

pH와 염이 Pentachlorophenol의 토양 수착평형에 미치는 영향의 정량적 결정

Quantitative Determination of pH and Salt Effects on the Soil Sorption Equilibrium of Pentachlorophenol (PCP)

오정은(Jeong - Eun Oh)* · 이동수(Dong - Soo Lee)*

요 약 : 본 연구에서는 토양과 화합물 특성에 따른 지하수계에서의 유기오염물질의 거동에 대한 연구의 일환으로 소수성이며 이온화하는 pentachlorophenol (PCP)의 수도권 매립지의 토양 수착 평형에 pH와 염의 농도 변화가 미치는 영향을 밝히고자 하였다. 또한 이 결과를 바탕으로 pH 변화에 따른 PCP의 수착 경향을 예측할 수 있는 모델을 구성하고자 하였다. 실험 결과, pH가 낮을수록 PCP 수착량은 증가하였으며, PCP 수착은 PCP가 이온화하지 않은 형태로 주로 수착되는 것으로 나타났다. pH의 영향을 정량적으로 나타내줄 수 있는 수착 모델을 선형흡착등온식을 기초로 하여 구하였는데 이에 의한 예측값은 pH 3-8의 범위에서 실험값과 잘 일치하였다. 또한 모든 pH에서 염의 첨가는 PCP 수착평형상수를 증가시켰으며 특히 첨가한 염의 농도가 0.1M 이하인 경우가 0.1M 이상일 때보다 염의 농도 증가에 따른 PCP 수착평형상수 증가폭이 더 컸다. 이 때 토양에서의 염의 존재는 PCP의 존재양태에 따라 'salting-out effect' 혹은, PCP^- 와 이온쌍을 이루어 PCP의 토양에서의 수착을 증가시키는 것으로 추정되었다. 수도권 매립지 토양의 pH가 대략 5~8, 지하수내 염도가 ~50 g/L로 다양하게 변화함을 고려할 때 본 실험결과는 pH와 염도에 따라 PCP의 지연지수가 3~550까지 변화할 수 있음을 나타낸다.

Abstract : Laboratory experiments were conducted to study the effects of pH and salt level on the soil sorption equilibrium of pentachlorophenol (PCP) which is hydrophobic and ionogenic. Experimental results indicated that the sorption equilibrium constant (K_p) of PCP increased with decreasing pH. A quantitative sorption model involving linear isotherms was established to predict the pH effect on the PCP sorption equilibrium over the pH range from 3 to 8. The model prediction was in good agreement with the experimental data. Also, the K_p increased with salt concentration over the entire pH range. At added salt levels less than 0.1M, increase in K_p was larger than when the added levels were higher than 0.1M. Salt might increase the PCP sorption by inducing 'salting out-effect' or by forming deprotonated PCP-cation ion pairs such as PCP^-K^+ . Taking the pH range (5-8) and the salt content (up to 50 g/L) in the groundwater of Metropolitan landfill sites into consideration, the results indicated that the retardation factor of PCP in this area might range from 3 to 550 depending upon pH and salt content.

서 론

우리나라에서 가장 많이 사용되고 있는 폐기물 처리 방법인 매립은 2차오염의 잠재적 가능성을 가지고 있다. 특히 이들 매립지에서 발생하는 침출수에는 여러 가지 오염물질이 포함되어 있으며, 이 중 유기오염물질은 물리적, 화학적, 생물적 과정에 의해서 토양 매체와 상호 작용하면서 지하 토양에서 이동 및 분포된다. 따라서 이 오염물질들이 주변에 미칠 수 있는 영향을 평가하기 위해서는 이들이 토양과 지하수계내에서 어떤 특성을 가지고 이동, 변환, 분포하는지를 이해하는 것이 대단히 중요하다. 우리나라에서는 최근에 수도권 매립지 토양을 대상으로 이

루어진 일부 연구(장용철, 1994; 김용인, 1995)들을 제외하면 유기오염물질의 거동에 대한 연구 및 조사는 그 예를 발견하기가 쉽지 않다. 국외에서는 이 분야의 연구가 활발히 진행되어 많은 성과가 축적되어 왔다. 이러한 연구성과에 의하면 오염물질의 토양수착은 우선 오염물질의 특성에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. 지금까지의 연구의 대부분은 이온화 경향이 없는 소수성(hydrophobic) 유기화합물을 중심으로 이루어졌으며, 수착과 오염물질의 소수성의 관계를 밝히고 있다. 그러나 이들의 토양에서의 수착 행태를 모든 소수성 유기오염물질에 적용시킬 수는 없다(Joens *et al.*, 1995; Larry and Barber II., 1994). 예컨대, 특히 매립지 침출수에서 흔히 검출되는 페놀류와 같은 화합물들은 pH에 따라 이온화하는 정도가 바뀌므로 수착평형도 달라지게 된다. 즉, 페놀류의 경우 pH가 유기오염물질의 pK_a 값보

*서울대학교 환경대학원(Graduate School of Environmental Studies, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

다 작을 때는 수착이 증대되고 pKa값보다 클 때는 수착정도가 감소되는 결과를 보인다(Lee *et al.*, 1990; Westall *et al.*, 1985; Stepleton *et al.*, 1994).

수착평형은 또한 토양의 특성에 의해서도 영향을 받는데 토양 유기탄소함량, pH, 염의 농도, 산화환원상태, 토양 광물의 종류 등이 수착에 영향을 미치는 중요한 특성으로 알려져 있다(Schwarzenbach and Gschwend, 1992). 특히 수도권 매립지는 해안 간척지에 조성된 매립지로서 일반적인 내륙 매립지와 비교할 때 염(Salt)의 농도가 상당히 높다는 특징을 가진다. 고농도의 염이 존재하는 경우 수용액내의 유기물질의 활동도가 변화하고 이에 따라 용해도도 변화하게 된다. 이러한 변화는 유기오염물질의 토양에서의 수착과 분배, 이동 등에 영향을 줄 수 있다(Schwarzenbach and Gschwend, 1992).

따라서 본 연구에서는 수도권 매립지 토양을 대상으로 소수성이며 이온화하는 유기오염물질인 PCP의 pH변화에 따른 수착 평형에 대한 조사와 함께 해안 간척지 토양의 특성인 고농도의 염이 수착에 미치는 영향을 정량적으로 밝히고자 하였다.

실험재료 및 방법

대상토양

본 실험대상 토양은 김포에 위치한 수도권 매립지의 3공구에서 약 50 cm의 깊이까지 채취한 토양으로서 풍건시킨 다음 2 mm체로 쳐서 보관하여 사용하였다. 이 토양의 특성은 토양화학분석법(농촌진흥청, 1988)에 따라 구하였으며 그 결과는 Table 1에 요약하였다.

실험방법

수착 평형을 조사하기 위해 회분식 실험을 수행하였다. 회분식 실험용기로서 안쪽이 PTFE막으로 덮인 뚜껑을 가진 20 ml 유리시료병(길이와 직경이 각각 6 cm, 2.5 cm)을 사용하였다. 먼저 수착 평형에 도달하는 시간을 조사하기 위한 실험에서는 이 시료병에 94 µM 농도의 PCP 용액 20 ml와 토양 4 g을 넣고 온도가 27±1°C로 유지되는 항온 교반기에서 3일동안 교반시키면서 일정 시간 마다 시료를 꺼내 수착의 진행을 조사하였다. 교반기에서 꺼낸 시료는 2시간 방치 후 상등액을 PTFE filter (pore diameter 0.45 µ)로 걸러 분석하였다. 한편 pH와 이온세기 변화에 따른 PCP의 수착평형을 조사할 때에는 28~94 µM 농도의 PCP용액으로 수착평형에 도달하기 위한 시간인 24시간동안 교반시켰다. pH는 3~8범위에서 소량의 진한 HCl을 사용하여 조절하였다. 또한 염의 농도 변화에 따른 PCP의 수착평형을 보기 위해서 KCl을 사용하여 농도가 0 M~1.5 M 상승하도록 하

였으며, 이 때 pH는 4와 7.7의 두 경우로 나누어 실험을 수행하였다.

분석기기의 민감도에 따라 수용액상의 PCP는 그 농도가 5 µM 이하일 때는 UV-VIS spectrophotometer(UV-1201, Shimadzu)로 214 nm에서 분석하였으며 그 이상일 때는 fused capillary column(HP-5, 0.2 mm ID×25 m)과 gas chromatograph/FID(Hewlett 5890)로 분석을 병행하였다. GC분석의 경우 Oven 온도는 75°C에서 210°C까지 15°C/min의 속도로 올렸으며 split ratio가 1:25이 되도록 하였다. 이때 정량하기전에 이온화 된 PCP를 중성의 PCP로 바꾸어 분석하기 위해 극소량의 진한 HCl 수용액을 더하여 pH를 3이하로 떨어뜨렸으며 GC로 분석할 때에는 이를 n-Hexane으로 추출한 후(수용액: n-Hexane=3:1, v/v) 분석하였다.

상등액에서의 대표적인 양이온인 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 농도를 측정하기 위해 ICP(Perkin Elmer, Optima 3000)를 사용하였다.

결과 및 고찰

수착평형에 필요한 시간을 결정하기 위하여 94 µM PCP용액을 사용하여 pH 4.4, 5.2, 6.7, 9.6에서 각각 수착실험을 수행하였으며 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 pH 4.4, 5.2, 9.6에서는 24시간이내에 수착평형에 도달하는 것으로 나타났으나, pH 6.7의 경우에는 48시간이내에서는 수착량의 변이가 심하여 수착평형시간을 결정하기가 어려웠다. 본 실험결과는 Shankha *et al.*, (1993)이 PCP 수착 평형이 이틀만에 이루어졌다는 보고와 Stapleton(1994)가 PCP를 24시간과 6개월동안 수착시켰을 때 수착 평형에 별다른 차이를 보이지 않는다는 보고 등과 비슷한 경향을 보인 것으로서 이 결과를 바탕으로 본 연구에서는 수착 평형에 필요한 시간을 24시간으로 결정하였다.

pH가 수착 평형에 미치는 영향

약산이나 약염기성 유기오염물질들은 수용액의 pH에 따라 해리되거나 해리되지 않은 형태로 존재하게 된다. 페놀류와 같이 약산성 물질들은 pH가 증가함에 따라 H⁺를 내놓고 이온화하

Table 1. Physicochemical properties of soil

Parameter	Value
Texture	sand : 24%, clay : 8%, silt : 68%
pH	7.74
CEC	8.4 me/100 g
Organic Carbon	0.23±0.036 (%) [†]

† The error range denotes 95% confidence interval.

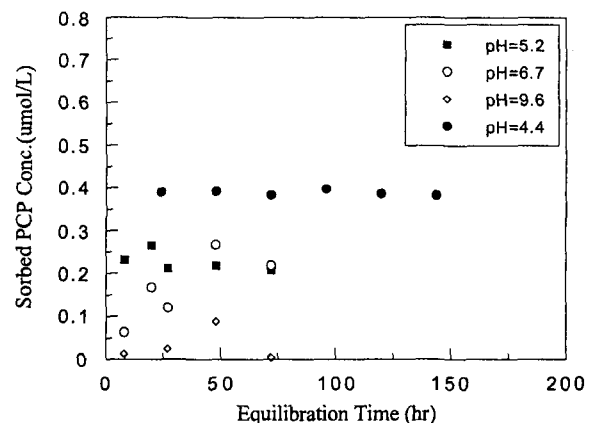


Figure 1. Change in Sorbed Quantity of PCP with Equilibration Time.

게 된다. 이러한 이온화 경향은 특히 pK_a 근처의 pH에서 심하게 변화하는데, 이 이온화 정도에 따라 물에 대한 친화도와 용해도가 바뀌게 되므로 수착평형이 변화한다. 즉 pH가 유기오염물질의 pK_a 값보다 작을 때는 전기적으로 중성이 되므로 물에 대한 친화도가 감소하고, pK_a 값보다 클 때는 이온화가 증대되므로 그 반대현상이 일어날 것으로 예측된다. Figure 2에 나타나 있는 본 실험 결과는 그러한 예측과 잘 부합되고 있다. 이러한 pH의 영향이 PCP의 이온화 경향과 어떠한 상관관계에 있는지를 조사하기 위해 선형흡착등온식을 사용하여 pH변화에 따라 수착평형상수를 구하였으며 이를 Figure 3에 나타내었다. 예측한대로 $pH=pK_a(4.75)$ 부근에서 심한 변화가 나타나고 있는데, 이는 수착평형이 PCP의 이온화 경향과 직접적인 상관성이 있음을 보여주는 결과이다. 또한 위에서 구한 pH변화에 따른 수착평형상수와 해리되지 않는 PCP(PCP⁰)의 분율을 계산하여 Figure 4에 나타내었는데, PCP의 토양에서 수착정도는 PCP⁰ 분율에 따라 직선적으로 증가하고 있으며 이는 PCP⁰의 수착이 PCP의 수착에 크게 기여하고 있음을 의미한다.

PCP 토양 수착 예측 모델

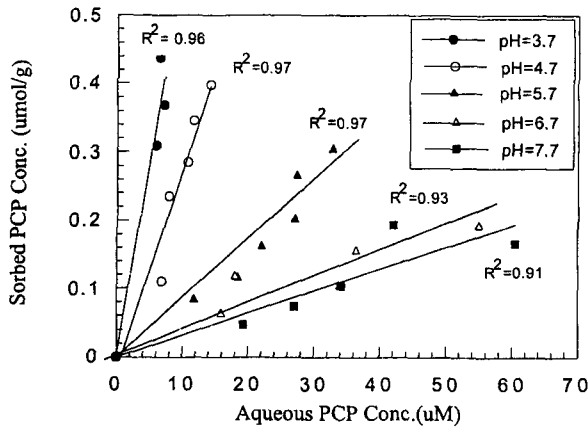


Figure 2. Effect of pH on PCP Sorption Equilibrium ($[KCl]_{added}=0.1 M$).

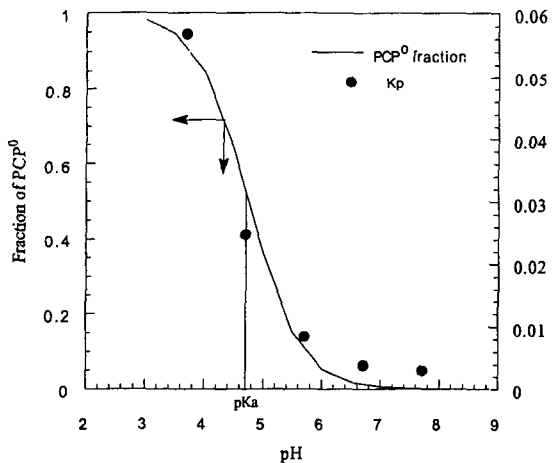


Figure 3. Change in K_p and PCP⁰ with pH ($[KCl]_{added}=0.1 M$).

pH변화에 따른 PCP 토양 수착을 예측하기 위해 배경 염의 농도가 0.14 M인 경우의 실험 결과로 모델을 구성하였다. 먼저 각각의 수착 평형은 선형흡착등온식에 의해 잘 설명이 될 수 있으므로 토양에서의 PCP 수착은 아래의 식처럼 나타낼 수 있다.

$$Q_{pcp^-} = K_{p_{pcp^-}} \cdot C_{e_{pcp^-}} \quad (1)$$

$$Q_{pcp^0} = K_{p_{pcp^0}} \cdot C_{e_{pcp^0}} \quad (2)$$

$$Q_{pcp}^{tot} = Q_{pcp^0} + Q_{pcp^-} \quad (3)$$

여기서 Q_{pcp^0} 와 Q_{pcp^-} 는 각각 해리되지 않은 PCP(PCP⁰)와 해리된 PCP(PCP⁻)의 토양에서의 수착량이며, Q_{pcp}^{tot} 는 PCP의 전체 수착량을 나타낸다. 또한 $K_{p_{pcp^0}}$ 와 $K_{p_{pcp^-}}$ 는 PCP⁰와 PCP⁻의 수착 평형상수이며 $C_{e_{pcp^0}}$ 와 $C_{e_{pcp^-}}$ 는 각각 평형상태에서의 수용액에서의 PCP와 PCP⁻의 농도이다. 여기서 평형상태의 PCP⁰와 PCP⁻ 농도는 용액의 pH와 pK_a 의 관계로부터 찾을 수 있다.

$$C_{e_{pcp^-}} = \frac{C_{e_{tot}}}{(1 + 10^{pH-pK_a})} = (1 - \alpha) \cdot C_{e_{tot}} \quad (4)$$

$$C_{e_{pcp^0}} = \alpha \cdot C_{e_{tot}} \quad (5)$$

여기서 K_a 는 PCP의 산해리평형상수이다.

$$\alpha(\text{PCP}^0 \text{ 분율}) = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

따라서, PCP의 토양에서의 수착량은 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Q_{pcp}^{tot} &= K_{p_{pcp^0}} \cdot C_{e_{pcp^0}} + K_{p_{pcp^-}} \cdot C_{e_{pcp^-}} \\ &= K_{p_{pcp^0}} \cdot \alpha \cdot C_{e_{tot}} + K_{p_{pcp^-}} \cdot (1 - \alpha) \cdot C_{e_{tot}} \\ &= [K_{p_{pcp^0}} \cdot \alpha + K_{p_{pcp^-}} \cdot (1 - \alpha)] \cdot C_{e_{tot}} \\ &= [K_{p_{pcp^0}} \cdot \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_a}} + K_{p_{pcp^-}} \cdot \frac{10^{pH-pK_a}}{1 + 10^{pH-pK_a}}] \cdot C_{e_{tot}} \quad (6) \end{aligned}$$

위 식을 이용하여 임의의 pH에서의 PCP의 토양 수착평형상수를 예측하기 위해서는 $K_{p_{pcp^0}}$ 와 $K_{p_{pcp^-}}$ 를 구해야 한다. pH가 3.7인 경우 PCP가 약 8%정도만이 해리되므로 PCP에 의한 수착은 무

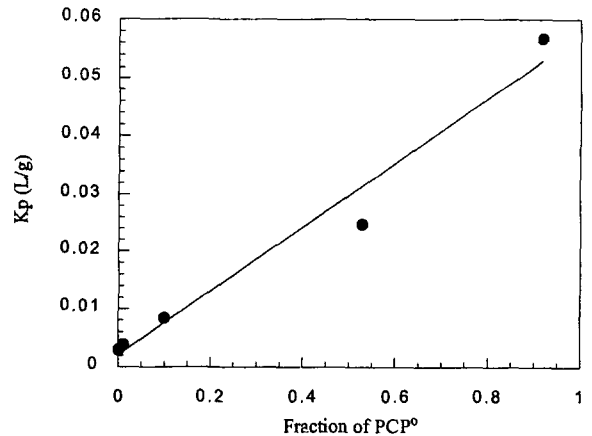


Figure 4. Correlation in K_p with PCP⁰ fraction ($[KCl]_{added}=0.1 M$).

시할 수 있는 것으로 가정하면, 이 때 얻어진 K_p 값을 $K_{p_{pcpo}}$ 로 사용할 수 있다. 마찬가지로 pH가 7.7인 경우 PCP가 약 98%정도 해리되었으므로 PCP⁰에 의한 수착은 무시하고 이 때의 K_p 값을 $K_{p_{pcp^-}}$ 로 사용할 수 있다. 이러한 가정하에 구한 결과 $K_{p_{pcpo}}$ 와 $K_{p_{pcp^-}}$ 는 각각 0.0492, 0.0028(L/g)이었으며 따라서 pH의 변화에 따른 수착은 식 (7)과 같이 나타내진다.

$$K_{p_{pcp}}^{\text{tot}} = K_{p_{pcpo}} \cdot \alpha + K_{p_{pcp^-}} \cdot (1 - \alpha) \\ = [0.0492 \cdot \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - 4.75}} + 0.0028 \cdot \frac{10^{\text{pH} - 4.75}}{1 + 10^{\text{pH} - 4.75}}] \quad (7)$$

식 (7)을 이용하여 pH가 4~7에서의 수착평형상수를 예측하고 실제 측정값과 서로 비교한 결과를 Figure 5에 나타냈는데, 예측값과 실험값이 서로 잘 일치함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 pH에 따라 변하는 PCP의 전체 수착량은 수착된 PCP⁰와 PCP⁻ 각각의 합으로 나타낼 수 있음을 보여준다.

염이 PCP 수착에 미치는 영향

수용액 중의 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 와 같은 이온종들은 일반적으로 비극성 유기화합물의 활동도를 증가시킴으로써 이들 화합물들의 물에서의 용해도를 감소시키게 되는데 이러한 현상은 일반적으로 'salting out'이라고 한다(Schwarzenbach and Gschwend, 1992). 이 현상은 물속에 존재하는 이온들이 물과 단단하게 결합하여 수화껍질(Hydration shell)을 만들게 되는데 여기에 사용된 물분자들은 이온과 결합하고 있기 때문에 비극성 화합물들을 용해시키는데 효율적으로 사용되지 못하게 된다. 결과적으로 수용액에 더 많은 염이 첨가될수록 유기화합물을 녹이는데 사용될 수 있는 물분자의 공간(cavity)이 줄어들게 된다. 즉 수용액 상의 염은 salting-out effect를 통해서 화합물의 용해도를 감소시키게 되며 용해도의 감소는 화합물의 수착을 증가시키게 된다. 이러한 염에 의한 영향을 정량적으로 다루기 위해 Setschenow 상수인 K^s 를 아래의 식 (8)로부터 구할 수 있다(Schwarzenbach and Gschwend, 1992).

$$\log K_{\text{om, salt}} = \log K_{\text{om}} + aK^s \cdot [\text{salt}]_i \quad (8)$$

여기에서 $K_{\text{om, salt}}$ 는 수용액이 염을 포함할 때의 토양유기물에

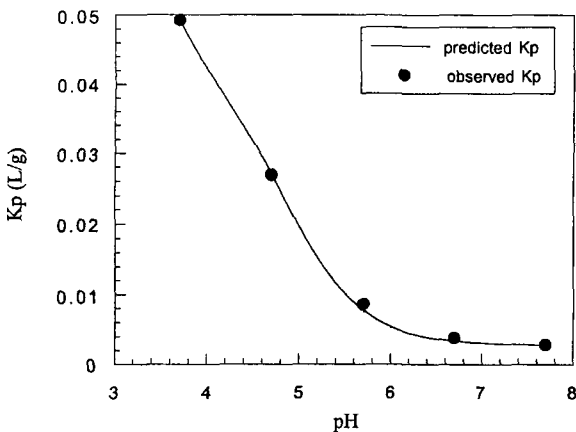


Figure 5. Comparison of observed K_p with predicted K_p ($[\text{KCl}]_{\text{added}} = 0.1 \text{ M}$).

서의 수착평형상수이며 K_{om} 은 염이 존재하지 않을 때의 토양 유기물과 수용액에서의 수착평형상수이다. 또한 a 는 용해도가 수착평형상수에 미치는 민감도를 나타내주는 상수로서 일반적으로 실험을 통해 결정되며 $[\text{salt}]_i$ 는 수용액에서 존재하는 모든 염의 몰농도의 합이다.

실험 결과 pH 4와 7.7인 경우 전 농도범위에서의 평균적인 각각의 aK^s 값은 대략 0.93과 0.24로서 해리되지 않은 PCP가 PCP⁻에 비해 더 민감하게 염의 영향을 받는 것으로 나타났다. 그러나 Figure 6와 Figure 7에 나타난 바와 같이 해리되지 않은 PCP의 경우에는 같은 pH내에서도 aK^s 값이 일정하지 않았으며 더해진 염의 농도가 0.1 M인 점을 경계로 서로 다른 값을 가지는 것으로 나타났는데 반해 해리된 PCP의 경우에는 거의 일정한 aK^s 값을 가지는 것으로 보인다. 즉 pH가 4인 경우 염의 농도범위에 따른 aK^s 값은 각각 6.72, 0.53으로 농도범위에 따라 차이가 많이 났으며 pH가 7.7인 경우는 0.24로 거의 일정한 값을 가진다. 이 결과에 따르면 해리되지 않은 PCP에 대한 'salting-out effect'는 염의 첨가량에 따라 선형적으로 증가하다가 염의 농도가 어느 값 이상이 되면 그 증가경향이 둔화됨을 보여주지만 이온화된 PCP는 그러한 둔화가 관찰되지 않는다.

이러한 염의 영향을 용해도의 변화와 상관짓기 위해서는 염

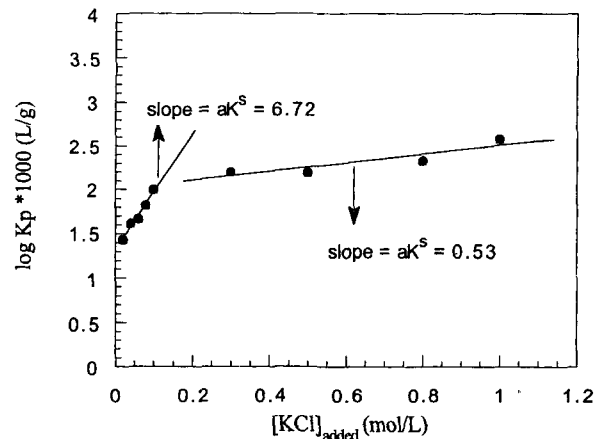


Figure 6. Setschenow constant of PCP at pH=4.0.

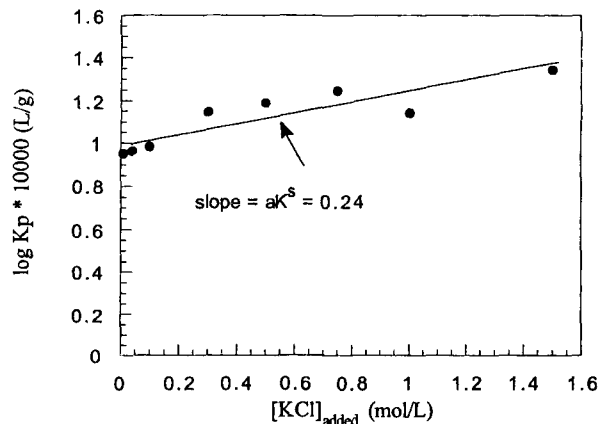


Figure 7. Setschenow constant of PCP at pH=7.7.

의 첨가에 따른 PCP 용해도의 변화를 살펴볼 필요가 있다. pH에 따른 PCP 용해도의 변화는 Stapleton, *et al.*,(1994)이 보고한 식 (9)를 사용하면 아래와 같다.

$$S_{pcp} = S_{pcpo}(1 + 10^{pH-pK_a}) \quad (9)$$

여기서 S_{pcp} 는 PCP와 PCP^o를 모두 합한 수용액상에서의 PCP 용해도를 말하며 S_{pcpo} 는 Valsaraj *et al.*,(1991)이 보고한대로 pH가 2.5일 때 30 μM을 사용하였다. 다음으로 염의 첨가에 따른 용해도 변화는 식 (10)에 의거하여 구하였다(Lyman *et al.*, 1982).

$$\log \frac{S_{salt}}{S_0} = -K^S[salt] \quad (10)$$

이 때 비극성 방향족 탄화수소인 경우 a값은 0.9~1이므로 여기서는 a값을 1로 가정하여 K^S값을 구하였다. 위 식 (9), (10)에 따르면 염의 농도에 따른 용해도 변화는 Figure 8에 나타난 바와 같이 변할 것으로 예측되는데 염의 농도가 증가할수록 용해도가 감소함을 볼 수 있고, 특히 pH가 4인 경우 염의 농도 증가에 따른 용해도의 감소가 급격하게 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 염의 농도가 수착평형상수에 미치는 영향을 염의 농도에 따른 용해도의 변화로써 설명이 가능하게 되는데 이를 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 pH변화에 관계없이 모두 음의 상관관계를 나타내는데 이는 염의 증가에 따른 용해도 감소가 PCP 수착평형상수 증가를 가져옴을 의미하는 결과이다.

그러나 Figure 9에서 나타나듯이 pH 4인 경우 염의 농도가 어느 이상이 되면 'salting out-effect'가 현저하게 둔화됨을 보이나 pH 7.7인 경우는 선형적으로 변화한다. 이러한 사실은 PCP가 거의 이온화 된 상태에서는 이온화되지 않은 경우와는 달리 상대적으로 약한 'salting out-effect'가 지속적으로 나타나거나 'salting-out effect' 외에도 다른 인자들이 영향을 미칠수가 있음을 시사한다. PCP가 완전히 이온화한 상태에서의 토양에서의 수착은 이온과의 결합, 토양-용액의 pH, 토양의 표면 전하, 및 양이온 조성 등에 영향을 받는데(Lee *et al.*,1990) 본 실험에서는 이 중

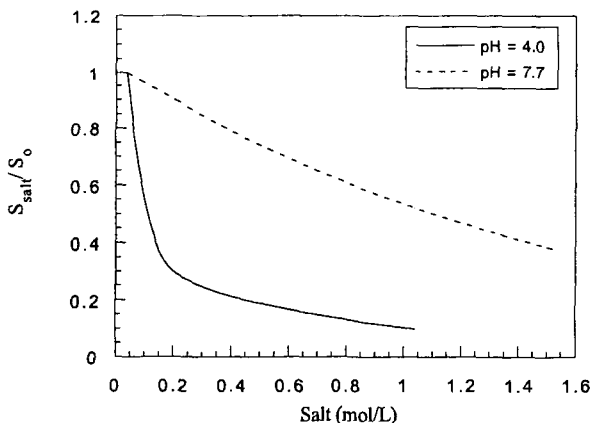


Figure 8. Change in PCP solubility as a function of salt concentration ([background salt]_{pH=3.7}=0.06 M, [background salt]_{pH=7.7}=0.05 M).

에서도 첨가된 KCl로 인해 해리된 PCP(PCP⁻)와 K⁺이온이 결합하여 이온쌍 (PCPK⁺)을 이루기 때문에 염의 농도가 증가할수록 PCP 수착이 증가할 가능성이 있을 것으로 보인다. 이러한 가능성을 확인하기 위해 토양에 KCl을 0.1 M 첨가한 후 pH 3.7과 7.7에서 각각 다시 PCP를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우로 나누어 상등액에서의 주 양이온인 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 농도를 측정하여 Table 2에 요약 비교하였다. 95% 신뢰도로 T-test를 한 결과, pH 3.7에서 PCP의 첨가는 양이온들의 농도에 있어서 통계적으로 유의한 차이를 만들어내지 않았으나 pH 7.7에서는 K⁺를 제외한 양이온의 농도에 차이를 만들어 내었다. 즉, pH가 3.7인 경우는 PCP 첨가유무에 관계없이 별 차가 없었는데 pH가 7.7인 경우는 PCP를 첨가한 경우가 PCP를 첨가하지 않은 경우에 비해 상등액에서의 양이온 양이 작은 것으로 나타났다. 한편, K⁺의 경우는 통계적으로 볼 때 어느 경우든 PCP의 첨가에 의한 영향이 없는 것으로 나타났는데, 이는 첨가한 KCl의 농도(0.1 M)가 PCP의 농도에 비해 너무 높아 유의한 차이를 만들어내기 어렵기 때문인 것으로 보인다. 이러한 결과는 pH가 7.7일 때 PCP의 토양에서의 수착은 salting-out effect 외에도 양이온과의 결합으로 인한 수착평형상수의 증가 가능성도 추정할 수 있음을 시사한다.

결론

본 연구에서는 pH와 염의 농도 변화에 따른 PCP의 수착 평형의 변화를 정량적으로 설명하고자 하였다.

pH가 낮을수록 PCP 수착량은 증가하였으며, PCP 수착은 PCP가 이온화하지 않은 형태로 주로 수착되었다. pH의 영향을

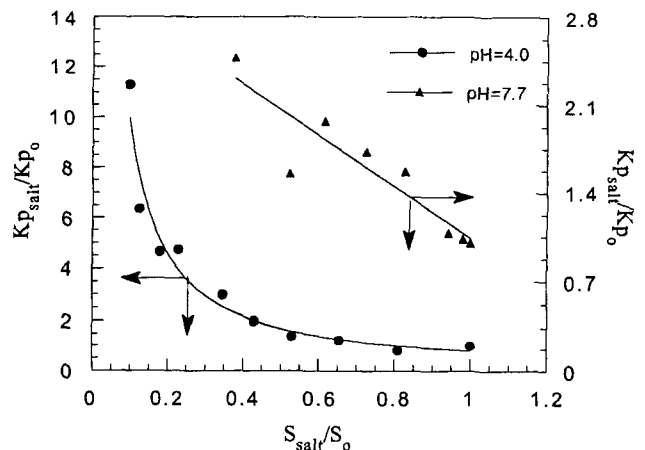


Figure 9. Correlation of S_{salt}/S_0 with Kp_{salt}/Kp_0 .

Table 2. Aqueous phase cation concentration (mg/L)

cation	pH=3.7		pH=7.7	
	w/o PCP	with PCP	w/o PCP	with PCP
K ⁺	3625±19	3670±12	3693±162	3540±46
Na ⁺	1030±16	1046±20	1065±57	1012±11
Mg ²⁺	146±1.8	146±1.6	102±27	97±1.1
Ca ²⁺	100±2.1	98±0.8	41±1.1	38±1.2

정량적으로 나타내줄 수 있는 수착모델을 선형흡착등온식을 기초로 하여 구하였는데, 이에 의한 예측값은 실험값과 잘 일치하였다.

모든 pH에서 염의 첨가는 PCP 수착평형상수를 증가시켰으며 특히 첨가한 염의 농도가 0.1M이하인 경우가 0.1M이상일 때보다 염의 농도 증가에 따른 PCP 수착평형상수 변화폭이 더 컸다. 또한 토양에서의 염의 존재는 PCP의 존재양태에 따라 'salting-out effect' 혹은, PCP와 이온쌍을 이루어 PCP의 토양에서의 수착을 증가시키는 것으로 추정된다.

수도권 매립지 토양의 pH가 대략 5~8이며, 지하수내 염도가 ~50 g/L로 다양하게 변화함을 고려할 때, 본 실험결과는 pH와 염도에 따라 PCP의 지연지수가 대략 3~550정도까지 변화할 수 있음을 나타낸다.

사 사

이 연구는 서울대학교 발전기금과 두산그룹 재단법인 연강재단의 지원에 의한 연구결과이므로 감사드립니다.

참고문헌

- 김용인, 이동수, 오정은, 1995, 염도가 페놀 디클로로페놀의 수착평형에 미치는 영향, 환경논총, 23, p. 123-132.
장용철, 1994, 김포매립지 토양에서 페놀의 흡착 및 이동지연, 서울대학교 환경 대학원 석사학위논문.
토양화학분석법, 1988, 농촌진흥청, 농업기술연구소.

- Joens, J. A. *et al.*, 1995, Ionic strength and buffer effects in the elimination reaction of 1,1,2,2-tetrachloroethane, *Wat. Res.*, 29(8), p. 1924-1928..
Larry, B. and Barber, II., 1994, Sorption of chlorobenzenes to cape cod aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 28(5), p. 890-897.
Lee, L. S., Rao, P. S., Nkedi-Kizza, P., and Delpino, J. J., 1990, Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of PCP in octanol-water and soil-water system, *Environ. Sci. Technol.*, 24(5), p. 654-661.
Lyman, W. J., Reehl, W. F., and Rosenblatt, D. H., 1982, *Handbook of chemical property estimation methods*, New York, McGraw-Hill.
Schellenberg, K., Leuenberger, C. and Schwarzenbach, R. P., 1984, Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials, *Environ. Sci. Technol.*, 18, p. 652-657.
Schwarzenbach, R. P. and Gschwend, P. M., 1992, *Environmental organic chemistry*, New York, John Wiley & Sons.
Stepleton, M. G., Sparks, D. L. and Dentel, S. K., 1994, Sorption of pentachlorophenol to HDTMA-Clay as a function of ionic strength and pH, *Environ. Sci. Technol.*, 28, p. 2330-2335.
Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J. and Lu, X. Y., 1991, *Sep. Sci. Technol.*, 26, p. 529-538.
Westall, J. C., Leuenberger, C. and Schwarzenbach, R. P., 1985, Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenol, *Environ. Sci. Technol.*, 19(2), p. 193-198.