

라돈 추적자를 이용한 유류오염에 대한 연구

윤윤열★ · 고동찬 · 이길용 · 조수영 · 고경석

한국지질자원연구원, 지구환경연구본부
(2011. 9. 21. 접수, 2011. 11. 23. 수정, 2011. 12. 9. 승인)

Investigation on the petroleum contamination by using Rn-222 tracer

Yoon Yeol Yoon★, Dong Chan Koh, Kil Yong Lee, Soo Young Cho and Kyung Seok Ko

Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM),
92 Gwhang-no, Yusung-gu, Daejeon 305-350 Korea

(Received September 21, 2011; Revised November 23, 2011; Accepted December 9, 2011)

요 약: 신속한 유류오염 조사를 위해 자연 방사성 동위원소인 Rn-222를 추적자로 활용하였다. 디젤유로 오염된 화강암 토양시료중의 Rn-222를 액체섬광계수기를 사용하여 분석한 결과 라돈 농도는 유류의 함량에 비례하여 감소하였으며 13%까지 오염시킨 경우 Rn-222의 함량은 30% 까지 감소하였다. TCE로 오염된 지하수의 오염범위를 알기위해 Rn-222를 물과 유류간의 분배계수차이를 활용한 추적자로 사용하였다. 원주의TCE 오염 지하수에 대한 오염범위를 예측하기 위해 Rn-222 분석을 수행하였다.

Abstract: Rn-222 was used as a natural radioactive isotope tracer to evaluate non-aqueous phase liquid(NAPL) contaminated soil and aquifer. In the case of soil sample, Rn-222 concentration was inversely decreased with diesel concentration in the granite soil sample and it was decreased about 30% at the 13% diesel contaminated soil. For evaluating trichloroethylene (TCE) contaminated aquifer, the natural radioisotope Rn-222 was used as naturally occurring partitioning tracer for the approximate localization and semiquantitative assessment of the TCE source zone. Rn-222 was analyzed for the estimation of TCE contamination ranges of the acquifer in the contaminated site at Wonju in Korea.

Key words: Rn-222 tracer, Petroleum contamination

1. 서 론

유류에 의한 지하수 · 토양의 오염에 대한 사회적 관심이 증대하고 있다. 최근 미군 용산기지 지하수 오염, 부산 문현동 국방부 부지에 대한 오염정화사업, 2007

년 12월 서해안의 태안 앞바다에서 유조선 허베이스피릿호와 해상 크레인 이 충돌하여 대량의 기름이 유출되어 태안반도일대가 오염된 대단위의 유류오염사고가 발생하였으며, 생활 주변에서는 주유소의 유류탱크의 유류누출 등에 의한 지엽적인 유류오염이 꾸준

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3654 Fax : +82-(0)42-868-3414

E-mail : yyyoon@kigam.re.kr

히 증대하고 있는 실정이다. 유류오염중 원유 또는 병커C유 등 비중이 큰 유류의 경우 휘발성이 낮아 토양 내에 오랜기간 존재하게 되며, 물에 대한 용해도가 낮아 지하수로 유입되면 지속적인 오염원으로 작용하게 된다. 그러나 일반적인 오염조사를 통해 오염원인인자를 밝혀내고 복원의 책임을 지우는 것은 쉽지가 않다.

국내의 경우 유류(NAPL; non-aqueous phase liquid) 오염지역에 대한 토양오염 복원에 대한 연구가 대부분을 차지하고 있으며, 오염 사고지역의 특성에 대한 연구는 토양과 지하수오염 지역 조사에 대한 연구가 일부 수행되었다.¹⁴ 일반적으로 유류오염을 조사하기 위해서 토양시료의 경우 코아시료를 채취하고 지하수의 경우 관정시료를 채취하여 실험실로 운반후 분석을 하게 되는데 제한된 시료수로 인해 오염범위와 오염원을 정확히 구별하기가 어려워 적절한 오염정화 계획을 세우는 것이 쉽지가 않다. 또한 시료 채취후 분석에 소요되는 시간으로 인해 오염정화 기간이 오래걸리기도 한다.

희유가스인 Rn-222는 반감기가 3.83일로 천연 방사성동위원소인 U-238의 딸핵종으로 토양과 지하수에 존재하는 자연방사성동위원소로서 유기용매에 대한 용해도가 높다.⁵ 이러한 특성을 이용하여 토양과⁶⁻¹⁰ 지하수의¹¹⁻¹⁶ 유류오염조사를 위한 추적자로 이용하는 연구가 외국의 경우 활발히 진행되었다.

라돈은 지하에 존재하는 방사성동위원소인 U-238의 핵붕괴에 의해 생성된 Ra-226이 다시 붕괴하여 생성되는 희유가스로 토양과 지하수 내에서는 주변 지질 특성에 따라 평형상태를 유지하고 있다. 그러나 주변 토양이나 지하수가 유류에 오염된 경우 라돈은 유기용매에 쉽게 용해되는 특성에 의해 비오염지역에 비하여 라돈 함량은 유류의 양에 따라 식 (1)과 같이 감소하게 된다.

$$\frac{C_{NAPL}}{C_{bkg}} = \frac{1}{1 + S_{NAPL}(K-1)} \quad (1)$$

여기서

C_{NAPL} = Rn-222 concentration of the NAPL contaminated region (Bq/L)

C_{bkg} = Rn-222 concentration of the adjacent NAPL free region (Bq/L)

S_{NAPL} = Residual volumetric NAPL saturation (L/L)

K = Rn-222 partition coefficient

따라서 토양과 지하수중의 라돈함량을 현장에서 측정하면 신속한 유류 오염지역 범위 추정이 가능하며,

복원공사시 현장에서 라돈을 분석하게 되면 공정효율을 쉽게 파악할 수가 있다.

본 연구에서는 라돈이 유기용매에 쉽게 녹는 특성을 이용하여 토양 및 지하수 유류오염조사 연구의 추적자로 활용성을 확인하고자 하였다. 유류오염정도에 따른 라돈 함량변화를 LSC를 이용하여 측정하고 현장에서 쉽게 활용이 가능한 라돈 추적자의 활용성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 라돈 추적자를 이용한 유류오염 토양시료 조사

라돈 추적자 실험을 위해 유류오염 토양시료를 준비하였다. 실험에 사용된 화강암 풍화토시료는 1-2 mm 사이의 입자를 체로 거른후 전기로에서 105 °C로 하루동안 건조시켰다. 토양시료에 함유된 Ra-226의 방사능은 (37.2±1.5) Bq/kg, 비표면적(BET; Brunauer, Emmett, Teller)는 (23.86±0.03) m²/g 이었다.

오염 유류는 시중에서 판매되는 디젤을 구입하여 토양에 균질하게 분포시키기위해 휘발성이 큰 methylene chloride 용액에 디젤을 0.05, 0.1, 0.5, 5, 10%(wt) 용해시킨 후 토양시료가 용매에 충분히 잠기도록하여 고무 섞어주고 후드 안에서 자연 건조시켜 유류오염 토양시료를 준비하였다. 토양에 함유된 디젤의 양은 GC/MS (HP 5890, HP, USA)를 사용하여 정량하였다.

준비된 유류오염 토양시료 200 g을 1 L 유리병에 채운후 토양에서 방출되는 Rn-222을 포집하기위해 Optiphase HiSafe III (Perkin Elmer, USA) 각테일용액 12 mL와 끓인 증류수 8 mL를 채운 20 mL 유리바이알을 넣은 후 밀봉하여 토양에서 Ra-226의 붕괴에 의해 생성되는 딸핵종인 Rn-222과 방사평형에 도달하는 3주 동안 실온에서 방치시킨 후 라돈은 액체섬광계수를 사용하여 분석하였다.

2.2. 라돈 추적자를 이용한 유류오염 지하수조사

라돈 추적자를 이용한 유류오염 지하수 연구는 강원도 원주시 우산공단의 TCE (trichloroethylene)로 오염된 지하수공 시료를 사용하였다. 이 지역은 1970년대 조성된 공단지대로 강원도 도로관리 사업소에서 1982년부터 아스팔트용제로 사업화탄소를 사용하여 1997년까지 별도 관리없이 폐기처분하였으며, 1996년도부터는 TCE를 용제로 사용하여 주변일대의 토양과 지하수가 유기용제로 오염된 지역이다. 이후 토양복원 사업이 진행되어 오염원 주변은 콘크리트로 타설되었

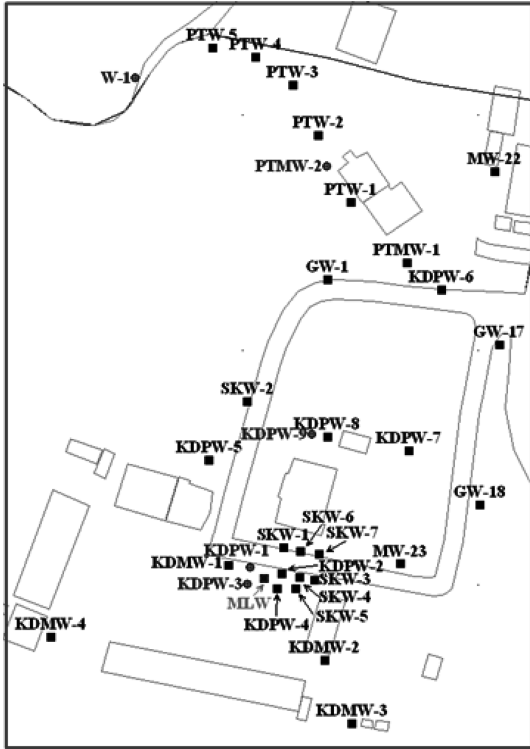


Fig. 1. Sampling site map of the groundwater.

으나 지하수는 여전히 오염원으로 작용하고 있어 주변 지하수공에서 TCE가 검출이 되고 있다. 지하수 시료는 오염원 부근의 관측공으로 깊이별로 4단계로 구분된 지하수공에 수중펌프를 사용하여 관정에 고인 물을 충분히 배출한 후 현장측정장비를 사용하여 온도, pH, EC 등이 안정된 후에 시료를 채취하였다. 또한 오염원 주변의 지하수공 25곳에서 시료를 채취하였으며 시료채취 지점을 Fig. 1에 나타내었다. 채취된 시료의 TCE 함량은 GC/MS를 사용하여 분석하였으며, 라돈함량은 액체섬광계수기(Quantulus 1220, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. 라돈 추적자를 이용한 토양오염 조사실험

유류에 대한 라돈의 분배계수(K)를 측정 한 Schubert 의¹³ 연구에 의하면 디젤의 경우 K값이 공기인 경우 ($K_{NAPL/air}$) 11이며, 물인 경우($K_{NAPL/W}$) 44로 공기에 비해 물의 분배계수값이 4배정도 높다. 그리고 라돈의 농도는 유류의 농도에 반비례하는데 유류의 종류에

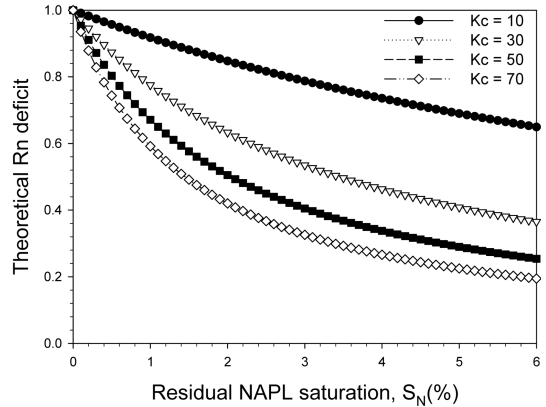


Fig. 2. Theoretical radon deficit for several values of the Rn Partition Coefficient, K_c .

따라 물과 유류사이($K_{NAPL/W}$) 또는 공기와 유류사이의 분배계수($K_{NAPL/air}$)에 따라 라돈의 함량이 변하게 된다. Rn-222가 유류의 종류에 따라 변하는 분배계수값과 유류의 농도관계를 나타낸 식 (1)에 의한 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이론식에 의해 구한 Fig. 2의 결과에서 유류에 오염된 토양의 경우 약 6% 디젤유가 오염된 경우 라돈의 함량이 약 30% 감소하며, 물인 경우 3% 오염수에서 약 50% 까지 라돈 함량이 감소함을 알 수가 있다. 유류오염정도에 따라 라돈함량이 변하는 결과를 확인하기 위하여 화강암 풍화토 시료에 디젤유 함량을 0.05-10%까지 변화시켜 오염시킨 후 오염토양시료중의 라돈 함량변화를 측정하였다. 토양중의 Rn-222 함량을 액체섬광계수기로 측정하기 위해 토양시료 200 g을 1 L 밀폐 유리용기에 넣고 Rn-222 측정용 20 mL바이알에 Optiphase Hisafe III 각테일

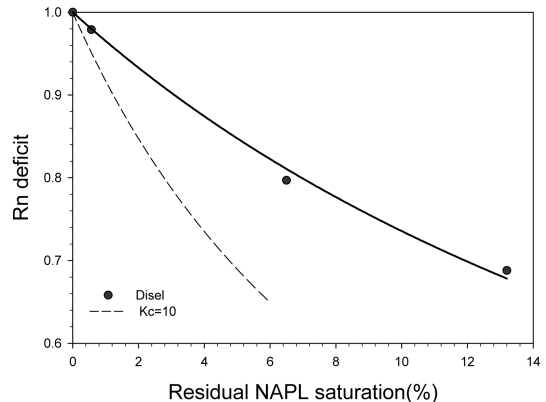


Fig. 3. Radon deficit value with diesel concentration variation in soil samples.

용액을 넣고 함께 밀봉시킨 후 토양에서 방출되는 Rn-222을 포집하여 시료중의 라돈 함량을 측정하였다. 유류가 오염이 안된 바탕시료에서 대기중으로 방출되는 Rn-222 함량을 측정한 결과 7.93 Bq/L 이었으며, 디젤유의 오염량에 따라 대기중으로 방출되는 Rn-222 함량이 줄어드는 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 식 (1)에 의한 회귀분석결과 분배계수 값은 1.04로 Schubert의¹³ 실험결과와 많은 차이가 발생한다. 이것은 실험에 사용된 1 L 용기에 20 mL의 Rn-222 흡수용 바이알을 넣어준 후 시료에서 공기중으로 방출

된 Rn-222와 흡수용 바이알간의 분배계수가 측정된 값으로 정확한 $K_{NAPL/Air}$ 값이 아니다.

3.2. 라돈추적자를 이용한 지하수 유류오염조사

라돈 추적자를 이용한 지하수 유류오염 조사를 위해 DNAPL (dense non-aqueous phase liquid)의 일종인 TCE로 오염된 원주 우산공단 지역에서 채취한 지하수 시료의 결과는 Table 1, 2와 같다. 지하수공중 ML1 공은 동일 지하수공에 심도를 달리하여 시료를 채취한 시료로 ML1-1과 2는 천부지하수이며, ML1-3과 4는 심부지하수로 구분되어진다. 또한 주요 오염원 주변의 지하수공 주변에서도 시료를 채취하여 분석한 결과는 Table 2와 같다. TCE가 오염된 지역의 지하수공에서 깊이별로 시료를 채취하여 TCE 함량과 Rn-222를 분석한 결과 TCE의 함량에따라 라돈의 함량이 감소하는 것을 알 수가 있으며 지하수의 종류에 따라 서로 함량변화가 나타나며 50 m 깊이에서 채취한 시료의 Rn-222 함량이 가장 적었다. 지하수의 경우 주변 암반에 따라 Rn-222함량의 변화가 나타나므로 천부지하수와 심부지하수 및 주변 암반의 종류에 따라 지하수에 포함된 Rn-222의 함량이 다양하므로¹⁷ 유류 오염조사를 위한 추적자로 사용하기 위해서는 동일한 지하수에 의한 영향을 보아야만 한다. 오염부지 주변의 지하수를 채취한 결과인 Table 2에서 심부 지하수 시료인 W1, KDPW1, 3, 9에서는 지하수 종류가 달라 TCE 함량과 라돈과의 관계를 알 수 없으나 같은 지하수원에서 채취한 대부분의 시료에서 TCE가 오염된 지하수에서 라돈의 함량이 감소하였다.

Table 1. Rn-222 concentration of the TCE contaminated groundwater with depth difference

Sample	Depth (m)	pH	EC (μ S/cm)	TCE (mg/L)	Rn-222 (pCi/L)
ML1-1	15	6.28	589	3.07	1830±43
ML1-2	25	6.30	553	1.43	2170±47
ML1-3	35	6.31	506	1.64	2710±52
ML1-4	50	6.38	492	2.14	1010±32

Table 2. Rn-222 concentration variation with TCE contaminated groundwater

Sample	TCE(mg/L)	Rn-222(pCi/L)
W1	0.003	5540±74
GW1	0.198	5930±77
GW17	0.051	4700±69
GW18	0.001	1920±44
MW-23	0.036	1400±37
MLW1-1	14.295	1540±39
MLW1-2	2.56	840±29
MLW1-3	8.45	2060±45
MLW1-4	1.87	1770±42
SK W1	6.00	3130±56
SK W2	0.73	4030±63
SK W3	13.15	2530±50
SK W4	8.77	1800±42
SK W5	3.22	2130±46
SK W6	0.81	7800±88
SK W7	3.18	5130±72
KDPW1	0.36	3030±55
KDPW2	3.41	2650±51
KDPW3	0.52	51±7
KDPW4	3.34	2540±50
KDPW5	0.037	2280±48
KDPW6	0.57	6300±79
KDPW7	0.93	5740±76
KDPW8	2.01	7740±88
KDPW9	1.69	8060±90

4. 결 론

유류오염 토양과 지하수 중의 Rn-222을 액체섬광계수기를 사용하여 분석한 결과 디젤오염 토양의 경우 13% 정도 오염된 경우 약 30% 정도 Rn-222 함량이 감소하였으며, TCE 오염 지하수의 경우 오염도가 증가할수록 Rn-222 함량이 감소함을 알 수가 있다. 따라서 유류오염범위를 정성적으로 확인하기 위한 추적자로 Rn-222이 활용가능하며, Rn-222를 현장에서 측정하는 장비를 사용할 경우 신속한 유류오염 범위 확인과 정화작업시 효율 확인에 활용할 수가 있다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘지구환

경변화 대응 지하수 확보 통합솔루션 개발(11-3414)'
과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J.-Y. Lee, *J. Geology*, **43**(3), 369-380 (2007).
2. H.-M. Choi and J.-Y. Lee, *J. Soli and Groundwater Environ.*, **15**(2), 1-9 (2010).
3. Y. J. Jo, J. Y. Lee, M. J. Yi, H. S. Kim and H. J. Lee, *Geosciences J.*, **14**, 313-320 (2010).
4. W. Baek and J. Y. Lee: *Water and Environ. J.*, **25**, 336-344 (2011).
5. M. Schubert, A. Paschke, S. Lau, W. Geyer and K. Knöller, *Environ. Pollut.*, **145**, 920-927 (2007).
6. D. Hunkeler, E. Hoehn, P. Höhener and J. Zeyer, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3180-3187 (1997).
7. D. Werner and P. Höhener, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1592-1599 (2002).
8. M. Schubert, K. Lehmann and A. Paschke, *Sci. Total Environ.*, **376**, 306-316 (2007).
9. K. Fan, T. Kuo, Y. Han, C. Chen, C. Lin and C. Lee, *Radiat. Meas.*, **42**, 479-485 (2007).
10. P. Höhener and H. Surbeck, *Vadose. Zone. J.*, **3**, 1276-1285 (2004).
11. L. Semprini, O. Hopkins and B. Tasker, *Transportin Porous. Media.*, **38**, 223-240 (2000).
12. M. Schubert, K. Freyer, H. Treutler and H. Weiss, *J. Solids Sediments*, **4**, 217-222 (2001).
13. M. Schubert, K. Freyer, H. Treutler and H. Weiss, *Geofísica Inter.*, **41**(4), 433-437 (2002).
14. M. Schubert, P. Peña, M. Balcázar, R. Meissner, A. Lopez and J. H. Flores, *Radiat. Meas.*, **40**, 633-637 (2005).
15. B. M. Davis, L. Semprini, J. Istok, Annual Report, U. S. Department of Energy Environmental Management Science Program Project No. 60158, 2002.
16. J. E. Garcia-Gonzalez, M. F. Ortega, E. Chacon, L. F. Mazadiego and E. De Miguel, E., *Appl. Geochem.*, **23**, 2753-2758 (2008).
17. I. H. Sung, B. W. Cho, D. U. Kim, K. H. Kim, D. W. Park, J. K. Park, Y. Y. Yoon, B. J. Lee, B. D. Lee, J. C. Lee, H. C. Lim, K. S. Chung, S. Y. Cho, Y. K. Hong, W. S. Jang, J. H. Yang, D. C. Shin and I. S. Han, Study on the Radionuclides Concentration in Groundwater(IV), National Institute of Environmental Research, 2002.