

하천수 중 미량의 Linear Alkylbenzene Sulfonate의 분석

홍사욱 · 유영찬* · 정희선* · 정규혁*†

성균관대학교 약학대학, 국립과학수사연구소*
(1992. 5. 7 접수)

Determination of Trace Amount of Linear Alkylbenzene Sulfonates in River Water

Sa Uk Hong, Young Chan Yoo*, Hee Sun Chung*, Kyu Hyuck Chung*†

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

*National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-097, Korea

(Received May 7, 1992)

요 약. 하천수 중 LAS의 각 동족체 및 이성체들의 성분을 BP-5 capillary column을 이용한 GC 및 GC/MS에 의하여 분리 확인 및 정량하였다. 특히 LAS 유도체의 mass chromatogram에 의해 RIC에서는 분리가 되지 않은 5-C₁₁과 6-C₁₁ 및 2-C₁₂, 6-C₁₃과 7-C₁₃의 LAS 성분을 각각 분리 확인하였다. 중랑천, 진위천 및 한강 하류부에서 채수한 시료 중에서 탄소수 C₁₀, C₁₁, C₁₂ 및 C₁₃의 LAS 성분을 측정하였으며 동족체 및 이성체의 조성비를 구하였다. 표준품과 하천수 중 LAS 성분의 함량비를 측정 비교함으로써 하천에서 LAS의 생분해 및 동태를 추정할 수 있었다.

ABSTRACT. An improved and accurate method for the determination of linear alkylbenzene sulfonate(LAS) in river water is described by using gas chromatography and GC/MS. The gas chromatograph equipped with BP-5 capillary column was satisfactory for isolation of the homologues and isomers of LAS in river water. Four LAS homologues, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃ alkyl chains were determined in Jungrang stream, Jinwi stream and down stream of Han river tributary. Especially 5-C₁₁, 6-C₁₁, 2-C₁₂ and 6-C₁₃, 7-C₁₃ of LAS were identified by mass chromatogram. Different composition of LAS in standard and river water expressed the distribution and fate of LAS in river water.

The remarkably reduced content of C₁₂ and C₁₃ in river water implied that the biodegradation of LAS more easily occurred in longer alkylchain one. This method would be applicable for determination of LAS in water with high resolution and sensitivity.

Key Words : Improved GC & GC/MS, LAS homologues.

1. 서 론

합성세제가 수질오염에 미치는 영향에 대한 논란이 고조됨에 따라 합성세제에 의한 수질오염 현황에 많은 관심이 기울여지고 있다. Linear alkylbenzene sulfonate(LAS)는 합성세제의 주요 음이온 계면활성제로서

하천수 중의 함량 분포도는 합성세제 오염 실태의 중요한 지표가 된다.

하천수 중 LAS의 함량 측정법으로는 methylene blue에 의한 정색반응(MBAS법)¹, infrared spectrometry², gas chromatography^{4, 6}, atomic absorption spectr-

ophotometry^{7, 8}, high-performance liquid chromatography 법^{9, 10}이 있다.

Methylene blue에 의한 정색을 이용한 분석법이 가장 많이 사용되나 간혹 수중의 유기, 무기물질 등에 의한 방해를 받아 부정확한 결과가 나타나는 단점이 있다. 따라서 정색반응에 의해 분석하는 MBAS법은 alkylbenzene sulfonate(ABS)로서의 함량이 아니라 methylene blue active substances(MBAS)로서 표시되고 있다.

IR분석법은 ABS의 amine salt를 추출하여 측정하므로 분리 및 농축과정이 복잡하며 atomic absorption spectrophotometry법은 bis(ethylenediamine) copper (II)나 tris(1,10-phenanthroline) copper (II) cation과 ABS가 반응하여 생성하는 ion-association compound를 추출하여 분석하므로 매우 감도가 높은 방법이나 ABS를 간접적으로 측정하게 된다. HPLC에 의한 분석법은 시료의 전처리가 필요 없는 간편하고 우수한 방법이나 이성체 개개의 성분까지의 분리는 곤란한 단점이 있다. 이에 비해 GC에 의한 방법은 ABS의 이성체의 성분들을 분석할 수 있고 감도가 높은 분석방법이면서 방해 물질의 영향 없이 정확히 측정할 수 있는 장점이 있다.

이미 Sullivan과 Swisher¹³는 Illinois river 중의 LAS 성분을 GLC로 분석한 바 있으며 Honnami 등⁶은 sulfonyl chloride method^{4, 14}와 methyl sulfonate method¹⁵를 개선하여 GC 및 GC/MS를 이용하여 미량의 ABS와 하천수 중의 ABS를 측정한 바 있으나, 이는 이성체에 대한 분리가 불충분하여 동족체 중 4, 5, 6 및 7번 탄소 위치에 phenyl기가 있는 이성체들은 거의 분리되지 않고 중첩되어 구별이 되지 않아 이성체간의 조성비를 구할 수 없으므로 하천에서의 성분해 및 수질오염 동태 등에 대한 추정이 미흡하였다.

따라서 본 실험에서는 시료의 전처리 방법을 재검토하는 한편 GC/MS의 측정조건을 개선하여 기존의 OV-1 packed column을 capillary column(BP-5)으로 대체하여 각 성분의 이성체들의 분리를 증진시켰다. 또한 이 방법을 하천수에 적용하여 LAS 성분을 동족체, 이성체에 따라 분리하고 동족체, 이성체별 조성비를 구함으로써 합성세제에 의한 수질오염동태 연구에 도움이 되고자 실험에 착수하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

본 실험에서 사용한 LAS(Linear alkylbenzene sulfonate)의 표준품은 95% LAS를 럭키(주)에서 공급받아 사용하였으며 하천수는 토지 이용 상황을 고려하여 한강 하류부에 유입하는 제 1 지천으로 수도권의 동북부를 관류하는 하천인 중랑천과 경기도 일부 지역을 유역으로 하는 안성천의 제 1 지천인 진위천, 그리고 한강 하류의 서울시에 속하는 분류구간을 선정하여 표층수를 시료로 채취하였다.

2.2. 기 기

가스크로마토그래프는 Varian 6000, 검출기는 FID를 사용하였고 분석결과는 Spectra physics 4290 integrator를 사용하여 정리하였다.

기체크로마토그래프 질량분석기는 Finnigan 4021 with NOVA 4를 사용하였다.

2.3. 실험방법

GC 및 GC/MS에 의해 LAS 성분을 측정하기 위한 표준용액은 LAS 표준품 100mg을 물에 녹여 100ml로 하고 이 액을 100배 희석하여 사용하였고, 하천수는 중랑천, 진위천 및 한강하류 분류구간에서 채수하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 실험실에 운반 즉시 250ml를 취하고 농축하여 25ml로 한 다음 환경오염 공정시험법(수질분야, 수질편)에 의한 MBAS법에 의하여 LAS를 추출한 chloroform층을 취하여 Honnami 등⁶의 방법에 따라 감압건고하고 잔사를 소량의 에탄올에 녹인 다음 Dowex 50w(100/200mesh) 컬럼에 통과시켜 methylene blue를 제거하였다. LAS가 함유된 유출액을 증발건고시켜 잔사를 정제수 20ml에 녹인 다음 chloroform 약 5ml씩으로 3회 씻어 주고, 물층을 약 1ml 될 때까지 증발 농축시킨 후 microvial에 옮겨 phosphorus pentachloride 10mg을 넣고 microvial을 밀봉한 다음 110°C에서 10분간 반응시킨다. 생성된 sulfonyl chloride 유도체를 n-hexane으로 추출하여 농축시켜서 새로운 microvial에 옮기고 건고 시킨 후 methanol 0.5ml를 넣고 밀봉하여 70°C에서 20분간 반응시켜 methyl sulfonate 유도체를 만든다. Methanol을 증발건고시켜

고 n-hexane 25 μ l에 녹여 GC 및 GC/MS의 시료용액으로 하였다.

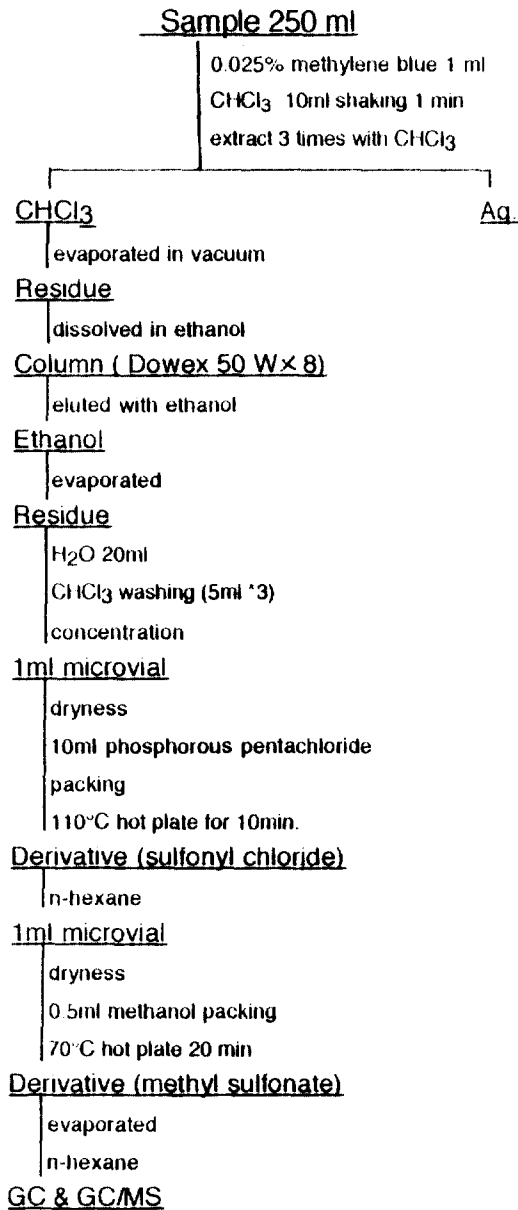


Fig. 1. Scheme of the sample preparation for LAS methylation in river water

이때 GC 및 GC/MS 측정조건은 다음과 같다.

-GC Condition

- GC : Varian 6000 with FID
- Column : BP-5, Fused silica capillary column (ϕ 0.3mm x 25m)
- Column temp : 150°C(1min) $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240°C (30min)
- Inj. & Det. temp. : 270°C
- Carrier Gas : He (Flow rate 0.5ml/min)
- Chart speed : 0.5cm/min

-GC/MS Condition

- GC/MS : Finnigan 4021 with NOVA 4
- Column : BP-5, Fused silica capillary column (ϕ 0.3mm x 25m)
- Column temp : 150°C(1min) $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240°C (30min)
- Inj. temp. : 240°C
- Transferline : 280°C
- Carrier gas : He
- Electron energy : 70eV
- Electron multiplier volt : 1400V
- Mass range : 50~450 a.m.u.
- Emission current : 250 μ A

3. 결과 및 고찰

합성세제를 함유한 생활하수를 비롯한 폐하수의 일부는 하수처리 시설 등에서 미처 처리되지 않고 미처리 상태로 공공용수나 하천 등에 유입되게 된다.

합성세제의 주성분인 계면활성제는 그 종류에 따라 수서생물 등 생태계에 영향을 미치며 발포작용 등으로 인하여 하수처리장에서의 처리능에 영향을 주게 된다. 따라서 하천수에 유입된 계면활성제가 수서생물이나 하수처리 등에 미치는 영향을 평가하기 위해 그 하천수 중의 전체 계면활성제의 농도와 아울러 개개의 계면활성 성분의 농도를 파악하는 것이 필요하다.

현재 계면활성제 농도의 측정방법으로는 환경오염 공정시험법에 준한 MBAS법이 사용되고 있어 방해물질에 의한 영향으로 부정확한 결과가 얻어질 뿐 아니라 개개의 계면활성 성분을 조사하기에는 미흡한 실정이다.

LAS는 이성체나 동족체의 복합혼합물로 되어 있어 alkyl기의 탄소수 또는 phenyl기의 결합위치 등에 따라 하천에서 수질오염을 일으키는 정도가 서로 다르며 세정력에도 큰 차이를 나타내고 있다. 일반적으로 양호한 세정력을 나타내는 alkyl기의 탄소수는 12로 알려져 있으며, phenyl기의 위치가 3번 탄소에 있을 때 가장 큰 세정력을 나타내고, 4번, 5번, 6번 위치로 갈수록 세정력은 떨어지나, 기포성 및 습윤성은 중앙의 탄소로 갈수록 좋아진다. LAS의 성분 비율은 출발물질 및 LAS의 전구체인 linear alkyl benzene(LAB)의 합성반응 조건에 따라 좌우되는데, 상품으로 사용되는 LAS 혼합물의 alkyl chain의 탄소수는 대부분 10~14개이다.

이와 같이 LAS는 복합혼합물이므로 각 성분별로 표준품을 구비하기는 어려워 이성체 및 동족체의 조성을 측정하는 것은 곤란하다 하겠다. 이에 저자 등은 이들 LAS 성분을 확인하고, 동족체 및 이성체들의 함량비를 측정하기 위하여 LAS 표준용액을 환경 오염공정시

험법에 준하여 전처리한 후 methylation시켜 얻은 유도체를 GC/MS로 분리한 다음 동족체 및 이성체를 확인하였으며, 그들의 함량비를 측정하였다. 여기에서 얻은 reconstructed ion chromatogram(RIC) 및 그의 mass chromatogram은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같으며 대부분의 동족체 및 이성체들이 양호하게 분리되어 각 성분의 함량비를 측정할 수 있었다. Fig. 4는 그 중 한 peak인 #1735 위치의 mass spectrum으로써 $m/e340$ 의 분자량과 $-C_2H_5(m/e29)$ 가 이탈된 $m/e311$ 및 그 반대편의 alkyl chain인 $-C_9H_{19}(m/e127)$ 가 이탈된 $m/e213$ 의 fragment ion이 나타나므로 3-C₁₂임을 확인할 수 있었다. Retention time(TR)은 탄소수가 많을수록 길었고 각 이성체들 간에는 α 체가 가장 길었으며 다음이 β 체 순이었다.

Fig. 2에서는 5-C₁₁과 6-C₁₁ 및 2-C₁₂, 6-C₁₃과 7-C₁₃이 중첩되어 나타나므로 이들 성분에 대한 개개의 함량비의 측정은 곤란하였다. 그러나 측정조건이 약간 다른 상태에서 분리한 LAS methylester의 MID(mul-

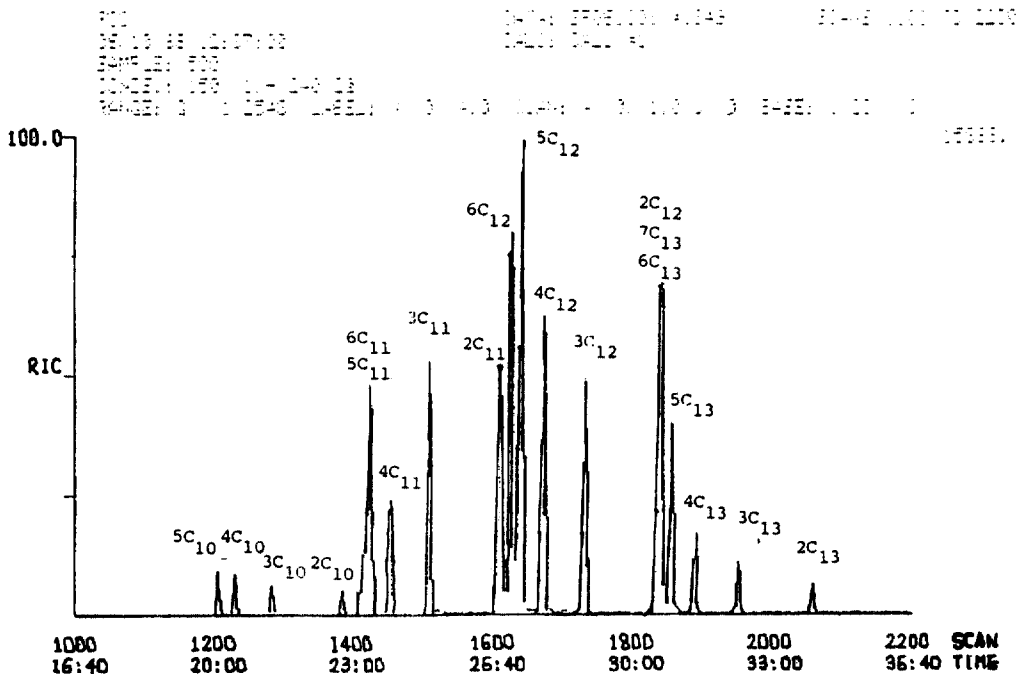


Fig. 2. RIC of LAS standard methylester (scan No. 1000-2200)

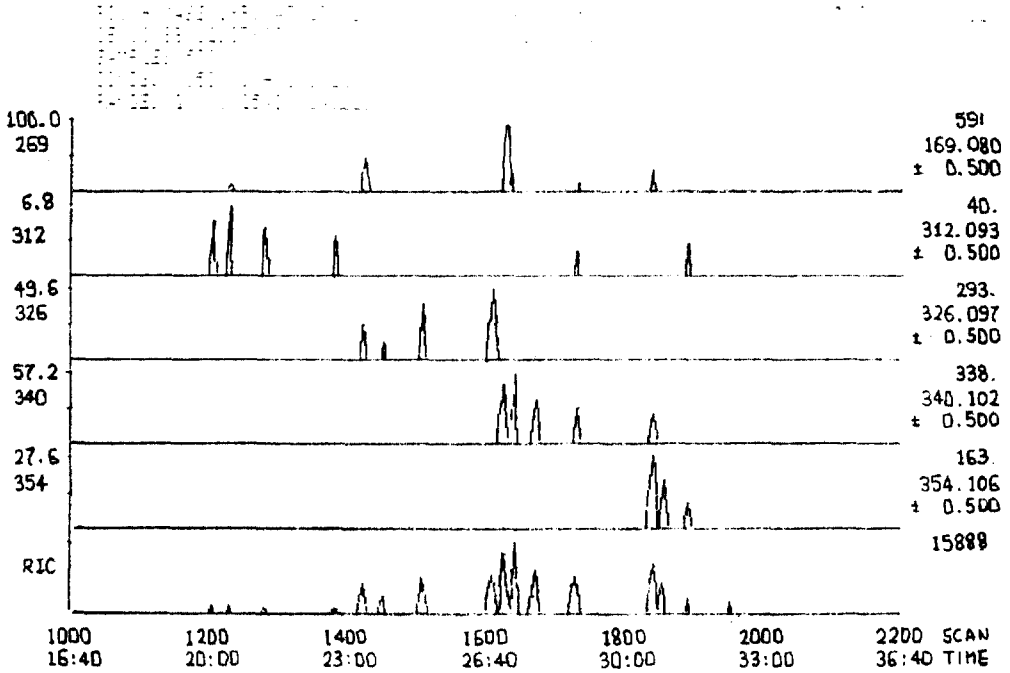


Fig. 3. RIC+Mass Chromatogram of LAS standard methylester

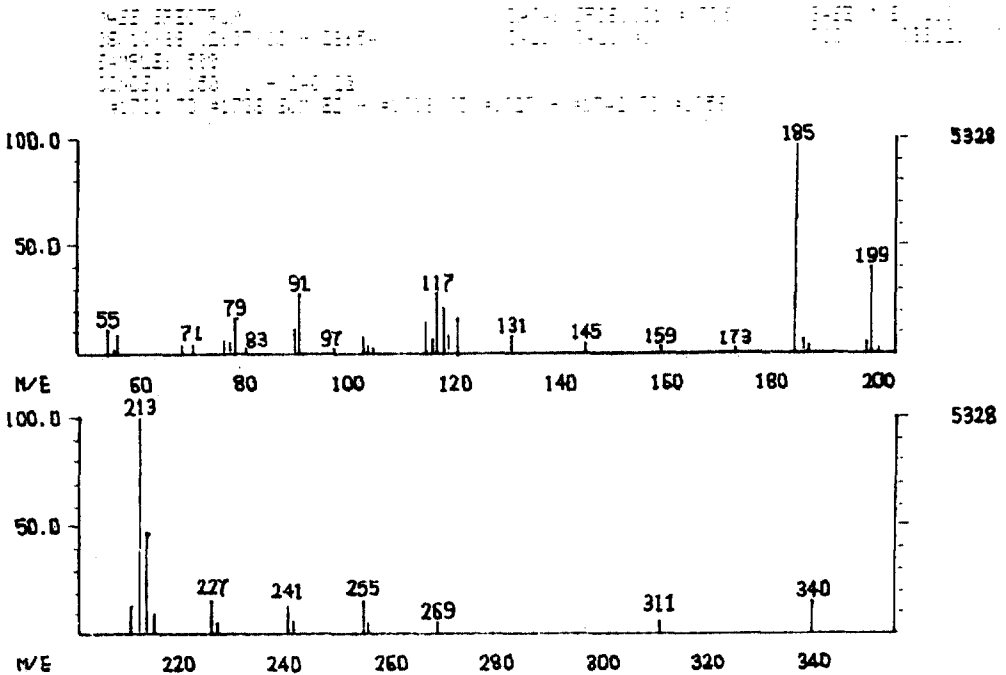


Fig. 4. Mass spectrum of LAS standard methylester (scan No. 1735)

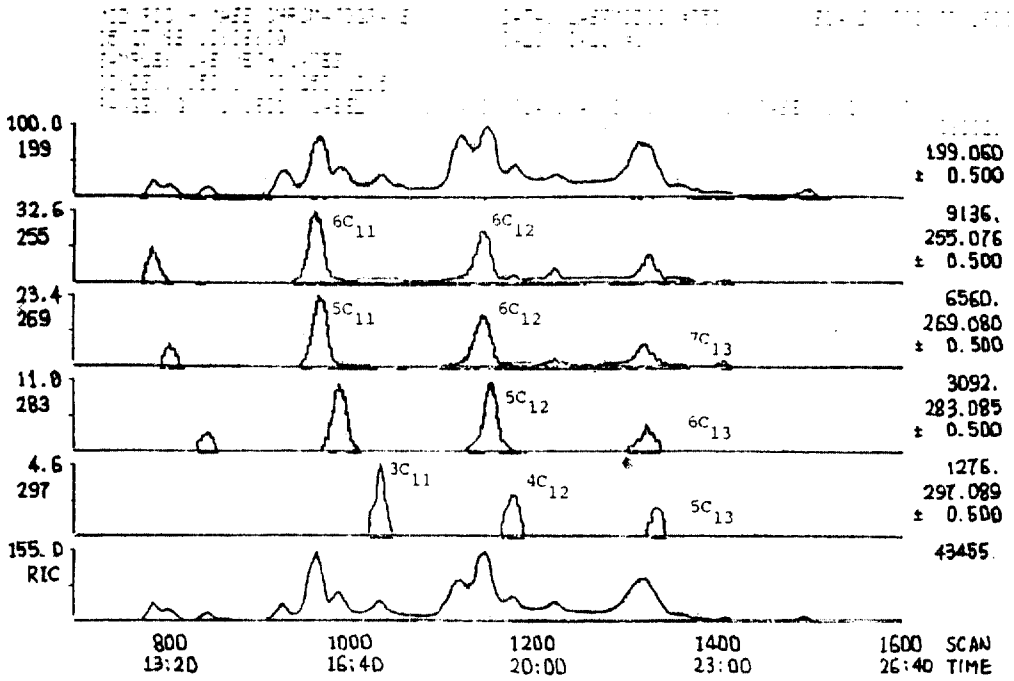


Fig. 5. MID RIC + Mass chromatogram of LAS standard methylester

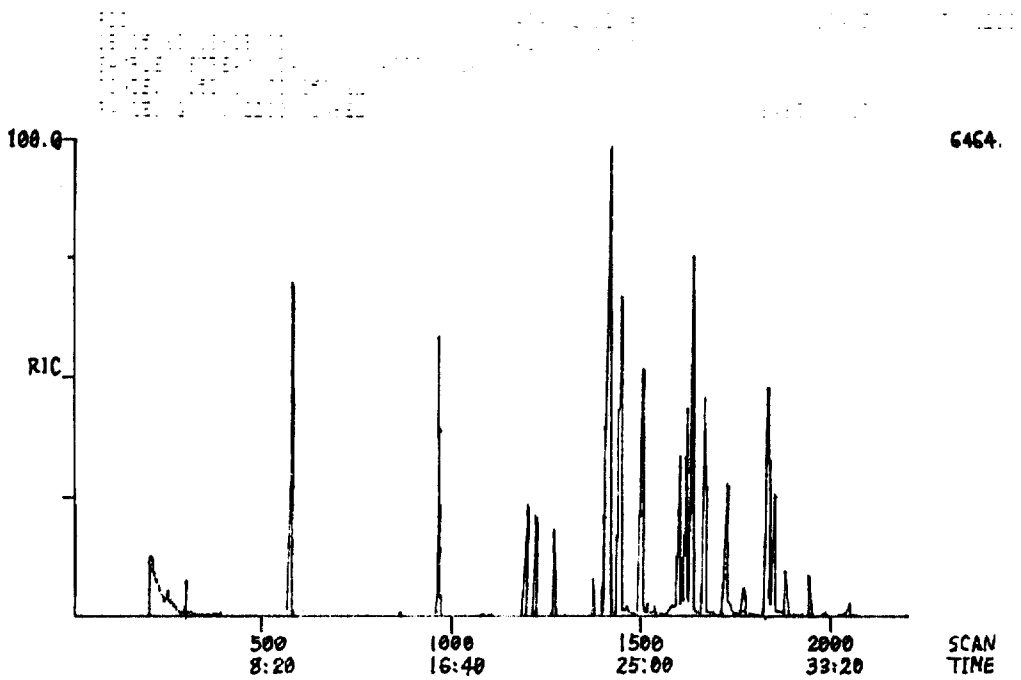


Fig. 6. RIC of LAS methylester in river water (full scan)

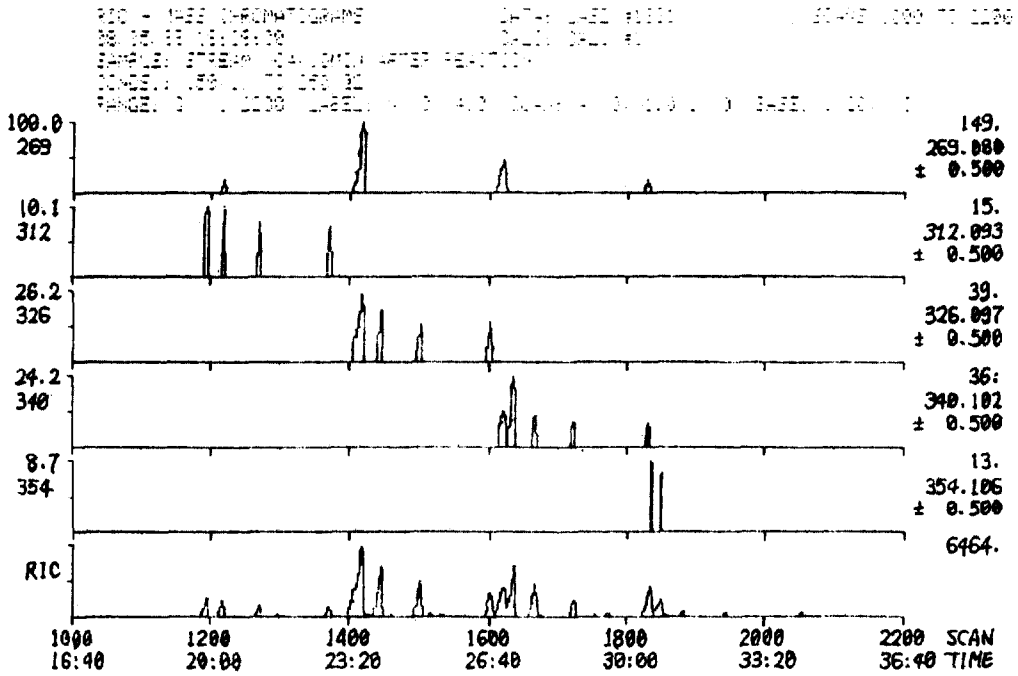


Fig. 7. RIC+Mass chromatogram of LAS methylester in river water

multiple ion detection)에 의하여 얻은 mass chromatogram (Fig. 5)을 보면 LAS 성분 대부분이 분자개열을 일으켜 나타날 수 있는 fragment ion인 m/e199와 RIC peak들은 중첩되어 있어 각 성분의 함량비 측정이 곤란하였으나 m/e255, 269 및 283의 mass chromatogram을 보면 5-C₁₁은 m/e269에서 6-C₁₁은 m/e255에서 분리되어 나타나므로 확인할 수 있었으며, 6-C₁₁은 m/e255 및 283에서 7-C₁₁은 m/e269에서 분리되어 확인되었고 2-C₁₂는 Fig. 3에서 분자량 340으로 분리되어 나타나므로 이들 모든 성분을 각각 확인 측정할 수 있었다.

중량천 유역에서 채수한 시료를 전처리하여 만든 LAS 성분의 methyl sulfonate 유도체를 GC/MS에 주입하여 얻은 LAS methylester의 RIC 및 RIC+mass chromatogram은 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. 여기에서 분자량 312(C₁₀), 326(C₁₁) 340(C₁₂) 및 354(C₁₃)의 각 동족체를 분리 확인할 수 있었으며 #575와 957에서 C₇ 및 C₉ LAS methylester도 확인되었다. Fig. 7에서 각 이성체를 분리 확인한 예로 분자량 340에서 나타난 peak들의 mass spectrum에 의하여 #1621은 6-C₁₂ #1637은 5-

C₁₂, #1668 4-C₁₂, #1726은 3-C₁₂, #1830 2-C₁₂임을 확인하였다.

함량 측정은 LAS 표준용액 뿐만 아니라 하천수에서도 탄소수 10개에서 13개 사이의 이성체들이 주로 함유되어 있었으므로 이들의 함량을 구하였다. 이 방법에 따라 하천에서 LAS 성분의 동태를 파악하기 위하여 중량천, 진위천 및 한강 하류부에서 채수한 시료 중의 LAS 성분을 GC/MS로 분석하고 LAS 성분의 동족체 및 이성체 조성비를 동일한 gas chromatogram에서 구한 결과는 Table 1 과 같으며 탄소수별 LAS의 조성비를 도표로 나타내면 Fig. 8과 같다.

하천수 중 LAS 성분의 동족체 및 이성체 조성비를 LAS 표준용액과 비교할 때, Fig. 8에서 보는 바와 같이 C₁₂ 및 C₁₃의 조성비는 LAS 표준용액이 하천수보다 높으나 C₁₀ 및 C₁₁의 분포율은 하천수가 LAS 표준용액보다 높게 나타났다. 따라서 하천수에서 LAS의 생분해는 탄소수가 많은 C₁₂ 및 C₁₃ 성분이 탄소수가 적은 C₁₀ 및 C₁₁ 성분보다 더 빨리 일어나는 것으로 추정된다. Kikuchi 등¹⁶은 시판 세제와 하천수 중의 계면활성제

Table 1. Distribution of LAS isomers (%) in Standard and River Waters

Isomer Homologue	LAS (%)			
	Standard	Jungrang Stream	Jinwi Stream	Han river
2-C ₁₀	1.85	2.76	3.23	2.50
3-C ₁₀	1.96	2.99	3.34	3.81
4-C ₁₀	2.13	3.51	4.46	3.79
5-C ₁₀	2.90	5.86	5.51	4.50
Total	8.84	15.12	16.30	14.60
2-C ₁₁	5.03	3.40	3.91	3.36
3-C ₁₁	5.02	6.62	5.99	6.16
4-C ₁₁	6.14	12.45	8.85	10.54
5,6-C ₁₁	11.31	20.76	19.74	20.54
Total	27.50	43.23	38.40	40.60
2-C ₁₂	4.25	3.31	4.42	2.42
3-C ₁₂	6.90	4.68	5.49	3.67
4-C ₁₂	8.09	5.42	6.44	4.59
6,5-C ₁₂	19.29	14.34	14.40	13.75
Total	38.53	27.75	30.75	26.85
2-C ₁₃	2.98	1.80	1.79	1.45
3-C ₁₃	2.41	2.05	1.30	1.60
4-C ₁₃	3.70	2.42	2.95	1.78
5-C ₁₃	7.54	2.75	2.64	2.61
7,6-C ₁₃	8.50	4.88	4.85	6.01
Total	25.13	13.90	13.53	13.45

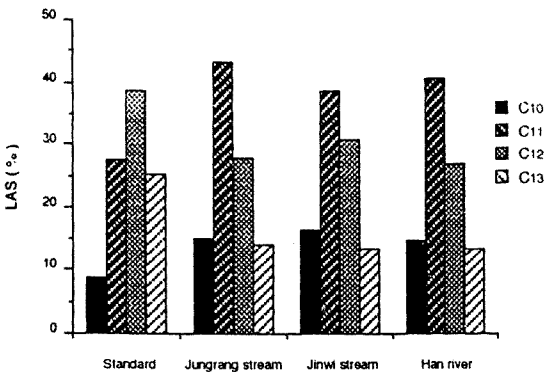


Fig. 8. Composition of LAS in standard and river waters

조성이 다른 이유는 하천수에서 흡착, 침전, 분해되든가 또는 생활하수가 하수도 또는 처리정화조 등에서 처리됨에 의한 것으로 추리한 바 있어 이와 같은 현상

으로 하천수에 존재하는 LAS 분해 미생물 등 여러 요인에 의해 LAS의 동족체, 이성체 조성비가 변화됨을 알 수 있다. 또한 alkyl기의 phenyl group 위치별로 분포도를 보면 2-phenyl isomer가 감소되었으며 특히 2-C₁₃ LAS의 감소가 현저하였다. 이는 Swisher의 'Distance principle', 즉 alkyl carbon chain 길이가 길수록, 그리고 alkyl chain과 phenyl group 사이의 거리가 길수록 생분해가 더 빨리 일어난다는 이론과 부합되는 결과로써 하천수에서 LAS의 흡착, 침전, 분해가 탄소수가 큰 성분 및 2-phenyl isomer부터 먼저 진행되기 때문인 것으로 추정된다.

4. 결 론

복합혼합물로 구성되어 있는 LAS의 각 동족체 및 이성체들의 성분을 BP-5 capillary column을 이용한 GC/MS에 의하여 분리 확인 및 정량하였다.

LAS를 methylation시킨 유도체의 mass chromatogram에 의해 RIC에서는 분리가 되지 않은 5-C₁₁과 6-C₁₁ 및 2-C₁₂, 6-C₁₃과 7-C₁₃의 LAS 성분을 각각 분리 확인하였다.

표준품과 하천수 중 LAS 성분의 함량비를 측정 비교함으로써 하천에서의 생분해 및 동태를 추정할 수 있었다. 하천수의 경우 표준품에 비해 C₁₂ 및 C₁₃의 성분이 현저히 감소하는 것으로 보아 탄소수가 많은 성분부터 생분해가 이루어지는 것으로 사료된다.

References

1. D. C. Abbott, *Analyst*, **87**, 286(1962).
2. E. M. Sallee, et al., *Anal. Chem.*, **28**, 1822(1952).
3. Y. Ambe and T. Hanya, *Bunseki Kagaku*, **21**, 252 (1972).
4. S. Watanabe, et al., *Eiseigaku Zasshi*, **16**, 212(1975).
5. T. Tsukioka, et al., the 37th meeting of Japanese Society of Public Health, Tokyo, Oct. 19(1978).
6. H. T. Honnami and T. J. Hanya, *J. Chromatogr.*, **161**, 205(1978).
7. A. Leblham and Courtot-Coupey, *J. Anal. Lett.*, **10**, 759(1977).
8. P. T. Crisp, et al., *Anal. Chim. Acta.*, **87**, 97(1976).
9. K. Kunihiro, et al, *Bunseki Kagaku*, **188**(1975).
10. S. Takano, et al., *Yakagaku*, **24**, 389(1975).

11. S. Takano, et al., *Yudagaku*, **25**, 31(1976).
12. S. Hashimoto, et al., *Bunseki Kagaku*, **25**, 640(1976)
13. W. T. Sullivan and R. D. Swisher *Envir. Sci. Technol.*, **3**, 481(1969).
14. J. S. Parsons, *J. Gas chromatogr.*, **5**, 254(1967).
15. M. Imaida, et al., *J. Fd Hyg. Soc. Jap.*, **16**, 218(1975).
16. M. Kikuchi, et al., *水質汚濁研究*, **11**, 248(1988).