

## 소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 대한 혼합 계면활성제를 이용한 토양세척기법의 적용성 연구

# A Study on the Application of Soil Washing Technology for HOCs-Contaminated Soil Using Mixed Surfactants

최상일(Sang - Il Choi)\* · 이재영(Jai - Young Lee)\*\* · 장 민(Min Jang)\*

**요 약 :** 본 연구에서는 일련의 회분식 실험을 통하여 소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 혼합 계면활성제를 이용한 토양세척기법을 적용함에 있어서 필요한 기본 운전조건을 도출하고자 하였다. 혼합 계면활성제는 계면활성제 각각이 단독으로 존재할 때와는 상이한 분자 집합구조를 형성하게 되므로 세척효율을 향상시키기 위하여 적용하였다. 세척효율에 크게 영향을 미치는 요소인 혼합되는 계면활성제의 종류, 혼합비, 총 적용농도 등을 변경하며 적용하였다. 대상 오염물질로는 n-dodecane을 사용하였으며, 토양은 서울 녹천역 부근의 야산에서 채취된 토양중 #4체(4.75 mm) 통과 토양만을 사용하였으며, pH는 4.4, 유기물질 함량은 1.6%(중량비), 양이온 치환능력(cation exchange capacity, CEC)은 4.08 meq/100 g이었다. Polyoxyethylene oleyl ester계를 중심으로 제조된 혼합 계면활성제의 세척력을 조사한 결과, OA-5와 OA-14가 1:1(중량비)로 혼합된 5% 용액이 86%의 세척효율을 보였다. 또한 음이온계 계면활성제인 SDS와 OA-5가 1:1(중량비)로 혼합된 4% 용액을 적용한 결과 최고 95%의 세척효율을 보였다.

**Abstract :** A series of batch tests were conducted to evaluate the design parameters for the application of soil washing techniques to the hydrophobic organic compounds (HOCs)-contaminated soil using mixed surfactants. Because the mixed surfactants form different structures of molecular aggregates from single surfactant, they were applied to improve the washing efficiency. Kinds of surfactants added, mixing ratio, and total concentration of mixed surfactants were evaluated. The uncontaminated soil was obtained from a country hill near Nock-Chun Station in Seoul. The portion of soil passing #4 (4.75 mm) sieve was used. The pH, organic contents and cation exchange capacity were 4.4, 1.6% and 4.08 meq/100 g, respectively. The soil was artificially contaminated by n-dodecane. The 5% solution of OA-5 and OA-14 (1:1) showed 86% washing efficiency. The 4% solution of SDS and OA-5 (1:1) showed 95% washing efficiency.

### 서 론

토양세척기법은 적절한 세척제(washing agent)를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 오염물질의 표면장력을 약화시킴으로써 이를 토양입자로부터 분리·제거하는 기법으로써 여타 기법으로는 정화하기 곤란한 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질, 중금속 등으로 오염된 토양에 대해서도 효율적으로 적용할 수 있는 장점이 있다.

토양에 결합된 오염물질을 분리·제거하기 위해 적용되는 계면활성제의 선정은 경제성 및 효율성 측면에서 가장 중요한 요소중의 하나이다. 계면활성제(surface active agent, surfactant)는 계면의 자유에너지를 낮출 뿐 만 아니라 계면의 성질을 현격히 변화시키는 물질로, 동일 분자내에 친수성기와 소수성기를

갖는 양쪽성 물질이다. 친수성기인 head group의 종류에 따라 양이온(cation), 음이온(anion), 비이온(nonion), 그리고 양성이온(zwitterion)으로 분류되며, 음전하를 띠는 토양입자에 흡착 영향이 비교적 큰 양이온계와 양성이온계 계면활성제는 통상적으로 그다지 널리 쓰이지 않고 있다. 미량의 계면활성제는 용액 내에서 단량체(monomer) 형태로 존재하고, 어느 농도 이상이 되면 동적평형을 이루는 미셀(micelle)이 형성되며 이때의 농도를 CMC(critical micelle concentration)라 한다. 미셀의 형상은 구형으로 단량체의 소수성기인 탄화수소 chain은 내부를 향하고 친수성기인 head group은 외부로 향하게 된다. 이와 같이 미셀은 기름과 같이 소수성을 띠는 이물질들을 미셀 내부에 용해시키는 성질을 갖고 있으며 이는 토양세척시 계면활성제의 가장 중요한 역할이라 할 수 있다. 소수성 유기오염물질에 대한 계면활성제의 용해력은 미셀의 구조와 밀접한 관계를 지니며 이는 토양의 세척효율과 직결된다고 할 수 있다. 이러한 미셀의 구조는 첨가되는 계면활성제와 첨가물의 종류에 따라 독특한 특성을 지니게 되며, 특히 혼합 계면활성제의 경우 혼합되는 계면활

\*광운대학교 환경공학과(Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea)

\*\*서울시립대학교 환경공학과(Dept. of Environmental Eng., Seoul City University, Seoul 130-743, Korea)

성제의 종류와 혼합비에 따라 미셀의 크기와 안정성을 인위적으로 변경할 수 있음으로 오염물질에 대한 용해도 증가에 따른 세척효율의 향상을 기할 수 있다(Ward, 1990).

따라서 본 연구에서는 소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 세척효율이 양호하다고 판단되는 계면활성제들을 선별 적용하면서 계면활성제의 혼합 조건에 따른 세척효율의 상승효과를 검토하고 토양세척에 적합한 혼합 계면활성제의 혼합비를 구하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 사용토양

토양은 서울특별시 도봉구에 위치한 녹천역 부근의 야산에서 채취하였고, 큰 입경의 토양을 제거하기 위하여 채취한 토양중 #4체(4.75 mm)를 통과하는 토양만을 사용하여 실험하였다. 토양화학분석법(농업기술연구소, 1988)에 제시된 방법에 의하여 토양의 pH를 측정된 결과 약 4.4였다.

사용된 토양의 particle density는 2.48 g/cm<sup>3</sup>, bulk density는 1.43 g/cm<sup>3</sup>, 공극률은 약 0.43이다. 토양입자의 유효경(effective size)은 0.18 mm이고 균등계수(uniformity coefficient)는 8.89이다. 토양의 유기물질 함량은 600°C 전기로를 사용하여 volatile solids(VS)를 측정하였는데 1.6%(중량비)이었다. 양이온 치환용량(cation exchange capacity, CEC)은 USEPA Method 9080(USEPA, 1986)을 이용하여 측정된 결과, 4.08 meq/100g이었다.

#### 대상 유기오염물질

여러가지 유기화합물에 의해 토양이 오염되어 있는 경우, 휘발성이 강한 저분자량의 지방족 및 방향족 화합물은 휘발되어 대기중으로 방출되므로 토양으로부터 비교적 손쉽게 제거될 수 있다. 또한 토양증기추출법 등을 사용하면 토양으로부터의 제거를 가속화시킬 수 있다. 그러나 탄소수가 10개 이상인 지방족 화합물이나 phenyl기가 2개 이상인 방향족 화합물은 분자량이 크고 증기압이 낮아 휘발성에만 의존하여서는 토양으로부터 효율적으로 제거될 수 없다. 또한 이러한 물질들은 저분자량의 지방족 및 방향족 화합물에 비해 토양미생물에 의한 생분해성이 낮으므로 직접 bioremediation 기법을 적용하기에는 곤란한 점이 있다.

따라서 본 연구에서는 산업체에서 많이 사용되고 있으며, 유류 등의 유출로 인해 오염될 가능성이 많다고 판단되는 물질중

휘발성 및 생분해성이 비교적 낮은 지방족의 n-dodecane을 대상 유기오염물질로 선정하였다. 선정된 오염물질의 일반적인 특성과 gas chromatography 분석조건은 Table 1 및 2와 같다.

#### 대상 계면활성제의 선별

본 실험에서는 토양과 결합될 우려가 적은 비이온계 계면활성제중 독성이 거의 없으며 국내에서 대량 생산되어 수급이 원활한 계면활성제를 선별하여 실험하였으며, 음이온계 계면활성제인 surfonic acid salt계 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 생물계면활성제인 sophorolipid도 적용하였다(Table 3).

#### 회분식 토양세척실험

대상 오염물질에 의해 오염된 토양은 다음과 같은 방법을 사용하여 인공적으로 제조하였다. 건조시킨 토양을 필요한 양만큼 용기에 넣고 n-hexane에 용해시킨 정량의 유기오염물질을 주입한 후, 충분히 섞이도록 회전혼합장치를 이용하여 2일간 교반하였다. 대상 오염물질로 오염시킨 토양의 초기 농도는 n-dodecane 4,000 mg/kg dry soil이었다. 토양으로부터 n-dodecane을 추출하여 초기 농도를 측정하기 위해 용매인 n-hexane을 최적 진탕비(토양의 무게 : 용매의 부피)인 1:4로 적용하여 30분간 sonication시킨 후 GC로 분석하였다.

**혼합 계면활성제 선정 실험** : 본 실험에서는 서로 다른 특성을 지닌 계면활성제들의 조합을 통해 단독으로 적용될 때보다 소수성 유기오염물질에 대한 세척효율이 향상되는 혼합 계면활성제를 조제하기 위하여, 계면활성제 종류에 따른 세척 영향을 우선적으로 고찰한 후 혼합되는 계면활성제의 종류, 혼합비, 총 적용농도의 변화에 따른 영향을 살펴 봄으로써 혼합 계면활성

**Table 2.** The analytical conditions by gas chromatography of target organic contaminant

GC Model	HP 5890II
Column	HP-1
Injection Mode	split
Injection Temperature [°C]	220
Detector Temperature [°C]	250
Carrier Gas	N <sub>2</sub>
Flow Rate [ml/min]	5
Detector	FID
Injection Volume [μl]	1
Split Ratio	7.8

**Table 3.** Surfactants tested in this study

Commercial Name	Name	Molecular Formular (Avg.)	Avg. MW	*HLB
OA-5	polyoxyethylene oleyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> H	502	8.6
OA-9		C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>9</sub> H	678	11.5
OA-14		C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>14</sub> H	898	13.6
SDS	sodium dodecyl sulfate	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OSO <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>	288	
Biosurfactant	sophorolipid	-	688	8~13

\*HLB : hydrophile-liphophile balance

**Table 1.** The properties of target organic contaminant

Characteristic	Compound	n-dodecane
Classification		aliphatic
Structure		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>
Molecular Weight		170.34
Melting Point (°C)		-9.6
Boiling Point (°C)		216.3
Density		0.7487

제 적용시 필요한 기초 운전조건을 도출하고자 하였다.

① 혼합 계면활성제 실험 I

혼합 계면활성제의 조제를 위한 혼합비 및 총 적용농도 선정에 앞서 혼합할 계면활성제들에 대한 선별이 매우 중요하다. OA-5, OA-9, OA-14, sophorolipid 중 세척효율이 좋은 OA-9를 3%(중량비)(최상일 외, 1997)로 고정하고, 여타 계면활성제는 0.5, 1, 2, 3%(중량비)로 각각 변경하며 혼합하여 적용하였으며 계면활성제 용액은 최적의 진탕비(토양의 무게 : 계면활성제 용액의 부피)인 1:5(최상일 외, 1997)로 고정하였다. 토양시료는 전체 오염토양중 #12체(1.7 mm) 이하의 토양만을 사용하여 불균일한 입경분포를 최소화함으로써 혼합 계면활성제에 의한 영향을 보다 정밀히 관찰하고자 하였다.

② 혼합 계면활성제 실험 II

효율이 뛰어난 혼합 계면활성제를 제조하기 위하여 음이온계 계면활성제인 SDS 1%(중량비)에 비이온계 계면활성제인 OA-5, OA-9, OA-14와 sophorolipid를 각각 0.5, 1, 2, 3%(중량비)로 혼합하고 진탕비를 1:5로 고정하여 실험하였다. 혼합 계면활성제 실험 I에서와 같이 전체 오염토양중 #12체 이하의 토양만을 사용하였다.

③ 혼합 계면활성제 실험 III

적용된 polyoxyethylene oleyl ester계 계면활성제중 HLB값이 가장 낮은 OA-5와 가장 높은 OA-14를 혼합하여 적용하였다. 혼합 계면활성제 용액의 전체 농도를 5%(중량비)로 하였으며, 혼합비(OA-5가 차지하는 농도 %/OA-14가 차지하는 농도 %)를 각각 0%/5%, 1%/4%, 2%/3%, 3%/2%, 4%/1%, 5%/0%로 변경·적용하였으며 진탕비는 1:5로 하였다.

④ 혼합 계면활성제 실험 IV

혼합 계면활성제 실험 II에서 가장 효율이 양호했던 비이온계 계면활성제인 OA-5와 음이온계 계면활성제인 SDS가 혼합된 혼합 계면활성제에 대한 최적의 혼합비를 찾기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다. 혼합 계면활성제 용액의 전체 농도를 3%(중량비)로 하였으며, 혼합비(SDS가 차지하는 농도 %/OA-5가 차지하는 농도 %)를 각각 0%/3%, 0.6%/2.4%, 1.2%/1.8%, 1.8%/1.2%, 2.4%/0.6%, 3.0%/0%로 변경·적용하였으며, 진탕비는 1:5로 하였다.

세척시간에 의한 영향 : 혼합 계면활성제 실험에서 세척효율이 양호했던 혼합 계면활성제인 OA-5/OA-14(1.5%/1.5%)와 단독 계면활성제 OA-9와 OA-14에 대하여 비교 목적상 3%(중량비)를 적용하여 kinetic study를 실시하였다. 진탕비는 1:5로 하였다.

혼합 계면활성제 용액의 농도에 의한 영향 : 앞의 실험에서 얻어진 최적 조성인 OA-5/OA-14(1:1) 및 SDS/OA-5(1:1) 용액에 대하여 전체 농도를 1, 2, 3, 4, 5%로 변경·적용하며 최적의 총 적용농도를 구하고자 하였다. 진탕비는 1:5로 하였다.

결과 및 고찰

혼합 계면활성제 선정

혼합 계면활성제 I : 비이온계 계면활성제는 HLB(hydrophilic-lipophile balance)값이 낮을수록 오염물질에 대한 MSR(molar

solubility ratio)값이 증가하게 된다. 하지만 HLB값이 너무 낮게 되면, 계면활성제 자체가 강력한 소수성을 갖게 되므로 토양 세척시 토양에 흡착되는 경향이 증가하게 되어 토양에 결합된 오염물질을 탈착시켜 수중에 용해시킬 수 있는 능력이 저하된다. HLB값이 여타 계면활성제에 비해 상대적으로 낮은 OA-5의 경우, 토양세척시 토양이 쉽게 가라앉는 현상과 함께 아주 낮은 세척효과를 보였다(최상일 외, 1997). 한편 OA-9와 OA-14의 경우, HLB값이 각각 11.5와 13.6으로 OA-14가 보다 높은 친수성을 갖지만 소수성 유기오염물질에 대한 용해도 지표인 MSR값이 OA-9에 비해 상대적으로 작아 OA-9 보다 낮은 세척효과를 나타냈다(최상일 외, 1997). 따라서 계면활성제의 특성중 친수성 및 소수성에 대한 지표인 HLB값과 오염토양에 대한 세척능력간의 관계에 대한 충분한 고찰이 필요하며, 본 실험에서는 오염토양 세척에 적합한 HLB값을 지닌 혼합 계면활성제를 조제하기 위하여 HLB값이 서로 다른 계면활성제를 혼합하며 세척실험을 실시하였다.

OA계열중 물에 대한 자체 용해도가 충분하면서도 소수성 유기 오염물질에 대한 용해능력이 양호한 HLB값을 갖는 계면활성제인 OA-9에 여타 계면활성제가 혼합되는 경우 나타날 수 있는 영향을 살펴보기 위하여 OA-9 용액의 농도를 3%로 고정하고 여타 계면활성제 OA-5, OA-14, sophorolipid를 각각 0.5, 1, 2, 3%로 첨가하며 토양세척 실험을 실시하였다.

Figure 1에서 볼 수 있듯이 첨가되는 계면활성제 용액의 농도가 증가될수록 세척효율은 오히려 감소되는 경향을 대부분 보였다. OA-5나 sophorolipid는 OA-9에 0.5%만 첨가되더라도 OA-9 단독 적용시 보다 세척효율이 약 15~20% 감소되며, 그 이상의 농도로 첨가되는 경우에도 세척효율은 거의 변화가 없었다. 이러한 현상은 단독으로 쓰일 때 HLB값이 낮아 토양이 쉽게 가라앉는 현상을 보였던 OA-5나 sophorolipid가 최적의 HLB값을 갖는 OA-9에 첨가되면 혼합 계면활성제의 HLB값이 감소하게 되어 앞에서 언급한 바와 같이 토양에 흡착되는 계면활성제가 많아지므로 세척효율이 저하되는 것으로 보인다. 하지만 OA-5나 sophorolipid의 혼합되는 농도가 1% 이상으로 중

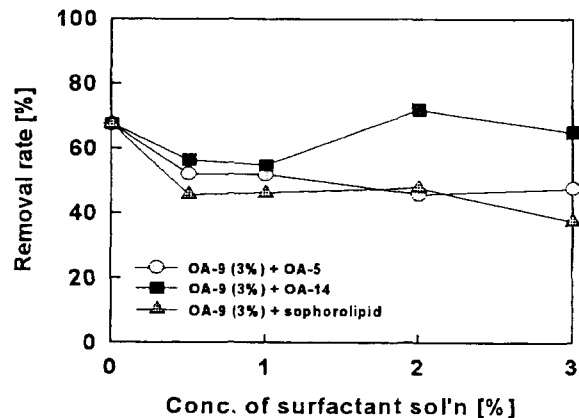


Figure 1. Mixed surfactant system I (n-dodecane 4,000 mg/kg dry soil, dilution ratio = 1:5, conc. of surfactant solution added = 0.5, 1, 2, 3%, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C).

가될 때 세척효율의 저하 추세가 완만해진 원인은 HLB값의 감소와 총 적용농도의 증가가 세척효율에 복합적으로 작용하는데 기인한 것으로 HLB값의 감소는 세척효율의 저하요인으로, 총 적용농도의 증가는 세척효율의 상승요인으로 작용하는 것으로 판단된다. 전반적으로 총 적용농도의 증가에 따라 세척효율이 저하되는 현상으로 보아 HLB값의 감소에 의한 세척효율의 저하현상이 다소 크게 작용한 것으로 추측된다.

OA-14는 1%까지 혼합시 OA-9 단독 적용시 보다 13% 정도 낮은 세척효율을 보이다가 2~3%를 혼합할 때는 단독 적용시와 비슷한 세척효율을 나타냈다. 이는 OA-9에 OA-14가 섞이면서 혼합 계면활성제의 HLB값이 약간 상승하게 됨에 따라 소수성 유기오염물질에 대한 용해도가 감소하므로 세척효율의 저하를 보였지만, 혼합 계면활성제 총 적용농도의 증가에 따른 세척효율의 상승이 보다 크게 작용하여 세척효율이 다시 약간 증가되는 것으로 보인다.

**혼합 계면활성제 II :** Figure 2는 음이온계 계면활성제인 SDS 1% 용액에 여타 계면활성제를 각각 0.5, 1, 2, 3%로 첨가하는 경우의 세척효율 변화를 나타낸다. OA-5는 다른 계면활성제에 비해 SDS와 섞일 때 가장 좋은 세척효율을 보이고 있으며, 2% 첨가시 최대 93% 정도의 세척효율을 얻을 수 있었다. Polyoxyethylene oleyl ester계열인 OA-5, 9, 14는 첨가되는 농도가 증가함에 따라 세척효율이 전반적으로 증가되나 생물 계면활성제인 sophorolipid는 첨가되는 농도가 증가함에 따라 오히려 감소되는 추세를 보였다. 일반적으로 음이온계와 비이온계 계면활성제의 결합에 의한 소수성 유기오염물질에 대한 용해력 상승효과는 미셀의 크기와 안정도, 두가지 측면에서 설명할 수 있는데 이는 다음과 같다. 첫째, 음전하를 띠는 음이온계 계면활성제의 단량체 사이에 비이온계 계면활성제의 단량체가 끼게 되면 단량체 사이의 반발력이 감소됨으로써 미셀의 크기와 응집체수가 커져 소수성 유기오염물질에 대한 용해력이 증가하게 된다(Graciaa *et al.*, 1992). 둘째, 미셀의 안정성이 적은 비이온계 계면활성제의 단량체 사이에 음이온계 계면활성제의 단량체가 끼게 되면 미셀과 미셀끼리의 반발력이 작용하게 되

어 동적으로 안정한 미셀을 형성하게 되므로 소수성 유기오염 물질에 대한 용해도는 증가한다. 따라서 전체적인 용해도 증가 요인은 크게 미셀의 크기 증가와 안정도 증가가 복합적으로 작용하는데 기인하는 것으로 판단된다(Nishikido, 1990). 그리고 비이온계와 음이온계 계면활성제에 의해 형성되는 혼합 계면활성제의 미셀 크기와 안정도는 상호 밀접한 관계를 갖게 되며 이는 다음과 같다. 음이온계 계면활성제에 혼합되는 비이온계 계면활성제의 혼합비가 증가될수록 미셀의 크기는 증가하지만 안정도는 떨어지고, 혼합비가 감소될수록 미셀의 안정도는 증가하지만 미셀의 크기가 감소하게 된다. 따라서 이러한 두가지 측면의 용해도 상승 요인을 충족시킬 수 있는 음이온계와 비이온계 계면활성제의 혼합비를 찾는 작업은 매우 중요하다 할 수 있다. SDS 1%에 OA계열 계면활성제가 3% 농도로 첨가될 경우 전반적으로 다시 세척효율이 감소하는 현상이 나타났는데 이는 혼합 계면활성제에 의해 형성된 미셀의 안정도가 OA계열 계면활성제가 2%의 농도로 혼합될 때에 비해 떨어져 나타난 결과로 추측된다.

**혼합 계면활성제 III :** 계면활성제에 의해 형성되는 미셀은 동적 평형을 이루며 구성되기 때문에 미셀의 구조적 안정성은 세척효율에 크게 영향을 미치는 변수 중의 하나이다. HLB값이 상이한 비이온계 계면활성제끼리 결합할 경우, 혼합되는 계면활성제 단량체 head 부분의 크기가 서로 다르기 때문에 미셀의 구조가 보다 촘촘하게 형성되어 안정하게 되므로 소수성 유기오염물질을 보다 많이 미셀 내부에 용해시킬 수 있게 된다(이옥섭, 1992).

Polyoxyethylene oleyl ester계 계면활성제중 HLB값이 가장 낮은 OA-5와 가장 높은 OA-14를 섞어 혼합 계면활성제를 만들고 총 적용농도를 5%로 유지하되 혼합비를 달리하면서 세척효율에 미치는 영향을 검토하였다. OA-5의 혼합비가 20%에서 40%로 증가될 때 세척효율이 급격히 상승되었으며 혼합비가 40~60%일 때 약 83%의 최대 세척효율을 얻을 수 있었다(Figure 3). 따라서 OA-5와 OA-14를 사용하는 혼합 계면활성제를 적용하고자 할 때는 1:1의 비율로 혼합하는 것이 바람직하다고 판단된다.

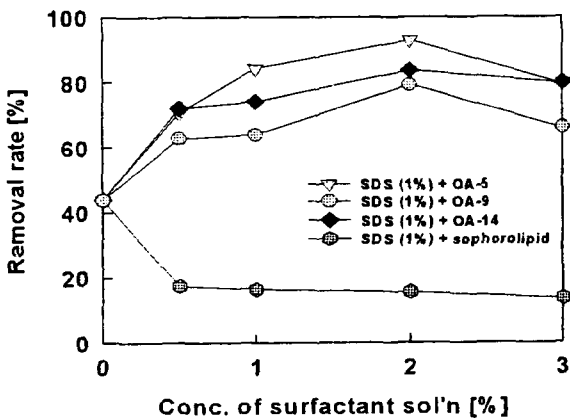


Figure 2. Mixed surfactant system II (n-dodecane 4,000 mg/kg dry soil, dilution ratio = 1:5, conc. of surfactant solution added = 0.5, 1, 2, 3%, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C).

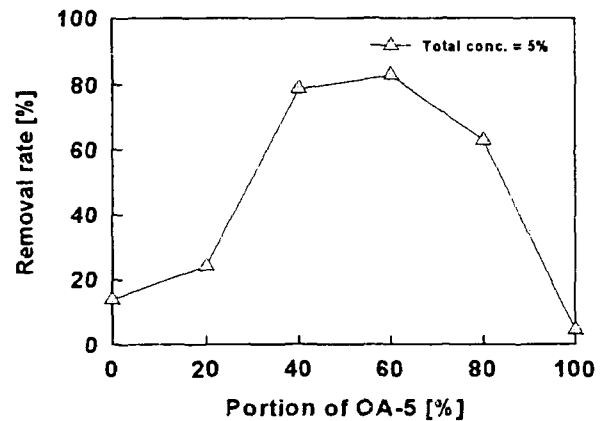


Figure 3. Mixed surfactant system III (n-dodecane 4,000 mg/kg dry soil, OA-5+OA-14 = 5%, dilution ratio = 1:5, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C).

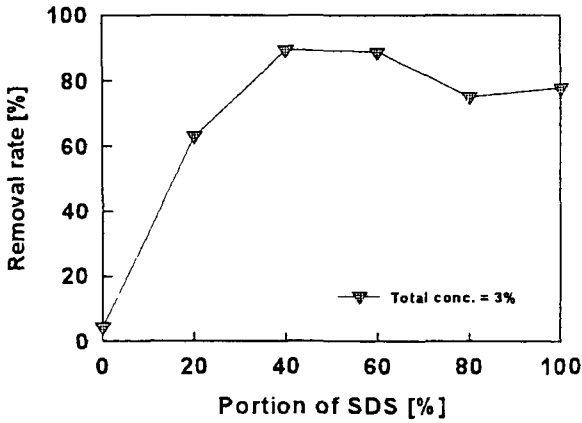


Figure 4. Mixed surfactant system IV (n-dodecane 4,000 mg/kg dry soil, SDS+OA-5 = 3%, dilution ratio = 1:5, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C).

혼합 계면활성제 IV : 혼합 계면활성제 실험II 결과, 가장 양호한 세척효율을 보인 SDS와 OA-5의 혼합비를 달리하며 총 적용농도 3% 혼합 계면활성제를 만들어 토양세척 실험에 적용한 결과는 Figure 4와 같다. 첨가되는 SDS의 혼합비가 40~60%일 때 세척효율은 약 90%까지 증가되며, 그 이상으로 혼합비를 증가시키는 경우에는 오히려 세척효율이 이보다 약 10%가량 감소하는 경향을 나타냈다. 즉, SDS의 농도에 따라 제거효율이 큰 영향을 받게 되며, SDS를 전체 혼합비(3%)의 50% 즉 중량비로 1.5% 섞고 나머지는 polyoxyethylene oleyl ester계인 OA-5를 1.5%(중량비) 섞는 혼합 계면활성제를 사용하는 것이 보다 높은 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 일반적으로 비이온계 계면활성제는 음이온계 계면활성제인 SDS에 비해 토양미생물에 대한 독성이 적고 생분해성이 높기 때문에(Hurter *et al.*, 1990) SDS를 단독으로 적용하기 보다는 비이온계 계면활성제를 최적의 농도비로 첨가하여 적용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

세척시간에 의한 영향

OA-14, OA-9 및 OA-5/OA-14(1:1)를 3% 농도로 적용시 약 2시간 동안은 급격히 세척이 진행되나 그 이후부터는 세척효율의 변화가 매우 작음을 알 수 있다(Figure 5). 따라서 세척작업의 효율 측면에서 2시간 동안 운전을 한다면 OA-14(3%), OA-9(3%), OA-5/OA-14(1.5%/1.5%)가 각각 약 20, 60, 64% 정도의 세척효율을 나타낸다.

혼합 계면활성제 용액의 농도에 의한 영향

혼합 계면활성제 OA-5/OA-14 및 SDS/OA-5를 1:1로 적용하되 최적의 총 적용농도를 결정하기 위하여 1~5%로 농도를 변화시키면서 세척효율을 살펴본 결과, 혼합 계면활성제 SDS/OA-5는 총 적용농도가 4%까지 증가되기까지는 세척효율이 향상되며 총 적용농도가 4%(SDS 2%+OA-5 2%)일 때 최대 95%까지의 세척효율 나타내나, 5%가 되면서 오히려 최대효율에 비해 20% 정도 감소되는 경향을 보였다. OA-5/OA-14의 경우는 전체 농도가 증가됨에 따라 세척효율이 전반적으로 향상되며 5%

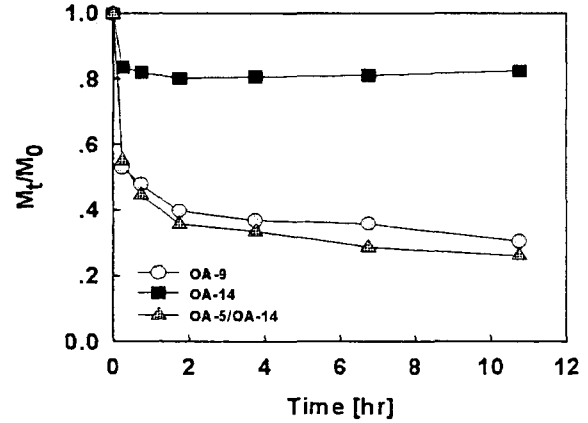


Figure 5. Remaining mass ratio vs. time (n-dodecane 4,000 mg/kg dry soil, dilution ratio = 1:5, conc. of surfactant solution applied = 3 %, temperature = 25°C).

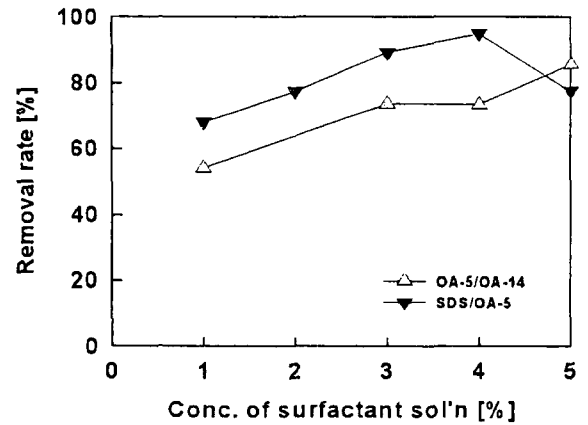


Figure 6. Percent removed vs. concentration of mixed surfactant solution (n-dodecane 4,000 mg/kg dry soil, dilution ratio = 1:5, mixing ratio = 1:1, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C).

농도에서 86% 정도의 세척효율을 얻었다(Figure 6).

결론

1) 비이온계 계면활성제인 OA-9에 다른 계면활성제(OA-5, OA-14, sophorolipid)를 첨가하는 경우, 단독으로 쓰일 때보다도 낮은 세척효율을 대부분 보였다. 음이온계 계면활성제인 SDS에 생물 계면활성제인 sophorolipid를 첨가하는 경우, 첨가되는 농도가 커질수록 세척효율이 감소되나 비이온계 계면활성제인 polyoxyethylene oleyl ester계 OA-5, 9, 14를 섞을 때는 모두 증가하였다. 그중 SDS 1%에 OA-5 2%를 섞을 때 최대 93% 정도의 세척효율을 얻을 수 있었다. 이와 같은 계면활성제 종류별 혼합 실험을 실시함으로써 오염토양 세척에 적합한 혼합 계면활성제를 제조하기 위한 첨가 계면활성제의 종류를 선정할 수 있을 뿐만 아니라 혼합되는 계면활성제의 종류에 따른 세척영향을 각 특성별로 파악할 수 있을 것으로 판단된다.

2) 혼합비에 따른 실험으로 polyoxyethylene oleyl ester계 계

면활성제중 HLB값의 차이가 큰 OA-5와 OA-14를 섞을 경우 (혼합 계면활성제의 총 적용농도 5%), OA-5의 혼합비가 20%에서 40%로 증가될 때 세척효율이 급격히 증가하였으며 혼합비가 60%일 때 약 83%의 최대 세척효율을 얻을 수 있었다. 또한 SDS와 OA-5의 혼합비 실험(혼합 계면활성제의 총 적용농도 3%)에서는 SDS에 OA-5가 40~60% 첨가될 때 급격하게 세척효율이 향상되어 SDS 단독으로 쓰일 때보다 양호한 90% 정도의 세척효율을 보였다. 따라서 OA-5와 OA-14를 섞는 경우(혼합 계면활성제의 총 적용농도 5%)와 SDS와 OA-5를 섞는 경우(혼합 계면활성제의 총 적용농도 3%), 1:1의 비율로 혼합하는 것이 보다 높은 효율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

비이온계 계면활성제끼리 혼합시킨 혼합 계면활성제에서는 HLB값이 상이한 비이온계 계면활성제를 선정·혼합할 때 미셀의 구조적 안정도가 향상되어 세척효율이 상승되는 효과가 나타난다. 또한 비이온계와 음이온계 계면활성제에 의해 형성된 혼합 계면활성제의 경우, 미셀 크기와 안정도는 상호 밀접한 관계를 지니게 되는데 혼합되는 비이온계 계면활성제의 혼합비가 증가될수록 미셀의 크기는 증가하지만 안정도는 떨어지고, 비이온계 계면활성제의 혼합비가 감소될수록 미셀의 안정도는 증가되지만 미셀의 크기가 감소하게 된다. 따라서 이러한 두가지 측면의 용해도 상승요인을 충족시킬 수 있는 비이온계와 음이온계 계면활성제의 적절한 혼합비를 찾는 작업은 매우 중요하다.

3) 세척시간에 의한 세척효율의 변화를 살펴본 결과, 단독 계면활성제 OA-14, OA-9, 혼합 계면활성제 OA-5/OA-14(1:1)를 3% 농도로 적용시 약 2시간 동안은 급격히 세척이 진행되나 그 이후부터는 세척효율의 변화가 매우 작음을 알 수 있었으며, 2시간 동안 운전한다면 OA-14, OA-9, OA-5/OA-14가 각각 약 20, 60, 64% 정도의 세척효율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

4) 혼합 계면활성제 용액의 농도 변화 실험에서 혼합 계면활성제 OA-5/OA-14(1:1)의 경우, 총 적용농도가 5%일 때 최고 86%의 제거효율을 보였고, SDS/OA-5(1:1)의 경우 총 적용농도 4%까지는 세척효율이 증가하다 5%가 되면서 오히려 감소되며, 총 적용농도가 4%일 때 최고 95%의 세척효율을 보였다.

5) 본 실험에서와 같이 여러 가지 계면활성제들의 단계별 조합 실험을 통하여 단독 계면활성제 적용시에 비해 세척효율을 향상시킬 수 있을 뿐 만 아니라, 토양미생물에 대한 독성이 적고 경제적으로도 저렴한 혼합 계면활성제를 제조·적용함으로써 토양세척기법의 경제성 및 환경친화적 측면을 제고시킬 수 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 국가 선도기술 개발사업인 G7 project와 1997년도 광운대학교 교내 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

농업기술연구소, 1988, 토양화학분석법, p. 26-29.  
 이옥섭, 1992, 계면활성제의 기초작용(1), 제2회 정밀화학심포지움 (계면활성제의 기초작용), 33p.  
 최상일, 류두현, 장민, 1997, *Ex-situ* 토양세척기법에 의한 수소성 유기오염물질로 오염된 토양의 정화에 관한 연구, 한국토양환경학회지, 2(1).  
 Graciaa, A. P., Lachaise, J. and Schechter, R. S., 1992, The thermodynamics of mixed micelle formation, Surfactant Science Series (vol. 46), New York, Marcel Dekker, p. 63-97.  
 Hurter, P. N., Alexandridis, P. and Hatton, T. A., 1990, Solubilization in amphiphilic copolymer solutions, Surfactant Science Series (vol. 55), New York, Marcel Dekker, p. 191-235.  
 Nishikido, N., 1990, Solubilization in mixed micelles, Surfactant Science Series (vol. 55), New York, Marcel Dekker, p. 143-189.  
 U.S. EPA, 1986, Test Methods for evaluating solid waste: physical/chemical methods, Integrated Manual.  
 Ward, A. J., 1990, Kinetics of solubilization in surfactant-based systems, Surfactant Science Series (vol. 55), New York, Marcel Dekker, p. 237-273.