

토양과 수용액상에서 나프탈렌의 분배에 관한 비이온성 계면활성제의 영향
Effects of nonionic surfactants on the partitioning of naphthalene in soil/water system

하동현, 고석오*, 신원식**, 김영훈, 전영웅, 송동의***

경북대학교 환경공학과

*경희대학교 토목공학과

**금오공과대학교 환경공학과

***경북대학교 화학공학과

(E-mail: skko@khu.ac.kr)

Abstract

Solubilization and partitioning of naphthalene was investigated in an aqueous system containing soils and surfactants. The environmental behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) was mainly governed by their solubility and partitioning properties on soil media in a subsurface system. In surfactant-enhanced remediation systems, surfactants might be an additional variable. a natural soil ,silica and kaolinite were tested as soil media. two nonionic surfactants, Triton X-100 and Hydropropyl- β -cyclodextrin (HPCD) were employed for naphthalene solubilization. Naphthalene showed linear on natural soil while non-linear sorption on silica and kaolinite. Soils have higher sorption capacity for Triton X-100 than HPCD indicating Triton X-100 formed ad-micelle on the soil surface. Desorption study showed a hysteresis and reversible desorption. The partitioning coefficient(K_D) of naphthalene was increased as the concentration of surfactant was increased. (below CMC), however, the coefficient was decreased above CMC. This indicates that naphthalene is partitioned into the micelles and the partition occurs competitively on both ad-micelle and free micelles as surfactant concentration increases. Therefore, the target compounds to be dissolved into aqueous phase in a surfactant enhanced remediation system might be highly partitioned on to the ad-micelle resulting in an adverse effect rather increased solubilization would be achieved.

Key Words : surfactant, partitioning, solubility, micelles, naphthalene, Triton X-100, HPCD

1. 서론

다환방향족 탄화수소 (PAHs)는 현재 가장 주목받고 있는 오염물질 중의 하나이다. 이러한 물질들은 소수성이 매우 크고, 수용액 상에서의 용해도가 낮은 것으로 알려져 있다. 이러한 성질로 인하여 토양 내에서 쉽게 분해되지 않으므로 인간이나 동물에게 있어서 암이나 돌연변이 등을 유발시키기도 한다. 최근에 이러한 소수성 물질을 제거하는데 많은 관심이 집중되고 있다. 지금까지 PAHs를 제거하기 위한 접근으로는 유기 공용매나 유기점토 등을 사용해왔으나 최근에는 보다 경제적이고, 효율적인 방법으로서 in-site surfactant-enhanced remediation(SER) 공법으로 전환되

어지고 있다 (Ref. 1). 이러한 공법에 널리 이용되고 있는 계면활성제는 소수성 화합물의 용해도를 증가시키고, 용해도에 의해 제한되는 미생물의 생체 이용률을 증가시켜 생분해를 용이하게 하므로 생물학적 분해의 촉진에 유용하다. 이러한 계면활성제는 일반적으로 한 분자 내에 친수성 부분과 소수성 부분을 동시에 가지고 있다. 그리고 critical micelle concentration(CMC) 이상에서 계면활성제 분자들은 응집하는 성질을 가지며 PAHs의 분배를 가능하게 하는 소수성 핵을 만들어 소수성 화합물의 용해도를 증가시킨다. 이 연구에서 사용되는 Hydropropyl- β -cyclodextrin (HPCD)는 박테리아에 의한 녹말의 효소 분해에 의해서 자연적으로 생성된 올리고당이다. HPCD는 기존의 계면활성제와는 달리 다음과 같은 물리·화학적 성질을 가진다. (1) micelles을 형성하지 않으므로 cmc값이 존재하지 않는다. (2) 고체 상에 흡착이 되지 않으므로 subsurface system에서 흡착된 계면활성제에 대한 PAHs의 분배를 감소시킬 수 있다. (3) 수용액상에서 매우 높은 용해도를 가진다. 이는 HPCD가 수산화 작용기와 지름이 약 6.5Å인 hydrophobic organic cavity를 동시에 가지기 때문이다. 또한 오염물질(PAHs)의 크기에 따라서 1:1 또는 1:2(PAH)의 함유물을 형성하기도 한다. Triton X-100은 CMC이상에서 micelles을 형성하는 비이온성 계면활성제이며, micelles 안에서 PAH 분자들을 함유하고 있어 그들의 용해도를 증가시킨다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 성질을 지닌 두 가지 계면활성제가 PAH (Naphthalene)의 분배에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 규명하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 흡착제로 자연토, Silica, Kaolinite 등을 사용하였다. 토양입자의 균일성을 위하여 표준체(22 μm)로 거른 다음 갈색병에 넣어 상온에서 보관하였다. 흡착질은 naphthalene (Sigma Chemical Co, 99%)를 사용하였고, 이것을 HPLC급의 메탄올에 녹여 10,000 mg/L의 stock solution를 만든 후 전해질 용액 (1 mM CaCl_2 , 0.5 mM $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 mg/L NaN_3)과 섞어서 원하는 농도로 희석시켜 사용하였다. 위 혼합용액에 [$1\text{-}^{14}\text{C}$] Naphthalene (ChemSyn Laboratories, 58.4 $\mu\text{Ci}/\mu\text{mol}$, >99.9%)를 첨가하여 radiotracer로 사용하였다. 이때 초기 activity는 대략 2,000 cpm/mL로 하였다. Triton X-100과 HPCD는 전해질용액에 녹여 10,000 mg/L의 stock solution를 만든 다음, 원하는 농도로 희석시켜 surface tensiometer (Fisher Scientific Surface Tensiomat 21)를 사용하여 CMC를 측정하였다. 이때 표면장력이 더 이상 감소되지 않는 계면활성제의 농도를 CMC 값으로 결정하였다. 그리고 비이온성 계면활성제가 존재할 시에 naphthalene의 maximum apparent solubility를 측정하여 K_{mic} 값을 결정하였다. 정해진 농도의 계면활성제 용액이 첨가된 40mL amber vial에 0.12g(naphthalene solubility의 약 100배)의 naphthalene crystal을 첨가한 후 25. C, 150 rpm에서 3일 동안 rotary shaker를 이용하여 교반시켰다. 이때 초기 activity는 대략 2,000cpm/mL가 되도록 [$1\text{-}^{14}\text{C}$] naphthalene를 첨가하여 radiotracer로 사용하였다. 남아있는 naphthalene의 입자들을 제거하기 위해 Teflon syringe filter (0.2 μm)로 여과한 후 수용액상의 농도를 측정하였다.

토양에 대한 나프탈렌의 분배계수 (K_{min})를 결정하기 위하여 단일 흡착실험을 행하였다. 각각의 토양을 40 mL amber vial (Wheaton Co.)에 넣고, naphthalene의 초기농도를 1~30mg/L로 제조하여 head space가 가능한 작게 되도록 채운 뒤 20°C, 150 rpm에서 3일간 흡착시킨 다음 2,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 위의 방법과 동일한 방법으로 수용액상의 농도를 결정하였다. 탈착 실험은 흡착실험시의 상등액을 약 1mL 정도 남기고 나머지는 제거한 후, 무게측정으로 탈착시 초기농도를 결정하고, head space가 가능한 작게 되도록 전해질 용액을 채운 뒤 흡착실험과 동일한 조건에서 탈착실험을 행하였다. 또한 S_{sorb} 값을 구하기 위한 토양에 계면활성제의 흡/탈착 실험은 10~2,000mg/L의 계면활성제 농도를 제조하여 위와 동일한 방법으로 행하였으며, 수용액상의 농도는 Total Organic Carbon(TOC)을 이용하여 결정하였다. 마지막으로 흡착된 계면활성제에

naphthalene이 분배되는 정도를 파악하기 위하여 토양이 담겨져 있는 40mL amber vial에 전해질 용액을 가득 채우고 흡착시에 사용했던 농도와 동일한 농도의 계면활성제를 첨가한 후 계면활성제가 평형에 도달하도록 3일간 흡착시켰다. 평형에 도달한 vial에 초기농도가 10ppm인 naphthalene을 첨가하여 3일간 재흡착 시킨 후 2000rpm에서 20분간 원심분리 시켜 상등액 1mL를 취해 Liquid scintillation cocktail(Ultima Gold, Packard Co.) 10mL와 혼합한 뒤 LSC를 이용하여 수용액상의 농도를 결정하였다.

3. 결과 및 토론

그림 1은 계면 활성제의 CMC를 측정한 결과이다. 그림 1a에서 볼 수 있듯이 계면활성제의 농도가 대략 90 mg/L일 때 더 이상 감소하지 않는 것으로 보아 Triton X-100의 CMC는 90 mg/L라고 볼 수 있다. HPCD의 경우(그림 1b) 경우 농도가 증가할수록 계면장력이 감소하기는 하나 그림 1a의 경우와는 달리 기울기가 완만하게 감소하였다.

그림 2는 성질이 다른 여러 가지 토양에 나프탈렌을 흡/탈착시킨 결과이다. 그림에서 흡착/탈착 등온선은 두 가지의 형태로 나타났다. 유기탄소 함량이 많은 자연토인 경우는 선형적으로 나타났으며, 유기탄소 함량이 거의 없는 Silica의 경우는 비선형의 등온선이 나타났다. 분배 계수(K_p) 값을 비교해보면 자연토 > Silica의 순으로 나타났다. 이는 토양내 유기탄소 함량이 많을 경우 나프탈렌의 흡착이 증가하기 때문으로 보여진다.

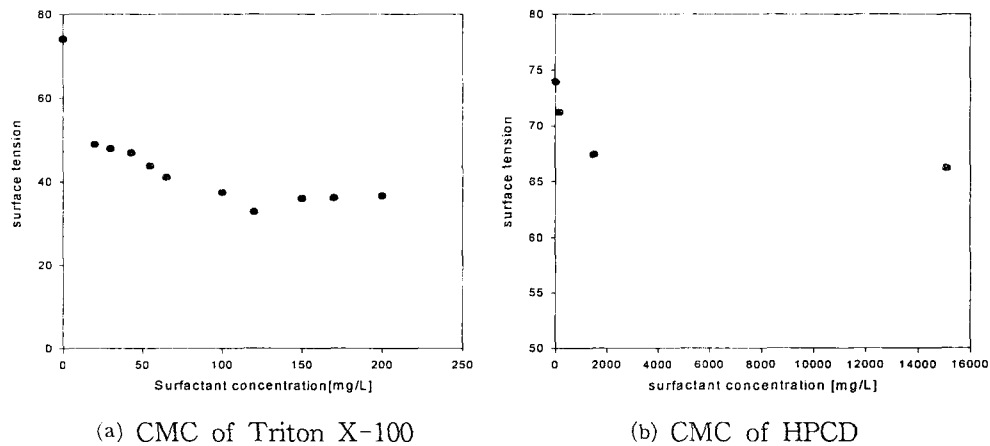


그림 1. CMC measurement of nonionic surfactants

그림 3은 토양에 계면활성제의 흡/탈착 결과이다. Triton X-100의 경우 매우 빠른 시간 이내에 평형에 도달하였으며(kinetics 실험은 차후에 실시할 예정임) 많은 양의 계면활성제가 흡착되었다. 계면활성제의 흡착 또한 Naphthalene 흡착에서와 같이 유기 탄소 함량이 많은 자연토에서 가장 많았다. Triton X-100의 경우 흡착의 경향이 두 구역으로 나타나는데 처음에는 계면활성제와 토양의 소수성 성질에 의하여 급격하게 증가하다 시간이 지나 토양 표면에 계면활성제가 완전히 차지하게 되면 더 이상 흡착이 되지 않는 안정기에 도달하게 된다.

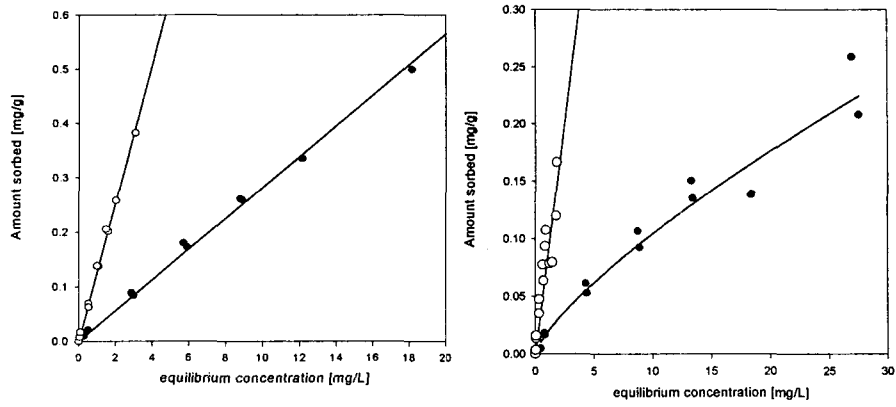


그림 2. Sorption and desorption of naphthalene in soils. (a) natural soil and (b) silica. (sorption = closed symbol, desorption = open symbol).

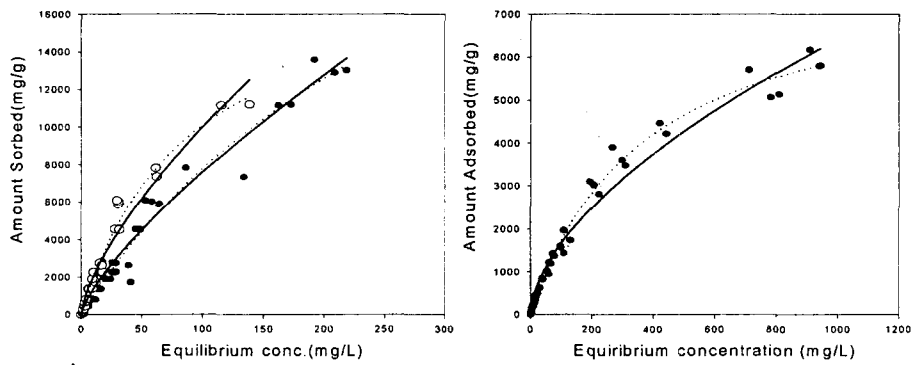


그림 3. Sorption and desorption of surfactant in soils. (a) natural soil and (b) silica. (sorption = closed symbol, desorption = open symbol).

4. 참고문헌

1. Ko., S., *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2769-2775 (1998).
2. Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., Semple, K.T., *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3174-3179 (2000).
3. Garon, D., Krivobok, S., Wouessidjewe, D., Seigle-Murandi, F., *Chemosphere*, 47, 303-309 (2002).
4. Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W., *Chemosphere*, 46, 1235-1245 (2002).