

연구논문

동력학 및 열역학적 모델을 통한 활성화탄 표면에서 과불화화합물의 제거반응 기작

서선영 · 김민희[†]

환경부 한강유역환경청 측정분석과

Kinetics and Thermodynamics of Per - and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) Adsorption by Activated Carbon in Aqueous Systems

Seonyeong Seo and Minhee Kim[†]

Monitoring and Analysis Division, Hanriver Basin Environmental Office, Ministry of Environment, Hanam-si, 12902, Republic of Korea

Received October 27, 2024 / Revised November 20, 2024 / Accepted December 07, 2024

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are persistent environmental contaminants posing significant challenges in water treatment due to their stability and resistance to conventional removal methods. To enhance removal efficiency in treatment facilities, this study investigates the adsorption mechanisms of PFAS on activated carbon, focusing on the influence of the C-F chain length and functional groups through kinetic and thermodynamic analyses. The adsorption kinetics followed a pseudo-second order model, with adsorption rates increasing with longer C-F chains. This trend is likely driven by increased hydrophobicity, which enhances interaction with the hydrophobic domains of activated carbon. In comparison, PFAS with SO_3^- functional groups showed faster adsorption rates than those with COO^- groups, attributed to their larger molecular size and higher hydrophobicity, leading to steric hindrance. In competitive adsorption scenarios, long-chain PFASs rapidly occupied adsorption sites, demonstrating a higher competitive potential compared to short-chain PFASs. The adsorption capacity decreased with increasing temperature, likely due to enhanced solubility of PFAS, which reduced their affinity for the activated carbon surface. Thermodynamic analyses indicated that the adsorption process was exothermic ($\Delta H < 0$) and more effective for shorter C-F chains, likely due to increased hydrophilic interactions. Positive changes in entropy ($\Delta S > 0$) suggested that adsorption disrupted the structure of surrounding water at the carbon interface, while Gibbs free energy values (ΔG , -16 to -11 kJ mol⁻¹) confirmed that the mechanisms involved were primarily physical, characterized by hydrogen bonding and hydrophobic interactions. These insights contribute to understanding PFAS adsorption on activated carbon, offering critical data for improving PFAS removal in water treatment.

Key words: PFASs (Per- and polyfluoroalkyl substances), Activated carbon, Adsorption mechanism, Kinetics, Thermodynamic, Surface interaction

1. 서 론

PFASs (Per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)은 탄소-불소 고리 (C-F chain)의 강한 공유결합과 소수성의 특성으로 환경 내 분해 저항성이 높아 생물체를 비롯한 여러 환경매체에 고농도로 농축 및 잔류되고 있는 것으로 나타났다¹⁻⁴). 이에 따라 스톡홀름협약 (stockholm convention)에서는 2009년 9월 당사국 총회를 거쳐 과불

화옥탄술폰산 (perfluorooctane sulfonate, PFOS), 그 염류 및 과불화옥탄술폰산 관련 화합물 (its salts and PFOS-related compounds)을 잔류성 유기오염물질 (persistent organic pollutants, POPs)로 선정하였으며, Annex B (생산-사용 제한물질)로 규제하였다. 이 후 2019년 9월에 과불화옥탄산 (perfluorooctanoic acid, PFOA)과 그 염류 및 과불화옥탄산 관련 화합물 (its salts and PFOA-related compounds)이 추가로 선정되었으며, Annex A (생

[†]To whom correspondence should be addressed.

산·사용 금지물질로 규제되었다. 최근 2022년 9월에는 과불화헥산술폰산 (perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS) 과 그 염류 및 과불화헥산술폰산 관련 화합물 (its salts and PFHxS-related compounds)은 신규 POPs로 선정되어 Annex A로 규제되고 있다. 뿐만 아니라 긴 사슬의 과불화카복실산 (LC-PFCAs, long-chain perfluorocarboxylic acids, $C_nF_{2n+1}CO_2H$, $8 \leq n \leq 20$)은 POPs 후보 물질로써 제안되었고, 향후 긴 사슬의 과불화카복실산 동족체 13종 또한 국제적인 규제에 관리될 것으로 기대하고 있다⁵⁾.

하지만 국제적인 규제와 관리에도 불구하고, PFASs은 오랜 기간 다양한 분야에서 사용되어왔으며 그 사용량도 매우 높기 때문에 현재까지도 지속적으로 유출되고 있다. 특히 높은 분해 저항성으로 인해 하·폐수 처리시설에서 PFASs은 분해 및 제거되지 못하고 방류수 및 슬러지 통해 배출되고 있다. 미국 도시하수처리장의 하수에서 PFOS 400 ng L^{-1} , PFOA 184 ng L^{-1} , perfluorohexanoic acid (PFHxA) 31 ng L^{-1} 가 검출되었고, 슬러지에서는 PFOS 110 ng g^{-1} , PFOA 241 ng g^{-1} 으로 고농도로 검출되었다⁶⁾. 캐나다에서도 15개 폐수처리장의 유입수와 유출수, 고품물 내 PFASs의 농도를 조사한 결과 PFOA가 유입수와 유출수에서 $2.2\sim 150 \text{ ng L}^{-1}$ 와 $1.9\sim 140 \text{ ng L}^{-1}$ 로 검출되었고, 1차슬러지, 생물학적 슬러지, 처리된 고품물에서는 PFOS가 $6.4\sim 2,900 \text{ ng g}^{-1}$, $9.7\sim 8,200 \text{ ng g}^{-1}$, $2.1\sim 17,000 \text{ ng g}^{-1}$ 의 농도로 검출되었다⁷⁾. 이로 인해, 하·폐수 처리시설은 PFASs의 주요 오염원으로 인식되었고, 효율적인 제거와 분해를 위해 응집·침전, 모래 여과 복합 공정, 고도산화처리(advanced oxidation process, AOP), 오존산화, 염소처리, 초음파 및 UV irradiation, 광촉매, 미생물 분해 등의 고도화된 처리기술이 연구되어지고 있

다⁸⁻¹³⁾. 특히 활성탄을 이용한 흡착제거 기술은 상대적으로 경제적인 공법이며, 유기오염물질 제거에 효율이 우수하여 실제 수처리시설에 널리 사용되는 기술이므로 PFASs 제거와 분해효율을 개선하기 위한 연구는 다양한 방향으로 연구되어지고 있다^{9,12,14,15)}. 그럼에도 불구하고, 흡착제거 효율을 개선하고 최적의 제거방안을 모색하기 위해 기초될 수 있는 되는 활성탄 표면의 흡착영역별 다양한 PFAS congeners의 흡착기작 (adsorption mechanisms)에 대한 이론적인 연구는 부족할 실정이다.

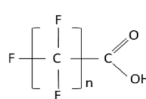
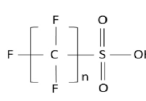
따라서, 본 연구에서는 수처리 과정에서 이용되는 활성탄을 통한 PFAS congeners의 화학적 구조에 따른 흡착제거 반응속도를 비교하고, 동력학 (kinetics) 및 열역학적 (thermodynamics) 파라미터를 통해 활성탄 표면의 흡착영역에서의 반응과 표면결합 메커니즘을 규명하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구재료

PFASs은 카복실기 (carboxylic, COO^-) 그룹의 PFCA congeners로써 perfluorobutanoic acid (PFBA), perfluoropentanoic acid (PFPA), PFHxA, perfluoroheptanoic acid (PFHpA), PFOA, perfluorononanoic acid (PFNA)와 술폰기 (sulfonic, SO_3^-) 그룹의 PFSA congeners로써 perfluorobutane sulfonate (PFBS), perfluoropentane sulfonate (PFPS), PFHxS, perfluoroheptane sulfonate (PFHpS), PFOS, perfluorononane sulfonate (PFNS)을 선정하였다 (PFAC-24PAR, Wellington Laboratories). 12개의 PFASs의 종류와 특성 및 구조를 Table 1로 나타내었다. PFASs의 흡착제거를 위한 흡착제로는 활성탄

Table 1. Physicochemical properties of PFASs used in this study

Group	Structure	Chain length	n	Acronym	Molecular structure	MM (g mol ⁻¹)	pK _a	S _{w, A} (g L ⁻¹)	logK _{ow, A}	
Perfluoroalkyl carboxylic acids (F(CF ₂) _n COOH)		Short chain	3	PFBA	Perfluorobutanoic acid	214.04	-0.5	20	-1.5	
		PFCAs	4	PFPA	Perfluoropentanoic acid	264.05	-0.7	9	-1.3	
			5	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	314.05	-0.9	0.2	-1.0	
			6	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	364.06	-1.1	0.06	-0.9	
			Long chain	7	PFOA	Perfluorooctanoic acid	414.07	-2.8	0.05	-0.8
		PFCAs	8	PFNA	Perfluorononanoic acid	464.08	-2.7	0.02	-0.6	
Perfluoroalkyl sulfonic acids (F(CF ₂) _n SO ₃ H)		Short chain	4	PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	300.09	-3.6	3.4	-1.3	
		PFSAs	5	PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid	350.10	-3.1	1.9	-1.2	
			6	PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	400.11	-3.0	0.9	-0.9	
			7	PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid	450.12	-2.9	0.25	-0.7	
			PFSAs	8	PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	500.13	-3.27	0.57~0.7	-0.5
				9	PFNS	Perfluoronanesulfonic acid	550.13	-3.2	0.01~0.1	-0.3

(activated charcoal, Powder >100 mesh particle size, Sigma-Aldrich)을 선정하였고 75 µm~150 µm 사이의 입자 크기로 균질하게 제조하였다. PFASs 분석에 사용된 이동상의 용매로는 Ammonium acetate (HPLC Reagent)와 Methanol (Stabilized HPLC/UHPLC grade analysis), Water(HPLC grade)를 사용하여 분석대상물질의 영향을 미치지 않도록 하였다.

2.2. 흡착실험 및 분석

2.2.1. 접촉시간과 온도에 따른 흡착실험

PFASs과 활성탄의 접촉반응 시간에 따른 흡착 제거 변화를 평가하기 위해, 12개 PFAS congeners의 초기농도 80 µg L⁻¹으로 하였으며, 초기농도 대비 흡착반응후 남은 농도가 50%가 되도록 용액양과 활성탄의 양을 조절하였다. 흡착을 위한 접촉 반응 조건으로는 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24 hour로 접촉 반응시간을 구분하였으며, 25°C에서 end-over-end로 혼합하였다. 접촉 반응 시간 후 일정량의 상등액을 각각 분취하여 0.45 µm nylon filter로 여과한 후, LC/MS/MS을 이용하여 PFASs의 농도를 분석하였다. 온도변화에 따른 PFASs의 흡착량은 278.15K, 298.15K, 318.15K의 온도에 따라 24시간 흡착반응 후, 상등액을 분취하여 0.45 µm nylon filter로 여과한 후, PFAS congeners의 농도를 분석하였다.

2.2.2. PFASs 농도 분석

12개의 PFASs의 농도는 액체크로마토그래프-텐덤질량 분석기 (HPLC (Vanquish, Thermo Fisher Scientific) coupled to a triple quadrupole (TSQ Altis, Thermo Fisher Scientific) with automated online solid-phase extraction (Eqan, Thermo Fisher Scientific))를 이용하여 분석하였다. 시료 내 PFASs은 on-line SPE로 추출하였으며, Hypersil GOLD aQ C18 (particle size 12 µm, 2.1 mm × 20 mm) 컬럼을 사용하였다. PFAS congeners를 분리하기 위해 사용된 LC컬럼은 Accucore RP-MS, particle size 2.6 µm, 2.1 mm × 100 mm을 사용하였으며, 이동상은 5 mM ammonium acetate (mobile phase A)과 methanol (mobile phase B)을 사용하였다. 분리된 PFAS congener는 MS/MS (QQQ)을 통해 전자 분무 이온화 (Electrospray ionization, ESI), 네가티브 극성모드 (polarity: negative mode)로 이온화하였다. PFASs에 대한 최적의 충돌에너지 (collision Energy)와 전구이온 (precursor ion)과 정량/정성이온 (quantification/qualification ion)을 선정하여, 다중 반응 모니터링 (MRM, multiple

reaction monitoring)으로 분석하였다.

2.3. 동력학 (kinetic) 및 열역학적 (thermodynamic) 모델 적용

동력학적 파라미터 (kinetic parameters)를 이용한 흡착 속도와 흡착 평형량은 pseudo-first order model (식 1)와 pseudo-second order kinetic model (식 2)을 통해 확인하였다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

- q_t : 반응 시간(t)에서의 활성탄에 흡착된 PFASs의 흡착량 (ug g⁻¹)
- q_e : 흡착평형에서 활성탄에 흡착된PFASs의 흡착량 (ug g⁻¹)
- t : 반응시간 (h⁻¹)
- k_1 : 유사 1차 반응속도 상수 (h⁻¹)
- k_2 : 유사 2차 반응속도 상수 (g ug h⁻¹)

활성탄 표면에서PFAS congeners의 물리화학적 흡착과정은 반응온도 (278.15K, 298.15K, 318K)와 평형상수사이의 열역학적 (thermodynamic) 관계를 통해 확인하였다. 엔탈피 변화값 (ΔH , kJ mol⁻¹)과 엔트로피 변화 (ΔS , kJ mol⁻¹·K⁻¹)값은 Van't Hoff equation 식(3)을 통해 예측하였다.

$$\ln q_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (3)$$

- ΔH : 엔탈피의 변화량 (kJ mol⁻¹)
- ΔS : 엔트로피의 변화 (kJ mol⁻¹·K⁻¹)
- T : 절대온도 (K)
- R : 이상기체 상수 (8.314 Jmol⁻¹·K⁻¹)
- q_e : 온도별 활성탄에 흡착된PFASs의 흡착량 (ug g⁻¹)

여기서, 직선의 기울기는 엔탈피 변화량 (ΔH)를 이상기체상수 (R)로 나누어 준 값에 해당하며, y절편은 엔트로피의 변화량 (ΔS)을 이상기체 상수 (R)로 나누어 준 값과 같다. 깁스자유에너지 (gibbs free energy, ΔG , kJ mol⁻¹)는 엔탈피 (ΔH), 엔트로피 변화 (ΔS)의 관계식 (식 4)으로부터 구하였다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 동력학적 파라미터(Kinetic parameters)를 통한 PFASs의 흡착속도 해석

활성탄과의 접촉시간 (0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24 hour)에 따른 PFASs (PFCAs (F(CF₂)_nCOO⁻, 3 ≤ n ≤ 8) 과 PFSA (F(CF₂)_nSO₃⁻, 4 ≤ n ≤ 9))의 흡착속도를 비교하였다 (Fig. 1).

초기 접촉시간(<1 hour)에서 PFCAs와 PFSAs은 모두 급격한 흡착 제거량을 나타냈다. PFCAs (F(CF₂)_nCOO⁻)의 시간당 흡착량은 long C-F chain인 PFNA (n = 8)가 가장 높았으며, short C-F chain에 해당하는 PFBA (n = 3)가 가장 낮게 나타났다. PFSA (F(CF₂)_nSO₃⁻)에서도 PFCAs의 흡착시간당 흡착량은 long C-F chain인 PFNS (n = 9)가 가장 높았으며, long C-F chain인 PFBS (n = 4)가 가장 낮게 나타났다. 즉, 초기 흡착반응 구간에서 C-F chain length가 길어질수록 PFAS congeners에 대한 흡착제거 속도가 증가되는 것으로 볼 수 있다. 이후, 흡착평형에 도달되는 시간은 long C-F chain의 PFAS congeners이 short C-F chain PFAS congeners보다 빠른 시간에 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다. Sulfonate group의 PFSAs이 carboxylic group의 PFCAs보다 더 짧은 시간에 흡착평형에 도달하였다. 이와 같은 시간에 따른 흡착 변화를 유사 1차반응 속도반응식 (pseudo-first order kinetic model)과 유사 2차반응 속도반응식 (pseudo-second order kinetic model)을 적용하여 평형 흡착량과

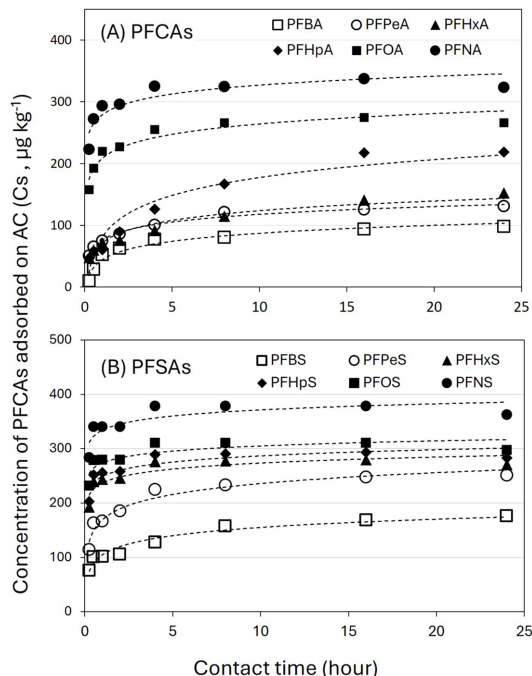


Fig. 1. Concentration of (A) PFCAs and (B) PFSA adsorbed on activated carbon during contact time from 0.25 hour to 24 hour (Temp. 25°C)

흡착속도를 확인하였다 (Table 2). 6 PFCAs congeners와 6 PFSA congeners의 시간에 따른 흡착량과 이론적 예측의 상관관계 (r^2)를 비교한 결과, Pseudo-second order kinetic model의 경우 0.78~0.98의 상관성을 보였으며,

Table 2. Kinetic parameters of PFCAs and PFSA calculated by Pseudo-first order and Pseudo-second order

Kinetic parameters	Pseudo-second order kinetic model			Pseudo-first order kinetic model			
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	r^2	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$-k_1$ (h^{-1})	r^2	
Perfluoroalkyl carboxylic acids (F(CF ₂) _n COOH)	PFBA	99.746	0.0083	0.978	44.073	3.636	0.876
	PFPA	125.224	0.0144	0.911	74.633	5.236	0.969
	PFHxA	139.861	0.0069	0.822	67.212	3.876	0.991
	PFHpA	245.310	0.0013	0.948	73.700	2.747	0.977
	PFOA	268.295	0.0190	0.958	207.901	9.901	0.879
	PFNA	330.174	0.0256	0.959	278.998	14.925	0.786
Perfluoroalkyl sulfonic acids F(CF ₂) _n SO ₃ H	PFBS	160.952	0.0147	0.776	102.157	5.618	0.964
	PFPS	242.654	0.0129	0.914	168.010	6.993	0.922
	PFHxS	275.477	0.0350	0.907	236.855	16.393	0.749
	PFHpS	288.711	0.0341	0.905	248.931	16.667	0.745
	PFOS	306.697	0.0432	0.861	273.737	21.739	0.668
	PFNS	373.325	0.0363	0.857	333.972	22.222	0.663

Pseudo-first order kinetic model은 0.66~0.99의 결과로 나타났다. 따라서, PFCA congeners와 PFSA congeners의 흡착반응속도는 Pseudo-second order kinetic model을 통해 반응 표면에서의 화학적 상호작용을 수반하는 흡착 반응을 설명하였다. Pseudo-second order kinetic model의 평형흡착량 (qe)은 carboxylic group의 PFCAs는 C-F chain length가 증가할수록 평형 흡착량이 증가하는 경향을 나타냈다 (i.e., PFBA (99.75 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFPeA (125.22 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFHxA (139.86 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFHpA (245.31 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFOA (268.30 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFNA (330.17 $\mu\text{g g}^{-1}$). Sulfonate group의 PFSAs도 PFCAs와 비슷한 흡착 패턴으로 short C-F chain인 PFBS부터 long C-F chain인 PFNS으로 증가할수록 평형 흡착량이 증가하였다 (i.e., PFBS (160.95 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFPeS (242.65 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFHxS (275.48 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFHpS (288.71 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFOS (306.70 $\mu\text{g g}^{-1}$) < PFNS (373.33 $\mu\text{g g}^{-1}$). Pseudo-second order rate constant (k_2 , $\text{g ug}^{-1} \text{h}^{-1}$)은, long C-F chain의 PFNS와 PFNA의 rate constant는 short C-F chain인 PFBS와 PFBA에 비해 약 5.7~10.1배 빠른 속도를 나타냈다. 이와 같이 long C-F chain PFASs이 short C-F chain PFASs 보다 흡착반응속도와 평형 흡착량이 높은 이유는 C-F chain length가 증가할수록 상대적으로 소수성(hydrophobicity)의 특성이 증가하여 수용액에 용해력이 감소되었기 때문이다. 이로 인해 고체상(활성탄)의 소수성 흡착영역에서 long C-F chain PFASs의 흡착반응이 증가되었고 높은 흡착량을 보인 것으로 판단되어진다^{1,16-18}. 또한, 위와 같은 결과는 long C-F chain PFASs과 short C-F chain PFASs이 동시에 존재할 때, 활성탄 표면에서 흡착 경쟁효과가 발생하고 있다는 것을 보여주고 있다. 즉, 초기 흡착속도가 빠른 long C-F chain PFASs은 short C-F chain PFASs다 큰 소수성 반응으로 인해 활성탄 흡착표면에서 흡착경쟁이 우세한 것으로 볼 수 있다¹⁹. 또한 동일한 C-F chain length에서 PFAS의 functional group별 Pseudo-second order rate constant (k_2 , $\text{g ug}^{-1} \text{h}^{-1}$)는 PFSAs이 PFCAs보다 1~2배 더 빠른 반응속도를 보였다. 이는 PFSAs 동족체에서 SO_3^- functional group의 분자 크기 (molecular size)는 PFCAs의 COO^- functional group보다 크기 때문에 단일 결합을 하고 있는 다른 분자가 C-F chain 주위를 회전할 때 입체 회전 장애 (Steric hindrance effect)를 일으키게 되어 다른 분자와의 이동이나 상호 작용을 방해하거나, 결정 격자에서 분자의 규칙적으로 배열되는 것을 방해하여 PFSA congeners의 용해도를 감소시키게 된다. 따라서 PFSAs는

PFCAs에 비해 큰 소수성의 특성과 낮은 용해도를 갖게 되어 활성탄에서 상대적으로 높은 평형 흡착량을 나타낸 것으로 판단된다.

3.2. 온도변화에 따른 PFASs 흡착 제거량 비교

온도변화에 따른 PFASs의 C-F chain length과 functional group별 흡착량 변화를 평가였다 (Fig. 2, Table 3). 흡착 반응에서 온도 조건이 증가 (278.15K, 298.15K, 318.15K) 할수록 PFCAs와 PFSAs의 흡착 제거량이 모두 감소하는 경향을 보였다. PFCAs ($\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COO}^-$)의 short C-F chain인 PFBA은 278K에서 123 $\mu\text{g g}^{-1}$, 298K에서 98 $\mu\text{g g}^{-1}$, 318K에서 89 $\mu\text{g g}^{-1}$ 로 온도가 증가할수록 PFBA의 흡착량은 약 1.38배 감소하였다. Long C-F chain인 PFNA의 흡착량은 높은 온도에서 약 1.27배 적은 흡착량을 보였다 (i.e., 278K (342 $\mu\text{g g}^{-1}$) > 298K (324 $\mu\text{g g}^{-1}$) > 318K (270 $\mu\text{g g}^{-1}$)). PFSAs ($\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^-$)의 해당하는 short C-F chain인 PFBS은 온도 증가에 따라 1.75배 감소하였고 (i.e., 278K (210 $\mu\text{g g}^{-1}$) 298K (176 $\mu\text{g g}^{-1}$) 318K(120 $\mu\text{g g}^{-1}$)), long C-F chain

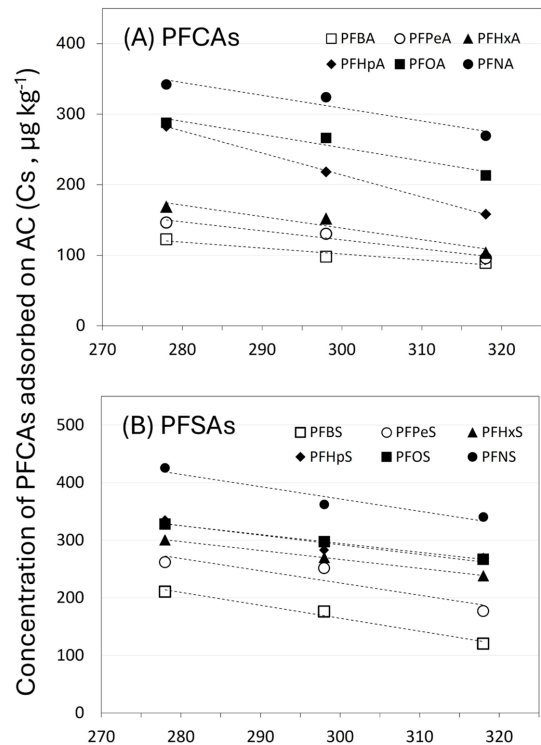


Fig. 2. Concentration of (A) PFCAs and (B) PFSA adsorbed on activated carbon under different temperatures (278.15 K, 298.15K, and 318.15 K)

Table 3. Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of PFASs adsorbed on activated carbon under different temperatures

Temperature	PFCAs ($\mu\text{g g}^{-1}$)						PFSAAs ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	FOA	PFNA	PFBS	PFPS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS
278.15 K	122.98	146.80	169.07	283.27	288.26	342.43	210.27	261.54	300.54	334.74	328.18	425.43
298.15 K	97.90	130.68	152.28	218.65	266.61	324.24	176.21	251.34	270.11	282.84	297.51	362.15
318.15 K	89.24	95.74	103.93	158.59	213.60	269.65	120.29	176.94	238.37	268.48	266.83	340.31

인 PFNS의 흡착량은 1.25배 감소하는 것으로 나타났다 (i.e., 278K ($425 \mu\text{g g}^{-1}$) > 298K ($362 \mu\text{g g}^{-1}$) > 318K ($340 \mu\text{g g}^{-1}$)). 즉, 온도가 증가할수록 C-F long chain length와 작용기가 다른 12개 PFAS congener의 흡착 제거량이 모두 감소하는 결과를 보였다. 이와 같이 온도에 따른 흡착량의 변화는 온도상승에 의해 PFASs의 엔트로피(무질서도)를 증가시키므로 PFASs 분자의 운동에너지는 증가하게 된다. 이로 인해 PFASs 분자는 물 분자 사이로 쉽게 확산하게 되어 물과 결합 형성의 기회가 많아져 용해도는 증가하게 된다. 즉, 온도가 증가함에 따라 수용액 상에 PFASs의 용해도는 증가하게 되어 활성탄 표면에 PFASs가 흡착하려는 방향성은 반대 현상으로 일어나기 때문에 흡착 제거량이 감소된 것으로 판단되어진다.

3.3. 열역학적 변화량을 통한 PFASs의 흡착반응 메커니즘 규명

PFASs의 흡착 제거반응의 자발성/비자발성, 흡열/발열 반응 과정을 열역학적 파라미터인 엔탈피 변화 (Enthalpy, ΔH , kJ mol^{-1}), 엔트로피 변화 (Entropy, ΔS , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), 깁스자유에너지 변화 (Gibbs free energy, ΔG , kJ mol^{-1})를 통해 확인하였다(Fig. 3, Table 4). 열역학적 파라미터 값을 통해 두 개 이상의 분자가 결합하면서 발생하는 열에너지를 확인하여, 활성탄 흡착표면에서 PFASs의 반응결합 메커니즘을 해석하였다.

활성탄 표면에서 PFASs의 흡착제거 반응의 엔탈피 변화 (enthalpy, ΔH)는 6 PFCA congeners와 6 PFSA congeners 모두 음수 (negative)의 변화량을 나타냈다 ($\Delta H < 0$). PFCAs에서 short C-F chain인 PFBA부터

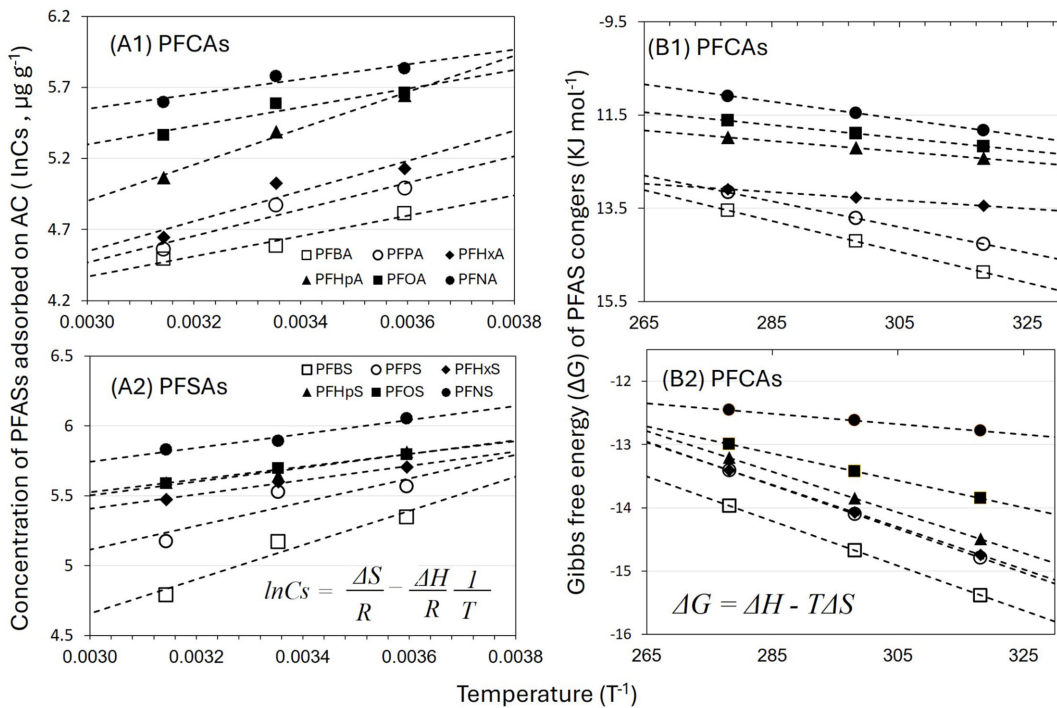
**Fig. 3.** Enthalpy and entropy of (A1) PFCAs and (B1) PFSAAs estimated by the Van't Hoff equation and Gibbs free energy of (A2) PFCAs and (B2) PFSAAs under different temperatures

Table 4. Thermodynamic parameters (ΔH , ΔS , and ΔG) of PFAS congeners on activated carbon

Group	Acronym	Enthalpy (ΔH , kJ mol ⁻¹)	Entropy (ΔS , kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	Gibbs free energy (ΔG , kJ mol ⁻¹)		
				278.15 K	298.15 K	318.15 K
Perfluoroalkyl carboxylic acids (F(CF ₂) _n COOH)	PFBA	-5.95	0.018	-11.1	-11.5	-11.8
	PFPA	-7.77	0.014	-11.6	-11.9	-12.2
	PFHxA	-8.82	0.011	-12.0	-12.2	-12.4
	PFHpA	-10.6	0.009	-13.1	-13.3	-13.4
	PFOA	-5.45	0.028	-13.2	-13.7	-14.3
	PFNA	-4.33	0.033	-13.5	-14.2	-14.9
Perfluoroalkyl sulfonic acids (F(CF ₂) _n SO ₃ H)	PFBS	-10.2	0.008	-12.5	-12.6	-12.8
	PFPS	-7.05	0.021	-13.0	-13.4	-13.8
	PFHxS	-4.25	0.032	-13.2	-13.9	-14.5
	PFHpS	-4.10	0.033	-13.4	-14.1	-14.7
	PFOS	-3.80	0.035	-13.4	-14.1	-14.8
	PFNS	-4.14	0.035	-14.0	-14.7	-15.4

long C-F chain인 PFNA의 ΔH 은 $-4.33 \text{ kJ mol}^{-1}$ 에서 $-10.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 감소하였다. PFASs 또한 short C-F chain인 PFBS부터 long C-F chain인 PFNS까지 $-3.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ 에서 $-10.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 감소하였다. 이는 PFASs의 흡착반응은 발열반응이며, C-F chain length가 증가할수록 엔탈피 반응 (i.e., 친수성 흡착반응(정전기적 인력 등))에 의한 흡착반응이 감소되어진 것을 의미한다. PFASs은 매우 낮은 이온화 상수 (acid dissociation constant, pKa)의 특성을 가지고 있어 실험조건의 pH범위 (pH 5~6) 내에서 PFASs의 functional group 내에서 탈양자화 (deprotonation)로 인하여 음이온종의 상태 (F(CF₂)_nCOO⁻와 F(CF₂)_nSO₃⁻)로 존재하게 된다^{9,20,21}. 따라서 음이온종의 PFASs과 양전하를 띠는 활성탄 표면 사이에서 정전기적 인력에 의한 흡착 결합이 일어날 수 있다^{9,19,21-23}. 또한, C-F chain length가 짧아질수록 hydrophobic tail이 감소하고, 이로 인해 소수성의 특성이 감소하게 된다. 따라서, long C-F chain PFASs보다 short C-F chain PFASs의 음전하 크기가 상대적으로 커지게 되어 활성탄의 양전하 표면과 흡착반응이 다소 크게 발생하게 될 수 있다²⁴. 따라서, short C-F chain PFASs의 ΔH 는 long C-F chain PFASs에 비해 큰 것으로 나타난 것으로 볼 수 있다.

엔트로피 변화 (entropy, ΔS)는 모두 양수 (positive) ($\Delta S > 0$)를 나타냈다. PFCAs에서 short C-F chain인 PFBA부터 long C-F chain인 PFNA까지 ΔS 는 $0.009 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 에서 $0.033 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 로, PFASs는 short C-F chain인 PFBS부터 long C-F chain인 PFNS까지 $0.008 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 에서 $0.035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 로 전반적으

로 증가하는 것으로 나타났다. 또한 PFASs는 PFCAs보다 높은 ΔS 를 보였다. 이는 활성탄에 흡착이 진행되는 동안 주변에 고정되었던 물 분자들이 수용액 내로 나오면서 활성탄-수용액 계면의 활발한 움직임으로 무질서도가 증가되고 있는 것으로 사료된다²⁵⁻²⁷. 또한, C-F chain length 증가할수록 ΔS 값이 증가되고, SO₃⁻ functional group의 PFASs의 ΔS 값은 COO⁻ functional group의 PFCAs의 ΔS 값보다 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로부터 활성탄 표면과 PFASs의 흡착반응이 소수성 상호작용에 의한 결합 반응인 것으로 예측할 수 있다. 여기서, 소수성 상호작용은 엔트로피 현상으로 물에 의한 반발력으로 비극성 소수성기들이 서로 결합하는 인력을 의미한다^{9,23,28}.

마지막으로 PFASs의 깁스자유에너지 변화 (Gibbs free energy, ΔG)는 모든 온도에서 음수 (negative, $\Delta G < 0$)로써 $-16 \text{ kJ mol}^{-1} \sim -11 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 범위를 나타냈다. 또한, PFCAs에서 C-F chain length가 길어질수록 ΔG 는 감소 하였다 (i.e., short C-F chain인 PFBA ($-11.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) > long C-F chain인 PFNA ($-13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)). PFASs 또한 short C-F chain인 PFBS부터 long C-F chain인 PFNS까지의 ΔG 은 $-12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 에서 $-14.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 감소하였다. 열역학적 에너지는 일반적으로 화학적 결합일 경우 $-80 \text{ kJ mol}^{-1} \sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 에너지 범위에서 발생되며, 물리적 결합은 $-20 \text{ kJ mol}^{-1} \sim 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 에너지 범위에서 발생하는 것으로 알려져 있다²⁹⁻³¹. 따라서 PFASs와 활성탄 표면의 흡착반응은 물리적 결합 등에 의해 발생하는 약한 에너지 범위($-20 \text{ kJ mol}^{-1} \sim 0 \text{ kJ mol}^{-1}$)에 해당되는 것으로 나타났다. 약한 에

너지 범위에서 결합되는 반응은 보통 수소 결합(hydrogen bond), 소수성 결합 (hydrophobic interaction), π - π 결합 (π - π bonds), 반데르발스 힘 (Van der Waals' force)에 의한 결합 등이 포함되어진다^{9,16,32,33}. 위의 결합반응 중에서 benzene ring과의 사이에서 발생하는 π - π bond는 C-F chain의 구조를 갖는 PFASs에서는 발생되지 않으므로 π - π 전자 결합은 본 연구에서의 물리적 흡착 반응 기작에서 제외될 수 있다. 결과적으로, PFASs와 활성탄 표면에서의 결합반응은 PFASs에 C-F의 두 원자 간의 큰 전기음성도 (electronegativity) 차이에 의해 발생하는 불소 (F) 원자의 부분적 음전하 (partial negative, δ^-)와 활성탄 표면에 고정되어 있는 수소 (H^+)와의 hydrogen bonding으로 인한 흡착 반응이 포함되어질 가능성이 있다. 마지막으로 활성탄 표면의 소수성 영역에서는 물과의 접촉을 최소화하기 위해 소수성의 특성을 보이는 PFASs과 결합하게 된다²⁷. 즉, hydrophobic interaction에 의한 흡착반응이 발생되어질 것이며 C-F chain length의 길이가 증가할수록 흡착하려는 세기가 증가 될것이다. 따라서 PFASs의 흡착제거 반응 메커니즘은 hydrophobic interaction과 hydrogen bonding으로 흡착 제거되어지는 것으로 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수처리 과정에서 이용되는 활성탄을 대상으로 PFASs congeners의 C-F chain length와 functional group에 따른 흡착 반응 메커니즘을 동력학 (kinetics) 및 열역학적 (thermodynamics) 파라미터를 통해 흡착 반응 종류와 표면결합을 규명하였다.

PFASs과 활성탄의 흡착 반응 속도는 pseudo-second order 반응식으로 양호하게 적용되었고 PFASs의 C-F chain length의 증가할수록 흡착 속도가 증가하였다. 이는 C-F chain tail의 길이가 증가함에 따라 hydrophobicity가 증가되어, long C-F chain PFASs이 활성탄 소수성 표면(hydrophobic domain)에 우세하게 흡착되었기 때문인 것으로 나타났다. 또한 SO_3^- functional group은 COO^- functional group에 비해 큰 분자크기로 인해 입체 회전 장애가 발생하여 큰 소수성(hydrophobicity)을 갖게 된다. 이로 인해 동일 C-F length를 갖는 PFCAs ($F(CF_2)_nCOO^-$)와 PFASs ($F(CF_2)_nSO_3^-$)의 흡착 제거속도는 PFASs이 PFCAs보다 빠른 흡착 속도를 갖는 것으로 나타났다. 위와 같은 결과는 long C-F chain과 short C-F chain PFASs (PFCAs와 PFASs)이 동시에 존재할 때, 소수성 반응이 우세한 long C-F chain의 PFASs이 초기

흡착속도가 빠르게 일어나기 때문에 short C-F chain PFASs보다 활성탄 표면에서 상대적으로 큰 흡착 경쟁을 하는 것으로 볼 수 있다. 온도변화에 따른 PFASs의 흡착 제거량을 비교한 결과, PFASs은 온도가 증가할수록 흡착 제거량이 감소하였다. 이와 같은 현상은 수용액 상에 PFASs은 온도가 증가함에 따라 용해도가 증가하였으며, PFASs이 활성탄 표면에 흡착하려는 방향성은 반대 현상으로 일어나기 때문에 흡착 제거량이 감소되어진 것으로 판단된다. 온도변화에 따른 PFASs 분자와 흡착 표면의 결합반응으로 발생하는 열역학적 에너지의 변화 (ΔH), 엔트로피 변화 (ΔS), 깁스 자유에너지 변화 (ΔG)을 통해 결합 메커니즘을 확인하였다. ΔH 은 음수 값으로 나타났으며, C-F chain length가 감소할수록 증가 (i.e., $-10.6 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow -4.33 \text{ kJ mol}^{-1}$)하였다. 이는 PFASs의 흡착반응은 발열 반응이며, C-F chain length가 감소할수록 PFASs의 음전하 크기가 상대적으로 증가하게 되어 활성탄 표면과 친수성 흡착반응이 상대적으로 증가되어진 것으로 볼 수 있다. ΔS 은 양의 값으로 나타났으며, PFSA congener의 C-F chain length가 증가할수록 엔트로피 변화량이 전반적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 소수성 (hydrophobicity)이 증가됨에 따라 활성탄에 흡착이 진행되는 동안 주변에 고정되었던 물분자들이 수용액 내로 나오면서 활성탄-수용액 계면의 활발한 움직임으로 무질서도가 증가되고 있는 것으로 사료된다. 마지막으로 ΔG 은 $-16 \text{ kJ mol}^{-1} \sim -11 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 범위로 물리적 결합 ($-20 \text{ kJ mol}^{-1} \sim 0 \text{ kJ mol}^{-1}$)에 의해 발생하는 에너지범위에 포함되었다. 즉, 음이온종으로 존재하는 PFASs과 활성탄 표면 간의 hydrogen bond, 그리고 C-F 원자사이의 큰 전기음성도이로 인해 발생하는 부분 음전하와 활성탄 표면 간의 수소결합 (hydrogen bond), 물에 의한 반발력으로 소수성 분자들 간의 소수성 결합 (hydrophobic interaction)이 활성탄 표면에서 PFAS congeners의 주요 흡착제거 메커니즘으로 볼 수 있다.

이러한 연구는 PFAS congeners가 활성탄과 결합하는 메커니즘을 구조적 차원에서 연구함으로써, 화학 구조에 따른 흡착 반응성을 체계적으로 이해하는 데 학문적 자료로 활용될 수 있을 것이며, 다양한 PFAS 제거에 최적화된 수처리 공정을 설계하고, 효율적인 제거를 위한 개선방안을 수립하는데 기초자료로 활용될 것으로 사료된다.

참고문헌

1. L. Ahrens and M. Bundschuh, "Fate and effects of

- poly-and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review”, *Environmental toxicology and chemistry*, **2014**, 33(9), 1921-1929.
2. S. Brendel, É. Fetter, C. Staude, L. Vierke, and A. Biegel-Engler, “Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH”, *Environmental Sciences Europe*, **2018**, 30, 1-11.
 3. W. X. Liu, W. He, N. Qin, X. Z. Kong, Q. S. He, B. Yang, C. Yang, S. E. Jorgensen, and F. L. Xu, “Temporal-spatial distributions and ecological risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the surface water from the fifth-largest freshwater lake in China (Lake Chaohu)”, *Environmental pollution*, **2015**, 200, 24-34.
 4. A. J. Lewis, X. Yun, D. E. Spooner, M. J. Kurz, E. R. McKenzie, and C. M. Sales, “Exposure pathways and bioaccumulation of per-and polyfluoroalkyl substances in freshwater aquatic ecosystems: Key considerations”, *Science of the Total Environment*, **2022**, 822, 153561.
 5. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, “Long-chain perfluorocarboxylic acids, their salts and related compounds Draft risk management evaluation”, **2023**, United Nation Environment Programme.
 6. New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP), “Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) research”, **2023**.
 7. P. Guerra, M. Kim, L. Kinsman, T. Ng, M. Alae, and S. A. Smyth, “Parameters affecting the formation of perfluoroalkyl acids during wastewater treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, 272, 148-154.
 8. S. Takagi, F. Adachi, K. Miyano, Y. Koizumi, H. Tanaka, I. Watanabe, S. Tanabe, and K. Kannan, “Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes”, *Water Research*, **2011**, 45(13), 3925-3932.
 9. Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, and G. Yu, “Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review”, *Journal of hazardous materials*, **2014**, 274, 443-454.
 10. C. Flores, F. Ventura, J. Martin-Alonso, and J. Caixach, “Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines”, *Science of the Total environment*, **2013**, 461, 618-626
 11. C. Lim, H. Kim, G. Han, H. Kim, Y. Hwang, and K. Kim, “Behavior of perfluorinated compounds in advanced water treatment plant”, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, **2020**, 34(5), 323-334
 12. Y. G. Park, W. H. Lee, and K. Kim, “Different adsorption behavior between perfluorohexane sulfonate (PFHxS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) on granular activated carbon in full-scale drinking water treatment plants”, *Processes*, **2021**, 9(4), 571.
 13. M. F. Rahman, S. Peldszus, and W. Anderson, “Behavior and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review”, *Water Research*, **2014**, 50, 318-340.
 14. V. Ochoa-Herrera and R. Sierra-Alvarez, “Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge”, *Chemosphere*, **2008**, 72(10), 1588-1593.
 15. V. A. A. Espana, M. Mallavarapu, and R. Naidu, “Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): A critical review with an emphasis on field testing”, *Environmental Technology & Innovation*, **2015**, 4, 168-181.
 16. S. Deng, Q. Zhang, Y. Nie, H. Wei, B. Wang, J. Huang, G. Yu, and B. Xing, “Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes”, *Environmental pollution*, **2012**, 168, 138-144.
 17. T. Groffen, J. Rijinders, N. Verbrigghe, E. Verbruggen, E. Prinsen, M. Eens, and L. Bervoets, “Influence of soil physicochemical properties on the depth profiles of perfluoroalkylated acids (PFAAs) in soil along a distance gradient from a fluorochemical paint and associations with soil microbial parameters”, *Chemosphere*, **2019**, 236, 124407.
 18. M. Park, S. Wu, I. J. Lopez, J. Y. Chang, T. Karanfil, and S. A. Snyder, “Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics”, *Water Research*, **2020**, 170, 115364.
 19. E. Gagliano, M. Sgroi, P. P. Falciglia, F. G. A. Vagliasindi, and P. Roccaro, “Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration”, *Water Research*, **2020**, 171, 115381.
 20. C. P. Higgins and R. G. Luthy, “Sorption of perfluorinated surfactants on sediments”, *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40(23), 7251-7256.
 21. F. Li, X. Fang, Z. Zhou, X. Liao, J. Zou, B. Yuan, and W. Sun, “Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetic, isotherms and influences of soil properties”, *Science of the Total Environment*, **2019**, 649, 504-514
 22. F. Xiao, X. Zhang, L. Penn, J. S. Gulliver, and M. F. Simcik, “Effects of monovalent cations on the com-

- petitive adsorption of perfluoroalkyl acids by kaolinite: experimental studies and modeling”, *Environmental Science & Technology*, **2011**, 45(23), 10028-10035.
23. 최효정, 김덕현, 윤종현, 권종범, 김문수, 김현구, 신선경, 박선화, “과불화화합물 구조적 속성에 따른 흡착 특성 연구”, *지하수도환경*, **2021**, 26(5), 20-28.
 24. P. S. Pauletto and T. J. Bandoz, “Activated carbon versus metal-organic frameworks: A review of their PFAS adsorption performance”, *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 425, 127810.
 25. S. Hasani, F. D. Ardejani, and M. E. Olya, “Equilibrium and kinetic studies of azo dye (Basic Red 18) adsorption onto montmorillonite: numerical simulation and laboratory experiments”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2017**, 34, 2265-2274.
 26. X. Peng, X. Hu, D. Fu, and F. L. Lam, “Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon”, *Applied Surface Science*, **2014**, 294, 71-80.
 27. 김정원, “그래핀 개질을 이용한 탄소계 흡착제 표면에 서의 과불화화합물 흡착 메커니즘 규명”, *서울대학교 석사학위논문*, **2024**.
 28. D. Chandler, “Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly”, *Nature*, **2005**, 437(7059), 640-647.
 29. R. Foroutan, S. J. Peighambaroust, S. S. Hosseini, A. Akbari, and B. Ramavandi, “Hydroxyapatite biomaterial production from chicken (femur and beak) and fishbone waste through a chemical less method for Cd²⁺ removal from shipbuilding wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 413, 125428.
 30. M. J. Jaycock and G. D. Parfitt, “Chemistry of interfaces”, **1981**.
 31. M. Wawrzkiwicz, P. Bartczak, and T. Jesionowski, “Enhanced removal of hazardous dye from aqueous solutions and real textile wastewater using bifunctional chitin/lignin biosorbent”, *International journal of biological macromolecules*, **2017**, 99, 754-764.
 32. Y. Li, D. P. Oliver, and R. S. Kookana, “A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substance (PFASs)”, *Science of the Total Environment*, **2018**, 628-629, 110-120.
 33. C. Wei, X. Song, Q. Wang, and Z. Hu, “Sorption kinetics, isotherms and mechanisms of PFOS on soils with different physicochemical properties”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2017**, 142, 40-50.