

비이온계 계면활성제의 소수성 구조가  
카올린 토양에서 흡착 및 경유 제거에 미치는 영향

김 중 성 · 이 기 세

명지대학교 환경·생물공학과

**Effects of Hydrophobic Chain Structure of Nonionic Surfactants  
on Surfactant Adsorption and Diesel Removal from Kaolin Soil**

Jong-Seong Kim, Kisay Lee

*Department of Environmental Engineering and Biotechnology Myong-Ji University*

**ABSTRACT**

The effects of hydrophobic chain length and its structure of nonionic surfactants on surfactant adsorption and contaminated diesel removal were studied in kaolin soil. Hydrocarbon chain length and double bond in hydrophobic tail group of nonionic surfactants affected surfactant adsorption and diesel removal efficiency from kaolin soil. The degrees of surfactant adsorption and diesel removal were closely related each other. Among nonionic surfactants we studied, surfactants with shorter hydrophobic chain length and higher HLB value showed lower degree of adsorption and higher efficiency of diesel removal. The existence of unsaturated carbons in the structure of hydrophobic chain enhanced diesel removal by reducing surfactant adsorption to kaolin soil. The best diesel removal was obtained after adsorption saturation was reached. If surfactant concentration was higher than a critical value, diesel removal was reduced probably because of precipitation, liquid crystal formation, or coacervation of surfactants at high concentration.

**Key words** : surfactants, diesel, kaolin soil, soil washing, adsorption

## 요 약 문

토양오염 디젤 제거에 대한 토양 세척기술의 적용을 위해 디젤 제거효과가 좋은 비이온 계면활성제를 선택하기 위한 조건 중 소수성 사슬구조의 영향을 고찰하였다. 비이온 계면활성제는 CMC값이 낮고, 생분해성이 좋으며, 유기 오염물질에 대한 용해 능력이 커서 디젤과 같은 NAPL류 제거에 효과적으로 사용될 수 있다. 비이온계 계면활성제 구조 내 소수성 탄화수소 사슬의 길이와 불포화결합의 존재는 흡착과 디젤 제거에 영향을 미치며, 비이온계 계면활성제의 kaolin토양흡착과 디젤 제거는 서로 밀접한 관계를 가지고 있다. 친수성기의 구조가 서로 동일한 계면활성제 중에서 소수성 탄화수소 사슬길이가 12개로 비교적 짧고 HLB 값이 클 때 상대적으로 낮은 흡착평형농도와 높은 디젤 제거 효율을 나타냈다. 소수성 사슬 내에 불포화 탄화수소가 존재할 때 낮은 흡착평형농도와 높은 디젤 제거 효율을 나타냈다. 농도에 따른 제거경향은 흡착이 평형에 도달한 후에 최대의 제거 효율을 나타냈으며 그 이상의 농도에서는 오히려 제거효율이 감소하는 현상이 나타났다.

**주제어** : 계면활성제, 디젤, 카올린 토양, 토양세척, 흡착

## 1. 서 론

토양으로 유출된 기름 중 휘발유는 비교적 높은 휘발성 때문에 증기추출, 스팀추출 등의 방법에 의해 효과적으로 제거될 수 있다<sup>1)</sup>. 그러나 경유(diesel)는 탄소수 10~20 정도의 포화탄화수소가 주성분인 비중 0.82~0.84의 LNAPL(light nonaqueous phase liquid)로써<sup>2)</sup> 물에 대한 용해도가 낮으며 높은 점성으로 인해 이동도가 작아 휘발유에 비해 그 제거가 어렵다. NAPLs(non-aqueous phase liquids)로 오염된 토양의 물리화학적 제거방법 중 계면활성제를 이용한 토양세척기술이 그 중 가장 효과적인 것으로 인정 받고 있는데<sup>3)</sup> 이 방법은 계면활성제에 의한 유기오염물의 용해화(solubilization)와 이동화(mobilization)라는 두 가지 과정에 기초해서 오염물질의 제거가 이루어진다.

용해화란 계면활성제가 CMC(critical micelle

concentration)값 이상의 농도에서 토양입자에 흡착되어 있거나 비수용성 군체상태로 있던 유기오염물질이 micelle구조 내부로 분배되는 현상을 말한다. 계면활성제에 의한 유기물질의 용해화 작용의 강도는 octanol-water분배계수( $K_{ow}$ )와 연관되어 있고 일반적으로 용질의  $K_{ow}$ 가 클수록 micelle 내부로 유기오염물질의 분배 또한 커진다<sup>4)</sup>. 용해화 작용에 의한 오염물질 제거는 CMC값 이상의 계면활성제 농도를 이용할 때 주된 역할을 하게 된다.

이동화란 토양에 흡착된 NAPLs가 계면활성제에 의해 계면장력이 감소하여 이동성이 생기는 현상을 말한다. NAPLs의 계면장력이 0.001 mN/m정도까지 감소했을 경우에 이동화에 의한 제거효율이 크게 증가 될 수 있으며<sup>5)</sup> 계면활성제와 알코올을 함께 이용할 때 상승효과가 있는 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>.

토양세척을 위한 우수한 계면활성제를 선택하기 위해서는 위에서 언급한 것처럼 계면활성제의

NAPLs에 대한 이동화 작용과 용해화 작용 능력 뿐만 아니라 토양 내에서 계면활성제가 활성을 유지할 수 있는지가 고려되어야 한다. 계면활성제의 활성을 감소시키는 원인으로는 토양입자에 대한 계면활성제의 흡착(adsorption), 침전(precipitation), NAPLs에 대한 분배(partitioning), 액체결정화(liquid crystal formation), 합체(coacervation) 등이 있다<sup>9)</sup>. 이 중에서 흡착의 정도가 NAPLs의 제거효율에 가장 밀접한 영향을 미친다.

일반적으로 양이온 계면활성제는 유기 오염물에 대한 용해화 및 이동화 능력은 우수하나 음이온을 띠는 토양입자에 흡착하는 경향이 강하고 생분해도가 낮아 토양세척에는 선호되지 않는다<sup>7-8)</sup>. 음이온 계면활성제는 토양 흡착능력이 작고 유기물 제거효율도 높은 편이나 비이온계와 양이온계에 비해 CMC값이 큰 편이어서 원하는 유기물 제거를 위해서는 상대적으로 고농도를 사용해야 하는 단점이 있다<sup>7)</sup>. 비이온 계면활성제는 음이온계나 양이온계 계면활성제에 비해 CMC값이 매우 낮아서 경제적인 이점이 있으며 용해화와 이동화 능력도 양호한 편이다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 토양오염 디젤 제거에 대한 토

양 세척기술의 적용을 위해 디젤 제거효과가 좋은 비이온 계면활성제를 선택하기 위한 조건을 살펴보고자 하였다. CMC값이 낮은 비이온 계면활성제 중에서 소수성 탄화수소 사슬의 길이와 그 구조에 포함된 불포화결합의 존재가 계면활성제의 토양 흡착과 디젤 제거에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

토양시료로는 Shinyo Pure Chemicals사(Japan)에서 구입한 kaolin을 사용하였고 입자 크기는 300 mesh이며, particle density는 0.37 g/cm<sup>3</sup>이다.

오염 물질로 사용된 디젤은 용인시의 한 LG 정유 주유소에서 구입하였다. 디젤의 특성은 C<sub>13</sub>~C<sub>17</sub>의 탄화수소가 가장 많이 분포되어 있으며, 비점 180~350℃, 비중 0.82~0.84, 포화탄화수소 70~78%, 불포화탄화수소 0.5~1.6%, 방향족화합물 20~27%의 조성을 가지고 있다<sup>9)</sup>.

Table 1은 실험에 사용한 계면활성제들의 종류와 특성을 나타내었다. Tween계열은 친수성기가

Table 1. Properties of Surfactants

Commercial Name	Chemical Name	Average Molecular Weight	HLB	Surfactant Type	Maker
Tween 20	POE(20) sorbitan monolaurate	1228	16.7	Nonionic	Aldrich
Tween 60	POE(20) sorbitan monostearate	1312	14.9	Nonionic	Aldrich
Tween 80	POE(20) sorbitan monooleate	1310	15.0	Nonionic	Aldrich
Brij 58	POE(20) cetyl ether	1124	15.7	Nonionic	Aldrich
Brij 78	POE(20) stearyl ether	1152	15.3	Nonionic	Aldrich
Brij 98	POE(20) oleyl ether	1150	15.3	Nonionic	Aldrich

POE(20) sorbitan류이고 Brij계열은 POE(20)류로 polyoxyethylen기의 수는 20으로 동일하고 소수성기는 선형탄화수소 사슬로 이루어져 있다.

## 2.2 계면활성제의 토양에 대한 등온흡착 실험

계면활성제의 토양에 대한 등온흡착 실험을 수행하기 위해서 비이온 계면활성제 10 mM stock solution을 제조한 후 필요한 농도로 희석하여 실험에 사용하였다. Kaolin토양 1 g을 특정농도 계면활성제 10 mL와 혼합하고 shaking incubator에서 250 rpm, 25℃ 조건으로 48시간 동안 접촉 교반 하였다. 교반 후 원심 분리하여 상등액 중의 계면활성제 농도를 TOC Analyzer로 분석하여 흡착량을 측정하였다.

## 2.3 계면활성제에 의한 토양으로부터 다이젤 제거 실험

계면활성제 5 mM stock solution을 제조한 후에 CMC값의 수 배에서 수십 배에 이르기까지 희석액을 농도별로 준비하였다. Kaolin토양 1 g에 0.1 mL 다이젤을 첨가하고 shaking incubator에서 250 rpm, 25℃ 조건으로 48시간 동안 오염시켰다. 오염된 토양시료에 10 mL 계면활성제를 농도별로 혼합한 후에 다시 shaking incubator에서 48시간 접촉시킴으로 세척을 실시하였다. 세척이 끝난 후 원심 분리하여 상등액 중의 다이젤 농도를 GC로 분석하였다.

## 2.4 분석방법

계면활성제에 의한 회분식 다이젤 제거실험의 분석은 토양세척 후 3000 rpm, 20분간 원심분리(Hanil Science Industrial Co., MF550)하였다. 상등액 8 mL를 40 mL Teflon vial에 넣고 16 mL n-hexane을 첨가하여 30초간 vortexing하였

다. 상분리를 위하여 4℃에서 24시간 보관한 후 FID검출기가 부착된 GC(Hewlett Peckard, HP 6890)로 정량분석을 시행하였다. GC분석은 HP-5 capillary column(30m×0.53mm×0.25μm, 5% phenyl methyl siloxane)을 사용하였고, 운반가스로는 헬륨, 보조가스로는 혼합가스와 수소를 사용하였다.

계면활성제의 토양에 대한 등온흡착실험 분석을 위해서는 실험혼합물을 3500 rpm, 60분간 원심분리 후 TOC-Analyzer(Shimadzu, TOC-5000A)를 이용해 액상에 남아있는 계면활성제의 농도를 분석 함으로서 흡착된 계면활성제의 양을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 계면활성제의 토양흡착

Fig. 1은 친수성기의 구조가 동일한 두 쌍의 계면활성제에 있어서 소수성 탄화수소 사슬길이에 따른 흡착경향을 보여주고 있다. 친수성기의 구조가 POE(20) sorbitan으로 동일한 Tween 20과 Tween 60의 흡착등온선을 보면 소수성 사슬길이가 18개인 Tween 60이 12개인 Tween 20에 비하여 흡착강도가 크며 흡착평형농도 역시 높은 것을 볼 수 있다. Tween 20과 Tween 60에서 공통적으로 농도가 증가할수록 흡착강도가 증가하는 S자형 흡착곡선 형태를 보이고 있다. 친수성기의 구조가 POE(20)으로 동일한 Brij 78과 Brij 58의 흡착 역시 소수성 사슬길이 18인 Brij 78의 흡착강도와 흡착평형농도가 사슬길이 16인 Brij 58에 비해 약간 큰 값을 나타내었다. 등온흡착선의 형태는 Tween 계열의 계면활성제와는 달리 저농도에서 흡착도가 큰 Langmuir 등온선의 형태를 나타내고 있다.

Fig. 1의 결과는 계면활성제의 소수성 탄화수소

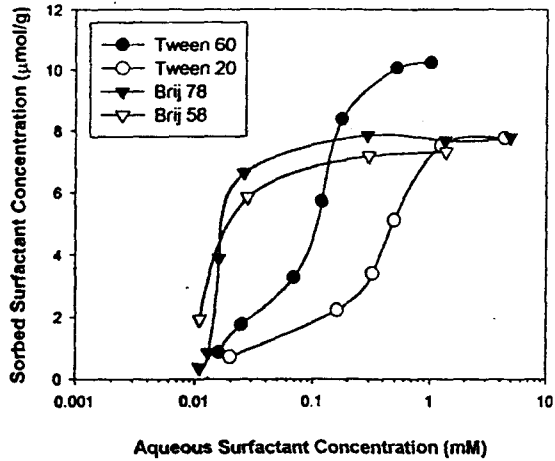


Fig. 1. Effect of hydrophobic chain length of surfactants on surfactant adsorption to kaolin.

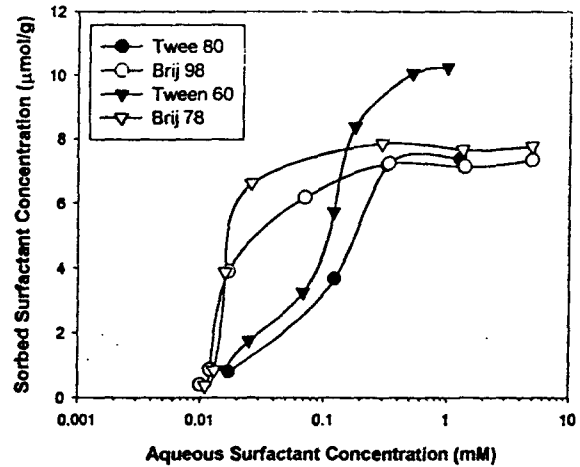


Fig. 2. Effect of double bond in hydrophobic chain of surfactants on surfactant adsorption to kaolin.

의 길이가 증가할수록 또는 HLB값이 작을수록 토양입자에 흡착하는 경향이 커진다는 보고<sup>9)</sup>와 일치하고 있다. 또한 사슬길이는 다르지만 동일한 친수성기를 가진 두 쌍 Tween 20과 Tween 60, Brij 58과 Brij 78의 등온흡착선의 형태가 서로 유사한 것을 볼 수 있는데, 이는 계면활성제의 등온흡착선의 형태가 소수성 구조의 영향을 받기보다는 친수성 구조 차이에 의해 영향을 받는 것을 의미한다.

Fig. 2는 친수성기 구조와 소수성 사슬구조는 동일하면서 소수성 사슬 내 이중결합 존재유무만 다른 두 쌍의 계면활성제 Tween 80과 Tween 60, Brij 98과 Brij 78의 흡착등온선을 통해서 이중결합의 존재가 흡착에 미치는 영향을 나타내고 있다. 흡착평형에 도달한 농도를 비교해 보면 이중결합이 있는 Tween 80과 Brij 98이 단일결합으로서 이루어진 Tween 60과 Brij 78에 비해 각각 흡착 평형농도가 낮은 것을 볼 수 있다. 등온흡착선의 형태는 Tween 60과 Tween 80, Brij 78과 Brij 98이 서로 비슷한 경향을 나타냈는데, 이로부터 소

수성 구조내의 이중결합이 등온흡착선의 형태에는 영향을 미치지 않는 반면 친수성기의 구조차이가 영향을 미친다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다. 소수성 사슬 구조내의 이중결합은 kaolin토양에 대한 계면활성제의 흡착량을 감소시킴으로써, 액상에서 계면활성제의 잔류농도를 상대적으로 높게 유지하는 데 도움이 될 것으로 보인다.

### 3.2 디젤 제거

Fig. 3은 계면활성제의 소수성 사슬길이가 디젤의 제거효율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 먼저 친수성기 구조가 POE(20)로 동일하고 사슬 길이가 16개인 Brij 58과 18개인 Brij 78의 kaolin토양에 대한 디젤 제거효율을 비교해 보면, 계면활성제 농도범위 전체에서 Brij 58이 Brij 78보다 우수한 제거효율을 나타내고 있다. 이러한 차이의 직접적 이유는 Fig. 1.에 보인바와 같이 소수성사슬 길이가 상대적으로 짧고 HLB값이 큰 Brij 58이 Brij 78에 비해 kaolin토양에 대한 흡착

정도가 작아서 같은 농도를 사용하더라도 액상 잔류농도가 높아 그만큼 디젤 제거에 작용하는 micelle 농도가 커지기 때문이다. 계면활성제 농도에 따른 제거효율을 비교해 보면 Brij 58과 Brij 78이 서로 비슷한 경향을 나타내고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 Fig. 1의 흡착등온선의 형태와 흡착평형에 도달하는 농도가 서로 비슷한 데서 기인하는 것으로 보인다. 하지만 흡착평형농도의 차이가 서로 근소한 데 비하여 제거효율의 차이는 30%나 되는 지점도 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 계면활성제의 소수성 사슬길이와 디젤의 탄화수소 길이간의 상용성(chain length compatibility)정도가 계면활성제 농도별로 차이가 날 수 있기 때문으로 보인다<sup>9, 10)</sup>. 그런데 계면활성제가 어느 농도 이상의 범위에서는 제거효율이 오히려 감소하는 현상을 나타내고 있는데, 이는 계면활성제가 흡착평형에 도달한 이후의 고농도 상태에서 침전, 합체, 액체결정화 등의 현상들이 발생하여 디젤 용해화 작용에 참여한 액상농도가 감소됨에 기인하는 것으로 보인다<sup>5, 11)</sup>. 이와 같은 이유로 Brij 58과 Brij 78은 약 0.7 mM 이상에서 디젤 제거율이 감소하며 Tween 60은 1.0 mM 이상에서 이런 현상이 발생한다. Fig. 3에서 Tween 20에 대해서는 이러한 변화가 보이지 않는 이유는 상기현상에 대한 임계농도가 실험에서 사용한 2 mM 이상에서 존재하기 때문이다.

친수성기의 구조가 POE(20) sorbitan이며 소수성 사슬길이가 12개인 Tween 20과 18개인 Tween 60의 제거효율을 비교해 보면, 농도 1.3 mM 이상에서 Tween 20의 제거효율이 Tween 80보다 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 이농도 이상에서 디젤 성분의 탄화수소 길이와 소수성 사슬 길이가 12인 Tween 20사이의 chain length compatibility가 커지기 때문으로 보인다. 디젤 제거 경향을 살펴보면 Tween 20이 Tween 60에 비해 높은 농도에서 디젤 제거가 시작되는 것을

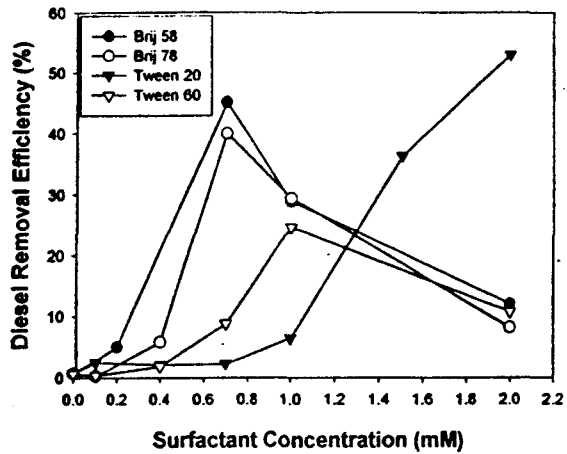


Fig. 3. Effect of hydrophobic chain length of surfactants on diesel removal from kaolin.

볼 수 있는데, 이는 Fig. 1에서 보듯이 흡착평형에 도달하는 액상농도가 Tween 20이 Tween 60보다 높기 때문인 것으로 보인다. 다시 말해서 계면활성제가 최대의 제거효율을 나타내기 위해서는 kaolin 토양과의 흡착이 일단 평형에 도달한 이후에 가능한 것이라고 할 수 있다.

Fig. 4는 계면활성제 소수성 사슬구조 내 이중결합의 존재가 디젤 제거효율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 먼저 친수성기가 POE(20) sorbitan으로 동일한 Tween 60과 Tween 80의 제거효율을 비교해보면, 소수성 사슬 내 이중결합을 가지고 있는 Tween 80의 제거효율이 더 큰 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 2에서 등온흡착선의 비교를 통하여 Tween 80의 흡착평형농도가 낮으므로 잔류액상농도가 상대적으로 크기 때문인 것으로 보이고, 또 한가지 이유는 계면활성제 소수성 사슬 내 이중결합의 존재는 micelle내로의 oil penetration을 촉진시키기 때문이라고 생각된다<sup>12)</sup>.

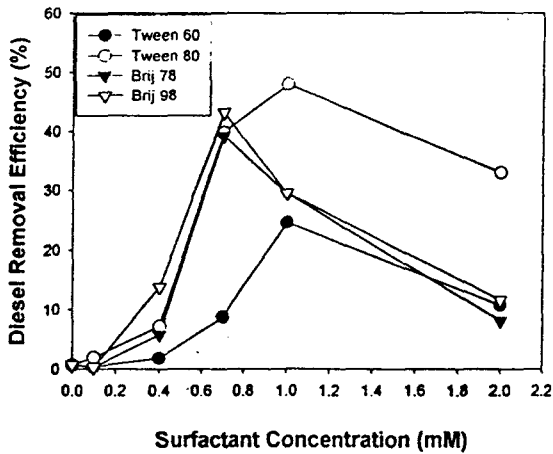


Fig. 4. Effect of double bond in hydrophobic chain of surfactants on diesel removal from kaolin.

친수성기가 POE(20)으로 동일한 Brij 78과 Brij 98의 제거효율 비교 역시 소수성 사슬 내 이중결합을 가지고 있는 Brij 98의 제거효율이 약간 더 큰 것을 볼 수 있다. 친수성기가 POE(20)으로 동일하며 흡착경향이 서로 비슷한 Brij 78과 Brij 98이 농도에 따른 제거경향도 0.6 mM에서 최대를 보이는 비슷한 경향을 나타냈으며, 역시 동일한 POE(20) sorbitan 친수성기를 갖고 흡착경향 역시 비슷한 Tween 60과 Tween 80도 서로 1 mM에서 최대를 보이는 비슷한 제거경향을 나타내었다. 이는 친수성기 구조가 흡착에 중요한 역할을 하고 있으며, 또한 흡착경향이 농도에 따른 제거경향과도 밀접한 관계가 있음을 의미한다.

#### 4. 결 론

토양세척에 사용할 계면활성제의 토양에 대한 흡착도는 토양오염 다이젤의 제거효율에 중요한 영향을 미치며 이 토양흡착 정도는 계면활성제 소수

성기의 길이 및 구조에 의해 영향을 받는다. 실험에 사용한 계면활성제 중에서는 소수성 사슬길이가 짧고 HLB값이 클수록 흡착도가 낮았으며 결과적으로 같은 농도를 사용하였을 때 다이젤 제거효율이 증가하였다. 또한 친수성기의 종류와 소수성기의 길이가 동일할 때 소수성기 내의 불포화 결합이 존재하면 토양흡착도가 낮아지고 다이젤 제거율은 증가하였다.

계면활성제 농도에 따른 다이젤 제거경향은 친수성기 구조차이에 기인하는 흡착경향과 밀접한 관계가 있는 반면, 소수성 사슬길이의 구조는 농도에 따른 다이젤 제거경향에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 보인다. 또한 계면활성제의 농도가 일정농도 이상이면 제거효율이 오히려 감소하는 현상이 나타나며, 이는 흡착이 평형에 도달한 이후의 고농도 범위에서 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(97-0502-0702-3) 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- (1) Hoag, G. E., Marley, M. C., and Clif, B. J., "Soil Vapor Extraction Research Developments" in : Kostecky, P. T., and Calabrese, E. J.(eds.), *Hydrocarbon Contaminated Soil and Groundwater, Chapter 13*, Lewis, FL(1991).
- (2) 석유와 윤활社 조사연구과, "경유의 품질특성에 관한 조사연구", 석유와 윤활, 11 (3), pp. 66~77(1994).
- (3) Pennell, K. D., Abriola, L. M., and Weber, W. J. Jr. "Surfactant-Enhanced Solubilization of Residual Dodecane in Soil Columns. I. Experimental Investigation", *Environ. Sci.*

- Technol.*, **27**, pp. 332~340(1993).
- (4) West, C. C., and Harwell, J. H. "Surfactants and Subsurface Remediation", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp. 2324~2330(1992).
- (5) Harwell, J. H., "Factors Affecting Surfactant Performance in Groundwater Remediation Applications". in : Sabatini, D. A., and Knox, R. C.(eds.), *Transport and Remediation of Subsurface Contaminants*, Chapter 10, ACS(1992).
- (6) Jawitz, J. W., Annable, M. D., Rao, P. S. C., and Rhue, R. D. "Field Implementaion of a Winsor Type I Surfactant/Alcohol Mixture for in situ Solubilization of a Complex LNAPL as a Single-Phase Microemulsion", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 523~530(1998).
- (7) Kile, D. E., and Chiou, C. T., "Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants below and above the Critical Micelle Concentraion", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, pp. 832~838(1989).
- (8) Karsa, D. R., and Porter M. R., *Biodegradability of Surfactants*, Chapman & Hall, Glasgow, U.K., pp. 134~229(1995).
- (9) Jonsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., and Kronberg, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, NY, pp. 381~399(1998).
- (10) Shiao, S. Y., Patist, A., Free, M. L., Chhabra, V., Huibers, P. D. T., Gregory, A., Patel, S., and Shah, D. O. "The Importance of Sub-Angstrom Distances in Mixed Surfactant Systems for Technological Process", *Colloids and Surfaces*, **128**, pp.197~208(1997).
- (11) Abdul, A. S., and Gibson, T. L., "Laboratory Studies of Surfactant-Enhanced Washing of Polychlorinated Biphenyls from Sandy Material", *Environ. Sci. Technol.*, **25**, pp. 665~671(1991).
- (12) Eastoe, J., Hetherington, K. J., Sharpe, D., and Dong, J., "Mixing of Alkanes with Surfactant Monolayers in Microemulsions", *Langmuir*, **12**, pp. 3876~3880(1996).