

# 양친성 블록공중합체를 이용한 소수성 오염원제거

## Removal of Hydrophobic Contaminant using Amphiphilic Block Copolymer

이 준 협<sup>1)</sup> · 심 재 열<sup>2)</sup> · 김 영 욱<sup>†</sup>

Junhyup Lee · Jaeyoul Shim · Younguk Kim

Received: December 4<sup>th</sup>, 2013; Revised: December 12<sup>th</sup>, 2013; Accepted: January 23<sup>rd</sup>, 2014

**ABSTRACT** : Spilling pollutants and its contamination to the ground have serious impact to public resulting in various research about remediation techniques. In this study, the use of amphiphilic block copolymer for remediation was investigated with a series of laboratory tests on removal of hydrophobic contaminant in soil. Four types of amphiphilic block copolymer were developed and the efficiency of the cleaning was compared with surfactant using arbitrary diesel-contaminated soils. The results of the study show that the use of amphiphilic polymer in the soil washing process significantly enhanced the remediation of the contaminated soil and a potential of new methodology of eco-friendly remediation.

**Keywords** : Amphiphilic polymer, Hydrophobic contaminant, Diesel contaminated, Remediation, Surfactant, Soil washing

**요 지** : 지반오염에 대한 사례가 점점 증가하고 이에 따른 대책공법에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 본 연구에서는 소수성 오염원으로 오염된 토양의 정화를 위해 친환경 양친성 블록공중합체의 개발 및 적용에 관하여 평가하였다. 오염원으로는 디젤을 사용하였으며, 임의로 오염시킨 흙에 네 종류의 양친성 블록공중합체를 개발 및 적용하여 정화능력을 실내실험을 통하여 평가하였다. 오염된 토양을 기존 계면활성제를 사용하여 정화하고 개발된 양친성 블록공중합체의 정화능력과 비교·분석하였다. 연구결과 개발된 고분자 재료의 종류에 따라 다양한 정화능력을 보였으며, 기존 계면활성제와 비슷한 정화도를 나타내 이를 활용한 새로운 친환경적 정화제 개발의 기초를 확립하였다.

**주요어** : 양친성 블록공중합체, 소수성오염원, 디젤, 정화, 계면활성제, 토양세척

## 1. 서 론

급속한 산업사회화와 더불어 환경파괴의 정도가 점점 심각해지고 있다. 이는 인류의 생존환경의 주요 구성요소인 대기, 수질, 토양(지반) 등의 오염문제와 직결되며, 이로 인한 피해가 장기적이고 광범위하다. 특히 토양(지반)오염은 오염 정도의 관찰이 쉽지 않고 범위가 지하 심층으로 확산될 가능성도 매우 높아 지하수 의존도가 높은 나라일수록 그 위험 및 피해가 아주 높은 것으로 나타난다. 1970년대의 Love Canal 사건 이후 1980년대에 수립한 Super Fund법을 시작으로 대부분의 나라에서 토양오염의 심각성이 인지되었고 국가적 지원에 의한 정화법 관련 기술들이 개발되기 시작하였다. 더군다나 1972년의 런던협약과 1997년에 채택된 교토의정서에서 폐기물(오염도 포함)의 친환경적 매립기술의 중요성이 대두하였고 2012년부터는 해양투기가 불가

능하게 되어 폐기물의 정화에 대한 관심을 극대화해야 할 시점임을 인지하여야 한다. 2009년에 실시한 부산 남항의 준설·호안매립의 경우 준설토가 자원으로의 인식이 전환된 계기가 되었다. 따라서 빠르게 증가하고 있는 준설량에 따라 육·해상의 부산물로 발생할 수 있는 오염준설토에 대한 대비도 동시에 이루어져야 한다. 오염토 정화 및 관리에 대하여서는 많은 양의 연구 및 기술이 현재까지 개발되어 적용되고 있다(U.S. EPA, 2004). 그러나 각 기술마다 약점과 적용성에 대한 한계가 뚜렷이 존재하여 단점 및 제약을 동시에 해결 할 수 있는 창의적 토양오염 복원법에 대한 요구가 절실하여 이에 대한 연구가 여전히 활발하다. 특히 2차적 오염을 발생시킬 염려가 없으며, 빠른 시간 안에 오염된 지반을 정화할 수 있는 녹색 정화기술에 대한 사회적 필요성이 점점 커지고 있다.

지난 수십 년간 오염 지반 정화에 대한 연구가 매우 다양

1) Department of Chemical Engineering, Myongji University

2) K-Coastal Engineering

† Department of Civil & Environment Engineering, Myongji University (Corresponding Author : yukim@mju.ac.kr)

하게 진행되었다. 지반오염 처리공정으로 최초로 제안 사용되었던 것이 pump-and-treat 공법으로 알려져 있다(U.S. EPA, 2004). 이를 시작으로 많은 종류의 지반오염 처리법이 개발·사용되고 있으며, 그 중 surfactant enhanced remediation으로 알려진 계면활성제를 이용한 토양세척 또는 수세법이 현재 가장 활발히 연구되어 사용되고 있는 공법이다(Mackay & Cherry, 1989; Lee et al., 2004). 물과 소수성 물질 간의 계면장력을 낮추고 소수성 오염물질과 마이셀(micelle)을 형성 후 이동하여 오염물질을 제거하는 매개체로 계면활성제를 사용하는 기술이다. 그러나 지반 내에서 마이셀의 결합력이 그리 높지 않아 마이셀이 파괴될 가능성과 계면활성제의 흡입자 흡착력이 높고 마이셀의 크기가 커서 도리어 흡입자 사이에 막혀 세척수의 흐름을 방해하는 가능성이 높은 것이 큰 단점으로 알려져 있다(Tsomides et al., 1995). 또한 계면활성제의 재활용도가 아주 낮으며, 비용도 고가여서 실제 적용에 많은 제약이 따르고 있다. 최근에는 합성 계면활성제를 대신할 수 있는 물질개발의 연구가 진행되고 있는데 그 중 천연계면활성제(bio-surfactant)를 이용하여 세척하는 방법을 개발 중이다. 천연계면활성제는 지반 내에서 생분해가 가능하여 2차 오염 문제도 발생하지 않는다는 큰 장점이 있지만, 화학적 구조가 불분명하여 대량생산이 가능하질 않아 매우 고가라는 단점도 내포하고 있다. 따라서 상기 단점을 극복할 수 있는 새롭고 신뢰도 높은 녹색 정화법 개발이 필요하며, 특히 생태환경을 고려한 정화 기술에 관한 학문적인 관심이 매우 높다. 코넬대학의 Leonard Lion 교수에 의해 처음 제안된 고분자 나노입자의 하나인 매직스폰지(magic sponge)는 양쪽성(amphiphilic) 폴리우레탄 사슬로 제작하여 토양과 지하수 오염원 중 가장 흔한 다핵방향족 탄화수소(polyaromatic hydrocarbons, PAHs)를 제거할 수 있다고 하였다(Tungittiplakorn et al., 2004, 2005). 이는 계면활성제처럼 친수성과 소수성 세그먼트를 한 분자 내에 동시에 가지고 있으며, 물에 용해되지 않고 계면활성제의 마이셀보다

작은 입자(<100 nm)를 형성하여 공극을 막지 않아 세척수의 유동성도 확보한다고 하였다. 그러나 지반의 조건에 따른 적용에 관한 연구가 진행되어 있지 않아 폭넓은 연구조건에 따라 광범위한 적용성을 검토할 필요가 여전히 남아있다. 이 연구에서는 계면활성제를 대체할 수 있는 무독성 양친성 고분자 재료 개발 및 현장 적용성 판단에 관하여 실내실험을 수행하고 이의 가능성을 검토하였다.

## 2. 고분자 재료 개발 및 세척 실내실험

일반적인 계면활성제의 반응 형태는 Fig. 1과 같다. 이에 따라 Fig. 1과 같이 오염물질이 빠져나오게 되며 오염토가 세척되는 반응을 위한 최소 농도(Critical Micelle Concentration, CMC) 이상이 되어야 정화되는 조건과 형성된 micelle이 깨지기 쉽고 그 크기 등으로 인해 그 효과가 감소 될 수 있다. 따라서 이를 극복할 새로운 물질 적용이 필요하며, 앞에서 설명한 양친성 고분자 재료가 적합(오염물과의 결합력이 강하고 인체에 무해한 고분자 소재)하고 이를 적용한 새로운 세척기법 개발이 필요하다.

이 연구에서는 앞의 목적을 가지고 소수성 오염원을 제거할 수 있는 양친성 블록공중합체 재료를 개발하였으며, 이의 화학구조 및 반응 메커니즘을 간략히 그림으로 표시하면 Fig. 2와 같다. 즉 양친성 이중 블록구조(hydrophobic core + hydrophilic shell)로 이루어져 있으며, 블록공중합체의 결합 형식에 따라 Diblock(polyethylene(PE, 소수) + poly(ethylene glycol)(PEG, 친수))와 Triblock(poly(propylene glycol)(PPG, 소수) + poly(ethylene glycol)(PEG, 친수))로 구분하였다. 개발된 양친성 블록공중합체의 물성 및 가격표는 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 알 수 있듯이 친수성인 PEG 블록의 함량이 낮을수록 계면활성능력이 증가하며, 기존의 계면활성제와 동등수준 확보가 가능하다. 또한 기존 계면활성제

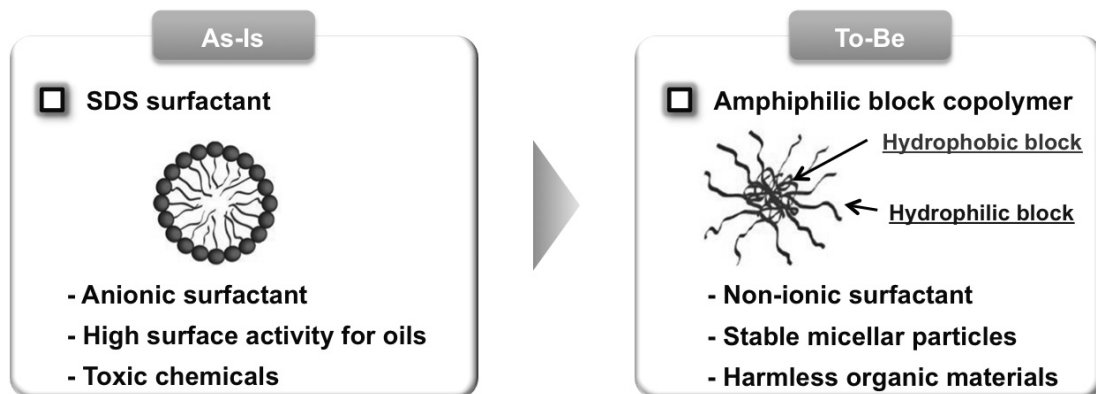


Fig. 1. Reaction Mechanism of Surfactant Micelle (Baglioni, 2012) and Polymer Development

의 가격에 35 % 수준으로 생산이 가능하여 경제성에 대한 경쟁력도 가질 수 있는 것으로 판단된다. 또한 인체의 유해도를 평가하기 위하여 사용된 고분자재에 대한 위험등급을 Material Safety Data Sheet(MSDS)로부터 판단하여 Table 2에 정리하였다.

제작된 양친성 블록공중합체의 오염도 정화능력을 시험하기 위하여 실내토양세척 실험을 수행하였다. 실내실험에 사용된 흙 시료는 화강풍화토이며, 이에 대한 물성치는 Table 3에 정리하였다. 비중 0.85인 디젤을 사용하여 흙을 강제 오염시켜 6개월간 상온에서 방치한 오염토를 준비하였다.

세척실험 전 오염 정도를 먼저 측정한 흙의 초기오염도를 판정하여 실험결과 분석 시 기준자료로 사용하였다.

실험의 주 진행방법은 비교적 간단하며, 다음과 같다. 첫째, 소정의 흙 시료를 희석된 계면활성제 또는 고분자 재료를 포함한 용액에 넣고 혼합을 한다. 그 후 용액을 분리하여 흙 시료에 남아있는 디젤의 농도를 측정하여 세척률을 분석하였다. 흙 시료에 남아 있는 디젤의 농도는 HP 6890 GC/FID를 활용하여 TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)를 측정하였다. 이를 그림으로 정리하면 Fig. 3과 같다.

계면활성제와 고분자 재료에 의한 디젤 오염도 세척효

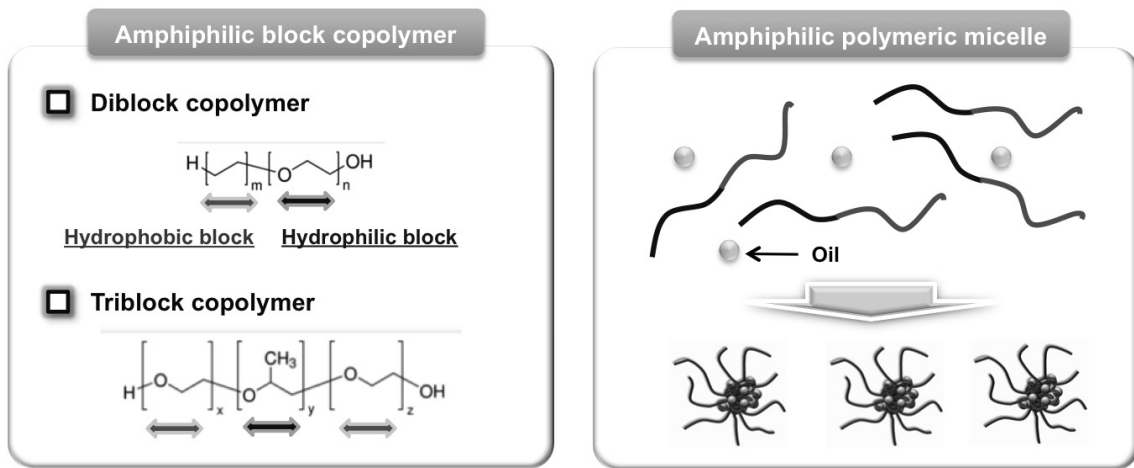


Fig. 2. Amphiphilic block copolymer chain

Table 1. Physical properties of developed amphiphilic block copolymers

Sample	Code	Molecular Weight	Ratio	Surface Tension (25 °C, dynes/cm)	Cost (Won)	Status
Triblock copolymer	PPG-PEG-PPG	Avg. Mn ~ 2,000	PEG 50 wt.%	51	292/mL	New polymers
		Avg. Mn ~ 3,300	PEG 10 wt.%	34	292/mL	
	PEG-PPG-PEG	Avg. Mn ~ 1,900	PEG 50 wt.%	49	296/mL	
		Avg. Mn ~ 5,800	PEG 30 wt.%	34	296/mL	
Diblock copolymer	PE-PEG	Avg. Mn ~ 575	PEG 20 wt.%	-	312/g	
		Avg. Mn ~ 1,400	PEG 50 wt.%	53	312/g	
Sodium Dodecyl Sulfate	SDS	M.W. = 288		55 ~ 35	844/g	Ref.

Table 2. Chemical Hazardousness of developed amphiphilic block copolymers

Sample	Code	Hazardousness (from MSDS)	Degree
Triblock copolymer	PPG-PEG-PPG	Not Applicable for GHS* labeling	Low
	PEG-PPG-PEG	Not Applicable for GHS* labeling	Low
Diblock copolymer	PE-PEG	Not Applicable for GHS* labeling	Low
Sodium Dodecyl Sulfate	SDS	Very Dangerous for GHS* labeling	High

\* GHS : Globally Harmonized System of classification and labeling of chemicals

Table 3. Physical properties of contaminated soils

Specific gravity	Plastic index (%)	Frictional angle (degree)	Median particle size (mm)	Soil classification
2.61	13	39	1.4	Poorly graded Sand

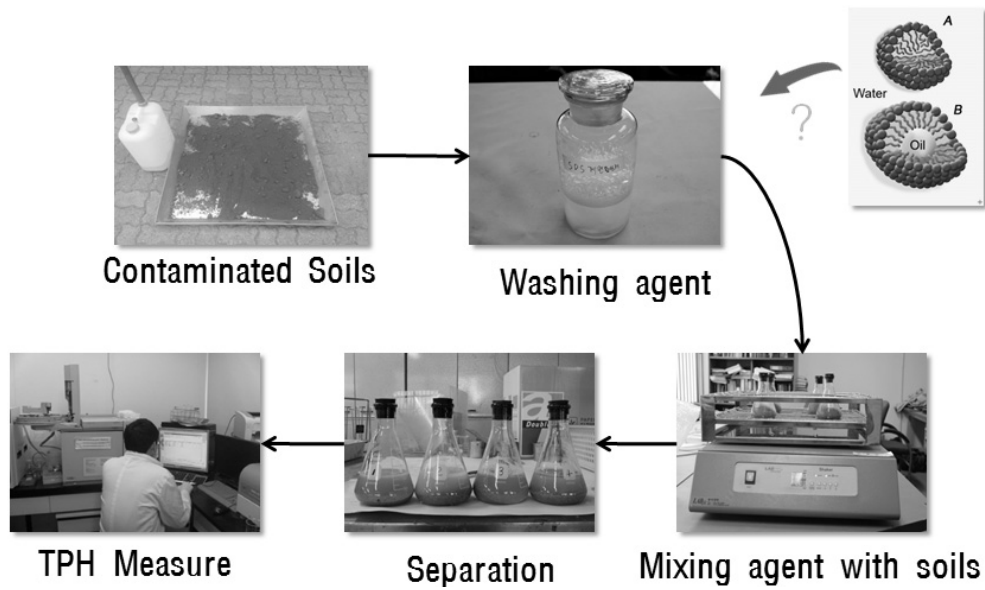


Fig. 3. Test procedures

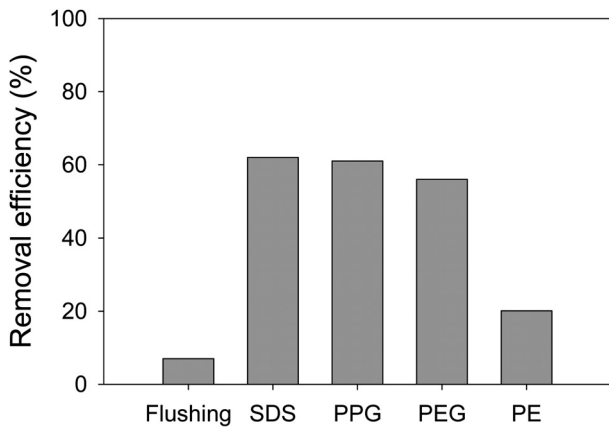


Fig. 4. Removal efficiency of various developed amphiphilic block copolymers

을 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 초기 오염 농도는 84,000 mg/kg이었다. 첫 번째 막대그래프는 물로만 세척하였을 경우의 세척률을 표시하고 있다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 모든 세척제 사용 실험에서 세척률이 크게 나왔다. 계면활성제와 고분자 재제 종류에 따라 다소 세척률이 다르게 결과가 나왔으며, 고분자 재료를 활용한 경우 계면활성제보다 매우 크게는 나타나질 않았다. 그러나 PEG의 함량을 조절하여 오염원별 최적의 조성비율을 결정하면 경제성뿐만 아니라 세척률에서도 기존 계면활성제보다 크게 웃도는 양친성 블록공중합체를 만들어 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 앞의 표에서도 설명하듯이 친환경재제의 강점도 지니고 있어 이에 대한 현장 적용성이 아주 클 것으로 기대된다. 따라서 추후 진행되는 연구에서는 현장 적용성의 가능성 평가에 주안점을 두고 진행해야 할 것으로 판단된다.

### 3. 결 론

오염된 지반의 세척기술 및 세척제에 대하여 2차 오염의 우려가 없는 기술에 대한 연구가 최근 중점적으로 진행되고 있고 이 연구에서는 유류로 오염된 지반의 세척에 양친성 고분자 재제의 활용성에 대하여 알아보았다. 양친성 고분자의 활용성에 대하여 우선 고찰한 후 양친성 블록공중합체 고분자를 다양하게 제작·적용하여 보았으며, 임의로 오염된 흙의 세척실험을 수행하였다. 현재 많이 사용되고 있는 계면활성제를 선정하여 세척 효율을 상호·비교하였다. 실험 결과, 적용된 세척제에 따라 세척효율이 다르게 나타났다. 또한 비교적 제작이 쉬운 양친성 고분자의 제작 가능성에 대해서도 고찰하였다. 연구결과, 양친성 고분자의 적용으로 오염 지반 세척 효율은 다른 계면활성제보다 높을 것으로 판단되며, 이를 활용한 새로운 친환경적 오염정화 기술 및 공정개발의 가능성을 확인하였다. 따라서 실질적인 현장 적용성에 대한 가능성을 평가하기 위해서는 이를 중심으로 한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국해양연구원에서 수행하는 국토교통과학기술진흥원의 “환경친화적 준설토 확보, 매립 및 운송거리 30km 이상급 이송기술 개발, PM57590”의 연구성과이며, 지원에 감사드립니다.

## References

1. Baglioni, P. (2012), Nanostructure and cleaning mechanism of innovative media for polymer removal from artworks: a SANS study, <http://nmi3.eu/news-and-media/scientific-highlights/>.
2. Lee, J., Hsu, M. Chao, H. Huang, H. and Wang, S. (2004), The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system, *J. Hazard. Mater.* Vol. 114, No. 1-3, pp. 123-130.
3. Mackay, D. M. and Cherry, J. A. (1989), Groundwater contamination: pump-and-treat remediation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 23, No. 6, pp. 630-633.
4. Tsomides, H. J. Hughes, J. B. Thomas, J. M. and Ward, C. H. (1995), Effect of surfactant addition on phenanthrene biodegradation in sediments, *Environ. Toxicol Chem.* Vol. 14, No. 6, pp. 953-957.
5. Tungittiplakorn, W., Cohen, C. and Lion, L. W. (2005), Engineered polymeric nanoparticles for bioremediation of hydrophobic contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39, No. 5, pp. 1354-1358.
6. Tungittiplakorn, W., Lion, L. W., Cohen, C. and Kim, J. Y. (2004), Engineered polymeric nanoparticles for soil remediation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, No. 5, pp. 1605-1610.
7. U. S. EPA. (2004), How to evaluate alternative cleanup technology for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers, EPA 510/R-04/002, 240 p.