

국내 A 쓰레기 매립장의 침출수에서 보이는 동위원소 특성

이광식, 김을영*, 신동복**, 유동준*, 염병우**, 고경석**

한국기초과학지원연구원, *농업기반공사 지하수사업처, **한국지질자원연구원 (kslee@kbsi.re.kr)

<요약문>

환경동위원소 기법을 쓰레기 매립장의 침출수 및 주변 지하수에 적용해본 결과 미생물의 활동에 의한 유기물의 분해과정에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 특히 유기물 분해로 생성된 이산화탄소는 일차적으로 침출수의 알칼리도를 높이고 이차적으로 일어나는 이산화탄소의 환원작용에 의하여 메탄가스가 형성되었다. 이러한 과정에서 침출수에 잔류하는 용존무기탄소(DIC)의 탄소 동위원소 조성이 크게 부화되었으며, 아울러 생성된 메탄과의 수소동위원소 교환반응에 의하여 물의 수소 동위원소 조성이 크게 부화되는 특징이 국내에서 처음 관찰되었다.

key word : 환경동위원소, 침출수, 환원작용, 메탄가스, 용존무기탄소

1. 서 언

연구에 이용한 시료를 채취한 A 쓰레기 매립지역은 10여년 전에 쓰레기 매립이 끝나고 현재 복원작업이 이루어지고 있는 곳이다. 매립이 끝난 후 10여년 동안 사후 관리가 이루어져왔으며 향후 10년간 추가적인 관리를 할 목적으로 침출수의 집수 및 하수처리장으로 이송 처리를 하고, 분해작용으로 발생하는 가스를 소각하는 등의 관리 방안이 수립되어 운영되고 있다. 이 연구는 쓰레기 매립 후 복원사업이 진행 중이 매립장에서 쓰레기의 분해가 이루어지는지는 과정을 동위원소 기법으로 알아보기 위하여 수행 되었다.

2. 시료채취 및 분석

매립장 침출수와 주변 지하수 및 하천수 시료를 두 번에 걸쳐 채취하였다. 수소이온농도, 수온 및 전기전도도는 현장에서 측정되었다. 알칼리도는 시료 채취 후 8시간 내에 0.1N HCl을 이용한 적정법으로 측정되었다. 양음이온 분석을 위한 시료는 0.45 μ m 필터를 이용하여 채취한 후 분석 전까지 냉장 보관되었다. 양이온 시료는 보관 전에 질산으로 산처리하였다. 양이온은 AAS, ICP-AES 및 ICP-MS를 이용하여 분석하였고 음이온은 이온크로마토그래프로 분석하였다.

물의 산소 동위원소 분석을 위하여 H₂O-CO₂ 평형법(Epstein and Mayeda, 1953)으로 시료를 준비하였다. 수소동위원소 분석을 위하여 약 3 μ l의 물 시료를 금속아연과 함께 파이레스 유리관에 모은 후

500℃에서 30분간 반응시켜 수소 가스를 발생시켰다. 용존무기탄소(DIC)의 탄소동위원소 분석을 위하여 인산과 마그네틱바를 미리 넣고 진공을 잡은 유리병에 주사기와 0.45 μm 필터를 이용하여 물을 주입한 후 실험실에서 CO₂를 분리하였다. 동위원소 분석은 한국기초과학지원연구원의 안정동위원소 질량분석기(Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer; 영국 VG Isotech 사의 모델 Prism II)로 분석하였다. 산소와 탄소 동위원소의 분석정밀도는 약 ±0.1‰이고 수소 동위원소의 분석정밀도는 약 ±1‰이다.

3. 결과 및 해석

파이퍼다이아그램에서 매립장 침출수와 주변지하수는 서로 다른 화학특성을 보이고 있으며 서로 다른 영역에 도시되고 있다. 침출수들은 주변 지하수에 비하여 전기전도도(1,700~8260 μS/cm)와 알칼리도가(11.5~22.1 meq/l) 매우 높다.

침출수에서는 SO₄와 NO₃ 이온들이 검출되지 않았다. 이는 침출수가 매우 환원된 환경에서 생성되었음을 지시하는 것이다. 이와 같은 현상과 침출수에서 황화가스 냄새가 심하고 메탄가스(CH₄)가 많이 발생하여 소각되고 있는 점을 함께 고려할 때, 침출수에서는 환원전위가 매우 낮은 환경에서 황산염 환원작용(sulfate reduction)과 메탄화작용(methanogenesis)이 동시에 일어나고 있다고 판단된다. 용존유기탄소(DOC)는 산화환원 환경에 따라 여러 가지 반응을 통한 미생물들의 활동으로 용존무기탄소(DIC)로 바뀐다. 이와 같은 여러 반응에 의해 매립장에 매몰된 유기물들의 분해가 진행됨에 따라 침출수의 알칼리도가 증가하게 된다. 황산염의 산소를 이용하여 유기물을 분해하던 박테리아가 황산염을 모두 소진시켜 버리면, 더 이상의 산소 공급원이 없기 때문에 DOC는 스스로 분해되어 이산화탄소와 메탄이 되는 메탄화작용이 일어나게 된다.

순환수에서 기원한 물들은 여러 가지 반응에 참여함에 따라 혼합작용이나 분별작용 등에 의하여 구성 성분인 산소와 수소의 동위원소 조성이 변화하게 된다. 만일 침출수들이 메탄화작용이나 유기물 분해과정에서 만들어진 H₂S와 수소 교환반응을 겪는다면 침출수의 중수소 동위원소 조성이 크게 부화되는 특징을 볼 수 있다.

연구지역에서 채취한 지표수와 지하수들의 산소와 수소 동위원소 조성은 Craig (1961)의 지구순환수선 주변에 잘 도시된다. 그러나 침출수와 일부 지하수의 수소 동위원소 조성은 크게 부화되어 지구순환수선 상부로 크게 편향되어 도시되고 있다. 이러한 현상은 도시폐기물에 많이 포함되어 있는 유기물이 환원환경에서 미생물에 의하여 분해될 때 메탄가스(CH₄)가 생성되기 때문에 나타나는 현상이다(Siegel et al., 1990; Hackley et al., 1996). 물과 메탄가스 사이의 분별계수(10³lnα_{H₂O-CH₄})는 상온에서 100‰ 이상으로 매우 크기 때문에(Richert et al., 1977), 물과 메탄가스가 접촉을 하여 동위원소 분별작용이 일어나게 되면, 메탄에는 가벼운 동위원소가 농집되고 반대로 물에는 무거운 동위원소가 농집되게 된다.

쓰레기 매립장에서 메탄가스가 생성되기 때문에 침출수의 수소 동위원소 조성이 크게 부화되는 현상은 일반적인 지하수에서는 일어나지 않는 현상이기 때문에 침출수가 주변 지하수로 유입되었는지를 평가할 수 있는 좋은 지표가 된다. 중수소가 부화될수록 Craig의 지구순환수선 상부로 분석 자료들이 편향되어 도시되는데 편향되는 정도는 Dansgaard (1964)가 정의한 중수소과잉값(d값=δD-8δ¹⁸O)으로 표시된다. 지구순환수선의 d값은 +10‰이다. 연구지역에서 채취한 하천수와 일반 지하수의 d값은 7.8~14.2‰의 값을 보인다. 반면에 침출수는 16.1~35.4‰로 하천수나 지하수보다는 매우 큰 값을 보인다.

침출수의 DIC의 탄소 동위원소 조성은 +15~21‰로 일반적으로 온대지방에서 C3식물이 부패되어 생성되는 지하수 DIC의 값인 -~20‰보다 크게 부화되어 있다. 이러한 값은 이산화탄소가 환원되어 메탄이 생성되면서 물에 잔류되는 DIC의 탄소 동위원소 조성이 크게 부화된 것임을 지시하는 증거이다.

DIC의 탄소 동위원소 조성과 물의 수소 동위원소 조성을 함께 도시하면 둘 사이에 정(+)의 상관관계를 볼 수 있다. 이것은 이산화탄소의 환원작용에 의한 잔류 DIC의 탄소 동위원소 조성의 부화와 생성된 메탄가스와의 교환반응에 의하여 물의 수소 동위원소 조성이 부화된 특징을 함께 보여주는 것이다.

침출수의 DIC의 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 16.5-21.2‰로 지표수와 주변 지하수와 비교하여 크게 부화되어 있다. 이와 같이 높은 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 가지는 지하수는 일반적인 경우에는 만들어지지 않지만 유기물이 많은 도시폐기물이 매립되어 있는 곳에서는 만들어질 수 있다. 즉 유기물(CH_2O)은 분해되어 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)가 만들어지는데 이 과정에서 ^{12}C 는 CH_4 에 ^{13}C 는 CO_2 에 선택적으로 농축되게 된다. 또한 CO_2 나 HCO_3^- 가 H_2 와 반응하여 CH_4 가 만들어지는 CO_2 환원작용에 의하여 잔류하는 DIC의 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 크게 부화되는 현상이 나타나게 된다.

일반적으로 지하수나 토양수의 DIC는 식물이 분해되어 발생한 CO_2 나 대기에서 유래된 CO_2 가 녹아서 만들어지기 때문에 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 2‰ 이하이다. 만일 매립장 주변의 지하수의 $\delta^{13}\text{C}$ DIC가 이 값보다 높은 경우에는 유기물 함량이 높아서 자체적으로 CO_2 환원작용이 일어났거나 CO_2 환원작용에 의하여 영향을 받은 침출수에 의하여 영향을 받은 것이라 할 수 있다.

DIC의 탄소 동위원소 조성과 물의 d값을 동시에 고려하여 판단할 때 대부분의 지하수는 침출수에 의한 영향을 받지 않았다. 그러나 일부 시료는 침출수에 의한 영향을 상당히 받았다고 판단된다. 이들 지하수의 Cl 함량(137~745 mg/l)과 TDS (290~1880 mg/l)가 다른 시료들보다 상대적으로 훨씬 높은 것이 이점을 지지하고 있다.

DIC 탄소 동위원소 조성과 물 시료의 알칼리도를 함께 도시하면 둘 사이에 좋은 정의 상관관계를 보인다. 매립장에서 미생물에 의한 유기물의 분해가 활발함에 따라 침출수의 알칼리도는 증가하게 되고, 알칼리도가 너무 높아 이산화탄소가 스스로 환원되어 메탄가스가 생성되면 잔류하는 DIC의 탄소 동위원소 조성은 증가하기 때문에 이와 같은 정의 관계는 분해가 왕성하게 일어나는 매립장에서 보여질 수 있는 현상이다.

이 연구에서 메탄가스를 직접 채취하여 동위원소 분석을 실시하지 못하였지만 향후 한구기초과학지원 연구원에 GC-C-IRMS가 도입된다면 메탄의 탄소와 수소 동위원소 조성 분석을 실시할 수 있을 것이다, 만일 이러한 연구가 실시된다면 메탄이 어떤 과정에 의하여 형성되는 지에 대한 과학적인 정보를 얻을 수 있을 것이다.

4. 참고문헌

- Craig, H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Epstein, S. and Mayeda, T. K., 1953, Variation of ^{18}O content of waters from natural sources, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 213-224. Figure captions
- Dansgaard, W., 1964, Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436-468.
- Hackley, K.C., Liu, C.L. and Coleman, D.D., 1996, Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases, *Ground Water*, 34, 827-836.
- Richet, P., Bottinga, Y. and Javoy, M., 1977, A review of H, C, N, O, S, and Cl stable isotope fractionation among gaseous molecules, *Annu. Rev. Earth Planet Sci.*, 5, 65-110.
- Siegel, D.T., Stoner, D., Byrnes, T. and Bennett, P., 1990, A geochemical process approach to identify inorganic and organic ground-water contamination, *Ground Water Management*, Number 2, Fourth National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods, Las Vegas, Nevada, National Groundwater Water Association, Columbus, OH: 1291-1301.