

PAHs 오염 토양내 오존이동특성; 함수율과 수분과 토양 유기물의 영향

배기진 · 정해룡 · 최희철
광주과학기술원 환경공학과 (hcchoi@kjist.ac.kr)

Abstract

The packed column experiments were conducted with commercial Jumunjin sand(SOM content : 0.01 %) and a field soil(SOM content : 0.08 %) in order to understand the effects of water content and soil organic matter(SOM) on the transport of gaseous ozone in unsaturated soil contaminated with phenanthrene. Water content and SOM content were artificially controlled. As water content increased, earlier breakthrough was observed in the beginning of BTC of ozone, because direct contact of gaseous ozone with SOM and phenanthrene was prevented by water film formed between soil particles and gaseous ozone. The total removal of phenanthrene in Jumunjin sand was not affected by water content which was more than 99% at different water content(4.4, 8, 17.3%). However, the removal in field soil at water content 6.5 % and 20 % was 98% and 80 %.

Key word: ozone remediation, ozone transport, water content, soil organic matter, phenanthrene.

1. 서론

PAHs는 중요한 환경오염물질로 알려져 있으며, 이들로 인한 지하수/토양 오염은 날로 증가하고 있는 실정이다. 기존의 Soil Vapor Extraction 공법은 VOCs제거에는 효율적이거나 낮은 증기압의 PAHs로 오염된 토양복원에는 효율적이지 못하다. 이러한 한계점을 극복하기 위한 지중오존복원공법(in-situ ozone remediation technology)은 기존의 SVE공법에 사용되는 공기를 오존으로 대체함으로써, 오존($E^\circ = 2.07\text{v}$)과 오존분해시 생성되는 OH라디칼의 ($E^\circ = 3.06\text{v}$) 강력한 산화력으로 VOCs 뿐만아니라 PAHs까지 제거할 수 있으며, 복원기간의 혁신적인 단축도 가능하게 하였다. 지중오존복원공법의 현장적용을 위해서는 토양내에서 기상오존의 이동특성과 오존분해 mechanism에 대한 이해가 필요하다. 몇몇 연구자들이 이에 대한 연구를 수행하였으나 아직 명확한 반응메카니즘은 규명되지 못했다. 특히, PAHs로 오염된 토양내의 오존이동은 오염물질 이외에도 토양속에 존재하는 수분, 토양유기물, 미네랄 성분 등에 의해 큰 영향을 받는다. 따라서, 본 연구에서는 PAHs로 오염된 불포화 토양내의 수분과 토양유기물이 기상오존이동에 미치는 영향을 파악하고자 일차원 칼럼실험을 수행하였다.

2. 본론

매질로서 상업용 주문진사(JS)와 광주광역시의 본촌공단내의 지하대수층(지하2-3m)에서 채취한 현장토양(BS)을 사용하였다. 체망으로 425-600 μm 크기의 sand를 준비하였다. SOM의 영향을 알아보기 위해 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 전기로에서 6시간 baking한 후, 과산화수소수와 증류수로 세척하고 건조기(105 $^{\circ}\text{C}$, 24hr)에서 수분을 제거한 후, 전오존처리한 주문진사(JS w/o SOM)와 단순히 건조시켜 SOM을 제거하지 않은 주문진사(JS w/ SOM)를 준비하였다. JS와 BS의 유기물 함량은 Rosemount Inc. DC-180 TOC 분석기의 boat sampler를 사용하여 고체상의 샘플을 Total organic carbon(TOC)로 측정하였다. 오염토양의 준비는 먼저 매질의 무게를 측정 후 초순수 여과수로 포화시켰다. 준비된 acetone-phenanthrene 용액을 100mg-phenanthrene/kg-soil 농도가 되도록 매질에 완전혼합하여 밀폐상태에서 48시간 방치한 후 아세톤을 상온에서 휘발하였다. 요구되는 부피비의 함수비(degree of saturation)는 상온에서 수분을 증발시키며 조절하였다. 시료는 층을 나누어 유리칼럼에 분할 충전하며 태핑(tapping)에 의한 압밀방식으로 일정한 밀도를 유지하였다. 함수율 및 오염물질 농도가 조절된 매질을 지름 2.5cm의 유리칼럼에 JS는 10cm, BS 5cm를 충전하고, 각 칼럼의 건조밀도와 pore volume을 계산하였다. 기상오존의 파과곡선을 관찰하기 위해 그림1에 나타난 것과 같은 continuous mass-flow detection method를 구성하여 배출된 오존농도를 UV를 이용하여 파장 259 nm에서 연속적으로 측정했다. 실험중 칼럼내의 함수비변화를 방지하기 위해 기상오존을 pH2 인 습기병(H_2SO_4 수용액)을 통과한 후 칼럼에 주입하였다. 기상오존주입농도는 20mg/L 이며, 유량은 100ml/min 이었다. 실험은 25 $^{\circ}\text{C}$ 항온상태에서 수행하였다.

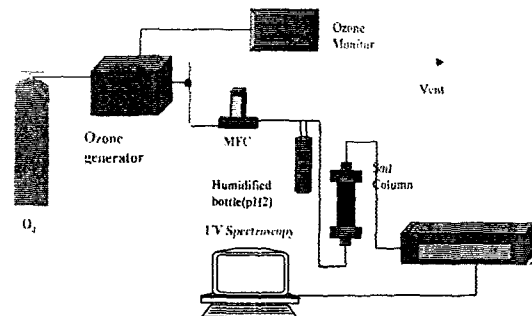


그림1. 가스상 오존농도의 연속적인 측정을 위한 시스템

Phenanthrene제거율 분석을 위해서 기상오존곡선이 완전한 파과에 도달한 후 잔류오존을 제거하고 4g의 토양샘플을 20ml 바이알에 채취했다. 10ml의 아세톤을 혼합한 뒤 30초간의 sonication과 125rpm에서 1시간의 mechanical shaking, 3000rpm에서 10분간의 원심분리를 시행하고 상등액을 HPLC로 분석하였다. 이러한 분석방법을 통하여 확인된 phenanthrene의 회수율(recovery rate)은 주문진사는 93%이상, 그리고 본촌 soil에서는 90%이상이었다.

3.결과

그림2에 보여지는 바와 같이 주문진사의 함수비(v/v)가 0%에서 6.1, 10.2, 15.2, 19.7%로 증가할수록 오존의 파과시간은 점차 빨라졌다. 이는 가스상의 오존과 토양유기물과의 반응이 토양입자표면에 형성된 수막의 영향으로 감소하기 때문으로 판단된다. 같은 조건아래의 glass bead 실험결과에서는, 함수량이 증가할수록 액상으로 용해되는 오존량의 증가로, 함수

비가 증가할수록 오존의 파괴시간이 지체됨을 관찰할 수 있었다. 그러나 그림2에서와 같이 일정농도 이상의 토양유기물이 존재할 경우, 액상으로 용해되는 오존소모량은 SOM으로 인한 오존소모량에 비해 상대적으로 작아 오존이동에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다.

그림3은 불포화 토양내에서, 토양유기물이 오존이동에 미치는 영향을 보여주고 있다. SOM이 없는 JS, 0.01%의 SOM을 함유한 JS 그리고 0.08%의 SOM을 함유한 BJ를 매질로 사용하였다. 함수비 20%에서 SOM의 농도가 증가할수록 오존의 파괴발생시간 및 파괴시간이 지체됨을 보여주고 있다. 이는 SOM 농도증가에 따른 기상오존의 소모량이 증가하기 때문으로 해석된다. 따라서 토양내의 토양유기물농도가 오존이동특성을 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있다.

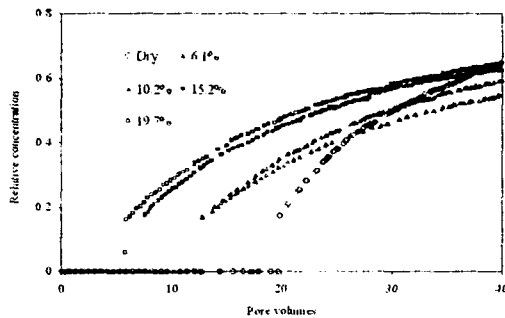


그림2. 함수비에 따른 오존의 BTCs
(JS with 0.01 % SOM)

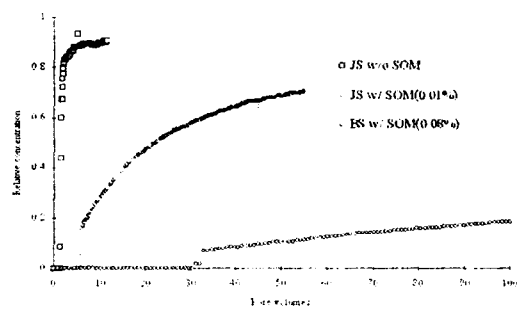


그림3. 토양유기물의 영향(함수비20%)

그림4는 phenanthrene 100ppm으로 오염된 JS(w/ 0.01% SOM)에서의 함수비의 영향을 나타내고 있다. 오존의 파괴도달시간은 수막의 영향으로 인하여 함수비가 증가함에 따라 빨라지는 것으로 나타났다. 4.4% 함수비의 경우, 오존주입초기에는 오존과 토양유기물 및 phenanthrene과의 반응이 활발하여, 파괴도달시간이 지체되었지만 SOM 및 phenanthrene의 제거가 나머지 두 함수비의 주문진사(8, 17.3%)보다 빠른 시간안에 일어나, 배출되는 오존농도는 상대적으로 가파르게 증가하고 있음을 볼 수 있다. 반면 함수비 17.3%의 주문진사에서, 수막층의 두께가 증가하여 오존과 SOM 및 phenanthrene과의 반응이 더욱 저하되고, 상대적으로 함수비가 낮은 경우에 비해 오존농도가 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 phenanthrene으로 오염된 주문진사내의 함수량은 오존과 SOM 및 phenanthrene과의 반응에 영향을 주어 초기 가스상오존의 이동의 특성을 결정하는 중요한 요인으로 판단된다. 그러나 3500 pore volumes 이상에서는 함수율에 의한 오존이동특성 변화가 거의 없음을 나타내고 있다.

그림5는 phenanthrene 100 ppm으로 오염된 현장토양에서의 함수비에 따른 오존의 파괴곡선을 나타내고 있다. 오존이동특성은 주문진사에서와 유사했다. 그러나 최종적인 오존의 상대농도는 주문진사의 최종상대농도보다 낮은 0.8이었다. 이러한 원인은 토양유기물이 상대적으로 높은 현장토양에서, 보다 많은 양의 용해된 SOM과 산화된 토양유기물의 부산물이 오존분해를 지속시키는 것으로 판단된다. 따라서 토양유기물은 초기오존파괴곡선의 지체뿐만 아니라, 토양내의 수분으로 용해 또는 부산물을 생성하여 일정량의 오존을 지속적으로

소비하는 것으로 판단된다.

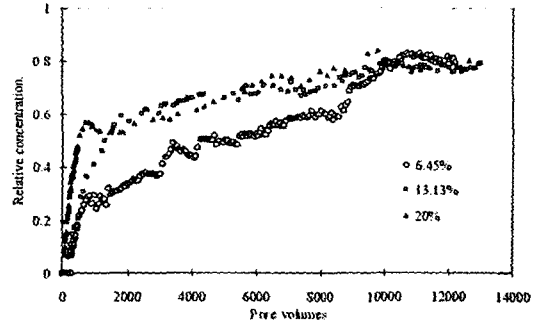
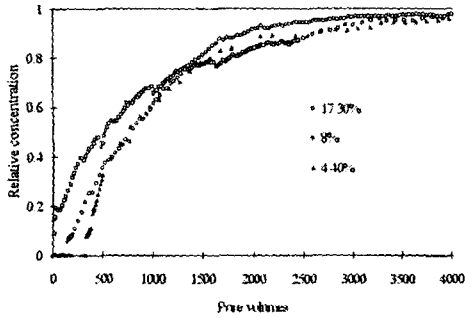


그림4. 오염된 주문진사에서의 오존의 BTCs 그림5. 오염된 본촌 soil에서의 오존의 BTCs
(0.01% SOM, 100mg-phenanthrene/kg-soil) (0.08% SOM, 100mg-phenanthrene/kg-soil)

Phenanthrene 제거율분석결과, 주문진사에서는 함수량에 관계없이 99%이상의 제거율을 나타냈다. 그러나 현장토양에서는 6.45%의 함수량에서 98%, 함수량13.13%와 20%에서는 80%의 제거율을 나타냈다. 이는 토양내 토양유기물의 농도가 높을 경우에는, 액상에서의 오존과 SOM의 반응속도가 오존과 phenanthrene의 반응속도보다 높아 SOM에 대한 오존요구량의 증가로, phenanthrene의 분해효율이 저하되는 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

Heechul Choi, Hyung-nam Lim. (2001) Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous medium contaminated with hydrocarbons: a column experiment. Submitted to Journal of Contaminant Hydrology.