

## 혼합 계면활성제에 적용된 각종 첨가제가 토양세척 효율에 미치는 영향

최상일 · 장민 · 황경엽\* · 류두현\*\*

광운대학교 환경공학과  
한국과학기술연구원 환경복원연구센터\*  
전주대학교 생명과학부\*\*

## Effects of Additives on Soil Washing Efficiency for Mixed Surfactants

Sang-il Choi · Min Jang · Kyung-Yub Hwang\* · Doohyun Ryoo\*\*

*Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University  
Environment Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST)\*  
School of Biotechnology, Jeonju University\*\**

### ABSTRACT

To enhance the washing efficiency of soil polluted by hydrophobic organic compounds, the effects of electrolytes and monomeric organic additives on micelle formation and washing efficiency of mixed surfactant solutions were investigated in this study.

The surface tensions and critical micelle concentrations(CMCs) of the single and mixed surfactant solutions[POE<sub>5</sub>/SDS] supplemented by NaCl were measured to investigate the effects on washing efficiency, and the composition ratios of surfactants and NaCl were optimized for the efficient soil washing system. As the mixing ratio of POE<sub>5</sub>/SDS was increased to 80%, the mixed surfactant with 0.01M NaCl showed more proportional increase of washing efficiency than the mixed surfactant without any salts. The 3% solution of POE<sub>5</sub> and SDS(80%/20%) with 0.01M NaCl showed the washing efficiency of 90%. However, the washing efficiency was not enhanced by NaCl addition to the single surfactant solution of POE<sub>5</sub>. The CMC of SDS(0.049%) was higher than that of POE<sub>5</sub> (0.016%), but the CMCs of mixed surfactants were decreased as the mixing ratio of POE<sub>5</sub> was increased. Alcohols having longer chain and branched carbon chain were found to be desirable for the soil washing additives.

**Key word** : soil washing, mixed surfactant, electrolyte, monomeric organic additive, surface tension, critical micelle concentration (CMC)

## 요 약 문

계면활성제에 의해 형성되는 미셀의 바깥층에 전기적인 영향을 주는 전해질과 미셀의 구조 자체를 변화시키는 유기물질 단량체를 첨가제로 각종 혼합 계면활성제 용액에 적용함으로써 토양세척 효율에 미치는 영향을 검토하였다.

혼합 계면활성제[POE<sub>5</sub>/SDS] 및 NaCl을 첨가 농도를 변화시키며 용액의 표면장력과 CMC값을 측정하여 세척효율과의 상관 관계를 규명하고, 세척효율이 상승되는 혼합 계면활성제와 NaCl의 최적 혼합 조건을 도출하고자 하였다. 실험 결과, 0.01M의 NaCl이 첨가될 때가 NaCl을 넣지 않았을 때보다 POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비가 80%까지 증가됨에 따라 세척효율이 비례적으로 증가하였으며, POE<sub>5</sub>/SDS(80%/20%) 3% 용액 적용시 90%의 높은 세척효율을 나타내었다. 반면 비이온계 계면활성제인 POE<sub>5</sub> 단일 성분 수용액에 대한 NaCl의 영향은 극히 미미하였다. SDS 단일 성분 수용액에 대한 CMC값은 0.049%로 POE<sub>5</sub> 단일 성분 수용액에 대한 CMC값인 0.016%보다 높지만, 혼합 계면활성제의 CMC값은 POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비가 증가됨에 따라 감소되는 경향을 나타내었다. 유기물질 단량체인 알코올류는 탄화수소 사슬의 길이가 길수록, 직쇄형보다는 가지형이 토양세척용 첨가제로 적합하였다.

**주제어** : 토양세척, 혼합 계면활성제, 전해질, 유기물질 단량체, 표면장력, 임계미셀농도

## 1. 서 론

토양세척기법에 이용되는 세척제(washing agent)는 표면장력을 약화시켜 토양입자에 결합되어 있는 오염물질을 토양으로부터 분리·용해시키는 역할을 하는 물질로서, 적합한 선택 및 적용이 토양세척기법의 경제성 및 효율성에 커다란 영향을 준다. 세척효율을 제고시키기 위해서는 세척제의 가용화 과정에 대한 충분한 지식과 이해가 절실히 요구되며, 규명된 이론을 바탕으로 정량적으로 최적화된 세척제를 개발·적용하는 것이 무엇보다 중요하다 할 수 있다.

세척제 중 계면활성제는 동일 분자내에 친수성기와 소수성기를 갖는 양쪽성 물질로서, 소수성 물질을 열역학적으로 안정한 상태로 용해시키는 역할을 하는 물질이다. 미량의 계면활성제는 용액내에서 단량체의 형태로 존재하나, 일정 농도 이상이 되면 소수성기인 탄화수소 사슬은 내부로 향하고 친수성기인 극성기는 외부로 향하며 동적으로 평형상태인 미셀(micelle)을 형성하게 되며 이때의 농도를 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC)라고 한다. 용해되는 물질의 화학적 성질에 따라 미셀내에 용해되는 위치가 달라지게 되며 탄화수소와 같은 비극성

물질은 미셀의 내부에, 약간 극성을 띠는 지방산 및 알콜 등은 미셀 내부와 친수성기인 극성기의 경계에 위치하게 된다. 미셀의 구조 및 안정성은 소수성 유기오염물질에 대한 용해력과 매우 밀접한 상관 관계를 가지며, 혼합되는 계면활성제의 종류, 혼합비, 첨가제의 종류 및 농도에 영향을 받는다.

NaCl과 같은 전해질은 비이온계 계면활성제보다 음이온계 계면활성제에 큰 영향을 줄 수 있다<sup>1),2)</sup>. 전해질이 첨가되는 경우 일반적으로 이온성 계면활성제의 미셀내 단량체간 반발력을 감소시켜 이온성 그룹들을 밀착시켜 주기 때문에 CMC값은 떨어지고 하나의 미셀을 형성하는 계면활성제 분자의 회합수(aggregation number)가 커지게 되며, 미셀의 크기를 증대시켜 소수성 유기오염물질이 용해될 수 있는 공간이 커지기 때문에 용해력이 향상되는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>.

약간의 극성을 띠는 유기물질 단량체는 계면활성제의 미셀 구조 중 미셀 내부와 극성기 사이의 공간에 용해되며 미셀의 구조를 팽창시킨다. 팽창된 미셀의 구조는 미셀 내부의 공간을 증가시켜 비극성을 띠는 소수성 유기오염물질에 대한 용해도 상승 효과를 받게 된다<sup>4)</sup>. 극성을 갖는 유기물질 단량체로는 알코올류, 아민류, mercaptan류 등을 들 수 있으며, 미셀의 구조 및 소수성 유기오염물질의 용해도에 다음과 같은 2가지의 원인에 의해 영향을 준다. 첫째, 미셀의 내부로 향하는 유기물질 단량체의 탄화수소 사슬 길이가 클수록 소수성 유기오염물질이 용해될 수 있는 공간이 커져 용해도가 증가하게 된다. 둘째, 미셀의 구조적 안정성은 극성기와 물의 수소결합력에 의해 결정될 수 있다. 미셀에 결합되는 유기물질 단량체는 계면활성제의 극성기처럼 물과 수소결합을 이룰 수 있으며, 이러한 수소결합력이 강할수록 계면활성제 극성기의 물에 대한 수소결합력은 약화된다. 이와 같이 수소결

합이 약화되는 경우 미셀의 구조가 열역학적으로 불안정하게 되어 소수성 유기오염물질에 대한 용해도는 감소한다. 따라서 적용되는 극성 유기물질 단량체의 탄화수소 길이가 길수록, 물과의 수소결합이 약할수록 소수성 유기오염물질에 대한 용해도가 증가된다<sup>1)</sup>.

본 연구에서는 미셀의 극성기에 전기적으로 영향을 미치는 전해질과 미셀의 구조 자체를 변화시키는 유기물질 단량체들이 각종 혼합 계면활성제에 첨가되는 경우 토양세척 효율에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 첨가제의 종류 및 농도 별로 세척용액의 표면장력과 CMC값을 조사하여 세척효율과의 상관 관계를 규명하고, 세척효율을 상승시키는 계면활성제 및 첨가제의 최적 혼합조건을 도출하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 계면활성제 및 첨가제의 선정

이온교환이나 물리적 흡착에 의해 토양과 결합될 가능성이 적은 비이온계 계면활성제 중에서 독성이 거의 없으며 국내에서 대량 생산되어 수급이 원활한 polyoxyethylene oleyl ester 계열의 계면활성제를 선정하였다. 비이온계 계면활성제의 혼합 계면활성제는 HLB(hydrophilic-lipophilic balance)값이 상이한 계면활성제를 선정·혼합할 때 미셀이 구조적으로 안정하게 되어 세척효율의 상승 효과를 기대할 수 있기 때문에, polyoxyethylene oleyl ester 계열 중 평균 ethylene oxide수가 분자당 5개로 비교적 낮은 HLB값을 갖는 POE<sub>5</sub>와 ethylene oxide수가 분자당 14개로 높은 HLB값을 갖는 POE<sub>14</sub>를 선정하였다<sup>5)</sup>. 일반적으로 비이온계와 음이온계의 혼합 계면활성제는 비이온계 계면활성제를 단독으로 사용하는 경우보다 세척효율이 향상되는 것으로 알려져 있으므로<sup>6)</sup> sulfonic acid salt계인 sodium

dodecyl sulfate(SDS)를 혼합하여 세척실험을 실시하였다(Table 1). 전해질인 NaCl과 유기물질 단량체인 다양한 종류의 알코올을 첨가제로 선정하여 세척실험을 실시하였다(Table 2).

## 2. 2 유기오염물질

유류 등의 유출로 인해 오염되는 경우 휘발성 및 생분해성이 비교적 낮은 지방족 화합물 중 n-dodecane을 유기오염물질로 선정하여 실험하였다. Gas Chromatography (Hewlett Packard 5890 Series II, USA) 분석조건은 Table 3에 제시된 바와 같다.

## 2. 3 사용토양

서울특별시 도봉구에 위치한 녹천역 부근의 야산에서 채취한 토양중 # 4체(4.75mm)를 통과하는 토양만을 사용하여 실험하였다. 토양을 110℃의 온도로 약 2일간 건조시킨 후, n-hexane에 n-dodecane을 용해시킨 용액을 충분히 젖을만큼 붓고 회전반응기를 이용하여 약 2일간 균일하게 혼합·오염시켰다. 실제 현장의 토양과 유사한 상태로 오염시키기 위하여 약 8개월 가량 경과시킨 후 실험에 사용하였다.

대상 토양의 pH는 토양화학분석법<sup>7)</sup>에 제시된 방법을 이용하여 측정된 결과 약 4.4였고 토양의 particle density는 2.48 g/cm<sup>3</sup>, bulk density는 1.43 g/cm<sup>3</sup>, 공극률은 약 0.43이었다. 토양입자의 유효경(effective size)은 0.18 mm이고 균등계수(uniformity coefficient)는 8.89였다. 토양의 유기물질 함량 산출을 위하여 600℃ 회화로에서 휘발성 고형물질(volatile solids)을 측정하였으며 약 1.6%(중량비)이었다. 양이온 치환용량(cation exchange capacity, CEC)은 USEPA Method 9080<sup>8)</sup>에 의해 측정된 결과, 4.08 meq/

100g of soil이었다.

Table 1. The Characteristics of Surfactants

Type	Commercial Name	Name	Molecular Formular (Avg.)	Avg. MW	HLB
Nonionic	POE <sub>5</sub>	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
	POE <sub>14</sub>		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
Anionic	SDS	sodium dodecyl sulfate	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OSO <sub>3</sub> Na	288	-

Table 2. The Properties of Additives

Compound Characteristic	n-Propanol	n-Butanol	n-Hexanol	Iso-Butanol	Iso-Pentanol
Empirical Formula	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
Molecular Weight	60.1	74.1	102.2	74.1	88.0
Melting Point(°C)	-126.5	-89.5	-51.5	-114.7	-
Boiling Point(°C)	97.4	117.2	157.0	99.5	110.5
Specific Density	0.804	0.810	0.815	0.806	0.809

Table 3. The Analytical Conditions of n-dodecane by Gas Chromatography

GC Model	HP 5890 II
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

## 2. 4 혼합 계면활성제에 대한 NaCl 첨가에 따른 세척영향 I

음이온계 계면활성제와 비이온계 계면활성제로 이루어진 혼합 계면활성제에 NaCl을 다양한 농도로 적용하여 토양세척에 대한 영향을 규명하고, 세척효율을 증진시키는 최적의 혼합 계면

활성제 농도비와 NaCl 주입량을 구하였다.

비이온계 계면활성제인 POE<sub>5</sub>와 음이온 계면활성제인 SDS를 서로 다른 농도비로 혼합한 계면활성제에 NaCl의 농도를 변화시키며 토양세척 효율에 대한 영향을 분석하였다. POE<sub>5</sub>와 SDS의 총농도를 3%(W/V)로 고정하고 혼합 농도비(혼합 계면활성제 용액 전체 농도 3% 중 POE<sub>5</sub>/SDS의 중량 농도비)를 각각 0%/3%, 0.6%/2.4%, 1.2%/1.8%, 1.8%/1.2%, 2.4%/0.6%, 3%/0%로 변경·적용하며 세척효율을 관찰하였다. 진탕비(토양중량 : 세척용액 부피)는 1:4로 하고 교반기 내에서 25℃, 250 rpm을 유지하며 세척하였다. 10<sup>-5</sup> ~ 10<sup>-2</sup> M 범위의 NaCl을 첨가하여 24시간 동안 교반시킨 후, 시료를 10분간 정체시킨 다음 1 mL씩 채취하여 Eppendorf tube에 넣고 원심분리기를 이용하여 약 10,000 g에서 5분간 원심분리하였다. 상등액 0.5 mL를 채취한 후 추출용매인 n-hexane 0.8 mL와 NaCl 0.3 g을 첨가하여 교반시킨 후 약 30분간 정치시켜 고-액 분리된 상등액을 GC로 분석하였다.

### 2. 5 혼합 계면활성제에 대한 NaCl 첨가에 따른 세척영향 II

0~1M 범위의 NaCl을 혼합 계면활성제에 첨가하고 세척효율에 대한 영향을 살펴보았다. 앞의 실험에서 가장 세척효율이 양호하다고 판단된 POE<sub>5</sub>/SDS의 혼합비인 80%/20%에 대해 총농도는 3%로 고정하였다.

### 2. 6 혼합 계면활성제에 대한 NaCl 첨가에 따른 CMC값의 변화

비이온계 계면활성제인 POE<sub>5</sub>와 음이온계 계면활성제인 SDS를 일정 농도비로 첨가한 혼합 계면활성제(3%)에 NaCl을 0.001~0.1%(W/V)의

농도 범위로 첨가하면서 표면장력계(Yoshida Seisakusho Co., Ltd., Japan)를 이용하여 표면장력의 변화를 측정하였다. 계면활성제의 농도가 낮아짐에 따라 표면장력이 증가하게 되며 일정 농도 부근에서 증가 기울기가 급격하게 상승하게 된다<sup>9)</sup>. 표면장력이 급격히 상승되는 농도 구간과 완만한 농도 구간을 각각 선형 회귀분석하여 직선식을 구한 뒤, 2개의 직선이 교차되는 농도를 CMC값으로 결정하였다. CMC값은 용액내에서 미셀을 형성하기 시작하는 최소 농도로서 미셀의 회합수나 구조에 영향을 받으며 탄화수소계 오염물질에 대한 계면활성제 용액의 용해도와 밀접한 연관성을 갖는다. 따라서 본 실험에서는 각종 혼합 계면활성제와 NaCl의 첨가에 따른 표면장력과 CMC값을 측정하고 세척효율과의 상관 관계를 규명하고자 하였다.

### 2. 7 유기물질 단량체의 첨가에 따른 세척영향

알코올류중 시슬의 길이와 구조가 서로 다른 n-propanol, n-butanol, n-hexanol, iso-butanol, iso-pentanol을 선택하여 세척효율을 비교하였다 (Table 2). POE<sub>5</sub>와 POE<sub>14</sub>를 포함하는 비이온계 혼합 계면활성제의 총농도를 3%로 고정하고, 선정된 첨가제들을 0.01~1%의 농도 범위로 혼합하며 세척실험을 실시하였다. 진탕비 1:4로 25℃에서 24시간 동안 250rpm으로 교반하며 세척력을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 혼합 계면활성제에 대한 NaCl 첨가에 따른 세척영향 I

NaCl을 첨가하지 않은 경우, 비이온계 계면활성제인 POE<sub>5</sub>를 단독 적용하는 경우보다 음이온계 계면활성제인 SDS와 혼합 적용하는 경우 세

적효율이 상대적으로 높았다(Fig. 1). 이러한 현상은 비이온계와 음이온계 계면활성제에 의해 형성되는 혼합 계면활성제의 미셀 크기와 안정도가 상호 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다<sup>9)</sup>. 일반적으로 음이온계 계면활성제에 의해 형성되는 미셀의 크기는 비이온계 계면활성제에 의해 형성되는 미셀에 비해 상대적으로 작고 미셀의 바깥쪽 구조는 음전하로 하전되어 있다. 즉, 음이온계 계면활성제에 의해 형성되는 미셀은 비이온계 계면활성제가 형성하는 미셀에 비하여 안정성은 높으나 소수성 유기오염물질을 용해시킬 수 있는 미셀의 내부 공간이 작다. 반면에 비이온계 계면활성제는 음이온계 계면활성제에 비해 CMC값이 작고 미셀의 크기가 상대적으로 크기 때문에 미셀 내부의 공간이 커서 소수성 유기오염물질을 많이 용해시킬 수 있으나, 음이온계 계면활성제의 경우와 같이 전기적인 반발력이 높지 않고 조밀하지 못하여 미셀의 구조가 매우 불안정하다. 그러므로 미셀의 크기와 안정도라는 두가지 측면에서 용해도 상승요인을 충족시킬 수 있는 비이온계 및 음이온계 계면활성제의 혼합비를 찾는 작업은 매우 중요하다.

비이온계 계면활성제 POE<sub>5</sub>는 HLB값이 낮아 소수성을 나타내며 물에 대한 용해력이 낮고 토양내에 흡착되는 경향이 커서 세척효율이 떨어지는 반면, SDS는 물에 대한 용해력이 뛰어난 것 뿐만 아니라 미셀의 크기는 작지만 안정성이 높으므로 세척효율이 뛰어난 것을 알 수 있었다. Polyoxyethylene ester계 비이온 계면활성제는 음이온계 계면활성제인 SDS에 비해 토양미생물에 대한 독성이 적고 생분해성이 높다<sup>10)</sup>. 따라서 SDS를 단독으로 적용하기 보다는 비이온계 계면활성제를 적절하게 혼합하여 적용하는 것이 바람직하다.

혼합 계면활성제에 첨가제인 NaCl을  $10^{-5}$ ~ $10^{-2}$ M의 농도로 적용하는 경우, NaCl의 모든

농도 범위에서 SDS의 농도비가 20%까지 증가함에 따라 세척효율은 선형적으로 증가되는 경향을 보였다. 일반적으로 음이온계 계면활성제에 의해 형성된 미셀 바깥층은 음전하를 띠게 된다. 여기에 전해질인 NaCl을 첨가시킬 경우, 물속에서 NaCl은 Na<sup>+</sup>이온과 Cl<sup>-</sup>이온으로 해리되어 Na<sup>+</sup>이온은 음전하로 하전된 미셀의 바깥층을 이루는 극성기와 이온결합을 이루며 미셀을 이루는 단량체간의 반발력을 감소시킨다<sup>11)</sup><sup>12)</sup>. 전기적 반발력이 감소되는 경우 미셀의 안정도는 낮아지는 반면, CMC값은 작아지고 미셀의 구조는 커지게 된다. 따라서 NaCl을 첨가하는 경우 미셀의 안정도와 크기의 증감에 영향을 주어 세척효율에 커다란 영향을 미치게 된다.

NaCl을 일정한 농도로 첨가하는 경우 SDS의 농도비가 20% 보다 증가함에 따라 세척효율이 저하됨을 알 수 있었다. 이는 SDS의 농도비가 증가될수록 미셀 바깥층의 음전하량이 증가되어 일정 양의 Na<sup>+</sup>이온을 첨가하는 경우 미셀의 안정도가 더욱 감소하게 되어 세척효율이 떨어지는 것으로 판단된다. 반면 NaCl의 농도가 증가함에 따라 모든 혼합 계면활성제의 경우 세척효율이 증가하게 된다. 이는 Na<sup>+</sup>이온량의 증가로 CMC값은 감소하고 미셀 회합수는 커져 미셀 크기가 증가됨으로 인하여 소수성 유기오염물질에 대한 용해 공간이 증가하였기 때문이다. 즉 NaCl을 첨가하지 않았을 때보다 NaCl  $10^{-5}$ M을 첨가했을 때는 CMC값의 감소에 의해 세척효율이 다소 상승되나 이보다는 미셀의 안정도가 감소되는 영향이 더 크기 때문에 세척효율이 저하된다. 그러나 NaCl의 농도가 점차 증가됨에 따라 혼합 계면활성제의 CMC값이 점차 감소되어 세척효율의 증가 효과에 더욱 큰 역할을 하는 것으로 판단된다. 각 혼합 계면활성제에 첨가되는 NaCl의 농도가  $10^{-5}$ M에서  $10^{-4}$ M로 10배 증가될 때의 세척효율 증가폭에 비해  $10^{-4}$ M에서  $10^{-3}$ M,

우가 세척효율의 증가폭이 더욱 크게 나타났다.

혼합 계면활성제인 POE<sub>5</sub>/SDS(80%/20%)의 경우 NaCl 농도가 증가됨에 따라 세척효율이 상승되는 원인은 기존 혼합 계면활성제 자체의 미셀 안정도가 매우 커 NaCl의 첨가에 따른 미셀의 안정도 파괴에 의한 세척효율의 감소 효과에 비해, CMC값의 감소에 따라 세척효율이 증가되는 경향이 보다 크게 작용하였기 때문이다. 그리고 NaCl을 첨가하지 않은 경우보다 0.01M의 농도로 NaCl을 첨가한 경우가 혼합 계면활성제의 모든 구간에서 세척효율이 상승하였으며, POE<sub>5</sub>의 농도비가 증가함에 따라 세척효율의 차이는 비례적으로 증가하였고, POE<sub>5</sub>/SDS(80%/20%)에서 90% 정도의 높은 세척효율을 얻을 수 있었다. 한편 비이온계 계면활성제인 POE<sub>5</sub>에 대한 NaCl의 영향은 매우 미약하였다. 따라서 비이온계 계면활성제와 음이온계 계면활성제를 혼합하는 경우, 전해질인 NaCl을 첨가하면 미셀 구조의 안정도는 크게 저하시키지 않으면서도 CMC값은 크게 감소시켜 소수성 유기오염물질에 대한 용해 용

량을 증가시킬 수 있는 혼합 계면활성제의 적절한 농도 조합비를 찾는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. 또한 경제적으로 저렴한 첨가제인 NaCl의 정량적 주입조건을 도출함으로써 토양세척기법의 경제성 및 효율성을 보다 제고시킬 수 있을 것으로 기대된다.

### 3. 2 혼합 계면활성제에 대한 NaCl 첨가에 따른 세척영향 II

혼합 계면활성제에 NaCl을 0.01M의 농도로 혼합하였을 때 세척효율이 약 19% 정도 상승하다가 그 이상의 농도로 NaCl을 주입하면 오히려 세척효율이 급격하게 감소하였으며, 이러한 현상은 salt-out<sup>13)</sup>에 의한 것으로 판단된다(Fig. 2).

### 3. 3 혼합 계면활성제에 대한 NaCl 첨가에 따른 CMC값의 변화

비이온계 계면활성제인 POE<sub>5</sub>와 음이온계 계면

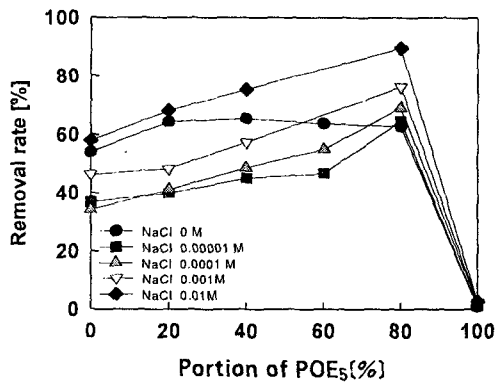


Fig. 1. Removal rate vs. concentration ratio of mixed surfactants(mixed surfactant : POE<sub>5</sub> + SDS, conc. of mixed surfactant = 3%, dilution ratio = 1:4, shaking time = 24 hr, shaking velocity = 250 r.p.m., shaking temperature = 25°C).

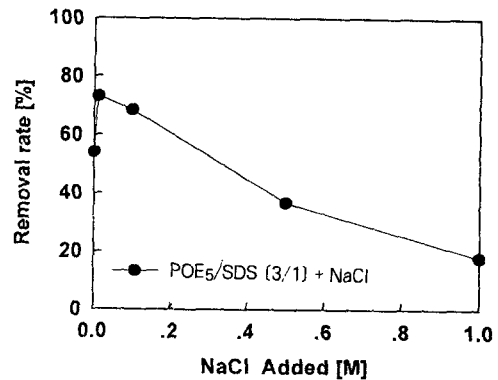


Fig. 2. Removal rate vs. concentration of NaCl (mixed surfactant: POE<sub>5</sub>(2.25%)+SDS(0.75%), conc. of mixed surfactant = 3%, dilution ratio = 1:4, shaking time = 24 hr, shaking velocity = 250 r.p.m., shaking temperature = 25°C).

활성제인 SDS를 일정 농도비로 첨가한 혼합 계면활성제(3%)에, NaCl을 0.001~0.1%(중량비)의 농도 범위로 첨가하면서 표면장력의 변화를 측정하였다. SDS 단일 성분 수용액의 CMC값은 0.049%로서 0.016%의 CMC값을 갖는 POE<sub>5</sub> 단일 성분 수용액에 비해 상당히 높았다. 그러나 혼합 계면활성제의 CMC값은 POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비가 증가함에 따라 감소되는 추세를 보였다(Fig. 3). 이러한 현상은 미셀을 구성하는 비이온계 계면활성제의 단량체가 음이온계 계면활성제 단량체 사이에 삽입되면 음전하로 인한 반발력이 감소되어 미셀 회합수가 증가되며 CMC값이 낮아지기 때문으로 판단된다. 또한 전해질인 NaCl이 혼합될 때, 모든 혼합 계면활성제에 대해 CMC값은 감소하였지만 음이온계 계면활성제인 SDS의 CMC값 감소폭이 여타 다른 계면활성제에 비해 상당히 컸다. 이러한 CMC값의 감소폭은 SDS의 농도비가 60~100%인 범위에서 급격하게 증가하였다. 이는 미셀의 바깥층이 띠고 있는 음전하량이 증가할수록 첨가된 Na<sup>+</sup>이온이 매우 민감하게 반응하는 것으로 판단된다. 또한 POE<sub>5</sub> 단일 성분의 수용액에 대한 NaCl의 영향은 그다지 크지 않고 CMC값이 약간 줄어드는 경향을 보였다.

### 3. 4 유기물질 단량체의 첨가에 따른 세척영향

서로 다른 탄화수소 사슬 길이를 가진 알콜류를 첨가하여 탄화수소의 사슬 길이와 모양에 따른 세척효율에 대한 영향을 살펴 보았다. 탄화수소 사슬이 3개인 n-propanol과 탄화수소 사슬이 4개인 n-butanol은 첨가되는 농도가 증가되어도 세척효율에 많은 영향을 주지 않았다(Fig. 4). 그러나 탄화수소 사슬이 6개인 n-hexanol은 n-propanol과 n-butanol에 비해 전반적으로 높은 세척효율을 보였다. 따라서 직쇄형 탄화수소 사

슬 구조를 갖는 알콜올류를 첨가하는 경우에는 탄화수소 사슬의 길이가 증가함에 따라 세척력이 향상되는 것을 알 수 있다<sup>5)</sup>. 이러한 현상은 알콜올 단량체들이 미셀 내부에 결합되기 때문에, 내부로 향하는 알콜올 단량체 탄화수소의 사슬 길이가 증가됨에 따라 소수성 유기오염물질을 용해시킬 수 있는 공간이 확장되어 세척효율이 향상되는 것으로 추측된다. 한편 탄화수소 사슬의 탄소 수는 같지만 구조가 상이한 n-butanol과 iso-butanol을 비교한 결과 가지형 탄화수소 사슬을 갖는 iso-butanol이 직쇄형의 n-butanol에 비해 약 20%정도 더 높은 세척효율을 나타내었다. 이러한 현상은 알콜올 단량체가 미셀과 결합할 때, 계면활성제 단량체의 탄화수소 사슬과 알콜올 단량체의 탄화수소 사슬이 형성하는 미셀의 내부 공간이 확장되어 소수성 유기오염물질에 대한 용해도가 증가되는 것으로 판단된다. 탄화수소 사슬 길이가 6개인 n-hexanol에 비해 비록 탄화수소 사슬 길이는 짧지만 가지형 탄화수소인 iso-butanol과 iso-pentanol의 세척효율이 더 좋은 것으로 보아, 사슬의 길이보다 형태가 세척효율에 더 많은 영향을 끼침을 알 수 있었다. 따라서 계면활성제의 미셀과 결합하는 유기물질 단량체인 알콜올류는 탄화수소 사슬의 길이가 길수록, 직쇄형보다는 가지형이 토양세척에 쓰이는 첨가제로 적합하였다.

## 4. 결 론

1. POE<sub>5</sub>/SDS 혼합 계면활성제 용액의 경우, NaCl을 첨가하지 않은 경우보다 0.01M의 농도로 NaCl을 첨가할 때 혼합 계면활성제의 모든 구간에서 POE<sub>5</sub>의 농도비가 증가함에 따라 세척효율의 차이는 비례적으로 증가하였고, POE<sub>5</sub>/SDS[80%/20%]에서 90%의 높은 세척효율을 나타내었으나, 비이온계 계면활성제 POE<sub>5</sub>에 대한



NaCl의 영향은 매우 미미하였다.

비이온 및 음이온계 계면활성제로 이루어진 혼합 계면활성제에 전해질인 NaCl을 첨가할 때 미셀구조의 안정도가 저하되어 용해도가 감소되는 현상보다는 CMC값이 낮아짐으로 인한 영향이 크기 때문에 소수성 유기오염물질에 대한 용해용량이 증가된다. 따라서 혼합 계면활성제의 최적 농도비와 NaCl의 정량적 주입조건을 도출하여 적용함으로써 토양세척기법의 경제성 및 효율성을 제고시킬 수 있을 것으로 기대된다.

2. 첨가되는 NaCl이 일정 농도 이상으로 주입되는 경우, salt-out 현상이 발생되어 세척효율이 급격히 떨어진다.

3. SDS 단일 성분 수용액의 CMC값은 0.049%로서 POE<sub>5</sub> 단일 성분 수용액의 CMC값인 0.016%에 비해 높으나, 혼합되는 경우 POE<sub>5</sub>의 혼합 농도비가 증가함에 따라 CMC값이 감소되는 경향을 나타내었다.

4. 계면활성제의 미셀과 결합되는 유기물질 단량체인 알코올류는 탄화수소 사슬의 길이가 길수록, 직쇄형보다는 가지형이 토양세척에 쓰이는

첨가제로 적합하였다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부/한국생산기술연구원에서 지원하는 1997년도 청정생산기술사업의 연구비와 1995년도 전주대학교 학술연구조성비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. Rosen, M. J., "Solubilization by Solutions of Surfactants : Micellar Catalysis", Surfactant and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, pp. 131~132 (1978).
2. Marszell, L., "HLB of Nonionic Surfactants: PIT and EIP Method", Surfactant Science Series, vol. 1, pp. 528 (1987).
3. Myers, D., "Surfactant Science and Technology", VCH Publishers, Inc., New York, pp. 122 (1985).

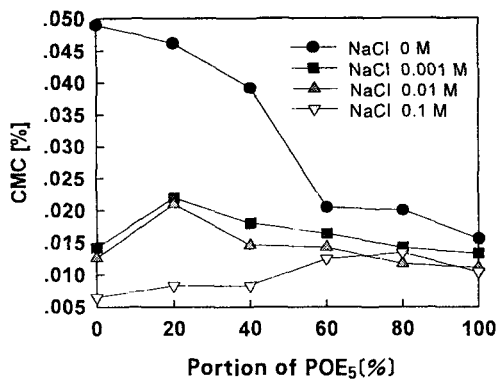


Fig. 3. CMC vs. concentration ratio of mixed surfactants (mixed surfactant 3% = POE<sub>5</sub> + SDS).

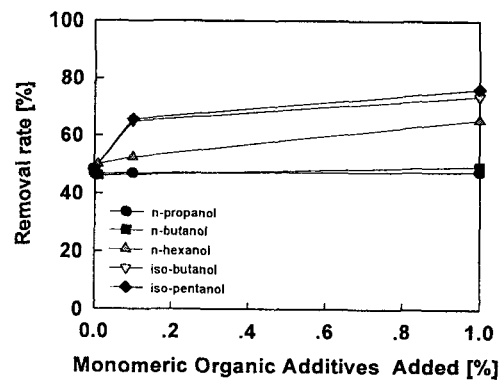


Fig. 4. Removal rate vs. concentration ratio of mixed surfactants (mixed surfactant : POE<sub>5</sub> + POE<sub>14</sub>, conc. of mixed surfactant = 3%, dilution ratio = 1:4, shaking time = 24 hr, shaking velocity : 250 r.p.m., shaking temperature = 25°C).

4. Kon-no, K., Ayao Kitahara, and Omar A. El Seoud, "Micelle Formation and Catalysis in Nonaqueous Media", *Surfactant Science Series*, vol. 1, pp. 186~226 (1987).
5. 최상일, 이재영, 장민, "소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 대한 혼합 계면활성제를 이용한 토양세척기법의 적용성 연구", *대한지하수환경학회* 4(2), pp. 103~108 (1997).
6. Raney, K. H., "Optimization of Nonionic/Anionic Surfactant Blends for Enhanced Oily Soil Removal", *Journal of American Oil Chemists Society*, 68, pp. 525 (1991).
7. 농업기술연구소, 토양화학분석법, pp. 26~29 (1988).
8. U.S. EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste : Physical/Chemical Methods, Integrated Manual, pp. 2148~2156 (1986).
9. Hall, D. G., and , Gordon J. T. Tiddy, "Surfactant Solutions: Dilution and Concentrated", *Surfactant Science Series*, vol. 11, pp. 57 (1980).
10. Hurter, P. N., Paschalis Alexandridis, and T. Alan Hatton, "Solubilization in Amphiphilic Copolymer Solution", *Surfactant Science Series*, vol. 55, pp. 193 (1990).
11. Schwuger, M. J., "Effects of Adsorption on Detergency", *Surfactant Science Series*, vol. 11, pp. 294 (1980).
12. Robb, I. D., "Polymer/Surfactant Interactions", *Surfactant Science Series*, vol. 11, pp. 114 (1980).
13. Hough, D. B., and Thompson, L., "Effect of Nonionic Surfactant on the Stability of Dispersions", *Surfactant Science Series*, vol. 1, pp. 660 (1987).