

# 친유기성 점토광물을 이용한 수용액 중의 PCBs의 흡착 제거

정종학<sup>1</sup>, 김영복, 정기호  
부산대학교 화학과

## 1. 서론

일반적으로 고체상에 관련된 화학적인 흡착 과정은 수착(sorption)으로 언급할 수 있다.<sup>1</sup> 친유기성 점토에 의한 소수성 유기화합물의 흡수(uptake)는 흡착(absorption)과 분배라는 두 가지 일반적인 수착 메카니즘으로 설명할 수 있다. 흡착은 물리적·화학적인 결합력에 의한 용질 분자의 표면 축적이다. 반면에 분배는 용질 분자가 용매에 녹아있는 용액의 두 상 사이에서의 용질 분자의 분포로 설명할 수 있다.

큰 알킬 작용기(C<sub>12</sub>~<sub>18</sub> 알킬 사슬)를 가진 4차 암모늄 양이온으로 변성시킨 층상 알루미늄규산염에서의 비이온성 유기 화합물의 수착은 작은 작용기를 가진 점토광물에 비해 상대적으로 약한 용질 분자의 흡착, 대부분의 경우에 있어서의 흡착 등온선의 선형성, 그리고 비경쟁적인 수착의 특징을 가진다. 그리고 용질 분자의 흡착 정도는 용질 분자의 물에 대한 용해도에 반비례하고, 일반적인 토양의 용질 분자의 흡착 정도와 유사하다. 이러한 거동은 분배 과정에 의해서 유발된다. 그러므로 유기 양이온의 분자 구조에 의존하는 변성된 층상 알루미늄규산염의 층간 공간은 수용액 중의 비이온성 용질 분자의 흡착에 있어서 분배 매체 또는 흡착제로써 기능을 할 수 있게 된다.

PCBs는 매우 안정한 화합물으로써 쉽게 분해되지 않는 특징을 가지고 있다. 그러나 특정한 조건하에서는 화학적<sup>2</sup>, 열적 그리고 미생물학적인 과정<sup>3</sup>을 거쳐서 파괴될 수 있다. 이 오염 물질의 파괴가 PCBs 분해의 최종 목적이지만, 환경 중에서 저농도로 광범위하게 존재하는 PCBs의 제거가 불가능할 경우가 많다. 이 경우 PCBs의 이동이나 누수 방지를 위한 안정화 및 고착화의 방법으로써 친유기성 점토광물을 이용한 흡착 제거가 효과적으로 이용될 수 있다.

본 연구에서는 HDTMA와 같은 큰 알킬 작용기로 교환 변성시킨 친유기성 층상 알루미늄규산염을 사용하여 최근 사회적으로 문제가 되고 있는 내분비계 장애물질(Endocrine disruptors, EDD) 중 Polychlorinated biphenyls(PCBs)에 대한 흡착 결과를 알아보았다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 PCB 흡착 제거

PCB congener 77과 126 표준물을 각각 10, 20, 50, 100, 200 mg/L를 50 ml 원심분리관에 넣고 질소 기체로 용매를 휘발시켜 고체화시킨 후 와이오밍형 점토에 HDTMA를 처리한 시료(HDTMA100-SWy) 50 mg과 물 10 ml를 넣고 8시간 동안 흔들어 반응시킨다. 이것을 10,000 rpm에서 30분간 원심분리시키고, 상등액 5 ml를 분취하여 5 ml 노르말 헥산이 들어 있는 원심분리관에 옮기고 2시간 동안 흔들어 반응시킨다. 원심분리 관

을 30분간 정치시킨 후 상부의 헥산 층을 파스퇴르 피펫을 이용하여 등근 바닥 플라스크에 옮기고 1 ml까지 회전 진공 증발기를 사용하여 농축한 후 GC vial에 옮겨 질소 기체로 완전히 농축시킨다. 0.5 ml 노르말 헥산으로 PCB congener를 용해시켜 GC-ECD 분석 시료로 하였다.

회수율 측정을 위해 PCB congener 표준물 200 mg/L를 시료를 첨가하지 않은 원심분리관에 넣고 같은 방법으로 처리하였다. 측정 결과 PCB 77은 108.08 %, 126은 89.93 %의 회수율을 보였다.

## 2.2 분석 방법

분석은 전자 포획 검출기(Electron Capture Detector, ECD)와 자동 주입 장치가 부착된 기체 크로마토그래피(HP 6890)를 사용하였으며, 칼럼은 25 m × 0.2 mm i.d., 0.33 μm 필름 두께, Ultra-1 모세관 칼럼(HP, U.S.A.)을 사용하였다. 시료는 비분할(spiltless) 주입 방법을 사용하였고, 주입구와 검출기의 온도는 각각 250, 300 °C로 두고 분석하였다. 운반 기체와 make-up 기체는 질소를 사용하였으며, 칼럼 유속은 1.0 ml/min 이었다. PCBs의 분석 조건은 80 °C에서 5 분간 유지하고, 30 °C/min으로 190 °C까지 증가시켜 1 분간 유지한 후, 6 °C/min으로 275 °C까지 증가시켜 10 분간 유지하였다. GC에 주입한 시료의 부피는 1 μl였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 HDTMA로 변성시킨 와이오밍형 점토에 대한 PCBs의 흡착

HDTMA로 변성시킨 와이오밍형 점토(HDTMA100-SWy) 50mg에 대한 PCB congener 77 및 126의 흡착 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. PCB 77 및 126의 초기 첨가량이 10~200 μg으로 증가할수록 단위 점토 당 흡착된 PCB의 양( $q_e$ )은 각각 193~3889 μg 및 196~3922 μg으로 증가하는 경향을 보이고 있다. Figure 1과 2는 PCB 77 및 126의 흡착 후 각 평형 농도에서 흡착 용량의 변화를 보여주고 있다. 계면활성제 HDTMA가 양이온 교환된 친유기성 점토에 대한 PCB 77과 126의 흡착 등온선은 Figure 1과 2에서와 같이 Type III의 형태를 보이고 있다. 이는 PCB의 물에 대한 낮은 용해도로 인하여 분산제로 사용한 물과 친유기성 점토 사이의 분배에 의한 물리적인 흡착으로 설명할 수 있다. 일반적으로 물에 대한 용해도가 감소할수록, 그리고 옥탄올-물 분배 상수가 증가할수록 물-친유기성 점토 시스템에서 유기상으로 분배되는 경향이 크다. 이러한 물-친유기성 점토 사이의 분배와 함께, PCB의 두 개의 방향족 고리와 HDTMA의 4차 암모늄 이온의 알킬 사슬과의 효과적인 비극성 상호작용이 존재한다. 특히 PCB 77 및 126은 비페닐 고리의 오르토 위치에 치환된 염소가 없어 두 페닐 고리 사이의 탄소-탄소 결합의 자유 회전이 일어나서 동일 평면(coplanar) 배열이 가능한 PCB congener들이다. 즉, 같은 면에 배열된 PCB의 두 방향족 고리는 HDTMA의 끝은 알킬 사슬과의 상호작용에 매우 유리하게 작용할 수 있다. 이러한 방향족 고리와 알킬 사슬 사이의 van der Waals 결합뿐만 아니라, 점토 결정 표면의 수산기에 있는 수소 원자와 PCB의 염소 원자 사이의 인력과 같은 상호작용으로 PCB는 친유기성 점토에 잘 흡착된다.

PCB의 친유기성 점토에 대한 흡착 실험 결과는 Freundlich 흡착 등온식으로 해석할 수

있다. Figure 3과 4로부터 얻은 PCB 77 및 126의  $K_f$ 는 Table 2에서 나타난 것처럼 각각 338과 1031로써 비교적 높은 값을 보이고 있어, PCB의 친유기성 점토에 대한 높은 흡착 경향을 설명해주고 있다. Freundlich 식에서 흡착 지수( $n$ )은 congener 77 및 126의 경우 0.982와 1.277로 각각 나타났다. PCB 77과 PCB 126을 비교해볼 때 congener 126의 경우 congener 77에 비해 물에 대한 용해도가 더 낮고 옥탄올-물 분배 상수가 더 크므로 상대적으로 더 높은 흡착 정도를 나타낼 것으로 예상 가능하다.

실험 결과도 PCB 77보다는 PCB 126이 더 높은 흡착 평형 상수를 보였으며, 친유기성 점토에 대한 흡착 제거율 또한 상대적으로 더 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 이로써 저염소 PCB 보다는 치환된 염소의 수가 보다 많은 PCB congener의 흡착 제거에 친유기성 점토가 더 효과적임을 추정할 수 있다.

Table 1. Removal rates of PCB 77 and PCB 126 onto HDTMA100-SWy

spike amounts ( $\mu\text{g}$ )	PCB 77			PCB 126		
	$C_e$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	$q_e$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	removal (%)	$C_e$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	$q_e$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	removal (%)
10	0.42	193.37	97.07	0.08	195.71	99.42
20	2.19	368.13	92.40	0.52	388.86	98.38
50	3.15	960.05	95.62	1.11	972.89	98.26
100	4.80	2022.38	96.67	2.29	1942.67	98.49
200	7.97	3889.26	97.23	3.54	3921.98	98.83

Table 2. Freundlich constants of HDTMA100-SWy for PCB 77 and 126

	$n$	$K_f$	$r$
PCB 77	0.98	338.38	0.93
PCB 126	1.28	1031.34	0.96

#### 4. 결론

HDTMA로 변성시킨 와이오밍형 점토(HDTMA100-SWy)에 대한 PCB congener 77 및 126의 흡착은 PCB의 초기 첨가량이 증가할수록 단위 점토당 흡착된 양은 증가하였으며, 이들의 흡착 등온선은 Type III의 형태로 나타났다. Freundlich 흡착 등온식에서 PCB 77과 126의  $K_f$ 는 각각 338과 1031로 비교적 높은 값을 가지며 이 결과는 PCB가 친유기성 점토에 높은 흡착 경향을 가지는 것을 말해준다. 또한 congener 126은 77에 비해 물에 대한 용해도가 상대적으로 낮고 옥탄올 물 분배 상수가 더 크므로 PCB 77보다 더 높은 흡착 정도를 나타내었다.

수용액 중에서의 변성된 점토의 PCBs 제거 능력은 95 % 이상이었다. 따라서 산업 현

장의 환경 유해 물질의 발생을 억제하거나 환경으로의 유입을 막거나 이동을 지연시키는 데 이용 할 수 있다는 것을 보여준다.

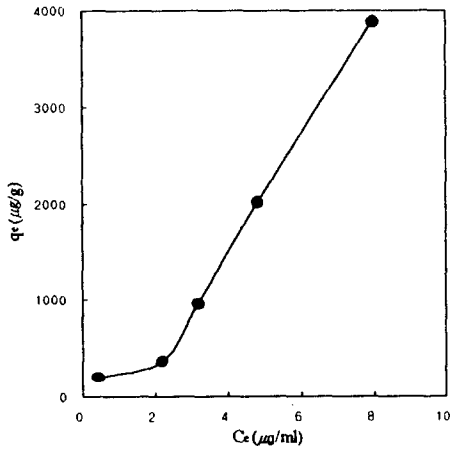


Figure 1. The adsorption of PCB-77 onto HDTMA100-SWy

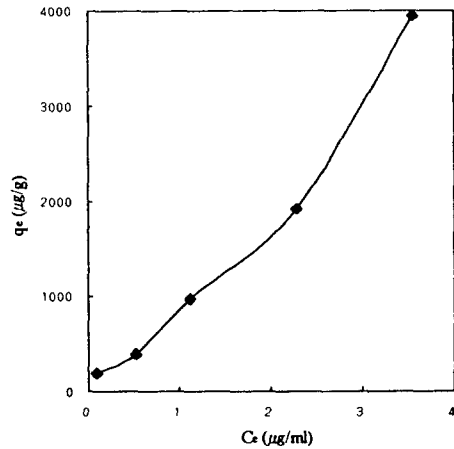


Figure 2. The adsorption of PCB-126 onto HDTMA100-SWy

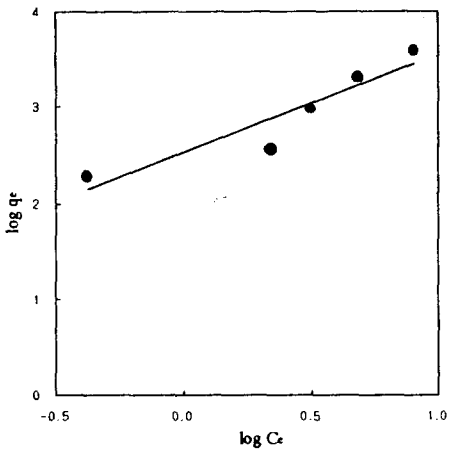


Figure 3. Freundlich isotherm of HDTMA100-SWy for PCB-77

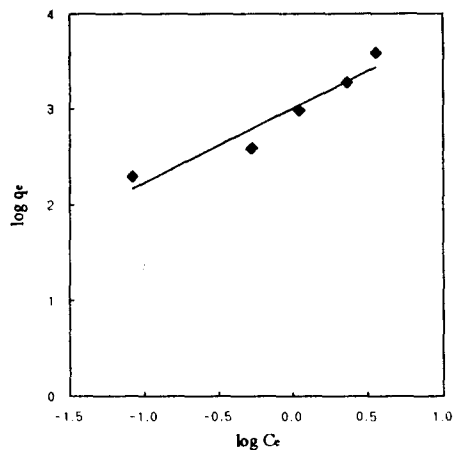


Figure 4. Freundlich isotherm of HDTMA100-SWy for PCB-126

### 참고문헌

- J. A. Smith and A. Galan, 1995, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 685  
 J. Hawarl, A. Demeter and R. Samson, 1992, *Environ. Sci. Technol.*, 26(10), 2022  
 R. Sokol, O. Kwon, C. Bethoney and G. Rhee, 1994, *Environ. Sci. Technol.*, 28(12), 2054