

鹽素와 反應에서 LAS의 舉動에 關한 研究

金慧泰* · 李환 · 李兪珍 · 南相虎

*韓國資源再生公社 技術研究部, 建國大學校 環境工學科

Behaviors of LAS in Reactions with Free Chlorine

Hea-tae Kim*, Hwan Lee, Yoon-jin Lee and Sang-ho Nam

*R&D Division, Korea Resources Recovery & Reutilization Corporation

Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University

ABSTRACT

When surfactants meet chlorine bleaches not only in the washing drums but also through the whole path from the stream to the river, it is not difficult to expect that they produce the harmful substances like DBPs. Furthermore considering wastewater that is contaminated by surfactants is used to discharge into drinking water sources via sewer system, it also can be imagined that residual surfactants would contribute to the some extent of DBPs' formation during chlorine disinfection in water treatment plants. Although the main behavior observed was the formation of chloroform during the reaction of LAS with free chlorine, the other manifest behaviors like the trends of pH, MBAS, free chlorine, the mole concentration of benzene ring and etc. were also investigated.

Keywords : Surfactants, LAS, Chlorine bleach, Chlorination, Chloroform

I. 序 論

인류가 기원전부터 만들어 사용하였다는 界面活性劑는 이제 가정이나 산업체에서 가장 널리 사용되는 화학물질 중의 하나가 되었다. 그리고 병원용 세탁물 등에만 소독을 위해 제한적으로 사용되어야 할 鹽素系 酸化劑가 우리 나라에서는 산업체에서는 물론 가정에서도 값이 저렴하고 소독력이 높다는 이유로 무분별하게 사용되고 있는 실정이다. 그러므로 계면활성제와 염소계 산화제는 공정에서 또는 배출되어져 下水溝를 통해 흘러가는 동안 반드시 만나게 마련이다.

이처럼 계면활성제가 염소계 산화제와 고농도로 자연스럽게 접촉하게 되고 심지어 정수장에 유입될 경우, 레몬 주스가 鹽素系 漂白劑와 접촉하면 다이옥신이 생성된다는 보고¹⁾가 있는 것처럼, 소독을 위해 주입되는 염소와의 반응에 의해 TOX 또는 THM으로 표시되는 DBPs의 생성은 충분히 예견될 수 있다.

그러나 염소계 산화제가 섬유 표백제로 사용되기

시작한지 210년이 지났고²⁾ 더욱이 우리 나라에서만 1인당 하루 계면활성제 사용량이 평균 7g에 가깝지만³⁾ 아직까지 국내외를 막론하고 계면활성제나 염소계 산화제 자체의 環境毒性 등을 다루는 데 머물러 있을 뿐 이들이 반응하여 생성하는 물질과 그 危害성에 대한 연구는 거의 없었다.

따라서 본 연구는 우리 나라 계면활성제 전체 생산량의 1/5이상을 차지하는 LAS⁴⁾가 鹽素와 반응하여 THM의 대표적인 물질이라고 할 수 있는 chloroform을 생성하는 것을 비롯하여 몇 가지 주요 거동들을 관찰하였다.

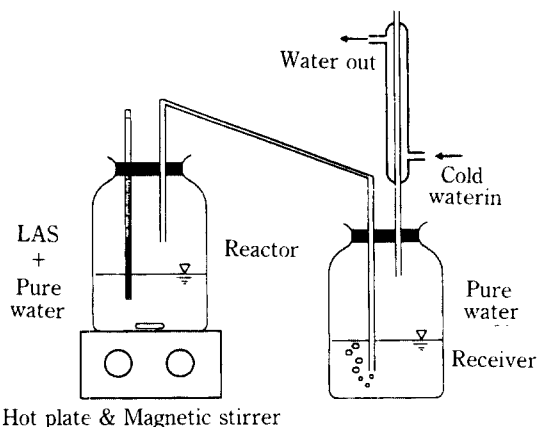
II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

유리 반응기와 반응 후 증발분을 포집할 수 있는 蒸氣 捕集裝置가 필요하였다. 유리 반응기로는 耐壓 瓶을 이용하였다. 온도 조절을 위해 UV lamp가 설치된 인큐베이터가 필요하였다. 증기 포집장치는 Fig. 1과 같다.

2. 실험방법

LAS(sodium dodecylbenzenesulfonate)를 비롯



Hot plate & Magnetic stirrer

Fig. 1. Apparatus for collection of vapor from LAS solution

한 시약들은 Sigma社의 초순수급 또는 HPLC급을 사용하였다. 단, 추출용제인 n-pentane은 Mallinckrodt사의 잔농 측정용(nano grade)급으로 사용하였다. 물은 이온교환수지 및 역삼투압 정수기를 거친 상수를 1/3이상 증발시켜 사용하였다. 측정 항목과 방법은 Table 1에 나타내었다.

시료는 Table 2의 조건으로 반응기에 head space를 남기지 않도록 담아 반응을 진행시켰다. chloroform 추출은 흔히 음용수 수질 시험에서 많이 사용되는 방법⁶⁾대로 용제를 n-pentane으로 사용하였으며 그 외는 수질오염 공정시험법으로 행하였다.

벤젠 고리의 개환 여부 및 정도는 알킬기의 형태에 관계없이 195 nm의 파장에서 벤젠 고리의 몰농도에만 비례하여 UV 흡광도가 다르게 나타내는 원리⁹⁾를 이용하여 UV-visible spectrophotometer로 측정하였다.

중간물질의 추적은 GC/MSD를 이용하였다.

Table 1. Analytical items and methods

Item	Analytical Method
pH	pH meter (Corning pH/ion analyzer 350)
chloroform	GC (HP 5890 GC series II plus) carrier ; N ₂ detector ; ECD oven temp ; 50°C(1 min), 4°C/min, 300°C(3 min) injection temp ; 150°C detector temp ; 250°C flow rate ; 2.99 ml/m column ; Vocol, 0.53 mm, 30 m, capillary sample ; 1-2 µl
MBAS & benzene ring intermediates	UV-Visible spectrophotometer (Shimazu UV-1601) λ; 650 nm (for MBAS), 195 nm (for benzene ring) GC (HP 5890 GC series II Plus) detector ; MSD column ; Ultra II, 0.2 mm, 50 m, capillary
free chlorine	Manual Method with Na-thiosulfate and Hach DPD kit

Table 2. Condition of reaction between surfactants and chlorine

Item	Condition
Surfactants	
main	sodium dodecylbenzenesulfonate(LAS) [1]
comparative	sodium laurylsulfate(SLS)
applied concentration	0.0115, 0.115, 1.15 mM [3]
Source of free chlorination	NaOCl
applied concentration	0.0563, 0.563, 5.63 mM (as free chlorine) [3]
Initial pH	4, 7, 10 [3]
Reaction temperature	20, 30°C [2]
Source of photolysis	UV, dark [2]
Reaction time	0, 2, 24, 48, 120, 240 hrs [6]

III. 실험 결과 및 고찰

1. Chloroform의 생성

잘 알려져 있는 것처럼, THM생성량은 원수의 수질, 수온, pH, 염소의 첨가량 및 염소와의 접촉시간 등 인자의 변화에 의하여 달라진다.¹⁰⁾ THM 생성속도는 시약급 humic substance를 대상으로 浦野¹¹⁾가 세운 단순한 모델 등에서 쉽게 유추하여 볼 수 있는데 pH와 접촉시간이 염소 농도보다는 더 큰 영향을 미친다고 되어 있다.

일반적으로 하천수로부터의 chloroform생성량은 산성에서 낮고, 알칼리성에서 높다. 접촉시간의 변화에 따른 chloroform생성 농도는 24시간 정도에서 대부분 생성된다고 보고¹²⁾되어져 있다. 그러나 THM생성반응은 속도가 매우 느려서¹¹⁾ 일반적으로 주어진 조건하에서 THM형성이 최대에 도달할 때까지는 며칠이 걸리기도 한다¹²⁾는 연구 결과도 나와 있다.

본 연구에서는 Table 2에 명시된 각 조건별로 측정된 648개의 chloroform농도를 분류 조건별 합계를 구하고 이를 이용하여 반응조건의 변화가 chloroform생성에 미치는 영향을 분석하였다.

1) 계면활성제의 농도의 영향

Fig. 2에서 보는 바와 같이 LAS농도가 0.0115 mM에서 10배 증가하였을 때 chloroform생성량은 3.50배 증가하였지만 다시 LAS농도가 10배 증가하여도 chloroform의 생성량은 1.56배 증가에 그쳤다. 특히 LAS의 농도가 반응하는 유리염소의 농도와 상대적인 것이어서 LAS의 농도가 유리염소의 농도에

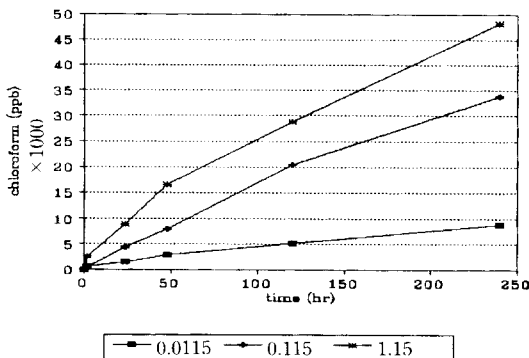


Fig. 2. Trends of chloroform formation depending on concentration of LAS. [Total run; 648, Sub-conditions' run. Free chlorine; 3 (0.0563, 0.563, 5.63 mM), Temp.; 2 (20, 30°C), pH; 3 (4, 7, 10), source of light; 2 (dark, UV), Reaction time; 6 (0, 2, 24, 48, 120, 240 hrs)]

비해 월등히 높을 때가 저농도의 LAS에서보다 반응 초기에는 낮은 chloroform생성율을 보였다. 이는 초기에는 염소가 LAS를 산화시키는데 상대적으로 많은 양을 소모시키기 때문으로 추정된다. 그러나 시간이 경과함에 따라, 여타 조건이 같았을 경우는 LAS의 농도가 높은 쪽이 당연히 많은 chloroform을 생성하였다.

참고로 최초 조건이 pH가 7이며 유리염소가 0.0563 mM일 경우, 20°C에서 UV를 조사하였을 때, LAS의 농도 변화에 따라 생성되는 chloroform의 농도 변화는 다음과 같다. 즉, LAS농도가 0.0115 mM일 경우, 2시간 만에는 13 ppb, 24시간에는 21 ppb, 48시간에는 50 ppb, 120시간에는 88 ppb 그리고 240시간에는 120 ppb이었다. 그러나 LAS 농도가 0.115 mM으로 증가하면 각각 0 ppb, 21 ppb, 30 ppb, 115 ppb 그리고 156 ppb로 변화하였다. 그리고 LAS농도가 1.15 mM로 증가하였을 때는 각각 14 ppb, 131 ppb, 209 ppb, 342 ppb, 508 ppb로 증가하였다. 이는 유리염소에 대한 LAS의 저항력이 강하며, 특히 반응의 초기에는 LAS의 절대 농도보다 유리염소 농도에 대한 LAS의 상대적 농도에 의해서 반응이 영향을 받음을 의미한다. 또한 LAS를 어떤 형태이든지 산화시키는데 많은 유리염소가 소모된다고 보여지며 haloform반응이 일어난다면 반응이 더디고 오래 지속됨을 예상케 한다.

2) 유리염소 농도의 영향

THMFP가 일정하게 유지될 때, 염소 요구량이 충족된 후에는 그 이상 염소를 주입하여도 THM형성

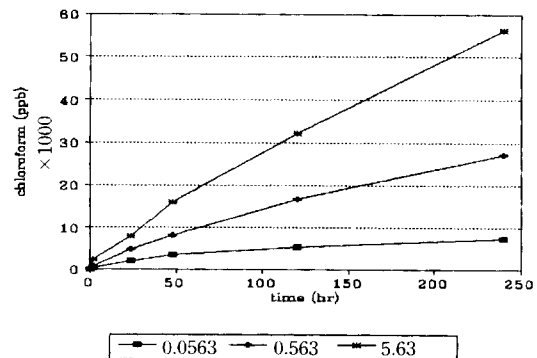


Fig. 3. Trends of chloroform formation depending on concentration of free chlorine. [Total run; 648, Sub-conditions' run. LAS; 3 (0.0115, 0.115, 1.15 mM), Temp.; 2 (20, 30°C), pH; 3 (4, 7, 10), source of light; 2 (dark, UV), Reaction time; 6 (0, 2, 24, 48, 120, 240 hrs)]

에는 큰 영향을 미치지 않으며 결합잔류염소 역시 THM을 생성시키지 않는다고 되어 있다.¹³⁾

THMFP를 이론적으로 고찰하여 보기 위하여 열역학적으로 반응의 가능성을 판단하여 볼 수 있는데, Topudurti 등¹³⁾은 phloracetophenone을 예로 들었지만 기질에 대한 염소의 값이 몰비로 12이상이어야만 반응이 계속 진행되어져 chloroform이 생성되어질 수 있다고 주장했다. 여기서는 LAS의 경우에 의하여, 그 양론을 적용시켜 보면, y/x(유리염소/LAS)의 값이 12이상의 조건은, 이번 실험에 주로 사용된 LAS와 유리염소의 각각 농도 중에서 LAS농도 0.0115 mM에 대하여는 유리염소가 0.563, 5.63 mM에서만 그리고 LAS 0.115 mM에서는 유리염소 5.63 mM만이 해당되었다.

그러나 실제 관측의 결과는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 전 농도 범위에 걸쳐서 chloroform이 생성되어졌으며 y/x의 값이 12 이하의 조건에서도 시간이 경과함에 따라 계속 증가하였다. 오히려 y/x의 비율보다는 LAS 및 유리염소의 절대량에 따라 chloroform생성량이 더 영향을 받는 경향을 나타내었다.

3) pH의 영향

전술한 바처럼 THM생성반응은 haloform반응이므로 pH에 큰 영향을 받는다. pH가 THM생성에 영향을 미치는 이유는 여러 가지가 있겠지만 가장 큰 영향은 haloform의 마지막 단계인 가수분해에 영향을 미치기 때문일 것이다. 그것은 THM이 TOX의 일부분이지만 pH가 증가함에 따라 TOX와 THM의

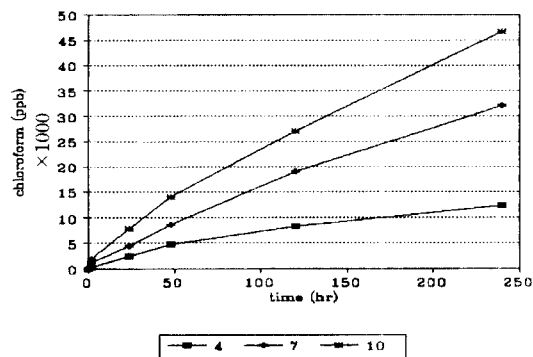


Fig. 4. Trends of chloroform formation by chlorination of LAS depending on pH. [Total run : 648, Sub-conditions' run. LAS : 3 (0.0115, 0.115, 1.15 mM), Free chlorine : 3 (0.0563, 0.563, 5.63 mM), Temp. : 2 (20, 30°C), pH : 3 (4, 7, 10), source of light : 2 (dark, UV), Reaction time : 6 (0, 2, 24, 48, 120, 240 hrs)]

생성 경향이 정반대로 나타나는 것¹⁰⁾으로 쉽게 추정할 수 있다.

한편 pH조건 또는 광선 등의 영향으로 HOCl은 H_2OCl^+ , Cl_2 , Cl_2O , OCl^- , $\cdot Cl$ (free radical) 등으로 존재할 수 있다.¹¹⁾

본 실험에서 관찰된 LAS의 염소와의 반응에 의한 chloroform의 생성에 관한 pH의 영향은 매우 컸다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 총생성량에 있어서도 pH가 높을수록 chloroform의 생성율이 월등히 높았다.

유리염소와의 반응에서 pH변화에 따른 LAS의 주목되는 거동 중의 하나는 Fig. 5 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 pH 10에서는 pH 4에서보다 GC/ECD의 chromatogram상에서 잡peak가 현저히 줄어서 chloroform의 peak만이 지배적으로 나타난다는 것이다.

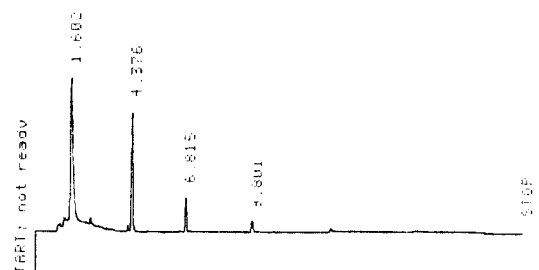


Fig. 5. Chromatogram of products after reaction of LAS and NaOCl at initial pH 4 (GC/ECD). [LAS : 0.0288 mM, Free chlorine : 0.563 mM, Temp. : 20°C, Time : 240 hrs, Other Condition ; Under UV]

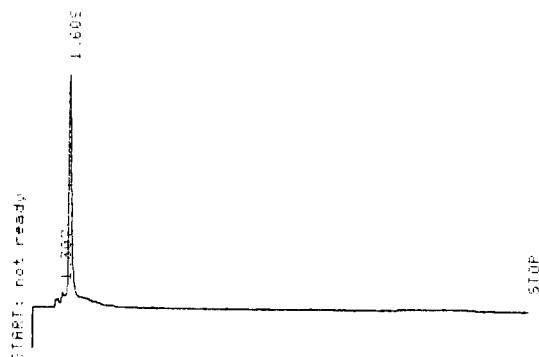


Fig. 6. Chromatogram of products after reaction of LAS and NaOCl at initial pH 10 (GC/ECD). [LAS : 0.0288 mM, Free chlorine : 0.563 mM, Temp. : 20°C, Time : 240 hrs, Other Condition ; Under UV]

4) 반응시간의 영향

대부분의 THM생성반응은 약 24시간 이내에 완료된다고 알려져 있지만, LAS의 경우에는 모든 조건에서 측정기간 동안 chloroform 생성량이 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 본 실험에서도 24 또는 48시간 내에 생성된 chloroform량이 240시간 후의 것에 65-75%정도까지 도달하는 경우도 있었으나 대개의 경우, 직선적인 경향으로 꾸준히 증가하고 있다.

이는 LAS자체가 난분해성이므로 화학적 분해와 염소와의 반응은 매우 천천히 그리고 꾸준히 일어난

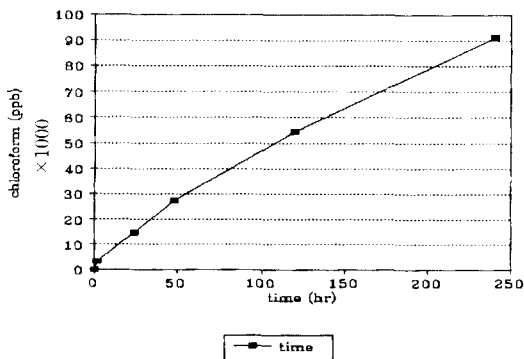


Fig. 7. Trends of chloroform formation by chlorination of LAS depending on reaction time. [Total run ; 648, Sub-conditions' run. LAS ; 3 (0.0115, 0.115, 1.15 mM), Free chlorine ; 3 (0.0563, 0.563, 5.63 mM), Temp. ; 2 (20, 30°C), pH ; 3 (4, 7, 10), source of light ; 2 (dark, UV)]

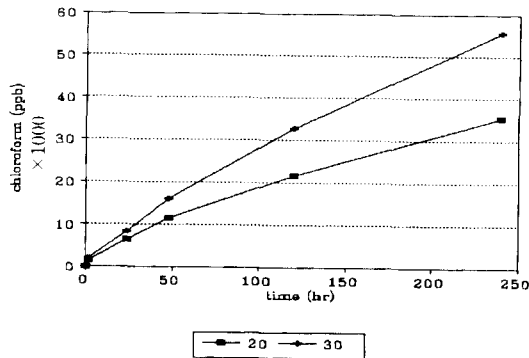


Fig. 8. Trends of chloroform formation by chlorination of LAS depending on reaction temperature. [Total run ; 648, Sub-conditions' run. LAS ; 3 (0.0115, 0.115, 1.15 mM), Free chlorine ; 3 (0.0563, 0.563, 5.63 mM), pH ; 3 (4, 7, 10), source of light ; 2 (dark, UV), reaction time ; 6 (0, 2, 24, 48, 120, 240)]

다는 것을 의미한다고 볼 수 있다(Fig. 7).

5) 온도의 영향

온도는 반응속도 상수에 큰 영향을 미치며 Arrhenius의 식에 의해서 10°C상승에 따라 반응속도가 약 2배정도 빠르게 됨을 예상할 수 있다. 그러나 Fig. 8에서 보는 바와 같이 LAS의 염소와의 반응에서는 온도가 20°C에서 30°C로 증가하였지만 chloroform의 생성량은 평균 1.5배 증가에 그쳤다. 참고로 LAS의 생분해에 이은 염소와의 반응에서 chloroform의 생성을 측정한 高坂 등¹⁴⁾에 따르면, LAS의 경우 다른 계면활성제와는 달리 10°C의 저온에서도 생분해 정도에 관계없이 다른 계면활성제와는 달리 chloroform을 비교적 잘 생성하는 것으로 나타났다. 그러므로 LAS는 수온이 낮은 계절에도 염소와 만나면 chloroform을 생성할 수 있음에 유의하여야 할 것이다.

6) UV의 영향

비단 LAS의 염소와의 반응뿐만 아니라 각종 화학 반응에 UV의 영향은 매우 크다고 볼 수 있다. 그 이유는 반응에 필요한 활성화 에너지를 UV의 照射에 의해서 쉽게 얻을 수 있기 때문이다. 특히 반응에 관여하는 전자를 기저상태에서 여기상태로 끌어올리는데 UV의 조사는 열과 함께 중요한 역할을 한다.¹⁵⁾

이번 실험에서도 Fig. 9에서 보는 것처럼 UV를 조사하였을 때의 chloroform생성량이 LAS와 유리 염소의 농도가 증가할수록 뚜렷이 많아져서 그렇지 않을 경우보다 평균 1.83배나 되었다. 이는 온도 10°C의 차이보다 더 큰 영향이다.

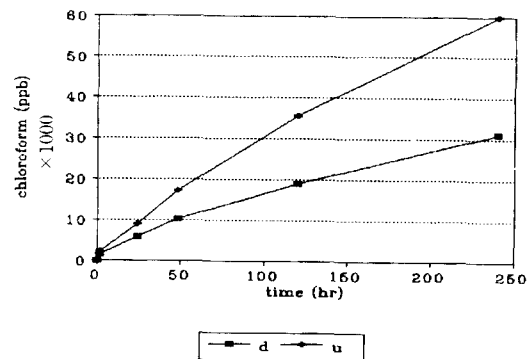


Fig. 9. Trends of chloroform formation by chlorination of LAS depending on UV radiation. [Total run ; 648, Sub-conditions' run. LAS ; 3 (0.0115, 0.115, 1.15 mM), Free chlorine ; 3 (0.0563, 0.563, 5.63 mM), Temp. ; 2 (20, 30°C), pH ; 3 (4, 7, 10), reaction time ; 6 (0, 2, 24, 48, 120, 240 hrs)]

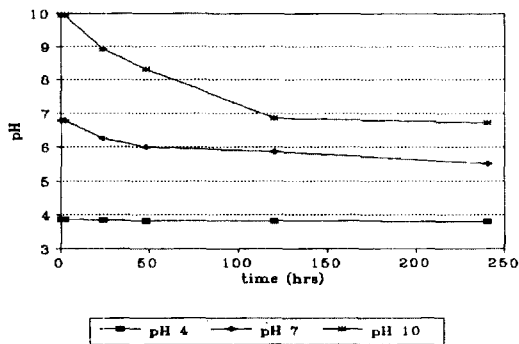


Fig. 10. Trends of pH during chlorination of LAS. [LAS : 0.0115 mM, Free chlorine : 0.0563 mM, Temp. : 20°C, Other condition : under UV]

2. pH의 변화

본 실험에서는 전 과정에서 뚜렷한 pH의 감소를 보였다. 특히 최초 pH가 10인 경우가 7 또는 4보다 더 심하게 감소하는 경향을 보였다.

또한 UV가 조사될 경우가 dark한 상태로 둔 것보다 더 많은 pH감소의 경향을 보였다.

pH의 감소는 LAS의 염소와의 반응도 biodegradation과 같이 산화의 마지막 단계인 유기산을 생성하는 등의 이유로 추정된다. 그리고 최초 pH가 높을수록 더 많은 pH감소가 일어나는 것은 haloform반응의 최종 단계에서는 가수분해가 필수적으로 요구되고 있으며, 이 단계에서 OH가 소모되어서 TOX에 비해 chloroform이 상대적으로 많이 생성되기 때문으로 보여진다.

Fig. 10은 최초 pH조건에 따른 pH의 변화를 보여주고 있다.

3. Free chlorine농도의 변화

유리염소의 농도 변화는 최초 2 시간만에 비교적 많이 감소하였다가 그 이후는 완만하게 그러나 꾸준히 감소하는 경향을 보였다. 그러나 LAS에 비해 유리염소가 극히 부족하지 않는 한, 240 시간까지는 유리염소가 고갈되지는 않았다. Fig. 11은 LAS 0.0115 mM, 유리염소 0.0537 mM일 때에 각 pH조건에서의 유리염소의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다.

4. TOC농도의 변화

LAS의 TOC변화를 관측한 결과, 대체적으로 염소와 반응 개시 후, 24시간까지는 급속히 줄지 않다가

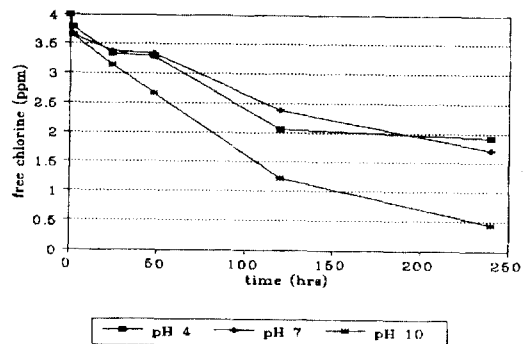


Fig. 11. Trends of free chlorine during chlorination of LAS. [LAS : 0.0115 mM, Free chlorine : 0.0563 mM, Temp. : 20°C, Other condition : under UV]

2일이 지나면서 제법 많이 줄어들었다. 그 후 다시 완만하게 감소되어 5일차에는 조건에 따라 다르지만 평균적으로 원농도의 30%정도가 감소하였다. 그리고 NPOC(non-purgeable organic carbon)는 5일차까지 dark상태로 둔 것은 아주 미미한 감소를 보였으며, UV를 조사한 것은 원농도의 42%까지 감소되었다. 이로 미루어 LAS가 산화제에 대한 저항이 완강한 면이 있기도 하지만 초기에는 분해하여 저분자 상태로 존재하다 시간이 경과함에 따라 무기질로 전환되는 것으로 이해된다. 또한 LAS처럼 sulfonate기가 있어 비점이 매우 높은 계면활성제가 염소에 의하여 사슬이 짧은 탄화수소로 전환되어 가지만 조건, 특히 UV의 영향을 많이 받을 수 있다.

5. MBAS농도의 변화

계면활성제는 분자량이 크고 휘발성이 매우 낮아 일반적으로 분석이 어려워¹⁶⁾ 부득이 MBAS로 착색시켜 그 농도 변화를 추적할 수밖에 없었다.

시간별 MBAS농도의 변화를 보면, 염소가 LAS와의 반응에서 치환과 산화에 얼마 정도 관여하고 있는지를 추정할 수 있을 것으로 보인다. 왜냐하면 MBAS법에 의해서는 LAS의 alkyl기의 탄소수가 8개이하로 되면 검출되지 않기¹⁷⁾ 때문이다.

본 실험에서 염소와 반응 시작 후 2 시간까지는 MBAS농도에 거의 변화를 보이지 않다가 24시간 이후부터 pH가 중성인 것부터 제일 많은 비율로 감소하기 시작하였다. 결국 LAS 0.0115 mM에 유리염소 0.0563 mM을 UV조사 하에서 반응시킨 경우, 30°C에서는 반응 5일째에는 pH 7.0의 것이 95% 이상의 MBAS감소를 보였다. UV를 조사한 것 중 가

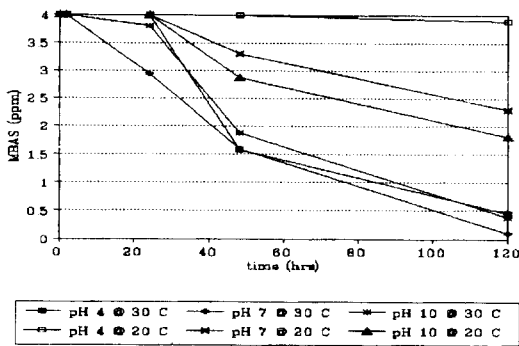


Fig. 12. Trends of MBAS during chlorination of LAS depending on pH and temperature. [LAS; 0.0115 mM, Free chlorine; 0.0563 mM, Other condition : under UV]

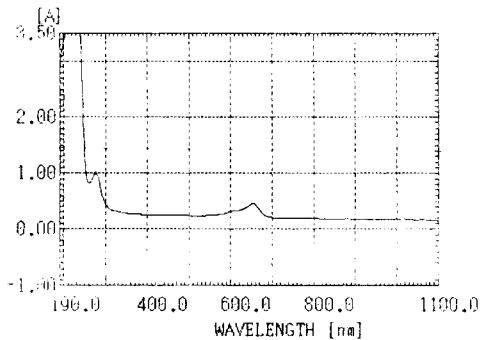


Fig. 13. UV-spectrum of LAS after 5 days' chlorination (MBAS). [LAS; 0.0115 mM, Free chlorine; 0.0563 mM, Temp.; 30°C, pH; 7, Other condition : under UV]

장 적은 감소를 보인것은 20°C에서 pH 4.0의 것으로 5% 미만에 그쳤다.

한가지 특이한 것은 UV를 조사하지 않은 것은 같은 조건에서도 훨씬 적게 감소하였다. 특히 UV를 조사하지도 않고 산성인 것은 MBAS가 5 일차까지 거의 감소하지 않는 것도 있었다. 이로 미루어 보아, 온도, UV 및 알칼리가 LAS의 염소와의 반응에 있어 분해를 촉진하는 중요한 인자로 작용한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 pH 및 온도 조건에 따른 MBAS의 감소 경향을 나타내고 있다.

또한 Fig. 13과 Fig. 14는 0.0115 mM의 LAS와 0.0563 mM의 유리염소를 30°C에서 5일간 반응시켰을 때, 가장 많은 양의 MBAS가 감소된 UV 조사 하의 pH 7에서와 가장 적은 양의 MBAS가 감소된

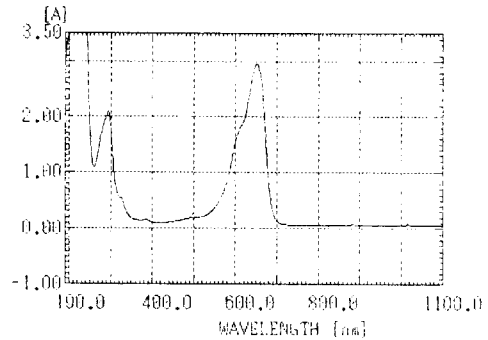


Fig. 14. UV-spectrum of LAS after 5 days' chlorination (MBAS). [LAS; 0.0115 mM, Free chlorine; 0.0563 mM, Temp.; 30°C, pH; 4, Other condition : under dark]

dark 상태의 pH 4에서 full range spectrum mode의 UV-visible spectrophotometer으로 측정된 각각의 chromatogram들이다.

6. 벤젠 링 농도의 변화

벤젠 링의 개환 여부 및 정도는 UV 195 nm에서 흡광도를 측정함으로써 파악이 가능하다. 그러나 LAS의 농도가 0.0288 mM 이하에서는 UV 190 nm 부근의 잡 peak, 특히 chloride ion의 방해에 묻혀서 측정이 쉽지 않아 LAS 0.115 mM, 유리염소 0.0563 mM의 시료를 3가지 조건의 pH별로 별도로 제조하여 그 경향성만 알아보았다.

Fig. 15와 Fig. 16은 최초의 상태와 pH 10에서 5일간 염소와 반응을 시켜 UV 195 nm를 중심으로 관찰한 chromatogram을 나타낸 것이다.

7. 중간 생성물 농도의 변화

LAS의 염소와의 반응에 의해 생성되는 중간물질들의 종류를 각각 분류하기는 어렵고 낮은 농도에서는 변화의 폭을 감지하기 어려워 LAS 0.115 mM, 유리염소 0.563 mM의 것을 UV 254 nm에서 그 농도 변화의 추이만을 파악하였다. 중간 생성물의 표준물질도 정하기 어려워 역시 0.115 mM의 순수한 LAS의 흡광도를 매번 측정하여 보정에 이용하였으며 중간 생성물질의 변화는 농도가 아니라 UV 254의 흡광도로만 비교하였다.

중간 생성물의 변화는 초기에는 주춤하다가 시간이 경과함에 따라 다소 증가하는 경향을 보였다.

또 대표적인 중간 생성물질의 정성분석을 위해

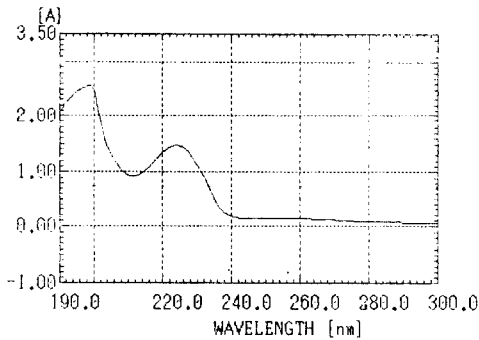


Fig. 15. UV-spectrum of benzene ring before chlorination. [LAS ; 0.115 mM]

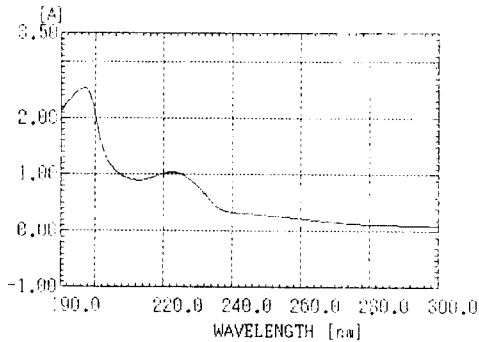


Fig. 16. UV-spectrum of benzene ring after 5 days chlorination. [LAS ; 0.115 mM, Free chlorine ; 0.0563 mM, Temp. ; 30°C, pH ; 10, Other condition ; under UV]

13.425 mM의 유리염소에 2.875 mM의 LAS를 72 시간 동안 반응시켜서 그 용액과 증기를 별도로 나누어 GC/MSD에서 scanning mode로 성분들을 분석하였다. 우선 용액의 분석 결과는 Fig. 17의 chromatogram과 같이 주로 octane이나 nonane, decane 같은 aliphatic계통과 1-butylhexyl benzene, 1-methyldctyl benzene, 1-methyldodecyl benzene 같은 alkyl phenyl계의 탄화수소들로 전환되어 있었으며, 확인되는 염소화합물은 RT 2.461의 4-chloro-2-methyl-2-butene 하나 밖에 없었다.

그러나 그 용액을 Fig. 1의 장치를 이용하여 180°C 부근까지 가열하여 증기를 발생시켜 순수에 포집한 것을 다시 한번 증발시켜 포집한 것에서는 비점이 높은 계면활성제나 그 분해물질이 포함되어 있지 않으므로 아주 낮은 농도의 미량 발생물질까지 GC/MSD에서 추적이 상대적으로 가능하였다.

이 증기 포집수 속에서는 chloroform이 지배적으

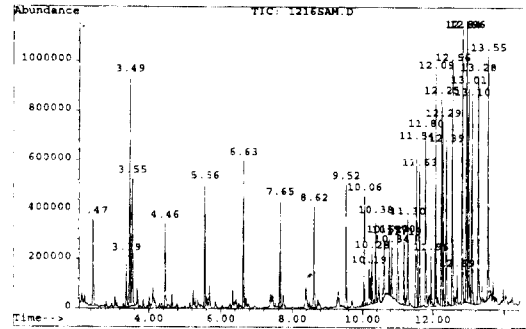


Fig. 17. Chromatogram of intermediates from chlorination of LAS (GC/MSD). [LAS ; 2.875 mM, Free chlorine ; 13.425 mM, Temp. ; 20°C, pH ; 10.0, Reaction time ; 72 hrs. Other condition ; under UV]

로 존재하였지만 다른 염소화된 화합물들도 발견되어졌다. 역시 scanning mode로 확인된 이들 미량 물질들은 2-propanone, 1-chlorobutane, 1-chloropentane, 1-chloroheptane, 1-chlorohexane 같은 염소화합물과 벤젠핵에 methyl기가 차례로 치환된 1,2-dimethylbenzene, 1,3-dimethylbenzene, 그리고 1,2,3-trimethylbenzene이 발견되었다.

여기까지 미루어, LAS가 염소와 만나면 아주 더디지만 산화반응이 주로 일어나며, haloform반응이나 치환반응은 아주 부수적인 반응이라는 것을 알 수 있다.

또한 한번만 증발시켜 포집한 것에서는 비교적 높은 농도의 aldehyde류, ketone류 등도 발견되어졌다.

8. 기타

LAS의 순성분이 아닌 미량 혼입성분이 chloroform을 생성하는지의 여부를 확인하기 위하여 유리염소와 반응시킨 비교용 계면활성제인 HPLC급 SLS에서도 chloroform 생성율이 LAS에서보다 훨씬 높았으며 각 조건에서의 경향도 LAS에서와 비슷하였다. 또한 Fig. 1의 증기 포집장치를 이용하여 약 180°C에서 포집한 순수 LAS수용액의 증발분에서보다 잔류분에서 chloroform이 비교할 수 없을 만큼 많이 생성되어졌다. 따라서 LAS자체로부터 chloroform의 생성을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

염소와의 반응에 있어서 LAS의 주목되는 거동은 아래와 같았다.

1. LAS가 유리염소와 만나면 chloroform을 형성하였다. 특히 저비점 RT에서는 다른 TOX의 생성은 많지 않았고 chloroform의 생성이 지배적이었다.

2. 조건에 따라 형성되는 chloroform은 아래의 경향에 따라왔다.

1) LAS의 농도가 높을수록 증가하지만 반드시 일정한 비율로 증가하지는 않았다.

2) 유리염소의 농도가 높을수록 증가하지만 그 비율은 LAS의 농도 증가 때와 비슷한 양상을 보였다.

3) pH가 높을수록 잡 peak가 현저히 사라지고 chloroform의 생성량이 많아졌다.

4) 반응은 단시간에 끝나는 것이 아니라 240시간이 경과할 때까지 꾸준히 생성량이 증가되었다.

5) 온도는 높을수록 생성량이 증가되지만 LAS와 유리염소가 낮을 경우에는 큰 차이는 보이지 않았다.

6) UV를照射한 것이 dark상태로 둔 것보다 월등히 생성을 촉진시켰다.

7) 분해의 과정에서 생성된 중간 생성물들은 염소화된 상태로는 매우 드물거나 낮은 농도로 존재하고, 대부분은 aliphatic이나 alkyl phenyl상태의 유기물질들이 무작위하게 존재하였다.

3. 주변 조건들의 변화는 아래와 같다.

1) pH는 전체적으로 감소하였는데 산성에서보다 염기성에서 더 심하게 감소하였다.

2) 유리염소의 농도는 꾸준히 감소하였지만 LAS에 비해 유리염소가 매우 낮은 경우가 아니고는 240시간까지 고갈되지는 않았다.

3) TOC의 변화는 24시간부터 48시간 사이에서 많이 변화하였지만, 전반적으로 불안정한 변화를 보였다. 반면 NPOC는 각 조건별로 변화의 경향이 뚜렷이 달랐다.

4) MBAS의 감소는 온도가 높을수록 민감하였다.

5) 벤젠 링의 농도는 웬만한 조건에서 5일이 지나도 거의 같은 수준을 보여 염소에 매우 강한 저항성을 보였다.

참고문헌

- 1) 佐藤守弘: UTAN誌, 學習研究社, 1月號, 東京, 32, 1993.
- 2) William L. Smith: Human and Environmental Safety of Hypochlorite, Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, 183-186, 1993.
- 3) 李善愛: 生活排水에서의 界面活性劑 發生 原單位 推定, 嶺南大學校 環境大學院 碩士學位論文, 21, 1994.
- 4) 統計廳: 1994 鑛工業統計調查報告書(全國篇), 606, 1996.
- 5) LAS, 수출길 "풍전등화", 화학저널 1월호, 32, 1997.
- 6) Stuart W. Krasner, Michael J. McGuire, Joseph G. Jacangelo, Nancy L. Patania, Kevin M. Reagan, and E. Marco Aieta: The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water, J. AWWA, August, 43, 1989.
- 7) Aldullah M. Jodellahet and Walter J. Weber Jr.: Controlling Trihalomethane Formation Potential by Chemical Treatment and Adsorption, J. AWWA, October, 51, 1985.
- 8) Bill Batchelor, David Fusiler, and Edward H. Murray: Developing Haloform Formation Potential Tests, J. AWWA, January, 51, 1987.
- 9) 이인구, 김지형, 유영재, 김화용: 생물반응기를 이용한 linear alkylbenzene sulfonate(LAS)와 중간 생성물 sulfophenylalkanoates(SPA)의 제거, 화학공학, 33(6), 715, 1995.
- 10) J. Donald Johnson and James N. Jensen: THM and TOX Formation: Route, Rates, and Precursors, J. AWWA, April, 156-162, 1986.
- 11) 丹保憲仁: 水道とトリハロメタン, 技報堂出版, 東京, 73, 86, 117-119, 1984.
- 12) 서울시: 서울시 상수도 鹽素 처리시 THM 발생조사 연구보고서, 104, 1984.
- 13) Kirankumar V. Topudurti and Charles N. Haas: THM Formation by the Transfer of Active Chlorine From Monochloramine to Phloracetophenone, J. AWWA, May, 158-159, 1991.
- 14) 高坂祐夫, 上田照子, 原一郎: 陰イオン界面活性劑の生分解によるトリハロメタン前驅物質の生成, 日衛誌, 38(5), 1983.
- 15) Carol E. Wayne and Richard P. Wayne: Photochemistry, Zeneca, 3-4, 1996.
- 16) 정혁, 김승선, 이병민, 강호철, 이원, 김해동: 모세관 전기영동장치를 이용한 음이온계 界面活性劑의 분석, 한국 분석학회지, 7(4), 440, 1994.
- 17) E. A. Setzkorn and R. L. Huddleston: J. Am. Oil Chem., 42, 1081, 1965.

1) 佐藤守弘: UTAN誌, 學習研究社, 1月號, 東京, 32,