

세 가지 계면활성제에 의한 PAHs 단일화합물과 혼합물의
수중 용해도 증가에 대한 비교 연구
Enhanced Solubilization of PAHs between single compounds and
mixtures by three anionic surfactants

천찬란 · 이정주 · 박재우

이화여자대학교 과학기술대학원 환경학과

ABSTRACT

Surfactants have been extensively considered for decontamination of the subsurface polluted with hydrophobic organic compounds. Enhanced solubilization of naphthalene and phenanthrene in surfactant solution of SDDBS, MADS12 and DADS12 was studied for single compounds and their binary mixture. The order of increasing solubility enhancement of naphthalene and phenanthrene is SDDBS < MADS12 < DADS12. The solubility enhancement of phenanthrene is more than that of naphthalene because of the higher hydrophobicity. A synergistic effect on the solubilization of two PAHs was observed in the presence of another PAH.

Key words : Solubilization, PAHs, Surfactants

I. 서론

많은 유기오염물질이 인간의 활동으로 인해 토양과 지하수에서 발견되어진다. 일반적으로 토양과 지하수에서 발견되는 유기오염물은 PAHs, TCE, PCBs, BTEX 등으로 이들은 한번 환경에 유출되면 대부분의 유기오염물은 그들의 소수성으로 인해 토양내 존재하는 유기물들과 쉽게 결합한다. 이런 흡착된 유기 오염물은 환경에 남아 지하수와 지표수계로 천천히 방출되어 오랜 시간에 걸쳐 넓은 지역을 오염시킨다. 이런 대부분의 유기오염물은 인간에게 건강상 유해하며, 맛과 냄새 등 심미적으로도 유해한 영향을 끼친다.

이러한 토양에 존재하는 소수성 유기오염물질을 계면활성제를 사용하여 제거하는 방법이 많이 연구되어져왔다. 주로 pump-and-treat 방법을 통해 제거된 토양 오염물질의 양은 오염물질의 용해도에 의존한다. 계면활성제가 적당량 물에 추가되어서 마

이셀이 형성되기 시작하면 물속에 유기성 pseudophase를 형성하여 유기성 오염물질을 녹인다. 유기오염물질이 마이셀 내에 용해되는 범위는 Octanol-Water Partitioning Coefficient(K_{ow})와 관련된다.

토양오염물질이 마이셀에 용해되는 것은 그 구조에 따라 그 기작이 달라질 수 있으며, 마이셀이 오염물을 용해할 수 있는 부분은 다음과 같이 나눌 수 있다. 마이셀 표면은 전하를 띄거나 극성을 갖는 부분으로 주로 극성 오염물질들이 흡착되어 제거된다. 그리고 친수성 머리부분과 소수성 꼬리부분의 연결부위에서 중간 정도의 극성을 띤 오염물을 용해시킬 수 있으며 소수성 꼬리 끝부분만 모인 중심부에서는 소수성 유기오염물질이 제거된다. 용해되는 부분을 엄밀히 나눈 two state model도 제안되었는데, 이는 마이셀 표면에는 극성오염물질이 흡착되는 상태이며 유기탄소로 이루어진 마이셀의 core부분에는 소수성 오염물질이 용해되어 있는 상태라고 나눈 것이었다. 용해도에 영향을 끼치는 인자는 계면활성제의 구조, 유기오염물질의 구조 외에 전해질의 영향, 비이온성과 음이온성 계면활성제의 혼합, 온도 등이 있다.

그러나 이러한 기존의 대부분의 연구들은 유기오염물질들이 단독으로 존재할 때의 계면활성제에 의한 용해도 증가를 관찰한 것이다. 실제 오염된 환경 내에서는 PAHs를 비롯한 많은 유기오염물질들이 혼합된 상태로 존재하게 된다. 따라서 본 실험에서는 세 가지 계면활성제에 대하여 naphthalene과 phenanthrene이 단독으로 존재할 때와 두 가지가 함께 공존할 때의 용해도 증가를 살펴봄으로써, 계면활성제의 구조에 의한 영향과 소수성 오염물질의 공존으로 인한 영향을 동시에 알아보았다.

II. 실험 방법 및 분석

1. 연구재료

유기 오염물질로는 PAH인 naphthalene, phenanthrene을 사용하였다. 이들은 대표적인 석유 화합물이고 벤젠 고리가 하나씩 증가하는 것으로 다양한 소수성 범위의 물질로서 실험이 가능하다.

계면활성제로는 세 가지를 사용하였는데, 기존 계면활성제로는 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDDBS)를 선택하였다. 쌍둥이형 계면활성제로는 dialkylated disulfonated diphenyl oxide(DADS)를 사용하였으며 alkyl chain부분의 탄소개수가 12개인 DADS12를 사용하였다. 또 쌍둥이형 계면활성제외에 쌍두형 계면활성제인 monoalkylated disulfonated diphenyl oxide(MADS)를 사용하였는데 이는 음이온성 머리가 두 개이고 꼬리가 하나인 구조를 가진다. MADS도 alkyl chain의 탄소수가 12개인 MADS12를 사용하였으며 DADS와 MADS는 Dow Chemical사에서 실험용으로 기증 받은 것이다.

2. 실험 방법

계면활성제의 종류별로 농도별 용액을 만들어 30ml 유리관에 준비된 계면활성제 용액 27.5ml를 넣는다. 용액이 담긴 유리관에 2 종류의 PAHs를 각각 그리고, 두 가지를 함께 과량으로 넣었으며, 농도별로 두 개의 tube를 실험하였다. 84시간 동안 25°C에서 교반시킨 후 녹지 않는 과량의 PAH를 No. 5 Whatmann 거름종이로 감압여과시킨다. 거름종이에 감압 여과시에는 흡착손실을 피하고 filter내에 존재할 수 있는 유기물의 영향을 피하기 위하여 초기에 충분한 양의 3차 증류수를 흘려준 후 여과 대상 용액을 다시 흘려준 후에 여과하였다. 녹지 않는 과량의 PAHs를 걸러낸 용액을 HPLC로 용액 속에 녹아 있는 PAHs를 정량분석 한다. HPLC의 detector는UV이고 column은 3.9×300mm μ bondapack C18 reverse phase column을 사용하였다. 용매로는 acetonitrile과 distilled water가 80:20으로 isocratic flow condition으로 사용되었고 유속은 1.8ml/min이었다. Naphthalene과 phenanthrene의 retention time은 각각 2.5분과 3.5분이며 UV측정은 254nm에서 하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

Fig.1에 나타난 것처럼 계면활성제에 따른 Phenanthrene의 용해도 증가율을 비교해보면 DADS12, MADS12, 그리고 SDDBS의 순서로 효율이 증가함을 볼 수 있다. 그런데, MADS12와 SDDBS는 그 효율이 그리 큰 차이를 보이지 않았지만, DADS12는 다른 두 계면활성제에 비해 월등한 용해도 증가율을 보였다. Table 1에서 보면, 오염물질을 Naphthalene으로 하였을 때도 그 경향성은 동일하게 나타남을 볼 수 있다. 또 표에 의하면 같은 계면활성제에서 naphthalene보다 phenanthrene의 용해도 증가율이 훨씬 큰 것을 볼 수 있는데, 이는 phenanthrene의 소수성이 더 크기 때문에 기름의 성질을 띠는 마이셀 내부에 더 잘 흡수되어 용해도 증가율의 차이가 더 크게 나타나는 것이다. 따라서 오염물질의 소수성 정도가 용해도 증가효율에 영향을 크게 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에 의하면 세 가지 계면활성제 모두 phenanthrene이 단독으로 존재할 때보다 naphthalene과 공존할 때 용해도 증가율이 상승하는 것을 볼 수 있다. 계면활성제에 따른 경향성은 혼합물인 경우에도 단일화합물과 마찬가지로 DADS12, MADS12, SDDBS순으로 나타났다. Table 2에서 보면 naphthalene도 혼합물의 경우에 용해도 증가율이 상승하는 것을 볼 수 있으나, 그 증가폭은 phenanthrene에 비해 작다.

결론적으로 실제 오염 지역은 오염물질이 혼합된 상태로 존재하기 때문에 이러한 계면활성제를 이용하면 오염물질을 더 많이 제거하리라 기대된다.

Table 1. Micelle Water Partition Coefficient(K_{mc}) Data of Naphthalene and Phenanthrene for Three Surfactants

	Naphthalene		Phenanthrene	
	Single	Binary	Single	Binary
SDDBS	224.94 (0.97)*	347.33 (0.88)	2087.00 (0.90)	8700.48 (0.89)
MADS12	393.48 (0.86)	509.58 (0.87)	2493.32 (0.98)	5862.00 (0.82)
DADS12	1311.43 (0.98)	1588.82 (0.99)	25998.37 (0.98)	50500.00 (0.99)

* is r^2 value

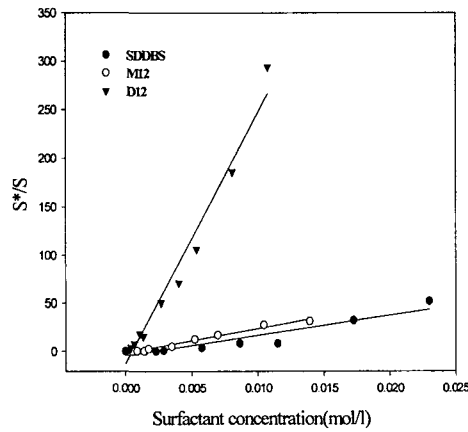


Fig. 1. Phenanthrene solubility enhancement ratio(S^*/S) as function of surfactant concentration for three surfactants.

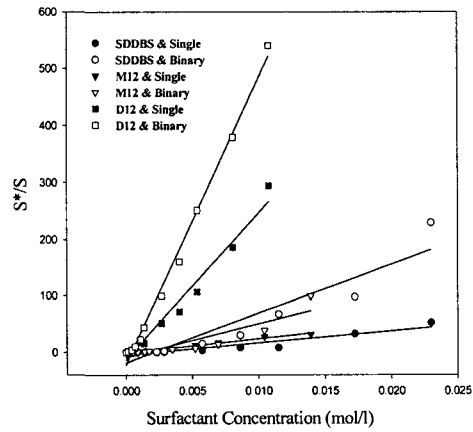


Fig. 2. Phenanthrene solubility enhancement (S^*/S) as function of surfactant concentration for three surfactants in the single and binary conditions.

참 고 문 헌

1. Paterson, I.F., Chowdhry, B.Z., and Leharne, S.A., "Investigations of Naphthalene Solubilization in Aqueous Solutions of Ethylene Oxide-b-Ethylene Oxide Copolymers.", Langmuir, 1999, 15, 6187-6194.
2. Guha, S., Jaffe, P.R., and Peters, C.A., " Solubilization of PAH Mixtures by a Nonionic Surfactant.", Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 930-935.
3. 이진희, 박재우, "새로운 계면활성제들에 의한 두 PAH의 수중 용해도 증가", 한국 토양학회지, 2000, 3-10.