

## 비이온성 계면활성제를 이용한 토양내 수착된 나프탈렌의 제거

하동현 · 신원식\* · 오상화 · 송동익<sup>1)</sup> · 고석오<sup>2)</sup>

경북대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>경북대학교 화학공학과, <sup>2)</sup>경희대학교 토목공학과  
(2009년 12월 7일 접수; 2010년 3월 11일 수정; 2010년 4월 1일 채택)

### Removal of Sorbed Naphthalene from Soils Using Nonionic Surfactant

Dong-Hyun Ha, Won Sik Shin\*, Sanghwa Oh, Dong-Ik Song<sup>1)</sup>, Seok-Oh Ko<sup>2)</sup>

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

<sup>1)</sup>*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

<sup>2)</sup>*Department of Civil Engineering, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea*

(Manuscript received 7 December, 2009; revised 11 March, 2010; accepted 1 April, 2010)

#### Abstract

The environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are mainly governed by their solubility and partitioning properties on soil media in a subsurface system. In surfactant-enhanced remediation (SER) systems, surfactant plays a critical role in remediation. In this study, sorptive behaviors and partitioning of naphthalene in soils in the presence of surfactants were investigated. Silica and kaolin with low organic carbon contents and a natural soil with relatively higher organic carbon content were used as model sorbents. A nonionic surfactant, Triton X-100, was used to enhance dissolution of naphthalene. Sorption kinetics of naphthalene onto silica, kaolin and natural soil were investigated and analyzed using several kinetic models. The two compartment first-order kinetic model (TCFOKM) was fitted better than the other models. From the results of TCFOKM, the fast sorption coefficient of naphthalene ( $k_1$ ) was in the order of silica > kaolin > natural soil, whereas the slow sorbing fraction ( $k_2$ ) was in the reverse order. Sorption isotherms of naphthalene were linear with organic carbon content ( $f_{oc}$ ) in soils, while those of Triton X-100 were nonlinear and correlated with CEC and BET surface area. Sorption of Triton X-100 was higher than that of naphthalene in all soils. The effectiveness of a SER system depends on the distribution coefficient ( $K_D$ ) of naphthalene between mobile and immobile phases. In surfactant-sorbed soils, naphthalene was adsorbed onto the soil surface and also partitioned onto the sorbed surfactant. The partition coefficient ( $K_D$ ) of naphthalene increased with surfactant concentration. However, the  $K_D$  decreased as the surfactant concentration increased above CMC in all soils. This indicates that naphthalene was partitioned competitively onto both sorbed surfactants (immobile phase) and micelles (mobile phase). For the mineral soils such as silica and kaolin, naphthalene removal by mobile phase would be better than that by immobile phase because the distribution of naphthalene onto the micelles ( $K_{mic}$ ) increased with the nonionic surfactant concentration (Triton X-100). For the natural soil with relatively higher organic carbon content, however, the naphthalene removal by immobile phase would be better than that by mobile phase, because a high amount of Triton X-100 could be sorbed onto the natural soil and the sorbed surfactant also could sorb the relatively higher amount of naphthalene.

**Key Words :** Critical micelle concentration, Desorption, Kinetics, Naphthalene, Solubility enhancement, Sorption, Surfactant

\*Corresponding author : Won Sik Shin, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Phone: +82-53-950-7584  
E-mail: wshin@mail.knu.ac.kr

## 1. 서론

산업의 급격한 발달과 기술력의 향상, 새로운 에너지 자원의 개발 등으로 인하여 인간의 생활 수준은 상당히 향상되었으나 그에 따른 부작용으로 발생하는 환경오염의 심각성은 날로 더해지고 있다. 현재 가장 심각하게 대두되고 있는 소수성 유기 오염물질인 다환방향족 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)는 화석연료나 유기물이 불완전 연소될 때 주로 발생되며, 주요 발생원으로는 화력 발전소, 소각장, 코크스 오븐 등이 있다. 이외에도 디젤을 사용하는 자동차 배출가스도 이러한 물질의 인위적인 오염원이 된다. 이러한 다환 방향족 탄화수소는 2개 이상의 벤젠 고리를 가지고 있으며 벤젠 고리가 2-4개인 물질은 주로 기체나 고체에 수착된 형태로 존재하고 5개 이상인 물질은 고체상에 수착된 형태로 자연계에 존재한다. 다환 방향족 탄화수소는 물에 대한 용해도가 낮고 유기 용매에 대한 용해도가 큰 물질로 알려져 있다. 이렇게 유입된 PAHs는 먹이 사슬을 통해서 농축되어 인체에까지 다다를 수 있으며 인간의 신체에 유입되어 지방분을 포함하는 간이나 신장 등에 축적되며 암이나 돌연변이 등을 유발시키므로 우선적으로 처리되어야 할 유해 물질이다. 미국 환경청(US EPA)에서는 200여 개의 다환 방향족 탄화수소 중 대표적인 16개의 PAHs를 우선적으로 선정하여 이러한 물질들을 제거하는데 많은 관심을 기울이고 있다(Bojes와 Pope, 2007).

대부분의 분자량이 작은 PAHs는 적합한 미생물 군집이 존재하면 생분해가 가능하므로 PAHs로 오염된 부지의 정화에 효과적이라는 보고들이 많이 제시되고 있다(Ko 등, 2000). 그러나 PAHs의 생분해는 물에 대한 용해도가 낮고 토양에 수착되어 생분해가 제한되므로 유기오염물질의 용해도를 증가시키기 위해 계면활성제 또는 공용매(cosolvent) 등이 사용되고 있다. 최근 소수성 유기오염물질을 제거하기 위하여 경제적이고 효율적인 방법으로서 *in-situ* surfactant-enhanced remediation(SER)이 제안되어지고 있는데, 이는 *in situ* 생물학적 분해와 결합되어 오염물질을 더욱 더 효과적으로 제거할 수 있는 광범위한 복원 기술로 인식되고 있다(Jain과 Demand, 2002; Oostrom 등, 2006).

계면활성제는 토양에 쉽게 수착되며 물에 대한 용해도가 낮은 PAHs의 용해도를 증가시키므로 PAHs로 오염된 부지를 처리하는데 사용될 수 있다. 수용액상의 계면활성제 농도가 CMC 이상이 되면 분자들끼리 서로 응집하는 특성을 지녀 소수성의 마이셀을 형성하므로 소수성 유기오염물질의 용해도를 증가시켜 생분해 속도를 가속화시킨다고 알려져 있다(Mulder 등, 1998; Zheng과 Obbard, 2001). 그러나 계면활성제가 생분해에 영향을 미치지 않거나 오히려 억제하는 작용을 한다는 결과도 보고되었다(Bramwell과 Laha, 2000; Jin 등, 2007; Li와 Chen, 2009; Yuan 등, 2000). 그러므로 계면활성제를 이용한 PAHs의 용해도 증가 및 그에 따른 생분해 증대에 있어서 우선 계면활성제의 종류나 농도, 토양의 특성, 미생물 종 등의 다양한 인자들이 고려되어야 한다. SER의 적용에서 계면활성제의 효과는 토양에 수착된 계면활성제(고정상)와 마이셀(이동상) 사이에 분배되는 유기오염물질의 분배계수( $K_D$ )에 의해 결정되며,  $K_D$  값이 클수록 고정상에 분배되는 유기오염 물질이 많으며 수착된 계면활성제가 유기오염물을 고정화시키는 역할을 하게 된다(Ko 등, 1998; Laha 등, 2009).

현재까지 SER에 대한 주요연구는 유기탄소 함량이 적은 미네랄 토양에 대해서 제한된 연구가 이루어져 왔으나, 다양한 토양에 대한 SER의 적용에 관한 연구는 부족하다. SER의 실적용에 있어서는 토양의 특성, 특히 유기탄소 함량의 변화에 따른 PAH와 계면활성제의 수착/탈착 특성이 SER의 적용에 큰 영향을 미치므로 이에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Kaolin, silica 등 유기탄소 함량이 적은 미네랄 토양과 유기탄소 함량이 상대적으로 높은 실 자연토양을 이용하여 계면활성제가 PAH 제거에 미치는 영향에 대하여 분석하였다. 또한, SER 공정을 PAH로 오염된 토양의 처리에 적용하기 위한 기초연구로서 PAH 물질중 독성이 적고 자연계에서 쉽게 검출되는 대표적인 물질인 naphthalene과 비이온성 계면활성제인 Triton X-100의 수착 특성과 수착된 계면활성제가 나프탈렌의 분배에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다.

2. 수작 모델

2.1. 수작 동력학 모델

나프탈렌의 수작 동력학(sorption kinetics)은 1영역 물질전달 모델(One-site mass transfer model, OSMTM)로 나타낼 수 있다. 수작의 경우 OSMTM은 다음과 같다(Nzengung 등, 1997).

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{C_e}{C_0} + \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \exp\left[-\left(\frac{C_0}{C_e} k\right) t\right] \quad (1)$$

여기서  $C(t)$ 는 시간에 따른 수용액상 농도(mg/L),  $C_0$ 는 수용액상과 고체상의 초기농도,  $C_e$ (mg/L)는 평형에서의 수용액상의 농도,  $k$ (1/hr)는 수작 물질전달계수(mass transfer coefficient)를 각각 나타낸다.

Lagergren 겉보기 1차속도 모델(Pseudo-first-order model, PFOM)은 수작의 경우 다음과 같다( Ho와 McKay, 2000).

$$q(t) = q_e (1 - e^{-k_p t}) \quad (2)$$

여기서  $q_e$ (mg/g)는 흡착평형에서의 고체상의 농도이며,  $k_p$ 는 겉보기 1차 수작속도상수(pseudo-first-order sorption rate constant, 1/hr) 이다. 물질수지식  $W(q(t) - q_0) = V(C_0 - C(t))$ 을 사용하면, 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{q_e}{C_0} \cdot \frac{W}{V} (1 - e^{-k_p t}) \quad (3)$$

여기서  $W$ 는  $V$ 는 토양의 무게(g)와 수용액상의 부피(L)를 각각 나타내며,  $q(t)$ 와  $C(t)$ 는 각각 시간에 따른 고체상(mg/g)과 수용액상(mg/L)의 농도를 각각 나타낸다.  $q_e$ 와  $k_p$  값은 식 (3)의 곡선맞춤(curve-fitting)으로부터 얻을 수 있다.

수작 평형용량에 근거한 겉보기 2차모델 (Pseudo-second-order Model, PSOM)은 다음과 같다(Ho와 McKay, 2000).

$$q(t) = \frac{t}{1/(k_{p2} q_e^2) + t/q_e} \quad (4)$$

여기서  $k_{p2}$ 는 겉보기 2차 수작속도상수(pseudo-second-order sorption rate constant, g/mg/hr) 이다. 또는 물질수지식  $W(q - q_0) = V(C_0 - C)$ 를 사용하면 수작 속도식을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{1}{C_0} \cdot \frac{(W/V) \cdot t}{1/(k_{p2} q_e^2) + t/q_e} \quad (5)$$

$q_e$ 와  $k_{p2}$  값은 식 (5)의 곡선맞춤으로 부터 얻을 수 있다.

겉보기 2차 수작속도상수를 이용하여 초기 수작속도(initial sorption rate)인  $v_0$ 를 계산할 수 있다.

$$v_0 = k_{p2} q_e^2 \quad (6)$$

시간에 따른 수작 및 탈착을 빠른 부분(fast compartment)과 느린 부분(slow compartment)으로 나누어 다음과 같은 2영역 1차 동역학 모델(Two compartment first-order kinetic model, TCFOKM)로 표현할 수 있다(Cornellison 등, 1997a, 1997b).

$$\frac{C(t)}{C_0} = f_1 e^{-k_1 t} + (1 - f_1) e^{-k_2 t} \quad (7)$$

여기서  $f_1$ 와  $f_2$ 는 각각 빠른 수작 (또는 탈착) 부분과 느린 수작 (또는 탈착) 부분의 분율을 나타내며,  $k_1$ 와  $k_2$ 는 각각 빠른 또는 느린 부분에서의 1차 수작속도상수 (first-order sorption rate constant, hr<sup>-1</sup>)를 나타낸다.

각 흡탈착 동역학 모델의 매개변수들은 TableCurve 2D (Version 5.0, SPSS, Inc.)를 사용하여 곡선맞춤(curve-fitting)으로부터 얻었다.

2.2. 수작 모델

나프탈렌의 수작 등온선을 선형 모델로 표현한다면 아래와 같다(Chang 등, 2004).

$$q = K_D C \quad (8)$$

여기서  $q$ 와  $C$ 는 각각 고체상의 용질의 평형농도 (mg/g)와 수용액상 용질의 평형농도 (mg/L)이고  $K_D$ 는 분배계수(distribution coefficient, L/g)이다.

토양에 대한 나프탈렌의 수착 등온선은 Freundlich 모델로 표현할 수 있다(Chang 등, 2004).

$$q = K_F C^N \quad (9)$$

여기서  $K_F$  [(mg/g)/(mg/L)<sup>N</sup>]와  $N$  (-)은 각각 Freundlich 모델 변수이다.

D-R 모델은 다음과 같으며 나프탈렌의 거동해석에 사용할 수 있다(Dubinin과 Radushkevich, 1947).

$$q = q_m \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (10)$$

여기서  $\beta$ 는 흡착질 단위몰당 평균 흡착자유에너지와 관련된 상수(mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>)이며,  $q_m$ 은 최대 흡착용량 (mg/g)이며  $\epsilon$ 은 Polanyi potential이다. Polanyi potential( $\epsilon$ )과 평균 자유에너지( $E$ , J/mol)는 다음의 식으로 표현된다.

$$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \quad (11)$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (12)$$

여기서  $R$ 은 기체상수(8.314 J/mol/K),  $T$ 는 절대온도 (K)이다.

### 2.3. 마이셀에 의한 나프탈렌의 용해도 증가

나프탈렌의 용해도 증가의 정도는 MSR(Molar Solubilization Ratio)로 표현되며 다음과 같다(Ko 등, 1998).

$$MSR = \frac{C_{naph} - C_{naph,CMC}}{S_{surf} - S_{CMC}} = \frac{C_{mic}}{S_{mic}} \quad (13)$$

여기서  $C_{naph}$ 와  $C_{naph,CMC}$ 는 초기 첨가한 나프탈렌의

농도(mg/L)와 CMC에서의 나프탈렌의 농도 (mg/L)를 각각 나타내며  $S_{surf}$ 와  $S_{CMC}$ 는 첨가한 총 계면활성제의 농도(mg/L)와 계면활성제의 CMC 농도(mg/L)를 각각 나타낸다.  $C_{mic}$ 와  $S_{mic}$ 는 마이셀상에서의 오염물질의 농도(mg/L), 계면활성제가 마이셀을 형성하는 농도(mg/L)를 각각 나타낸다.

### 2.4. 수착된 계면활성제에 나프탈렌의 분배

마이셀상과 수용액상 사이에서 나프탈렌의 분포를 나타내는 마이셀 분배계수(micellar partition coefficient)인  $K_{mic}$ (L/mg)는 다음과 같이 표현된다(Ko 등, 1998).

$$K_{mic} = \frac{C_{mic}}{C_w \cdot S_{mic}} = \frac{MSR}{C_w} \quad (14)$$

여기서  $C_w$ 와  $C_{mic}$ (=  $C_{mobile} - C_w$ )는 각각 수용액 상과 마이셀 상에서의 나프탈렌의 농도(mg/L)를 나타낸다.  $C_{mobile}$  값은 이동상의 나프탈렌 농도(mg/L), 즉 수용액상의 나프탈렌 총 농도가 되고  $C_w$  값은 25 °C 물에서 나프탈렌의 최대 용해도인 30 mg/L가 된다. 마이셀을 형성될 때의 계면활성제 농도인  $S_{mic}$ (mg/L)는 다음과 같이 표현된다(Ko 등, 1998).

$$S_{mic} = S_{surf} - CMC \quad (15)$$

여기서  $S_{surf}$ (mg/L)는 총 계면활성제의 농도가 된다.

계면활성제를 이용한 오염토양의 처리/복원 효율은 고정상(토양에 수착된 나프탈렌)과 이동상(수용액과 마이셀) 사이의 분배계수( $K_D$ )로 표현된다(Ko 등, 1998).

$$K_D = \frac{C_{immob}}{C_{mob}} = \frac{S_{sorb} K_{ss} + K_{min}}{1 + S_{mic} K_{mic}} \quad (16)$$

여기서  $C_{immob}$ (mg/g soil)와  $C_{mob}$ (mg/L) (=  $C_w + C_{mic}$ )는 각각 고정상과 이동상에서의 나프탈렌의 농도를 각각 나타내며,  $S_{sorb}$ 는 수착된 계면활성제의 농도 (mg/g soil)이다.  $K_{min}$ (L/mg)은 계면활성제가 존재하지 않을 때 토양에 대한 나프탈렌의 분배계수,  $K_{ss}$ (mg/L)는 토양에 수착된 계면활성제에 대한 나프

탈렌의 분배계수를 각각 나타낸다.

$K_{ss}$  값은 식 (16)을 변형하여 얻은 다음의 식 (17)를 이용하여 계산하였다 (Ko 등, 1998).

$$K_{ss} = \frac{K_D(1 + S_{mic}K_{mic}) - K_{min}}{S_{sorb}} \quad (17)$$

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1. 실험 재료

본 실험에서는 silica gel (Aldrich), kaolin (Aldrich)와 OO시OO수원지 인근 야산에서 채취한 자연토 등을 토양시료로 사용하였다. 계면활성제로는 비이온성 계면활성제인 Triton X-100(Aldrich)을 사용하였다. 수작질로는 <sup>12</sup>C-Naphthalene(Aldrich, >99%)을 사용하였으며 radiotracer로 [<sup>14</sup>C] Naphthalene (ChemSyn Laboratories, Inc., 58.4 μCi/mmol, >98%)을 사용하였다. 10,000 mg/L의 나프탈렌 stock 용액은 <sup>12</sup>C-Naphthalene을 메탄올(Aldrich, Spectrophotometric grade)에 녹여 준비하였다. 전해질 용액은 1 mM CaCl<sub>2</sub>, 0.5 mM MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 사용하여 제조하였으며, 200 mg/L NaN<sub>3</sub>를 미생물 성장 억제제로서 사용하였다. 수작 실험시 나프탈렌과 계면활성제 용액은 전해질 용액을 사용하여 제조하였다. 나프탈렌과 Triton X-100의 물리화학적 성질은 Table 1에 요약하였다.

토양내 유기탄소(organic carbon) 함량은 무기탄소를 제거한 후 CHONS analyzer(Fisons, EA 1110/EA1108)를 사용하여 분석하였다(Nelson과 Sommers,

1996). 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC)은 sodium acetate method로 측정하였다(EPA Method 9081, US EPA, 2003; Sumner and Miller, 1996). 토양시료의 BET 표면적은 비표면적 측정기(Specific Surface Area Analyzer, Micromeritics, ASAP-2010)를 사용하여 분석하였다. 각 토양시료의 PZC(point of zero charge)는 potentiometric titration으로 측정하였다(Appel 등, 2003). 각 토양시료의 물리화학적 성질은 Table 2에 요약하였다.

#### 3.2. 나프탈렌의 수작 동력학 실험

나프탈렌 stock 용액을 10 mg/L의 농도로 희석하여 수작속도 실험에 필요한 수용액을 준비하였다. <sup>14</sup>C-naphthalene을 radiotracer로 사용하였으며 수작 실험에 사용된 나프탈렌의 초기 radioactivity는 2,000 cpm/mL 정도였다. 수작속도 실험은 토양 시료 4 g이 포함되어 있는 40 mL amber vial (Wheaton)에 10 mg/L의 나프탈렌 용액을 head space를 최소화하여 넣고 20 °C, 150 rpm에서 orbital shaker를 사용하여 수행하였다. 3-72 시간 동안 혼합한 후, 200 rpm에서 30 분 동안 원심분리후 상등액을 취하였다. 상등액 1 mL를 취하여 10 mL의 liquid scintillation cocktail (Ultima Gold, Packard Co., USA)과 섞은 후 Liquid Scintillation Counter (LSC, EG&G Wallac Co., 1220 Quantulus)를 이용하여 수용액상의 농도를 결정하였다.

#### 3.3. 나프탈렌의 수작 실험

나프탈렌 stock 용액을 1-30 mg/L의 7가지 다른 농

**Table 1.** Selected properties of naphthalene and surfactant used

Compound	Formula	M.W.	Solubility in distilled water	log K <sub>ow</sub>	Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)
Naphthalene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	128.17	30 mg/L	3.30	-
Triton X-100	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	250.38	Complete	-	13.5

\*Data obtained from SRC PhysProp database (<http://www.syrres.com>).

**Table 2.** Physicochemical properties of model soils used

Soil	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	f <sub>oc</sub>	CEC (meq/100 g)
Natural soil	41.7	0.0225	7.2
Silica	295	0.000013	14.4
Kaolin	18.3	0.00029	1.1

도로 각각 희석하여 수탁실험에 필요한 수용액을 준비하였다.  $^{14}\text{C}$ -naphthalene을 radiotracer로 사용하였으며 초기 radioactivity는 2,000 cpm/mL 정도였다. 수탁 실험은 1-30 ppm의 naphthalene 수용액을 4 g의 토양시료가 포함된 40 mL amber vial에 head space를 최소화 하여 채운 다음, 20 °C, 150 rpm에서 orbital shaker를 사용하여 수행하였다. 3일 동안의 수탁 후 2,000 rpm에서 20분간 원심분리한 후, 상등액 1 mL를 취해 liquid scintillation cocktail 10 mL와 혼합한 뒤 LSC를 사용하여 수용액상의 농도를 결정하였다.

#### 3.4. 계면활성제의 임계 마이셀 농도 (CMC) 측정

1,000 mg/L의 Triton X-100 stock 용액을 준비하여 10-200 mg/L로 희석한 후 표면 장력계(Surface Tensiometer, Fisher Scientific, Surface Tensiomat 21)을 이용하여 표면 장력을 측정하였으며, 이로부터 계면활성제의 CMC를 결정하였다.

#### 3.5. 계면활성제의 수탁 실험

Triton X-100의 수탁 실험에 앞서 토양 내에 포함되어 있는 유기탄소의 영향을 평가하기 위해 blank 실험을 행하였다. 토양 시료 4 g이 포함된 40 mL amber vial에 증류수를 첨가하여 20 °C, 150 rpm에서 3일간 혼합시킨 후 2,000 rpm에서 20분간 원심분리 시켰다. 상등액을 채취하여 일정 비율로 희석하여 TOC 분석기(Shimadzu, TOC-5000A)로 수용액상의 TOC 농도를 측정하였으며, 이를 계면활성제 수탁실험시 수용액상의 계면활성제 농도를 보정하는데 사용하였다. Triton X-100의 수탁 실험은 100,000 mg/L의 stock 용액을 준비한 후 10-10,000 mg/L까지 희석하여 사용하였다. 희석한 Triton X-100 용액을 토양 시료 4 g이 포함된 40 mL amber vial에 head space를 최소화 하면서 각각 채운 다음 20 °C, 150 rpm에서 3일간 수탁시킨 후 2,000 rpm에서 20분간 원심분리시켰으며, 상등액내 TOC 농도를 측정하여 계면활성제 농도를 결정하였다.

#### 3.6. 계면활성제에 의한 나프탈렌의 용해도 증가

50,000 mg/L의  $^{12}\text{C}$ -나프탈렌 용액과 약 200,000 cpm의  $^{14}\text{C}$ -나프탈렌을 같이 메탄올에 녹여 stock 용액을 제조한 다음, 40 mL amber vial에 용해도의 약

10배에 해당하는 300 mg/L에 해당하는 나프탈렌을 첨가하였다. 이때 잔류하는 메탄올은 질소 가스를 주입하여 휘발시켰다. 나프탈렌 결정이 남아 있는 vial에 30-30,000 mg/L의 Triton X-100을 첨가한 후 20 °C, 150 rpm에서 3일간 shaker를 이용하여 혼합시켰다. 상등액에 남아있는 나프탈렌 입자는 0.2  $\mu\text{m}$  Teflon syringe filter (Whatman)를 이용하여 제거하였다. 용해된 상태의 나프탈렌 농도는 상등액 1 mL을 10 mL의 scintillation cocktail과 혼합한 뒤 LSC를 사용하여 radioactivity를 측정하여 결정하였다.

#### 3.7. 수탁된 계면활성제에 대한 나프탈렌의 분배

토양에 수탁된 계면활성제에 대한 나프탈렌의 분배 실험은 (i) 나프탈렌의 농도를 20 mg/L로 고정된 후 계면활성제의 농도를 다양하게 변화(30 - 10,000 mg/L)시킨 실험 (실험 1)과 (ii) 계면활성제 농도를 고정시킨 후 나프탈렌의 농도를 다양하게 변화시키는 실험 (실험 2)으로 나누어 수행하였다. 실험 1에서는 30-10,000 mg/L까지 다양한 농도의 계면활성제 용액을 준비하여 4 g의 토양시료가 포함된 vial에 각각 40 mL씩 주입하고 20 °C, 150 rpm에서 3일간 수탁시킨 후 2,000 rpm에서 20분간 원심분리 하였다. 약 95% 정도의 상등액을 제거한 다음, 20 mg/L의 나프탈렌 수용액을 계면활성제가 수탁된 토양이 포함된 vial에 각각 첨가한 후 20 °C, 150 rpm에서 3일간 혼합시켰다. 3일 후 2,000 rpm에서 20분간 원심분리한 후 상등액 1 mL를 취하여 10 mL의 liquid scintillation cocktail과 혼합한 뒤 LSC로 radioactivity를 측정하여 수용액상의 농도를 결정하였다. 실험 2에서는 일정 농도의 계면활성제를 토양 시료에 먼저 수탁시킨 다음, 나프탈렌의 농도를 다양하게 변화시켜 실험을 행하였다. 이때 나프탈렌의 농도는 나프탈렌의 수탁 실험에 서와 같은 농도 범위를 사용하였고 계면활성제의 농도는 30-30,000 mg/L까지 5가지 농도를 이용하여 실험 1과 동일한 조건에서 행하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 나프탈렌의 수탁 속도

수탁 평형 실험에 앞서 평형 도달 시간(equibration time)을 결정하기 위하여 각 토양에 대한 나프

탈렌의 수작 속도 실험을 행하였다. Fig. 1에는 각 토양에 대한 나프탈렌의 수작속도 실험결과를 각 수작 동력학 모델로 곡선 맞춤(curve-fitting)한 결과를 함께 나타내었으며, Table 3~6에는 곡선 맞춤으로부터 얻은 각 모델의 매개변수를 나타내었다.

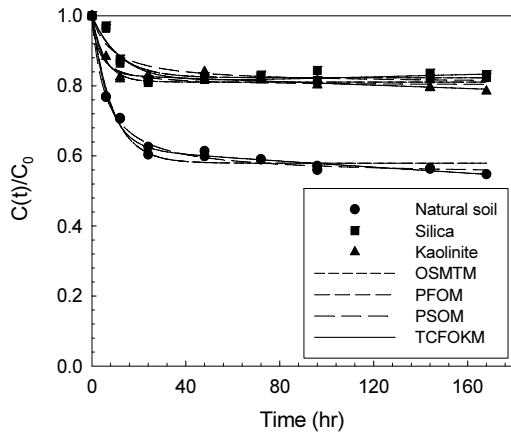


Fig. 1. Sorption kinetics of naphthalene in soils ( $C_0 = 10$  ppm). Lines represent sorption kinetic model fitting.

Fig. 1과 Table 3에서 알 수 있듯이 수작 평형도달

시간( $t_{eq}$ )은 약 45-105 hr로 나타났고, OSMTM의 수작 물질전달계수( $k_s$ )는 silica ( $= 0.148 \text{ hr}^{-1}$ ) > kaolin ( $= 0.073 \text{ hr}^{-1}$ ) > natural soil ( $= 0.065 \text{ hr}^{-1}$ )의 순으로 나타났으며, 이는 유기탄소함량( $f_{oc}$ )의 역순이었다.

수작속도 실험결과를 PFOM으로 곡선 맞춤한 결과 (Table 4), 겔보기 1차 수작속도상수( $k_{p1}$ )는 silica ( $= 0.183 \text{ hr}^{-1}$ ) > natural soil ( $= 0.112 \text{ hr}^{-1}$ ) > kaolin ( $= 0.089 \text{ hr}^{-1}$ )의 순으로 나타났으며, 이는 BET와 CEC의 증가 순서와 일치하였다 (Table 2).

PSOM으로 곡선 맞춤한 결과 (Table 5), 2차 수작속도상수( $k_{p2}$ )는 silica ( $= 1.965 \text{ g/mg/hr}$ ) > natural soil ( $= 0.877 \text{ g/mg/hr}$ ) > kaolin ( $= 0.729 \text{ g/mg/hr}$ )의 순으로 나타났으며, BET 표면적과 CEC가 증가함에 따라  $k_{p2}$  값이 증가하였다. 초기 수작속도( $v_0$ )는 kaolin ( $= 0.055 \text{ mg/g/hr}$ ) > natural soil ( $= 0.032 \text{ mg/g/hr}$ ) > silica ( $= 0.019 \text{ mg/g/hr}$ )의 순으로 나타났는데, 이는 BET 표면적 또는 CEC의 역순이었다.

수작속도 실험결과를 TCFOKM으로 곡선 맞춤한 결과를 Table 6에 나타내었다. 빠른 수작부분의 분율인  $f_i$ 은 natural soil ( $= 0.378$ ) > kaolin ( $= 0.307$ ) > silica ( $= 0.168$ )의 순으로 나타나  $f_{oc}$ 의 증가순과 일치하였으며, 빠른 수작부분의 1차 수작속도상수( $k_1$ )는

Table 3. One-site mass transfer model (OSMTM) parameters for sorption of naphthalene onto soils. ( $C_0 = 10.0 \text{ mg/L}$ ). Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

Soil	$C_e$	$k \text{ (hr}^{-1}\text{)}$	Equilibration time (hr)	$R^2$
Natural soil	5.791 ( $\pm 0.066$ )	0.065 ( $\pm 0.005$ )	72	0.973
Silica	8.110 ( $\pm 0.047$ )	0.148 ( $\pm 0.026$ )	45	0.920
Kaolin	8.231 ( $\pm 0.067$ )	0.073 ( $\pm 0.013$ )	105	0.888

Table 4. Pseudo-first-order model (PFOM) parameters for sorption of naphthalene onto soils. Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

Soil	$q_e$	$k_{p1} \text{ (hr}^{-1}\text{)}$	$R^2$
Natural soil	0.177 ( $\pm 0.003$ )	0.112 ( $\pm 0.008$ )	0.973
Silica	0.159 ( $\pm 0.004$ )	0.183 ( $\pm 0.032$ )	0.920
Kaolin	0.149 ( $\pm 0.006$ )	0.089 ( $\pm 0.015$ )	0.888

Table 5. Pseudo-second-order model (PSOM) parameters for sorption of naphthalene onto soils. Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

Soil	$q_e$	$k_{p2} \text{ (g/mg/hr)}$	$v_0 \text{ (mg/g/hr)}$	$R^2$
Natural soil	0.191 ( $\pm 0.002$ )	0.877 ( $\pm 0.071$ )	0.032	0.989
Silica	0.168 ( $\pm 0.005$ )	1.965 ( $\pm 0.594$ )	0.019	0.928
Kaolin	0.163 ( $\pm 0.010$ )	0.729 ( $\pm 0.287$ )	0.055	0.819

**Table 6.** Two compartment first-order kinetic model (TCFOKM) parameters for sorption of naphthalene onto soils. Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

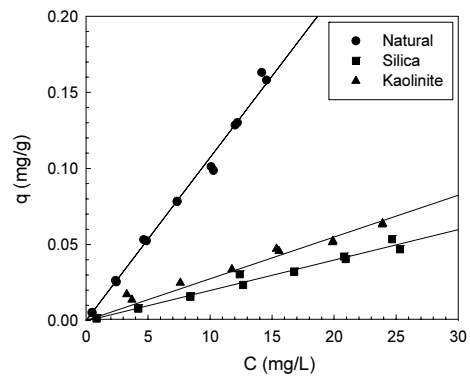
Soil	Fast fraction		Slow fraction		R <sup>2</sup>
	$f_1$	$k_1$ (hr <sup>-1</sup> )	$f_2 = (1-f_1)$	$k_2$ (hr <sup>-1</sup> )	
Natural soil	0.378 (± 0.010)	0.140 (± 0.010)	0.620 (± 0.010)	8×10 <sup>-4</sup> (± 2×10 <sup>-4</sup> )	0.989
Silica	0.168 (± 0.007)	0.245 (± 0.050)	0.832 (± 0.007)	3×10 <sup>-4</sup> (± 1×10 <sup>-4</sup> )	0.963
Kaolin	0.307 (± 0.022)	0.149 (± 0.033)	0.693 (± 0.022)	4×10 <sup>-4</sup> (± 3×10 <sup>-4</sup> )	0.925

silica (= 0.245 hr<sup>-1</sup>) > kaolin (= 0.149 hr<sup>-1</sup>) > natural soil (= 0.140 hr<sup>-1</sup>)의 순으로 나타나  $f_{oc}$  증가의 역순과 일치하였다. 이는  $f_{oc}$ 가 클수록 빠른 수착부분의 분율( $f_1$ )이 증가하나 수착속도( $k_1$ )는 감소함을 의미한다. 반면 느린 수착부분의 1차 수착속도상수( $k_2$ )는 natural soil (= 8×10<sup>-4</sup> hr<sup>-1</sup>) > kaolin (= 4×10<sup>-4</sup> hr<sup>-1</sup>) > silica (= 3×10<sup>-4</sup> hr<sup>-1</sup>)의 순으로 나타났으며,  $f_{oc}$ 의 증가 순과 일치하였다. 빠른 수착부분의 1차 수착속도상수 ( $k_1$ )은 느린 수착부분의 1차 수착속도상수 ( $k_2$ ) 보다 훨씬 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 소수성 유기화합물의 수착속도에 대한 기존의 연구결과와 일치한다(Cornellison 등, 1997a, 1997b, 1998; Opydyke과 Loehr, 1999a, 1999b; Shin과 Park, 2003; Williamson 등, 1998).

#### 4.2. 나프탈렌의 수착

Fig. 2는 각 토양시료에 대한 나프탈렌의 수착 등온선을 나타낸 것이다. Table 7에는 선형 모델과 및 Freundlich 모델의 수착 등온선의 수착 매개변수들을 나타내었다. 수착 모두 선형의 분배계수( $K_D$ )와 Freundlich 상수( $K_F$ )는 natural soil > kaolin > silica의 순으로 나타났으며 토양내  $f_{oc}$ 의 증가순과 일치하였다. Table 7에서 알 수 있듯이 R<sup>2</sup> 값의 비교결과 Freundlich 등온선(R<sup>2</sup> > 0.99)이 선형 등온선(R<sup>2</sup> > 0.95)보다 잘 일치하는 것으로 나타났다. Xing 등(1997)에 의하면 나프탈렌의 수착에 토양의 유기물질이 큰 영향을 미치는

데 토양내의 극성이 감소할수록 방향족성이 증가할수록 수착 친화도가 더 크다고 보고하였다. Kaolin과 silica의 경우에는 유기탄소 함량이 미미함에도 수착 경향성을 나타내는 것은 토양 비표면적과 용질의 분자구조와 크기에 의한 결과로 판단된다. 이를 보충 설명하기 위하여 나프탈렌의 수착을 D-R 모델로 해석하고자 하였다. D-R 모델의 평균 자유에너지( $E$ ) 값을 통해 수착의 기작을 구분할 수 있다.  $E$  값이 8-16 kJ/mol 사이일 경우 수착은 이온 교환에 의해 이루어지며(Ho 등, 2002; Yildiz 등, 2005).  $E$  값이 8 kJ/mol 이하일 경우 수착은 물리적 특성을 가진다(Özcan 등, 2006).  $E$  값이 16 kJ/mol 이상일 경우 수착은 화학적 흡착에 의해 이루어진다(Kundu와 Gupta, 2006). 본

**Fig. 2.** Sorption isotherms of naphthalene in soils.**Table 7.** Linear and Freundlich model parameters for sorption of naphthalene onto soils. Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

Soil	Linear model		Freundlich model		
	$K_p$ (L/g)	R <sup>2</sup>	$K_F$ [(mg/g)/(mg/L)] <sup>N</sup>	N (-)	R <sup>2</sup>
Natural soil	0.0107 (± 0.0010)	0.9912	0.0119 (± 0.0013)	1.0443 (± 0.0454)	0.9919
Silica	0.0020 (± 4×10 <sup>-5</sup> )	0.9802	0.0020 (± 0.0003)	1.0057 (± 0.0673)	0.9802
Kaolin	0.0027 (± 8×10 <sup>-5</sup> )	0.9471	0.0018 (± 0.0002)	0.7672 (± 0.0460)	0.9851



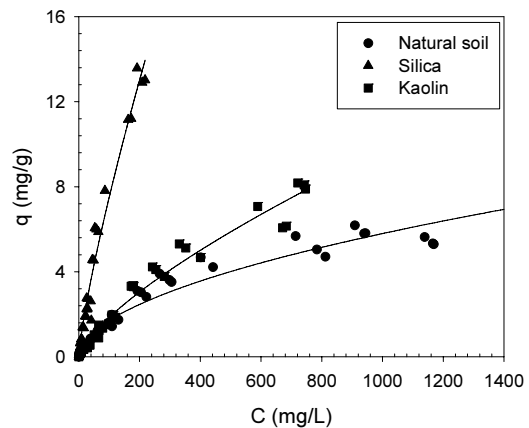
**Table 8.** D-R model parameters for sorption of naphthalene onto soils. Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

Soil	$q_m$ (mmol/g)	$q_m$ (mg/g)	$\beta$ (mmol/J) <sup>2</sup>	$E$ (KJ/mol)	$R^2$
Natural soil	0.0033 ( $\pm 0.0003$ )	0.4241 ( $\pm 0.0395$ )	$3.19 \times 10^{-8}$ ( $\pm 2.30 \times 10^{-9}$ )	0.0123	0.981
Silica	0.0008 ( $\pm 7.31 \times 10^{-5}$ )	0.1065 ( $\pm 0.0094$ )	$3.93 \times 10^{-8}$ ( $\pm 3.25 \times 10^{-9}$ )	0.0245	0.975
Kaolin	0.0008 ( $\pm 6.75 \times 10^{-5}$ )	0.1070 ( $\pm 0.0084$ )	$2.74 \times 10^{-8}$ ( $\pm 2.73 \times 10^{-9}$ )	4.2732	0.965

실험에서 kaolin과 silica에 대한 나프탈렌 수작의  $E$  값은 8 KJ/mol 이하로 나타나 수작이 주로 van der Waals 힘과 같은 물리흡착(physisorption)에 의해 이루어짐을 알 수 있다 (Table 8 참조).

**4.3. Triton X-100의 수작**

Fig. 3에 각 토양에 대한 Triton X-100의 수작 실험 결과와 선형 또는 Freundlich 등온선로 곡선 맞춤한 결과를 함께 나타내었다. Fig. 3에서 Triton X-100의 수작 친화도는 silica > kaolin > natural soil의 순으로 나타났다. Table 9에 나타내었듯이 Triton X-100의 수작은 비선형의 Freundlich 등온선 ( $R^2 > 0.94$ )이 선형 등온선 ( $R^2 > 0.76$ ) 보다 더 잘 묘사하는 것으로 나타났다. Triton X-100의 토양에 대한 수작 분배계수( $K_p$ )는 silica > kaolin > natural soil의 순으로 나타났다. Freundlich 상수  $K_F$ 는 silica > natural soil > kaolin의 순으로 나타나 BET와 CEC의 증가순과 일치하였으나  $f_{oc}$ 와는 무관하였다. Natural soil의 경우 계면활성제 농도가 증가함에 따라 수작용량이 포화되는 경향이 나타났다. 상대적으로 유기탄소 함량이 적은 silica와 kaolin에서의 Triton X-100 수작이 유기탄소 함량이 상대적으로 큰 natural soil 보다 더 크게 나타났다. 이는 Triton X-100 수작이 주로 물리흡착에 의해 이루어지기 때문이며 미네랄 토양에 대한 Triton X-100의 수작 친화도가 더 크기 때문으로 판단된다. 이를 간접적으로 설명하기 위해 D-R 모델로 해석한 결과  $E$  값이 8 KJ/mol 이하로 나타나 Triton X-100의 경우에도 미네랄 토양에 대한 수작이 van der Waals 힘과 같은 물리흡착(physisorption)에 의해 이루어짐을 알 수 있다 (Table 10 참조). 미네랄 토양의 경우 수작 친화도는 silica가 kaolin 보다 더 큰 것으로 나타났는데 이는 BET 표면적과 CEC의 차이에 기인한다.



**Fig. 3.** Sorption isotherms of Triton X-100 in soils.

Kong와 Lemley(2007)에 의하면 비이온성 계면활성제의 수작은 계면활성제의 소수성 부분과 친수성 부분의 상대적인 크기에 의해 영향을 결정되어 진다. 일반적으로 ethoxylate(EO) 단위가 작은 계면활성제는 EO 단위가 큰 계면활성제보다 소수성 성질은 더 강하고 CMC는 더 낮게 나타난다. EO 단위가 작은 계면활성제는 전형적으로 EO 단위가 큰 계면활성제보다 수작 친화도가 더 크고, 보다 낮은 농도에서 포화가 된다. 비이온성 계면활성제의 silica와 같은 친수성 표면에 대한 수작은 EO 그룹과 실리카 표면의 silanol 그룹간의 수소 결합에 의해서 이루어지며 수작에 많은 영향을 준다. 그러므로 EO 단위가 큰 비이온성 계면활성제의 경우 친수성 표면과 보다 많은 수소 결합이 이루어져서 수작 친화도가 더 크게 나타난다. 토양내에 유기탄소가 존재할 경우 계면활성제와 유기탄소간의 소수성 결합(hydrophobic interactions)이 수작의 기작으로 작용할 수 있으며, 계면활성제의 수작 범위를 증가시키는 역할을 하게 된다고 보고하였다.

**Table 9.** Linear and Freundlich model parameters for sorption of Triton X-100 onto soils. Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

Soil	$K_p$ (L/g)	$R^2$	$K_F [(mg/g)/(mg/L)]^N$	$N$ (-)	$R^2$
Natural soil	0.0063 ( $\pm$ 0.0003)	0.7549	0.1467 ( $\pm$ 0.0199)	0.5323 ( $\pm$ 0.0211)	0.9557
Silica	0.0687 ( $\pm$ 0.0019)	0.9497	0.1928 ( $\pm$ 0.0260)	0.7949 ( $\pm$ 0.0272)	0.9766
Kaolin	0.0115 ( $\pm$ 0.0004)	0.9200	0.0681 ( $\pm$ 0.7173)	0.7173 ( $\pm$ 0.0277)	0.9714

**Table 10.** D-R model parameters for sorption of Triton X-100 onto soils. Number in the parenthesis indicates standard deviation in 95% confidence interval

Soil	$q_m$ (mmol/g)	$q_m$ (mg/g)	$\beta$ (mmol/J) <sup>2</sup>	$E$ (KJ/mol)	$R^2$
Natural soil	0.0217 ( $\pm$ 0.0005)	5.4446 ( $\pm$ 0.1269)	$1.17 \times 10^{-7}$ ( $\pm$ $7.00 \times 10^{-9}$ )	0.0048	0.958
Silica	0.0475 ( $\pm$ 0.0055)	11.882 ( $\pm$ 1.3779)	$4.70 \times 10^{-8}$ ( $\pm$ $4.79 \times 10^{-9}$ )	0.0033	0.909
Kaolin	0.0299 ( $\pm$ 0.0010)	7.4950 ( $\pm$ 0.2412)	$1.66 \times 10^{-7}$ ( $\pm$ $1.19 \times 10^{-8}$ )	0.0041	0.953

#### 4.4. Triton X-100에 의한 나프탈렌의 용해도 증가

Fig. 4는 Triton X-100의 표면장력계(Surface Tensiometer)를 사용하여 계면활성제의 농도에 따른 표면장력을 측정하여 CMC를 결정한 결과를 나타낸 것이다. 실험 결과 Triton X-100의 CMC는 약 120 mg/L인 것으로 나타났으며 기존의 연구결과들(Kong와 Lemley, 2007; Pennel 등 1993)과 유사하였다.

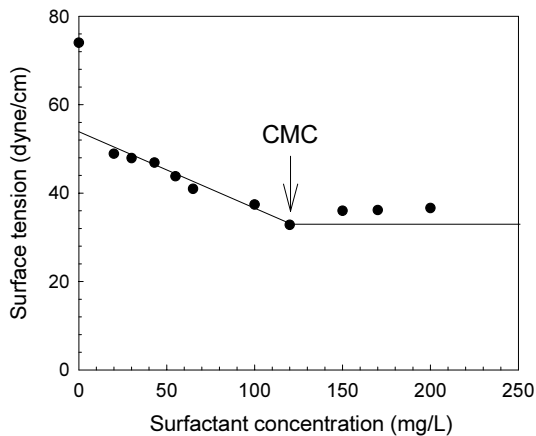
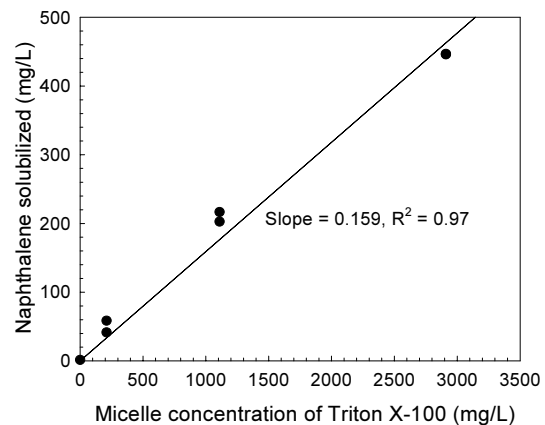
**Fig. 4.** Determination of CMC of Triton X-100 by surface tension.

Fig. 5은 Triton X-100의 첨가가 나프탈렌의 용해도 증가에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 나프탈렌의

용해도는 계면활성제의 농도가 CMC 이상으로 증가함에 따라 계면활성제의 농도에 비례하여 선형으로 증가하였다. 이는 Triton X-100의 농도가 증가할수록 수용액상에 형성되는 마이셀의 농도가 증가하여 나프탈렌의 용해도를 증가시키기 때문이다. Triton X-100에 의한 나프탈렌의 용해도 증가를 나타내는 MSR을 식 (13)으로 계산한 결과 0.159로 나타났으며 이는 Fig. 5의 기울기와 일치하였으며, 나프탈렌의 마이셀 분배계수( $K_{mic}$ )는 0.0053 L/mg으로 나타났다.

**Fig. 5.** Solubility enhancement of naphthalene by Triton X-100.

4.5. 토양에 수작된 계면활성제에 대한 나프탈렌의 분배

토양에 수작된 계면활성제가 나프탈렌의 분배에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 토양에 계면활성제를 먼저 수작시킨 다음 나프탈렌의 수작 실험을 행하였다. 나프탈렌의 초기 농도는 20 mg/L로 고정시키고 계면활성제의 농도를 10-10,000 mg/L의 범위에서 변화시켜 3일간 수작시켰다. SER 기술의 적용시 계면활성제의 사용 효과는 이동상(= 수용액상 + 마이셀)과 고정상(토양에 수작된 계면활성제) 간의 분배계수 ( $K_D$ ) 값에 의해서 결정된다. Fig. 6은 첨가된 Triton X-100의 농도 변화에 따른 나프탈렌의  $K_D$  값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Natural soil의 경우를 제외한 Silica와 Kaolin에 대해 CMC 이하에서는 투여된 계면활성제의 농도( $S_{surf}$ )가 증가할수록  $K_D$  값은 증가하나, CMC 이상에서는 계면활성제의 농도가 증가할수록 오히려  $K_D$  값이 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 CMC 이하에서는 토양에 수작되는 계면활성제가 급격히 증가되므로 나프탈렌의 소수성 성질과 수작된 계면활성제의 소수성 부분간의 상호작용에 의해 토양에 수작된 계면활성제에 나프탈렌이 분배되므로  $K_D$  값이 증가하기 때문이다. 반면, CMC 이상에서는 토양에 대한 계면활성제의 수작이 평형에 도달하게 되어 토양에 더 이상 수작되지 않고 수용액상에서 마이셀을 형성하게 되며, 마이셀은 나프탈렌의 분배에 있어 수작된 계면활성제와 경쟁을 하므로  $K_D$  값이 감소하게 된다.

나프탈렌의  $K_D$  값의 크기는 natural soil > silica > kaolin의 순으로 나타났다. Natural soil의 경우 CMC 이하에서 최대  $K_D$  값을 나타냈으며, silica와 kaolin의 경우 CMC 이상에서 최대  $K_D$  값이 나타났다. 최대  $K_D$  값은 마이셀 보다 토양에 수작된 계면활성제에 대한 나프탈렌의 분배가 더 많음을 의미한다. 따라서 이 결과는 Triton X-100를 이용하여 나프탈렌을 제거할 경우 유기탄소 함량이 상대적으로 많은 natural soil의 경우 고정상에 의한 제거(CMC 이하)가, 반면 silica나 kaolin의 경우 이동상에 의한 제거(CMC 이상)가 주요 기작으로 작용하게 됨을 의미한다.

Fig. 6에는 고정상과 이동상 사이의 분배계수( $K_D$ )와 나프탈렌의 농도를 변화시켜 행한 수작등온선 실험 결과로부터 얻은 분배계수( $K_{DI}$ )를 함께 나타내었

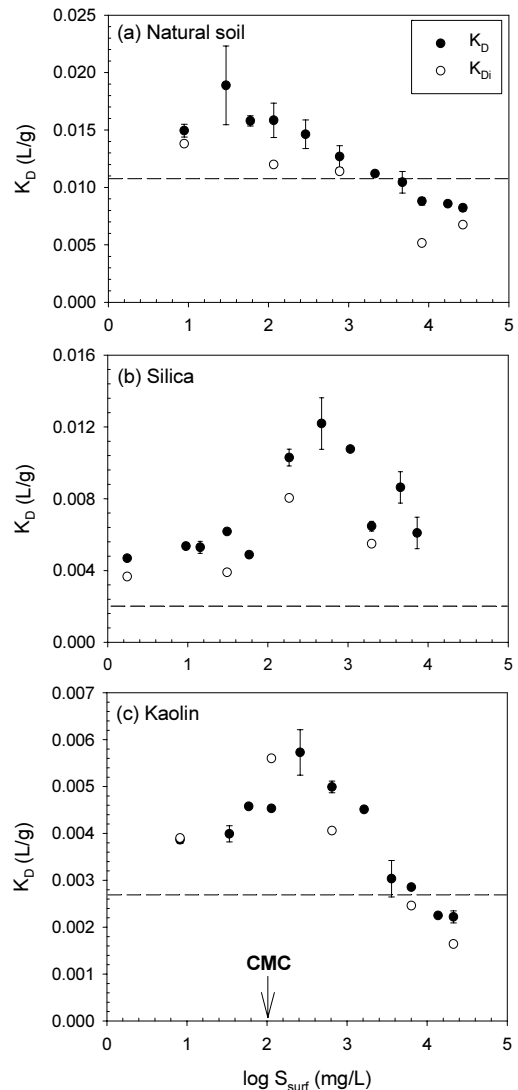
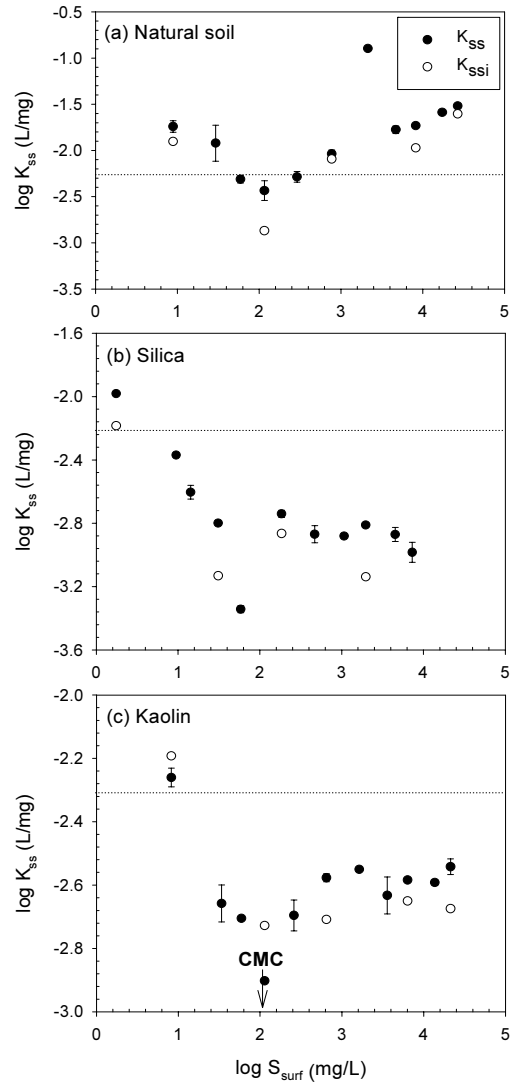


Fig. 6. Partition coefficient of naphthalene in Triton X-100 sorbed on (a) natural soil, (b) silica and (c) kaolin.  $K_{ss}$  values are determined from  $K_D$  values. Open symbols represent  $K_D$  values determined from calculated from sorption isotherms. Dotted line indicates the  $K_D$  value of Triton X-100 without presence of naphthalene.

다. 그림에서  $K_D$ 와  $K_{DI}$ 의 값이 약간의 차이를 보이고 있으나 전체적으로 같은 패턴으로 변화하는 것을 알 수 있다. 첨가된 총 계면활성제의 농도( $S_{surf}$ )가 증가할수록 마이셀에 대한 나프탈렌의 분배계수는 증가하다

가 다시 감소하는 현상을 보이고 있다. 그러나  $S_{surf}$  값이  $10^3$  mg/L 이상으로 증가함에 따라 natural soil과 kaolin에서의 분배계수는 계면활성제를 첨가하지 않았을 때의 나프탈렌의 분배계수(점선, Table 7의  $K_D$  값 참조)와 비교하였을 때 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 그러므로 SER 적용에 있어 토양의 특성에 따라 계면활성제의 종류 및 첨가되는 농도 등의 조건들을 우선적으로 고려되어야 한다고 판단된다.

Fig. 7은 투여된 계면활성제의 농도 변화에 따른 각 토양에 수착된 계면활성제에 분배되는 나프탈렌의 분배계수( $K_{ss}$ )와 마이셀에 분배되는 나프탈렌의 분배계수( $K_{mic}$ , 점선)를 각각 계산하여 나타내었다. 그림에서  $K_{ss}$  값은 계면활성제의 수착 등온선으로부터 계산된  $K_{ss,i}$  값과 거의 일치하는 경향을 보였다. 그림에서 natural soil의 경우(Fig. 7a), 수착된 계면활성제에 대한 나프탈렌의 분배계수( $K_{ss}$ )는 투여된 계면활성제의 농도( $S_{surf}$ )가 CMC 근처까지 증가함에 따라 점선으로 나타낸 마이셀에 대한 나프탈렌의 분배계수( $\log K_{mic} = -2.276$  L/mg) 보다 더 작게 나타났으나, CMC 이상으로 증가함에 따라 다시  $K_{ss}$  값은  $K_{mic}$  값 이상으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 수착된 계면활성제와 마이셀상의 구조의 차이에 기인하며 수착된 계면활성제가 나프탈렌의 분배에 우선적으로 관여하기 때문으로 판단된다. 그러나 미네랄 토양인 silica(Fig. 7b)와 kaolin(Fig. 7c)의 경우 Triton X-100의 농도를 CMC 이상으로 증가시켜도  $K_{ss}$  값은  $K_{mic}$  값 보다 작게 나타났다. 이 결과는 유기탄소 함량이 상대적으로 작은 silica와 kaolin의 경우 나프탈렌의 제거가 주로 이동상에 의해 이루어지는 것과는 달리, 유기탄소 함량이 상대적으로 큰 natural soil의 경우 수착된 Triton X-100(고정상)이 나프탈렌의 제거에 상대적으로 중요한 역할을 함을 알 수 있다. Ko 등(1998)은 kaolin에 phenanthrene과 naphthalene을 흡착시킨 후 SDS와 Tween 80과 같은 계면활성제로 탈착실험을 수행하였는데, 소수성이 큰 phenanthrene이 naphthalene보다  $K_{ss}$  값이 더 크다고 하였으며 같은 농도의 HOCs 용액에서 SDS와 Tween 80에 대한 naphthalene과 phenanthrene의  $K_{ss}$  값은 항상  $K_{mic}$  값 보다 크므로 수착된 계면활성제(고정상)는 소수성 유기 오염물을 제거하는데 매우 효과적이라고 보고하였다.



**Fig. 7.** Partition coefficient of Triton X-100 in (a) natural soil, (b) silica and (c) kaolin.  $K_{ss}$  values are determined from  $K_D$  values. Open symbols represent  $K_{ss}$  values calculated from Eq. (22).

계면활성제를 이용한 소수성 유기화합물의 처리시 제거하고자 하는 목적에 따라서 토양에 수착된 계면활성제에 대한 분배계수( $K_{ss}$ )를 증가시켜 고정상에 의해 제거하거나 또는 감소시켜 이동상에 의해 제거하여야 한다. 또한 토양의 특성에 따라 계면활성제의 수착 특성에 의해 나프탈렌의 분배계수가 달라지므로

처리 대상부지의 토양의 특성(예, 유기탄소 함량)에 따라 계면활성제의 농도를 선택하는 것이 매우 중요하다. 본 연구결과에서는 계면활성제로 Triton X-100을 사용할 경우, natural soil인 경우 Triton X-100의 수작 친화도가 크므로 고정상에 의해 나프탈렌을 제거할 경우 Triton X-100의 농도를 CMC 이하로 유지하여야 하며, 이동상에 의해 제거할 경우 첨가되는 총 Triton X-100의 농도( $S_{sur}$ )를  $10^3$  mg/L 이상으로 유지할 필요가 있다. 반면, silica와 kaolin의 경우  $K_{ss}$  값이  $K_{mic}$  값보다 작으므로 Triton X-100의 농도를 CMC 이상으로 유지시켜 이동상에 의해 제거하는 것이 효과적이라 판단된다.

## 5. 결론

유기탄소 함량이 다른 여러 토양에 대하여 나프탈렌의 수작 속도와 나프탈렌과 비이온성 계면활성제인 Triton X-100의 수작 평형을 해석하였으며 Triton X-100이 소수성 유기오염물질인 나프탈렌의 분배에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 본 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. OSMTM의 수작 물질전달계수( $k_s$ )는 silica ( $= 0.148 \text{ hr}^{-1}$ ) > kaolin ( $= 0.073 \text{ hr}^{-1}$ ) > natural soil ( $= 0.065 \text{ hr}^{-1}$ )의 순으로 나타났으며, 수작평형 도달시간은 약 45-105 hr로 나타났다. PFOM의 해석결과 겔보기 1차 수작속도상수( $k_{p1}$ )는 silica ( $= 0.183 \text{ hr}^{-1}$ ) > natural soil ( $= 0.112 \text{ hr}^{-1}$ ) > kaolin ( $= 0.089 \text{ hr}^{-1}$ )의 순으로 나타났다. PSOM의 분석결과, 2차 수작속도상수( $k_{p2}$ )는 silica ( $= 1.965 \text{ g/mg/hr}$ ) > natural soil ( $= 0.877 \text{ g/mg/hr}$ ) > kaolin ( $= 0.729 \text{ g/mg/hr}$ )의 순으로 나타났으며, 초기 수작속도( $v_0$ )는 kaolin ( $= 0.055 \text{ mg/g/hr}$ ) > natural soil ( $= 0.032 \text{ mg/g/hr}$ ) > silica ( $= 0.019 \text{ mg/g/hr}$ )의 순으로 나타났는데 이는  $k_{p2}$ 의 역순이었다. 수작속도 모델 중 가장 높은 정확도를 나타낸 TCFOKM의 경우, 빠른 수작부분의 분율인  $f_1$ 은 natural soil ( $= 0.877$ ) > kaolin ( $= 0.729$ ) > silica ( $= 1.965$ )의 순으로 나타났고, 빠른 수작부분에서의 1차 수작속도상수( $k_1$ )는 silica ( $= 0.245 \text{ hr}^{-1}$ ) > kaolin ( $= 0.149 \text{ hr}^{-1}$ ) > natural soil ( $= 0.140 \text{ hr}^{-1}$ )의 순으로 나타

났다. 반면 느린 수작부분(slow sorbing fraction)에서의 1차 수작속도상수( $k_2$ )는 natural soil ( $= 8 \times 10^{-4} \text{ hr}^{-1}$ ) > kaolin ( $= 4 \times 10^{-4} \text{ hr}^{-1}$ ) > silica ( $= 3 \times 10^{-4} \text{ hr}^{-1}$ )의 순이었다.

2. 나프탈렌의 선형의 분배계수( $K_p$ )와 Freundlich 상수( $K_F$ )는 natural soil > kaolin > silica의 순으로 나타났으며 토양내 유기탄소함량( $f_{oc}$ )의 증가순과 일치하였다. 반면 Triton X-100의  $K_F$ 는 silica > kaolin > natural soil의 순으로 나타났으며 BET와 CEC의 증가순과 일치하였으나 유기탄소함량의 증가순과는 무관하였다. 유기탄소 함량이 상대적으로 작은 silica와 kaolin에서의 Triton X-100 수작이 유기탄소 함량이 상대적으로 큰 natural soil 보다 크게 나타났다. 이는 토양내 mineral 성분에 대한 Triton X-100의 수작친화도가 유기탄소 보다 크기 때문으로 판단된다. 미네랄 성분중 BET 표면적이 큰 silica ( $= 295 \text{ m}^2/\text{g}$ )에서의 Triton X-100의 수작 친화도가 비표면적이 다소 작은 kaolin ( $= 18.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 보다 더 큰 것으로 나타났다. 이는 silica와 계면활성제의 수작이 ethylene oxide 그룹의 에테르 산소와 실리카 표면의 OH그룹의 수소 결합에 의해서 이루어지기 때문으로 사료된다. D-R 모델로 Triton X-100의 수작을 해석한 결과 평균자유에너지( $E$ ) 값이 8 KJ/mol 이하로 나타나 Triton X-100의 수작은 물리적 흡착에 의해 이루어짐을 간접적으로 확인할 수 있었다.

3. Triton X-100의 CMC 값은 120 mg/L였으며 Triton X-100에 의한 나프탈렌의 용해도 증가를 나타내는 MSR 값은 0.159이였으며 Triton X-100에 대한 나프탈렌의 마이셀 분배 계수 ( $K_{mic}$ )는 0.0053 L/mg로 나타났다.

4. 세 토양에 대한 나프탈렌의 분배계수( $K_D$ ) 값을 비교한 결과  $K_D$  값은 natural soil > silica > kaolin의 순으로 나타났으며 natural soil이 계면활성제 수작 경향성이 크며 수작된 계면활성제가 소수성 유기 오염물의 고정에 일차적으로 관여한다는 것을 알 수 있었다. 최대  $K_D$  값은 유기탄소 함량이 상대적으로 큰 natural soil은 CMC 이하에서, 반면 유기탄소 함량이

작은 silica와 kaolin은 CMC 이상에서 나타났다. 이 결과는 Triton X-100를 이용하여 소수성 유기오염물질을 제거할 경우 유기탄소 함량이 상대적으로 많은 natural soil의 경우 고정상에 의한 제거(CMC 이하)가, 반면 silica나 kaolin의 경우 이동상에 의한 제거(CMC 이상)가 주요 기작으로 작용하게 됨을 의미한다.

5. 수착된 계면활성제에 대한 나프탈렌의 분배계수인  $K_{ss}$ 는 계면활성제의 농도가 증가할수록 감소하였다. 이는 나프탈렌의 분배가 수착된 계면활성제 보다 마이셀에 분배되는 나프탈렌의 양이 많음을 의미한다. 계면활성제의 농도를 CMC 이상으로 증가시킬수록 silica와 kaolin의  $K_{ss}$  값은 감소하였으며 natural soil의 경우는 오히려 증가하였다. Natural soil의 경우 Triton X-100의 수착력이 크므로 수착된 계면활성제, 즉 고정상에 의한 소수성 유기 오염물의 제거가 효과적인 것으로 판단된다. 그러나 natural soil의  $K_{ss}$  값은 계면활성제의 농도가 증가할수록 오히려 증가하였는데 수착되는 계면활성제 양이 많으며 수착되는 계면활성제가 나프탈렌의 지연을 증가 시켜주는 것으로 나타났다. 그러므로 natural soil의 경우 고정상에 의한 나프탈렌의 제거가 효과적이라 판단된다.

### 참 고 문 헌

- Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., Kenneley, E., 2003, Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, *Geoderma*, 113, 77 - 93.
- Bojes, H. K., Pope, P. G., 2007, Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 47(3), 288-295.
- Bramwell, D. A. P., Laha, S., 2000, Effects of surfactant addition on the biomineralization and microbial toxicity of phenanthrene, *Biodegradation*, 11, 263-277.
- Chang, C. F., Chang, C. Y., Chen, K. H., Tsai, W. T., Shie, J. L., Chen, Y. H., 2004, Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution, *J. Colloid Interf. Sci.*, 277, 29-34.
- Cornellison, G., Hassell, K. A., van Noorst, P. C. M., Kraaij, R., van Erkeren, P. J., Dijkema, C., de Jager, P. A., Govers, H. A. J., 1997a, Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: Relations with sorbent and sorbate characteristics, *Environ. Pollut.*, 108, 69-80.
- Cornellison, G., Rigterink, H., Vrind, B. A., ten Hulscher, D. Th. E. M., Ferdinandy, M. M. A., van Noorst, P. C. M., 1997b, Two-stage desorption kinetics and *in situ* partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminant sediment, *Chemosphere*, 35(10), 2405-2416.
- Cornellison, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M. M. A., van Noort, P. C. M., 1998, Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 966-970.
- Dubin, M. M., Radushkevich, L. V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci.*, 55. Phys. Chem. Section, USSR, 331-333.
- Ho, Y., McKay, G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum peat moss, *Water Res.*, 34(3), 735-742.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water Air Soil Pollut.*, 141, 1-33.
- Jain, V., Demond, A. H., 2002, Conductivity reduction due to emulsification during surfactant enhanced-aquifer remediation. 2. Formation of emulsion *in situ*, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 5434-5440.
- Jin, D., Jiang, X., Jing, X., Ou, Z., 2007, Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene, *J. Hazard. Mater.*, 144(1-2), 215-221.
- Ko, S. O., Schlautman, M. A., Carraway, E. R., 1998, Partitioning of hydrophobic organic compound to sorbed surfactants. 1. Experimental studies, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2769-2775.
- Ko, S. O., Schlautman, M. A., Carraway, E. R., 2000, Cyclodextrin-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from a model clay soil, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1535-1541.

- Kong, L., Lemley, A. T., 2007, Effect of nonionic surfactants on the oxidation of carbaryl by anodic Fenton treatment. *Water Res.*, 41, 2794-2802.
- Kundu, S., Gupta, A. K., 2006, Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization, *Chem. Eng. J.*, 122, 93-106.
- Laha, S., Tansel, B., Ussawarujikulchai, A., 2009, Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review, *J. Environ. Manage.*, 90, 95-100.
- Li, J. L., Chen, B. H., 2009, Effect of nonionic surfactants on biodegradation of phenanthrene by a marine bacteria of *Neptunomonas naphthovorans*, *J. Hazard. Mater.*, 162, 66-73.
- Mulder, H., Wassink, G. R., Breure, A. M., Andel, J. V., Rulkens, W. H., 1998, Effect of nonionic surfactants on naphthalene dissolution and biodegradation, *Biotechnol. Bioeng.*, 60, 397-407.
- Nelson, D. W., Sommers, L. E., 1996, Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter, In Sparks D. L. (ed.), *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, MD, WI, USA.
- Nzungung, V. A., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R. E., Voudrias, E. A., 1997, Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1470-1475.
- Oostrom, M., Dane, J. H., Wiestma, T. W., 2006, A review of multidimensional, multifluid intermediate-scale experiments: nonaqueous phase liquid dissolution and enhanced remediation, *Vadose Zone J.*, 5(2), 570-598.
- Opdyke, D. R., Loehr, R. C., 1999a, Determination of chemical release rates from soils: Experimental design, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1193-1199.
- Opdyke, D. R., Loehr, R. C., 1999b, Statistical analysis of chemical release rates from soils, *J. Soil Contam.*, 8, 541-558.
- Özcan, A., Oncu, E. M., Özcan, A. S., 2006, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *J. Hazard. Mater.*, 129, 244-252.
- Pennel, K. D., Abriola, L. M., Weber, W. J., 1993, Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. experimental investigation, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 332-340.
- Shin, W. S., Park, J. C., 2003, Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds in wetland soils. *Korean J. Limnol.*, 36(3), 295-303.
- Williamson, D. G., Loehr, R. C., Kimura, Y., 1998, Release of chemicals from contaminated soils, *J. Soil Contam.*, 7, 543-558.
- Xing, B., 1997, The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene, *Chemosphere*, 35, 633-642.
- Yıldız, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H., Çalmlı, A., 2005, Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 260, 87-94.
- Yuan, S. Y., Wei, S. H., Chang, B. V., 2000, Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture, *Chemosphere*, 41, 1463-1468.
- Zheng, Z., Obbard, J. P., 2001, Effect of non-ionic surfactants on elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-slurry by *Phanerochaete chrysosporium*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 423-429.