

임진강변 퇴적층 내 탄소물질들의 분포 및 특성 연구

정 상 조*

육군사관학교 건설환경학과

A Study on the Distribution and Property of Carbonaceous Materials in the Subsurface Sediments near the Imjin River

Sangjo Jeong*

Department of Construction Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy

ABSTRACT

The fate of hydrophobic organic contaminants (HOCs) in ground water is highly affected by the distribution and property of the carbonaceous materials (CMs) in subsurface sediments. CMs in soils consist of organic matters (e.g., cellulose, fulvic acid, humic acid, humin, etc.) and black carbon such as char, soot, etc. The distribution and property of CMs are governed by source materials and geological evolution (e.g., diagenesis, catagenesis, etc.) of them. In this study, the distribution and property of CMs in subsurface sediments near the Imjin river in the Republic of Korea and HOC sorption property to the subsurface sediments were investigated. The organic carbon contents of sand and clay/silt layers were about 0.35% and 1.37%, respectively. The carbon contents of condensed form of CMs were about 0.13% and 0.45%, respectively. The existence of black carbon was observed using scanning electron microscopes with energy dispersive spectroscopy. The specific surface areas (SSA) of CMs in heavy fraction(HFrCM) measured with N₂ were 35-46m²/g. However, SSAs of those HFrCM mineral fraction was only 1.6-4.3 m²/g. The results of thermogravimetric analysis show that the mass loss of HFrCM was significant at 50-200°C and 350-600°C due to the degradation of soft form and condensed form of CMs, respectively. The trichloroethylene (TCE) sorption capacities of sand and clay/silt layers were similar to each other, and these values were also similar to oxidized layer of glacially deposited subsurface sediments of the Chanute Air Force Base (AFB) in Rantoul, Illinois. However, these were 7-8 times lower than TCE sorption capacity of reduced layer of the Chanute AFB sediments. For accurate prediction of the fate of hydrophobic organic contaminants in subsurface sediments, continuous studies on the development of characterization methods for CMs are required.

Key words : Hydrophobic organic contaminants, Carbonaceous materials, Sorption, Thermogravimetric analysis

1. 서 론

자연환경에 존재하는 다양한 형태의 탄소물질들은 흡착 등과 같은 다양한 메커니즘을 통해 소수성 유기오염물질(hydrophobic organic contaminants; HOCs)들의 거동에 영향을 미친다. 일반적으로 토양환경에서 탄소물질들은 탄산염(carbonates)을 제외한 모든 탄소함유 물질을 의미하며, 셀룰로스(cellulose), 리그닌(lignin), 풀빅산(fulvic acids), 휴믹산(humic acids), 휴민(humin) 등의 토양유기물과 숯(char)과 검댕(soot) 같은 검은 탄소(black carbon)

들을 포함한다. 탄소물질들은 존재하는 형태에 따라 크게 부드러운 형태(soft form)와 단단한 형태(condensed form)의 탄소물질로 크게 분류할 수 있으며, 단단한 형태의 탄소물질들, 즉 경화(硬化)된 형태의 탄소물질들은 일반적으로 휴민과 검은탄소를 의미한다(Cornelissen, et al., 2005, Allen-King, et al., 2002).

지표의 유기물들은 운반과 퇴적작용을 거치면서 대부분 분해되지만, 일부는 온도와 압력, 그리고 미생물의 활동을 통하여 보다 단단하고 수소와 질소와 비교하여 탄소의 비중이 상대적으로 높은 물질로 변형된다. 이렇게 형성된 구

*Corresponding author : sangjoj@kma.ac.kr

원고접수일 : 2010. 1. 27 심사일 : 2010. 3. 13 게재승인일 : 2010. 5. 12

질의 및 토의 : 2010. 8. 31 까지

조가 잘 알려져 있지 않은 복합물을 휴믹물질(humic substances)이라 한다. 휴믹물질은 산과 염기에 대한 용해도 차에 따라 풀빅산, 휴믹산, 그리고 휴민으로 나누어진다(Stevenson, 1994).

검은탄소는 유기물이나 화석연료의 불완전 연소를 통하여 형성되는 단단한 형태를 가진 탄소물질이다. 유기물의 불완전 연소로 남아있는 고형물을 숯(char)이라하며, 나무의 불완전 연소에 의해 형성된 목탄(charcoal)과 석탄의 불완전 연소를 통해 형성된 코크스(coke)가 대표적이다. 검댕은 숯과 달리 유기물과 화석연료의 연소에 의해 발생하는 가스가 공기 중의 온도가 낮아짐에 따라 재응결되어 형성되는 탄소물질을 말한다(Goldberg, 1985).

지하 대수층과 토양 속에 존재하는 탄소물질(carbonaceous materials)들은 광물들(minerals)을 비롯한 무기물질들과 비교하여 상대적으로 높은 소수성(hydrophobicity)과 많은 미세공극들(micropores)을 보유하고 있다. 그러므로 탄소물질들은 무기물질들과 비교하여 유기오염물질(organic contaminants)에 대한 강한 흡착 능력을 갖는다. 이러한 지하 대수층 내 탄소물질들의 소수성 유기오염물질들에 대한 강한 흡착 특성은 미생물을 이용한 복원법(bioremediation), 화학적 산화법(chemical oxidation) 등의 다양한 토양 및 지하수 복원 공법의 효율성을 현저히 저하시킨다.

지하 대수층과 토양 환경 속에 존재하는 다양한 형태의 탄소물질들은 서로 다른 물리적, 화학적 특성을 지닌다(Binger et al., 1999, Luthy, et al., 1997, Weber, et al., 1992). 즉, 검은탄소나 휴민과 같은 경화된 탄소물질들은 최근에 퇴적된 셀룰로스나 풀빅산에 비하여 높은 탄소 원소 구성비, 방향족 작용기 구성비, 비표면적 등을 지닌다. 따라서 소수성 유기오염물질들은 경화된 토양 탄소물질들에 대해 최근에 퇴적된 유기물보다 더욱 강력한 흡착특성을 보인다.

유기오염물질들의 경화된 탄소물질들에 대한 흡착은 광분해로부터 유기오염물질을 보호하며(Korfmaier et al., 1980), 오염물질을 탄소물질들의 미세공극 속으로 이동시키고 미생물의 접근으로부터 격리시켜 잘 분해되지 않도록 한다. 또한 흡착된 오염물질들은 아주 느린 속도로 탈착되어 지속적으로 토양 및 지하수 환경을 오염시킨다(Talley et al., 2002; Tang et al., 1998). 그러므로 오염된 토양을 성공적으로 복원(remediation)하기 위해서는 지하 대수층 내 경화된 탄소물질들의 분포 및 특성을 이해하고 이들이 소수성 유기오염물질들의 거동에 미치는 영향을 파악하는 것이 필수적이다.

하지만 우리나라 토양층 내에 존재하는 탄소물질들의

분포 및 특성에 대한 연구는 전무한 실정이다. 미국을 비롯한 선진국에서는 대수층 및 토양층에 존재하는 다양한 형태의 탄소물질들의 특성을 고찰한 자료가 발표되고 있으나, 우리나라의 토양에 대한 자료는 거의 없다. 성공적인 토양복원은 오염된 토양의 물리적, 화학적 특성, 오염물질의 종류, 기온, 강수량 등 주변 환경요건 등을 복합적으로 고려하여 실현가능한 최상의 복원 기술을 적용하여야 한다. 따라서 우리나라 토양층 내에 존재하는 탄소물질들의 양과 특성, 그리고 이들이 오염물질의 거동에 미치는 영향에 대한 연구 결과는 토양오염 지역의 복원을 위해 사용되어야 할 복원공법 및 정화 소요기간 등을 보다 정확하게 결정할 수 있는 좋은 근거 자료가 될 것이다.

우리나라는 2008년 전국 지하수 수질측정망 운영결과조사 지점 4,827개중 335개 지점(6.9%)이 수질기준을 초과하였으며, 이중 공단지역 및 도시 주거지역에서 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE) 수질 기준 초과가 많이 나타났다(환경부, 2009). 본 연구의 목적은 지하 퇴적층에 존재하는 탄소물질들의 특성을 고찰하고 퇴적층의 TCE 등과 같은 소수성 유기오염물질 흡착 능력을 평가하는 것이다. 특히 본 연구에서는 토양 및 지하수 오염이 하천 등으로 비교적 신속하게 이송 및 확산되어 추가적인 오염을 유발하는 하천변 퇴적층을 중심으로 고찰하였다. 우리나라 하천변 퇴적층에 포함된 탄소물질들의 특성 고찰 자료가 전무하기 때문에 이 지역에서 유류, 솔벤트 등과 같은 소수성 유기오염물질들에 의한 오염사고 발생 시 오염물질의 거동을 예측하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 토양시료

본 연구의 토양 시료는 2007년 10월 경기도 파주시에 위치한 ○○훈련장 부근(위도: 37°54'7.40"N, 경도: 126°47'41.15"E)에서 채취하였다(Fig. 1). 경기도 파주시의 시료 채취지역은 민간인 통제선 이북의 입진강 유역에 위치하고 있으며 지난 50여년 동안 사람들에 의한 훼손이 최소화된 충적층이다.

시료 채취는 포크레인을 이용하여 지표 토양을 제거 후 지하 50-100 cm에 있는 토양을 삽을 이용하여 채취하였다. 시료는 육안 관측을 통하여 모래층(sand)과 점토/실트(clay/silt)층으로 분리하여 채취하였다. 채취된 시료는 밀봉 후 실험실로 운반하여 전처리 과정을 거쳐 분석에 사용하였다.

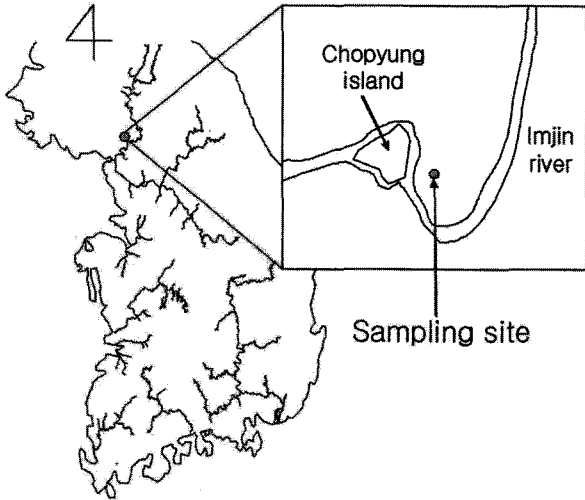


Fig. 1. Sampling site of Paju sediments close to the Imjin River, Gyeonggi Province, Republic of Korea.

2.2. 시료의 물리, 화학적 처리

실험실로 운반된 토양 시료들은 오븐 건조(약40°C) 과정을 거쳐 2 mm 보다 큰 자갈이나 나뭇가지 등과 같은 이물질들은 체질(제번호 10)을 통하여 제거하였다. 실험에 사용할 시료들은 드럼 믹서를 이용하여 균질화하였으며, 10 L 용량 용기에 균일하게 분배하여 실험실에 보관 하였다. 시료에 대한 비중 분리, HCl/HF 처리, NaOH 처리, K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ 처리 과정은 (Fig. 2)에 요약되어 있으며,

자세한 실험 내용은 참고문헌에 기술되어 있다. 전처리된 마친 모래층 시료와 점토/실트층 시료는 비중액(ZnBr₂ 용액, 1.6 g/cm³)을 이용하여 가벼운 부분(light fraction; LFr)과 무거운 부분(heavy fraction; HFr)으로 분리하였다. 검은탄소와 같은 탄소물질들은 광물들과 밀접하게 결합되어 있지 않기 때문에 비중액을 이용한 분리 시 LFr에 농축될 것으로 가정하였다. 비중을 이용한 탄소물질 분리방법은 Jeong et al.(2008)에 기술되어 있으나 개략적인 내용을 요약하면 다음과 같다. 먼저 ZnBr₂(Kanto Chemical Co., Japan) 분말을 증류수에 녹여 1.6 g/cm³ 비중액을 만든다. 토양 시료 40 g을 500 mL 원심분리병에 넣고 100 mL의 비중액을 붓는다. 원심분리병은 좌우로 움직이는 교반기(shaker)를 이용하여 3시간 이상 200-300 rpm으로 진동시켜 토양시료를 잘게 부수고 탄소물질들을 광물질로부터 분리시킨다. 이후 원심분리병은 수직으로 세운 상태로 12시간 이상 안정화 시킨 후 원심분리기 (5,000 rpm, 30분)를 이용하여 가벼운 물질(Light Fraction; LFr)과 무거운 물질(heavy fraction; HFr)로 비중 분리하였다. 비중액과 가벼운 물질은 원심 분리 즉시 깨끗한 비이커로 옮기고 이들을 필터링(0.45 μm, Alltech, USA)하여 가벼운 물질과 비중액을 분리하였다. 분리된 가벼운 물질과 무거운 물질은 증류수로 2-3회 세척하여 비중액을 제거하고 건조시킨 후 추가적인 실험에 사용하였다.

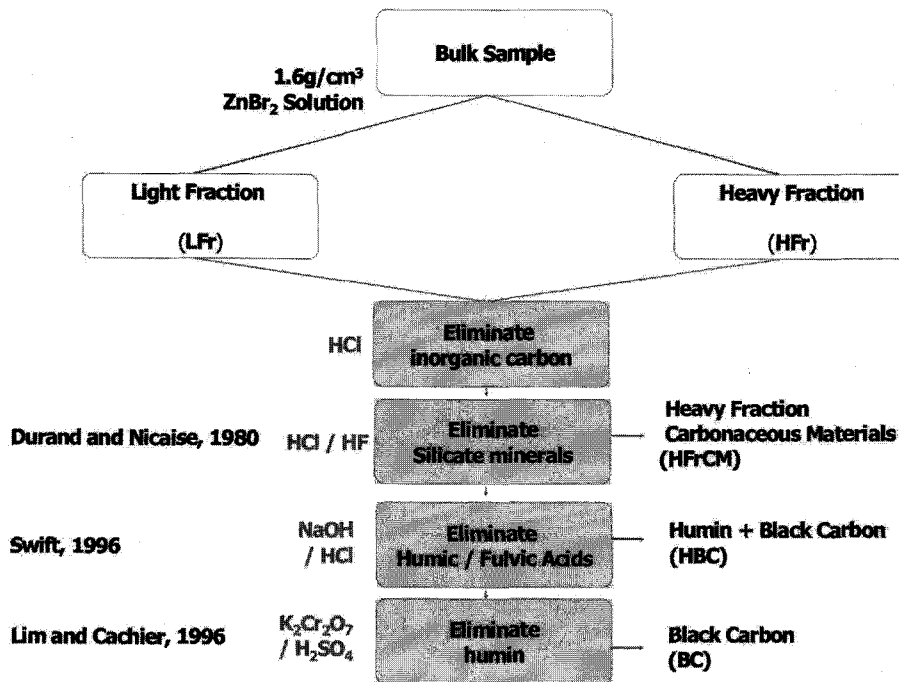


Fig. 2. Fractionation procedures of different forms of carbonaceous materials.

비중으로 분리된 모래층 시료와 점토/실트층 시료는 화학적 처리를 통하여 서로 다른 탄소물질로 분리되었다. 화학적 처리를 통한 서로 다른 탄소물질들의 분리는 Jeong and Werth(2005)에 자세히 기술되어 있으나, 개략적인 내용을 요약하면 다음과 같다. 토양 시료 속의 탄산염을 제거하기 위하여 염산(HCl)을, 규산염 광물을 제거하기 위하여 염산/불산(HCl/HF)을, 풀빅산과 휴믹산을 제거하기 위하여 가성소다(NaOH)를, 휴민을 제거하기 위하여 중크롬산 칼륨($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) 처리를 하였다. 효과적인 화학적 처리를 위하여 탄산염을 제거 후 시료를 건조, 분쇄 및 체질(체번호 100)을 통하여 입자의 크기를 작게한 후 사용하였다. 비중이 가벼운 물질(LFr)과 무거운 물질(HFr)의 탄소물질들은 시료의 처리에 따른 유실을 방지하기 위하여, polyvinylidene difluoride(PVDF; Spectrum Laboratories, Inc., CA)로 만들어진 다이알리시스 튜브(250,000 Daltons MWCO) 속에 시료를 넣은 후 화학적 처리를 실시하였다.

2.3. 시료의 물리, 화학적 특성 고찰

시료와 이들로부터 분리된 탄소물질들의 특성들은 다양한 물리, 화학적인 방법들을 사용하여 고찰하였다. 시료의 구성 원소비(C, H, N, O)는 기초과학지원연구원 서울센터에 의뢰하여 Elemental Analyzer(Flash EA 1112 series / CE instruments)를 이용하여 측정하였다. 토양시료의 무기탄소는 5%의 H_2SO_3 (Junsei, Japan)를 이용하여 제거하였다.

분리된 탄소물질들의 열중량분석(thermogravimetric analysis)은 기초과학지원연구원 서울센터에 의뢰하여 Thermal Analysis System(TGA 2050)을 이용하여 상온에서부터 800°C까지 분당 5°C씩 온도를 상승시키면서 온도변화에 따른 중량변화를 고찰하였다. 분리된 탄소물질들과 이들을 구성하는 광물질들의 비표면적(specific surface area; SSA)은 한국과학기술원 에너지환경연구센터에 의뢰하여 ASAP 2020(Micromeritics)을 이용하여 측정하였다. 분석 가스로는 N_2 를 사용하였다.

분리된 탄소물질들의 작용기는 FTLA 2000(ABB analytical, Canada) 확산 반사 푸리에 변환 적외선 분석기(diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy; DR-FTIR)를 이용하여 측정하였다. 경화된 탄소물질들의 존재 및 특성은 서울대학교 기초과학공동기기원의 전자현미경(field emission scanning electron microscope; SEM)과 에너지 분산분광기(energy dispersive spectroscopy; EDS)를 이용하여 관찰하고 특성을 비교하였다.

2.4. 시료의 흡착 특성 고찰

시료와 이들로부터 분리된 탄소물질들의 흡착 특성은 대표적인 소수성 유기오염물질 중의 하나인 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE)를 이용하여 측정하였다. 흡착실험은 테플론으로 처리된 마개를 가진 50 mL 유리병을 이용하여 Batch 방식으로 실시하였다. 측정하고자하는 시료가 든 50 mL 유리병에 증류수를 2/3 이상 넣고 24 시간 동안 포화시켰다. 시료들이 물에 포화된 후 50 mL 유리병을 물로 충만한 후 메탄올에 녹인 TCE를 5-25 μ L 투여하였다. TCE 투여 즉시 병을 마개로 밀봉하고 상온에서($20 \pm 5^\circ C$) 약 48시간 동안 교반기를 이용하여 1-2 rpm의 속도로 교반하였다. TCE와 토양시료의 평형은 48시간내에 이루어졌으며, TCE 주입 후 48시간 이후에는 유리병을 수직으로 세워 토양시료들을 1-2시간 동안 가라앉혔다. 유리병은 원심분리기(2,000 rpm, 30분)를 이용하여 시료와 물을 분리하였으며, TCE는 상등액을 채취하여 전자포획검출기(electron capture detector; ECD)를 갖춘 가스크로마토그래피(GC, Agilent 7890N)을 이용하여 분석하였다. 용액 속의 TCE 양을 측정하여 토양에 흡착된 TCE 양을 계산하였으며, 토양 시료없이 측정된 표준용액의 전반적인 실험오차는 약 8% 이내였고, 추가적인 보정은 실시하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 탄소물질 구성

(Table 1)은 임진강변 퇴적층에서 채취한 점토/실트층과 모래층 구성 성분들의 무게 구성비, 유기탄소 함량, 유기탄소와 산소의 원소비를 나타낸다. 점토/실트층과 모래층의 유기탄소 함량은 실험실에서 5% H_2SO_3 용액을 이용하여 탄산염을 비롯한 무기탄소를 제거 후 원소분석을 통하여 포함된 유기탄소의 함량을 측정하였다. 점토/실트층과 모래층의 유기탄소 함량은 각각 1.37%, 0.35%로서, 점토/실트층에서 다소 높게 나타났다. 점토/실트층에서 유기탄소의 함량이 모래층에 비해 높은 이유는 모래층에 충분한 산소가 공급되어 분해가 용이한 탄소물질들이 미생물에 의해 분해되었거나 지하수에 용해되고 이송되어 그 함량이 저하된 것으로 판단된다.

점토/실트층과 모래층을 비중액($1.6 g/cm^3$)을 이용하여 가벼운 물질(LFr)과 무거운 물질(HFr)로 분리한 결과 가벼운 물질 질량 비중은 시료의 0.58-0.88%로서 시료의 대부분은 무거운 물질에 분포하였으며, 점토/실트층 및 모래층에서 큰 차이는 나타나지 않았다.

Table 1. Mass ratios and organic carbon contents of subsurface sediments from Paju, Gyeonggi Province, Republic of Korea

Samples		Mass ratio (%)	Organic carbon contents (%)	OC/O atomic ratio
Clay/Silt layer	Bulk	100.00	1.37	0.28
	LFr	0.58	-	-
	LFrCM	0.08	19.19	1.91
	HFr	99.42	-	-
	HFrCM	10.26	2.73	0.50
	HBC	9.97	4.40	0.88
Sand layer	Bulk	100.00	0.35	0.16
	LFr	0.88	-	-
	LFrCM	0.09	16.14	1.20
	HFr	99.12	-	-
	HFrCM	11.15	0.48	0.73
	HBC	6.69	1.79	-

where CM = carbonaceous materials; OC = organic carbon; HBC = humin and black carbon, BC = black carbon, LFr = light fraction; and HFr = heavy fraction; - = not determined.

가벼운 물질 중 HCl/HF에 녹지 않는 물질(LFrCM)의 유기탄소 함량은 16.14-19.19%의 분포를 보였으며, 무거운 물질 중 HCl/HF에 녹지 않는 물질(HFrCM)의 유기탄소 함량은 0.48-2.73%의 분포를 보였다. 결과적으로 가벼운 물질(LFr)에는 HCl/HF 처리 후 탄소물질들이 많이 분포하고 있지만, 무거운 물질(HFr)에서는 HCl/HF 처리 후 규산염광물들이 제거되었지만 비규산염광물들이 탄소물질들과 함께 분포하고 있어 유기탄소물질의 비중이 크지 않았다.

탄소물질 중 HCl/HF, NaOH의 처리과정에서도 녹지 않는 단단한 형태(condensed form)의 탄소함량은 점토/실트층에서 약 0.45%, 모래층에서 약 0.13%의 분포를 보여 점토/실트층에서 다소 높았다. 그러나 단단한 형태의 탄소물질 함량은 점토/실트층, 모래층 모두에서 0.5%를 넘지 않았다.

유기탄소의 산소에 대한 원소 비율은 점토/실트층과 모래층 시료에서 각각 0.28, 0.16으로 점토/실트층에서 다소 높게 나타났다. 점토/실트층의 가벼운 물질 중 HCl/HF에 녹지않는 탄소물질(LFrCM)에서 유기탄소의 산소에 대한 비율은 1.91로서 무거운 물질 중 HCl/HF에 녹지않는 탄소물질(HFrCM)에서 유기탄소의 산소에 대한 비율 0.50보다 높았다. 이것은 가벼운 물질에 보다 많은 탄소물질들이 농축되었음을 의미한다. 모래층에서도 유기탄소에 대한 산소의 비율은 유사한 경향을 보였으나 그 값은 점토/실트층에 비해 작았다. 모래층의 탄소물질들은 점토/실트층에 비해 모래 입자간의 간격이 넓어서 산소에 노출될 기회가 많기 때문에 대수층에서 산화가 진행된 결과라 판단된다.

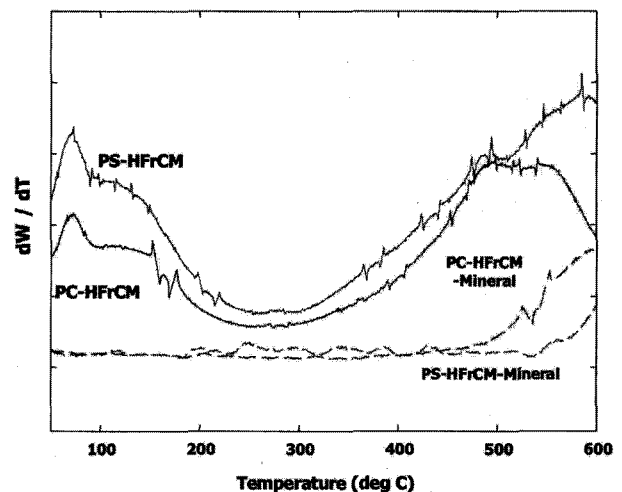


Fig. 3. The mass changes of HFrCMs and their mineral fractions of Paju sediments during thermogravimetric analysis.

3.2. 시료의 열중량 분석

탄소물질들의 열적 특성을 고찰하기 위하여 일부 시료에 대한 열중량분석을 실시하였다. 시료의 무거운 물질 중 HCl/HF에 녹지 않는 탄소물질들(HFrCM)을 질소 환경에서 5°C/min으로 온도를 상승시키면서 질량변화를 고찰하였다. 탄소물질들에 의한 질량 변화만을 고찰하기 위하여 분리된 시료의 광물질(HFrCM-mineral)에 대한 열중량 분석 결과와 비교하였다(Fig. 3). 광물질은 점토/실트층이나 모래층의 무거운 물질에서 추출된 HCl/HF에 녹지 않는 탄소물질들을 노(furnace, Thermo Fisher Scientific, Inc.)에 넣고 550°C에서 6-8시간 가열하여 유기물질들을 제거한 후 분석에 사용하였다. 이들에 대한 열중량 분석 결과

온도 증가에 따른 질량변화는 450°C까지 거의 없었으나, 이후 광물질에 결합된 수분이 증발하면서 다소의 질량변화가 관찰되었다.

점토/실트층이나 모래층의 무거운 물질에서 추출된 탄소물질들은 단위 질량당 온도변화에 따른 질량변화(dw/dT)가 광물질에 비해 크게 나타났다. 특히 50-200°C, 350-600°C 부근에서 온도변화에 따른 질량변화가 크게 나타났다. 저온부(50-200°C)에서 온도상승에 따른 질량감소는 수분의 감소와 부드러운 형태의 탄소물질들이 분해됨에 따라 나타나는 것이며, 고온(350°C 이상)에서 나타나는 온도상승에 따른 질량변화는 단단한 형태의 탄소물질의 분해에 기인하는 것으로 판단된다. 점토/실트층과 모래층의 HCl/HF에 분해되지 않는 탄소물질들의 열중량 분석 특성은 유사하게 타나났으나, 점토/실트층과 모래층 HFrCM의 온도에 따른 질량변화 최대치는 각각 450°C, 580°C 부근에서 관찰되었다. 점토/실트층과 모래층의 온도 변화에 따른 질량 변화의 최고점이 다른 원인은 구성 탄소물질 및 광물질들과의 조직 구성 차이 등으로 판단된다.

3.3. 시료의 비표면적 분석

토양의 오염물질 흡착 능력은 시료의 비표면적에 의하여 많은 영향을 받는다. 점토/실트층 및 모래층의 무거운 부분 중 HCl/HF에 녹지 않는 탄소물질(HFrCM) 및 이들의 광물질(HFrCM-mineral)에 대한 비표면적을 BET (Brunauer, Emmet, and Teller) 방식을 이용하여 측정하였다. 모래층 HFrCM의 비표면적은 46 m²/g으로 점토/실트층 HFrCM의 비표면적 35 m²/g 보다 다소 높았다(Fig. 4; Table 2). 이들을 구성하는 광물질만의 비표면적은 모래층과 점토/실트층 HFrCM에서 각각 4.3, 1.6 m²/g으로서 토양 시료의 무거운 부분 중 HCl/HF 처리 후 남아있는 HFrCM의 비표면적 대부분은 광물질이 아닌 탄소물질에 의해 좌우됨을 알 수 있다.

BJH(Barret, Joyner and Halenda) 방법을 이용하여 1.7 nm-300 nm 직경을 가진 공극의 부피는 모래층과 점토/실트층의 HFrCM이 각각 0.27, 0.23 cm³/g이었으며, 그 값은 이들의 광물질(HFrCM-mineral)에 대한 0.005, 0.01 cm³/g과 비교하여 현저히 높은 값을 나타낸다. 토양 시료 중 점토광물은 비표면적이 탄소물질과 유사하게 큰 경우도 있으나(Chiou and Rutherford, 1993), 본 실험에서 사용된 토양 시료 광물질은 비표면적이 크지 않은 것으로 보아 광물질 중 점토광물(clay mineral)의 비중은 크지 않은 것으로 판단된다. 자세한 광물질의 특성은 추가적인 실험을 통하여 규명되어질 예정이다.

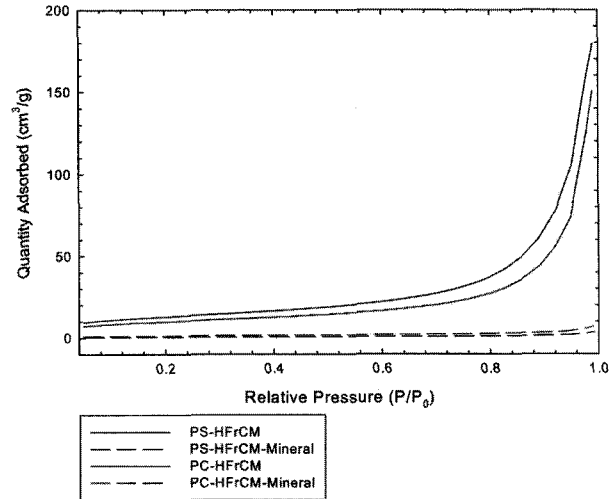


Fig. 4. The N₂ sorption isotherm linear plot of HFrCM and their mineral fractions of Paju Sediments. PC-HFrCM, PS-HFrCM means HFrCM fraction of Paju clay/silt, HFrCM fraction of Paju sand, respectively.

Table 2. The specific surface area and pore volume of HFrCMs and their mineral fractions

Samples	BET surface area (m ² /g)	BJH pore volume (1.7-300nm diameter)
PS.HFrCM	46.99	23.61
PS.HFrCM.mineral	1.66	13.10
PC.HFrCM	35.90	25.89
PC.HFrCM.mineral	4.34	9.95

3.4. 시료의 작용기 분석

토양 시료의 작용기 분석은 DR-FTIR을 이용하여 실시하였다. 토양 탄소물질들은 복합적인 방향족 탄소와 탄소 결합(1590-1610 cm⁻¹), 키톤, 알데히드, 카르복실기에 존재하는 탄소와 산소의 이중결합(1680-1760 cm⁻¹), aliphatic stretching(2840-2935 cm⁻¹)에 의한 피크 등을 주로 나타낸다(Wander and Traina, 1996, Niemeyer, et al., 1992). 축차적으로 부드러운 형태의 탄소물질을 제거하는 화학적 처리과정을 통하여 관찰할 수 있는 작용기의 변화는 이들 피크들의 상대적인 크기를 비교함으로써 알 수 있다. 파주 모래층과 추출된 탄소물질에 관한 스펙트럼은 (Fig. 5)에 도시되어 있으며, HFrCM 시료에서 탄소물질에 의한 주요 피크가 1590-1610 cm⁻¹, 1680-1760 cm⁻¹, 2840-2935 cm⁻¹에서 현저함을 알 수 있다.

NaOH 처리과정은 탄소물질에 포함된 풀빅산과 휴믹산을 제거하기 위해 사용되며, 처리 후 상대적으로 1590-1610 cm⁻¹ 피크가 1680-1760 cm⁻¹ 피크 보다 상대적으로 크기가 증가함을 알 수 있다(Fig. 5). 즉 NaOH 처리과정

을 통하여 키톤, 알데히드, 카르복실기에 존재하는 탄소와 산소의 이중결합들이 상대적으로 많이 제거됨을 알 수 있다.

K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ 처리는 탄소물질에 존재하는 휴민을 제거하기 위해 사용된다. 점토/실트층과 모래층의 HFrCM과

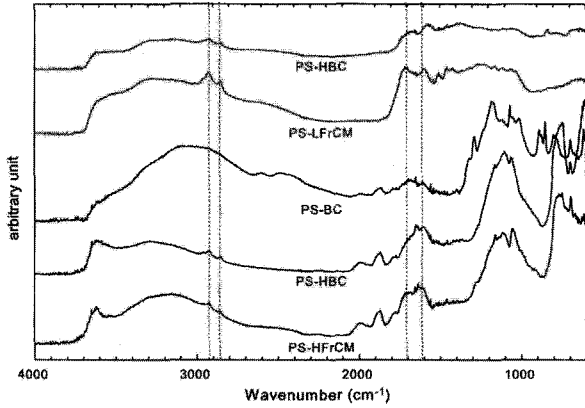


Fig. 5. DR-FTIR spectrums of Paju sand and its fractions.

HBC 시료에서는 aliphatic stretching(2840-2935 cm⁻¹) 피크가 관찰되나, K₂Cr₂O₇/H₂SO₄로 처리된 검은탄소(BC) 시료에서는 그 피크를 관찰할 수 없다. 이것은 K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ 처리가 지방족 화합물 작용기들을 산화시켜 분해함을 의미한다.

DR-FTIR 스펙트럼으로 절대적인 작용기의 농도를 측정할 수는 없으나 기준이 되는 피크와 비교하는 피크의 상대적인 비는 비교적 일관성을 가지며 다른 지역에서 채취한 탄소물질들과의 특성 비교에 유용하게 사용될 수 있다 (Niemeyer et al., 1992). 추출된 검은탄소의 원소구성은 EDS 관찰을 통하여 분석하였다.

3.5. 시료의 검은탄소 분석

토양 시료의 가벼운 물질 중 HCl/HF, NaOH, K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ 처리를 마친 검은탄소 시료를 SEM/EDS를 이용하여 분석하였다(Fig. 6). 점토/실트층 시료에서 크기가

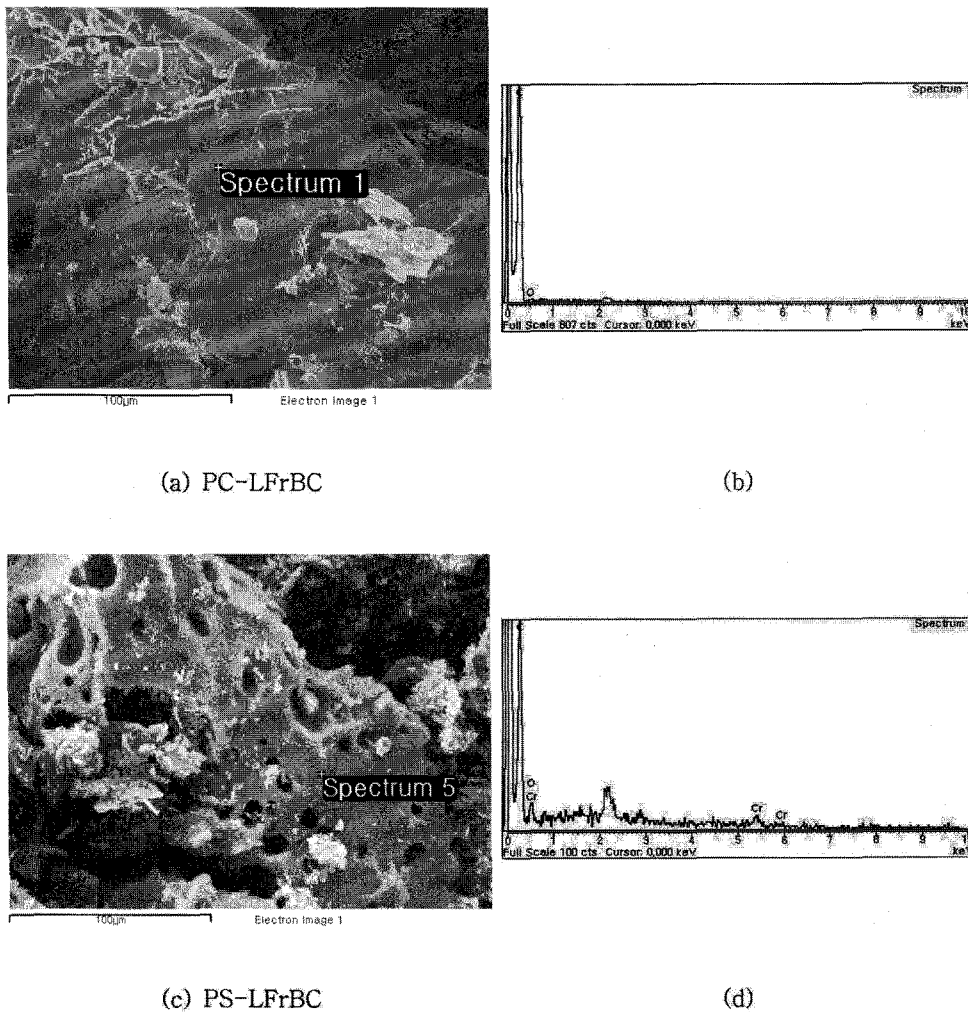


Fig. 6. SEM images and EDS spectrums of LFrBC fractions of Paju sediments.

Table 3. The TCE sorption isotherm properties of Paju sediments and their fractions

Samples	f_{oc}	$\log K_F$	N_F	R^2	K_d at $C_e = 0.03 \mu\text{g/mL}$	K_{oc} for TCE at $C_e = 0.03 \mu\text{g/mL}$	$\log K_{oc}$ for TCE at $C_e = 0.03 \mu\text{g/mL}$
PC	1.37	0.31	0.88	0.98	3.06	223.68	2.35
PC-HFrCM	2.73	1.21	0.84	0.97	28.56	1048.23	3.02
PS	0.35	-0.04	0.97	0.99	1.03	293.67	2.47
PS-HFrCM	0.48	1.42	0.86	0.98	43.30	9020.59	3.96
PC-mineral	-	-	-	-	0.17	-	-
PS-mineral	-	-	-	-	0.14	-	-
Chanute AFB reduced sediment ¹	0.39	0.74	0.86	-	9.00	2307.40	3.36
Chanute AFB oxidized sediment ¹	0.51	0.02	0.85	-	1.78	348.58	2.54

C_e = equilibrium aqueous concentration; ¹ = Jeong et al., 2008

100 μm 이상인 탄소물질 덩어리가 관찰되었다. 물질에 대한 EDS 측정결과(Fig. 6-(b)) 무게로 탄소가 97.55%, 산소가 2.45%를 나타내어 대부분 탄소가 구성되어 있음을 알 수 있다.

모래층 시료에서도 크기가 100 μm 이상인 탄소물질이 관찰되었는데 물질에 대한 EDS 측정결과 탄소가 73.11%, 산소가 19.34%를 차지하였으며 나머지는 Cr 등 불순물로 나타났다. 전자 현미경 사진상의 다공질 구조로 보아 연소되고 남아있는 Char 물질이 산화된 덩어리로 판단된다. 결론적으로 적은 양이기는 하지만 파주 임진강 지하 퇴적층에도 검은탄소가 존재함을 확인할 수 있었다. 이들이 소수성 유기오염물질의 흡착에 미치는 영향에 대해서는 추가적인 연구가 요구된다.

3.6. 시료의 TCE 흡착특성 분석

(Table 3)은 파주의 임진강변 지하 1-2 m에서 채취한 점토/실트층과 모래층 토양과 이들로 부터 추출한 물질들에 대한 TCE 흡착실험 결과를 나타낸다. 토양시료로부터 물리, 화학적으로 분리된 탄소물질들은 양이 충분하지 않았기 때문에 하나의 TCE 농도에 대한 실험만을 실시하였고, 원 시료에 대해서는 TCE의 수용액 농도가 0.003-3 $\mu\text{g/mL}$ 범위내에서 실시하였다. 흡착실험은 동일한 조건에서 3회 이상 실시하였으며, 흡착실험 결과는 Freundlich 등온식을 이용하여 Freundlich 지수(N_F)와 Freundlich 용량(K_F)을 결정하였다. 서로 다른 농도에서 흡착실험한 결과 값들의 상관관계는 0.97 이상이였다.

흡착 실험결과 TCE에 대한 점토/실트층의 흡착능력(K_d) 모래층의 값보다 약 3배 정도 크게 나타났으나, 이는 점토/실트층에 포함된 유기탄소의 양이 모래층보다 많기 때문이다. TCE 수용액 농도가 0.03 $\mu\text{g/mL}$ 인 지점에서 단위 탄소물질당 흡착되는 TCE의 양(K_{oc})은 오히려 모래층

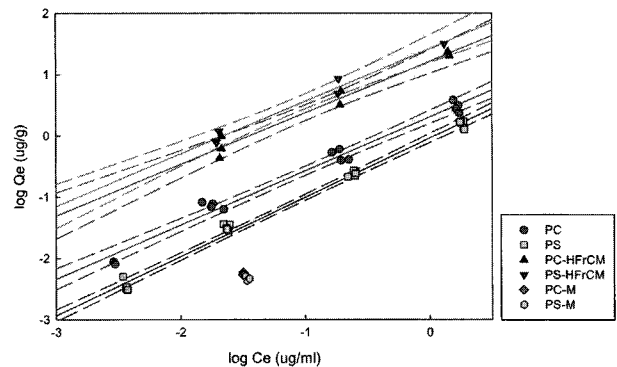


Fig. 7. The Freundlich sorption isotherm of TCE to the subsurface sediments and their fractions; PC, PS, PC-M, PS-M, PC-HFrCM, PS-HFrCM means Paju clay/silt sediment, Paju sand sediment, mineral of Paju clay/silt, mineral of Paju sand, HFrCM fraction of Paju clay/silt, HFrCM fraction of Paju sand, respectively.

에서 다소 높게 나타났다. 모래층과 점토/실트층을 구성하는 광물들은 TCE 수용액 농도가 0.03 $\mu\text{g/mL}$ 인 지점에서 TCE 흡착에 대해 약 5-13% 정도 기여하는 것으로 판단된다(Fig. 7). HCl/HF에 녹지않은 탄소물질의 TCE에 대한 흡착능력은 원 시료에 비해 5-30배 가량 증가하였다. 이는 HCl/HF 처리를 통하여 TCE 흡착능력이 적은 부드러운 형태의 탄소물질들이 제거되었기 때문이다.

단위 탄소 질량 당 모래층과 점토/실트층의 TCE에 대한 흡착 능력은 빙하작용으로 퇴적된 미국 일리노이주 랜틀에 위치한 Chanute 공군기지의 지표면 근처의 산화된 토양의 능력과 유사하였으나, 환원 토양과 비교할 때 TCE에 대한 흡착 능력은 약 7-8배 낮은 값을 나타내었다 (Jeong, et al., 2008, Fig. 8). 파주의 임진강 부근 지하 1-2 m에서 채취된 토양의 유기물 특성은 홍수 시에는 물에 잠겨 공기로 인한 산화로부터 보호되지만, 대부분의 시간은 공기에 노출되는 불포화 대수층의 특성을 지니므로써 산화된 빙하 퇴적층 및 풍화된 세일과 유사하였다

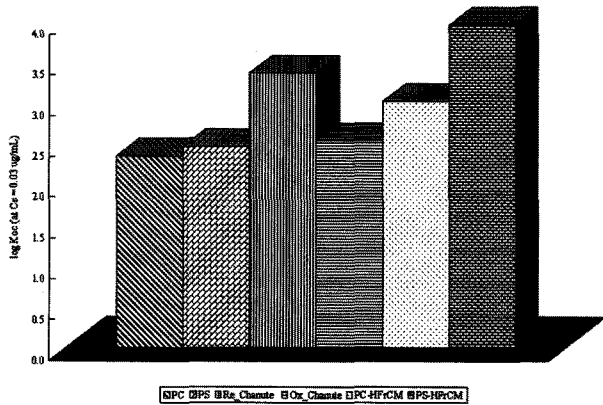


Fig. 8. The comparison log K_{oc} values among Paju sediments, their fractions and the Chanute Air Force Base sediments¹; ¹= Jeong et al., 2008.

(Jeong, et al., 2008, Grathwohl, 1990).

4. 결 론

본 연구는 우리나라 하천변 지하 퇴적층에 존재하는 탄소물질들의 물리, 화학적 특성과 소수성 유기오염물질의 퇴적층에 대한 흡착특성을 고찰하는 것이다. 시료를 채취한 임진강변 퇴적층은 민간인 통제선 이북에 위치한 지역으로서 지난 50여년간 인위적인 교란이 최소화된 지역이다. 하천변 퇴적층은 퇴적 시기 및 홍수 특성에 따라 모래층과 점토/실트층으로 나누어 분포되어 있었고, 육안으로 구분하여 채취하였다.

비중 분리 결과 퇴적층의 대부분은 무거운 물질에 존재하였고, 가벼운 물질은 1%보다 적었다. 점토/실트층과 모래층의 유기탄소 비율은 각각 1.37%, 0.35%로서 점토/실트층이 다소 높았으며, 모래층의 유기탄소량은 미국 오클라호마주의 Canadian River 충적층(0.44%), 일리노이주 랜틀에 위치한 Chanute 공기기지 지하 퇴적층(0.39-0.51%)과 크게 다르지 않았다(Jeong et al., 2008, Karapanagioti et al., 2000).

시료에 대한 전자 현미경 관찰결과 가벼운 물질에서 검은탄소의 존재를 확인할 수 있었으며 EDS를 통하여 그 물질이 대부분 탄소로 구성되어 있음을 확인하였다. 모래층으로부터 발견된 탄소물질은 공극이 많은 숲의 형태를 띄고있는 특징이 있었다. 검은 탄소의 기원과, 지질화학적 변화과정, 소수성 유기오염물질 흡착 능력 등에 대해서는 추가적인 연구가 요구된다.

시료로부터 비중 분리된 무거운 물질 중 HCl/HF에 녹지않는 시료(HFrCM)의 유기탄소에 대한 비표면적 분석

결과 대부분의 비표면적은 탄소물질에 의해 기인함을 발견하였고, 광물질의 비표면적에 대한 기여는 10%를 넘지 않았다. HFrCM과 이들 광물질에 대한 열중량 분석 결과 50-200°C, 350-600°C에서 온도 상승에 따른 질량변화가 크게 나타났다. 저온부(50-200°C)에서는 수분과 부드러운 형태의 탄소물질이 분해되고, 고온부(350-600°C)에서는 단단한 형태의 탄소물질이 분해됨을 알 수 있다. 이들 광물질에 대한 열중량분석 결과 450°C까지 온도 상승에 따른 질량 변화는 미미하였으나, 450°C 이후 광물질에 존재하는 수분이 분리됨에 따라 질량이 감소함을 알 수 있다.

임진강변 지하 퇴적층에 대한 TCE 등은 흡착 실험결과 log K_{oc} 값은 수용액의 TCE 농도가 0.03 µg/mL에서 점토/실트층, 모래층에서 각각 2.35, 2.47의 값을 나타내었다. 이들에 대한 무거운 물질 중 HCl/HF에 녹지 않는 탄소물질(HFrCM)에 대한 K_{oc} 값은 3.02-3.96의 분포를 보여 HCl/HF 처리과정에서 TCE에 대한 흡착 능력이 적은 부드러운 형태의 탄소물질이 제거되어, 단위 탄소물질 질량당 흡착 능력은 증가함을 알 수 있다. 전체 토양 시료에서 광물질은 99% 이상 질량 비중을 갖지만 TCE에 대한 흡착 능력은 5-13%에 지나지 않음을 알 수 있다.

분리된 탄소물질들에 대한 구체적인 흡착 기여도를 계산하여야 하지만 분리된 탄소물질의 양이 너무 적어 전통적인 흡착 실험 방법으로는 규명하기 어려웠다. 따라서 소량의 탄소물질에 대한 흡착 능력을 측정할 수 있는 연구가 선행되어야 한다. 또한 분리된 탄소물질의 특성과 이들의 소수성 유기오염물질 흡착 특성을 명확히 규명하기 위해서는 작용기, 비표면적 등과 더불어 새로운 탄소물질 특성화 방법에 대한 지속적인 연구가 요구된다.

단단한 형태의 경화된 입자상 탄소물질들은 대기, 물, 토양, 해양 퇴적층 등 다양한 매체에 모두 존재한다. 탄소물질들은 소수성 유기오염 물질에 대한 뛰어난 흡착 능력을 지니고 있으며, 깨끗한 환경으로 이동 시 지속적으로 오염물질을 탈착시켜 환경을 오염시킨다. 따라서 탄소물질에 대한 특성 및 흡착연구는 자연환경에서 소수성 유기오염물질의 거동을 정확히 예측하는데 기여할 수 있으리라 판단된다.

사 사

이 논문은 2007년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 신진교수지원(기초과학)사업임 (KRF-2007-331-D00232). 익명의 심사위원들에게도 감사드립니다.

참고문헌

환경부, 2009, 2008년도 전국 지하수 수질측정망 운영결과.

Allen-King, R.M., Grathwohl, P., and Ball, W.P., 2002, New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks, *Adv. Water Resour.*, **25**, 985-1016.

Binger, C.A., Martin, J.P., Allen-King, R.M., and Fowler, M., 1999, Variability of chlorinated-solvent sorption associated with oxidative weathering of kerogen: *Journal of Contaminant Hydrology*, **40**, 137-158.

Chiou, C.T. and Rutherford, D.W., 1993, Sorption of N₂ and EGME vapors on some soils, clays, and mineral oxides and determination of sample surface areas by use of sorption data, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1587-1594.

Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., and van Noort, P.C.M., 2005, Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6881-6895.

Durand, B. and Nicaise, G., 1980, Procedures for kerogen isolation, In: B. Durand (ed.), *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Editions Technip, Paris, p, 35-53.

Goldberg, E.D., 1985, *Black Carbon in the Environment*, John Wiley, New York.

Grathwohl, P., 1990, Influence of organic-matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic- hydrocarbons - implications on k_{oc} correlations, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1687-1693.

Jeong, S. and Werth, C.J., 2005, Evaluation of methods to obtain geosorbent fractions enriched in carbonaceous materials that affect hydrophobic organic chemical sorption. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3279-3288.

Jeong, S., Wander, M.M., Kleinedam, S., Grathwohl, P., Ligouis, B., and Werth, C.J., 2008, The role of condensed carbonaceous materials on the sorption of hydrophobic organic contaminants in subsurface sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 1458-1464.

Karapanagioti, H.K., Kleinedam, S., Sabatini, D.A., Grathwohl, P., and Ligouis, B., 2000, Impacts of heterogeneous

organic matter on phenanthrene sorption: Equilibrium and kinetic studies with aquifer material, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 406-414.

Korfmacher, W.A., Wehry, E.L., Mamantov, G., and Natusch, D.F.S., 1980, Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1094-1099.

Lim, B. and Cachier, H., 1996, Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays. *Chem. Geol.* **131**, 143-154.

Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., and Westall, J.C., 1997, Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3341-3347.

Niemeyer, J., Chen, Y., and Bollag, J.M., 1992, Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared-spectroscopy, *Soil Science Society of America Journal*, **56**, 135-140.

Stevenson, F.J., 1994, *Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons, New York.

Swift, R.S. and Sparks, D.L., 1996, Organic matter characterization, *Methods of Soil Analysis. Part 3, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Chemical Methods*, 1011-1069.

Talley, J.W., Ghosh, U., Tucker, S.G., Furey, J.S., and Luthy, R.G., 2002, Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 477-483.

Tang, J.X., Carroquino, M.J., Robertson, B.K., and Alexander, M., 1998, Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3586-3590.

Wander, M.M. and Traina, S.J., 1996, Organic matter fractions from organically and conventionally managed soils. 2. Characterization of composition, *Soil Science Society of America Journal*, **60**, 1087-1094.

Weber, W.J., McGinley, P.M., and Katz, L.E., 1992, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. conceptual basis and equilibrium assessments, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1955-1962.