

## 유기물질에 의해 오염된 토양에 대한 in-situ 세척기법의 적용성 연구

최상일 · 류두현\* · 김형수\*

광운대학교 환경공학과 신기술연구소

\*전주대학교 생명과학부

\*\*성균관대학교 토목공학과

## Application of in-situ Flushing to the Soil Contaminated by Organic Compounds

Sang-Il Choi · Doohyun Ryoo\* · Hyung-Soo Kim\*\*

*Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon University*

*\*School of Biotechnology, Jeonju University*

*\*\*Dept. of Civil Eng, Sung Kyun Kwan University*

### ABSTRACT

A series of batch and lab-scale continuous tests were conducted to optimize the design parameters for the full-scale *in-situ* soil flushing experiments. The cleaning abilities of the surfactant solutions of Tween 80, Triton X-100 and SDS were compared for the soil artificially contaminated by hydrophobic organic contaminants: n-dodecane, naphthalene and anthracene. Tween 80 and Triton X-100 were shown to be efficient for n-dodecane. SDS and Tween 80 were shown to be efficient for naphthalene and anthracene. At the end of each column test, the sorbed amount of surfactant to soil was also measured. Tween 80 was found to be the least adsorbed surfactant to soil. The flushing ability at flowrate of 7 ml/min, was hampered comparing to flowrate of 3 and 5 ml/min. Initial pH of the soil did not significantly affect the flushing efficiencies. Tween 80 was determined as the most harmless surfactant for the Gram(+) and Gram(-) bacteria.

**Key word** : soil, organic compounds, contamination, in-situ, flushing

## 요약문

일련의 회분식 실험 및 실험실 규모의 연속식 실험을 통하여 유기오염물질에 의해 오염된 토양에 *in-situ* 토양세척기법을 적용하는데 필요한 운전조건을 도출하였다. 실제 토양에 소수성 유기오염물질인 n-dodecane, naphthalene, anthracene을 일정량 오염시킨 후 Tween 80, Triton X-100, Sodium dodecyl sulfate(SDS)가 포함된 용액을 이용하여 세척능력을 비교하였다. 회분식 및 연속식 실험 결과, Tween 80과 Triton X-100가 n-dodecane의 제거에 효과가 우수하였으며, naphthalene과 anthracene의 제거에는 SDS와 Tween 80이 우수하였다. 연속식 실험이 끝난 후, 토양에 잔류하는 세척제의 양은 Tween 80이 제일 적었다. 연속식 실험에서 통과유속을 변화시킨 결과, 7 ml/min에서는 세척에 필요한 접촉시간의 감소로 인하여 세척효과가 3 또는 5ml/min보다 오히려 감소되었다. 본 실험의 적용 범위 내에서는 토양의 초기 pH는 세척이 진행됨에 따라 세척능력에 큰 영향을 미치지 않았다. 세척제의 미생물에 대한 독성실험 결과 Tween 80이 그람 음성균과 양성균의 성장에 가장 영향을 미치지 않는 것으로 판명됐다.

**주제어** : 토양, 유기물질, 오염, 현위치 처리, 세척

### 1. 서론

우리나라를 비롯하여 전세계적으로 급속한 산업화에 따른 각종 화학물질의 과다소비, 무분별한 사용, 부적절한 처리 및 불법폐기 등으로 인하여 토양 및 지하수의 오염문제가 심각하게 대두되고 있다. 따라서 토양 및 지하수내에 존재하는 각종 유해 유기오염물질의 처리가 시급한 실정이다. 토양의 경우 일단 오염이 되면 지표수 및 지하수의 수질에도 악영향을 미치게 되는 등 주변 환경에 2차오염을 유발시키게 된다. 이러한 2차오염은 지하수 유동에 의하여 오염되지 않은 지역으로 확산되어 정화가 더욱 복잡하고 곤란하게 될 가능성이 있으므로, 오염된 토양은 현장에서 정화하는 것이 바람직하다.

토양세척기법은 적절한 세척제(flushing agent)를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유기오염물질

및 중금속을 분리시켜 처리하는 기법이다<sup>1)</sup>.

*In-situ* 토양세척기법을 적용하는 경우, 여타 정화기법에 비하여 다음과 같은 장점이 있다.

첫째, 투수성이 비교적 양호한 토양내에 존재하는 거의 모든 형태의 오염물질에 대하여 적용 가능하다. 둘째, 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질, 중금속 등과 같이 여타의 방법으로는 정화하기 어려운 물질에 대하여 특히 효율성이 탁월하다. 셋째, 에너지 소모가 적어 비용이 저렴하다. 넷째, 넓은 지역에 균일한 적용이 가능하다.

따라서 다양한 유기오염물질 및 중금속이 다량으로 배출되고 있는 현 실정에 비추어 보아, *in-situ* 토양세척기법은 현장 적용성이 크고 경제적으로도 효율성이 뛰어나<sup>2)</sup> 이러한 오염물질들을 정화시키는데 적합한 정화기법의 하나로 인식되고 있다.

본 연구에서는 소수성 유기오염물질에 의해 오염된 토양을 *in-situ* 토양세척기법을 이용하여 세척하기 위하여 회분식 실험 및 실험실 규모의

연속식 실험을 통하여 운전조건을 최적화하기 위한 기초실험을 실시하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 사용토양

토양은 서울특별시 도봉구에 위치한 녹천역 부근의 야산에서 채취하였고, pH를 측정<sup>2)</sup> 결과 약 4.4이었다. 참고적으로 공단 및 농지중 대표적인 몇군데의 토양을 채취하여 분석해 본 결과 pH는 3.2~5.5로, 사용된 토양의 pH가 통상적인 범주에 들어감을 알 수 있었다. 칼럼 실험시 미세한 입자에 의한 세척용액의 흐름 저해를 방지하고 입자크기 분포가 다양할 때 발생할 수 있는 불균일한 흐름을 최소화하기 위하여, 채취된 토양중 #4~#60체 사이의 토양 (0.25mm~4.75mm)을 선별 사용하여 실험하였다. 사용된 토양의 bulk density는 1.45 g/cm<sup>3</sup>, particle density는 2.31 g/cm<sup>3</sup>, 공극률은 약 0.37이다. 토양에 대한 입자크기 분포곡선은 Fig. 1과 같다. d<sub>10</sub>은 0.33 mm이고 d<sub>60</sub>은 1.8 mm이므로, 토양 입자의 유효경(effective size)은 0.33 mm이고 균등계수(uniformity coefficient)는 5.45이다. 토양의 유기물질 함량은 550℃ 전기로를 사용하여 volatile solids(VS)를 측정하였으며 1.6%(중량비)이었다.

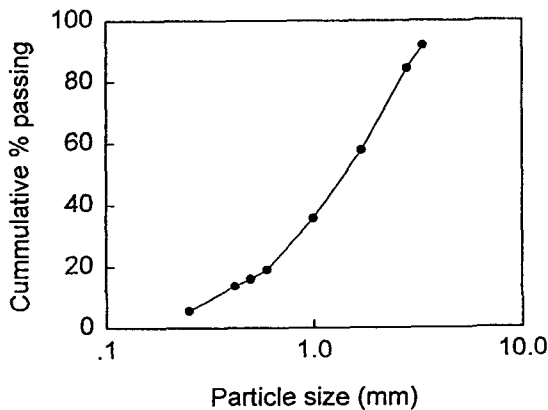


Fig. 1. Particle size distribution curve of the soil between sieve #4 #60.

### 2.2. 회분식 실험

#### 2.2.1. 대상 오염물질의 선정

회분식 실험은 연속식 실험에 대한 예비실험으로 대상 유기오염물질 각각에 대한 세척제(계면활성제) 종류별 세척효율을 파악하기 위하여 실시하였다. 여러가지 유기화합물에 의해 토양이 오염되어 있는 경우, 휘발성이 강한 저분자량의 지방족 및 방향족 화합물은 휘발되어 대기중으로 방출되므로 토양으로부터 비교적 손쉽게 제거될 수 있다. 또한 증기추출법 등을 사용하면 토양으로부터의 제거를 가속화시킬 수 있다. 그러나 탄소수가 10개 이상인 지방족 화합물이나 phenyl기가 2개 이상인 방향족 화합물은 분자량이 크고 증기압이 낮아 휘발성에만 의존하는 방법으로는 토양으로부터 효율적으로 제거될 수 없다. 이러한 물질들은 저분자량의 지방족 및 방향족 화합물에 비해 토양미생물에 의한 생분해성이 낮으므로 직접 bio-remediation 기법을 적용하기도 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 산업체에서 많이 사용되고 있으며, 유류 등의 유출로 인해 오염될 가능성이 많다고 판단되는 물질<sup>3)</sup>중 휘발성 및 생분해성이 비교적 낮은 지방족의 n-dodecane, 방향족의 naphthalene 및 anthracene을 대상 유기오염물질로 선정하였으며, 선정된 유기오염물질의 일반적인 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. The properties of target organic contaminants

Compound Characteristic	n-dodecane	naphthalene	anthracene
Classification	aliphatic	aromatic	aromatic
Structure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>		
Molecular Weight	170.34	128.19	178.24
mp.(°C)	-9.6	80.55	216.3
bp.(°C)	216.3	218	340
Density	0.7487	1.0253	1.283

계면활성제는 유형별로 음이온계 비이온계 양이온계 순으로 많이 사용되고 있다<sup>4)</sup>. 이중 양이온계 계면활성제는 토양에 적용되는 경우 토양 입자의 음이온과 결합하게 되어 계면활성제의 손실이 커지므로 원가 상승의 원인이 될 뿐만 아니라 토양내 공극이 폐쇄되어 계면활성제 용액의 흐름을 저해하게 될 우려가 있다. 또한 일반적으로 양이온계 계면활성제는 미생물에 특히 유해성이 높은 것으로 알려져<sup>5)</sup>, 토양내에 잔류하는 경우 유기오염물질에 대한 토양미생물에 의한 분해성이 저해될 것으로 추측된다. 따라서 본 실험에선 양이온계 계면활성제를 배제하고, 비이온계 계면활성제중 보편적으로 널리 사용되는 형태인 alkylphenol ethoxylate ether계인 Triton X-100, polyoxyethylene sorbitan ester계인 Tween 80, 음이온계 계면활성제중 surfonic acid salt계인 SDS를 이용하여 세척력의 차이를 비교 검토하였다. 이들 세척제는 동일 계열의 계면활성제중 CMC(critical micelle concentration) 값이 비교적 낮다. 본 실험에 사용된 계면활성제의 일반적인 특성은 Table 2와 같고, 1급 시약을 사용하였다.

Table 2. The properties of selected surfactants

	Ionic type	Molecular structure	CMC(mM)	Typical Molecular Weight	
Tween 80	non ionic	$w+x+y+z = 20$ $R = C_{18}H_{34}O_2$	0.01	-1300	59
Triton X-100	non ionic	$n=9.5$	0.24	-625	140
SDS	an ionic	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na^+$	8	288.38	54

### 2.2.2. 세척효율 비교실험

대상 유기오염물질에 의해 오염된 토양은 다음과 같은 방법을 사용하여 인공적으로 제조하였다. 건조시킨 #4 #60 토양을 필요한 양만큼 용기에 넣고 용매에 용해시킨 정량의 유기오염물질을 주입한 후, 충분히 섞이도록 흔들어 주었다. n-dodecane의 용매로는 hexane을, naphthalene과 anthracene의 용매로는 벤젠을 사용하였다. 이 시료를 후드안에서 완전히 건조시킨 후 사용하였다. 각각의 대상 유기오염물질에 대하여 선정된 계면활성제별 세척력을 알아보기 위하여, 50 g의 오염된 토양과 200 ml의 세척용액을 2시간 동안 빠른 속도로 shaker를 이용하여 진탕시킨 후 세척용액내에 존재하는 유기오염물질의 농도를 GC를 이용하여 측정하였다. 초기 토양내 유기오염물질의 농도로는 n-dodecane은 5000 mg/kg, anthracene은 500 mg/kg을 이용하였다. 세척용액의 농도는 n-dodecane은 5%(중량비), anthracene은 1, 5, 10%를 적용하였다.

### 2.2.3. 계면활성제의 독성실험

그람 음성균인 *Escherichia coli*(ATCC 25922)와 *Streptococcus faecalis*(Aiu 29212), 그람 양성균인 *Bacillus subtilis*(ATCC 10049)의 성장에 대한 계면활성제의 영향을 살펴보았다. 사면 영양배지에 보관중인 해당 세균을 영양배지에 접종 배양하여 접종액을 제조하였다. 접종액 1 ml을 300 ml 플라스크내에 일정 농도의 계면활성제가 용해된 100 ml의 영양배지에 접종하였다. 37°C, 150 rpm의 진탕교반기에서 24시간 배양한 후 분광광도계를 이용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하여 세포의 성장정도를 상대비교하였다.

### 2.3. 연속식 실험

회분식 실험에서 얻어진 결과를 토대로 하여 연속식 실험을 행하였다. 유기오염물질에 의하여 오염된 인공토양을 제조하는 과정은 회분식

실험에 제시된 바와 같다. 내경 4.5 cm, 유효깊이 20 cm인 유리 칼럼을 사용하였으며, 내부 밑부분에 필터를 설치하여 토양의 유실을 방지하였다. 각 칼럼마다 오염된 토양을 420 g 채웠으며, 토양의 공극률이 0.37이므로 공극의 체적(pore volume)은 약 120 ml이었다. 세척용액을 5 ml/min의 유량으로 연동 펌프를 이용하여 상향류(upflow) 방식으로 주입하여 channeling에 의한 효과를 감소시켰다. 본 실험에 이용된 장치의 개요도는 Fig. 2와 같다.

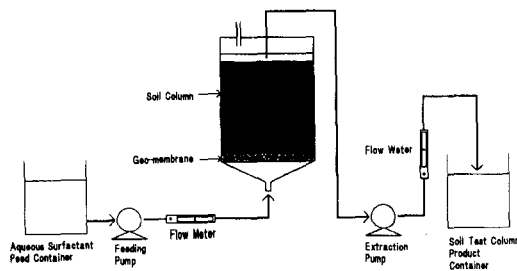


Fig. 2. Schematic diagram of the bench-scale column test system.

칼럼을 빠져 나오는 유출수의 체적이 1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20 pore volume (1 pore volume = 120 ml) 될 때마다, 그 기간동안 빠져 나온 유출수를 채취하여 GC를 이용하여 대상 유기오염물질의 농도를 분석한 뒤, 기간별로 빠져 나온 유출수의 체적을 곱해 줌으로써, 칼럼으로부터 빠져 나온 유기오염물질의 양을 계산하였다.

2.3.1. 세척용액의 종류 및 농도에 의한 영향

세척용액의 종류 및 농도가 세척효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 적용되는 계면활성제의 종류 및 농도를 변화시키면서 유출수내 대상 유기오염물질의 농도를 GC를 사용하여 분석하였다. 이때 사용된 토양내 초기 유기오염물질의 농도와 적용된 세척용액의 농도는 n-dodecane의 경우 1000, 3000, 5000 mg/kg,

naphthalene 및 anthracene은 100, 300, 500 mg/kg을 이용하였다. 1, 3, 5%(중량비)의 세척용액을 적용하여 20 pore volume까지 운전하였다.

2.3.2. 세척용액 주입 유량에 의한 영향

주입 유속이 유기오염물질의 세척에 미치는 영향을 알아보기 위하여 3가지 유량(3, 5, 7 ml/min)에 대해 실험하였다. 적용된 유기오염물질 및 세척용액의 농도는 각각 anthracene 300 mg/kg과 3%(중량비) Tween 80 용액이고, 8 pore volume까지 운전하였다.

2.3.3. 토양의 초기 pH에 의한 영향

토양의 초기 pH가 유기오염물질의 세척에 미치는 영향을 알아보기 위하여 3가지 pH(4.4, 5.2, 6.2)에 대하여 실험하였다. 토양의 pH는, 예비 실험을 통하여 얻고자 하는 토양의 pH에 도달하기 위하여 요구되는 1 mole/l의 NaOH 양을 알아낸 후, 이 결과를 이용하여 조절하였다. n-dodecane 3000 mg/kg의 농도로 오염된 토양에 대하여 Triton X-100 3%(중량비) 세척용액을 8 pore volume까지 운전하였다.

2.3.4. 토양내 잔류 계면활성제의 추정

칼럼내 토양에 잔류하는 계면활성제 양을 추정하기 위하여, 유출액의 계면활성제 농도를 측정하였다. 실험후 모아진 유출액중 20 ml을 취하여 0.44 m pore의 20 mm disk membrane filter를 이용하여 미세 토양입자를 제거한 후, 알루미늄 증발접시에 넣고 60℃ 건조기내에서 건조시킨 후, 건조 중량을 측정하였다. 시료에 포함된 계면활성제의 양과 전체 유출액의 부피를 이용하여 빠져나온 총 계면활성제의 양을 구함으로써, 토양에 잔류하는 계면활성제의 양을 유추 계산하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 회분식 실험

##### 3.1.1. 세척효율 비교실험

계면활성제의 적용 농도 범위를 결정하기 위하여, Tween 80, Triton X-100, SDS의 농도를 각각 1, 5, 10%로 하여 일정 농도의 유기오염물질에 대한 세척력을 회분식으로 실험하였다. Table 3에서 볼 수 있듯이, 500 mg/kg의 anthracene으로 오염된 토양에 대한 세척력은 SDS > Tween 80 > Triton X-100 순으로 나타났다. Anthracene의 경우, SDS와 Tween 80는 세척용액의 농도가 높을수록 세척력이 증가하였다.

**Table 3.** Flushing efficiencies of 500 mg/kg anthracene by surfactant solutions: batch test(shaking for 2 hours)

Surfactant	Surfactant Concentration [%]	Flushing Efficiency [%]
Tween 80	1	24.6
	5	27.6
	10	42.2
Triton X-100	1	16.1
	5	19.1
	10	18.9
SDS	1	8.4
	5	43.8
	10	91.0

10%의 SDS 세척용액이 연속식 실험에 적용 가능한지 여부를 파악하기 위하여 예비 연속식 실험을 한 결과, 세척용액이 주입됨에 따라 SDS의 침전물이 발생되면서 토양내로의 세척용액의 흐름이 저해되는 현상이 발견되었다. 또한 현장 적용시 세척용액의 농도를 5% 이상 고농도로 주입시킨다는 것은 효율적인 면에서나 경제적인 면에서 바람직하지 않다고 판단되어, 연속식 실험에서는 주입되는 세척용액의 농도 범위를 1~5%로 하였다(1, 3, 5%). n-dodecane에 대한 계면활성제별 세척력을 파악하기 위하여,

5000 mg/kg으로 오염된 토양을 5%의 세척용액을 이용하여 실험한 결과, 세척력은 Tween 80 > Triton X-100 > SDS 순으로 나타났다. 계면활성제의 세척력에 영향을 미치는 주요 인자로는 계면활성제의 CMC 값과 대상물질의 물에 대한 용해도 등이 있다. Micelle을 형성하는 최소의 계면활성제 농도인 CMC 값이 낮은 계면활성제일수록 이론적으로는 세척력이 뛰어나다고 판단된다. Table 2에 제시된 바와 같이 계면활성제별 CMC 값은 SDS > Triton X-100 > Tween 80 순으로, 계면활성제의 CMC 값이 낮을수록 n-dodecane에 대한 세척력이 증가되었다.

##### 3.1.2. 계면활성제의 독성

3가지 종류의 계면활성제에 대하여 세척제의 농도가 그람 음성균과 양성균의 성장에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 그람 양성균인 *B. subtilis*는 계면활성제의 종류에 대하여 상당히 민감한 것으로 판명되었다. 즉 그람 양성균은 낮은 농도의 SDS와 Triton X-100에 대해서도 성장에 많은 저해를 받았다. 그러나 Tween 80은 5%의 높은 농도에서도 세포성장에도 대한 저해효과가 나타나지 않았다(Fig. 3 (a)). 그람 음성균인 *E. coli*와 *S. faecalis*의 경우는 계면활성제에 대해 상당히 내성이 있는 것으로 판명되었다(Fig. 3. (b)와 (c)). 그러나 SDS의 경우 농도가 증가됨에 따라 세포의 생육에 저해작용이 증가되었다. 따라서 Tween 80이 토양내 유기물질의 분해에 작용하는 여러 미생물에 대해 가장 독성이 적은 것으로 판단된다.

### 3.2. 연속식 실험

#### 3.2.1 세척용액 주입 유량에 의한 영향

주입 유속이 세척효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여, 300 mg/kg anthracene으로 오염된 토양이 담긴 칼럼에 Tween 80 3% 세척용액을 3, 5, 7 ml/min의 유량으로 주입하였으며, 그 결

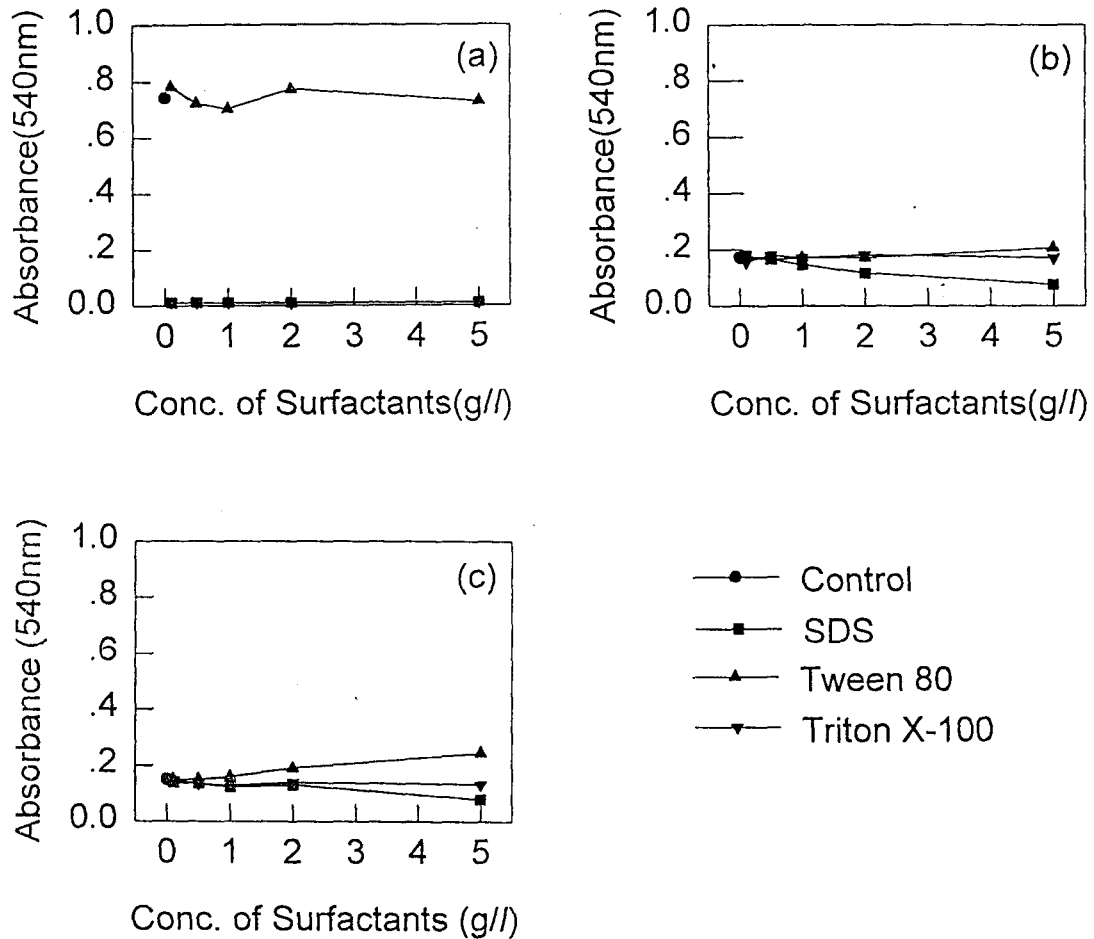


Fig. 3. Toxicity of surfactants on the growth of several kinds of bacteria: (a) *B. subtilis*, (b) *E. coli*, (c) *S. faecalis*.

과는 Fig. 4와 같다.

그래프의 x좌표는 실험 개시후 경과된 시간의 개념으로 pore volume(1 pore = 120 ml)을 적용하였으며, y좌표는 칼럼내 초기 토양에 존재했던 오염물질의 질량( $M_0$ )에 대한 경과된 시간별로 남아있는 오염물질의 질량( $M_t$ )비(잔류비)로 나타내었다. 주입 유량이 증가됨에 따라 세척효율이 감소되는 것을 알 수 있다. 주입 유량이 5 ml/min인 경우, 3 ml/min으로 주입하는 경우보다 초기에는 세척효율이 다소 저조하였으나 세척이 진행됨에 따라 차이가 거의 없었다. 반면

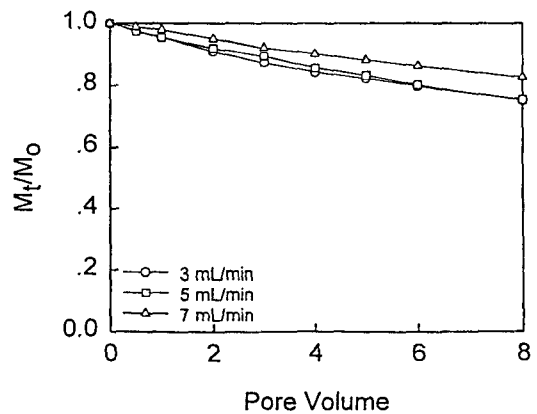


Fig. 4. The effect of flowrate on  $M_t/M_0$ (anthracene 300 mg/kg dry soil, Tween 80 3%).

유량이 5 ml/min에서 7 ml/min으로 증가된 경우 세척효율의 감소폭이 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 유속이 지나치게 큰 경우, 세척용액과 제거대상 오염물질간의 접촉시간이 짧아 충분히 평형에 도달되지 않음으로써 오염물질이 충분히 용출되지 않은 것에 그 원인이 있는 것으로 추측된다. 따라서 주입 유량을 일정하게 유지하면서 오염물질과 계면활성제의 종류 및 농도만을 변화시키며 실시한 대부분의 연속식 실험에서는, 실험에 소요되는 시간이 짧으면서도 세척효율이 양호한 5 ml/min을 주입 유량으로 하여 실험하였다. 이 경우 세척용액은 0.85 cm/min 정도의 속도로 충전 토양층을 통과하게 되며, 실제 현장에서는 토양의 투수성에 따라 다소의 차이는 있겠으나 이보다 더 빠른 속도로 세척용액을 주입하는 것은 현실적으로 곤란하다고 판단된다.

### 3.2.2. 계면활성제의 종류 및 농도에 의한 영향

3가지 오염물질(n-dodecane, anthracene, naphthalene)의 토양내 초기 농도를 변화시키면서 Tween 80, Triton X-100, SDS 세척용액의 농도를 각각 다르게 주입하며 세척용액 통과량에 대한 오염물질 잔류비( $M_t/M_0$ )의 변화를 살펴보았다. Fig. 5에 1000 mg/kg의 n-dodecane으로 오염된 토양에 세척용액의 농도가 5%인 경우, 계면활성제의 종류별 잔류비의 변화를 예시하였다. 1000, 3000, 5000 mg/kg 농도의 n-dodecane과 100, 300, 500 mg/kg 농도의 anthracene과 naphthalene으로 오염된 각각의 토양에 대하여 20 pore volume까지 세척한 후의 토양내 잔류비를 Fig. 6에 표시하였다. n-dodecane의 경우 초기 오염농도와 관계없이 모든 경우 Tween 80 > Triton X-100 > SDS의 순으로 세척효율이 증가됨을 알 수 있다(Fig. 6 (a)~(c)). Table 2에 제시된 바와 같이 CMC 값은 SDS > Triton X-100 > Tween 80 순으로, 계면활성제의 CMC 값이 낮

을수록 n-dodecane에 대한 세척효율이 증가됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 회분식 실험에서도 확인되었다. Figure 6 (d)~(f)에 나타난 바와 같이 anthracene에 대한 세척효율은 SDS = Tween 80 > Triton X-100 순이었다. 즉, SDS와 Tween 80은 경우에 따라 다소간 세척효율의 우열을 보였으나 전체적으로 보면 우열을 판단하기가 어려웠다. Naphthalene의 경우는, 전반적으로 SDS > Tween 80 > Triton X-100의 순으로 세척효율이 좋음을 알 수 있다(Fig. 6 (g)~(i)). 그러나 naphthalene의 초기 오염농도가 낮은 경우에는 앞에서 제시한 순서에서 벗어난다. 이는 naphthalene이 n-dodecane이나 anthracene보다 승화성이 강해 상온에서 쉽게 감소되는 경향이 있으므로, 세척유출수 채취 후 분석을 위한 시료 준비시간이나 시료제조 후 분석때까지의 보존 상태에 영향을 받는 것으로 생각된다.

또한 주입되는 계면활성제 농도에 따른 세척효율을 비교하였다. n-dodecane의 경우, 3000 및 5000 mg/kg의 비교적 높은 초기 농도에 대해서는 3가지 계면활성제 모두 세척용액의 농도가 높을수록 세척력이 좋았으나, 1000 mg/kg의 저농도 영역에서는 3가지 계면활성제 모두 중간농도인 3%에서도 세척효율이 좋았다. 이러한 현상은 naphthalene에서도 오염물질의 농도와 상

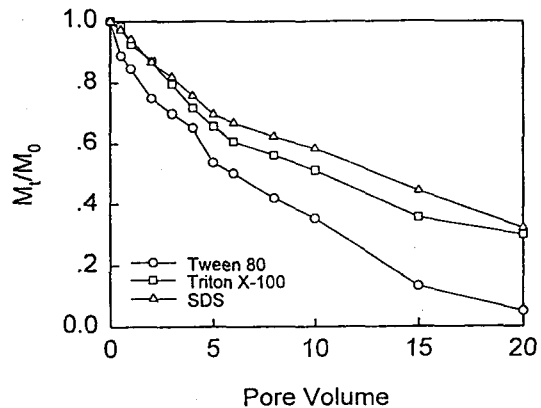
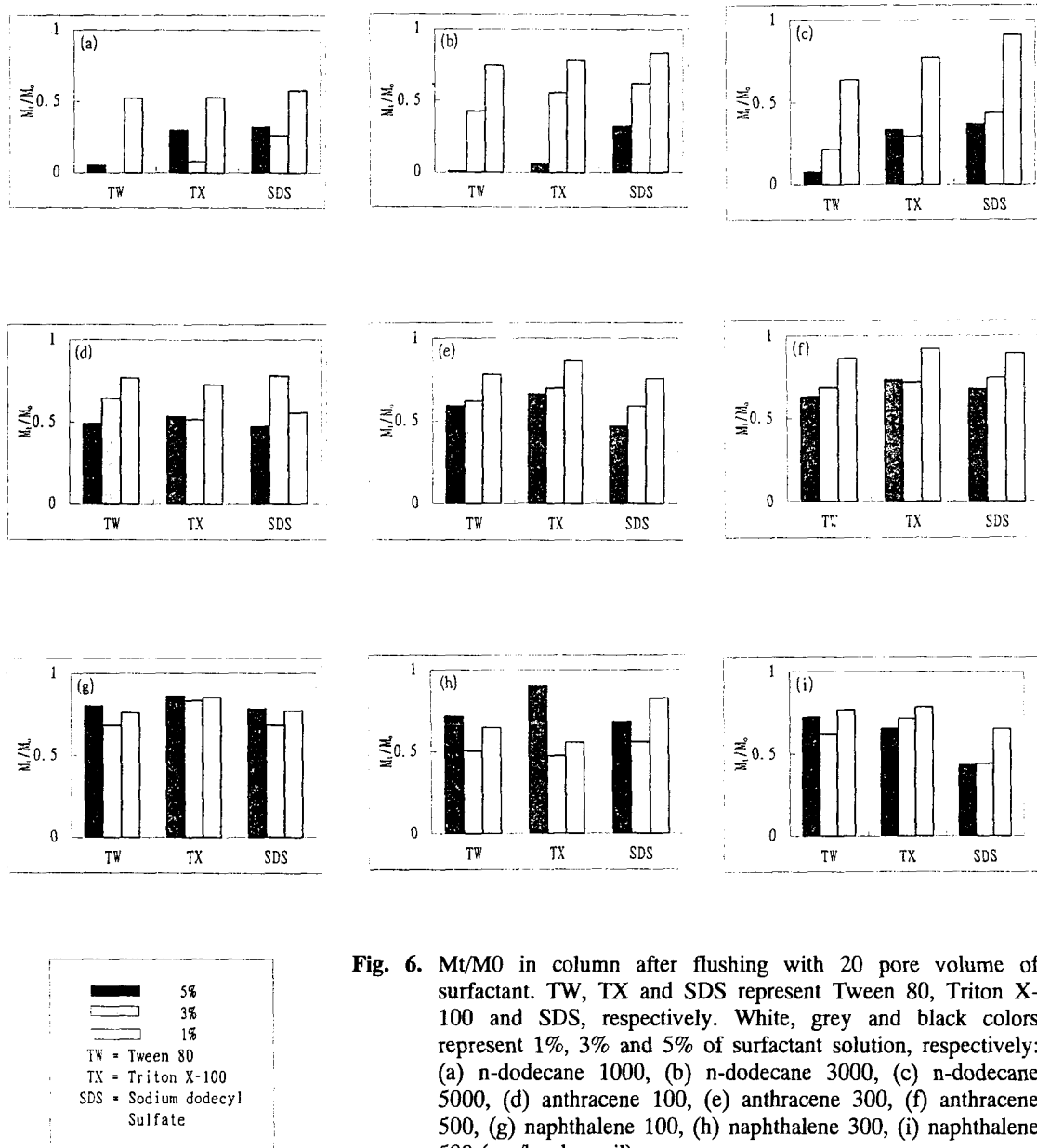


Fig. 5.  $M_t/M_0$  in column vs. pore volume(n-dodecane 1000 mg/kg dry soil, surfactant 5%).





**Fig. 6.**  $M_t/M_0$  in column after flushing with 20 pore volume of surfactant. TW, TX and SDS represent Tween 80, Triton X-100 and SDS, respectively. White, grey and black colors represent 1%, 3% and 5% of surfactant solution, respectively: (a) n-dodecane 1000, (b) n-dodecane 3000, (c) n-dodecane 5000, (d) anthracene 100, (e) anthracene 300, (f) anthracene 500, (g) naphthalene 100, (h) naphthalene 300, (i) naphthalene 500 (mg/kg dry soil).

관없이 전반적으로 관찰되었다. 반면, anthracene은 적용된 세척용액의 농도 범위에서 농도가 높을수록 세척효율이 향상되었다. 계면활성제의 세척력에 영향을 미치는 중요한 요소로는 앞서 언급한 바와 같이 계면활성제의

CMC 값과 대상물질의 물에 대한 용해도 등이 있다. 즉, CMC 값이 낮을수록, 대상물질의 물에 대한 용해도가 높을수록 세척력이 증진된다. 25°C의 순수한 물에 대하여 anthracene과 naphthalene의 용해도는 각각 1.28 mg/l와 32.1

mg/l로 naphthalene의 세척이 물성적으로 보면 상대적으로 용이하리라 판단된다. 본 실험 조건 내에서 anthracene과 naphthalene의 최대 세척효율은 각각 53%와 56%로 naphthalene의 세척이 상대적으로 약간 더 수월하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이 Triton X-100을 사용하여 naphthalene과 anthracene의 이성질체(isomer)인 phenanthrene을 물에 용해시키는 경우 물에 대한 용해도는 각각 32.1과 1.28 mg/l로 naphthalene의 물에 대한 용해도가 약 25배 정도 크나, 평형 상태에서 micelle 안에 녹을 수 있는 최대 유기 오염물질 농도와 물에 녹을 수 있는 최대 유기오염물질 농도와의 비율을 나타내는 분배계수인  $K_m^{(1)}$ 을 고려하여 micelle내의 유기오염물질의 농도를 계산한 결과 naphthalene이 phenanthrene에 비하여 약 2배 정도 밖에 더 크지 않음을 알 수 있다. 이 값은 평형에 도달하였을 때의 값으로, 본 실험에서는 칼럼내 체류시간이 24분 정도로 계면활성제 용액과 오염물질간에 완벽히 평형에는 도달하지 않았으리라 생각되므로 이 값보다는 작은 값이 도출되리라 추측된다. Anthracene의 경우도 naphthalene과 비교할 때 phenanthrene과 거의 유사한 특성을 나타낼 것으로 판단된다.

**Table 4.** Typical solubility properties of naphthalene and phenanthrene for Triton X-100

<sup>(1)</sup>  $K_m$  = Max. conc. of hydrocarbon in micelle/Max. conc. of hydrocarbon in water.

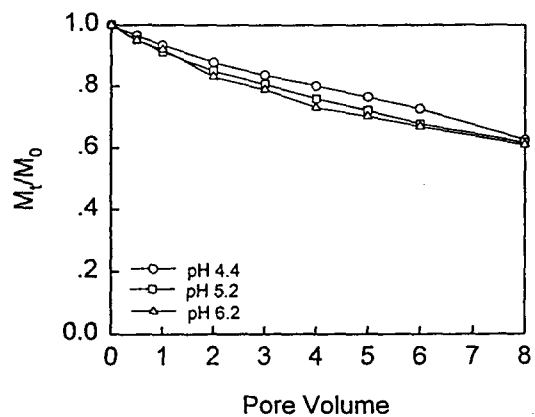
<sup>(2)</sup> Values were calculated by multiplying solubility in H<sub>2</sub>O to  $K_m$ .

	Max. Solubility in H <sub>2</sub> O(mg/l)	$K_m^{(1)}$	Max. Solubility in Micelle(mg/l) <sup>(2)</sup>
Naphthalene	32.1	$10^{4.64}$	$1.4 \times 10^6$
Phenanthrene	1.28	$10^{5.70}$	$6.4 \times 10^5$

### 3.2.3. 토양의 초기 pH에 의한 영향

본 실험에서 사용된 토양의 초기 pH는 4.4 였다. 실험방법에서 설명한 바와 같이 토양의 pH

를 5.2, 6.2로 조절한 후, n-dodecane 3000 mg/kg으로 오염시킨 토양 칼럼에 Triton X-100 3% 세척용액을 주입하면서 연속식 실험을 실시하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이, 토양의 pH가 높아짐에 따라 초기에는 세척효율이 약간 증가되는 경향을 보인다. 그러나 세척시간이 경과됨에 따라 세척효율의 차이가 점차 줄어들어 8 pore volume 정도에서는 거의 같은 결과를 나타냈다. 이러한 현상이 발생하는 이유는 2가지로 추측된다. 첫번째는 토양의 초기 pH가 낮은 경우 세척 초기에는 낮은 pH로 인하여 세척효율이 저조하나, 토양의 pH보다 pH가 높은 세척용액이 토양층을 통과함에 따라 토양의 pH가 중성 부근까지 상승되면서 점차 계면활성제의 세척효율이 향상되는 것으로 추측된다. 두번째는 인공적으로 조절된 pH의 영향이 실험초기부터 세척용액의 씻김작용으로 인하여 서서히 감소되는 것으로 추측된다.



**Fig. 7.** The effect of pH on  $M_t/M_0$ (n-dodecane 3000 mg/kg dry soil, Triton X-100 3%).

### 3.2.4. 토양내 잔류계면활성제의 추정

토양에 계면활성제가 많이 잔류하게 되면, 토양내 공극이 채워짐에 따라, 세척용액의 흐름이 저해되고, 토양미생물에 의한 유기오염물질의 분해에도 지장을 초래할 수 있으므로 가능한한

잔류성이 적은 계면활성제를 선택하는 것이 바람직하다. Anthracene 300mg/kg, 3% 세척용액으로 20 pore volume 세척후 토양에 잔류하는 계면활성제의 양을 실험방법에서 제시된 방법으로 간접 측정된 결과, Triton X-100 > SDS > Tween 80의 순서로 토양내 잔류하였다(Fig. 8). 토양내 계면활성제의 잔류량을 고려할 때 Tween 80가 제일 바람직한 것으로 판단된다. 음이온계 계면활성제인 SDS는 토양내 양이온의 무기염과 이온결합하여 침전물을 형성하고, 비이온계 계면활성제인 Triton X-100과 Tween 80은 토양 입자상 silica의 -OH기와 계면활성제의 ethyleneoxide기와의 수소결합으로 흡착된다. 비이온계 계면활성제중 Triton X-100의 ethyleneoxide기는 직쇄형으로 ethyleneoxide가 여러 위치에서 결합된 Tween 80 보다 더 조밀하게 토양에 부착되는 것으로 추측된다.

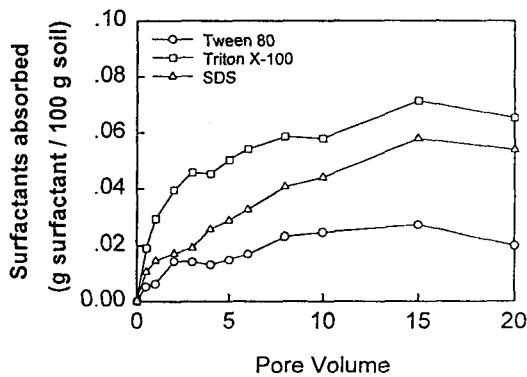


Fig. 8. The amount of surfactant captured by soil after flushing (anthracene 300 mg/kg dry soil, surfactant 3%).

#### 4. 결론

n-dodecane, anthracene, naphthalene으로 오염된 실제 토양에 Tween 80, Triton X-100, SDS 세척용액을 사용하여 회분식 및 연속식 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. n-dodecane에는 Tween 80가, anthracene과 naphthalene에는 Tween 80와 SDS의 세척 효율이 가장 우수하였다.
2. Tween 80이 미생물의 생육에 대한 저해작용이 가장 적은 것으로 나타났다.
3. 세척용액의 주입 유량이 지나치게 높은 경우 (5ml/min 이상) 세척에 필요한 접촉시간이 충분하지 못하여 세척효율이 감소하였다.
4. 세척 초기에는 토양의 pH가 세척효율에 영향을 주었으나, 세척이 진행됨에 따라 계면활성제 용액의 pH에 의해 토양 pH가 상승됨으로써 토양의 초기 pH에 의한 영향이 감소되었다.
5. Tween 80 세척용액이 세척후 토양내 잔존량이 제일 적었다.

#### 감사의 글

본 연구는 국가 선도기술 개발사업인 G7 project의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Grasso, D., Hazardous Waste Site Remediation, Lewis Publisher, Inc., USA, pp. 1~22, (1993).
2. Alloway, B. J., Heavy Metals in Soils, 2nd Ed., Blackie Academic and Professional, UK, pp.1~37 (1995).
3. Kostecki, P. T. and E. J. Calabrese, Petroleum Contaminated Soils V. 3, Lewis Publisher, Inc., USA, pp.141~163 (1989).
4. West, C. C. and H. H. Jaffrey, "Surfactant and Subsurface Remediation", *Environmental Science and Technology*, 26(12), pp.2324~2330 (1992).

5. Meyer, D., *Surfactant Science and Technology*, 2nd Ed., VCH Publishers, Inc. (1992).  
"Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions", *Environmental Science and Technology*, 25(1), pp.127~133 (1991).
6. Edwards, D. A., R. G. Luthy, and Z. Liu,