

하천 발생 거품의 성분에 관한 분석 연구

배장순[†] · 박찬교 · 성기천^{*} · 이석우^{**} · 황용현^{***}

단국대학교 공학대학 공업화학과

^{*}대진대학교 공과대학 화학공학과

^{**}기술표준원

^{***}동아인재대학 공학계열

(2003년 11월 7일 접수 ; 2004년 3월 2일 채택)

A Study on the Analysis of Components in Foam Produced from a Stream

Jang-Soon Bae[†] · Chan-Kyo Park · Ki-Chun Sung^{*}
Seok-Woo Lee^{**} · Yong-Hyun Hwang^{***}

Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-180, Korea

^{}Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pochun 487-711, Korea*

*^{**}Agency for Technology and Standards, Kwacheon 427-010, Korea*

*^{***}Division of Engineering, Dong-A College, Yeongam-Gun 526-872, Korea*

[†]e-mail : baejs@dankook.ac.kr

(Received November 7, 2003 ; Accepted March 2, 2004)

Abstract : According to increase of using quantity, people interested in the environmental influence by synthetic detergent. The main visible form when synthetic detergent dissolved in water is generating foams. This foam makes coating over water surface and prevents oxygen penetrating in water and make water more polluted with that result. To analyze, components and origins of the foam, and to make clear its environmental influence in this study. The analyzing objects are introducing water of sewage treatment plant from the a tributary to the Han River. After analysis, reached the conclusion like below, Analyzing foams and introducing water by sublation method, average return rate of standard LAS (1.0ppm) is 90%. LAS contents of foams analyzed by UV photometric method and HPLC method are 35.0ppm and 44.5ppm each, and AOS contents of foams analyzed by the same method are 0.6ppm and 0.4ppm each. We can find out by this study's analyzing results that the main components of foams are anion surfactant, it's content and in case of capric acid linoleic acid, it's contents.

Keywords : a tributary to the Han River, stream, foam, LAS, UV photometric method.

1. 서 론

현재 세계 각국들은 환경 악화가 심각하게 초래하거나 인류의 건강에 위대한 것으로 밝혀진 환경활동이나 환경물질의 억제 또는 이동금지라는 환경적인 문제와 관련하여 환경규제를 강화하려는 움직임이 현실적으로 대두되고 있다. 국내의적으로 살펴보면 대기 및 수질, 오염으로부터 농산물 및 식품 등의 위해성이나 안전성면에서 자연환경을 보전하는데 심각성 및 중요성이 정부나 국민에게 절박한 환경 문제로 인식하게 되었고, 이에 대한 예방이나 사후 대처 방안들이 자주 논란의 대상이 되고 있다. 이와 같은 환경오염물질 중 합성세제가 수질오염에 미치는 영향이 사회적 문제로 대두됨에 따라 합성세제의 수질오염에 대한 많은 관심이 집중되고 있다[1-4]. 우리나라에서는 1970년대 초 합성세제가 사용된 이후 오늘에 이르기까지 공업용 세제는 물론 가정용 세제의 생산량과 소비량은 해마다 크게 증가하고 있다. 한국비누세제협동조합에서 발표한 2002년 합성세제의 생산실적[5]을 살펴보면 의류용 206,534톤, 주방용 112,537톤이며, 공업용 421톤 등 총 319,492톤으로 매년 증가 추세에 있다. 또한 세계 선진국의 1인당 합성세제 사용량은 9~15kg인 반면 우리나라는 약 6.2kg 정도가 사용되고 있는 것으로 보고 되어 있다[6]. 국내에서 합성세제의 종류별 생산 및 사용실적에 의하면 음이온 계면활성제가 가장 많이 생산 및 사용된 것으로 보고 되었다. 이러한 합성세제가 물에 유입되면 우선 가시적으로 나타나는 현상이 거품발생현상이다. 거품은 물 표면에 피막을 형성하여 산소가 물속으로 공급되는 것을 막아 수질을 더 악화시키며 상수 및 하수처리 시에도 물의 자정능력 저하, 흡착제거 능력의 저하가 일어나는 등, 환경에 좋지 않은 영향을 주게 된다[7-10]. 본 연구의 목적은 하천 오염 물질 중 거품을 형성하는 성분의 조성과 함량을 UV와 HPLC로 분석하여 이러한 분석 결과를 토대로 거품성분이 하천수질에 어떠한 영향을 미치고 있고, 이를 규명하기 위한 분석 방법이 신뢰성을 갖고 있는지 판단할 수 있도록 하는데 있다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 시료는 증량천 및 탄천 하수처리장으로 유입되는 유입수와 이곳에서 채취한 거품(2000년 10월)을 대상 시료로 하였다. 실험에 이용한 거품성분의 분석에 사용된 시약으로 ethyl acetate는 일본 Kanto Chemical사의 특급을 sodium chloride와 sodium bicarbonate는 Junsei Chemical사제 특급을 사용하였다. 사용된 계면활성제는 공업용 제품들로 sodium α -olefin sulfonate (AOS)는 일본 Lion사 제품으로 LB-440[액체, 유효함량 36%]을, sodium linear alkylbenzene sulfonate (LAS)는 미원상사의 LAS 60[페이지스트상, 활성분 60±2, pH 6-8], polyoxyethylene alkyl ether는 한농화성사의 Koremul-OE-10 [polyoxyethylene(POE)(10) oleyl ether, 오일상 액체, pH 5-7, HLB 12.4]을 사용하였다. HPLC측정에서 표준물질로 지방산은 Alderich Chemical사의 caprylic acid (C₈), capric acid (C₁₀), lauric acid (C₁₂), myristic acid (C₁₄), palmitic acid (C₁₆), stearic acid (C₁₇), 그리고 oleic acid (C_{18:1})와 linoleic acid (C_{18:2}) 및 *p*-bromophenacyl bromide(이하 BPB)는 Tokyo Kasei Kogyo사의 특급 시약을 사용하였다. 기타 반응용매로 사용한 acetonitrile은 Merck 사 HPLC용 시약으로서 Millipore membrane filter (model ph형, Pore size : 0.5 μ m)로 여과하여 사용하였다. K₂CO₃, ethylene diamine tetraacetic acid tripotassium salt (EDTA-3K)는 일본 Wako Chemical사의 특급 시약을 사용하였다.

2.2. 기기 및 분석방법

하천 거품 중 총 음이온 계면활성제 인 LAS 성분의 정량에 사용된 UV/VIS spectrometer는 Sinco 810형을 사용하였다. 지방산의 분리 및 정량에 사용한 HPLC는 Hewlett Packard사의 HP 1050 series형 quaternary pump가 부착된 Rheodyne Injector와 HP1050 series형 UV/VIS 검출기 및 HP3964A integrator가 부착된 것을 사용하였다. 분리관으로는 Hewlett Packard사의 Hypersil ODS(4.6mm I.D.×200mm, particle size 5 μ m)를 사용하였다. 이동상과 분리관의 온도를 일정하게 유지 및 조절하기 위하여 Waters사의 column heater module형 컬럼 온도를 사용하였다. 한편, HPLC용의 순수 기기는 Millipore사의 Milli-Q reagent water

purification system을 사용하였고, 이동상용액은 Millipore membrane filter(model ph형, pore size : 0.5 μ m)로 여과하여 사용하였으며, 시료 주입용 syringe는 Hamilton사 50 μ l micro syringe를 사용하였다.

2.3. 거품 성분의 분리 및 농축

채취된 시료에서 거품 성분을 분리하는 방법으로 sublation 장치를 이용하여 거품성분만을 분리 및 농축하였고 이를 분석시료로 사용하였다.

분리 및 농축은 NaCl 100g과 NaHCO₃ 5.0g을 증류수에 녹인 액과 총 부피가 1.0리터로 만들어 농축장치 내에 넣고, 여기에 ethyl acetate 100ml를 가하고 1 l/min 속도로 10분간 질소가스를 통과시켜 sublation 시킨 뒤, ethyl acetate 층을 분리하여 탈수시킨 다음 농축기에서 농축시켜 거품성분을 얻었다. 이러한 분리농축 실험은 세제의 조성분석을 위한 충분한 시료가 얻어질 때까지 다섯 차례 수행하여 그 평균값으로 계산하였다.

2.4. 분석기기에 의한 LAS정량

2.4.1. 자외선(UV) 분광법

50ml 메탄올을 시료 20ml를 등근바닥 플라스크에 취하고 진공 회전 증발기로 건조시킨다. 여기에 20ml 증류수로 잘 흔들어 녹인 후 0.5 μ m 여과막을 사용해서 여과시키고 다시 10ml 증류수로 여과막을 잘 씻어준 다음 200ml로 희석한다. 96.5% LAS 표준물질 0.01g에서 0.1mg까지 정확히 평량하여 물에 가열, 용해시키고 냉각 후 증류수로 100ml까지 희석하였다. 4개의 100ml 부피 플라스크에 시료 40ml를 취한 후 LAS 표준용액을 각각 0, 5, 10, 15ml 첨가하고 증류수로 눈금까지 희석하고 자외선 영역인 225nm에서 흡광도를 측정하였다. LAS 표준용액이 첨가되지 않은 대조시료의 흡광도를 LAS 표준용액이 첨가된 본 시료의 흡광도에서 빼준 값을 농도에 따라 검정곡선을 작성하였으며 최소 자승법에 의해 시료 용액의 농도를 구하였다.

2.4.2. 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)에 의한 분석

분석 목적에 따라 HPLC의 분리기법이 다르다. HPLC는 분석조건(컬럼, 이동상 및 검출기

등)를 잘 선정해야 정확한 분석이 이루어진다. 본 연구에서 사용한 HPLC의 컬럼은 Hypersil ODS (4.6mm ID×200mm)를 선택하여 사용하였고, 이동상은 CH₃CN 과 0.25M H₂O-HClO₄ 수용액(45:55)의 비율 45대 55로 하였으며, 그 때, 유속은 1.0ml/min로 하였다. 그리고 검출기는 자외선 225nm에서 분석하였다. 분석시료는 지역별 거품시료 2종과 유입수 2종을 시료로써 각각 20.0mg 정도를 취하여 Table 1에 나타난 HPLC의 이동상 용매에 녹여 분석하였다. 표준물질 LAS 등도 같은 HPLC조건에서 분석하였다.

2.5. UV 및 HPLC에 의한 지방산의 정량

표준 용액으로 BPB 용액은 아세톤에 녹여 6.8×10⁻³M, 그리고 상전이 용매인 에틸에테르에 acetonitrile에 녹여 1.6×10⁻⁵M 되도록 조제하였다. 표준물질인 caprylic acid(C₈), capric acid(C₁₀), lauric acid(C₁₂), myristic acid(C₁₄), palmitic acid(C₁₆), stearic acid(C₁₇), oleic acid(C_{18:1}), linoleic acid(C_{18:2})를 각각 0.01g씩 취한 후 250ml 메탄올로 조제하였고, 모든 시료는 냉상고에서 -5℃이하로 보관하였으며, 특히 BPB 용액은 알루미늄 호일로 빛을 차단시켰다. 시료를 유도체와 반응시키기 위하여 50ml 메탄올 시료 용액 2.0ml를 50ml의 등근바닥 플라스크에 취하고, 용매는 진공회전 증발기로 제거하였다. 0.01g-EDTA, 0.02g-K₂CO₃ 및 10ml 메탄올을 첨가한 후 10분 동안 교반시켜 용해하였다. 메탄올을 진공 회전 증발기로 제거하고, 에틸에테르 용액 6ml와 BPB 용액 0.2ml를 첨가한 다음 83℃에서 30분 동안 반응시켰다. 표준물질인 지방산 유도체와 반응을 위하여 탄소 분포에 따른 지방산 표준용액을 각각 0.2, 0.6, 1.0 3.0, 5.0ml씩 취하였다. 모든 반응시료에 0.02g-K₂CO₃와 0.01g-EDTA를 넣어준 후 10분 동안 교반하여 용해하였다. 용매는 진공 회전 증발기로 제거시켜 지방산염 결정체를 얻었다. 표준용액인 지방산의 물수에 따라 2~3배가 되게 BPB 용액을 0.2, 0.3, 0.5ml씩 첨가한 후 에틸에테르 용액을 6ml씩 넣고, 83℃에서 30분 동안 반응시켰다. 지방산 유도체를 측정하기 위한 UV/HPLC 분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical Condition of UV/HPLC

Detector : UV at 225 nm				
Column : Hypersil ODS (4.6mm I.D.× 200mm)				
Mobile Phase : Gradient System				
A, H ₂ O : CH ₃ CN (10:90)				
B, H ₂ O : CH ₃ CN (50:50)				
C, CH ₃ CN				
Time (min)	Flow Rate (mL/min)	A	B	C
initial	1.0	25	75	0
20	1.0	100	0	0
33	1.0	100	0	0
38	1.0	0	0	100
60	1.0	25	75	0

3. 결과 및 고찰

3.1. 거품성분의 분리 및 회수율

채취된 시료에서 거품 성분을 분리하는 방법은 Fig. 1의 sublation apparatus를 이용하여 거품성분만을 분리 농축하여 분석시료로 사용하였다. Sublation 분리시켜 얻은 시료는 NaCl의 함량이 약 40%정도 함유되어 있었다. 에틸아세테이트 층에 녹아있는 수분을 완전하게 제거하기 위해서 여과과정에서 건조제에 의한 탈수가 필

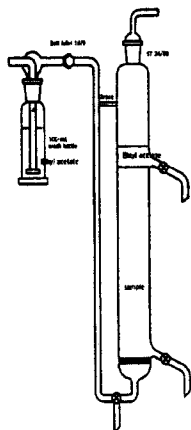


Fig. 1. Sublation apparatus.

요하다. Sublation 분리과정에서의 LAS의 회수율은 회수율 공식에 따라서 4회 측정된 평균값이 0.90ppm으로 약 90%의 회수율을 얻었다.

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{\text{회수량}}{\text{첨가량}} \times 100$$

3.2. 거품성분의 HPLC에 의한 정량분석

LAS와 증량천 및 탄천의 거품과 유입수 시료의 분석결과는 Fig. 2~4에서 분석한 바와 같다. 두지천의 거품시료에서 각 피크의 머무른 시간과 넓이가 LAS의 것과 거의 같은 양상을 나타내어 각 거품과 유입 시료에서의 주성분은 LAS로 구성되어 있다는 사실을 확인하여 보았으나 Castles 등[11]이 발표한 결과와 비교하면 잘 일치하지 않았다. 이와 같은 결과는 컬럼의 정지상이나 이동상의 크기가 다르다는 것으로 판단하였다.

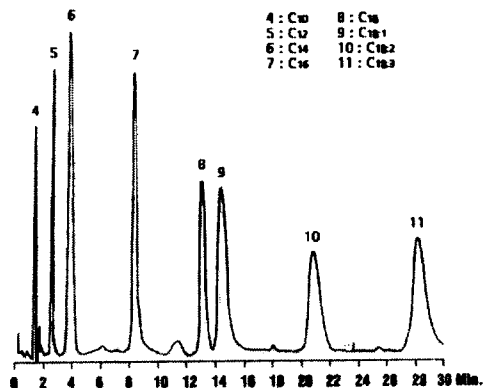


Fig. 2. HPLC chromatograms of standard LAS and sublated samples.

HPLC로 분석한 크로마토그램의 결과와 표준 LAS의 결과에서 체류시간(T_R)이 2~18분 범위에서 알킬탄소수가 C₁₀~C₁₄의 LAS임을 알 수 있었다. 이상의 연구결과를 기초로 거품시료와 유입수의 분석결과와 비교하면, 표준 LAS의 조성과 함량이 비슷한 양상을 보여주었다. 따라서 시료에서 LAS의 동족체간 조성과 함량이 비슷하고 각 시료에서 주성분은 LAS임을 알 수 있었다.

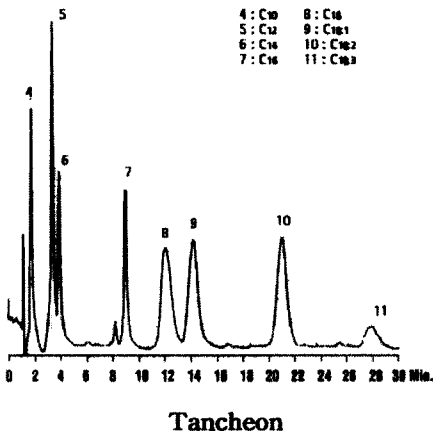
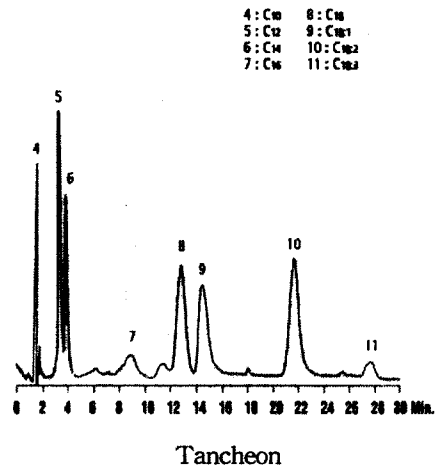
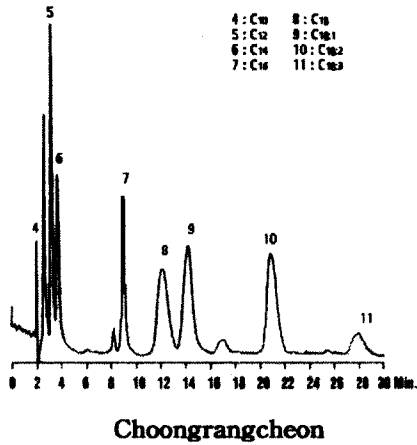


Fig. 3. HPLC chromatograms of Foam from Choongrangcheon and Tancheon.

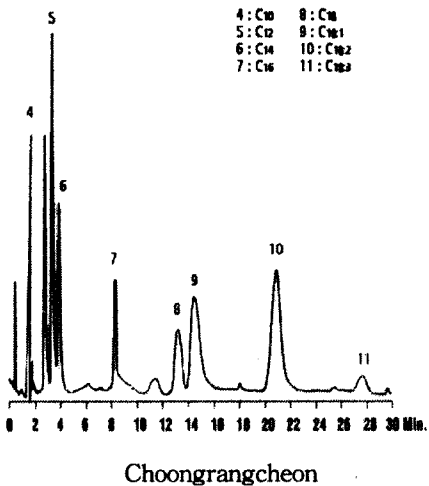


Fig. 4. HPLC chromatograms of inflow waste water from Choongrangcheon and Tancheon.

3.3. UV 및 HPLC법에 의한 LAS 정량

LAS는 자외선 영역(200~260nm)에서 흡수세기를 가지고 있으며 자외선 분광광도법에 의하여 LAS를 정량하였다[12]. Fig. 5는 표준 LAS 용액으로 측정한 자외선 영역 스펙트럼이다. UV파장 영역은 200~300nm까지 측정하였고, 225nm 파장에서 흡광도를 측정하여, LAS 농도를 정량하였다. Fig. 6~7은 한강의 지천인 증랑천, 탄천의 거품 시료 중 LAS에 대한 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼이며, 정량 결과를 Table 2에 나타내었다.

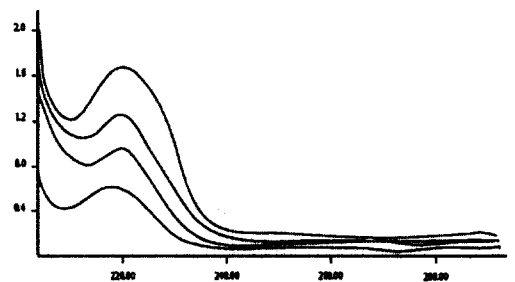


Fig. 5. UV absorption spectra of standard LAS.

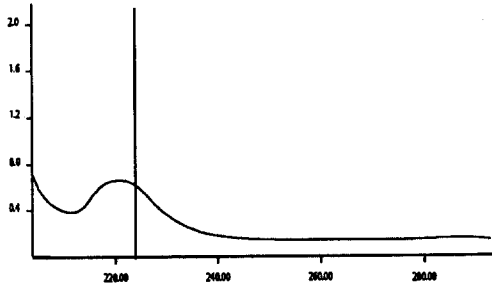


Fig. 6. UV absorption spectra of LAS in the Choongrangcheon.

Table 2. Analytical Results of LAS and AOS from Foam by UV Spectrophotometer

Sample	Anionic surfactants (ppm)	
	LAS	AOS
Choongrangcheon	35.0	0.6
Tancheon	44.5	0.4

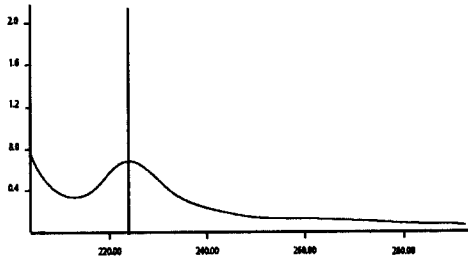


Fig. 7. UV absorption spectra of LAS in the Tancheon.

3.4. HPLC에 의한 지방산 정량

합성세제의 생분해도 시험방법은 MBAS (methylene blue active substances)법[13]으로 측정 할 수 있으나, 동중전하를 띠고 있는 지방산은 생분해도를 측정할 수 없다. 첫째로 지방산은 수용액 중에서 금속이온 (특히 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등)과 결합하여, 불용성 지방산 금속염을 형성하므로 methylene blue와 착이온 복합체를 형성하기 때문이다. 둘째는 고급지방산 황산염은 음이온을 형성하여, methylene blue와 불안정한 이온 복합체를 형성하기 때문이다. 본 연구에서

는 미량의 지방산을 BPB로 유도체화시켜, UV/HPLC 검출기를 사용하여 분리, 정량할 수 있는 방법을 적용하였다. 본 실험에서는 지방산-p-BPB 유도체가 HPLC에서 분리되어, 자외선 검출기에서 시료를 trap 시킨 후 지방산 유도체의 각 탄소 분포별로 200~300nm까지 자외선 스펙트럼을 측정하였다.

본 연구결과 LAS자외선 스펙트럼은 특성 봉우리 중에서 225nm의 파장 영역에서 최대 흡수 세기를 나타내었다. Fig. 8~9에서 표준시료의 HPLC측정에는 Hypersil ODS ODS(4.6mm I.D.×200mm, particle size 5 μ m)칼럼을 사용하였고 이동상으로는 90%- acetonitrile 수용액(A)와 50%-acetonitrile 수용액(B)를 A:B=25:75-100:0 기울기 용리(gradient elution)로 흐르게 하여 지방산-p-BPB 유도체를 분리한 전형적인 HPLC 크로마토그램이다. 분리 조건은 비누의 주성분이 포함된 $C_8 \sim C_{18}$ 지방산을 분리할 수 있는 조건에 초점을 맞추었다.

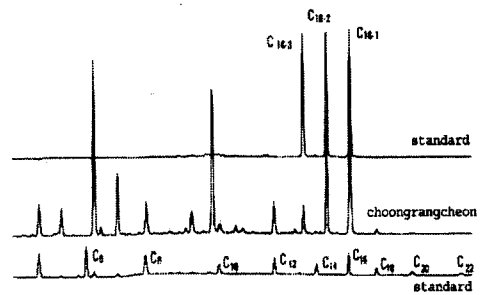


Fig. 8. HPLC chromatograms of fatty acid p-BPB derivatives after derived fatty acid in the foam of Choongrangcheon.

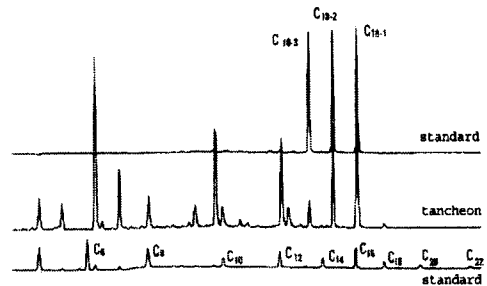


Fig. 9. HPLC chromatograms of fatty acid p-BPB derivatives after derived fatty acid in the foam of Tancheon.

HPLC에 표준시료의 주입량이 40 μ l일 경우 탄소 수에 따른 각각의 농도가 평균적으로 0.2~2ppm 범위에서 양호한 직선성을 나타내었으며, 검출 한계는 지방산의 사슬길이에 따라 10~50mg으로 조사되었다. Fig. 8~9는 각각 중량천, 탄천의 거품 중 지방산 p-BPB 유도체의 HPLC 크로마토그램이며, 각 탄소별로 지방산 농도를 구한 후 합한 결과는 한강의 지천인 중량천 및 탄천에서 각각 42.5 및 52.3ppm을 나타내었다.

4. 결 론

이상의 분석방법을 통해 계절별 하천의 유량과 증가되는 합성세제의 사용량에 따라 지속적인 검색 및 함량을 측정함으로써 환경적 측면에서 대책 방안을 마련할 수 있을 것으로 보이며, 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 거품과 유입수의 농도와 회수율 측정결과, sublation 법에 의한 결과 표준 LAS (1.0ppm)의 평균 sublation 회수율은 90% 이었다.
2. HPLC법에서는 거품과 유입수 중 LAS 동족체(C₁₀~C₁₄의 알킬기)가 확인되었다.
3. 자외선 분광광도법과 HPLC법에 의한 중량천과 탄천의 거품 시료 중 LAS 함량은 각각 35.0ppm과 44.5ppm이었으며, 지방산 함량은 각각 42.5ppm과 52.3ppm 이었다.
4. 중량천과 탄천의 거품은 주로 음이온 계면활성제와 및 지방산으로 이루어져 있으며 각각 조성의 농도는 상호 비슷한 값으로 나타났다.

참고문헌

1. F. Ventura, J. Caixach, A. Figueras, I. Espadaler D. Fraisse, and J. Rivera, "Use of chelating agents for remediation of surfactant and heavy metal contaminated solutions", *Water Res.*, **23**, 1191 (1989).
2. T. M. Schmitt, N. C. Allen, and Q. W. Osburn, "Remediation technologies screening matrix and reference guide", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 103 (1990).
3. American Public Health Association, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", *17th ed., section 5540, Surfactant*, Washington D.C. (1989).
4. T. M. Schmitt, "Analysis of Surfactants", p. 658, Marcel Dekker, New York (1992).
5. 한국비누세제협동조합, 조합가입업체의 2002년도 생산실적 (2003).
6. 국립공업기술원, 제1회 합성세제에 관한 심포지엄 (1992).
7. 국립환경연구원, 환경자료집 2집-환경세제 개발역사와 오염현황 (1999).
8. A. Yasuhara, H. Shiraishi, M. Tsuzi, and T. Okuno, "Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil using HCl, EDTA, and CaCl₂", *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 570 (1981).
9. A. Marcomini, S. Capri, and W. Giger, "Laboratory Column Experiments Modeled with a Non-equilibrium Step", *J. Chromatogr.*, **403**, 243 (1987).
10. 北原, 界面活性劑, 東京, 講談社 (1979).
11. M. A. Castles, B. L. Moore, and S. R. Ward, "Modern Aspects of Emulsion Science", *Anal. Chem.*, **61**, 2534 (1989).
12. D. W. Armstrong and G. Y. Stine, "Comparative Evaluation of NTA and EDTA for Extractive Decontamination of Polluted Solutions", *J. Liq. Chromatogr.*, **16**, 23 (1983).
13. J. Waters and J. T. Garrigan, "Effects of pH, Solid/Solution Ratio, Ionic Strength, and Organic Acids on Anionic Surfactants", *Water Res.*, **20**, 643 (1996).