n = \frac{\bar{t}_1 - \bar{t}_2}{(K_{N,W}^2 - 1)\bar{t}_1 - (K_{N,W}^1 - 1)\bar{t}_2} \quad (1)$$

여기서 \bar{t}_1 과 \bar{t}_2 는 추적자 1과 2의 평균체류시간이고, $K_{N,W}^1$ 와 $K_{N,W}^2$ 은 유류와 물 사이의 추적자 1과 2의 분배계수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분배계수 실험

물과 유류 혼합액 사이에서 추적자의 분배 특성을 파악하기 위해서, 수용액에서의 추적자 농도 변화에 따른 유류 혼합액에 녹아 있는 추적자의 농도를 그림 3에 나타내었다. 실험결과 수용액에 녹은 추적자 농도와 유류 혼합액에 녹은 추적자 농도는 선형관계임을 확인하였고, 회귀 직선의 기울기로부터 물

과 유류 혼합액의 분배계수가 계산되었다. 계산된 4-methyl-2-pentanol, 2-ethyl-1-butanol 그리고 hexanol의 분배계수는 각각 2.18, 3.04 그리고 3.76이었고, 모든 결과 값의 회귀계수는 0.997 이상으로 높은 신뢰도를 나타내었다.

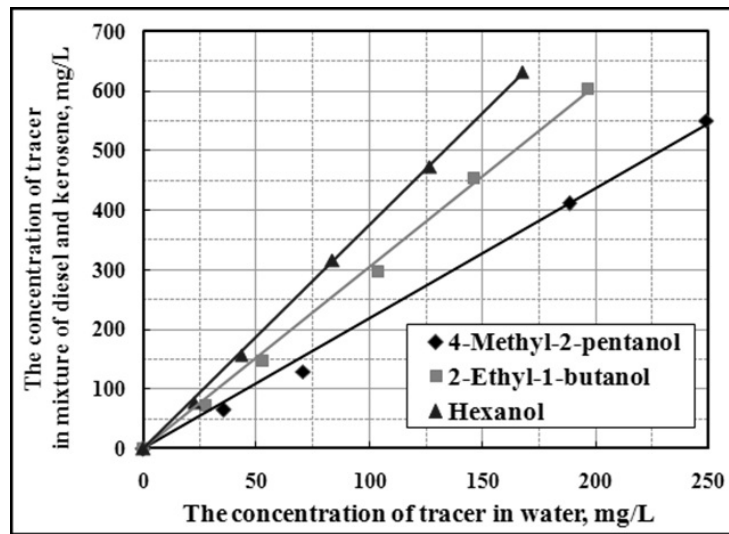


그림 3. 유류 혼합액과 물 사이의 분배성 추적자의 분배특성

3.2 분배성 추적자 실험

그림 4는 유류 오염 전 2차원 토조에서 유출되는 추적자들의 응답곡선을 그림 5는 유류 오염 후 추적자들의 응답곡선을 나타낸다. 오염 전의 응답곡선은 모든 추적자가 동일한 속도로 유출된 반면, 오염 후의 응답곡선에서는 분배성 추적자가 유류 혼합물과의 반응으로 분리 및 지연되어서 유출되었다. 오염 후의 응답곡선에서 평균체류시간(mean residence time)은 1차 모멘트 방법으로 구해졌으며, 분배 계수가 큰 추적자일수록 유류와의 반응성이 커 평균체류시간이 증가함을 확인할 수 있었다(Jin et al., 1995). 표 2에는 추적자에 대한 각각의 평균체류시간을 나타내었다. Methanol의 평균체류시간에 비해 4-methyl-2-pentanol는 15%, 2-ethyl-1-butanol는 18% 그리고 hexanol는 19% 지연되었다. 잔류 유류의 포화도는 식 (1)을 이용해서 계산되었고, 표 3에는 계산된 포화도와 실제 주입한 포화도를 비교하였다. 수직적 불균질 지반이 등유와 디젤의 혼합액으로 오염되었을 경우, methanol과 hexanol을 통해 계산한 유류오염도가 가장 높은 정확도를 보였지만 계산된 잔류 유류의 포화도(S_n)는 실제 주입한 값에 비해서 24~39% 과소평가됨이 확인되었다.

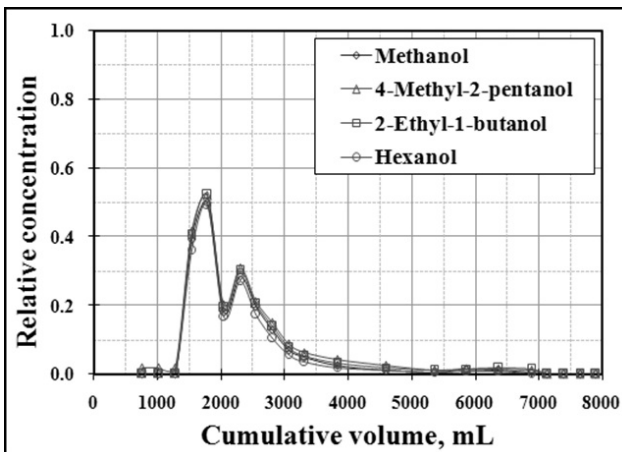


그림 4. 오염 전의 추적자의 응답 곡선

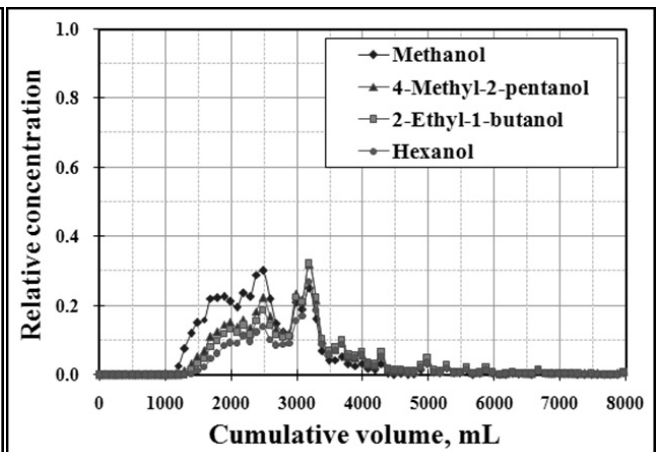


그림 5. 오염 후의 추적자의 응답 곡선

표 2. 오염 후 응답 곡선으로부터 구한 평균 체류시간(단위 mL)

| Contaminant | Tracer | | | |
|-------------------|----------|---------------------|-------------------|---------|
| | Methanol | 4-Methyl-2-Pentanol | 2-Ethyl-1-Butanol | Hexanol |
| Kerosene + Diesel | 2322 | 2717 | 2838 | 2873 |

표 3. 등유와 디젤 혼합액의 잔류 유류의 포화도(S_n)의 측정치과 예측치

| Contaminant | Estimated S_n | | | Measured S_n |
|-------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------|----------------|
| | Methanol + 4-Methyl-2-Pentanol | Methanol + 2-Ethyl-1-Butanol | Methanol + Hexanol | |
| Kerosene + Diesel | 0.061 | 0.057 | 0.071 | 0.093 |

4. 결론

본 연구에서는 실내 2차원 소형 토조와 입경이 다른 2개의 모래를 사용해 수직적으로 불균질한 지반을 모사하였고 유류 오염 전·후에 분배성 추적자 실험을 각각 수행하였다. 오염 전·후에 분배성 추적자 실험법으로부터 구해진 응답 곡선들의 비교를 통해 오염 후 분배성 추적자의 분리현상이 확인되었고, 이를 통해 흙의 오염 여부는 분배성 추적자 실험법을 통해 정성적으로 판단될 수 있음을 확인하였다. Jin(1995)등이 제안한 식을 이용해 잔류 유류의 포화도(S_n)를 계산하였고 실제 주입한 포화도와 비교·분석하였다. 실험 결과, methanol과 hexanol을 추적자로 사용하여 유류오염도를 예측한 경우가 다른 추적자를 사용한 경우보다 정확도가 높았다. 하지만 지반의 수직적 불균질 조건을 모사한 분배성 추적자 실험 결과, 모든 유류 오염도가 과소평가되었다. 정확도를 높이기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 향후 가능한 추가적인 연구를 제시하면 다음과 같다.

1. 유속이 빠르면 추적자와 유류 오염물질과의 반응이 저해될 수 있고 오염물질의 포화도가 과소평가될 수 있다. 따라서 유속을 느리게 변화시켜서 추가적인 실험을 수행할 필요가 있다.
2. 실제 현장에서 실시하는 분배성 추적자 시험법을 모사하기 위해 다 심도의 주입정과 추출정을 설치하고 층별로 분배성 추적자를 주입하여 실험할 필요가 있다. 이런 과정을 통해 불균질한 지반의 조건은 다수의 균질 지반 조건으로 실험될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 서울대학교 SIR BK21 (안전하고 지속가능한 사회기반건설)사업단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Brusseau, M. L., Nelson, N. T., and Cain, R. B.(1999), "The partitioning tracer method for In-situ detection and quantification of immiscible liquids in the subsurface", *ACS symposium series*, Vol. 725, pp.208~225.
2. Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D. C., Pope, G. A., Sepehrnoori, K., and Tilburg, C. E.(1995), "Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids", *Water Resources Research*, Vol. 31, No. 5, pp.1201~1211.

3. Mackay, D. M., and Cherry, J. A.(1989), "Groundwater contamination: Pump and-treat remediation", *Environmental Science and Technology*, Vol. 23, No. 6, pp.630~636.
4. Mercer, J. W., and Cohen, R. M.(1990), "A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation", *Contaminant Hydrology*, Vol. 6, pp.107~163.
5. Rhee, S. S., and Park J. B.(2008), "A 2-dimensional experiment on the partitioning tracer test for detecting and quantification of petroleum contamination in aquifer", *Geo-Environmental engineering 2008*, Vol. 8, pp.33~37.
6. Schville, F. (1988), *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media*, Lewis Publishers.