

## 양친매성 유기점토를 이용한 중금속과 유기 오염물질 동시제거 기술

옥용식 · 임수길 · 김정규\*

고려대학교 생명환경과학대학 환경생태공학부  
(2003년 8월 6일 접수, 2003년 9월 9일 수리)

### The Application of Dual Function Organoclay on Remediation of Toxic Metals and Organic Compounds in Soil-Water System

Yong-Sik Ok, Soo-kil Lim, Jeong-Gyu Kim\* (Division of Environmental Sciences and Ecological Engineering, College of Life and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea)

**ABSTRACT :** Although clay can sorb significant amounts of inorganic contaminants from soils and wastewater, the hydration of exchangeable cations in clay minerals makes it hydrophilic at the clay mineral surfaces and interlayers. Thus, natural clays are often ineffective in complexing and stabilizing toxic organic contaminants in soils and groundwater environment. But, substituting these hydrated cations with cationic surfactant such as QAC(Quaternary ammonium Compound) can change the natural clay from hydrophilic to hydrophobic. Furthermore functionalized organoclay can act as a powerful dual function sorbent for both toxic metals and organic compounds. It also can be used as landfill clay liners, slurry walls, nano-composite materials, petroleum tank farms, waste treatment, and filter systems. To use this modified clay minerals effectively, it is required to understand the fundamental chemistry of organoclay, synthetic procedures, its engineering application, bioavailability of sorbed ion-clay complex, and potential risk of organoclay. In this review, we investigate the use, application and historical background of the organoclay in remediation technology. The state-of-the-art of organoclay research is also discussed. Finally, we suggest some future implications of organoclay in environmental research.

**Key words:** organoclay, quaternary ammonium, nonionic organic compound, remediation.

### 서 론

토양 교질 입자의 표면은 자연환경에서 음 또는 양으로 대전되어 토양에 존재하는 다양한 무기 이온의 거동에 영향을 미친다. 이러한 교질의 전기적 특성으로 인해 토양은 식물 무기양분을 보유하고 유·무기 오염물질을 흡착하며 이동성을 제한하고, 지하 대수층과 대기 사이의 완충역할을 한다<sup>1)</sup>. 토양의 하전 특성은 전하발현 기작에 따라 점토광물 결정구조 내의 동형치환으로 인한 영구전하와 수소이온 농도 변화에 따른 약산성 관능기의 해리에 의한 가변전하로 분류되고<sup>2)</sup>, 주로 규산염 점토광물, 유기물, 금속산화물에 의해 발현된다<sup>3,4)</sup>. 점토는 또한 물리적인 측면에서 볼 때 상대적으로 낮은 투수성을 지니며, 화학적으로는 높은 흡착 용량을 지니므로 환경적인 측면에서 토양 및 폐기물 매립지의 중금속 오염과

이에 따른 지하수 오염 방지를 위한 차수재로 널리 이용되고 있다. 따라서 점토광물은 토양환경 내에서는 오염물질의 이동을 방지하고, 수처리 공정에서는 무기 오염원의 흡착·고정화에 이용된다. 그러나 자연적으로 생성된 대부분의 점토광물은 물분자의 흡착으로 인해 친수성을 띠며 중금속과 같은 무기 이온이 주로 흡착되고 소수성을 갖는 대부분의 유기화합물에 대해서는 매우 낮은 흡착특성을 지닌다<sup>5,6)</sup>.

한편, 자연적으로 존재하는 점토광물과 달리 유기점토(organoclay)는 양이온성 계면활성제를 점토광물 내에 존재하는 양이온과 치환시켜 양친매적 특성(amphiphathic property)을 극대화함으로써 점토광물에 소수적 특성을 보완할 수 있다. Boyd 등<sup>7)</sup>은 점토광물에 존재하는 무기 양이온을 유기 양이온으로 치환시킨 결과 점토광물의 표면과 층간의 특성이 친수성에서 소수성으로 변화됨을 실험적으로 입증함으로써 유기 점토 연구에 불을 붙였다. 이후의 연구에서 유기점토가 수질에 존재하는 비이온성 유기화합물(NOC, Nonionic Organic Compound)을 효과적으로 제거할 수 있음을 밝히고, 공학적인

\*연락처:  
Tel: +82-2-3290-3474 Fax: +82-2-921-7628  
E-mail: lemonkim@korea.ac.kr

측면에서는 유기점토가 갖는 친매성을 이용하여 폐기물 매립지에 존재하는 용해성 유기오염 물질의 차수제로, 수처리 공정에서는 활성 탄소의 대체 물질로 적용 가능하며, 대기 오염 물질의 흡착제로도 사용할 수 있다고 하였다<sup>5)</sup>.

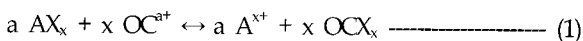
일반적으로 암모늄 양이온은 광물 표면에 강하게 흡착되고, 중금속에 의해 치환되지 않는다. Xu와 Boyd<sup>9)</sup>는 스멕타이트(smectite)를 대상으로 HDTMA (hexadecyltrimethylammonium)에 의한 칼슘 이온과 나트륨 이온의 반셀로우 선택계수(Vancelow selectivity coefficient)가 매우 높음을 입증하였다. 그러나 유기점토의 경우 점토광물 내부에 존재하는 암모늄 혼합물(QAC, Quaternary Ammonium Compound)로 인해 천연점토에 비해 중금속의 흡착력이 상대적으로 낮은 단점이 있다<sup>5)</sup>. 따라서, 천연점토와 일반적인 유기점토의 경우 중금속과 유기오염 물질을 동시에 효과적으로 제거하기는 어렵다. 그러나 실제 토양환경에서는 중금속 오염과 유기화합물에 의한 오염이 동시에 발생할 수 있으므로 이에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 최근 들어 Sheng 등<sup>8)</sup>은 기존의 유기점토에 관능기를 부착(functionalized organoclay)하는 경우 기존의 점토가 갖는 중금속 흡착 특성에 대한 손실 없이 유기 화합물도 동시에 효율적으로 제거할 수 있음을 실험적으로 입증하였다.

오염된 환경의 복원에 유기점토를 효과적으로 이용하기 위해서는 유기점토의 특성과 안정성은 물론 유기점토의 합성에 대한 화학적인 이론 등에 대한 깊은 이해가 필요하다. 본 총설에서는 오염 토양 및 수질의 정화와 관련된 몇 가지 측면에서 유기점토의 특성을 다루었다. 유기점토의 합성에서는 팽창형·비팽창형 점토광물을 대상으로 한 유기점토 합성법을 기술하고, 소수성 유기화합물 및 중금속 제거와 관련된 최근의 연구 사례를 소개하였다. 또한 유기점토에 흡착된 오염원의 생물학적 유효도와 함께 환경 위해성에 관련된 문제점을 소개하고, 최근의 국내 연구동향과 함께 몇 가지 향후 연구 방향을 제안하였다.

본 론

유기점토의 합성

유기점토를 합성하는 가장 기본적인 개념은 양이온 치환 반응을 통해 점토에 자연적으로 존재하는 치환성 무기양이온을 유기양이온으로 대체하는 것이며, 다음의 식으로 표현할 수 있다.



여기서 A<sup>n+</sup>는 자연적으로 존재하는 치환성 양이온, x는 양이온의 원자가, OC<sup>n+</sup>는 유기 양이온, X는 점토광물 표면의 치환 부위를 의미한다. 일반적으로 점토현탁액에 유기양이온을 함유한 용액을 첨가함으로써 위의 반응이 진행된다.

유기점토의 합성에서 유기양이온으로는 OAC를 주로 사용

하며, QAC는 일반적으로 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NR]<sup>+</sup> 혹은 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>]<sup>+</sup>의 구조를 지닌다. 여기서, R은 알킬 혹은 방향성 탄화수소를 지칭한다. 일반적으로 유기점토의 합성에는 천연적으로 존재하는 치환성 양이온의 특성, 용액 조건, 점토광물의 유형 및 R 그룹의 크기와 구조 등이 영향을 미친다<sup>10)</sup>.

또한 유기양이온의 흡착 기작이 유기점토의 화학적 안정성에 영향을 미치므로 환경적인 측면에서 유기점토를 효과적으로 이용하기 위해서는 그 안정성을 최대화 하여야 할 것이다.

팽창형 점토광물

유기양이온은 팽창 격자형 점토광물인 2:1 점토에 양이온 치환용량 이상으로 흡착할 수 있으며, 양이온성 계면활성제가 점토 내의 수화된 무기양이온을 치환하는 정도에 따라 점토는 친수성에서 소수성으로 변화된다. 일반적으로 점토광물에 대한 유기양이온의 표면 피복도가 증가함에 따라 추가되는 유기양이온은 정전기적 인력을 통해 영구전하 부위에 결합을 형성하거나 이미 흡착된 유기양이온과 반 데르 발스 결합력에 의해 흡착한다. 특히, 반 데르 발스 결합력은 양이온성 계면활성제가 점토의 양이온 교환용량 이상 흡착할 수 있는 이유가 된다.

유기점토를 합성하기 위한 양이온성 계면활성제로는 HDTMA가 가장 많이 사용되는데, 그 이유는 기존의 많은 연구에서 HDTMA를 사용한 경우 유기 오염물질에 대한 흡착효율이 가장 뛰어났기 때문이다<sup>5)</sup>. Fig. 1은 양이온성 계면활성제로 사용된 HDTMA의 구조이다. HDTMA는 3개의 메틸아민 헤드 그룹에 16개의 탄소 사슬이 결합하여 +1의 영구전하를 가진다. 이론적으로 헤드그룹의 반 데르 발스 충전 반경 (packing radii)의 합은 0.694 nm의 직경을 갖는다. 완전하게 펼쳐진 HDTMA 사슬의 길이는 3.5 nm로 추정되며, 탄소 사슬의 전형적인 길이는 0.4 nm이다<sup>10)</sup>.

비팽창형 점토광물

유기점토로 응용되는 대표적인 비팽창 격자형 점토광물로는 카올리나이트와 층간수의 증가에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 함유량이 상대적으로 낮은 할로이사이트가 있다. 적색 또는 회색 포드졸 토양의 주요 점토광물인 카올리나이트는 우리나라 토양 중의 대표적인 점토광물로 알려져 있어<sup>11,12)</sup> 그 응용이 매우 중요시 된다. 광물의 변형에는 양이온성 계면활성제인 HDTMA를 주로 사용하고 있으며 유기점토의 일반적인 합성 과정은 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다<sup>5)</sup>. 일반적으로 합성된 유기점토의 미세구조는 흡착매질로서의 가치에 중요한 역할을 하고, 원소분석기와 X-선 회절분석기, 비표면적 측정기, 전자

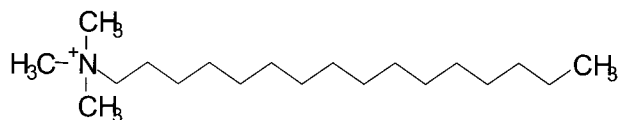


Fig. 1. Molecular structure of hexadecyltrimethylammonium (HDTMA).

현미경, 푸리에 변환 적외선 분광기 등을 이용하여 그 특성을 규명할 수 있다<sup>13)</sup>.

**점토내 양이온성 계면활성제의 흡착**

유기점토를 합성하기 위한 양이온성 계면활성제의 흡착은 계면활성제의 용액 조성, 치환성 양이온의 특성, 점토광물의 종류 등에 따라 다양하게 변화한다. 일례로 같은 농도의 HD-TMA에 대해 팽창형 점토광물인 몬모릴로나이트가 비팽창형 점토광물인 카올리나이트에 비하여 HDTMA를 더 강하게 흡착하고, 질석(vermiculite)은 일라이트에 비해 HDTMA를 더 강하게 흡착한다.

점토 표면에 대한 양이온성 계면활성제의 흡착은 크게 정전기적 인력과 반 데르 발스 친화력이 작용하고 이는 다음의 식으로 표현할 수 있다<sup>10)</sup>.

$$\Delta G_{CE} = \Delta G_{Ei} + \Delta G_{VDWI} \text{ ----- (2)}$$

여기서 CE는 cation exchange, Ei는 electrostatic interaction, VDWI는 Van der Waals interaction을 의미한다.

양이온 교환반응의 깃스 자유에너지는 계면활성제의 헤드 그룹 크기와 알킬 사슬의 길이에 의해 변화되고 광물의 표면 전하에 크게 영향을 받는다<sup>10,11)</sup>. 몬모릴로나이트는 QAC의 분자량이 증가할수록 알킬암모늄 양이온에 의한 무기 양이온의 치환반응이 직선적으로 증가하는데 이는 반 데르 발스 친화력의 증가에 기인한다. 또한 점토광물의 격자 내에 존재하는 유기 양이온의 배열 형태는 광물 표면과 계면활성제 간의 접촉 면적을 결정하고, 흡착된 계면활성제의 분배현상에 관여한다. 일반적으로 몬모릴로나이트 혹은 질석 내에 흡착된 유기 양이온은 점토 표면과의 접촉 면적을 최대화 하려는 경향이

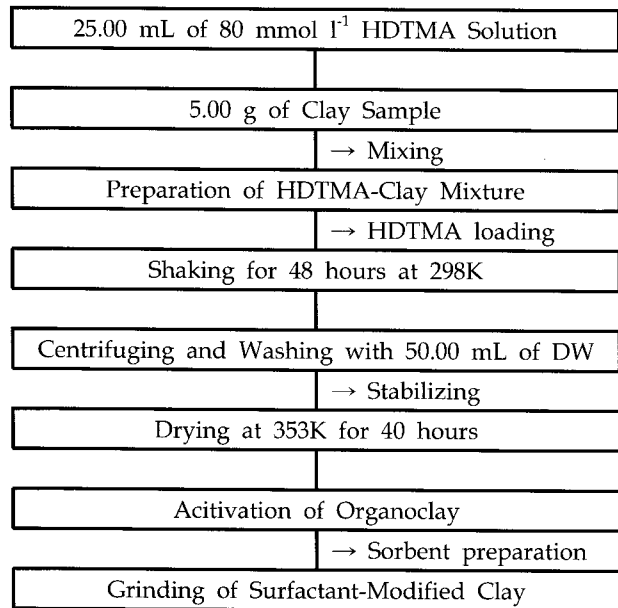


Fig. 2. Schematic presentation of synthetic procedure for organoclay by HDTMA.

있으며, QAC는 격자 전하의 밀도와 유기 분자의 크기에 따라 Fig. 3과 같이 단분자층, 이분자층, 혹은 다분자층 구조를 형성한다<sup>10)</sup>. 소수성 결합은 점토의 양이온성 계면활성제 흡착에 매우 중요한 역할을 하며, 주로 유기 양이온 사이에서 발생하거나 물분자에 대한 반발력(소수성)에 기인한다.

공학적인 측면에서 볼 때 흡착된 유기 양이온은 점토 내부에서 안정하게 존재하여야 한다. 일반적으로 팽창형 점토광물에 대한 양이온성 계면활성제의 흡착은 비가역적인 것으로 보고되고 있으나, 점토와 토양에서 흡착된 QAC의 탈착과 안정성에 관한 연구는 상대적으로 미미한 실정이다. 향후 유기 오염물질이 흡착된 유기점토에서 계면활성제의 결합 안정성에 대한 연구는 매립지와 오염 토양의 위해성 평가 부분에서 매우 중요할 것으로 사료된다. 또한 토양 용액 내에 존재하는 배경전해질의 이온강도에 따른 유기점토 복합체의 안정성과 점토 광물에 따른 탈착의 상이함에 관한 이론적 보완은 고정된 오염물질의 토양 내 재분배를 방지하는데 필수적 일 것으로 사료된다<sup>10,14-15)</sup>.

점토와는 달리 산화광물은 수소 결합으로 인해 계면활성제의 꼬리 부분과 점토광물 표면과의 반응이 물-광물 표면의 시스템에서 매우 약하게 작용한다. 즉, 산화광물 표면에 존재하는 음이온성 계면활성제는 저농도에서도 수직적 배향(vertical configuration)을 원칙으로 하며, 이와같이 산화광물의 표면과 계면활성제의 꼬리 부분의 약한 반응으로 유기산화물(organo-oxide)은 2:1형 유기점토에 비해 훨씬 약한 유기 복합체를 형성한다<sup>15)</sup>.

**유기점토를 이용한 유기 오염원 제거**

소수성 유기화합물의 흡착에 사용되는 친유기성 점토에는 몬모릴로나이트, 헥토라이트 및 벤토나이트와 같은 스멕타이

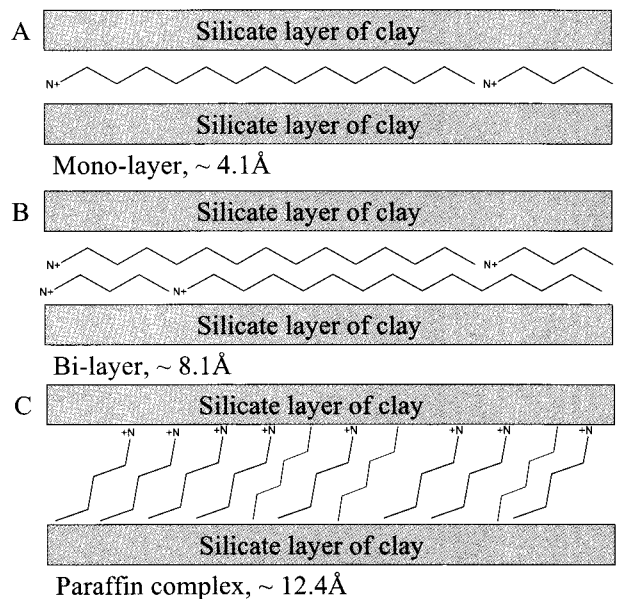


Fig. 3. Simple model for the arrangement of HDITMA in interlayer of clay mineral.

Table 1. List of QACs (Quaternary Ammonium Compound) frequently used in the synthesis of organoclay (Reproduced from Koh and Je, 2001)

Chemical name (abbreviation)	Structure	MW (Cl salt)
Tetramethylammonium (TMA+)		109.6
Trimethylphenylammonium (TMPA+)		171.7
Benzyltrimethylammonium (BTMA+)		185.7
Benzyltributylammonium (BTBA+)		311.9
Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA+)		320.0
Cetylpyridinium (CP+)		358.0
Benzyltrimethyltetradecylammonium (BDTDA+)		368.0
Diocetyltrimethylammonium (DODMA+)		586.5

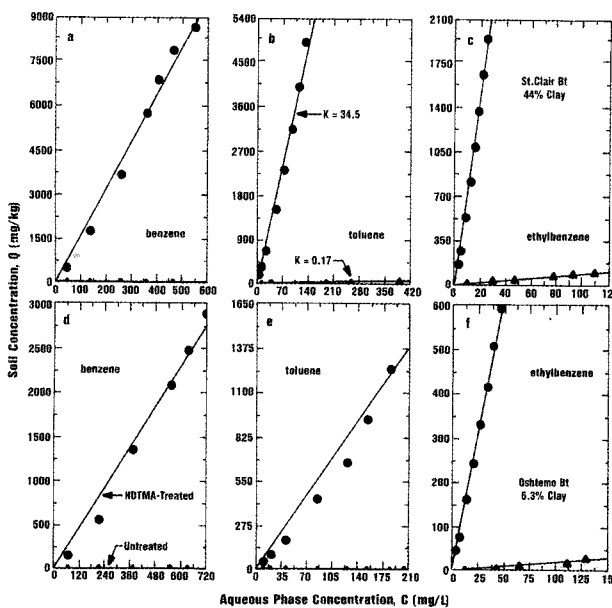


Fig. 4. Enhanced sorption of common groundwater contaminants following treatment of soil with hexadecyltrimethylammonium. Sorption isotherm of benzene, toluene, and ethylbenzene from water by untreated and treated St. Clair (a-c) Bt horizon soils are shown. Reproduced from Lee et al. (1989).

트게 점토가 있으며, 점토는 아민 양이온 간의 상호작용에 의해서 친유기성으로 개조되어 유해유기물을 흡착하게 된다. 즉, 점토 표면에 존재하는 비교적 약하게 결합한 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 양이온은 아민 양이온과 이온교환 반응에 의해 치환되고 이에 따라 점토층이 뜰리게 되어 점토의 부피는 팽창한다. 이렇게 개조된 점토는 공극률이 증가하고 유기오염원이 용이하게 흡착한다. 치환된 긴 탄소사슬 구조의 아민양이온에 의해 유기성으로 개조된 점토는 유기탄소 성분의 증가에 따라 유기오염원에 대해 현저히 증가된 수축력(sorption capacity)을 갖는다. 따라서 유기점토는 유해 유기물에 강한 흡착력을 가지며 유기 흡착제로써의 가치를 지닌다<sup>16)</sup>.

Fig. 4는 지하수에 존재하는 대표적인 유기 오염물질의 흡착 곡선을 나타낸다. Fig. 4에서 보듯이 주 점토광물로 질석과 일라이트를 함유하는 토양이라도 자연 상태로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌에 대한 흡착량이 무시할 정도로 낮으나 토양을 HDTMA로 변형하는 경우 모든 오염원에 대해 흡착이 월등히 증가함을 알 수 있다. 이는 점토광물의 HDTMA 흡착으로 인해 토양내 유기 탄소의 함량이 증가했기 때문이다. 일반적으로 토양 내에 존재하는 유기물의 경우 중금속과 유기화합물에 대한 흡착능이 다른 매질에 비하여 매우 우수<sup>17,18)</sup>한 것으로 알려져 있으나, Lee 등<sup>19)</sup>의 보고에 의하면 비이온성 유기화합

물의 경우 자연 상태의 유기물(NOC, Natural Organic Carbon)에 비하여 HDTMA에 의한 유기물의 흡착능이 10에서 30 배 이상 높다. 계면활성제는 유기점토의 제조에 많이 이용되고 특히 제4가 암모늄 양이온이 유기점토의 제조에 흔히 이용된다. Table 1은 지금까지 문헌상에서 발표된 유기점토 조제에 사용되는 유기 양이온을 나타낸다.

TMPA(Trimethylphenylammonium)와 같은 사슬이 짧은 QAC는 전적으로 양이온 교환반응에 의하여 점토 표면에 흡착한다. 일반적으로 점토광물의 층간 내 QAC의 분포는 광물 내부 음하전 부위의 분포와 일치하지만 격자전하의 분포가 다양하므로 스�멕타이트 내부의 TMPA 분포 역시 복잡한 양상을 나타낸다. 이는 유기점토의 공극 크기가 매우 상이함을 통해 알 수 있다. 일반적으로 벤젠 계열의 화합물 중 TMPA-스멕타이트에 대한 흡착력은 벤젠이 가장 높는데 이는 벤젠이 유기점토의 공극 크기와 무관하게 들어갈 수 있기 때문이며, 이는 벤젠의 다양한 흡착 에너지 값으로도 알 수 있다<sup>10)</sup>. 반면에 벤젠에 비해 비교적 크기가 큰 프로필벤젠의 경우에는 유기점토의 큰 공극 안으로만 들어갈 수 있으므로 그 흡착능이 벤젠의 5분의 1 정도에 그친다.

짧은 사슬의 QAC를 치환한 흡착력이 있는 유기점토(adsorptive organoclay)와는 달리 HDTMA와 같은 긴 사슬의 유기 양이온을 치환한 유기점토는 위와 상이한 특성을 갖는다<sup>20-22)</sup>. Sheng 등<sup>23,24)</sup>은 중성 유기화합물인 TCE(trichloroethylene)와 클로로벤젠을 대상으로 HDTMA-스멕타이트와 천연 유기물에 대한 흡착실험을 수행하였다. 실험 결과 친유기성 점토는 천연 유기물과는 달리 III유형(concave) 혹은 이중 S형(double-sigmoid)의 흡착곡선을 나타냈다. 이는 친유기성 점토의 큰 유기 분자가 광물 표면과 반응하여 유기상(organic phase)을 형성하기 때문이다. 또한 Brahimi 등<sup>25)</sup>과 Kalyanasundaram와 Thomas<sup>26)</sup>이 형광 탐침기(fluorescent probe)를 이용하여 확인한 결과 점토 내 HDTMA의 양이 증가함에 따라 미세 극성이 감소함을 밝혔으며, 이는 천연 점토에 비해 극성이 낮은 유기상이 형성되었음을 뒷받침한다.

일반적으로 HDTMA와 같은 긴 사슬의 유기 양이온으로 변형한 유기점토는 이온성 유기화합물이 극성을 띤 경우 물에 대한 용해도가 높아 소수성을 갖는 HDTMA 상으로의 분배를 저해할 수 있으나, PCP(pentachlorophenol)와 같은 이온성 유기 화합물의 제거에도 이용될 수 있다. 유기점토의 음이온성 유기화합물의 흡착은 Rosen 등<sup>27)</sup>이 제안한 소수성 결합에 기인한다. 이는 Capovilla 등<sup>28)</sup>이 유기물로 변형한 라포나이트(laponite)를 대상으로 음이온성 계면활성제인 DS(dodecyl sulfonate)의 흡착 실험을 한 결과와 유사하다. 실험결과 엔트로피의 영향으로 DS는 라포나이트의 치환 부위에 존재하는 HDP 혹은 DODMA(Dioctadecyldimethylammonium)와 꼬리-꼬리 결합을 형성하였으며 술포산염의 헤드그룹은 물이 있는 곳으로 배열하였다<sup>28)</sup>.

PCP는 또한 유기점토 내의 양으로 하전된 헤드그룹과 PCP의 음으로 하전된 헤드그룹 간의 쿨롱 인력(coulombic attract-

**Table 2. Target contaminants and area for the use of organoclay in soils and wastewater treatment system (Modified from Alther, 1998<sup>a)</sup>)**

Application	Target contaminants
Drinking water	Heavy metals, trihalomethane and hydrocarbons
Wood industry	PCP (pentachlorophenol) and creosote
Gas sweetening	Large molecular weight hydrocarbons
Groundwater	BTEX, heavy metals, and PCB
Dry cleaning	Various surfactant
Paint stripping	Heavy metals and solvents
Electroplating	Cd, Pb, and Cu
Manufacturing process water	Oil and grease
Soils	Heavy metals and various organic compounds
Pigment production	Organic pigment

<sup>a)</sup>Alther, G. R. (1998) Organoclay systems extend the life of activated carbon and membrane-based polishing systems by reducing or eliminating organic fouling. *Industrial Wastewater*. Jan./Feb.

ion)에 의해서도 흡착 할 수 있다.

#### 유기점토를 이용한 무기 오염원 제거

HDTMA와 같은 긴 사슬의 유기 양이온으로 변형된 유기 점토는 토양과 수질 내 존재하는 다양한 무기 이온을 효과적으로 제거할 수 있다. 무기 음이온이 유기점토에 흡착하는 기작은 크게 소수성 결합과 쿨롱 인력으로 설명할 수 있다.

점토광물은 일반적으로 pH 5.5에서 7.0 부근 사이에서는 부분적으로 양으로 하전되어 있다<sup>4,6,11)</sup>. 따라서 천연 점토광물의 경우 부분적으로 양 하전된 부분을 포함하고 있지만 상대적으로 음으로 하전된 표면이 우세하기 때문에 음이온성 무기이온이 광물 표면에 노출되는 경우 정전기적 척력에 의해 흡착이 이루어지기 어렵다<sup>4,6)</sup>. 그러나 HDTMA와 같은 유기 양이온으로 점토광물 내 음하전 부위를 중성화하는 경우 이러한 양전하 부위에 상대적으로 음이온이 흡착하기 용이해진다.

음이온은 토양수 내에서 양이온에 비해 이동성이 매우 높으므로 유기점토를 이용하는 경우 오염원의 고정화를 높일 수 있어서 보다 구체적인 메커니즘에 대한 이해가 필요하다.

#### 유기점토에 흡착된 오염원의 생물학적 유효도

유기화합물과 중금속으로 오염된 토양에서 유기점토에 흡착된 유기 오염물질의 생물 유효도에 관한 연구는 고정화-생분해 복합기술에 있어 매우 중요한 관점이 된다. 오염원의 생물학적 유효도에 관한 연구<sup>10)</sup>에서 유기점토에 흡착된 아세트산은 용액상으로 해리되어 나오지 않는 경우 박테리아에 의한 생분해가 일어나지 않았으나 유기점토에 흡착된 나프탈렌의 경우 미생물에 따라 흡착된 형태에서 무기화 할 수 있었

다. Xu 등<sup>10)</sup>의 연구에서 나프탈렌은 유기 스멕타이트에 흡착된 상태에서 P. putida strain 17484에 의해 무기화 되었다.

유기점토를 오염토양의 고정화에 이용하는 경우 토양용액의 조성, 미생물의 특성, 토양 입단화도와 같은 물리적 특성 및 유기점토의 안정화도에 따라 생물학적 유효도에 변화가 발생할 수 있으므로 흡착된 오염원의 위해성과 관련된 측면에서 보다 세분화된 연구가 필요하다.

### 유기점토의 응용

이상에서 언급한 바와 같이 친수성을 띄는 점토와 달리 유기점토는 소수성을 가지고 있어 토양 용액내에서 상대적으로 적게 분산되고 때로는 응집하여 토양내에 존재하는 다양한 유기 오염물질과 반응한다. 이때 유기점토와 오염원의 화학적 친화력은 매우 높으며 이러한 성질을 이용하여 유기 오염물질을 제거하는 처리제로 유기점토가 사용된다. 최근 들어 토양 정화사업의 발달과 함께 유기점토의 공학적 효용은 꾸준히 증가하고 있으며, 폐수의 정화물질로도 활용되고 있다. 일례로 석유 관련 업체에서는 원유를 정제하고 남은 폐수에 포함된 60여 종의 유·무기 독성 오염물질을 처리해야 하며 일반적으로 화학적 산화, 생물학적 분해, 휘발, 흡착 및 여과 등으로 유기화합물을 제거한다. 한편 유기점토를 이용하여 유기오염물질과 중금속을 동시에 제거할 수 있다면 저비용으로 효율을 올릴 수 있을 것이다. Table 2는 유기점토를 이용하여 제거할 수 있는 오염원과 오염원이 주로 발생하는 산업공정을 나타내고 있다. Table 2에서 보는바와 같이 유기점토의 응용방향은 매우 다양하다. 특히, 농업 환경 분야에서는 기존의 유기점토에 농약을 고정화 시킨다면 환경친화적인 완효성 농약을 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

### 최신 연구동향 및 향후과제

1970년 이래로 Mortland 등<sup>29)</sup>, Wolfe 등<sup>30)</sup>, Zhang과 Sparks<sup>31)</sup>, Laird<sup>32)</sup>, Anderson 등<sup>33)</sup>을 거치며 유기양이온과 점토광물의 반응성, 유기점토의 흡착특성 및 유기점토의 흡착 메커니즘에 관한 연구가 이어져 오고 있다.

Mortland 등<sup>29)</sup>은 페놀과 클로로페놀을 대상으로 유기점토의 흡착특성을 규명하였으며, Lee 등<sup>34)</sup> 과 Jaynes와 Vance<sup>35)</sup>은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌(BTEX)을 대상으로 테트라메틸암모늄-스멕타이트의 흡착 특성을 연구하였다. 또한 Lawrence 등<sup>36)</sup>은 유기점토가 염화페놀 및 페놀을 우세하게 흡착함을 보였다<sup>15)</sup>. 이후 Haggerty와 Bowman<sup>37)</sup>은 유기 제올라이트를 이용하여 유기점토가 크롬산염과 무기 음이온의 흡착에도 그 효과가 탁월함을 입증하였으며 최근 들어 수처리 공정 등 중금속과 유기화합물이 동시에 오염된 상태에서 유기점토를 이용한 오염원의 고정화와 흡착에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>15,38)</sup>. 또한 Dultz와 Bors<sup>39)</sup>와 Bors 등<sup>40)</sup>은 유기점토가 방사선 폐기물에 존재하는 핵종의 흡착·제거에도 그 효과가 탁월함을 입증하였으며, 국내에서도 핵종 흡착

에 적합한 유기점토를 개발하여 방사선 처분시설내 완충물질로의 사용 가능성이 타진된 바 있다<sup>15)</sup>.

미국과 일본 등에서는 1980년대 말부터 유기 벤토나이트를 비롯한 유기점토 생산시설을 구축하여 제품화하고 있으나, 국내의 경우 그 연구가 극히 미비한 실정이며 주로 폴리머에 대한 나노 복합재료로서 그 초점이 맞추어져 있다<sup>41,42)</sup>. 국내의 경우 유기점토를 이용하여 토양 및 지하수 오염 처리제 및 산업폐수 처리제로 활용한 연구사례는 매우 제한적이며 향후 환경기술로서 유기점토에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. Wild, A. (1993) Soils and the environment : An introduction, Cambridge Univ. Press, USA.
2. Anderson, S. J. and Sposito, G. (1991) Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1569-1576.
3. Lewis-Russ, A. (1991) Measurement of surface charge of inorganic geologic materials: techniques and their consequences, *Adv. Agron.* 46, 199-243.
4. Ok, Y. S. (1999) Surface charge development by clay, organic matter, and oxide and evaluation of the hybrid model, MS Thesis, Korea University, Seoul, Korea.
5. Yoo, J. Y., Choi, J. Y. and Park, J. W. (2001) Adsorption of cadmium and lead on organobentonite, *Journal of KoSSGE.* 6(3), 21-29.
6. Ok, Y. S., Lim, S. K. and Kim J. G. (2002) Electrochemical properties of soils - principles and applications, *Life Sci. and Natural Res. Res.* 10, 69-84.
7. Boyd, S. A., Lee, J. F. and Mortland, M. M. (1988) Attenuating organic contaminant mobility by soil modification, *Nature* 333, 345-347.
8. Sheng, G., Xu, S. and Boyd, S. A. (1999) A dual function organoclay for lead and chlorobenzene, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 73-78.
9. Xu, S. and Boyd, S. A. (1995) Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicate, *Langmuir* 11, 2508-2514.
10. Xu, S., Sheng, G. and Boyd, S. A. (1997) Use of organoclays in pollution abatement, *Adv. Agron.* 59, 25-62.
11. Ok, Y. S., Choi, Y. S., Lee, S. E., Lim, S. K., Chung, N. H. and Kim, J. G. (2001) Effects of Soil component and index ion on the surface charge characteristics of some Korean arable soils, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 34(4), 237-244.
12. Moon, H. S. (1996) Clay mineralogy. Mineum Press, Seoul, Korea.
13. Lee, S. Y. (2002) Clay-cationic organic complexes and their

- nanostructural characteristics., Ph.D. Dissertation, Seoul National University, Seoul, Korea.
14. Ok, Y. S. (2003) Empirical and mechanistic approach to adsorption and bioavailability of cadmium in soils and plants: *Implications in phytoremediation*. Ph.D. Dissertation, Korea University, Seoul, Korea.
  15. Koh, S. M. and Je, E. J. (2001) Theory and application of organoclay, *J. Miner. Soc. Korea (Mineral & Industry)* 14(1), 48-61.
  16. Kim, E. I., Choi, S. J., Jeon, Y. W. and Song, E. J. (1996) Removal of hazardous organic contaminants by organo-clay adsorbent, *Theories and Application of Chem, Eng.* 2, 2047.
  17. Lim, S. K., Chung, C. Y., Ok, Y. S. and Kim, J. G. (2002) Competitive adsorption of Cd and Cu on surface of humic acid extracted from peat, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 35(6), 344-351.
  18. Chung, C. Y., Ok, Y. S., Kim, J. G. and Lim, S. K. (1999) Effect of electrolyte concentration on charge development and cadmium adsorption on humic surface, *Annual Proc. of Korean Soc. of Environ. Agri.* 1, 189-192.
  19. Lee, J. F., Mortland, M. M., Chiou, C. T. and Boyd, S. A. (1989) Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 85, 2953-2962.
  20. Boyd, S. A., Mortland, M. M., and Chiou. (1988) Sorption characteristics of organic compounds on hexadecylmethylammoniumsmectite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 652-657.
  21. Boyd, S. A., Jaynes, W. F., and Ross, B. S. (1991) Immobilization of organic contaminants by organoclays: Application to soil restoration and hazardous waste contaminants. In "Organic substances and sediments in water," (R. A. Baker, Ed), Lewis, Chelsea, MI, 1, 181-200.
  22. Lee, J. F., Crum, J. and Boyd, S. A. (1989) Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations, *Environ. Sci. Technol.* 23, 1365-1372.
  23. Sheng, G., Xu, S. and Boyd, S. A. (1996) Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant derived and natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1553-1557.
  24. Sheng, G., Xu, S. and Boyd, S. A. (1996) Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Water Res.* 30, 1483-1489.
  25. Brahimi, B., Labbe, P. and Reverdy, G. (1992) Study of the adsorption of cationic surfactant on aqueous laponite clay suspensions and laponite clay modified electrodes, *Langmuir* 8, 1908-1918.
  26. Kalyanasundaram, K. and Thomas, J. K. (1977) Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluoresce and their application in studies of micellar system, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2039-2044.
  27. Rosen, M. J. (1987) Surfactant and interfacial phenomena. Wiley, New York.
  28. Capovilla, L., Labbe, P. and Reverdy, G. (1991) Formation of cationic anionic mixed surfactant bilayer on laponite clay suspensions, *Langmuir* 7, 1251-1264.
  29. Mortland, M. M., Shaobai, S. and Boyd, S. A. (1986) Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols, *Clays Clay Miner.* 34, 581-585.
  30. Wolfe, T. A., Demirel, T. and Baumann, E. R. (1985) Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants, *Clays Clay Miner.* 33, 301-311.
  31. Zhang, Z. Z. and Sparks, D. L. (1993) Kinetic of phenol and aniline adsorption and desorption on an organoclay, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 340-345.
  32. Laird, D. A. (1997) Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces, *Soil Sci.* 162, 826-832.
  33. Anderson, M. A., Trouw, F. R. and Tam, C. N. (1999) Properties of water in calcium and hexadecyltrimethylammonium exchanged bentonite, *Clays Clay Miner.* 47, 28-35.
  34. Lee, J., Mortland, M. M., Chiou, C. T., Kile, D. E. and Boyd, S. A. (1990) Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites, *Clays Clay Miner.* 38, 113-120.
  35. Jaynes, W. F. and Vance, G. F. (1996) BTEX sorption by organo-clays: cosorption enhancement and equivalence of interlayer complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 1742-1749.
  36. Lawrence, M. A. M., Kukkadapu, R. K. and Boyd, S. A. (1998) Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetradecylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 13, 13-20.
  37. Haggerty, G. M. and Bowman (1994) Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environ. Sci. Technol.* 28, 452-458.
  38. Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Sheriff, T. S. and Perry, R. (1988) Organophilic clays for the successful stabilization/solidification of problematic industrial wastes, *Environ. Technol. Lett.* 9, 1403-1412.
  39. Dultz, S. and Bors, J. (2000) Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides (II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite), *Appl. Clay Sci.* 16, 15-29.

- 
40. Bors, J., Dultz, S. and Riebe, B. (2000) Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides (I. Adsorption of ionic fission products), *Appl. Clay. Sci.* 16, 1-13.
41. An, Y. U., Chang, J. H., Park, Y. H. and Park, J. M. (2002) Polyurethane Nanocomposites with organoclay, *Polymer (Korea)* 26(3), 381-388.
42. Seo, B. S. and Chang, J. H. (2001) Synthesis and characterization of organo-clay based thermotropic liquid crystalline polyester nanocomposites, *Polymer (Korea)* 25(6), 876-883.
-