

오존에 의한 토양유기물질의 구조적 변화 특성

정해룡 · 배기진 · 최희철

광주과학기술원 환경공학과 (hrjung@geguri.kjist.ac.kr)

요 약 문

The packed column experiments were conducted with a field soil, collected directly from the aquifer located at Bonchon industrial complex in K-city in order to characterize SOM reaction with ozone and to delineate the transformation of water soluble SOM after ozonation. As reaction time increased, water soluble organic matter increased, and this organic matter was in the range of 500 ~ 1000 dalton. pH of extractants decreased with the increase of ozonation time. This is because aromatic compounds in SOM were oxidized and carboxylic acid groups were formed. From the FT-IR spectra, the content of carboxylate increased as ozone injection time increased and hydroxyl group, which represents phenolic and alcoholic hydroxyl groups decreased. This is because oxidative ring fission formed carboxyl acid groups. This result provides a good agreement with pH decrease.

key word : in-situ ozone sparging, soil organic matter, oxidation

1. 서론

In-situ ozone sparging 기술은 유류나 기타 유해화학물질로 오염된 토양 및 지하수복원 분야에 혁신적인기술(innovative technology)로 분류되어 근래에 많은 연구가 진행중에 있다 [1, 2]. 본 기술에서는 오존을 오염된 부지내에 주입하여 PAH와 같이 생물학적으로 난분해성이고, 휘발성이 낮은 오염물질을 짧은 시간내에 강제산화시켜 제거하게 된다. 지중으로 주입된 오존은 오염물질 외에 토양내에 자연적으로 존재하는 토양유기물(soil organic matter: SOM), 토양금속산화물(soil metal oxide: OM), 토양수분 등과 반응하여 분해가 촉진되게 된다. 이들 성분중에서 SOM은 일반적으로 방향족 성분으로 구성되어 있어 가장 오존소모량이 많은 것으로 알려져 있으며, 오존과 반응하여 OH-라디칼(OH·)을 생성하여 오염물질의 분해를 촉진시키게 된다[3]. 따라서, *in-situ* ozone sparging기술에서는 오염물질의 분해를 촉진시키기 위해서는 오존과 SOM과의 반응 메카니즘과 오존과의 반응으로 인한 SOM의 구조적 변화특성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 오존과 SOM과의 자세한 반응특성과 이에 따른 SOM의 구조적 변화특성을 알아보려고 하였다.

2. 본론

1) 실험방법

본 연구에서는 K-시 본촌산업단지내 토양 대수층에서 채취한 현장토양을 이용하여 토양 충전칼럼실험을 실시하였다. 현장에서 채취한 토양은 증류수로 수차례 세척한 후, 체망을 이용하여 입경 106 ~ 300 μm 와 300 ~ 600 μm 의 균일한 입자를 선별하여 사용하였다. 본 실험에서는 다음과 같은 세가지 종류의 토양입자를 사용하였다: (1) Type-I, 106 ~ 300 μm (TOC : 1.21%), (2) Type-II, 300 ~ 600 μm (TOC : 0.08%), and (3) Type-III, 300 ~ 600 μm (TOC : 0.068%). 토양내의 유기물질 함량은 고체상 입자의 유기물질 함량을 측정할 수 있는 Rosemount Inc.의 DC-180 TOC 분석기의 boat sampler를 사용하여 분석하였다. 실험은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 가스상 오존을 연속적으로 측정할 수 있는 column reactor system을 이용하여 실시하였다. 토양 샘플로 충전한 유리칼럼을 시스템내에 장착한 후, 유속 400 mL/min, 오존 농도 50 mg/L로 칼럼하부에서 상부로 연속적으로 주입하였다. 칼럼 출구부에서 유출되는 오존은 UV spectrophotometer를 이용하여 259 nm에서 연속적으로 측정하였다. 오존을 주입하기 전의 토양시료와 오존 주입시간에 따라 토양시료를 채취하였다. 채취된 토양 시료는 토양 100 g당 증류수 1 L를 첨가하여 24시간 동안 180 rpm에서 교반한 후, 0.45 μm 공극을 가지는 필터로 여과하여 분석에 사용하였다. 그리고 토양 시료 자체에 대해서 FT-IR 분석을 실시하여 SOM의 구조적인 변화특성을 관찰하였다. 액상 시료에 대해서는 용존유기물(DOC) 농도를 측정하여 오존반응시간에 따른 물에 용해되는 유기물량을 관찰하였으며, size exclusion chromatography(SEC)를 이용하여 DOC의 분자량 분포특성을 파악하였다. 그리고 UV absorbance와 NMR 분석을 통하여 DOC에 존재하는 방향족성분을 상대농도로 나타내었다.

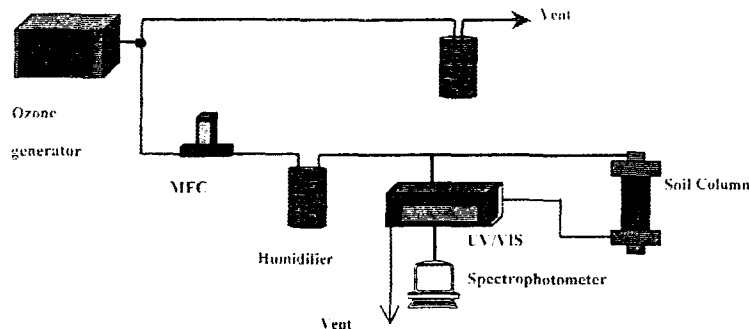


Figure 1. Schematics of column reactor system

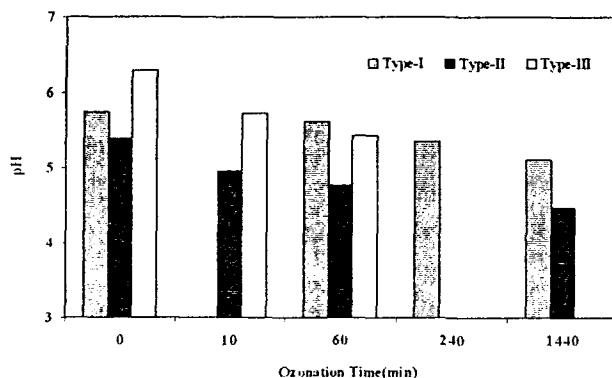


Figure 2. Variation of pH at different ozonation time

2) 결과 및 고찰

오존 주입시간에 따른 용출액에서의 pH 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이, 오존 주입시간에 비례하여 용출액에서의 pH가 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 SOM 중의 방향족 성분들이 오존과 반응하여 carboxylic acid와 같은 유기산을 형성하여, 이들 성분들이 용출되어 pH를 감소시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 그리고 FT-IR 실험결과, 오존과의 반응시간이 증가함에 따라, SOM 성분중에서 carboxylate 성분이 크게 증가하였으며, 페놀 및 알콜 hydroxyl group은 감소하는 것으로 나타났다. 이와같은 결과는, SOM에 있는 방향족 성분들이 ring fission으로 carboxyl acid group을 형성하기 때문인 것으로 판단되며, 용출액에서의 pH 감소특성과 일치하였다. 따라서 토양내로 장시간 오존을 주입하였을 토양 pH에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

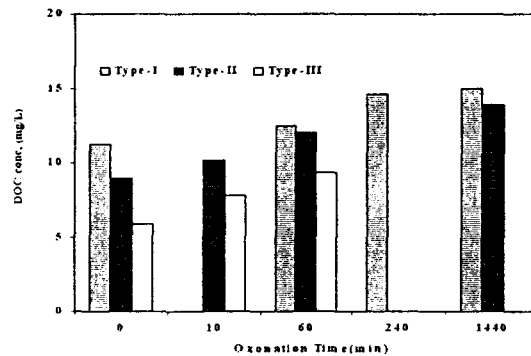


Figure 3. Variation of DOC concentration at different ozonation time

Fig. 3에 오존주입시간에 따른 유기물 용출특성을 나타내었다. 용출되는 유기물 농도는 오존과의 반응시간 및 초기 토양입자의 유기물 농도에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 오존과 SOM의 반응시간이 증가할수록 방향족 및 소수성을 나타내는 SOM 성분들이 분해되어 친수성 및 극성을 나타내는 성분들로 분해되었기 때문에 용출하는 유기물 농도가 증가하는 것으로 판단된다[4]. 용출액에 대해 파장 200 - 700 nm의 범위에서 스캐닝하여 UV/VIS 흡광도를 측정하였다. 오존 주입시간이 증가할수록 UV 영역에서의 흡광도 값이 증가하는 것으로 나타났으며, 오존이 완전히 과과한 후에는 오존을 계속 주입하여도 용출액에서의 흡광도 변화는 거의 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 SOM을 구성하고 있는 polynuclear aromatics들이 오존과의 반응에 의해 극성을 나타내는 성분들로 산화되어 농도가 증가하기 때문이다. 그리고 용액에 존재하는 유기물 성분중에서 방향족 및 이중결합을 가지는 성분의 비율을 나타내는 지표로 SUVA(specific UV absorbance) 값이 많이 사용되고 있다. Fig. 4에 오존 주입시간에 따른 SUVA($\text{cm}^1/\text{mg/L}$) 값의 변화특성을 나타내었다. 전체적으로 오존주입시간이 증가할 수록 SUVA 값이 크게 증가하지만, 일정한 반응시간 이상에서는 더 이상 SUVA 값이 증가하지 않는다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 SOM 표면에 흡착되어 있던 휴믹성분의 유기물질이 오존에 의하여 흡착고리가 파괴되어 액체상으로 분리되어 나오기 때문에, 이들 성분에 의해서 SUVA 값이 증가하는 것으로 판단된다. 그리고 이 결과는 pH가 계속적으로 감소하는 결과와 일치하는 것으로 판단된다. SEC를 이용하여 용존 유기물의 분자량분포를 측정된 결과, 오존과 반응함에 따라 500

~ 1000 dalton 범위에 있는 유기물들이 증가하는 것으로 나타났다. NMR 분석결과 용존유기물은 대부분 aliphatic 성분이라는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터, 가스상 오존을 토양칼럼내로 주입하였을 경우에 오존의 친전자성(electrophilic) 및 친핵성(neutrophilic)을 가지는 특성에 의해 SOM의 방향족 및 이중결합을 가지는 성분들이 분해되어 길이가 좀더 짧은 단일 결합을 가지는 성분으로 변형되는 것으로 분석된다. 그리고 이와 같이 토양 수분내로 용출될수 있는 짧은 길이의 유기물 농도가 증가하는 것은 오존주입 후, 토양내에 미생물이 재성장하는데 좋은 환경을 조성할 것으로 예측된다.

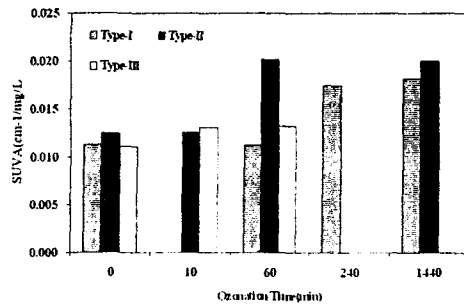


Figure 4. SUVA values at different ozonation time

3. 결론

오존과 SOM의 반응에 의한 SOM의 구조적인 변화특성을 살펴보기 위하여, 현장토양에 대해 토양 충전칼럼 실험을 실시하였다. FT-IR 분석결과 오존과의 반응시간이 증가할수록 SOM 중에서 carboxylate 성분이 증가하였다. 용출액에서는 DOC와 SUVA 값은 증가하였으며, 용출액의 pH는 감소하는 것으로 나타나 SOM이 오존과 반응하면서, 토양 유기물이 carboxylic acid와 같은 유기산을 형성하고, 이 성분들이 액체상으로 분리되어 나오기 때문에 전체적으로 DOC가 증가하고, pH가 감소하는 것으로 판단된다. 하지만, 오존 주입시간에 비례하여, 용출되는 유기물 농도가 증가하였으며, 증가된 유기물은 분자량 500 ~ 1000 dalton 범위에 있는 성분들로 구성되어 있었다. 따라서 이와 같은 조건은 오존반응이 종료된 후, 토양미생물이 재성장하는데 좋은 환경을 조성할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

- [1] U.S. ESTCD (1999) Technology Status Review, *In Situ Oxidation*, DAC39-99-C-002.
- [2] U.S. EPA (1998) *In Situ Remediation Technology: In Situ Chemical Oxidation*, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. EPA 542-R-98-008.
- [3] Choi, H., Lim, H.N., Kim, J.Y. and Cho, J. (2000) Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Ozone in the Presence of Sand, *Water Sci. Technol.*, in press.
- [4] Ohlenbusch, G, Hesse, S, Frimmel, F. H. (1998) Effects of Ozone Treatment on the Soil Organic Matter on Contaminated Sites, *Chemosphere*, 37(8), 1557~1569.