

수질 중 질소와 인 모니터링을 위한 혼합이온교환수지 캡슐의 개발

양재의* · 박창진¹ · 김동국 · 옥용식 · 유경렬 · 이주영 · 장용선¹

강원대학교 생물환경학부, ¹농업과학기술원

(2004년 7월 7일 접수, 2004년 8월 21일 수리)

본 연구는 혼합이온교환수지 캡슐이 수질 모니터링 도구로 활용가능성을 평가하기 위해 수행되었다. 이를 위해 수지의 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$)와 인산($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)에 대한 물리적, 화학적 반응 특성을 구명하고, 현장적용시험을 수행하였다. 실험결과 유속이 증가함에 따라 수지의 이온 흡착량은 감소하였으며, 이온 종류에 따른 흡착량은 $\text{NO}_3^-\text{-N} > \text{NH}_4^+\text{-N} > \text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 순으로 나타나 수지의 흡착 선택성과 일치하였다. 온도와 시간에 따른 이온의 농도 변화를 일차반응속도모델에 적용하였을 때, 반응비상수(k)는 반응온도가 증가함에 따라 증가하였고, 이온의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 온도가 증가함에 따라 ΔH° 값과 ΔG° 값은 증가하였으나, E_a 값과 ΔS° 값은 감소하여 열역학 이론과 일치하였다. E_a 는 $155.38\text{--}682.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔH° 는 $153.03\text{--}680.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔS° 는 $525.02\text{--}610.99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ΔG° 는 $525.02\text{--}610.99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 범위를 나타냈다. 현장적용시험에서 삽입시간과 수지흡착량의 관계는 Langmuir 형태를 따랐으며, 질소는 24시간 경과 후, 인산은 8시간 후에 의사평형에 도달하였다. 따라서 현장에서의 최대 삽입시간은 인산의 평형 도달시간과 하천 내 인산 농도에 의해 결정될 것으로 판단된다. 이상의 결과를 통해 이온교환수지를 수질 중 질소와 인의 모니터링 도구로 활용할 수 있을 것으로 판단되며, 실제 현장에 활용하기 위해서는 온도, 유속, 삽입시간 등의 인자와 하천수 내 이온조성과의 상관관계에 대한 규명과 경험상수의 도출이 필요할 것으로 판단된다.

Key words: 혼합이온교환수지 캡슐, 수지흡착량, 일차반응속도모델

서 론

현재 사용되는 수질측정방법은 시료채취-실험실운반-화학적전처리-분석 등의 관행적인 방법을 사용하고 있으며,¹⁾ 이러한 수질분석 방법은 장점도 있으나 개선되어야 할 문제점도 많다. 즉 시료보존에 따른 분석결과의 신뢰성 뿐 아니라 시료가 무거워 운반이 곤란하며, 부피가 크기 때문에 냉장 보관 시 공간을 많이 차지하고, 분석항목에 따라 전처리 과정이 상이하다는 단점이 있다.²⁾ 한편 자동수질 측정기를 이용한 수질 모니터링 방법은 위의 단점을 보완할 수 있지만 상용되는 장비가 고가이므로 경제적으로 제한성이 큰 편이다. 따라서 기존의 방법이 갖고 있는 문제점을 해소할 수 있는 새로운 수질 모니터링 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

최근 화학공업의 발달로 특정 이온에 대한 선택성이 강한 이온교환수지가 개발되어 다양한 용도로 활용되고 있다.^{3,4)} 이온교환수지는 크게 양이온교환수지, 음이온교환수지 및 혼합이온교환수지로 분류되며, 포화된 형태나 작용기 종류에 따라 더욱 세밀히 분류된다. 최근 들어 자연환경(토양, 물 등)에 대한 연구에 합성이온교환수지의 사용이 꾸준히 증가되고 있으며, 이는 다른 방법으로 해결할 수 없는 많은 문제에 대한 해답을 주기도 한다.^{4,5)} 한편 혼합이온교환수지는 토양 내 무기이온의 검

정수단으로 이용되고 있으나,^{6,7)} 이를 수질측정 도구로 적용한 사례는 없는 실정이다.

이온교환수지의 양이온교환용량은 대부분의 경우 $50\text{--}500 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 정도이며 보통 $100\text{--}300 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 정도의 값을 갖고 있으며 이 수치는 일반 토양의 양이온치환용량을 훨씬 능가하는 값이다. 주로 사용되는 강산 형태의 양이온교환수지와 강염기성 형태의 음이온교환수지로는 Amberlite IRN-77(8% crosslinked), Amberlite IRN-78이 있으며 Amberlite IRN-150은 두 수지가 1:1 당량으로 혼합된 형태로 존재한다.^{8,9)} 이온교환수지의 사용시 유의할 점은 수지 특성을 정확히 파악하고 수지가 적용되는 배지의 특징을 고려하여 실험목적에 부합되는 이온교환수지를 선택하는 것이다.

혼합이온교환수지를 이용한 양분유효도 측정법을 수질 모니터링에 적용하는 경우 현재 사용되고 있는 수질분석법의 단점을 보완할 수 있으며, 이론적으로 볼 때 많은 장점을 지닐 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 혼합이온교환수지 캡슐은 수질시료 당 한번의 추출로 생물학적으로 유효한 양이온과 음이온을 동시에 추출할 수 있으며, 현장적용이 용이하고 화학용액을 이용한 추출이 아닌 고상추출의 개념이므로 추출용액의 사용을 필요로 하지 않아 이차오염을 줄일 수 있다. 또한 시료 취급이 용이하며 한번에 다량의 시료를 취급할 수 있으며, 환경오염원의 배출 모니터링을 위한 도구로도 활용가능하다.

추출시간의 효율성으로 인해 분석에 소요되는 turn-around time을 절약 할 수 있으며, 낮은 농도의 분석항목은 혼합이온교환수지 캡슐 방법에 의해 농축할 수 있으므로 검출한계의 문

*연락처

Phone: 82-33-250-6446; Fax: 82-33-241-6640

E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

제점도 개선할 수 있다. 일례로 수질시료 중 특정 이온의 농도가 1 mg·l⁻¹이라고 가정할 때 리터당 이온 1 mg이 존재하므로 이를 25 ml 혹은 50 ml로 희수하면 시료의 농도는 20-40 mg·l⁻¹으로 농축효과가 크므로 수지 캡슐은 수질모니터링에 적용 가능할 것으로 판단된다. 혼합이온교환수지 캡슐의 현장적용을 위해서는 오차범위를 줄이고 하천수와 수지흡착량(RAQ: Resin Adsorption Quantity, mg)의 유의성 있는 관계식의 도출 및 다양한 종류의 하천수 및 지하수, 생활하수, 공장폐수, 축산폐수 등에 적용하여 수지캡슐의 수질 모니터링 적용범위를 명확히 결정해야 할 것이다.

본 연구에서는 혼합이온교환수지 캡슐(mixed-bed ion exchange resin capsule)의 수질 모니터링 도구로의 활용 가능성을 탐색하기 위해 실내실험으로 수지의 질소 (NH₄⁺-N, NO₃⁻-N)와 인산 (PO₄³⁻-P) 이온에 대한 물리적, 화학적 반응특성을 구명하였으며, 최종적으로 현장적용 시험을 통해 그 적용 가능성을 시험하였다.

재료 및 방법

혼합이온교환수지 캡슐. 본 연구에서 사용한 혼합이온교환수지 캡슐은 습윤 상태의 Amberlite IRN-150 수지 5ml를 100% Polyester(150 mesh; 30 μm thread, 140 μm opening) 천에 충전하여 구형으로 만든 것이다. 수지는 직경 2.5 cm, 단면적 2.63 cm²로 충전된 Amberlite IRN-150(Rhom and Haas Co., Philadelphia, PA)은 강산성 양이온수지(H⁺)와 강염기성 음이온수지(OH⁻)가 1:1 당량으로 혼합된 형태이다. 이온교환수지는 사용하기 전에 증류수로 반복 세척하였으며, 진공 펌프를 사용하여 수지 내의 공기를 모두 제거하였다. 이 과정은 이온교환 부위가 공기에 의해 차단되는 것을 방지하기 위해서이며, 제조한 이온교환수지는 사용전까지 유리병에 증류수를 채워 밀봉한 후 보관하였다.⁸⁾

이온교환수지의 질소와 인산 이온에 대한 흡착 회수율을 검증하기 위해 질소(NH₄⁺-N, NO₃⁻-N)와 인산(PO₄³⁻-P)을 각각 10, 12.5, 25, 50 mg·l⁻¹의 농도로 혼합 조제한 후 250 ml 삼각 플라스크에 200 ml씩 채우고 구형 캡슐 1개씩을 삽입하여 삼각 플라스크를 밀봉한 후 120 rpm의 교반속도로 15시간 동안 반응하였다. 반응이 완료된 이온교환수지는 증류수로 세척한 후 감압추출기를 사용하여 2 M-HCl 혹은 2 M-KCl 50 ml로 추출하였다. 추출은 1 ml·min⁻¹의 유속으로 하였다.¹⁰⁾ 추출액 중 질소와 인산의 농도는 IA(Automated Ion Analyzer, LACHAT QuikChem 8000, USA)를 사용하여 분석하였으며, 추출된 이온은 수지의 흡착량(RAQ, mg)으로 표시하였다.

유속, 온도 시간에 따른 흡착량 변화. Fig. 1은 유속이 수지의 이온 흡착에 미치는 영향을 구명하기 위해 수행한 실험의 장치를 보여주고 있다. 이온 용액의 속도 조절은 정량펌프를 사용하였으며 질소와 인산 혼합용액 250 ml를 2.5, 5.0, 10.0 ml·min⁻¹의 유속으로 이온교환수지가 들어 있는 컬럼을 통과시켰다. 컬럼을 통과하여 나온 용액은 분주기를 이용해 50, 100, 150, 200, 250 ml로 각각 분획·채취하였다. 시료의 질소(NH₄⁺-N, NO₃⁻-N)와 인산(PO₄³⁻-P)의 함량은 IA를 이용하여 정량하였다.

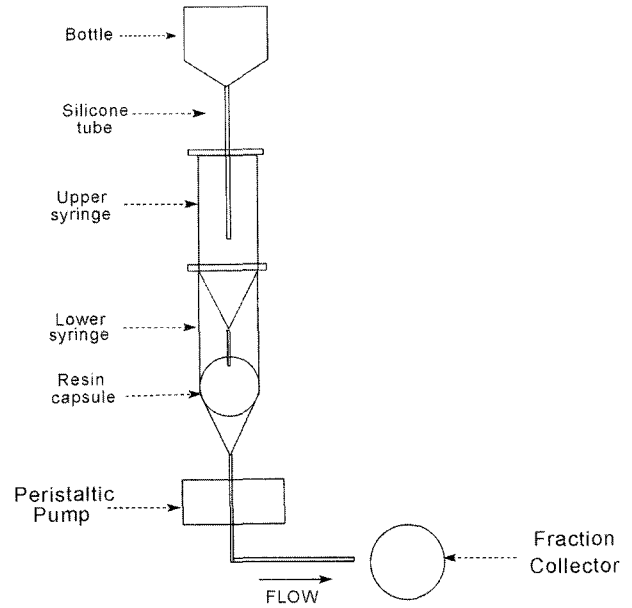


Fig. 1. Schematic diagram of the column leaching system used in this study.

온도와 시간에 따른 흡착량 변화를 측정하기 위해 질소 (NH₄⁺-N, NO₃⁻-N)와 인산 (PO₄³⁻-P)을 각각 0.5, 1.0 mg·l⁻¹로 조절하여 150 ml 용기에 100 ml씩 넣고 이온교환수지 1개를 삽입하였다. 10, 20, 30°C에서 이온교환수지를 0, 5, 10, 20, 30 분 동안 반응시킨 후 용액에 잔존하는 질소와 인산의 농도 변화를 IA를 이용하여 측정하였다. 측정된 결과는 일차반응속도 모델에 적용하여 각각의 반응속도 상수를 구하였다(식 1, 2).¹⁰⁾

$$d[A]/dt = -k[A] \tag{1}$$

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt \tag{2}$$

$$Q_{10} = \frac{k_{(T+10)}}{k_T} \tag{3}$$

여기서, [A]₀는 초기 질소 혹은 인 농도의 몰비율 (%); [A]_t는 반응시간 t 후에 잔존하는 질소 혹은 인 농도의 몰비율 (%); k는 질소 혹은 인 흡착 반응상수를 의미한다. 온도에 따른 이온흡착 반응상수의 비는 Q₁₀ 값 (식 3)을 이용하여 산출하였다.

열역학 변수를 이용한 물리화학적 특성평가. 앞의 실험을 통하여 유도한 반응비상수(k)를 이용하여 ΔG[‡](free energy of activation), ΔH[‡](enthalpy of activation), ΔS[‡](entropy of activation), E_a(net reaction energy) 등의 열역학적 변수를 측정하였다. 반응상수의 온도 의존성을 평가하기 위해서는 Arrhenius 공식(식 3)을 도입하였으며, 활성화 에너지 (E_a)값은 (ln κ)/(1/T) 사이 직선식의 기울기로부터 산출하였다. 활성화 반응에 대한 열역학적 변수(Pseudo-thermodynamic parameters)들은 반응속도이론을 도입하여 식 (4, 5, 6, 7, 8)을 이용하여 유도하였다.^{7,11,12)}

$$E_a = RT^2 d(\ln k)/dT \tag{4}$$

$$\kappa = (\kappa T/h) \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \tag{5}$$

$$\kappa = (\kappa T/h) \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \tag{6}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT \tag{7}$$

Table 1. Percent recovery of resin capsules for N and P from the synthetic water samples

Treatment mg L ⁻¹	Percent recovery of added ion ¹⁾			Percent recovery of added ion ²⁾		
	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ -P	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ -P
10.0	106	91	108	100	98	102
12.5	104	91	101	96	96	99
25.0	108	105	90	100	98	97
50.0	101	93	100	97	96	98

¹⁾data based on using 50 ml of 2 M HCl as stripping solution, ²⁾data based on using 50 ml of 2 M KCl as stripping solution.

$$\Delta G^{\text{act}} = \Delta H^{\text{act}} - T\Delta S^{\text{act}} \quad (8)$$

여기서, E_a =net reaction activation energy; κ =반응비 상수; k' =Boltzmann 상수; h =Planck 상수; R =기체상수; T =절대 온도; ΔG^{act} =free energy of activation; ΔH^{act} =enthalpy of activation; ΔS^{act} =entropy of activation이다. Reaction-rate 이론을 통해 얻어진 결과는 온도의 증감에 따라 이론적으로 밝혀진 열역학 변수의 경향을 토대로 비교 평가하였으며, 값의 크기도 이론적으로 증명된 값들과 비교 평가하였다.

현장적용시험. 이온교환수지의 현장적용 시험은 강원도 춘천시 신북읍 울문천 및 월곡리 소유역의 두 곳에서 수행하였다. 이온교환수지와 sediment의 접촉을 피하기 위해 연습용 플라스틱 골프공 안에 이온교환수지를 삽입한 후 실험을 수행하였다. 반응시간은 0.5, 1, 2, 4, 8, 24, 36, 48시간으로 하였고, 각 시간별로 이온교환수지를 수거하였다. 수거한 이온교환수지는 2 M KCl을 사용하여 흡착된 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P를 추출한 후 IA를 이용하여 정량하였다. 이온교환수지 시료를 채취할 때 하천수도 채취하여 이온교환수지에서 추출된 시료와 같은 방법으로 분석하였으며, 모델 식에 중요한 인자인 하천수의 유속, 유량, 수온 등을 반응시간 별로 측정하였다. 이온교환수지에 흡착된 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P는 2 M KCl로 회수하여 분석한 후 수치추출량(RAQ, mg)으로 환산하였다. 추출된 이온들의 농도 환산 방법은 분석한 농도 값에 추출용액의 부피를 곱하여 질량으로 환산한 값을 사용하였으며, 이온교환수지가 수질 모니터링에 적합한지를 평가하기 위하여 수치추출량과 하천수 중의 이온(NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P) 함량과의 관계를 등온이온흡착방정식인 Langmuir 방정식에 대입하여 평가하였다.

결과 및 고찰

이온흡착 회수율 검정. Table 1은 2 M HCl과 2 M KCl로 추출하였을 때의 각 이온에 대한 이온교환수지의 회수율 검정 결과를 나타낸 것이다. 수지에 흡착된 이온을 추출하기 위해 Yang 등⁸⁾은 2 M HCl을 사용하였으나, 산의 농도가 너무 높아 분석과정에 어려움이 발생하기 때문에 본 연구에서는 2 M KCl을 사용하여 추출하였다. 2 M HCl로 추출하였을 때 질산태 질소의 경우 101~106%의 범위였으며 암모늄태 질소의 경우는 91~105%, 인산의 경우는 90~108%의 범위였다. 2 M KCl로 추출하였을 때, 질산태 질소의 경우 96~100%, 암모늄태 질소의 경우 96~98%, 인산의 경우 97~102%의 범위로 나타나 2 M

HCl로 추출하였을 때보다 일부는 회수율이 더 높은 것으로 나타났다. 각 이온간 회수율에 대한 차이가 발생하는 것은 각 이온에 대한 수치(IRON-150)의 선택성 차이에 기인하는 것으로 판단된다.⁴⁾

유속이 흡착에 미치는 영향. Fig. 2는 유속별 각 이온 용액의 유량과 수치흡착량(RAQ)의 상관관계를 나타낸 것이다. 수지의 흡착과 유속과의 관계는 수치 캡슐의 현장 적용에 있어 매우 중요한 인자 중 하나이며, 일반적으로 유속이 증가할수록 이온과 수지의 접촉시간이 짧기 때문에 흡착속도는 감소한다.^{13,14)} 따라서, 이온교환수지 캡슐을 현장에 적용할 때 하천의 유속은 반드시 측정하여야 하며, 유속과 흡착량과의 상관관계를 이용하여 수치흡착량을 하천 중 농도로 환산할 수 있는 경험적 상수가 유도되어야 한다.^{15,16)} 이러한 경험상수는 다양한 조건에서 많은 반복 실험을 통해 구해야 하지만 본 연구에서는 수치 캡슐의 수질 모니터링 도구로의 가능성을 판정하는 단계이기 때문에 3가지 농도에서 3반복 처리하여 그 가능성을 평가하였다.

유속과 수치흡착량과의 관계는 유속이 증가함에 따라 흡착량은 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 유속이 빠를 경우 수지를 지나는 이온의 양은 많으나 흡착반응을 일으킬 수 있는 시간이 짧기 때문인 것으로 판단된다.^{13,14)} 이온의 종류에 따른 흡착량은 NO₃⁻ > NH₄⁺ > PO₄³⁻ 순이었는데 이는 수지의 이온에 대한 선택성에서 기인된 것으로 판단되며, 이 순서는 Skogley와 Dobermann⁹⁾이 제시한 각 이온에 대한 수지의 선택성 순서와 일치한다. NO₃⁻의 경우 유량이 증가함에 따라 수치흡착량은 250 ml의 유량까지 일정비율로 증가하였으나, NH₄⁺와 PO₄³⁻의 경우 200 ml 이후에는 수치흡착량의 증가폭이 감소하였다. 이러한 현상은 수치 내 흡착 용량이 점차적으로 포화됨에 따라 이온들의 흡착속도는 상호 경쟁적인 반응을 하여 흡착 선택성이 높은 이온이 우선적으로 흡착이 되기 때문에 수지의 흡착 포화도가 높아질수록 선택성이 낮은 이온의 흡착량은 점차적으로 감소하여 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.¹⁰⁾ 따라서 현장적용에 있어 수치 캡슐의 하천 내 삽입시간은 하천 내 NH₄⁺와 PO₄³⁻의 농도와 유속에 의해 결정될 것으로 판단된다.

온도와 시간에 따른 흡착량(RAQ) 변화. Table 2는 10, 20, 30°C의 조건에서 시간(0~30 min)에 따른 용액 내 이온(NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P)들의 농도변화를 측정하고, 이 결과를 일차반응속도모델에 적용시켜 유도한 방정식과 반응비상수(κ) 및 Q₁₀ 값을 나타낸다. Q₁₀ 값이란 온도가 t°C에서 (t+10)°C로 10°C 상승하였을 때 온도변화에 따른 반응비상수의 증감률($\kappa(t+10)/\kappa(t)$)을 의미한다.⁷⁾

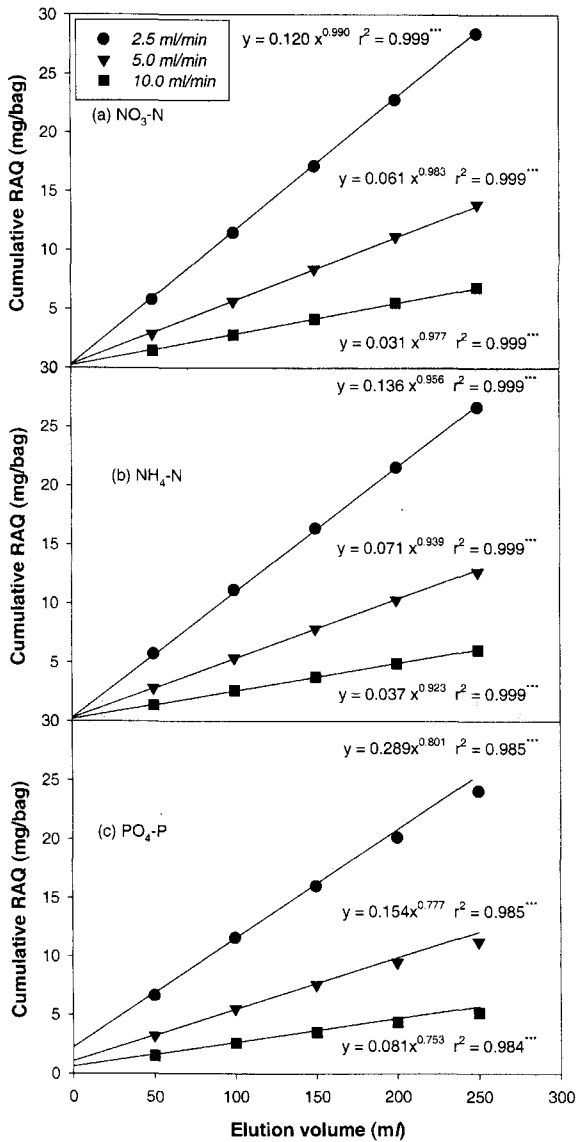


Fig. 2. Effects of flow rate on resin adsorption quantity (RAQ) of $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, and $\text{PO}_4\text{-P}$.

모든 농도와 이온에서 온도가 증가함에 따라 반응비상수(κ)는 증가하는 것으로 나타났으며 $Q_{10\text{-I}}$ 보다 $Q_{10\text{-II}}$ 의 값이 더 큰 것으로 나타나 온도가 10°C에서 20°C로 증가하였을 때보다 20°C에서 30°C로 증가하였을 때의 흡착반응속도가 더 많이 증가하는 것으로 확인되었다. 그러나 농도에 따른 반응비상수(κ)의 변화에 대한 경향은 나타나지 않았는데 반응 이온의 농도가

수지의 교환능력보다 상대적으로 매우 작아 반응 이온의 농도가 반응속도에 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다.

시간이 경과함에 따라 수지의 활성기가 수용액 중 이온을 흡착하여 용액 중 이온의 농도는 감소하게 되며 감소하는 속도는 용액 중 이온의 이동속도 및 활동도와 흡착된 이온의 수지내 확산속도, 수지의 이온에 대한 흡착선택성, 이온의 용액과 수지에 대한 분배계수 등에 의해 결정된다.^{7,10,17,18} 용액 중 이온의 이동 속도와 활동도는 반응온도와 이온의 농도에 의해 영향을 받는데 일반적으로 반응온도가 높을수록 이온의 활동도가 높아지고 일정농도 이상에서는 농도가 높을수록 활동도는 낮아진다.^{19,21} 흡착된 이온의 수지 내 확산속도는 이온에 대한 수지의 선택성에 의해 결정되며, IRN-150의 양이온과 음이온에 대한 선택성은 다음과 같다.⁴⁾

양이온: $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Mg}^{2+} = \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

음이온: $\text{I}^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{HSO}_4^- > \text{NO}_2^- = \text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{HSO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{OH}^-$ (Type II resin) $> \text{HCO}_3^- > \text{IO}_3^- > \text{CH}_2\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^-$ (Type I resin) $> \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$

열역학 변수를 이용한 물리화학적 특성평가. Table 3은 일차 반응속도모델을 이용하여 유도한 반응비상수(κ)와 전이상태이론을 도입하여 유도한 순반응에너지(E_s), 자유에너지(ΔG^{0s}), 엔탈피(ΔH^{0s}), 엔트로피(ΔS^{0s}) 값을 나타낸 것이며, 이 값을 이용하여 수지 캡슐의 이온 흡착에 대한 열역학적 특성을 규정하였다. E_s 는 반응과정 중 넘어야 할 힘을 나타내는 척도로서 반응비의 온도의존성 및 반응 기작에 대한 단서를 제공해 줄 수 있는 값이다.²¹⁾ 이 값은 155.38~682.89 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 범위였으며, 이온의 농도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

ΔG^{0s} 값은 반응비를 결정하는 척도로서, 525.02~610.99 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 범위를 보여주었다. 이론적으로 이 값은 온도가 증가할수록 반응이 빨리 진행되므로 증가되어야 한다.^{20,21)} 이론적으로 Gibbs의 자유에너지 값은 자발적인 반응에서는 음의 값을 가져야 하지만, 본 연구에서 유도한 ΔG^{0s} 값은 전이상태에 대한 값이므로 양의 값이 얻어질 수도 있다.⁸⁾ 수지에 의한 이온들의 흡착에 대한 ΔG^{0s} 값은 질소의 경우 온도가 증가함에 따라 증가되었으나, 인산의 경우 감소하였다.

ΔH^{0s} 값은 이온이 수지에 흡착될 때 넘어야 할 열에너지 장벽을 의미하는 것으로 이론상 온도가 증가할수록 감소해야 한다.^{20,21)} Frost와 Pearson¹¹⁾는 온도에 따른 추정 값의 변화는 이온교환반응시 이온의 heat-capacity behavior 변화에 의해 초래

Table 2. Rate constant (κ) of the first order kinetics for the resin adsorption and Q_{10} values as influenced by temperatures

Ions	10°C	20°C	30°C	$Q_{10\text{-I}}^{1)}$	$Q_{10\text{-II}}^{2)}$
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.032	0.044	0.062	1.38	1.41
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (3.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.029	0.056	0.109	1.93	1.95
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.034	0.049	0.089	1.44	1.82
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.037	0.045	0.129	1.22	2.87
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.059	0.066	0.080	1.12	1.21

¹⁾ $Q_{10\text{-I}} = (k_{20}/k_{10})$, ²⁾ $Q_{10\text{-II}} = (k_{30}/k_{20})$

Table 3. Net reaction energy (Ea) and thermodynamic parameters (free energy of activation, $\Delta G^{0\ddagger}$; enthalpy of activation, $\Delta H^{0\ddagger}$; and entropy of activation, $\Delta S^{0\ddagger}$) for ions ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$) remaining in synthetic solutions at three temperatures

Ion	Temp. (K)	$\Delta G^{0\ddagger}$	$\Delta H^{0\ddagger}$	$\Delta S^{0\ddagger}$	E_a
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (1.0 mg · l ⁻¹)	283	603.11	338.58	1194.27	340.93
	293	597.65	338.50	1153.25	
	303	587.67	338.42	1114.94	
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (3.0 mg · l ⁻¹)	283	610.99	680.54	2402.57	682.89
	293	577.35	680.46	2320.40	
	303	539.40	680.37	2243.67	
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (5.0 mg · l ⁻¹)	283	598.16	491.89	1736.02	494.25
	293	588.34	491.81	1676.52	
	303	556.76	491.73	1621.02	
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (0.5 mg · l ⁻¹)	283	591.39	636.08	2245.56	638.44
	293	595.42	636.00	2168.63	
	303	525.02	635.92	2097.01	
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (1.0 mg · l ⁻¹)	283	554.13	153.03	538.77	155.38
	293	563.72	152.84	520.07	
	303	565.88	152.86	502.62	

units for $\Delta G^{0\ddagger}$ is J/mol, $\Delta H^{0\ddagger}$ is kJ/mol, $\Delta S^{0\ddagger}$ is J/mol · K and E_a is kJ/mol.

Table 4. Coefficients of determination (r^2) of the model ($Y^{-1} = a + bX^{-1}$) for the relationship between RAQ (mg) and amounts of N and P in water passed through the resin capsule (g)

Wolkok Watershed	r^2	Reaction Time	Model
$m\{(\text{NH}_4^+\text{-N})\}_w : \text{RAQ}(\text{NH}_4^+\text{-N})$	0.51**	48 hr	$Y^{-1} = 1.67 + 0.38X^{-1}$
$m\{(\text{NO}_3^-\text{-N})\}_w : \text{RAQ}(\text{NO}_3^-\text{-N})$	0.94***	48 hr	$Y^{-1} = 0.20 + 1.93X^{-1}$
$m\{(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})\}_w : \text{RAQ}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$	0.70***	48 hr	$Y^{-1} = 0.05 + 0.002X^{-1}$
Yulmoon Watershed	r^2	Reaction Time	Model
$m\{(\text{NH}_4^+\text{-N})\}_w : \text{RAQ}(\text{NH}_4^+\text{-N})$	0.54**	48 hr	$Y^{-1} = 1.48 + 0.44X^{-1}$
$m\{(\text{NO}_3^-\text{-N})\}_w : \text{RAQ}(\text{NO}_3^-\text{-N})$	0.98***	48 hr	$Y^{-1} = 0.26 + 2.92X^{-1}$
$m\{(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})\}_w : \text{RAQ}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$	0.61***	48 hr	$Y^{-1} = 0.05 + 0.002X^{-1}$
Total	r^2	Reaction Time	Model
$m\{(\text{NH}_4^+\text{-N})\}_w : \text{RAQ}(\text{NH}_4^+\text{-N})$	0.21*	48 hr	$Y^{-1} = 1.57 + 0.35X^{-1}$
$m\{(\text{NO}_3^-\text{-N})\}_w : \text{RAQ}(\text{NO}_3^-\text{-N})$	0.87***	48 hr	$Y^{-1} = 0.21 + 2.15X^{-1}$
$m\{(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})\}_w : \text{RAQ}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$	0.27*	48 hr	$Y^{-1} = 0.05 + 0.001X^{-1}$

$m\{(\text{NH}_4^+\text{-N})\}_w$: Mass of ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) in water passed through the resin capsule, $m\{(\text{NO}_3^-\text{-N})\}_w$: Mass of ($\text{NO}_3^-\text{-N}$) in water passed through the resin capsule, $m\{(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})\}_w$: Mass of ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) in water passed through the resin capsule. *Significant at $p < 0.1$; **Significant at $p < 0.01$; ***Significant at $p < 0.001$.

되는 것이라 하였다. 이온교환수지 캡슐에 의한 이온의 흡착반응에서 $\Delta H^{0\ddagger}$ 값은 153.03~680.54 kJ · mol⁻¹의 범위였으며, 이 값은 이론과 일치하며 온도가 증가할수록 감소하였다. 또한 모두 양의 값을 보여주어 수지 캡슐이 이온을 흡착하는 반응이 흡열반응임을 알 수 있었다.^{20,21)}

$\Delta S^{0\ddagger}$ 는 반응에 관련된 입체요인(steric factor)을 지칭하는 값으로 무질서도를 나타내는 척도이며, 온도가 증가함에 따라 $\Delta S^{0\ddagger}$ 값은 감소하는 것으로 알려져 있다.^{20,21)} 본 시험의 결과도 이론과 일치하여 온도가 증가함에 따라 $\Delta S^{0\ddagger}$ 값은 감소하였다.

현장적용 시험. 시험포장의 특징은 울문리 경우 인근마을의 생활하수와 주변 군부대에서의 하수 유입으로 인해 탁도가 매우 높았고 하천 바닥에 하수찌꺼기가 침전되어 악취가 발생하는 곳으로 유속은 0.8~1.6 km · h⁻¹이고, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도는 1.0~2.0 mg · l⁻¹, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 0.5~1.5 mg · l⁻¹, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 30~50 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 였다. 월곡리의 경우 전형적인 농업용수로 사용되는

소유역으로 유속은 1.6~4.8 km · h⁻¹, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 은 1.0~2.0 mg · l⁻¹, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 1.0~1.5 mg · l⁻¹, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 15~30 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 였다.

Table 4는 하천수에서 수지를 통과한 이온($\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 양과 수지흡착량에 대한 상관관계를 등온이온흡착방정식에 적용한 것이다. 반응초기에는 수지의 흡착 활성기가 많아 흡착되는 이온의 양이 많았으나 시간이 경과함에 따라 흡착 활성기가 포화되어 흡착 비율이 초기보다 점차적으로 줄어드는 Langmuir type의 곡선을 나타내었다.^{11,19)} 또한 초기흡착량을 나타내는 a 값의 크기는 두 지역 모두 $\text{NH}_4^+\text{-N} > \text{NO}_3^-\text{-N} > \text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 순으로 나타나 반응초기에는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 가장 많이 수지 캡슐에 흡착되는 것으로 나타났으나, 반응시간에 따른 흡착량곡선의 기울기를 나타내는 b 값의 경우는 $\text{NO}_3^-\text{-N} > \text{NH}_4^+\text{-N} > \text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 순으로 나타났다.

본 연구에서 적용한 모델 식에 대한 결정계수(r^2)는 두 지역 모두에서 0.5 이상으로 나타났다. 그러나 두 지역의 결과를 합

렸을 경우에는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 결정계수 값이 각각 0.21, 0.27로 나타났는데, 이는 두 지역간의 지역적 특성과 조건 차에 의해 기인된 것으로 판단된다. 삽입시간에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이온의 수지흡착량은 삽입시간이 증가함에 따라 증가하였다. 반응초기(0.5~1.0 hr)에 전체 흡착량의 70% 이상이 흡착되는 것으로 나타났으며, 두 지역 모두 24시간 경과 후 의사평형에 도달하는 것으로 나타났다. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 이온의 경우도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경우처럼 24시간이 지나면서 의사평형에 도달하였으나 흡착량의 증가 폭은 지속적이었다. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 경우는 삽입 후 8시간이 경과하였을 때 의사평형에 도달하였으며, 흡착량 또한 상대적으로 적은 양이었다. 이러한 결과는 이온에 대한 수지의 흡착 선택성 때문인 것으로 판단된다.⁵⁾

참고문헌

1. Ministry of Environment. (1992) Korean Standard Methods of Water Analysis. pp. 28-63.
2. Han, K. W., Cho, J. Y. and Kim, S. C. (1997) Effects of farming on soil contamination and water quality in Keum river districts. *Kor. J. Environ. Agric.* **16**, 19-24.
3. Kwon, S. K., You, M. J., Jeong, T. M. and Kim, M. S. (1997) Nitrate removal in rural groundwater using ion exchange resin. *Kor. J. Environ. Agric.* **16**, 193-198.
4. Skogley, E. O. and Dobermann, A. (1996) Synthetic ion-exchange resin: soil and environmental studies. *J. Environ. Qual.* **25**, 13-24.
5. Somasiri, L. L. W. and Edwards, A. C. (1992) An ion exchange resin method for nutrient extraction of agricultural advisory soil samples. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **23**, 645-657.
6. Skogley, E. O., Georgitis, S. J., Yang, J. E. and Schaff, B. E. (1990) The phytoavailability soil test-PST. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **21**, 1229-1243.
7. Yang, J. E. and Skogley, E. O. (1992) Diffusion kinetics of multnutrient accumulation by mixed-bed ion exchange resin. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 408-414.
8. Yang, J. E., Skogley, E. O. and Schaff, B. E. (1991) Nutrient flux to mixed-bed resin: temperature effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 762-767.
9. Park, J. (1994) Development of a method for extracting the available heavy metal using ion exchange resin. M.S. Thesis, Kangwon National University, Korea.
10. Park, C. J. (1998) Development of adsorbent for heavy metals by activation of the bark. M.S. Thesis, Kangwon National University, Korea.
11. Moore, J. W. and Pearson, R. G. (1981) In *Kinetics and mechanism: Reactions in solution* (3rd ed.) John Wiley & Sons, New York.
12. Laidler, K. J. (1997) In *Chemical kinetics: Elementary reactions in solution* (3rd ed.) Harger & Row Publishers, New York.
13. Lee, J. Y. (1998) Application of the resin capsule method for monitoring water quality and ion movement in soils. M.S. Thesis, Kangwon National University, Korea.
14. Kim, D. K. (1999) Water quality monitoring in the small agricultural watersheds using the mixed-bed ion exchange resin capsule. M.S. Thesis, Kangwon National University, Korea.
15. Arthur, W. H. (1995) In *Water quality data: analysis and interpretation* (1st ed.) CRC Press, New York, pp. 129-165.
16. Langmuir, D. (1997) In *Aqueous environmental geochemistry* (1st ed.) Prentice-Hall. pp. 343-402.
17. Sparks, D. L. (2003) In *Environmental soil chemistry: kinetics of soil chemical processes* (2nd ed.) Academic Press, Inc., London, pp. 104-109.
18. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989) Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng.* **33**, 809-814.
19. Harris, D. C. (1999) In *Quantitative chemical analysis* (5th ed.) W. H. Freeman, New York, pp. 92-102.
20. Shin, K. J., Lee, H. W. Park, S. C. and Jeon, S. J. (1993) In *The elements of physical chemistry* (1st ed.) Panmun Book Co., Korea, pp. 42-112.
21. Lasaga, A. C. (1983) In *Kinetics of geochemical processes: Rate laws of chemical reactions* (1st ed.) Mineralogical Society of America. pp. 1-68.

Development of Mixed-bed Ion Exchange Resin Capsule for Water Quality Monitoring

Jae E. Yang*, Chang Jin Park¹, Dong Kuk Kim, Yong-Sik Ok, Kyung-Ryul Ryu, Ju Young Lee and Yong Seon Zhang¹ (*Division of Biological Environment, Kangwon National University, 200-701, Korea; ¹National Institute of Agricultural Science and Technology, 441-707, Korea*)

Abstract: This study was conducted to develop and assess the applicability of mixed-bed ion exchange resin capsules for water quality monitoring in small agricultural watershed. Recoveries of resin capsules for inorganic N and P ranged from 96 to 102%. The net activation energies and pseudo-thermodynamic parameters, such as $\Delta G^{\circ\ddagger}$, $\Delta H^{\circ\ddagger}$, and $\Delta S^{\circ\ddagger}$ for ion adsorption by resin capsules, exhibited relatively low values, indicating the process might be governed by chemical reactions such as diffusion. However, those values increased with temperature coinciding with the theory. The reaction reached pseudo-equilibrium within 24 hours for $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$, and only 8 hours for $\text{PO}_4\text{-P}$, respectively. The selectivity of resin capsules were in the order of $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{PO}_4^{3-}$, coinciding with that of encapsulated Amberlite IRN-150 resin. At the initial state of equilibrium, the resin adsorption quantity was linearly proportional to the mass of ions in the streams, but the rate of movement leveled off, following Langmuir-type sorption isotherm. The overall results demonstrated that the resin capsule system was suitable for water quality monitoring in small agricultural watershed, judging from the reaction mechanism(s) of the resin capsule and the significance of model in field calibration.

Key words: mixed-bed ion exchange resin capsule, resin adsorption quantity, first order kinetic model

*Corresponding author