

## 복잡한 혼합 유기오염물의 거동 예측을 위한 실용적인 오염물 집락화 모델링 기법 개발

주진철\* · 송호면

한국건설기술연구원 건설환경연구실

## Development of Practical Lumped Contaminant Modeling Approach for Fate and Transport of Complex Organic Mixtures

Jin Chul Joo\* · Ho-Myeon Song

Korea Institute of Construction Technology, Construction Environment Research Division

### ABSTRACT

Both feasibility and accuracy of lumped approach to group 12 organic compounds in mixtures into a fewer number of pseudocompounds in sorption processes were evaluated using mixtures containing organic compounds with various physicochemical properties and low-surface-area mineral sorbents. The lumped approach for sorption to simulated mineral sorbents was developed by cluster analysis from statistics. Using the lumped approach, the sorption estimated from both reduced number of pseudocompounds and their sorption parameters (i.e.,  $K_f$ ,  $n$ ) can approximate sorption behavior of complex organic mixtures. Additionally, the pseudocompounds for various mixtures to different types of low-surface-area mineral sorbents can be estimated *a priori* from the physicochemical properties of organic compound (i.e.,  $\gamma_w^{sat}$ ). Therefore, the lumped approach may help to simplify the complex fate and transport model of organic contaminant mixtures, reduce experimental efforts, and yet provide results that are statistically identical for practical purposes. Further research is warranted to enhance the accuracy of lumped approach using the multiple regression analysis considering the H-bonding capacity, site concentrations, functional groups for mineral sorbents.

**Key words :** Cluster analysis, Complex mixtures, Lumped approach, Mineral sorbent, Pseudocompounds, Sorption

### 요 약 문

다양한 물리화학적 특성을 지닌 12개의 유기오염물이 저표면적의 무기물 지반 수착제로 수착 시 12개의 유기오염물을 적은 수의 pseudocompound로 집락화하는 접근법(lumped approach)의 타당성과 정확성을 평가하였다. 집락화 접근법은 복잡한 혼합 유기오염물의 수착 거동을 근거로 통계적인 처리방법인 집락분석(cluster analysis)을 통해 개발되었다. 집락화 접근법을 이용해 수용액상에서 복잡한 혼합 유기오염물이 친수성 무기물로 수착 시 감소된 수의 집락화된 오염물(pseudocompound)과 집락화된 오염물의 수착 매개변수( $K_f$ ,  $n$ )를 이용하여 복잡한 혼합 유기오염물의 수착을 설명할 수 있었다. 또한, 실험을 수행하지 않고(*a priori*) 복잡한 혼합 유기오염물 내 각 유기오염물의 특성( $\gamma_w^{sat}$ )을 근거로 pseudocompound를 예측할 수 있었다. 따라서 집락화 접근법은 복잡한 혼합 유기오염물의 수착거동을 단순화하여 반응관련 매개변수 산출에 필요한 시간과 비용을 감소시켜주고 통계적으로 정확성이 동일한 범위 내의 실용적인 수착 결과를 제공해 줄 수 있다. 향후 더 많은 반응 인자(수소결합크기, 수착제 내 반응 지점 수 및 반응성 그룹 등)를 고려한 다중회귀분석(multiple regression analysis)을 통해 집락화 접근법(lumped approach)의 정확도를 높일 필요가 있다고 판단된다.

**주제어 :** 집락분석, 복잡한 혼합 유기오염물, 집락화 접근법, 무기물 수착제, Pseudocompounds, 수착

\*Corresponding author : jcjoo@kict.re.kr

원고접수일 : 2009. 8. 5 심사일 : 2009. 8. 17 게재승인일 : 2009. 10. 7

질의 및 토의 : 2009. 12. 31 까지

## 1. 서 론

지반에 유출된 유기오염물의 토양 내 수착(sorption)에 관련된 연구결과를 통해 구조적, 물리·화학적으로 다양한 토양 구성성분[비정질(amorphous)과 결정질(condensed)의 토양유기물, 고표면적의 탄소 물질(high surface area carbonaceous materials), 다양한 공극 크기의 무기물질과 점토 등과 유기오염물과의 반응은 결합에너지와 수착/탈착의 속도에 따라서 다양하게 발생하는 것으로 판명되었다(Karickhoff 1984, Weber et al. 1992, Xing et al. 1996, Luthy et al. 1997, Allen-King et al. 2002, Nguyen and Ball 2006, Pignatello et al. 2006, Su et al. 2006). 또한, 지반 내의 토양유기물의 구조적, 물리·화학적인 다양성과 토양유기물의 분할(fractionation), 그리고 무기물과의 복잡한 결합(complexation)에 따라서 지반 내 유기오염물의 거동이 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다(Hur and Schlautman 2004, Wang and Xing 2005, Feng et al. 2006, Joo et al. 2008a). 따라서 특정 유기오염물의 지반 내 거동을 비교적 정확히 예측하기 위해서는 불균일하게 결합되어 있는 토양의 다양한 구성성분과의 반응을 전체적으로 고려하여 수착/탈착된 양과 속도를 산출해야 한다.

비록 많은 연구를 통해 복잡한 형태의 지반 및 모델 수착제(geosorbents)와 다양한 특성의 유기오염물간의 반응을 조사하여 유기오염물과 수착제의 각 구성성분 사이에 수착/탈착의 기본 기작(mechanism)을 밝혀냈으나, 대부분의 연구가 1종(single)이나 2종(binary)의 유기오염물만 사용하였으며 실제 2종 이상의 복잡하게 혼합되어 있는 유기오염물의 거동을 조사한 사례가 매우 드물다. 그러나 대부분의 토양/지하수 오염은 복잡한 혼합오염물(가솔린, 디젤, 매립지 침출수, 공업용 유기용제, 농약 및 살충제 등)에 의해 주로 발생하며 복잡한 혼합오염물은 오염물 사이의 상호작용[경쟁(competition) 및 협동(synergistic)]으로 인해 오염물의 거동예측 및 위험도 평가가 어려운 실정이다. 그리고 지반 내 유기오염물의 거동을 모사하는 대부분의 모델(model)은 이러한 오염물 사이의 상호작용을 고려하지 않고 거동을 예측함으로써 오염물의 분포 및 정화지역 선정과 정화를 마치는 시점 관련 부정확한 정보를 제공하는 문제점이 노출되었다(Allen-King et al. 2002). 또한, 반응관련 각 유기오염물 별 다수의 매개변수[분산, 수착, 분해 등]를 실험이나 문헌을 통해 산출해야 하므로 많은 시간과 비용이 소모되는 단점을 가지고 있다. 따라서 보다 실용적인 방법으로 통계적으로 정확성이 동

일한 범위 내에서 감소된 수의 집락(그룹)화된 오염물과 집락화된 오염물의 매개변수를 이용하고 집락화된 오염물 사이의 상호작용을 고려하면 복잡한 혼합 유기오염물의 지반 내의 거동 예측 및 위험도 평가가 가능할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 집락화 접근법(lumped approach)을 이용하여 다수의 복잡한 혼합 유기오염물 내 유사한 수착 거동을 보이는 유기오염물을 pseudocompound로 집락(그룹)하는 기법의 타당성에 대한 평가와 pseudocompound를 이용하여 예측한 값과 측정치와의 오차를 검토하여 집락화 접근법의 정확성을 평가할 계획이다. 본 연구의 세부 목적은 다음과 같다. 첫째, 통계적인 처리방법인 집락분석(cluster analysis)을 활용한 집락화 접근법 개발, 둘째, 복잡한 혼합 유기오염물이 다양한 형태의 무기물로 수착 시 집락화 접근법의 효율성 검증, 마지막으로 실험을 시행하지 않고(*a priori*) 복잡한 혼합 유기오염물을 감소된 수의 pseudocompound로 바꾸는 예측 방법 개발이다. 이러한 세부목적을 달성하기 위해 각기 다른 특성을 가지고 있는 12종의 유기오염물을 다양한 성분으로 혼합하여 용액을 제조했으며 지반 내의 구성성분을 모사할 모델 수착제(금속산화 무기물 중심)를 이용하여 미생물이 번식하지 않는 조건(abiotic)하에서 회분식 수착실험을 실시했다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 모사된 지반 수착제

금속산화물이 코팅된 무기물의 제조방법은 Joo et al. (2008b)에 잘 설명되어있다. 이 제조방법을 활용하여 비교적 균일하고 안정적인 금속산화물 결합체를 얻을 수 있었으며, 다음과 같은 지반 수착제를 본 연구에 활용하였다.

- (1) 코팅이 안된 모래(uncoated sand)
- (2) 철산화물로 코팅된 모래( $\alpha$ -FeOOH-coated sand)
- (3) 알루미늄산화물로 코팅된 모래( $Al_2O_3$ -coated sand)

### 2.2. 혼합된 유기오염물

본 연구에 사용된 혼합된 유기오염물은 지반에서 검출 빈도와 인간과 환경에 유해성을 근거로 선정하였다. 혼합된 유기오염물은 총 12개의 오염물이며 acetone(ACE), 2-butanone(2-BUT), 2-hexanone(2-HEX), phenol(PHE), *p*-cresol(*p*-CRE)과 2,4-dimethyl phenol (2,4-DMP), benzene(BZ), toluene (TOL), *m*-xylene(*m*-XYL), chlorobenzene (CB), 1,4-dichlorobenzene(1,4-DCB)과 1,2,4-trichlorobenzene(1,2,4-TCB)을 포함하고 있다. 표준용액은

정확한 양의 유기화합물을 초순수(nanopure water)에 넣은 후 24시간 동안 교반하였으며, 휘발에 의한 손실을 예방하기 위해 목 짧은 플라스크와 mininert 밸브를 활용하였다.

### 2.3. 분석 방법

유기오염물의 농도는 Gas Chromatography-Mass Selective Detector (GC-MSD) 또는 Flame Ionization Detector (GC-FID)를 활용하였다. 5개의 샘플마다 보정(calibration)을 실시하고 모든 샘플에 내부 표준액(internal standard)을 넣어 보정을 실시하였다.

### 2.4. 회분식 수착 실험 방법

복잡한 혼합 유기오염물 표준용액을 희석하여 5-200  $\mu\text{mol/L}$ 의 용액을 만든 후 회분식 반응기에 대상 수착제와 용액을 무게비로 1:2로 주입하였다. 주입 직후 vortexer로 급 교반 후 10 rpm의 회전으로 상하 교반을 시켜주었다. 모든 실험은 20°C의 항온조 내에서 48시간 실시되었다. 평형상태에 도달 후 450 g로 20분 동안 원심 분리 후, 상등액을 2-mL 용기에 넣어 GC 분석 시 까지 4°C 냉장보관 하였다. 모든 실험은 Table 1에 제시된 조건에서 최소 3번 이상 실시하였다.

### 2.5. 수착 모델

불균질한 지반 수착제의 각 구성성분으로 수착 거동이

Langmuir형태를 보일 때, 각 구성성분의 Langmuir형태의 수착 총합이 Freundlich 수착 거동과 유사하게 된다 (Weber et al. 1992). 따라서 유기오염물의 지반 수착제로의 수착을 가장 잘 설명하는 Freundlich 수착 모델을 본 연구에 적용하였으며, 다음 식 (1)의 형태를 가지고 있다.

$$q = K_f C^n \quad (1)$$

여기서,  $q(\mu\text{mol/kg})$ 는 평형상태에서 단위 중량의 고체상에 수착된 유기오염물의 총량이며,  $C(\mu\text{mol/L})$ 는 평형상태에서 액상에 존재하는 유기오염물의 농도이다. 그리고  $K_f[(\mu\text{mol/kg})/(\mu\text{mol/L})^n]$ 는 Freundlich 흡착량,  $n(\text{dimensionless})$ 은 수착에너지의 크기 및 다양성을 나타내는 매개변수이다.

## 3. 집락화 접근법(Lumped Approach)

통계에서 널리 이용되는 집락분석(cluster analysis)을 활용하여 유사한 수착 거동을 보이는 유기오염물을 집락(그룹)하였다. 다수의 복잡한 혼합 유기오염물 내 유사한 수착 거동을 보이는 유기오염물을 pseudocompound로 집락하는 절차는 Fig. 1에 설명되었다. 유기오염물의 수착거동을 나타내는 매개변수( $K_f, n$ )를 비교하여 유기오염물 사이의 유사성을 측정하기 위해 2차원으로 구성 후 표준화하여 Euclidean법을 이용하여 매개변수의 거리를 산출하였다. 각 유기오염물의 매개변수 표준화는 SAS의 PROC

**Table 1.** Summary of experimental conditions for sorption of organic compounds in mixtures to all simulated mineral sorbents

Sorbates	Experimental Conditions				
	Concentration of Each Stock Solution ( $\mu\text{mol/L}$ ) <sup>a</sup>				
	Test Number				
	1	2	3	4	5
1,2,4-trichlorobenzene	50	100	50	68	60
1,4-dichlorobenzene	50	50	50	21	56
chlorobenzene	50	50	50	28	35
<i>m</i> -xylene	50	50	50	35	62
Toluene	50	50	50	89	34
Benzene	50	50	50	28	71
2,4-dimethyl phenol	50	50	50	50	52
<i>p</i> -cresol	50	50	50	16	36
phenol	50	50	50	82	54
2-hexanone	50	50	50	44	24
2-butanone	50	50	50	30	89
acetone	50	50	100	71	64
SUM	600	650	650	562	637

<sup>a</sup>Stock solutions were diluted as the same mole fraction for eight bottle point sorption isotherm

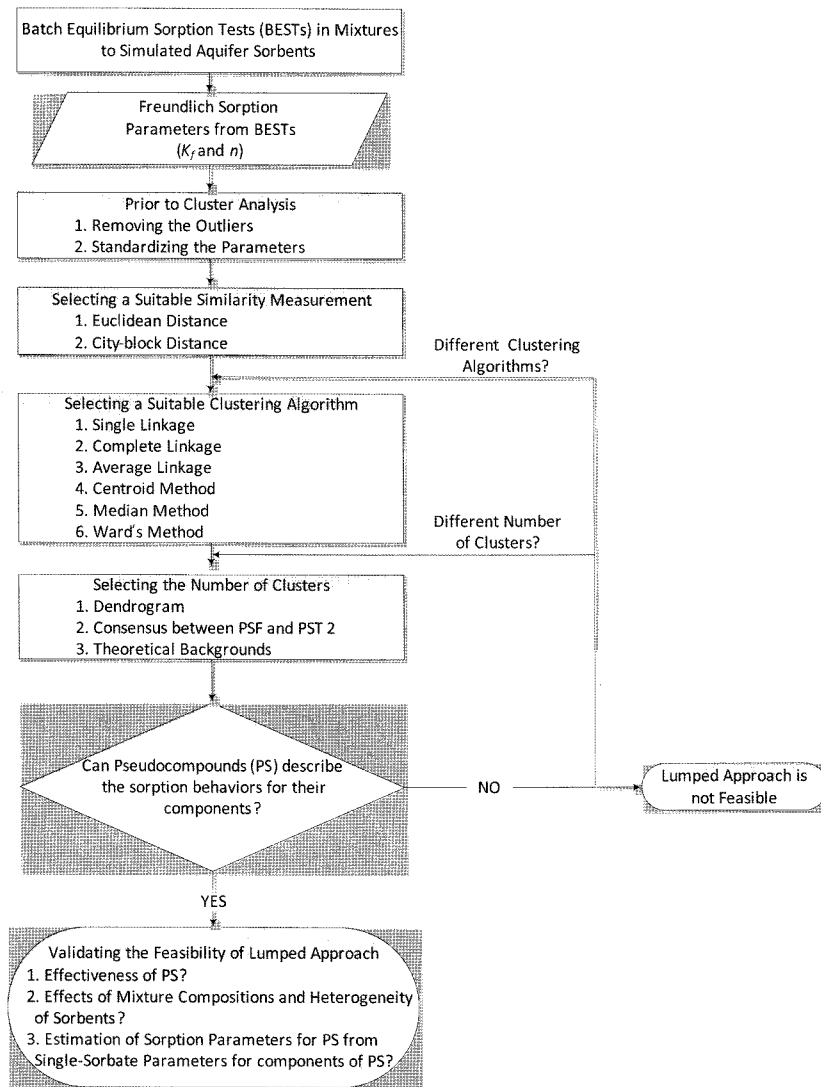


Fig. 1. A schematic diagram illustrating the procedure of lumped approach for sorption of organic compounds in mixtures to simulated aquifer sorbents.

CLUSTER의 STANDARD 옵션을 사용하였다.

집락 내부의 구성원의 변화량 대비 집락 사이의 변화량 차이를 최대화 하기위해 가장 적절한 집락 알고리즘을 선택해야한다(Hair et al. 1998). 사전 연구결과 Ward법 (Ward, 1963)이 가장 타당하고 정확한 해를 제공해 주었고 이는 다른 연구결과와 유사함을 알 수 있었다 (Anderberg 1973, DeGaetano 1996, Unal et al. 2003). 따라서 SAS의 PROC CLUSTER의 METHOD=WARD 옵션을 사용하였다.

계층형 집락절차(Hierarchical Cluster Procedures)는 하나의 해만 제공하는 것이 아니라, 집락 시 N개의 cluster(집락)로 시작하여 1개의 cluster로 종결된다. 따라서 최적의 집락수의 결정은 매우 중요하며, 최적 집락수를 판별

하는 통계적인 방법으로는 semi-partial  $R^2$ , pseudo F(PSF), pseudo  $t^2$  (PST2) 등의 통계치를 활용한다 (Milligan and Cooper 1985). 예를 들어, 계층형 집락절차 중 PSF값이 급증하고 PST2값이 급감하는 집락단계가 최적의 집락수를 의미하며, 이는 통계 소프트웨어인 SAS의 PROC CLUSTER의 PSEUDO 옵션을 사용하였다.

#### 4. 결과와 고찰

각 모델 수차례 별 유기오염물의 수차등온곡선을 통해 산출한 Freundlich 수차 모델의 매개변수를 활용하여 계층형 집락분석 실시 후 최적의 집락수를 선정하고, 각 pseudocompound의 구성 유기오염물을 결정하였다.

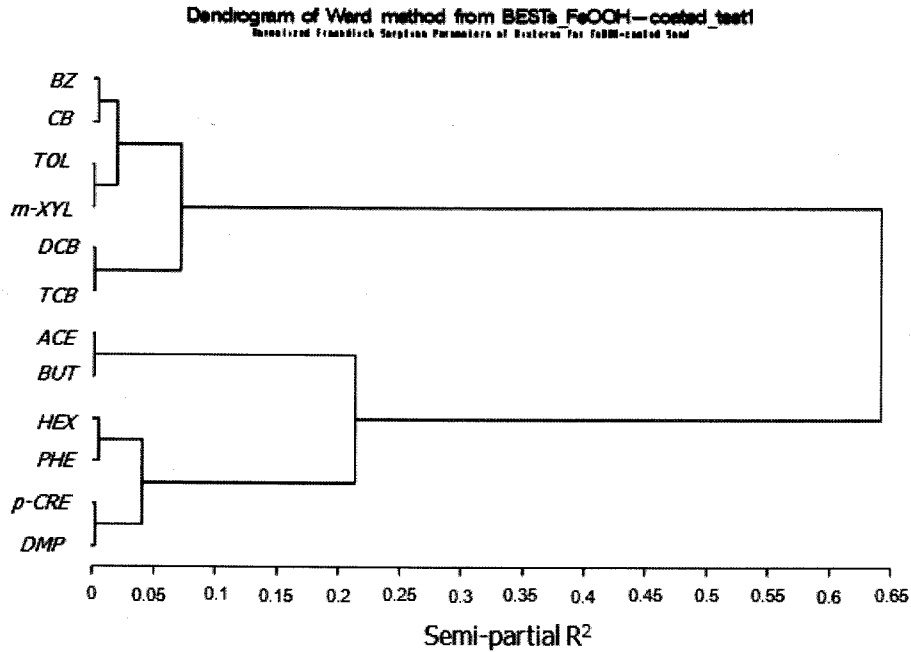


Fig. 2. A dendrogram for sorption of 12 organic compounds in base case mixtures to  $\alpha$ -FeOOH-coated sands.

4.1. 계층형 집락분석

복잡한 혼합 유기오염물이 철산화물로 코팅된 모래로 수착 시 집락에 따른 오차(semi-partial  $R^2$ ) 대비 계층형 집락분석 결과는 Fig. 2에 제시되었다. 각 유기오염물이 개별 집락을 형성 후 2개의 가장 가까운 집락이 결합되어 새롭게 감소된 수의 집락이 형성되는 과정을 12개의 집락이 한 개의 집락으로 될 때까지 지속한다. 철산화물로 코팅된 모래의 경우, 4개의 집락이 형성 시 까지 비교적 집락에 따른 오차(semi-partial  $R^2$ )가 급격히 증가하지 않으나, 3개의 집락이 형성 시 오차가 급격히 증가되어 집락 수 및 집락에 따른 오차를 최소화한 4개의 집락이 타당함을 확인할 수 있다.

계층형 집락분석 결과 대비 PSF, PST2의 변화 추세를 Fig. 3에 나타내었다. 4개의 집락이 형성 시 PSF값이 5개의 집락에 비해 증가하고 PST2값은 3개의 집락에 비해 감소되므로 4개의 집락이 타당하며, 이는 집락에 따른 오차 증가(semi-partial  $R^2$ )와 동일한 결과이다. 이를 통해 12개의 유기오염물을 4개의 pseudocompound로 집락화할 수 있으며, 각 pseudocompound의 구성 유기오염물의 몰농도(M)를 총합하여 pseudocompound의 몰농도를 산출할 수 있다. 복잡한 혼합 유기오염물이 코팅이 안된 모래와 알루미늄산화물로 코팅된 모래로 수착되는 경우, 철산화물로 코팅된 모래와 유사한 결과를 얻었다(지면상 결과 생략).

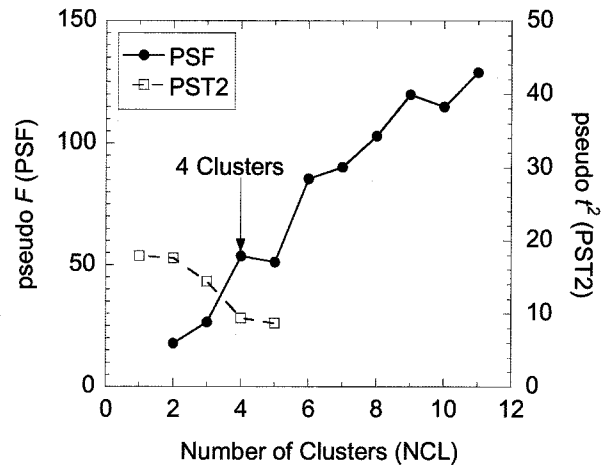


Fig. 3. The changes in pseudo F statistic (PSF) and pseudo  $t^2$  statistic (PST2) between cluster steps for sorption of 12 organic compounds in base case mixtures to  $\alpha$ -FeOOH-coated sands.

4.2. 복잡한 혼합 유기오염물의 구성비와 친수성 무기물의 특성이 계층형 집락분석에 미치는 영향

철산화물로 코팅된 모래의 계층형 집락분석 결과는 Table 2에 제시했다. Table 2에서 제시하는 A, B, C와 D는 각 pseudocompound를 나타내며, 유기오염물의 구성비와 관계없이 비극성 유기오염물인 1,2,4-TCB와 1,4-DCB는 pseudocompound A로 집락되었고, CB, m-XYL, TOL 과 BZ는 pseudocompound B로 집락되었다. 그러나 PHE는 복잡한 혼합 유기오염물의 구성비에 따라서 각각

**Table 2.** Summary of lumped cluster assignments for sorption of neutral organic compounds in mixtures to  $\alpha$ -FeOOH-coated sands

Sorbates	Test Number <sup>a</sup>				
	1	2	3	4	5
1,2,4-trichlorobenzene	A	A	A	A	A
1,4-dichlorobenzene	A	A	A	A	A
chlorobenzene	B	B	B	B	B
m-xylene	B	B	B	B	B
Toluene	B	B	B	B	B
Benzene	B	B	B	B	B
2,4-dimethyl phenol	C	C	C	C	C
p-cresol	C	C	C	C	C
phenol	C	D	C	D	C
2-hexanone	C	C	C	C	C
2-butanone	D	D	D	D	D
acetone	D	D	D	D	D

<sup>a</sup>A, B, C, and D represent each pseudocompound to which organic compounds in mixtures are assigned based on cluster analysis.

**Table 3.** Summary of lumped cluster assignments for sorption of neutral organic compounds in mixtures to uncoated sands

Sorbates	Test Number <sup>a</sup>				
	1	2	3	4	5
1,2,4-trichlorobenzene	A	A	A	A	A
1,4-dichlorobenzene	A	A	A	A	A
chlorobenzene	B	B	B	B	B
m-xylene	B	B	B	B	B
Toluene	B	B	B	B	B
Benzene	B	B	B	B	B
2,4-dimethyl phenol	C	C	C	C	C
p-cresol	C	C	C	C	C
phenol	C	C	C	D	C
2-hexanone	C	C	C	C	D
2-butanone	D	D	D	D	D
acetone	D	D	D	D	D

<sup>a</sup>A, B, C, and D represent each pseudocompound to which organic compounds in mixtures are assigned based on cluster analysis.

다른 pseudocompound로 구성됨을 확인할 수 있었다. 예를 들어, PHE는 Test #1, #3, #5에서는 pseudocompound C로 집락되었으나, Test #2, #4에서는 pseudocompound D로 집락되었다. 이러한 결과를 근거로 복잡한 혼합 유기오염물의 구성비가 계층형 집락분석에 미치는 영향이 비극성화합물에서는 미미하나 일부 극성화합물에서는 통계적으로 유의할 수준임을 확인하였다.

코팅이 안된 모래, 철산화물로 코팅된 모래, 알루미늄산화물로 코팅된 모래의 계층형 집락분석 결과는 각각 Table 3과 Table 4에 요약되었다. 친수성 무기물의 특성(형태, 표면적, 표면화학)과 무관하게 비극성 유기오염물

인 1,2,4-TCB와 1,4-DCB는 pseudocompound A로 집락되었고, CB, *m*-XYL, TOL과 BZ는 pseudocompound B로 집락되었다. 그러나 PHE와 2-HEX는 복잡한 혼합 유기오염물의 구성비 및 친수성 무기물의 특성에 따라 각 실험 조건별로 pseudocompound C 또는 D로 구성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 수착반응 시 복잡한 혼합 유기오염물의 구성비와 무기물의 특성이 계층형 집락분석에 미치는 영향은 유기오염물의 특성에 따라 각각 다름을 확인할 수 있었다.

복잡한 혼합 유기오염물의 구성비와 무기물의 특성이 계층형 집락분석에 미치는 영향이 미미했던 비극성 유기

**Table 4.** Summary of lumped cluster assignments for sorption of neutral organic compounds in mixtures to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated sands

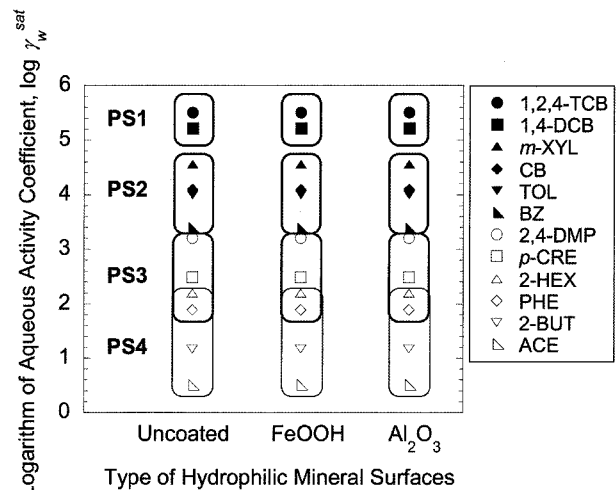
Sorbates	Test Number <sup>a</sup>				
	1	2	3	4	5
1,2,4-trichlorobenzene	A	A	A	A	A
1,4-dichlorobenzene	A	A	A	A	A
chlorobenzene	B	B	B	B	B
m-xylene	B	B	B	B	B
Toluene	B	B	B	B	B
Benzene	B	B	B	B	B
2,4-dimethyl phenol	C	C	C	C	C
p-cresol	C	C	C	C	C
phenol	C	D	C	D	C
2-hexanone	C	D	C	C	D
2-butanone	D	D	D	D	D
acetone	D	D	D	D	D

<sup>a</sup>A, B, C, and D represent each pseudocompound to which organic compounds in mixtures are assigned based on cluster analysis.

오염물에 비해, 극성 유기오염물은 구성비와 무기물 특성에 따라서 계층형 집락분석의 형태가 다양하게 바뀌었다. 이러한 결과는 복잡한 혼합 유기오염물 내 존재하는 각 극성 유기오염물이 친수성 무기물 표면의 수착 지점(site)에 경쟁적으로 수착하기 때문에 발생하는 것으로 사료된다. 즉, 수소결합(H-bonding)력이 강한 극성 유기오염물은 친수성 수착 지점에 대해 물(H<sub>2</sub>O) 분자와 경쟁하여 수착할 수 있으나 상대적으로 수소결합력이 약한 비극성 유기오염물은 물, 극성 유기오염물과 경쟁하여 친수성 수착 지점에 수착할 수가 없게 된다. 따라서 유기오염물이 무기물로 수착 시 경쟁의 정도는 유기오염물의 특성, 복잡한 혼합 유기오염물의 구성비와 수착 지점을 제공해 주는 무기물의 특성(형태, 표면적, 표면화학)에 따라 바뀌게 되며, 이로 인해 계층형 집락형태가 바뀌게 된다.

#### 4.3. 복잡한 혼합 유기오염물을 감소된 수의 pseudocompound로 바꾸는 예측 방법 개발

일반적으로 유기오염물과 지반 수착제 사이의 반응은 액상에 존재하는 유기오염물의 소수성(hydrophobicity) 및 수착제와의 반응성(reactivity)에 의해 결정되며, 수착제와의 반응성이 크지 않을 경우 유기오염물이 물에 용해 시 자유에너지는 유기오염물의 수착 시 수착에너지에 반비례한다. 이러한 열역학적 관계를 근거로 무기물 수착제로 수착된 pseudocompound내 각 유기오염물과 유기오염물의  $\log \gamma_w^{sat}$  (포화농도 시 액상에서 유기오염물의 자유도)의 상관관계를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에 요약되었듯, 무기물 표면으로 12개 복잡한 혼합 유기오염물의 수착은



**Fig. 4.** Effect of type of hydrophilic mineral surfaces on pseudocompounds and their components (aqueous solubility of ACE is assumed to be 10<sup>6</sup> mg/L).

$\log \gamma_w^{sat}$ 을 근거로 집락화 할 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서  $\gamma_w^{sat}$ 을 활용하여 실험을 수행하지 않고(*a priori*) 복잡한 혼합 유기오염물 내 각 유기오염물의 특성 ( $\gamma_w^{sat}$ )과 친수성 무기물의 특성을 근거로 pseudocompound를 예측할 수 있다. 그러나 일부 극성 유기오염물이 복잡한 혼합 유기오염물 구성비와 무기물 특성에 따라서 계층형 집락분석의 형태가 다소 바뀌었으므로 집락을 통한 pseudocompound를 예측 시 더 많은 반응 인자(수소결합 크기, 수착제 내 반응 지점 수 및 반응성 그룹 농도 등)를 이용해 다중회귀분석(multiple regression analysis)을 통해 집락화 접근법의 정확성을 높일 필요가 있는 것으로 사료된다.

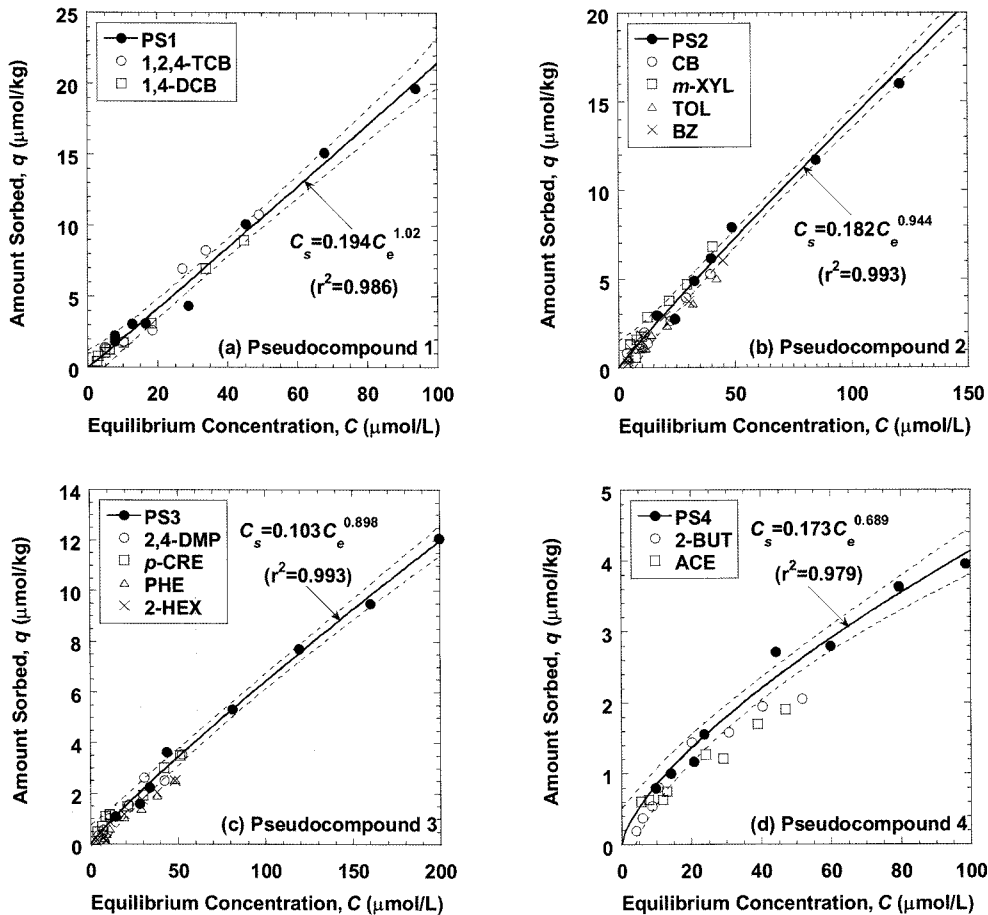


Fig. 5. Sorption isotherms of individual pseudocompounds to  $\alpha$ -FeOOH-coated sand. The dashed lines denote the corresponding 95% confidence intervals for the associated best-fit Freundlich sorption model for pseudocompounds.

4.4. 복잡한 혼합 유기오염물의 친수성 무기물로 수착 시 pseudocompound 활용의 타당성 평가

각 pseudocompound와 pseudocompound를 구성하는 각 유기오염물의 수착 거동을 비교하여 pseudocompound 활용의 타당성을 평가하였다. 계층형 집락분석 후 pseudocompound를 구성하는 유기오염물의 액상( $C$ ), 고상( $q$ )의 몰농도를 총합하여 pseudocompound의 수착거동을 산출할 수 있었다. 그리고 pseudocompound의 수착거동을 모사한 Freundlich 수착등온곡선의 95% 신뢰구간과 pseudocompound를 구성하는 각 유기오염물의 수착 거동을 비교하기 위해 코팅이 안된 모래(Fig. 5), 철산화물로 코팅된 모래(Fig. 6), 알루미늄산화물로 코팅된 모래(Fig. 7)의 수착 거동을 도시하였다.

복잡한 혼합 유기오염물이 본 연구에 활용된 친수성 무기물로 수착 시 비극성 유기오염물로 구성된 pseudocompound A와 B가 극성 유기오염물로 구성된 pseudocompound C와 D 보다 구성 유기오염물의 수착 거동을

잘 모사하였다. 비록 일부 극성 유기오염물의 수착 거동은 pseudocompound의 Freundlich 수착곡선의 95% 신뢰구간 범위 밖에 위치하나, 수착량( $q$ )과 수착곡선의 선형성( $n$ )과 관련하여 구성 유기오염물의 수착 매개변수와 pseudocompound의 수착 매개변수가 통계적으로 유사( $\pm 5\%$  내외)하므로 pseudocompound를 이용하여 pseudocompound를 구성하는 각 유기오염물의 수착 거동을 설명할 수 있었다.

또한, 각 pseudocompound는 수착량( $q$ )과 수착곡선의 선형성( $n$ )과 관련하여 서로 다른 수착거동을 보였다. 예를 들어, pseudocompound A는 높은 수착량과 선형성( $0.981 \leq n \leq 1.02$ )을 보인 반면, pseudocompound D는 낮은 수착량과 비선형성( $0.627 \leq n \leq 0.708$ )을 보였다. 따라서 각 pseudocompound가 수착거동이 유사한 유기오염물을 집락화하여 수착 거동을 모사하였음을 확인하였고, 액상에서 복잡한 혼합 유기오염물이 친수성 무기물로 수착 시 감소된 수의 집락화된 오염물(pseudocompound)과 집락화된



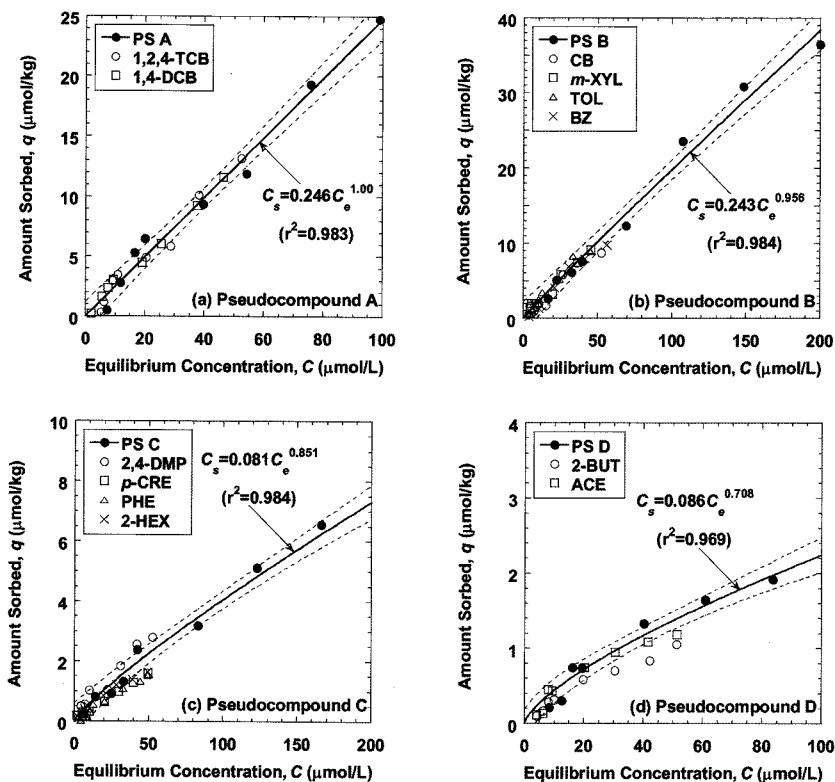


Fig. 6 Sorption isotherms of individual pseudocompounds to uncoated sand. The dashed lines denote the corresponding 95% confidence intervals for the associated best-fit Freundlich sorption model for pseudocompounds.

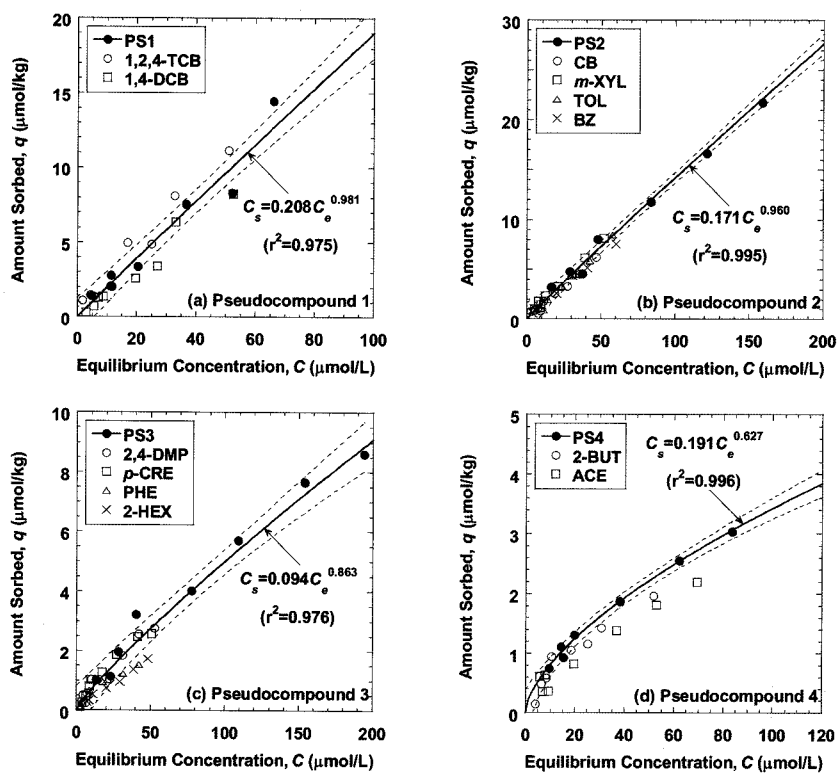


Fig. 7. Sorption isotherms of individual pseudocompounds to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated sand. The dashed lines denote the corresponding 95% confidence intervals for the associated best-fit Freundlich sorption model for pseudocompounds.

오염물의 수차 매개변수를 이용하여 통계적으로 정확성이 동일한 범위 내에서 복잡한 혼합 유기오염물의 수차를 설명할 수 있었다. 결론적으로 복잡한 혼합 유기오염물의 수차는 유사한 수차 거동을 보이는 유기오염물을 pseudo-compound로 집락(그룹)하여 간단히 설명할 수 있다.

## 5. 결 론

집락화 접근법(lumped approach)을 이용하여 다수의 복잡한 혼합 유기오염물 내 유사한 수차 거동을 보이는 유기오염물을 pseudocompound로 집락(그룹)하는 기법의 타당성과 pseudocompound를 활용 시 집락화 접근법의 정확성을 12개의 대표 유기오염물과 모델 수차제를 활용하여 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 수용액상에서 복잡한 혼합 유기오염물이 친수성 무기물로 수차 시 감소된 수의 집락화된 오염물(pseudocompound)과 집락화된 오염물의 수차 매개변수( $K_d$ ,  $n$ )를 이용하여 통계적으로 정확성이 동일한 범위 내에서 복잡한 혼합 유기오염물의 수차를 설명할 수 있었다.

(2) 복잡한 혼합 유기오염물의 구성비와 무기물의 특성이 계층형 집락분석에 미치는 영향이 미미했던 비극성 유기오염물에 비해, 극성 유기오염물은 구성비와 무기물 특성에 따라 계층형 집락분석의 형태가 다양하게 바뀌었다. 이는 극성 유기오염물이 친수성 무기물 표면의 수차 지점(site)에 경쟁적으로 수차하여 발생하므로, 극성 유기오염물의 집락 시 혼합 유기오염물의 구성비와 무기물의 특성(형태, 표면적, 표면화학)을 고려해야 한다.

(3) 실험을 수행하지 않고(*a priori*) 복잡한 혼합 유기오염물 내 각 유기오염물의 특성( $\gamma_w^{sca}$ )과 친수성 무기물의 특성을 근거로 pseudocompound를 예측할 수 있으며, 향후 더 많은 반응 인자(수소결합크기, 수차제 내 반응 지점 수 및 반응성 그룹 농도 등)를 고려한 다중회귀분석(multiple regression analysis)을 통해 집락화 접근법(lumped approach)의 정확도를 높일 필요가 있다고 판단된다.

## 사 사

본 연구는 미국 EPA STAR Grant의 연구비 지원과 한국건설기술연구원 연구개발적립금 지원사업(2008-0206-47-1)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- Allen-King, R.M., Grathwohl, P., and Ball, W.P., 2002, New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks, *Advances in Water Resources*, **25**(8-12), 985-1016.
- Anderberg, M.R., 1973, Cluster analysis for applications, Academic, New York, NY
- Degaetano, A.T., 1996, Delineation of mesoscale climate zones in the northeastern united states using a novel approach to cluster analysis, *Journal of Climate*, **9**(8), 1765-1782.
- Feng, X., Simpson, A.J., and Simpson, M.J., 2006, Investigating the role of mineral-bound humic acid in phenanthrene sorption, *Environmental Science and Technology*, **40**(10), 3260-3266.
- Hair, J.F. Jr., Anderson, R.F., Tatham, R.L., and Black, W.C., 1998, Multivariate data analysis 5th Ed., Pearson Education, Inc., Delhi, India, p. 469-518.
- Hur, J. and Schlautman, M.A., 2004, Effects of mineral surfaces on pyrene partitioning to well-characterized humic substances, *Journal of Environmental Quality*, **33**(5), 1733-1742.
- Joo, J.C., Shackelford, C.D., Reardon, K.F., 2008a, Sorption of nonpolar neutral organic compounds to humic acid-coated sand: Contributions of organic and mineral component, *Chemosphere*, **70**(7), 1290-1297.
- Joo, J.C., Shackelford, C.D., Reardon, K.F., 2008b, Association of humic acid with metal (hydr)oxide-coated sands at solid-water interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**(2), 424-433.
- Karickhoff, S.W., 1984, Organic pollutant sorption in aquatic systems, *Journal of Hydraulic Engineering*, **110**(6), 707-735.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Jr., and Westall, J.C., 1997, Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents, *Environmental Science and Technology*, **31**(12), 3341-3347.
- Milligan, G.W. and Cooper, M.C., 1985, An examination of procedures for determining the number of clusters in a data set, *Psychometrika*, **50**(2), 159-179.
- Nguyen, T.H. and Ball, W.P., 2006, Absorption and adsorption of hydrophobic organic contaminants to diesel and hexane soot, *Environmental Science and Technology*, **40**(9), 2958-2964.
- Pignatello, J.J., Lu, Y., LeBoeuf, E.J., Huang, W., Song, J., and Xing, B., 2006, Nonlinear and competitive sorption of apolar compounds in black carbon-free natural organic materials, *Journal of Environmental Quality*, **35**(4), 1049-1059.

- Su, Y.-H., Zhu, Y.-G., Sheng, G., and Chiou, C.T., 2006, Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals: silica and alumina, *Environmental Science and Technology*, **40**(22), 6949-6954.
- Unal, Y., Kindap, T., and Karaca, M., 2003, Redefining the climate zones of turkey using cluster analysis, *International Journal of Climatology*, **23**(9), 1045-1055.
- Wang, K. and Xing, B., 2005, Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals, *Journal of Environmental Quality*, **34**(1), 342-349.
- Ward, J.H., 1963, Hierarchical grouping to optimize an objective function, *Journal of the American Statistical Association*, **58**(301), 236-244.
- Weber, W.J., Jr., McGinley, P.M., and Katz, L.E., 1992, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments, *Environmental Science and Technology*, **26**(10), 1995-1962.
- Xing, B., Pignatello, J.J., Gigliotti, B., 1996, Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents, *Environmental Science and Technology*, **30**(8), 2432-2440.