

# 토양내 유기독성물질의 평형분포에 미치는 토양수분과 온도의 영향

Effects of Water Content and Temperature on Equilibrium Distribution of Organic Pollutants in Unsaturated Soil

구	자	공*
Koo,	Ja	Kong
신	항	식*
Shin,	Hang	Sik
김	동	하**
Kim,	Dong	Ha

## Abstract

The purpose of this research is to quantify the effects of water content(0.3~1.25%) and temperature (4~40°C) on the equilibrium distribution of toxic organic pollutant in unsaturated soil. The priority pollutants, Dichloromethane and 1,1,1-Trichloroethane were selected as toxic organic pollutants and the Korean decomposed granite soil as the experimental soil media. Two models were developed on the basis of shapes of soil water distribution in unsaturated soil and compared; complete surface coating(model I) vs. spot clustering (model II).

From the experiment, a large decrease in the values of effective partition coefficient ( $K_{eff}$ ) was observed as the water content increased. As the temperature increased, the  $K_{eff}$  values decreased, and this effect was magnified at lower water contents. The values of  $K_{eff}$  were correlated better with the estimated values using model II. Thus it was experimentally proved that the soil water tends to enclose the soil grain partly at lower water contents.

## 요 지

본 연구의 목적은 불포화 토양내 유기독성물질의 삼계평형분포에 미치는 함수율(0.3~1.25%)과 온도(4~40°C)의 영향을 정량화 하는데 있다. 본 실험에 사용한 토양은 한국토양의 주종을 이루고 있는 마사토이며, 유기독성물질로써는 Dichloromethane과 1,1,1-Trichloroethane을 사용하였다. 토양내 수분이 분포하는 모양에 따른 두가지 가정(가정 1. 토양수분이 토양입자의

\* 정회원 · 한국과학기술원 토목공학과 조교수

\*\* 정회원 · 한국과학기술원 환경공학연구실 연구원

표면을 완전히 둘러싸고 있다. 가정 2. 부분적으로 둘러싸고 있다.)에 기초하여 구한 두 모델과 실험결과를 비교하였다.

이 실험의 결과 함수율이 증가함에 따라  $K_{eff}$  값은 급격히 감소하는 것을 알았다. 또한 온도가 증가함에 따라  $K_{eff}$  값은 감소하였는데, 함수율이 낮을수록 이러한 온도의 영향은 더욱 크게 나타났다.  $K_{eff}$  값은, 모델 II를 이용하여 구한 예측치와 더 잘 일치하였다. 이 결과로부터 토양의 함수율이 매우 낮은 경우, 토양수분은 부분적으로 토양입자를 둘러싸고 있다는 가정이 타당함을 실험적으로 증명할 수 있게 되었다.

## 1. 서 론

우리나라의 경우 독성 물질에 의한 오염이 아직까지는 심각하지 않은 것으로 알려져 있으나 계속적인 경제발전과 산업화 등으로 인하여 독성물질에 의한 환경 오염의 문제가 점점 더 심각해지리라 예상된다. 일례로 특정유해 산업폐기물의 경우, 1984년의 15만 톤/년에서 1987년 현재 22만 톤/년으로 그 발생량이 급격히 늘어나고 있다<sup>(1)</sup>. 그러므로 토양에서의 이들 독성물질들을 보다 효과적으로 관리하고 환경 오염을 방지하며, 토양의 조건과 오염물의 특성 등을 고려한, 더욱 적절한 토양오염 처리방법의 선정을 위해서는, 토양에서의 이들의 이동과 분포에 대한 현상의 파악 및 그 예측이 우선적으로 요구된다 하겠다.

토양계내에서의 오염물의 분포와 이동은 오염물이 지닌 흡착능력에 의해 크게 좌우된다. 물—토양 평형분포상수( $K_p$ ), 옥탄올—물 평형분포상수( $K_{ow}$ ), 그리고 오염물의 수용용해도( $S$ ) 등을 사용하여 토양내 오염물의 분포와 이동을 해석하려는 연구가 많이 행하여져왔다<sup>(2-5)</sup>. 토양계는 공기, 물, 토양입자의 삼계로 이루어져 있다. 토양의 자체는 다양한 기후조건하에서, 토양입자의 표면이나 액체—기체간의 경계면을 통하여 서로 접촉 반응한다. 그러므로 토양계의 온도 및 토양수분의 양과 그 분포형태 등은 토양입자의 표면적과 아울러 토양내 오염물의 분포 및 이동을 결정함에 있어 매우 중요한 영향인자로서 작용할 것이다. 이와 같은 중요성에도 불구하고, 이 부분에 관한 기존의 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구의 목적은 불포화토양내 오염물의 평

형분포에 미치는 토양수분과 온도의 영향을 정량화 하는데 있으며, 아울러 이를 위한 실험적 방법의 개발과, 한국 토양에 있어서의 ' $\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b'$ ' 형태의 실험식 도출도 병행하려 한다.

## 2. 평형 분포 모델의 개발

### 2.1 기본 가정

토양내 오염 물질의 삼계평형분포를 수식으로 표현하기 위해서는 다음과 같은 가정이 필요하다. ; (1) 오염물질은 토양 내에서 평형을 이루고 있다. (2) 토양계는 임의의 경계에 의해 단려져 있는 일종의 closed system이다. (3) 물리 화학적 흡착 이외의 반응은 일어나지 않는 것으로 한다.

### 2.2 모델링 I

토양중의 수분은 토양입자를 완전히 둘러싸고 있다고 가정한다. 따라서 토양내에 존재하는 오염물질은 먼저 토양공기와 토양수분사이에서 평형분포하며, 그 다음에 토양입자와 토양수분 사이에서 평형분포하게 된다. 이때 정체층인 젖은 토양과 이동층인 토양공기 사이에서 오염물이 평형분포하는 정도를 나타내는 삼계 평형분포상수  $K_{eff}$   $\{[(\text{mole}/\text{m}^3 \text{ 젖은 토양})/(\text{mole}/\text{m}^3 \text{ 공기})]\}$ 는 공기—물 평형분포상수  $K_p$   $\{[(\text{mole}/\text{m}^3 \text{ 물})/(\text{mole}/\text{m}^3 \text{ 공기})]\}$ 와 물—토양 평형분포상수  $\{[(\text{mole}/\text{m}^3 \text{ 토양})/(\text{mole}/\text{m}^3 \text{ 물})]\}$ 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있겠다.

$$K_{eff} = \frac{K_h}{(1+\phi-n)} (\phi + (1-n)K_p) \quad (1)$$

단,  $n$ : 공극비(총부피에 대한 공극부피의 비)

$\phi$ : 토양수분에 의한 공극비(총부피에 대한 토양수의 부피비)

이 모델에 의하면, 흡착을 통하여 젖은 토양에 평형분포하는 오염물의 양은 토양내 함수량의 증가에 비례하여 증가하여야 한다. 그러나 함수율이 매우 낮은 불포화토양에서의 실험은 아래의 그림 1에서와 같이 정반대의 결과를 보여주고 있다<sup>(6)</sup>. 이는 토양수분의 양이 매우 적은 관계로 토양수분이 토양입자를 완전히 둘러싸지 않고 부분적으로 둘러싸고 있기 때문에 일어나는 현상이라고 추측된다. 그러므로 다음과 같은 새로운 모델을 개발하였다.

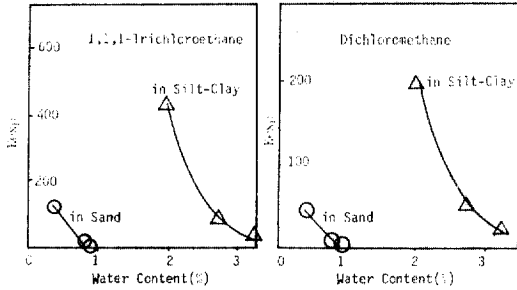


그림 1. Experimentally Determined Partition Coefficient ( $K_{exp}$ ) at Varying Water Content

### 2.3 모델링 II

아주 적은 수량이 존재하는 토양계의 경우, 물의 경계층은 토양입자를 완전히 감싸는 대신 그림 2에서와 같이 부분적으로 토양입자를 감싸고 있다고 가정한다. 이 경우 토양내에 존재하는 오염물질은 물의 경계층을 통한 토양공기와 토양입자 사이의 분할경로와, 물의 경계층을 통하지 않은 분할경로의 두가지 과정을 통하여 평형 분포한다. 이때 토양입자의 표면적 중에서 토양공기와 토양수분이 차지하는 표면적의 비율 각각  $X$ 와  $Y$ 로 표시하면, 위의 두 분포경로로

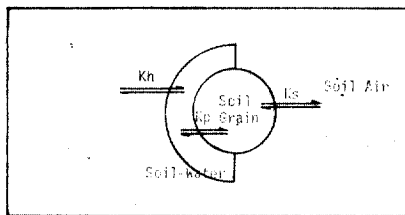


그림 2. Simplified Schematic Diagram of Equilibrium Distribution of Pollutant among Three Phases in Unsaturated Soil for Model II

나뉘어지는 비율은 이  $X$ 와  $Y$ 에 의해 결정된다. 이 경우  $K_{eff}$ 는 아래 식 (2)와 같이 나타내어진다.

$$K_{eff} = \frac{1}{(1+\phi-n)} (\phi K_h + (1-n)(XK_s + YK_p K_h)) \quad (2)$$

단,  $K_s$ : 공기-토양 평형분포상수 [(mole/m<sup>3</sup> 토양)/(mole/m<sup>3</sup> 공기)]

식 (1)과 (2)를 비교하여 볼때, 모델 II는  $X=0$  이고  $Y=1$  일때 모델 I과 같아짐을 알 수 있다. 즉 모델 II는 모델 I을 포함하는 보다 일반적인 식이라 할 수 있으며, 특히 모델 I에 비해 삼계평형 분포에 미치는 함수율의 영향을 보다 잘 나타낼 수 있다는 장점을 지닌다.

이러한 장점에 비해 지니는 단점으로써는  $X$ 와  $Y$ 의 실제값을 구하는데 있어 많은 어려움이 따른다는 점이다. 그러므로 여기서는 간접적으로  $X$ 와  $Y$  값을 구하려 한다. 토양중의 함수율을 일정하게 증가시켜 나갈 때, 어느 일정한 함수율에 이르면 토양수분이 완전히 토양입자를 둘러싸게 된다. 이때의 함수율을 한계함수율 (Critical Water Content : CWC)이라고 정의하고, 함수율이 한계함수율보다 적을 경우  $Y$  값은 함수율과 한계함수율의 비로써 결정되어진다는 가정하에  $Y$  값을 구하게 된다.

## 3. 실험

### 3.1 토양

본 실험에서는 대표적 한국 토양의 일종인 마사토를 사용하였다. 채취된 토양은 103°C에서 충분히 건조시킨 다음 고운모래와 실트-점토복합체로 분리 채집후, 미생물에 의한 분해작용을 방지하기 위하여 멸균과정을 3회반복하였다.

토양의 특성을 측정하기 위한 실험으로서, 토양의 유기탄소함량 측정은 the Modified Mebius Procedure에 준하여 실험하였으며, 양이온교환능력 측정실험은 Polemio & Rhades 방법을, 토양의 pH 측정은 Methods of Soil Analysis에 준하여 행하였다<sup>(7)</sup>.

### 3.2 오염물질

산업용 유기용제로 널리 사용되며 중요한 지하수오염물질<sup>(8)</sup>이기도한 Dichloromethane (DCM)과, 1, 1, 1-Trichloroethane (TCE)을 본 실험

험에 사용할 유기독성 오염물질로 선정하였다. DCM과 TCE의  $\log K_{ow}$  값은 각각 1.25와 2.17이며, 수중 용해도는 500~20,000mg/l 범위에 해당하여 맹독성 오염물질(priority pollutant)의 특성을 잘 대표할 수 있을 것으로 판단된다.

모든 실험에 있어 오염 물질의 농도 측정은 gas chromatograph(GC, Varian GC 3,300 model)을 사용하였다. chromosorb-W로 충전된 column과 flame ionization detector(FID)를 사용하였다.

### 3.3 실험방법 및 실험계획

토양내의 함수율이 비교적 높을 경우(20~50%)에는 고속원심분리기나<sup>(9)</sup> 특수 제작된 진공 흡입기구를<sup>(10)</sup> 사용하여, 토양내 오염물의 평형분포를 측정하기도 한다. 그러나 본 실험에서와 같이 함수율이 매우 낮은 경우에는 토양수분의 분리추출에 의한 직접적인 측정이 불가능하기 때문에, 각 이계간 및 삼계간의 평형농도측정을 이용한 간접적인 측정방법을 개발하였다. 즉 실험을 통하여 구한  $K_{eff}$  값을 모델 I과 모델 II를 이용하여 구한 이론적 예측치  $K_{est}$  값과 비교함으로써, 토양수의 분포형태 및 오염물의 토양내 평형분포를 간접적으로 측정할 수 있게 되었다.

오염물의 토양내 평형분포에 미치는 여러 영향인자들의 영향을 정량화하기 위하여, 토양내 유기탄소함량(0.35~7%)과 함수율(0.3~1.25%) 및 온도(4~40°C)등의 실험변수들을 선정하였다. 한국의 경우 특히 4계절의 변화로 말미암은 온도의 영향이 매우 클 것으로 예측되어 전체실험을 3단계의 온도수준(0°C, 20°C, 40°C)하에서 반복 실시하였다.

### 3.4 2계 평형실험

토양공기와 토양수분 사이의 평형분포상수( $K_a$ )를 구하기 위한 실험의 진행은 다음과 같다. 용기의 표면흡착으로 말미암은 오염물의 질량손실을 최소화 할 수 있도록 충분히 큰 용기(100ml volumetric flask)에 증류수(50ml)를 넣고 teflon으로 표면처리한 마개로 밀봉한 다음 오염물을 주입한 후 평형상태에 도달할때까지 교반한 후, 액체와 기체의 농도를 각각 측정한다. 물-토양 평형분포계수( $K_p$ )와 공기-토양 평형분포계수( $K_g$ ) 역시 같은 방법으로 행하였다

### 3.5 상대습도 발생 및 함수율 고정

불포화 토양내 오염물질의 삼계평형분포에 미치는 함수율의 영향을 정량화 하기 위하여, 일정한 상대습도(20, 55, 75, 100%)를 지닌 습윤 공기를  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , NaCl 및 증류수를 사용한 포화용액을 이용하여 발생, 습윤 공기를 유기탄소함량이 각각 0.35%와 0.7%인 고운모래와 실트-점토 복합토양에 계속적으로 통과시킴으로써, 토양의 함수율을 일정하게 고정시켰다. 그 실험장치는 그림 3과 같으며, 온습도계(Hygrotest 6200)를 사용하여 상대습도를 측정하였다.

일정한 상대습도를 지닌 공기를 이용한 토양의 함수율 고정실험의 결과는 그림 4와 같다. 이 그림에서 상대 습도가 증가함에 따라 토양입

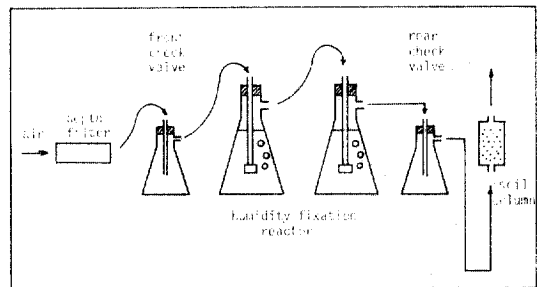


그림 3. Equipments Used for the Generation of Wet Air Having Constant Relative Humidity and for the Fixation of Soil Media to Constant Water Content

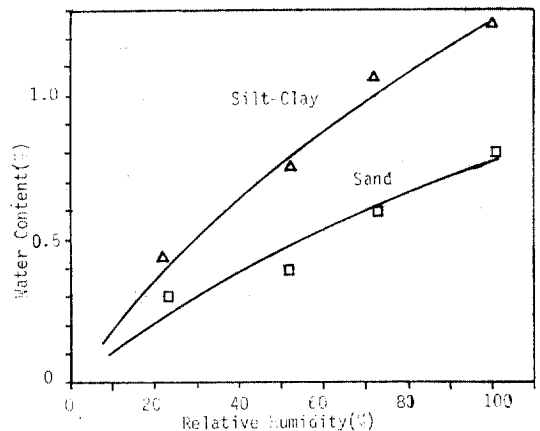


그림 4. Soil Water Content after Equilibration with Air Having Constant Relative Humidity

자에 흡착되는 수분의 양이 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 유기물의 함량이 높을 수록 흡착되는 양이 증가함을 알 수 있다.

### 3.6 3계 평형실험

공기와 젖은 흙 사이에서 오염물이 평형분포하는 정도를 나타내는 3계 평형분포상수  $K_{eff}$  를 구하기 위한 실험으로 그 실험방법은 2계 평형실험과 같다. 위의 실험을 통하여 구한 각 실험값  $K_a, K_p, K_s$ 를 식 (1), (2)에 대입하여  $K_{est}$  를 구하며, 이를 3계 평형실험값  $K_{eff}$  와 비교하여 그림 12, 13, 14 로 나타내었다.

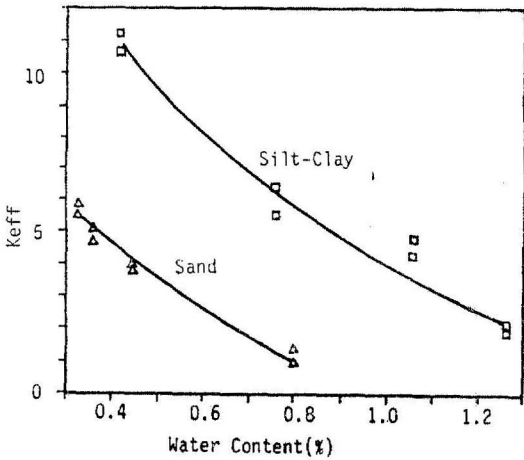


그림 5. Effective Partition Coefficient ( $K_{eff}$ ) of Dichloromethane at Varying Water Content

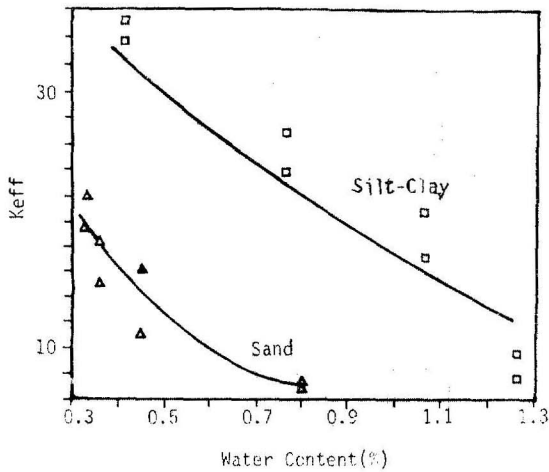


그림 6. Effective partition Coefficient ( $K_{eff}$ ) of 1,1,1-Trichloroethane at Varying Water Content

## 4. 토양수분의 영향

본 실험 결과, 그림 5 (DCM 의 경우)와 그림 6 (TCE 의 경우)에서 보는 바와 같이, 유기물의 함량이 증가할수록  $K_{eff}$  값은 증가하며, 함수율이 증가할수록  $K_{eff}$  값은 급격히 감소하여 모델 I 에 따른 계산에 의해 구한  $K_{est}$  값에 접근함을 알았다.

## 5. 온도의 영향

### 5.1 2계 평형상수와 반응열

모든 2계 평형상수들은 그림 7, 8, 9 에서와

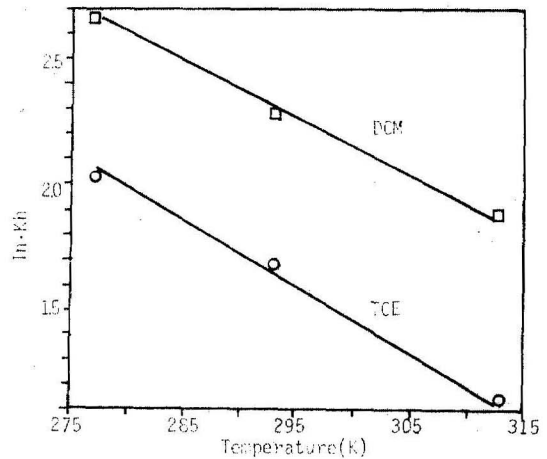


그림 7. Temperature Effect on Air-Water Partition Coefficient ( $K_a$ ) for Dichloromethane and 1,1,1-Trichloroethane

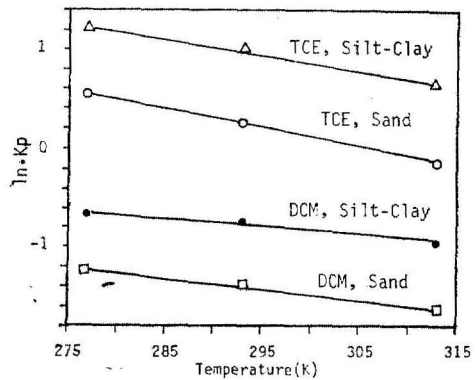


그림 8. Temperature Effect on Water-Soil Partition Coefficient ( $K_p$ ) for Dichloromethane and 1,1,1-Trichloroethane

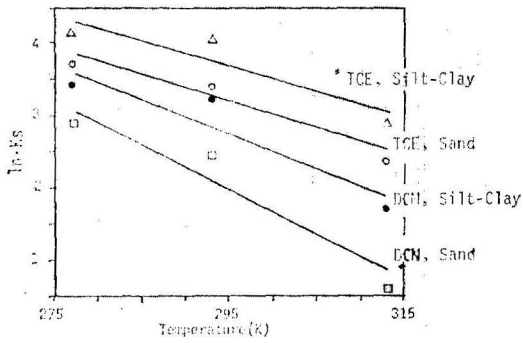


그림 9. Temperature Effect on Air-Soil Partition Coefficient ( $K_p$ ) for Dichloromethane and 1,1,1-Trichloroethane

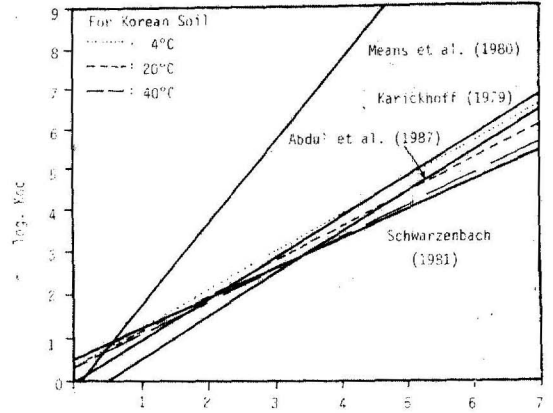


그림 10. Several Models of  $\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$

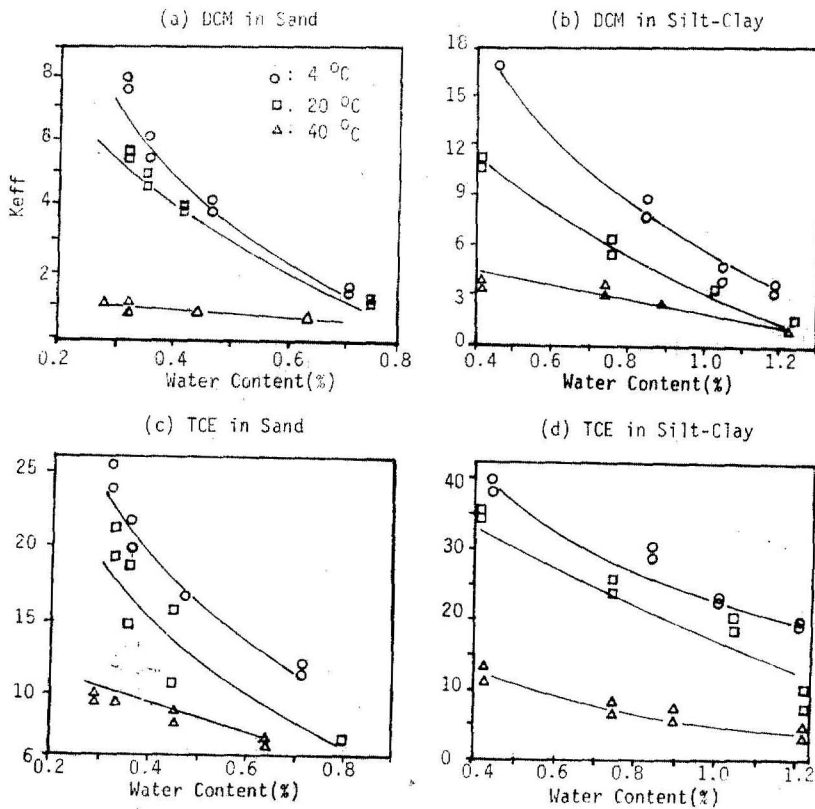


그림 11. Temperature Effect on Effective Partition Coefficient ( $K_{eff}$ ) at Varying Water Content and Soil Organic Carbon

같이 온도가 증가함에 따라 그 값이 선형적으로 감소하였다. 특히 공기-토양 평형분포상수( $K_{oc}$ )의 경우 온도증가에 따른 감소 정도가 매우 큼을 알수 있는 바, 이는 토양의 함수율이 낮을때 흡착에 미치는 온도의 영향이 더욱 더 큰 이유를 설명해 주고 있다 하겠다.

평형상수의 온도에 따른 영향을 나타내는 Van't Hoff 식을 사용하여, 각 경우의 반응열을 실험값을 이용하여 구하여 본 결과 그 값이 1~11 kcal/mole 범위내에 해당하여, 실험한 대부분의 반응이 물리적 흡착임을 알수 있었다.

5.2 포화토양내 오염물의 평형분포에 미치는 온도의 영향

포화토양내 오염물의 평형분포를 예측하는데 있어 널리 사용되는  $\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$  관계를

한국의 마사토 토양에서 구하였는 바 그 실험 결과는 표 1 과 그림 10 에 나타내었다. 포화토양내 오염물의 평형분포에 미치는 온도의 영향은, 지역에 따른 토양의 종류에 관계없이 그 영향이 미소함을 알 수 있었다<sup>(2,3)</sup>.

표 1. Temperature Dependent Constants from the Relationship of  $\log K_{oc} = a(T) \log K_{ow} + b(T)$

Temperature (°C)	a(T)	b(T)
4	0.87	0.38
20	0.80	0.41
40	0.73	0.42

5.2 불포화토양내 오염물의 평형분포에 미치는 온도의 영향

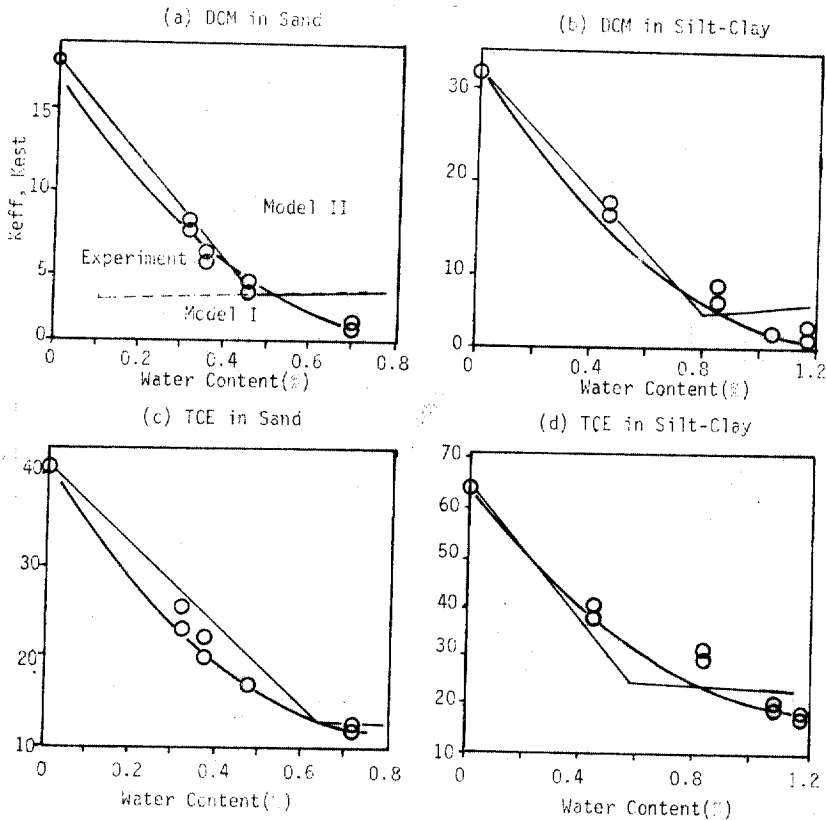


그림 12. Comparison of Experimentally Determined Partition Coefficient( $K_{eff}$ ) with Theoretically Estimated Partition Coefficient ( $K_{est}$ ) at 4°C

온도가 낮을수록  $K_{eff}$  값이 증가하였으며, 특히 매우 낮은 함수율의 경우엔 그 차이가 약 5~10 배 정도 되어 온도의 영향이 매우 큼을 알 수 있었다(그림 11 참조).

## 6. 모델의 검증

그림 12, 13, 14 에서 알 수 있듯이, 모델 I 보다 모델 II를 이용하여 구한 예측치  $K_{est}$  가 실험결과( $K_{eff}$ )와 더욱 잘 일치함을 알 수 있었다. 그러나 40°C, DCM의 경우 그 차이가 크게 나타나고 있는데, 이는 DCM의 끓는점(boiling point)이 39.75°C 인데서 비롯된 것이라 생각되

어진다. 즉 이론과는 다르게, 40°C에서 대부분의 DCM은 기체 상태로 존재함으로써 결과적으로 각 2계 상수들 및 3계 평형 상수들의 값이 낮게 측정되어졌기 때문이다.

특히 주목할 점은 토양의 함수율이 한계 함수율 보다 적은 경우 모델 I을 이용한 예측치와 실험치가 전혀 일치하지 않는다는 점이다. 이로부터 우리는 토양의 함수율이 매우 낮을 경우엔 토양수분이 부분적으로 토양입자를 둘러싸고 있다는 가정이 타당함을 실험적으로 증명하게 되었다.

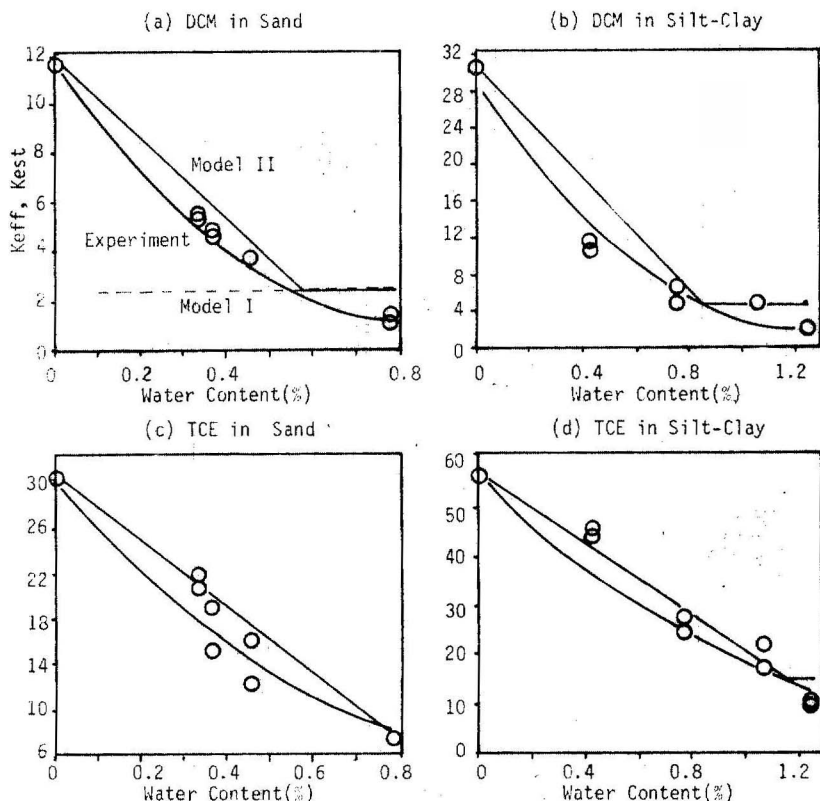


그림 13. Comparison of Experimentally Determined Partition Coefficient ( $K_{eff}$ ) with Theoretically Estimated Partition Coefficient ( $K_{est}$ ) at 20°C



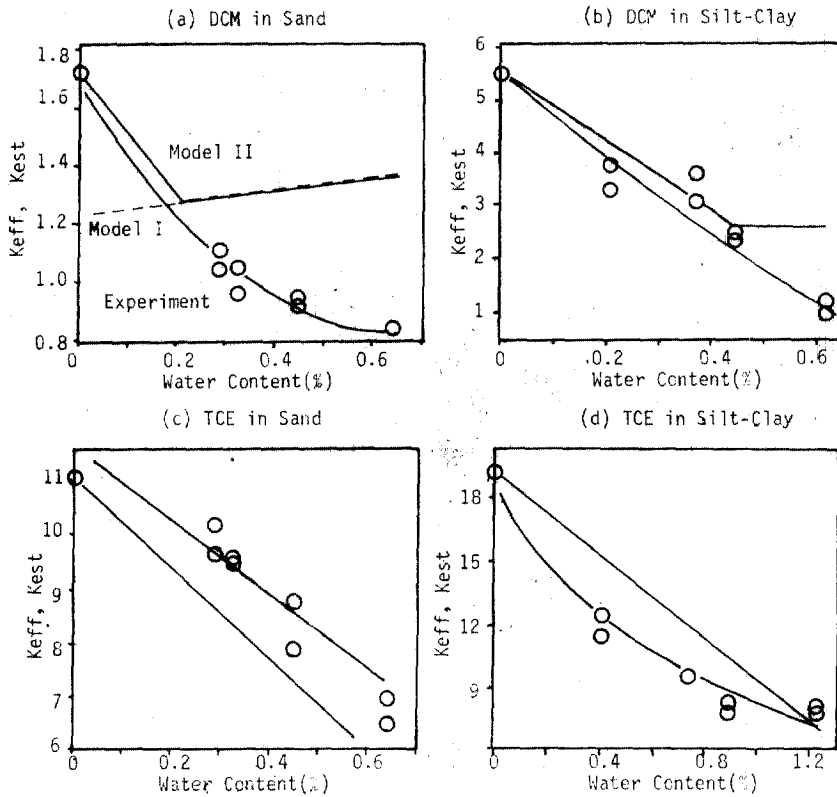


그림 14. Comparison of Experimentally Determined Partition Coefficient ( $K_{eff}$ ) with Theoretically Estimated Partition Coefficient ( $K_{est}$ ) at 40°C

## 7. 결 론

한국의 마사토 토양과 DCM 및 TCE를 사용하여, 토양내 오염물의 평형분포에 미치는 토양수분과 온도의 영향을 정량화하기 위한 본 연구의 결론은 아래와 같다.

1. 토양의 함수율이 한계함수율 값보다 낮을 경우, 함수율이 감소할수록  $K_{eff}$  값은 급격히 증가하였다.
2. 온도가 증가할수록  $K_{eff}$  값은 감소하였으며 이와 같은 온도의 영향은 함수율이 낮을수록 크게 나타났다.
3. 그러므로 불포화토양내 오염물의 평형분포에 미치는 토양수분과 온도의 영향은 매우 크다 하겠다.
4. 모델 I보다 모델 II를 이용하여 구한 예측

치( $K_{est}$ )가 실험치( $K_{eff}$ )와 더 잘 일치하는 실험 결과로부터, 토양의 함수율이 매우 낮을 경우엔 토양수분이 부분적으로 토양입자를 둘러싸고 있다는 가정이 타당함을 실험적으로 증명하게 되었다.

## 참 고 문 헌

1. 최주성, "우리나라의 유해산업폐기물 관리", 제 1회 한미 환경보전 심포지움, pp.1~24, 1987.
2. Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments," *Water Research*, Vol. 13, pp.241~248, 1979.
3. Abdul, A.S., Gibson, T.L., Rai, D., "Statistical Correlations for Predicting the Partition Coefficient for Nonpolar Organic Contaminants Bet-

- ween Aquifer Organic Carbon and Water," *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, Vol. 4, pp.211~222, 1987.
4. Chiou, C.T., Schmedding, D.W., Manes, M., "Partitioning of Organic Compounds in Octanol-Water Systems," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 16, pp.4~10, 1982.
  5. McCall, P.T., Laskowski, D.A., Swann, R.L., Disbburger, H.J., "Estimation of Environmental Partitioning of Organic Chemicals in Model Ecosystems," *Residue Reviews*, Vol. 85, pp.234~244, 1983.
  6. Koo, J.K., *Organic Pollutant Transport in Unsaturated Porous Media by Atmospheric Breathing Processes*, Ph.D. Dissertation, the University of Texas At Austin, 1985.
  7. Page, A.L., Miller, R.H., Keeny, D.R., *Methods of Soil Analysis*, Part 2, 2nd ed., Am. Soc. of Agronomy Inc., and Soil Sci. Soc. of Am. Inc., Madison, Wisconsin, 1982.
  8. Vogel, T.M., McCarty, P.L., "Abiotic and Biotic Transformations of 1, 1, 1-Trichloroethane under Methanogenic Conditions," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, pp.1208~1213, 1987.
  9. Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., "Extraction and Chemical Analysis of Interstitial Water from Soils and Rocks," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, pp.362~368, 1983.
  10. Suarez, D.L., "A Soil Water Extractor That Minizes CO<sub>2</sub> Degassing and pH Errors," *Water Resources Research.*, Vol. 22, pp.876~880, 1986.

(接受：1988. 3. 30)