大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 190～198. 2008.

MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)의 토양내 이동특성에 관한 연구

조기철・박창웅*・최원준・강승엽・황종현・김윤수**・오광중†

부산대학교 환경공학과・*Lloyd's Register Quality Assurance Ltd.・**코오롱건설

(2007년 9월 20일 접수, 2008년 1월 18일 채택)

A Study on Transport Characteristics of MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether) in Soil

Ki-Chul Cho・Chang-Woong Park*・Won-Joon Choi・Seung-Yub Kang
Jong-Hyun Hwang・Youn-Soo Kim**・Kwang-Joong Oh†

Department of Environmental Engineering, Pusan National University
Lloyd's Register Quality Assurance Ltd.・Kolon Engineering&Construction*

ABSTRACT : In this stduy, the column experiments were carried out assuming the soil was contaminated by leakage of gasoline containing MTBE from USTs and pipes around gas stations. Then, characteristics of MTBE transport in the soil were investigated using CXTFIT program. The column experiments with different soil properties, moisture content, organic matter content and flow rate were carried out. Some parameters(D, R, β, ω) used in two-site non-equilibrium adsorption model were obtained from measuring the MTBE concentration in injection-liquid and in effluent and using CXTFIT program. In addition, The characteristics of MTBE transport in the soil was found using BTCs and obtained parameters. Consequently, the advection decreased as the increase of the content of fine particle and organic, while the MTBE transport by advection was enhanced as increasing flow rate and moisture content.

Key Words : *Soil, MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether), Non-equilibrium Adsorption Model, Transport Characteristics*

요약 : 본 연구에서는 주유소 등의 지하 유류저장탱크나 파이프의 제한된 수명으로 인해 발생할 수 있는 가솔린의 누출에 의해 MTBE로 토양이 오염되었을 경우를 가정하여, 칼럼실험을 수행하고, CXTFIT 기법을 이용하여 토양 내 MTBE의 이동특성을 살펴보았다. 칼럼실험에서는 토성, 수분함량, 유기물함량, 주입유속을 달리하여, 주입액과 유출액의 MTBE의 농도 측정값을 비교하고, CXTFIT기법을 이용하여 two-site 비평형 흡착모델에 사용된 매개변수(D, R, β, ω)를 구하였다. 이들 매개변수와 파과곡선을 이용하여 MTBE의 토양 내 이동특성을 살펴보았다. 토양 내 미세입자와 유기물함량이 많을수록 이류에 의한 영향이 감소하는 것으로 나타났으며, 수분함량과 유속의 증가는 이류에 의한 MTBE의 이동을 더욱 가속시키는 것으로 나타났다.

주제어 : 토양, MTBE, 비평형 흡착모델, 이동특성

1. 서 론

우리나라의 지속적인 산업과 경제의 발전으로 국민의 소득수준과 삶의 질이 향상되었고, 인구의 증가로 인해 에너지 소비량도 함께 증가하였다. 이로 인한, 대기 및 수질 오염은 더욱 심각해졌고, 토양 및 지하수 오염도 더욱 심화될 것으로 예상되고 있다.

특히, 근래에 들어 유류를 보관하고 있는 주유소의 지하저장탱크(Underground Storage Tanks ; USTs)에서 비수용성액상(Non-Aqueous Phase Liquids ; NAPLs)으로 분류되는 유류의 누출에 의한 오염은 토양의 생태계를 파괴하고 지하수를 오염시킬 가능성이 매우 높아 심각한 환경문제로 대두되고 있는 실정이다.[1)]

국내에서도 지하 유류저장탱크의 누유에 의한 토양 및 지하수 오염이 가속화되고 있어 MTBE에 의한 오염이 우려되는 실정이다. 유류저장탱크 및 배관의 부식으로 인하여 가솔린으로 오염된 지역을 조사한 결과, 토양과 지하수 내에서 심각한 수준의 MTBE가 검출되었으며, 지하수에서 검출된 MTBE의 농도는 미국의 음용수 권고치보다 100～1,000배 정도 더 높은 것으로 나타났다.

MTBE는 가솔린의 옥탄가를 상승시키는 탁월한 성능으로 인해 무연가솔린의 첨가제로 중심적인 역할을 하게 되었고, 1993년에는 환경보전법에 의하여 MTBE의 휘발유 배합이 의무화되었으며, 현재 6.6～11.6 vol%의 비율로 가솔린에 혼합되고 있다. 우리나라의 경우 현재까지 MTBE에 대한 규제나 여과없이 그대로 첨가제로 사용되고 있으며, 우리나라의 토양이 주로 sand 토양[2)]으로 구성되어 있음을 고려할 때, 불포화 상태인 토양의 공극 내에서 MTBE의 이류나 확산 이동으로 인한 오염이 심각할 것으로 판단된다. MTBE는 다른 유기물질에 비해 강한 친수성을 나타내므로 수분함량이 많을수록 수분에 의한 이동이 활발

† Corresponding author
E-mail: kjoh@pusan.ac.kr
Tel: 051-510-2417 Fax: 051-583-0559

하며, BTEX나 염소에 비해 흡착에 의한 지연이 적고 이류 및 확산현상이 강하게 나타나 심층으로의 오염현상이 다른 오염물질에 비해 빠르고 집중적으로 일어난다고 보고되고 있다. 그러므로, 토양 내 MTBE의 확산 및 흡착 정도에 의한 오염물질의 이동과 그에 따른 토양오염에 미치는 영향에 관한 연구가 필요한 실정이다.

지난 수십 년간, 토양 내 오염물질의 이동을 예측하는 여러 가지 수학적 모델들이 개발되었으며, 이러한 모델들은 오염물질의 이동시 국부적인 평형이나 비평형의 흡착작용을 포함한다.[3] 국부적인 평형흡착을 포함하는 모델의 대부분은 흡착이 순간적으로 평형을 이룬다고 가정함으로써 흡착작용을 단순화시킨 것이고, 비평형 흡착은 용질의 이동시 물리적·화학적 작용에 의해 발생함을 가정한 것이다. 물리적 비평형은 주로 토양 내 흐름방향의 변화에 기인하며 화학적 비평형은 흡착성을 가진 유기물질과 광물입자가 존재하는 토양내에서 흡착된 물질의 확산에 의해 발생한다. 실제 현장조건에서는 일반적으로 발견될 수 있는 비 이상적인 이동현상을 시뮬레이션 하는데, 국부적 평형이동모델보다 더 좋은 적용을 나타내는 비평형 이동모델(non-equilibrium transport model)을 주로 사용한다. 그 대표적인 모델이 two-site 비평형 흡착모델이며, 실행프로그램은 CXTFIT를 사용한다.

본 연구에서는 주유소 등의 지하 유류저장탱크나 파이프의 제한된 수명으로 인해 발생할 수 있는 가솔린의 누출에 의해 토양이 MTBE로 오염되었을 경우를 가정하여, 흡착평형실험과 칼럼실험을 수행하였다. 흡착평형실험에서 흡착등온선을 작성하여 분배계수를 알아보고, 칼럼실험에서는 토성, 수분함량, 유기물함량, 유속을 달리하여 MTBE의 주입액과 유출액의 농도 측정값을 비교하고, CXTFIT 기법을 이용하여 토양 내 MTBE의 이동특성을 파악하여 실제 유류오염지역을 복원하는데 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. Two-site 비평형 흡착모델

토양 내 용질 이동에 관한 연구의 대부분은 개념적 모델로 식 (1)과 같은 일차원적 이류-확산 방정식을 이용한다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1}$$

식 (1)은 비정상상태의 흐름과 일정한 수분함량을 가진 상태에서 토양과 화합물의 상호작용이 없다는 것을 가정한다.

화합물의 흡착이 고려된다면, 식 (1)은 화합물과 고상 사이의 상호작용을 설명하기 위해 추가적인 항을 포함해야 하며, 식 (2)와 같이 수정된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon}\frac{\partial S}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2}$$

용질의 이동에 관한 초기 대부분의 연구는 식 (2)를 이용하였으나, 유출수의 실험적인 값과 예측된 값 사이에 큰 편차가 관찰되었다. 그리고 유출수에서 관측되는 비대칭적 또는 기운(skewed) 형태의 곡선뿐 만 아니라, 파과곡선이 빨리 시작되는 것도 나타내지 못했다. 그래서 이전의 연구자들에 의해 비대칭적인 형태의 농도 분포를 나타내기 위한 많은 연구가 수행되었다.[4] 이러한 모델 중의 하나가 two-site 비평형 흡착모델이다. 이 흡착모델은 토양의 흡착영역이 두 개의 부분으로 나누어져 있다고 가정한다.

하나의 흡착영역(type-1)은 순간적으로 발생하고 다른 영역(type-2)은 시간에 따라 발생한다. 평형을 이룰 때, 두 영역의 흡착은 선형 방정식으로 표현된다.

$$S_1 = k_1 C = FkC \tag{3}$$

$$S_2 = k_2 C = (1 - F)kC \tag{4}$$

여기서, S_1, S_2는 type-1과 type-2를 의미하며 F는 type-1지역이 차지하는 분율을 나타낸다.

총흡착 S는 아래의 식 (5)이고,

$$S = S_1 + S_2 = kC \tag{5}$$

type-1 지역은 항상 평형이므로 식 (3)은 식 (6)으로 표현된다.

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = Fk\frac{\partial C}{\partial t} \tag{6}$$

동력학적 비평형 영역(type-2)의 흡착속도는 선형, 가역적, 일차속도 방정식 (7)의 형태로 나타내어진다.

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha(k_2 C - S_2) \tag{7}$$

비평형 흡착조건에서의 two-site 모델은 식 (2)의 평형흡착모델에 속도제한단계의 흡착을 기술하는 항을 추가시킨 식 (8)로 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta}\frac{\partial S}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{8}$$

식 (8)에 식 (9)를 대입하여 정리하면, 식 (10)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} = Fk\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} \tag{9}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\rho}{\theta}(FK_P\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\partial S_2}{\partial t})=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}-v\frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

식 (10)의 분석 해는 여러 개의 초기조건과 경계조건으로 구할 수 있으며, 초기조건은 다음과 같다.

$$C(x,\ 0)\ =\ C_i \quad (11)$$

토양칼럼의 상부경계(upper boundary, x = 0)에는 두 개의 다른 조건을 적용할 수 있다. 첫 번째 형태로 일정한 농도의 경계조건으로 나타낼 경우에는 아래의 식 (12)이고,

$$C(0,\ t)\ =\ C_0 \quad (12)$$

두 번째 형태로 플럭스(flux) 경계조건일 경우는 아래의 식 (13)이다.

$$(-D\frac{\partial C}{\partial x}+v\cdot C)\mid_{x=0}=v\cdot C_0 \quad (13)$$

식 (13)의 경우는 토양 칼럼 내에서 질량이 보전되지만, 경계조건 식 (12)의 경우는 토양 칼럼에 일정한 유속으로 화합물을 주입할 때 물질수지의 오차를 유발한다.

하부경계(lower boundary)에 대해서는 다음의 조건을 적용한다.

$$\frac{\partial C}{\partial x}(\infty,t)=0 \quad (14)$$

이 조건은 반무한(semi-infinite) 토양 칼럼을 가정한 것으로, 이 경계조건을 바탕으로 한 분석 해를 사용하여 유한(finite)칼럼에서의 유출수를 계산한다면 오차가 발생한다. 칼럼이동실험에 자주 사용되는 다른 경계조건은 칼럼 하부에서 농도경사를 영(zero)으로 가정하여 식 (15)로 나타내었으며, L은 칼럼의 길이를 나타낸다.

$$\frac{\partial C}{\partial x}(L,t)=0 \quad (15)$$

여기에 추가적인 조건으로 식 (16)을 포함한다.

$$C_m(x,\ 0)\ =\ C_{im}(x,\ 0)\ =\ C_i \quad (16)$$

아래의 식 (17)과 (18)은 식 (11)~(15)의 경계조건을 그대로 적용하여 풀 수 있다.

$$(1+\frac{\rho}{\theta}FK_P)\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\rho}{\theta}\frac{\partial S_2}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}-v\frac{\partial C}{\partial x} \quad (17)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t}=\alpha[(1-F)K_P C-S_2] \quad (18)$$

식 (17)과 (18)에 아래의 무차원 변수를 대입하여 정리하면, 무차원화 된 식 (22)와 (23)과 같이 표현된다.

$$T\ =\ vt/L\ =\ v_m t/L \quad (19a)$$

$$z\ =\ x/L \quad (19b)$$

$$p\ =\ v_m L/D \quad (19c)$$

$$\omega\ =\ \alpha L/q\ =\ \alpha L/(\theta_m v_m)\ =\ k_2(1-\beta)RL/v \quad (19d)$$

$$\beta=\frac{\theta_m+f\rho K_P}{\theta+\rho K_P}=\frac{\Phi_m R_m}{R} \quad (19e)$$

$$R_m\ =\ 1+f\rho K_P/\theta_m \quad (19f)$$

$$R\ =\ 1+\rho K_P/\theta \quad (19g)$$

$$C_1=\frac{C_m-C_i}{C_0-C_i} \quad (20)$$

$$C_2=\frac{C_{im}-C_i}{C_0-C_i} \quad (21)$$

모델해석을 위한 무차원화(dimensionless)된 식은 다음과 같다.

$$\beta R\frac{\partial C_1}{\partial T}+(1-\beta)R\frac{\partial C_2}{\partial T}=\frac{1}{p}\frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2}-\frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (22)$$

$$(1-\beta)R\frac{\partial C_2}{\partial T}=\omega(C_1-C_2) \quad (23)$$

3. 실험재료 및 방법

3.1. 실험재료

본 연구에서는 토양 종류에 따른 이동특성을 비교하기 위해 토양성분이 다른 2종의 토양을 실험 대상으로 하였

Table 1. Properties of used soil sample

Properties \ Soil texture	soil A	soil B
pH	6.42	6.95
Organic contents(wt%)	0.95	4.15
Moisture contents(wt%)	4.41	5.27
Porosity(%)	38	36
Particle density(g/cm^3)	2.10	2.09
Bulkdensity(g/cm^3)	1.31	1.33
Soil texture	Sand	Loamy sand
Sand(wt%)	92.95	82.47
Silt(wt%)	5.03	10.10
Clay(wt%)	2.02	7.43

다. 사용된 토양 시료는 인근 야산의 토양이며, 채취한 토양은 2 mm체를 사용하여 큰 입자를 제거한 후 121℃ dry oven에서 24시간 동안 건조, 멸균시켜 생물학적 활성을 최소화하였으며, 기초적인 토양의 특성을 파악하여 Table 1에 나타내었다.

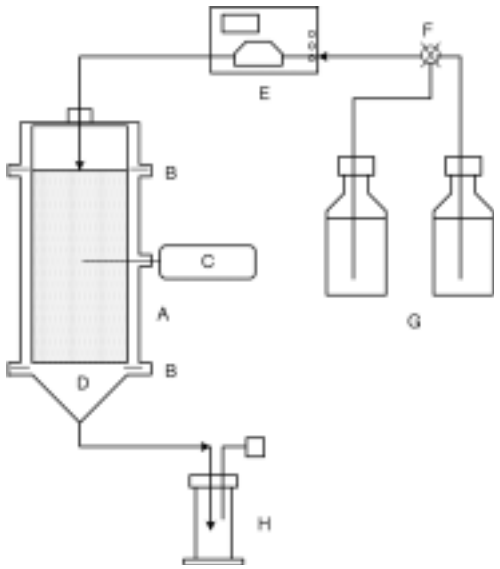
MTBE 용액은 ACROS사 99%의 용액이며, 희석용액으로 톨루엔을 사용하여 불안정한 MTBE 용액의 자연휘발에 의한 오차를 줄이도록 하였다.[3)]

3.2. 실험방법

칼럼실험은 먼저 대상 토양을 칼럼에 넣은 후 큰 공극이 생기지 않도록 밑이 평평한 둥근판으로 일정한 압력을 가하여 다짐을 한 후 밀폐하였다. 실험장치는 Fig. 1에 나타내었는데 토양 칼럼은 직경 5 cm, 높이 20 cm인 유리관으로 구성하였으며 칼럼하부는 유리필터를 사용하여 토양의 유출을 방지하도록 하였고 균일한 흐름이 되도록 스테인레스 스틸 판(mesh 40)을 부착하였다.

실험에 사용한 MTBE 용액은 톨루엔으로 희석하여 조제하였으며, MTBE 용액은 매리오트 병(marriote bottle)으로부터 미세 정량펌프(Magsterflex, Cole-parmer Ins. Co.)를 이용하여 칼럼에 일정한 유속으로 주입하였다. 토양층을 통과한 유출액이 나오는 시점부터 일정한 시간마다 유출액을 채취하여 그 농도를 분석하였다. 수분함량은 유출실험 전에 측정하였는데 칼럼 중앙부분에서 토양 수분함량 측정기(soil moisture meter HH2, Delta-T Devices)로 측정하였다.

모든 연결관은 실리콘 튜브를 이용하여 MTBE의 흡착을 최소화하였으며, 칼럼 상단과 하단의 접합부분도 O-ring을 부착하여 주입용액의 휘발을 최소화하도록 하였으며, 모든 실험은 실온(20 ± 1.5℃)에서 수행하였다.



A. Column B. O-ring
C. Soil moisture meter D. Glass filter
E. Pump F. Valve
G. Mariotte bottle(MTBE solution) H. Bottle & vial

Fig. 1. Schematics of soil column units.

Table 2. Analysis conditions of GC

Model	Gas Chromatography HP-4890D
Column	HP-5
Injector temperature(℃)	280
Oven temperature(℃)	50
Initial time(min)	2
Rate(℃/min)	8.0
Final temperature(℃)	280
Final time(min)	18
Detector temperature(℃)	300

시료의 분석은 칼럼 유출액을 2 mL 용량의 바이알에 담아 분석 전까지 4℃ 암소에서 보관하여 휘발을 최소화하였다.

칼럼실험에서 구한 MTBE의 유출수 값을 CXTFIT의 two-site 비평형 흡착모델 code의 inverse mode에 입력하여, 매개변수 D, R, β, ω를 구하였으며, 이렇게 구한 매개변수를 two-site 비평형 흡착모델 code의 direct mode에 적용하여 예측값을 구하였다.

3.3. 시료의 분석

분석 장비로는 FID를 장착한 Gas Chromatography HP-4890D를 이용하였으며, Injector temperature는 280℃, Detector temperature는 300℃로 하였으며, 초기 안정화를 위해 2분간 유지한 후, 승온속도 8.0℃/min으로 승온하여 최종온도 280℃에서 18분간 유지하였다. Carrier gas로는 헬륨을 사용하였으며, Column으로는 HP-5(Cross - Linked Methyl Silicone, 50 m × 0.2 mm × 0.11 μm)을 사용하였다. 그리고 추출법은 EPA method 3500B에 따라 수행하였으며, 용매로는 톨루엔을 사용하였고 정량·정성 분석된 물질의 농도계산은 면적법을 이용하여 계산하였다.

4. 실험결과 및 고찰

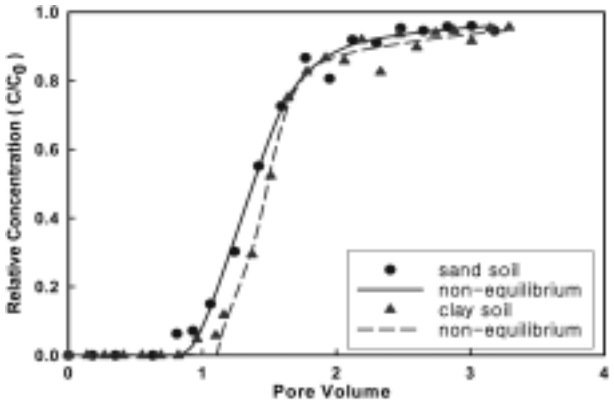
4.1. 영향인자에 따른 이동특성

4.1.1. 토성에 의한 영향

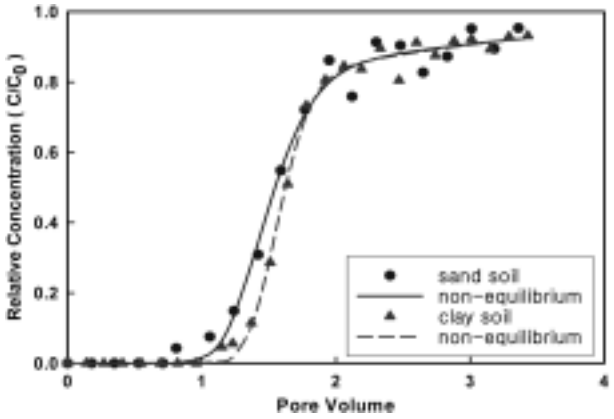
자연적인 다공성 메디아에서 반응성 흡착성분은 보통 미세 입자와 연관되며(Greenland and Hayes, 1981),[5)] 토양성분은 용질이동에 강한 영향을 주기 때문에 sand의 토성을 가진 토양 A와 loamy sand의 토성을 가진 토양 B에 대한 MTBE의 이동특성을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

토양 B보다 토양 A에서 MTBE의 파과곡선이 빨리 발생함을 알 수 있다. 토양 A는 clay 함량이 2.02 wt%로 토양 B의 clay 함량 7.43 wt% 보다 적게 함유되어 있다. 토양 A에서는 미세 입자가 적어 흡착영역이 감소하여 파과곡선이 빨리 발생하는 반면 미세입자가 많은 토양 B에서는 MTBE의 이동이 지연되는 것으로 나타났다.

Table 3에는 2종의 토양에서 유출된 MTBE의 파과곡선을 CXTFIT code에 적용시켜 얻은 two-site 비평형 흡착모델의 매개변수를 나타내었다. 확산계수는 토양 A보다



(a) Soil A



(b) Soil B

Fig. 2. MTBE BTCs at different soils with two-site non-equilibrium model simulations.

토양 B가 다소 높게 나타났는데, 미세입자 함량이 높은 토양 B의 비유동액 분율이 증가함에 따라 확산계수가 증가한 것으로 판단된다. 두 토양의 sand와 clay의 확산계수를 비교함으로써 이러한 사실은 더욱 명확해진다.

지연계수는 그 값이 클수록 지연이 뛰어나 오염물질의 이동성이 떨어지게 된다. 토양 A에 비해 토양 B에 강한 흡착을 일으키는 미세 입자 함량이 높아 토양 B에서 지연계수가 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한, 이러한 지연계수의 차이는 sand와 clay의 비교를 통해서도 쉽게 확인할 수 있다. 토양 A와 토양 B 모두 지연계수가 1보다 높게 나타났는데, 지연계수가 1 이상이라는 것은 용질의 이동에 있어서 이류뿐만이 아니라 분산이나 확산, 그리고 흡착에 의한 지연이 존재하는 것을 의미한다.

흡착영역의 분율로서 무차원 분배변수인 β와 Damkohler number인 ω는 주어진 조건에 대한 국부평형의 타당성을 평가하기 위한 기준으로 이용되는데,[6] β=1일 때 비반응성 용질의 경우 비유동액의 부재로 물리적 비평형이 아닌 것을 의미하는 반면 반응성 용질의 경우 모든 흡착 부위가 순간적이며 국부평형을 의미한다. β <1일 때는 비유동액이나 속도제한적 흡착 부위가 어느 정도의 부분이 있으며, 비평형 조건이 존재함을 나타낸다. 또한, 높은 ω값은 빠른 흡착/확산과 부합되고 낮은 ω값은 속도제한적 흡착/확산과 부합한다. ω≥100일 때 이동은 평형으로 간주되고 ω≥10일 때는 국부평형으로 간주된다.

Table 3. Parameter values fitted for the MTBE BTCs at different types of soils with 5 wt% moisture contents by CXTFIT

v (cm/d)	soil type		two-site non-equilibrium model						
			D (cm^2/d)	R	β	ω	k_2	P	R^2
50	A	sand	18.54	1.728	0.8183	0.0211	0.168	53.937	0.996
		clay	26.33	1.854	0.8392	0.0178	0.149	37.984	0.997
50	B	sand	19.76	1.744	0.8264	0.0198	0.163	50.607	0.991
		clay	28.87	1.963	0.8466	0.0173	0.144	34.633	0.997

본 연구에서는 β가 1보다 작게 나타나 이동시 순간적인 지연에 의해 발생하는 흡착영역 분율이 존재함을 알 수 있고, 질량 전달계수인 ω도 1보다 적은 값을 나타내어 MTBE의 이동에서 비평형 이동이 중요한 작용임을 알 수 있다. 이러한 β, ω값들은 토양과 용질의 특성뿐만 아니라 흐름조건에 의해 영향을 받는다.[7]

최적화 프로그램으로부터 구한 β와 ω를 이용하여, 식(28d)의 동력학 속도상수(kinetic rate constant, k_2)값을 구할 수 있다. 계산된 k_2값이 클수록 파과곡선이 빨리 발생하는 것을 의미하며, 토양 A에서 토양 B보다 파과곡선이 빨리 생성됨을 알 수 있다. Peclet number(P)는 이류에 대한 분산의 비로 파과곡선의 퍼짐과 비대칭을 나타내며 낮은 P값은 퍼짐과 비대칭의 증가를 의미한다. P값이 토양 A보다 토양 B에서 다소 낮게 나타났는데 토양 B의 파과곡선은 더 퍼지고 비대칭임을 알 수 있다.

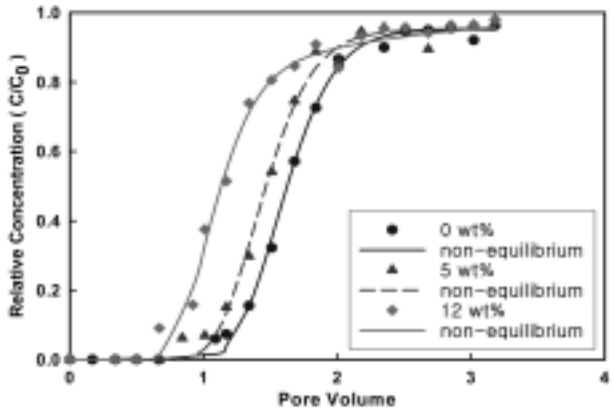
따라서, MTBE는 낮은 공극수 량에서 파과곡선이 발생하기 때문에, 토양에 의한 흡착이 적게 일어남을 알 수 있다.

4.1.2. 수분함량에 따른 이동특성

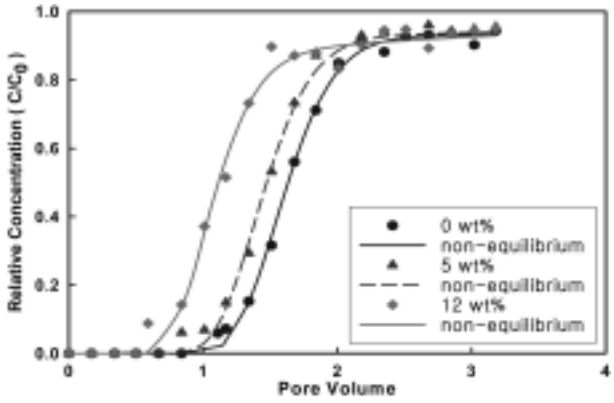
Fesch et al.[8]은 반응성 물질의 이동에 있어서 수리역학과 화학적 공정은 토양의 수분함량에 따라 변화한다고 하였는데 sand의 토성을 가진 토양 A와 loamy sand의 토성을 가진 토양 B에 있어서 수분함량의 변화에 따른 MTBE의 이동특성을 비교하였다.

Fig. 3은 토양 A와 B의 수분함량을 0～12 wt%로 변화하였을 때, MTBE의 파과곡선과 two-site 비평형 흡착모델을 사용하여 시뮬레이션 한 값들과 비교한 것으로 수분함량이 높은 토양에서 파과곡선이 빨리 발생함을 보여주고 있다. 불포화계에서의 물의 흐름은 토양의 포화도에 따라 크게 변화하는데, 작은 공극은 모세관력에 의해 물을 보유하려고 하는 반면 보다 큰 공극은 쉽게 배출한다. 이러한 비유동액 분율의 상대적인 증가에 의해 흡착율이 증가하기 때문에 수분함량이 높을수록 파과곡선은 늦게 나타나는 것으로 판단된다.

토양 A와 B에서 수분함량 0 wt%의 토양에서는 강한 흡착으로 인하여 보다 긴 지연을 나타내었으며, 수분함량이



(a) Soil A



(b) Soil B

Fig. 3. MTBE BTCs at different moisture contents in Soil A and B with two-site non-equilibrium model simulations.

증가할수록 파과곡선이 빨리 발생하였다. 수분함량의 증가로 토양입자의 공극은 수분으로 채워지게 되어 상대적으로 MTBE의 흡착영역이 감소하여 파과곡선이 빨리 발생하게 되었다.

Table 4에는 2종의 토양에서 유출된 MTBE의 파과곡선을 CXTFIT code에 적용시켜 얻은 two-site 비평형 모델의 매개변수를 나타내었다. 일반적으로 수리학적 분산은 수분함량이 감소하면 증가하는데 본 연구에서도 토양 A와 토양 B 모두 확산계수는 수분함량이 감소할수록 증가하는 것으로 나타났다.

지연계수는 수분함량이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 건조토양에서는 흡착이 강하게 나타나지만, 토양 내 수분함량이 증가함에 따라 흡착영역이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

β는 수분함량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났는데 β는 유동 영역의 분율로서, Padilla et al.[9]은 불포화흐름 상태에서 β는 수분함량이 증가할수록 증가한다고 하였는바 수분함량이 증가함에 따라 유동 영역의 분율을 의미하는 β가 증가하는 것으로 판단된다. ω은 1보다 작게 나타나 비평형 흡착이 이루어짐을 알 수 있었다.

동력학 속도상수(k_2)는 수분함량이 증가할수록 증가하여, 수분함량이 증가할수록 파과곡선이 빨리 발생된다는 것을 알 수 있었다. P는 수분함량이 증가할수록 증가하였는데 수분함량이 증가할수록 확산의 영향보다 이류의 영향이 더욱 두드러지게 나타난 결과이다.

Table 4. Parameter values fitted for the MTBE BTCs at different moisture contents in soil A and B by CXTFIT

soil type	water content	v (cm/d)	two-site non-equilibrium						
			D (cm^2/d)	R	β	ω	k_2	P	R^2
A	0 wt%	50	26.11	1.785	0.8182	0.0323	0.249	38.300	0.998
	5 wt%	50	18.59	1.756	0.8371	0.0289	0.253	53.792	0.991
	12 wt%	50	15.68	1.674	0.8667	0.0233	0.261	63.776	0.996
B	0 wt%	50	29.34	1.807	0.8037	0.0268	0.189	34.0	0.998
	5 wt%	50	19.62	1.783	0.8196	0.0247	0.192	50.9	0.996
	12 wt%	50	16.90	1.748	0.8532	0.0209	0.204	59.1	0.990

4.1.3. 유기물함량에 따른 이동특성

MTBE의 이동특성에 있어서 유기물함량에 의한 영향을 살펴보기 위하여, 유기물함량이 각각 0.95 wt%와 4.15 wt%인 토양 A와 B를 이용하였다. 토성에 의한 영향을 차단하기 위하여 입경은 sand로 구성된 시료를 사용하였으며, 수분함량은 5 wt%로 정하고, 공극 내 유속을 50 cm/day로 하여 실험을 수행하였다. 유출된 MTBE의 파과곡선과 two-site 비평형 흡착모델로 시뮬레이션 한 값들을 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 유기물의 함량이 적은 토양 A가 토양 B에 비해 파과곡선이 빨리 발생하였으며, 상대농도도 1에 더욱 가깝게 나타났다. 이러한 결과에서, 토양 내 유기물함량이 오염물질의 이동에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다. 토양 내 유기물함량이 증가함에 따른 토양 내 흡착표면적의 증가와 흡착량의 증가로 용질의 이동이 지연되는 것으로 판단된다. 이로 인해 파과곡선은 늦게 발생하게 되며, 동일한 공극수 량에서도 상대농도가 낮게 나타나게 된다.

Table 5에는 유기물함량이 다른 토양 A와 B의 sand에서 유출된 MTBE의 파과곡선을 CXTFIT code에 적용시켜 얻은 two-site 비평형 흡착모델의 매개변수를 나타내었다.

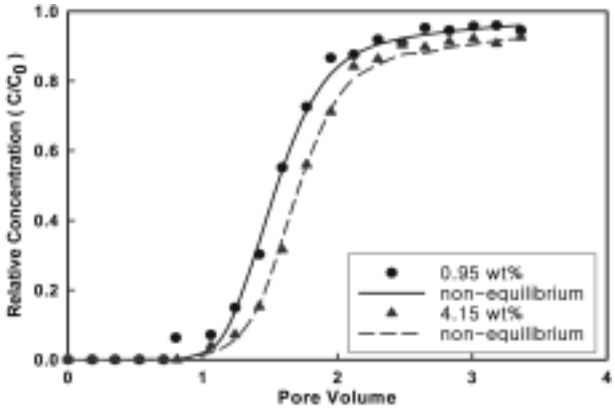


Fig. 4. MTBE BTCs at different organic contents in Soil A (0.95 wt%) and B(4.15 wt%) with two-site non-equilibrium model simulations.

Table 5. Parameter values fitted for the MTBE BTCs at different organic contents of soils with 5 wt% moisture contents by CXTFIT

soil type	organic content	two-site non-equilibrium						
		D (cm^2/d)	R	β	ω	k_2	P	R^2
A	0.95 wt%	18.54	1.721	0.8183	0.0216	0.171	53.937	0.996
B	4.15 wt%	19.76	1.894	0.8264	0.0198	0.151	50.607	0.991

확산계수는 토양 A보다 유기물함량이 높은 토양 B에서 높게 나타나, 토양 내 유기물함량의 증가는 토양 내 흡착영역의 증가를 의미하며, 흡착영역의 증가로 확산은 더욱 증가하게 되는 것으로 판단된다. 또한, 지연계수에서도 토양 A보다 토양 B에서 약간 높은 값을 나타내어 유기물함량의 증가로 인한 흡착량이 증가하고 그로 인한 지연을 확인 할 수 있었다.

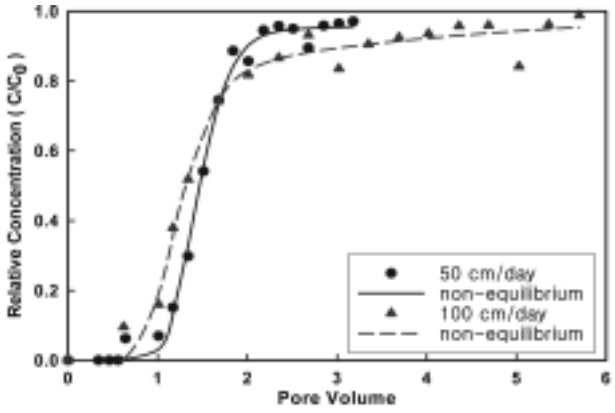
β는 유기물함량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타나, 유기물함량이 증가함에 따라 흡착영역의 증가가 있음을 확인하였다. 또한, β뿐만 아니라 ω도 1보다 적은 값을 나타내어 비평형 흡착작용이 중요함을 알 수 있었다. 동력학 속도상수의 경우, 유기물함량이 적은 토양 A에서 0.171로 유기물이 많은 토양 B의 0.151보다 높은 값을 나타내며, 유기물함량이 적은 토양 A의 파과곡선이 빨리 생성됨을 알 수 있다. P는 유기물함량이 증가할수록 감소하였으나, 토성과 수분함량에 의한 변화보다는 적게 일어나 이류에 미치는 유기물함량의 영향은 적음을 알 수 있다.

4.1.4. 유속에 따른 이동특성

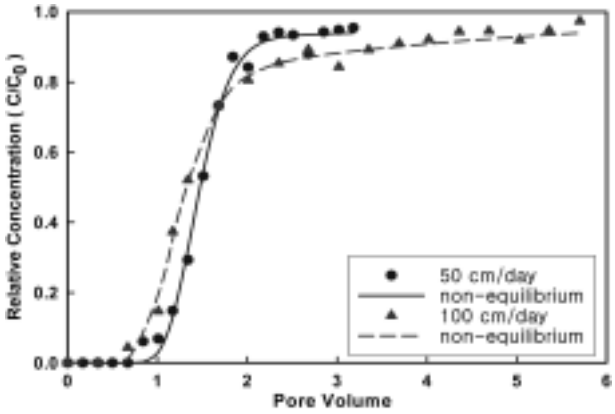
Van Genuchten and Wierenga[10]는 용질의 이동에 중요한 역할을 하는 토양 내 비유동 영역의 범위는 수분함량, 토양의 특성뿐만 아니라 유속에 의해서도 변화한다고 하였으며, 토양 내 용질의 이동은 유속에 종속된다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 토양 A와 토양 B에 대해 각각 공극 내 유속 50 cm/day과 100 cm/day에서 MTBE의 이동특성을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 유속이 빠를수록 파과곡선은 빨리 발생함을 알 수 있다. Brusseau[11]와 Kookana. et al.[12]는 공극수 유속이 증가하면 비평형 정도는 증가한다고 하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 비평형 정도는 파과곡선의 퍼짐으로 알 수 있는데 비평형이 증가할수록 퍼짐은 증가하여 유속이 50 cm/day일 때 보다 유속이 100 cm/day일 때 퍼짐이 증가됨을 알 수 있다. 또한, 높은 유속에서 파과곡선의 전면(front)은 왼쪽으로 옮겨졌는데, Bouchard et al.[13]은 유속의 증가로 파과곡선이 왼쪽으로 이동한 것은 전형적인 비평형 이동의 거동이라고 하였다. MTBE의 지연은 유속이 증가할수록 낮게 나타났는데, 이는 낮은 공극수 유속에서는 더 긴 체류시간으로 인하여 높은 공극수 유속에 비해 더 큰 흡착을 하기 때문인 것으로 판단된다.

Table 6에는 공극수 유속 50 cm/day과 100 cm/day로 2종의 토양에서 유출된 MTBE의 파과곡선을 CXTFIT code에



(a) Soil A



(b) Soil B

Fig. 5. MTBE BTCs at different pore water velocity in Soil A and B with two-site non-equilibrium model simulations.

Table 6. Parameter values fitted for the MTBE BTCs at different pore water velocity of soils with 5 wt% moisture contents by CXTFIT

soil type	v (cm/d)	two-site non-equilibrium						
		D (cm^2/d)	R	β	ω	k_2	P	R^2
A	50	18.59	1.756	0.8371	0.0289	0.253	53.792	0.996
	100	32.75	1.685	0.7652	0.0301	0.386	61.069	0.987
B	50	19.62	1.783	0.8196	0.0247	0.192	50.968	0.996
	100	34.53	1.738	0.7586	0.0273	0.366	57.921	0.988

적용시켜 얻은 two-site 비평형 흡착모델의 매개변수를 나타내었다.

확산계수는 높은 유속에서 높게 나타났는데 확산은 유속의 변수로 Padilla. et al.[14]의 연구결과와 일치하였다. 지연계수는 낮은 유속에서의 강한 흡착으로 인하여 낮은 유속에서 높게 나타났다. β는 높은 유속에서 약간 감소하는 경향을 나타내었는데, 이것은 유속의 증가로 인한 흡착영역 분율의 감소 때문인 것으로 판단된다. 또한, ω는 유속의 증가로 인한 물질전달의 증가로 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

동력학 상수인 k_2는 유속의 증가로 인하여 크게 증가하여, 파과곡선이 빨리 발생하였으나, 파과곡선은 기울기가

완만하고 비대칭으로 나타남을 알 수 있다. P도 높은 유속에서 높은 값을 나타내었는데, 유속이 증가함에 따라 이류의 영향이 강하게 나타났지만, 확산도 그만큼 증가하여 P값의 큰 증가는 나타나지 않은 것으로 판단된다.

5. 결 론

이상과 같이 CXTFIT를 이용한 MTBE의토양 내 이동특성에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 토양 내 미세 입자와 유기물의 함량이 증가할수록, 흡착영역이 증가하여 흡착능이 향상되어 파과곡선이 늦게 발생하였다. 따라서, 유류저장시설의 설치 시 미세입자 성분이 많은 토양에 설치하여 유류의 누출 시 지하로의 이동이 지연되어 지하수 오염이 지연될 것으로 사료된다.

2) 수분함량(0, 5, 12 wt%)에 따른 MTBE 이동특성을 살펴보면, 수분함량이 증가함에 따라 파과곡선이 빨리 발생하였으며, 이는 수분함량의 증가로 인한 보유능력 감소로 비유동액 분율이 상대적으로 감소하게 되고, 흡착율도 감소하게 되어 이에 따른 분산이나 확산보다 이류에 의한 이동이 지배적으로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.

3) 유속(50 cm/day와 100 cm/day)에 따른 MTBE의 토양 내 이동특성을 조사한 결과, 유속의 증가에 따라 파과곡선이 빨리 발생하였으며, 이는 체류시간의 감소에 의해 흡착이 감소하고, 비평형 정도의 증가에 따라 파과곡선의 퍼짐이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

4) 본 연구에서 MTBE의 토양 내 이동시의 휘발이나 대기로의 휘발, Pilot 규모의 현장적용 실험 등은 본 연구의 목적 상 연구 범위에서 제외되었으나, 향후 MTBE로 오염된 토양의 복원 시 좀더 정확한 오염지역의 선정 및 복원 설계를 위해 상기 관련 연구들이 고려되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2007년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

기호설명

C liquid phase chemical concentration, [M/L^3]
C_1, C_2 dimensionless concentration, [-]
C_e, C_{eq} liquid phase equilibrium concentration, [M/L^3]
C_i, C_o initial concentration, [M/L^3]
C_m, C_{im} concentrations in mobile and immobile liquid regions, [M/L^3]
D dispersion coefficient, [L^2/T]
k_d first order desorption rate constant, [1/T]
k_s first order adsorption rate constant, [1/T]
K_F Freundlich partition coefficient, [L^3/M]
K_P Linear equilibrium partition coefficient, [L^3/M]
M mass of soil, [M]
N Freudlich exponent coefficient, [-]
p Peclet number, [-]
Q flow of through the area, [M^3]
q mass sorbed/mass soil, [M/M]
R retardation factor, [-]
R_m retardation factor for mobile region, [-]
S mass of chemical sorbed normalized by mass of soil, [M/M]
S_a specific surface area of the mineral fraction, [L^2]
t time, [T]
T pore volume, [-]
V volume of solution, [L^3]
v average pore-water velocity, [L/T]
x dimension of solute transport, [L]
z dimensionless distance, [-]
α first-order kinetic rate constant, [-]
β dimensionless variable for partitioning in non-equilibrium transport models, [-]
ε porosity, [L^3/L^3]
θ volumetric soil-water content, [L^3/L^3]
ρ apparent density, [M/L^3]
ρ_b particle density, [M/L^3]
ρ_s solid phase particle density [M/L^3]
ϕ_m fraction of liquid phase assumed to be mobile, [-]
ω dimensionless rate constant, [-]

참 고 문 헌

1. Chang, S. W., “Biodegradation of Gasoline Additives MTBE(Methyl-tert-Butyl Ether) and Other Oxygenates,” (2000).
2. 신제성, “농경지 토양현황과 관리,” 오염토양 복원기술 국제세미나, 한국토양환경학회(1997).
3. Baskaran, S., Bolan, N. S., Rahman, A., and Tillman, R. W., “Non-Equilibrium Sorption during the Movement of Pesticides in Soils,” *Pestic. Sci.*, **46**, 333～343(1996).
4. Rao, N. A. H. K., Dahlberg, E. D., Goldman, A. M., Toth, L. E., and Umbach, C., “Thermodynamic and Resistive Transitions of Thin Superconducting Films,” *Phys. Rev. Lett.*, **44**(2), 98～102(1980).
5. Greenland, D. J. and Hayes, M. H. B., “Soil processes. In: Greenland, D. J., Hayes, M. H. B.,(Eds.),” The chemistry of Soil Processes. Wiley, Chichester, 1～31(1981).
6. Pang, L. and Close, M.E., “Non-equilibrium transport of

Cd in alluvial gravels," *J. Contam. Hydrol.*, **36**, 185～206 (1999).
7. Baskaran, S., Bolan, N. S., Rahman, A., and Tillman, R. W., "Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils," *Pestic. Sci.*, **46**, 333～343(1996).
8. Fesch, C., Lehmann, P., Haderlein, S. B, Hinz, C., Schwarzenbach, R. P., and Fluhler, H., "Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates," *J. Contam. Hydrol.*, **33**, 211～230(1998).
9. Padilla, I. Y., Yeh, T. C. J., and Conklin, M. H., "The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media," *Water Res.*, **35**, 3303～3313(1999).
10. Van Genuchten, M. Th., and Wierenga, P. J., "Solute dispersion coefficients and retardation factors. Methods of soil analysis: Part 1, physical and mineralogical methods," *Agronomy Monograph*, **9**, 1025～1053(1986).
11. Brusseau, M. L., "Non-equilibrium transport of organic chemicals: the impact of pore-water velocity," *J. Contam. Hydrol.*, **9**, 353～368(1992).
12. Kookana, R. S., Naidu, R., and Tiller, K. G., "Sorption non-equilibrium during cadmium transport through soils," *Aust. J. Soil Res.*, **32**, 635～651(1994).
13. Bouchard, D. C., Wood, A. L., Campbell, M. L., Nkedi-Kizza, P., and Rao, P. S. C., "Sorption nonequilibrium during solute transport," *J. Contam. Hydrol*., **2**, 209～223 (1988).
14. Padilla, I. Y., Yeh, T. C. J., and Conklin, M. H., "The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media," *Water Res.*, **35**, 3303～3313(1999).
15. 조기철, 이경호, 정영헌, 조상원, 오광중, "토양 내 철의 이동특성에 관한 연구," 대한환경공학회지, **27**(10), 1043～1051(2005).