

토양라이시미터를 이용한 토양오염확산·거동 예측을 위한 토양공극수 채취와 분석

고일원¹ · 이세용¹ · 김경웅^{1*} · 이진수²

¹광주과학기술원 환경공학과, ²광해방지사업단 기술연구센터

Sampling and Analysis of Soil Pore Water for Predicting the Diffusion and Behavior of Soil Pollutant Using Soil Lysimeter

Ilwon Ko¹, Se-Yong Lee¹, Kyung-Woong Kim^{1*} and Jin Soo Lee²

¹Arsenic Geoenvironment Laboratory (NRL), Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Oryong-dong, Puk-gu, Gwangju, 500-712, Korea

²Technology Research Center, Mine Reclamation Corporation, Seoktan Hoegwan BLG, Susong-dong, Jongno-gu, Seoul, Korea

This case study is about the sampling and interpretation of soil pore water in order to understand and to predict the diffusion and behavior of soil pollution. For the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in two representative hydrocarbon-contaminated sites, the extraction system of the soil pore water was set up with respect to soil depths and the behavior of contaminants was interpreted. The soil solution extraction system consisted of peristaltic pump, and extraction and sampling compartment, and can measure simultaneously the soil water pressure. The concentration of PAHs with respect to extraction pressure and time decreased due to dilution through soil pore water. Particularly, the concentration of PAHs was more reduced under the unsaturated oxic condition than saturated anoxic condition. Therefore, the soil solution extraction with respect to soil water pressure can interpret the extent of equilibrium between porewater and soil surface.

Key words : Soil pore water, Lysimeter, PAHs, Tensionic extraction system, Soil water pressure

본 연구는 토양오염의 공간적 확산 및 거동을 이해하기 위한 측정방법을 고찰하고, 토양공극수 채취와 해석에 관한 사례연구이다. 이를 위해서 석유계 탄화수소로 오염된 대표적인 국내 유류오염부지 토양내 PAH류(Polycyclic aromatic hydrocarbons)의 오염 확산과 거동을 정량하기 위한 심도별 토양공극수의 추출장치를 구성하고, 불포화층과 포화층의 토양수를 분석하여 오염물질의 거동을 해석하였다. 토양공극수 추출장치는 공극수 추출용 압력펌프와 토양공극수 추출부로 구성되고, 토양수분장력과 추출압력을 동시에 측정하며 심도별로 토양공극수를 채취하도록 구성하였다. PAH류 오염물질은 추출압력과 시간에 따른 주변 토양공극수의 유입에 의한 희석에 의해서 농도가 낮아졌다. 특히, 추출 심도에 따라 토양의 산화환원전위의 영향에 의해 불포화층의 산화환영에서 포화층의 환원환영보다 자연저감정도가 높았다. 따라서 토양수분장력의 세기에 따라 강한 토양수분장력의 모세관수와 약한 장력의 중력수에 해당하는 토양공극수를 추출함으로써 토양공극수의 평형과 비평형정도를 해석할 수 있다.

주요어 : 토양공극수, 토양라이시미터, PAH류, 추출장치, 토양수분압력

1. 서 론

환경오염이 심각한 문제로 대두되는 가운데, 전 지구적인 매체순환에 기반한 오염의 확산은 대기, 수질,

토양 및 지하수오염에 영향을 준다. 과거 군사지역의 상업용도전환에 따른 토양오염복원, 광산일대 택지개발에 의한 과거 광산개발로 인해 발생된 토양오염 복원, 비위생매립지의 토양 및 침출수 문제 및 일부 철도기지창

*Corresponding author: kwkim@gist.ac.kr

에서의 중금속 및 유류오염 사고 등과 같이 발생빈도가 증가하고 있다. 또한 주유소부지, 군부대관련 시설 및 민간 사격장 등 다양한 토양오염원 관리가 필요하다. 오염된 토양에서 재배한 농작물을 식용하거나, 오염된 지하수를 음용하는 것은 직접적으로 인체에 영향을 끼치기 때문에 토양 및 지하수 오염은 환경관리체계의 중요한 해결과제가 되고 있다. 물-암석반응에 의한 지하수와 물-토양 반응에 의한 토양공극수의 지구화학적 조성변화는 식물의 영양물질 흡수나 미량금속원소와 오염물질의 확산과 순환과정을 이해하는데 중요한 해석 자료가 된다(Wolt, 1994; Javier and Rafael, 2000). 지질매체의 오염과 유기 및 무기 오염물질의 지구화학적 거동을 정량화하기 위해서 토양공극수의 추출과 분석결과에 따른 오염확산 해석은 정확도가 높아야 한다. 그러므로 토양오염의 확산과 거동이 정확히 분석되고 빠른 시간 내에 정확되어야만 한다.

미량금속원소는 토양, 물, 식물의 구성계에서 지구화학적 반응관계를 통해서 국부적인 순환과정을 거친다 (Fig. 1a). 토양에서 미량금속원소는 구성광물 및 물과의 반응과 식물의 흡수를 조절하게 되며, 식물의 근조권은 이러한 생지화학적 반응과 물리적 및 생물학적 토양의 풍화작용을 일으킨다. 최근에는 생태공학적으로 토양 및 토양생물의 생태위해성을 평가하는 방법론으로 토양공극수를 분석하여 독성시험하고 있다(Carr and Nipper, 2003). 특히, 토양공극수의 생물독성시험은 생물학적, 화학적, 생태학적인 반응성에 근거하기 때문에 지구화학적 거동과 그에 따른 시료채취와 해석이 이루어져야한다. 이때, 토양오염은 토양의 물리적 및 화학적 특성의 지반에 기반을 두고 있기 때문에 공간적인 오염 확산 분포나 거동을 예측하기가 어렵고, 이러한 어려움을 극복할 수 있는 장치와 방법이 개발되어야 유해폐기물로부터 유출되는 오염물질의 토양오염확산

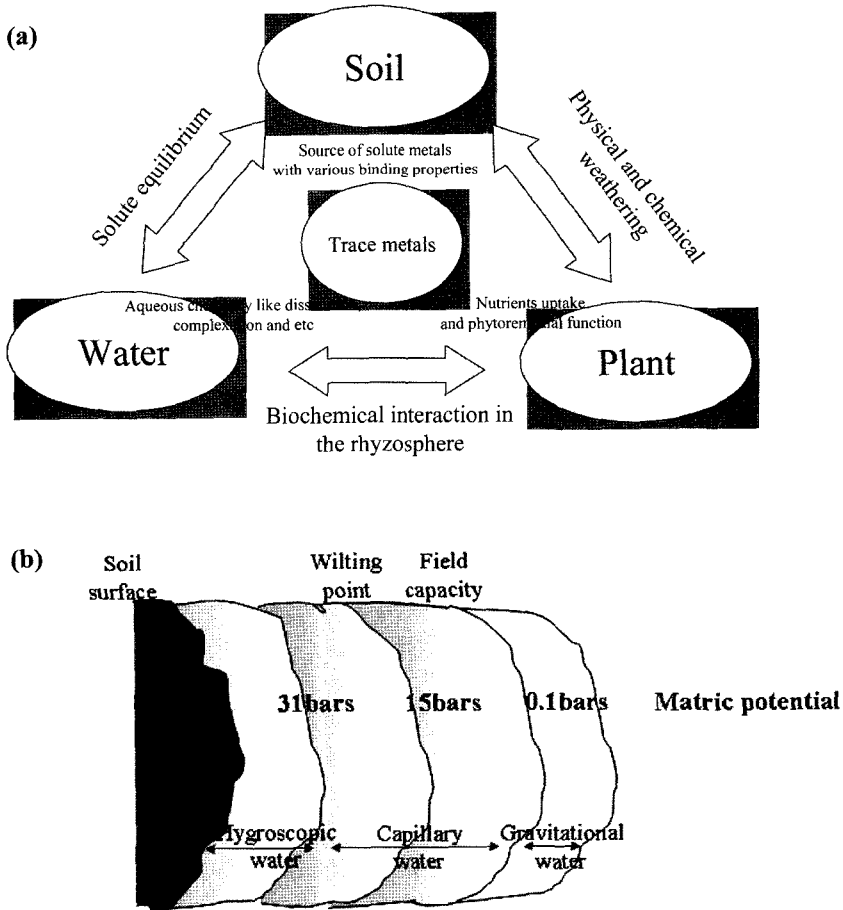


Fig. 1. (a) Geochemical reaction in the system consisting of soil, plant and water, and (b) classification of soil water.

을 예측할 수 있다.

일반적으로 토양수분은 물리적인 결합특성에 따라 구분한다. 그러나 토양수분종류의 물리적 특성에 따른 화학적 및 생물학적 반응에 의한 영향에 대한 연구는 거의 없다. 최근 토양오염이 심각한 상황에서 오염의 확산을 모니터링하기 위한 방법 및 토양을 복원하기 위한 방법들이 연구 개발되고 있다. 토양 오염도를 측정하기 위해서는 심도별 토양이 구비되어야 하는데, 심도별 토양을 동시에 채취하기에는 어려움이 있다. 또한, 토양만으로는 오염도를 측정할 수 없으며, 각 심도별 공극수의 화학적 및 생물학적 변화가 해석되어야 한다. 본 연구는 토양공극수의 추출과 분석방법을 토양수분압력(Soil water pressure)측정과 토양공극수 포집을 위한 연속추출장치로 구성하여 토양공극수내 오염물질의 거동을 해석하였다. 이를 위해서 대표적인 두 개부지의 유류오염토양을 충전한 토양라이시미터(Soil lysimeter)를 설치한 후 토양공극수를 연속 추출하여 추출압력, 시간, 심도에 따른 변화를 고찰하였다. 위의 실험결과로부터 얻어진 토양공극수의 평형관계를 통해 토양지구화학과 물리적 특성의 상관관계의 해석을 바탕으로 한 토양오염의 확산과 토양지구화학적 반응관계를 해석하려고 한다.

2. 토양-물 반응

2.1. 토양공극수

토양공극수는 토양 물리적 관점에서 토양수분장력에 따라 중력수(<math><0.1 \text{ bar}</math>), 모세관수(0.1~31 bar), 흡습수(>31 bar)로 구분되며, 식물이 이용할 수 있는 수분함량이 감소되어 식물의 생장 및 성장이 유지될 수 없는 임계수분수준의 위조점(Wilting point, >15 bar)으로 구분한다(Daniel, 1998). 토양수분장력(Soil water tension)은 토양입자와 물분자간에 장력이 작용하여 흡착력과 응집력을 지닌다. 흡착력은 토양입자와 고체-액체 계면의 물분자간 작용하고, 응집력은 고체-액체 계면의 물분자와 계면에서 더 떨어진 물분자들 간에 작용한다. 토양수분장력으로 보유되는 수분은 모세관적 현상에 의하여 토양 소공극을 채우고 대공극에서 토양입자의 주위에 비교적 두꺼운 수막(Water film)을 형성한다. 이러한 장력의 세기에 따라 결합수(Combined water), 흡습수(Hygroscopic water), 모세관수(Capillary water), 중력수(Gravitational water)로 구분된다(Fig. 1b). 이때, 토양수분장력은 토양 내에서 물이 이동하게 하는 에너지로서 토양입자와 물분자 사이의 결합력을 말하며, 토

양이 건조할수록 음의 값이 커진다. 토양수분의 포화도에 근접하면 0~-10kPa의 범위를 갖고, 건조한 토양에서는 -100~-200kPa의 토양수분장력 범위를 갖는다. 이때, 토양수는 수분함량이 높은 곳에서 낮은 곳으로 흐르기 보다는 토양수분장력의 차이에 의해서 토양공극 내에서 이동한다(Essington, 2003). 즉, 토양수분함량이 서로 다른 두 개의 지역에서 토양수분장력이 서로 같다면 두 지역 사이에 물의 이동은 없고, 토양수분장력의 차이가 불포화대 토양수가 이동하는 기작이 된다.

토양지구화학적 관점에서 토양공극수는 토양입자를 구성하는 광물표면과 평형을 이루는 화학적 및 생물학적 특성을 갖고며, 공극을 구성하는 물이다. 토양공극수의 화학적 조성은 광물표면과 평형반응의 정도에 따라 평형농도가 결정되기 때문에 산화, 환원, 흡착, 분해 등 지구화학적 반응관계를 정량화할 수 있다. 특히, 토양공극수는 물리적으로 불포화층과 포화층에서 물 이동에 따른 오염물질 확산과 거동의 해석과 직접적으로 관련된다. 즉, 화학적 평형반응에서 물리적으로 이용가능한 물분자들은 제한적이거나 한정되어 있다. 따라서 이러한 특성을 고려하여 화학적 평형을 해석할 수 있도록 토양공극수를 추출하는 방법을 고안하는 것이 필요하다.

2.2. 토양공극수 측정방법

토양공극수를 추출 및 분석방법은 직접적인 방법과 간접적인 방법이 있다(Daniel, 1998). 직접적인 추출방법은 흡입컵(Suction cup), 텐시오닉(Combined solution sampling-tensiometer), 흡입 라이시미터(Suction lysimeter), 수동모세관 시료채취기(Passive capillary sampler), 모세흡수장치(Capillary absorber) 등이 있다. 간접적인 방법은 주로 토양수분함량과 용해도의 상관관계를 도출하는 TDR(Time domain reflectometry), 전기저항법(Electrical resistivity method), 전자기유도법(Electromagnetic induction), 섬유광센서(Fiber optic sensor) 등이 있다.

채취된 토양에서 공극수를 직접적으로 추출하는 방법은 크게 두 가지다. 토양에 외부의 기체압력을 가하여 공극수를 짜내는 방법인 기체압력 추출법과 토양을 원심분리 하여 공극수를 분리 해내는 원심분리추출법이 있다. 원심분리추출법은 공극수를 포함한 토양을 원심분리 함으로써, 공극수와 토양 입자를 분리시키는 방법이다. 이 방법은 공기와의 접촉을 최소화할 수 있으며, 시험방법이 비교적 쉬운 반면, 추출하여 얻을 수

있는 공극수의 부피가 제한된다. 기체압력 추출법은 토양 내 공극에 있는 공극수를 질소기체 압력으로 밀어냄으로써 토양으로부터 공극수를 분리하는 방법으로, 공극수를 추출하는 용기가 클 때는 공극수를 원하는 양만큼 추출할 수 있으나, 이 장치나 실험방법은 원심 분리법에 비해 복잡하다.

종래의 장치를 이용한 공극수 채취 방법은 토양과 암석 단면의 시료를 채취하여 상기의 공극수 추출방법을 이용한 방법 및 지하수에 관정을 설치하여 직접 공극수를 추출하는 방법이 있었다. 상기의 장치들을 이용한 방법은 포화층 토양에 국한된 방법으로서, 지하수오염의 모니터링으로만 사용될 수 있다. 또한, 관정 설치 및 운영 관리의 어려움이 있다. 따라서 불포화층의 토양공극수의 채취에 대한 필요성 때문에 시료채취 방법이 개발되고 있다.

불포화층 토양 내의 공극수를 채취하기 위해서는 토양라이시미터(Soil lysimeter)를 이용하는 방법이 있다. 토양라이시미터는 포화층 또는 불포화 토양의 공극수를 채취할 수 있다. 토양라이시미터는 모세관압 라이시미터와 비장력계 라이시미터로 구분된다. 모세관압 라이시미터는 장력을 걸어주면서 측정하며, 주로 모세관수를 추출한다. 비장력계 라이시미터는 장력을 가압하지 않고 측정하며, 중력수를 추출할 수 있다. 그러나 종래의 장치는 공극수를 불포화층과 포화층에서 각각 추출하는 방법이며, 심도별 토양의 공극수를 동시에 추출하

기는 어렵다.

3. 실험방법

3.1. 오염토양

본 연구는 철도정비창부지와 유류저장부지의 유류오염부지의 두 가지 토양을 선정하였다. 고농도 오염토양을 중심으로 부지의 특성을 대표할 수 있는 토양으로 채취하였다. 오염토양은 토양실험을 위해 공기 중에서 자연건조 후 혼합 교반하여 사용하였다.

3.2. 토양라이시미터 실험

부지의 오염토양의 추출압력, 시간, 심도에 따른 토양공극수 특성을 고찰하기 위해서 토양라이시미터를 제작하여 텐시오닉(Tensionic; Combined type of soil solution sampler with tensiometer)과 동시에 심도별로 위치시켜서 Fig. 2와 같이 설치하였다. 이때, 토양공극수를 채취하기 위한 장치는 텐시오닉을 사용하여 토양공극수와 토양수분장력을 동시에 측정하도록 구성하였다(Fig. 2a). 즉, 토양공극수의 시료채취동안 토양수분압력을 동시에 측정하여 추출되는 토양공극수의 물리적 특성에 따른 화학적 특성을 규명할 수 있도록 구성하였다. 토양라이시미터 본체 사양은 SUS 재질로 상부컬럼 300×300 mm (내경×높이)과 하부컬럼 300×400 mm으로 상하부 컬럼의 분리과 해체 가능한 형태

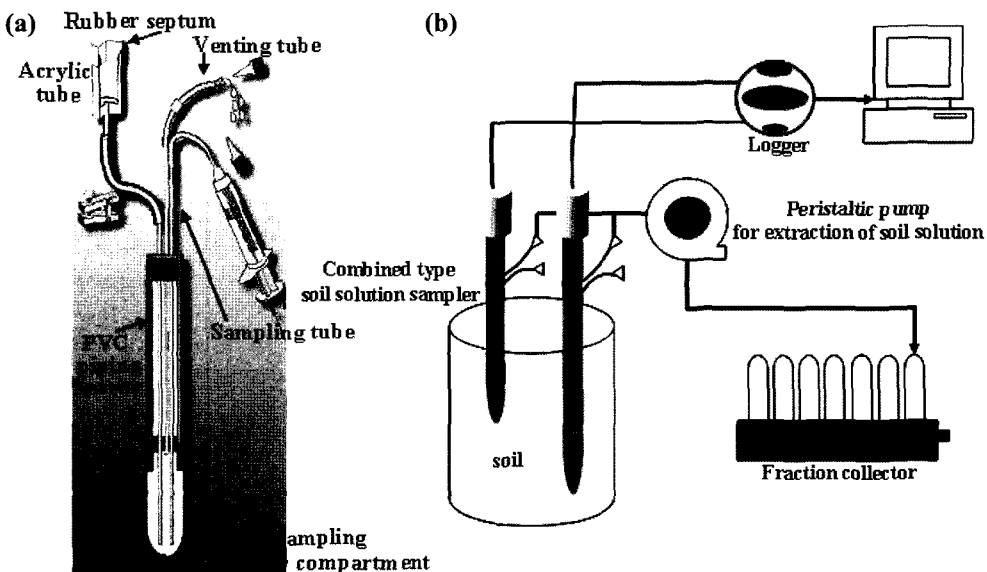


Fig. 2. (a) Schematic structure of Tensionic as a combined type of soil solution sampler, and (b) soil lysimeter for two petroleum-contaminated soils.

로 연결 구성하였고, 총 5개 라이시미터 본체는 스프레이 노즐 5개와 저울(load cell 방식, 최대용량: 500 kg)을 포함한다(Fig. 2b). 그리고 모니터링사양으로 토양수분장력 데이터로거와 모니터링 장치로 구성하였다. Lysimeter 1은 철도정비창 유류오염토양을 충전 설치하고, Lysimeter 2는 유류저장시설 주변 오염토양을 충전 설치하였다.

토양수분함량 조절은 하부 컬럼 400 mm를 포화시켰고, 상부 컬럼은 불포화 시켰다. 이때, 토양수분함량은 토양공극률을 산정하여 공극을 채울 수 있는 물의 무게를 기준으로 각 토양별로 주입하였다. 또한, 상부토양의 일정한 함수량을 갖는 불포화 토양환경을 조성하기 위해 총 주입물량을 10회로 주입하였다. 토양라이시미터는 약 60일간의 숙성과정을 거친 후 237일 동안 토양공극수의 채취와 측정을 수행했다. 토양라이시미터 실험은 압력에 따른 토양공극수, 시간에 따른 토양공극수 변화, 심도에 따른 토양공극수의 특성을 구분하여 실험하였다. 토양공극수는 물리적인 불분자의 결합세기에 따른 상대적인 추출량과의 비교를 위해서 50 mL 원심분리용 용기를 이용하여 강하게 흡착된 물분자를 추출하였고, 토양라이시미터에서 다양한 추출압력으로 가압하여 추출한 토양공극수를 실시하였다. 이때, 추출압력은 유속펌프를 사용하여 3, 5, 7, 9, 15, 21 mL/min로 추출하여 평균적으로 11, 15, 19, 22, 32, 43 kPa의 압력을 얻었다. 그리고 토양라이시미터에서 시간과 심도에 따른 농도변화량을 측정하기 위해서 추출하여 분석하였다. 추출시간은 10~20분 동안 추출한 토양공극수내 오염물질 함량으로, 불포화층에서 10분 동안 추출을 수행하고, 포화층에서는 15분내지 20분 동안 추출을 행하였다. 심도별 공극수 농도는 시간에 따라 추출한 대표적 인 농도를 기준으로 산정하였다. 토양라이시미터 실험은 2006년 11월 22일부터 약 30일 간격으로 측정된 데이터의 일부를 도시하였다.

3.3. 원소분석

3.3.1. 유기원소

채취한 공극수의 PAH류(PAHs; polycyclic aromatic hydrocarbons)를 분석하기 위해 시료 10 mL와 추출용매 Methylene chloride(CH₂Cl₂, Fisher) 10 mL(용액 비율 1:1)로 혼합한 후에 교반기에서 200rpm, 25°C에서 60분 동안 교반하였다. 추출액 속에 남은 수분을 완전히 제거하기 위해서 무수황산나트륨(Anhydrous Na₂SO₄)을 각 추출액에 약 0.4 g씩 넣었다. 농도가 낮기 때문에 농축기(Automatic evaporation concentrator,

Turbo vapII, Zymark Corp, USA)를 이용하여 5 μL로 만든 후 insult가 든 2 mL vial에 담아 저장하였다. 분석표준시료는 15종을 포함한 PAHs 표준시료(PAHs, Accustandard)로 0, 5, 10, 50, 100, 500 μg/L 순으로 제조하였다. 이와 같이 전처리된 시료는 MSD5973 (Mass selective detector)이 장착된 가스크로마토그래피 질량분석기(GC-MS, Agilent 6890 gas chromatography, USA)로 분석하였다. 컬럼은 HP-5 column (30cm×0.25 mm, 0.25 μm)이 이용되었으며 주입구와 검출기 온도는 각각 280°C와 300°C로 설정하였다. 오븐의 온도는 50°C에서 3분간 대기 후 분당 10°C로 120°C까지 승온시켰으며, 분당 5°C로 300°C까지 오른 후 10분간 300°C로 유지시켰다. 운반가스로 헬륨을 분당 1.2 mL의 유량으로 이동시켰고, 가스크로마토그래피에 주입된 시료의 양은 1.0 μL로 split mode로 주입되었다. Full scan mode는 50에서 500amu로 시행되었고, SIN mode는 분당 1.25scan 속도로 프로그램화하였다.

3.3.2. 무기원소

토양내 총함량과 산화물형태의 전자수용체의 상대적 인 존재량을 고찰하기 위해서 왕수(HCl:HNO₃=3:1)용액과 Dithionite-citrate용액(0.5M)을 이용하여 각각 추출하였다. 이를 위해서 토양 1.0 g과 각 용액 50 mL를 혼합한 용액 비율 1:5로 반응시켰다. Dithionite-citrate 용액 용출은 교반기에서 상온, 200rpm에서 30분간 반응시켰고, 왕수용액은 70°C, 200rpm에서 1시간 반응 후 희석산 용액으로 희석하였다. 토양라이시미터에서 채취한 토양공극수와 추출용액들은 0.45 μm 필터링을 거쳐 분석전 4°C에서 저장하였다. 이때, 채취된 토양공극수의 pH와 Eh를 각각 측정하였다. 표준시료는 Al, Fe, Mn을 포함하여 0, 10, 50, 75, 100 μg/L이내의 농도별 5개 용액으로 제조하였다. 준비된 용액은 유도 결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Agilent 7500, USA)로 분석하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 오염토양 용출특성

두 유류 오염부지는 과거 유류사용이력에 의하면, 정비과정의 유류사용과 유류저장시설로부터 누출에 의한 오염부지이다. 유류오염농도는 토양오염물질인 탄화수소화합물 총량 기준인 TPH함량과 잠재적인 오염물질인 다환방향족탄화수소 PAH류의 성분별 함량을 측정

Table 1. Concentration of hydrocarbon in contaminated soils.

Hydrocarbon contaminants	Unit	Lysimeter 1	Lysimeter 2
		Train refinery site	Oil storage tank site
TPH	mg kg ⁻¹	740	2,154
PAHs	µg kg ⁻¹	Naphthalene	1,030
		Acenaphthylene	50
		Acenaphthene	50
		Fluorene	543
		Phenanthrene	893
		Anthracene	426
		Fluoranthene	3,217
		Pyrene	10,204

Table 2. Soil properties of two hydrocarbon-contaminated soils.

Site		Lysimeter 1	Lysimeter 2	Unit
		Train refinery site	Oil storage tank site	
Soil texture (<2 mm)		34, 48, 18 (loam)	41, 42, 17 (loam)	sand, silt, clay (%)
Soil pH		7.8	8.1	-
Soil water content		3.9	5.4	%
CEC		16.8	14.7	meq/100g
Soil organic matter		1.2	1.5	
Soil bulk density		1.73	1.71	%
Total nitrogen		<0.01	<0.01	
Total sulfur		<0.01	<0.01	
Dithionite-citrate extraction	Al	126	154	µg kg ⁻¹
	Fe	14,460	14,020	
	Mn	759	380	
Total concentration (Aqua regia digestion)	Al	10,370	7,356	mg kg ⁻¹
	Fe	13,320	9,797	
	Mn	455	212	
	Pb	90	13.4	
Centrifuge water (capillary water)	Al	189	188	µg kg ⁻¹
	Fe	17,865	15,894	
	Mn	896	627	
	Pb	260	87	
	Naphthalene	10	11	
	Acenaphthylene	2.6	2.5	
	Acenaphthene	2.8	5.8	
	Fluorene	2.9	2.8	
	Phenanthrene	7.5	12	
	Anthracene	14.1	10.8	
Fluoranthene	3.1	2.9		
Pyrene	14.2	36.8		

하였다(Table 1). 철도정비창 오염부지는 유류저장시설 부지보다 상대적으로 TPH와 PAH의 낮은 함량을 보였다. 장기간의 유류누출에 의해서 유류저장시설 오염부지(2,154 mg kg⁻¹)의 TPH함량이 철도정비창 오염부지(740 mg kg⁻¹)보다 높은 것으로 판단된다. PAH류는 소수성 특성 성분들로 Naphthalene, Acenaphthylene,

Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene 성분이 검출되었다. 이러한 PAH류는 2개 또는 이보다 많은 수의 벤젠 고리로 구성되어 있는 물질로 대표적인 소수성 유기물질(HOCs; hydrophobic organic chemicals)이다. PAH류는 화석연료의 수송이나 저장 시 누출되며, 이들의 낮은 용해도로 인

해 토양 유기물과 강한 결합을 형성하여 오랜 기간 동안 토양내에 강하게 잔류하게 된다(Cerniglia, 1992). 따라서 소수성 성분이 토양유기물에 의해서 용해되어 용출될 가능성이 있다.

토양내 산화와 환원의 주요특성을 나타내는 Al, Fe, Mn의 주성분 원소의 농도와 유류 중 포함된 오염성분인 Pb의 농도를 측정하였다. 주성분 원소의 상대적인 비정질 산화물 형태로의 추출특성을 나타내는 Citrate-dithionite추출량은 총합량대비 Fe은 0.11과 0.14%, Mn은 0.17과 0.18%였고, Al은 매우 낮은 용출특성을 나타내었다. 낮은 Al의 용출도는 오염토양의 지구성광물의 낮은 용해도를 보이는 규산염광물 존재와 연관되는 것 같다. 반면, Fe과 Mn은 유기오염물질과의 장기간 반응에 의해서 토양내 산화환원반응에 의한 산화내지 환원형태의 용출현상이 일어난 것으로 판단된다(McBride, 1994). 유기물의 생물학적 분해과정에서 전자수용체로써 $O_2 > NO_3^{2-} > MnOx > Fe(III)OOH > SO_4^{2-} > CO_2$ 의 순서로 토양 내 성분들이 이용되는 것을 고려할 때(Sparks, 2002), 오염토양은 질소와 황성분이 낮은 농도로 존재하기 때문에(Table 2), 오염토양 내 주성분인 Mn과 Fe가 유기물질 분해를 위한 전자수용체로써 다른 전자수용체와 비교하여 상대적으로 높은 농도이다.

4.2. 추출압력에 따른 토양공극수 추출

추출압력에 따른 토양공극수의 화학적 특성의 변화에 대한 영향과 최적 추출압력을 결정하기 위해서, 구성된 토양공극수 연속추출장치로 추출압력에 따른 토양공극수 오염물질 농도 변화를 고찰하였다. 추출압력을 11kPa에서 43kPa로 증가시킬수록 두 토양라이시미터에서 PAH류 성분의 농도변화는 거의 없었고(Lysimeter 1 in Fig. 3a and Lysimeter 2 in Fig. 3b), 다만 가장 높은 추출압력(43kPa)에서 낮은 농도를 보였다. 이는 추출압력에 의한 토양공극수중 모세관수의 농도를 반영하기 보다는 주변 낮은 농도의 공극수의 유입으로 희석의 효과가 큰 것으로 판단된다. 음압을 가한 토양공극수의 추출은 최대 약 -100 kPa의 압력으로 제한된다. 이러한 압력은 모세관수의 일부를 추출할 수 있는 압력으로 토양공극수 연속추출장치의 토양수분 추출범위는 중력수와 모세관수 일부에 해당한다. 토양공극수 중 중력수는 토양표면과 상대적으로 비평형을 이룬 화학적 조성을 갖는다. 반면에 모세관수는 토양공극 내에서 토양입자 표면과 강하게 결합하고 있어 토양표면과 화학적 반응관계에 있으므로, 모세관수의 화

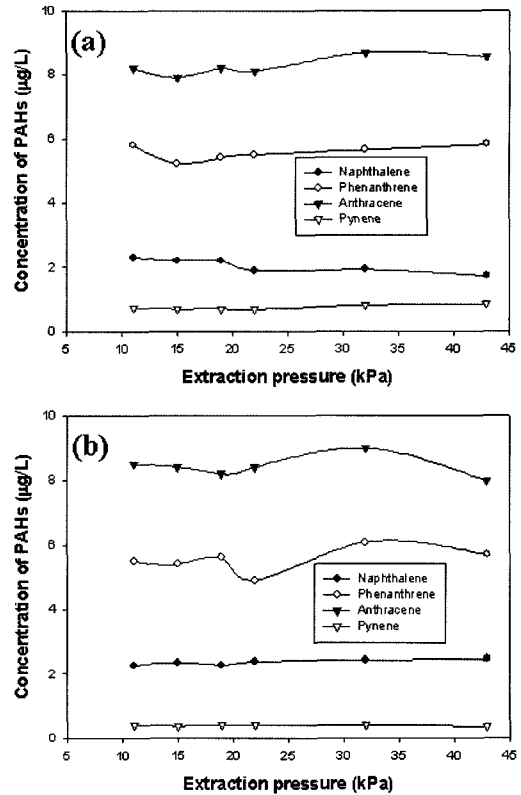


Fig. 3. Variation of concentration with respect to extraction pressure; (a) lysimeter 1 and (b) lysimeter 2.

학적 조성이 중력수에 비해 평형에 가깝다. 이때, 토양공극수의 평형농도는 공극 내 체류시간에 따라 지층의 토양에서 토양표면과 오랫동안 접촉하고 있는 공극수는 평형에 가깝고, 공극 내 물 이동에 의해 중력수와 같이 토양공극 내 체류시간이 적은 공극수는 비평형에 가깝다. 따라서 오염된 토양표면과 평형을 이루고 있는 토양공극수의 추출을 위해서는 토양표면과 평형관계를 이루는 모세관수를 추출해야 한다. 이를 위해서, 펌프유속이 21mL/min 이상일 때 43kPa의 수분압력으로 이론적인 토양수분장력과 비교할 때 모세관수의 토양공극수를 추출할 수 있었다. 그러나 추출압력에 따른 농도변화에 있어서 의미 있는 변화는 없었다.

4.3. 시간에 따른 토양공극수 추출

일정한 추출압력에서 추출시간에 따른 PAH류의 농도변화를 고찰하였다. 토양라이시미터 1과 2에서 PAH류의 농도는 초기농도가 가장 높고 시간에 따라 낮아지는 경향을 보였다(Fig. 4). 불포화층에서 5분과 10분 두 번의 토양공극수를 채취하였고, 포화층에서는 토양공극

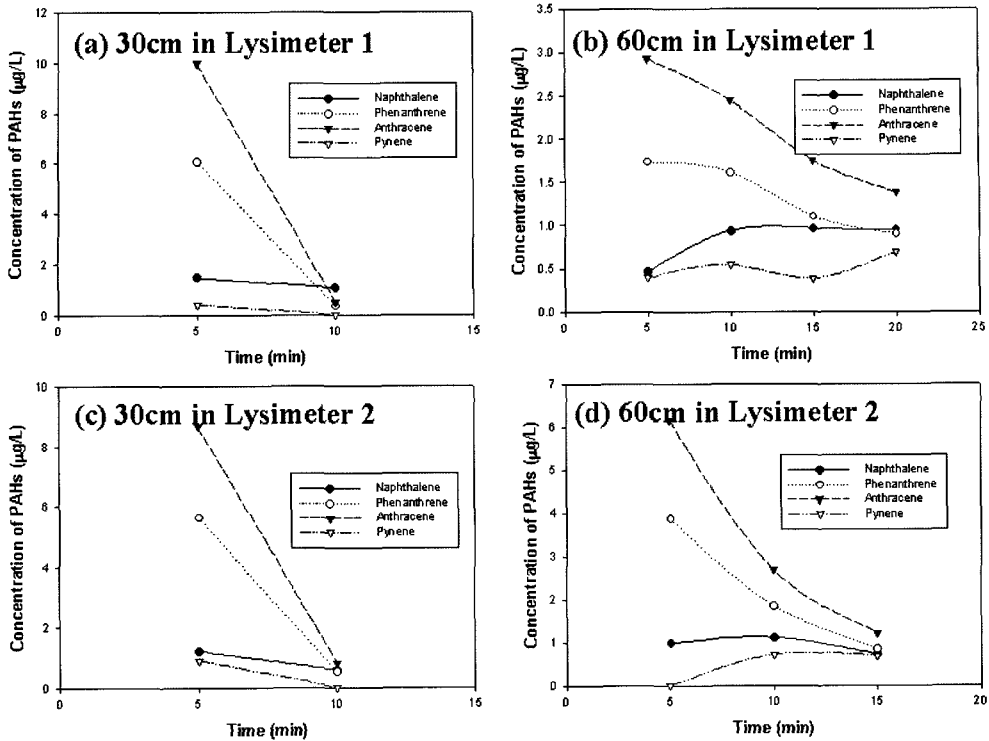


Fig. 4. Variation of concentration with respect to extraction time in different soil depths (30 and 60 cm from top soil); (a) 30cm in lysimeter 1, (b) 60cm in lysimeter 1, (c) 30cm in lysimeter 2 and (d) 60cm in lysimeter 2.

수의 채취가 원활하여 5, 10, 15, 20분의 네번의 채취가 이루어졌다. 10분과 15분 이후 추출한 농도는 초기 5분 동안 추출한 농도보다 4~67%범위의 낮은 농도 수준이었고, 이는 시간에 따라 토양공극으로 유입되는 낮은 장력의 수분(Tension-free water)인 중력수에 의한 희석효과가 큰 것으로 판단된다. 이때, Naphthalene과 Pyrene은 시간에 따른 농도변화가 상대적으로 낮았다. 이는 불에 의한 용출정도의 차이로 판단되며(Song *et al.*, 2002; Rivas, 2006), 상대적으로 낮은 용출특성이 Naphthalene과 Pyrene의 시간에 따른 변화정도가 적은 것과 연관되는 것으로 판단된다. 따라서 추출시간에 따른 고농도 및 저농도의 오염물질을 포함하는 토양공극수의 토양표면과의 평형여부는 초기 5분 동안은 토양공극수와 토양표면과 평형에 가장 가까운 것을 알 수 있다. 또한, 5분 이후에는 토양공극수와 토양표면이 비평형관계를 이루었는데, 이는 시간이 지날수록 토양의 표면과 평형을 이루는 토양공극수가 추출된 후 점차 비평형 화학조성을 갖는 공극수가 추출되어 상대적인 평형관계의 화학적 조성에서 멀어지는 특성을 보이기 때문이다. 따라서 토양추출장치를 사용한 추출시간에

따른 추출결과로부터 초기 5분 동안은 토양표면과 평형을 이루는 조성의 토양공극수를 얻을 수 있었고, 5분 이후에는 평형관계로부터 떨어진 토양공극수 조성을 얻을 수 있었다.

4.4. 심도에 따른 토양공극수 추출

토양라이시미터의 심도에 따른 농도변화는 토양공극내 화학적 반응관계가 토양수분과 관련될 수 있음을 보여줄 수 있다. PAH류의 농도는 표토(Fig. 4a and c)의 농도가 높고, 심토(Fig. 4b and d)는 낮은 농도를 보였다. 이는 불포화층보다 포화층의 토양공극수에 의해서 용해된 유기성분의 농도 증가 효과가 적음을 보여준다. 포화층의 수분이동은 토양공극수 중 중력수를 포함하며, 중력에 의한 이동으로 물 흐름과 동일하게 이동된다. 또한, 불포화층의 수분이동은 모세관수를 포함하며, 토양장력이 차이에 의해서 토양장력이 높은 포텐셜 영역에서 낮은 포텐셜 영역으로 이동한다. 그러나 PAH류의 유기오염물질이 토양표면으로부터 낮은 포텐셜 영역으로 이동되는 특성과는 반대로, 심도 30cm에서 농도가 높았다. 본 실험의 토양라이시미터의

운전특성을 고려할 때, 30cm영역은 불포화상태가 유지되고, 60cm영역은 포화상태가 유지되었다. 따라서 소수성특성을 갖는 유기오염물질은 불포화층에서 물과 공기의 표면층에서 더 안정적으로 존재하는 것을 알 수 있다. 즉 토양표면과의 강한 흡착이 토양유기물질의 토양입자의 피복과 같은 소수성결합에 의해서 강하게 유지될 수 있다.

4.5. 토양라이시미터의 토양공극수 장기간 측정 특성

237일 동안 토양라이시미터의 각각 불포화와 포화상태로 유지된 심토와 표토에서 토양공극수를 채취하여

분석하였다. 이는 토양공극수의 불포화와 포화상태에서 산화환원조건의 변화에 따른 유기오염물질과 주원소의 변화를 측정하여 토양공극수의 화학적 평형의 변화를 고찰하기 위해서이다. Fig. 5와 6은 각각 철도정비창토양과 유류저장시설로부터 오염된 토양에서 공극수를 분석한 결과이다. PAH류의 농도는 표층에서 35일전후로 농도의 현저한 저감이 일어났고, 심층에서는 농도변화는 상대적으로 느리게 관찰되었다. PAH류의 생분해는 수분함량과 공기와의 접촉정도에 따라 분해정도가 결정된다(Eriksson *et al.*, 2000; Sabate *et al.*, 2004). 토양라이시미터의 불포화층에서 산소와의 접촉빈도가 높

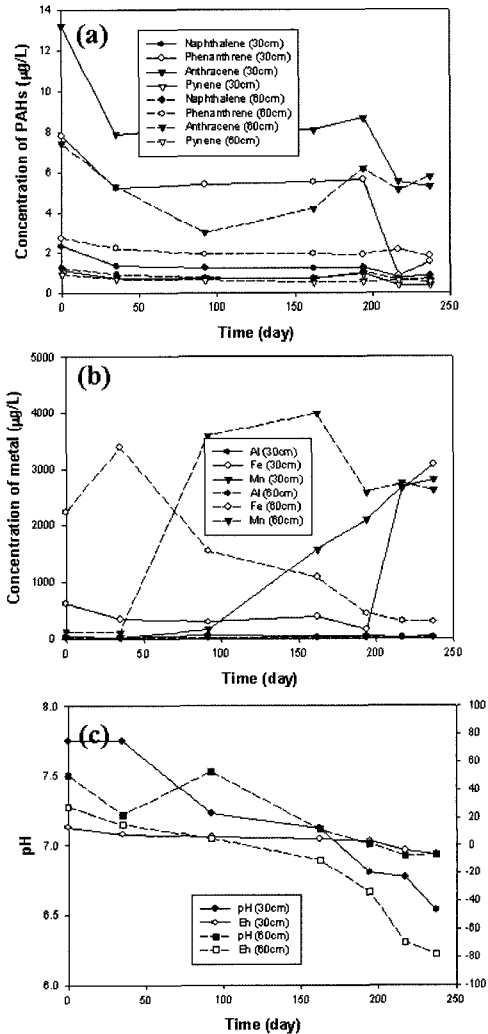


Fig. 5. Variation of concentration of (a) PAHs, (b) Al, Fe and Mn, and (c) pH and Eh in the lysimeter 1 with respect to lysimeter operation time.

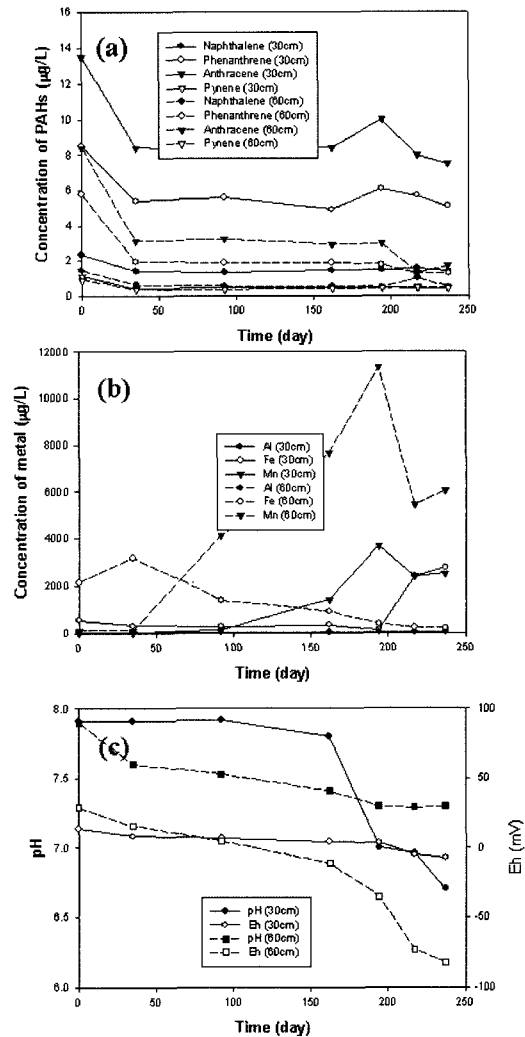


Fig. 6. Variation of concentration of (a) PAHs, (b) Al, Fe and Mn, and (c) pH and Eh in the lysimeter 2 with respect to lysimeter operation time.

기 때문에 호기성 생분해가 촉진될 가능성이 높지만, 수분함량이 낮기 때문에 반응도를 낮출 수 있다(Tabak *et al.*, 2003). 그러나 현상적으로 관찰된 불포화층의 PAH류의 분해정도가 큰 것은 일정한 수분함량이상에서 산소와의 접촉빈도가 중요한 인자가 될 가능성을 지시한다. 또한, Phenanthrene과 Anthracene이 농도저감정도가 크게 나타나는데, 이는 상대적인 용해도가 다른 PAH류 보다 크기 때문에 토양공극 내 생분해반응정도가 큰 것이다(Kalbe *et al.*, 2007).

주원소들의 농도변화는 산화환원조건의 변화에 따른 토양광물의 용해정도를 지시한다. AI은 용출농도가 낮고 농도의 변화가 크지 않았다. 이는 AI을 포함하는 규산염광물의 제한적인 용출로 판단되고, 불포화층과 포화층의 산화환원환경에 덜 민감했다. 본 오염토양에서 주요한 전자수용체인 Fe과 Mn은 불포화층과 포화층에서 다른 거동을 보였다. 상대적으로 산화조건인 불포화층에서는 Fe과 Mn의 용출농도가 증가하였고, 산소가 적은 환원조건의 포화층에서는 Fe의 용출농도는 증가하지만 토양공극내 환원조건으로 전이됨에 따라 Fe의 용출은 제한되는 특성을 보인다. 한편, Mn은 불포화층에서 Fe과 유사한 거동을 보이고, 포화층에서도 용출농도가 증가하는 것으로 관찰되었다. 이는 Mn의 경우 환원성 용출이 강하게 작용하여 농도가 높아지는 것으로 판단된다. pH의 변화도는 중성범위에서 5~6% 내로 낮아지는 적은 변화를 보여서 생분해 반응에 의한 부산물에 의해서 상대적으로 약산성화되는 일반적인 경향을 보였다.

4.6. 원심분리 토양공극수와 토양라이시미터 추출공극수의 비교

원심분리에 의해 추출한 토양공극수의 농도는 토양라이시미터에서 추출한 공극수 농도보다 높고, 총 함량보다는 낮은 수준이었다(Table 2). 이는 원심분리에 의한 토양공극수 추출은 모세관수와 일부 흡습수를 추출하기 때문에 토양광물표면과 평형을 이루는 화학적 조성과 가까운 것으로 판단된다. 특히, 시간에 따른 토양공극수의 추출이 회석에 의한 효과가 큰 것으로 유추될 때 토양표면과 평형을 이루는 화학적 조성은 현상적으로 재평형효과(Rebound effect)를 보여줄 수 있다. 이러한 현상적인 관찰내용은 토양공극수내 PAH류 성분의 농도에서 고찰된다. PAH류의 수용액상 용해도는 Naphthalene>Acenaphthylene>Acenaphthene>Fluorene>Phenanthrene>Fluoranthene>Pyrene>Anthracene의 순서를 따른다(Mackay and Shiu, 1977; Mackay

et al., 1992; Kjeldsen and Christensen, 1996). 토양라이시미터 내 토양공극수에서 채취한 PAH류의 농도는 Table 1의 총함량과 비교할 때 제한된 PAH류 성분의 상대적으로 낮은 농도가 용출되었다. 즉, 철도정비창 오염토양의 공극수내 PAH류는 Anthracene>Phenanthrene>Naphthalene>Pyrene의 농도순서로 토양 총함량기준 1/1000이하의 용출정도를 보였다. 또한, 유류저장시설 오염토양은 토양내 총함량에 대한 매우 낮은 용출정도를 갖고, Anthracene>Phenanthrene>Naphthalene>Pyrene의 농도순서였다. 이는 오염토양으로부터 소수성 PAH류 용출의 수용액상 용해도 차이와 토양유기물에 의한 용해도 차이로부터 기인하여 비례적인 관계를 보여야하나(Nam *et al.*, 1998), 초기오염농도차이로부터 용해도 총량의 차이를 보였다.

5. 요약 및 결론

본 연구는 토양오염확산 및 거동을 평가하기 위해서 토양공극수 채취방법으로 토양물리적인 요소인 토양장력을 고려한 직접적인 토양채취기를 이용하였다. 이때 구성된 토양라이시미터는 심도별 토양공극수를 추출장치와 함께 구성하고, 불포화층과 포화층의 토양공극수를 분석하여 오염물질의 거동을 해석하였다. 토양공극수 추출장치는 공극수 추출용 압력펌프와 토양공극수 추출부로 구성되는데, 토양수분장력과 추출압력을 동시에 측정하며 심도별로 토양공극수를 분석하게 구성하였다.

토양라이시미터를 이용하여 석유계 탄화수소로 오염된 대표적인 국내 유류오염부지 토양 내 PAH류의 오염 확산과 거동을 정량화하였다. 토양공극수에서 PAH류 오염물질은 추출압력과 시간 및 심도에 따른 다음과 같은 영향을 보였다.

- (1) 추출압력에 따른 토양공극수내 PAH류의 농도는 추출압력을 증가시킬수록 PAH류성분의 농도변화는 거의 없었고, 다만 가장 높은 추출압력(43kPa)에서 낮은 농도를 보였다.
- (2) 일정한 추출압력에서 추출시간에 따른 토양공극수의 PAH류의 농도는 토양공극 내에서 유입되는 중력수에 의해서 회석에 의해 농도가 낮아지는 경향을 보였다.

(3) 추출심도에 따라 토양의 산화환원전위의 영향에 의해 불포화층의 산화환원환경에서 포화층의 환원환경보다 자연저감정도가 높았다. 이는 산소와의 접촉빈도가 높은 불포화층의 PAH류 생분해 효과가 큰 것으로 판단

되고, 토양수분장력의 세기에 따라 강한 장력의 모세관수와 약한 장력의 중력수에 해당하는 토양공극수를 추출함으로써 토양공극수의 평형과 비평형관계를 해석할 수 있다.

본 토양라이시미터는 오염토양에서 오염물질의 거동을 측정할 것으로, 토양공극수 추출장치가 유효하게 작용할 수 있음을 보여준 것이며, 특히, 불포화층과 포화층 토양 모두에서 오염물질을 효과적으로 추출하고 측정할 수 있었다. 따라서 토양지구화학적 관점에서 토양물리적 인자와 화학적 인자를 동시에 고려할 때 화학적 평형의 측정과 해석이 정확도를 높일 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 환경부 토양오염확산방지연구사업의 토양오염확산 거동 예측 및 오염평가기법 개발 연구과제 연구비 지원(과제 번호 02140010008)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Carr, R.S. and Nipper, M. (2003) Porewater toxicity testing: Biological, chemical and ecological considerations, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Press, Pensacola Florida, p.3 46.
- Cerniglia, C.E. (1992) Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Biodegradation, vol. 3, 351-368.
- Daniel, H. (1998) Environmental soil physics, Academic Press, California, p.771.
- Eriksson, M., Dalhammar, G. and Borg-Karlson, A.K., (2000) Biological degradation of selected hydrocarbons in an old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site. Appl. Microbiol. Biotechnol. vol. 53, 619-626.
- Essington, M.E. (2003) Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach, CRC, p.552.
- Javier, A.B. and Rafael, M.C. (2000) Soil-water-solute process characterization: An integrated approach, CRC Press, Boca Raton, Florida, p.778.
- Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J. and Simon, F.G. (2007) Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste, Waste Management, doi:10.1016/j.wasman.2007.03.008
- Kjeldsen, P. and Christensen, T.H. (Eds.) (1996) Kemiske stoffers opførdel i jord og grundvand: Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, No. 20, Copenhagen, Denmark.
- Mackay, D. and Shiu, W.Y. (1977) Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. Journal of Chemical Engineering Data 22, 399-402.
- Mackay, D., Shiu, W.Y. and Ma, K.C. (1992) Illustrated Handbook of Physico-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals: Part 3. Lewis, Chelsea, MI, USA.
- McBride, M.B. (1994) Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press, USA, p.416.
- Nam, K., Chung, N. and Alexander, M., (1998) Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene, Environ. Sci. Technol. vol. 32 3785-3788.
- Rivas, F.J. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. J. Hazard. Mater. B138, 234-251.
- Sabate, J., Vin. A.S., M. and Solanas, A.M., (2004) Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils. Int. Biodeterio. Biodeg. vol. 54, 19-25.
- Song, Y.F., Jing, X., Fleischmann, S. and Wilke, B.M., (2002) Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. Chemosphere. vol. 48, 993-1001.
- Sparks, D.L. (2002) Environmental Soil Chemistry, Academic Press, New York, p.350.
- Tabak, H.H., Lazorchak, J.M., Lei, L., Khodadoust, A.P., Antia, J.E., Bagchi, R. and Suidan, M.T. (2003) Studies on bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sediments: bioavailability, biodegradability, and toxicity issues. Environ. Toxicol. Chem. vol. 22, 473-482.
- Wolt, J. (1994) Soil solution chemistry: Application to environmental science and agriculture, Wiley, New York, p.345.