

## Soil-Gas의 분석을 이용한 휘발성 유기화합물 오염도 신속측정

김희경, 조성용\*, 황경엽\*

서울시립대학교, 한국과학기술연구원, 환경복원연구센터\*

## Rapid Measurement of VOC Using an Analysis of Soil-Gas

Hee Kyung Kim, Sung Yong Cho\*, Kyoung Yub Hwang\*

*The University of Seoul, Korea Institute of Science and Technology\**

### ABSTRACT

This paper presents soil-gas surveying technique to delineate an area contaminated with volatile organic compounds, which are common solvents and constituents of gasoline. The sampling method of soil-gas surveying is 1) grab sampling, which actively takes sample using a pump, or 2) passive sampling, which takes sample through diffusion in a trap filled with absorbent.

The grab sampling shows the level of contamination at a certain location at a certain time, while the passive sampling shows the change in the contamination at a certain location. The analysis of soil gas can be performed with 1) a small portable detectors such as PID (photoionization detector) or FID (flame-ionization detector) to measure the total hydrocarbon in the soil gas, 2) a gas detector tube, which is filled with indicator reagents and changes its color with concentrations of the gas of interest, or 3) a portable GC (gas chromatograph), which can analyze different compounds simultaneously. The soil-gas surveying technique is a much less expensive method to investigate area contaminated volatile organic compounds and thus can be used as a screening tool to identify an area, which needs to be further investigated.

Key Word : Soil-Gas, VOC, Sampling method, Rapid measurement

### 요 약 문

본 연구는 휘발성 유기 화합물로 오염된 가솔린 지역에서 soil-gas의 분석결과로부터 오염도를 유추

하는 기법에 대하여 서술 하였다. Soil-gas의 채취방법으로는 펌프를 이용한 1)grab sampling법과 흡착제 trap을 사용한 2)passive sampling법이 있다. Grab sampling법은 특정시간에 특정장소에서의 오염도를 보여주며, 반면에 passive sampling법은 특정위치에서 시간에 따른 오염도의 변화를 보여 준다. Soil-gas의 분석은 1)PID나 FID와같은 작은 검지기에 의해서 총괄 탄화수소량을 측정할수도 있고 2)기체농도에 따라서 색깔이 변하는 지시약이 채워진 기체검지기 튜브를 사용할수도 있으며 3)여러가지 화합물을 한 번에 분석할수 있는 이동형 GC를 사용할수도 있다. Soil-gas를 이용한 측정법은 매우 값싸며 세밀한 정밀조사를 하기 위한 전단계에서 사용할수 있는 유용한 방법으로 추천할만하다 하겠다.

**주제어** : 신속측정, 휘발성유기화합물, 총괄탄화수소량, 토양 분석법, 오염도

## 1. 서 론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOC)은 유기용제로 여러 가지 산업활동에서 매우 광범위하게 사용되고 있고 유류성분의 대부분을 이루고 있다. 따라서 산업체 주변의 용매 저장탱크, 저유소나 주유소의 저장탱크 등에서 흘러나온 휘발성유기화합물들에 의한 토양 및 지하수의 오염이 미국 등지에서 큰 문제가 되고 있는 실정이다. 한국의 경우, 산업기지, 군부대주위에 폐유, 폐솔벤트 등에 의한 오염이 예상되고 있고, 주유소 주변의 유류에 의한 오염이 있을 것으로 짐작되고 있다(최용수, 1995).

우리 나라는 1996년 토양환경보전법이 발효된 후, 토양오염도에 대한 조사가 시작되었다. 토양오염도 조사를 위해서는 우선 조사대상지역을 정하게 된다. 조사대상지역에서는 우선 화학물질의 토양에서의 농도와 범위를 조사하게 된다. 분석지점은 화학물질의 원인이 되는 탱크, 누출지점 주위가 되고, 그곳으로부터 멀어지면서 얼마나 오염이 퍼져있는가를 조사하게 된다.

휘발성유기화합물에 의한 오염도의 조사는 두 가지 단계로 수행될 수 있다. 첫 번째 단계는 screening 단계이다. 즉, 정성적이고 준정량적으로 휘발성유기화합물에 의한 오염을 site에서 측

정해보는 것이다. 이 단계는 soil gas의 측정으로 수행하게 된다. 이 단계에서 오염의 공간적 범위를 알 수 있게 된다. 두 번째 단계에서는 정량적인 측정이 수행된다. 첫 번째 단계의 조사에서 나타난 오염된 곳들의 시료를 채취하여 정량적인 방법으로 농도를 정확하게 평가하게 된다(Sims, 1990).

본 논문에서는 정확하게 정량적인 방법으로 토양의 오염도를 측정하기 전에 수행하게 되는 오염의 공간적 범위를 대략적으로 추정할 수 있는 Screening 기법으로 많이 쓰고 있는, soil gas의 측정방법을 소개하고자 한다. Soil gas의 측정은 지하수의 오염도를 추정하는데 쓰이기 시작하여, 토양의 오염도를 추정하는데도 응용되어 쓰이고 있다. 이 방법은 토양시료를 직접 채취하여 분석하는데 드는 많은 비용과 시간을 들이지 않고, 토양의 오염도를 추정할 수 있다는 점에서 매우 유용하다. Soil-gas의 측정은 현장에서 직접 분석할 수 있기 때문에 현장분석방법으로 쓰인다(U. S. EPA, 1996).

본 논문의 목적은 한국에서 휘발성유기화합물로 오염된 지역의 오염특성을 파악하는데 효과적이고도 효율적인 방법이 무엇인가를 찾아하는데 도움을 주고자 함이다.

## 2. Soil gas 측정의 일반 원리

토양층은 soil water, soil gas, solid matter로 구성되어 있다. 그리고 solid matter는 유기물질과 무기물질로 이루어져 있다. 보통, soil water는 15-35%, gas는 15-35%, 무기물질은 38-45%, 유기물질은 5-12% 정도를 이루는 것으로 알려져 있다. VOC들은 이 세 가지 상들에 어떤 평형을 이루며 나누어져 존재하게 된다. soil gas 측정에서 가장 중요한 평형은 물과 기체사이의 평형이다. 이 평형을 나타내는 상수는 헨리의 상수로서, 증기압을 용해도로 나눈 값이다. 즉, 물에 녹는 것에 비해 휘발이 잘되는 화합물이 헨리의 상수가 크고, 이러한 화합물들이 soil gas상에 많이 존재하게 된다. Table 1에서 여러 가지 종류의 유기화합물들에 의한 지하수나 토양의 오

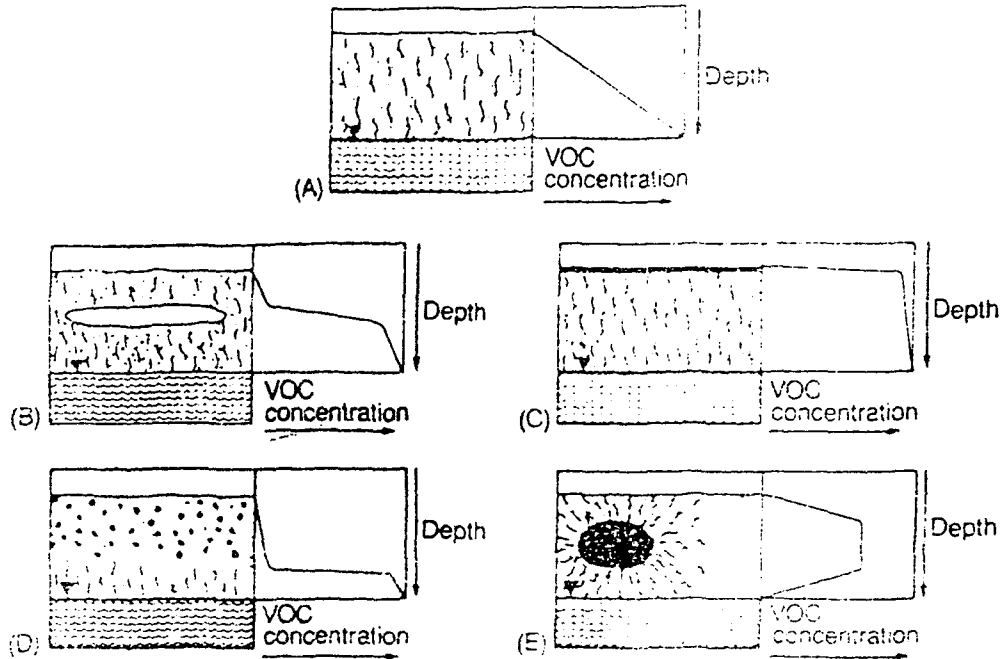
염도를 soil-gas의 측정으로 알아낼 수 있는지를 보여주고 있다.

일단 VOC가 soil gas중으로 들어오게 되면, chemical concentration gradient에 따라 확산되어 퍼지게 된다. Soil gas중에서의 VOC의 이동은 주로 gaseous diffusion에 의한 것이다. 이 외에도 지질층의 구조, 토양의 공극률, 수분, 지하수/토양에서의 VOC농도, 흡착/흡수 성질 등에 따라 soil gas중에 있는 VOC gradient가 달라지게 된다. Figure 1은 토양층의 여러 가지 조건에 따라 VOC의 soil gas중의 농도가 깊이에 따라 어떻게 다른가를 보여주고 있다.

한편, 토양층에 있는 VOC는 화학적/생물학적 반응을 거쳐 분해될 수 있다. 이러한 분해과정은 Soil-gas 측정을 어렵게 한다. VOC중에서 hydrocarbon과 halocarbon은 서로 다른 생물학

Table 1. Characteristics of Contaminants in Relation to Soil Gas Surveying (source: U.S. EPA, 1991)

Group/Contaminants	Applicability of Soil-Gas Survey Techniques
<b>Group A: Halogenated Methanes, Ethanes, and Ethenes</b>	
chloroform, vinyl chloride, carbon tetrachloride, trichlorofluoromethane, TCA, EOB, TCE	Detectable in soil gas over a wide range of environmental conditions. Dense non-aqueous phase liquid (DNAPL), will sink in aquifer if present as pure liquid.
<b>Group B: Halogenated Propanes, Propenes and Benzenes</b>	
chlorobenzene, trichlorobenzene, 1,2-dichloropropane	Limited value; detectable by soil-gas techniques only where probes can sample near contaminated soil or ground water. DNAPL
<b>Group C: Halogenated Polycyclic Aromatics</b>	
aldrin, DDT, chlordane, heptachlor, PCBs	Do not partition into the gas phase adequately to be detected in soil gas under normal circumstances. DNAPL
<b>Group D: C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> Petroleum Hydrocarbons</b>	
benzene, toluene, xylene isomers, methane, ethane, cyclohexane, gasoline, JP-4	Most predictably detected in shallow aquifers or leaking underground storage tanks where probes can be driven near the source of contamination. Light nonaqueous phase liquids (LNAPLs), float as thin film on the water table. Can act as a solvent for DNAPLs, keeping them nearer the ground surface.
<b>Group E: C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub> Petroleum Hydrocarbons</b>	
trimethylbenzene, naphthalene, decane, diesel and jet A fuels	Limited value; detectable by soil gas techniques only where probes can sample near contaminated soil or ground water. DNAPL
<b>Group F: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</b>	
anthracene, benzopyrene, fluoranthene, chrysene, motor oils, coal tars	Do not partition adequately into the gas phase to be detected in soil gas under normal circumstances. DNAPL
<b>Group G: Low Molecular Weight Oxygenated Compounds</b>	
acetone, ethanol, formaldehyde, methyl ethyl ketone	LNAPLs, but dissolve readily in ground water. May be detected in soil gas if they result from a leak or spill in relatively dry soil.



- (A) Homogeneous porous material with sufficient air-filled porosity  
 (B) Impermeable subsurface layer (e.g., clay or perched water)  
 (C) Impermeable surface layer (e.g., pavement)  
 (D) Zone of high microbiological activity (circles and wavy lines indicate different compounds)  
 (E) VOC source in the vadose zone

Fig 1. Soil-gas concentrations under a variety of conditions (source: Marrin and Kerfoot, 1988)

적인 과정으로 분해된다. Hydrocarbon은 aerobic 조건에서 쉽게 산화된다. 토양의 위층은 산소의 공급을 대기로부터 받을 수 있기 때문에, hydrocarbon의 분해가 일어날 수 있다. 여기서의 hydrocarbon의 분해는 산소의 공급이 rate-limiting 과정으로 알려져 있다.

Halocarbon은 보통 호기성 미생물에 의한 분해는 되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이들도 anaerobic 조건에서는 분해가 된다. 미생물에 의한 분해는 pH, pe, 미생물군의 종류 등과 같은 환경조건에 영향을 받는다.

Soil gas에 존재하는 VOC의 오염원을 살펴보면, 측정지점의 오염된 토양에서부터 휘발되어왔을 수도 있고, 다른 지역의 오염된 soil gas가 확

산되어 움직여가면서 측정될 수도 있고, 오염된 지하수로부터 휘발되어 나온 VOC일 수도 있다.

Soil gas에서의 VOC의 농도가 ppm의 범위로 측정되면, 측정지점에 VOC가 누출되어 토양을 오염시키고 있는 것으로 추정할 수 있고, 그 농도가 ppb의 범위로 측정되면, 다른 지역에서 확산되어 이동한 soil gas이거나, 오염된 지하수에서 VOC가 휘발되어 나오는 것으로 추정할 수 있다.

### 3. Soil gas 채취방법

Soil gas의 측정은 휘발성 유기화합물에 의한 오염을 빠르게 측정할 수 있는 방법이다. 이 방

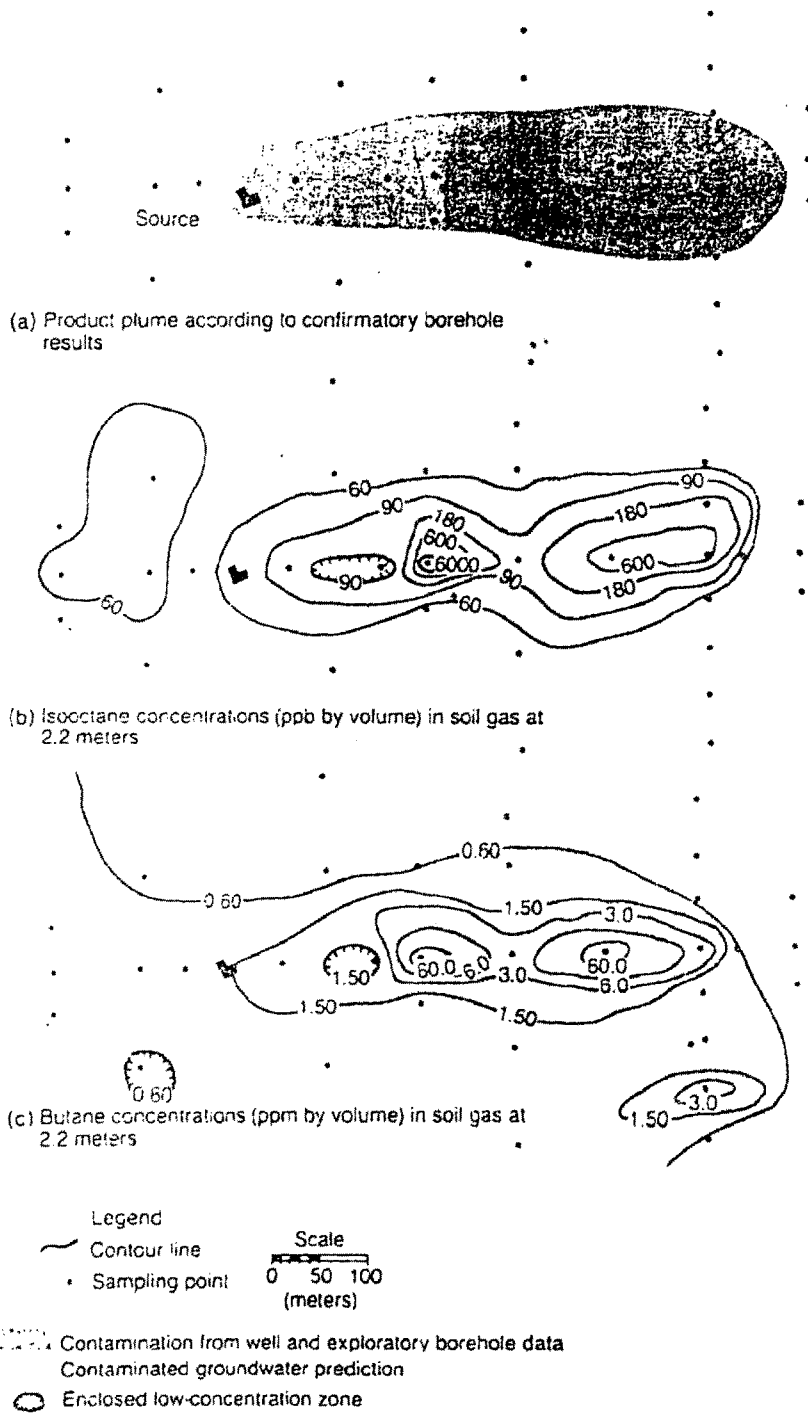


Fig 2. Subsurface contamination from a leaking gasoline tank (Source: Marrin and Kerfoot, 1988)

법은 두 가지 부류로 나눌 수 있다. 첫 째는 grab sampling 이고 둘 째는 passive sampling 이다. grab sampling은 토양가스를 채취하여 분석하는 반면, passive sampling은 토양가스가 있는 시점에 흡착관 같은 것을 설치하여, 토양가스가 자연적으로 확산되어 그 흡착관으로 스며드는 것을 이용하여, 그 흡착관에 흡착된 오염물질을 분석하는 것이다. grab sampling은 어떤 시간과 지점에서의 토양의 오염정도를 나타내주고, passive sampling은 시간에 따른 오염의 변화를 나타내줄 수 있다 (Marrin and Kerfoot, 1988).

Grab sampling은 static grab sampling과 dynamic grab sampling으로 나눌 수 있다. Static grab sampling은 토양 중에 움직이지 않고 있는 soil gas를 직접 채취하는 것이고, Dynamic grab sampling은 soil gas를 펌프로 관을 통과하게 하면서 움직이는 soil gas에서 시료를 채취하는 것이다. 일반적으로 구멍을 속이 비고 끝에 작은 구멍이 뚫린 probe을 원하는 깊이 까지 토양층에 박는다. pump로 그 probe에 들어갈 수 있는 부피의 두 배 정도의 토양가스를 뽑아낸다. 그 후에 채취되는 토양가스를 분석하게 된다. Grab sampling을 할 때는 가능한 한 빨리 채취해야한다. grab sample들은 일반적으로 현장에서 직접 분석한다. 따라서, 시료를 보관하고 운반하는데서 생기는 문제점들을 최소화할 수 있다는 이점이 있다.

뿐만 아니라, 그 분석결과가 현장에서 직접 몇 십분 사이에 얻을 수 있다는 이점이 있다. dynamic grab sampling의 약점은 soil gas를 펌프질하면서 VOC가 존재되어 있는 상태에 어떤 변화를 가해서 원래 상태의 측정을 못할 수도 있다는 데 있다 (Marrin and Kerfoot, 1988).

Passive sampling은 흡착관을 사용하여 soil gas가 자연스럽게 흡착관으로 스며들게 한 후, 그 흡착관에 흡착된 VOC를 분석하는 방법이다.

흡착관은 얇은 토양층에 약 한 달까지도 묻어두었다가, 수거하여 분석한다. 흡착된 VOC는 열 혹은 용매를 이용하여 탈착시켜 분석한다. 이 passive sampling의 장점은 별 훈련 없이도 시료 채취를 할 수 있고, 환경에 따라 변하는 농도의 평균적인 값을 구하게 할 수 있다는 것이다. 한편, 단점은 결과를 내는데 까지 시간이 많이 걸린다는 것과 열탈착을 시킬 때 분해반응이 일어날지도 모르는 화학물질에 대해서는 적합하지 않은 방법이라는 것이다 (Marrin and Kerfoot, 1988).

#### 4. Soil gas 분석방법

Photoionization이나 flame-ionization을 이용하여 총 VOC의 양을 잴 수 있는, 손에 쥘 수 있을 정도로 작고 간편한 측정기가 있다. 이 측정기는 토양을 채취하여 병에 넣어 그 토양에서 증기로 휘발되어 나오는 VOC를 분석하는 것이다. 토양을 채취해야하기 때문에, 토양층을 뚫어야 한다. 따라서 토양층에 어떤 충격을 가하게 되고, 또한 비용도 많이 드는 단점이 있다. 또한 총 VOC의 양을 재는 것이기 때문에, 각각의 VOC의 농도는 알 수가 없다 (Crouch, 1990).

한편, 비용도 저렴하고, 토양층을 뚫을 필요도 없이 soil gas를 측정하는 방법은 gas detector tube를 이용하는 방법이다. Detector tube들은 특정한 가스에 대해 색깔이 변하는 고체 시약이 들어있어서, 색이 변하는 것을 보고 그 가스의 존재를 알게 되는 것이다. 이 detector tube는 눈금이 매겨져 있어서, 색이 변하는 길이는 농도에 비례하게 된다. 농도에 따라 색이 변하는 detector의 길이에 대해 미리 보정을 하면, 현장에서 직접 색이 변하는 detector의 길이를 보고 농도를 알아낼 수가 있다. 이러한 detector tube 들은 200 여 가지의 가스에 대해서 시판되고 있

다. 위에서 설명한 grab sampling의 방법으로 probe을 박아, probe 부피의 2배정도의 soil gas를 펌프질해 빼낸 다음에 detector tube를 probe안에 넣어, soil gas를 다시 펌프질하여 detector tube안으로 통과시킨다. 이때 detector tube를 통과시켜야 할 soil gas의 부피는 tube의 종류에 따라 다르고, 100-1000 ml정도이다. detector tube를 probe에서 꺼내어, 색이 변한 길이를 보면, 농도를 직접 알 수 있게 된다. 이 detector tube는 매우 간단하게 특정 화학물질을 측정할 수 있는 장점을 가지고 있으나, detector tube안에 넣는 시약들이 한가지 이상의 화학물질에 대해서 색이 변하는 경우가 많이 있다. 따라서, 정량적인 평가가 충분하지 못하기 때문에, 이러한 detector tube를 이용하는 방법은 준 정량적인 방법이다. 뿐만 아니라, 여러 화합물의 농도를 각각 동시에 측정할 수 없는 단점이 있다 (Crouch, 1990).

채취된 soil gas는 휴대용 GC를 이용하여 측정할 수도 있다. 채취한 soil gas를 주사기를 이용하여 GC에 주입하여 분석하게 된다. 휴대용 GC는 특정 화합물을 동시에 각각 분석해낼 수 있는 장점이 있다.

## 5. 실제 응용 예

Figure 2는 가솔린으로 오염된 지역의 오염도를 나타내는 그림이다. 첫 번째 그림은 지하수와 토양에서의 가솔린을 분석하여 오염지역을 알아

낸 것이다 (2a). 두 번째 그림은 2.2 m 깊이에서 isooctane과 butane의 농도를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보이듯이 soil-gas의 측정으로 오염된 지하수와 토양의 범위를 알 수 있다.

## 참 고 문 헌

Crouch, M.S. 1990. "Check Soil Contamination Easily", Chemical Engineering Progress, pp 41-45.

Marrin, D.L. and Kerfoot, H.B. 1988. "Soil-gas surveying techniques", Environ. Sci. Technol., Vol. 22. No. 7, pp 740-745.

Sims, R.C. 1990. "Soil Remediation Techniques at Uncontrolled Hazardous Waste Sites: A Critical Review", J. Air Waste Manage. Assoc. Vol. 40, No. 5, pp. 704-732.

U.S. EPA. 1991. "Site Characterization Subsurface Remediation", EPA/625/4-91/026.

U.S. EPA. 1996. "Soil Screening Guidance: User's Guide", EPA/540/R-96/018.

최용수. 1995. "국내오염현황/지력회복기술", 한국과학기술연구원 환경복원 및 재생기술 workshop 자료집.