

BTEX와 액상간 분배성 알코올류 추적자의 분배특성 연구

이성수 · 조상연 · 박준범
서울대학교 지구환경시스템공학부
haeury77@snu.ac.kr

요약문

The partitioning tracer method has been studied as an alternative method for characterizing aquifers contaminated by nonaqueous phase liquids (NAPLs). Accurate partition coefficients of tracers partitioning between NAPL and water are needed to improve the reliability of the partitioning tracer method. In this research, partition coefficients of alcohol tracers partitioning between benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) compounds and water are estimated from using the approach of equivalent alkane carbon number (EACN). General agreement was observed in between the measured and estimated partition coefficients. Based on these results we can verify that the EACN approach is suitable for estimating the partition coefficient.

Keywords: partitioning tracer method, alcohol tracers, partition coefficient, BTEX

1. 서론

분배성 추적자 시험법(partitioning tracer method)은 보다 넓은 지역에서 NAPL의 오염도를 연속적으로 조사하기 위해 개발 및 연구되었다^{1,2}. Dwarakanath와 Pope³는 분배성 추적자 시험법의 정확성이 적절한 추적자의 선택에 좌우되고 또한 정확한 분배계수 (액상과 NAPL간 추적자의 분배계수) 측정에 좌우됨을 보고하였다. 분배성 추적자 시험법에서 추적자의 선택을 위해서는 분배 실험을 통해 분배계수를 구하는 것이 필수적이거나 이 과정은 많은 시간과 비용이 소모된다는 단점이 있다. 따라서 Dwarakanath와 Pope³는 NAPL과 추적자에 대해 각각 등가 알칸 탄소수 (equivalent alkane carbon number, EACN) 개념을 적용시켜 분배계수를 예측하는 방법을 새로이 제안하였는데, 등가 알칸 탄소수란 해당 물질의 탄소수를 의미하며 선형구조의 지방족 알코올의 경우 탄소 원자의 수가 등가 알칸 탄소수이다. Dwarakanath와 Pope³는 NAPL류 오염물질의 등가 알칸 탄소수 값과 추적자의 등가 알칸 탄소수 값을 각각 로그스케일의 분배계수와 비교해 본 결과 선형관계를 관찰하고 이 관계를 이용하여 복합 NAPL의 각각의 성분에 대한 분배계수들을 알 경우, 복합 NAPL의 분배계수가 예측가능함도 제시하였다. 하지만 주로 TCE (trichloroethylene)와 PCE (tetrachloroethylene) 등과 같은 DNAPL (dense nonaqueous phase liquid) 계열의 오염물질을 대상으로 연구가 이루어졌을 뿐, 유류와 같은 LNAPL (light nonaqueous phase liquid) 계열의 오염물질에 대한 적용성 평가는 거의 이루어지지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유류의 주 성분인 BTEX 및 BTEX 혼합물에 대해 6가지 알코올류 추적자의 분배 특성 및 분배계수 예측의 정확성을 평가하고자 한다. 이를 위해 분배 실험을 통해 BTEX류의 오염물질에 대한 추적자 물질의 분배 특성을 평가하고 Dwarakanath와 Pope³가 제안한 등가 알칸 탄소수 개념을 이용하여 추적자의 분배계수를 예측하고자하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

휘발유의 주성분인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(BTEX)을 유류를 대표하는 성분으로 사용하였으며 복합 오염물질을 대표하기 위해서 BTEX 혼합물들을 제조하였는데 그 혼합비는 Table 1와 같다. 혼합물 A, B, C, D는 BTEX 중 한 가지 성분이 많을 경우를 대표하고, 혼합물 E는 주유소 주변의 유류로 오염된 토양에서 발견되는 BTEX의 비⁴를 대표한다.

Table 1. Mixing ratios for BTEX mixtures

BTEX mixtures	BTEX mixture ratio							
	Mole ratio				Weight ratio			
	Benzene	Toluene	Ethyl-benzene	Xylene	Benzene	Toluene	Ethyl-benzene	Xylene
Mixture A	1	1	1	1	1	1.18	1.36	1.36
Mixture B	2	1	1	1	1	0.59	0.68	0.68
Mixture C	1	2	1	1	1	2.35	1.36	1.36
Mixture D	1	1	2	1	1	1.18	2.72	1.36
Mixture E	1	13.18	3.96	17.01	1	15.55	5.39	23.12

2.2 실험방법

Butanol, pentanol, hexanol, 2-ethyl-1-butanol 그리고 4-methyl-2-pentanol의 총 5종류의 추적자들을 3차 증류수와 섞어서 100, 200, 400, 600 mg/L의 농도로 각각 제작하였다. 4가지 농도로 제작된 5종류의 추적자들과 9가지 조합의 BTEX 혼합물질들을 각각 10 mL씩 동일하게 20 mL 용량의 바이알에 빈 공간(headspace)을 최소화하여 채운 후(추적자 10 mL + BTEX 혼합물질 10 mL), 실내 온도 하에서 24시간 동안 교반시켰다. 교반이 끝난 샘플은 원심교반기를 이용해 액상과 오염물질 상을 분리한 후, 가스크로마토그래피 분석기(GC-FID, Agilent 6890, USA)를 이용하여 추적자들의 농도를 분석하였다.

3. 결과

5종류의 추적자들과 9종류의 BTEX 및 그 혼합물질들의 분배 특성을 확인하기 위해서 액상에 녹아있는 추적자의 농도와 BTEX 혼합물질 상에 녹아있는 추적자의 농도의 관계를 우선 확인하였다. 실험에 사용된 모든 알코올류 추적자 물질들은 BTEX류 오염물질에 대해, 액상에 녹아있는 추적자의 농도가 증가할수록 BTEX 혼합물질 상에 녹아있는 추적자의 농도가 선형적으로 증가하는 관계가 확인되었고, 이 선형관계를 통해 각각의 기울기가 추적자들의 각각의 오염물질에 대한 분배계수임을 알 수 있었고 그 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Measured partitioning coefficients of tracers between water and contaminants

Tracers	Contaminants	K ^a	R ² ^b	Contaminants	K	R ²
Butanol	Benzene	1.47	0.9999	Mixture A	1.99	0.9745
	Toluene	0.60	0.9784	Mixture B	1.10	0.9955
	Ethylbenzene	0.62	0.9992	Mixture C	0.76	0.9984
	Xylene	0.88	0.9429	Mixture D	0.96	0.9719
				Mixture E	0.42	0.9983
Pentanol	Benzene	2.68	0.9793	Mixture A	2.36	0.9922
	Toluene	1.98	0.9918	Mixture B	2.49	0.9994
	Ethylbenzene	2.20	0.9915	Mixture C	2.31	0.9988
	Xylene	1.68	0.9990	Mixture D	2.37	0.9905
				Mixture E	2.88	0.9480
Hexanol	Benzene	14.00	0.9954	Mixture A	14.48	0.9679
	Toluene	8.65	0.9900	Mixture B	10.67	0.9979
	Ethylbenzene	14.51	0.9931	Mixture C	7.62	0.9952
	Xylene	12.06	0.9963	Mixture D	18.23	0.9579
				Mixture E	19.29	0.9643
2-Ethyl-1-butanol	Benzene	12.59	0.9885	Mixture A	6.97	0.9996
	Toluene	6.86	0.9903	Mixture B	6.74	0.9879
	Ethylbenzene	5.71	1.0000	Mixture C	8.07	0.9851
	Xylene	5.95	0.9995	Mixture D	6.56	0.9918
				Mixture E	5.74	0.9992
4-Methyl-2-pentanol	Benzene	7.44	0.9880	Mixture A	4.57	0.9996
	Toluene	3.70	0.9991	Mixture B	4.60	0.9980
	Ethylbenzene	2.83	0.9899	Mixture C	6.15	0.9752
	Xylene	3.48	0.9951	Mixture D	4.55	0.9883
				Mixture E	9.18	0.9488

^a K - Partitioning coefficient, ^b R² - Regression coefficient

추적자의 로그스케일 분배계수는 각각 추적자물질에 적용된 등가 알칸 탄소수와 오염물질에 적용된 등가 알칸 탄소수와 선형관계를 가짐을 확인할 수 있었고, 다중 선형 회귀 방법을 통해 Eq. (1)과 같은 다중 선형 회귀식을 얻을 수 있었다.

$$\log K = -2.39829 + 0.584492 \cdot (\text{tracer EACN}) - 0.07418 \cdot (\text{BTEX EACN}) \quad (1)$$

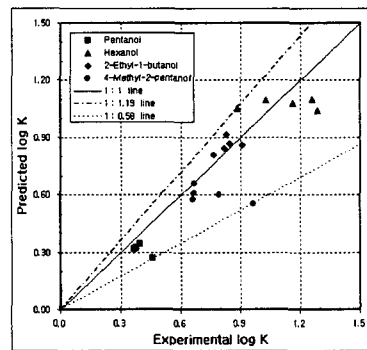


Fig. 1. Comparison of measured and estimated partition coefficients of tracers.

Fig 1은 Eq(1)을 이용하여 BTEX 복합물질의 분배계수를 예측한 결과이다. 예측치가 실측치에 비해서 과소평가되는 경향이 있으나, 전반적으로 80% 이상의 정확도를 가지고 분배계수가 예측됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

5가지 종류의 추적자와 9가지 종류의 BTEX류 오염물질을 분배 실험하여 액상에 녹아있는 추적자의 농도가 증가할수록 BTEX 혼합물질 상에 녹아있는 추적자의 농도가 선형적으로 증가하는 선형관계가 확인할 수 있었고 그로부터 추적자들의 분배계수 값을 각각 얻을 수 있었다. 또한, 등가 알칸 탄소수의 개념을 이용하여, BTEX 혼합물질의 구성성분 및 그 분배계수와 각각의 혼합물분율로부터 BTEX 혼합물질의 분배계수를 예측할 수 있었다.

사 사

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

참고문헌

1. Brusseau, M. L., Nelson, N. T., and Cain, R. B., “The partitioning tracer method for *In-situ* detection and quantification of immiscible liquids in the subsurface,” *Innovative Subsurface remediation: Field Testing of Physical, Chemical, and Characterization Technologies*, Brusseau, M. K., Sabatini, D. A., Gierke, J. S., and Annable, M. D.(Eds), American Chemical Society, pp. 208~225(1999).
2. Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D. C., Pope, G. A., Sepehrnoori, K., and Tilburg, C. E., “Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids,” *Water Resources Research*, **31**(5), 1201~1211(1995)
3. Dwarakanath, V., Pope, G. A., “New approach for estimating alcohol partition coefficients between nonaqueous phase liquids and water,” *Environmental Science and Technology*, **32**, 1662~1666(1998)
4. 박현미, 김지현, 김영만, 이강봉, “국내 주유소주변 토양의 BTEX 오염도,” *한국환경분석학회지*, **3**(4), 223~229(2000).