

토양 특성에 따른 Trichloroethylene (TCE) 흡착능 비교

정현정, 이민희
부경대학교 환경지질학과
galm486@mail.pknu.ac.kr

요약문

토양의 물리/화학적 특성에 따른 토양의 유기오염물 흡착능 변화를 규명하기 위하여, 토양 내 clay 함량 및 유기물 함량변화, 수용액 내 TCE 농도변화에 따른 TCE의 토양내 흡착량 변화를 측정하였다. 수용액의 pH와 실내온도는 일정하게 유지시켰으며 clay는 표면적이 다른 Ca-montmorillonite, Na-montmorillonite, kaolin을 이용하였고, 유기물질로는 활성탄을 사용하였다. 일정한 토양성분과 실제토양에 대해 수용액 내 TCE의 농도를 변화시켜 농도변화에 따른 흡착량 변화를 측정하였다. 실험결과 유기물과 점토함량의 증가에 따라 흡착량은 모두 증가하였으나 활성탄에 의한 TCE 흡착량이 점토에 비해 매우 높았으므로 유기물에 의한 TCE 흡착영향이 점토에 의한 흡착 영향보다 큰 것으로 나타났다. TCE 농도변화에 따른 흡착결과는 실제토양과 모사토양에서 모두 농도가 증가함에 따라 흡착 증가율이 증가하다가 감소하는 Langmuir isotherm 형태를 보여주었다.

key words : adsorption, TCE, clay minerals, organic matter

1. 서론

국내의 산업시설과 주유소, 군부대의 유류 저장 탱크 등은 시설의 노후화와 관리 소홀 등으로 인해 다양한 오염물들을 토양 내로 누출시키는 토양 오염원이 되고 있다. 토양 내로 유입된 오염물은 분산과 확산을 통해 이동하거나 흡착되어 토양 내 잔존하게 된다. 오염물 종류에 따른 흡착능과 토양의 물리/화학적 특성에 따라 매우 다양하게 나타나는 흡착 기작의 정확한 이해는 오염물의 지하 구조 내 이동 및 분포를 예측하는데 반드시 필요한 과정이며, 정화 방법을 결정하는데 중요한 지표로 사용될 수 있다. 그러나 국내의 연구현황은 무기오염물, 특히 중금속의 토양 흡착은 비교적 많은 연구가 되어있으나 유기오염물에 대한 흡착연구는 매우 기초적인 단계에 있는 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 토양 내 성분변화에 따른 유기오염물의 흡착 특성의 변화를 정량화 하여 우리나라 실제토양의 유기오염물에 대한 흡착량을 규명하여, 흡착기작을 유기오염물 정화에 효율적으로 이용하려는데 있다.

2. 실험재료 및 방법

(1) 실험재료

흡착제로 사용된 토양은 US Silica사에서 구입한 0.3mm 입경의 Ottawa sand 와 US Clay Minerals Society에서 구입한 Ca-montmorillonite, Na-montmorillonite, kaolin 을 혼합하여 사용하였다. 유기물 흡착제는 광운 C&S사에서 구입한 표면적이 1100m²/g 이상인 활성탄을, 유기오염물질로는 TCE를 사용하였다.

(2) 실험방법

실험은 batch test 이며 결과의 신뢰성을 위해 각 sample 은 3개씩 2회이상의 반복실험을 하였다. Deionized water 에 TCE 수용액을 만들고 sand 와 clay는 80°C oven에서 6시간 건조하였다. 묽은 질산으로 유기물을 제거한 40ml vial 에 건조시킨 Ottawa sand 와 clay, 활성탄을 일정 함량별로 넣고 준비한 TCE 수용액을 head space가 없도록 채운다. 30rpm 의 교반기로 12시간 교반시켜 흡착평형에 도달하게 한 뒤 1500rpm으로 30분간 원심분리한다. 분리한 상층액을 purge and trap 장치로 기상화 시킨 후 GC (Gas Chromatograph : μ -ECD) 로 검출한다. TCE 농도별 흡착실험도 토양성분만 고정시킨 후 동일하게 실험하였다. 흡착량은 초기 오염물 농도와 분석 후 농도의 차를 이용하여 흡착분배계수 (Kd) 로 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1.1-3 은 수용액 TCE 100 ppb 농도에 대한 토양 내 점토량 증가에 따른 TCE 흡착량 변화를 Kd 로 나타내었다. 점토 함량이 증가함에 따라 점토의 성분에 관계없이 흡착이 증가하였으나 절대 흡착량은 Ca-montmorillonite, Na-montmorillonite 의 Kd 가 약 0.9 L/Kg 으로 0.22 L/Kg 인 kaolin (20 % wt 기준) 보다 훨씬 높게 나타났다. 이 결과는 Table 1. 의 clay 표면적 및 CEC 값과 비례함을 알 수 있다.

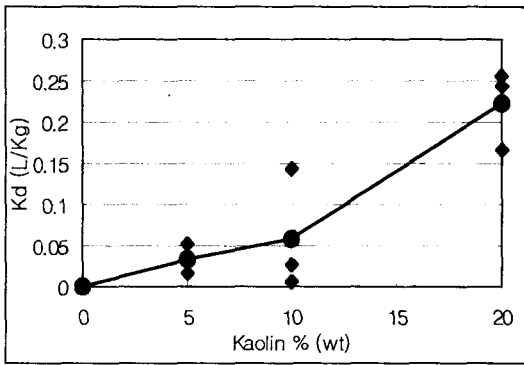


Fig. 1.1 Sorption result of kaolin variation.

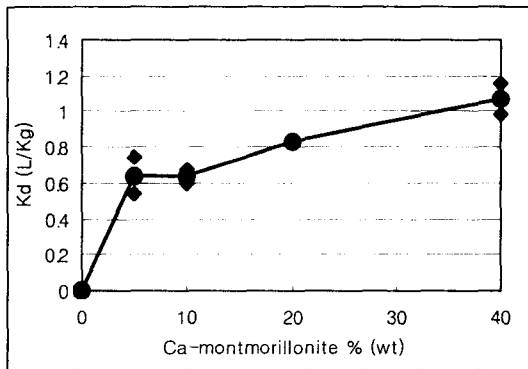


Fig. 1.2 Sorption result of Ca-montmorillonite variation.

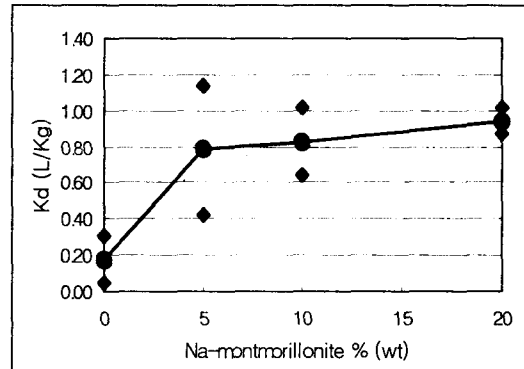


Fig. 1.3 Sorption result of Na-montmorillonite variation.

Table 1. Chemical properties of clay minerals

	Ca-montmorillonite	Na-montmorillonite	kaolin
CEC (meq/100g)	84.40	76.40	3.30
Surface area (m ² /g)	83.79	31.82	23.50

토양 내 유기물이 TCE 흡착에 미치는 영향을 규명하기 위하여 20 % (wt) 의 Ca-montmorillonite를 함유하고 있는 Ottawa sand 에 분말 활성탄의 함량을 달리하여 혼합한 실험 결과가 Fig. 2. 에 나타나 있다. 3 %의 활성탄 함유 토양에서 Kd 값이 4500 L/Kg을 초과하여 수용액상의 TCE 대부분을 흡착하는 것으로 나타났다. 이 결과는 토양 내 소량의 유기물 함량에

도 TCE 흡착이 큰 영향을 받으며 따라서 유기오염물의 토양 내 흡착은 점토 보다는 함유된 유기물에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있었다. 수용액 내 TCE 농도변화에 따른 흡착량의 변화는 수용액의 농도를 10 - 500 ppb 으로 다양화하여, 20 % (wt) Ca-montmorillonite 와 80 % Ottawa sand 가 포함된 토양을 이용하여 실험하였다. Fig. 3. 은 TCE 200 ppb 이하 농도에서는 흡착량이 농도에 비례하는 liner isotherm을 보이나 200ppb 이상에서는 흡착량의 증가율이 감소하는 Langmuir isotherm 형태를 나타낸다.

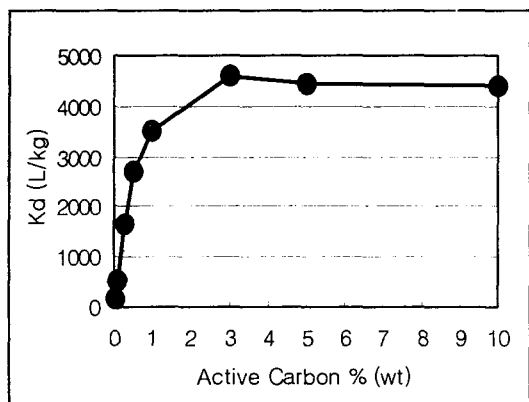


Fig. 2. Sorption result of active carbon variation.

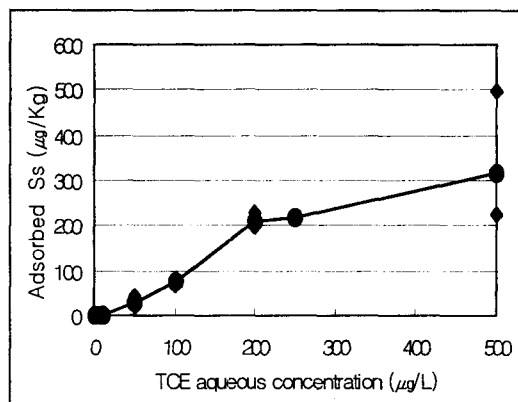


Fig. 3. Sorption result of aqueous TCE concentration variation.

Ottawa sand 와 clay minerals 로 얻은 실험적인 Kd 값을 국내 실제 토양의 Kd 값과 비교하였다. 국내 토양은 풍화 기반암의 특성과 토양 생성 특성에 따라 약 10여 가지로 분류하고 각 토양에 대한 물리/화학적 특성과 이들에 따른 TCE 흡착특성을 실험하였다. 이중 오염 군부대 토양, 기반암이 변성암인 지리산 지역의 논,밭 토양에 대한 TCE 흡착결과를 도출하였다.

유류로 오염된 군부대 토양은 oven에서 250℃에서 48시간 건조시켜 잔류해 있던 유류를 모두 제거하고 실험하였다. Ottawa sand를 이용한 흡착 결과에서는 TCE 농도가 200 ppb 이후에 흡착량의 증가율이 감소하였으나 실제 오염 토양에서는 500ppb 이후에 흡착량이 감소함으로써 흡착량의 선형적인 증가가 훨씬 더 유지되는 것으로 나타났다. 이는 실제토양의 유기오염물에 대한 흡착능력이 훨씬 더 큰 것으로 사료된다.

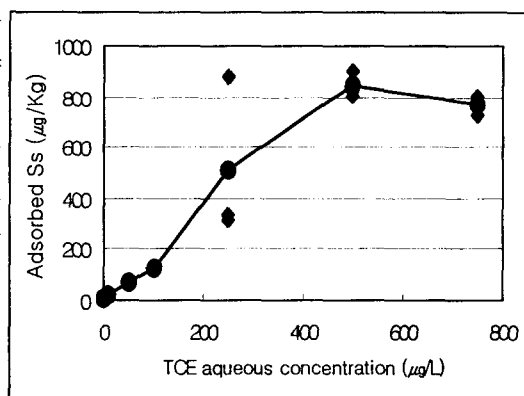


Fig. 4. Sorption result of contaminated soil.

기반암이 반상변정질화강편마암인 지리산 부근의 논토양과 밭토양의 TCE 흡착결과가 Fig. 5. 와 Fig. 6. 에 나타나 있다. 흡착량의 증가는 오염토양과 비슷하게 나타나는데 수용액 TCE 농도 500 ppb 이하에서는 선형적인 증가를 보이며, 500 ppb 이상에서는 Langmuir 등온형태를 보여준다. 그러나 주어진 농도에 따른 절대 흡착량은 지리산 논, 밭토양 보다 오염 군부대 토양이 높게 나타나며, 이는 군부대 토양의 유기물 함량이 더 높기 때문으로 사료된다.

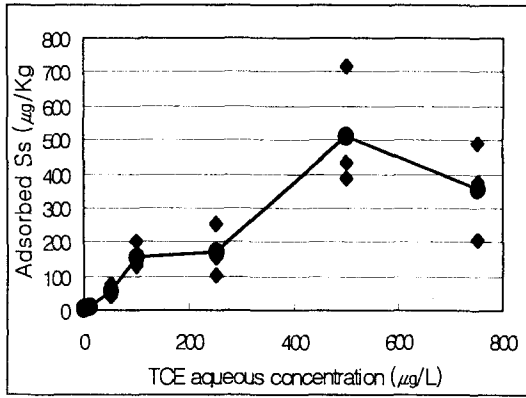


Fig. 5. Sorption result of a dry field soil in GiRi Mt.

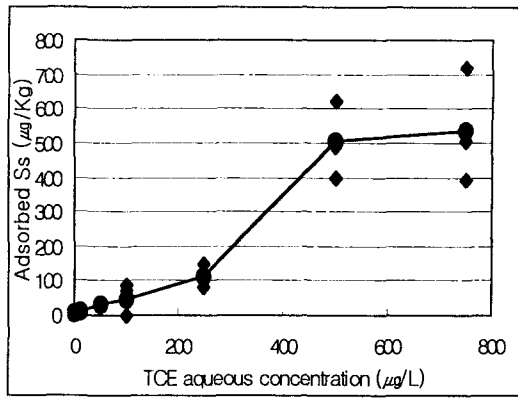


Fig. 6. Sorption result of a paddy field soil in in GiRi Mt.

4. 결론

TCE 흡착에 활성탄 및 점토의 함량별 실험결과는 함량이 증가할수록 흡착량이 증가하였음을, 점토보다는 유기물함량이 TCE 흡착에 더 큰 영향이 있음을 알 수 있었다. 모사토양과 실제토양의 TCE에 대한 흡착결과는 TCE 농도가 500 ppb 일 때 오염된 군부대 토양 $K_d=1.6$ 이며, 논,밭토양 $K_d=1$ 로써 20 % Ca-montmorillonite 가 함유된 실내토양 $K_d=0.6$ 에 비해 흡착능이 컸다. 이에 실제토양에 오염물이 유입될 경우 그 흡착의 영향은 실내실험의 K_d 값보다 더 크게 나타날 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. 환경부, 1998, 오염토양 복원기술 및 제도 발전에 관한 연구 용역, 제 2차년도 최종보고서, 한국토양환경학회.
2. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden D.M., 1993, Environmental organic chemistry, John Wiley & Sons, 681pp.
3. Karickhoff, S.W., Brown, D.S., and Scott, T.A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, Water Research, 13, 241-248.
4. Rogers, R.D., McFarlane, J.C., and Cross, A.J., 1980, Adsorption and desorption of benzene in two soils and montmorillonite clay, Environmental Science and Technology, 14, 457-460.
5. Staples, C.A. and Geiselman, S.J., 1988, Cosolvent influences on organic solute retardation factors, Ground Water, 26, 192-198.