한국지하수토양환경학회지 Vol. 12, No. 2, pp. 55~64, 2007 ≪原著≫

이온-교환 크로마토그래피를 활용한 유기산 분석: 매립지 침출수의 영향을 받은 지하수에 대한 적용

전수현 · 고동찬* · 고경석
한국지질자원연구원

Analysis of Aliphatic Carboxylic Acids Using Ion-Exchange Chromatography: Application to Groundwater Affected by Landfill Leachates

Su-Hyun Cheon · Dong-Chan Koh* · Kyung-Seok Ko
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)

ABSTRACT

An analytical method using ion-exchange chromatography was developed for simultaneous quantification of low-molecular-weight organic acids (C_1-C_6 aliphatic carboxylic acids) and inorganic anions, and then applied to the assessment of ground water contaminated by leachates from a municipal solid waste landfill. Peak interferences of halide ions to organic acids were removed by pretreatment of water samples with Ag-containing cartridges. This method allowed accurate detection of low-molecular weight organic acids (i.e., formate, acetate, propionate, pyruvate, succinate, and oxalateas) low as 0.5 mg/L with a linear dynamic range up to 20 mg/L within 11 min run time along with typical inorganic anions. High level of pyruvate and low level of formate and acetate were detected in groundwater and landfill leachates using the analytical method. Pyruvate concentration in groundwater showed a significant correlation with concentrations of Cl^- and HCO_3^-, and pyruvate levels decreased along the downgradient from the landfill, indicating the sources of pyruvate are landfill leachate.

Key words : Low-molecular weight organic acid, Ion-exchange chromatography, Groundwater contamination, Landfill leachate, Peak interference

요 약 문

생활 폐기물 매립장 침출수에 의해 오염된 지하수에 포함되어 있는 유기산(C_1-C_6 aliphatic carboxylic acids)들의 정량 분석을 위해서 짧은 분석시간 안에 무기 음이온 뿐만 아니라 유기산까지 정량이 가능한 ion-exchange chromatography를 이용하여 침출수에 용존되어 있는 유기산을 정성 · 정량하였고, 검출된 유기산의 특성을 평가하였다. 분석 과정에서 Cl^-, Br^- 등의 halide 이온들의 유기산에 대한 피크 간섭을 줄이기 위해서 이들을 제거하는 전처리를 시료 주입 전에 적용하였다. 음이온 분석과 동일한 분석조건에서 음이온의 간섭을 최소화 하면서 정량이 가능한 유기산들을 선별하였고, 이들 유기산 중에서 음이온의 간섭을 받지 않는 fomate, acetate, propionate, pyruvate, succinate, oxalate에 대해서 정량 분석을 실시하였다. 본 실험에 사용된 유기산의 linear dynamic range는 0.5 mg/L 에서부터 20 mg/L까지로 결정하였다. 이 분석법을 쓰레기 매립지 침출수와 주변 지하수에 대해 용존된 유기산과 무기 이온의 정량에 적용하여 높은 농도의 pyruvate와 낮은 수준의 formate와 acetate가 검출되었다. 지하수의 pyruvate 농도는 Cl^-, HCO_3^- 농도와 높은 상관성을 보이고, 매립지에서 멀어질수록 농도가 감소하여, pyruvate는 매립지 침출수로부터 유래되었다고 추정되었다.

주제어 : 저분자 유기산, 이온-교환 크로마토그래피, 지하수 오염, 매립지 침출수, 피크 간섭

*Corresponding author : chankoh@kigam.re.kr
원고접수일 : 2006. 12. 14 게재승인일 : 2007. 4. 19
질의 및 토의 : 2007. 6. 30 까지

1. 서 론

자연 환경 내에서 유기산은 다양한 생물학적 원인, 지질학적 과정, 지구화학적 반응 그리고, 인위적인 배출에 의해서 생성된다. 박테리아, 곰팡이, 조류 외에 고등 동·식물 등을 포함한 수많은 유기체들도 유기산을 배설하고, 부가적으로, 죽은 생물체의 분해와 부식에 의해서도 상당량의 유기산이 방출된다. 또한 쓰레기, 농업과 식품 처리 공정에 따른 부산물, 하수 오물, 유기성 폐기물과 이것들을 처리하면서 생긴 부산물 그리고, 폐기물 슬러지나 매립장 침출수의 유출에 의해 유기산이 자연적으로 확산되기도 한다(Fischer, 2002). 지하수계에서 유기산은 혐기성 환경에서 유기물의 발효 산물로 형성되며, 산화-환원 과정의 중간 산물이기도 하다. 이러한 특성은 유기산이 산화-환원 과정에 대한 지시자로 활용될 수 있는 가능성을 보여 주며, 특히, 지배적인 최종전자수용과정의 변화 과정에 대한 지시자로 활용되어 오염원의 산화-환원 과정의 안정성을 평가하는 데에 이용될 수 있다(Christensen et al., 2000). McMahon and Chapelle(1991)은 유기물이 풍부한 저투수층에서 유기물이 발효과정에 의해 대수층으로 공급되고, 이 유기물이 미생물 호흡에 이용되면서 대수층 수리지구화학적 특성이 좌우됨을 보였다. 오염된 지하수계의 생물학적 복원 기술에서 유기산은 biomarker로서 이용된다. biomarker방법은 대사 과정 중에서 속도 결정단계 전에 있는 물질은 축적되어 세포 외부로 방출되므로 환경에서 직접 유기산을 검출하여 이들 오염 물질의 분해 경로, 분해 경로에 관련된 미생물, 분해 속도 등을 측정하여 모니터링 하는 기법으로, 지하 환경에서 어떠한 형태의 분해 산물(유기산)이 검출되는가에 따라 혐기성 분해가 일어나고 있는지, 어떤 미생물이 관여하고 있는지, 얼마나 활발하게 분해가 일어나는지를 알수 있는 지표가 된다(Young and Phelps, 2005).

이렇게 발생되는 유기산은 주로 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC)와 이온 크로마토그래피(ion chromatography, IC)를 이용하여 분석된다. 특히, GC는 환경시료용액내의 휘발성 지방산의 정량분석에 광범위하게 사용되어 왔다(Vairavamurthy and Mopper, 1990; Yasuhara, 1987; Yan and Jen, 1992; Manni and Caron, 1995; Albaiges et al, 1986). 하지만, GC 실험법은 낮은 감도를 보완하기 위해 유기용매 추출이나, 혹은 유도체를 만드는 것과 같은 전처리 과정을 필요로 하였고, 이 과정에서 순도가 낮은 시약이나 유기용매에 존재하는 low-molecular-weight carboxylic acids에 의해 시료가 오염되고, 결국 미량의 low-molecular-weight carboxylic acids의 정량을 어렵게 만드는 결과를 초래한다. 반면에, IC 방법은 시료용액의 직접 주입이 가능하다. 이러한 이점 때문에 환경시료내의 유기물 정량분석에 IC 방법의 사용이 점차 증가하고 있다(Manni and Caron, 1995; Chamkasem et al, 1991; Zumbusch et al, 1994). IC 실험법에서 유기산들은 그들의 이온특성이나, 소수성 성질에 따라 분리된다. 특히, 양이온 교환수지를 이용한 이온 배제(ion-exclusion) 방법은 유기산을 정량분석 하는데 광범위하게 사용된다(Waki and Tokunaga, 1980).

본 연구에서는 유기산 분석을 위해서 시료를 직접 주입할 수 있는 이점을 가진 IC를 이용하였다. 그러나, 본 실험에서는 IC system 중에서 기존의 유기산 분석에 사용되는 이온 배제 크로마토그래피(ion-exclusion chromatography)가 아닌 무기 음이온 분석에 보편적으로 사용되는 이온 교환 크로마토그래피(ion-exchange chromatography)를 이용하여 시료 내에 용존 되어 있는 유기산을 정성·정량해 보고자 하였다. 이온 교환 크로마토그래피는 한번 분석 수행(analytical run)으로 무기 음이온 정량 뿐만 아니라 이온 배제 크로마토그래피보다 짧은 분석 시간 안에 C_1~C_6 carboxylic acids를 정성·정량 할 수 있는 이점이 있다. 이번 연구에서는 이온 교환 크로마토그래피를 이용하여 시료내의 무기 음이온 검출 외에 유기산의 정성분석법과, 다른 이온의 간섭을 받지 않는 유기산에 대한 정량분석법을 개발하고, 이 방법을 쓰레기 매립장 침출수에 의해 영향 받은 지하수에 대해 적용하여 검출된 유기산의 분포 특성을 평가해 보고자 하였다.

2. 조사와 실험 방법

2.1. 시료채취

본 실험의 연구지역은 금산군 금성면 양전리의 생활 쓰레기 매립장으로 대도시 매립장에 비하면 비교적 작은 생활쓰레기 매립장이다(Fig. 1). 연구지역 특성상 산업시설이나 폐기물 유발시설이 적기 때문에 매립장에 매립되는 쓰레기는 대부분 주민들에 의해 버려지는 음식이나 생활 폐기물이 주를 이루고 있다. 생활 폐기물이란 산업 활동에 의한 것이 아닌 일반생활에서 발생되는 것을 말한다. 1992년 시공이후 2004년 현재 면적 33,200 m^2, 매립용량 113,131 m^3이고, 기매립량은 110,364 m^3으로 매립용량의 98%이다(금산군 2004년 통계 연보, http://www.geumsan.go.kr). 시료 채취는 2005년 10월에 시행하였으며, 시료 채취방법으로는 현장에서 지하수의 온도, pH, 전기 전도

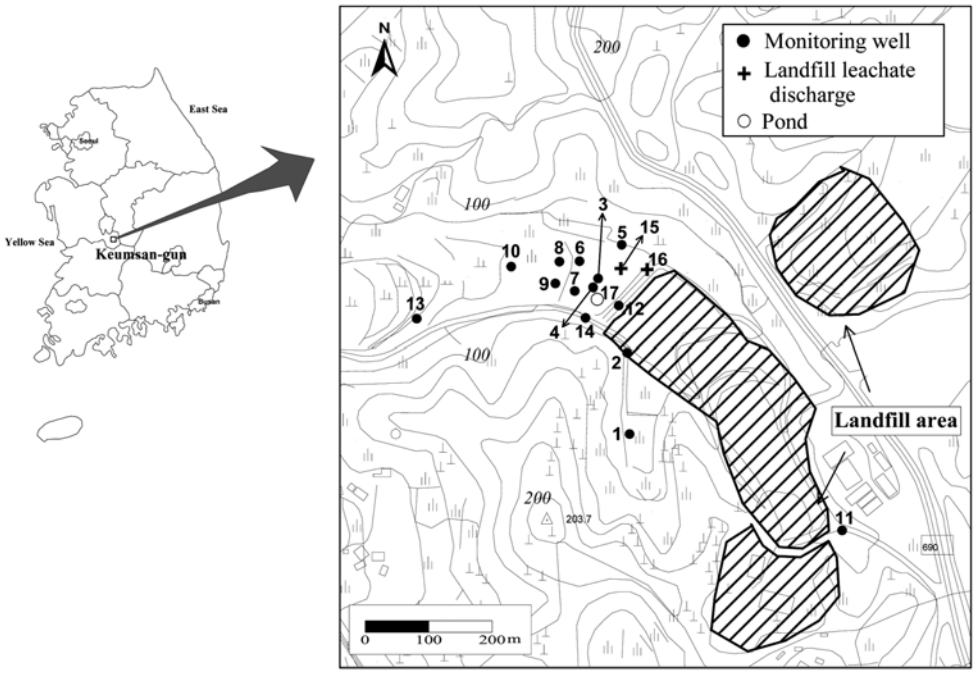

Fig. 1. Sample location map including leachates (cross), groundwater samples (solid circle) and pond water (open circle). Altitude is shown on contour lines in meters above sea level.

도(EC), 용존 산소(DO) 등이 안정된 이후에 실시하였다. 유기산 분석용 시료는 0.45 μm syringe filter로 시료를 여과한 뒤 20 mL vial에 옮겨 담고, 미생물의 번식과 활동으로 유기산이 분해되는 것을 예방하기 위해 0.2% chloroform 수용액을 0.1 mL 첨가 하였다. 곧바로 드라이아이스로 냉각되어 있는 아이스박스에 옮겨서 현장에서 바로 냉동 보관하였다(Albrechtsen, et al. 1999).

2.2. 유기산 분석 방법

유기산의 carboxyl(COOH) 그룹이 수용액 상에서 $COO^- + H^+$로 해리되면서 유기산의 표면전하가(–)를 나타내는 특성을 이용하여 이온 교환 크로마토그래피를 이용하여 유기산 분석을 수행하였다. 음이온 peak 외에 검출되는 unknown peak들을 low-molecular-weight carboxylic acids라고 간주하고, unknown peak을 확인하기 위해 C_1~C_6까지의 다양한 low-molecular-weight carboxylic acids의 retention time을 확인하였다. 동결 보존하던 시료를 분석 직전에 실온에서 녹인 다음 이온 교환 크로마토그래피 시스템에 직접 주입하였다. 이온 교환 크로마토그래피 시스템으로는 ICS-1500(Dionex)을 사용하였다. 분석 컬럼은 IonPac AS14(Dionex)를, 용리액(eluent)은 3.5 mM sodium carbonate/1.0 mM sodium bicarbonate 용액을 사용하였으며, 1.2 mL/min로 유속을 설정하여 ASRS ULTRA II 4mm Self-Regenerating Suppressor(Dionex)로 유기산을 검출하였다.

유기산의 retention time(RT)을 보면 Cl^-와 pyruvate의 RT가 거의 일치하고 propionate가 인접해 있음을 알 수 있다. 이러한 Cl^- 이온의 유기산에 대한 피크 간섭을 제거하기 위해서 halide 이온의 제거에 효과적인 On-Guard Cartridge Ag(Dionex)를 이용하여 시료중의 Cl^- 이온, Br^- 이온을 제거하였다(Fischer, 2002; Manning and Bewsher, 1997). 그리고, C_1~C_6의 유기산들 중에서도 water dip 부근, 음이온과 유기산, 유기산과 유기산간의 RT가 너무 가까운 것들은 최소한으로 하여 제외시키고, halide 이온 외에 음이온의 간섭에 큰 영향을 받지 않으면서 검출 가능한 유기산을 선별하였다. 그 중에서도 다른 이온에 의해 간섭을 받지 않는 propionate, pyruvate, oxalate, succinate에 대해서는 정량분석도 시행하였다. 예외적으로 formate와 acetate는 두 화합물간에 간섭이 있었지만, 대표적인 저분자 유기산으로 정성·정량해 보고자 하였다. 실험에 사용된 유기산들을 탄소 수에 따라 정리해 보았다(Table 1).

이온 교환 크로마토그래피는 이온 배제 크로마토그래피에 비해 유기산 분석시간이 짧고, 무기 음이온을 함께 분석할 수 있는 장점이 있다. Manning and Bewsher (1997)는 이온 배제 크로마토그래피에서 뒷부분에 검출되

Table 1. Aliphatic carboxylic acids analyzed in this study

C_n[1)]	Compound	Structural formula	pK_1[2)]
1	Formic	HCOOH	3.55
	Acetic	CH_3COOH	4.56
2	Glycolic	$HOCH_2COOH$	3.63
	Oxalic	HOOCCOOH	1.04
	Malonic	$CH_2(COOH)_2$	2.65
3	Propionic	CH_3CH_2COOH	4.67
	Pyruvic	$CH_3COCOOH$	2.26
	n-Butyric	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4.63
	Fumaric	HOOCCH=CHCOOH	2.85
	Isobutyric	$(CH_3)_2CHCOOH$	4.63
4	Malic	HOOCCH(OH)COOH	3.24
	Maleic	HOOCCH=CHCOOH	1.75
	Succinic	$HOOCCH_2CH_2COOH$	4.00
	Tartaric	$HOOC(CHOH)_2COOH$	2.82
5	Valeric	$CH_3(CH_2)_3COOH$	4.64
	Adipic	$HOOC(CH_2)_4COOH$	4.26
6	cis-Aconitic	$HOOCCH_2C(COOH) = CHCOOH$	–
	trans-Aconitic	$HOOCCH_2C(COOH) = CHCOOH$	–

1) Carbon number.
2) Shown for estimation of the order of peak location.

Table 2. Comparison of retention times between low molecular weight organic acids and inorganic anions

Organic acid	Retention time (min)	Inorganic anion	Retention time (min)
Glycolic	2.82		
Acetic	2.94	Fluoride	2.70
Formic	3.03		
Propionic	3.36		
Pyruvic	3.63		
Isobutyric	4.38	Chloride	3.58
n-Butyric	4.63	Nitrite	4.15
Malic	7.89	Bromide	5.03
Succinic	8.05	Nitrate	5.73
Malonic	8.27	Phosphate	7.39
Tartaric	8.28		
Adipic	8.51	Sulfate	8.44
Maleic	8.77		
Oxalic	9.53		
Valeric	10.75		
Fumaric	10.93		
cis-Aconitic	not detected		
trans-Aconitic	not detected		

는 C_5, C_6, C_7 유기산들로 인해서 분석시간이 100분 이상 소요되는 점을 보완하기 위해 유기산을 정량하기에 앞서 이온 교환 크로마토그래피를 이용하여 시료내에 valerate, hexanoate, heptanoate의 존재 유무를 확인한 뒤, 이온 배제 크로마토그래피로 유기산을 정량할 때 분석시간을 조절하여 실험하였다. 실제로, 본 실험 조건에서도, 크로마토그램에서 미지의 피크를 확인하는 과정에서 butyrate, valerate, hexanoate(Adipate, fumarate) 등이 이온 배제 크로마토그래피의 RT보다 현저히 짧은 11분 이내에 검출되는 것을 확인하였고, 동시에 halide 이온을 제외한 무기 음이온의 정량분석결과도 얻을 수 있었다. 하지만, 유기산과 무기 음이온, 또는 유기산과 유기산간의 분석시간이 비슷하게 겹치는 종류도 있기 때문에(Table 2) 무기 음이온과 유기산의 분석시간을 잘 조절하여 목적 유기산을 선별한다면 이온 교환 크로마토그래피를 이용해서도 충분히 유기산을 정성 · 정량 할 수 있다. 결과적으로, 이온 교환 크로마토그래피를 이용한 유기산 정량 · 정성 실험방법은, 음이온 분석과 동시에 유기산 정량이 가능하므로 시간과 노력을 많이 줄일 수 있는 효율적인 실험방법이라 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기산 분석법의 개발

3.1.1. 분석조건

이번 연구에 이용된 분석 방법은 기본적으로 Manning and Bewsher(1997)에 의해 gradient eluent program을 이용한 이온 교환 크로마토그래피 방법으로 매립지 침출수에서 Cl을 제외한 무기이온의 정량과 유기산의 정성 분석을 위해 개발된 방법을 이용하였으며 isocratic eluent program을 적용하여 분석 시스템을 단순화하고 일반적인 무기 이온 분석에 이용되는 용리액과 분석 컬럼을 이용하여 분석 조건들을 최적화하였다.

실험에 사용된 유기산은 순도가 높은 시약급(Sigma, Aldrich, Merck-A.C.S. regeant, EP grade)으로 구입하여 사용하였으며, 유기산 표준용액은 먼저, 각각의 유기산을 1000 mg/L의 농도로 만들어 갈색병에 담아 냉장보관 하였다. 검량선 농도 범위는 0.5 mg/L~20 mg/L로 하였는데, 분석 할 때마다 1000 mg/L stock solution을 적절한 농도로 희석 · 혼합하여 사용하였고(Fig. 2), 이때 검량선의 직선성은 succinate는 $R^2 = 99.66$, propionate, pyruvate, oxalate, formate, acetate는 $R^2 > 99.95$로 아주 좋게 나타났다. 검출한계(MDL : method detection limit)는 실험에 사용된 모든 표준 유기산에 대해 동일한 기준으로 계산되었다. baseline noise에 대한 signal 비를 5로 하여 IDL (instrumental detection limit)을 정하고, 계산된 IDL의 5배에 해당하는 농도를 검출한계로 하여 검량선의 최저 농도로 사용하였다.

시료 채취 후 현장에서 바로 냉동 하여 보관한 시료를

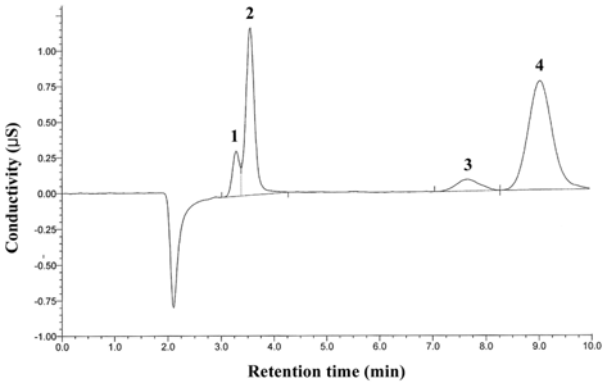

Fig. 2. Chromatogram of mixture organic acid standard using ion-exchange chromatography. 1 = propionic acid (5 mg/L), 2 = pyruvic acid (5 mg/L), 3 = succinic acid (2 mg/L), 4 = oxalic acid (4 mg/L).

실온에서 녹인 다음 앞에서 언급한 실험법대로, On-Guard Cartridge Ag(Dionex)를 사용하여 시료 내의 Cl^-, Br^-를 제거한 뒤 이온 교환 크로마토그래피를 이용하여 침출수 시료 내에 용존 되어 있는 유기산의 정성 · 정량 실험을 수행하였다.

3.1.2. Cl^- 이온 간섭 제거

이온 교환 크로마토그래피를 이용하여 유기산의 RT를 확인할 때 시료속의 Cl가 propionate, pyruvate peak와 RT가 거의 일치하기 때문에, Cl^- 이온의 간섭을 줄이기 위해 On-Guard Cartridge Ag(Dionex)를 사용하여 Cl가 제거되는지 확인해 보았다. Cl^- 농도에 따른 Cl^- 제거 실험 결과 On-Guard Cartridge Ag는 200 mg/L 농도까지의 Cl^- 이온을 제거함을 확인하였다. 그리고, On-Guard Cartridge Ag가 다른 무기 이온들에 미치는 영향을 알아보기 위해 anion mixture standard solution의 cartridge 처리 전 · 후의 peak area 변화를 계산해본 결과 area 변화량이 5% 이내로 확인되어 그 변화는 무시할만 하다(Table 4). 또한, On-Guard Cartridge Ag 처리에 따른 유기산 농도의 변화 가능성을 평가하기 위해 각 유기산의 농도가 10 mg/L인 표준 유기산 용액에 대해 조사된 시료의 pH 범위와 유사하게 pH 7.0으로 조절하고, 처리 전후의 peak area를 비교한 결과, 변화량은 10% 이내로 확인되어, On-Guard II Cartridge Ag 처리에 따른 유기산의 농도 변화는 크지 않음을 확인하였다(Table 5).

3.2. 유기산 분석 결과

3.2.2. 검출된 유기산

지하수의 용존 유기산을 분석한 결과 18개 지점에서 채취한 금산 쓰레기 매립장 침출수 오염시료에는 pyruvate (C_3)가 모든 시료에서 비교적 높은 농도로 존재함을 확인하였다. 또한, 미량이지만(< 1 mg/L) formate(C_1)와 acetate (C_2)가 검출되었다. 하지만, pyruvate, formate, acetate를 제외한 oxalate, propionate, succinate 등 다른 유기산은 검출되지 않았다(Fig. 3). 뿐만아니라, 본 연구지역 지하수 시료에서는 이온 배제 크로마토그래피에서 분석시간이 오래 걸리는 hexanoate(valerate), n-butyrate, iso-butyrate들도 검출되지 않았기 때문에, 이온 배제 크로마토그래피를 이용하여 유기산을 분석할 때 분석시간을 짧게 조절하여 분석 할 수 있었다. 유기산 함량이 제일 높은 시료 15는 침출수를 직접 채취한 것으로 다른 지점에 비해 특히 pyruvate 함량이 높음을 확인할 수 있었다(Table 3). 앞서 언급한대로 유기산은 유기물의 발효산물로 형성되는 것인데, 그 중에서도 특히, pyruvate는 미생물 대사의 발효과정 중 해당을 거쳤을 경우에 생성되는 산물로(Chapelle, 2001), 이와 같은 결과로 미루어보아 금산 쓰레기 매립장 침출수 오염지역은 미생물에 의한 발효가 활발히 일어나고 있는 것으로 생각된다. 특히, 시료 15의 경우에는 해

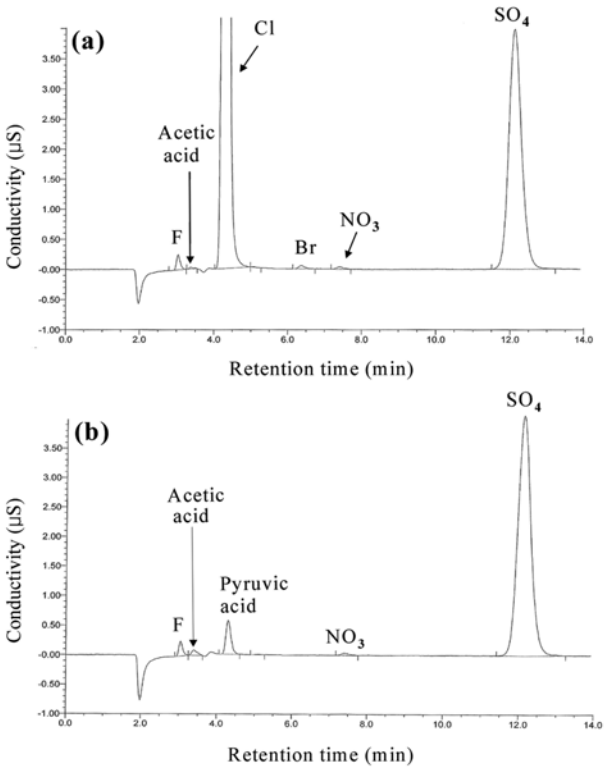

Fig. 3. Sample chromatograms showing the effect of On-Guard cartridge Ag treatment to remove halide ions. (a) chromatogram of sample 4 before treatment and (b) chromgatogram of the same sample after treatment.

Table 3. Hydrochemical parameters, inorganic anions and aliphatic carboxylic acids in groundwater and leachate samples

ID	Sample type[1)]	EC (μS/cm)	DO (mg/L)	HCO_3^{-}[2)] (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	S(-II)[3)] (μg/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Pyruvic acid (mg/L)	Formic acid (mg/L)	Acetic acid* (mg/L)	DOC*[4)] (mg/L)
1	GW	127	1.1	43	N.D.[5)]	N.D.	6.71	11.1	13.0	0.68	0.03	N.D.	0.29
2	GW	376	0.3	164	0.10	29	20.4	8.32	10.7	0.94	N.D.	0.36	0.53
3	GW	588	2.4	198	N.D.	N.D.	42.6	1.45	12.8	2.32	N.D.	0.15	1.01
4	GW	516	1.6	165	1.65	297	53.3	0.24	13.7	3.90	N.D.	0.22	1.68
5	GW	260	5.2	76	0.05	72	26.0	15.3	8.96	1.29	0.03	N.D.	0.54
6	GW	562	1.7	104	N.D.	11	39.1	12.9	13.2	1.52	0.07	N.D.	0.64
7	GW	490	3.0	156	0.22	50	64.1	3.42	20.6	2.24	N.D.	0.41	1.08
8	GW	305	2.8	116	0.11	143	28.4	13.8	12.2	0.55	0.02	N.D.	0.23
9	GW	277	4.3	120	N.D.	7	22.7	8.39	6.44	0.45	0.05	N.D.	0.20
10	GW	281	4.0	129	0.08	226	30.3	15.5	7.85	2.05	0.05	N.D.	0.85
11	GW	202	4.8	55	0.03	6	5.27	18.0	17.6	1.31	N.D.	0.48	0.73
12	GW	694	3.9	173	0.01	7	38.2	7.22	6.76	2.29	0.01	N.D.	0.94
13	GW	156	6.9	39	0.01	44	15.9	25.3	3.05	1.48	N.D.	0.08	0.64
14	GW	592	1.1	301	0.29	47	37.7	0.19	11.0	2.17	0.10	N.D.	0.91
15	LCH	4550	3.5	2535	0.06	19	2221	30.5	52.8	37.5	N.D.	N.D.	15.34
16	LCH	773	2.0	271	0.08	61	82.1	18.9	13.2	12.5	N.D.	N.D.	5.11
17	SW	590	3.8	167	0.07	48	31.3	1.55	8.09	0.59	N.D.	0.15	0.30

1) GW: groundwater from mornitoring wells, LCH: leachate form landfills, and SW: surface water from a pond.
2) determined as total alkalinity.
3) sum of HS^-, H_2S and other soluble sulfide ions
4) equivalent dissolved organic carbon considering fatty acids as organic carbon compounds.
5) N.D. : not detected.

Table 4. Recovery rate of inorganic anions with elimination of halide ions by On-Guard II cartridge Ag treatment

	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
Concentration (mg/L)	4	10	2	4	10	2	10
Recovery (%)[1)]	101.6	0	103.1	0	101.5	101.2	103.5

1) calculated from peak area difference before and after treatment.

Table 5. Recovery rate of organic acid with On-Guard II cartridge Ag treatment

Recovery (%)[1)]	Formic acid	Acetic acid	Glycolic acid	Oxalic acid	Malonic acid	Propionic acid	Pyruvic acid	n-Butyric acid
Acidic[2)]	98.2	102.3	100.2	100.2	110.6	105.0	99.4	100.7
Neutral[3)]	96.2	102.9	97.7	98.0	98.8	108.7	96.9	94.9
Recovery (%)[1)]	Fumaric acid	Iso-butyric acid	Malic acid	Maleic acid	Succinic acid	Tartaric acid	Valeric acid	Adipic acid
Acidic[2)]	100.8	99.2	101.2	100.8	106.3	100.0	98.2	102.7
Neutral[3)]	97.5	102.7	98.1	100.4	101.0	95.7	103.6	104.1

1) Calculated from peak area difference before and after treatment for 10 mg/L of each organic acid.
2) pH = 3
3) pH = 7 (ajdusted by 0.1 N NaOH)

당과정의 산물인 pyruvate의 양이 제일 많이 나타났는데 이는 첫 번째로, 유기물 함량이 제일 높은 시료로 미생물이 개체 간에 영양분의 경쟁 없이 발효작용이 원활히 일어날 수 있었기 때문이고, 두 번째로, 유기물이 풍부한 서

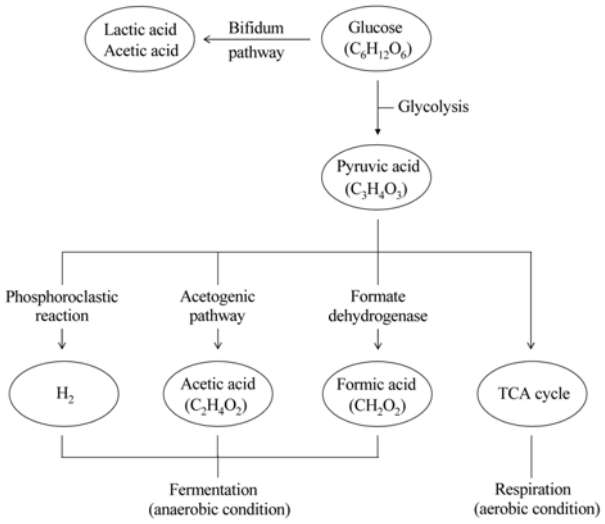

Fig. 4. A typical production pathways of substrates for respirative bacteria from fermentations of glucose involving pyruvate (modified from Chapelle. 2001).

식지의 환경 때문에 다른 오염지역에 비해 이를 이용하는 미생물들의 풍부한 개체수와 다양한 종과 관계가 있는 것으로 생각된다.

pyruvate는 여러 분해 경로를 거쳐 H_2, formate, acetate로 분해되게 된다(Fig. 4). 따라서, 지하수내에서 pyruvate에 비해 상대적으로 매우 낮은 formate와 acetate 수준은 이들을 기질로 이용하는 호흡성 미생물의 활동이 pyruvate의 분해과정보다 빠름을 지시한다. pyruvate는 하수 슬러지 처리 시설의 배수 시료와 발효 시설의 공정수 등의 폐기물 침출수에서 검출되었으나 acetate, formate, lactate, propionate 등이 지방산의 대부분을 차지하고, pyruvate는 1% 이하이다(Fischer et al., 1997). 그러나 다른 매립지 침출수에 대한 연구들에서는 pyruvate는 보고되지 않았다(Harmsen, 1983, Manning and Bewsher, 1997).

3.2.2. 유기산과 무기 이온과의 관계

조사 지역 지하수의 산화-환원 환경은 침출수와 주변지하수에서 DO가 포화 상태보다는 낮은 수준이나 1 mg/L 이상 측정되었다. 지하수는 유동 상태에서 대기와 차단되어 측정되었으므로 대기에 의해 지하수의 DO가 높게 측정될 가능성은 낮다. Fe(II)는 낮은 농도를 보여 대체로 준호기성(suboxic) 상태로 볼 수 있다. 그러나 S(-II)가 대부분의 시료에서 검출되어 국지적으로는 혐기성 조건도 존재하여 황산염 환원(sulfate reduction)이나 철 환원(iron reduction)이 활발하게 진행됨을 지시하고 있다. NO_3와 SO_4의 농도도 일정수준으로 존재하는 것으로 보아 특정한 산화-환원 환경이 존재하는 것이 아니라 다양한 환경이 동시에 존재한다고 추정할 수 있으며 유기물 함량이 많고 환원 환경이 지배적인 침출수와 배경 지하수가 혼합되는 특성으로 볼 수 있다. 침출수는 높은 EC 수준과 높은 Cl^-, HCO_3^- 농도를 보여 전형적인 매립지 침출수의 특성을 보이고 있다(Johansen and Carlson, 1976). 지하수내의 무기이온 농도와 유기산중 가장 높게 검출되는 pyruvate 농도와의 상관성을 보면, 배경지하수에 비해 침출수에서 농도가 높은 Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}와는 상관성을 가지나, NO_3와는 상관성이 없거나 약한 음의 상관성을 보인다(Fig. 5). 따라서 침출수내에서 높은 농도를 가지는 무기이온과 pyruvate의 상관성은 지하수내의 pyruvate가 매립지 침출수로부터 공급되었을 가능성을 지시해준다. NO_3의 경우에 지하수에 대해 침출수의 영향이 뚜렷하지 않은 것은 탈질 작용에 의해 NO_3가 지하수에서 제거되어 일부 시료에서 일반적인 배경 농도보다도 낮은 5 mg/L 이하의 매우 낮은 수준의 NO_3 농도를 가지기 때문인 것으로 보인다. 지하수에 대한 침출수의 영향을 시료군별로 평가하기 위해 Cl^-과 pyruvate의 농도 관계를 선형적으로 확대하여 비교하였다(Fig. 6). 매립지 하류 구배 지역의 지하수의 조성은 Cl^-과 pyruvate가 낮은 상류구배 지역의 배경 지하수와 Cl^-과 pyruvate가 모두 높은 두 개의 침출수 조성의 혼합 범위내에 있다. 하류 구배 지역에서 지하수내의 Cl^-과 pyruvate 농도의 공간적인 분포 특성을 보면, 매립지에 가까운 4, 7, 3, 12, 6, 14 등의 관정에서는 침출수 영향이 크고, 매립지에서 먼 13, 8, 9, 10 관정과 상대적으로 고지대에 위치한 5, 2 등의 관정에서는 침출수의 영향이 작게 나타난다(Fig. 1). 매립지로부터 유래된 유기 물질들은 지하수계에서 이동하면서 상당 부분이 분해되어 보존성인 Cl^- 농도에 비해 일반적으로 낮은 수준을 보인다(Barker et al, 1986). 조사된 두 지점의 침출수의 조성의 변화폭이 커서 pyruvate의 분해 가능성을 정량적으로 평가하기 어렵지만, Cl^-과의 상관성을 볼 때, 매립지 인근 지역에서 pyruvate의 분해는 빠르지 않을 수 있음을 시사한다. 그러나 매립된 폐기물들은 매우 불균질할 수 있으므로 대표성 있는 유기산 분포 특성과 변화 과정 연구를 위해서는 매립지에서 생성된 침출수에 대한 더 많은 조사가 필요하다.

3.2.3. 매립지 침출수에서의 유기산 변화 과정에 대한 함의

매립지 침출수의 생분해 과정에 의해 형성된 유기산에는 acetic acids를 주로 하여 C_1~C_4 acids 들이 보고 되어 있다(Haarstrick et al, 2001). Chian(1977)은 매립지

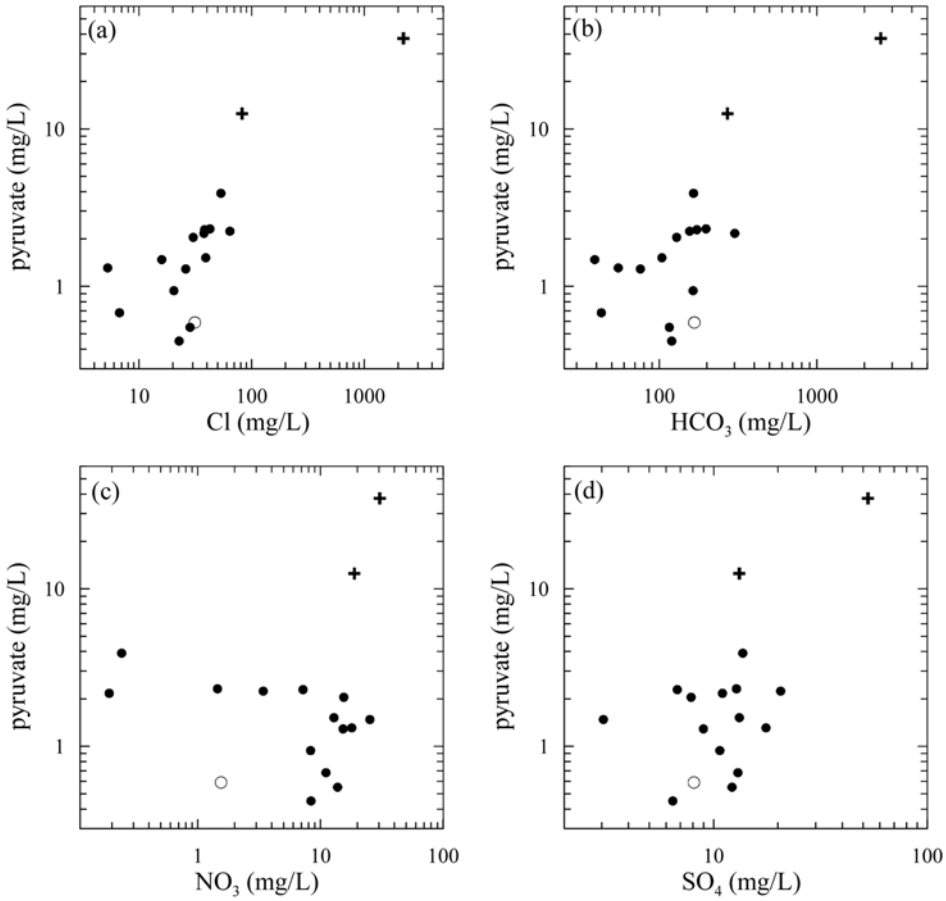

Fig. 5. Bivariate relations for the concentrations of pyruvate and inorganic anions including Cl^-, HCO_3, NO_3, and SO_4 in leachates (cross), groundwater samples (solid circle) and pond water (open circle).

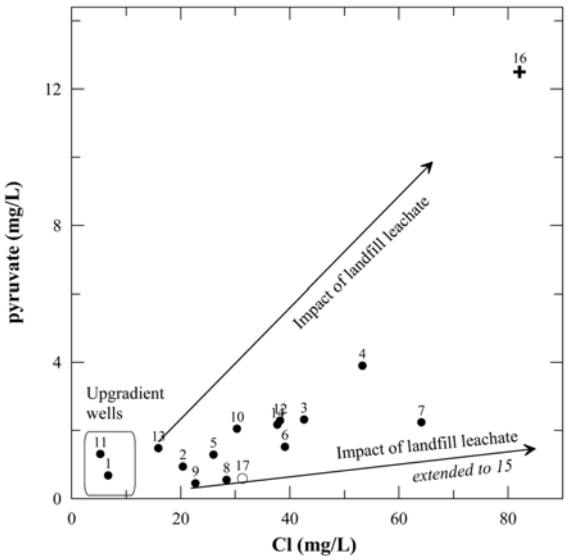

Fig. 6. Concentrations of pyruvate and chloride in leachates (cross), groundwater samples (solid circle) and pond water (open circle). Sample 15 was not shown because of its large difference in concentrations from the remaining samples.

의 매립 연령과 발생되는 침출수내의 유기물의 특성을 분석하여, 매립 초기에는 생분해되기 쉬운 휘발성 지방산(volatile fatty acid)이 유기물중 가장 많은 부분을 차지하지만, 매립 연령이 증가하면서 이러한 유기산이 급격히 감소함을 제시하였다. Harmsen(1983)도 분해과정 초기의 침출수는 유기물 함량이 높고, TOC의 95% 이상이 휘발성 지방산으로 구성되어 있으나, 메탄 발효 단계의 침출수는 유기물 함량도 적고, 상당 부분이 고분자 유기물로 구성되어 있음을 보고하였다. 그리고, 대부분의 지하수 환경의 호흡성 미생물들은 lactate, acetate, formate 등의 유기산들을 기질로 이용한다고 보고 되어져 있는데(Chapelle, 2001), 조사 지역 침출수는 acetate나 formate보다는 발효 초기 단계에 해당하는 pyruvate가 상대적으로 높은 농도를 가진다. 따라서 조사된 침출수는 생분해되기 쉬운 유기산은 호흡성 미생물들에 의해 소진된 특성을 보이고 있어 매립된 폐기물내 유기물의 생분해 단계가 어느정도 진전된 것으로 평가된다.

4. 결 론

1) 물 시료에 대해 이온 교환 크로마토그래피를 이용하여 기존에 유기산 정성 분석에만 이용되던 방법을 무기 음이온 정량과 동시에 유기산의 정성·정량하는 분석법을 개발하여 분석 대상 항목과 적용성을 평가하고 세부 분석 조건을 확립하였다. 유기산과 음이온의 간섭을 최소화 하면서 검출 가능한 유기산을 선별하여, 유기산의 정성 분석 뿐만 아니라 formate, acetate, propionate, pyruvate, succinate, oxalate 유기산에 대해서는 정량 분석을 실시하였다. propionate, pyruvate 등의 유기산 피크와 간섭을 일으키는 Cl^-은 Ag성분을 포함하는 Cartridge를 이용한 전처리를 통해 200 mg/L의 농도까지 간섭이 제거됨을 확인하였다.

2) 생활쓰레기 매립장 주변에서 채취한 침출수와 환원환경이 우세한 지하수 시료에 대해 본 연구에서 평가된 이온 교환 크로마토그래피 방법을 적용하여 Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} 등의 무기 이온 분석과 동시에 유기산 분석을 실시하였다. oxalate, propionate, succinate를 포함한 다른 유기산은 검출되지 않았지만, formate(C_1)는 0.01~0.07 mg/L, acetate(C_2)는 0.08~0.48 mg/L로 침출수와 지하수에서 모두 낮은 수준을 보였으나, pyruvate(C_3)는 침출수에서는 12.5~37.5 mg/L, 주변 지하수에서는 0.45~3.90 mg/L 범위로 비교적 높은 농도로 검출되었다.

3) 지하수내의 pyruvate는 침출수에서 높은 농도를 보이는 Cl^-, HCO_3^- 등과 높은 상관성을 보이며, 매립지 하부의 지하수들은 침출수 조성과 배경 지하수의 혼합 특성을 나타내고 침출수의 영향은 매립지에서 멀어질수록 작았다. pyruvate는 쓰레기 매립장 침출수에서 유기물의 미생물에 의한 발효과정 중 해당작용에 의해 생성되는 것으로 추정되며, 지하수의 낮은 formate와 acetate 농도 수준은 호흡성 미생물의 활동이 pyruvate의 분해보다 빠름을 지시한다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기본연구사업인 '청정 대용량 지하수자원 확보 기술개발' 연구(07-3211)의 일환으로 수행되었습니다. 매립지 현장을 조사할수 있도록 협조하여 주신 금산군 관계자분들에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

Albaiges, J., Casado, F., and Ventura, F., 1986, Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill, *Water Res.*, **20**, 1153-1159.

Albrechtsen, H.J., Bjerg, P.L., Ludvigsen, L., Rugge, K., and Christensen, T.H., 1999, An anaerobic field injection experiment in a landfill leachate plume, Grindsted, Denmark. 2. Deduction of anaerobic (methanogenic, sulfate-, and Fe(III)-reducing) redox conditions, *Water Resour. Res.*, **53**, 1247-1256.

Barker, J.F., Tessmann, J.S., Plotz P.E., and Reinhard, M., 1986, The organic geochemistry of a sanitary landfill leachate plume, *J. Contam. Hydrol.*, **1**, 171-189.

Chamkasem, N., Hill, K.D., and Sewell, G.W., 1991, Use of ion-exclusion chromatography for monitoring fatty acids produced by bacterial anaerobic degradation of tetrachloroethene in ground water, *J. Chromatogr. A,* **536**, 193-201.

Chapelle, F.H., 2001, Ground-Water Microbiology and Geochemistry, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 477.

Chian, E.S.K., 1977, Stability of organic matter in landfill leachates, *Water Res.*, **11**, 225-232.

Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., and Alberchtsen, H.J., 2000, Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, *J. Contam. Hydrol.*, **45**, 165-241.

Fischer, K., 2002, Environmental analysis of aliphatic carboxylic acids by ion-exclusion chromatography, *Anal. Chim. Acta*, **465**, 157-173.

Haarstrick, A., Hempel, D.C., Ostermann, L., Ahrens, H., and Dinkler, D., 2001, Modelling of the biodegradation of organic matter in municipal landfills, *Waste Manag. Res.,* **19**, 320-331.

Harmsen, J., 1983, Identification of organic compounds in leachate from a waste tip, *Water Res.*, **17**, 699-705.

Johansen, O.J. and Carlson, D.A., 1976, Characterization of sanitary landfill leachates, *Water Res.*, **10**, 1129-1134.

Manni, G. and Caron, F., 1995, Calibration and determination of volatile fatty acids in waste leachates by gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, **690**, 237-242.

Manning, D.A.C. and Bowsher, A., 1997, Determination of anions in landfill leachates by ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, **770**, 203-210.

McMahon, P.B. and Chapelle, F.H., 1991, Microbial production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry, *Nature*, **349**(6306), 233-235.

Vairavamurthy, A. and Mopper, K., 1990, Determination of low-molecular-weight carboxylic acids in aqueous samples by gas chromatography and nitrogen-selective detection of 2-nitrophenylhydrazides, *Anal. Chim. Acta*, **237**, 215-221.

Waki, H. and Tokunaga, Y., 1980, Donnan exclusion chromatography: I. Theory and application to the separation of phosphorus

oxoanions or metal cations, *J. Chromatogr. A,* **201**, 259-264.

Yan, C.-T. and Jen, J.-F., 1992, Determination of volatile fatty acids in landfill leachates by gas chromatography with distillation pretreatment, *Anal. Chim. Acta,* **264**, 259-264.

Yasuhara, A., 1987, Identification of volatile compounds in poultry manure by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **387**, 371-378.

Young, L.Y. and Phelps, C.D., 2005, Metabolic biomarkers for monitoring in situ anaerobic hydrocarbon degradation, *Environ. Health Perspectives,* **113**, 62-67.

Zumbusch, P.V., Meyer-Jens, T., Brunner, G., and Markl, H., 1994, On-line monitoring of organic substances with high-pressure liquid chromatography (HPLC) during the anaerobic fermentation of waste-water, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **42**, 140-146.