

## 토양 중에서 1,1,1-Trichloroethane의 흡착 및 분해 특성

김종국 · 이정수\*

전북대학교 환경공학과, \*우석대학교 토목공학과

### Adsorption and Biodegradation of 1,1,1-Trichloroethane in Soils

Jong-Guk Kim and Jeoung-su Lee\*

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

Duckjin-gu Duckjin-dong, Chonju 561-756, Korea

\*Department of Civil Engineering, Usuk University

Hujung-ri Samrea-eup, Chonju 565-890, Korea

Adsorption and biodegradation of 1,1,1-trichloroethane(1,1,1-TCA) which is a common contaminant found in groundwater were investigated in soils to predict the behavior and fate of 1,1,1-TCA in the environment. 1,1,1-TCA was biotransformed in the soil to dichloroethane (DCA) and chloroethane(CA). The biodegradation rate of 1,1,1-TCA was related to the organic carbon content in soils. About 16~91% of initial 1,1,1-TCA was transformed to DCA and CA during the experimental period. The measured biodegradation rate constants of 1,1,1-TCA were in the range of  $0.004 \text{ d}^{-1}$  to  $0.099 \text{ d}^{-1}$

**key words** : 1,1,1-trichloroethane, biodegradation, soil, organic carbon, 1,1-dichloroethane

### 1. 서 론

1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-TCA)을 비롯한 유기 염소계 용제는 폭발과 인화의 위험성이 적으며 세척력이 뛰어나 각종 산업에 폭넓게 사용되고 있다. 지표면을 통해 지하수로 유입된 1,1,1-TCA는 지층 내에서 분해반응을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>1,2</sup> 1,1,1-TCA의 분해반응 중 혐기성 미생물에 의한 분해 경로 등은 명확히 규명되었으나 일반토양에서 분해 특성과 그 지배인자에 관한 연구는 매우 적다. 그러나 이들 물질이 지층으로 침입할 경우 환경에 미치는 악영향을 예측하기 위해서는 일반 토양 중에서 흡착 및 분해 특성 등에 관한 자료가 필요하다. 토양 중에서 분해 특성은 토양의 혐기·호기 상태, 미생물의 종류, 영양염의 존재 상황 등 여러 가지 조건에 의해 크게 좌우될 것으로 예상된다.<sup>3,4</sup> 실제로 토양에 1,1,1-TCA 등이 침입할 경우 매우 장시간에 걸쳐 분해가 일어나기 때문에 그 상황을 실험실에서 재현하는 것은 곤란하다.

따라서 본 연구에서는 이들 물질이 지층에 침입한 초기조건에 있어서 흡착 및 분해 특성을 예측하기 위해 토양에 대한 예비조사 없이 1,1,1-TCA를 첨가하여 실험을 수행하였다. 이와같은 목적으로 조사를 행한 예로서 Parson<sup>5</sup>은 대수층에 존재하는 미생물에 의해 1,1,1-TCA가 1,1-디클로로에탄(DCA)로 분해된다는 것을 보고하였고 矢木<sup>3</sup>은 습지에서 1,1,1-TCA 분해 등을 보고하고 있으나 1,1,1-TCA의 토양 흡착량, 분해량 및 생성량 관계 등에 대해서는 어느 것도 보고되고 있지 않다. Vogel<sup>6</sup> 등은 혐기성 조건하에서 배양한 미생물에 의해 1,1,1-TCA로 부터 DCA와 클로로에탄(CA)이 생성하는 것을 발견했다. 小松<sup>7</sup> 등은 하수처리장 소화슬러지에 의해 1,1,1-TCA가 DCA와 CA로 분해되는 것을 보고하였다. 또한 토양미생물에 의한 1,1,1-TCA 이외의 유기염소화합물의 분해에 대해서는 矢口<sup>8</sup>가 테트라클로로에탄(PCE)에 오염된 세탁소 배수구 저질을 배양하여 분리한 균주를 이용하여 실험한 결과 PCE가 분해되어 트리클로로에

탄(TCE)과 cis-1,2-디클로로에틸렌(cis-1,2-DCE)이 생성되었으며 森山<sup>9</sup>은 TCE를 사용하여 공장 부지내에서 채취한 토양으로 분해실험을 한 결과 TCE가 cis-1,2-DCE로 분해된다는 것을 보고한 바 있다. 그러나 이들의 연구는 일반 토양에 비교해서 분해능력이 높은 토양시료와 미생물을 선택하여 조사하였고, 특별한 조건을 가하지 않은 일반 토양에서 수행한 연구는 매우 적다.

따라서 본 연구에서는 비교적 연구 사례가 적은 일반 토양시료를 선택하여 분해 특성을 검토하였으며 토양 중 유기탄소량과 분해 속도와의 관계를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 공시토양 및 시약

1,1,1-TCA 분해실험에 사용된 토양의 특성을 Table 1에 나타내었다. 이들 토양은 논과 밭의 표층에서 채취한 것으로 pH는 중성 부근이었으며 유기탄소의 함량은 3.7~9.2% 범위였다.

분해실험 및 분석에 사용된 시약 중 1,1,1-TCA, DCA, CA는 특급시약, 메탄올은 잔류농약 분석용, 물은 증류수를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of soils.

Soil	Moisture (%)	pH	Organic carbon (% dry basis)	Source
soil(A)	43.7	6.9	5.0	paddy field
soil(B)	44.4	7.0	9.2	paddy field
soil(C)	37.2	6.2	8.8	field
soil(D)	46.0	7.2	7.1	field
soil(E)	45.7	7.3	3.7	field

### 2.2. 시료의 분석방법

본 연구에 사용된 분석장치를 Fig. 1에 나타내었다. 수중의 농도는 purge and trap(P&T) 가스크로마토그래프 질량분석계(GC/MS)법으로 분석하였다.

용량 30 ml의 시료분석용 purge 관에 시료를 10 ml 채취하고 헬륨 가스(40 ml/min)로 10 분간 purge하였다. 기화성분을 trap 관(Tenax-TA)로 농축한 후, trap 관을 180°C로 5 분간 가열하고 GC/MS로 분석하였다.

### 2.3. 토양시료의 가열기화 분석방법

토양시료에 흡착된 1,1,1-TCA 및 분해생성물은

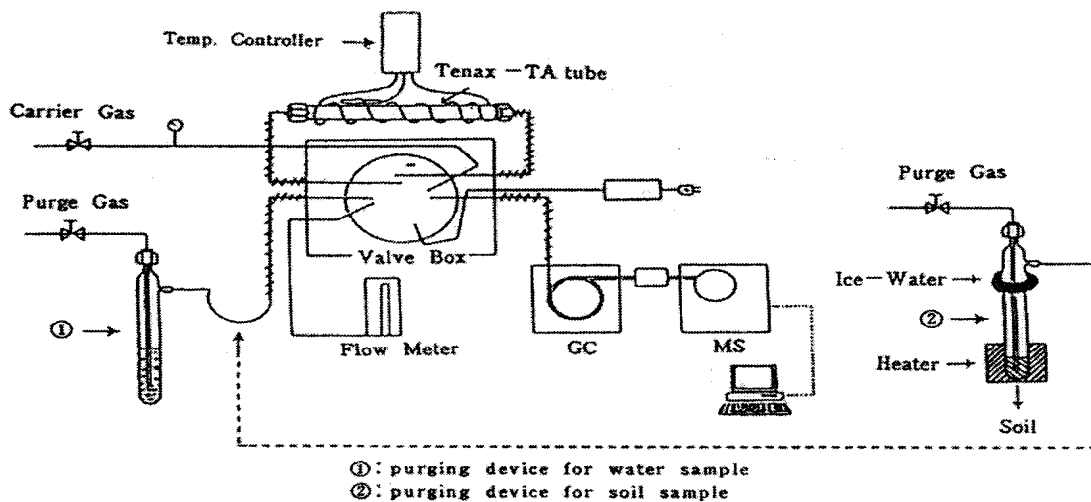


Fig. 1. Schematic diagram of the purge and trap GC/MS system.

가열기화 P&T법으로 분석하였다. Fig. 1의 토양분석용 시료관에 토양을 채취한 후 헬륨 가스(20 ml/min)를 흘려보내며 시료관을 180°C로 5 분간 가열하여 토양에 흡착된 성분을 기화시켰다. 기화성분은 얼음물로 냉각시킨 튜브를 통과시켜 수분을 제거한 후 trap 관에서 포집하여 P&T법과 같은 방법으로 분석하였다. GC/MS 측정조건을 Table 2에 나타내었으며 1,1,1-TCA, DCA 및 CA는 GC의 머무름 시간과 질량분석기에서 확인하여 정량하였다.

**Table 2.** Analytical conditions for GC/MS.

GC	Apparatus	HP 5890J
	Column	DB624(30m×0.54mm)
	Temp. program	10°C, 5min. +6°C/min. to 160°C, 3min.
	Carrier gas	He, 15ml/min
MS	Apparatus	JEOL JMS-DX302
	Ionization mode	EI
	Ionization voltage	70eV
	Ionization current	300 μA
	Chamber Temp	200°C
	Separator Temp	180°C

#### 2.4. 회수율 및 흡착량 측정

토양에 흡착된 1,1,1-TCA, DCA 및 CA의 회수율 실험은 토양분석용 시료관에 토양 2 g을 채취한 후 1,1,1-TCA, DCA, CA의 표준물질을 각각 1, 10, 100 ng 첨가하여 상기의 가열기화 P&T법으로 분석하였다.

1,1,1-TCA와 분해생성물 DCA, CA의 토양에의 화학흡착량을 구하기 위해 autoclave로 가열 멸균한 토양 A 10 g에 물 100 ml를 첨가하여, 1,1,1-TCA, DCA, CA를 각각 10 μg을 첨가한 후 테프론 실리콘 뚜껑 및 알루미늄 캡으로 밀폐하고 상하를 역전시켜, 20°C의 항온실에서 정치하였다. 1~14 일 후에 수중 농도와 토양 중 농도를 분석하였으며 토양을 넣지 않은 대조군에 대해서도 같은 방법으로 실험하였다. 또한 성상이 서로 다른 각각의 토양에서 흡착량을 조사하기 위해 멸균한 B, C, D, E 토양 20 g과 물 100 ml를 바이알 병에 넣고 1,1,1-TCA 15 μg을 첨가하여 물과 토양 중의 농도를 분

석하였다.

#### 2.5. 1,1,1-TCA의 분해실험

용량 120 ml의 바이알 병에 토양시료를 20 g을 넣고, 1,1,1-TCA 155 ppb의 수용액을 100 ml주입한 후 바로 테프론실리콘 뚜껑 및 알루미늄 캡으로 밀봉한다. 바이알 병은 상하를 역전시켜 20°C로 온도를 일정하게 유지하여, 2, 7, 16, 26, 41, 51, 64일에 하나씩 꺼내 물과 토양 중의 성분을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 회수율 결과

토양 A에 1,1,1-TCA, DCA, CA를 첨가하고 가열기화법으로 분석하여 얻어진 회수율을 Table 3에 나타내었다. 첨가량이 10 ng과 100 ng의 경우 모든 화합물에 대해 회수율은 90~107% 범위로 양호하였다. 한편 1 ng의 경우에는 1,1,1-TCA, DCA의 회수율은 91, 93%로 양호하였으나, CA의 회수율은 55%로 낮았다. 그러나 첨가량 1 ng은 수중 농도로 0.01 μg/L에 상당하고 이 농도는 분해실험에서 첨가농도 155 ppb에 비해 매우 낮은 농도이므로 본 실험에서 1,1,1-TCA분해반응의 물질수지를 고찰할 때 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

**Table 3.** Recoveries of TCA, DCA and CA from soil A by thermal desorption.

Added amount (ng)	Recovery(%)		
	TCA	DCA	CA
1	91	93	55
10	97	107	98
100	95	94	90

토양 B, C, D, E에서 1,1,1-TCA를 첨가하여 얻어진 회수율을 Table 4에 나타내었다. 1,1,1-TCA 회수율은 토양의 유기탄소량과 흡착량이 변화하여

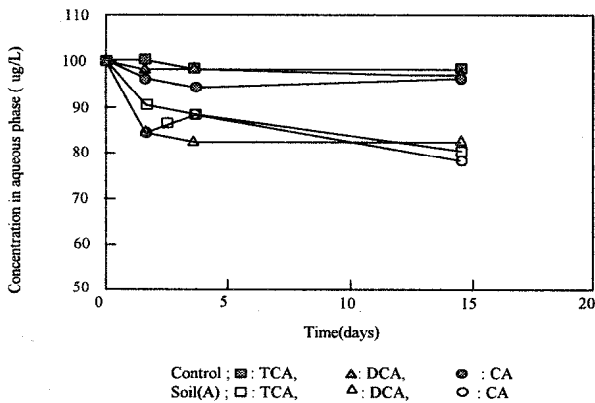
도 거의 100%에 가까운 값을 나타내었다. 이상에 의해 본 실험에서 사용한 가열기화법은 토양 중의 1,1,1-TCA, DCA, CA 함유량 측정에 유효하다는 것을 확인할 수 있었다.

**Table 4.** Recoveries of TCA from soil B, C, D, and E by thermal desorption.

Soil	B	C	D	E
Recovery(%)	99	96	97	101

### 3.2. 토양 흡착량

멸균처리한 토양 A에 1,1,1-TCA, DCA, CA를 첨가하고 수중 농도를 경시적으로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 초기 농도는 각 물질 모두 100 $\mu\text{g/L}$ 이고 1일 경과 후에 1,1,1-TCA는 91  $\mu\text{g/L}$ , DCA는 87  $\mu\text{g/L}$ , CA는 87  $\mu\text{g/L}$ 로 감소하였고, 14일 경과 후에 1,1,1-TCA, DCA, CA가 각각 80, 81, 77  $\mu\text{g/L}$ 로 감소하였다. 한편 토양을 첨가하지 않은 대조실험에서 수중 농도는 14일 후에 1,1,1-TCA, DCA, CA가 98, 97, 96  $\mu\text{g/L}$ 로 거의 변화지 않았다.



**Fig. 2.** Adsorption of TCA, DCA, CA to pasteurized soil A at 20°C.

이들 결과로부터 토양으로의 흡착은 14일 후에 거의 평형에 달하였으며 1,1,1-TCA, DCA, CA의 초기 첨가량에 대해 각각 20%, 19%, 23%가 흡착되었고 흡착량은 각 물질간에 그다지 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 또한 최초 1일 동안에

최종 흡착량의 45~68%가 흡착되던 것으로 나타났다. 각 화학물질의 옥탄올/물 분배계수( $K_{ow}$ )는 1,1,1-TCA, DCA, CA가 각각 2.49, 1.79, 1.43로서 1,1,1-TCA>DCA>CA의 순으로 흡착이 일어날 것으로 예상되었으나 실제 각 물질간 흡착량 차이는 매우 적었다.

성상이 다른 토양 B, C, D, E를 멸균처리하고 1,1,1-TCA를 첨가하여 7일간 흡착시킨 결과와 각 토양의 유기탄소량과의 관계를 Table 5에 나타냈다. 유기탄소량이 비교적 많은 논토양 B 및 밭토양 C가 유기탄소량이 비교적 적은 토양 D, E 보다 흡착량이 많아 토양 중의 유기탄소량에 비례하여 흡착량이 증가함을 알 수 있었다.

**Table 5.** Adsorption of TCA and organic carbon content in pasteurized soil B, C, D and E.

Soil	B	C	D	E
Organic Carbon(%)	9.2	8.8	7.1	3.7
Adsorbed amount( $\mu\text{g}$ )	2.2	2.2	1.8	1.4
	(14.2%)	(14.2%)	(14.2%)	(14.2%)

Fig. 3에 B, C, D, E 토양에 7일간 흡착된 화합물 양과 유기탄소량과의 관계를 나타내었다. 유기탄소량이 9.2%인 토양 B는 주입량의 14.2%가 흡착되었으며 유기탄소량이 3.7%인 토양 E는 9.0%가 흡착되어 약 1.6배의 차를 나타내 유기탄소량이 많을수록 흡착량이 많아지는 경향을 관찰할 수 있었다.

이와 같은 경향은 中西<sup>10</sup> 등이 토양 10 g에 물 80 ml와 1,1,1-TCA 0.1  $\mu\text{g}$ 를 첨가하고 1~31일간 실시한 흡착실험에서도 관찰할 수 있다. 그들의 실험결과에 의하면 표층 토양은 초기 첨가량의 30~55%에 해당하는 1,1,1-TCA가 흡착되고 유기탄소 함유량이 높은 토양에서 흡착량이 많은 것으로 보고하고 있다. 또한 成瀨<sup>11</sup> 등은 토양 2 g에 물 50 ml와 TCE 11  $\mu\text{g}$ 를 첨가하고 흡착량을 측정된 결과 3일 경과 후에 흑색토양에 48%, 갈색삼림토는 23%가 흡착해 유기탄소량 7.9%의 갈색삼림토 보다 유기탄소량이 10.4%인 흑색 토양에 더 많은 양의 TCE가 흡착된 것으로 보고하였다.

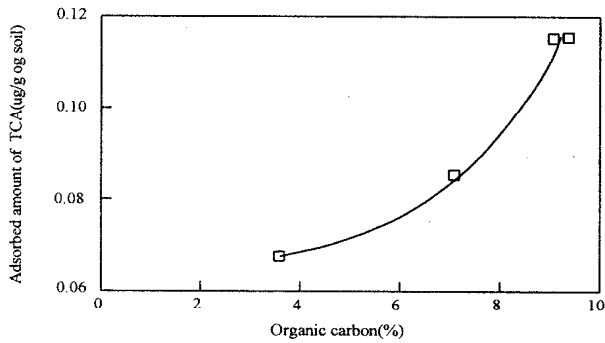


Fig. 3. Relationship between adsorbed TCA and organic carbon content in soils.

### 3.3. 토양에 의한 1,1,1-TCA 분해

#### 3.3.1. 실험결과

토양 B, C, D, E에 의한 1,1,1-TCA 분해실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 각 바이알 병의 1,1,1-TCA, DCA, CA 존재량에 대한 경시변화를 나타낸 것으로 물과 토양에 포함된 성분의 변화이다.

논토양 B에서는 1주일간 경과 후에 급격하게 분해가 진행되어 14 일째에 1,1,1-TCA는 50%로 감소하였다. 한편 발토양 C, D에서도 같은 경향으로 1주일간의 경과 후에 분해가 시작되었으나 분해속도는 늦어 50% 분해되는 데 각각 20 일과 30 일의 시간이 소요되었다. 한편 논토양 B에서는 실험개시 1주일 후부터 1,1,1-TCA 분해 산물로서 DCA가 생성되기 시작하여 약 45 일 후에 최대치에 도달한 후 일정한 농도를 유지하였고 CA의 생성은 2주일 후부터 관찰되기 시작하여 40 일에 최대치를 나타낸 후 감소하였다. 이것은 약 40 일간에 걸쳐 1,1,1-TCA가 완전히 분해되어 DCA의 새로운 공급이 멈추어진 결과로서 일어난 현상이라 생각된다. 토양 C와 D 반응속도는 늦으나 유사한 결과가 관찰되었으며 토양 E에서는 실험기간 중 반응이 일어나지 않았다.

이상의 결과로부터 분해반응이 일어난 모든 토양에서 1,1,1-TCA → DCA → CA의 동일한 경로로 분해가 일어난 것으로 추정된다.

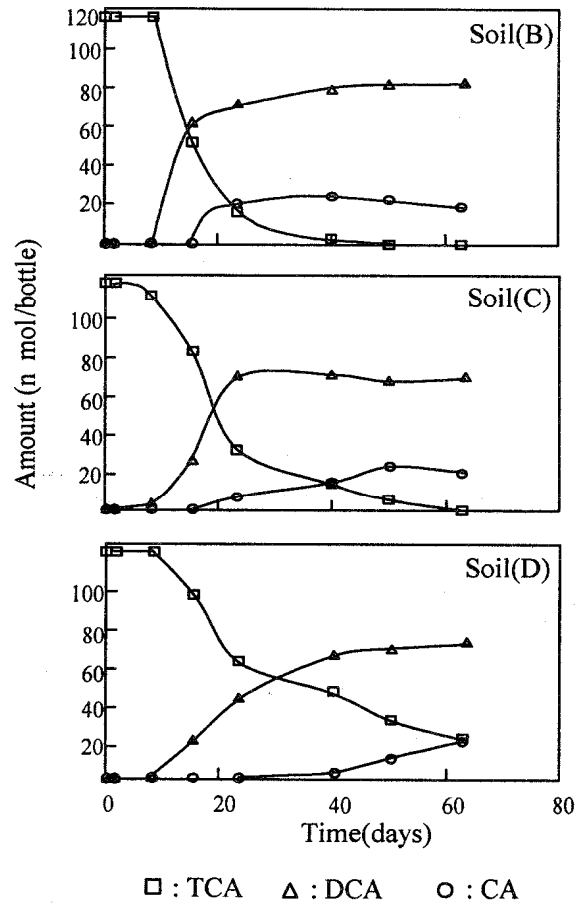


Fig. 4. Degradation of TCA to DCA and CA in various soils.

#### 3.3.2. 1,1,1-TCA의 분해량과 생성량과의 관계

Table 6에 토양미생물에 의한 1,1,1-TCA의 감소량과 DCA 및 CA이 생성량의 경시변화를 나타내었다.

논토양 B에서는 51 일 배양으로 1,1,1-TCA 115n mol이 완전히 분해되었고 DCA와 CA를 합하여 105n mol이 생성되어 1,1,1-TCA첨가량의 약 91%에 해당하는 양이 DCA와 CA로 전환된 것으로 나타났다. 발토양 C와 D도 같은 기간에 1,1,1-TCA의 감소에 따라 78%와 60%가 DCA와 CA로 전환되었다. 실험초기의 16 일 동안 세 토양 모두 1,1,1-TCA의 분해량 대부분에 상당하는 DCA와 CA가 생성되었지만 그 후 손실량이 증가하여 51 일 동안의 손실량은 초기 첨가량의 17-9%가 되

**Table 6.** Material balance and transformation ratio in the degradation experiments.

Time (days)	Soil (B)			Soil (C)			Soil (D)		
	Quantity(n mol)		Ratio* (%)	Quantity(n mol)		Ratio* (%)	Quantity(n mol)		Ratio* (%)
	TCA	DCA+CA		TCA	DCA+CA		TCA	DCA+CA	
0	115	0	0	115	0	0	115	0	0
16	51	61	53	81	28	24	95	18	16
26	16	92	80	32	73	63	61	42	37
41	4	105	91	14	86	75	45	59	51
51	0	105	91	5	90	78	30	69	60

\* means the transformation ratio(DCA+CA) to added TCA

었다. 토양에 흡착한 성분은 분석하였기 때문에 흡착에 의한 손실은 아니며 본 연구에서 관찰되지 않은 다른 반응에 의해 손실이 발생한 것으로 생각된다. 1,1,1-TCA는 비생물학적 반응에 의해 1,1-디클로로에탄(1,1-DCE)과 초산으로 변하는 것이 보고되고 있으나 본 실험에서는 1,1-DCE의 생성은 검출되지 않았다.

한편 Vogel<sup>6</sup>은 생물막법에 의한 1,1,1-TCA 분해 실험에서 분해된 1,1,1-TCA가 거의 같은 양의 DCA로 전환된다는 것과 DCA가 분해되어 CA가 생성되는 것으로 보고하였다. 이것은 본 연구에서 증명된 반응경로가 토양 이외의 다른 환경에서도 나타날 수 있다는 것을 시사한다.

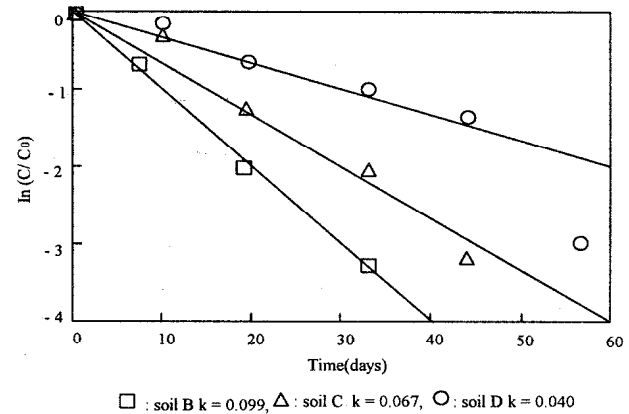
### 3.3.3. 분해속도와 유기탄소량의 관계

1,1,1-TCA 농도의 경시변화를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5로부터 1,1,1-TCA 농도에 관한 1차 반응 분해속도를 구하여 토양 중의 유기탄소량과 분해속도와의 관계를 Fig 6.에 나타내었다.

각 토양의 분해속도상수 k값은 토양 B가 0.099, 토양 C가 0.067, 토양 D가 0.040 day<sup>-1</sup> 이었다. 본 실험조건에서 분해속도를 좌우하는 것은 혐기 및 호기 상태 정도, 유기물과 미생물의 양 등을 생각할 수 있으나 실제 분해속도는 유기탄소량이 많을수록 분해가 빠른 경향을 나타내었다.

분해속도에 관한 연구로 Robert<sup>1</sup>는 일반 토양에서 1,1,1-TCA의 분해속도를 0.003 day<sup>-1</sup>로 보고하였으며 Klecka<sup>2</sup>가 유기탄소량이 적은 대수층의 토양시료에 1,1,1-TCA 100 µg/l를 첨가하여 구한 분해속도상수는 0.014-0.016 day<sup>-1</sup>로 보고되고 있다.

본 실험에서 구한 분해속도는 이들 문헌치에 비해 다소 큰 값이지만 이는 실험에 사용한 토양의 유기탄소량 및 토양 중의 미생물의 차이 때문인 것으로 생각되어진다. 오염물질의 분해속도는 미생물이 토양이나 오염물질에 대한 적응도에 따라 크게 변화할 가능성이 있으나 본 실험에서 얻어진 분해속도는 이러한 변화가 발생하기 이전의 초기값에 해당하는 것으로 사료되며 일반 토양에서도 1,1,1-TCA가 분해될 수 있다는 것을 의미한다.



**Fig. 5.** Biodegradation rate constant(k) of TCA by various soils.

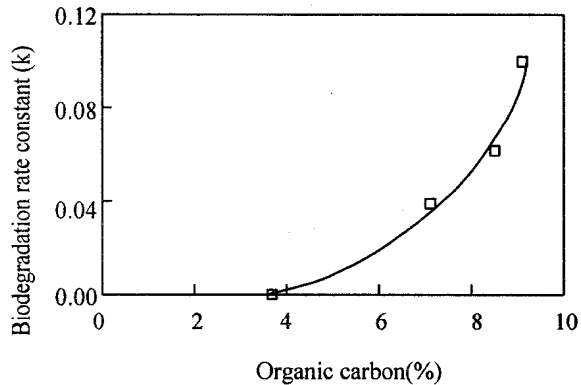


Fig. 6. Relationship between biodegradation rate constant(k) and organic carbon content in soils.

#### 4. 결 론

일반토양에 1,1,1-TCA가 유입된 경우 그 물질이 받게될 변화를 예측하기 위해 논과 밭의 토양에 1,1,1-TCA를 첨가하여 흡착 및 분해특성에 대한 검토를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 동일한 토양에서는 1,1,1-TCA, DCA, CA 각 물질간 흡착량 차이는 적었으며 성상이 서로 다른 토양에서 1,1,1-TCA 흡착은 유기탄소량이 많을 때 흡착량이 증가하는 경향을 나타내었다.

2) 토양 중에서 1,1,1-TCA가 분해되어 DCA, CA가 생성되었으며 토양에 흡착된 양을 포함하여 실험초기에 분해량과 생성량의 물질수지는 거의 일치하였다.

3) 1,1,1-TCA의 분해속도는 논 토양에서 0.099, 밭토양은 0.067과 0.040 day<sup>-1</sup> 이었고 유기탄소량이 많을수록 분해속도가 빠른 경향을 나타내었다

#### 참고문헌

1. P. V. Robert, J. Schreiner, and G. D., Hopkins, *Water Res.*, **1992**, 16, 10258-1035.
2. G. M. Kelcka, S. J. Gonsior, and D. A. Markham, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1990**, 9, 1437-1451.
3. 失木修身, *Bio Industry*, **1990**, 7, 40-47.
4. R. Galli and P. L. McCarty, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1989**, 55, 837-844.
5. F. Parson, G. B. Lage, and R. Rice, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1985**, 4, 739-742.
6. T. M. Vogel, and P. L. McCarty, *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, 21, 1208-1213.
7. 小松俊哉, 挑井清志 *環境工學研究論文集*, **1992**, 29, 255-265.
8. 失口美子, 渡辺 學, 平田一郎, *水質汚濁研究*, **1991**, 14, 479-486.
9. 林山 登, 寺美通徳, 川田邦明, *衛生化學* **1988**, 34, 366-370.
10. 中西成子, 日野陸信, *衛生化學*, **1993**, 39, 26-36
11. 成瀬洋兒, 渡邊正敏, 土山秀樹, 伊藤英一, 失木修身, *水環境學會誌*, **1993**, 16, 346-353.