

활성탄의 세공구조와 Acetone Vapor 흡착특성의 상관관계

이송우[†] · 배상규 · 권준호 · 나영수* · 안창덕* · 윤영삼** · 송승구

부산대학교 화학공학과 · *세계화학공업(주) · **국립환경연구원 낙동강물환경연구소

(2005년 3월 17일 접수, 2005년 6월 20일 채택)

Correlations Between Pore Structure of Activated Carbon and Adsorption Characteristics of Acetone Vapor

Song-Woo Lee[†] · Sang-Kyu Bae · Jun-Ho Kwon · Young-Soo Na*

Chang-Doek An* · Young-Sam Yoon** · Seung-Koo Song

Department of Chemical Engineering, Pusan National University · *Segye Chem. Co., Ltd.

**Nakdong River Water Environment Laboratory, National Institute of Environmental Research

ABSTRACT : This study is to investigate the correlation between pore structures of activated carbons and adsorption characteristics of acetone vapor using the dynamic adsorption method. The experimental results showed that the breakthrough time of ACT activated carbon made by Takeda was the longest, because ACT has more micropores below pore diameter 10Å than the compared activated carbons. The equilibrium adsorption capacity had direct correlation to the breakthrough time. The relation between BET specific surface area and the equilibrium adsorption capacity was hard to say linear. Therefore, it was difficult to estimate the adsorption ability of activated carbons only by BET specific surface area. The correlation factor between the cumulative surface area and the equilibrium adsorption capacity decreased with enlarging the range of pore size, and there was the highest correlation factor in the range of below 10Å.

Key Words : Activated Carbon, Adsorption, Acetone Vapor, Breakthrough Time, Pore Structure

요약 : 연속식 흡착장치를 사용하여 활성탄의 세공구조와 아세톤 증기의 흡착특성과의 상관관계를 고찰하였다. 실험에서 비교한 활성탄 중 전체 세공구조에서 직경 10Å 이하의 세공이 가장 많이 발달한 Takeda의 ACT 활성탄이 가장 긴 파과시간을 가지고 있었다. 평형흡착량은 파과시간에는 비례했지만, BET 비표면적에는 비례한다고 볼 수 없었기 때문에 BET 비표면적만으로 흡착능을 평가하는 것은 어려웠다. 누적표면적과 평형흡착량과의 상관관계는 10Å 이하에서 가장 컸고, 세공범위가 클수록 감소했다.

주제어 : 활성탄, 흡착, 아세톤 증기, 파과시간, 세공구조

1. 서론

산업이 발전함에 따라 각종 산업공정에서 사용되는 유기 용매의 소비량은 증가 추세에 있으며, 여기서 발생하는 각종 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)은 인간 생활을 위협하는 환경의 주 오염원인이 되고 있다. 특히 석유정제산업, 도료산업, 그리고 인쇄산업 분야에서 고농도로 배출되는 VOCs는 매우 큰 환경문제가 되고 있다. 발생된 VOCs를 처리 하는 방법에는 산화와 회수 등의 여러 가지 방법이 있으나, 그 중에서 활성탄을 흡착제로 사용하여 흡착한 후, 회수하여 재 사용하는 방법이 가장 유용한 기술로 평가받고 있다.¹⁾ 활성탄은 일반적으로 갈탄, 석탄, 야자껍질, 그리고 나무 등 여러 가지 원료로 만들어

지고 있으며, 내부에 불균일한 세공(pore)이 많이 발달한 구조와 800~1,500 m²/g 정도의 비표면적을 가지고 있지만, 세공의 직경이 3~100,000 Å에 걸쳐 폭넓게 분포하기 때문에 선택적 흡착에는 한계를 보이고 있다. 활성탄의 흡착량은 활성탄의 표면과 내부에 생성되어 있는 복잡하고도 미세한 세공구조에 영향을 가장 많이 받으며, 정확한 세공 구조에 대한 정보는 흡착공정을 설계하는데 매우 중요하다. 흡착공정에서 흡착효율은 오염물질인 흡착질의 종류와 농도 그리고 흡착제의 종류에 좌우되며, 그 중에서도 적절한 흡착제의 선택이 가장 중요하다.²⁾ 활성탄을 흡착제로 사용한 연구 중에서 지금까지는 주로 대기중의 VOC를 제거할 목적으로 흡착제의 종류, 흡착질의 농도, 그리고 흡착온도에 따른 흡착량과 파과시간 등의 특성을 고찰한 것으로써, 기상의 저농도 VOCs 흡착에 관한 연구³⁻⁵⁾가 대부분이며, 재활용 목적으로 산업현장에서 발생하는 고농도의 VOCs 흡착에 관한 연구는 많지 않다. 또한 이들의 연구는 주로 유기용매로 많이 사용되고 있는 benzene, toluene, xylene

[†] Corresponding author
E-mail: lswoo@hanmail.net
Tel: 051-510-3082

Fax: 051-512-8563

등의 비극성인 방향족 화합물들의 흡착특성에 관한 것으로 acetone과 같은 극성을 가진 물질에 대한 흡착연구는 많지 않았다. 비록 Huang 등⁶⁾과 Lee 등⁷⁾이 극성물질인 아세톤을 대상으로 한 흡착연구가 있으나, 단지 흡착용량을 평가하거나 온도변화에 따른 흡착능을 비교 고찰한 것이 대부분이었고, 흡착량과 흡착제의 세공크기별 표면적과 부피와의 상관관계를 고찰한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구는 연속식 활성탄 고정층 흡착장치에서 고농도 acetone vapor를 흡착질로 사용하여 활성탄의 세공크기에 따른 표면적, 세공부피 등의 세공구조와 파과시간, 흡착량 등의 흡착특성과의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

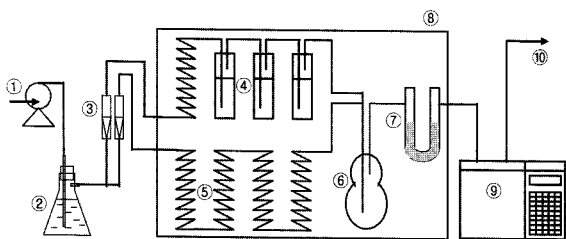
흡착제는 여러 가지 원료로 제조된 6종류의 상업용 활성탄, ACA, ACC, ACN, ACT, ACW, 그리고 ACG를 입수하여, 입자크기를 0.86~1.4 mm로 일정하게 조절하고 사용 전에 충분히 건조하여 실험에 사용하였다. 흡착질은 VOCs 물질 중 대표적인 극성용매인 acetone을 사용하였다. Acetone은 Fischer Scientific 사의 순도 99.9%를 사용하였으며 물리적 특성치는 Table 1과 같다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 크게 증기발생 부분, 흡착제 충전층(U자관), 그리고 분석부분으로 구성되어 있다. 증기 발생부분은 온도조절용 수조(water bath)와 흡착질을 담은 병, 그리고 유량계 등이 포함된다. 항온조의 온도를 25℃로 일정하게 설정한 다음, 흡착질을 담은 병 속으로 일정량의 공기를 보내 기포를 발생시킴으로써 가스 상태의 증기가 발생되는데, 이때 흡착질을 담은 병으로 공급되는 공기량을 변화시켜 증기의 농도를 조절하

Table 1. Characteristics of adsorbate

Adsorbate	Formular	Molecular weight, g/mol	Boiling point, °C	Molecular diameter, ⁸⁾ Å
Acetone	CH ₃ COCH ₃	58.08	55	4.3



① air pump, ② drying bottle, ③ flow meter, ④ vapor generation bottle, ⑤ spiral tube, ⑥ mixing bottle, ⑦ adsorption tube, ⑧ water bath, ⑨ GC, ⑩ vent

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for dynamic adsorption test.

였다. 발생된 VOC 증기를 by-pass line으로 통과시키면서 GC로 분석하여, 해당 VOC 증기의 농도가 설정치의 ±5% 이내로 유지될 때 three-way valve를 조절하여 U자 흡착관 내로 증기를 통과시켜 흡착 실험을 수행하였다. 흡착이 진행되는 동안 약 10~20분 간격으로 GC를 이용하여 증기의 농도를 분석하였다. U자관의 출구에서 유출농도(C)가 유입농도(C₀)와 거의 같은 수준(C/C₀≒1)이 되었을 때를 흡착평형으로 간주하고 흡착실험을 종료하였다.

2.3. 분석

Acetone vapor의 농도는 GC(HP 5890)를 사용해서 분석했으며 분석조건은 Table 2와 같다. BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77K에서 질소(N₂) 흡착에 의해 활성탄의 BET 비표면적(S_{BET}, specific surface area), 누적표면적(cumulative surface area), 그리고 세공부피(pore volume)를 측정하였다. BET 측정 전 시료는 온도 250℃에서 완전히 탈기시킨 후 사용하였으며, 총 세공부피(V_T, single point total pore volume)는 포화압력에서 흡착된 총 질소의 부피로부터 계산하였고, 누적세공부피(V_{BJH}, cumulative pore volume)와 누적표면적(S_{BJH}, cumulative surface area)은 BJH (Barrett, Joyner and Halendar) method^{9,10)}로 계산하였다. 흡착량은 흡착 전후의 무게차를 digital balance(Shimadzu, BL2200H)로 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제로 사용된 활성탄의 세공구조 비교

BET 측정기로 측정한 활성탄의 특성치는 Table 3과 같

Table 2. Analysis conditions for acetone vapor by gas chromatography

GC	HP 5890
Detector	FID
Column	HP-Innowax Capillary
Carrier gas	N ₂
Oven temp.	60℃
Inject temp.	150℃
Detector temp.	250℃
Flow rate(N ₂ : H ₂ : Air, mL/min)	60 : 20 : 40

Table 3. Characteristics of activated carbons

	Activated carbon	Maker	S _{BET} m ² /g	S _{BJH} m ² /g	V _{BJH} cm ³ /g	V _T cm ³ /g	D _p Å
1	ACA	Calgon	1,007	3,156	0.4103	0.481	19.12
2	ACC	Calgon	1,242	4,101	0.5179	0.613	19.75
3	ACN	Norit	1,199	3,678	0.4325	0.599	19.98
4	ACT	Takeda	1,323	4,094	0.4734	0.607	18.8
5	ACW	Westvaco	1,260	3,092	0.8698	0.967	31.0
6	ACG	Donau Carbon	1,342	3,904	0.7199	0.808	24.1

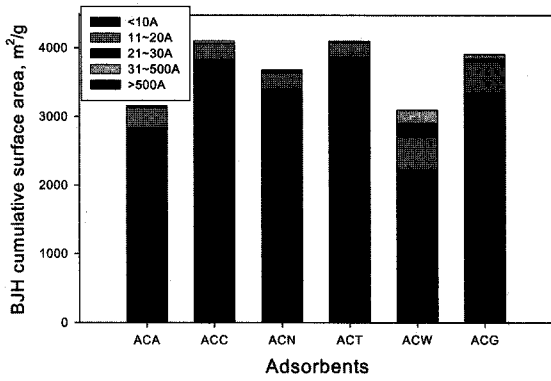


Fig. 2. Comparison of cumulative surface area of various activated carbons according to pore size calculated by BJH method.

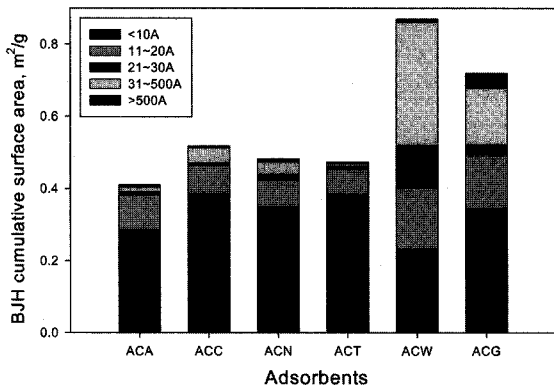


Fig. 3. Comparison of cumulative pore volume of various activated carbons according to pore size calculated by BJH method.

다. 사용한 활성탄 시료는 모두 1,000~1,350 m²/g 범위의 비표면적 값을 가지고 있었으며 ACG와 ACT 활성탄이 비교적 높은 비표면적 값을 가지고 있었다.

BJH 방법으로 측정된 누적표면적을 세공직경 10 Å 이하, 11~20 Å, 21~30 Å, 31~500 Å, 그리고 500 Å 이상으로 세분하여 Fig. 2에 비교하였다. 비교한 모든 활성탄은 10 Å 이하의 세공이 차지하는 표면적이 대부분이었으며, ACW와 ACG 활성탄은 20 Å 이상의 세공을 상대적으로 많이 가지고 있었고 누적표면적은 ACC와 ACT 활성탄이 상대적으로 컸다.

BJH 방법으로 측정된 누적세공부피를 세공직경 10 Å 이하, 11~20 Å, 21~30 Å, 31~500 Å, 그리고 500 Å 이상으로 세공부피를 세분하여 Fig. 3에 비교했다. 비교한 활성탄 중에서 직경이 10 Å 이하의 세공을 ACC와 ACT 활성탄이 가장 많이 가지고 있었고, 10 Å 이상의 세공은 ACW와 ACG 활성탄에서 비교적 많이 발달한 것을 볼 수 있었다. 특히 ACW 활성탄은 세공직경 30~500 Å 범위의 부피가 가장 많이 발달해 있었다.

3.2. 활성탄 종류에 따른 acetone vapor의 파과곡선 비교
세공구조가 다른 6종류의 활성탄에 대한 acetone vapor의

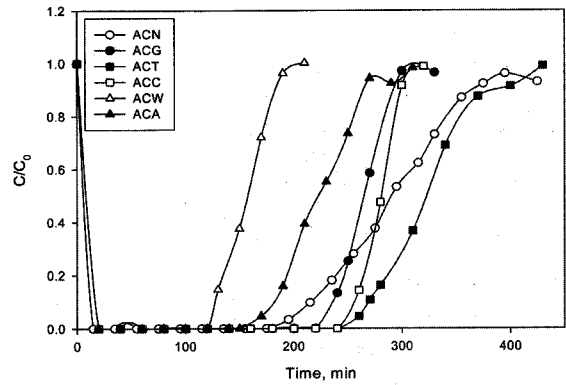


Fig. 4. Comparison of the breakthrough curves of acetone vapor between activated carbons at 25°C. (adsorbent 5 g, particle size 0.86~1.4mm, concentration 5,000 ppmv, flow rate 0.5 L/min)

파과특성을 고찰하기 위해, 흡착온도 25°C에서 acetone vapor의 유입농도를 5,000 ppmv로 조절하고 유속을 0.5 L/min로 설정하여 파과실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 4에 실었다. 파과곡선에서 출구농도가 유입농도의 20%가 될 때를 파과시간(breakthrough time)으로 정의하고 각 활성탄의 파과시간을 비교했다. 비교한 각 활성탄의 파과시간은 135~290분 범위에 있었으며, 이 중 ACC와 ACT 활성탄이 가장 긴 파과시간을 가지고 있었다. 파과시간을 기준으로 실험한 활성탄을 3분류로 구분하면, 파과시간이 가장 짧은 것이 ACW(135분) 활성탄이었고 그 다음이 ACA(190분), ACN(240분), 그리고 ACG(245분) 활성탄이었으며, 가장 긴 것이 ACC(265분)와 ACT(290분) 활성탄이었다. 파과시간이 짧은 활성탄은 비교한 다른 활성탄에 비해 누적표면적이 상대적으로 적었으며, 직경 10 Å 이하의 세공이 많이 발달한 활성탄의 파과시간이 상대적으로 긴 것을 알 수 있었다.

3.3. Acetone vapor 평형흡착량과 파과시간과의 상관관계

Acetone vapor 파과실험에서 측정된 평형흡착량과 파과시간과의 상관관계를 고찰하기 위해 Fig. 5에 acetone vapor

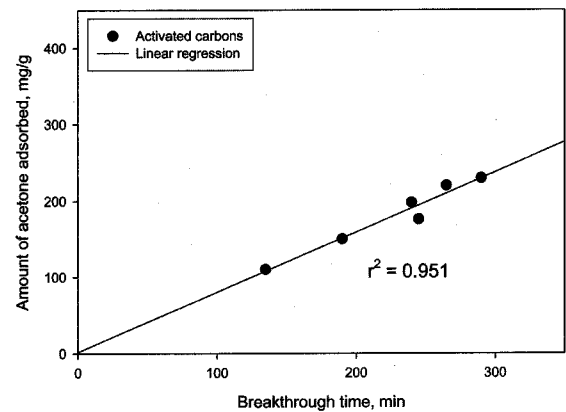


Fig. 5. Correlation of equilibrium adsorption capacity of acetone vapor with breakthrough time for various activated carbons.

평형흡착량과 파과시간과의 관계를 나타내었다. 파과시간이 길어질수록 평형흡착량이 증가하는 정비례관계의 경향을 나타내었고, 사용한 각 활성탄의 평형흡착량은 각각 ACW (110 mg/g), ACA(150 mg/g), ACG(176 mg/g), ACN (198 mg/g), ACC(220 mg/g), 그리고 ACT(230 mg/g)으로 110~230 mg/g의 범위에 있었으며 파과시간과의 상관계수(r^2)가 0.951로 높은 상관관계를 나타내었다.

3.4. Acetone vapor 평형흡착량과 BET 비표면적(S_{BET})과의 상관관계

일반적으로 활성탄의 흡착능을 가장 잘 나타내는 기준은 BET 비표면적으로 알려져 있으므로, 실험에 사용한 활성탄의 BET 비표면적과 흡착량의 관계를 Fig. 6에 도시해 보았다. Fig. 6과 같이 실험에 사용한 각 활성탄의 BET 비표면적과 acetone vapor 평형흡착량은 일정한 상관관계를 가진다고 볼 수 없었다. 이 결과는 BET 비표면적이 클수록 흡착량이 크다는 일반적 평가¹¹⁾와는 다른 결과로, 흡착에 사용한 활성탄들의 세공구조에 영향을 받는 것으로 사료되었다. 비슷한 세공구조를 가진 활성탄의 BET 비표면적과 흡착량은 상관관계가 크지만, 세공구조의 분포가 비슷하지 않은 다양한 활성탄의 BET 비표면적 값만으로 특정 흡착질의 흡착능을 평가하는 것은 어렵다고 판단되었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 비표면적에 따라 흡착량이 비례관계에 있는 ACA, ACC, ACN, ACT 활성탄들은 전체의 세공구조에서 20 Å 이하의 세공이 많은 부분을 차지하는 활성탄이며, 비례관계에서 벗어나 있는 ACW, ACG 활성탄들은 전체의 세공구조에서 20 Å 이상의 세공이 많은 부분을 차지하는 활성탄인 것을 알 수 있었다.

3.5. Acetone vapor 평형흡착량과 활성탄의 누적표면적(S_{BJH})과의 상관관계

BET 비표면적 값은 활성탄의 내부와 외부에 존재하는 다양한 크기를 가진 세공의 표면적을 대표하는 값이므로, 어느 크기의 세공이 잘 발달되어 있는지 정확히 알 수 없

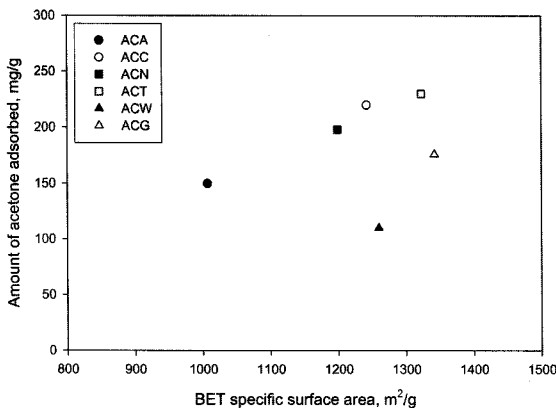


Fig. 6. Correlation of equilibrium adsorption capacity of acetone vapor according to BET specific surface area for various activated carbons.

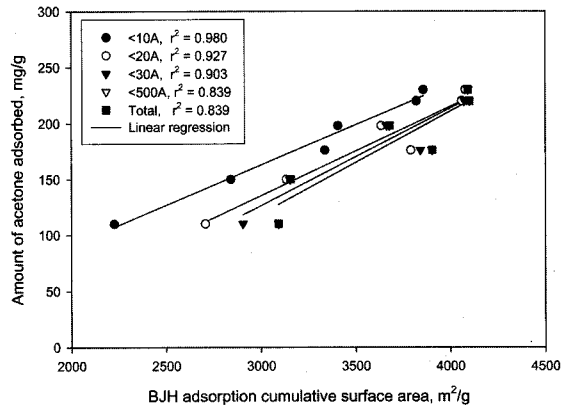


Fig. 7. Correlations of equilibrium adsorption capacity of acetone vapor with cumulative surface area(<10 Å, <20 Å, <30 Å, <500 Å, total) for various activated carbons.

기 때문에 흡착량과 비례관계가 있는 세공크기의 범위를 알기 어렵다. 따라서 표면적을 세공크기별로 좀 더 세분화하여 acetone vapor 평형흡착량과 표면적과의 관계를 명확히 고찰해 보기 위해 세공직경의 범위를 크기별(10 Å 이하, 20 Å 이하, 30 Å 이하, 500 Å 이하)로 나누어서 고찰했다. BJH 방법으로 계산한 누적표면적을 세공직경의 크기별로 나누어서 세공 직경의 크기에 따른 누적표면적과 흡착량의 상관관계를 Fig. 7에 나타내었다. 흡착량과 10 Å 이하의 누적표면적은 상관계수가 0.98인 관계를 나타내으며, 흡착량과 20 Å 이하의 누적표면적은 상관계수가 0.927인 관계를 나타내었다. 또한 흡착량과 30 Å 이하의 누적표면적은 상관계수가 0.903인 관계를 나타내었으며, 흡착량과 500 Å 이하의 누적표면적은 상관계수가 0.839인 관계를 나타내었다. 그리고 흡착량과 총누적표면적은 상관계수가 0.839인 관계를 나타내었다. 세공직경의 크기에 따른 흡착량과의 상관관계 고찰에서 세공 직경이 증가함에 따라 흡착량과 누적표면적과의 상관계수 값이 0.98에서 0.839로 감소하였으며, 세공직경 10 Å 이하의 범위에서 흡착량과 누적표면적이 가장 큰 상관계수 값(0.98)을 나타내었다.

3.6. Acetone vapor 포화흡착량과 활성탄의 총 세공부피(V_T) 및 누적세공부피(V_{BJH})와의 상관관계

활성탄의 세공부피를 표시할 때 가장 대표적으로 사용되는 것이 총 세공부피이므로 acetone vapor의 평형흡착량과 세공부피의 상관관계를 고찰하기 위해 평형흡착량과 총 세공부피와의 상관관계를 Fig. 8에 나타내었고, 평형흡착량과 총 누적세공부피와의 관계는 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 8과 Fig. 9와 같이 실험에 사용한 각 활성탄의 총 세공부피와 총 누적세공부피는 acetone vapor 평형흡착량과 일정한 상관관계를 가진다고 볼 수 없었다. 세공부피를 표시할 때 세공크기별로 좀더 세분화하여 세공 직경의 크기에 따른 누적세공부피와 흡착량의 차이점을 명확히 고찰하기 위해 세공직경의 범위를 크기별(10 Å 이하, 20 Å 이하, 30 Å 이하,

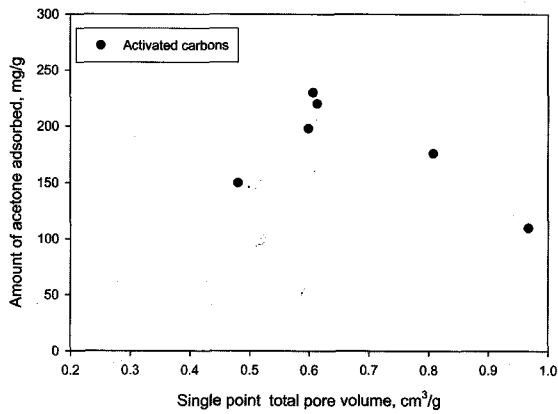


Fig. 8. Correlation of equilibrium adsorption capacity of acetone vapor with single point total pore volume for various activated carbons.

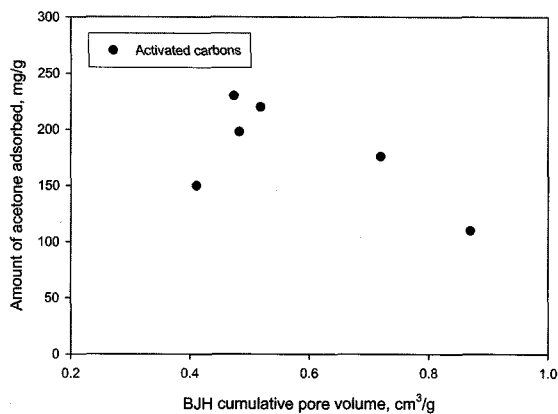


Fig. 9. Correlation of equilibrium adsorption capacity of acetone vapor with total cumulative pore volume for various activated carbons.

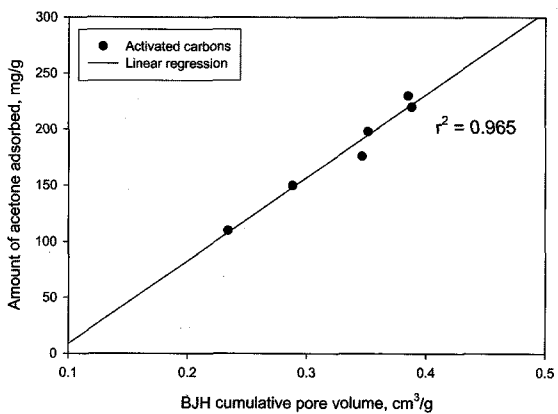


Fig. 10. Correlation of equilibrium adsorption capacity of acetone vapor with cumulative pore volume below 10 Å for various activated carbons.

500 Å 이하)로 나누어서 고찰했다. Fig. 10은 흡착량과 10 Å 이하의 누적세공부피(VBJH)과의 관계를 나타낸 것으로 세공직경 10 Å 이하에서는 상관관계수가 0.964인 상관관계를 가지고 있었지만, 그 이상의 세공범위에서는 비례적인 상관

관계를 가진다고 볼 수 없었다. 기상흡착에서는 흡착제의 미세세공이 흡착에 중요한 역할을 하며,¹²⁾ 흡착량이 세공직경 32 Å 이하의 누적세공부피에 비례한다고 했다.¹³⁾

4. 결론

각 활성탄의 acetone vapor 파과시간은 135~290분 범위에 있었으며, 이 중 ACC(265분)와 ACT(290분) 활성탄이 가장 긴 파과시간을 가지고 있었다. 파과시간이 짧은 활성탄은 비교한 다른 활성탄에 비해 상대적으로 누적표면적이 적었으며, 직경 10 Å 이하의 세공이 많이 발달한 활성탄의 파과시간이 상대적으로 긴 것을 알 수 있었다. 파과시간이 길어질수록 평형흡착량이 증가하는 정비례관계에 있었고, 사용한 각 활성탄의 평형흡착량은 110~230 mg/g의 범위에 있었으며 파과시간과의 상관관계수(r^2)가 0.951인 높은 상관관계를 나타내었다.

각 활성탄의 BET 비표면적과 acetone vapor 평형흡착량은 일정한 상관관계를 가진다고 볼 수 없었으며, 활성탄들의 세공구조에 영향을 받는 것으로 사료되었다. 비슷한 세공구조를 가진 활성탄의 BET 비표면적과 흡착량은 상관관계가 크지만, 세공구조의 분포가 비슷하지 않은 다양한 활성탄의 BET 비표면적 값만으로 특정 흡착질의 흡착능을 평가하는 것은 어렵다고 판단되었다.

각 활성탄의 누적표면적과 acetone vapor 평형흡착량과의 상관관계수 값은 세공 직경이 10 Å에서 500 Å으로 증가함에 따라 0.98에서 0.839로 낮아졌으며, 세공직경 10 Å 이하의 범위에서 흡착량과 누적표면적이 가장 큰 상관관계수 값을 가지고 있었다.

각 활성탄의 총 세공부피와 총 누적세공부피는 acetone vapor 평형흡착량과 일정한 상관관계를 가진다고 볼 수 없었으며, 10 Å 이하의 누적세공부피와 흡착량의 상관관계수가 0.964인 상관관계를 가지고 있었지만, 그 이상의 세공범위에서는 상관관계를 가진다고 볼 수 없었다.

사 사

본 연구는 차세대 핵심환경 기술개발사업의 일환으로 한국환경기술진흥원의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Khan, F. I. and Ghoshal, A. K., "Removal of volatile organic compound from polluted air," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13**, 527~545(2000).
2. 이송우, 문장천, 이창한, 류동춘, 최동훈, 류병순, 송승구, "국내 무연탄으로 제조한 활성탄과 상업용 활성탄의 세공특성 분석," *대한환경공학회지*, **23**(7), 1211~1218(2001).

3. Chiang, Y., Chiang, P., and Huang, C., "Effect of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon," *Carbon*, **39**, 523~534(2001).
4. 김한수, 박영성, 민병무, "고정 흡착층에서 벤젠의 흡착 특성," *대한환경공학회지*, **23**(12), 1979~1988(2001).
5. 김한수, 박영성, "활성탄으로 충전된 고정흡착층에서 벤젠과 톨루엔의 이성분 흡착특성," *대한환경공학회지*, **25**(8), 977~983(2003).
6. Huang, Z., Kang, F., Liang, K., and Hao, J., "Break-through of methylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds," *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 107~115(2003).
7. Lee, K. H., Lee, S. H., and Kim, S. D., "A study on thermodynamic adsorption behaviors of activated carbon fibers for volatile organic compounds," *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **7**(1), 19~31(2004).
8. 장진석, 김인기, 임평, 조성준, "탄소섬유의 KOH 활성화와 휘발성유기화합물(VOC)의 흡착특성," *한국재료학회지*, **9**(4), 362~367(1999).
9. Barrett, E. P., Joyner, L. S., and Halenda, P. P., "The determination of pore volume and area distributions in porous substances : I. Computation from nitrogen isotherm," *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373(1951).
10. Micromeritics, ASAP 2010 Manual, Appendix C(1997).
11. Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, Wiley, New York(1984).
12. Stern, A. C., *Engineering Control of Air Pollution: Air Pollution-IV*, Academic Press, New York(1977).
13. Urono, K. S., Omori, S., and Yamamoto, E., "Prediction method for adsorption capacities of commercial activated carbon in removal of organic vapors," *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 10~14(1982).