

Humic Acid가 PCB의 착화합과 활성탄 흡착특성에 미치는 영향

김 성 현 · 백 일 현

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부
(1993년 5월 21일 접수, 1993년 7월 16일 채택)

Effects of Dissolved Humic Acid on Complexation and Activate Carbon Adsorption of PCB

Sung-Hyun Kim and Il-Hyun Beak

Energy & Environment Res. Dept., Korea Inst. of Energy Res., Daedeok Science Town,
Taejeon 305-343, Korea

(Received May 21, 1993, Accepted July 16, 1993)

요 약 : PCB와 HA 사이의 착화합 정도에 대한 양적인 측정을 위해 투석막을 이용한 평형실험이 여러 가지 변수에 대해 먼저 수행되었다. 활성탄에 대한 PCB의 흡착특성 파악을 위해서 HA가 용해된 물과 용해되지 않은 물을 이용하여 PCB에 대한 흡착평형 및 속도실험을 행하였다. 실험결과 HA에 대한 PCB의 착화합 정도는 pH, Ca^{2+} 농도, 이온세기 및 HA의 농도에 큰 영향을 받는 것을 확인하였다. PCB의 활성탄에 대한 흡착능력은 HA가 물에 존재할 때 크게 감소하였으며 흡착특성은 HA, PCB와 HA에 착화합된 PCB 등의 물질이 서로 경쟁적으로 활성탄에 흡착하게 되는 복잡한 특성을 보일 것으로 판단되었다.

Abstract: Quantitative measurements have been made by using equilibrium dialysis techniques on the extent of complexation between PCB and dissolved humic acid(HA). This research investigates the effectiveness of activated carbon adsorption for the removal of PCB from organic free water and humic acid background solution by using bench-scale equilibrium and rate tests. It was found that the extent of complexation depended on the pH, calcium concentration, ionic strength, and the concentration of humic acid. When HA was present, activated carbon capacity was greatly reduced due to complexation and competitive adsorption effects and the adsorption characteristics became complicated by the presence of various species such as the unassociated HA, PCB, and PCB-HA complexes.

1. 서 론

자연에 존재하는 물에는 정도의 차이는 있지만 Humic Acid(HA)와 같은 유기물이 존재하고 있으며, 미량의 HA는 인체에 해로운 영향을 주지않는 것으로 알려져 있다. 그러나 HA는 물에 대한 용해도가

낮은 소수성의 오염물들과 착화합(Complexation)하여 오염물의 자연상태에서의 거동이나 분해에 큰 영향을 미칠 수 있다. HA와 오염물의 착화합에 영향을 미치는 인자들은 물의 pH, 오염물의 용해도, 이온세기(Ionic Strength) 및 물속에 녹아 있는 금속이온의 농도뿐만 아니라 HA의 분자 크기, 기능기의 종류,

HA의 형태 및 농도등과 갖는 HA의 특성을 포함한 여러 변수 등이다[1-5].

물에 용해된 소수성의 오염물을 제거할 때 주로 활성탄 흡착방법을 이용하는데 흡착탑 설계시에 문제가 되는 것은 자연상태로 존재하는 HA가 소수성의 오염물과 착화합을 형성하여 오염물의 흡착능력에 영향을 미친다는 사실이다. 활성탄을 이용한 오염물 제거시 HA의 존재는 오염물의 흡착능력을 저하시키는데 이러한 저하요인은 규명하는데 있어 오염물과 HA와 착화합물 형성에 대한 연구는 매우 중요하다.

본 연구에서는 물에 오염물로 존재할 수 있는 Chlorinated Hydrocarbon중 HA와의 착화합 연구결과가 없고 발암물질로 알려진 Polychlorinated Biphenyl(PCB)를 선택하여 pH, 캄습농도, 이온세기 및 HA의 농도 등과 같은 변수에 대한 PCB와 HA의 착화합 정도를 먼저 규명하고자 하였다. 또한 PCB와 HA의 착화합이 활성탄 흡착에 의한 PCB제거시 흡착능력과 특성에 어떠한 영향을 보이는지를 살펴보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

Humic Acid(HA) : Humic Acid는 Aldrich Chemical회사(Milwaukee, WI)에서 정제하여 제조된 시약용을 사용하였다. HA용액은 HA를 유기물이 없는 증류수에 용해시켜 제조하였으며 HA의 농도는 총유기탄소량(TOC : Total Organic Carbon)인 mgTOC/ℓ로 나타내었다.

Polychlorinated Biphenyls(PCBs) : ^{14}C 방사성 물질이 부착되고 방사화학적 순도가 99%인 Aroclor 1254(Amersham Corp., Arlington Heights, IL)을 HA와의 착화합 및 활성탄 흡착특성 파악을 위한 용질로 사용하였다.

활성탄 : 입상활성탄인 Filtrasorb-400(Calgon Corp., Pittsburgh, PA)를 분쇄하여 원하는 크기의 입자를 얻기 위해 체로 분별한 후 유기물이 없는 증류수로 세척하여 미세한 분말활성탄 입자를 제거하였다. 세척 후 수분 제거를 위해 105°C의 진공건조기에서 건조한 후 상온으로 냉각시켜 공기가 들어가지 않는 밀폐용기에 보관하였다.

투석막 : 1,000 dalton분자량을 차단하는 관형의 투석막(Spectrapor 6, Spectrum Medical Industries, Los Angeles, CA)이 PCB와 HA의 착화합 연구를

위해서 사용되었다. 관형의 투석막을 적당한 크기로 자른 후 유기물이 없는 증류수로 잘 세척한 후 투석막에 묻어있는 sodium azide 방부제를 제거하기 위하여 24시간 동안 증류수에 담가 두었다.

2.2. 분석방법

^{14}C 이 부착된 PCB용액의 농도는 액상섬광계(liquid scintillation counter) (TRI-CARB 4530, Untited Technologies Packard, Downers, Grove, IL)를 사용하여 용액의 방사능을 측정하므로써 구하였다. PCB가 포함된 수용액 중 4ml를 취하여 액상섬광측정병에 넣고 9ml와 15ml의 Liquiscint(National Diagnostics, Milwaukee, WI)을 첨가하여 완전히 혼합시킨 후 측정하였다. PCB농도 분석은 측정하고자 하는 수용액의 ^{14}C 활동도와 표준용액의 활동도를 비교하여 구하였다.

2.3. HA와 PCB의 착화합실험

본 실험에서 사용된 HA의 평균분자량은 3,000~300,000 범위에 있기 때문에 HA가 1,000dalton의 차단 기공크기를 가진 투석막을 통하여 유출되는 것을 방지하기에 충분하였다. 잘 세척된 투석막 튜브의 한쪽을 아세톤으로 세척된 polyester실로 새지 않게 묶은 다음 10ml의 HA용액을 투석막 튜브 안에 주입하였다. 일정한 농도의 HA용액이 투석막 튜브 안에 주입된 후 용액이 튜브 밖으로 새지 않도록 역시 polyester실로 묶은 다음 투석막 튜브를 100ml의 ^{14}C PCB용액이 들어있는 플라스크에 집어넣고 Teflon가개로 단단히 막았다. 예비실험에서 투석막밖에 PCB와 투석막안에 HA와의 평형시간이 48~72시간 이내라는 결과를 얻었으며 충분히 평형에 도달할 수 있도록 23°C의 암실에서 7일 동안 흔들여 주었다. PCB와 HA가 평형에 도달한 후 투석막 내의 용액과 밖의 용액을 4ml씩 각각 2번 채취하여 9ml와 15ml의 Liquiscint를 첨가한 후 액상섬광도계를 사용하여 ^{14}C 방사능 활동도를 각각 측정하여 PCB와 HA의 착화합 정도를 측정하였다. 즉 투석막밖에 PCB는 HA와 착화합물을 형성하지 않은 상태이고 투석막 내의 PCB는 HA와 착화합물을 형성한 것과 형성하지 않은 것의 합이므로 착화합된 PCB농도를 구할 수 있다.

2.5. 흡착속도실험

흡착속도실험은 직경이 0.35cm 길이가 12cm인 유

리관을 4ℓ 용량의 저장용기에 Teflon튜브로 연결한 실험장치를 이용하여 23°C의 암실에서 수행하였다. 흡착속도 실험을 하기 전에 PCB용액이 통과하는 실험장치 내부가 먼저 평형에 도달할 때까지 며칠 동안 PCB용액을 순환시켰다. 흡착속도실험 장치의 내부가 PCB용액과 평형에 도달되면 40/50mesh의 활성탄 10mg을 유리관 내부의 유리섬유 사이에 넣었다. 펌프를 작동해서 분당 30ml의 PCB용액을 활성탄이 들어 있는 유리관 안으로 순환되도록 한 후 적당한 간격으로 4ℓ 용량의 저장용기로부터 시료를 채취하여 PCB잔류농도를 분석하여 흡착속도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 투석막 실험결과

인체에 가장 큰 피해를 주는 오염물의 하나로 인식되고 있는 PCB가 자연상태의 물에 소량 존재하는 HA와 어느 정도의 착화합물을 형성하는지에 대한 결과를 살펴보기 위해 분석막 실험이 수행되어 다음과 같은 결과들을 얻었다.

Fig. 1은 HA가 5.0mgTOC/ℓ 인 수용액에서 HA에 대한 PCB의 투석막실험 결과인데 PCB농도가 증가함에 따라 HA와 결합된 PCB량도 선형으로 증가함을 보여주고 있다. Fig. 1에서는 HA와 결합된 PCB

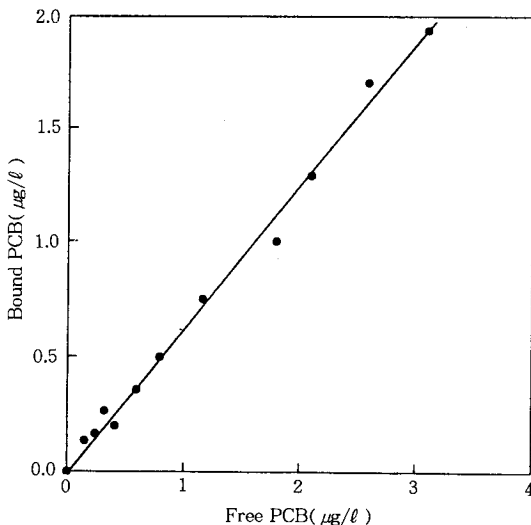


Fig. 1. Typical dialysis results of PCB : HA = 5mg TOC/ℓ : pH = 8.0, Ionic strength(I) = 0.0M (NaCl).

농도가 HA와 결합되지 않은 PCB농도의 함수로 나타나 있다. 투석막 내에 존재하는 PCB의 총농도는 HA와 결합된 PCB와 결합되지 않은 PCB농도의 합으로 나타낼 수 있고 결합되지 않은 PCB농도는 평형상태에서 투석막 안이나 밖이 같은 값을 가지므로 HA와 결합된 PCB농도를 구할 수 있다. 실험결과 PCB의 약 40%가 HA와 결합된 형태로 존재함을 보여주고 있는데 이는 물에 오염물 형태로 용해된 PCB의 상당부분이 HA와 결합된 상태로 존재할 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 실험자료를 흡착계에 흡착되는 용질의 경우처럼 HA의 단위무게당 결합된 PCB의 량을 결합되지 않은 PCB의 평형농도 형태로 도시한 것이다. 즉 X축은 결합되지 않은 PCB의 평형농도($\mu\text{gPCB}/\ell$), Y축은 결합된 PCB농도($\mu\text{gPCB}/\text{mgHA}$)로 나타내었다. Fig. 2은 PCB의 평형농도가 $3.2\mu\text{g}/\ell$ 까지 선형이고 최소자승선형보간법(least-squares linear regression)방법인

$$\text{Bound PCB} = K(\text{free PCB}) + C$$

식으로 표현할 때 상관계수 값이 0.996 이상이었다. Fig. 2의 기울기에 단위환산을 위해 10^6 을 곱하면 기울기의 단위는 $(\mu\text{gPCB}/\text{gHA})/(\mu\text{gPCB}/\text{gH}_2\text{O})$ 로 되어 분배계수(partition coefficient) K_c 를 구할 수 있는데 K_c 값은 0.124×10^6 이었다. Fig. 3은 pH가 8.0과 10.5인 PCB 수용액에서 HA에 결합된 PCB의 양

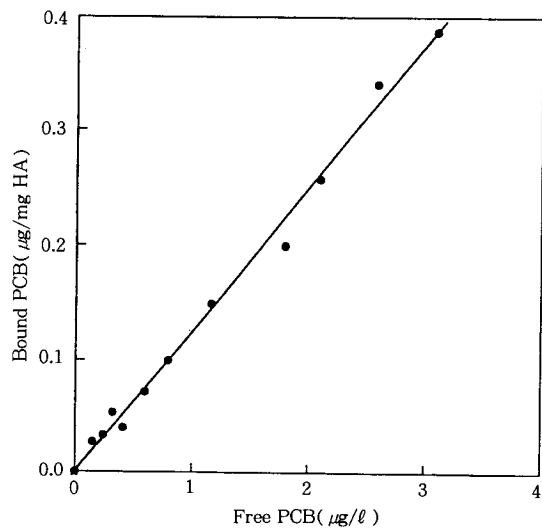


Fig. 2. Complexation curves for PCB with HA : HA = 5mg TOC/ℓ, pH = 8.0, I = 0.0M (NaCl).

을 보여주고 있다. pH 8.0에서 기울기는 0.124이고, pH 10.5에서는 0.092인데 이는 pH가 낮은 영역에서 HA에 결합된 PCB의 양이 많다는 것을 의미한다. Fig. 4는 HA에 결합된 PCB량이 물에 녹아 있는 Ca^{2+} 의 량에 따라 어떻게 변하는지를 나타내었다. 물에 녹아 있는 Ca^{2+} 량이 증가할수록 HA에 결합된 PCB

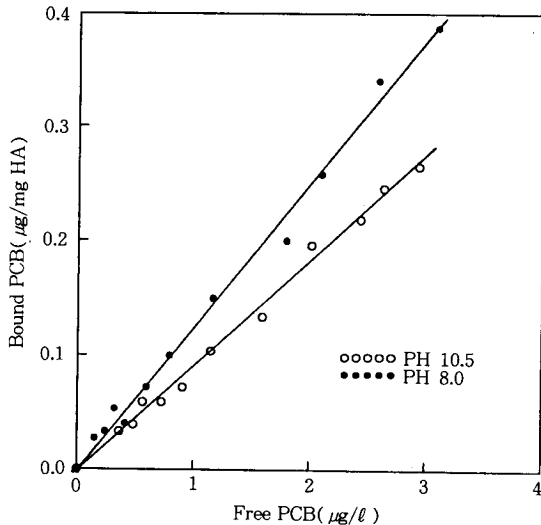


Fig. 3. Effect of pH on the complexation curves for PCB with HA : HA = 5mgTOC/ℓ, I = 0.0M (NaCl).

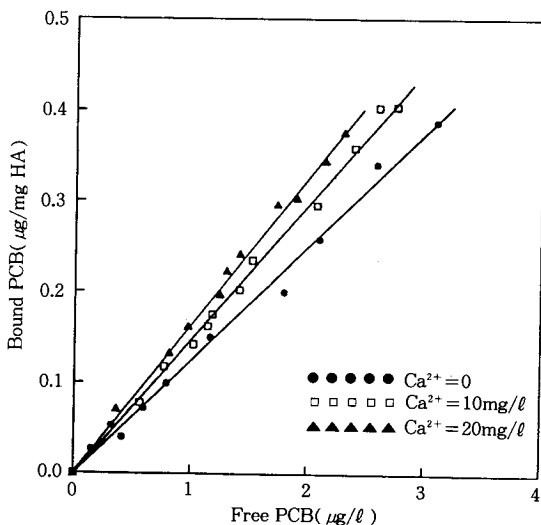


Fig. 4. Effect of Ca^{2+} on the complexation curves for PCB with HA : HA = 5mgTOC/ℓ, pH = 8.0, I = 0.0M(NaCl).

량도 증가함을 보여주고 있다. Fig. 5은 HA에 결합된 PCB에 대한 이온세기의 영향인데 이온세기가 증가할수록 결합된 PCB량이 증가되고 있음을 보여주고 있다.

pH의 감소가 Ca^{2+} 와 이온세기 농도의 상승은 HA에 결합된 PCB의 증가 즉 Kc값에 증가를 가져온다. 이는 이미 알려진 결과들과 일치하는데[7, 8] HA 수용액에서 수소이온과 Ca^{2+} 와 같은 금속이온의 농도가 증가하면 고분자 물질인 HA의 분자크기는 증가되어 코일형태가 되어 PCB가 HA의 다양한 형태의 표면에 흡착되기가 더욱 용이하게 되어 PCB결합이 향상된다는 것이다. 또 다른 설명은 HA의 기능이 가지고 있는 전하(charge)는 pH가 감소하고 이온세기가 증가됨에 따라 감소하여 중성이 되는데 이는 HA의 물에 대한 친수성이 감소됨을 의미한다[9-11]. 친수성이 덜한 고분자 형태인 HA가 소수성인 PCB와 같은 유기물을 더욱 효과적으로 결합하는 것은 합당하다. 다시말하면 소수성인 유기화합물이 고분자 물질인 HA의 전하를 띠지 않은 부분에 쉽게 결합될 수 있다. pH와 Ca^{2+} 의 영향은 전하를 띤 HA의 기능기들의 중성화에 기인하는 것 같다. 이온세기의 증가영향은 이온세기가 증가됨에 따라 물에 용해된 비이온성 화합물의 화학포텐셜이 증가되어 HA에 결합되기가 쉽기 때문일 것으로 판단된다.

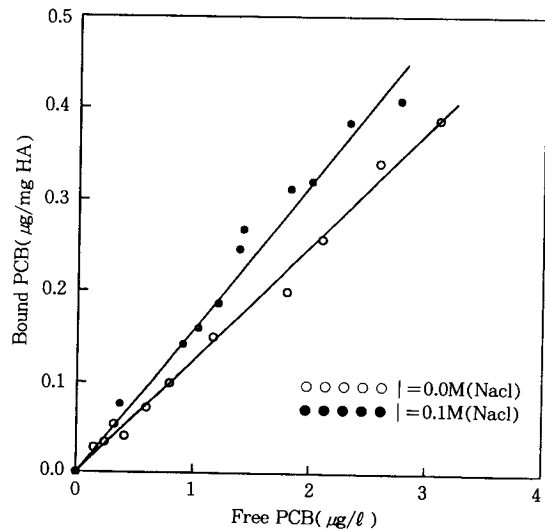


Fig. 5. Effect of ionic strength(I) on the complexation curves for PCB with HA : HA = 5mg TOC/ℓ, pH = 8.0.

Fig. 6은 결합된 HA의 양이 HA의 농도에 따라 영향을 받는다는 것을 보여주고 있다. 만약 결합되는 PCB가 HA의 농도에 무관하다면 직선은 동일한 기울기를 가져야 하나 기울기는 HA농도가 증가됨에 따라 감소됨을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 O'Connor과 Connally[12]에 의하여 보고된 침적물에 대한 유기물의 흡착현상과 비슷하다. 이들은 HA가 포함된 침적물에 대한 유기물의 흡착계수는 침적물의 양 즉 HA의 농도가 증가됨에 따라 감소된다는 연구 결과를 보고하고 있다. Fig. 7은 HA의 농도변화에 따른 HA와 결합된 PCB의 양을 도시한 것이다. HA의 농도가 증가함에 따라 결합된 PCB의 양은 선형으로 증가함을 보여주고 있다.

3.2. 흡착평형실험

PCB에 대한 활성탄의 흡착능력 비교를 위하여 PCB에 대한 평형실험결과와 HA와 PCB를 혼합한 수용액의 실험결과를 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 8에서 보여주고 있는 바와 같이 Freundlich 흡착평형식이 비교적 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 8의 결과로부터 구한 Freundlich 상수값은 PCB의 경우와 HA+PCB의 경우 K_F 값이 11.2와 3.3, $1/n$ 값이 1.00와 0.99이었다. 본 흡착평형실험결과와 중요한 현상 중에 하나는 물에 HA가 존재할 때 PCB

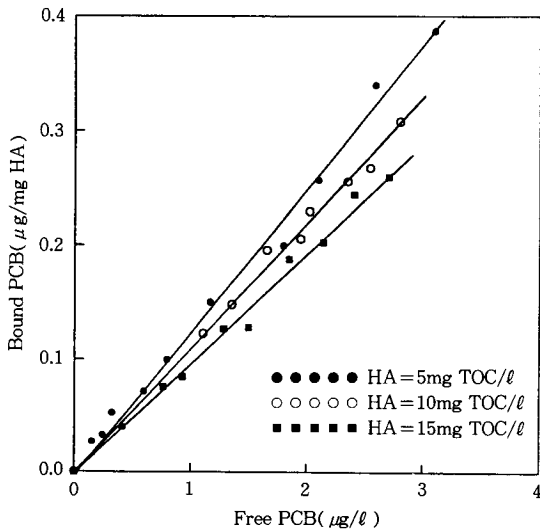


Fig. 6. Effect of humic acid concentration on the complexation CM_{rves} for PCB : pH = 8.0, I = 0.0M(NaCl).

의 흡착능력을 감소시킨다는 것이다. PCB에 대한 활성탄의 흡착능력에 대한 이와 같은 감소영향은 수용액에서 결합되지 않은 PCB, HA와 결합된 PCB와 HA가 서로 경쟁적일 상호작용하면서 흡착되려는 결과 때문일 것으로 판단된다. 그러나 본 연구결과는 활성탄에 흡착된 총 PCB량 중 HA와 결합되지 않은 상태로 흡착된 PCB와 HA와 결합된 PCB형태로 흡착된 PCB의 양이 얼마나 되는지는 밝혀주지 못하고 있다.

3.3. 흡착속도실험

흡착속도실험의 목적은 흡착평형상태에 도달하는데까지의 시간에 따른 흡착결과로부터 물질전달계수인 k_1 와 활성탄 내부의 확산계수인 D_s 를 구하는 것이다. PCB와 HA+PB에 대한 흡착속도 실험결과가 Fig. 9에 비교되었는데 HA의 존재가 PCB의 흡착속도를 감소시킨다는 결과를 나타내 주고 있다. k_1 와 D_s 값은 서로 다른 k_1 와 D_s 값을 HSDM모델[13, 14]에 입력할시 구해지는 예측값이 흡착속도 실험값과 가장 잘 일치되는 값으로부터 결정되었다. 이결과 PCB와 PCB+HA에 대한 k_1 가 9.8×10^{-3} 와 7.5×10^{-3} , D_s 가 4.2×10^{-3} 와 2.0×10^{-3} 이었다. HA의 존재가 k_1 와 D_s 값을 약간씩 감소시켰음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 HSDM모델은 Fig. 9에서 보여주고 있는 바와 같이 흡착속도 실험결과와 잘 일치함을 보여

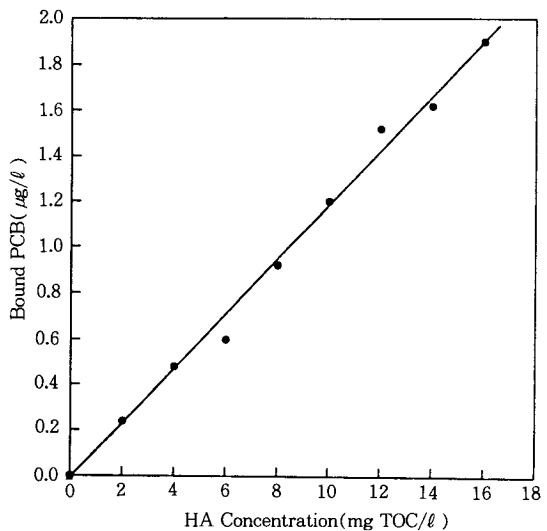


Fig. 7. Effect of humic acid concentration on the complexation of PCB : pH = 8.0, I = 0.0M (NaCl).

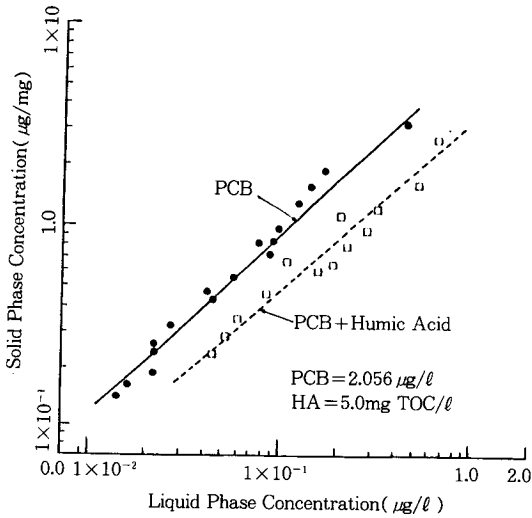


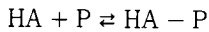
Fig. 8. Experimental data and Freundlich isotherms for ^{14}C -labeled PCB.

주고 있다.

3. 4. PCB와 HA의 활성탄 흡착특성 고찰

HA와 PCB와 같은 물질이 물에 용해되어 있을 때 이들의 흡착현상은 앞에서 살펴본 바와 같이 PCB와 HA가 착화합물을 형성하기 때문에 매우 복잡하다. 이와 같은 시스템의 흡착평형을 예측하기 위하여 PCB와 HA 사이의 경쟁적인 흡착현상과 HA와 PCB의 착화합 Mechanism에 대한 이해가 먼저 필요하다.

오염물인 PCB를 P라 할 때 HA와 P 사이의 반응은



로 나타낼 수 있다. 수용액에 존재하는 P, HA와 HA-P와 같은 물질들이 활성탄과 어떠한 상호작용을 하는지에 대한 이해가 시스템의 흡착특성을 결정하는데 매우 중요하다. 일반적으로 소수성인 P는 활성탄에 아주 강하게 흡착되는 반면 HA분자는 P에 비해 흡착되는 정도가 아주 미약하다. HA-P착화합물은 P만큼 활성탄에 흡착이 잘되지 않고 HA와 비슷한 흡착특성을 보일 가능성이 높지만 실험상의 어려움 때문에 아직까지 이에대한 연구결과가 발표된 적은 없다. HA-P의 흡착특성은 HA와 P가 가지고 있는 물리화학적 특성에 좌우되며 HA, P, HA-P물질들의 상호작용도 매우 중요한 영향을 줄 수 있다.

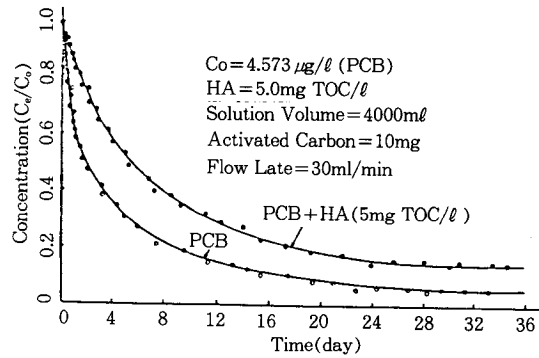


Fig. 9. Adsorption rate and HSDM profiles for ^{14}C -labeled PCB.

P와 HA가 용해된 물을 고정활성탄 흡착층에 통과시킬 때 흡착력이 큰 P는 흡착층 입구에서 쉽게 흡착이 되어 물질전달 영역이 흡착층의 상부에 한정될 수 있지만 과과곡선은 오랜 시간 동안 나타나지 않을 것이다. 반면 HA와 HA-P 물질들은 P에 비해 흡착력이 약해 물질전달영역이 흡착층의 출구까지 빨리 확대될 수 있다. 따라서 HA와 HA-P에 대한 과과곡선은 비교적 짧은 시간 내에 나타날 수 있지만 실험적으로는 HA-P만이 존재하는 수용액을 이용하여 HA-P의 흡착특성을 살펴보는 것은 가능하지 않다. 또다른 중요한 인자는 자연상태의 모든 물에 존재할 수 있는 Ca^{2+} 와 같은 금속이온이 활성탄에 대한 HA-P 물질의 흡착특성에 미치는 영향을 살펴보는 것이다. 본 연구에서도 Ca^{2+} 의 존재가 HA에 대한 PCB의 착화합량을 증가시킨다는 결과를 기술하였는데 문헌에서도 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 와 같은 금속이온의 증가는 활성탄에 흡착되는 HA의 양을 증가시킨다는 사실을 언급하고 있다[7-9]. 재미있는 점은 Ca^{2+} 에 의한 흡착능력 향상이 HA-P에도 그대로 적용될 것이냐 하는 것이며 P, HA와 HA-P의 분포에 어떠한 영향을 미치느냐 하는 것인데 이와 같은 영향에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 물에 녹아 있는 HA가 오염물로 존재할 수 있는 PCB와 어느 정도 착화합을 하며 PCB 제거를 위해 활성탄을 사용할 때 HA가 PCB의 흡착에 미치는 영향 등을 살펴보았으며 연구결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 투석막을 이용한 평형실험 결과 상당량의 PCB가 HA와 착화합상태로 존재한다는 것을 확인하였다. HA에 대한 PCB의 착화합 정도는 pH가 낮을수록 Ca^{2+} 와 이온세기의 농도가 높을수록 증가되었다. HA의 농도가 증가함에 따라 착화합된 PCB의 양은 선형으로 증가하나 HA의 단위무게당 착화합된 PCB량은 HA농도와 무관한 일정한 값을 나타내었다.

2. PCB의 활성탄 흡착평형 실험결과 HA의 존재가 PCB의 평형흡착량을 감소시킴을 확인하였다.

3. HSDM모델이 활성탄에 대한 PCB의 흡착도를 잘 예측하였으며 흡착속도 실험결과와 모델결과의 비교로부터 물질전달 및 확산계수를 구하였는데 HA가 물에 존재할시 PCB에 대한 물질전달 및 확산계수는 감소하였다.

참고문헌

1. J. P. Hassett and M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1526(1979).
2. R. L. Wershaw, P. J. Burcar, and M. C. Goldberg, *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 271(1969).
3. M. A. Porrier, B. R. Bordelon, and J. L. Laseter, *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 1033(1972).
4. J. F. McCarthy and B. D. Jimenez, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1072(1985).
5. R. S. Summers, Ph. D. Dissertation, Stanford University, Palo Alto, CA(1986).
6. M. Pirbazari, Ph. D. Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, Mich(1980).
7. M. C. Lee, V. L. Snoeyink, and J. C. Crittenden, *J. Am. Water Works Assoc.*, **73**, 440(1981).
8. K. Ghosh and M. Schnitzer, *Soil Sci.*, **129**, 266(1980).
9. E. M. Thurman and R. L. Malcolm, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463(1981).
10. J. J. McCreary and V. L. Snoeyink, *Water Res.*, **14**, 152(1980).
11. S. J. Randtke and C. P. Jepsen, *J. Am. Water Works Assoc.*, **74**, 84(1982).
12. D. J. O'connor and J. P. Connally, *Water Res.*, **14**, 1517(1980).
13. J. C. Crittenden and W. J. Weber, *Jour. Envir. Eng. Div., ASCE*, **104**, 185(1978).
14. J. C. Crittenden and W. J. Weber, *Jour. Envir. Eng. Div., ASCE*, **104**, 433(1978).