

## 산림토양에서의 Phenanthrene, Pyrene, Benzo(a)pyrene의 휘발 속도: 토양온도와 대기습도의 영향

이신향\*, 김현숙, 이동수  
\* 서울시립대학교, 서울대학교  
essd91@plaza1.snu.ac.kr

### 요약문

The soil-to-air fluxes of three PAHs(Phenanthrene, Pyrene, Benzo(a)pyrene) from a laboratory contaminated forest soil were investigated in experimental microcosms. The effects of soil temperature(45°C, 25°C, 5°C) and relative humidity(0%, 100%) were investigated according to existence of the humic layer(O layer) over the mineral layer(A layer). Volatilization flux experiments were carried out for a period of 96 hrs. The resulting PAHs volatilization fluxes from the different conditions were quantified and compared. In the mineral layer, highest volatilization flux among the individual PAHs was Phenanthrene >Pyrene> Benzo(a)pyrene on the conditions of 45°C, RH=100%. In the humic layer over the mineral layer, maximum volatilization flux was Phenanthrene on the condition of 45°C, RH=0%. Results from flux experiments showed that volatilization fluxes of PAHs were dependent on soil temperature. Existence of humic layer over the mineral layer delayed transportation to the air of especially heavier molecular PAHs. But, if humic layer is contained water sufficiently, it is possible that volatilization fluxes are enhanced by water convective flux according to variation of soil temperature and air relative humidity.

Key word : soil-to-air, volatilization flux, PAHs, soil temperature, air relative humidity

### 1. 서론

다환방향족탄화수소류 (Polycyclic Aromatic hydrocarbons, PAHs) 화합물 중에는 강한 발암성 혹은 돌연변이성을 가진 것들이 많은데, 이들은 해양이나 토양에서의 유류누출의 경우를 제외하면 제철 등의 산업공정과, 난방, 교통, 소각 등의 인위적 오염원에서 주로 대기 중으로 배출된다. 대기 환경에 배출된 PAHs는 상당 부분 건·습식 침적에 의해 토양으로 이동하게 되며, 토양에 유입된 PAHs는 자신의 물리·화학적 성질과 다양한 환경변수의 특성에 따라 다시 대기 중으로 이동하게 된다. 따라서 토양은 잠재적으로 생태계 및 인체에 위해를 줄 수 있는 장기적인 오염원이 될 가능성이 있기 때문에 토양에서 대기 중으로의 PAHs 이동에 대한 연구는 중요하다. 토양에서 대기 중으로의 이동은 토양 입자의 비산 혹은 PAHs의 휘발에 의해 이루어지게 되는데, 특히 휘발의 경우 토양의 특성이 또한 그 속도에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 일반 토양과 산림토양에서의 휘발 속도는 매우 달라질 수 있는데 특히 우리나라와 같이 산림의 상대적 면적이 큰 나라에서는 산림토양에 대한 중요성은 더욱 크다고 할 수

있다. 외국의 경우를 보아도, 미국의 북동부지역에서 배출된 PAHs의 44%가 산림토양에 축적되고, 독일의 남서부지역에서는 배출된 다이옥신의 2/3이상이 산림토양에 존재한다는 연구보고가 있다 (Simonich and Hites., 1994; Hagenmaier and Krauß., 1993).

따라서 본 연구는 산림토양에서 PAHs의 휘발속도를 토양온도와 대기습도의 함수로서 파악하고자 하였다. 또한 산림토양의 특징인 부식질 층(humus rich layer)이 휘발에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 연구 대상 PAHs로서 Phenanthrene (Ph), Pyrene (Py), Benzo(a)pyrene (B(a)P)을 선정하였다.

## 2. 본론

### 1) 시료준비절차

휘발실험은 습도(0%, 100%)와 온도(5°C, 25°C, 45°C)를 변화시키는 조건에서 96시간 동안 이루어졌으며 각각의 조건에서 부식질 층의 존재 유무에 따른 변화가 조사되었다. 실험토양 채취는 이화여대의 안산에서 이루어졌다. 부식질 층 토양은 낙엽, 나무가지등을 제거한 후 토양표면에서 2cm내의 깊이로 채취하였으며, A층토양은 부식질 층을 채취한 후 바로 아래쪽의 토양을 채취하였다. 채취한 토양시료는 각각 현장에서 2mm체로 친 후 갈색병에 보관하여 실험전까지 -20°C 항냉실에서 보관하였다. 채취한 토양시료는 토양특성을 알기 위해 총유기탄소, pH, 함수율, 결보기밀도, 입도분석을 실시하였다.

휘발속도실험을 하기 위해서 채취한 토양시료에 Ph, Py, B(a)P를 인위적으로 오염시켰다. 이를 위해 PAHs를 dichloromethane에 녹여 둥근바닥 플라스크에 토양시료 200g과 함께 넣고, 회전증발장치(Rotary Evaporator)를 이용하여 40°C, 60분간, 30rpm으로 회전시키면서 dichloromethane을 제거하였다. 이렇게 오염된 토양을 주입하지 않은 토양시료(700g)와 균일하게 혼합하여 실험토양으로 이용하였으며, 실험조건마다 사용한 토양의 초기농도를 측정하였다. 그리고 생물학적 분해를 방지하기 위해 토양시료에 HgCl<sub>2</sub>를 첨가하였다.(Lindhardt et al., 1996)

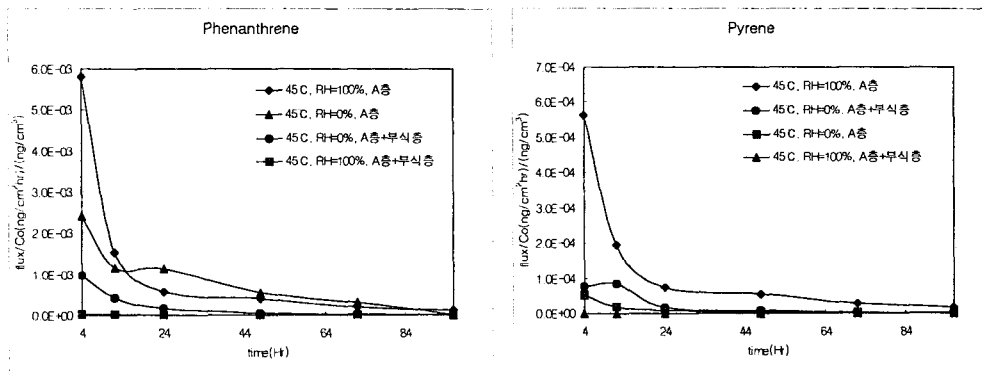
### 2) 실험장치 및 분석방법

휘발 속도를 측정하기 위해서 Pyrex재질의 반구형 Flux Chamber (지름 19cm, 높이, 10cm)를 이용하였고, 항온수조를 이용하여 토양온도를 조절하였다. 실험토양표면을 지나가는 공기의 상대습도는 water trap의 통과 여부에 따라 0%, 100%로 조절되었다. 공기는 Flux Chamber 안으로 1 l/min(1.33 m/sec) 속도로 흐르도록 하였으며 이에 따라 오염된 토양에서 휘발된 물질은 Flux Chamber의 유출구에서 XAD-2 (Orbo 43 from Supelco)를 이용하여 흡착시켜 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. XAD-2에 흡착된 PAHs 분석은 미국해양대기청(NOAA)의 PAHs 분석방법을 이용하였고, GC/5973MSD (Hewlett Packard)로 정성/정량분석을 하였다.

## 3. 결론

실험조건 변화에 따른 Ph, Py의 휘발속도는 예상대로 온도가 높을수록 커졌으며, 부식질 층 존재로 인해 A층 토양에서의 휘발지연현상이 나타났다. 토양표면을 지나가는 공기의 상대습도에 따른 휘발 속도의 빠르기는 A층 토양만 존재시는 100%>0%이고, 부식질 토양이 있을 경우는 반대로 0%>100%로 측정되었다. 그러나 B(a)P는 전체 실험 조건에서 휘발이 거의 발생하지 않았다.

<그림1>은 전체 실험조건에서 가장 많은 휘발량을 보인 토양온도 45℃, 상대습도 0%, 100%, 부식층 존재 유,무에 따른 Ph와 Py의 휘발속도를 나타낸 것이다.



<그림 1 > 실험조건에 따른 Phenanthrene, Pyrene 휘발속도 비교

Ph의 휘발속도가 Py보다 빠르게 측정되었고, Ph와 Py 모두 A층 토양, 상대습도가 100%으로 유지 될 때 실험초기에 최대 휘발속도를 나타내었으며, 초기 24시간 이내에 휘발된 총량이 96시간 동안 휘발된 총 휘발량의 90%이상을 차지하였다.

이러한 결과는 대상 화학물질의 물리, 화학적 특성과 실험토양의 특성에 따라 온도와 상대습도의 영향이 달리 나타나기 때문으로 여겨진다(Jury et al., 1990). 먼저 Ph의 경우 Py에 비해 분자량도 적고, 온도에 따른 증기압과 헨리상수값( $K_H$ )이 상대적으로 크기 때문에 토양에서 대기로 확산이동이 쉬울 것으로 사료되며, Ph와 Py는 용해도가 낮아 액체확산보다는 기체확산에 의한 이동이 주가 될 것으로 보여지는데, 온도에 따른 휘발속도 측정치와 기체확산계수간의 상관성 분석을 한 결과 온도와 기체확산계수간의 밀접한 양의 상관성 ( $R^2 = 0.99968 \sim 0.9993$ )을 가지는 것으로 분석되었다.

상대습도의 영향은 부식질 층의 존재 유무에 따라 다른 결과를 나타내었다. A층 토양의 경우는 토양수분 증발이 발생한 경우보다는 오히려 수분증발이 없을 경우 Ph와 Py의 초기 휘발속도가 빨랐다. 이러한 현상이 발생한 이유를 추정하면 다음과 같다. 부식질 층은 유기물함량이 14%로 높은 반면 A층 토양은 2%로 상대적으로 유기물 함량이 작았다. 그리고 A층 토양은 수분이 10.4%(v/v)로서 상대습도 100%인 공기가 지나갈 때 물분자가 토양으로 이동하여 토양입자에 흡착되어 있는 Ph, Py를 탈착시키기 때문으로 여겨진다 (Valsaraj. et al., 1997, 1998). 즉 mineral 입자 표면과 물분자의 사이에는 강한 흡착관계가 Ph, Py에 비해 상대적으로 크기 때문에 물분자가 우선적으로 흡착하게 되고, mineral 입자 표면에 흡착되어 있던 Ph, Py는 흡착표면에서 탈착되므로 토양공극에서 물질의 증기압이 증가하여 대기로 이동이 촉진되어지는 것으로 판단된다. 상대습도가 0%인 공기가 지나갈 때는 표면의 토양수분 증발속도가 토양하부에서 상부로 이동하는 토양수의 이동속도보다 빨라 토양표면이 상대적으로 건조되므로 토양표면의 흡착이 증가하게 된다. 따라서 토양표면에서 Ph, Py의 휘발은 감소하게 되는 것으로 생각된다. (Shonnard et al., 1994, Valsaraj. et al., 1997)

반면, 부식질 토양이 존재할 때는 상대습도 0%일 때가 100%보다 초기 휘발량이 컸다. 이러한 이유를 현재로서는 설명하기 어려우나 이러한 결과는 부식층의 존재에 의해

토양에서의 휘발이 복잡하게 영향을 받을 수 있음을 보여주고 있으며 유기물 함량이 높은 부식층의 영향을 이해하기 위한 추후 연구가 필요함을 알 수 있다.

결론적으로 Ph, Py의 토양에서 대기로 휘발속도는 토양의 온도와 수분함량 유기물 함량 등의 특성, 대기의 상대습도의 영향을 받는 것으로 관측되었다. 따라서 우리나라의 자연환경에서 PAHs와 휘발특성이 비슷한 유해화학물질의 환경내 거동을 파악하기 위해서는 산림토양에서의 계절별 기후조건의 변화에 따른 휘발속도의 변화에 대한 광범위한 연구가 필요함을 알 수 있다.

#### 4. 참고문헌

- 1) Jury W.A., Russo D., Streile gary., and Hesham El Abd, Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface, Water resources research, 26 : 13-20, 1990
- 2) David R. Shnmord et al., Benzene emissions from a contaminated air-dried soil with fluctuations of soil temsperature or relative humidity, Environmental Science & Technology, 27 : 2909 -2913, 1993
- 3)Ravikrishna R., Valsaraj K.T., Yost S., Price C.B., Brannon J. M., Air emissions from exposed, contaminated sediment and dredged materials ; 2. Diffusion from laboratory spiked and aged field sediments, Journal of Hazardous Materials, 60 : 89-104, 1998