

양수성 물질에 의한 유기오염물질의 수중 용해도 증가에
분자구조가 미치는 영향

조현희 · 박재우

이화여자대학교 과학기술대학원 환경학과

(1999년 12월 1일 접수, 2000년 2월 9일 채택)

Effect of Molecular Structures on the Solubility Enhancement
of Organic Contaminants by Amphiphiles

Hyun-Hee Cho · Jae-Woo Park

*Dept. of Environmental Science and Engineering, Institute of Science Technology,
Ewha Womans University*

ABSTRACT

Fate and transport of hydrophobic organic contaminants can be influenced by naturally-existing humic substances and surfactants applied to wash polluted soils in the subsurface environment. The objective of this paper is to study the solubility enhancement of four PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbon) and *p,p'*-DDT in humic acid and surfactant solutions. As the number of aromatic ring is increased, the extent of solubility enhancement of PAHs by humic acid increased. Although the hydrophobicity of *p,p'*-DDT was the largest among five organic compounds used, the extent of solubility enhancement of *p,p'*-DDT by humic acid was lower than that of pyrene. In case of anionic surfactants, the extent of the increased solubility of five organic compounds by SDS and SDDBS was increased linearly, but the extent of the increased solubility of *p,p'*-DDT by MADS-12 was lower than that of perylene.

Key Words : Hydrophobic Organic Contaminants, Humic Substances, Surfactants,
Solubility

요약문

토양이나 지하환경에서 소수성 유기오염물질은 자연적으로 존재하는 휴믹물질과 오염된 토양을 세척하는데 사용되는 계면활성제에 의해 거동이 결정되어진다. 거대분자인 휴믹물질은 pseudomicelle을 형성하여 소수성 유기오염물질의 용해도를 증가시키고, 계면활성제 역시 CMC 이상의 농도에서 마이셀을 이루어 오염물질을 흡수하게 된다. 이 논문의 연구 목적은 소수성 유기오염물질로서 네 가지 PAHs와 p,p' -DDT를 사용하여 휴믹산과 세 가지 음이온성 계면활성제에 의한 용해도 증가를 비교해보고, 나아가서는 오염물질의 종류에 따라 어떠한 양상을 보이는지를 알아보는 것이다. 휴믹산에 의한 용해도 증가는 PAHs의 경우에는 나프탈렌에서 퍼릴렌으로 갈수록 증가하지만 p,p' -DDT는 소수성이 가장 큼에도 불구하고 파이렌보다도 용해도 증가 정도가 낮았다. 음이온성 계면활성제의 경우, SDS와 SDDBS에 의한 다섯 가지 소수성 유기오염물질의 용해도가 선형적으로 증가한 반면, 쌍둥이 머리(twin-head)를 가진 MADS-12에 의한 용해도 증가는 나프탈렌에서 퍼릴렌으로 갈수록 증가하였지만, p,p' -DDT의 용해도 증가 정도는 퍼릴렌 보다 약간 감소하였다.

주제어 : 소수성 유기오염물질, 휴믹산, 마이셀, CMC, 수착, 용해도

1. 서 론

산불, 유류나 유독 화학물질의 유출사고, 농약의 살포 등으로 인해 토양과 지하수 환경은 심하게 오염되고 있다. 이러한 오염물질들의 예로서 두 개 또는 그 이상의 방향족 고리를 기본 구조로 가지는 다환 방향족 화합물(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)과 살충제, PCB를 들 수 있는데, 이들은 모두 소수성 유기화합물(Hydrophobic Organic Compounds)로 난분해성이며 매우 낮은 용해도를 나타내는 화합물로서 인체에 유해하며 발암물질로 알려져 있다.¹⁾

자연에 존재하는 휴믹물질의 분자는 내부의 소수성 부분과 외부의 친수성 부분으로 구성되어 있으며 이러한 구조는 계면활성제의 분자구조와 비슷하여 이들 분자가 집합체(aggregate)를 형성하게 되어 마이셀과 같은 역할을 하는 소위 "pseudomicelle"을 이루게 되어 소수성 미세환경을 제공하게 된다.²⁻⁴⁾ 따라서, 휴믹물질과 오염물질간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)으로 인해서 휴믹물질이 유기오염물질의 수중 용해도를 증가시키는 역할을 하게 되는 것이다.⁵⁻⁷⁾

이전의 연구에서 특정한 소수성 유기오염물질을 위한 분배계수(K_{dom})의 크기는 휴믹 흡착제(humic

sorbent)의 특성에 의존함을 보이고 있다. 휴믹물질의 분자 상호작용은 용액의 온도, pH, 이온세기, 이온의 형태, 다른 화학적인 인자에 의존적이며, 다양한 분자 구조로 인하여 분자량, 방향성(aromaticity), 분산성(dispersivity)이 다양하여 소수성 유기오염물질의 결합정도가 휴믹물질의 특성에 따라 달라짐이 알려져 있다.^{6,8-10)}

Chin 등은 휴믹물질의 구조에서 방향족 부분의 존재의 수와 휴믹물질 분자량이 관계가 있음을 연구하였고, 휴믹물질의 방향성 정도가 증가할수록 파이렌의 $\log K_{dom}$ 값이 증가하며 휴믹물질의 지방족 탄소(aliphatic carbon)가 풍부할수록 파이렌의 $\log K_{dom}$ 값이 감소함을 보여주었다.^{8,11)} Chiou 등(1998)은 비극성의 방향족 유기화합물(e.g., 나프탈렌, 휘난트렌과 파이렌)의 K_{oc} (octanol-water partition coefficient)가 다른 비극성 오염물질(e.g., 염화벤젠과 PCBs)의 K_{oc} 값보다 훨씬 크고, 이러한 방향족 유기화합물의 높은 수착능은 SOM(soil organic matter)의 방향족의 함량과 관계가 있음을 밝혀냈다.¹²⁾ 유기오염물질과 방향족 구조 사이에서 분자 상호작용은 소수성 유기오염물질-휴믹물질 결합 반응에서 이전에 생각했던 것보다 훨씬 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

계면활성제에 의해서 소수성 유기오염물질의 수

중 용해도를 증가시키는 것은 오염된 토양과 퇴적물의 화학적이고 생물학적인 처리에서 주요 요소 기술이다. 계면활성제는 흡착된 소수성 유기오염물질의 용해 및 이동을 도움으로서 토양 세척(soil-washing)에서 많이 사용되고 있다.^{13~16)}

계면활성제의 종류에 따른 소수성 유기오염물질의 용해도 증가는 기존에 많이 연구되어 왔다. Chiou 등(1989)은 비이온성 계면활성제에 의한 소수성 유기오염물질의 용해도가 CMC(critical micelle concentration) 이하와 이상에서 증가됨을 보이고 있고,¹⁷⁾ Edwards 등(1991)은 비이온성 계면활성제인 Triton X-100에 의한 PAHs의 용해도 증가 정도를 $\log K_m$ 과 $\log K_{ow}$ 의 상관관계가 선형적임을 보여주었다.¹³⁾

본 연구는 지하환경에서 소수성 유기물질로 오염되었을 때 자연적으로 존재하는 휴믹물질과 토양을 세척하기 위해 사용되는 계면활성제에 의한 오염물질의 수작능을 파악해 보고, 또한 소수성 유기물질, 휴믹물질의 구조, 계면활성제의 종류와 특성이 오염물질의 용해도 증가에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보고자 하는 것이다.

2. 이론적 배경

2.1. 휴믹산에 의한 오염물질의 용해도 증가

휴믹산에 의한 소수성 유기오염물질의 용해도 증가는 오염물질과 거대분자인 휴믹산 사이에서 흡수(partitioning) 작용으로 간주한다면, 특정한 휴믹산에 대한 소수성 유기오염물질의 실제 용해도 증가에 대한 효과는 다음과 같이 정의할 수 있다.^{18,19)}

$$S_w^* = S_w + XC_o \quad (1)$$

여기서 S_w^* 는 휴믹산(농도 X 에서)을 포함하고 있는 물에서의 오염물질의 용해도이고, S_w 는 순수한 물에서의 오염물질의 용해도이며, C_o 는 휴믹산의 단위 질량당 흡수된 오염물질의 질량을 나타낸다. 이 모델에 의해서, 휴믹산과 순수한 물 사이에서 오염물질의 분배 계수(partition coefficient : K_{HA})를 나

타내면,

$$K_{HA} = \frac{C_o}{S_w} \quad (2)$$

식 (1)에 식 (2)를 대입하면,

$$S_w^*/S_w = (1 + XK_{HA}) \quad (3)$$

이 되며 오염물질의 용해도 증가 정도는 XK_{HA} 항에 나타난다.

2.2. 계면활성제에 의한 오염물질의 용해도 증가

수용액에서 계면활성제의 역할에 기존의 상-분리(phase-separation) 모델을 적용시키면, 계면활성제는 CMC 이하의 농도에서 단분자 상태(monomeric state)로 존재하고 CMC 이상의 농도가 되면 마이셀을 형성한다고 밝히고 있다. 계면활성제에 의한 오염물질의 용해도 증가를 위한 일반적인 표현은 단분자와 마이셀의 농도로 표현될 수 있다. 계면활성제에 의한 오염물질의 분배 계수를 다음과 같이 정의한다.^{16,17)}

$$S_w^*/S_w = 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc} \quad (4)$$

여기서, X_{mn} 은 단량체로서의 계면활성제의 농도이고, X_{mc} 는 마이셀 형태일 때의 계면활성제의 농도를 나타낸다. K_{mn} 은 $X=0$ 에서부터 $X=CMC$ 에서 기울기를 나타내고, K_{mc} 는 $X \geq CMC$ 에서의 기울기를 나타낸다. 본 연구에서는 휴믹산의 pseudomicelle과 계면활성제의 마이셀을 비교하였기 때문에, 계면활성제의 농도를 CMC 이상으로 하여 K_{mc} 로서 K_{HA} 과 비교하였다.

3. 실험 재료

본 연구는 휴믹물질로서 Aldrich Chemicals사에서 구입한 상업용 휴믹산(humic acid)을 사용하였으며, 계면활성제는 휴믹산의 구조에서 친수성 부분

이 음이온으로 이루어져 있는 것과 비슷한 구조를 갖는 음이온성 계면활성제를 사용하였다. 사용된 세 가지 음이온성 계면활성제는 미국 Sigma Chemicals사에서 구입한 sodium dodecylsulfate(SDS), 미국 Aldrich Chemicals사에서 구입한 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDDBS)와 미국 Dow Chemicals사에서 기증받은 monoalkylated disulfonated diphenyl oxide(MADS-12)이었다. Table 1은 본 연구에서 사용된 세 가지 음이온성 계면활성의 구조와 특성을 보여주고 있는데 SDS, SDDBS, MADS-12의 공통점은 소수성을 띠고 있는 꼬리(tail) 부분이 12개의 탄소 사슬로 이루어져 있다는 것이고, 차이점은 SDS에 비해 SDDBS는 벤젠 고리가 하나 더 있고 SDDBS에 비해 MADS-12는 벤젠

Table 1. Structures and properties of selected anionic surfactants¹⁴⁾

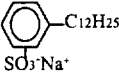
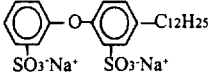

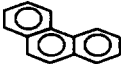

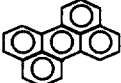

surfactant	structure	MW	CMC mg/L
sodium dodecyl sulfate (SDS)	$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	288.4	2100
sodium dodecylbenzene sulfonate (SDDBS)		348	1000
monoalkylated disulfonated diphenyl oxide (MADS-12)		575	113

Table 2. Molecular properties of hydrophobic organic compounds²⁰⁾

	Molecular structure	Molecular weight	Water solubility (mg/L)	Log K_{ow} (octanol-water)
naphthalene		128.16	31~34 (25°C)	3.36
phenanthrene		178.22	1.6 (15°C)	4.57
pyrene		202.26	1.6×10^{-1} (25°C)	5.18
perylene		252.32	4×10^{-4} (25°C)	6.12
<i>p,p'</i> -DDT		354.5	3×10^{-3} (25°C)	6.36

고리와 이온성 머리 부분이 하나씩 더 있는 구조를 가지는 것이다. 이와 같은 세 가지 음이온성 계면활성제를 사용한 이유는 휴믹구조에서 벤젠 고리의 역할을 알아보기 위해서 계면활성제의 벤젠 고리가 하나씩 추가되는 SDDBS, MADS-12를 사용한 것이며 또한, 이들이 계면활성제 마이셀 속으로 소수성 유기오염물질을 수축시키는 기능으로써 오염된 지하환경을 처리하는데 사용되는 것이 보고되어져 있기 때문이다.¹⁴⁾

Table 2는 이 실험에서 사용된 소수성 유기오염물질의 특성을 나타내고 있는데 방향족 유기 화합물인 나프탈렌(naphthalene, 순도 99+%), 휘난트렌(phenanthrene, 순도 98%), 파이렌(pyrene, 순도 98%), 퍼릴렌(perylene, 순도 99%)의 네 가지 물질과 살충제로 쓰이는 *p,p'*-DDT(순도 98%) 모두 Aldrich Chemicals사에서 구입한 것이며, 소수성 정도를 나타내는 지표인 log K_{ow} 는 나프탈렌<휘난트렌<파이렌<퍼릴렌<*p,p'*-DDT 순이다.

4. 실험방법

4.1. 휴믹산에 의한 소수성 유기오염물질의 용해도 증가

500ml 둥근 바닥 플라스크에 휴믹산을 각각 10.

20, 30, 40, 50mg씩을 첨가하고 증류수로 표선까지 채운 다음, 각각의 용액에 유기오염물질을 과량 첨가한다. 용액을 72시간 동안 교반시킨 후 10ml 주사기에 0.1 μ m inorganic-membrane filter(Whatmann사)를 끼워서 용해되지 않은 유기오염물질을 여과한 후 이 여과액을 석영 셀에 담아 UV 흡광도계(Jasco V-550)로 분석한다. 이때 나프탈렌, 휘난트렌, 파이렌, 퍼릴렌과 *p,p'*-DDT의 흡광도 측정 파장은 각각 275nm, 250nm, 240nm, 251nm, 230nm였으며, 모든 실험은 두 번 반복하였고 실험 오차 범위는 $\pm 2\%$ 이내였다.

4.2. 음이온성 계면활성제에 의한 소수성 유기화합물의 용해도 증가

500ml 둥근 바닥 플라스크에 SDS 용액을 CMC (2100mg/l) 이상의 농도인 3000, 6000, 10000, 12000mg/l 로 4개를 만든 후 유기오염물질을 과량 첨가한다. 이 용액을 72시간 동안 교반시킨 후 0.1 μ m inorganic-membrane filter로 녹지 않은 유기오염물질을 걸러낸다. 여과된 용액의 농도는 UV 검출기가 장착된 HPLC(515-HPLC pump, Waters사)로 254nm에서 분석하였으며, μ bondapak C18 reverse phase 컬럼(3.9 \times 300mm)을 사용하였다. 이동상은 아세토나이트릴(CH₃CN) 100%였으며, 유속은 1.0 ml/분으로 20분 동안 흘려주었다. SDDBS와 MADS-12도 위와 같은 방법으로 실험하였으며, 세 가지 계면활성제 모두 체류시간(retention time)이 2분 정도이고 PAHs와 *p,p'*-DDT의 체류시간은 3~5분으로 계면활성제와 유기오염물질이 분리되었다. 모든 실험은 두 번 반복하였고 실험 오차는 $\pm 3\%$ 이내였다.

5. 결과 및 고찰

5.1. 휴믹산에 의한 소수성 유기오염물질의 용해도 증가

모든 실험은 72시간 동안 교반을 시켜 평형에 도달하게 하였는데 이는 이전 연구에서 휴믹산 용액에

과량의 나프탈렌을 첨가한 후 kinetic 실험 결과를 토대로 한 것이다.⁶⁾ Fig. 1은 휴믹산에 의한 다섯 가지 유기오염물질의 수축 정도를 나타낸 것으로서 이 그래프의 기울기는 K_{HA} 가 된다.

휴믹산에 의한 네 가지 방향족 유기 화합물과 *p,p'*-DDT의 용해도 증가를 오염물질의 K_{ow} 와 본 실험을 통해 얻어진 K_{HA} 를 이용하여 Fig. 2에서 지수함수로 표현하고 있다. PAHs의 경우는 벤젠 고리가 2개인 나프탈렌에서 벤젠 고리가 5개인 퍼릴렌으로 갈수록 log K_{HA} 값이 증가함을 볼 수 있지만, 벤젠 고리가 두 개가 있고 Cl기가 5개 붙어있는 *p,p'*-DDT는 다섯 가지 화합물 중 소수성이 가장 큼에도 불구하고 파이렌보다 log K_{HA} 값이 낮았다. 이것은 식 (1)~(3)의 기본 가정인 소수성이 증가할수록 K_{HA} 가 증가한다는 사실과는 다른 결과를 보여

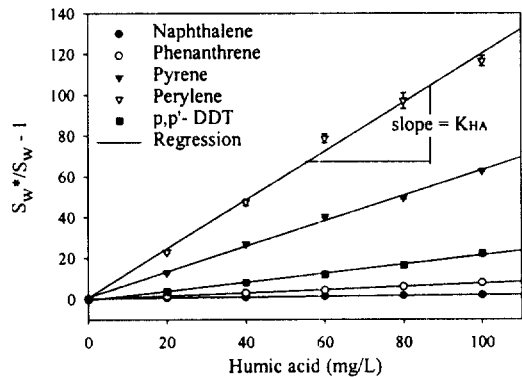


Fig. 1. Plot of the concentration of humic acid vs. ($S_w^*/S_w - 1$) for organic contaminants.

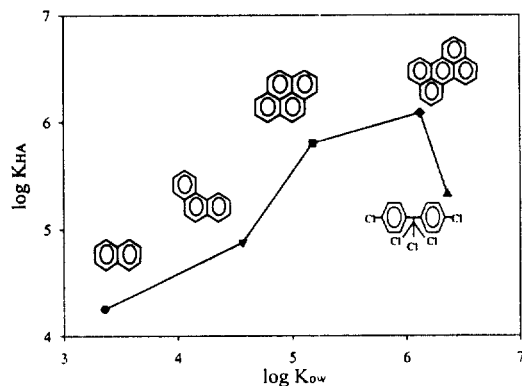


Fig. 2. Plot of the log K_{HA} vs. log K_{ow} with humic acid.

주고 있는데, 이러한 이유를 휴믹산과 오염물질의 분자 구조로써 설명해 볼 수 있다.

거대분자라고 알려져 있는 Aldrich 휴믹산의 보고 되어진 평균 분자량은 14500 정도인데,¹²⁾ 휴믹산의 구조를 살펴보면, 바깥 부분은 음전하를 띠는 작용기가 있어 친수성의 성질을 가지고 안쪽 부분은 벤젠 화합물로 이루어져 있는 소수성 미세환경을 형성하게 되고 방향족 유기화합물은 이 부분으로 흡수된다. 방향족 유기화합물의 벤젠 고리의 개수가 증가할수록 벤젠 화합물로 구성된 휴믹산과 강한 상호작용(interaction)과 소수성 친화도에 의해 수착량이 커지게 되므로 K_{HA} 값이 증가하게 되는 것이다.

반면에 *p,p'*-DDT의 경우는 방향족 유기화합물과 비교해서 소수성은 더 크지만 벤젠 고리의 개수가 적어서 벤젠 고리의 상호작용의 영향이 적고 또한, 벤젠 고리에 붙어 있는 다섯 개의 음이온인 Cl기가 휴믹산 바깥쪽의 카르복실기, 페놀기, 케톤 등의 작용기와 음전하간의 반발력으로 인해 소수성을 띠는 가운데 부분으로 접근하기가 힘들어지게 되는 것이다.

p,p'-DDT의 K_{HA} 값이 벤젠 고리의 개수가 두 개로서 같은 나프탈렌보다는 훨씬 높은 값을 가지는 것은 소수성 유기오염물질의 구조적인 특성으로써 설명해 볼 수 있다. 방향족 유기화합물인 PAHs는 평면구조(planar)이지만 *p,p'*-DDT는 삼차원적인 입체구조로서 bulky한 치환체로 작용하여 입체적 방해(steric hindrance) 효과가 우세하기 때문으로 생각된다.⁸⁾ Table 3은 이번 연구에서 밝혀진 Aldrich 휴믹산에 의한 5가지 소수성 유기오염물질의 K_{HA} 의 실험값과 이전에 보고된 값을 나타내었다.

소수성 유기오염물질의 용해도를 증가시키는 휴믹산의 pseudomicelle은 계면활성제의 마이셀과 같은 역할을 하지만 마이셀에 비해 훨씬 크고 느슨하며 구조적으로도 차이가 있다. 휴믹산의 경우 소수

성 부분이 방향족 화합물로 이루어져 있는 반면, 계면활성제의 경우는 긴 탄소 사슬 꼬리가 모여있다. 이러한 이유에서 계면활성제의 마이셀에서 오염물질의 용해도 증가에 대해 벤젠 고리 상호작용의 영향은 적음을 예상해 볼 수 있다.

5.2. 음이온성 계면활성제에 의한 소수성 유기화합물의 용해도 증가

Fig. 3은 음이온성 계면활성제에 의한 다섯 가지 소수성 유기오염물질의 용해도 증가를 보여주고 있다. 계면활성제가 CMC 이상의 농도에서 마이셀을 형성하므로 실험에 사용된 계면활성제의 농도를 CMC 이상으로 하였다. 계면활성제에 의해 소수성 유기오염물질의 흡수되는 정도를 K_w (micellar partition coefficient)로 나타내었는데, 여기서 K_w 는 마이셀에서 분배 계수로서 무게(weight) 기준으로 나타낸 값으로, Fig. 3에서 보여주고 있듯이 SDS와 SDDBS는 다섯 가지 유기오염물질들의 소수성이 증가할수록 $\log K_w$ 가 증가하고 있음을 볼 수 있다.

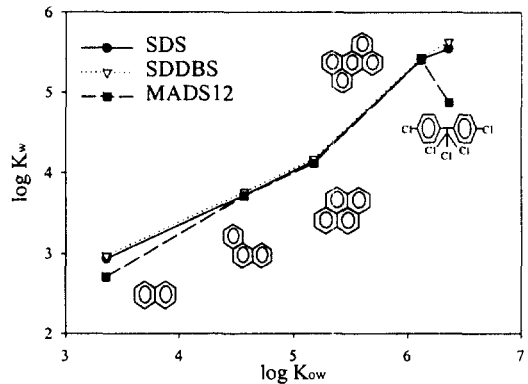


Fig. 3. Plot of the $\log K_w$ vs. $\log K_{ow}$ with three anionic surfactants.

Table 3. Solubilization of hydrophobic organic compounds by Aldrich humic acid

	naphthalene	phenanthrene	pyrene	perylene	<i>p,p'</i> -DDT
K_{HA} (L/kg)	1.78×10^4	5.60×10^4	6.31×10^5	1.20×10^6	2.11×10^5
$\log K_{HA}$	4.25	4.75	5.80	6.08	5.32
Reported		4.57 ¹⁹⁾	5.74 ⁵⁾	6.38 ⁵⁾	5.56 ¹⁹⁾
$\log K_{HA}$				5.82 ²²⁾	

이 결과는 Fig. 2에서 보여준 휴믹산에 의한 유기오염물질의 용해도 증가와는 다른 양상을 보인다. SDS, SDDBS와 같은 음이온성 계면활성제의 마이셀은 가운데 부분이 12개의 탄소 사슬로 된 꼬리(tail)가 모여있는 것으로 휴믹산의 벤젠 고리로 둘러싸여 있는 소수성 부분과는 구조적으로 다르기 때문에 유기오염물질과 SDS, SDDBS간의 상호작용에서 방향성 정도가 크게 영향을 미치지 못한 것이다.

MADS-12에 의한 다섯 가지 유기오염물질의 용해도 증가 정도는 위에서 살펴본 SDS, SDDBS와는 다른 양상을 보여준다. 나프탈렌에서 퍼릴렌까지는 소수성이 증가할수록 log K_w 값이 증가되지만, *p,p'*-DDT의 log K_w 값은 퍼릴렌보다 다소 떨어짐을 보여주고 있다(Fig. 3). 이것은 MADS-12의 구조로써 설명할 수 있다. MADS-12는 SDS와 SDDBS와 비교해서 12개의 탄소 사슬 수는 같으나, 바깥쪽 친수성 부분에 벤젠 고리가 더 있고 또한, SDS와 SDDBS는 머리(head)부분의 음이온인 SO_3^- 가 한 개이지만 MADS-12는 SO_3^- 가 두 개가 있는 구조를 지닌다. MADS-12 또한 휴믹산과 유기오염물질 사이에서 나타나는 벤젠 고리 상호작용의 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

Fig. 4는 세 가지 음이온성 계면활성제에 의한 소수성 유기오염물질들의 용해도 증가 정도를 몰(mol) 당으로 계산한 것이며, K_m (micellar partition coefficient)은 마이셀에서 분배 계수를 몰 기준으로 나타낸 값이다. 무게 기준인 K_w 로 나타내었을 때보다 K_m 으로 나타내었을 때 계면활성제간의 우열 정도가 보임을 알 수 있다. 방향족 유기화합물인 PAHs의 경우에서, 모두 MADS-12 > SDDBS > SDS의 순으로 용해도 증가 정도가 커졌다. SDS에 의해서 보다 SDDBS에 의한 방향족 유기화합물의 용해도 증가가 더 큰 것은 이 두 계면활성제의 구조로써 설명할 수 있는데, 이들은 탄소 사슬 수와 SO_3^- 의 수는 같으나 SDDBS가 벤젠 고리를 한 개 더 가지고 있으므로 방향족 유기화합물과의 벤젠 고리의 상호작용이 있었기 때문이다. MADS-12에 의한 소수성 유기오염물질의 용해도 증가가 SDDBS보다 더 큰 것은 벤젠 고리가 두 배이기 때문이며, MADS-12의 머리부분의 극성을 띠는 음이온인 SO_3^- 가 SDDBS에 비해 두 배이므로 단분자가 마이셀을 이룰 때 반발력으로 인하여 좀 더 느슨하고 큰 마이셀

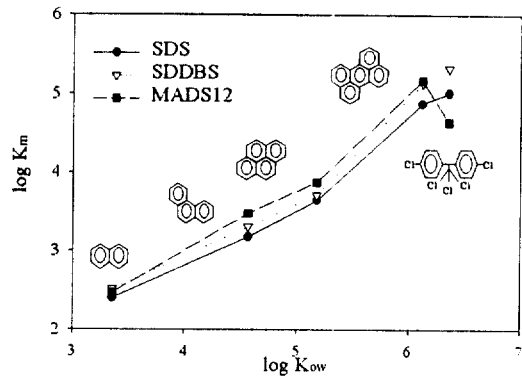


Fig. 4. Plot of the log K_m vs. log K_{ow} with three anionic surfactants.

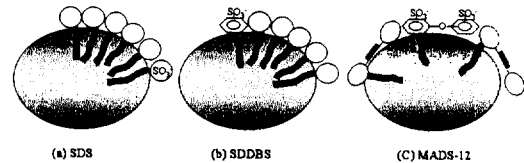


Fig. 5. Formation of micelle at the oil/water interface for the solubilization of hydrophobic organic compounds by three anionic surfactants.

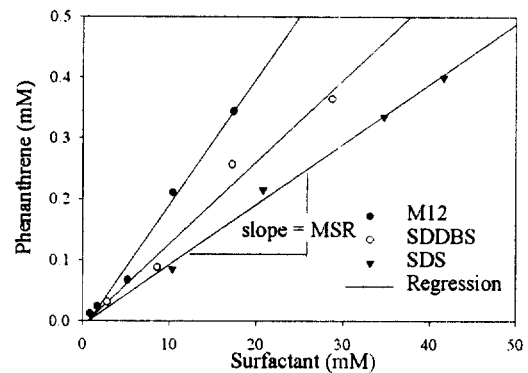


Fig. 6. Solubilization of phenanthrene by three anionic surfactants.

을 이루게 되기 때문이다¹⁴⁾(Fig. 5).

Table 4는 세 가지 음이온성 계면활성제에 의해 소수성 유기오염물질의 용해도를 수치로 정리해 놓았다. MSR(molar solubility ratio)은 몰 용해도 비율로서 CMC 이상에서 용해도 등온곡선의 기울기로 결정할 수 있다. Fig. 6은 세 가지 계면활성제에 의한 휘난트렌의 증가된 용해도를 나타내었는데, 이

Table 4. Solubilization of hydrophobic organic compounds by three anionic surfactants

	surfactant	MSR	log K_m (M^{-1})	WSR	log K_w (L/kg)
naphthalene	SDS	7.52×10^{-2}	2.40	3.34×10^{-2}	2.94
	SDDBS	8.70×10^{-2}	2.52	3.20×10^{-2}	2.97
	MADS-12	8.40×10^{-2}	2.50	2.52×10^{-2}	2.71
phenanthrene	SDS	9.9×10^{-3}	3.17	6.1×10^{-3}	3.72
	SDDBS	1.35×10^{-2}	3.30	6.90×10^{-3}	3.76
	MADS-12	2.07×10^{-2}	3.47	6.40×10^{-3}	3.71
pyrene	SDS	2.60×10^{-3}	3.64	2.20×10^{-3}	4.14
	SDDBS	3.40×10^{-3}	3.71	1.90×10^{-3}	4.17
	MADS-12	4.70×10^{-3}	3.87	1.70×10^{-3}	4.11
perylene	SDS	1.05×10^{-4}	4.87	1.03×10^{-4}	5.41
	SDDBS	2.03×10^{-4}	5.13	1.05×10^{-4}	5.44
	MADS-12	2.12×10^{-4}	5.17	9.01×10^{-5}	5.41
<i>p,p'</i> -DDT	SDS	1.65×10^{-2}	5.01	1.90×10^{-3}	5.55
	SDDBS	2.10×10^{-2}	5.32	2.10×10^{-3}	5.63
	MADS-12	6.01×10^{-4}	4.64	3.04×10^{-4}	4.88

그래프에서 기울기가 MSR이 되고 모든 데이터의 R^2 값은 0.97 이상이었다. 휘난트렌, 파이렌, 퍼릴렌의 경우에서 MSR 값을 비교해보면 MADS-12 > SDDBS > SDS 순이라는 것을 알 수 있다. 이것은 세 가지 계면활성제 중 MADS-12가 방향족 유기화합물의 용해도를 가장 많이 증가시켰음을 보여준다. WSR(weight solubility ratio)은 Fig. 6에서 mM 대신 mg/L으로 계산하여 회귀 분석한 후 기울기를 계산한 값이 된다. WSR은 환경에서의 적용과 물질을 구입하는 것과 같은 실제적인 문제에서 MSR보다 유용할 수 있다.

6. 결론

본 연구에서는 휴믹산과 계면활성제에 의한 다섯 가지 다른 소수성 유기오염물질의 수착능을 비교해 보았다. 방향족 유기화합물의 경우, 나프탈렌에서 퍼릴렌으로 벤젠 고리가 증가할수록 휴믹산에 의한 용해도 증가 정도가 커졌으나 *p,p'*-DDT의 경우는 다섯 가지 화합물 중 소수성이 가장 큼에도 불구하고 벤젠 고리의 수가 적고 극성을 띠는 Cl기 때문에

휴믹산에 의한 용해도 증가 정도가 파이렌보다도 낮았다. 이러한 결과는 휴믹산과 소수성 유기오염물질 간의 벤젠 고리 상호작용으로 기인된 것이다.

세 가지 음이온성 계면활성제에 의한 다섯 가지 소수성 유기오염물질의 용해도 증가 실험에서는 SDS와 SDDBS에 의한 용해도 증가는 소수성 정도와 비례하여 증가하였으나, MADS-12에 의한 *p,p'*-DDT의 용해도 증가는 퍼릴렌의 용해도 증가보다 다소 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 휴믹산과 마찬가지로 MADS-12의 구조적인 특성에 의한 소수성 유기오염물질과의 벤젠 고리 상호작용이 영향을 미쳤음을 보여주는 것이다.

자연적으로 존재하는 휴믹산과 오염된 토양을 처리하는데 사용되는 계면활성제 둘 다 소수성 유기오염물질을 수착시키지만, 휴믹산의 pseudomicelle과 계면활성제의 마이셀이 구조적으로 다르기 때문에 오염물질의 흡수 정도의 양상이 달랐고, 소수성 유기오염물질의 종류와 특성에 따라 수착 양상이 달라졌다. 따라서, 실제 환경에서 토양 세척제로서 계면활성제를 사용할 때 제거해야 할 오염물질의 특성을 파악하고 거기에 적절한 계면활성제를 선택적으로 사용하여야 할 것이다.

사 사

이 논문은 과학기술부 여자대학교 연구기반확충 사업과 1999년도 두뇌한국 21산업에 의하여 지원 되었습니다.

참 고 문 헌

1. Borneff, J. and Kunte, H., In *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Bjørseth, A. (Ed.) Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, p. 629(1983).
2. Wershaw, R. L., "Model for Humus in Soil and Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(5), 814~816(1993).
3. Puchalsky, M. P. and Morra, J. M., "Fluorescence Quenching of Synthetic Organic Compounds by Humic Materials," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(9), 1787~1792(1992).
4. Engebreston, R. R. and Wandruszka, R. V., "Microorganization in Dissolved Humic Acids," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11), 1934~1941(1994).
5. Schlautman, M. A. and Morgan, J. J., "Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(5), 961~969(1993).
6. 조현희, 박재우, "자연용존물질과 계면활성제가 방향족 유기화합물의 용해도에 미치는 영향에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **21**(11), 2195~2203(1999).
7. Chien, Y. Y., Kim, E. G. and Bleam, W. F., "Paramagnetic Relaxation of Atrazine Solubilized by Humic Micellar Solutions," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(11), 3204~3208(1997).
8. Chin, Y. P. and Alken, G. R., "Binding of Pyrene to Aquatic and Commercial Humic Substance : The Role of Molecular Weight and Aromaticity," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(6), 1630~1635(1997).
9. Rutherford, D. W., Chiou, C. T. and Kile, D. E., "Influence of Soil Organic Matter Composition on the Partition of Organic Compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(2), 336~340(1992).
10. Traina, S. J., Spontak, D. A. and Logan, T. J., "Effects of Cations on Complexation of Naphthalene by Water-Soluble Organic Carbon," *J. Environ. Qual.*, **18**, 221~227(1989).
11. Chin, Y. P., Alken, G. and O'Loughlin, E., "Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11), 1853~1858(1994).
12. Chiou, C. T., McGroddy, S. E. and Kile, D. E., "Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Solis and Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(2), 264~269(1998).
13. Edwards, D. A., Luthy, R. G., and Liu, Z., "Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(1), 127~133(1991).
14. Rouse, J. D., Sabatini, D. A., and Harwell, J. H., "Minimizing Surfactant Losses Using Twin-Head Anionic Surfactants in Subsurface Remediation," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(10), 2072~2078(1993).
15. West, C. C. and Harwell, J. H., "Surfactants and Subsurface Remediation," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2324~2330(1992).
16. Sun, S., Inskip, W. P., and Boyd, S. A., "Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing a Mi-

- celle-Forming Surfactant," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(4), 903~913(1995).
17. Kile, D. E. and Chiou, C. T., "Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by some Surfactants Below and Above the Critical Micelle Concentration," *Environ. Sci. Technol.*, **23**(7), 832~838(1989).
 18. Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. I. and Kile, D. E., "Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids," *Environ. Sci. Technol.*, **20**(5), 502~508(1986).
 19. Chiou, C. T., Kile, D. E., Brinton, T. I., Malcolm, R. L., Leenheer, J. A. and MacCarthy, P., "A Comparison of Water Solubility Enhancements and Commercial Humic Acids," *Environ. Sci. Technol.*, **21**(12), 1231~1234(1987).
 20. Verschueren, K., In *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals.*, Van nostrand Reinhold 3rd. Edition(1996).
 21. McGroddy, S. E. and Farrington, J. W., "Sediment Porewater Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(6), 1542~1550(1995).
 22. Schlautman, M. A. and Morgan, J. J., "Binding of a Fluorescent Hydrophobic Organic Probe by Dissolved Humic Substances and Organically-Coated Aluminum Oxide Surfaces," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(12), 2523~2532(1993).