

PA30) 방사성탄소표지 벤젠추적자를 이용한 토양오염 휘발성유기물의 기상 분배계수 측정

Partitioning Coefficients of VOCs in Gaseous Phase from Contaminated Soil Using ^{14}C -Benzene Tracer

이길용 · 이정화¹⁾ · 조수영 · 윤윤열 · 고경석 · 김용제

한국지질자원연구원 지하수지열연구부, ¹⁾지질환경재해연구부

1. 서 론

방사성탄소(^{14}C)로 표지된 벤젠을 추적자로 사용하여, 토양에 오염된 휘발성유기물(volatile organic compounds; VOC)의 기상 분배계수(Gaseous Phase Partitioning Coefficient)를 측정하였다. 다양한 유류 산업체나 유기폐기물매립장 주변의 토양에 오염된 유기오염물들은 토양 공극 혹은 토양수와 함께 지하수로 이동하거나 토양에 흡착되기도 하며 일부는 장기간에 걸쳐 토양이나 지하수의 미생물에 의해서 분해·소멸 되는 것으로 알려져 있다. 중금속이나, 비휘발성 오염물과는 달리 VOC의 많은 부분이 공기중으로 휘발되어 주변 공기오염의 주범으로 작용한다. 오염된 토양이나 지하수로부터 공기중으로 방출되어 주거공간의 공기를 오염시키게 되는 VOC의 기상분배계수를 정확히 측정하는 것은 토양과 지하수의 정화, 복원뿐만 아니라 2차적으로 오염되는 공기오염을 정확히 예측하여 오염을 사전예방하고 효율적인 정화를 위해서 필요한 중요한 자료를 제공한다.

본 연구에서는 토양·지하수에 오염된 주요 VOC에 대한 기상 분배계수를 43mL 시험관을 이용한 회분식방법(batch method)으로 측정하였으며, 일반 VOC의 기상 분배계수는 GC/MS를 이용하고 이를 검증하기 위하여 방사성탄소(^{14}C)로 치환된 벤젠을 이용한 분배계수 측정은 액체섬광계수기(liquid scintillation counter; LSC)를 이용하였다. 조사 대상 VOC는 대표적인 공기오염 VOC인 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene과 TCE, PCE이었으며, 실험에 사용한 토양은 당 연구원의 지하수토양 연구지역인 금강유역 7종류의 기원암으로부터 생성된 토양들이었다. 연구 결과, 토양에 오염된 VOC의 기상 분배계수는 토양의 물리화학적 특성에는 커다란 영향을 받지 않으나, 기상 분배계수에 영향을 주게 되는 토양의 흡착특성, 토양 내 미생물 등에 의한 VOC의 자연저감 현상이 토양의 물리화학적 특성과 밀접한 관련이 있으므로 결과적으로 토양에 오염된 VOC의 기상 분배특성은 토양의 물리화학적 특성과 미생물 특성에 영향을 받게 됨을 알 수 있다.

2. 연구 방법

VOC의 기상분배계수 측정에 이용한 토양은 금강유역의 대표지질 7곳의 표층토양으로 <2mm 입자만을 채취하여 전기오븐에서(105℃) 4시간 동안 건조하였다. 온도에 의한 영향을 조사하기 위하여 20℃, 25℃에서 실험을 수행하였다. 9종 VOC의 농도가 각각 10mg/L인 multi-VOC working solution(MVS)을 만들고, ^{14}C -Benzene working solution(RCS)의 경우는 벤젠농도는 10mg/L로 맞추면서 비방사능을 1,000 dps/mL로 준비하였다. 7종의 건조토양 10g을 40mL의 유리 원심분리관에 각각 담고 20mL의 MVS를 넣은 후 배양기에서 온도를(20℃ 혹은 25℃) 유지하면서 1주일간 반응시켰다. 7종의 건조토양이 담긴 또 다른 원심분리관에는 RCS 용액 20mL를 넣고 1주일간 동일한 조건으로 배양기에서 반응시켰다. 반응용 원심분리관은 septum cap을 사용하여 측정시 밀봉상태에서 기체시료를 채취할 수 있도록 하였다. 반응 종료 후, 주사기를 이용하여 반응용 원심분리관의 기체 2mL를 취하여 ^{14}C 측정용 섬광용액인 Ultimagold-LLT 10mL와 증류수(^{14}C free)가 들어 있는 측정용기에 주입하여 액체섬광계수기(liquid scintillation counter; LSC)로 ^{14}C 방사능을 측정하였다. 액체시료는 주사기로 0.5mL를 취하여 섬광액 10mL와 증류수 9.5mL가 들어 있는 ^{14}C 측정용기에 주입하여 LSC로 ^{14}C 의 방사능을 측정하였다. VOC의 기상분배계수는 아래의 식으로 표현 되는 Henry's law constant(HLC)를 이용하였으며, M1, M2는

반응용기에서의 물질수지, Ca, Cg는 액상 및 기상에서 해당 VOC의 농도($\mu\text{g}/\text{mL}$), Va, Vg는 액상 및 기상의 부피(mL)를 나타낸다.

$$\ln HLC = a \frac{1}{T} + b = \frac{V_{a2} - rV_{a1}}{rV_{a1} - V_{a2}} \quad r_1 = \frac{M_2/M_1}{C_{a2}/C_{a1}} = \frac{V_{g2} + V_{a2}/H + K'_d \cdot V_{s2}/H}{V_{g1} + V_{a1}/H}$$

3. 결과 및 고찰

그림 1은 20°C(좌)와 25°C(우)에서 7종의 토양에서 측정된 9종 VOC의 평균 HLC의 값을 다른 연구자들의 값과 함께 나타낸 것이다.

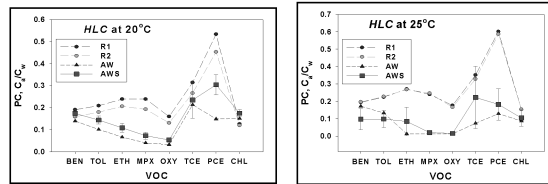


Fig. 1. HLC of nine VOCs at 20°C and 25°C on seven soil samples.

R1(J. Dewulf et al., 1995, *Atmo. Envir.* 29) and R2(R2:J. Staudinger, et al., 2001, *Chemosph.* 44) are reference values.

AW are values from two phases of air-water, AWS are values from three phases of air-water-soil.

그림 2는 ^{14}C -Benzene 추적자를 이용하여 각 토양에서 측정된 HLC 값을 나타낸 것이다. 이때의 반응 온도는 25°C이었으며, 이 실험에서는 토양특성, 반응기간, 멸균과정에 따른 HLC의 변화를 관찰할 수 있다.

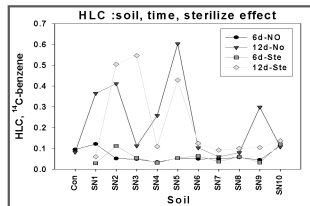


Fig. 2. HLC of ^{14}C -Benzene on 10 soils at 25°C for 6d and 12d.

6d-No(12d-No) means that the reaction period is 6day(12day) using soil without sterilization.

6d-Ste(12d-Ste) means the reaction period is 6day(12day) using sterilized soil.

두 그림에서 보아 알 수 있듯이, VOC의 토양에 대한 흡착, 대기로의 휘발 특성은 VOC 자체의 물리적 특성이 가장 영향을 주지만, 반응토양 및 온도 그리고 반응기간이 VOC의 기상 분배에 상당한 영향을 주고 있다. 이 연구결과는 장기간의 실험과정 중 일부결과로서 추후, VOC오염토양에서의 대기, 지하수 오염 조사, 평가 대책 수립에 유용한 자료로 사용 될 수 있을 것이다.

참고 문헌

Dewulf, J., D. Drijvers, and H. Van Langenhove (1995) Measurement of Henry's Law Constant as Function of Temperature and Salinity for the Low Temperature Range, *Atmos. Environ.* 29(3), 323-331.

Staudinger, J. and P.V. Roberts (2001) A Critical compilation of Henry's law Constant Temperature Dependence Relations for Organic Compounds in Dilute Aqueous Solutions, *Chemosphere*, 44, 561-576.