

## 불포화 토양에서 이동하는 가스상 Volatile Organic Compounds의 출현곡선에 대한 고차 Temporal Moment의 분석

김 현 기\*

한림대학교 환경생명공학과

## Analysis of Higher Temporal Moments for Breakthrough Curves of Volatile Organic Compounds in Unsaturated Soil

Heonki Kim\*

Dept. of Environmental Sciences and Biotechnology, Hallym University

### ABSTRACT

Understanding the behavior of gas phase VOCs (volatile organic compounds) in unsaturated soils is of a great environmental importance for public health concerns. Moment analysis for the breakthrough curves (BTCs) during transport of chemicals in porous media was known to be a useful tool to evaluate the velocity, spreadness, and the skewness of the plume of the chemicals. In this study, the temporal moments of the BTCs of a group of VOCs were analyzed for the gaseous transport in an unsaturated soil. BTCs were measured using lab-scale column experiments for four different VOCs at the water saturation range of 0.04-0.46, and for eleven VOCs at a water saturation of 0.21. The central second and third moments of the VOCs were compared with the water saturation and the first moment. It was found that both central second and third moments increased with the first moment. The central third moment was, however, found to be more sensitive to the first moment.

**Key words :** VOC, Transport, Breakthrough curves, Soil, Moment analysis, Column study

### 요 약 문

토양에서 휘발성 유기화합물(VOC, volatile organic compound)의 이동특성을 이해하는 것은 오염물질의 확산을 예측하고 오염의 정도를 평가하며 대책을 수립하는 데 있어서 매우 중요하다. 토양과 같은 다공성매질에서 이동하는 물질의 출현곡선에 대한 모멘트의 분석을 통하여 화학물질의 이동속도, 플룸의 폭 및 비대칭정도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 실험실 규모의 토양 컬럼실험을 사용하여 VOC의 가스상 이동실험을 실시하였으며, 모두 네 가지의 VOC에 대하여 포화도(water saturation)범위 0.04-0.46에서 출현곡선을 측정하였다. 또한 포화도 0.21에서 열한가지의 VOC에 대하여 출현곡선을 측정하였다. 측정된 출현곡선의 중심 2차(central second) 및 중심 3차(central third) 모멘트는 포화도와 1차 모멘트(또는 지체상수)와 비교 분석되었다. VOC 출현곡선의 모멘트분석 결과 2차 및 3차 모멘트는 1차 모멘트의 2.23배 및 3.16배 합수로서 증가하였으며, 3차 모멘트가 2차 모멘트에 대하여 보다 민감하게 반응하였다. 이는 VOC가 토양가스상에서 이동할 때, 지체상수에 비례하여 가스 플룸의 폭과 비대칭성이 증가한다는 사실을 나타낸다.

**주제어 :** 휘발성유기오염물질, 출현곡선, 토양, 모멘트분석, 컬럼실험

\*Corresponding author : heonki@hallym.ac.kr

원고접수일 : 2007. 9. 4    게재승인일 : 2007. 10. 15

질의 및 토의 : 2008. 2. 21 까지

## 1. 서 론

오염된 토양에 대하여 오염물질의 종류, 양, 및 오염물질의 물리적 확산정도를 평가하는 것은 토양을 정화하여 그 가치를 회복하는 활동에 있어서 매우 중요한 선결조건이라 할 수 있다. 토양오염물질이 물에 용해되는 경우 토양수 및 지하수의 흐름을 따라서 이동하기도 하고, 수용액내에서 확산 또는 분산현상에 의하여 오염의 범위가 확대되기도 한다. 토양의 오염원이 휘발성이 있는 유류(NAPL, nonaqueous phase liquid)나 용존유기물인 경우, 오염물질의 휘발분(vapor)이 토양가스상에서 이동 또는 확산되는 현상이 나타나게 되며, 이는 오염지역이 확대되는 결과를 가져온다. 오염물질이 가스상에서 이동하는 경우 때때로 그 영역이 지표에 이르러 지표생태계에 부정적인 영향을 미칠 수도 있으며 인간의 거주지가 근접해 있을 경우 심각한 공중보건상의 문제를 일으킬 수도 있다(National Research Council, 1999).

토양수(지하수) 또는 토양가스상에서의 오염물질의 이동현상은 크게 이류(advection) 및 분산(dispersion)으로 구분할 수 있으며, 이류에 의하여 오염물질이 덩어리, 즉 플룸(plume)으로서 이동하고, 분산에 의하여 오염물질 플룸의 크기와 모양이 변화하게 된다(Conant et al., 1996; Fetter, 1999). 가스상 오염물질의 농도와 농도의 변화는 가스 크로마토그래피 등의 기기를 이용하는 토양가스시료의 분석으로 비교적 간단하게 알아낼 수 있으며, 현장에서 직접 토양가스를 분석할 수 있는 장치가 흔히 사용되고 있다(Pitchford et al., 1988). 토양가스의 이류현상은 자연상태의 지반환경에서는 거의 발생하지 않거나 발생하더라도 그 효과가 미미하다. 그러나 토양증기추출법(soil vapor extraction, bioventing)이나 지하수폭기(in-situ air sparging)과 같은 토양/지하수복원기술을 사용하는 경우에는 필연적으로 토양가스의 유동이 수반된다(Gierke, 1992). 이류에 의한 토양가스의 이동현상은 이류에 수반되는 분산현상에 의하여 오염된 가스가 존재하는 지반의 물리적 규모가 확대되는 현상을 발생한다. 인위적인 토양가스의 이동현상이 발생하지 않더라도 분자확산에 의한 가스상 오염물질의 확산이 가능하다.

토양에 존재하는 휘발성 유기오염물질(VOCs, volatile organic compounds)의 분산정도와 오염물질 플룸의 구조(대칭성)를 분석하는 것은 오염의 특성을 규명하고 향후 대책을 수립하는데 매우 중요한 요소이다. 이류에 의하여 이동하는 휘발성 유기오염물질의 플룸은 이동거리 및 이동속도에 의하여 플룸의 크기와 구조가 변화하는 것으로

알려져 왔다(Kim et al., 2001; Popovicova and Brusseau, 1998; Valocchi, 1985). 토양내에서 오염물질의 이동속도는 이동상(토양가스 또는 토양수)의 속도와 이동상을 제외한 각 물리적 영역의 화학적 성질 및 상대적 부피에 의하여 결정된다. 토양 가스상에서 이동하는 오염물질의 이동속도에 영향을 미치는 인자 중 토양의 성질에 관한 요인으로는 토양수의 포화도, 토양수의 화학적 조성, 토양 입자의 화학적 조성, 토양유기물의 비율, 토양수-토양가스의 접촉면적 등을 들 수 있으며, 오염물질의 성질에 관한 요인으로는 오염물질의 헨리상수(Henry's law constant), 증기압, 물-옥탄올 분배계수 등과 같은 친수/소수성의 정도, 해리평형상수 등을 들 수 있다(Brusseau, 1991; Conklin et al., 1995).

토양가스상에서 이동하는 휘발성 오염물질의 플룸에 관한 정보는 오염물질의 농도에 대한 시간 또는 공간적 분포를 분석함으로써 획득할 수 있다. 오염물질의 농도의 시간 및 공간분포는 오염물질 농도분포곡선(profile)의 모멘트(moment)를 계산함으로써 정량적으로 평가할 수 있다(Jawitz et al., 2003). 모멘트는 특정지점에서 시간에 따른 오염물질의 농도변화에 대한 시간모멘트(temporal moment)와 특정시간에 공간상 농도분포에 대한 공간 모멘트(spatial moment)로 구분되며 농도분포에 대한 변수가 공간 또는 시간인 부분만 다르다.

최근에 토양에 포함된 유체의 부피 및 분포를 측정하기 위한 가스상 물질(주로 추적자)의 응용사례가 상당수 보고되고 있으나(Keller and Brusseau, 2003; Kim et al., 1999; Nelson et al., 1999; Peng and Brusseau, 2005), Gidda(2006)가 지적하였듯이 수용액상의 오염물질 이동에 대한 연구에 비하여 가스상 오염물질 이동에 대한 체계적인 실험연구는 상당히 미진한 실정이다. 불포화 토양내에서 이동하는 가스상 오염물질의 비평형 흡착현상에 의한 동역학적 효과(kinetic effect)가 오염물질 출현곡선의 모양에 대한 영향을 평가한 연구결과가 발표된 바 있으나(Kim et al., 2005), 실험적으로 측정된 토양 가스상 오염물질에 대한 출현곡선의 고차 모멘트에 대한 본격적인 해석은 아직 제대로 이루어지고 있지 않다. 본 연구는 1차원 컬럼에 충전된 불포화토양의 증기상에서 이동하는 휘발성 유기오염물질의 출현곡선을 실험적으로 측정한 후, 이들 출현곡선에 대하여 0차(zero-th), 1차(normalized first), 2차 및 3차(normalized central second and third) 시간 모멘트를 계산하여 각 오염물질의 지체상수( $R_r$ , retardation factor)와 출현곡선의 종축 분산의 정도 및 출현곡선 무게중심을 기준으로 출현곡선의 비대칭성을 정량적으로 계산하였다. 본 연구는 각 오염물질

의 이동속도(즉 지체상수)에 대한 출현곡선의 분산 및 비대칭성의 함수관계를 검증하는데 그 목적이 있다.

## 2. 이 론

### 2.1. 지체상수의 결정

어떤 오염물질이 불포화 토양의 가스상에서 이동 할 때, 일정 지점에서 측정되는 오염물질의 농도의 시간에 대한 변화는 출현곡선으로 묘사할 수 있다. 오염물질이 토양진입은 오염물질이 연속적으로 도입되는 경우(continuous input 또는 step input)와 일시적으로 도입되는 경우(pulse input)로 구분할 수 있는데 본 연구에서 실시된 실험에서는 매우 짧은 시간에 토양에 오염물질이 도입되었으므로 dirac pulse input의 경우만 다루도록 하겠다. 또한 일정지점에서의 오염물질의 시간에 대한 농도의 변화만을 다루도록 하겠다. 오염물질농도의 시간에 대한 변화, 즉 출현곡선은 여러 가지 정보를 담고 있는데, 일차적으로 출현곡선의 측정을 통하여 특정지점을 통과하는 오염물질의 질량을 알아낼 수 있다. 특정지점을 통과하는 오염물질의 총량은 절대 0차 모멘트( $m_0$ , absolute zero-th moment)로 표현되며, 절대시간모멘트(absolute temporal moment,  $m_n$ )는 다음과 같다(Suzuki and Smith, 1971; Valocchi, 1985).

$$m_n = \int_0^{\infty} C(t)t^n dt \quad (1)$$

여기에서  $C(t)$ 는 오염물질의 절대농도(mol/L)이며,  $t$ 는 오염물질 도입으로부터의 경과시간이다. 절대영차모멘트는 농도와 시간의 곱에 해당하는 단위를 갖게 되지만, 경과시간에 해당하는 부피를 사용함으로써 오염물질의 질량을 계산할 수 있다. 상대시간모멘트( $\mu_n'$ , normalized temporal moment)는 1차이상의 절대 모멘트를 절대 0차 모멘트로 나누어 오염물질의 총질량에 대하여 표준화 한 변수이다. 특히 상대 1차 모멘트( $\mu_1'$ )는 다음 식(2)로 알 수 있듯이 시간단위를 갖게 되며, 이는 오염물질이 도입지점으로부터 검출지점까지 통과하는데 소요된 시간을 나타낸다.

$$\mu_1' = \frac{m_1}{m_0} - \frac{t_p}{2} \quad (2)$$

여기에서  $t_p$ 는 오염물질의 도입에 소요되는 시간을 의미한다.  $t_p/2$ 는 도입과정에서 오염물질의 농도가 균일할 경우, 도입 pulse의 질량중심을 의미하게 되며, 이와 같은 보정을 통하여  $\mu_1'$ 이 실질적인 평균이동시간이 된다. 출현

곡선의 전체 폭에 비하여 도입시간이 현저히 짧아서 무시해도 좋을 경우(즉 dirac pulse)에는  $t_p$ 는 무시될 수 있다.

토양가스상에서 이동하는 유기물질의 지체상수  $R_t$ 는 토양가스(이동상)의 이동시간( $\mu_{1,n}$ )에 대한 해당 유기물질의 이동시간( $\mu_1'$ )의 비로 나타낼 수 있다(식 (3)).

$$R_t = \frac{\mu_1}{\mu_{1,n}} \quad (3)$$

토양가스상에서 이동하는 유기물질의 지체상수와 해당 물질을 흡착(분배)하는 영역의 물리량 및 흡착상수와의 관계는 다음 식(4)와 같다.

$$R_t = 1 + \frac{\theta_w}{K_H \theta_g} + \frac{a_i K_i}{\theta_g} + \frac{\rho_b K_d}{K_H \theta_g} \quad (4)$$

여기에서  $\rho_b$ 는 토양의 용적밀도( $g/cm^3$ ),  $\theta_w$ 와  $\theta_g$ 는 각각 수분함량( $cm^3/cm^3$ , 수분부피/총토양부피)와 토양가스함량( $cm^3/cm^3$ , 가스부피/총토양부피)이며,  $a_i$ 는 단위토양부피 당 토양수-토양가스 계면적( $cm^2/cm^3$ , specific air-water interfacial area)이다. 또한  $K_d$ ,  $K_H$ ,  $K_i$ 는 각각 토양흡착상수( $cm^3/g$ ), Henry상수[(mol/ $cm^3$ -가스)/(mol/ $cm^3$ -수용액)], 수용액-토양가스 계면에 대한 흡착상수[(mol/ $cm^2$ )/(mol/ $cm^3$ -수용액)]이다. 즉 흡착(분배)의 정도가 크고, 즉 흡착(분배)상수가 크고, 흡착하는 토양 내 영역이 많을수록 지체상수 값이 커지게 된다. 또한 일반적으로  $\theta_g$ 이 적을수록  $R_t$  값이 커지고, 흡착과 분배가 발생하는 물리적 domain( $\rho_b$ ,  $\theta_w$ ,  $a_i$ )의 양과 흡착(분배)상수값이 커질수록 지체상수가 커지게 됨을 알 수 있다(Conklin et al., 1995; Kim et al., 2001; Okamura and Sawyer, 1973).

### 2.2. 출현곡선의 분석: 고차모멘트

오염물질이 토양의 어떤 부분에 흡착하여  $R_t$  값이 1보다 커지거나, 특히 흡착과정에서 흡착속도가 느려지는 경우 출현곡선의 변형이 발생한다. 출현곡선의 변형은 크게 출현곡선 폭의 확대현상과 출현곡선 모양의 왜곡(distortion)으로 구분할 수 있다. 출현곡선의 폭의 확대현상은 오염물질의 각 분자의 이동속도 분포가  $1/R_t$  만큼 일정하게 작아짐으로써 나타나며, 또한 오염물질의 분자량에 따라 가스상 확산계수의 차이 때문에 달라지기도 한다. 출현곡선이 정규분포의 모양(Gaussian distribution)에서 무게중심시간을 기준으로 뒤쪽으로 최고농도위치가 변하는 경우(fronting)와 앞쪽으로 변하는 경우(tailing) 등 곡선의 모양이 왜곡되는 현상은 오염물질의 흡착과정이 시간을 요할 때 발생한다.

오염물질 출현곡선에 대한 2차 및 3차 중심모멘트(normalized central temporal second and third moments)는 출현곡선의 모양의 변화를 정량적으로 평가할 수 있도록 한다(식 (5)).

$$\mu_n = \frac{\int_0^\infty (t - \mu_1)^n C(t) dt}{m_0} \quad (5)$$

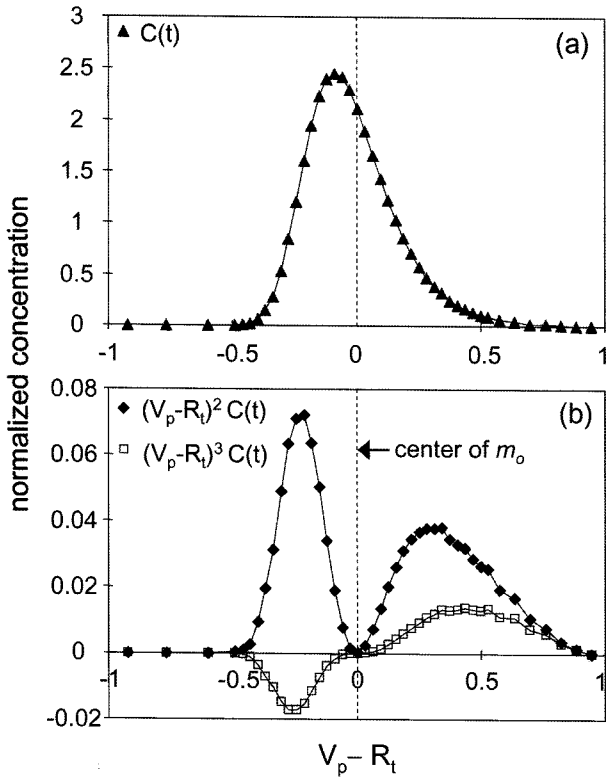


Fig. 1. (a) Breakthrough curve for methane transport; (b) calculated second and third moments (unnormalized) based on the methane breakthrough curve; breakthrough curve measured at  $S_w = 0.46$ .

위 식(5)에서  $n$  값이 2와 3일 때 각각 2차 중심모멘트( $\mu_2$ ) 및 3차 중심모멘트( $\mu_3$ )가 된다. 본 연구에서 얻어진 메탄 파괴곡선(Fig. 1a)의 2차 중심모멘트와 3차 중심모멘트를 Fig. 1b에 각각 나타내었다.

### 3. 재료 및 실험방법

#### 3.1. 재료

본 연구에 사용된 토양은 미국 Delaware주의 Dover 공군기지에서 채취한 토양으로서 대부분 실트로 구성되어 있으며 미량의 모래 및 점토가 포함되어 있는 것으로 나타났다. 채취된 토양은 증류수로 여러 번 세척되어 105°C에서 24시간 건조된 후 muffle furnace에서 24시간 동안 500°C로 가열하여 유기물을 제거한 뒤, 방냉하여 건조된 상태로 컬럼에 충전되었다. 유기물을 제거한 이유는 기상 유기화합물이 토양에 포함된 유기물에 흡착되는 현상을 방지하기 위함이며, 이는 해석이 어려운 비평형 흡착(non-equilibrium sorption)현상이 출현곡선에 도입되는 것을 배제함으로써 포화도가 출현곡선 왜곡의 유일한 변수로서 작용토록 한다. 사용된 컬럼은 길이 30 cm, 내경 1 cm로서 stainless steel 재질이며 충전된 토양의 공극율은 0.34, 용적밀도( $\rho_b$ )는 1.75 g/cm<sup>3</sup>로 측정되었다. 압축메탄가스(> 99%)와 액상 시약류는 모두 시약급으로서 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였으며 공급된 그대로 실험에 사용되었다. 본 실험에 사용된 유기화합물의 물리화학적 성질 중 본 연구와 관련이 있는 부분을 Table 1에 나타내었다.

#### 3.2. 실험방법

완성된 토양컬럼에 미리 정해진 양의 증류수(100-200

Table 1. Summary of Chemical Properties for the VOCs Used in This Study

Chemical	molecular weight (amu)	$K_H^{(21)}$ (cm <sup>3</sup> <sub>gas</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>aq</sub> )	$K_i^{(22)}$ (10 <sup>-4</sup> cm)	vapor pressure (kPa) <sup>(21)</sup>	solubility in water <sup>(21)</sup> (g/m <sup>3</sup> )
methane	16.04	27	-	27,260	24.1
n-hexane	86.17	70	0.109	20.2	9.5
n-heptane	100.21	90	0.233	6.11	2.93
n-octane	114.23	120	0.541	1.88	0.66
n-nonane	128.26	200	1.23 <sup>(8)</sup>	0.571	0.122
n-decane	142.28	300	2.84 <sup>(8)</sup>	0.175	0.052
methylene chloride	84.9	0.11	0.186	58.4	19,400
PCE	165.83	0.93	0.327	2.48	140
TCA	133.4	1.13	0.292	16.53	720
chlorobenzene	112.56	0.14	1.23	1.581	472
ethylbenzene	106.2	0.32	2.35	1.27	152
p-xylene	106.2	0.29	2.41 <sup>(23)</sup>	1.17	185

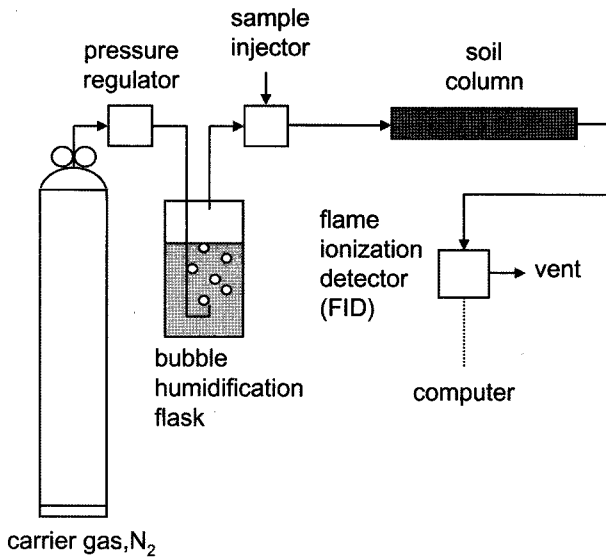


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental set-up used in this study.

$\mu\text{L}$ 를 시린지를 이용하여 도입한 후, stainless steel plug 를 사용하여 컬럼의 양쪽 끝을 막고 오븐에서  $150^\circ\text{C}$ 로 24시간 가열한 다음 방냉하였다. 가열과 방냉 과정은 컬럼 내부의 포화도를 균일하게 유지하기 위하여 실시되었다. 일정 포화도에서 유기물질을 사용한 일련의 실험이 종료된 후, 다음의 조금 더 높은 포화도에서의 실험을 위하여 일정량의 증류수를 다시 컬럼에 도입한 다음 가열과 방냉과정을 되풀이 하였다. 토양 컬럼의 포화도는 일정량의 증류수가 도입되어 가열 및 방냉과정을 거친 후 stainless steel plug로 설치되어있는 채로 그 질량을 측정하여 초기의 건조 컬럼질량과 비교함으로써 측정되었다.

준비된 토양 컬럼은 가스상 오염물질의 토양컬럼내 유동실험을 위하여 가스 크로마토그래피(GC, Shimadzu GC-14A)에 연결되었다(Fig. 2). GC의 이동상으로는 질소를 사용하였으며, 가스세척병을 설치하여 유기물질 도입부로 진입하는 이동상 가스가 수증기로 포화되도록 하였다. 이는 건조한 질소가스가 토양컬럼을 지속적으로 통과할 경우 토양 함수율이 실험도중 변화하는 것을 막기 위한 목적이며, 실험 전후에 전체 컬럼의 무게를 측정할 결과 무게변화가 전혀 없는 것으로 확인되었다. 토양컬럼 내부의 이동상 가스(질소)의 유속은  $17(\pm 2)$  cm/min으로 일정하게 유지되었다. 유기물질의 증기시료는 액체상태의 해당 유기물을 포함하는 40 mL의 밀폐된 유리병의 가스상(head space)로부터 취하였으며,  $3 \mu\text{L}$ 에서  $10 \mu\text{L}$  정도의 가스시료를 gas-tight 시린지로 취한 후 증기시료 도입부(sample injector)를 통하여 토양컬럼에 도입하였다. 유

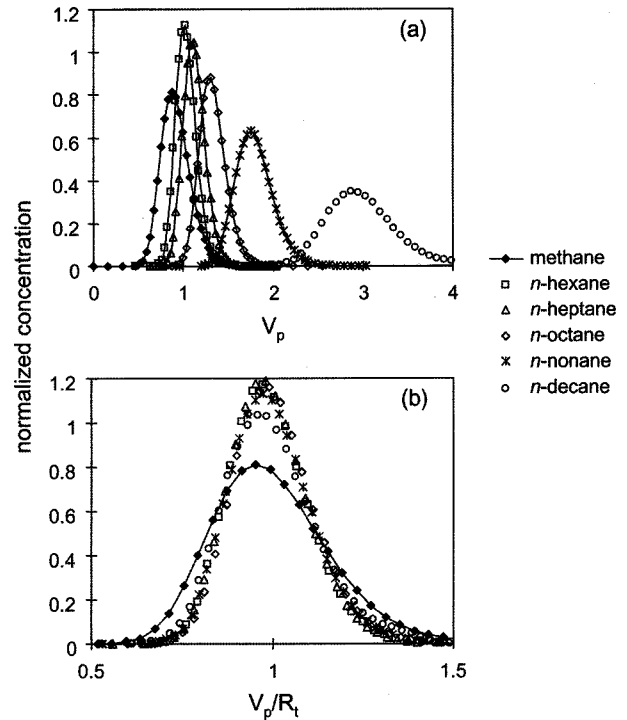


Fig. 3. Breakthrough curves (a), and the  $R_n$ -normalized breakthrough curves (b) for straight, saturated hydrocarbons and methane; measured at constant water saturation of  $S_w = 0.21$ .

기물질이 혼합되어 도입될 경우 발생할 수 있는 서로 다른 유기물질간의 흡착에 대한 경합현상을 차단하기 위하여 각 유기물질은 따로 도입되었다. 메탄은 상압으로 변환 후  $1-5 \mu\text{L}$ 가 도입되었다. 토양컬럼의 온도는 상온( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ )로 유지되었다. 토양컬럼을 통과한 유기물질의 농도는 불꽃이온화검출기(FID, flame ionization detector)를 이용하여  $230^\circ\text{C}$ 에서 측정되었다. FID에서 검출된 전기신호는 출현곡선으로 변환되었다.

토양실험은 포화도( $S_w = \theta_w/n$ ,  $n$  = porosity) 0.038에서 시작하여 0.46에 이를 때까지 모두 15회의 가스상 유동실험을 다섯 가지 VOC[methane, *n*-decane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , PCE(perchloroethene), chlorobenzene]에 대하여 실시하였다. 특히 함수율이 0.21에 도달 하였을 때에는, Table 1의 모든 VOC를 도입하여 각각의 VOC에 대하여 출현곡선을 획득하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 일정한 포화도에서 오염물질에 따른 모멘트 변화

포화도( $S_w$ ) 0.21에서 메탄을 포함한 포화화수소류의 출현곡선은 Fig. 3a에 나타내었으며, 이 때 가로축의 단위

$V_p$ 는 pore volume 단위로서 전체경과시간(또는 누적통과 부피)를 이동상 가스의 통과시간(또는 컬럼내 가스공간의 부피, 1 pore volume)으로 나눈 것이다. 시간에 해당하는 가로축을 pore volume단위로 표준화 하게 되면 실험장치의 크기(또는 1 pore volume의 크기)나 이동상 가스의 유속에 관계없이 출현곡선을 검출되는 물질의 이동속도만의 함수로서 표현할 수 있는 장점이 있다. Fig. 3a에 나타난 바와 같이 일정한 함수율에서 포화탄화수소의 출현곡선은 탄화수소의 분자량이 늘어날수록 이동속도가 느려지며, 결과적으로 토양컬럼을 통과하는데 더 많은 시간이 필요한 것을 알 수 있다.

불포화 토양에서 직쇄형 포화탄화수소가 증기로서 토양 가스상에서 이동할 때 발생하는 흡착현상은 대부분 토양수와 토양가스의 계면이 흡착장소로 알려져 있다(Kim et al., 2001). 특히 본 연구에서 사용된 토양과 같은 유기물 함량이 매우 낮은 토양일 경우에는 토양수가 토양표면에 흡착되어 토양의 무기질 표면이 토양수의 막으로 덮혀 있으므로 물에 대한 용해도가 극히 낮은 포화탄화수소 분자의 토양 무기질의 표면에 대한 흡착은 무시할 수 있다. 따라서 일정한 포화도에서 토양수-토양가스 계면적이 일정하게 유지될 때, 포화탄화수소의 이동속도가 달라지는 것은 물 표면에 대한 각 포화탄화수소의 흡착상수( $K_d$ )가 다르기 때문이며, 식(4)에서 토양수에 대한 흡착(용해)항 및 토양표면에 대한 흡착항을 무시하면( $K_d$ 가 매우 크므로), 실험적으로 결정된 출현곡선의  $R_t$  값으로 토양수-토양가스의 계면적을 구할 수 있다(Brusseau et al., 1997; Kim et al., 1999).

출현곡선의 폭 또는 2차 중심 모멘트는 다음 식(6)과 같이  $R_t$ 값의 함수로서 알려져 있다(Valocchi, 1985).

$$\mu_2 = \frac{2xR_t^2}{P} + \frac{2x(1-\beta)^2 R_t^2}{\omega} \quad (6)$$

여기에서  $P$ 는 Peclet number이며,  $x$ 는 상대거리( $x = vt/L$ ,  $v$  pore gas velocity cm/min,  $t$  이동시간 min,  $L$  컬럼의 길이 cm),  $\beta$ 와  $\omega$ 는 각각 빠른 흡착이 일어나는 흡착부위의 분율과 상대 흡착속도 상수(단위 없음)로서 토양내 비평형 흡착의 정도를 나타내는 변수이다. 위 식(6)의 첫 번째 항은 출현곡선이 흡착(즉  $R_t$  값의 제곱에 비례하여)과 분산에 의하여 넓어지는 현상을 표현하며, 둘째 항은 흡착반응이 평형에 이르는데 상당한 시간이 필요한 경우, 즉 비평형흡착 현상이 역시 출현곡선의 폭을 넓히는 정도를 표현하고 있다. 위 식(6)의 첫 번째 항과 두 번째 항의 출현곡선의 폭에 대한 영향을 손쉽게 분별하는 방법은 출

현곡선을 지체상수  $R_t$  값에 대하여 표준화(normalization)하여 비교하는 것이다. 만일 서로 다른  $R_t$  값을 갖는 출현곡선이  $R_t$  값에 대하여 표준화된 좌표상에서 동일하게 나타나면 출현곡선은 오로지  $R_t$  값에만 의존하여 증감하며,  $R_t$  값이 증대하며 폭이 넓어지는 것은 단순히 토양에서 이동하는 각 분자들의 속도가 줄어들어서 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 만일 동일한 물질에 대하여 표준화된 좌표상에서  $R_t$  값이 큰 출현곡선이 더 넓게 나타난다면 이는 단순히 머무름 시간의 증가에 따른 현상이 아니라 흡착과정이 이동상 유통속도와 비견될 정도의 범위에서 느린 과정이라는 것을 의미한다.

일정한 포화도에서 포화탄화수소의 출현곡선을  $R_t$  값에 대하여 표준화된 좌표상에 나타내었다(Fig. 3b). 일정한 포

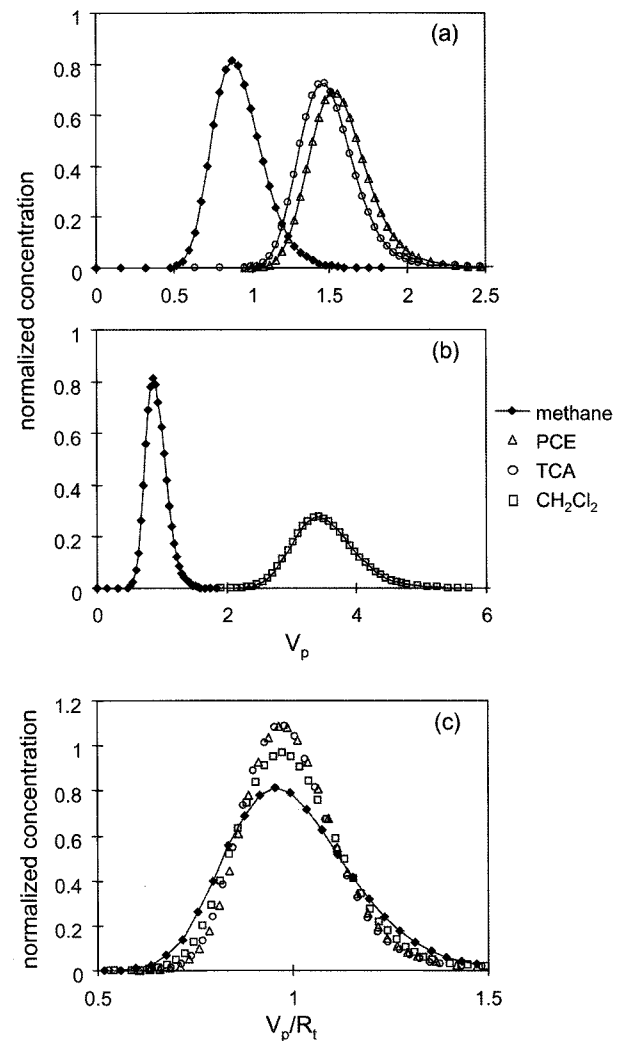


Fig. 4. Breakthrough curves (a), and the  $R_t$ -normalized breakthrough curves (b) for chlorinated hydrocarbons and methane; measured at constant water saturation of  $S_w = 0.21$ ; PCE-perchloroethene, TCA-1,1,1-trichloroethane.

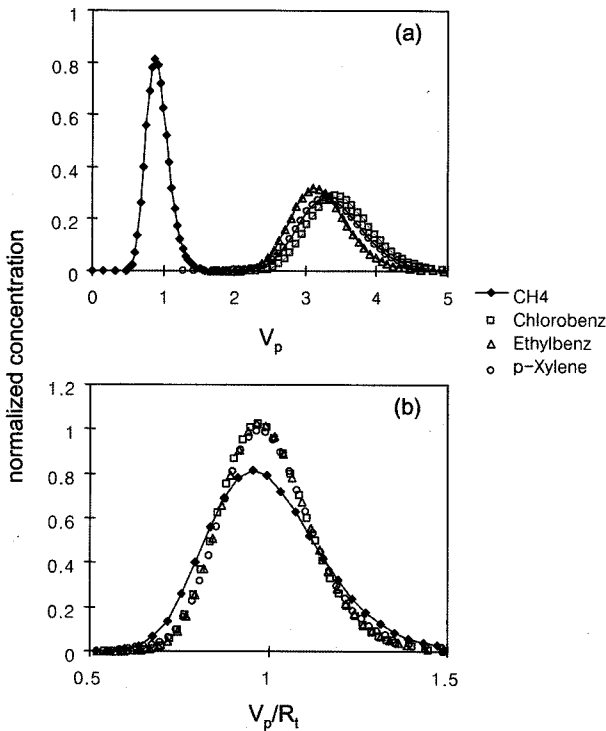


Fig. 5. Breakthrough curves (a), and the  $R_1$ -normalized breakthrough curves (b) for aromatic hydrocarbons and methane; measured at constant water saturation of  $S_w = 0.21$ ; Chlorobenz-chlorobenzene, ethylbez-ethylbenzene.

화도에서 메탄의 출현곡선은 포화탄화수소의 출현곡선에 비하여 넓게 나타나는데 이는 메탄이 더 많이 흡착되기 때문이 아니라 [메탄은 본 연구에서 사용된 토양에 대하여 전혀 흡착하지 않는 비반응성추적자(non-reactive tracer)로 사용됨] 상대적으로 작은 메탄의 분자량 때문에 작아진 Peclet number가 원인이라 볼 수 있다(Kim et al., 2005). 일반적으로 분자확산계수는 일정온도와 압력에서 분자량에 반비례하는 것으로 알려져 있으며,  $P = vL/D$  ( $D$  분산계수, dispersion coefficient  $\text{cm}^2/\text{min}$ )에서 분산계수  $D$ 가 커지게 되면(분자량이 작은 메탄의 경우)  $P$  값이 작아지게 되고, 결과적으로  $\mu_2$  값이 커지게 되므로 출현곡선의 폭이 넓어지게 된다. 포화탄화수소의 경우 메탄보다 훨씬 좁은 출현곡선을 보이는데 이는 탄화수소의 분자확산이 메탄보다 적게 발생하기 때문으로 풀이할 수 있다.

흡착이 많이 일어나는 탄화수소(예: *n*-decane)의 출현곡선이 흡착이 덜 일어나는 탄화수소(예: *n*-hexane)보다 넓은 것을 관찰할 수 있었다. 이는 포화탄화수소의 분자량이 커지면서 토양수-토양가스의 계면에 흡착하는 정도(즉  $K_d$ )가 커지면서  $R_1$  값이 커져서 나타나는 현상이다. 분자량이 작은 탄화수소가 큰 분자확산계수를 가져서 나타날

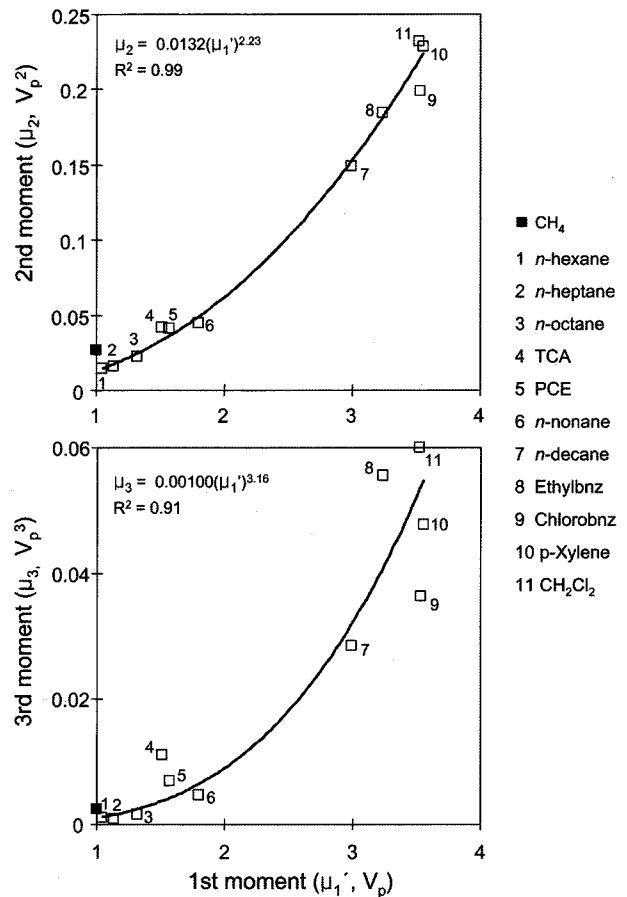


Fig. 6. Normalized temporal central second and third moments as the function of the first moment; measured at constant water saturation of  $S_w = 0.21$ ; methane data was not included for the regression.

수 있는 Peclet number의 감소현상에 비하여 흡착에 의한  $R_1$  값이 크기가 출현곡선의 폭을 결정하는데 더 우세하게 작용하는 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 다른 휘발성 유기화합물에도 유사하게 나타나고 있는데, Fig. 4와 Fig. 5에 염소계화합물과 방향족 화합물의 출현곡선 및  $R_1$  값에 대하여 표준화된 좌표에 나타난 출현곡선을 각각 나타내었다. 일정한 함수율( $S_w = 0.21$ )에서 각 유기화합물의 출현곡선의 2차 및 3차 중심모멘트( $\mu_2, \mu_3$ )를 1차 모멘트( $\mu_1$ )에 대하여 나타내었다(Fig. 6). 출현곡선의 폭을 나타내는 2차 모멘트 계산값을 1차 모멘트에 대하여 fitting한 결과 1차 모멘트의 2.23 제곱함수로 나타났으며 이는 이미 앞서 소개한 식(6)에 묘사된 바와 같이 2차 모멘트가 1차 모멘트의 제곱함수로서 이론적으로 유도된 결과를 증명한다고 할 수 있다. 단 Fig. 6a의 비례관계는 Peclet number가 모두 동일하다는 가정이 전제되어야 한다. 각 유기화합물의 3차 모멘트를 1차 모멘트에 대한 합

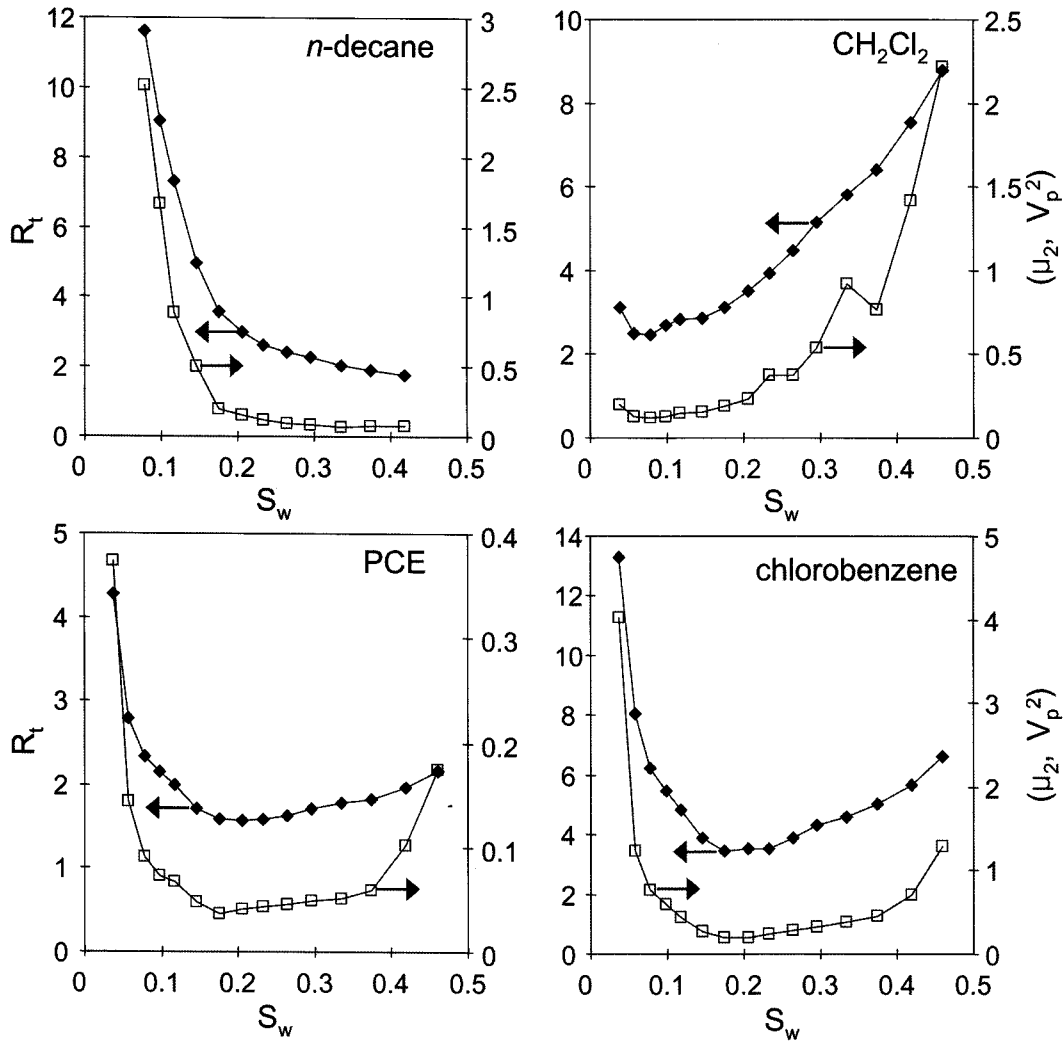


Fig. 7. Normalized temporal central second moments as the function of the water saturation.

수로서 Fig. 6b에 나타내었다. 본 연구에 사용된 유기화합물의 출현곡선에 대한 3차 모멘트는 1차 모멘트에 대하여 3.16 제곱함수로 나타났다. 이는 기존의 수분함량(또는 포화도)에 대비한 모멘트 해석(Kim et al., 2005)으로는 확인 할 수 없었던 결과이며, 본 연구를 통하여 이론적으로 유도된 식(7)의 함수관계(3제곱 함수)와 실제 실험결과가 거의 일치하는 것이 판명되었다.

$$\mu_3 = \frac{1}{x^2} \left\{ \frac{12}{P^2} + \frac{12(1-\beta)^2}{P\omega} + \frac{6(1-\beta)^3}{\omega^2} \right\} (\mu_1')^3 \quad (7)$$

4.2. 포화도변화에서 다른 모멘트 변화

토양 포화도의 변화에 따른 출현곡선의 2차 3차 모멘트의 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. 동일한 토양에 대한 실험결과이지만 모든 화합물의 R<sub>t</sub> 값(또는

$\mu_1'$ )은 포화도의 변화에 매우 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 유기물이 제거된 토양을 사용하였으므로 토양에 대한 흡착은 무시되었으며(즉  $K_d \approx 0$ ) 따라서 토양가스상으로부터 토양수 표면에 대한 흡착과 토양수에 대한 용해(분배)현상이 가스상 유동과정에서의 지체현상을 유발하는 원인으로 판단된다[식(4)]. 물에 대한 용해도가 매우 낮은 n-decane은 지체의 원인이 토양수 표면에 대한 흡착이며, 이 현상은 포화도가 낮을수록 토양수의 비표면적이 늘어나므로 R<sub>t</sub> 값은 포화도에 반비례하여 나타난다. 그러나 토양수 표면에 대한 흡착상수는 작지만 헨리상수가 작은(즉 상대적으로 수용해도가 큰) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>는 식(4)에서 예측할 수 있는 바와 같이  $\mu_1'$ 이 함수율에 대략 비례하는 것으로 나타났다. 토양수 표면에 대한 흡착과 토양수에 대한 용해현상이 어느 정도 균형을 이루는 경우(PCE와 Chlorobenzene)는 포화도가 낮을 때



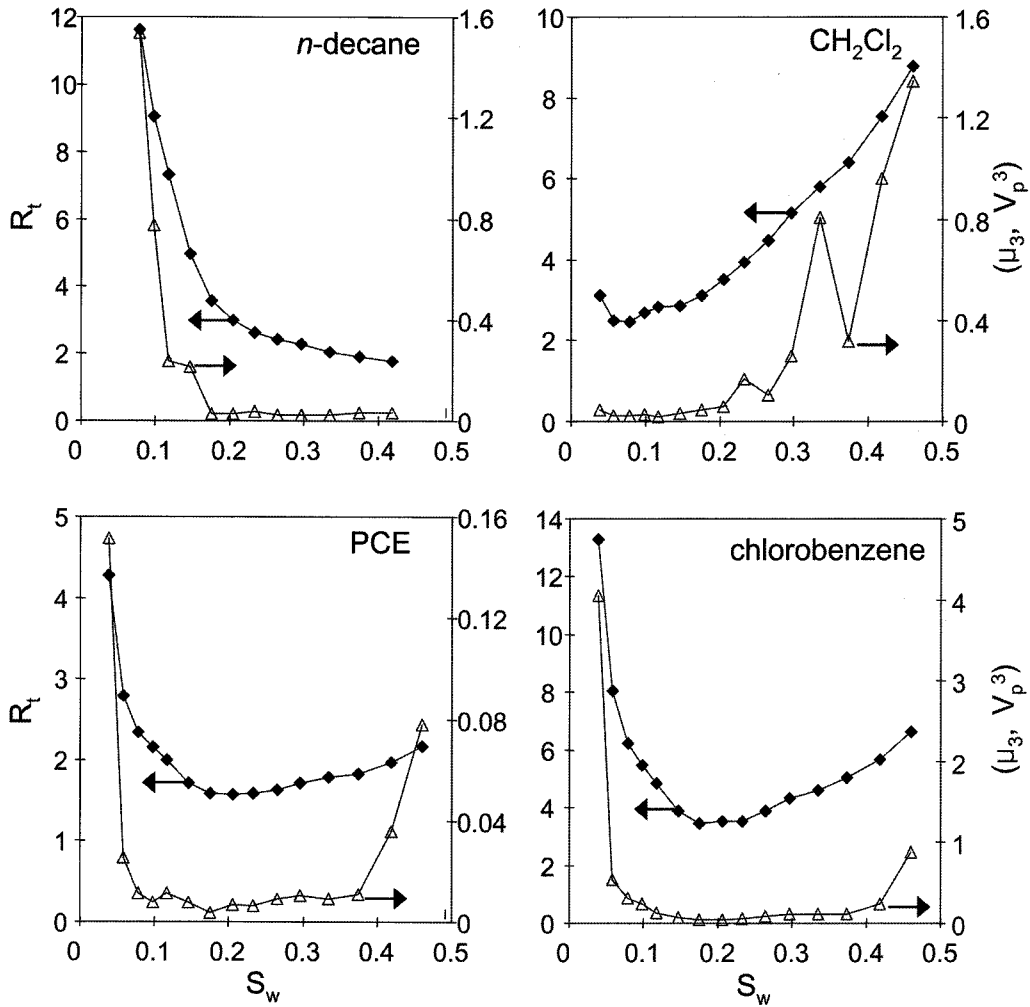


Fig. 8. Normalized temporal central third moments as the function of the water saturation.

는 토양수의 표면에 대한 흡착현상이, 함수율이 높을 때는 토양수에 대한 분배 현상이  $\mu'$  값을 결정하는 요인이 된다.

동일한 화합물에 대하여 함수율 변화에 따라 발생한 1차 모멘트와 고차 모멘트의 상관관계는 앞 절에서 소개한 바와 거의 같은 결과로 나타났다. 즉 1차 모멘트의 변화(Fig. 7)에 대하여 3차 모멘트가 보다 민감하게 변화(Fig. 8)하였으며 이는 식(6)과 식(7)에서 유추할 수 있듯이 3차 모멘트가 2차 모멘트보다 1차 모멘트에 대하여 높은 제곱수의 함수이기 때문으로 풀이된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 불포화 토양의 가스상에서 일정한 속도로 유동하는 휘발성 유기화합물의 농도분포를 출현곡선에 대한 모멘트 해석을 통하여 분석하였다. 일정한 크기의 토

양컬럼을 이용한 실험실 규모의 가스 이동 실험을 실시하였으며 측정된 각 화합물의 출현곡선에 대한 1차, 2차, 3차 모멘트를 계산하여 1차 모멘트(또는 지체상수  $R_t$ )와 고차 모멘트간의 함수관계를 실험적으로 규명하였다. 실험 결과 일정한 포화도에서 휘발성 화합물질의 종류에 상관없이 2차 모멘트는 1차 모멘트의 2.23 제곱함수로서, 또 3차 모멘트는 1차 모멘트의 3.16 제곱함수로서 가장 잘 표현되었다. 이 결과는 이론적으로 도출된 함수관계인 제곱 및 세제곱 함수와 거의 일치하는 것으로 평가된다. 또한 포화도의 변화에 따른 3차 모멘트의 변화는 동일 화합물에 대하여 2차 모멘트보다 훨씬 민감하게 변화하였으며, 이는 3차 모멘트가 지체상수의 세제곱 함수이기 때문으로 풀이된다. 본 연구 결과는 토양내에서 휘발성 유기오염물질의 가스상 이동을 해석하고 가스상 오염물질 플룸의 크기 및 모양을 평가하는데 유용한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 2004년도 한림대학교 교비학술연구비(HRF-2004-34)에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

Brusseau, M.L., 1991, Transport of organic chemicals by gas advection in structured or heterogeneous porous media: Development of a model and application to column experiments, *Water Resour. Res.*, **27**, 3189-3199.

Brusseau, M.L., Popovicova, J., and Silva, J.A.K., 1997, Characterizing gas-water interfacial and gas-phase transport of organic contaminants in unsaturated porous media, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1645-1649.

Conant, B.H., Gillham, R.W., and Mendoza, C.A., 1996, Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone: Field and numerical modeling investigations, *Water Resour. Res.*, **32**, 9-22.

Conklin, M.H., Corley, T.L., Roberts, P.A., Davis, J.H., and van de Water, J.G., 1995, Nonequilibrium processes affecting forced ventilation of benzene and xylene in a desert soil, *Water Resour. Res.*, **31**, 1995.

Fetter, C.W., 1999, Contaminant Hydrology, Chapter 2, Mass Transport in Saturated Media, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, p. 45-119.

Gidda, T., Cann, D., Stiver, W.H., and Zytner, R.G., 2006, Air flow dispersion in unsaturated soil, *J. Contam. Hydrol.*, **82**, 118-132.

Gierke, J.S., Hutzler, N.J., and McKenzie, D.B., 1992, Vapor transport in unsaturated soil columns: Implications for vapor extraction, *Water Resour. Res.*, **28**, 323-335.

Hoff, J.T., Mackay, D., Gillham, R., and Shiu, W.Y., 1993, Partitioning of organic chemicals at the air-water interface in environmental systems, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2174-2180.

Jawitz, J.W., Annable, M.D., Demmy, G.G., and Rao, P.S.C., 2003, Estimating non-aqueous phase liquid spatial variability using partitioning tracer higher temporal moments, *Water Resour. Res.*, **39**, SBH7-1 - SBH7-19.

Keller, J.M. and Brusseau, M.L., 2003, In-situ characterization of soil-water content using gas-phase partitioning tracer tests: Field-scale evaluation, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3141-3144.

Kim, H., Annable, M.D., and Rao, P.S.C., 2001, Gaseous trans-

port of volatile organic chemicals in unsaturated porous media: Effect of water-partitioning and air-water interfacial adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4457-4462.

Kim, H., Annable, M.D., and Rao, P.S.C., 2005, Effect of water content and kinetics of volatile organic compounds mass transfer between gas and aqueous phases during gas transport in unsaturated sand, *Soil Science*, **170**, 680-691.

Kim, H., Rao, P.S.C., and Annable, M.D., 1999, Gaseous tracer technique for estimating air-water interfacial areas and interface mobility, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 1554-1560.

Mackay, D. and Shiu, W.Y., 1981, A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 1175-1199.

National Research Council, 1999, Groundwater and Soil Cleanup: Improving Management of Persistent Contaminants, National Academy Press, Washington DC, p. 15-38.

Nelson, N.T., Brusseau, M.L., Carlson, T.D., Costanza, M.S., Young, M.H., Johnson, G.R., and Wierenga, P.J., 1999, A gas-phase partitioning tracer method for the in situ measurement of soil-water content, *Water Resour. Res.*, **35**, 3699-3707.

Okamura, J.P. and Sawyer, D.T., 1973, Gas Chromatographic studies of sorptive interactions of normal and halogenated hydrocarbons with water-modified soil, silica, and Chromosorb W, *Anal. Chem.*, **45**, 80-84.

Peng, S. and Brusseau, M.L., 2005, Gas-phase partitioning tracer test for water content measurement: Evaluating efficacy for a range of porous-medium textures, *Vadose Zone J.*, **4**, 881-884.

Pennell, K.D., Rhue, R.D., Rao, P.S.C., and Johnston, C.T., 1992, Vapor phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 756-763.

Pitchford, A.M., Mazzella, A.T., and Scarbrough, K.R., 1988, Soil-Gas and Geophysical Techniques for Detection of Subsurface Organic Contamination, U. S. EPA, EPA/600/4-88-019, NTIS.

Popovicova, J. and Brusseau, M.L., 1998, Contaminant mass transfer during gas-phase transport in unsaturated porous media, *Water Resour. Res.*, **34**, 83-92.

Suzuki, M. and Smith, J.M., 1971, Kinetic studies by chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 221-235.

Valocchi, A.J., 1985, Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, **21**, 808-820.