

휘발에 의한 가솔린 성분의 조성 및 용해도 변화특성

Solubility Change of Gasoline Components Under Evaporation

염익태(Ick - Tae Yeom)* · 이상현(Sang - Hyun Lee)* ·

염혜정(Hae - Jung Yeom)* · 안규홍(Kyu - Hong Ahn)*

요 약 : 회분식 실험을 통해 가솔린의 용해거동을 살펴보았다. 먼저 가솔린 중 상평형에 이르기까지 개별성분들의 용해 kinetics를 살펴보았으며 평형에 도달한 후 각각의 용해도를 Raoult의 법칙을 이용하여 설명하고자 하였다. 또한 서로 다른 정도로 휘발시켜 가솔린의 조성을 변화시킨 후 개별성분들과 TPH의 용해도를 측정하여 비교하였다. 정적인 상태에서 가솔린의 개별성분들의 용해 kinetics는 일정한 양상을 보였으나 다만 첨가제로 사용된 MTBE의 경우 다른 성분들에 비해 평형도달시간이 길었다. 가솔린과 물의 상평형 상태에서 가솔린 개별성분들의 분배계수는 각각의 단일물질 용해도와 log-log 선형관계를 보였으나 가솔린을 이상용액으로 간주해서 Raoult의 법칙을 적용했을 경우보다는 약간 낮은 경향을 보였다. 가솔린에 있는 개별물질들의 농도는 휘발정도가 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데 물로의 용해도 변화도 이와 거의 일치하는 양상을 보였다. 휘발정도가 증가할수록 용출농도는 초기에 급격히 감소하다가 이후 점근적으로 감소하는 경향을 보였으며 BTEX 등 독성이 높은 지하수오염 규제물질들의 용출농도는 더욱더 빠르게 감소하였다. 이러한 결과를 가솔린 누출로 인한 지하수 오염의 시나리오에 적용해 볼 때 휘발에 의한 가솔린 제거는 지하수 오염의 잠재성과 오염된 지하수의 독성을 효과적으로 저감시키며 그 정도는 가솔린 절대량의 제거효율보다도 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

Abstract : Batch experiments were conducted to study the dissolution behavior of gasoline components. First, the dissolution kinetics of gasoline components and the applicability of Raoult's law in predicting their solubilities were investigated. In addition, the effects of compositional change of gasoline due to evaporation on the solubilities of individual components and TPH were determined. The kinetics of gasoline-water mass transfer was found to be very similar for most components except for MTBE, which is a major additive for commercial gasoline. At equilibrium, the gasoline-water partitioning coefficients of individual components showed a log-linear relationship with their pure solubilities, though the slope was a little less than that predicted by Raoult's law. The concentrations of the individual components in the gasolines concentrated by volatilization could be characterized by the initial increase followed by substantial decrease. Almost the same behavior was observed for their solubilities. The total solubility (TPH) of gasoline decreased rapidly with the initial volume reduction and gradually decreased afterwards. The solubilities of BTEX, the major regulatory compounds, decreased even faster than the TPH solubilities. It was concluded that the compositional change of gasoline by volatilization may greatly affect their leaching potential and the toxicity of the contacting groundwater. The toxicity reduction efficiency by evaporating gasoline could be much more than the mass removal efficiency.

서 론

유류성분에 의한 토양오염의 위해성을 평가함에 있어 일차적으로 고려되어야 할 점은 오염원으로 인한 지하수 또는 토양공기 등 유동상 매체의 오염가능성이라고 할 수 있다. 왜냐하면 이러한 유동상 매체가 바로 오염물질이 인간이나 여타 생태계로 흡수되는 경로를 구성하고 있기 때문이다. 따라서 오염토양의 처리목표도 오염토양으로 인한 지하수나 공기층의 오염잠재

성을 저감하는데 있다고 할 수 있다.

가솔린은 석유성분 중 비점이 가장 낮은 성분들로 물에 용해도나 휘발성이 가장 크며 토양환경하에서도 디젤이나 벵커C 유 등 여타 유류성분들에 비해 유동성이 가장 크다고 할 수 있다. 이러한 점에서 가솔린에 의한 토양오염은 오염으로 인한 단기적 위해성이 가장 높다고 할 수 있다. 토양으로 방출된 가솔린은 대부분은 토양 불포화층(vadose zone)에 잔류포화상태(residual saturation)로 남게되며 다량이 방출되었을 경우에는 지하수면에까지 이르러 지하수면 위에 축적되어 이후 지하수면의 구배(hydraulic gradient) 방향을 따라 천천히 이동하게 된다.

*한국과학기술연구원(Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea)

이 때 토양불포화층의 잔류가솔린은 빗물 등 지상으로부터 유입되는 침투수를 오염시키게 되며 지하수면과 맞닿아 NAPL (nonaqueous phase liquid) 상태로 존재하는 있는 가솔린은 지하수의 장기적 오염원으로 작용한다. 또한 가솔린의 휘발에 의한 토양공기층의 오염은 인근 지상의 대기를 오염시키거나 지하수 오염의 확산에 기여한다. 가솔린의 높은 유동성은 오염으로 인한 위해성을 높이기는 하지만 한편으로는 오염지역의 처리를 상대적으로 수월하게 한다. 즉 오염원인 오염토양을 직접 굴착하여 처리하지 않아도 가솔린의 높은 유동성을 이용하여 유동매체를 순환시키는 방법으로 간접적인 처리가 가능하다. 가장 많이 이용되는 방법으로는 가솔린의 높은 휘발성을 이용하여 토양 중 공기를 순환시켜 처리하는 토양증기추출법(soil vapor extraction) 또는 soil venting 등의 방법 등을 들 수 있다. 이러한 처리방법에 있어 흔히 문제가 되는 점은 과연 정화효율을 어떻게 평가하고 정화목표를 어디까지 둘 것인가 하는 점이다. 토양증기추출법 등 정화방법의 실질적인 효율성은 가솔린 절대량의 제거에 의해서 평가되기보다는 지하수로의 침출과 이로 인한 지하수 오염을 어느 정도 억제할 수 있는지에 초점이 맞추어져야 한다. 이 때 중요하게 고려되어야 할 점은 가솔린이 단일 물질이 아니라 물리적 특성이 다른 많은 개별물질들의 복합체라는 점이다. 토양증기추출법과 같이 휘발에 의해 토양 중 가솔린을 제거할 때 자연히 휘발성이 높은 물질들이 상대적으로 휘발성이 낮은 물질들보다 먼저 제거되며 이는 잔류가솔린의 물질 조성을 바꾸게 되어 가솔린의 침출특성을 변화시키게 된다. 따라서 휘발에 의한 오염토양의 처리시 가솔린 총량의 제거 자체보다도 가솔린의 침출특성의 변화에 따른 지하수 오염정도의 잠재적 변화를 예측하는 것이 필요하고 이에 따라 정화전략과 정화목표를 설정하는 것이 필요하다.

본 연구는 휘발에 의한 가솔린 물질구성 변화가 가솔린 개별 성분들의 용해도 및 총 침출량의 변화에 미치는 영향을 정량적으로 분석하고자 하였다. 먼저 각각의 탄화수소들이 복합체인 가솔린으로 존재할 때의 용해도와 단일물질로 존재할 때의 용해도(intrinsic solubility)와의 관계를 Raoult의 법칙을 적용하여 고찰하였다. 또한 휘발에 의한 가솔린 성분조성의 변화가 개별 성분과 전체 탄화수소의 용해도에 미치는 영향을 살펴보고 Raoult의 법칙의 적용범위를 살펴보고자 하였다.

이론적 고찰

복합적 오염물질이 NAPL상으로 존재할 때 개별물질들의 용해도는 개별물질들의 NAPL과 물 사이 열역학적 평형관계에 의해 설명되어 질 수 있다. 즉 개별물질이 순수한 액상으로 존재할 때를 기준으로 할 때 평형상태에서 서로 다른 상(phase)에서 개별물질의 activity는 일정하며(Raoult's law convention) 다음과 같이 나타낼 수 있다(1).

$$\gamma_i^N x_i^N = \gamma_i^w x_i^w \quad (1)$$

여기서 γ 는 activity coefficient를, x 는 몰분율을 각각 나타내며 i 는 개별성분을, w 는 각각 NAPL과 물을 나타낸다. 포화상태에서 가솔린 성분들의 물에의 용해도는 상대적으로 낮

기 때문에 γ_i 가 같이 녹아있는 다른 성분들에 의해 영향을 받지 않는다고 가정했을 때 γ_i^w 는 해당물질이 단일물질로 존재할 때의 몰비 용해도(x_i^*)에 의해 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\gamma_i^w x_i^* = \gamma_i^N x_i^N = 1 \quad (2)$$

$$\gamma_i^w = \frac{1}{x_i^*} \quad (3)$$

윗첨자 p 는 단일물질로 존재하는 상태를 나타낸다. NAPL상에서 성분 i 의 거동을 이상용액에서의 거동으로 볼 때 γ_i^N 은 1이 되고 식 (1)과 (3)으로부터 x_i^w 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$x_i^w = x_i^* x_i^N \quad (4)$$

용해도의 단위를 일반적인 농도단위(mol/L)로 바꾸면;

$$C_i^w = C_i^* f_i^N \frac{MW_N}{MW_i} \quad (5)$$

여기서 C 는 몰농도를, f_i^N 은 NAPL중 i 의 무게비를 나타내며 MW_i , MW_N 은 i 의 분자량과 NAPL의 평균 분자량을 각각 나타낸다. 가솔린에서 개별성분의 용해양상이 위와 같이 Raoult의 법칙을 적용할 수 있다면 가솔린 중 개별성분의 함량과 가솔린의 평균분자량으로부터 개별성분의 용해도를 추정할 수 있다. 한편 가솔린 성분의 용해를 물과 가솔린사이의 분배로 나타낼 경우 개별성분의 분배계수(K_{gw})는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{gw} = \frac{C_i^g}{C_i^w} = \frac{\rho_g}{C_i^* MW_g} \quad (6)$$

ρ_g 와 MW_g 은 각각 가솔린의 밀도(g/L)와 평균 분자량을 나타낸다. 식 (6)으로부터 K_{gw} 와 다음과 같이 C_i^w 가 로그스케일의 선형관계를 갖고 있음을 알 수 있다.

$$\log K_{gw} = -\log C_i^* - \log \left(\frac{MW_g}{\rho_g} \right) \quad (7)$$

실험 방법

정적 상태에서의 용해속도 측정

가솔린과 물이 접촉하고 있을 때 가솔린 성분들의 용해되는 속도를 측정하기 위하여 정적인 상태에서 시간에 따른 각 성분들의 용해도를 측정하였다. 먼저 일련의 40 ml vial에 증류수 30 ml를 넣고 상업용 가솔린(무연, e-max, 한화(주)) 3 ml를 물과 섞이지 않도록 조심스럽게 첨가한 뒤 각각 teflon septum과 screw cap으로 밀폐하였다. 준비된 vial을 가만히 거꾸로 세워두고 일정시간(1, 2, 4, 8 hours, 2, 7, 10, 30 days)경과후 각각 3개의 vial을 취하여 유리주사기를 사용, vial 하단부의 물 20 ml씩을 뽑아서 별도의 vial로 옮기고 CS₂(Sigma Co.) 2 ml로 약 10시간 동안 추출하였다. 추출기간중의 교반은 end-over-end방식의 shaker(20 rpm/min)를 별도 제작하여 사용하였다. 추출이 끝나면 완전히 물과 분리되어 있는 상태에서 CS₂층을

취하여 Na₂SO₄(-anhydrous) 분말로 수분을 제거한 후 GC-FID 로 분석하였다.

가솔린 성분 변화에 따른 용해도 측정

휘발에 의한 가솔린의 조성변화를 모사하기 위하여 비이커에 각각 15, 30, 60, 120 ml의 가솔린을 넣고 8 ml/ 눈금에 도달할 때까지 후드 안에서 자연 휘발시켰다. 원하는 만큼 휘발시킨 후 잔류가솔린 중 정확히 7 ml을 취하여 미리 무게를 측정된 20 ml vial에 넣고 밀봉 보관하다 용해도 실험에 사용하였다. 나머지 가솔린 시료의 일부와 CS₂용액을 이용하여 가솔린 조성분석을 위한 시료(≈8000 mg gasoline/L)를 만들고 GC로 분석하였다. 각 가솔린의 비중은 vial에 가솔린을 넣은 후 무게차이를 이용하여 측정하였다. 가솔린 조성변화에 따른 용해도 측정실험은 서로 다른 정도로 휘발시킨 네 가지 가솔린 시료와 휘발시키지 않은 상태의 가솔린 등 모두 다섯 가지의 가솔린 시료를

사용하였다. 일련의 40 ml screw-cap vial에 증류수 30 ml씩을 넣고 다섯 가지 가솔린 시료 3 ml을 각각 3개의 vial에 넣고 end-over-end shaker로 혼합하였다. 혼합을 시작한지 2시간 경과 후 각 vial을 취하여 원심분리기(2000×g)로 30분 동안 원심분리하여 물과 가솔린 층을 완전히 분리하였다. 분리된 물 층에서 물 20 ml을 뽑아낸 뒤에 CS₂ 2 ml로 추출하여 가솔린성분을 분석하였다.

가솔린 성분 분석

가솔린 성분분석은 autosampler와 FID가 장착된 GC(HP 6890)를 이용하였으며 HP Chemstation이 설치된 컴퓨터로 크로마토그램 데이터의 획득 및 분석을 수행하였다. 사용된 칼럼과 구체적인 분석조건은 Table 1에 요약되어 있다.

가솔린의 정량은 총량지표로서 TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)와 개별성분들의 정량으로 나눌 수 있는데 TPH는 가솔린 표준용액을 만들어 농도와 크로마토그램상의 총면적(solvent 및 internal standard 면적 제외)과의 정량선을 작성하여 계산하였으며 개별물질에 대해서는, BTEX의 경우 표준물질(Supelco Co.; BTEX-mix)을 이용하여, 기타성분은 TPH와 총면적과의 비율을 고려하여 정량하였다(2). Internal standard로는 dodecane(300 mg/L)를 이용하였다. Figure 1에 전형적인 가솔린 용액(CS₂)의 크로마토그램과 물에 용해정량한 개별성분들의 피크를 보였다.

Table 1. Conditions and column information for GC analysis

검출기	FID
column	HP-1(25 m×0.2 mm ID, 0.33 μm film)
injector temperature.	300°C
detector temperature.	300°C
oven temperature program	step 1: 35°C(5 min) to 100°C at 4 °C/min step 2: 100°C(2 min) to 280°C at 20 °C/min
flow rate	0.7 ml/min
split ratio	20:1
carrier gas	N ₂

결과 및 고찰

가솔린 성분의 용해 kinetics

정적인 상태에서의 시간에 따른 가솔린 성분들의 용해양상을 살펴보고 그 결과를 Figure 2에 보였다. 가솔린과 물과의 접촉면적을 기준으로한 specific surface area(접촉면적/물부피)는 1.4

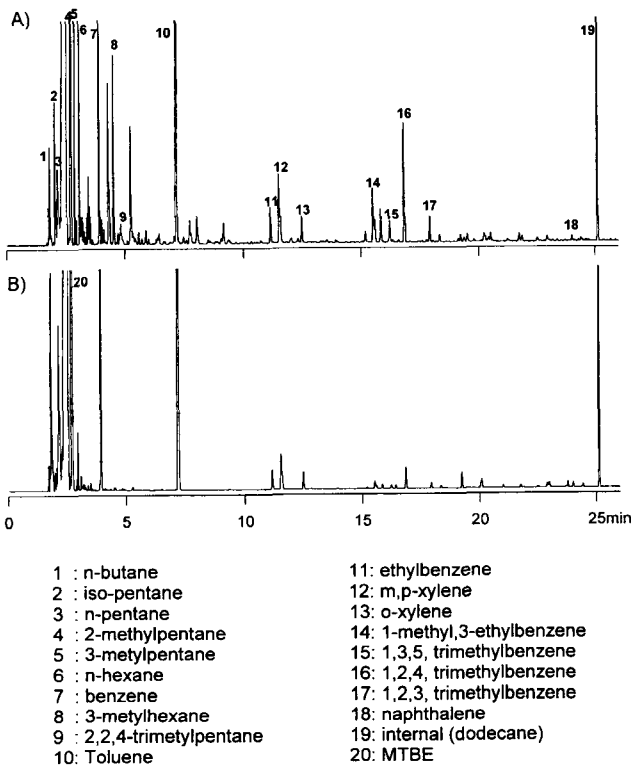


Figure 1. Typical GC chromatograms of gasoline (A) and gasoline leachate (B).

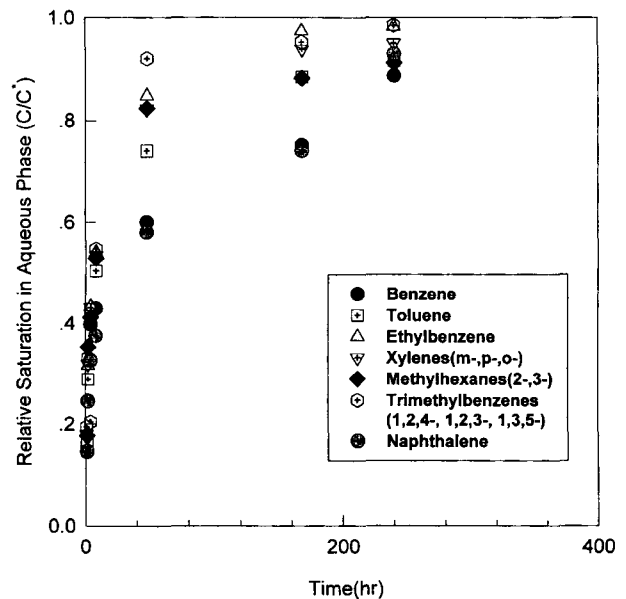


Figure 2. Dissolution kinetics of gasoline components under static equilibration.

cm⁻¹로 고정되었다. 가솔린대부분의 탄화수소성분들의 시간에 따른 용해의 kinetics는 약간의 차이는 있으나 전체적으로 거의 비슷한 양상을 보이고 있다. 대략 240시간 경과후에는 모든 성분들이 평형상태에 근접하는 모습을 보여주고 있다. 다물질 NAPL(nonaqueous phase liquid)에서 개별성분들의 동일한 물질전이 kinetics는 보통 'surface renewal mass transfer model'에 의해 설명되어지고 있다(3). 이 모델에 의하면 NAPL로부터 물로의 물질전이는 이 두상의 경계면 근처에서 NAPL과 물의 얇은 층사이의 즉각적인 평형이 이루어진 후에 포화된 이 물 층이 그 아래의 좀더 희박한 층에 의해 계속적으로 교체되는 것으로 설명되어 진다. 따라서 개별성분들의 물리화학적 특성이 다르다 하여도 상대적인 평형도달정도는 동일하게 된다. 즉 비평형 상태에서의 개별성분들의 상대적 농도분포는 비평형 정도와 상관없이 평형상태에서의 그것과 동일하다는 것이다. 하지만 이러한 모델이 상업용 가솔린의 모든 성분에 다 적용될 수 있었던 것은 아니다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 가솔린의 첨가제로 사용되고 있는 MTBE(methyl-tert-butyl ether)의 용해평형 도달속도는 여타 성분들보다 현저히 느린 것으로 나타나고 있다. 이러한 현상은 MTBE의 용해도가 36,000 mg/L로 여타 가솔린 성분들보다 워낙 높기 때문에 'surface renewal model'의 시나리오에 있어서 물 경계면 층이 교체되는 주기 내에 평형에 도달하지 못하는 것으로 볼 수 있다. 또하나의 가능성은 NAPL상 내에서의 물질전이가 율속단계로 작용하는 경우이다. 즉, 경계면 근처의 NAPL에서 MTBE가 소모(용해)되는 속도가 워낙 빠르기 때문에 이를 보충해 주기 위한 bulk NAPL에서 경계면으로의 물질전이 속도가 이를 따라가지 못해 경계면 근처의 NAPL 층에 농도구배가 형성될 수 있다는 점이다. 한편 총량지표인 TPH도 MTBE와 비슷한 용해양상을 보이고 있는데 예를 들어 여타 탄화수소 성분들이 48시간 경과후에 평형값의 80% 수준에 도달한 반면 TPH는 40% 정도밖에 포화되지 못한 것으로 나

타났다. TPH의 이러한 거동은 기본적으로 용해되는 TPH의 80% 정도가 MTBE이기 때문에 MTBE의 거동이 반영된 것으로 보인다. MTBE를 제외한 TPH의 경우(Figure 3) 개별 탄화수소류의 경우와 거의 유사한 용해거동을 보이고 있는 점을 이를 확인해 주고 있다.

가솔린 성분의 용해도

가솔린-물 평형상태에서 개별성분들의 농도분포와 가솔린-물 분배계수(K_{gw}), 그리고 각 성분들의 소수성(hydrophobicity)을 나타내는 지표인 K_{ow}(octanol-water partitioning coefficient)를 Table 2에 정리하였다. 전체적으로 K_{gw}는 K_{ow}에 비례하는 관계를 보였으며 MTBE의 경우 가장 낮은 값을 나타내었다. 용해된 TPH 농도 1700 mg/L중의 MTBE가 대부분(80%)을 차지하였으며 벤젠, 톨루엔이 각각 7.6% 정도로 이 세 가지 물질이 전체 TPH의 95% 이상을 차지하였다. 가솔린 중 MTBE, 벤젠, 톨루엔의 농도가 각각 3%, 3.5% 13.4%로 모두 합쳐도 20% 정도인 점을 고려할 때 이 세 가지 물질의 유동성이 여타 가솔린 성분들보다 특히 높으며 지하수 오염을 관리함에 있어 주요 대상이 되어야 함을 알 수 있다. 한편 K_{gw}와 단일물질로 존재할때의 용해도(S)를 Figure 4에 로그스케일로 나타내었는데 naphthalene과 trimethylhexane을 제외한 모든 물질들에 대해 로그값 0.1 이내의 선형관계를 보였으며 기울기도 1에 매우 근접하는 값을 보였다. 이것은 가솔린중 개별성분들의 용해도가 Raoult의 법칙에 의해 비교적정확히 예측될 수 있음을 의미한다. 다만 Raoult의 법칙을 적용함에 있어 가솔린을 이상용액으로 보는 가정(Eq. 3에서 γⁱ=1)에서 생기는 약간의 오차와 가솔린의 정확한 분자량을 측정하기가 어렵다는 점이 오차원으로 작용할 수 있으며 이는 logK_{gw}와 logS 도표에서 y절편값의 편차로 나타나게 된다.

휘발에 의한 조성 변화시 용해도 변화

휘발에 의해 가솔린을 각각 2, 3.7, 7.7, 11.4배로 농축시켰을 경우 잔류가솔린의 조성과 용해도를 Table 3에 요약하였다. 한편 가솔린 성분들의 상대적인 조성변화를 보기 위해 휘발 후 농도를 휘발전 농도와와의 비로 Figure 5에 나타내었다. 쉽게 예상할 수 있듯이 휘발정도가 증가할수록 휘발성이 높은 물질들은 농도가 감소하였으며 휘발성이 낮은 물질들의 농도는 증가하였다. 중간정도의 휘발성을 갖고있는 물질들은 초기에는 증가하다가 나중에 감소하는 양상을 보였다. 가솔린의 비중은 휘발에 따라 미세하게 증가하는 경향을 보이거나 그 정도는 크지 않았다. Figure 5에 나타난 곡선들의 기울기는 가솔린의 평균 증기압과 개별물질들의 증기압의 비를 나타내는 것으로 양의 기울기는 개별물질의 증기압이 가솔린의 평균 증기압보다 적은 것을, 음의 기울기는 그 반대를 각각 나타내고 있다. 한편 휘발에 의해 가솔린의 조성이 변화하였을 때 개별물질들의 평형용출농도의 변화를 보면(Figure 6) 가솔린의 조성변화와 거의 같은 경향을 보임을 알 수 있다. 다만 개별성분들의 초기용출농도 대비 용출농도는 가솔린 중 농도변화 비율보다는 낮은 경향을 보이는데 휘발정도가 증가할수록 이 차이는 증가하는 경향을 보인다. 이것은 기본적으로 개별성분의 용출농도가 Raoult의

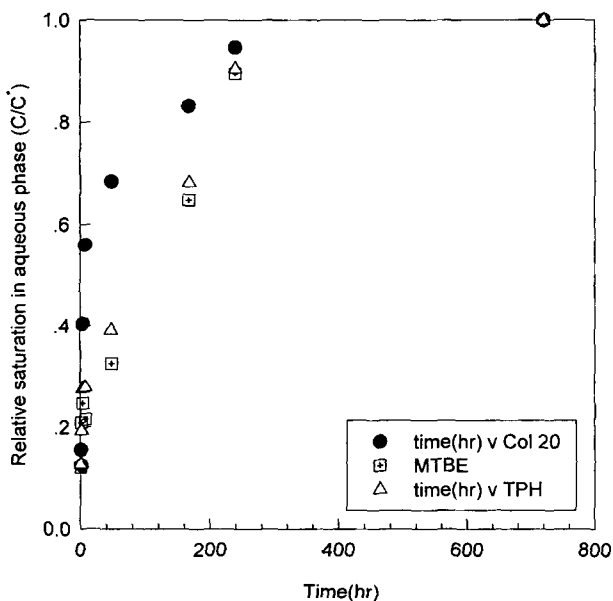


Figure 3. Dissolution kinetics of MTBE and gasoline-TPH under static equilibration.

Table 2. Solubilities and gasoline-water partitioning coefficients for individual compounds

Compounds	MW	wt(%) in gasoline (measured)	wt(%) in gasoline(5) (reported range)	Pure Solubility (4) (mg/L)	Solubility in gasoline-water system (mg/L)	logK _{gw} (M/M)	logK _{ow} (4)
TPH	100	100	-	-	1699.7±(35.0*)	2.64	-
n-butane	58.12	1.73	-	-	9.60±(0.12)	3.11	-
iso-pentane	72.15	3.17	-	48.5	2.83±(0.01)	3.91	3.11
n-pentane	72.15	2.87	-	41.0	17.7±(0.32)	3.06	3.45
3-methylpentane	86.18	1.84	-	12.9	0.62±(0.08)	4.28	3.6
MTBE	88	2.5	0	36200	1366.5±(26.1)	1.13	0.94
n-hexane	86.17	1.99	0	11.0	0.61±(0.0)	4.37	4.0
benzene	78.11	3.51	1.8-5	1780	123.8±(1.46)	2.31	2.13
3-methylhexane	100.2	2.23	0	4.00	0.13±(0.0)	4.10	-
toluene	92.1	13.42	14.86	515	126.8±(2.65)	2.89	2.73
ethylbenzene	106.2	0.79	4.6	152	1.98±(0.05)	3.46	3.15
m,p-xylene	106.2	2.07	16.71	198	5.01±(0.13)	3.48	3.18
o-xylene	106.2	0.60	6.27	175	1.57±(0.21)	3.46	3.12
1,3,5-triethylbenzene	120.2	0.68	1.32	48.9	0.48±(0.01)	4.01	3.71
1,2,4-triethylbenzene	120.2	2.59	4.9	56.0	2.14±(0.60)	3.94	3.63
1,2,3-triethylbenzene	120.2	0.55	0.73	69.0	0.60±(0.01)	3.82	3.60
naphthalene	128	0.14	-	31.0	0.42±(0.01)	3.40	3.34

* : numbers in the parenthesis are the standard deviations of triplicates

법칙에 의해 가솔린중의 물비에 비례하기 때문이다. 즉 휘발이 오래 진행이 되면 될수록 저분자물질들이 제거되면서 잔류가솔린의 평균 분자량은 증가하고 따라서 개별성분의 물비는 무게비에 비해 상대적으로 감소하게된다. Eq. 1로부터 서로 다른 조성의 가솔린으로부터 물로의 용출농도비는 다음과 같이 주어진다:

$$\frac{\{C_i\}_w^I}{\{C_i\}_w^{II}} = \frac{\{x_i\}_g^I}{\{x_i\}_g^{II}} = \frac{\{C_i\}_g^I}{\{C_i\}_g^{II}} \frac{\{V_M\}_g^I}{\{V_M\}_g^{II}} \quad (8)$$

여기서 i는 개별성분을, 윗첨자 I, II는 조성이 서로 다른 가솔

린을 각각 나타낸다. 아래첨자 w, g는 물과 가솔린 상을 각각 나타낸다. $\{x_i\}_g$ 는 가솔린 중 i의 몰분율을 나타내는데 i의 몰농도($\{C_i\}_g$)와 가솔린의 평균몰부피($\{V_M\}_g$)와의 곱으로 나타내었다. 가솔린의 밀도변화가 미미한 경우 가솔린의 평균 분자량 증가는 몰부피의 증가를 의미하며 용출농도비는 가솔린 농도비보다 그만큼 작게 된다. Figure 7은 각각의 휘발후 잔류 가솔린으로부터 개별 성분들의 용해정도를 비교한 것이다. 용해되는 총량(TPH)은 휘발에 의한 부피감소에 따라 초기에 급속히 감소하며 이후 점진적으로 감소하는 양상을 보여주고 있다. 초기에는 MTBE가 용출성분의 대부분을 차지하고 있으나 휘발이 진행될수록 trimethyl benzene류와 이보다 비점이 높은 탄화수소류가 대부분을 차지하고 있다.

가솔린에 의해 오염된 토양의 관리에 있어서 가장 중요한 기준은 오염으로 인한 지하수 오염잠재성과 오염된 지하수에 의한 위해성이라고 할 수 있다. 가솔린 조성변화에 따른 용해양상의 변화도 그로 인한 지하수 오염잠재성과 오염된 지하수의 위해성에 미치는 영향에 그 실질적인 의미가 있다고 할 수 있다 (6). 이렇게 볼 때 휘발에 의한 가솔린 조성변화는 지하수 오염으로 인한 위해성을 낮추는 역할을 하고 있다고 볼 수 있다. 이것은 두 가지 측면에서 볼 수 있는데 우선 물로 용출되는 탄화수소 총량이 현저히 줄어들므로 인한 위해성 저감측면을 들 수 있으며 또한하는 용해되는 탄화수소의 성분조성변화로 인한 독성저감 측면을 들 수 있다. 두 번째 측면을 좀 더 정량적으로 평가하기 위해서는 각각의 가솔린 용출액에 대한 표준적인 독성평가가 필요하지만 본 연구에서는 독성 실험이 포함되지 않았기 때문에 단정적으로 이야기하기는 어렵다. 다만 휘발의 진행과 더불어 일반적으로 독성이 높은 것으로 알려져 주요 규제대상이 되고 있는 BTEX물질이나 MTBE등의 용출액 중 비중이 현저히 감소하는 것으로 볼 때 전체적인 독성감소 정도는 TPH 감소보다 더 빠르리라는 예측은 가능하다. 또 한가지 본 연구결과가 시사하는 점은 soil vapor extraction과 같이 휘발에

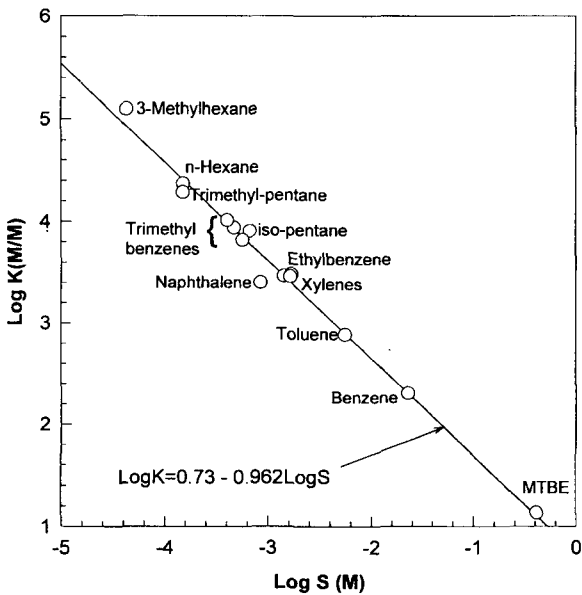


Figure 4. Relationship between gasoline-water partitioning coefficients and aqueous solubilities of major gasoline components.

Table 3. Concentrations of individual compounds in the evaporated gasoline and the aqueous phase

Compound	100%		50%		27%
	C _g (wt%)	C _w (mg/L)	C _g (wt%)	C _w (mg/L)	C _g (wt%)
TPH	100	1699.7±(35.0)	100	832.8±(7.52)	100
n-butane	1.63±(0.19)	9.6±(0.12)	-	-	-
iso-pentane	3.13±(0.08)	2.83±(0.01)	-	-	-
n-pentane	2.81±(0.12)	17.7±(0.32)	-	-	-
3-methylpentane	2.52±(0.07)	0.62±(0.08)	1.46±(0.16)	0.36±(0.04)	0.06±(0.0)
MTBE	3.0*	1366.5±(26.1)	n.m	571.3±(12.8)	n,m
n-hexane	3.25±(0.09)	0.61±(0.0)	2.38±(0.26)	0.43±(0.06)	0.20±(0.02)
benzene	3.98±(0.11)	123.8±(1.46)	3.72±(0.42)	85.6±(1.86)	0.81±(0.04)
3-methylhexane	3.27±(0.04)	0.13±(0.0)	3.39±(0.38)	0.24±(0.11)	1.51±(0.04)
toluene	15.4±(0.36)	126.8±(2.65)	18.8±(2.13)	129.7±(3.58)	17.03±(0.35)
ethylbenzene	0.99±(0.07)	1.98±(0.05)	1.29±(0.14)	2.38±(0.06)	1.74±(0.03)
m,p-xylene	2.55±(0.08)	5.01±(0.13)	3.29±(0.36)	6.16±(0.12)	4.57±(0.07)
o-xylene	0.72±(0.02)	1.57±(0.21)	0.96±(0.11)	2.16±(0.03)	1.37±(0.02)
1,3,5-triethylbenzene	1.50±(0.04)	0.64±(0.01)	1.99±(0.25)	1.22±(0.03)	3.13±(0.09)
1,2,4-triethylbenzene	0.96±(0.04)	0.48±(0.01)	1.26±(0.13)	0.73±(0.03)	1.97±(0.04)
1,2,3-triethylbenzene	3.33±(0.09)	2.14±(0.06)	4.51±(0.51)	3.19±(0.09)	7.07±(0.11)
naphthalene	0.74±(0.02)	0.60±(0.01)	1.01±(0.11)	0.88±(0.02)	1.59±(0.03)

Compound	27%		13%		8.79%
	C _w (mg/L)	C _g (wt%)	C _w (mg/L)	C _g (wt%)	C _w (mg/L)
TPH	222.9±(4.85)	100	101.3±(0.47)	100	79.7
n-butane	0.01±(0.0)	-	-	-	-
iso-pentane	15.1±(0.65)	-	-	-	-
n-pentane	-	-	-	-	-
3-methylpentane	-	-	-	-	-
MTBE	-	-	-	-	-
n-hexane	20.1±(0.46)	-	-	-	-
benzene	0.20±(0.04)	-	-	-	-
3-methylhexane	129.5±(2.29)	-	-	-	-
toluene	3.57±(0.07)	2.94±(0.03)	21.6±(0.39)	0.07±(0.0)	0.59
ethylbenzene	9.49±(0.18)	1.66±(0.02)	3.29±(0.03)	0.53±(0.0)	1.05
m,p-xylene	3.41±(0.05)	4.97±(0.05)	9.85±(0.08)	2.01±(0.01)	3.93
o-xylene	2.09±(0.11)	1.70±(0.02)	4.05±(0.02)	0.87±(0.0)	2.07
1,3,5-triethylbenzene	1.24±(0.05)	5.61±(0.04)	3.59±(0.08)	5.16±(0.05)	3.18
1,2,4-triethylbenzene	5.42±(0.19)	3.66±(0.03)	2.16±(0.03)	3.71±(0.03)	2.03
1,2,3-triethylbenzene	1.51±(0.04)	13.5±(0.13)	9.75±(0.13)	14.2±(0.16)	9.8
naphthalene	1.35±(0.02)	3.16±(0.03)	2.83±(0.04)	3.60±(0.0)	3.11

*obtained from manufacturer, n.m.: not measurable, -: below detection limit

의해 가솔린을 제거할 경우 처리목표를 적절히 선정하여야 하며 이때 처리에 따른 용출도와 독성의 변화를 고려해야 한다는 점이다. 보통 LNAPL로 오염된 토양을 처리함에 있어 처리효율(오염물 제거율)을 높이고자 하면 추가적으로 소요되는 경제적, 시간적 비용은 지수함수적으로 증가하는 것이 일반적이거나 본 연구결과로 볼 때 제거율이 일정수준이상이면 제거율 제고에 따른 추가적인 위해성 감소효과는 미미할 수도 있다. 처리의 종점을 선정하는데 있어 처리시 포집되는 가스의 성분 조성을 참고하여 잔류 오염물의 평균적인 성분조성 추정하고 이에 따른 용출도를 고려하는 것도 합리적인 접근법이 될 수 있다.

결론

주요 토양 및 지하수 오염물질인 가솔린의 물로의 용해거동을 살펴본다. 특히 휘발에 의한 가솔린 물질조성 변화가 가솔린 개별성분들의 용해도 및 총 침출량의 변화에 미치는 영향을 정량적으로 분석하고자 하였다. 정적인 상태에서 가솔린의 개별성분들의 용해 kinetics는 MTBE를 제외하고는 일정한 양상을 보였으며 specific surface area가 1.4 cm⁻¹일 경우 약 10일 정도 지난 후 평형에 근접하였다. 가솔린의 전체용해도는 TPH로 1700 mg/L 정도이며 이 중 MTBE, 벤젠, 톨루엔이 각각 80.2%, 7.6%, 7.7%로 대부분을 차지하고 있다. 가솔린을 서

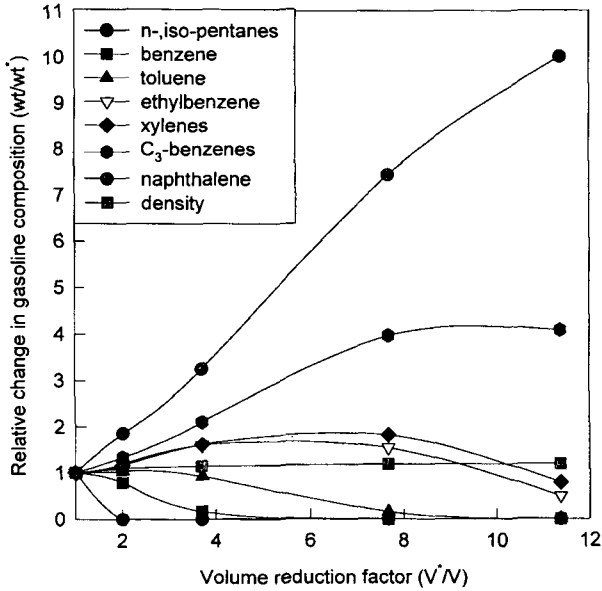


Figure 5. Relative change of gasoline components in weight fraction after different extent of evaporation.

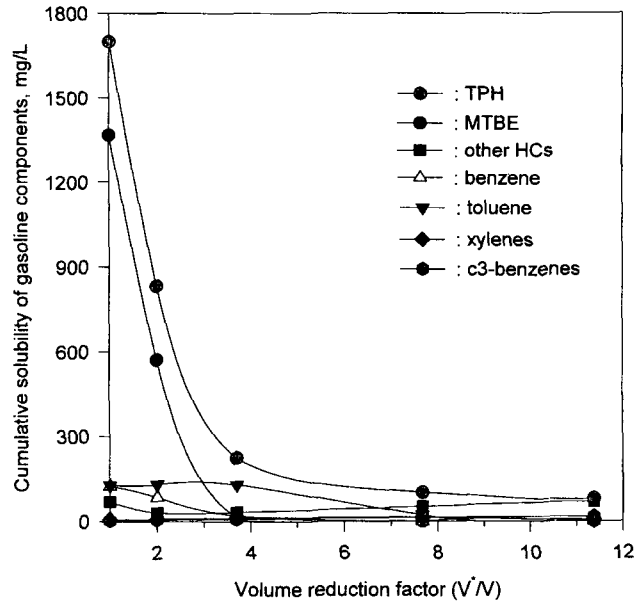


Figure 7. Solubility of gasoline in TPH and compositions of gasoline-saturated solutions in gasoline-water system.

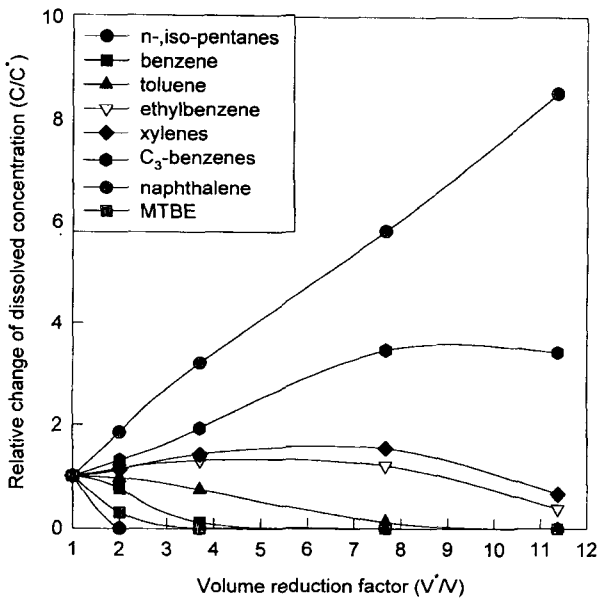


Figure 6. Relative change in aqueous concentration of individual compounds at equilibrium in gasoline-water system.

로 다른 시간동안 휘발시킨 후 용해도를 측정하였을 때 개별성분들의 용해도 변화추이는 가솔린의 성분조성변화와 거의 일치하는 경향을 보였으며 휘발시간이 증가함에 따라 초기에는 증가하다가 다시 감소하는 양상을 보였다. 휘발에 의한 가솔린 용해도 총량은 4배 농축정도까지는 급격히 감소하다가 이후 점차적으로 감소하는 경향을 보였으며 3.7배 농축시 휘발시키지 않았을 때의 10%, 11.3배 농축시 3.5% 수준으로 줄어들었다. 주요 규제대상이며 독성이 상대적으로 높은 오염물질인 MTBE, BTEX 물질의 경우 TPH 감소보다도 더욱 급격히 감소하여 용출액의 독성은 TPH 감소정도 보다도 더 크게 감소하였을 것으로 추정된다.

가솔린이 지하환경으로 누출된 경우 이를 정화하기 위해서 대부분 공기순환을 통한 가솔린의 휘발시키게 되는데 이 때 정화목표의 선정은 휘발제거후 잔류하는 가솔린으로부터 지하수로의 용출잠재성을 줄이는데 맞추어져야 할 것이다. 왜냐하면 많은 경우 가솔린 오염으로 인한 위해성은 기본적으로 지하수 오염과 관련되어 있기 때문이다. 본 연구결과에 근거하여 볼 때 휘발에 의한 가솔린 제거시 실제적인 위해성 저감은 가솔린 절대량의 제거율보다 높을 것으로 판단된다. 다만 보다 현실에 가깝고 정량적인 평가는 추후에 오염토양을 포함한 용출거동 연구와 용출액에 대한 표준적인 독성평가를 통해 이루어 질 수 있을 것이다.

참고문헌

Bannered, S., 1984, Solubilities of Organic Mixtures in Water, Environmental Science and Technology., 18, p. 587-591.
 American Petroleum Institute, 1994, Interlaboratory study of Three Methods for Analyzing Petroleum Hydrocarbons in Soils, API publication No. 4559, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
 Burris, D. R. and MacIntyre, W. G., 1986, Solution of Hydrocarbons in a Hydrocarbon-Water System with Changing Phase Composition due to Evaporation., Environmental Science & Technology, 20, p. 296-299.
 CRC Handbook of Physics and Chemistry, 76th ed. Lide, D. R. Ed. CRC press.
 Verschuere, K., 1989, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Co., Inc., New York, N.Y.
 Annable, M. D., Wallace, R. B., Hayden, N. J. and Voice, T. C., 1993, Reduction of Gasoline Component Leaching Potential by Soil Venting., J. of Contaminant Hydrology, 12, p. 151-170.