

NAPL-물 계면에서 Langmuir형 흡착특성을 보이는 계면추적자(CPC) 의 다공성 균질매질내 이동특성

김 헌 기 · 문 희 수* · 이 상 훈**

한림대학교 환경학과 · *연세대학교 지구시스템과학과 · **가톨릭대학교 생명과학부

Transport behavior of a surfactant tracer(CPC) with Langmuir type adsorption isotherm on NAPL-water interface in a homogeneous porous medium

Heonki Kim · Hi-Soo Moon* · Sanghoon Lee**

Dept. of Environmental Science, Hallym University

**Dept. of Earth System Science, Yonsei University*

***Division of Life Sciences, Catholic University of Korea*

ABSTRACT

It has been known that nonlinear characteristics of sorption affect the transport behavior of water soluble pollutants in soils. However detailed experimental studies have not been performed to verify the effect of non-linearity of adsorption isotherm on transport of chemicals in porous media. In this research, the distortion of breakthrough curves of a cationic surfactant (cetylpyridinium chloride, CPC) in a engineered stainless steel column packed with glass beads were investigated. Glass beads with about 110 μm diameter coated with a thin *n*-decane film were used as the media providing the sorption surface for CPC. The CPC adsorption isotherm on the surface of *n*-decane from aqueous solution was a typical Langmuir type. The breakthrough curve of CPC using step input showed a late breakthrough on the front side and early breakthrough on the back side accordance to the shape of the isotherm. The retardation factor of CPC was found to be a strong function of the input concentration, which also a manifestation of the non-linearity of the isotherm. The retardation factors for the CPC with step input agreed with those of pulse input that the maximum concentrations are controlled to be the same as the step input concentrations. This results support the validity of the unproven field practices of using hydrogeotracers with non-linear adsorption isotherms to determine the hydrogeological parameters, e.g., NAPL saturation, air-water or NAPL-water interfacial areas,

Key words : tracer, nonlinear isotherm, breakthrough curves, NAPL, column study

요 약 문

피흡착체에 대하여 곡선형 흡착등온곡선을 가지는 흡착체가 토양내 수용액상에서 이동할 때 직선형 흡착등온곡선을 가지는 흡착체와 다른 유동특성을 보인다는 사실은 널리 알려져 있다. 그러나 실험적으로 이와 같은 특성이 정밀하게 연구된 바는 그리 많지 않으며 특히 NAPLs(Non-Aqueous Phase Liquids)로서 오염된 지역의 NAPLs의 양과 미시적인 분포를 알아내기 위하여 사용되는 수리지질학적 추적자 기법에 대하여는 거의 실험된 바가 없다. 본 연구는 NAPL과 수용액간의 비계면적을 측정하기 위하여 사용되는 양이온계 계면활성제 (계면추적자), cetylpyridinium chloride (CPC)가 미세한 유리구슬로 충전된 스테인레스 컬럼내부를 통과하며 보이는 파과특성을 분석하였다. 유리구슬의 평균직경은 110 μ m 였으며, 구슬의 표면은 *n*-decane의 얇은 막으로서 도포되어 있다. CPC는 유동하며 *n*-decane과 수용액의 계면에 흡착하게 되며, 실험결과 전형적인 Langmuir type의 흡착 특성을 보이는 것으로 나타났다. 앞부분과 뒷부분의 파과곡선은 각기 현저히 다른 양상을 보이며 이는 흡착등온곡선의 비직선적인 성격때문인 것으로 풀이된다. 또한 CPC의 지체상수는 CPC의 농도와 밀접한 함수관계가 있는 것으로 풀이된다. 또한 CPC의 지체상수는 CPC의 농도와 밀접한 함수관계가 있는 것으로 밝혀졌다. 컬럼에 투입되는 CPC가 pulse input일 때의 지체상수는 pulse input의 파과곡선상 나타나는 최대농도를 input 농도로서 사용한 step input시의 지체상수와 일치하였다. 이 결과는 수리지질학적 특성치를 알아내기 위하여 최근 들어 활발히 개발되고 있는 추적자 기법을 적용하는데 있어서 일반적으로 통용되는 가정을 실험적으로 증명하였다는 데 그 의의가 있다.

주제어 : 흡착등온곡선, 파과곡선, 추적자, NAPLs, 컬럼실험

1. 서 론

물과 서로 섞이지 아니하는 유기물질, 즉 NAPL(Non-Aqueous Phase Liquids)로서 오염된 토양이나 대수층을 복원하려는 여러 가지 기술들이 개발되고 있다. 이와 같은 기술들이 적절하게 적용되어 기대하는 효과를 얻기 위하여 무엇보다도 오염된 현장을 정확하게 조사하여 오염물질의 종류, 오염의 정도(양) 및 오염물질의 거시적 또는 미시적 분포에 대한 정보가 필요하다. 오염물질의 양(또는 부피)을 측정하는 여러 가지 기법들 중에서 최근에 개발된 분배추적자 기법(partitioning tracer technique)은 1995년에 처음 개발되어¹⁾ 현재 오염현장의 사전 조사를 위한 표준방법화 되어 세계적으로 광범위하게 사용되고 있다²⁾. 또한 오염물질(NAPL)이 분포되어 있는 정도를 토양입자의 스케일에서 측정하는 계면추적자 기법

(interfacial tracer technique)도 현재 분배추적자 기법과 함께 현장에서 그 사용빈도가 증가하고 있다³⁻⁶⁾. 이와 같은 반응형 추적자 기법(reactive tracer techniques)은 수리지질학에 있어서 전통적으로 사용되어온 비반응형 추적자 기법(non-reactive tracer techniques, 예 : chloride, bromide, pentafluorobenzoic acid)과는 구분된다. 비반응형 추적자 기법은 주로 토양 또는 대수층에서 토양수나 지하수의 유동속도나 유동방향등을 측정하는 데 쓰이는데 비하여⁷⁻⁸⁾ 반응형 추적자는 토양이나 대수층의 물리적인 상태(예 : NAPL의 양, 분포, 토양수분의 양, 토양개스의 분포)를 측정하는데 사용된다.

토양이나 대수층에 포함된 NAPL의 물리적 인자들을 측정하기 위하여 사용되는 반응형 수용액상 추적자 기법은 추적자로 사용되는 물질의 토양수 또는 지하수의 이동속도에 대한 비율로서 표현되는 지체상수

(Retardation factor)를 실험적으로 측정하여 이동중 지체가 되는 요소를 정량화 하는 기법이다. 이에 반하여 개스상 추적자 기법은 토양에 국한하여 사용되며 토양개스를 인위적으로 이동시키는 과정에서 개스상 물질(추적자)를 주입하여 토양개스자체의 이동속도와 추적자의 이동속도의 비율, 즉 지체상수를 측정하여 추적자의 이동을 느리게 하는 물리적 요인 (예 : 토양 수분, 토양에 포함된 NAPL의 양)을 정량화 한다⁹⁻¹¹. 추적자가 수용액 또는 개스중에서 이동할 때 지체현상이 발생하는 정도는 크게 두 가지 요인에 의하여 영향을 받는데, 첫째는 추적자를 흡착하거나 분배시키는 물리량이고 둘째는 토양 내 흡착(또는 분배) domain에 대한 추적자의 흡착상수(또는 분배상수)이다. 만일 흡착상수(분배상수)가 추적자의 농도와 무관할 경우에는 지체상수에 근거하여 해당 물리량을 계산하는 데 문제가 없으나 흡착(분배)상수가 농도에 대한 함수로서 표현될 때, 예를 들어 Langmuir 나 Freundlich type의 흡착등온곡선을 가질 때에는 지체상수가 추적자 농도에 대한 함수가 된다¹². 이와 같은 현상은 추적자로서 인위적으로 토양환경에 투입된 물질뿐 아니라 일반적인 용해성 오염물질의 유동현상에도 많이 나타난다. 오염토양 또는 대수층에 있어서 수용성 또는 개스상에 분포하는 오염물질이 해당 토양에 대하여 비직선형 흡착등온곡선을 나타낼 때 특정거리를 이동하는데 소요되는 시간은 해당 물질의 농도에 크게 영향을 받을 수 있다. 예를 들어 Langmuir type의 흡착등온곡선을 갖는 어떤 오염물질은 낮은 농도에서는 상대적으로 수용액상 농도에 비하여 흡착농도가 크게되고 따라서 지체상수가 커지나 높은 농도에서는 비교적 적게 흡착하고 결과적으로 이동속도가 빨라지게 된다.

비직선형 흡착(분배)등온곡선은 지체상수에만 영향을 미칠 뿐 아니라 토양(또는 대수층)내에서 해당 오염물질이 이동하는 특성에서 깊은 영향을 미친다. 예를 들어 Langmuir type의 흡착등온곡선을 가지는 물질은 예상보다 늦게 파과하고 최대농도에 일찍 도달하며(self-sharpening effect) 오염물질의 통과가 끝날 때 최대농도로부터 농도가 감소하는 시점이 빠르고 반면에 상당히 오랫동안 토양에 낮은 농도로 잔류하여

파과곡선상 긴 tail을 보이는 현상(self-broadening effect)를 보인다. 이와 같은 효과는 토양 또는 대수층에서 오염물질의 이동현상을 규명하고 이동시간을 예측하는데 있어서 매우 중요한 요소이다.

본 연구에서는 NAPL-수용액간 비계면적(NAPL-water specific interfacial area)를 측정하기 위하여 사용되는 계면활성제(계면추적자)의 파과 특성을 위해 기술한 여러 가지 비직선형 흡착등온곡선이 야기하는 특성에 비추어 해석한다. 물과 NAPL(본 연구에서는 *n*-decane)의 계면에 전형적인 Langmuir type의 흡착형태를 보이는 계면활성제를 이용함으로써 투입농도와 지체상수와의 관계, 파과가 시작되는 부분과 파과가 끝나는 부분의 파과곡선의 형태변화를 살펴보고 마지막으로 step input 일 때와 pulse input의 형태로서 본 추적자가 투입되었을 때의 지체상수의 변화를 살펴봄으로써 비선형흡착곡선을 가지는 추적자가 pulse input으로 사용되었을 때 통상 파과곡선의 최대농도를 평균농도로서 사용하는 기법의 신뢰성을 실험적으로 검증한다.

2. 이 론

2.1 지체상수의 결정

파과곡선에 의거한 지체상수의 결정은 step input 일 때와 pulse input일 때 각각 다르게 계산된다. 본 연구에서는 두 가지 input의 형태가 모두 사용되었으며 두 경우에 대하여 지체상수는 다음과 같이 결정되었다. 먼저 step input일 때, 유출액에 포함된 추적자의 농도가 궁극적으로 유입액의 농도와 같아지는 파과 시작부분에 대한 지체상수는¹³;

$$R_t = \frac{\int_0^{\infty} [1 - \frac{C(t)}{C_0}] dt}{\int_0^{\infty} [1 - \frac{C_n(t)}{C_n^0}] dt} \quad (1)$$

그리고 pulse input 일 때 전체 파과곡선에 대한 지체상수는¹⁴;

$$R_i = \frac{\mu'_i}{\mu'_{1,n}}; \mu'_i = \frac{m_i}{m_0} - \frac{t_p}{2}; m_0 = \int_0^\infty C(t)dt; m_i = \int_0^\infty C(t)t dt \quad (2)$$

여기에서 R_i 는 지체상수, $C(t)$, C' 는 각각 유출액 및 유입액에서의 반응추적자의 농도(mol/L), $C_n(t)$, C'_n 은 각각 유출액 및 유입액에서의 비반응 추적자의 농도(mol/L), $\mu'_i, \mu'_{1,n}$ 은 각각 반응 및 비반응 추적자의 normalized first temporal moment이며, m_i 과 m_0 는 각각 추적자의 absolute first temporal moment 와 absolute zeroth temporal moment 이고, t_p 는 pulse duration, t 는 추적자의 유입이 시작된 시점으로부터의 경과시간이다.

2.2 지체상수와 흡착(분배)domain의 물리량 및 흡착상수와의 관계

흡착(분배)의 정도가 크고, 즉 흡착(분배)상수가 크고, 흡착하는 토양 내 영역이 많을수록 지체상수 값이 커지게 된다. 토양을 포함한 다공성 매질에서 지체상수에 영향을 미칠 수 있는 모든 수용액상 흡착(분배포함) 메커니즘을 포함하는 관계식은 다음과 같다.

$$R_i = 1 + \frac{\rho K_d + \theta_g K_H + S_n K_n + a_{in} K_{in} + \alpha_{ia} K_{ia}}{\theta_w} \quad (3)$$

여기에서 ρ 는 토양의 겉보기 밀도(g/cm³), θ_w 와 θ_g 는 각각 수분함량(cm³/cm³, 수분부피/총토양부피)와 개스함량(cm³/cm³, 개스부피/총토양부피)이며, S_n 은 단위토양부피 당 NAPL의 부피(cm³/cm³), a_{in} 과 α_{ia} 는 각각 단위토양부피 당 NAPL-물 계면적(cm²/cm³)과 토양개스-물의 계면적(cm²/cm³)이다. 또한 K_d , K_H , K_n , K_{in} , K_{ia} 는 각각 토양 흡착상수(cm³/g), Henry상수[(mol/L-개스)/(mol/L-수용액)], NAPL 분배상수[(mol/L-NAPL)/(mol/L-수용액)], NAPL-수용액 계면에 대한 흡착상수[(mol/cm³)/(mol/cm³-수용액)], 수용액-토양개스 계면에 대한 흡착상수[(mol/cm³)/(mol/cm³-수용액)]이다.

식 3에 의하여 일반적으로 토양수분의 함량이 적을수록 지체상수, R_i 값이 커지고, 흡착과 분배가 발생하는 물리적 domain (ρ , θ_g , S_n , a_{in} , α_{ia})의 양과 흡착

(분배)상수값이 커질수록 지체상수가 커지게 됨을 알 수 있다. 본 연구에서 실시된 실험에서 사용된 컬럼 충전물질은 유리구슬이 *n*-decane 피막에 의하여 완전히 coating된 형태이며 사용된 물질(CPC, cetylpyridinium chloride)이 *n*-decane에 분배하지 아니하므로 토양(여기에서는 유리구슬의 표면)에 흡착될 가능성(ρK_d)과 *n*-decane으로의 분배($S_n K_n$)에 의한 지체현상은 무시할 수 있다. 또한 사용된 컬럼은 물로 완전히 포화되어 물과 공기간 계면이 존재하지 않으므로 물-공기 계면에서의 흡착($\alpha_{ia} K_{ia}$)도 무시할 수 있고 공기가 존재하지 않으므로 개스(공기)분배 메커니즘에 의한 효과($\theta_g K_H$)도 무시할 수 있다. 결과적으로 식 3에서 *n*-decane과 물과의 계면에 대한 CPC의 흡착인자($a_{in} K_{in}$)만 남게되고 따라서 지체상수를 실험적으로 측정하여 매질 단위부피당 *n*-decane 과 물과의 비계면적을 계산할 수 있다.

만일 K_m 값이 CPC농도에 따라 다른 값을 가지게 되면 CPC의 지체상수도 CPC농도에 영향을 받게 된다. Langmuir type의 흡착등온곡선을 갖는 물질은 낮은 농도에서 큰 흡착상수를, 높은 농도에서는 작은 흡착상수를 갖게 되므로 낮은 농도일 경우 지체상수 값이 커지게 되고 그만큼 매질 내에서 이동하는 속도가 느려지게 된다. 이와 같은 Langmuir type의 흡착경향을 보이는 물질을 다공성 매질에 투입하여 어떤 물리량(예 : CPC를 이용하여 NAPL-물 비계면적을 측정하는 경우)을 측정하려고 할 때 가능한 한 연속적인 step input을 사용하는 것이 바람직하다. 그 이유는 유출액에 포함된 CPC의 농도가 유입수의 농도와 같아지게 되면 식 1에 의거하여 지체상수를 구할 수 있고 이렇게 구해진 지체상수는 흡착등온곡선의 형태와는 관계없는, 순수한 질량균형에 의하여 구해진 값이기 때문이다. 그러나 매질에 포함된 전체 수분의 양(pore volume)보다 훨씬 작은 양의 pulse input을 사용하게 되면 이동할수록 해당 물질(예 : 추적자)의 농도가 줄어들게 되고 이동속도가 느려지게 된다. 실제 현장에서 이와 같은 추적자방법이 사용될 때에는 pore volume이 대단히 큰 경우가 많으므로 Langmuir type의 흡착등온곡선을 갖는 추적자라고 하더라도 연

속적인 step input을 사용하는 것이 현실적으로 어려울 때가 종종 있다⁶⁾. 이럴 경우 여건이 허락하는 대로 가능한 한 큰 pulse를 사용하고 파과곡선상 최대 농도에 해당하는 흡착상수값을 이용하여 목적하는 물리량을 추산하는 방법을 사용하고 있다. 이 방법은 이론적으로 완전히 검증된 방법은 아니며, 본 연구에서는 이러한 적용방법이 어느 정도 정확도를 가지는 지를 시험한다. 연속적인 step input을 사용하여 유출액의 추적자 농도가 유입수의 농도와 같아지면, 그 시점까지 매질에 투입된 유입수의 양에 매질에 존재하는 유입수의 양을 뺀 부피에 포함된 추적자가 흡착되었다고 볼 수 있다.

$$M_m = (R_i - 1) C^0 V_w = M_m K \quad (4)$$

여기에서 M_m 는 흡착된 추적자의 총질량(mole), C^0 은 유입액에서의 추적자 농도(mol/cm³), V_w 는 매질에 존재하는 총 수용액의 양(ml), M_m 은 추적자를 흡착하는 매질부분의 총 물리량, K 는 흡착상수이다. 식 4의 양변을 매질의 총부피(V_t), V_w 로 나누면, V_w/V_t 는 θ_w 에 해당하고 M_m/V_t 는 단위부피당 물리량(예 : ρ , S_m , a_m , a_{im})에 해당한다. 결국 NAPL-물 계면추적자일 경우 $R_i = 1 + (a_m K_m / \theta_w)$ 의 형태가 되며 이 때 K_m 은 C_o 에 해당하는 흡착상수가 된다.

2.3 흡착등온곡선의 측정

토양에 흡착하거나 NAPL에 분배하는 경우의 흡착(분배)상수는 회분식 실험으로 비교적 간단히 측정할 수 있다. 그러나 본 연구에서와 같이 비계면적을 측정하기 위한 계면추적자의 흡착등온곡선은 계면에 흡착된 농도를 직접적으로 측정하기가 어려우므로 표면장력을 측정하여 간접적으로 흡착농도를 계산한다. Gibbs의 계면흡착식은¹⁵⁾

$$\Gamma = \frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad C = K(C) \cdot C \quad (5)$$

여기에서 Γ 는 계면흡착량(mol/cm², surface excess), R 은 이상기체상수, γ 는 계면장력(dyne/cm), C 는 계면활성제(추적자)의 농도(mol/

cm³), $K(C)$ 는 C 에서의 계면흡착상수(cm)이다. 따라서 계면흡착하는 물질의 흡착등온곡선을 구하기 위해서는 농도의 변화에 따른 계면장력의 변화를 측정할 필요가 있다.

3. 재료 및 실험방법

3.1 재료

컬럼은 길이 6cm, 내경 1cm 로서 stainless steel 재질이며 사용된 매질은 glass bead(평균직경 110 μ m, Alltech Co., Part number 5430)로서 표면이 dimethyldichlorosilane (DMDCS)으로 개질되어 소수성을 띠고 있다. CPC(순도 99%)와 *n*-decane(순도 99.8%)는 각각 Sigma Co. 와 Fisher Co.에서 구입하여 정제과정없이 사용되었다. Bromide는 컬럼내 유속을 측정하는 비감응형 추적자로서 사용되었으며 Fisher Co.로부터 KBr (순도 98%)로서 구입되어 사용되었다. 약 18gram의 glass bead를 0.09gram의 *n*-decane과 섞은 후 vortex mixer (Thermolyne, type 16700)을 이용하여 glass bead 표면에 균일한 피막이 형성되도록 하였다. *n*-decane 피막이 입혀진 glass bead 약 7gram을 stainless steel 컬럼에 충전한 후 이산화탄소로 컬럼내부의 공기를 치환한 다음 공기가 제거된 증류수를 서서히 흘려 컬럼 내부가 물로 완전히 포화되도록 하였다. 완성된 컬럼의 *n*-decane양은 포화도(*n*-decane 부피/총공극의 부피)로서 2% 정도였으며, 계산된 피막의 두께는 0.3 μ m 정도이고, 총 공극의 부피는 2.0 cm³ 이었다.

3.2 실험방법

완성된 컬럼은 syringe infusion pump (Harvard Apparatus, Model22)에 연결되었으며, 컬럼에서 용출되는 수용액의 CPC 농도를 연속적으로 모니터링하기 위하여 UV 검출기 (ISCO, Model V4)가 용출되는 부분에 직접연결되었다(Fig. 1). 펌프와 컬럼사이에는 용액선별 밸브를 설치하여 증류수와 CPC 수용액을 컬럼 유입액으로 선택할 수 있도록 하

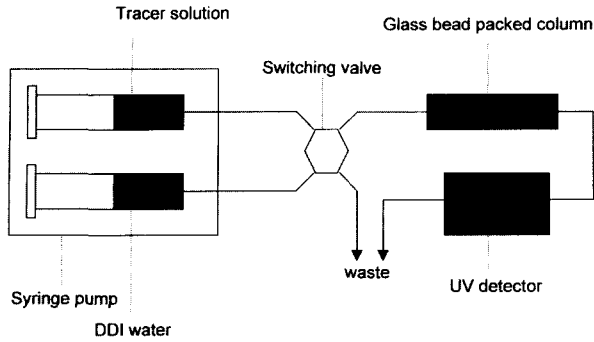


Fig. 1. Experimental set-up for CPC transport experiments with a column packed with glass bead coated with 0.3 μ m thickness *n*-decane film on the surface.

였다. 전 실험을 통하여 유속은 200 μ /min.로 고정되어 사용되었다. 연속적인 step input 실험은 먼저 증류수를 컬럼내부로 흘려 검출기를 안정화시키고 용액 선별 밸브를 조작하여 추적자 용액을 컬럼내부로 주입하며 검출기 신호를 모니터링 하였다. 비반응형 추적자(bromide)와 CPC는 각각 분리하여 실험하였다. 실험은 유출액에서 검출되는 추적자의 농도가 유입액의 농도와 같아질 때까지 계속되었다. 농도에 따른 지체 상수의 변화를 알아보기 위하여 총 6 가지의 서로 다른 CPC 농도(0.03-0.9mM)가 사용되었다. CPC의 CMC(critical micelle concentration)은 0.9mM 이다. pulse input 실험은 모두 같은 pulse 크기(pore volume의 40%)를 사용하였으나 유입액의 CPC 농도를 달리하여 5회 반복실험 하였다. pulse의 시작은 위 step input의 시작과 같으며 pulse의 끝은 용액선별 밸브를 조작하여 CPC 용액을 증류수로 바꾸어 주는 시점으로 하였다. pulse input에 의한 파과곡선이 얻어지면 파과곡선상 CPC의 최대농도를 유입농도로 하는 CPC 수용액을 제조하여 연속적인 step input 실험을 위에 기술한 바와 동일한 방법으로 실시하였다.

CPC 수용액과 *n*-decane간의 계면장력은 drop-weight 방법을 사용하여 측정하였다¹⁰. 20ml 유리병에 깊이가 약 2cm 되도록 *n*-decane을 넣은 후 glass tube(외경 0.5cm)를 *n*-decane 상에 완전히 넣고

CPC 수용액을 서서히 밀어 넣어 glass tube의 끝으로부터 낙하하는 CPC 수용액 방울을 10-20개정도 취하여 무게를 측정함으로써 CPC 농도에 대한 *n*-decane과 CPC 수용액간의 계면장력을 측정하였다. 본 연구의 모든 실험은 25(1) $^{\circ}$ C에서 실시되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 *n*-decane과 CPC 수용액간의 표면장력

n-decane과 CPC 수용액간의 표면장력측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. 증류수와 순수한 *n*-decane간의 계면장력은 약 48 dyne/cm 였으며 CPC의 농도가 증가하면서 계면장력이 대수적으로 감소함을 알 수 있으며 CPC의 CMC인 0.9 mM 근처에서는 더 이상의 계면장력의 변화가 없었다. 식 5에 근거하여 계산된 흡착등온곡선을 Fig. 3에 나타내었다. CPC의 *n*-decane과 CPC 수용액의 계면흡착은 전형적인 Langmuir type의 등온곡선을 보이는 것으로 확인되었다. CPC의 계면농도가 최대치에 도달하는 수용액상 농도는 CMC 보다 낮으며 이는 다른 연구결과와 같다⁴. 일단 계면활성제로서 포화된 NAPL-water 계면은 더 이상의 농도증가(예 : CMC이상의 수용액상 농도)

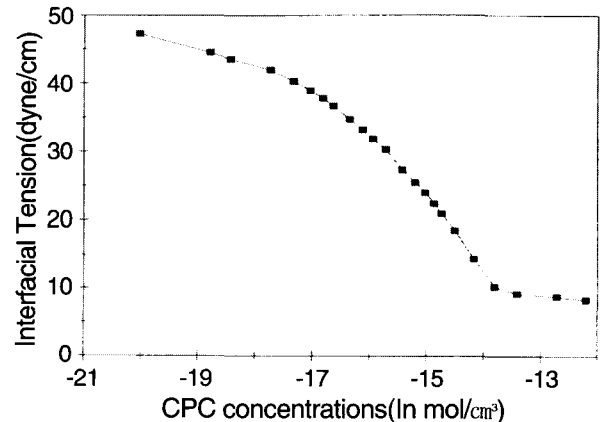


Fig. 2. Interfacial tensions between CPC aqueous solution and *n*-decane measured using Drop-Weight Method.

Table 1. Summary of CPC Transport Experiments with Continuous Step Input

input concentration. (mM)	K_m (10^{-3}cm)	R_t	a_m (cm^2/cm^3)
0.027	3.02	3.85	420
0.056	1.96	3.21	530
0.110	1.25	1.98	370
0.220	0.80	1.67	390
0.450	0.51	1.43	400
0.890	0.28	1.25	410
average			420

에 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다¹⁵. Fig. 3에 표시된 6개의 데이터 점은 각각 다른 CPC 농도를 유입수의 농도로 사용하여 측정된 지체상수와 식 3을 사용하여 (이 때 a_m 은 컬럼실험결과와 평균치 $420 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 을 사용하였음) 역산된 K_m 값으로부터 계산된 것이다.

4.2 CPC 농도에 따른 지체상수의 변화

총 6 회의 연속식 step input 실험이 각각 다른 CPC 농도에서 실시되었다. 각 실험에 대한 CPC 유입농도, 지체상수, 사용된 K_m 값(계면장력실험으로부터 구함), 계산된 n -decane과 수용액간의 비계면적, a_m 값을 Table 1에 나타내었다. 지체상수는 CPC의 유입농도에 따라 현저한 변화를 보이는 것으로 나타났다. Langmuir type의 흡착등온곡선으로부터 CPC의 농도가 낮을 때 큰 K_m 값을 가지며 CPC의 농도가 높아지면서 K_m 값이 점차 작아지므로 낮은 CPC 유입농도에서 큰 지체상수를 나타낼 것이라는 일반적인 예측이 실험적으로 검증되었다. Fig. 4에 표시된 CPC의 파과곡선(파과시작부분)을 보면 비반응형 추적자(bromide)에 비하여 모든 CPC의 파과곡선이 뒤에 나타나는 것을 먼저 확인할 수 있다. 또한 Table 1의 지체상수의 농도에 대한 변화를 각 파과곡선의 배열에서도 확인할 수 있는데, 유입액에 포함된 CPC의 농도가 낮아질수록 파과곡선이 점차 뒷부분으로 밀리는, 즉 전체적으로 파과시간이 오래 소요되는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 지체상수에서 1을 뺀 값(R_t-1)이 K_m 값(계면장력으로부터 계산된)에 정확하게 비례한다는

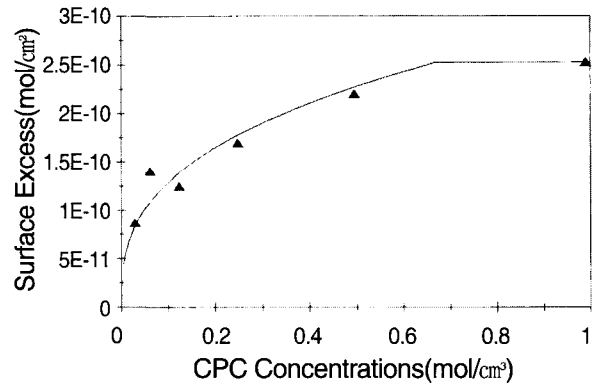


Fig. 3. CPC adsorption isotherm from aqueous phase to n -decane-water interface : solid line-measured from interfacial tension measurement and Gibbs adsorption equation; closed rectangle-estimated from column displacement experiments using a fixed a_m value of $420 \text{cm}^2/\text{cm}^3$.

사실은 식 3에서 지체상수로부터 산정된 a_m 값이 일정하다는 것을 의미한다. 본 실험은 동일한 컬럼에 대하여 CPC의 농도만 변화시키며 반복실험 하였으므로 컬럼 내에 존재하는 n -decane과 수용액간 비계면적은 동일한 값을 가져야 한다. 이는 Gibbs의 흡착식(식 5)과 식 3, 4가 유효하다면 매우 다른 K_m 값을 갖는 서로 다른 CPC 농도의 수용액을 실제로 컬럼에 투입하여 얻은 a_m 값이 일정해야 함을 의미한다. Table 1에 나타난 바와 같이 실제 산출된 a_m 값은 비교적 농도와 관

계없이, 그리고 극단적인 편차를 가지는 지체상수에 대해서 상당히 일정한 값을 나타내고 있다.

Fig. 4에 나타난 또 하나의 특이한 현상은 CMC의 3%, 6%의 매우 낮은 농도를 컬럼유입농도로서 사용한 파과곡선에 있어서 미세한 조기파과현상이 보인다는 점이다. 일종의 fronting step으로서 해석되는 이와 같은 현상은 CPC의 *n*-decane-수용액 계면에 대한 흡착등온곡선이 매우 낮은 농도에서 정상적인 Langmuir type에서 벗어났을 가능성을 암시한다. 파과곡선의 형태로 유추하면 이 영역은 대략 CMC의 0.3% 이내에서 발생하는 것으로 판단되며, 현재로서 이 정도의 극히 낮은 농도(2.7×10^{-6} M)에서의 표면흡착현상은 연구된 바가 거의 없다. 이는 이 영역의 농도범위에서 표면장력의 변화를 정확히 측정하기가 어렵기 때문이며 향후 보다 정밀한 연구가 필요하다고 하겠다.

4.3 전체 파과곡선의 형태와 Langmuir type 흡착 등온곡선

CPC가 컬럼을 파과하는 전체곡선을 앞부분과 뒷부분으로 나누어 Fig. 5에 나타내었다. 비감응형 추적자인 bromide는 파과시작부분의 곡선과 bromide를 증류수로 변환하였을 때 나타나는 뒷부분의 파과곡선(bromide가 증류수로 치환되는 부분의 파과곡선-증류수의 파과시작부분)이 정확하게 일치함을 알 수 있다. 이는 매질내를 흐르는 이동상(이 경우 물)과 정확하게 동일한 행태를 보여야한다는 비반응형 추적자의 기본

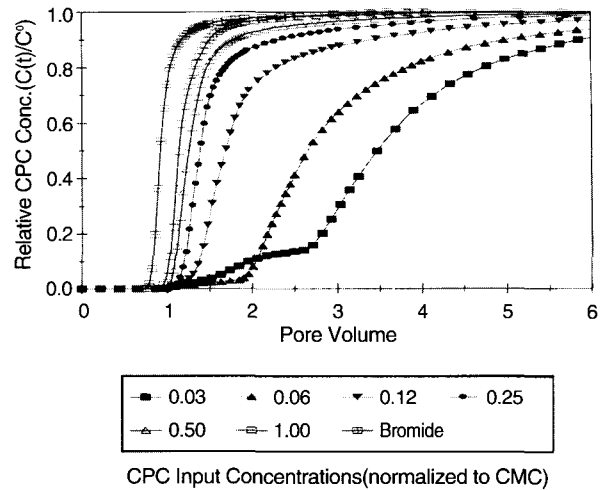


Fig. 4. Bromide and CPC breakthrough curves with different input concentrations of CPC; CPC concentrations were normalized with respect to CMC(0.9mM); the input concentration of bromide was 30 ppm.

요건을 bromide가 충족시키는 증거로 볼 수 있다. 다시 말하면 bromide의 파과형태와 물의 파과형태가 정확히 같은 양상을 보이는 것이 확인되었다고 볼 수 있다. 그러나 CPC의 경우는 CPC의 파과부분(곡선의 앞부분)과 물의 파과곡선(곡선의 뒷부분)이 매우 다른 양상을 보이는 것을 알 수 있다. CPC의 파과(앞부분)는 물의 파과(뒷부분)보다 매우 늦게 발생하며 뒷부분(물)에 비하여 유입액의 농도, C_0 에 도달하는데 짧은 시간이 걸린다. 이는 Langmuir 흡착등온곡선이 비직

Table 2. The input Concentrations and Retardation Factors of CPC Transport Experiments with both Continuous Step Input and Pulse Input

exp. #	concentration (mM)			Rt		
	pulse		step	pulse	step	
	influent	maximum	influent		front	back
1	0.892	0.559	0.562	1.39	1.43	1.44
2	0.562	0.414	0.415	1.58	1.53	1.47
3	0.415	0.264	0.263	1.91	1.67	1.55
4	0.263	0.156	0.157	2.03	1.88	1.74
5	0.157	0.064	0.064	2.68	2.78	2.43

선형인 관계로 발생하는데 CPC가 파과할 때에는 낮은 농도에서 높은 농도보다 상대적으로 많은 질량이 흡착하므로 파과가 늦어지게 된다 (self-sharpening effect). 또 뒷부분의 파과곡선(물의 파과곡선)에서 CPC의 곡선이 길게 늘어지는 현상도 같은 이유에서 발생한다. 높은 농도에서는 낮은 농도보다 상대적으로 적은 질량이 흡착하게 되므로 비교적 이른 파과(뒷부분-물의 파과곡선)를 보인다(self-broadening effect). 여기서 특기할 것은 계산결과 앞부분의 지체상수와 뒷부분의 지체상수가 거의 차이가 없다는 것이다. 이론적으로 유입액에 포함된 CPC의 농도를 수용액상 흡착평형농도로 할 때 총흡착량과 컬럼유입액을 증류수로 변경하였을 때 컬럼에서 유출되는 CPC의 총 질량은 동일해야 하므로 이 실험적 결과는 타당하다고 하겠다.

4.4 CPC input 형태와 지체상수의 관계

앞서 설명한 바와 같이 현장환경에서 계면추적자를 적용할 때 유출액에 포함된 추적자의 농도가 유입액에 포함된 농도와 같아질 때까지 실험하는 것이 여건상 어려울 때가 많다. 이럴 경우 부득이 pulse 형태의 input을 사용하게 되는데 문제는 사용하는 계면추적자의 흡착등온곡선이 직선형이 아닐 때(대부분의 수용액상 계면추적자가 여기에 포함됨), 어떤 흡착상수를 사용하여 목적하는 물리량(예 : NAPL-수용액간 계면적)을 추산하는가에 있다. 물에 용해된 물질은 토양 또는 지하수를 따라 이동하면서 분산(dispersion)에 의하여 그 농도가 서서히 감소하며 그 존재영역이 넓어지므로 흡착상수가 농도에 대한 함수일 경우는 사용할 흡착상수의 결정에 어려움을 겪게 된다. 통상 현장에서 사용되는 방법은 파과곡선에 나타나는 최대 농도에 해당하는 흡착상수를 평균 흡착상수로서 사용한다. 이 방법은 현재까지 이론적으로 완전히 검증 받지 못하고 있으며 실험적으로도 확인되지 않고 있다. pulse input에 의한 지체상수와 pulse input을 사용하였을 때 관측된 최대 CPC의 농도를 유입농도로 사용하여 step input 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 각 컬럼실험(step input 과 pulse input)의 파과곡선 쌍

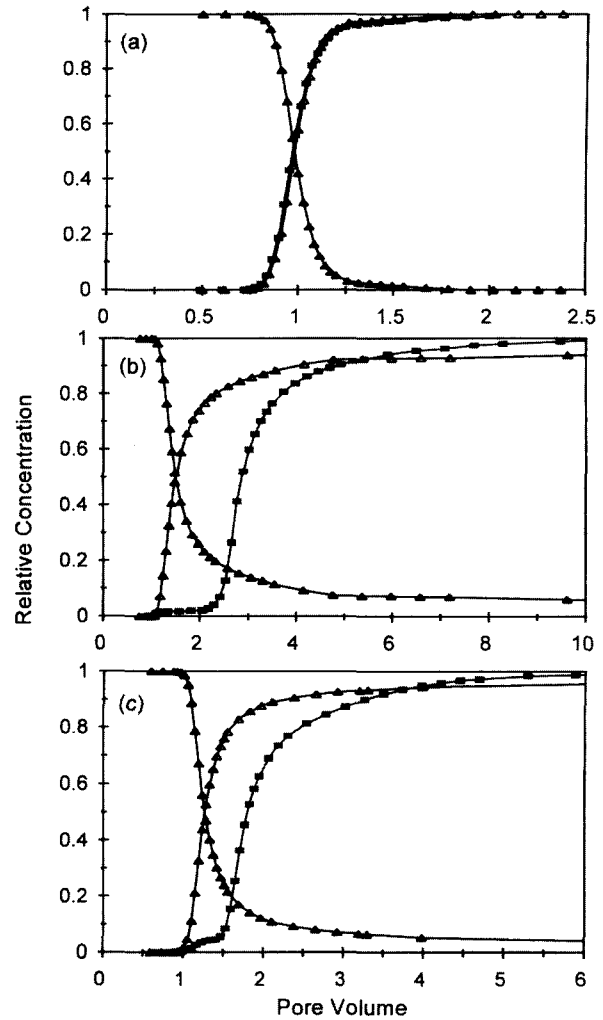


Fig. 5. Breakthrough curves of tracers through a column packed with *n*-decane coated glass beads : (a)bromide, (b) CPC 0.0596mM, (c) CPC 0.199mM; pore water velocity 0.9cm/min.; rectangle - front side BTC, closed triangle-back side BTC, open triangle-inverted back side BTC; relative concentration means the ratio of effluent tracer concentration to the influent concentration.

을 Fig. 6에 나타내었다. pulse input에 의한 파과곡선의 지체상수와 pulse input 파과곡선상 나타나는

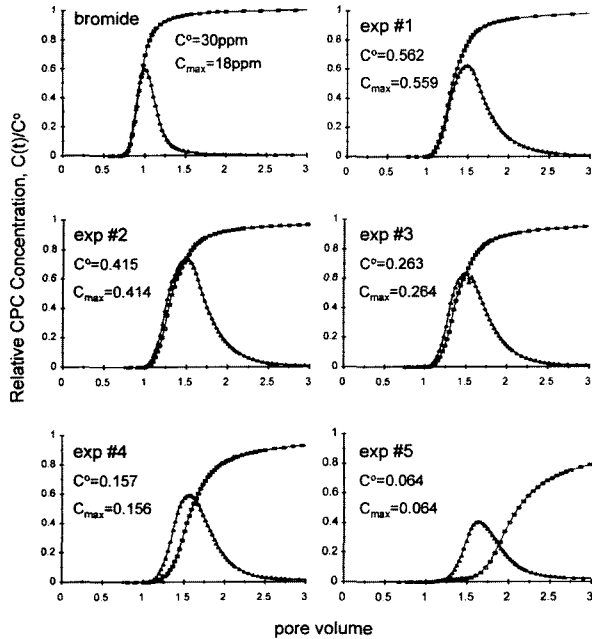


Fig. 6. CPC Breakthrough curves : each graph consists of two BTCs - one for pulse input exp. and the other for step input exp.; the input concentration(C_0) of step input exp. was controlled to be the same as the maximum concentration(C_{max}) on the pulse input BTC; all BTCs were normalized with respect to the input concentrations.

최대 CPC 농도를 유입농도로서 사용한 step input에 의한 파과곡선의 지체상수는 서로 일반적으로 컬럼실험에서 허용되는 통계적 오차범위 (0.2) 내에서 일치함을 알 수 있다. Fig. 6에서의 상대농도는 유입액 농도에 대한 상대치이며 pulse input의 최대농도와 step input의 최대농도가 다르게 표시되었으나 실제로는 같은 농도임을 유의해야 한다. pulse input에 의하여 투입된 CPC의 실제 유입농도는 파과곡선상 나타나는 최대농도보다 크다. 컬럼 내에서 CPC가 이동하는 과정에서 발생하는 분산현상에 의하여 점차적으로 농도가 감소하여 컬럼을 도달할 때에는 유입농도보다 낮아지게 된다. 결과적으로 검출기에 모니터링된 농도보다 전체적으로 높은 농도로서 컬럼내부를 이동하게 되고

따라서 이동속도가 step input(step input 파과곡선상 최대농도를 유입농도로 사용하였을 때)에 따른 CPC의 이동속도 보다 빠르게 된다. Fig. 6의 파과곡선은 이와 같은 현상을 명확하게 나타내고 있다. 흡착을 전혀 일으키지 않는 bromide는 step 과 pulse input의 파과 지점이 정확히 일치하는 반면 CPC는 전반적으로 pulse input에 의한 파과가 step input의 파과보다 이르며 또한 CPC의 농도가 낮아질수록 이와 같은 경향이 증대됨을 알 수 있다. step input 파과곡선상의 최대농도를 pulse input의 실험의 유입농도농도로 사용하여 거의 같은 지체상수를 얻을 수 있었으므로 실험적으로 현장에서 사용되는 기법의 유효성이 검증되었다 하겠다.

5. 결 론

Langmuir type의 흡착등온곡선을 가지는 물질(본 연구에서는 계면추적자)이 다공성매질에서 유동할 때 평균유동속도 또는 지체상수는 농도에 대한 함수로서 측정됨이 증명되었다. 높은 농도보다 낮은 농도에서 보다 큰 지체상수를 보였으며 지체상수 값과 각 농도에서의 흡착상수 값은 정확히 비례함을 실험적으로 입증하였다. 또한 흡착현상이 Langmuir type의 형태를 보일 때, 흡착물질은 비교적 느린 파과를 나타내는 self-sharpening 현상과 흡착물질이 매질을 통과한 후 물의 파과는 비교적 빠르며 반면 흡착물질이 오랜 기간동안 매질에 잔류하는 현상(self-broadening) 현상을 관찰하였다. 수리지질학적 반응형 추적자로서 사용되는 계면추적자가 step input의 형태로 매질에 도입될 때 특정물리량(유체간 계면적)을 계산하기 위한 흡착상수는 파과곡선상 최대농도에 의거하여 산정된 흡착상수를 사용하는 것이 타당하다는 것이 실험적으로 밝혀졌다.

6. 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-2-13100-004-3)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드

됩니다.

참 고 문 헌

- Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D. C., Pope, G. A., Sepehrnoori, K., and Tilburg, C. E. "Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids", *Water Resour. Res.*, 31, pp1201-1211 (1995).
- Annable, M. D., Rao, P. S. C., Hatfield, K., and Graham, W. D. "Use of partitioning tracers for measuring NAPL distribution in a contaminated aquifer : Preliminary results from a field-scale test", *J. of Env. Eng.* 124, pp498-503 (1998).
- Saripalli, K.P., Kim, H., Rao, P.S.C., and Annable, M.D. "Measurement of specific fluid-fluid interfacial areas in porous media", *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp932-936(1997).
- Kim, H., Rao, P.S.C., and Annable, M.D. "Determination of effective air-water interfacial area in partially saturated porous media using surfactant adsorption", *Water Resour. Res.*, 33, pp2705-2711 (1997).
- Kim, H., Annable, M.D., and Rao, P.S.C. "Influence of air-water interfacial adsorption and gas-phase partitioning on the transport of organic chemicals in unsaturated porous media", *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp1253-1259 (1998).
- Annable, M.D., Jawitz, J. W., Rao, P.S.C., Dai, D. P., Kim, H., and Wood, A.L. "Field evaluation of interfacial and partitioning tracers for characterization of effective NAPL-water contact areas", *Ground Water*, 36, pp495-502 (1998).
- Bowman, R. S., and Gibbens, J. F. "Difluorobenzoates as nonreactive tracers in soil and groundwater", *Groundwater*, 30, pp8-14, (1992).
- Jabro, J. D., Lotse, E. G., Simmons, K. E., and Baker, D. E. "A field study of macropore flow under saturated conditions using a bromide tracer", *Journal of Soil and Water Conservation*. 40, pp376-380 (1991).
- Brusseau, M. L., Popovicova, J., and Silva, J. A. K. "Characterizing gas-water interfacial and bulk-water partitioning for gas-phase transport of organic contaminants in unsaturated porous media", *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp1645-1649(1997).
- Kim, H., Rao, P. S. C., and Annable, M. D. "Gaseous tracer application for estimation of air-water interfacial areas, interfacial mobility, and water contents in partially saturated porous media", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, pp1554-1560 (1999).
- Kim, H., Annable, M. D., and Rao, P. S. C. "Effect of water-phase partitioning, and air-water interfacial adsorption on the vapor transport of organic contaminants in unsaturated porous media", *Environ. Sci. Technol.*, (2000, submitted).
- Rao, P. S. C., and Davidson, J. M. "Adsorption and movement of selected pesticides at high concentrations in soils", *Water Research*, 13, pp375-380 (1979).
- Nkedi-Kizza, P., Rao, P. S. C., and Hornsby, A. G. "Influence of organic cosolvent on leaching of hydrophobic organic compounds through soils", *Environ. Sci. Technol.*, 21, pp1107-1111 (1987).
- Valocchi, A. J. "Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils", *Water Resour. Res.*, 21, pp808-820(1985).
- Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 65-68 (1989).
- Harkins, W. D., and Brown, F. E. "The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops : the surface tension of water and benzene by the capillary height method", *J. Am. Chem. Soc.*, 6, p499-524 (1919).