

지방족 할로겐화합물의 활성슬러지와 해안저질 및 점토에서의 흡착 특성

김 종 오 · 박 증 석 · 최 연 돈^{*}

경상대학교 건설공학부 및 환경지역발전연구소

*경상대학교 대학원 환경보전학과

(2001년 10월 6일 접수; 2002년 9월 14일 채택)

Sorption/Desorption Characteristics of Halogenated Aliphatic Compounds from Activated Sludge, Sediment, and Clay

Jong-Oh Kim, Jeung-Seok Park^{*} and Yeon-Don Choi^{*}

Division of Construction Engineering/ERDI, Gyeongsang National Univ., Gyeongnam 660-701, Korea

^{*}Dept. of Environmental Protection, Graduate School, Gyeongsang National Univ., Gyeongnam 660-701, Korea

(Manuscript received 6 October, 2001; accepted 14 September, 2002)

This study was performed : 1) to establish the experimental analysis conditions for the sorption and desorption of toxic organic contaminants to/from the activated sludge, sediment, and clay, and 2) to determine the sorption and desorption equilibrium coefficients of some representative halogenated aliphatic compounds. Through the preliminary sorption test using Azo dye, a setting of quantitative experimental conditions to determine the sorption and desorption characteristics was decided as follows; equilibration time of 180 minutes, centrifuge for 15 minutes at 5000×g, and 500mg/l of TOC concentration. The sorption and desorption characteristics of halogenated aliphatic compounds onto activated sludge, sediment and clay could be described very well using the Freundlich isotherm. The preference of the average sorption capacity of the overall compounds showed in the sequence sediment 0.26mg/g, clay 0.23mg/g, and activated sludge 0.11mg/g. The desorption rate of the sorbed compounds onto activated sludge, sediment and clay was approximately 89.8%, 35.3%, and 66.4%, respectively.

Key words : Halogenated Aliphatic Compounds, Activated sludge, Sediment, Clay, Sorption, Desorption.

1. 서 론

화학물질이 인체와 생태계에 야기할 수 있는 유해성을 파악하고 적정하게 관리하기 위해서는 화학물질의 독성과 아울러 각종 이동경로에 관한 종체적인 파악과 정량적인 수치자료가 필요하며, 이를 기초자료를 확보하는 단계에서부터 막대한 예산과 장기간의 연구가 필요하다. 실제로 하수처리장은 산업활동이나 일상생활에서 발생하는 다양한 유기독성오염물질이 유입될 수 있으며, 수많은 하수처리장의 유입수, 유출수 그리고 하수슬러지에서 이

들 오염물질이 검출되고 있다. 특히 미국 환경청에서 우선적인 오염물질(priority pollutants)로 설정하고 있는 유기오염물질이 하수처리장 유입수의 농도 보다 몇 배 높은 농도로 슬러지에 농축되었다는 신빙성 있는 보고들이 많이 있다.¹⁻³⁾ 또한 연해공단 및 연안도시의 오염된 퇴적층은 유역으로부터 유입되거나 연안 자체에서 발생되는 오염물질들의 최종 저장고이며 유역으로부터의 오염유입원이 차단되더라도 오염된 퇴적층은 그 해역의 계속적인 오염원으로 작용하게 된다.⁴⁾ 한편 폐기물 매립지에는 이미 상당한 양의 휘발성 유기화합물들이 포함되어 있으며, 매립 가스 및 침출수를 통해 유출되어 주변 환경을 오염시킨다. 이제까지의 연구에 의하면 휘발성 유기화합물들의 지하수를 통한 거동은 주변

Corresponding Author : Jong-Oh Kim, Division of Construction Engineering/ ERDI, Gyeongsang National Univ., Gyeongnam 660-701, Korea
Phone : +82-55-751-5323
E-mail : kjo1207@nongae.gsnu.ac.kr

토양의 특성 및 각 물질들의 특성에 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

이와 같이 유기독성물질이 하수처리장 활성슬러지와 해안 저질 및 매립지 토양 등에 농축되는 현상은 흡착현상으로 파악되는데, 흡착된 유기독성물질이 적절한 조건에서 다시 탈착될 가능성이 있기 때문에 하수처리장 활성슬러지와 해안 저질의 처리 및 처분시 문제가 될 수 있고, 또한 매립지 침출수 문제를 야기시킬 수 있다. 이에 따라 활성슬러지와 해안 저질 및 매립지 차수시설로 이용되는 점토 등에 유기독성물질이 어느 정도나 흡착이 되며 탈착현상은 어떻게 나타나는가에 대한 평가를 통해서 소화, 토지살포, 소각, 준설, 매립 그리고 재활용 등 의 처리과정에서 유기독성물질 영향을 파악할 수 있게 된다.

이에 본 연구에서는 일반적으로 환경에 넓게 분포되어 있고, 공업상의 여러 공정에서 널리 사용되며, 폐수처리와 슬러지에서 심각한 문제가 있는 것으로 알려져 있는¹⁾ 지방족 할로겐화합물이 활성슬러지와 해안 저질 및 점토에 흡탈착되는 현상을 정량적으로 분석할 수 있는 실험분석체계를 확립한 후 흡탈착 특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

입자크기 및 유기탄소함량 등의 실험조건을 균일화하기 위해 실험실에서 아크릴로 제작한 반응조(26 l)를 가동하여 활성슬러지를 얻었고, 얻어진 활성슬러지는 비활성화하여 흡탈착실험을 위해 농축된 형태로 유리병에 넣고 냉장고에서 4°C로 보관하였다. 해안 저질은 경남 마산만에서, 점토는 경북 경산시 진량면에서 채취하여 실온에서 충분히 풍건 후 표준망체 10번(2mm)을 통과한 것을 실험 재료로 사용하였다. 흡탈착 실험에 사용되는 각 흡착제의 사용량은 TOC(Total Organic Carbon)를 기준으로 동일한 수준에서 실험을 실시하였다. TOC를 기준으로 한 이유는 흡착 반응에서 중요한 인자인 pH, 이온 강도, CEC(Cation Exchange Capacity), 유기물 함량 중에서 유기물 함량이 가장 중요한 구성요소이기 때문에^{5~9)} 유기탄소의 양을 측정함으로서 유기물의 함량을 계산할 수가 있고, 흡탈착 능력을 나타내는데 대표적으로 이용할 수 있기 때문이다. 흡착제로 사용한 활성슬러지, 해안 저질, 그리고 점토의 물리화학적 특성을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

다양한 지방족 할로겐화합물 중 실험대상 화합물은 58종의 지방족 할로겐화합물의 8가지 물리화학

Table 1. Physicochemical properties of the activated sludge, sediment, and clay

Adsorbents	pH (1:5)	Soil Separated(%)			OM* (g/kg)	CEC (cmol/kg)	TOC (%)	COD (mg/kg)
		Clay	Silt	Sand				
Activated Sludge	6.7	-	-	-	116.89	-	67.8	1,081
Sediment	7.9	27.5	65.5	7.0	45.50	156.50	2.64	104,877
Clay	7.4	46.5	40.0	13.5	2.70	20.3	0.16	5,718

*OM : organic matter content

적 특성값에 대한 주성분분석(Principal Component Analysis)을 결과와 현재 널리 사용되고 있고 실험상 용이성과 화학구조적 특성 등을 바탕으로 Table 2에 나타난 바와 같이 대표적인 6종의 화합물을 선정하였다.

Table 2. Description for selected compounds

Compound Name	Chemical Formula	Molecular Weight	log P*
1-Bromobutane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ Br	137.02	2.71
1,2-Dichloroethane	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	98.96	1.48
Iodoethane	CH ₃ -CH ₂ I	155.97	2.00
1,1,2,2-Tetrachloroethane	CHCl ₂ -CHCl ₂	167.85	2.39
1,1,1-Trichloroethane	CH ₃ -CCl ₃	133.40	2.49
Trichloromethane	CHCl ₃	119.38	1.94

(log P* : octanol-water partition coefficient)

2.2. 실험방법

2.2.1. 각 흡착제 및 Azo 염료의 적정 농도 실험

본 연구에서는 활성슬러지와 해안 저질 및 점토 내에서 흡탈착되는 현상을 정량적으로 분석할 수 있는 실험체계를 확립하는 예비실험단계에서 Azo 염료 151(Acid Red 151, C₂₂H₁₅N₄O₄SnA, SIGMA사)을 이용한 첫 단계는 흡착계수의 결정을 위한 흡착제 적정 농도를 파악하는 것으로 Azo 염료의 농도를 30mg/l로 일정하게 유지하면서 각 흡착제는 TOC를 기준으로 25, 50, 100, 500, 1000mg/l로 변화시켜, 각 흡착제를 원심분리관에 각각 분배한 후 Azo 염료를 각 tube에 주입하여 흡착실험을 실시하였다.¹⁰⁾ 상등수 Azo 염료 농도는 분광광도계(UV/VIS HP 8452A)를 이용하여 512nm에서 상등액을 측정하여 적정 흡착제의 농도 범위를 결정하였으며, 다음 단계로 각 흡착제의 농도를 TOC로서 100mg/l로 일정하게 유지하고, Azo 염료 농도 범

위를 5, 10, 20, 30, 40mg/l로 변화시키면서 흡착실험을 실시하여 적정 Azo 염료 실험 농도를 결정하였다.

2.2.2. 적정 평형시간 실험

흡착실험은 15, 30, 60, 120, 180, 360분 동안 항온진탕기(Shaker Bath Model 400, WHEATON사)로 20°C, 200rpm으로 교반한 후, 20°C에서 원심분리함(Relative Centrifugal Force, RCF) 5000×g로 15분간 고속원심분리(IEC centra MP 4R)하여 상등수를 분석하여 적정 평형시간을 결정하였다.

2.2.3. 흡탈착 실험 절차

본 실험에서의 모든 흡탈착실험은 Nalgene사의 teflon screw cap이 달린 50ml teflon tube 원심분리관을 사용하였다. 목표화합물 용액제조에는 200, 250μl 용량의 마이크로피펫과 200, 250ml 용량의 메스플라스크를 사용하였고, 용액의 제조 방법은 중류수가 담긴 250ml 메스플라스크에 마이크로피펫을 이용하여 목표화합물의 원액 250μl를 직접 주입한 후, 즉시 플라스크의 뚜껑을 닫았고, 물과 충분히 혼합되고 균질한 농도 분포를 이루도록 상하고반기를 이용하여 최소 12시간 이상 교반한 후 혼합된 용액을 다시 1, 2, 4, 6, 8ml로 분취하여 중류수가 들어있는 200ml 메스플라스크에 혼합하여 6시간이상 교반하여 표준용액(5, 10, 20, 30, 40mg/l)으로 사용하였고, Gas-chromatography(GC)의 분석을 위한 표준 용액은 매 실험마다 새로 제조하였다. 본 실험의 예비실험에서 TOC 양을 25, 50, 100, 500, 1000mg/l 등으로 변화시키면서 구한 TOC 500mg/l(약 활성슬러지 0.95g/50ml)를 이용하여 표준용액(5, 10, 20, 30, 40mg/l)을 주입하였다. 용액과 토양시료가 충분히 섞이도록 급속혼합기(vortex shaker)를 이용하여 혼합하였다. 이렇게 하면, 샘플 공극 사이에 존재하는 공기입자가 떨어져 나와 어느 정도의 빈공간(headspace)이 발생하게 되는 데, 이 때 다시 용액을 첨가하여 빈공간을 생기지 않도록 한 다음 마개를 닫았다. 이렇게 준비된 시험관 세트를 수착평형에 도달할 때까지 20°C 항온진탕기에서 완전 혼합 상태로 교반하였다. 목표화합물의 특성상 회발에 의한 오차의 가능성 때문에 모든 세트의 실험에 공실험을 병행하여 용액 주입, 급속 혼합, 서로 채취 등에서 발생할 수 있는 오차를 보정하였다. 수착 평형에 도달한 시험관을 원심분리기에서 고액 분리한 다음, 상등액을 20μl를 마이크로 피펫으로 분취하여 20ml 뚜껑달린 시험관에 희석, 4°C의 그늘진 곳에서 냉장 보관하여 6시간 이내에 ECD가 부착된 Purge and Trap GC로 분석하였다.

분석 순서는 ST 5, 10, 20, 30, 40mg/l(200μl/200ml MeOH-희석액), 중류수, 중류수+샘플, 표준용액, 흡착실험액, 탈착실험액(20μl/20ml)으로 분석하였다. 실험 결과의 정밀도를 향상시키기 위해 3배수 반복 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡탈착 실험조건의 결정

3.1.1. 각 흡착제의 적정 농도 실험

예비실험의 첫 단계는 흡착계수의 결정을 위한 활성슬러지, 해안저질, 점토 등 각 흡착제 적정 농도를 파악하는 것으로 Azo 염료의 농도를 30mg/l로 일정하게 유지하면서 각 흡착제는 TOC를 기준으로 25, 50, 100, 500, 1000mg/l로 농도 변화하여 실험을 실시하였다.¹⁰⁾ 실험 결과 중에서 대표적인 활성슬러지, 해안저질, 점토의 TOC 50 및 500mg/l에서 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

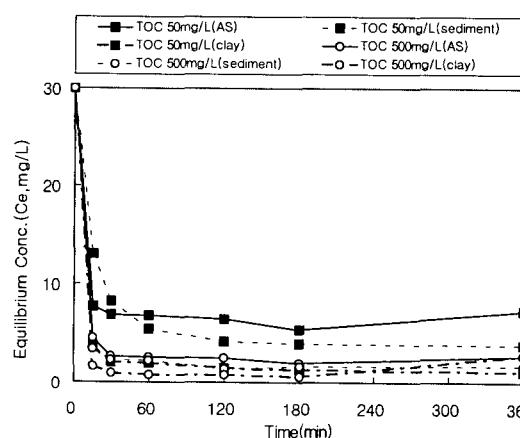


Fig. 1. Kinetics of sorption of azo dye 151 on activated sludge, sediment, and clay (Concentration of azo dye is constant and solids concentration varied).

3.1.2. 적정 평형시간 실험

예비실험의 다음 단계로 각 흡착제의 농도를 TOC로서 100mg/l로 일정하게 하고, Azo 염료 농도 범위를 5, 10, 20, 30, 40mg/l로 변화시키면서 흡착실험을 실시하였으며, 대표적인 Azo 염료 농도 5 및 30mg/l에서 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

예비실험중 각 흡착제의 적정 농도 실험 결과 모든 TOC농도에서 180분 이내에 흡착 평형이 완료되어, TOC 농도별 고액비가 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단되어 이후의 모든 흡탈착 실험은 TOC 500mg/l 흡착제 농도로, 목표화합물의 농도는 실험

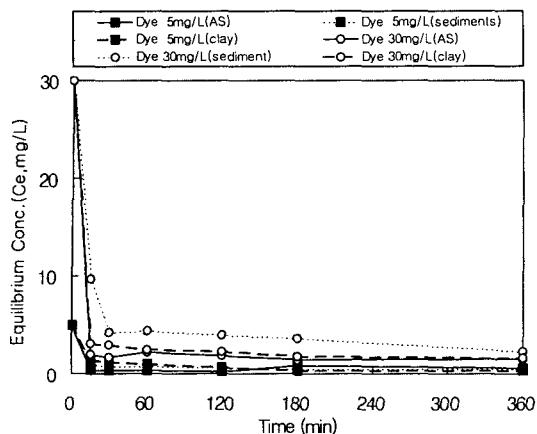


Fig. 2. Kinetics of sorption of azo dye 151 on activated sludge, sediment and clay (Concentration of solids is constant, azo dye concentration varied).

의 용이성도 포함하여 5, 10, 20, 30, 40mg/l의 범위에서 실험을 하였다. 또한 Azo 염료를 이용한 적정 평형 시간 실험에서 최대 흡착은 처음 30분 동안에 일어났으며, 3시간 후 액상과 고상 농도의 변화는 전혀 관찰되지 않아 거의 평형상태(near-equilibrium)에 도달한 것으로 보였다. 이에 따라 흡착평형 시간을 180분으로 하여 실험하였다.

3.1.3. 흡탈착 실험 계통도

예비실험의 결과를 근거로 흡탈착 특성연구를 위한 사용된 실험계통도를 Fig. 3에 개략적으로 나타내었다.

3.2. 흡착특성

흡착실험은 선택된 6개 화합물의 초기농도를 5, 10, 20, 30, 40 mg/l로 하여 Fig. 3의 실험계통도에 따라 실시하였다. 주입농도별 활성슬러지, 해안저질 및 점토의 흡착실험 결과를 식(1)에 나타난 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 Fig. 4에 도시하였는데, 등온흡착 그래프는 X축과 Y축의 결정에 있어서 등온흡착 실험 후 수용액상의 평형농도를 이용하여 X축= $\log Ce$ (mg/l), Y축= $\log (X/M)$ (mg/g)으로 그래프를 작성하였다.

$$\frac{X}{M} (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)(\text{mg/l}) \times V(\text{ml})}{M(\text{g})} \quad (1)$$

이식에서 C_0 : 투입한 용액 농도 (mg/l)

C_e : 흡착 실험 후 액상농도 (mg/l)

V : 투입 용액량 (ml)

M : 흡착제 투입량 (g)

X/M : 흡착량 (mg/g)

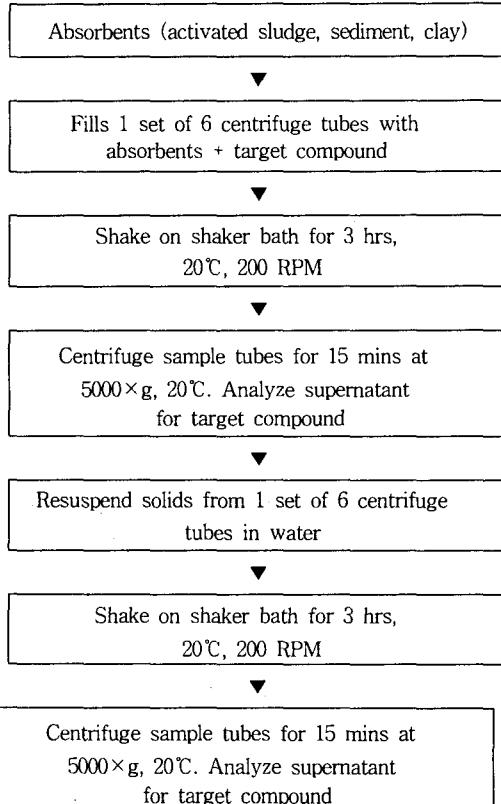


Fig. 3. Experimental protocol used for quantifying sorption and desorption processes.

흡착실험에서 3배수 실험 측정치의 평균을 사용해서, Freundlich 등온식 매개변수로 분석의 결과를 요약하여 Table 3에 나타내었다. Freundlich 등온식은 선형적으로 좋은 적합함을 보여 주고 있으며, $r^2 > 0.85$ 의 상관관계계수로 나타내었다. Freundlich 등온식의 $1/n$ 지수는 대부분 1에 가깝게 나타나 K만으로 쉽게 흡착능력을 비교할 수 있음을 알 수 있다. 목표화합물의 흡착능력을 나타내는 K값은 Table 4에 요약되어 있는데, 흡착량(K)은 평형 액상 농도 $C_e = 1\text{mg/l}$ 에서의 흡착량을 평균하여 결정한 것이다. 본 연구에서 표현된 모든 흡탈착량은 TOC의 단위질량에 근거로 했다. 즉 실험에서 계산된 흡착량은 TOC로 환산한 활성슬러지와 해안 저질 및 점토 고형물에 목표화합물 흡착량의 단위 (mg compound/g TOC)이다.

유기화합물의 흡착에서 영향을 미치는 인자는 일반적으로 용해도, 육탄율/물 분배계수, 흡착제의 특성 등으로 알려져 있다.⁵⁾ Table 4에 나타난 흡착량은 흡착대상 유기화합물과 흡착제의 물리화학적 특성 차이로 나누어 다음과 같이 설명할 수 있다.

지방족 할로겐화합물의 활성슬러지와 해안저질 및 점토에서의 흡착 특성

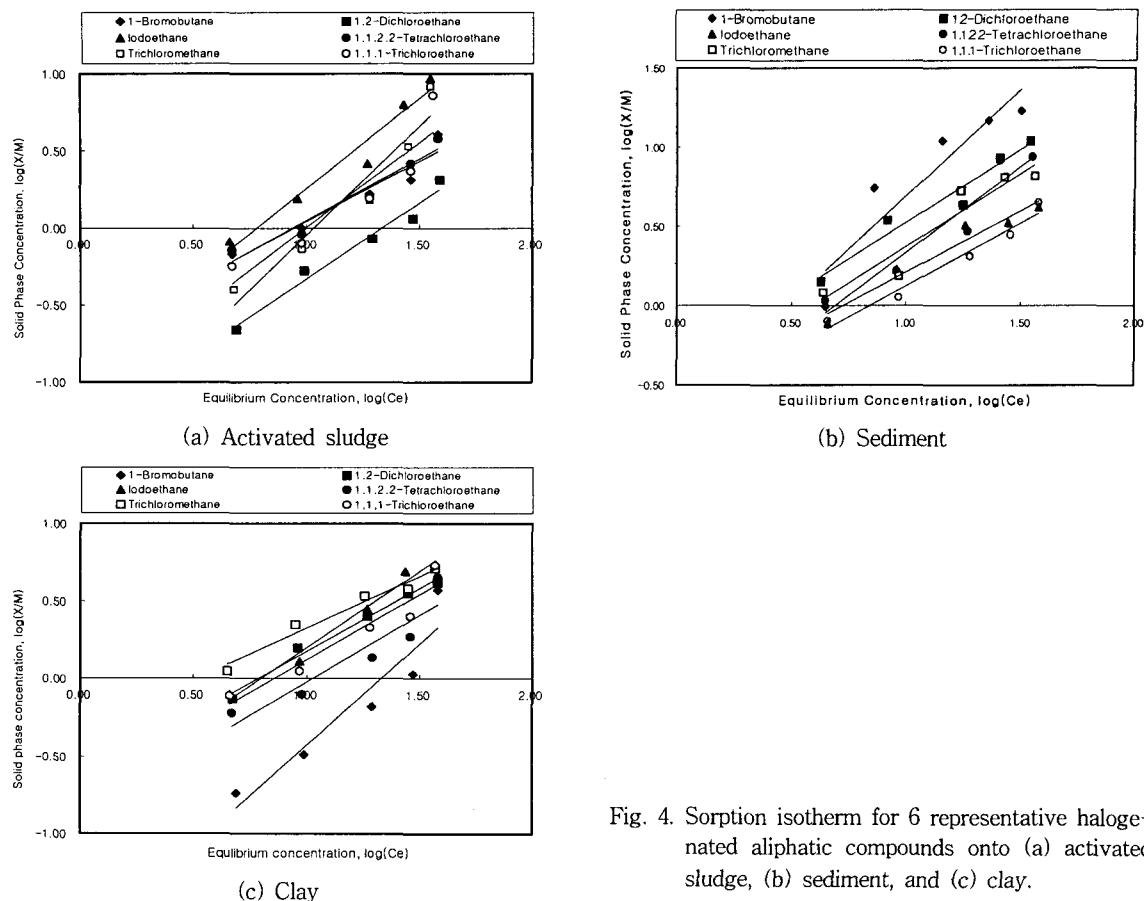


Fig. 4. Sorption isotherm for 6 representative halogenated aliphatic compounds onto (a) activated sludge, (b) sediment, and (c) clay.

Table 3. Freundlich isotherm equations showing sorption behavior of 6 representative halogenated aliphatic compounds onto activated sludge, sediment, and clay

Compounds	Activated sludge		Sediment		Clay	
	Equation	r^2	Equation	r^2	Equation	r^2
1-Bromobutane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.78\log(Ce) + \log(0.18)$	0.93	$\log(\frac{X}{M}) = 1.34\log(Ce) + \log(0.22)$	0.86	$\log(\frac{X}{M}) = 1.31\log(Ce) + \log(0.02)$	0.89
1,2-Dichloroethane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.99\log(Ce) + \log(0.05)$	0.97	$\log(\frac{X}{M}) = 0.92\log(Ce) + \log(0.40)$	0.95	$\log(\frac{X}{M}) = 0.81\log(Ce) + \log(0.23)$	0.99
Iodoethane	$\log(\frac{X}{M}) = 1.17\log(Ce) + \log(0.12)$	0.96	$\log(\frac{X}{M}) = 0.77\log(Ce) + \log(0.27)$	0.95	$\log(\frac{X}{M}) = 0.98\log(Ce) + \log(0.16)$	0.98
1,1,2,2-Tetrachloroethane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.81\log(Ce) + \log(0.17)$	0.95	$\log(\frac{X}{M}) = 1.08\log(Ce) + \log(0.18)$	0.92	$\log(\frac{X}{M}) = 0.86\log(Ce) + \log(0.13)$	0.87
1,1,1-Trichloroethane	$\log(\frac{X}{M}) = 1.10\log(Ce) + \log(0.08)$	0.85	$\log(\frac{X}{M}) = 0.79\log(Ce) + \log(0.21)$	0.97	$\log(\frac{X}{M}) = 0.84\log(Ce) + \log(0.19)$	0.92
Trichloromethane	$\log(\frac{X}{M}) = 1.41\log(Ce) + \log(0.03)$	0.93	$\log(\frac{X}{M}) = 0.93\log(Ce) + \log(0.28)$	0.90	$\log(\frac{X}{M}) = 0.67\log(Ce) + \log(0.45)$	0.97

첫째로 유기화합물의 흡착정도는 용질의 용해도에 반비례 관계를 나타내는데, 이는 용해도가 클수록 흡착이 이루어지지 않는다는 것이다. 또한 분자량이 클수록 흡착제 상의 양이온 계면활성제와 상호

작용하는 van der Waals 인력이 크게 작용하기 때문에 흡착량이 크게 나타나는 것으로 알려져 있다.^{11,12)} Table 4에 나타난 바와같이 활성슬러지에서 각 화합물 평형흡착량은 1-Bromobutane, 1,1,2,2-

Table 4. Sorption capacity onto activated sludge, sediment, and clay

Compound	Sorption capacity(K)(mg/g)*		
	Activated sludge	Sediment	Clay
1-Bromobutane	0.18	0.22	0.02
1,2-Dichloroethane	0.05	0.40	0.23
Iodoethane	0.12	0.27	0.16
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.17	0.18	0.13
1,1,1-Trichloroethane	0.08	0.21	0.19
Trichloromethane	0.03	0.28	0.45
Average	0.11	0.26	0.20

*K = sorption coefficient = $(\frac{X}{M})$ at Ce=1.0mg/l

Tetrachloroethanene, Iodoethane, 1,1,1-Trichloroethane, 1,2-Dichloroethane, Trichloromethane의 순서로 적어지고, 저질의 경우에는 1,2-Dichloroethane, Trichloromethane, Iodoethane, 1-Bromobutane, 1,1,1-Trichloroethane, 1,1,2,2-Tetrachloroethane의 순서로 평형 흡착량이 나타났고, 점토의 경우에는 Trichloromethane, 1,2-Dichloroethane, 1,1,1-Trichloroethane, Iodoethane, 1,1,2,2-Tetrachloroethane 1-Bromobutane, 순서로 나타나 저질과 점토는 비슷한 양상을 보였으나, 활성슬러지와는 조금 다른 흡착 양상을 보였다.

둘째로 각 흡착제 물리화학적 특성 중에서의 입도 분포, 표면적, 유기물 함량, CEC, 그리고 pH 등이 흡착에 영향을 미치는 인자로 알려져 있으며, 그중 가장 중요한 것은 유기물 함량인 것으로 보고되고 있는데, 유기물 함량이 클수록 흡착량이 일반적으로 높은 것으로 알려져 있다.^{13,14)} 그러나 여기에서는 유기물의 함량을 TOC 500mg/l 으로 환산하여 동일하게 실험하였음으로 유기물 함량에 의한 흡착량 차이는 없다고 전제할 때, 각 화합물에 대한 흡착제별 평균 흡착량은 Table 4에 나타난 바와 같이 해안 저질 0.26mg, 점토 0.23mg, 활성슬러지 0.11mg 순으로 나타나, pH, 입도 분포, 표면적, CEC 등의 값이 큰 해안 저질이 높은 흡착량을 나타냈으나 물리화학적 특성의 차이로 단순 비교에는 한계가 있다. 결론적으로 이러한 현상은 유사한 휘발성 유기화합물질이라 하더라도 흡착제의 종류, 흡착질의 분자량, 치환기 등의 복합적인 요인에 따라 흡착량은 크게 달라질 수 있음을 말해주는 것으로 볼 수

있고,¹⁵⁾ 흡착제의 유기물 함량이 같다 할지라도 유기물 구성 성분의 차이로 인해 휘발성 유기화합물에 대한 흡착 특성이 달라질 수 있다.^{16,17)}

3.3. 탈착특성

탈착실험의 경우 액상에서 목표화합물의 초기 농도는 0으로 가정하였다. 이 가정은 원심분리후 액상 상등수를 원심분리관으로부터 가만히 따르내고 종류수를 원심분리관에 다시 첨가하였기 때문이다. 액상의 목표화합물의 최종농도는 각 흡착제의 탈착력을 결정하기 위해 이용되었다. 탈착실험 결과는식(2)를 이용하여 Freundlich 등온탈착식에 적용하였으며, 탈착실험 후 수용액상의 평형농도를 이용하여 X축= $\log C_{e1}(\text{mg}/\ell)$, 그리고 Y축(잔류흡착량)= $\log(X/M)(\text{mg}/\text{g})$ 으로 하는 등온 탈착그래프를 Fig. 5에 도시하였다.

$$X/M = (C_{01} - C_{e1}) V/M \quad (2)$$

이식에서 C_{01} : [투입한 용액농도(C_0) - 흡착 평형실험 후 액상농도(C_e)](mg/ℓ)

C_{e1} : 탈착 평형실험 후 액상농도(mg/ℓ)

V : 투입 용액량(ml)

M : 흡착제 투입량(g)

$$\text{탈착량}(\text{mg}/\text{g}) = \text{흡착실험시 흡착량}(\text{mg}/\text{g}) - \text{탈착 실험후 잔류흡착량}(\text{mg}/\text{g})$$

탈착실험도 흡착의 경우와 같이 3배수의 측정치를 평균하여 사용하였다. 목표화합물의 처리농도별 탈착실험 결과를 등온식으로 표현하여 요약하면 Table 5와 같다. 전반적으로 Freundlich 등온탈착식이 비교적 선형적으로 적합함을 나타나는 $r^2 > 0.85$ 의 상관관계계수를 보여주는 반면에 활성슬러지에서는 Trichloromethane($r^2 = 0.80$), 저질은 1,1,1-trichloroethane($r^2 = 0.84$), Trichloromethane($r^2 = 0.83$), 점토에서는 1,2-Dichloroethane($r^2 = 0.74$), Iodoethane($r^2 = 0.76$)의 경우 조금 낮은 상관계수를 나타내었다. 한편 탈착율 계산을 위해 q_0 는 흡착 평형 실험 후 흡착량(mg/g), q_e 는 탈착 실험 후의 잔류흡착량(mg/g)으로 하면, 탈착율은 $(q_0 - q_e)/q_0$ 로 나타낼 수 있다. Table 6에 나타낸 각 흡착제에서 화합물별 탈착율을 살펴보면, 활성슬러지의 경우 1-Bromobutane, Iodoethane, 1,1,2,2-Tetrachloroethane, Trichloromethane, 1,1,1-Trichloroethane, 1,2-Dichloroethane의 순서로 탈착되었으며, 흡착제에 흡착된 화합물양이 탈착 실험시 평균 89.8%가 액상으로 다시 방출되었다. 이에 따라 활성슬러지 고형물에서 지방족 할로겐화합물의 흡착은 가역적인 과정이라는 것을 나

지방족 할로겐화합물의 활성슬러지와 해안저질 및 점토에서의 흡탈착 특성

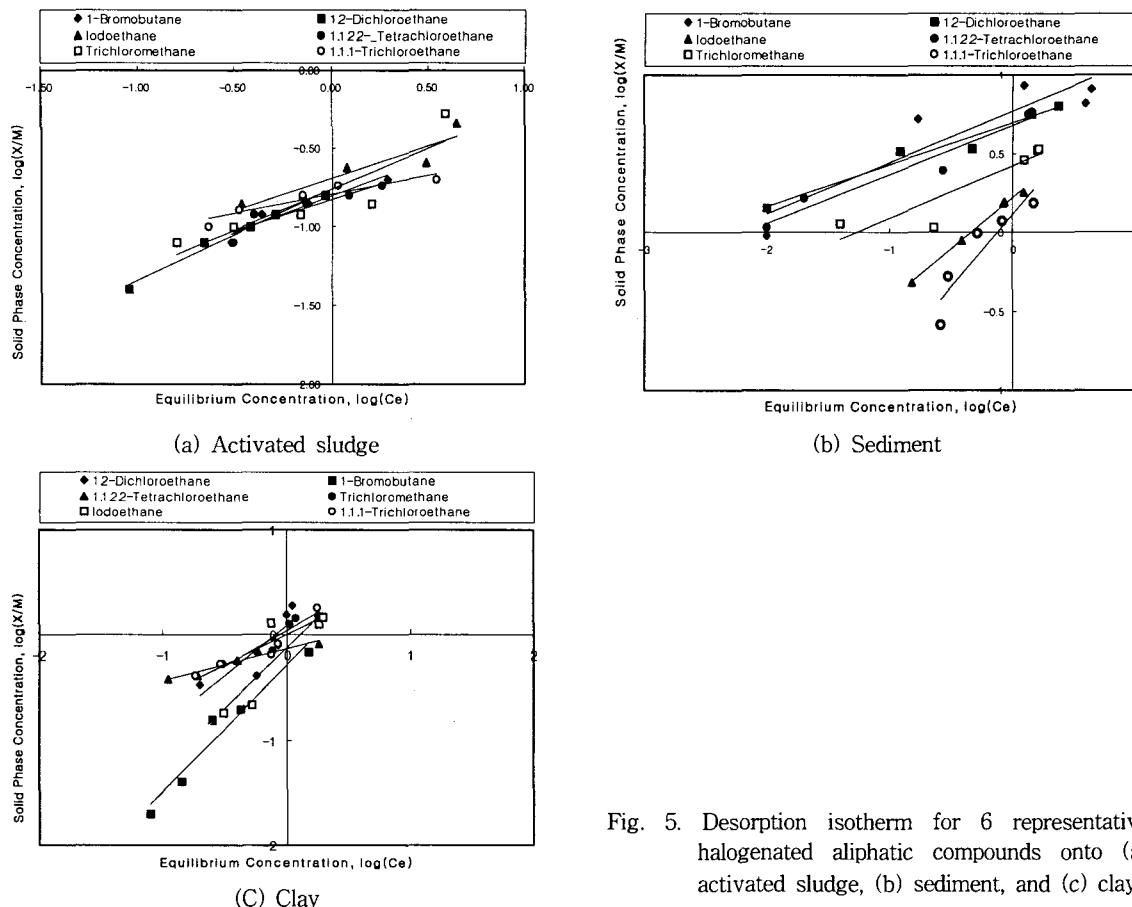


Fig. 5. Desorption isotherm for 6 representative halogenated aliphatic compounds onto (a) activated sludge, (b) sediment, and (c) clay.

Table 5. Freundlich isotherm equations showing desorption behavior of 6 representative halogenated aliphatic compounds from activated sludge, sediment, and clay

Compounds	Activated sludge		Sediment		Clay	
	Equation	r^2	Equation	r^2	Equation	r^2
1-Bromobutane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.46\log(Ce) + \log(0.16)$	0.93	$\log(\frac{X}{M}) = 0.33\log(Ce) + \log(5.83)$	0.84	$\log(\frac{X}{M}) = 1.20\log(Ce) + \log(0.51)$	0.95
1,2-Dichloroethane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.58\log(Ce) + \log(0.17)$	0.98	$\log(\frac{X}{M}) = 0.26\log(Ce) + \log(4.91)$	0.96	$\log(\frac{X}{M}) = 0.94\log(Ce) + \log(1.22)$	0.74
Iodoethane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.41\log(Ce) + \log(0.20)$	0.87	$\log(\frac{X}{M}) = 0.65\log(Ce) + \log(1.64)$	1.00	$\log(\frac{X}{M}) = 1.12\log(Ce) + \log(0.74)$	0.76
1,1,2-Tetrachloroethane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.40\log(Ce) + \log(0.15)$	0.86	$\log(\frac{X}{M}) = 0.31\log(Ce) + \log(4.76)$	0.96	$\log(\frac{X}{M}) = 0.29\log(Ce) + \log(0.73)$	0.94
1,1,1-Trichloroethane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.24\log(Ce) + \log(0.16)$	0.87	$\log(\frac{X}{M}) = 0.91\log(Ce) + \log(1.29)$	0.84	$\log(\frac{X}{M}) = 0.57\log(Ce) + \log(1.00)$	0.86
Trichloromethane	$\log(\frac{X}{M}) = 0.52\log(Ce) + \log(0.17)$	0.80	$\log(\frac{X}{M}) = 0.33\log(Ce) + \log(2.63)$	0.83	$\log(\frac{X}{M}) = 0.65\log(Ce) + \log(1.08)$	0.94

타낸다 할 수 있다.¹⁸⁾

한편 해안 저질의 경우에는 1,1,1-Trichloroethane, Iodoethane, Trichloromethane, 1,2-Dichloroethane, 1,1,1-Trichloroethane, 1,1,2-Tetrachloroethane 순서로,

점토의 경우에는 1-Bromobutane, Iodoethane, Trichloromethane, 1,2-Dichloroethane, 1,1,1-Trichloroethane, 1,1,2-Tetrachloroethane의 순서로 탈착율이 나타났다. 저질은 평균 35.3%, 점토는 평균

Table 6. Desorption ratios of the sorbed compounds from activated sludge, sediment, and clay

Compound	Desorption ratio (%)		
	Activated sludge	Sediment	Clay
1-Bromobutane	91.0	27.3	83.0
1,2-Dichloroethane	87.3	21.5	61.3
Iodoethane	90.9	49.8	72.5
1,1,2,2-Tetrachloroethane	91.3	17.6	57.3
1,1,1-Trichloroethane	88.9	59.2	60.5
Trichloromethane	89.5	36.1	63.6
Average	89.8	35.3	66.4

66.4% 탈착율을 나타내고 있는 것으로부터 알 수 있듯이 해안 저질과 점토 고형물에서 지방족 할로겐화합물의 흡착이 비가역적 과정이라 할 수 있다.¹⁸⁾ 비가역적인 원인은 유기물질의 구조적인 변화 또는 흡착된 화합물의 유기물질상태에서의 물리적인 재배치로 추정된다. 즉 흡착은 흡착제의 입도 분포, 표면적, 유기물 함량, CEC, pH 등의 값이 크면 클수록 흡착량이 커지지만, 탈착은 이와는 반대의 관계를 가지고 있음을 알 수 있다고 보고한 Kan 등^{19~21)}의 결과와 일치한다고 생각된다.

4. 결 론

활성슬러지와 해안 저질 및 점토 고형물에서 지방족 할로겐화합물이 흡탈착되는 현상을 정량적으로 분석할 수 있는 실험분석체계를 확립하고 흡탈착 특성을 고찰하기 위하여 본 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 흡탈착 특성 정량화를 위한 실험 조건으로 활성슬러지와 해안 저질 및 점토의 TOC농도를 500mg/l로, 목포화합물의 농도를 5, 10, 20, 30, 40mg/l로, 흡착 평행시간을 180분, 20°C로, 고액분리시 상대적인 원심분리힘(RCF)은 5000×g에서, 15분간, 20°C로 하는 흡탈착 특성 정량화를 위한 실험 조건을 제시할 수 있다.
- 2) 활성슬러지와 해안 저질 및 점토에 흡착된 각 화합물의 흡착 경향은 활성슬러지의 경우와 해안 저질과 점토는 다른 경향을 보였고, 각 화합물에 대한 흡착제별 평균흡착량은 해안 저질이 평균 0.26mg/g, 점토가 평균 0.23mg/g, 활성슬러지가 평균 0.11mg/g 순으로 나타났다.
- 3) 탈착 실험에서 활성슬러지의 경우 흡착된 화합물양의 평균 89.8%, 해안 저질은 평균 35.3%, 점토는 평균 66.4%가 탈착되었다. 이

에 따라 활성슬러지 고형물에서 지방족 할로겐화합물의 흡착은 가역과정으로, 해안 저질과 점토 고형물에서는 비가역적 과정으로 이 해할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 KOSEF(핵심)981-1205-014-2의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) U.S. EPA., 1982, Fate of Priority Toxic Pollutants in Publicly-Owned Treatment Works, EPA-440/1-82-303, Vol. I and II, Washington D.C., 190pp.
- 2) Convery, J. J., J. M. Cohen, and D. F. Bishop, 1980, Occurrence and Removal of Toxics in Municipal Wastewater Treatment Facilities, Seventh Joint U.S./Japan Conference, Tokyo, 140pp.
- 3) Dobbs, R. A., M. Jelus, and K. Y. Cheng, 1986, Partitioning of Toxic Organic Compounds on Municipal Wastewater Treatment Plant Solids, Proceedings of the International Conference on Innovative Biological Treatment of Toxic Waste waters, Virginia, 585-601.
- 4) 박석순, 1995, 퇴적물 초기 속성작용과 미량 오염물질 거동, 대한환경공학회, 17(9), 825-834.
- 5) Ariamalar Selvakumar, 1988, Adsorption of Organic Compounds by Microbial Biomass, Ph.D. Thesis, Dept of Engineering Science, Clemson University, Clemson, SC., 20pp.
- 6) Singh, S. S., 1979, Sorption and Release of Cadmium in Some Canada Soils, Can. J. Soil Sci., 59, 119-130.
- 7) Forbes, E. A., A. M. Posner, and J. P. Quirk, 1976, The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on Goethite, J. Soil Sci., 27, 154-166.
- 8) Neal, R. H. and G. Sposite, 1986, Effects of Soluble Organic Matter and Sewage Sludge Amendments on Cadmium Sorption by Soils at Low Cadmium Concentrations, J. Soil Sci., 142, 164-172.
- 9) Elliott, H. A., M. R. Liberati, and C. P. Huang, 1986, Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils, J. Environ. Qual., 15, 214-219.
- 10) Dobbs, R. A., Y. Shan, L. Wang, and R.

지방족 할로겐화합물의 활성슬러지와 해안저질 및 점토에서의 흡착 특성

- Govind, 1995, Sorption on Wastewater Solids: Elimination of Biological Activity, *Water Environment Research*, 67, 327-329.
- 11) Mortland, M. M., S. Shaobai, and S. A. Boyd, 1986, Clay Organic Complexes Adsorbents for Phenol and Chlorophenols, *J. Clay & Clay Minerals*, 34, 581-585.
- 12) Shimizu, Y., 1998, Sorption of Organic Pollutants in Aquatic Environments : The Effects of Solid Composition, Ph. D. Thesis, Texas Univ., Austin, USA.
- 13) Elfattah, A. and K. Wada., 1981, Adsorption of Lead, Copper, Zinc, Cobalt and Cadmium by Soils that Differ in Cation Exchange Materials, *J. Soil Sci.*, 22, 271-283.
- 14) Reddy, M. R. and H. F. Perkins, 1974, Fixation of Zinc by Clay minerals, *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38, 229-230.
- 15) 김한수, 장효섭, 박병배, 박영성, 민병무, 1999, 방향족 휘발성 유기화합물(VOCs)의 흡착특성, 대한환경공학회지, 21(3), 481-488.
- 16) Chiou, C. T., S. E. McGroddy, and D. E. Kile, 1998, Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments, *J. Environ. Sci. Technol.*, 32, 264-269.
- 17) Kile, D. E., C. T. Chiou, H. H. Li. Zhou, and O. Xu, 1995, Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters, *J. Environ. Sci. Technol.*, 29, 1401-1406.
- 18) Wang, L., R. Govind, and R. A. Dobbs, 1993, Sorption of Toxic Organic Compounds on Wastewater Solids: Mechanism and Modeling, *J. Environ. Sci. Technol.*, 27, 152-158.
- 19) Kan, A. T., G. Fu, M. A. Hunter, W. Chen, C. H. Ward, and M. B. Tomson, 1998, Irreversible Sorption of Neutral Hydrocarbons to Sediments : Experimental Observations and Model Predictions, *J. Environ. Sci. Technol.*, 32(7), 892-902.
- 20) Chen, W., A. T. Kan, G. Fu, L. C. Vignona, and M. B., Tomson, 1999, Adsorption-Desorption Behaviors of Hydrophobic Organic Compounds in Sediments of Lake Charles, Louisiana, USA, *J. Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 1610-1616.
- 21) Chen, W., A. T. Kan, and M. B. Tomson, 2000, Irreversible Adsorption of Chlorinated Benzenes to Natural Sediments: Implications for Sediment Quality Criteria, *J. Environ. Sci. Technol.*, 34(3), 385-392.