# 비이온계 계면활성제 용액에 의한 소수성 유기오염물질의 용해 특성

*최상일, 류두현, 김광수*, 장민, 정동철*

*광운대학교 환경공학과 신기술연구소*
**전주대학교 생명과학부*

## 1. 서 론

토양오염의 경우 일단 오염이 되고 나면 지표수 및 지하수의 수질에도 악영향을 미치게 되는 등 주변 환경에 2차오염을 유발시켜 문제가 더욱 복잡하고 곤란하게 될 가능성이 있으므로, 오염된 토양은 반드시 현장에서 빠른 시간내에 정화·복원되어야 한다.

토양세척기법은 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질, 중금속 등과 같이 여타 기법으로는 정화하기 곤란한 물질에 대하여도 효율성이 탁월하므로 다양한 유기오염물질 및 중금속이 다량으로 배출되고 있는 현 실정에 비추어 보아 현장 적용성이 크고 경제적으로도 효율성이 뛰어난 정화기법의 하나로 인식되고 있다.[1] 그리고 효율을 제고시키기 위해서는 적절한 토양세척제의 선정이 무엇보다도 가장 중요하다.

본 연구에서는 안정적으로 공급이 가능한 국내에서 생산되고 있는 화학계면활성제 중에서 효율적으로 현장에 적용할 수 있는 토양세척제를 선정함과 동시에 생물계면활성제의 적용성을 검토하기 위한 기초실험을 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

토양세척용으로 사용하기 위해서는 기존 생물계면활성제 중 낮은 CMC값과 높은 MSR(molar solubility ratio)값, 적절한 HLB(hydrophile-liphophile balance)값을 갖는 생물계면활성제의 선정이 요구된다. MSR값은 계면활성제 용액의 농도가 증가함에 따라 유기오염물질의 용해도가 증가되는 비율을 나타낸다. HLB값은 계면활성제 분자중 극성 작용기와 비극성 작용기의 크기 비를 나타내는 항목으로 계면활성제가 미셀을 형성할 때 소요되는 계면활성제 분자의 응집수(aggregation number) 및 계면활성제에 의한 유기오염물질의 용해도에 대한 상대적인 지표로 사용된다.[2] 토양세척 용도에 적합하리라고 판단되는 생물계면활성제는 yeast의 일종인 *Candida bombicola*에 의하여 생산되는 sophorolipid이다. Sophorolipid는 소수성기의 유기탄소 사슬이 16개 정도인 경우 HLB값이 13 정도를 나타내며, 유기탄소의 수가 21개인 직쇄형의 경우 8 정도의 값을 나타낸다. HLB값이 13 정도에서는 계면활성제가 물에 투명한 상태로 용해될 수 있으므로 *in-situ* 토양세척에, HLB값이 8 정도에서는 물에 안정한 유탁분산을 형성하므로 *ex-situ* 토양세척용으로 적합하다고 판단된다. 또한 발효액 단위 부피당 생물계면활성제의 생산량이 120g/L 이상으로 많아, 생산량과 탄소원에 대한 수율을 고려할 때 화학계면활성제와 비교하여 경쟁력이 있는 것으로 판단된다.

생물계면활성제의 생산 및 정제를 위해 본 실험에서는 한국 종균협회에서 구입한 *Candida bombicola* (ATCC 20224)를 YM 배지(yeast extract 3g, malt extract 3g, peptone 5g, glucose 10g in 1L)에 접종하여 24시간 동안 배양하여 얻은 preculture 2mL를 250mL 삼각플라스크내의 100mL 배지에 접종한 후 30℃, 150rpm에서 60시간 동안 진탕 배양하였다. 배지의 조성은 1L를 기준으로 $KH_2PO_4$ 10g, $MgSO_4$ 5g, $CaCl_2$ 0.1g, NaCl 0.1g, glucose 100g, urea 0.7g, corn oil 100g, peptone 5g 이다.[3] 배양액을 3000g에서 20분간 원심분리하였다. 원심분리된 배양액에는 3개의 층이 형성되었다. 제일 아래층은 균주가 포함된 고형성분이 주성분을 이루고, 제일 위층에는 발효배지 여액이, 가운데층에는 정제되지 않은 sophorolipid가 존재한다. 분액 깔데기를 이용하여 분리한 정제되지 않은 sophorolipid에 ethylacetate를 첨가하여 추출하고, 분액 깔데기에서 다시 분리한 후 50℃의 rotary evaporator에서 용매를 건조시킴으로써 정제하였다.

0.001 ~ 100 g/L 범위의 계면활성제 용액에 대하여 표면장력계(Yoshida Seisakusho Co., Ltd., Japan)를 사용하여 표면장력의 변화를 측정하였다. 계면활성제의 농도가 낮아짐에 따라 표면장력은 증가되며, 어떤 농도치 이하가 되면서 표면장력의 증가 기울기가 급격히 커지는 현상이 발생된다. 표면장력이 급격히 변화하기 전·후의 값들을 각각 선형 회귀분석하여 계면활성제 농도에 대한 표면장력값의 직선식을 구한 뒤, 두 직선이 만나는 점을 구하여 그때의 계면활성제 농도를 CMC값으로 결정하였다.

계면활성제에 의한 대상 소수성 유기오염물질인 naphthalene의 용해도 증진 효과를 살펴보았다. 실험방법은 다음과 같다. 일정 농도의 계면활성제 용액 5mL와 0.5g의 유기오염물질을 15mL 크기의 plastic caped tube에 넣은 후, 50℃에서 120분 동안 초음파를 이용하여 교반하였다. 이를 3,000g에서 30분간 원심분리한 후, 25℃의 항온수조내에서 20분간 정치하였다. 상등액 2mL를 분취하여 benzene 2mL와 0.5g 정도의 NaCl을 첨가한 후, 50℃에서 120분 동안 초음파를 이용하여 교반하였다. 이때 NaCl은 물의 이온 분위기를 바꿔줌으로써 물과 미셀중에 용해되어 있는 유기오염물질이 용매인 benzene상으로 이동되도록 도와주며, 이 과정에서 미셀이 파괴된다. 교반된 시료를 3,000g에서 30분간 원심분리하고, 상부 유기용매층에서 0.2mL를 분취한 후 Gas Chromatography(HP 5890A Series II, USA)를 이용하여 분석하였다. 온도가 용해도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 초음파 교반을 가하여 충분히 용해시킨 후 원하는 온도로 조절되는 항온수조 내에서 20분간 정치하고 앞에서 설명한 방법으로 실험하였다. 또한 계면활성제 용액에 일정량의 NaCl을 첨가하여 용해도에 미치는 염분의 영향을 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

polyoxyethylene oleyl ester계 계면활성제인 OA-5, 9, 14와 polyoxyethylene acyl sorbitan계인 SFT-20, 83, 85가 polyoxyethylene stearyl ester계의 계면활성제인 SA-9나 40보다 CMC값이 상대적으로 낮았다. 특히 SFT-83, OA-14, OA-5의 CMC값이 상당히 낮았으며, sophorolipid도 OA계열의 화학계면활성제와 같은 낮은 값을 나타내었다. 반면 비교 목적으로 적용된 SDS는 다른 계면활성제에 비하여 CMC값이 월등히 높았다. 같은 비극성기 구조를 갖는 동일 계열의 계면활성제중에서는 대체적으로 ethylene oxide기가 많이 부가될수록, 즉 계면활성제 분자의 분자량이 커질수록 표면장력이 증가함을 알 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이 계면활성제 분자의 극성 작용기와 비극성 작용기의 크기 비를 나타내는 항목이 HLB값이다. 즉, HLB값이 작다는 것은 계면활성제의 소수성기의 길이가 길거나 친수성 ethylene oxide기의 분율이 적다는 것을 의미한다. 같은 비극성 분자에 극성기인 ethylene

oxide기의 부가 몰수가 서로 다른 OA-5, 9, 14와 SA-9, 40, SFT-83, 85를 각각 비교하여 보면, 극성기인 ethylene oxide기의 크기가 작아질수록, 즉 분자 중 차지하는 극성기의 분율인 HLB값이 작아질수록 용해도와 MSR값이 증가함을 알 수 있다. Sophorolipid, SA-9, OA-5, SFT-83 등의 MSR값이 상대적으로 큼을 알 수 있다. 계면활성제의 작용 기구를 이해함으로써 토양세척에 적합한 세척제를 선정하기 위하여 naphthalene이 미셀상과 용액상에 용해되어 존재하는 비를 나타내는 분배계수 $K_m$값을 계산하였다.[4] 같은 비극성기를 갖는 동일 계열의 계면활성제중에서는 ethylene oxide기의 부가몰수가 적어 HLB값이 작은 계면활성제의 $K_m$값이 일반적으로 더 큼을 알 수 있다. 이러한 현상은 같은 몰농도의 계면활성제 용액중 HLB값이 작은 경우 1개의 미셀을 구성하는 계면활성제 분자의 갯수인 aggregation number가 증가하여 큰 미셀을 구성하기 때문인 것으로 추측된다. $K_m$값은 sophorolipid가 가장 큰 것으로 나타났으며, OA-5 및 SFT-83 등의 $K_m$값이 상대적으로 크다.

*In-situ* 토양세척의 용도로 계면활성제 용액을 사용하는 경우 너무 낮은 HLB값의 계면활성제는 토양내에 쉽게 포집되어 세척용액의 흐름에 저해작용을 하게 된다. 따라서 *in-situ* 토양세척용 계면활성제는 투명한 외관을 유지할 수 있는 HLB값이 13정도인 계면활성제가 적합할 것으로 판단된다. 반면 *ex-situ* 토양세척용으로는 HLB값이 13이하인 계면활성제를 사용하여 계면활성제가 불투명하거나 유탁분산된다 하더라도 크게 문제시 될 것이 없기 때문에 용해도가 크면서도 현탁액 상태로 용해될 수 있는 하한선인 HLB값이 8정도인 계면활성제가 적합할 것으로 판단된다. 이 범위에 들어가는 계면활성제는 sophorolipid(8~13), OA-5(8.6), OA-9(11.5), SA-9(11.5) 등이다.

생물계면활성제인 sophorolipid는 분자량에 따라 HLB값이 8~13정도인 것으로 알려져 있다. 미생물에 의해 생산되는 sophorolipid의 발효조건과 영양원을 적절히 조절하면 8에서 13까지의 HLB값을 갖는 생물계면활성제의 생산이 가능하다고 판단되며, ethylene oxide기를 적절히 부가시키면 HLB값 8~13범위의 sophorolipid 유도체를 쉽게 제조할 수 있으므로 토양세척용으로 적합할 것으로 판단된다. 또한 토양내 미생물에 의해 잘 분해될 뿐만 아니라, 토양미생물에 의한 유기오염물질의 분해를 촉진시키는 작용이 있는 것으로 알려져 있다.

OA-5, 9, 14와 sophorolipid 1%(중량비) 용액에 대하여 10~35°C 범위에서 naphthalene의 용해도에 미치는 온도의 영향을 보았을 때 4가지 계면활성제 모두 25°C에서 가장 높은 용해도를 나타났다. 계면활성제를 사용하여 *in-situ* 토양세척을 하는 경우, 일반적으로 토양 내부의 온도가 이보다 낮아 현장에서는 실험실에서 도달할 수 있었던 이상적인 세척력에 도달할 수 없으리라 판단된다. 반면 *ex-situ* 토양세척을 하는 경우 유기오염물질의 세척이 극대화될 수 있는 적정 온도 범위로 세척공정을 유지시켜 주는 것이 세척력을 극대화하는 측면에서 바람직하리라 판단된다.

염분 농도가 20g/L일 때까지는 염분이 첨가되지 않은 경우 용해도가 가장 큰 OA-5가 염분이 첨가됨에 따라 가장 큰 영향을 받았으며, OA-9과 sophorlipid의 순으로 염분 농도의 증가에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 20g/L 이상의 염분 농도에서는 OA-5, OA-9, sophorolipid의 용해도 차이가 거의 나타나지 않았으며, 50g/L의 염분 농도에서는 미세하나마 오히려 sophorolipid > OA-9 > OA-5의 순으로 용해도를 나타내었다. 한편 염분이 첨가되지 않은 경우 용해도가 제일 낮았던 OA-14는 염분의 농도가 증가됨에도 불구하고 용해도는 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 따라서 토양내 염분 농도에 따라 적합한 계면활성제를 선택하여야 한다. 염분 농도가 높은 토양을 세척하는 경우 일단 물로 토양을 세척하여 염분을 제거한 후 계면활성제 용액을 적용하는 것이 보다 효율적이라고 판단된다.

## 4. 결론

1) SFT-83, sophorolipid, OA-14, OA-5 등의 CMC값이 비교적 낮았으며, 비교목적으로 적용된 SDS는 다른 계면활성제에 비하여 CMC값이 월등히 높았다.
2) *Ex-situ* 토양세척용으로는 HLB값이 8정도인 계면활성제가, *in-situ* 토양세척용으로는 HLB값이 13정도인 계면활성제가 적합할 것으로 판단되었으며, 이 범위에 들어가는 계면활성제는 sophorolipid(8~13), OA-5(8.6), OA-9(11.5), SA-9(11.5) 등이다.
3) 동일 계열의 계면활성제에 대하여 일반적으로 HLB값이 작을수록 용해도, MSR값 및 $K_m$값이 커짐을 알 수 있었다.
4) Sophorolipid의 MSR값이 가장 컸고, SA-9, OA-5, SFT-83 등의 MSR값이 비교적 컸다.
5) $K_m$값은 sophorolipid가 가장 큰 것으로 나타났으며, OA-5 및 SFT-83 등의 $K_m$값이 상대적으로 컸다.
6) CMC값, HLB값, MSR값 및 $K_m$값 등을 종합적으로 고려할 때 본 실험에서 적용된 계면활성제중, sophorolipid, OA-5 및 SFT-83 등이 토양세척용으로 적합하다고 판단되었다. 이 중 SFT-83은 OA-5에 비하여 가격이 비싸고 HLB값이 6.3으로 다소 낮은 것이 흠이며, HLB값이 8.6인 OA-5는 *ex-situ* 토양세척용으로 적합하고, 분자량에 따라 HLB값이 8~13으로 다양한 sophorolipid는 용도에 맞게 최적화하여 생산함으로써 *ex-situ* 또는 *in-situ* 토양세척용으로 적절히 활용할 수 있다고 판단되었다. 또한 sophorolipid는 탄소원, 수율 및 정제 방법 등을 고려할 때 경제성이 있다고 판단되었다.
7) 실험 대상 계면활성제의 최적 온도는 25℃ 부근으로, 온도가 토양세척 효율에 중요한 변수로 판명되었다. 따라서 *ex-situ* 토양세척을 하는 경우 세척이 극대화될 수 있는 적정 온도 범위로 세척공정을 유지시켜 주는 것이 바람직하리라 판단된다.
8) 토양내 염분의 농도가 증가됨에 따라 계면활성제의 naphthalene 용해도가 일반적으로 크게 감소하므로, 염분 농도가 높은 토양을 세척하는 경우 일단 물로 토양을 세척하여 염분을 제거한 후 계면활성제 용액을 적용하는 것이 보다 효율적이라고 판단된다.

## 참고문헌


1. West, C. C. and J. F. Harwell, Surfactant and Subsurface Remediation, Environ. Sci. and Technol., Vol. 26, No. 2, 2324-2330, (1992).

2. Rosen, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Son, Inc., (1978)

3. Cooper, D. G. and D. A. Paddock, Production of a Biosurfactant from *Torulopsis bombicola*, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 47, No. 1, 173-176, (1984).

4. Edward, D. A. , R. G. Luthy and Z. Liu, Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 1, 127-133, (1991).