

토양 유기물 분리 처리 방법이 비친수성 오염물질 흡착에 미치는 영향

정상조 · 찰리 월스*

육군사관학교 환경학과 (sangioj@kma.ac.kr),

*일리노이대 토목환경공학과 (werth@uiuc.edu)

요 약 문

Accurate prediction of the fate and transport of contaminants in soils and sediments is very important to environmental risk assessment and effective remediation of contaminated soils and sediments. The fate and transport of contaminants in subsurface are affected by geosorbents, especially carbonaceous materials including black carbon. Various physical and chemical treatment methods have been developed to separate different kinds of carbonaceous materials from soils and sediments. However, the effects of these separation methods on the properties of remaining carbonaceous materials including sorption capacity and linearity are unclear. The objective of this study is to determine if the chemical and thermal treatment methods previously used to separate different carbonaceous material fractions affect the properties of carbonaceous materials including longer term sorption capacity of hydrophobic organic contaminants. The results indicate that treatments with hydrochloric acid (HCl) / hydrofluoric acid (HF), trifluoroacetic acid (TFA), sodium hydroxide (NaOH) may not affect the sorption capacity of black carbon reference materials such as char and soot, however, treatments with acid dichromate ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) and heat ($375^\circ C$ for 24 hours in sufficient of oxygen) decrease the sorption capacity of them. The results of longer term sorption isotherm indicate that 2 days might be enough for trichloroethene (TCE) to equilibrate apparently with treated black carbon reference materials. The results suggest that acid dichromate and heat treatments may not appropriate method to investigate sorption properties of black carbon in soils and sediments.

Key word: sorption, black carbon, char, soot, trichloroethene, soil organic matter

1. 서론

지하 오염물질의 반응과 거동에 대한 정확한 예측은 토양 오염의 환경 위해성 평가와 효과적인 오염 복원에 핵심적인 요소이다. 비친수성 오염물질의 지하거동은 토양과의 반응에 의해 영향을 받으며, 특히 토양 유기물 (soil organic matter), 지상 유기물의 연소에 의해 만들어진 숯 (char)과 검댕 (soot)을 비롯한 검은탄소 (black carbon) 물질의 영향은 매우 크다. 이러한 탄소물질들이 (carbonaceous material) 비친수성 오염물질들의 지하거동에 미치는 영향을 규명하기 위해 토양 및

퇴적물로부터 이들을 분리하기 위한 다양한 물리적, 화학적 방법들이 연구되었다. 그러나, 탄소물질들을 분리하기 위해 사용된 다양한 물리적, 화학적 방법들이 남아 있거나 분리된 탄소물질의 특성에 미치는 영향에 대해서는 체계적인 연구가 이루어지지 않았다. 그러므로, 이러한 분리 방법을 통해 분리한 탄소물질들을 비친수성 오염물질의 흡착능력을 비롯한 특성 연구에 사용할 수 있는지 불명확하다.

지하 탄소물질들의 특성은 이 물질들의 근원물질, 지질적인 변화, 그리고 풍화작용 등에 좌우된다. 근원물질로는 자연 유기물과 숲과 검댕을 비롯한 검은탄소 물질이 있다. 자연 유기물은 최근의 동물, 식물, 미생물의 분해 잔유물을 비롯하여 노출된 토양과 암석으로부터 침식된 보다 고형화된 유기물 등이 있다. 이들은 퇴적되면서 열과 압력의 작용에 의해 보다 고형화된 형태의 유기물로 변질된다. 이러한 과정은 유기물의 탄소 대 산소 구성비를 증가시키고 지방족 물질의 구성비를 감소시키는 반면, 표면적, 방향족 물질의 구성비를 증가시킨다. 하지만 이들 물질이 지표나 산소 중에 노출되면 풍화작용을 겪게되며, 풍화작용은 퇴적작용과 반대방향으로 탄소물질들의 특성을 변화시킨다. 숲과 검댕을 비롯한 검은탄소 물질은 유기물질이나 화석연료의 연소과정에서 형성되며, 지구 환경에 어디에서든 발견할 수 있다. 일반적으로 이들은 토양 유기물과 비교하여 높은 표면적 및 비친수성을 가지고 있다. 이들 역시 퇴적 및 풍화작용을 통해 변질되지만 토양 유기물에 비해 높은 방향족 물질의 구성비와 적은 작용기 때문에 상대적인 변질의 정도는 적다.

토양이나 퇴적물의 비친수성 오염물질의 흡착능력은 이들이 포함하고 있는 탄소물질의 형태와 양에 의해 좌우된다. 따라서 이들을 토양으로부터 분리하기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 예를 들면 토양으로부터 탄산염을 제거하기 위해 HCl로 처리하였으며, 규산염 광물을 제거하기 위해 HF/HCl 처리를 하였고 (Durand, 1980), 지방을 제거하기 위해 유기 용매처리를 하였다 (Song, et al., 2002). 또한 수용성 유기물질을 제거하기 위해 TFA/HCl 처리를 하였으며 (Gelinas, et al., 2001) 휴믹물질을 제거하기 위해 NaOH처리를 하였다 (Swift, 1996). 케로젠 (kerogen)을 제거하게 위해서는 $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, 열처리, 자외선 처리 방법 등이 사용되었다 (Lim and Cachier, 1996). 그리고 숲을 검댕으로부터 제거하기 위해 열처리 방법이 사용되었다 (Gelinas, et al., 2001). 그러나, 이들 방법들로 처리된 물질들의 흡착능력을 비롯한 특성에 대해서는 많은 연구가 진행되지 않았다. 그러므로 이들 처리방법을 탄소물질의 특성규명을 위해 토양 및 퇴적물에 적용할 수 있는지 불명확하다. 본 연구는 이러한 다양한 토양 탄소물질 분리 방법들이 잔류한 토양 탄소물질의 특성에, 특히 비친수성 오염물질의 흡착 능력, 미치는 영향을 고찰하였다. 본 연구에서는 토양 탄소물질을 분리하기 위해 사용된 다양한 물리 화학적 방법 중 특정한 유기물질을 분리하기 위해 사용된 방법을 조합하여 일련의 유기물 분화체계를 수립하고, 이 체계를 검은탄소 참고 물질에 적용하였다. 처리된 검은탄소의 특징 변화를 흡착 실험을 비롯한 다양한 방법을 사용하여 분석하였다.

2. 실험

가. 검은탄소 물질: 두 종류의 서로 다른 검은탄소 참고물질들을 실험실에서 제조하여 본 실험에 사용하였다. 숲은 Valenzuela-Calahorro et al. (1987)의 방법을 따라 제조하였으며, 나무 톱밥이나 대패밥을 화로에 넣고 질소 환경에서 600°C 까지 가열하여 90분간 지속시키고, 냉각 시킴으로써 얻을 수 있었다. 검댕의 제조는 Chughtai et al. (2002)의 방법에 기초하였고, 노말핵산을 실험실에서 연소시켜 검댕을 채집한 다음, 이들에 붙어있는 것으로 알려진 PAHs의 양을 감소시키기 위해 375°C에서 24시간 동안 질소환경에서 열처리 하였다.

나. 화학 및 열적 처리: 준비된 검은탄소 참고물질들은 각각 HCl, HF/HCl, TFA, NaOH, acid dichromate와 열로 처리를 하였다. 이러한 처리는 실제 토양이나 퇴적층에서 탄산염, 규산염 광

물, 수용성 유기물, 휴믹물질, 케로젠, 그리고 숯을 제거하기 위해 사용되어왔다.

다. **특성 분석 및 흡착 실험:** 일련의 화학 및 열적 처리과정을 거친 검은탄소들은 무게변화, 연소 방법에 의한 탄소 대 산소비 변화, 그리고 적외선 분광장치를 (DR-FTIR) 이용한 작용기 변화 등을 고찰하였다. 처리된 검은탄소들에 대한 오염물질 흡착 특성은 Li and Werth (2001)의 방법을 따라 대표적인 토양 및 지하수 오염물질 중의 하나인 trichloroethene (TCE)를 사용하여 고찰하였다. 단기간의 (2일) 흡착실험은 테플론으로 처리된 마개를 가진 24ml 유리병을 사용하여 실시하였으며, 장시간 (7~14일)의 실험은 유리 앰플을 이용하여 실시하였다. TCE의 농도는 PID (Photoionization Detector)와 ELCD (Electrolytic Conductivity Detector)를 갖춘 가스크로마토그래피 (Hewlett-Packard 5890)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

가. **화학 및 열적 처리에 의한 특성 변화:** 숯은 HF/HCl, TFA, NaOH, 그리고 acid dichromate 처리를 거치는 동안 질량 손실은 거의 일어나지 않았다. 그러나 예상대로 이어진 열처리과정에서는 약 98% 이상의 질량 손실이 발생하였다. 검댕의 경우 약 16% 정도의 질량손실이 HF/HCl, TFA, NaOH, 그리고 acid dichromate 처리과정 동안 발생하였다. 하지만 이어진 열처리 과정에서도 약 96%의 질량 손실이 발생하였다. 검댕을 이러한 일련의 화학처리 과정없이 열처리 하였을 경우, 동일한 실험 조건에서 약 40% 정도의 질량 손실이 발생하였다. 검댕에 대하여 부분적인 화학 처리 후 열처리를 하였을 경우, HF/HCl과 TFA과정 후에는 약 40%의 질량 손실이, NaOH 처리 과정 후에는 약 95% 이상의 질량 손실이 발생하였다. 위 결과들을 종합해 보면 NaOH와 acid dichromate 처리 후에 검댕의 표면이 변질되어 열처리 시 질량 손실을 증대시키는 결과를 초래하였다. 그러므로 토양이나 퇴적물에 포함된 검댕을 분리하기 위하여 NaOH나 acid dichromate 처리 후에 열처리 방법을 사용한다면, 토양이나 퇴적물에 포함된 검댕의 양보다 과소평가 될 가능성이 있다.

숯과 검댕의 탄소 대 산소의 비율은 일련의 화학 및 열적 처리과정을 통하여 감소되었다. 특히 acid dichromate의 처리는 숯과 검댕의 경우 탄소와 산소의 비율을 각각 47%와 56% 감소시켰다. 검댕에 대하여 화학적 처리없이 열처리 만 하였을 경우 탄소 대 산소의 비율은 약 58% 감소하였다. 이것은 화학 및 열적 처리과정을 통하여 검은탄소의 표면들이 산화됨을 보여주는 좋은 증거이다.

이러한 화학적 및 열적 처리에 따른 검은탄소의 산화는 처리된 검은탄소들에 대한 적외선 분광장치의 분석을 통해서도 확인되었다. 적외선 분광장치의 신호세기는 정량적이지 않지만, 동일 시료에 대한 신호세기의 비는 시료의 작용기 변화에 대한 정보를 제공해 줄 수 있다. 케톤, 알데하이드, 그리고 카보닐 작용기들의 C=O 특성이 잘 나타나는 $1680\sim 1760\text{cm}^{-1}$ 의 신호세기에 대한 방향족들의 특성이 잘 나타나는 파수 $1590\sim 1610\text{cm}^{-1}$ 의 신호세기의 비는 표면산화지수 (surface oxidation index; SOI)로 나타낼 수 있다. 숯과 검댕의 표면산화지수는 acid dichromate까지의 처리 과정을 거치면서 각각 6.6%와 2.0% 증가하였다.

나. **오염물질 흡착력 변화:** 흡착 특성실험은 TCE를 이용하여 실시하였으며, 결과는 Freundlich 지수 N_F 와 Freundlich 용량을 나타내는 K_F 를 변화시켜 실험결과와 가장 근접한 Freundlich 식을 도출하였으며, 이들의 95% 신뢰구간을 이용하여 특성변화를 분석하였다. 동일한 검은탄소 물질에 대해 유리 앰플을 이용하여 장기간 (7일 이나 14일)에 걸쳐 실시한 흡착실험의 95% 신뢰구간은 대부분의 실험이 실시된 2일의 흡착실험 95% 신뢰구간과 중첩되어, 2일이 TCE가 검은탄소 물질과 대략적인 평형을 이루는데 적합한 시간임을 보여주었다. 검은탄소들의 모든 N_F 값들은 1보다 작아 다양한 흡착 능력을 가진 부분들로 구성되어 있었다. Acid dichromate까지의 처리과정을 거치면

서 숯과 검댕에 대한 N_F 값들은 대체적으로 증가하였다. TCE 용액농도가 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 에서 측정된 흡착 능력 (K_{CM} , 탄소물질에 대한 선형 평형 분리계수)은 NaOH 처리까지는 큰 변화를 보이지 않았으나, acid dichromate 처리 후 탄소물질들의 TCE 흡착능력은 약 10배 정도 감소함을 나타내었다. 또한 화학적 처리없이 시행한 검댕에 대한 열처리는 TCE 흡착능력을 약 2배 정도 감소시켰다. 이들의 변화는 95% 신뢰구간의 비교에서도 확인되었다.

위의 실험결과들은 토양이나 퇴적층에 포함된 숯이나 검댕을 분리하기 위해 사용하는 방법 중 유의해야 할 점에 대해 설명하고 있다. 먼저, 숯의 분리를 위해 사용하는 HF/HCl, TFA, NaOH, acid dichromate는 숯의 질량에 미치는 영향은 중요하지 않았다. 그러나, acid dichromate로 처리된 숯은 표면이 산화되어 탄소 대 산소의 비율이 감소하고, TCE 흡착 능력의 약 10배 정도 감소시켰다. 그러므로, acid dichromate 처리는 숯의 양을 평가하기 위해 사용 가능하지만, 분리 후 흡착 능력을 비롯한 숯의 특성을 분석시에는 acid dichromate 처리의 영향에 대해 유의하여야 한다. 검댕의 분리를 위해 NaOH, acid dichromate 처리 후의 열처리 방법은 검댕의 양을 현저히 과소평가하게 만들기 때문에 사용시 유의하여야 한다. 하지만 HF/HCl, TFA 처리가 열처리에 미치는 영향은 약 40%의 질량 손실로, 이는 화학적 처리없이 시행한 열처리의 결과와 유사하였다. 그리고, 이러한 방법으로 처리된 검은탄소 물질이 TCE를 흡착하여 평형을 이루는 시간은 처리 전과 크게 다르지 않았다.

4. 참고문헌

1. Durand, B. *Kerogen, insoluble organic matter from sedimentary rocks*; Editions Technip: Paris, 1980.
2. Song, J. Z.; Peng, P. A.; Huang, W. L. *Environmental Science and Technology*, 36, 3960-3967, 2002.
3. Gelinas, Y.; Prentice, K. M.; Baldock, J. A.; Hedges, J. I. *Environmental Science and Technology*, 35, 3519-3525, 2001.
4. Swift, R. S. In *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, Sparks, D. L., ed.; Soil Sci. Soc. Am.: Madison, 1996.
5. Lim, B.; Cachier, H. *Chemical Geology*, 131, 143-154, 1996.
6. Valenzuela-Calahorra, C.; Bernalte-Garcia, A.; Gomez-Serrano, V.; Bernalte-Garcia, J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 12, 61-70, 1987.
7. Chughtai, A. R.; Kim, J. M.; Smith, D. M. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 43, 21-43, 2002.
8. Li, J.; Werth, C. J. *Environmental Science and Technology*, 35, 568-574, 2001.