

## Soil Venting이 오염토양중 가솔린 성분의 용출성에 미치는 영향 : 1. 실험적 고찰

염익태 · 이상현 · 안규홍

한국과학기술연구원

### Effect of Soil Venting on Dissolution Potential of Gasoline Components in Contaminated Soil: Experimental Observation

Yeom Ick-Tae, Lee Sang-Hyun, Ahn Kyu-Hong

*Korea Institute of Science and Technology*

## ABSTRACT

The influence of venting on the leaching characteristics of pure gasoline and gasoline contaminated soil was studied. The change of leaching characteristics by venting of contaminated soil column could be characterized by two distinct trends: 1) the leaching concentration in TPH-GRO rapidly decreased with evaporation until the evaporation loss became 75% of the original volume. Afterwards, it gradually decreased. 2) the leaching concentrations of individual components showed initial increase followed by gradual decrease. In general, the relative increase of leaching concentration and the venting time to reach the maximum increased with the molecular weight of the components. It should be noted that the decrease of gasoline concentration in the vented air occurs faster than that in the leaching solution. This indicates that, after removing most of the gasoline by evaporation, the focus of the risk assessment for the residual contaminants should be on the groundwater contamination rather than air pollution.

**Key words :** gasoline, contaminated soil, dissolution behavior, petroleum contamination

## 요 약 문

주요 토양 및 지하수 오염물질인 가솔린에 대해 순수한 액상으로 존재할 경우와 오염된 토양으로 존재할 경우 물에 대한 용해거동을 각각 살펴보았다. 특히 휘발에 의한 가솔린 성분조성의 변화가 용출거동에 미치는 영향을 살펴보았다. 가솔린 오염토양을 공기흐름으로 통기시켰을 때 토양 중 용출거동의 변화는 공기 중 휘발농도의 변화양상과 비슷하게 나타나며 그 경향은 두 가지로 요약될 수 있다. 첫째 총량으로서의 가솔린 농도(TPH-GRO)는 휘발이 진행됨에 따라 급격히 감소하다가 75%정도의 무게감소 이후 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 둘째 가솔린 개별성분의 농도는 일반적으로 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데 문자량이 높을수록 상대적인 농도증가폭이 크고 최고농도에 도달하는데 많은 시간이 걸렸다. 한가지 특이한 점은 휘발이 진행될수록 공기 중 가솔린 농도가 용출 농도보다 훨씬 빠르게 감소한다는 점이다. 이것은 휘발에 의해 상당량의 가솔린이 제거되었을 경우 잔류가솔린으로 인한 위해성의 초점은 인근 대기오염보다도 지하수 오염에 맞추어져야 함을 시사한다.

**주제어 :** 가솔린, 오염토양, 용해거동, 유류오염

## 1. 서 론

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

가솔린은 석유성분 중 비점이 가장 낮은 성분들로 물에의한 용해도나 휘발성이 가장 크며 토양환경에서도 디젤이나 벙커C유 등 여타 유류성분들에 비해 유동성이 가장 크다고 볼 수 있다. 이러한 특성으로 인해 가솔린은 토양오염시에 다른 유류에 비해 단기적 위해성이 가장 높게 된다. 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. 이 때 토양 불포화층의 잔류가솔린은 빗물 등 지상으로부터 유입되는 침투수를 오염시키게 되며 지 하수면과 맞닿아 NAPL(nonaqueous phase liquid)상태로 존재하는 있는 가솔린은 지하수의 장기적 오염원으로 작용한다. 한편 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 휘

발성을 이용하여 토양 중 공기를 순환시켜 처리하는 토양증기추출법 (soil vapor extraction) 또는 soil venting등의 방법 등을 들 수 있다.

일반적으로 오염토양처리의 목표와 처리효율기준을 지하수오염원 제거 또는 지하수오염 잠재성의 저감으로 볼 수 있다면, 공기순환에 의한 가솔린 오염토양의 처리에 있어 지하수 오염잠재성 저감은 크게 세 가지 측면에서 이루어지는 것으로 볼 수 있다. 첫째로 휘발에 의한 가솔린 NAPL의 절대량 감소는 인근 지하수 또는 침투수와 가솔린과의 접촉면적을 감소시키며 결과적으로 가솔린 성분에 의한 지하수의 포화정도를 낮추어 지하수 오염농도를 저감시키게 된다. 두 번째, 토양 중 가솔린 휘발할 때 휘발성(또는 증기압)이 높은 성분들이 우선적으로 휘발하여 잔류가솔린 중 농도가 상대적으로 낮아지는 데 반해 휘발성이 낮은 물질들의 조성은 상대적으로 커지게 된다. 이러한 가솔린 성분조성상의 변화는 가솔린의 용해도 총량의 감소로 나타나게 되어 결과적으로 잔류가솔린에 의한 지하수 오염잠재성을 낮추는 역할을 한다<sup>[1,2]</sup>. 셋째로 휘발에 의한 잔류가솔린의 성분조성변화는 총량용해도 (예 TPH-Total Petroleum Hydrocarbon)의 감소뿐만 아니라 침출되는 가솔린 중 개별성분들이 차지하는 비중에도 영향을 미치게 되며 이것은 침출되는 지하수의 전체적인 독성에 영향을 미치게 된다. 예를 들어 침출되는 가솔린 성분 중 벤젠과 같이 독성이 높은 물질의 비중이 낮아지게 되는 경우 그렇지 않은 경우와 비교해 볼 때 똑같은 농도의 TPH로 오염되었다 하더라도 오염된 지하수의 독성은 낮아지게 된다.

토양증기추출법과 같이 공기의 순환을 통해 오염물질을 제거하는 처리법을 설계/운전하는데 있어 적용되어 왔던 기존의 모델들은 주로 가솔린 절대량의 제거에만 초점을 맞추어 왔기 때문에 지하수의 용출잠재성에 대한 평가가 포함되지 않은 경우가 대부분이었다<sup>[3,4]</sup>. 본 연구에서는 가솔린의 성분

조성의 변화가 가솔린 및 개별성분들의 용해도에 미치는 영향을 정량적으로 살펴보았으며, 일정기간 휘발의 영향을 받은 가솔린 오염토양으로부터 개별성분들의 침출특성을 살펴보고자 하였다. 이를 통해 지하수오염 잠재성과 관련된 세 가지 측면들의 상대적 중요성을 고찰하고자 하였다.

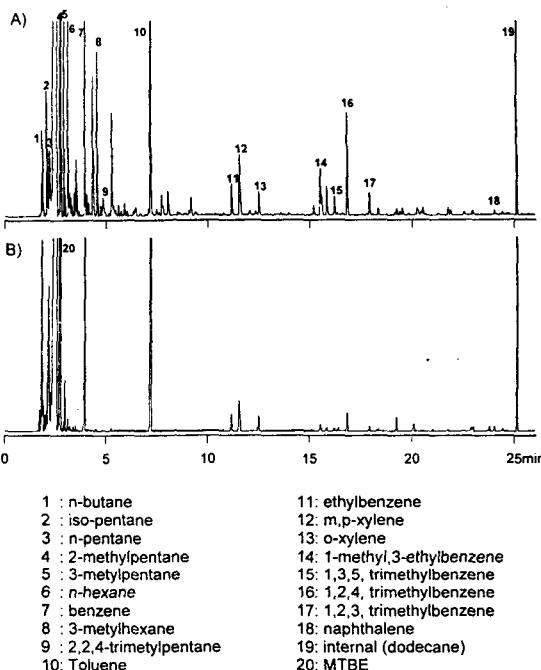
## 2. 실험 방법

**가솔린 성분 변화에 따른 용해도 측정 :** 휘발에 의한 가솔린의 조성변화를 모사하기 위하여 비커에 각각 15, 30, 60, 120ml의 가솔린(무연, E-max, 한화(주))을 넣고 8 ml눈금에 도달할 때까지 후드 안에서 자연 휘발시켰다. 원하는 만큼 휘발시킨 후 잔류가솔린 중 정확히 7ml을 취하여 미리 무게를 측정한 20ml 바이얼에 넣고 밀봉 후 용해도 실험에 사용하였다. 나머지 가솔린 시료의 일부와 sodium disulfide(CS<sub>2</sub>)용액(Sigma Co.)을 이용하여 가솔린 조성분석을 위한 시료 ( $\approx$ 8000 mg gasoline/l)를 만들고 GC로 분석하였다. 각 가솔린의 비중은 바이얼에 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 30ml씩을 넣고 다섯 가지 가솔린 시료 3ml을 각각 3개의 vial에 넣고 end-over-end 교반기 (20 rpm/min)로 혼합하였다. 혼합을 시작한지 2시간 경과후 각 vial을 취하여 원심분리기 (2000g)로 30분 동안 원심분리하여 물과 가솔린 층을 완전히 분리하였다. 분리된 층에서 물 20ml를 뽑아낸 뒤에 CS<sub>2</sub> 2ml로 추출하여 가솔린성분을 분석하였다. 추출이 끝나면 완전히 물과 분리되어 있는 상태에서 CS<sub>2</sub>층을 취하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (anhydrous) 분말로 수분을 제거한 후 GC-FID로 분석하였다.

**토양칼럼을 이용한 오염토양 중 가솔린의 휘발 거동과 용출특성 :** 가솔린이 토양에 흡착되어 있거나 모세관력에 의해 토양공극중에 NAPL상태로 잔류되어 있는 상태에서 개별성분들의 휘발거동과 휘발에 따른 용출특성의 변화를 보기 위하여 토양 칼럼실험을 수행하였다. 먼저 특별히 제작된 유리 컬럼( $\phi 3\text{cm} \times 25\text{cm}$ ) 4개에 오염된 토양 30g씩을 각각 넣고 기체정량펌프(FMI Co.)를 이용하여 1 ml/min의 유량으로 서로 다른기간동안 통기시키며 시간에 따른 유출가스의 성상을 분석하였다. 사용된 오염토양은 일련의 40 ml 바이얼에 일정량의 풍 건된 토양과 가솔린을 각각 넣고 교반기로 하루동안 혼합하여 제조하였다. 오염토양의 초기농도는 20,000mg/kg이었으며 각 바이얼에 준비된 오염토양은 전량을 칼럼에 넣고 통기실험을 수행하였다. 정해진 시간동안의 공기순환이 끝나면 칼럼의 토양을 회수하여 무게비(토양·물) 1 : 3으로 24시간동안 용출시험을 수행하였다. 원심분리에 의한 고액 분리후  $\text{CS}_2$  추출에 의해 물에 용출된 양과 토양 중 잔류가솔린 농도를 정량하였다.

**가솔린 성분 분석 :** 가솔린 성분분석은 autosampler와 FID가 장착된 GC(HP 6890)를 이용하였으며 HP Chemstation을 이용하여 컴퓨터로 크로마토그램 데이터의 획득 및 분석을 수행하였다. 사용된 칼럼과 구체적인 GC 분석조건, TPH(GRO) 및 개별성분들의 정량방법은 염의태 외<sup>(5)</sup>에 자세히 기술되어 있다. 한가지 특기할 만한 사항은 MTBE의 경우 response factor는 TPH보다 현저히 낮아서 (TPH의 2/3 수준) 물에 녹아있는 TPH를 정량할 경우는 MTBE를 제외한 TPH의 농도와 별도의 정량선을 이용하여 측정된 MTBE의 농도를 각각 구하고 이를 합산하여 결정하였다. 가솔린 오염토양 용출수 중 MTBE의 비중이 최고 80%에 달하기 때문에 이러한 정량법은 매우 중요하다. 실제로 MTBE와 TPH정량상의

차이점을 무시하고 기존의 TPH법을 적용할 경우 실제값보다 최고 30% 정도까지 과소평가하는 것으로 나타났다. Fig. 1에 전형적인 가솔린 용액 ( $\text{CS}_2$ )과 용출수의 크로마토그램과 개별성분들의 피크를 보였다.

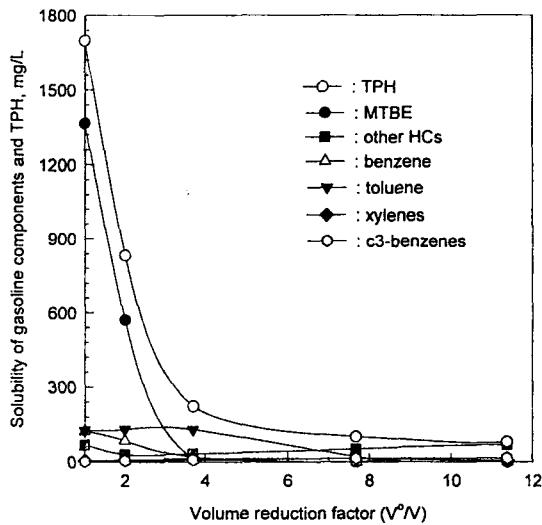


**Fig 1. Typical chromatogram of A) gasoline in soil, and B) leachate from gasoline-contaminated soil**

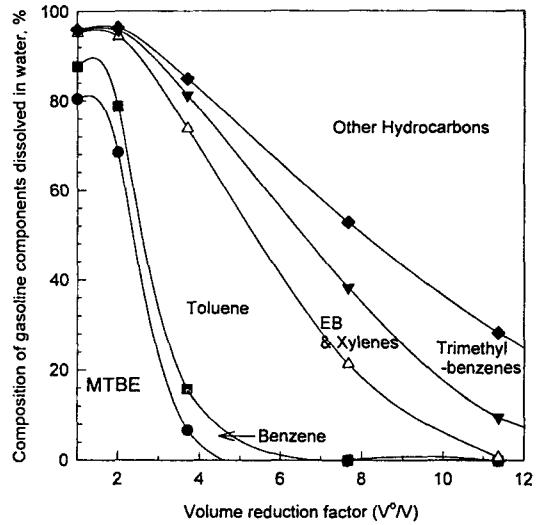
### 3. 결과 및 고찰

**가솔린 성분변화에 따른 용해특성 :** 휘발에 의해 가솔린을 각각 원래부피의 50, 27, 13, 8%로 농축시킨 후 각각의 가솔린에 대한 성분조성과 용해특성을 살펴보았다. Fig. 2는 성분조성의 변화가 가솔린의 전체용해도(TPH)에 미치는 영향을 잘 보여주고 있다. 같은양의 가솔린과 물을 혼합하였으나 휘발에 의한 가솔린 조성변화는 가솔린의 용해도에 매우 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났다.

휘발되지 않은 상태에서 1700 mg/l에 달했던 용해도가 10배이상 농축되었을 때 78 mg/l까지 20배이상 감소했다. 휘발에 따른 용해도 감소경향은 4배농축까지는 매우 급격하게 일어나고 그 이후에는 점차적인 것으로 나타났는데 이는 MTBE의 휘발에 따른 용해도 감소에 기인하는 것으로 보인다. 휘발정도에 따라 가솔린의 용해도가 변하는 것은 일반적으로 비점이 낮은 물질들이 용해도가 높기 때문이다. 즉 개별성분들의 용해도는 단일물질로 존재할 때의 용해도와 가솔린 상에서의 물분율에 의해 결정되는데(6) 휘발에 의해 용해도가 높은 물질들이 차지하는 비중이 낮아지고 용해도가 낮은 물질들의 비중이 높아지면 전자에 의한 총량 용해도 감소효과가 후자에 의한 용해도 증가효과를 압도하게 되어 전체적인 용해도 감소로 나타나게 된다. 한편 용출수중의 가솔린 상대적 성분조성을 살펴보면 Fig. 3과 같다. 초기에는 MTBE가 80%이상을 차지하지만 휘발이 진행될수록 급격히 감소하며 toluene, xylene류, trimethylbenzene등 비점



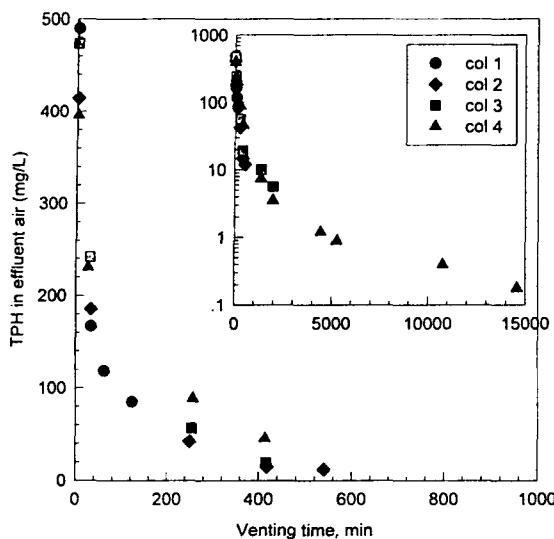
**Fig 2. Solubility changes of gasoline components by evaporation of gasoline in gasoline-water system**



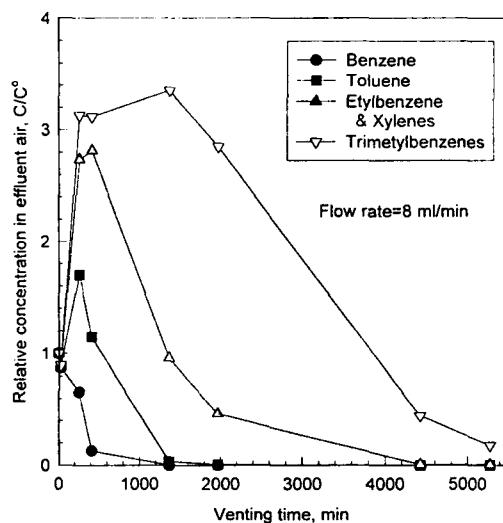
**Fig 3. Compositional change of gasoline in water by evaporation of gasoline in gasoline-water system**

이 높아지는 순서로 그 주성분이 바뀌어 나간다. 한편 전체적으로 볼 때 MTBE와 벤젠링을 포함하고 있는 물질들의 비중이 점차로 감소하고 branched hydrocarbon류가 증가하는 양상을 보이고 있다. 이러한 용출가솔린의 조성변화는 일반적으로 용출수의 독성감소에 기여할 것으로 보인다.

Soil venting에 의한 토양 중 가솔린의 휘발양상 : 토양칼럼을 통해 일정유량의 공기로 휘발시켰을 때 공기 중 가솔린성분의 농도가 시간에 따라 변하는 양상을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보이듯이 휘발되는 TPH농도는 초기에 500 mg/l에서 약 120분후 80mg/l까지 급격히 감소하며 이후 점진적으로 감소하는 양상을 보여주고 있다. Fig. 4의 작은 그래프는 장기적인 공기순환에 따른 휘발농도를 로그스케일로 나타내었다. 한편 칼럼을 통해 나오는 공기 중 개별성분들의 농도변화를 초기농도에 대비하여 Fig 5에 나타



**Fig 4.** TPH concentration in the effluent air from gasoline-contaminated soil column during venting.



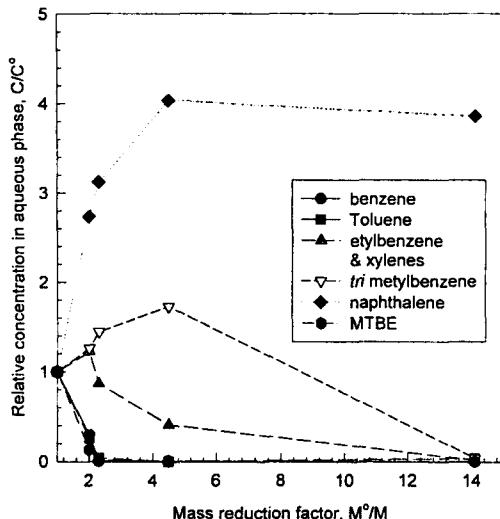
**Fig 5.** Relative change of gasoline concentration in the effluent air from gasoline-contaminated soil column during venting

내었다. 전체적으로 볼 때 휘발의 진행에 따른 개

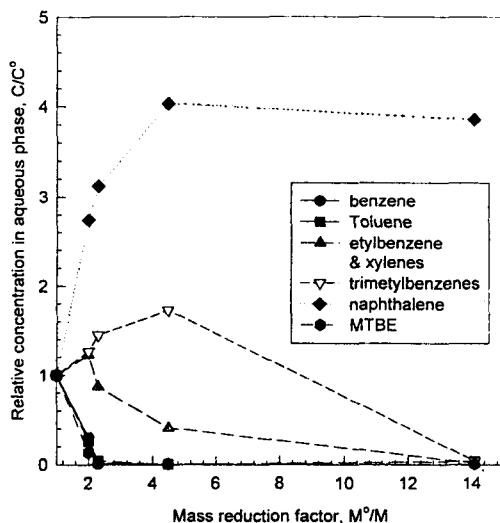
별성분의 농도는 급격히 증가하다가 서서히 감소하는 양상을 보이고 있으며 개별성분간의 차이는 '최고농도가 초기농도에 비해 얼마나 증가하고 최고농도의 시점이 얼마나 빠른가' 하는 차이를 보여주고 있다. 일반적으로 GC크로마토그램에서 retention time이 긴 순서로, 즉 비점이 높은 순서로 상대적인 농도증가폭이 커지고 최고농도의 시점도 느린 것으로 나타났다. 휘발에 의해 모든 가솔린 성분들의 절대량이 줄었음에도 불구하고 개별성분들의 휘발농도가 증가하는 현상은 각 성분들의 증기압차이로 인해 휘발이 차별적으로 이루어지며 그 결과로 휘발성이 낮은 물질들의 몰분율이 증가하는 것으로 설명되어 질 수 있다.

휘발에 따른 토양 중 가솔린 성분의 용출특성 변화: 기 언급된 토양칼럼의 휘발실험에 의해 서로 다른 기간동안 휘발된 칼럼에 대해서 각각 용출실험을 수행하였다. Fig 6에 휘발에 의한 토양 중 가솔린(TPH-GRO) 감소정도( $M_o/M$ )에 따른 개별성분들의 용출농도의 변화를 휘발되지 않은 토양으로부터의 용출농도에 대한 비( $C/C_0$ )로서 나타내었다. 전체적인 양상은 가솔린 성분의 휘발양상(Fig 4)과 비슷한 경향을 보이고 있다. 즉 휘발이 진행될수록 용출농도는 증가하다 감소하는 경향을 보이며 분자량이 높은 물질일수록 증가정도가 커지고 최고농도시점이 늦어지는 양상을 보이고 있다. 이것은 일반적으로 분자량이 높은 물질일수록 증기압이 낮으며 증기압이 높은 물질에 대한 선별적 휘발에 의해 잔류가솔린 중 몰분률이 증가하는 것으로 설명할 수 있다. Fig 7에 용출하는 가솔린의 절대량의 변화를 나타내었는데 순수한 가솔린의 경우(Fig 2)와 비슷한 경향을 보이고 있다. 4배 정도 농축되기까지의 급격한 감소와 이후 점진적인 감소의 양상이 바로 그것이다. 다만 용출되는 농도값에서는 큰차이를 보이고 있는데 예를들어 휘발되지 않은 상태에서의 용출농도를 비교해 볼 때 순수가

솔린의 경우보다 1/5정도로 감소하였다. 그 원인으로는 첫째로 토양의 경우 가솔린의 양이 제한되어



**Fig 6.** Effect of soil venting on the relative change of leaching gasoline concentrations at equilibrium.



**Fig 7.** Leaching concentrations of gasoline components corresponding to the mass reduction due to soil venting

있기 때문에 용출로 인한 토양 중 가솔린 조성변화의 효과가 상대적으로 크게 나타난다는 점이다. 그러나 용출실험시 토양-물의 무게비가 1:3인 점을 고려해서 계산해 보면 초기 토양가솔린중 약 5% 정도만이 용출되기 때문에 이러한 효과는 그리 크지 않을 것으로 보인다. 보다 중요한 요인으로 토양 또는 토양유기물이라는 또 다른 상이 도입됨으로 인해 용출되는 가솔린의 상당부분이 토양에 흡착되는 측면을 들 수 있다. 다시 말해서 가솔린-물의 분배평형에서 가솔린-물-토양의 삼상 분배평형으로 바뀌게 되며 그로 인해 용출되는 농도가 감소하게 된다. 이러한 용출성 감소효과에 대한 좀 더 정량적인 분석은 후속논문에 고찰하였다.

#### 4. 결 론

토양 및 지하수 오염물질인 가솔린에 대해 순수한 액상으로 존재할 경우와 오염된 토양으로 존재할 경우에 대해 물에의한 용해거동을 각각 살펴보았다. 특히 휘발에 의한 가솔린의 성분조성의 변화가 용출거동에 미치는 영향을 살펴보았다. 가솔린 오염토양을 공기흐름으로 통기시켰을 때 토양 중 용출거동의 변화는 공기 중 휘발농도의 변화양상과 비슷하게 나타나며 그 경향은 두 가지로 요약될 수 있다. 첫째 총량으로서의 가솔린농도(TPH-GRO)는 휘발이 진행됨에 따라 급격히 감소하다가 75% 정도의 무게감소이후 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 둘째 가솔린의 개별성분의 농도는 일반적으로 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데 분자량이 높을수록 상대적인 농도증가폭이 크고 최고 농도에 도달하는 데 많은 시간이 걸렸다. 한가지 특이한 점은 휘발이 진행될수록 공기 중 가솔린농도가 용출농도보다 훨씬 빠르게 감소한다는 점이다. 이것은 휘발에 의해 상당량의 가솔린이 제거되었을 경우 잔류가솔린으로 인한 위해성의 초점은 인근 대기오염보다도 지하수 오염에 맞추어져야 함

을 시사한다. 가솔린의 초기 용출농도의 대부분은 MTBE가 차지하였으며 BTEX와 함께 총 용출농도의 95%를 구성하고 있다. 휘발에 의한 가솔린 용출거동변화도 초기에는 MTBE의 변화특성에 의해 거의 결정되었다.

후속논문에서는 휘발에 의한 가솔린 오염토양의 위해성 저감을 보다 심도있게 평가하기 위해 본 논문에서 보고된 실험결과 및 결론들에 대한 보다 정량적이고 이론적인 분석을 수행하였으며 간단한 모델을 이용하여 실험결과에 적용해 보고자 하였다.

### 참 고 문 헌

- 1) 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, 296-299
- 2) 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, 151-170
- 3) Mills, W.B., Johnson, K.M., Liu, S., Loh, J.Y. and Lew, C.S. (1996). Multimedia Risk-Based Soil Cleanup at a Gasoline-Contaminated Site Using Vapor Extraction. *Groundwater Monitoring Review*, 2, 168-178
- 4) Staudinger, J., Roberts, P.V. and Hartley, J. D. (1997) A Simplified Approach for Preliminary Design and Process Performance Modeling of Soil Vapor Extraction Systems, *Environmental Progress*, vol 16, n3, 215-226
- 5) 염 익태, 이 상현, 염 혜정, 안 규홍 (1998). 휘발에 의한 가솔린 성분의 조성 및 용해도 변화특성, *대한지하수환경학회지*, 5(1), 37-43
- 6) Cline, P.V., Delfino, J.J. and Rao, P.S.C. (1991). Partitioning of Aromatic Constituents into water from Gasoline and Other Complex Solvent Mixtures, *Environmental Science and Technology*, 25, 914-920