

토양에 흡착된 계면활성제가 유기오염물 제거에 미치는 영향

고 석 오, 유 희 찬

(주)대우 건설기술연구소 환경연구팀

Effects of Sorbed Surfactant on the Surfactant-Enhanced Removal of Hydrophobic Organic Contaminants

Seok-Oh Ko, Hee-Chan Yoo

Daewoo Institute of Construction Technology, Environmental Engineering Research Team

ABSTRACT

Partitioning of two hydrophobic organic compounds (HOCs), phenanthrene and naphthalene, to kaolinite and sorbed surfactants was studied to evaluate the feasibility of surfactant-enhanced remediation (SER) of contaminated subsurface systems. Sorbed surfactant partition coefficients, K_{ss} , showed a strong dependence on the surfactant sorption isotherms: at low sorbed surfactant levels K_{ss} values were at their highest and then decreased with increasing surfactant sorption densities. K_{ss} values for SDS were always larger than corresponding K_{mic} values. For Tween 80, however, K_{ss} values were higher than K_{mic} values only at the lower sorbed surfactant densities. HOC distribution between immobile and mobile phases varied with surfactant dose: distribution coefficients increased initially with increasing surfactant concentrations and then decreased at higher doses. This observation shows directly the competition between sorbed and micellar surfactants for HOC partitioning. Overall results of this study demonstrate that surfactant sorption to the solid phase can lead to increases in HOC retardation in some

SER applications. Therefore, before an SER process is selected, appropriate consideration of surfactant sorption and HOC partitioning to immobile versus mobile phases pertinent to a specific subsurface system must be contemplated.

Key words : Surfactant sorption, HOC partitioning to sorbed surfactants, HOC distribution coefficient

요 약 문

난분해성 유기물로 오염된 토양/지하수의 복원을 위하여 계면활성제를 이용 시 토양에 흡착된 계면활성제가 미치는 영향을 평가하기 위하여 소수성 유기물의 흡수현상을 시험하였다. 흡착된 계면활성제에 대한 유기오염물의 흡수계수(K_{ss})는 평형상태에서의 계면활성제 흡착곡선과 밀접한 관계를 이루었다. 즉, 낮은 농도의 흡착에 대한 K_{ss} 는 가장 큰 값을 보였고 흡착량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. SDS에 대한 K_{ss} 값은 미셀분배계수(K_{mic}) 보다 컸으며 Tween 80에 대해서는 가장 낮은 흡착농도에서의 K_{ss} 값을 제외하고 모든 농도 범위에서 K_{mic} 보다 큰 값을 보였다. 유기오염물의 분배계수 또한 계면활성제의 주입량에 따라 변하며 주입되는 계면활성제 농도가 증가할수록 증가하며 일정 농도 이상의 계면활성제 농도에서 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 미셀과 흡착된 상태의 계면활성제 사이에서 오염물 흡수를 위한 상호경쟁에 기인되는 것으로 판단된다. 결론적으로 토양에의 계면활성제 흡착은 유기오염물의 지체현상을 증가시키는 역할을 하여 계면활성제를 이용한 유기오염물 제거 시 저해영향을 미치므로 각 오염부지의 특성별로 유기오염물의 분포를 계면활성제 주입량의 함수로써 평가하는 단계가 선행되어야 한다.

주제어 : 계면활성제 흡착, 흡착된 계면활성제로의 유기오염물 흡수, 오염물 분배계수

1. 서 론

난분해성 유기물로 오염된 토양/지하수의 복원을 위하여 기존의 Pump-and-Treat 방법외에 최근에는 친수성과 소수성의 성질을 동시에 가진 계면활성제를 이용, 유기오염물의 용해도를 증가 시킴으로써 제거효율을 증가 시키는 공법이 제시되었고 경제적, 기술적으로 타당성 있는 결과가 보고되고 있다¹⁾. 즉, 오염된 토양/지하수에 주입되는 계면활성제 농도가 미셀임계농도 (critical micelle concentration, cmc) 이상일 경우 수용액상에 미

셀이 형성되며 유기오염물은 미셀내로 다량 흡수되어 제거된다.

지표 밑으로 주입된 계면활성제는 토양 표면에 흡착되어 미셀과 유사한 물리화학적 특성을 가진 admicelle이라 불리는 응결체를 형성하며 이들 또한 유기오염물을 흡수하는 능력을 보인다²⁾. 계면활성제 흡착 시에는 일반적으로 수개의 힘들 (전기화학적력, 수소결합력, van der Waals 등)들이 작용하며³⁾ 이들은 수중의 화학 조건에 영향을 받게 된다. 따라서, 흡착된 계면활성제의 형성과 응결체 구조 또한 화학 조건에 따라 달라지게 된다. 유기

오염물의 분포는 계면활성제가 수용액 및 토양에 어떻게 분포되는가에 따라 크게 좌우되므로 효과적인 유기오염물 제거를 위하여 화학조건별 계면활성제의 흡착에 대한 연구가 필요하다.

계면활성제의 토양표면에서의 흡착에 대한 많은 연구가 되어왔으며 Liu³⁾ 등은 비이온성 계면활성제의 흡착은 미셀임계농도에 의존한다는 결과를 얻었다. Fuerstenau와 Wakamatsu⁴⁾ 은 음이온성 계면활성제인 SDS의 알루미늄 표면에서의 등온 흡착곡선을 구하였으며 그 흡착영역을 크게 네개로 나누었다. 계면활성제의 이온성 그룹과 전하를 띤 고체 표면과의 전기 화학적 반응에 의해 형성된 초기의 흡착영역은 점차로 수용액내의 계면활성제와 기존에 흡착된 계면활성제 사이의 소수성 반응에 의해 흡착 영역이 바뀌어 간다. Holsen등⁵⁾ 은 고체상에 흡착된 계면활성제 (SDS)로의 유기오염물의 흡수현상을 연구하였으며 흡착된 계면활성제 양과 흡수된 유기오염물 사이의 선형 관계식을 얻었으며 흡착된 SDS가 소수성 유기물의 흡수에 주요 역할을 함을 보고하였다. Sun 등⁶⁾ 은 실트성 토양에 흡착된 비이온성 계면활성제 (Triton X-100)로의 소수성 유기오염물의 흡수 현상에 대한 실험을 실시하였으며 오염물의 이동상 (mobile phase)과 부동상 (immobile phase)사이의 분배 계수를 분석하여 계면활성제가 흡착된 토양이 흡착되지 않은 토양에 비해 유기오염물의 흡수능력이 뛰어나다는 결과를 얻었다. 또한 계면활성제의 농도가 cmc 이상으로 증가함에 따라 수용액상의 미셀은 흡착된 계면활성제와 유기오염물의 흡수를 위해 서로 경쟁하기 시작하여 결국 분배계수가 감소한다는 연구결과를 얻었다.

일반적으로 계면활성제의 흡착은 주입된 계면활성제의 농도가 cmc에 도달됨에 따라 최대를 보이며 그 후는 일정한 흡착량을 보이는 것으로 생각되어 왔다. 그 이유는 cmc농도 이상으로 추가된 계면활성제는 흡착되지 않고 전부 수용액상의 미셀로

존재하기 때문이다. 그러나 계면활성제 종류, 토양 및 환경조건에 따라 추가적인 계면활성제의 흡착이 계속 일어날 경우에는 목표포 정한 유기오염물의 제거율을 얻기 위하여 더 많은 양의 계면활성제를 주입을 필요로 하게 된다. 그러므로 계면활성제를 이용하여 유기오염물의 제거 시 오염현장의 조건에 따른 계면활성제의 흡착 특성에 대한 이해와 그에 따른 정량화 작업이 필요하다.

본 연구의 목적은 (1) 토양으로의 이온성 및 비이온성 계면활성제의 흡착 특성을 연구, (2) 흡착된 계면활성제에 대한 소수성 유기오염물의 흡수현상을 평가하여 (3) 제거 대상인 유기오염물에 대하여 흡착된 계면활성제와 수용액상의 미셀사이의 전체적인 분배 계수를 계면활성제 투입량의 함수로서 얻는 것이다. 본 연구의 결과를 이용하여 유기오염물의 흡수에 대한 흡착된 계면활성제의 역할을 규명할 뿐 아니라 계면활성제를 이용한 유기오염물 제거 공법을 실제 현장에 적용 시 계면활성제 투입량별 제거효율을 평가할 수 있다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 재료

소수성 유기오염물로서는 phenanthrene (Aldrich, 99.5+% pure) 과 naphthalene (Aldrich, 99+% pure)을 사용하였다. 고농도의 유기오염물을 메탄올 (EM Science, HPLC 등급) 내에 만든 후 광화학적 분해나 휘발로 인한 손실을 최소화하기 위해 적갈색 병에 4℃의 암실에 보관하였다.

계면활성제로는 음이온계인 sodium dodecyl sulfate (SDS) (Sigma, 99.5+% purity) 와 비이온계인 polyoxyethylene (POE) (20) sorbitan monooleate (trade name : Tween 80) (Aldrich, no purity was reported) 를 사

Table 1. Selected properties of the HOCs and surfactants used in this study ^a.

Compound	Formula	MW	Solubility in distilled water	LogK _{ow}	CMC ^b
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.23	7.2 (μM)	4.57	—
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.17	240 (μM)	3.36	—
SDS	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	288.38	Complete	—	1.5 mM
Tween 80	C ₁₈ S ₆ E ₂₀	1310	Complete	—	9.92 μM

^a Surfactant data from supplier unless noted. ^a Ref. 8, ^b 0.1M NaCl

용하였다. 식품 첨가제로 사용되는 Tween 80는 독성이 거의 없고 생물학적으로 분해가 용이하여 많은 유기오염물 제거에 적합한 계면활성제로 제안되어 왔다⁷⁾. 유기오염물과 계면활성제의 특성은 Table 1에 잘 나타나있다.

본 연구에 사용된 토양은 kaolinite (Sigma)으로서 별도의 추가 처리 없이 사용하였다. 이 토양은 비평창성의 1:1 구조를 갖는 토양으로서 BET 방법 (Quantasorb Jr. analyzer)으로 측정된 비표면적은 14.3 ((0.2) m²/g 이었다.

2.2 분석 방법

수용액상의 유기오염물 농도는 형광분광계를 이용하여 분석하였다. 사용된 excitation/emission 파장은 phenanthrene 과 naphthalene에 대하여 각각 250/364 and 278/322 이며 슬릿 폭은 Excitation측에 4nm, Emission측에 0.5nm로 맞추었다. 흡수도의 측정은 휴렛팩커드 8452A diode array spectrophotometer를 사용하였다. SDS분석을 위하여 자동 샘플러가 있는 총유기탄소 분석기 (Shimadzu Model 5050)를 사용하였으며 Tween 80는 흡광광도계를 이용하여 234nm에서 측정하였다.

2.3 계면활성제 흡착

계면활성제의 흡착율과 평형상태의 등은 흡착식을 결정하기 위하여 테프론 뚜껑이 있는 원심 분리용 튜브를 이용하여 배치식 실험을 실시하였다. 토양과 용액의 질량 비율은 1:10로 유지하였다. 정량한 토양을 함유한 튜브에 0.1M NaCl용액을 25mL 채운 다음 계면활성제를 농도가 영에서 cmc 농도 이상이 되도록 하여 주입하고 모든 시료의 pH와 NaCl 농도를 각각 4.6과 0.1M로 맞추고 후 평형에 도달할 때까지 회전식 텀블러를 이용하여 24시간 동안 혼합하였다. 7000rpm에서 30분 동안 원심분리기를 이용하여 고액 분리를 한 후 수용액내의 농도 분석을 위하여 상등액을 채취 (4mL) 하였다. 수용액내 SDS와 Tween 80농도 (S_{surf}, mM)는 각각 회석율을 고려하여 분석하였고 고체상내의 흡착된 계면활성제 양 (S_{sorb}, mmol/g)은 물질 수지식을 이용하여 계산하였다.

2.4 흡착된 계면활성제에의 유기오염물 흡수

테프론 뚜껑이 있는 원심분리용 튜브 (Corex, 25 mL)를 이용하여 배치식 평형시험을 실시하였고 오염물의 테프론에의 흡착으로 인한 손실을 방지하기 위하여 납 포일을 뚜껑내부에 사용하였다. 토양을 함유한 튜브에 0.1M NaCl용액을 계면활성제와 함께 더하여 계면활성제 흡착시험에서 쓰인 농도 및 조건을 동일하게 맞추었다. 계면활성제 흡착이 평형에 이르도록 24시간동안 텀블러에서 혼

합시킨 후 초기의 naphthalene과 phenanthrene 농도가 78 μM 와 4.49 μM 이 되도록 오염물을 더 하였다. 3일동안 더 혼합 시킨 후 30분간 7000rpm으로 원심 분리하여 상등액의 일정량 (3mL)내의 오염물 농도를 형광법으로 분석하였다. 흡착된 계면활성제에 흡수된 오염물의 양은 물질 수지식에 의하여 결정하였다. 상기 실험조건 (고정된 유기오염물 농도와 다양한 계면활성제 농도)와 달리 유기오염물 농도를 달리하여 흡착된 계면활성제로의 평형곡선을 얻기 위한 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면활성제 흡착

계면활성제의 흡착은 매우 빠르게 일어나 6시간 이내에 평형에 도달되었다. 고형물과 용액비에 대한 흡착의 영향은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 미미하였다. 평형시 SDS의 흡착곡선은 S형의 모양을 보이며 크게 세개의 영역을 보이고 있다. 첫번째 영역은 토양표면과 SDS의 음이온 그룹들과의 전기학적 척력에 의해 흡착이 방해되고 주로 소수성을 띠는 토양의 표면과 SDS의 꼬리부분과의 흡착이 일어나고 있다. 두번째 영역에서는 표면에서의 SDS간의 소수성 상호결합에 의한 admicelle의 형성으로 인해 높은 기율기의 흡착 곡선을 보이며 세번째 영역에서는 흡착된 SDS의 이온성 그룹간의 척력 또는 표면의 흡착 가능한 위치의 포화등의 영향으로 인하여 흡착은 둔화됨을 보이고 있다. 즉, 흡착은 SDS의 cmc값 근처에서 둔화되며 cmc이상에서 흡착되는 SDS의 양은 일정하게 된다.

Tween 80흡착 또한 Fig. 1에서와 같이 비선형적인 S형 곡선을 보이지만 SDS와 달리 대부분의 흡착은 cmc값 이상에서 일어났다. Pennell등⁷⁾은 유기물 함량이 적은 모래에 Tween 80에 대하여

Langmuir형태의 곡선을 얻었고 cmc값 이상에서의 최대흡착 결과를 보고하였다. Liu등⁸⁾은 0.96%의 유기함량을 가진 토양에 대한 비이온성 계면활성제 흡착을 연구하여 Freundlich 형태의 곡선을 얻었고 cmc값 근처에서의 최대 흡착량을 얻었다. 본 연구에서 얻어진 Tween 80의 흡착은 오직 한 점만이 cmc값 이하에 있고 나머지는 모두 cmc값 이상에서 흡착이 일어남을 보여주고 있다. SDS 흡착과 유사하게 Tween 80 매우 낮은 흡착량을 보이는 흡착영역은 단지 흡착표면과 흡착 물질간의 반응에 의해 일어나며 급격한 기율기의 흡착 영역은 이미 흡착된 계면활성제와 수용액중의 분자간의 소수성 반응에 의해 형성되는 admicelle을 형성하기 때문이라 생각된다.

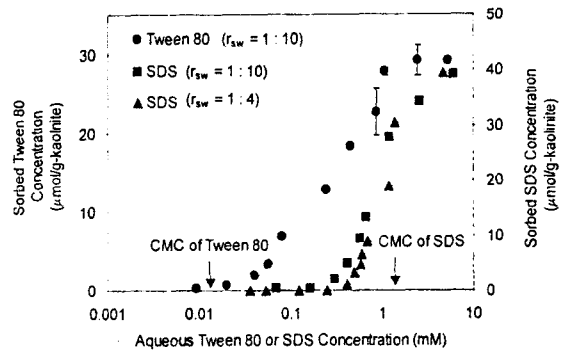


Fig. 1. Surfactant sorption isotherms on kaolinite (pH = 4.6, ionic strength = 0.1 M). Kaolinite concentrations were 100 g/L (SDS, Tween 80) or 250 g/L (SDS)

3.2 흡착된 계면활성제에의 유기오염물 흡수

흡착된 계면활성제로의 유기오염물 흡수반응은 48시간 이내에 평형에 도달하였고 Fig. 2에는 유기오염물의 흡수평형곡선이 계면활성제의 농도 함수로 나타나있다. 이들 평형곡선의 선형도는

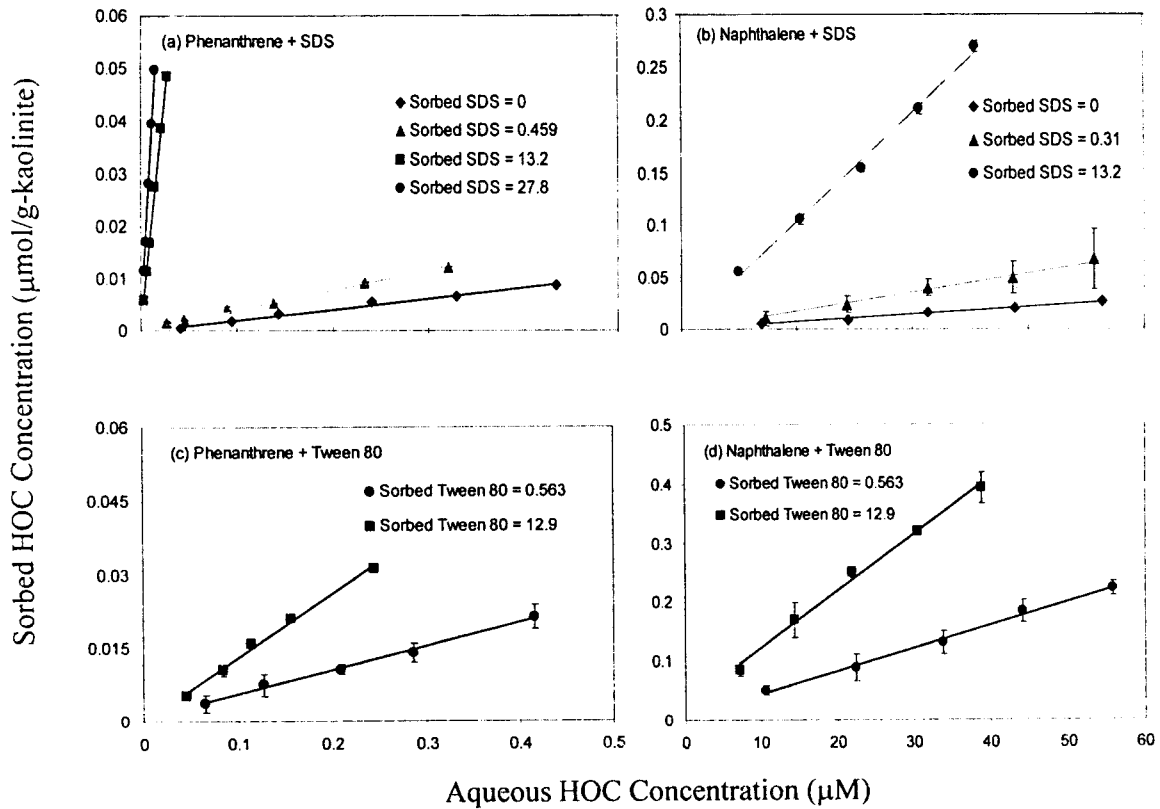


Fig. 2. HOC sorption isotherms on kaolinite with varying amounts of sorbed surfactant (units of mmol/g-kaolinite). (a) Phenanthrene - SDS. (b) Naphthalene - SDS. (c) Phenanthrene - Tween 80. (d) Naphthalene - Tween 80.

Freundlich와 선형 모델에 의하여 분석하였고 Fig. 2와 Table 2로부터 Freundlich식에서의 n 값은 phenanthrene과 naphthalene에 대하여 각각 0.93 ~ 1.08, 1.03 ~ 1.12 사이의 값을 보여 흡착된 SDS와 Tween 80로의 오염물 흡수현상이 선형의 특성을 보임을 알 수 있다. 토양 표면에 흡착된 계면활성제의 양이 증가할수록 고체상에 존재하는 phenanthrene과 naphthalene의 총량 또한 증가되었다. 그러나 흡착된 계면활성제 양으로 나

누어 계산된 흡수계수 (normalized partition coefficient)는 흡착된 계면활성제 양이 증가할수록 감소하였다. 이러한 결과는 흡착된 계면활성제의 유기오염물 흡수능력이 동일하지 않음을 나타내며 이는 흡착된 계면활성제의 농도에 따른 층(layer)의 종류, 두께 및 구조상의 차이에 기인된 것이라 판단된다. 보다 자세한 내용은 문헌에 잘 나와있다⁸⁾.

유기물로 오염된 토양의 복구를 위한 계면활성

제 사용 효과는 유기오염물이 각각 부동상 (immobile phase) 과 이동상 (mobile phase)에 얼마나 분포되어 있는가에 따라 결정되며 이는 일반적으로 분배계수 (K_D)로 표현된다. Fig. 3에는 고정된 유기오염물 농도를 주입시 각 상(phase)에서의 오염물 분포를 다양한 농도의 계면활성제의 함수로서 나타내었다. 수용액 중의 낮은 SDS농도에서 K_D 값들은 계면활성제 농도가 증가할수록 증가되며 이는 토양에 흡착된 SDS양이 이 영역에서 급격히 증가하며 흡착된 SDS가 유기오염물을 효과적으로 흡수하는 것에 기인됨으로 생각된다. 수용액상의 SDS농도가 cmc에 도달됨에 따라 토양에서의 SDS흡착은 Fig. 1에서와 같이 일정하게 되며 수용액중의 미셀은 흡착된 SDS (admicelle)와 오염물 흡수를 위한 상호경쟁을 시작하여 결국 K_D 값의 감소를 초래한다. Tween 80의 경우, 한 점만

을 제외하고 주입된 모든 농도가 cmc 이상이므로 유기오염물의 흡수현상은 흡착된 Tween 80과 미셀로 존재하는 Tween 80에 대하여 동시에 발생한다. 유기오염물에 대한 K_D 값은 초기의 낮은 Tween 80농도 조건에서 증가하게 되며 이는 흡착된 Tween 80가 미셀로 존재하는 Tween 80에 비하여 오염물 흡수능력이 크다는 것을 나타내고 있다. 주입되는 Tween 80 농도가 증가함에 따라 미셀 상태의 Tween 80양이 증가하는 반면에 흡착되어 있는 Tween 80의 양은 일정한 수준을 유지하기 때문에 유기오염물은 상대적으로 수용액상에 높은 분포도를 나타내며 결국 K_D 값은 감소하게 된다.

흡착된 계면활성제와 미셀로 존재하는 계면활성제가 동시에 존재할 경우 발생하는 유기오염물 흡수에 대한 본 연구 결과로부터 각 형태로 존재하는

Table 2. Parameters of the HOC Sorption Isotherms for Sorbed Surfactants ^a.

Phenanthrene	S_{sorb}^b ($\mu\text{mol/g}$)	Freundlich Model ^c				Linear Model ^d	
		N ^e	K_{ss} (M^{-1})	n	R ²	K_{ss} (M^{-1})	R ²
SDS	0.0	18	$0.002 \pm 2E-4$	0.996 ± 0.107	0.994	$0.21 \pm 5.77E-3$	0.986
	0.459	21	51503 ± 2540	0.972 ± 0.067	0.995	51111 ± 641	0.991
	13.2	18	13149 ± 1134	0.992 ± 0.029	0.999	13497 ± 584	0.999
	27.8	15	11480 ± 1229	0.992 ± 0.026	0.992	11934 ± 231	0.999
Tween 80	0.563	15	123027 ± 3844	1.083 ± 0.035	0.994	162885 ± 7994	0.992
	12.9	15	85113 ± 2201	0.932 ± 0.011	0.995	65228 ± 1477	0.994
Naphthalene							
SDS	0.0	15	$3.04E-4 \pm 8.3E-6$	1.091 ± 0.111	0.996	$3.64E-2 \pm 6.0E-4$	0.992
	0.31	15	2319 ± 229	1.121 ± 0.096	0.992	2932 ± 338	0.985
	13.2	15	367 ± 44	1.0325 ± 0.015	0.995	385 ± 8.7	0.996
Tween 80	0.563	15	8511 ± 841	1.091 ± 0.209	0.989	7304 ± 772	0.993
	12.9	15	1122 ± 104	1.107 ± 0.125	0.991	977 ± 68	0.982

^a From experiments using varying HOC concentrations and fixed sorbed surfactant concentrations (S_{sorb}). Values for K_{ss} and n are (SD. Ionic strength = 0.1M NaCl and pH = 4.6. ^b Maximum sorption plateau for SDS and Tween 80 of about 40 ($\mu\text{mol/g}$) and 29 ($\mu\text{mol/g}$), respectively. ^c Model parameters determined from nonlinear regression analysis of $q_{HOC} = K_{ss} C_{HOC}^n$. ^d Model parameters determined from linear regression analysis of $q_{HOC} = K_{ss} C_{HOC}$. ^e N, number of data points. ^f Values are K_{min} (L/g-kaolinite).

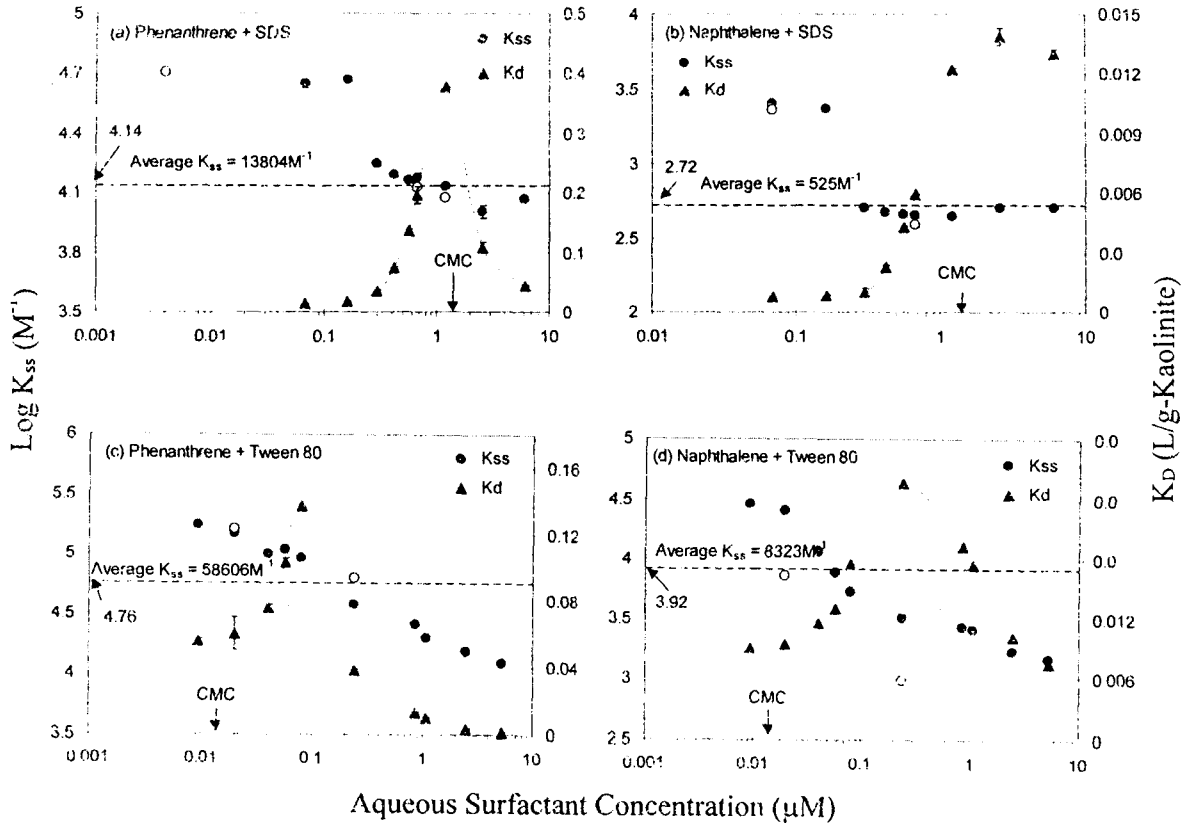


Fig. 3. HOC distribution (K_D) and sorbed surfactant partition (K_{ss}) coefficients. (a) Phenanthrene - SDS. $K_{mic} = 1635 M^{-1}$. $K_{min} = 0.002 L/g$. (b) Naphthalene - SDS. $K_{mic} = 280 M^{-1}$. $K_{min} = 0.0003 L/g$. (c) Phenanthrene - Tween 80. $K_{mic} = 51,507 M^{-1}$. $K_{min} = 0.002 L/g$. (d) Naphthalene - Tween 80. $K_{mic} = 2496 M^{-1}$. $K_{min} = 0.0003 L/g$.

계면활성제에 따라 유기물에 대한 흡수능력 (K_{ss})에 큰 차이를 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 실험적으로 계면활성제 투입농도의 함수로서 얻어진 유기오염물의 K_D 값으로부터 계산할 수 있다. 즉, 유기오염물에 대한 물질수지식을 K_D 값에 대하여 표현하면 아래의 식과 같다.

$$K_D = \frac{C_{immob}}{C_{mob}} = \frac{S_{sorb} \cdot K_{ss} + K_{min}}{1 + S_{mic} \cdot K_{mic}} \quad (1)$$

여기서 C_{immob} (mol/g)과 C_{mob} (mol/L)는 각각 부동상(immobile phase)과 유동상(mobile phase)에서의 유기오염물 농도이며, S_{sorb} 는 흡착된 계면활성제 농도, (mole/g), S_{mic} 는 수용액내 계면활성제 농도(mole/l) K_{min} (L/g)는 유기오염물이 토양표면 자체에 분포되는 계수를 나타낸다. 이미 실험적으로 구한 K_{mic} , S_{sorb} 와 K_{min} 를 이용하여 식 (1)으로부터 K_{ss} 값을 계산할 수 있다. 또

는 유기오염물의 분배 자료에 대하여 식 (1)에 따라 비선형 분석을 하여 평균값의 K_{ss} 를 구할 수 있으며 이 값들을 Table 2에 나타내었다. 예상한 바와 같이 이 값들은 각 자료에 대하여 계산된 값들의 중간값을 보이고 있다. K_{ss} 값들은 소수성이 강한 phenanthrene과 비이온성 계면활성제인 Tween 80의 경우 큰 값을 보였으며 이러한 경향은 미셀의 경우에도 동일하였다⁹⁾. SDS와 Tween 80의 경우, K_{ss} 는 phenanthrene과 naphthalene에 대해 K_{mic} 보다 큰 값을 보였다⁹⁾. 단, Tween 80와 phenanthrene 농도가 1.68(10⁻³mM인 경우)에만 K_{mic} 가 K_{ss} 보다 컸다. 흡착된 상태로 존재하는 계면활성제와 미셀의 오염물 흡수능력을 나타내는 K_{ss} 와 K_{mic} 의 차이에 대하여 현재까지 규명된 명확한 자료가 없으나 대체적으로 구조상의 차이에 기인된 것으로 추정된다. 실제적인 측면으로 오염물에 대한 흡착된 계면활성제의 강한 친화력은 계면활성제 주입을 통한 유기오염물 제거에 악영향을 미치며 이 영향을 극복하고 계획된 처리율을 얻기 위하여 보다 높은 농도의 계면활성제 주입이 필요하다.

3.3 흡착된 계면활성제가 오염토양/지하수의 복원에 미치는 영향

성공적인 토양/지하수의 복원을 위하여 유기오염물의 분배계수는 계면활성제를 주입할 경우 훨씬 더 작아져야 한다. 예로서, 토양의 자체 표면에 대한 phenanthrene과 naphthalene의 분배계수는 각각 0.002 and 0.0003 L/g이며 (Table 2) 주입된 계면활성제는 이 값보다 낮은 오염물 분배계수를 나타내도록 해야 원하는 처리율을 얻을 수 있다. 그러나 Fig. 3에서 보는 바와 같이 계면활성제 투입에 따른 모든 유기오염물의 분배계수는 오히려 cmc 이상에서도 증가하는 경향을 보이며 어느 농도 이상으로 계면활성제를 주입하여야만 분배계수가

감소하기 시작한다. 이는 계면활성제의 흡착에 연속하여 발생하는 흡착된 계면활성제로의 유기오염물 흡수의 직접적인 결과이다. 예로서, 주입된 Tween 80 농도가 7.63mM일 경우 naphthalene의 분배계수는 0.0075 L/g이었고 (Fig. 3d에서 $S_{surf} = 5.32$ mM에 상응하는 마지막 점), 이 값은 Tween 80가 없을 경우 보다 훨씬 큰 값이다. 다시 말해서, Tween 80의 주입은 오히려 naphthalene의 지체현상을 증가시키는 결과를 초래한다. Tween 80 흡착은 대략 cmc값의 770배의 농도에서 일정하게 되므로 (Fig. 1), 훨씬 높은 Tween 80 농도를 투입해야 Tween 80의 흡착으로 인한 지체효과를 극복할 수 있다.

따라서, 토양/지하수내의 오염물 제거를 위하여 계면활성제를 주입 시, 오염물의 분배계수에 대한 변화를 필수적으로 정량화 해야 한다. 일반적으로 문헌상에서의 흡착된 계면활성제에 대한 유기오염물의 분배계수 (K_{ss})는 한 값을 가지는 것으로 보고되고 있으며, 이는 아주 낮은 계면활성제 농도를 포함하여 다양한 농도의 범위에 대하여 계면활성제 흡착현상을 시험하지 않고 대부분 사용되는 계면활성제 흡착농도가 소수성 계면활성제 부분과의 상호반응에 의한 흡착영역에 대해서만 시험하기 때문이라 생각된다. 그러나, 오염된 현장에 계면활성제를 주입 시, 분산현상 (dispersion)에 의하여 다양한 계면활성제의 농도 분포가 형성되며, 각각 다른 농도로 흡착된 계면활성제에 대한 각각의 K_{ss} 로 인하여 유기오염물의 지체현상은 영역별로 틀리게 나타나리라 예상된다. 마지막으로, 특정의 토양에 대한 토양입자와 물과의 비율이 계면활성제의 흡착을 정량화할 때 반드시 고려되어야 한다. 또한, 이미 언급한 평형 시의 조건들 외에 유기오염물과 계면활성제의 흡착, 미셀과 흡착된 계면활성제로의 오염물 흡수현상에 대한 시간적인 변화율을 고려할 필요가 있다.

4. 결 론

소수성 유기오염물이 토양에 흡착된 계면활성제로 흡수되는 특성을 실험을 통하여 살펴보았으며 이를 통하여 토양/지하수내의 유기오염물 제거에 미치는 영향을 평가, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 흡착된 계면활성제에 대한 유기오염물의 흡수 계수(K_{ss})는 평형상태에서의 계면활성제 흡착 곡선과 밀접한 관계를 이루었다. 즉, 낮은 농도의 흡착에 대한 K_{ss} 는 가장 큰 값을 보였고 흡착량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.
- (2) K_{ss} 의 경향은 K_{mic} 와 유사하게 오염물이 소수성일수록 큰 값을 보이며 이온성보다는 비이온성 계면활성제가 보다 큰 값을 보였다.
- (3) 본 연구에 사용된 계면활성제에 대하여 구한 K_{ss} 는 전반적으로 K_{mic} 보다 큰 값을 나타내었으며 이는 구조상의 차이에 기인된 것이라 판단된다
- (4) 유기오염물의 분배계수 또한 계면활성제의 주입량에 따라 변하며 주입되는 계면활성제 농도가 증가할수록 증가하며 일정 농도 이상의 계면활성제 농도에서 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 미셀과 흡착된 상태의 계면활성제 사이에서 오염물 흡수를 위한 상호경쟁에 기인되는 것으로 판단된다.
- (5) 토양에의 계면활성제 흡착은 유기오염물의 지체현상을 증가시키는 역할을 하여 계면활성제를 이용한 유기오염물 제거 시 저해영향을 미치므로 각 오염부지의 특성별로 유기오염물의 분포를 계면활성제 주입량의 함수로써 평가하는 단계가 선행되어야 한다.

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, pp.727-734(1994)
2. O' Haver J.H. and Harwell J.H. " Adsolubilization : some expected and unexpected results. In *Surfactant Adsorption and Surface Solubilization*, Sharma R. Ed., ACS Symposium Series 615, American Chemical Society, Washington DC(1995)
3. Liu Z., Edwards D.A. and Luthy R.G. "Sorption of nonionic surfactants onto soil," *Water Res.* 26, pp.1337-1345(1992)
4. Fuerstenau D.W. and Wakamatsu T. "Effect of pH on the adsorption of sodium dodecane sulphonate at the alumina/water interface." *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 59, pp.157-168(1975)
5. Holsen T.M., Taylor E.R., Seo Y.-C. and Anderson P.R. "Removal of sparingly soluble organic chemicals from aqueous solutions with surfactant-coated ferrihydrite." *Environ. Sci. Technol.* 25, pp.1585-1589(1991)
6. Sun S., Inskeep W.P. and Boyd S.A. "Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant." *Environ. Sci. Technol.* 29, pp.903-913(1995)
7. Pennell K.D., Abriola L.M. and Weber W.J., Jr. "Surfactant-enhanced solubilization of residual of residual dodecane in soil columns : 1. experimental investigation," *Environ. Sci. Technol.* 27, pp.332-340(1993)
8. S.-O. Ko. *Electrokinetic/Surfactant-Enhanced remediation of hydrophobic organic pollutants in low permeability subsurface environments*. Ph.D Dissertation, Texas A&M University(1998)