제12권 제10호 2011년 10월 pp. 23~28

계면활성제의 토양 흡착 특성

Adsorption Characteristics of Surfactants on Soil

이 채 영[†] · 박 승 용¹⁾

Lee, Chaeyoung · Park, Seungyong

ABSTRACT : This study was conducted to investigate the adsorption characteristics of various surfactants including biosurfactant, SWA 1503, Triton X-100 and sodium dodecyl sulfate(SDS) on soil. The Freundlich adsorption isotherm equation was found to be the best to describe experimental results. The amount of adsorbed surfactant on soil increased as the content of clay increased. The results showed that surfactant was adsorbed mainly on the surface and the pores of soil since the surface area of clay was larger than that of sand. The amount of adsorbed surfactants on soil was as follows: Biosurfactant > SWA 1503 > Triton X-100 > SDS.

Keywords : Adsorption, Clay, Freundlich adsorption isotherm equation, Surfactant

요 지: 본 연구에서는 생계면활성제, SWA 1503, Triton X-100 및 SDS를 포함하는 다양한 계면활성제의 토양에 대한 흡착 특성을 조사하였다. 프로인드리히 흡착 등온 모델이 계면활성제의 실험 결과를 가장 잘 설명하는 것으로 나타났다. 실험결과 점토 함량의 증가에 따라 계면활성제의 토양에 대한 흡착량이 증가하였다. 이와 같은 결과는 점토가 모래에 비해 표면적이 넓어 점토의 토양표 면과 공극에 계면활성제의 흡착이 많이 이루어지는 것에 기인한다. 시간에 따른 흡착실험의 경우 biosurfactant > SWA 1503 > Triton X-100 > SDS 순으로 흡착량이 높은 것으로 나타났다.

주요어: 흡착, 점토, 프로인드리히 흡착 등온식, 계면활성제

1. 서 론

석유 사용량이 많아짐에 따라 유류저장탱크와 송유관으 로 인한 잠재적인 토양오염의 증가가 예상되고 있다. 정부 는 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 유류 오염 토양의 복 원 기술에 대한 연구 및 개발을 집중 육성 중에 있다. 최근 시장의 확대와 정화 기술에 대한 투자의 증가로 현장 적용 성을 갖춘 다양한 기술이 개발되고 있으며 현장에 적용되고 있다(환경부, 2007). 토양 복원 공정 중에서 토양세정의 경 우 과거에는 물만을 이용하여 토양 내에 존재하는 오염물질 을 제거하였으나 소수성 물질들은 물에 대한 용해성이 낮아 관련 공정의 적용이 제한되었다. 따라서 다양한 세정제를 이용한 유류복원에 대한 연구 특히, 계면활성제에 대한 연 구와 관련 공정 개발이 활발하게 진행되고 있다(최상일 등, 2002). 계면활성제는 계면의 자유에너지를 낮추어 오염물질 을 토양으로부터 쉽게 탈착분리 및 용해시킬 수 있도록 하 고, 계면의 성질을 현격히 변화시켜 물에 대해 용해도가 낮 은 물질이 물속에서 열역학적으로 안정되도록 하는 핵심화 학매체이다(Ramana 등, 1989). 계면활성제는 무극성 계면 활성제와 극성 계면활성제로 나눠지며, 극성 계면활성제는 음이온, 양이온, 비이온 및 양쪽성 계면활성제로 구분된다. 양이온 계면활성제는 음전하를 띠고 있는 토양입자에 오염 물과 함께 흡착함으로써 고농도로 오염된 지중 내에서 많은 오염물의 확산 및 이동을 저지하는 효과가 있다. 그러나 궁 극적으로는 토양표면입자에 흡착된 상태로 남아 있기 때문 에 토양세정공법에는 이용되지 않는다(소정현, 2003). 일반 적으로 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제가 토양오 염 제거 용도로 사용되고 있다. 그러나 계면활성제의 화학 적 성분은 토양에 이차 오염을 유발할 가능성이 있고 토양 미생물에 강한 독성이 있어 생물학적 정화에 악영향을 미칠 가능성이 있다고 알려진 관계로 최근에는 미생물에 독성이 없고 자연 상태에서 분해가 되기 쉬운 생계면활성제(biosurfactant)의 개발이 진행되고 널리 사용되고 있는 실정이다 (이지은, 2006). 토양세정 시 계면활성제를 사용하는 경우 토양의 수리전도도(hydraulic conductivity)에 영향을 주어 세정효율이 저감될 수 있다(Lee 등, 2001). 또한 계면활성제 가 토양에 흡착되는 경우 실제 세정에 사용되는 양이 줄어 들어 효율에 영향을 주게 된다. 따라서 본 연구에서는 토양세 정에 많이 이용되는 음이온 계면활성제 Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), 비이온계면활성제 Triton X-100, 토양에 흡착

1) 비회원, 수원대학교 공과대학 토목공학과 석사

[†] 정회원, 수원대학교 공과대학 토목공학과 교수(E-mail : chaeyoung@suwon.ac.kr)

시 미생물 기질로 활용이 가능하도록 올리고당을 성분으로 한 비이온 계면활성제 SWA 1503 및 유기 효소 등으로 구 성된 생계면활성제의 토양에 따른 흡착 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

2.1.1 계면활성제

본 연구에서는 음이온 계면활성제 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate, 99%, Aldrich), 비이온 계면활성제 Triton X-100(99%, Aldrich), SWA 1503(H사) 및 생계면활성제(O사)를 사용하였다. SWA 1503의 성분 중에는 올리고당이 함유되어 있고, 생계면활성제는 유기효소 등으로 구성되어 있다. 계면활성 제의 CMC(Critical Micelle Concentration) 값은 문헌 또는 직접 표면장력계를 이용하여 측정하였다.

2.1.2 토양

토양은 경기도 H시 S대 야산에서 오염되지 않은 토양을 풍건하여 큰 입경의 토양과 협잡물질을 제거하기 위해 2mm 이하의 토양을 사용하였다. 실험에 사용된 토양의 특

표 1.	계면활성제의	특성
------	--------	----

Surfactant	Ionic type	molecular formula	CMC (mg/L)	Typical molecular weight
SDS	Anionic	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	1455 ¹	288
Triton X-100	Nonionic	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O)9.5	181 ²	625
SWA 1503	Nonionic	C57H102O20	50^{3}	1106
Biosurfactant	Bio	$C_{14}H_{40}O_{19}N_9S$	400^{3}	670

1: Shen 등 (2007)

2: Zhou and Zhu (2008)

3: 측정값

표 2. 토양의 특성

Parameter	Condition		
	Clay soil		
Soil texture	Sand 20.9%		
Son texture	Silt 37.9%		
	Clay 41.2%		
Cation Exchange Capacity	10.4 cmol(+)/kg		
Water content	21.2%		
Organic content	5.8%		
pН	7.9		
Total Petroleum Hydrocarbon	N.D.		

N.D. : Not Detected

성은 표 2에 나타내었다.

2.2 분석 방법

TOC(Total Organic Carbon) 분석을 위해 40mL vial에 토 양을 넣고 계면활성제 20mL 주입 후 12시간 동안 120rpm 으로 교반하고 2,500rpm에서 10분간 원심 분리하여 상등액 을 추출하였다. 추출액을 0.45/m 멤브레인 필터에 여과 후 Shimadzu TOC-VCPH를 이용하여 분석을 수행하였다.

2.3 실험 조건

토양 질량과 점토 함량에 따른 계면활성제의 흡착량을 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식을 이용하여 평가하였 고, 시간에 따른 흡착은 유사 2차 동역학 모델을 이용하여 평가하였다.

2.3.1 토양 질량에 따른 흡착 실험

Langmuir 흡착 등온식은 흡착된 분자 간에는 상호작용이 없다는 가정에서 비롯되었으며 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \frac{abC}{1+bC} \tag{1}$$

C : 계면활성제의 평행 농도(mg/L)

- a : 최대 흡착량에 관한 상수
- b : 흡착 에너지에 관한 상수
- q : 단위 질량의 토양에 흡착된 계면활성제의 양(mg/L)

Freundlich 흡착 등온식은 불균일 표면에서의 흡착 현상 을 이론적으로 설명하고자 할 때 이용되는 경험식으로 식 (2) 와 같이 나타낼 수 있다(이상화, 1999; Tchobanoglous, 2004).

$$\frac{X}{M} = K_F \bullet C_e^{\frac{1}{n}}$$
(2)

X : 흡착된 계면활성제의 양(mg)

M : 토양의 질량(g)

 C_e : 계면활성제의 평형 농도(mg/L)

 K_F : Freundlich 용량 계수

1/n : Freundlich 민감도 변수

토양 1, 3, 5, 7, 9, 11 g에 계면활성제 SDS, Triton X-100, SWA 1503 및 생계면활성제의 농도를 CMC 농도보다 약 2 배 정도 높게 하여 40mL vial에 토양을 넣고 계면활성제 20

표	3.	점토	함량에	따른	흡착	실험	조건
---	----	----	-----	----	----	----	----

Soil texture	А	В	С	D
Sand (0.05~2mm)	50%	40%	30%	20%
Silt (0.002~0.05mm)	40%	40%	40%	40%
Clay (<0.002mm)	10%	20%	30%	40%

mL 주입 후 12시간 동안 120rpm으로 교반하였다. 상등액은 추출하여 TOC 분석을 수행하였다.

2.3.2 점토 함량에 따른 흡착 실험

점토 함량에 따라 계면활성제의 토양 흡착 특성이 상이 함으로 점토 함량에 따른 흡착 실험을 수행하였다. 유기물 함량과 CEC(Cation Exchange Capacity)의 영향을 피하기 위하여 표 3과 같이 토양을 각각 점토, 실트 및 모래로 분류 하였다. 점토의 함량을 다르게 하여 40mL vial에 각 계면활 성제의 농도를 20, 40, 60, 80, 100 및 120mg/L로 한 용액을 20mL와 토양 1g을 주입하였다. 계면활성제를 농도별로 주 입한 시료는 12시간 동안 120rpm으로 교반 후 상등액을 추 출하여 분석 방법에 따라 TOC 분석을 수행하였다.

2.3.3 시간에 따른 흡착 실험

계면활성제의 시간에 따른 흡착량을 평가하기 위하여 4 개의 계면활성제의 농도를 100mg/L로 하여 1L bottle 에 계 면활성제 용액 500mL와 토양 2.5g을 주입하여 120rpm으로 교반시키면서 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 300, 400, 500, 600 및 700분 간격으로 계면활성제의 상등액 을 추출하여 흡착량의 변화를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 토양 질량에 따른 흡착 실험

토양의 질량에 따른 흡착 실험은 각각의 계면활성제의 농도가 달라 그래프의 기울기로 흡착능을 평가한 결과 SWA 1503 > Triton X-100 > SDS 순으로 흡착량이 나타났 다. 이는 토양입자가 일반적으로 음전하로 대전되어 있어 음이온 계면활성제인 SDS가 전기적인 반발력에 의하여 흡 착능이 낮은 것으로 판단된다. 토양 질량이 증가할수록 흡 착제의 증가로 인하여 계면활성제의 흡착이 증가하였다. 흡 착 공식은 3가지 계면활성제 모두 Freundlich 흡착 등온식





그림 3. 토양 질량에 따른 등온흡착곡선(SWA 1503)

표	4.	토양	질량에	따른	Freundlich와	Langmuir	흡착	모델
---	----	----	-----	----	-------------	----------	----	----

Surfa stant	Freundlich			Langmuir		
Surfactant	\mathbf{K}_{f}	l/n	R ²	Q _{max}	K _f	R ²
SDS	0.0003	1.448	0.9690	1458.29	5.00e-6	0.8657
Triton X-100	1.88e-11	4.713	0.9820	54.41	8.18e-5	0.3300
SWA 1503	2.32e-27	11.792	0.9455	375.15	4.34e-5	0.9228
Biosurfactant	-	-	-	64.32	1.86e-5	0.3518

이 Langmuir 흡착 등온식에 비해 적합한 것으로 나타났다. 계면활성제의 흡착 모델 적용에서 Langmuir 흡착 등온식 은 일정한 흡착점에 단층흡착이 이루어진다고 가정하였으 며 Freundlich 흡착 등온식은 다양한 흡착점과 다중흡착점 을 가정하고 있다. 따라서 R²의 값이 Langmuir 흡착 등온식 보다 Freundlich 흡착 등온식의 값이 높은 이유는 계면활성 제의 흡착은 토양에 흡착된 계면활성제 위에 계면활성제가 추가적으로 흡착되는 것으로 판단된다.

3.2 점토 함량에 따른 흡착 실험

점토 함량이 증가할수록 계면활성제의 흡착량이 증가하 였다. 이는 모래와 비교하여 점토는 표면적이 넓기 때문에 계면활성제의 흡착량이 증가되는 것으로 판단된다. 동일한 점토 함량에서 계면활성제는 biosurfactant > SWA 1503 > Triton X-100 > SDS 순으로 흡착량이 증가하였다. 점토 함 량이 40%의 흡착량은 SDS, Triton X-100, SWA 1503, biosurfactant 순으로 171.8, 222.9, 665.7, 1708.5mg/g이고, SDS와 biosurfactant의 최대 흡착량은 약 10배 정도 차이가 있었다. Rodriguez 등(2005)은 비이온 계면활성제인 Triton X-100은 점토 함량에 영향을 받는다고 하고 있고 음이온 계 면활성제인 SDS는 유기물 함량과 카올리나이트(1:1 점토 광물)에 영향을 받는다고 하고 있다. SDS의 점토 함량에 따



그림 4. 계면활성제별 등온흡착곡선(점토 10%)



그림 5. 계면활성제별 등온흡착곡선(점토 40%)

른 흡착에서는 117.2mg/g에서 171.8mg/g으로 점토 함량의 증가에 따른 영향이 다른 계면활성제에 비해서 많지 않은 편인데 토양의 질량에 따른 영향과 마찬가지로 토양의 음이 온성과 SDS의 음이온성 사이에 따른 척력에 의한 것으로 판단된다. 점토의 유기물 함량에 따른 소수성결합에 영향을 받는다고 판단된다. 실험결과 Triton X-100의 점토 함량이 10%에서 40%로 증가하였을 때 179.1% 증가하여 Triton X-100이 점토 함량에 따른 흡착의 영향을 받는 것으로 판단 된다. SWA 1503은 Triton X-100과 마찬가지로 비이온성으 로 이온 쌍극자 결합 또는 점토질에 포함되어 있는 ethoxyl 그룹의 산소 원자들의 수소결합에 의해 영향을 받는다고 판 단된다(Rodriguez 등, 2005). Biosurfactant의 경우 다른 계 면활성제에 비해 점토 함량에 대한 영향을 가장 많이 받는 것으로 나타났는데, 이는 biosurfactant의 유기물 햠량이 높 기 때문에 점토와 유기물의 결합에 의해 흡착량이 증가된

표 5. 점토 함량에 따른 계면활성제 흡착 계수(SDS)

		Freundlich	
	K_f	l/n	R^2
10%	0.0045	0.901	0.9150
20%	0.0083	0.807	0.9537
30%	0.0116	0.769	0.9357
40%	0.0117	0.805	0.9381

표 6. 점토 함량에 따른 계면활성제 흡착 계수(Triton X-100)

	Freundlich				
	\mathbf{K}_{f}	l/n	R^2		
10%	0.0043	1.084	0.9236		
20%	0.0141	0.834	0.9511		
30%	0.0196	0.767	0.9338		
40%	0.0186	0.799	0.9660		

표 7. 점토 함량에 따른 계면활성제 흡착 계수(SWA 1503)

	Freundlich			
	\mathbf{K}_{f}	l/n	R^2	
10%	0.0050	1.234	0.8962	
20%	0.0084	1.159	0.9562	
30%	0.0236	0.906	0.9278	
40%	0.0423	0.771	0.9069	

표 8. 점토 함량에 따른 계면활성제 흡착 계수(Biosurfactant)

	Freundlich				
	K_f	l/n	R^2		
10%	0.0017	2.059	0.9246		
20%	0.0139	1.518	0.9486		
30%	0.0556	1.133	0.9466		
40%	0.1851	0.791	0.9720		

것으로 판단된다.

3.3 반응 시간에 따른 흡착 실험

계면활성제의 흡착평형농도에 대한 결과의 동역학적인 분 석을 위해 pseudo second-order model을 적용하여 흡착 동역 학 상수를 구하였다. 동역학 모델식은 식 (3)과 같다(Guangzhi 등, 2009).

$$\frac{t}{C_s} = \frac{1}{kC_{eq}^2} + \frac{t}{C_{eq}}$$
(3)

C_s : 계면활성제의 흡착량(mg/L)

C_{eq} : 계면활성제의 평형농도(mg/L)

t : 접촉시간(min)

k : 비상수(g/(mg·min))

평균 흡착률을 구하기 위하여 식 (4)를 이용하였다.

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{eq}}$$
(4)

 $t_{1/2}$: half equilibrium time

식 (3)의 상수는 *t*/*C_s*와 *t*를 피팅하여 구할 수 있으며 반 응시간 결과는 그림 6과 같으며 모델(model) 상수를 표 9에 정리하였다.

반응 시간을 바탕으로 상수 값을 유도하여 이론적으로 얻어질 수 있는 평형상태에서의 일정한 토양 당 흡착된 계 면활성제의 양은 biosurfactant > SWA 1503 > Triton X-100 > SDS 순으로 흡착량이 나타났으며 토양 질량에 따른 계면 활성제 흡착량과 점토 함량에 따른 계면활성제의 결과와 비 슷한 흡착량을 보였다. 생계면활성제(Biosurfactant)을 제외 한 계면활성제들은 50분 이후부터 흡착평형농도에 도달하



그림 6. 반응 시간에 따른 계면활성제의 흡착

표 9. 반응 시간에 따른 계면활성제의 흡착계수

Surfactant	C _{eq} (mg/g)	t _{1/} (min)	k (g/mg·min)	R^2
SDS	4.1217	8.82	0.0275	0.9855
Triton X-100	4.5086	11.92	0.0186	0.9299
SWA 1503	7.1044	19.55	0.0072	0.9389
Biosurfactant	11.4753	58.10	0.0015	0.9583

였다. 이는 다른 계면활성제 흡착논문들과 유사하게 처음에 는 빠르게 흡착하였다가 그 후에는 천천히 평형상태에 도달 하는 경향을 보였다. 실험에서 나타난 초기 빠른 흡착은 토 양 표면에서 발생하고, 느린 흡착은 토양 공극으로의 확산 에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

토양의 특성과 계면활성제의 특성에 따른 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) 흡착능을 평가한 결과 SWA 1503 > Triton X-100 > SDS 순으로 흡착량이 증가하였다. 이와 같은 결과는 토 양이 음전하로 대전되어 있어 음이온 계면활성제인 SDS의 흡착능이 작은 것으로 판단된다. 토양 질량이 증 가함에 따라 각각의 계면활성제의 흡착량이 증가한다. 흡착공식은 3가지 계면활성제 모두 Freundlich 흡착 등 온식이 더 잘 적용되는 것으로 나타났다.
- (2) 점토 햠량에 따른 흡착 실험 결과 biosurfactant > SWA 1503 > Triton X-100 > SDS 순으로 흡착량이 증가되는 것으로 나타났다. 생계면활성제(biosurfac-tant)는 유기 물 함량이 높기 때문에 점토와 유기물의 결합에 의한 흡착량이 증가된 것으로 판단된다. 비이온 계면활성제 도 모래와 달리 점토의 표면적이 넓기 때문에 흡착량이 증가되는 것으로 판단되고 이온 쌍극자 결합 또는 점토 의 수소결합에 영향을 받는다고 판단된다.
- (3) 시간에 따른 흡착 실험결과 토양 질량과 점토 함량에 따른 실험과 유사하게 일정한 토양 당 흡착된 계면활성 제의 양은 biosurfactant > SWA 1503 > Trion X-100 > SDS 순으로 흡착량을 보였다. 생계면활성제(biosurfactant) 를 제외한 계면활성제들은 50분 이후부터 흡착평형농 도에 도달하였다. 초기 빠른 흡착은 토양 표면에서 발생 하였고, 느린 흡착은 토양 공극으로의 확산에 의한 것으 로 판단된다.
- (4) 음이온 계면활성제인 SDS가 토양에 가장 적게 흡착되 지만 비이온 계면활성제인 SWA 1503과 생계면활성제

(biosurfactant)는 오염 물질 제거뿐만 아니라 토양 미생 물의 기질로의 활용을 목적을 두고 있으므로 토양 오염 물 세정과 토양 미생물 기질로의 활용 여부에 따라 계 면활성제를 선택하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 "토양·지하수오염방지기술개발사 업"으로 지원받은 과제로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 소정현(2003). 유류오염 토양지하수 정화를 위한 토양세정 전 기반응벽 복합형 기술의 연구, 석사학위논문, 광운대학교. pp. 4~7.
- 이상화(1999). 계면활성제를 이용한 유류로 오염된 토양의 세 척, 석사학위논문, 경성대학교. pp. 21~24.
- 이지은(2006). *벙커C유로 오염된 세시(Fine sand)의 생물학적 계면활성제의 세척효율에 관한연구*, 석사학위논문, 서울시립 대학교. pp. 1~2.
- 최상일, 소정현, 조장환(2002). 계면활성제를 이용한 원위치 토 양세정 기법 적용을 위한 기초 특성 연구, 한국지하수토양환경 학회지, Vol. 7, No. 4, pp. 87~91.

- 5. 환경부(2007), *오염토양 정화방법 가이드라인*, 환경부, pp. 1 2~14.
- Guangzhi, Z., Hao, H., Weiling, S. and Jinren, N.(2009), Sorption of Triton X-100 on Organic Matter Fractions: Kinetics and Isotherms, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 21, No. 6, pp. 795~800.
- Lee, D. H. and Cody, R. D.(2001), Variation of Soil Hydraulic Conductivity by Anionic Surfactants in Soil Column, *Geosciences Journal*, Vol. 5, No. 4, pp. 287~291.
- Ramana, K. V. and Karanth, N. G.(1989), Factors Affecting Biosurfactant Production Using Pseudomonas Aeruginosa CFTR-6 under Submerged Conditions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 45, No. 4, pp. 249~257.
- Rodriguez-Cruz M. S., Sanchez-Martin M. J. and Sanchez-Camazano M. (2005), A Comparative Study of Adsorption of an Anionic and a Non-ionic Surfactant by Soil Based on Physicochemical and Mineralogical Properties of Soils, *Chemosphere*, Vol. 61, No. 1, pp. 56~64.
- Shen, X., Sun, Y., Ma, Z., Zhang, P., Zhang, C. and Zhu, L. (2007), Effects of Mixed Surfactants on The Volatilization of Naphthalene from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 140, No. 1~2, pp. 187~193.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L. and Stensel, H. D.(2004), Wastewater Engineering : Treatment and Reuse(4th), Mc Graw-Hill, N.Y., pp. 1141~1145.
- Zhou, W. and Zhu, L.(2008), Enhanced Soil Flushing of Phenanthrene by Anionic-Nonionic Mixed Surfactant, *Water Research*, Vol. 42, No. 1~2, pp. 101~108.

(접수일: 2011. 4. 12 심사일: 2011. 6. 29 심사완료일: 2011. 8. 28)