

바이오 계면활성제에 의한 토양/지하수내 유기성 오염물질 제거

고석오 · 윤석표*

(주)대우 건설기술연구소 환경연구팀

*세명대학교 환경공학과

(1999년 8월 7일 접수, 1999년 10월 22일 채택)

Use of Biosurfactant for the Removal of Organic Pollutants in Soil/Groundwater

Seok-Oh Ko · Seok-Pyo Yoon*

Environmental Research Team, Daewoo Institute of Construction Technology

**Department of Environmental Engineering, Semyung University*

ABSTRACT

Partitioning of hydrophobic organic compounds (HOCs) to a biosurfactant, hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD), was conducted to evaluate the feasibility of using HPCD to remove HOCs from soil/groundwater. HOC partitioning to HPCD was very fast, with over 95% of the complexation occurring within 10 min. Some influence of solution chemistry and HOC concentration on HOC-HPCD complex formation coefficients was observed. HPCD sorption on soil as quantified by both a fluorescence technique and total organic carbon measurements was negligible, indicating no significant affinity of HPCD for the solid phase. Although the HOC solubilization capability of HPCD was lower than that of synthetic surfactants such as SDS and Tween 80, HPCD can be effective in removing sorbed HOCs from a model subsurface environment, primarily because of its negligible sorption to the solid phase (i.e., all the HPCD added facilitates HOC elution). However, in contrast with conventional surfactants, HPCD becomes relatively less effective for HOC partitioning with increasing HOC size and hydrophobicity. Therefore, comparisons between HPCD and synthetic surfactants for enhanced remediation applications must consider the specific HOC(s) present and the potential for surfactant material losses to the solid phase, as well as other more generally recognized considerations such as material costs and potential toxicological effects.

Key Words : Cyclodextrin, HOC Partitioning, HOC Solubility Enhancement, Surfactant-Enhanced Remediation, Distribution Coefficient

요 약 문

토양/지하수내에 존재하는 소수성 유기오염물을 제거하기 위한 방법의 적용성 검토를 위하여 바이오 계면활성제인 HPCD에 유기오염물이 흡수되는 현상에 대한 실험을 실시하였다. 유기오염물의 HPCD와의 반응은 아주 빠르게 진행되어 95% 정도의 반응이 10분 이내에 일어났다. 얻어진 흡수계수는 용액의 pH, 이온강도 및 유기오염물의 농도 변화에 대하여 약간의 영향이 있는 것으로 나타났다. 두 가지 방법에 의하여 구한 토양표면에 흡착되는 HPCD의 양은 무시할 정도로 나타났으며 HPCD가 고체상에 대한 친화성이 없다는 사실은 토양/지하수내 존재하는 유기오염물을 제거시 큰 장점으로 작용할 수 있다. 결론적으로 HPCD는 지표 밑의 유기오염물을 제거하는데 효과적으로 사용될 수 있다. HPCD에 의한 유기오염물의 흡수는 오염물의 크기, 소수성 등에 의하여 큰 영향을 받으며 합성된 계면활성제와의 사용 타당성 비교시 오염되어 있는 유기물 종류뿐 아니라 재료비, 2차 오염 유발 가능성 등을 종합적으로 고려해야 한다.

주제어 : 생분해성 계면활성제, 유기오염물 흡수, 용해도 증가, 계면활성제 복원기술, 분배계수

1. 서 론

토양/지하수내에 광범위하게 분포되어 있는 소수성 유기물에 의한 오염문제를 해결하기 위하여 다양한 방법들이 제시되어 왔고 그 일환으로써 현장에서 복원기술이 활발하게 연구되어 오고 있다. 소수성 유기오염물은 물에 대한 용해도가 낮고 고체상에 대한 친화력이 아주 강해서 고체상에 흡착되어 있거나 비수용성체 (non-aqueous phase liquids, NAPLs) 형태로 지표 밑에 존재하여 장기간에 걸친 환경 오염원으로 작용하고 있다. 이들 물질들은 아주 느린 용존 및 탈착율을 보이기 때문에 기존의 펌핑 후 회수 처리 (pump-and-treat) 방법에 의하여 제거하기가 어렵다. 대안방법으로서 여러 가지의 용출제 (extraction agents)를 이용한 유기오염물의 처리 기술이 최근에 적용되기 시작하였다.¹⁾ 계면활성제를 이용하여 유기오염물을 제거하는 방법은 최근에 활발히 진행되어 왔고 목표로 하는 오염물의 형태는 주로 NAPLs로 존재하는 물질을 대상으로 하였다.

NAPLs 화합물 제거와는 별도로 흡착된 형태로 존재하는 소수성 유기오염물 제거를 위한 계면활성제의 이용에 대한 연구는 상대적으로 적게 수행되었다. 최근의 연구결과에 의하면²⁾, 흡착된 계면활성제는 수용액상의 마이셀과 마찬가지로 유기오염물에 대한 흡수능력을 가지기 때문에 토양에 흡착된 계면

활성제는 유기오염물의 수용액상과 고체상 사이의 분포를 나타내는 분배계수 (distribution coefficient)에 큰 영향을 미치게 된다. 토양/지하수내 존재하는 유기오염물을 효과적으로 신속하게 제거하기 위하여 계면활성제와 같은 용출제를 주입하는 목적은 흡착되어 있는 오염물 분배계수를 낮추는 것이다. 그러나 일반적으로 계면활성제를 주입할 경우 초기에는 고체상에 계면활성제가 흡착됨에 따라 오염물이 흡착된 계면활성제에 흡수됨으로써 오히려 유기오염물 분배계수는 증가하는 추세를 보이게 된다. 계속적으로 높은 농도의 계면활성제를 주입할 경우에는 수용액상에서 충분한 수의 마이셀이 형성되어 유기오염물을 흡수함으로써 결국 흡착된 계면활성제의 흡수능력을 초과하게 되면 오염물 분배계수는 감소하는 경향을 보인다. 그러므로 소수성 유기물로 오염된 토양/지하수에 계면활성제를 주입시, 흡착된 계면활성제로 인한 반대의 영향을 상쇄하기 위하여 아주 고농도의 계면활성제를 주입하지 않으면 목표한 제거율을 얻을 수 없게 된다. 따라서 토양에의 흡착량이 적은 계면활성제의 선정 단계는 토양/지하수내 소수성 유기오염물의 제거에 필수적으로 이루어져야 한다.

Cyclodextrins (CDs)은 자연적으로 박테리아에 의한 효소의 작용에 의하여 전분이 분해됨으로써 형성되는 락 형태의 화합물이다. CD는 글루코스 단위

수에 따라 α , β 및 γ 형태로 구분할 수 있으며 각각의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에는 β 형태의 CD에 대한 분자구조를 간단하게 나타내었다. CD가 가장 안정한 3차원 분자구조를 형성하기 위해서는 Fig. 2에서와 같이 상하부가 열려있는 원통형의 구조를 갖게 되며 안쪽의 cavity는 소수성의 성질을 띠고있다. CD는 친수성 헤드 그룹과 소수성 꼬리 그룹으로 이루어져 있지 않지만 물에 혼합시 계면장력을 계속 감소시키므로 이러한 의미에서의 바이오 계면활성제라 할 수 있다. CD는 Fig. 2와 같이 수용액상에서 CD의 cavity 안으로 유기물이 결합, 흡수되는 능력을 보이며 식품, 의약이나 농업분야에 광범위하게 사용되고 있다.³⁾ 인공적으로 합성된 계면활성제와는 다르게 CD는 오염된 지표면에서 소수성 유기오염물을 제거하는데 여러 가지 장점을 가지고 있다: 1) CD는 독성이 없으며 자연적으로 생분해가 가능하다. 2) 오염물을 흡수하는데 임계농도가 필요없다. 3) CD의 구조나 반응기는 안정적인 형태를 가져 다양한 수중 환경하에서 안정된 흡수 반응을 보인다. 4) 고체상으로의 흡착에 덜 민감하며 수용액에 용해도가 높은 성분으로 쉽게 변환이 가능하다.

β -타입 CD의 hydroxyl 그룹을 치환시킴으로써 물에 대한 용해도를 크게 높인 수용성 화합물인 hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)는 소수성 유기오염물의 제거를 위한 대체물질로서 연구되어 왔으며 최근에 NAPL로 오염된 토양에서 이들 성분을 제거하기 위한 시험을 실시하여 좋은 결과를 얻었다.⁴⁾ 또한 HPCD를 이용한 생물학적 복원이나 환원법에 의한 유기물 분해법에 대해서도 활발한 연구가 진행되었다. 이들 연구 결과를 근거로 하여 토양/지하수에 존재하는 유기오염물의 추출 및 처리를 위하여 HPCD가 효과적으로 적용될 수 있는 가능성이 제시되었다. 본 연구의 목적은 (1) 다양한 지표 밑에서의 조건을 대표하는 수중환경에서 소수성 유기오염물을 흡수하는 HPCD의 능력을 정량적으로 평가하고, (2) 흡수 반응율을 결정하고, (3) 고체상에 대한 흡착 정도를 실험적으로 정량화함으로써 토양/지하수내 소수성 유기오염물을 제거하는데 HPCD의 적용 가능성을 자세히 평가하는데 있다.

Table 1. Physico-chemical properties of cyclodextrin types

Property	α -CD	β -CD	γ -CD
Molecular weight	972	1135	1297
Glucose monomers	6	7	8
Internal cavity diameter (angstroms)	5	6	8
Water solubility (g/100mL, 25°C)	14.2	18.5	23.2
Melting range (°C)	255~260	255~265	240~245

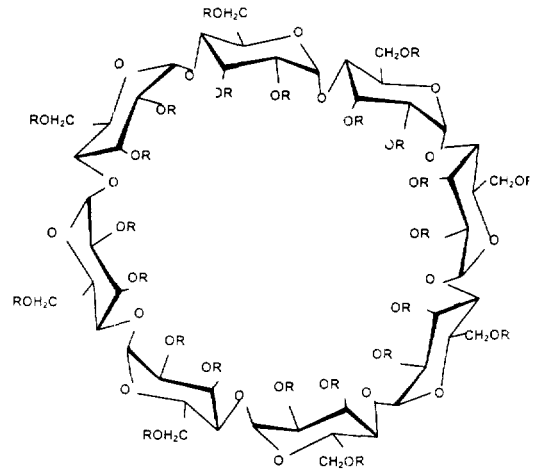


Fig. 1. Molecular structure of beta cyclodextrin³⁾.

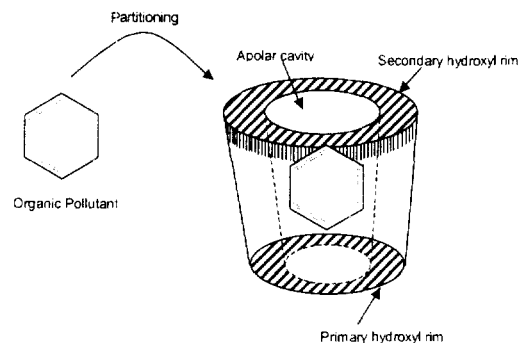


Fig. 2. The 3-dimensional shape cyclodextrin represented as a cone shaped cavity and the partitioning of organic pollutant to hydrophobic cavity.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료 및 분석 방법

분자량 1460인 hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)은 Aldrich사의 것을 그대로 사용하였으며 1개월 단위로 표준용액을 만들어 상온의 암실에 보관하였다. 소수성 유기오염물로는 phenanthrene (Aldrich, 99.5+%)과 naphthalene (Aldrich, 99+%)을 사용하였다. 용액의 pH와 이온강도는 필요시 0.5M HCl, 0.5M NaOH와 NaCl을 각각 이용하였다.

HPCD의 분석을 위하여 2-*p*-toluidinnaphthalene-6-sulfonate (TNS)와 착화합물을 형성 후 형광분광광도계 (fluorescence spectrophotometer, Photon Technology International)를 이용하여 정량화하였다. 또한 부수적으로 총유기탄소 (TOC) 분석을 통하여 HPCD 농도를 측정하였다. 수용액상의 phenanthrene과 naphthalene 농도 또한 형광법에 의하여 분석하였다.

2.2. HPCD에 의한 소수성 유기물의 흡수

HPCD와 유기오염물의 흡수 속도 결정을 위하여 납 호일을 붙인 테프론 뚜껑이 있는 큐벳을 사용하였다. 오염물 용액을 투입 후 HPCD용액을 넣어 큐벳의 상부에 공간이 없도록 채웠다. 뚜껑으로 단단히 상부를 밀폐시킨 후 시간에 따른 형광 크기를 측정, 기록하였다. HPCD를 배제하고 유기오염물만을 포함한 큐벳의 형광도 또한 백그라운드 형광 크기 및 손실 정도를 파악하기 위하여 측정하였다.

HPCD에 대한 유기오염물의 흡수계수를 결정하기 위하여 기존의 형광법 (fluorescence technique)을 이용하였으며 수용액의 pH, 이온강도 및 유기오염물 농도의 함수로서 나타내었다. 흡수계수 결정을 위하여 납 호일로 덮은 테프론 뚜껑의 바이알을 이용한 배치식 실험을 실시하였다. 고농도의 유기오염물 표준용액을 각각 다른 pH (4, 6, 10)와 이온강도 (0.0, 0.01, 0.1 M)의 수용액에 넣어 phenanthrene

과 naphthalene의 농도가 각각 1.68~449, 39~195 μ M의 범위가 되도록 한 후 HPCD 용액을 넣었다. 준비된 시료는 평형에 이르도록 3일간 교반하여 각각의 형광 크기를 측정하였다. HPCD의 농도의 함수별로 얻은 형광 크기에 대한 자료를 이용하여 아래의 식에 표현된 물질 수지식을 비선형분석함으로써 흡수계수 (K_{HPCD})를 결정하였다. 이 방법은 계면활성제 마이셀에 의한 유기오염물 흡수계수의 결정 방법을 이용한 것으로서 민감도와 정밀도가 뛰어난 장점을 가지고 있다.⁵⁾ 형광법과는 별도로 용해도 증가법을 이용하여 흡수계수를 구하였다.

$$F_t = \frac{F_w + F_{HPCD} \cdot K_{HPCD} \cdot S_{HPCD}}{1 + K_{HPCD} \cdot S_{HPCD}} \quad (1)$$

여기서 S_{HPCD} 는 수용액상에 있는 총 HPCD 농도이며 F_t , F_w , and F_{HPCD} 는 각각 총 HPCD 수용액상 및 HPCD 용액상에 대한 형광 크기이다. 식에 대한 자세한 설명 및 유도 단계에 대해서는 참고 문헌⁵⁾에 잘 나와있다.

2.3. HPCD의 토양 흡착

HPCD의 흡착율과 평형상태의 등온흡착곡선을 얻기 위하여 테프론 코팅의 원심분리용 튜브를 이용하여 배치식 실험을 실시하였다. 토양/용액의 비율은 1:5로 하였다. 무게를 잰 kaolinite를 튜브에 넣고 pH 4.6인 0.1M NaCl용액 25mL를 채운 후 각각 다른 양의 HPCD 표준용액을 주입하여 농도가 영에서 10mM이 되도록 준비하였다. 시료들을 회전식 텀블러를 이용하여 48시간동안 평형에 도달 되도록 교반한 후 고액분리를 위하여 30분 동안 7000rpm으로 원심 분리하였다. 일정량 (4mL)의 상정액을 4mL의 TNS용액과 섞은 후 형광 분석을 통하여 HPCD의 농도를 분석하였다. 회석 및 손실 효과를 고려하여 흡착된 HPCD의 양을 물질 수지식에 의하여 계산하였다. 또한 형광법을 이용한 HPCD의 흡착 결과를 재확인하기 위하여 원심 분리된 상정액에 있는 HPCD농도를 TOC분석에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HPCD에 의한 소수성 유기물의 흡수

HPCD에 의한 phenanthrene의 흡수 현상에 대한 시간별 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 초기의 반응은 매우 빠르게 진행되어 98% 정도의 흡수반응이 10분 이내에 일어남을 알 수 있다. 그 후로는 HPCD 용액에 있는 phenanthrene의 형광 크기가 서서히 증가하여 대략 48시간 후에 일정하게 되어 평형에 도달하였음을 나타내었다. 그러나, 실험에 의한 오차를 최소화하기 위하여 흡수계수 결정을 위한 실험은 완전한 평형 상태 도달을 위하여 3일간 혼합하여 실시하였다.

평형 상태에서의 phenanthrene과 naphthalene의 흡수계수를 구하기 위한 형광 크기의 측정 결과 (3개 시료의 평균치)를 Fig. 4에 HPCD 농도의 함수로 나타내었다. Fig. 4에서 얻어진 자료들에 대하여 식 (1)의 물질 수지식에 대한 비선형분석을 통하여 흡수계수를 계산하였고 결과를 Table 2에 정리하였다.

HPCD와의 흡수계수 계산을 위한 유기오염물의 용해도 증가법의 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유기물의 물에 대한 용해도 (S_w)에 대한 HPCD 용

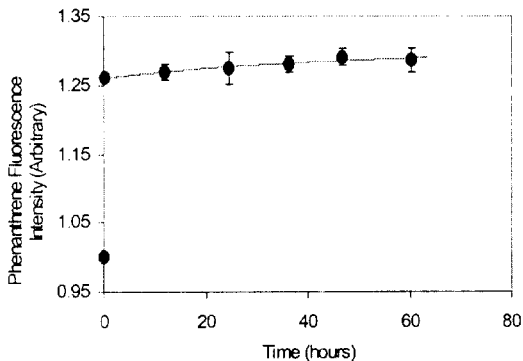


Fig. 3. Phenanthrene complexation by HPCD at pH=6 and ionic strength=0.1 M NaCl. The solid line shows the fit for a first-order complexation rate constant of $6.64 \times 10^{-5} s^{-1}$. The phenanthrene and HPCD concentrations were $4.49 \mu M$ and 10 mM, respectively.

액에 의한 유기오염물의 총용해도 (S_t)의 비율을 나타내었고 두 오염물에 대하여 HPCD 농도가 증가할수록 용해도가 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 용해도가 증가되는 정도는 소수성이 강한 phenanthrene에 대해서 더욱 큰 증가율을 보였으며 이로부터 HPCD에 의한 유기물의 용해도 증가는 어느 정도 유기물의 소수성과 관련이 있음을 알 수 있다. Fig. 5에 나타난 자료에 대한 선형회귀 분석을 통하여 흡수계수를 얻었으며 결과치를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 용해도 증가법 및 형광법에 의하여 다양한 용액 조건 및 유기오염물 농도의 함수로써 구한 흡수계수는 다른 문헌에서의 수치와 유사한 값을 보여주었다.⁶⁾ 총

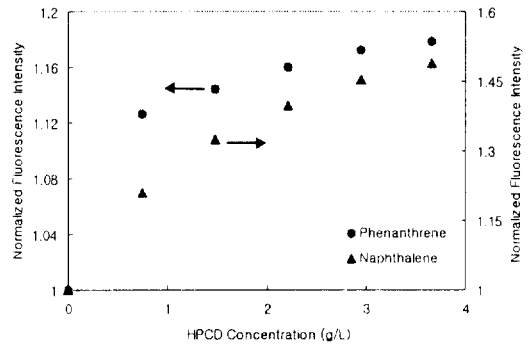


Fig. 4. Normalized fluorescence intensity of phenanthrene and naphthalene as a function of HPCD concentration. Data point is an average of triplicate measurement.

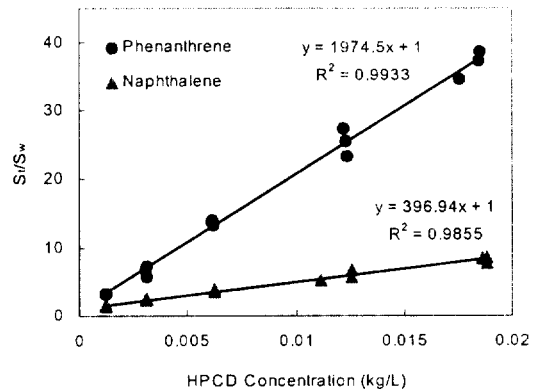


Fig. 5. Solubility enhancement of phenanthrene and naphthalene as a function of HPCD concentration.

phenanthrene의 농도가 1.68 μM 일 때 여러 환경 조건에서 구한 흡수계수는 큰 차이를 보이지 않아 pH 및 이온강도에 대한 영향이 적음을 알 수 있었다. 이는 HPCD의 반응기들이 비극성을 띠고 있기 때문이라 추정되며 비슷한 결과가 비이온성 계면활성제인 Tween 80에 의한 마이셀로의 phenanthrene 흡수계수에 대하여 보고되었다.²¹ 대조적으로, 극성의 그룹을 가진 SDS와 같은 이온성 계면활성제의 경우에는 이온강도가 큰 영향을 주는 것으로 보고되었다. Table 2에서 보는 바와 같이 이온강도가 증가함에 따라 phenanthrene의 HPCD로의 흡수계수에 있어서의 증가는 대략적으로 6% 정도의 증가를 보이며 이는 단순히 "salting-out" 효과로 인하여 예상되는 변화치 이내의 범위라 할 수 있다.⁷¹

형광법으로 구한 phenanthrene 및 naphthalene의 HPCD에 대한 흡수계수는 두 오염물 농도가 증가함에 따라 감소하였고 이는 마이셀에 의한 유기오염물 흡수계수와 경향이 유사하였다.²¹ 또한, 용해도 증가법에 의하여 구한 계수 값들은 형광법에 의한 값들에 비하여 약간 낮은 값을 보였다. 그러나 두 방법에 의하여 구한 계수 값들을 직접적으로 비교하는 것은 무리가 있으며 추가적인 실험을 보다 세밀하게

실시하여 소수성 유기오염물과 HPCD 사이에 상호반응이 농도의 함수로써 변화하는지에 대한 현상과 원인 규명을 위하여 세밀한 실험을 추가적으로 실시하여야 한다고 사료된다.

CD에 대한 소수성 유기오염물의 흡수현상에 있어서 가장 중요한 인자는 결합, 흡수되는 물질(유기오염물)과 흡수체인 CD cavity의 상대적인 크기이다. 예로서, Wang과 Brusseau⁸¹는 용해도 증가법을 이용하여 HPCD와 유기오염물의 흡수계수를 실험적으로 구하였다. 그들은 HPCD cavity 부피보다 더 작은 분자 부피를 갖는 유기오염물은 완전하게 cavity 내부에 결합됨을 관측하였고 얻어진 흡수계수와 유기물의 옥탄올-물 분배계수 사이에 뛰어난 Log-선형관계가 있음을 나타내었다. 이러한 결과로부터 HPCD cavity 부피가 유기오염물의 부피보다 클 경우의 흡수계수 값은 유기물이 소수성일수록 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 *p,p'*-DDT에 대한 용해도 증가법의 결과는 Log-선형관계를 따르지 않았다. 이는 *p,p'*-DDT의 분자 부피가 HPCD cavity 부피에 비하여 큼에 따라 DDT 분자가 부분적으로만 cavity에 결합되어 있고 나머지 대부분의 분자는 수용액상에 남아 있기 때문이라 생각

Table 2. Phenanthrene and naphthalene complexation constants for HPCD

HOC	$C_i(\mu\text{M})$	NaCl(M)	$K_{\text{HPCD}}(\text{M}^{-1})^a$	R^2	N^b	$K_{oc}^c(\text{L/g})$
Phenanthrene	1.68	0.0	3341 ± 274.3	0.992	21	6.77 ± 0.56
		$^d 1 \times 10^{-2}$	3217 ± 122.4	0.994	21	6.52 ± 0.25
		1×10^{-2}	3186 ± 97.34	0.997	21	6.46 ± 0.19
		$^e 1 \times 10^{-2}$	3383 ± 30.54	0.999	21	6.86 ± 0.06
	2.81	1×10^{-1}	3628 ± 129.7	0.997	21	7.36 ± 0.26
		1×10^{-1}	3544 ± 104.1	0.998	21	7.19 ± 0.21
		1×10^{-1}	3086 ± 224.8	0.994	21	6.26 ± 0.46
6.73 ^f	1×10^{-1}	2963 ± 94.05	0.993	18	6.01 ± 0.19	
Naphthalene	39	1×10^{-1}	823 ± 11	0.997	21	1.67 ± 0.02
	117	1×10^{-1}	717 ± 23	0.996	21	1.45 ± 0.05
	195	1×10^{-1}	624 ± 34	0.992	21	1.26 ± 0.07
	241 ^f	1×10^{-1}	508 ± 8	0.998	18	1.03 ± 0.02

^a K_{HPCD} values (\pm SD) were obtained by nonlinear regression analysis of fluorescence data using the method of Ko et al.²¹, unless otherwise noted. The pH value was 6 unless otherwise noted. ^bNumber of data points used to determine K_{HPCD} values. ^cCalculated from K_{HPCD} values and the average carbon fraction of HPCD as determined by total organic carbon analysis. ^dpH=4. ^epH=10. ^f K_{HPCD} values determined by linear regression of solubility enhancement data

된다. 유기오염물의 분자 크기가 CD cavity 크기를 초과할 경우, 다른 인자들이 흡수 현상 진행 정도에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, Blyshak 등⁹⁾은 여러 유기오염물과 여러 형태의 CD (α -CD, β -CD, and γ -CD) 사이의 흡수계수를 실험을 통하여 구하였으며 CD와의 결합을 통한 유기오염물의 용해도 증가는 분자 및 cavity의 크기뿐만 아니라 오염물 분자의 표면적, CD내에서의 유기물 결합 방향 및 유기물의 소수성 등에 의하여 영향을 받음을 보여주었다. 또한, 다른 소수성 오염물인 pyrene보다 작은 분자 부피를 갖지만 물에 대한 용해도가 적은 물질인 anthracene은 pyrene에 비하여 β -CD에 대하여 보다 큰 흡수계수를 갖는다. 반대로, benzo(a)anthracene은 benzo(a)pyrene과 비슷한 분자 부피를 가짐에도 불구하고 수용액에 대한 큰 용해도를 가지며 β -CD에 대한 흡수계수 값이 큼을 보이고 있다.⁹⁾ 또한 Blyshak 등은 실험에 사용된 특정 CD 형태에 따라 다양한 유기오염물 흡수계수를 얻었다. Anthracene과 benzo(a)anthracene은 β -CD에 대하여 가장 큰 계수 값을 보였고 반면에 pyrene과 benzo(a)pyrene은 γ -CD에 대하여 가장 큰 계수 값을 가졌다. 그러므로 토양/지하수내 소수성 유기오염물을 제거하기 위한 CD의 적용성 및 제거 효율의 예측, 평가에 있어서 유기오염물과 CD cavity의 상대적 크기에 따른 영향 외에 위에서 언급한 다른 인자들을 고려할 필요가 있다.

HPCD의 평균 총유기탄소 성분은 다섯개의 시료 분석 결과에 의하여 0.3378 ± 0.0003 로 측정되었으며 이는 기존에 보고된 문헌값과 좋은 일치성을 보였다.⁶⁾ 실험에서 구한 흡수계수 값과 유기탄소 양으로부터 계산된 정규화한 흡수계수 (normalized organic carbon partition coefficient)들을 Table 2에 나타내었다. 이들 값들은 옥탄올-물 흡수계수 (K_{ow})에 대한 경험식으로부터 자연상태의 유기탄소(natural organic carbon)에 대한 유기오염물의 흡수계수와 비교할 수 있다.⁷⁾ 이 방법에 의하여 구한 K_{oc} 값들은 HPCD가 naphthalene에 대하여 자연상태의 유기탄소에 비하여 약간 큰 흡수능력을 가짐을 보여주는 반면 phenanthrene에 대해서는 약간 낮은 흡수능력을 보여 주고있다. 이러한 결과는 Blyshak 등⁹⁾에 의한 관측 결과와 잘 일치하고 있으며 HPCD에 대한 흡수계수는 유기오염물의 소수성에만 비례하

지 않는다는 사실을 간접적으로 증명하고 있다. Table 2에 나타난 K_{oc} 값들은 HPCD가 SDS와 Tween 80와 같이 합성된 계면활성제에 비하여 다소 낮은 흡수능력을 가지고 있음을 보여주고 있다. 즉, phenanthrene에 대한 K_{oc} 값들은 각각 ~15에서 ~76의 범위이며 naphthalene의 K_{oc} 값들은 각각 ~2에서 ~4의 범위이다.²⁾

3.2. HPCD의 토양 흡착

토양 재료로 쓰인 kaolinite에 흡착된 HPCD의 등온흡착곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 HPCD 농도 분석을 위하여 사용된 형광법으로 얻어진 몇몇 자료들은 상대적으로 큰 표준편차를 보이고 있으며, 이는 형광 크기 측정을 위하여 TNS와 혼합시 회석과정 중에 발생한 오차에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 형광법에 의하여 얻어진 HPCD 흡착 곡선의 일반적 경향은 총 유기탄소 분석법에 의하여 구한 흡착 결과와 유사하였다. 결과적으로 두 가지 방법에 의하여 얻어진 흡착 곡선으로부터 kaolinite 표면에 흡착되는 HPCD 양은 무시할 정도인 것으로 판단된다. 토양이나 기타 고정상 표면에 흡착되는 HPCD에 대한 배치식 실험에 대한 결과가 보고되지는 않았지만 Brusseau 등⁶⁾은 각각 다른 유기탄소 함유량을 가진 두 종류의 토양을 대상으로 컬럼 실험들을 통하여 모두 1.0의 HPCD의 지체계수 (retardation factors)를 얻었다. 이러한 결과로부터 토양에 흡착되는 HPCD의

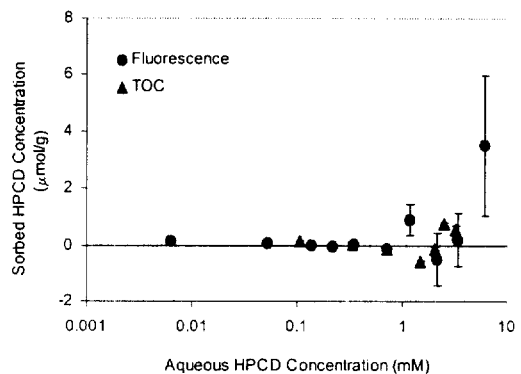


Fig. 6. HPCD sorption on kaolinite (pH=4.6, ionic strength=0.1 M NaCl). Kaolinite concentration was 200 g/L.

양은 무시할 정도라 결론지을 수 있다. 토양에 대한 HPCD의 비친화성은 합성된 계면활성제에 비하여 큰 장점으로 작용할 수 있다. 즉, 소수성 유기오염물을 지표 밑의 환경으로부터 제거하기 위하여 오염물의 용해도 및 탈착율을 증가시키는데 (즉, 오염물의 분배계수를 낮춤), 합성된 계면활성제를 사용할 경우 고체상에 계면활성제가 흡착되고 유기오염물이 흡착된 계면활성제에 흡수되는 현상이 수반됨에 따라 오염물의 분배계수는 초기에 증가하게 된다. 또한 상황에 따라 흡착된 계면활성제는 수용액상에 존재하는 마이셀에 비하여 보다 큰 유기오염물 흡수능력을 가지는 경우도 있다.²⁾ 그러므로 고체상에 특별한 흡착 현상을 보이지 않는 CD는 오염된 토양/지하수를 복원하기 위한 계면활성제로 효과적으로 사용될 수 있다. 또한 CD는 생태계에 대한 유해성이 없으며 자연에 존재시 쉽게 생분해되므로 2차 오염에 대한 우려가 없다는 장점이 있어 유기물로 오염된 토양/지하수의 복원에 대한 적용성이 크다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고정상에 대한 결합력이 강한 소수성 유기오염물을 토양/지하수로부터 제거하기 위하여 생분해성 계면활성제인 cyclodextrin을 적용할 경우의 타당성을 실험적으로 평가하였다. 실험 결과 얻어진 결론을 아래와 같이 정리하였다.

- 1) 유기오염물과 HPCD 사이의 흡수 반응은 아주 빠르게 진행되어 95% 이상이 10분 이내에 완료되었다.
- 2) HPCD에 대한 유기오염물의 흡수계수는 용액의 pH 및 이온강도의 변화에 대하여 미미한 영향을 받았으며 특히 이온강도 변화에 따른 흡수계수의 변화는 "Salting-out" 효과에 의한 것이라 판단된다. 유기오염물의 농도에 대한 흡수계수의 영향은 유기물 농도가 클수록 감소하는 경향을 보였으며 반응 메커니즘 및 원인에 대한 추가 실험이 필요하다.
- 3) 유기오염물의 부피가 HPCD cavity 크기보다 작은 경우 흡수계수는 유기물의 옥탄올-물

분배계수와 선형적으로 비례함으로써 오염물이 소수성일수록 흡수계수 값이 크다는 것을 예측할 수 있다. 반면에, 유기오염물의 부피가 HPCD cavity 크기보다 큰 경우 흡수계수는 소수성 뿐만 아니라 유기물의 형태, 표면적 및 CD의 종류 등에 의하여 영향을 받는다.

- 4) 토양 표면에 흡착되는 HPCD의 양은 무시할 정도로 적은 것으로 관측되었다. 고체상에 대한 친화력이 없는 HPCD의 특성을 이용하여 합성된 계면활성제를 사용할 경우 발생하는 계면활성제의 흡착 및 이에 따른 오염물 분배계의 증가와 같은 반대의 영향에 대한 우려없이 흡착된 유기오염물의 제거에 효과적으로 이용할 수 있다.
- 5) CD는 환경에 대한 유해성이 없고 자연적으로 생분해가 되므로 2차 오염에 대한 우려가 없다. 따라서 유기물로 오염된 토양/지하수의 복원을 위한 대체물질로 사용할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Abdul, A. S. and Ang, C. C., "In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated field site: Phase II pilot study," *Groundwater*, **32**, 727~734(1994).
2. Ko, S.-O., Schlautman, M. A. and Carraway, E. R., "Partitioning of hydrophobic organic compounds to sorbed surfactants. 1. Experimental studies," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2769~2775(1998).
3. [Http://www.cyclodex.com/](http://www.cyclodex.com/)
4. Mccray, J. E. and Brusseau, M. L., "Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale: Mass removal effectiveness," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1285~1293(1998).
5. 고석오, "소수성 유기오염물의 계면활성제에의 흡수계수 결정." *대한환경공학회지*, **21**(8),

- 1537~1545(1999).
6. Brusseau, M. L., Wang, X. and Hu, Q., "Enhanced transport of low-polarity organic compounds through soil by cyclodextrin," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 952~956(1994).
 7. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M., *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York(1993).
 8. Wang, X. and Brusseau, M. L., "Solu-
bilization of some low-polarity organic compounds by hydropropyl- β -cyclodextrin," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2821~2825 (1993).
 9. Blyshak, L. A., Dodsden, K. Y., Patonay, G. and Warner, I. M., "Determination of cyclodextrin formation constants using dynamic coupled-column liquid chromatography," *Anal. Chem.*, **61**, 955~960(1989).