

# PAC 함량에 따른 수용성 벤젠의 흡·탈착 기작 연구

최재우 · 김동주<sup>1)</sup>

## 1. 서 론

토양 내 존재하는 유기 화합물의 운송은 토양에 함유되어 있는 화학물질의 흡착기작에 의해 커다란 영향을 받는다. 복원 기법(Remediation techniques)의 효율을 증대시키기 위해서는 오염물질의 운명(fate)과 이동을 지배하는 기작(mechanism)을 충분히 이해해야만 한다. 유기오염물질의 토양에의 흡착에 관한 많은 연구(Karickhoff, 1984; Ball and Roberts, 1991; Kan et al., 1994; Fu and Tomson, 1994; Kan et al., 1997)가 수행되었으며 다양한 실내 및 현장실험에서 토양과 퇴적물에 흡착된 유기오염물질의 일부분이 탈착 되지 않거나 혹은 매우 느리게 탈착 된다는 것이 많은 연구자들(Steinberg et al., 1987; Brusseau and Rao, 1990; Pignatello, 1990; Pavlostathis and Jaglal, 1991; Pignatello et al., 1993; Pignatello and Xing, 1996)에 의해서 보고된 바 있다. 이러한 흡·탈착 특성들(즉, 비가역성, 시간의존성, 흡·탈착의 이력현상 정도)이 어느 정도 상호연관성이 있으며, 불포화대와 대수층에서의 BTEX와 같은 높은 수용성을 지닌 탄화수소계 화합물의 운명에 중대한 영향을 주는 요소로서 작용하고 있다. 이 중 탈착특성은 sequestration(Steinberg et al., 1987; Pavlostathis and Mathavan, 1992; Scribner et al., 1992; Connaughton et al., 1993; Pignatello et al., 1993; Carroll et al., 1994; McGroddy and Farrington, 1995; Cornelissen et al., 1997; ten Hulscher et al., 1999)과 생분해(Alexander, 1995; Nam and Alexander, 1998; White et al., 1999; Lueking et al., 2000)에 중대한 영향을 줄 수 있는 느린 탈착부분에 대한 비가역적 흡착 크기를 결정하는 가장 중요한 인자 중의 하나가 된다. 배치와 컬럼 연구방법에 근거한 최근 연구에서 토양과 활성탄에 흡착된 수용성 벤젠이 탈착되지 않거나 비가역적 흡착을 보인다고 보고하였다(Kim et al., 2003). First-order kinetics가 발생된다는 가정하에 비가역 흡착상수는 kinetic batch를 통해 얻은 흡착 자료로부터 유도되어질 수 있다(Kim et al., 2004). 이러한 비가역 흡착상수는 생물학적 분해와 유사하게 용질 운송식내에서 액상에서의 질량 손실을 나타내는 항으로 쉽게 통합될 수 있다. 흡착기작에 관한 기존 연구들에 이어, 탈착되지 않는 수용성 벤젠의 탈착에 저항하는 부분( $q_{ir}$ )이 토양 내 실제로 존재하는지와 존재한다면 그 부분의 양이 얼마나 되는지 밝혀내기 위하여 본 연구를 수행하였다. 또한 불안정한 부분의 느린 탈착은 퇴적물 내의 유기물질에 의한 것으로 보고(Di Toro and Horzempa, 1982; Karickhoff et al., 1985; Pignatello and Xing, 1996)한 바 있으므로 기준 토양(사질토양) 내 활성탄소를 첨가함으로써 비평형기작과 2단계 탈착양상을 조사하였다. 이에 본 연구에서는 다양한 양의 활성탄소를 순수 사질토양에 부가함으로써 수용성 벤젠의 탈착에 저항하는 부분과 desorption-site의 불안정한 부분(F)에 대한 탄소의 영향을 조사하는데 초점을 맞추었다.

---

주요어 : 벤젠, 활성탄, 흡·탈착, 비가역 흡착

1) 고려대학교 지구환경과학과

## 2. 연구방법

### 2.1 Sorbents

본 연구에서는 석영 모래가 주된 흡착제로서 사용되었고 수용성 벤젠의 흡·탈착 기작에 대한 탄소의 영향을 조사하기 위해 모래에 활성탄(PAC)을 체계적으로(0, 1, 2, 5, 10% w/w) 추가하였다. 사질 토양은 초기에 0.05%이하의 유기탄소가 포함되어 있었고 이를 완벽하게 제거하기 위해 재차 처리되었다. 2.0-mm sieve(U.S. standard sieve No. 10)를 통해 걸러진 토양을 순차적으로 121°C, 17.6 psi에서 15분 동안 2회에 걸쳐 멸균하였으며(Model HV-110, Hirayama, Saitama, Japan), 105°C에서 24시간동안 건조하였다. PAC(PA-500, Dong-Yang Carbon, Incheon, Korea)의 평균 입경크기는 27 $\mu$ m이며, pH는 6~8, 전기전도도(electrical conductivity)는 100 $\mu$ s/cm로 매우 낮았다.

### 2.2 Sorption batch test

PAC가 첨가되지 않은 토양 시료 한 개와 와 PAC 1, 2, 5, 10%가 포함된 네 개의 토양 시료를 준비하였다. 다양한 PAC 함량을 지닌 평균토와 585ml 벤젠 용액을 테플론으로 밀봉한 5개의 600ml glass flask에 준비하였다. 벤젠의 초기 액상의 농도는 300mg  $\ell^{-1}$ 이었으며 휘발을 최소화하기 위해서 head space의 부피를 5ml이하로 하였다. 토양시료와 수용성 벤젠과의 원활한 흡착반응을 유도하기 위하여 glass flask를 shaking incubator(KMC-1205SW1, Vision Scientific, Bucheon, Korea)에서 140rpm, 30°C로 교반시켰으며, 흡착이 이루어지는 동안 벤젠의 농도를 측정하기 위해 microsyringe를 이용, 5개의 flask에서 정기적으로 3개의 용액시료를 0.5-ml e-tube에 채취하였다. 채취된 시료들은 1분간 1,400rpm으로 원심분리(Model J6-MC, Beckman Coulter, Fullerton, CA, USA)한 후 상층액을 추출하여 수용성 벤젠의 농도를 분석하였다. 흡착시험은 수용액상 벤젠의 농도가 거의 변하지 않는 10일까지 수행되었다.

### 2.3 Desorption batch test

앞서 수행한 10일간의 흡착시험을 통해 수용액상 벤젠 농도가 평형에 도달한 후, 비가역 벤젠의 양을 규명하기 위해 deionized water와 헥산을 이용하여 series dilution desorption essays를 수행하였다. 2일 동안 PAC의 미세 입자를 가라앉힌 후 가능한 범위 내에서 상등액을 제거하였고, 잔류용액의 질량을 측정하였다. 자연상태를 가능한 많이 반영하기 위해 fresh deionized water를 이용하였으며, 현탁액(slurry)을 교반한 후 시료를 추출하여 벤젠 농도를 분석하였고, 상등액을 제거한 후 flask에 deionized water를 다시 제거한 양만큼 채워 넣었다. 휘발에 의한 손실을 방지하기 위하여 제거와 보충에 소요되는 시간을 최소화 하였다. 이 과정은 PAC의 양에 비례하여 총 7~25회에 걸쳐 연속 탈착단계로 반복되었다. Deionized water를 이용한 탈착에서 완전하게 탈착되지 않은 벤젠의 상당량을 제거하기 위해 헥산을 이용한 단계별 탈착과정을 모든 토양시료에 대해 수행하였다. 수용액상 벤젠의 desorption-resistant fraction은 첫 번째 deionized water에 의해 유도되는 탈착과 두 번째

헥산에 의해 유도되는 탈착으로써 결정되어졌다.

### 3. 본 론

#### 3.1 Sorption and desorption

흡·탈착 시험을 통해 얻어진 수용액상 벤젠의 흡착과 탈착량은 Table 1에 나타내었다. 토양 내 PAC 함량이 증가하는 경우, 벤젠흡착은 선형의 형태로 증가하였다. 탈착된 벤젠의 질량을 2가지 다른 reagent에 대해 PAC 함량별로 도시하였다(Fig. 1). 물에 대한 용해도와 비교하여 더 높은 흡착에너지 때문에 PAC 함량이 증가함에 따라 물에 의한 벤젠의 탈착에는 한계가 나타났다. 상대적으로 낮은 PAC 함량(0, 1, 2%)에서 헥산에 의해 적은 양이 탈착되는 것은 쉽게 탈착 가능한 부분은 물에 의해 탈착되어지고 더 많은 에너지를 필요로 하는 부분은 헥산에 의한 탈착이 효과적이라는 사실에 기인된다. 반면 PAC 10%에서 헥산에 의해 많은 양이 탈착되는 것은 물에 대한 벤젠의 제한된 용해도로 인해 물에 의해 유도되는 탈착량이 총 흡착된 질량과 비교하였을 때 적은 양이기 때문에 대부분의 흡착된 벤젠이 헥산에 의해 탈착가능하다는 것으로 설명되어질 수 있다. 물에 의한 1단계 탈착 질량과 헥산에 의한 2단계 탈착 질량이 Fig. 2에 총괄적으로 나타나있다. 물에 의한 탈착이 PAC 함량에 비례하여 증가하였고, PAC 10%에서 점근적으로 최고치에 도달하였다. 헥산은 PAC 함량에 비례하여 선형으로 증가하였다. 이는 탄소함량이 적은 토양의 경우 흡착된 벤젠은 물에 쉽게 용해되고, 반면 용매에 의한 탈착은 5%이상의 PAC 함량에서 우세하다는 것을 나타낸다. 이러한 벤젠의 탈착특성은 활성탄소에 대한 벤젠이 보다 더 높은 결합 에너지를 가지고 있다는 사실에 의해 설명될 수 있다. 그러므로 적은 양의 탄소를 함유한 토양의 경우 물에 의한 탈착은 낮은 결합에너지 때문에 쉽게 이루어질 수 있었다.

#### 3.2 Desorption-resistant fraction

서로 다른 reagent에 대한 비가역 흡착농도( $q_{irr}$ )가 Fig. 3에 나타나 있다. 물에 의한 탈착 일 경우  $q_{irr}$ 은 PAC 함량이 증가함에 따라 극적으로 증가한다. 순수 토양의 경우에도 약  $2.4 \text{ mgg}^{-1}$ 의 벤젠을 비가역적으로 흡착할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이것은 수용액상 벤젠이 적당량의 유기탄소를 포함하고 있는 토양에 투과되는 동안 상당부분이 비가역적으로 흡착될 수 있다는 것을 지시하고 있으며 사질토양을 이용하여 수행된 컬럼실험(Baek et al., 2002)에서 이  $q_{irr}$ 은 수용액상 벤젠의 상당부분이 왜 소멸된 것인지에 대한 명백한 실험적 증거를 제공하고 있다. 물과 헥산에 의한 탈착의 경우, PAC 함량이 커짐에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으나, PAC 5% 이후에는 감소하고 있다. PAC 5%에서 최대값이 나타나는 것은 deionized water와 헥산의 탈착형태 차이, 즉 deionized water에 의한 탈착은 점근적(asymptotic)으로 증가하는 반면 헥산에 의한 탈착은 지수적(exponential) 증가를 나타내는 사실에 의해 설명되어질 수 있다.

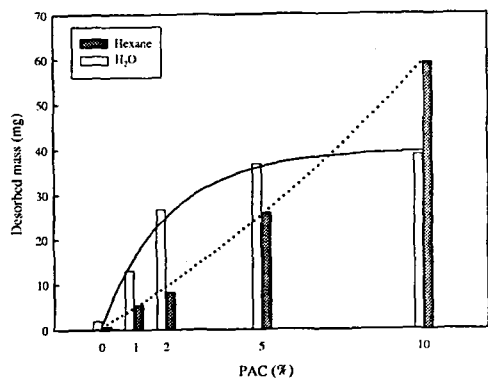


Fig. 1

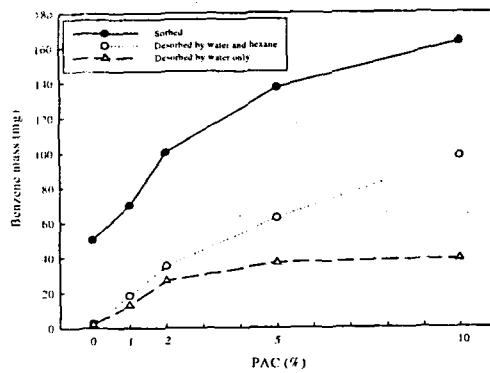


Fig. 2

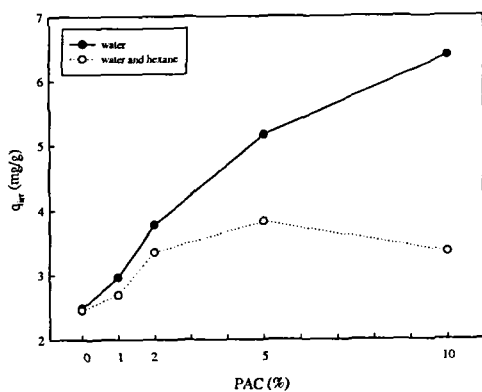


Fig. 3

	PAC 0%	PAC 1%	PAC 2%	PAC 5%	PAC 10%	
$Q_s$ (mg)	50.42	70.13	100.34	137.22	163.24	
$Q_d$ (mg)	H <sub>2</sub> O	1.93	13.02	26.69	36.84	38.77
	Hexane	0.69	5.39	8.37	25.88	59.16
$[Q_d]_{H_2O+Hexane}$ (mg)	2.67	18.42	35.06	62.72	97.92	
$[Q_{irr}]_{H_2O}$ (mg)	48.43	57.11	73.65	100.38	124.47	
$[Q_{irr}]_{H_2O+Hexane}$ (mg)	47.75	51.72	65.28	74.50	65.32	
$[q_{irr}]_{H_2O}$ $\times 10^3 (\mu g/g)$	2.48	2.93	3.78	5.15	6.38	
$[q_{irr}]_{H_2O+Hexane}$ $\times 10^3 (\mu g/g)$	2.45	2.65	3.35	3.82	3.35	

Table 1

$Q_s$  : Sorbed benzene mass

$Q_d$  : Desorbed benzene mass

$Q_{irr}$  : Desorption-resistant benzene mass

$q_{irr}$  : Desorption-resistant fraction