

有機物과 石灰 처리 수준이 土壤의 Trichloroethylene 흡착에 미치는 영향

이군택 * · 류순호 * · 이민효 * *

* 서울대학교 농화학과
**국립환경연구원 토양환경과

The Effect of Organic Matter and Lime Treatment on Trichloroethylene Adsorption by Soil

Goon-Taek Lee * · Sun-Ho Yoo * · Min-Hyo Lee * *

* Dept. of Agric. Chem. Seoul National University
**Soil Env. Div., NIER

ABSTRACT

Trichloroethylene(TCE) is the organic compound which is used variously at the industrial areas. It contaminates soils and groundwater by leaked storage tank, careless treatment in field and the effluent from waste landfills. This study was carried out to identify adsorptive behavior of TCE by soil. Batch experiments were conducted at different soil-organic matter content and lime treatment to determine Freundlich isothermal adsorption equation constant, k and n , for TCE. Sewage sludge cake was applied to make different soil-organic matter content with the level of 0ton/ha(S1), 50ton/ha(S2), 100ton/ha(S3). Lime(calcium hydroxide) was treated with the level of 2ton/ha, 4ton/ha, 6ton/ha, 10ton/ha.

Freundlich isothermal adsorption equations obtained from experiment with sewage sludge cake were as follows (on condition that the level of TCE applied to soil ranged from 0.5ng/g soil to 2.5 ng/g soil.) :

$$S1 : x/m = 0.393 C^2, S2 : x/m = 0.436 C^2, S3 : x/m = 0.636 C^2$$

Value of k was increased in higher order of S1, S2, S3 with increased level of sewage sludge cake application.

From this results, soil which was applied higher level of sewage sludge cake had a good ability on TCE adsorption. With increased the level of lime application, pH of the soil was increased and the ability of the soil in TCE adsorption was decreased.

Key word : TCE, Adsorption, Sludge, Lime, Soil

요 약 문

본 실험은 산업현장에서 광범위하게 사용하고 있는 유기용제인 Trichloroethylene (TCE)이 저장탱크누출, 작업장에서의 취급 부주의, 매립지 침출수 유출 등을 통해 토양과 지하수를 오염시킬 우려가 있는 물질이므로 토양내에서의 TCE의 흡착성향을 파악하기 위하여 본 연구를 수행하였다. 이를위해 토양의 유기물 함량과 석회 시용량을 달리하여 TCE에 대한 Freundlich 등온흡착식 상수 k 와 n 을 결정하였다. 유기물함량은 sewage sludge cake을 0ton/ha, 50ton/ha, 100ton/ha 수준으로 처리하고 S1, S2, S3라 명명하였다. 석회는 2ton/ha, 4ton/ha, 6ton/ha, 10ton/ha. 수준으로 처리하였다. sewage sludge cake을 수준별로 처리한 실험에서 구한 Freundlich 등온흡착식은 다음과 같다.(단, TCE 처리농도 범위가 0.5~2.5ng/g soil 일 경우임) S1 : $x/m = 0.393 C^2$, S2: $x/m = 0.436 C^2$, S3: $x/m = 0.636 C^2$

위 식에서 보듯이 k 값이 sewage sludge cake 처리수준이 증가할수록 0.393, 0.436, 0.636으로 증가하므로 TCE 처리농도가 같다면 sewage sludge cake 처리수준이 높은 토양일수록 TCE에 대한 흡착효율이 좋았다. 반면 석회시용수준이 증가할수록 토양의 pH는 증가하였고 TCE 흡착능력은 감소하였다.

주제어 : 트리클로로에틸렌, 흡착, 슬러지, 석회, 토양

1. 서론

Trichloroethylene(TCE)은 Trichloroethene, Acetylenetrichloride이라고 불리기도 하며 현재 사업장에서 탈지세정제, 도료의 신나 및 박리제, 사진필름 세척제, 증류침가제, 마취제, 살충제, 살균제, 유기합성중간체 등 광범위한 용도로 사용되고 있으며, 이 과정에서 소비되어 없어지지 않고 대기중으로 휘발되거나 그리스(grease)나 오일(oil)에 섞인 형태로 매립되거나 하수구로 버려진다. 특히 사용상의 특징 때문에 TCE의 방출은 공업지역에서 많이 일어나고 있다.

대기중으로 휘발된 TCE는 수일 내에 분해가 되지만 매립, 투기 등으로 토양에 방출된 TCE는 쉽게 분해되지 않으며 지하수로 이동되어 수개월 또는 수년에 걸쳐 잔류하게 된다¹⁾. 그리고 지하수중 TCE는 dichloroethylene이나 vinyl chloride로 분해가 되기도 한다²⁾. TCE는 대기중에 ppt에서 ppb범위로 존재하며 지하수에서는 이보다 더 높은 수준으로 존재하는 것으로 알려져 있다³⁾.

TCE는 LD₅₀값이 50~500mg/kg인 3급 독성물질⁴⁾이며 TCE가 인체에 미치는 영향은 급성독성의 경우 TCE에 경구노출시 15~25ml(21~35g)의 양으로 구토와 복부의 통증, 일시적인 의식불명 증상이 나타날 수

있고⁵⁾, 만성독성의 경우 직접적으로 TCE에 노출된 사람에 대한 연구에 따르면 serum transaminase가 증가되고 이러한 변화는 간조직의 손상을 초래한다⁶⁾.

미국에서의 지하수 검사 결과, 허가된 관정의 3% 정도는 TCE 함유량이 0.5ppb 정도이고 약 0.04% 정도는 함유량이 100ppb를 넘는 것으로 알려져있다³⁾. 이처럼 지하수가 오염되기까지는 토양오염이 먼저 진행되었으리라는 예측을 해볼 수 있다.

토양이나 지하수가 오염되는 경로를 몇가지로 나누어 보면 TCE 저장용기(드럼등)에서 분취할 때의 누출, TCE 저장탱크의 파손으로 인한 누출, 이송배관의 부식과 연결부위에서의 누출, 세정조에서의 over flow, 배수로에서의 침투, 세정조 증류분리수의 투기에 의한 침투, TCE에 오염된 폐기물의 이동·보관중의 지하침투 등이 있다.

이처럼 여러 산업시설에서 배출된 TCE등의 오염물질은 매립지, 공장의 자체처리장 및 저장장소 등에서 유출되어 토양을 오염시키고 이들이 지하수로 이동함으로써 지하수를 오염시킨다. 미국환경청의 보고에 따르면(방.1994에서 재인용) 전체 지하수오염의 40%는 산업용제, 휘발유, 난방용 증유 등의 저장탱크에서 누출된 물질에 의한 것이라고 한다. 미국에는 이와 같은 화학용제 저장탱크가 150만개나 되는데 그중 약 35%는 음

성적으로 누출되고 있고 이중 23%는 앞으로 10여년 안에 토양과 지하수오염의 배출원이 될 것으로 추측되고 있다⁷⁾.

우리나라의 경우 TCE등의 유기염소계 용제에 대한 자료가 빈약하여 TCE사용량 및 생산량 그리고 TCE에 의한 토양 및 지하수 오염정도를 정확히 예측할 수 없는 상황이지만 국내에서 최근에 발표된 자료⁸⁾를 보면 국내의 지하수중에도 TCE가 상당량 존재함이 보고되었다. TCE가 검출된 지역을 지하수 용도별로 나누어 볼 때 농업용수로 사용되는 지하수에서 TCE의 검출빈도가 가장 높았고 농도는 0.001ppm~0.384ppm 수준이었으며, 생활용수로 사용되는 지하수에서도 TCE가 검출되었으며 농도는 0.001ppm~0.127ppm 수준이었다. TCE의 지하수⁹⁾ 기준이 음용수의 경우 0.03ppm이고 농업용수의 경우 0.06ppm임을 고려할 때 기준을 초과하는 지역의 수가 많지는 않지만 몇지역의 오염정도는 상당히 심각함을 알 수 있었다. 이를 감안할때 우리나라 특히 공단지역의 토양과 지하수의 TCE오염은 앞으로 심각한 문제가 될 것으로 예측된다.

본 연구의 주요 목적은 하수처리장 고행슬러지의 토양 처리수준에 따른 TCE의 흡착성향을 파악함으로써 슬러지의 효과적인 토양 처리라는 측면에서의 영역을 넓힘과 동시에 토양 유기물 함량과 TCE흡착의 상관관계를 추정함으로써 유기오염물질인 TCE가 토양내로 유입되었을 경우 토양유기물과 관련된 행동성향을 예측해 보는 것과, 토양개량제로서 석회시용이 TCE 흡착에 미치는 영향을 규명해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 Trichloroethylene(TCE)

본 연구에 사용된 TCE는 Supelco社에서 생산된 제품 (Lot.No.LA42964)으로 일반적인 성질은 Table 1.과 같다.

2.2 공시토양

본 연구에 사용된 토양은 농촌진흥청 잠업시험장(경기도 권선구 서둔동 소재)에서 채취한 토양으로 토성은 사양토이고 중동통이며 pH는 6.0, 전질소는 0.07%,

Table 1. General Properties of TCE³⁾

일반명	화학식	성 질
Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	분자량 : 131.40 끓는점 : 86.7℃(1기압) 어는점 : - 86.4℃ 비 중 : 1.46(20℃,액체) 증기압 : 77mmHg(25℃) 인화점 : 32℃ O.C.(실질적인 비가연성) 공기중 발화한계 : 8%~10.5% 점화온도 : 410℃

CEC는 5.84cmol/kg, 유기물함량은 1.03%이었다. 이 토양을 이용하여 오니 처리 수준에 따른 TCE 흡착에 관한 영향을 알아보기 위하여 하수처리장(경기도 용인군 소재) 오니를 각각 0 ton/ha, 50 ton/ha, 100 ton/ha 처리하여 옥수수를 실험용 포트상에서 1개월 이상 재배했던 토양을 풍건후 2mm채로 쳐서 공시토양으로 사용하였으며 오니 처리 수준에 따라 각각 S1, S2, S3라 명명하였다.

그리고 석회시용 수준별 TCE 흡착에의 영향을 알아보기 위하여 S3을 15g 취하여 calcium hydroxide(Ca(OH)₂)를 0.03g(2ton/ha), 0.06g(4ton/ha), 0.09g(6ton/ha), 0.15g(10ton/ha)씩 넣고 증류수로 포화시킨후 25℃항온기 안에서 14일간 반응 시켜 공시토양을 제조하였다.

2.3 공시토양 분석

토양시료의 입경분석은 pipette법¹⁰⁾으로 하였다. 이 결과 모래 15%, 미사 30.4%, 점토 13.1%의 함량을 나타냈다. 토양시료의 유기물 함량은 Walkeley-Black¹¹⁾법으로 정량하였고 pH¹²⁾는 풍건시료 5g을 100ml flask에 취하여 증류수 25ml를 가하고 때때로 유리봉으로 저어주면서 30분간 방치한 후 pH meter(Fisher 230A)로 측정하였다.

Table 2. pH and Organic Matter Content of Soil

구 분	pH	유기물 함량 (%)
S1	6.4	1.40
S2	5.7	1.99
S3	5.3	2.65

토양시료의 전질소 함량은 Micro Kjeldahl¹³⁾법으로 정량하였다. 그 결과 S1은 0.07%, S2는 0.10%, S3는 0.09%이었다. 양이온 치환용량은 초산암모니아법¹⁴⁾ (1N CH₃COONH₄, pH=7.0)으로 정량하였다. 그 결과 S1은 6.35cmol/kg, S2는 6.44cmol/kg, S3는 7.20cmol/kg 이었다. 석회시용 수준별 TCE 흡착에의 영향을 알아보기 위하여 조제된 공시토양의 pH는 다음과 같다.

Table 3. Variation of pH with Increasing Calcium hydroxide Level

Ca(OH) ₂ 처리수준	pH
2 ton/ha	7.09
4 ton/ha	8.21
6 ton/ha	8.56
10 ton/ha	9.07

2.4 흡착실험

공시토양 2g을 15ml vial에 넣고 N₂ gas로 폭기시킨 증류수를 head space없이 채운 후 sealing film으로 막았다. 그리고 주사기를 이용하여 농도가 1ppm인 TCE를 일정량 주입하고 휘발을 방지하기 위해 다시 sealing film으로 막고 마개를 닫은 다음 wrist-action shaker에 고정시킨 후 일정기간 진탕시킨 후 용액속의 TCE를 분석하여 흡착량을 구하였다.

2.4.1 유기물(오니)처리 수준별 흡착실험

(1) 시간대별 TCE 흡착실험

15ml vial에 S1, S2, S3을 각각 2g 넣고 N₂ gas로 폭기시킨 증류수를 head space 없이 채우고 농도가 1ppm인 TCE를 4 μ l 주입하고 wrist-action shaker에서 24시간, 48시간, 72시간 진탕시킨 후 3000rpm에서 40분간 원심분리하여 상정액을 5ml 취하여 분석하였다.

(2) 미생물 억제제 sodium azide 처리에 따른 TCE 흡착실험

15ml vial에 S3을 2g 넣고 N₂ gas로 폭기시킨 증류수

에 sodium azide¹⁵⁾를 200ppm 수준이 되도록 처리하여 vial을 head space 없이 채우고 1ppm TCE 표준품 4 μ l를 주입하고 wrist-action shaker에서 48시간 진탕시킨 후 원심분리하여 상정액 5ml을 취하여 분석하였다.

(3) 처리 농도별 TCE 흡착실험

15ml vial에 처리구 S1, S2, S3을 2g 넣고 N₂ gas로 폭기시킨 증류수를 head space 없이 채운 후 1ppm TCE 표준품을 주사기를 이용하여 각각 1, 2, 3, 4, 5 μ l를 주입한 후 wrist-action shaker에 고정시키고 진탕시켰다. 48시간 경과 후 원심분리하여 상정액 5ml을 취하여 분석하였다.

2.4.2 석회시용 수준별 TCE 흡착실험

15ml vial에 calcium hydroxide (Ca(OH)₂)를 처리하여 제조된 토양을 2g 넣고 N₂ gas로 폭기시킨 증류수를 head space없이 채운 후 sealing film으로 막았다. 그리고 주사기를 이용하여 농도가 1ppm인 TCE 표준품 4 μ l를 주입하고 휘발을 방지하기 위해 다시 sealing film으로 막고 마개를 닫은 다음 wrist-action shaker에 고정시키고 48시간 진탕시킨 후 원심분리하여 상정액 5ml을 취하여 분석하였다.

2.5 TCE 분석조건

TCE의 분석은 음용수중의 휘발성유기물질을 분석하는데 사용되는 Purge-and-Trap gas chromatographic procedure를 사용하였다(USEPA 1985b)¹⁶⁾. 분석조건은 다음과 같다.

2.5.1 Gas Chromatography

Detector(ECD) Temp. : 230 $^{\circ}$ C

Column : Vocol 30m \times 0.53 ID

Injector Temp. : 210 $^{\circ}$ C

Oven : 40 $^{\circ}$ C(10분) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/분 \rightarrow 120 $^{\circ}$ C(5분)

Carrier Gas : N₂(2ml/분)

2.5.2 Purge-and-Trap(Tekmar 3000)

Purge time : 11분

Purge flow : 40ml/min

Desorb time : 4분

Bake time : 10분

Line Temp. : 100℃

Value Temp. : 100℃

3. 결과 및 고찰

3.1 오니처리 수준별 흡착실험

3.1.1 시간대별 TCE 흡착실험

시간대별 흡착실험의 결과는 Table 4.와 같다. 흡착량은 S1, S2, S3 모두 48시간 후에 최대값을 보이고 이후에는 감소하였다. 오니처리량이 많은 S3의 흡착량이 가장 많았다.

Table 4. Amount of adsorbed TCE according to Time

구 분	흡 착 량 (ng/g soil)		
	24 시간후	48 시간후	72 시간후
S1	0.135	0.195	0.150
S2	0.225	0.405	0.330
S3	0.375	0.675	0.510

3.1.2 미생물의 영향

TCE 흡착에 있어서 미생물의 영향을 배제하기 위한 확인 실험을 위하여 biocide로 sodium azide를 200ppm 수준으로 처리하여 무처리구와 TCE 흡착을 비교해본 결과 표 4에 나타낸 것과 같이 sodium azide 처리구에서 더 많은 흡착이 일어났다. 이는 Pavlostathis 등¹⁹⁾의 연구에서 ionic strength가 0.1M 이상에서 TCE의 흡착이 잘 일어난다고 보고하였는데 이것으로 볼 때 sodium azide의 처리로 인한 ionic strength의 증가가 처리구에서 흡착의 증가를 가져온 것 같다. 이런 결과를 바탕으로 본 연구에서 미생물의 TCE 흡착에 대한 영향은 배제해도 될듯하다. 그러나 이 부분에 대한 연구는 앞으로의 과제가 될 것이다.

Table 5. Comparison of TCE Adsorption Rate between Sodium azide-treated and untreated sample

구 분	흡 착 량 (ng/g soil)	
	처 리 구	무 처 리 구
S3	0.765	0.585

3.1.3 TCE 처리 농도별 흡착실험

Table 6.에 나타난바와 같이 S1, S2에 비하여 S3이 TCE를 0.50ng 처리하였을 때를 제외하고는 가장 많이 흡착하였다. 이는 토양의 유기물 함량이 높고 pH가 낮은 토양에서 TCE의 흡착이 잘 이루어짐을 보여준다.

Table 6. Amount of adsorbed TCE according to treated LevelsI

처리량(ng/g soil)	흡 착 량 (ng/g soil)		
	토 양 1	토 양 2	토 양 3
0.50	0.104	0.117	0.090
1.00	0.315	0.314	0.375
1.50	0.534	0.609	0.645
2.00	0.792	0.855	0.874
2.50	1.062	1.076	1.232

3.1.4 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 방정식

처리농도별 흡착실험 결과(Table 6.)를 이용하여 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 곡선을 그려보면 그림 1, 2와 같다. 그림에 나타난 바와 같이 TCE의 토양에 대한 흡착은 Langmuir 등온흡착식보다는 Freundlich 등온흡착식을 적용하는 것이 더 적합하였다. Freundlich 등온흡착식의 상수 k와 n을 그림에 나타난 식을 이용해 구해보면 n값은 S1, S2, S3에서 모두 0.5정도이고 이를 이용하여 Freundlich 등온흡착식을 표현해 보면 다음과 같다.

$$S1 : x/m = 0.393 C^n, S2 : x/m = 0.436 C^n, S3 : x/m = 0.636 C^n$$

Freundlich 등온흡착식의 일반식은 $x/m = k C^{1/n}$ 인데, 위의 식에서 보면 1/n 값이 2로써 토양에 대한 TCE의 흡착은 TCE 처리농도의 제곱에 비례해서 흡착량이 증가함을 알수 있고, 오니처리 수준이 증가할수록 k값도 0.393, 0.436, 0.636으로 증가하므로 TCE 처리농도가 같다면 오니 처리수준이 높은 토양일수록 TCE에 대한 흡착효율이 좋음을 보여준다. 그러나 본 실험에서는 TCE 처리 농도 범위를 0.5~2.5ng/g soil로 제한하였기 때문에 위에서 구한 식을 모든 농도에 적용할수는 없을 것이다.

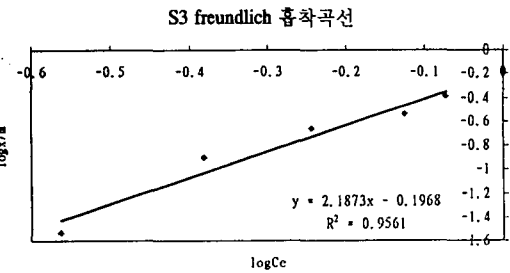
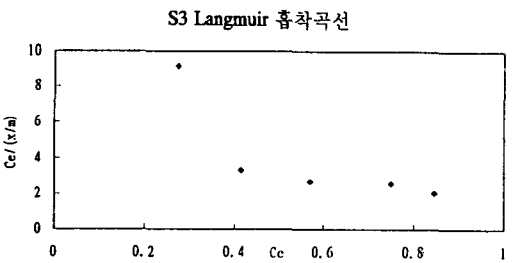
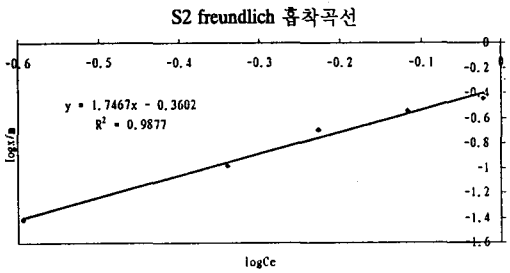
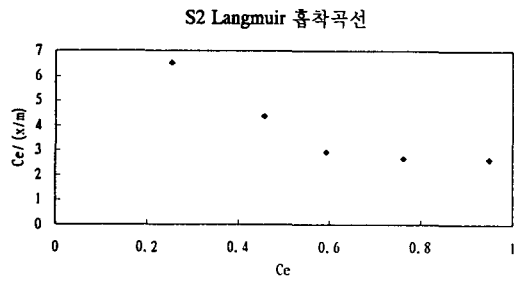
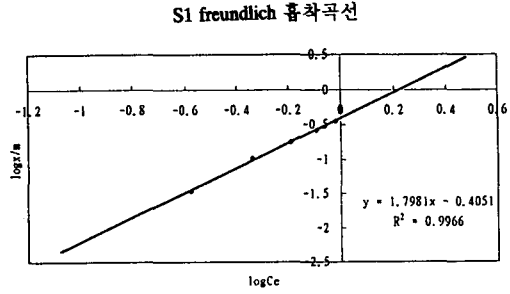
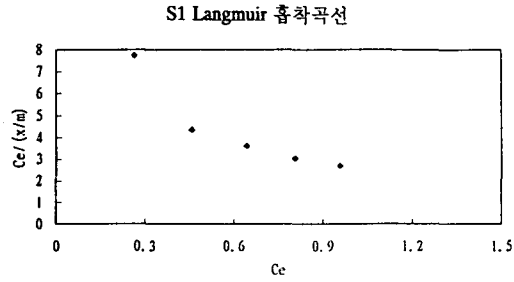


Fig. 1. Freundlich isothermal eq. curve

Fig. 2. Langmuir isothermal eq. curve

3.2 TCE 흡착에 미치는 석회의 영향

3.2.1 흡착실험 결과

Table 7.에 나타난바와 같이 pH는 calcium hydroxide(Ca(OH)₂) 처리수준이 증가할수록 높아졌다.

Table 7. Amount of adsorbed TCE according to Variations of Calcium hydroxide level

Ca(OH) ₂ 처리수준	흡착량 (ng/g soil)	pH
2 ton/ha	0.525	7.09
4 ton/ha	0.465	8.21
6 ton/ha	0.345	8.56
10 ton/ha	0.270	9.07

그리고 Ca(OH)₂의 처리수준이 증가할수록 흡착량이 줄어드는 경향을 보였다.

4. 결론

sewage sludge cake 처리수준과 석회시용수준에 따른 TCE 흡착에 관한 실험결과를 종합하여보면, sewage sludge cake 처리수준이 높은 토양일수록 TCE에 대한 흡착능력이 우수했다. 석회시용은 처리수준이 높아지면서 토양의 TCE 흡착능력은 저하되었다.

참고문헌

1. USEPA "Water related environmental fate of 129 priority pollutants." Report no. EPA-440/4-79-029. USEPA Office of Water Planning and Standards, Washington, DC. (1979)
2. Parsons, F., Wood, P.R. and CeMarco, J. "Transformation of tetrachloroethene and trichloroethene in microcosms and groundwater." *Am. Water Works Assoc.* 26(2):56f. (1984)
3. Review of Environmental Contamination and Toxicology 106. pp.203~211 (1988)
4. 과학기술정보, 한국해양연구소 (1994)
5. Stephens, C.A. "Poisoning by accidental drinking of trichloroethylene." *Brit Med J* 2. p.218 (1945)
6. Lachnit, V. "Halogenated hydrocarbons and the liver." *Wien Klin Wochenschr* 83(41) p.734 (1971)
7. 방용호 "신음하는 지구촌" 현대사상사 . pp.350~352 (1994)
8. "지하수조사연보". 건설교통부 (1995)
9. "지하수법령집". 건설교통부 (1994)
10. Gee, G.W. and Bauder, J.W. "Particle-size analysis" *Methods of Soil analysis.* part 1. 2nd ed. Agronomy 9. pp.383~411 (1986)
11. Walkely, A. "A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils" *Effect of variation in digestion condition* (1947)
12. 수질오염공정시험법. 토양편. 환경처. p 344 (1991)
13. Bremner, J.M. and M.A. Tabatabai. "Use of automated combustion technique for total carbon, total nitrogen and total sulfur analysis of soils." *Instrumental methods for analysis of soils and plant tissue. Soil Soc. of Am. Madison. Wis* pp.1~15 (1971)
14. Chapman, H. D. "Methods of soil analysis" *Am. Soc. of Agron. Inc. Madison. Wis. Agronomy* 9. pp.891~901 (1965)
15. Spyros G. P. and Kendrick J. "Desorptive Behavior of TCE in Contaminated Soil" *Environ. Sci. Technol.* 25. pp.274~279 (1991)
16. USEPA Method 502.1. Volatile halogenated organic compounds in water by purge and trap gas chromatography, USEPA Environmental Monitoring and Support Laboratory (EMSL), Cincinnati, OH (1985b)