

## 원유로 심하게 오염된 쿠웨이트 토양 정화를 위한 비이온 계면활성제의 토양세척법 적용

허효진 · 이민희\*

부경대학교 지구환경과학과

### Application of the Nonionic Surfactant-enhanced Soil Washing to the Kuwait Soil Seriously Contaminated with the Crude Oil

Hyojin Heo and Minhee Lee\*

Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan, 608-737, Republic of Korea

(Received: 17 November 2015 / Revised: 29 December 2015 / Accepted: 30 December 2015)

Batch experiments were performed to determine the feasibility of the surfactant-enhanced soil washing process at various washing conditions for the Kuwait soil seriously contaminated with the crude oil. The soil was sampled at a dried oil pond in Kuwait and its average TPH concentration was 223,754 mg/kg, which was too high to apply the conventional remediation process. Nine commercialized non-ionic surfactants were used for the batch experiment to measure the surfactant solubility for the crude oil because it was reported that they have worked for the soil remediation. Among them, three surfactants having high crude oil solubility were used for the soil washing experiment. From the result of batch experiment, 5% TritonX-100 washing solution showed the highest TPH removal efficiency (67%) for the crude oil contaminated soil. However, because the residual TPH concentration in the washed soil was still higher than the clean-up level in Kuwait (10,000 mg/kg), the repeated soil washing was performed. After five washings with 2% surfactant solution, the cumulative TPH removal efficiency was higher than 96% and the residual TPH concentration in the soil went down below the clean-up level. To measure the desorption capacity of TritonX-100 remained in the soil after the soil washing, the silica beads and the soil were washed five times with 2% TritonX-100 surfactant solution and then they were washed again with distilled water to detach the surfactant adsorbed on beads or soil. After five washings with surfactant solution, 7.8% and 19.6% of the surfactant was adsorbed on beads and soil, respectively. When additionally washed with distilled water, most of the residual surfactant were detached from beads and only 4.3% of surfactant was remained in soil. From the results, it was investigated that the surfactant-enhanced soil washing process with TritonX-100, Tergitol S-15-7, and Tergitol S-15-9 has a great capability for the remediation of the Kuwait soil seriously contaminated by crude oil (more than 220,000 mg/kg).

**Key words** : surfactant, crude oil, soil washing, Tergitol, TritonX-100

원유로 심각하게 오염된 쿠웨이트 토양에 대하여 대표적인 비이온계면활성제 용액을 이용한 토양세척법의 적용 가능성을 규명하기 위해, 다양한 세척조건에서 배치실험을 실시하였다. 쿠웨이트 지역의 증발된 원유소호(oil pond) 주변에서 채취한 토양의 평균 TPH농도는 223,754 mg/kg으로, 기존의 토양세정/세척 연구에서는 거의 적용되지 않았던 오염이 매우 심한 쿠웨이트 토양과, 유류나 유기오염물에 대하여 토양세척 효과가 높은 것으로 보고된 비이온계면활성제 9종(Tween 계열 4종, Tergitol 계열 4종, TritonX-100)을 사용하였다. 먼저 각 계면활성제 용액의 농도에 따른 원유의 용해도를 측정하기 위한 배치실험을 실시하였고, 높은 원유 용해도를 나타낸 세 종류의 계면활성제를 이용하

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

\*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

여 토양세척 실험을 실시하였다. 사용된 계면활성제 중에서 TritonX-100이 5% 농도에서 67%의 가장 높은 원유 제거율을 나타냈지만, 1회 세척만으로는 정화목표(TPH 농도: 10,000 mg/kg)에 도달하지 않아 연속세척 실험을 실시하였다. 세 종류의 계면활성제에 대하여 2% 계면활성제 용액을 이용한 연속세척 실험 결과, 세척 횟수가 증가할수록 원유의 제거율이 증가하였고, 5회 연속세척 후 96% 이상의 제거율을 나타내며 제거목표에 도달하였다. 연속세척 실험 후 토양에 잔류하는 계면활성제의 탈착능력을 측정하기 위해 앞서 실시한 연속세척 실험과 동일한 방법을 이용하여 실리카 비드와 오염 토양을 TritonX-100 2% 계면활성제 용액으로 5회 세척한 경우, 각각 7.8%와 19.6%의 계면활성제가 흡착되어 비드와 토양 내에 잔류하였다. 계면활성제가 흡착된 비드와 토양을 증류수를 이용해 동일한 세척방법으로 추가 물세척을 실시한 결과, 비드에 잔류하는 계면활성제는 0.2%로, 토양에 잔류하는 계면활성제는 4.3%로 감소하여 흡착된 대부분의 계면활성제가 추가 물세척에 의해 탈착됨을 알 수 있었다. 본 실험의 결과로부터 TritonX-100, Tergitol S-15-7, Tergitol S-15-9 계면활성제를 이용한 토양세척법이 유류 오염이 매우 심한 원유오염 토양(TPH 농도 200,000 mg/kg 이상)을 정화하는데 효과적으로 적용될 수 있음을 입증하였다.

**주요어** : 계면활성제, 유류오염, 토양세척, Tergitol, TritonX-100

## 1. 서 론

지난 수세기동안 급속하게 진행되었던 산업화와 석유관련 제품의 사용이 증가하면서 석유의 개발과 이로 인한 토양·지하수 오염은 세계적으로 심각한 수준에 이르렀다(Concawe, 1984). 특히 석유를 생산하는 산유국은 철저한 관리가 따르지 않을 경우 원유의 생산, 가공, 소비의 거의 모든 단계에서 인간 건강과 생태계에 심각한 오염을 초래할 수 있으며, 산유국이 개발도상국인 경우 환경오염 피해는 매우 크다(Urum *et al.*, 2006). 특히 우리나라는 인구 1인당 석유소비량 세계 5위를 차지할 정도로 석유 의존도가 매우 높고, 산유국으로부터 원유를 수입하여 정제과정을 거치는 정유산업이 발전하여 원유를 운반, 저장, 정제하는 과정에서 누출사고나 관리 소홀에 의해 오염토양이 생성될 수 있는 가능성이 매우 높다(BP, 2015). 우리나라의 경우 부산시 문현동 군부대를 시작으로 2000년대 초반부터 유류로 오염된 부지의 정화가 시작되었으나, 아직도 조사조차 이루어지지 않은 유류 오염부지가 많이 존재하고 있다(MOE, 2009; MOE, 2012). 국내에서는 주로 저유소와 주유소, 군부대의 유류 저장 탱크 주변에서 유류가 토양으로 누출되고 있으며, 해안가 주변 정유 공장 내 원유 저장 탱크들도 누출 사고 시 주변 지역에 심각한 오염 피해를 줄 수 있어서, 유류 오염 부지에 대한 정화 기술 개발은 매우 중요하다.

지하에 유출된 유류는 지하의 불균질성 때문 만 아니라, 종류별로 다양한 물리·화학적 반응특성을 나타내므로 부지 내 거동과 분포를 예측하기 어려워 같은 정화기술이 적용되더라도 지역에 따라 정화효율이 매우 다양하게 나타날 수 있다(Fetter, 2008). 특히 유류 오염과 관련된 우리나라 오염부지는 대부분 군부대 유

류저장소, 주유소, 산업단지의 유류 저장 탱크 누출과 관련되어 존재하고, 오염원은 가솔린 성분인 BTEX, 디젤, 병커유 등으로 분류되며, 정화방법에 대한 연구도 주로 이러한 유종을 제거하는데 집중되어왔다(MOE, 2010; KEITI, 2015). 지난 5년간 국내 유류 오염 부지에 적용되었던 토양 정화방법을 분석한 결과 토양경작법(Soil land farming)이 전체의 62%를 차지하는 것으로 나타났다(Table 1). 토양경작법은 비용이 저렴하고 생물학적 분해에 의존한 친환경적 방법이지만, 오염토양 내 TPH 농도가 높은 경우 미생물의 분해 능력이 현저히 떨어져 제거율이 낮다고 보고되고 있다(KOSSGE, 2001). 따라서 토양 내 TPH 농도가 매우 높은(보통 100,000 mg/kg 이상) 고농도의 유류로 오염된 토양을 정화하기 위해서는 토양경작법보다 더 효과적인 정화방법들을 적용해야 하는데, 실제로 이러한 고농도 오염토양 정화에 대한 연구는 국외에서

**Table 1.** The remediation processes applied in Korean contaminated sites (from KEITI, 2015)

Remediation process type	Site number	Ratio (%)
Biodegradation	80	6.7
Bio-venting	155	12.9
Soil land farming	747	62.1
Bio-pile	10	0.8
Composting process	2	0.2
Soil flushing	90	7.5
Soil vapor extraction	251	20.9
Soil washing	72	6.0
Chemical oxidation/reduction	236	19.6
Electrokinetic process	1	0.1
Thermal desorption	37	3.1

조차 아직 초보적인 단계이다.

토양세척법은 토양 굴착이 필요하지만 정화시간이 빠르고, 다양한 세척용액을 선택할 수 있으며, 여러 가지 오염물질에 대하여 포괄적인 제거가 가능하기 때문에 주로 고농도로 오염된 토양을 정화하는데 사용되었으며, 국내에서는 주로 중금속으로 오염된 토양 정화에 활용되어왔다(USEPA, 1991; Kantar and Honeyman, 2006; Chang, 2010). 토양세척법은 크게 미세입자를 선별하는 선별과정과 세척액을 이용하여 토양으로부터 오염물을 추출하는 과정으로 나누어지며, 제거효율을 높이기 위하여 오염물에 따라 다양한 세척액을 사용하는데, 원유를 포함한 유류는 소수성(hydrophobic) 오염물에 속하여 물에 대한 용해도가 매우 낮아 물세척만으로는 토양으로부터 오염물을 제거하기가 어렵다(Griffiths, 1995). 특히 오염물이 중금속이 아닌 NAPLs(Non-aqueous phase liquids)의 자유상(free phase)으로 존재하는 경우 선별과정을 세척과정과 별도로 적용하기가 어려워, 물세척의 제거효율은 더욱더 낮아지게 된다. 따라서 오염물의 용해도와 토양으로부터 오염원의 탈착능을 증가시킬 수 있는 화학물질 중에서, 특히 계면활성제 용액을 이용하는 토양세정법(soil flushing)이나 토양세척법(soil washing)이 다양한 오염현장에 적용되어왔다(Mulligan *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005). 다만 계면활성제 용액을 세척이나 세정액으로 사용한 기존의 연구들은 오염 토양의 TPH 농도가 수만 mg/kg 이하가 대부분이어서, 고농도(100,000 mg/kg 이상)로 오염된 토양에 대한 토양세척법의 적용 가능성은 아직까지 검증된 바 없다(Lee *et al.*, 2011; Huguenot *et al.*, 2015).

본 연구에서는 기존의 연구에서 유기오염물 제거 효율이 높다고 보고된 비이온계면활성제를 이용하여, 원유로 심하게 오염된 쿠웨이트 유전 주변 토양(TPH 농도: 223,754 mg/kg)을 토양세척법으로 정화할 수 있음을 다양한 배치실험을 통하여 검증하고자 하였다. 연구 결과들은 고농도 유류(원유 포함)로 오염된 부지를 효과적으로 정화할 수 있는 방법으로 토양세척법을 제안하고, 제거 효율이 높은 계면활성제를 제시함으로써 유류로 심하게 오염된 현장에 적용할 수 있는 기술 자료로 활용될 수 있다.

## 2. 실험 방법 및 내용

### 2.1. 실험에 사용한 토양 특성

우리나라가 2013년 한해에 수입한 원유의 양은

915,000,000 배럴이고, 약 25개국으로부터 원유를 수입하고 있는데 중동지역에서 가장 많은 86%를 들여오고 있으며, 이 중 쿠웨이트로부터 15%를 수입하여 사우디아라비아 다음으로 수입 원유량이 많다(KNOC, 2015). 쿠웨이트는 석유산업이 GDP의 50%를 차지하는 산유국이나 1991년 걸프전 당시 약 240,000,000 갤런의 원유가 페르시아만과 쿠웨이트 사막의 유전지역에서 누출되어 지금까지도 심각한 유류오염 피해를 겪고 있다(KOE, 2011). 특히 전쟁 당시 이라크 군의 공습과 방화에 의해 쿠웨이트의 많은 채유정이 파괴되었고, 원유가 누출되어 채유정 주변에 방치된 수백 개의 원유소호(oil pond)들이 아직까지 남아있다(Bou-Yabes and Akbar, 1993; Ali-Hussain and Drury, 1997). 또한 채유과정에서 채유량을 높이기 위해 저유층에 인공적으로 물을 주입하는 경우 채유된 원유는 다량의 물을 함유하고 있어서 지상에서 원유와 물을 분리하는 과정을 거치게 되는데, 분리된 물은 지상에 만들어진 인공소호(pond)에 저장된다. 인공소호에 저장된 물이 증발하면서 물과 함께 저장된 원유들이 인공소호 경사면과 바닥을 통하여 토양에 침투하게 되며, 이들 또한 쿠웨이트 원유오염의 상당부분을 차지하고 있다(Saenger, 1994).

본 연구를 위해 오염토양을 채취한 지역은 버건(Burgan)지역으로 쿠웨이트에서 가장 큰 저유층 사암이 존재하는 지역이며, 하루 원유 생산량은 약 1.2백만 배럴정도이다(Simmons, 2002). 특히 버건지역은 인공소호들이 많이 존재하여 이들에 의한 오염이 심각한 지역으로, 본 연구를 위해 물이 증발되어 말라버린 인공소호 바닥으로부터 원유로 오염된 토양을 채취하여 실험에 사용하였다. 오염토양 약 10 kg을 채취하여 지퍼백으로 밀봉한 후 밀폐된 플라스틱 항온 용기에 넣어 항공편으로 반입하였으며, 한국농수산물검역기관의 검역을 거친 후 4°C 냉장고에 보관하였다. 토양시료 채취 지역은 Fig. 1에 나타내었다. 세척실험 수행 전 토양 특성을 규명하기 위해 입도분포, pH, 함수량, TPH 농도 등을 토양공정시험법에 따라 분석하였다. 토양의 TPH 농도가 높을 것을 예상하여 저주파추출법(ultrasonic wave extraction process)을 적용하여 TPH 농도를 분석하였다. 오염토양 20 g에 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 후, 100 mL 디클로메탄(dichloromethane) 용액을 첨가하여 저주파 추출기(Sonics, vibra-cell 제품)로 추출하였다. 추출된 디클로메탄 용액을 질소가스로 퍼지하여 2 mL까지 농축한 후 GC/FID(Gas Chromatography/ Flame Ionization

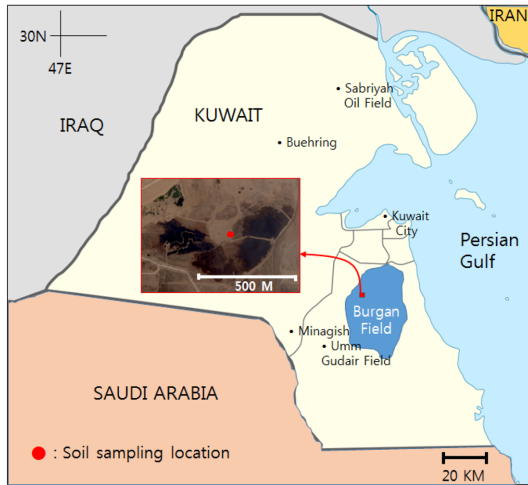


Fig. 1. Research area and the soil sampling location (Modified from Google, 2015; Wikipedia, 2015).

Detector: Agilent 6890)로 TPH 농도를 분석하였다. 모든 분석은 3번 반복하였으며, 산술평균값을 최종 값으로 사용하였다. 오염토양 특성 분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

오염토양은 모래입자가 96.6%, 미사와 점토입자가 3.4%를 차지하여 USDA 분류에 의한 토성은 “모래(Sand)”인 것으로 나타나, 토양세척법을 적용하기 좋은 입도 조건을 가지고 있었다. 토양 pH는 7.5로 중성에 가깝고, 함수량도 10% 이하를 나타내어 계면활성제 용액을 이용한 토양세척법을 적용하는데 큰 문제되지 않을 것으로 판단되었다. 토양의 평균 TPH 농도는 223,754 mg/kg으로 쿠웨이트의 복원기준 (TPH농도 10,000 mg/kg)보다 약 20배 이상 높았으며, 일부 토양 내 자유상(free phase)의 원유도 육안으로 관찰되어 원유로 심각하게 오염되었음을 알 수 있었다.

## 2.2. 실험에 사용한 계면활성제 특성

계면활성제는 분자구조에 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)을 동시에 가지고 있는 양친매성(amphiphile) 물질로 정의되는데, 이러한 양친매성 구조가 서로 성질이 다른 두 매질의 계면(interface)에 밀집되어 전체 시스템의 에너지 준위를 낮추게 된다

(Rosen and Kunjappu, 2012). 두 물질간의 계면이 형성되기 어려운 수용액 내에서는 계면활성제 분자의 친수성부분이 외부로 향하고, 소수성부분이 내부로 향하여 결합된 분자결합체인 ‘미셀(micelle)’를 형성하는데, 이 때 수용액 내 계면활성제 농도를 ‘CMC(critical micelle concentration)’라 한다(Clint, 1992). 세척액으로 사용되는 계면활성제 용액의 경우 CMC 농도 이상에서 미셀 내부에 유류가 포획되어 유류의 용해도가 급격히 증가하고, 동시에 수용액과 유류 사이의 계면장력이 감소하여 세척에 의한 탈착능력이 증가하여 토양으로부터 유류 제거효율이 증가하게 된다(Deshpande *et al.*, 1999). 계면활성제는 수용액 상에서 이온화되는 특성에 따라 양이온, 음이온, 비이온 계면활성제로 분류하는데, 이중 비이온 계면활성제는 전체 계면활성제의 약 45%를 차지하며, 이 중에서 친수성 부분이 다중옥시에틸렌(POE: polyoxyethylene;  $(-OCH_2-CH_2-)_n$ ) 구조로 이루어진 계면활성제들은 다중옥시에틸렌(POE) 수를 조정하여 계면활성제의 HLB(hydrophilic-lipophilic balance)를 쉽게 변화시킬 수 있다는 장점에 의해, 유류를 포함하여 다양한 종류의 NAPLs를 제거하는데 활용되어왔다(West and Harwell, 1992; Rosen and Kunjappu, 2012). 다중옥시에틸렌 구조를 친수성 부분으로 가지는 대표적 비이온 계면활성제를 이용하여 유기오염물을 제거한 기존의 연구들을 정리하여 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서는 다중옥시에틸렌 구조를 친수성 부분으로 가지는 대표적 비이온 계면활성제 중에서 이미 상용화가 되어 구입가격이 저렴하고, 독성이 적으며, 기존의 연구에서 유기오염물 제거능이 뛰어난 Tween 계열 POE(20)인 계면활성제 4중(친수성 부분인 POE 수는 같으나 친유성 구조가 다른 계면활성제), Tergitol 계열 4중(친유성 구조는 같으나 친수성인 서로 다른 POE 수를 가지는 계면활성제), 그리고 TritonX-100 (POE(10))등 총 9개 계면활성제를 이용하여 계면활성제 용액 내 유류의 용해도 증가를 측정하였고, 이 중 용해도 증가가 큰 Tergitol S-15-7, Tergitol S-15-9, TritonX-100을 사용하여 토양세척 실험을 수행하였다. 또한 토양 내 계면활성제의 잔류와 탈착능을 검증하기위하여 토양세척 효율이 가장 높게 나타난 TritonX-100에 대하여 실리카 비드와 토양을

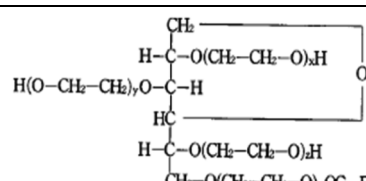
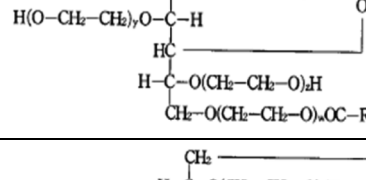
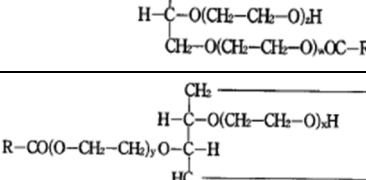
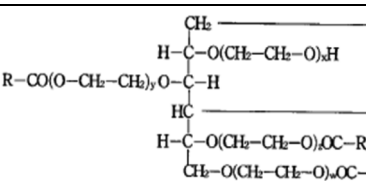
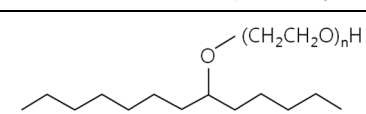
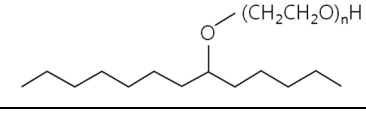
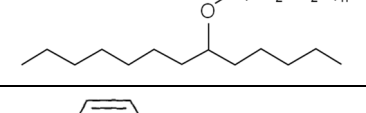
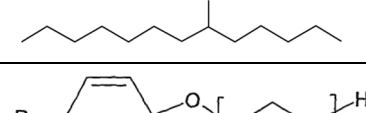
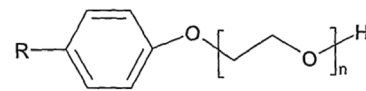
Table 2. The average soil properties and TPH concentration

Size distribution ratio (%)		pH	Water content (%)	CEC (cmol/kg)	TPH concentration (mg/kg)
Sand	Silt & Clay				
96.6	3.4	7.47	7.4	11.3	223,754

**Table 3.** Nonionic surfactants used in the research related to the remediation of organic pollutants (modified from Gomes *et al.*, 2012)

Target compounds	Soil type	Surfactant	Best removal efficiency (%)	References
Chlorobenzene and trichloroethylene	Spiked soil	TritonX-100	85	Kolosov <i>et al.</i> , 2001
Diesel	Contaminated site	Tween-80	88	Lee <i>et al.</i> , 2005
DDT (dichloro diphenyl trichloroethane)	Spiked soil	Tween-80	13	Karagunduz <i>et al.</i> , 2007
PAHs (fluoranthene, pyrene, and benzanthracene)	Spiked kaolin	Tween-80	40	Alcántara <i>et al.</i> , 2010
PAHs (16 priority PAHs)	Contaminated soil	Tween-80	30	Lima <i>et al.</i> , 2011
Phenanthrene	Spiked soil	TritonX-100	30	Chang <i>et al.</i> , 2009
Lubricant oil and zinc	Contaminated soil	Tergitol	45	Park <i>et al.</i> , 2009

**Table 4.** Properties of surfactants used in the experiment (modified from Omastová *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2008)

Trade name	Chemical name	Structure	CMC (mM)	M.W (g/mol)	HLB <sup>b)</sup>
Tween-20	POE(20) <sup>a)</sup> sorbitan monolaurate		0.06	1,228	16.7
Tween-60	POE(20) <sup>a)</sup> sorbitan monostearate		0.022	1,309	14.9
Tween-80	POE(20) <sup>a)</sup> sorbitan monooleate		0.012	1,310	15
Tween-85	POE(20) <sup>a)</sup> sorbitan trioleate		0.06	1,839	11
Tergitol 15-S-7	POE(7) <sup>a)</sup> secondary alcohol		0.039	515	12.1
Tergitol 15-S-9	POE(9) <sup>a)</sup> secondary alcohol		0.056	584	13.3
Tergitol 15-S-12	POE(12) <sup>a)</sup> secondary alcohol		0.11	738	14.7
Tergitol 15-S-30	POE(30) <sup>a)</sup> secondary alcohol		0.56	1,400	17.4
TritonX-100	POE(10) <sup>a)</sup> octyl phenol ethoxylate		0.19	625	13.4

<sup>a)</sup>Polyoxyethylene (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) number: (x+y+w+z = n),

<sup>b)</sup>Hydrophilic-Lipophilic Balance.

이용한 계면활성제 탈착실험을 수행하였다. 실험에 사용한 9개 비이온 계면활성제의 분자구조와 물리/화학 적 특성은 Table 4에 나타내었다.

### 2.3. 계면활성제 용액에 대한 원유의 용해도 측정 실험

오염물에 대한 세척액의 용해도(solubility)는 토양세

척법의 제거효율에 직접적으로 영향을 끼치는데, 일반적으로 용해도가 증가하면 토양으로부터 오염물의 탈착능력이 향상되어 제거효율도 높아진다(Mittal, 1979). 본 실험에서는 이미 상용화가 되어 구입이 용이하고, 기존 연구에서 유기오염물 제거능이 뛰어난 Tween 계열의 계면활성제 4종, Tergitol 계열 계면활성제 4종, 그리고 TritonX-100 등 총 9개 계면활성제를 이용하여,

다양한 농도로 제조한 계면활성제 용액에 대하여 원유의 용해도를 측정함으로써, 동일한 농도를 가지는 계면활성제 용액 중 원유의 용해도가 높은 계면활성제 종류를 선정하여 토양세척 실험을 수행하고자 하였다. 상온에서 250 mL 유리병에 100 mL 증류수와 계면활성제를 넣고, 자력교반기를 이용해 1시간 이상 혼합하여 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0%, 5% 계면활성제 용액(w/v)을 제조하였다. 제조한 계면활성제 용액 30 mL와 한국석유관리원으로부터 제공 받은 원유 10 mL를 40 mL 유리병에 밀봉한 후 1시간 동안 교반한 후, 원유의 자유상과 계면활성제 용액 상이 분리될 때까지 정치시켰다. 5 mL 용량의 진공유리 주사기를 이용하여 원유와 분리된 계면활성제 용액 2 mL를 채취하여 10 mL 디클로메탄이 담긴 20 mL 병에 주입하여 1시간 이상 교반시켜 수용액 내 원유를 디클로메탄으로 추출하였고, GC/FID(Gas chromatography/Flame ionization detector; Agilent 6890)를 이용하여 디클로메탄 내 추출된 TPH 농도를 측정하여 세척액의 용해도(w/v; mg/L)로 환산하였다. GC/FID 분석에는 길이 30 m, 직경이 320  $\mu\text{m}$  (film thickness: 0.25  $\mu\text{m}$ )인 capillary column(Agilent 19091C-113)을 사용하였다. 2 mL 샘플병에 담긴 유출액 0.1  $\mu\text{L}$ (split ratio 10:1)가 오토샘플러 주입장치에 의해 주입되었고, 주입부(inlet)의 온도 조건은 250°C이며, 초기 오븐 온도 40°C에서 10분 정치한 후 15°C/min으로 250°C까지 승온한 후 25분 정치시켰다(분석시간 총 49분). 칼럼 내 이동 가스(carrier gas)는 헬륨(순도 99.999%)을 사용하였다. 계면활성제 용액의 원유 용해도 측정을 위해 원유상과 수용액상으로 분리된 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

#### 2.4. 계면활성제 용액을 이용한 토양세척 실험

위 실험으로부터 수용액 내 계면활성제 농도 대비 원유의 용해도 증가가 큰 3종의 계면활성제 Tergitol S-15-7, Tergitol S-15-9, TritonX-100을 사용하여 토양세척 실험을 수행하였다. 증류수를 이용하여 계면활성제 농도가 1, 2, 3, 5%(w/v)인 계면활성제 세척액을 각각 100 mL 제조하였으며(Lee *et al.*, 2011; Huguenot *et al.*, 2015), 제조한 세척액 30 mL와 오염토양(TPH 농도: 223,754 mg/kg) 10 g을 밀폐된 50 mL 유리플라스크 넣은 후(3:1 v/w ratio), 150 rpm으로 1시간 교반하였다. 세척 후 토양 내 잔류하고 있는 원유는 위 2.3절에서 서술한 방법으로 세척 후 토양을 전처리한 후 GC/FID로 토양 내 잔류하는 TPH 농도를 측

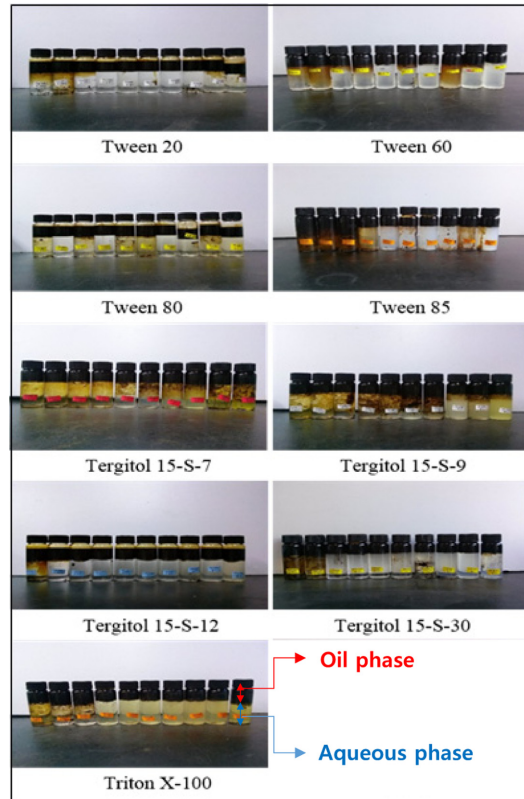


Fig. 2. Separated crude oil phase (top) and aqueous phase (bottom) in the surfactant solution for the crude oil solubility measurement.

정하였으며, 식(1)을 이용하여 토양세척 제거효율(Removal efficiency: %)을 계산하였다.

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

여기서  $C_i$ 는 세척 전 토양의 TPH 농도(mg/kg)이고  $C_f$ 는 세척 후 토양의 TPH 농도(mg/kg)이다.

#### 2.5. 계면활성제 용액을 이용한 연속세척 실험

5%의 계면활성제 용액을 사용하여 세척하여도 처리토양 내 잔류하는 TPH 농도가 쿠웨이트 정화기준인 10,000 mg/kg보다 높게 나타나, 총 5회 연속세척 실험을 실시하였다. 2.4절에서 사용한 세 종류의 계면활성제를 이용하여 2% 계면활성제 세척액을 제조하여 최초 세척과정에서는 50 g의 오염토를 150 mL 세척액으로 실온에서 150 rpm으로 1시간 동안 세척하였으며, 세척 후 10 g의 처리토를 채취하여 2.3절에서 서술한



방법으로 전 처리한 후 처리토에 잔류한 TPH 농도를 측정하여 세척 횟수별 유류제거 효율을 계산하였다. 매 세척 시 TPH 농도 측정을 위해 세척도양 10 g을 채취하였으며, 오염도양과 세척용액의 비율을 3:1로 유지하면서 총 5회 연속세척을 수행하였다.

**2.6. 계면활성제의 토양 탈착 실험**

토양세척 후 토양 내 흡착된 계면활성제는 비독성(또는 저독성) 물질이라 하더라도 세척액의 계면활성제 농도를 감소시켜 TPH 제거효율을 감소시킬 수 있으며, 세척액의 재활용을 방해하는 요인이 되기도 하므로, 가급적 토양 탈착 효율이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다고 여겨지고 있다(Kuyukina *et al.*, 2005). 따라서 본 연구에서는 연속세척 실험 후 토양에 잔류하는 계면활성제의 토양 탈착능을 측정하는 실험을 실시하였다. 먼저 50°C 오븐에서 1일 건조시킨 직경 1 mm 실리카 비드(독일 Glastechnique Mfg 제품) 50 g을 이용하여 2% TritonX-100 용액으로 2.5와 같은 방법으로 5회 연속세척을 수행한 후 70°C 오븐에서 실리카 비드를 건조시키고 무게를 측정하여 실리카 비드 표면에 흡착된 계면활성제 양을 측정하였다. 초기 세척액 내 계면활성제 양과 비드 표면에 흡착된 계면활성제 양으로부터 식(2)를 이용하여 흡착능(%)을 계산하였다.

$$The\ adsorbed\ surfactant\ ratio\ (\%) = \left(\frac{y}{x}\right) \times 100 \quad (2)$$

여기서  $x$ 는 세척액 내 계면활성제 무게(g)이고,  $y$ 는 비드에 흡착된 계면활성제 무게(g)이다. 계면활성제의 탈착능을 측정하기위해 계면활성제가 흡착된 실리카 비드를 150 mL 증류수로 2.5와 같은 방법으로 5회 세척을 실시하였으며, 각 세척 후 실리카 비드를 건조하여 무게를 측정하여 실리카 비드의 무게 차이로부터 세척 회수에 따라 탈착된 계면활성제 양을 계산하였다. 원유로 오염된 쿠웨이트 토양은 실험과정에서 계면활성제와 원유를 분리하여 무게를 측정하기가 어려워, 원유로 오염된 쿠웨이트 토양을 같은 무게의 디클로메탄으로 5회 세척하여 원유를 제거하였고, 다시 같은 무게의 메탄올과 물로 각각 5회 세척한 후 건조하여 탈착 실험에 사용하였다. 원유를 제거한 쿠웨이트 토양을 이용하여 실리카 비드를 이용한 탈착 실험과 같은 방법으로 탈착 실험을 수행하여 토양으로부터 계면활성제의 탈착능을 측정하였다.

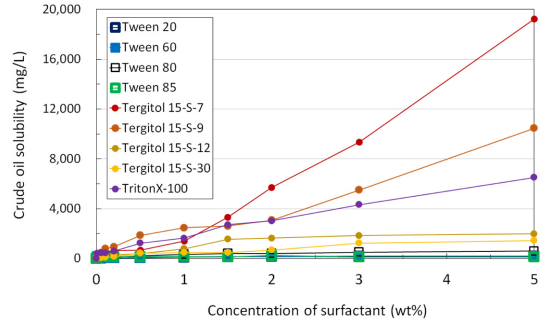


Fig. 3. Results of the crude oil solubility experiment for nine surfactants.

**3. 결과 및 토의**

**3.1. 계면활성제 용액에 대한 원유의 용해도 측정 실험**

총 9개 계면활성제를 이용한 세척액의 원유 용해도 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 세척액 내 계면활성제 농도가 증가함에 따라 원유의 용해도는 증가하는 경향을 보였으나, 증가율은 계면활성제 종류에 따라 달랐다. 모든 농도 범위에서 Tergitol 계열의 계면활성제의 용해도 증가가 Tween 계열 계면활성제보다 높게 나타났으며, TritonX-100의 경우 2% 이하 농도에서는 Tergitol 계열의 계면활성제와 비슷한 용해도 증가를 나타내었다. Tergitol S-15-7의 경우 2% 농도에서 원유의 용해도가 5,690 mg/L를 나타내어 증류수의 용해도 (3.2 mg/L)보다 1,700배 이상 증가하였으며, 2% Tergitol S-15-9와 TritonX-100의 경우에는 각각 950배와 930배 증가하였다. 친유성부분(tail part: secondary alcohol)은 동일하나 친수성부분(head part: polyoxyethylene)에서 POE 수만 다른 Tergitol 계열 계면활성제의 경우 계면활성제의 농도가 증가할수록, POE 수가 10이하로 감소함에 따라 원유의 용해도가 증가하는 경향을 나타내었으며(POE(7) > POE(9) > POE(12) > POE(30)), 친수성 부분이 POE(10)인 TritonX-100도 POE(7)과 (9)인 Tergitol 계열의 계면활성제(Tergitol S-15-7과 Tergitol S-15-9)와 비슷한 용해도 증가를 보여, 친수성부분의 크기가 POE(10)보다 적은 계면활성제가 높은 원유 용해도를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 micelle을 형성하는 계면활성제의 친수성 구조와 크기에 따라 micelle에 결합하는 오염물의 친화도가 결정될 수 있다는 기존의 선행 연구결과들과

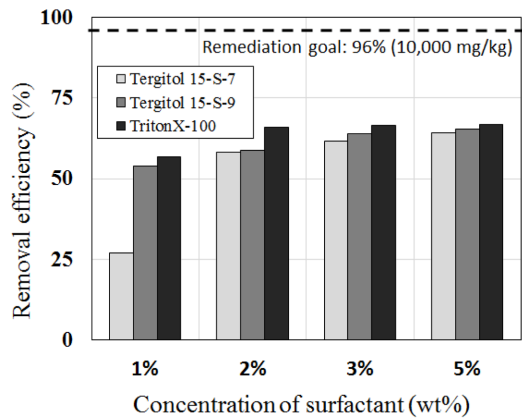


Fig. 4. Results of the removal efficiency for washing solution with different surfactant concentrations.

일치한다(Yang *et al.*, 2008; Rosen and Kunjappu, 2012). 친수성부분인 POE 수가 20으로 균일하지만 친유성부분인 'sorbitan' 구조가 다른 Tween 계열의 계면활성제 경우, 친유성부분의 크기가 커서(sorbitan의 단일 구조보다는 이중구조) HLB(hydrophilic-lipophilic balance)가 낮은(약 10 ~ 12 범위) 계면활성제의 원유 용해도가 상대적으로 높은 경향을 보였다(Tween 80 > Tween 60 > Tween 20)(Heo, 2015). 현장에서 적용이 가능할 것으로 판단되어지는 계면활성제 최대 농도 범위(약 2-5%)를 고려하여, 그 범위에서 높은 원유 용해도를 나타낸 세 종류의 계면활성제(Tergitol 15-S-7, Tergitol 15-S-9, TritonX-100)를 선택하여 토양세척 실험을 실시하였다.

### 3.2. 계면활성제 용액을 이용한 토양세척 실험

총 3 종류의 계면활성제를 이용한 토양세척 실험 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 세척액의 TPH 제거효율은 세척액의 계면활성제 농도가 높을수록 증가하였으나, 2% 이상에서는 그 증가율이 감소하였다. 증류수만을 이용하여 세척한 경우 TPH 제거효율은 2.3%로 매우 낮게 나타났으며, 이 것은 오염 토양 내 자유상(free phase)으로 존재하는 원유 일부가 물세척에 의해 토양으로부터 분리되었음을 의미한다. 동일한 계면활성제 농도인 경우 세척액의 TPH 제거효율은 TritonX-100 > Tergitol 15-S-9 > Tergitol 15-S-7 순이었고, TritonX-100 5% 세척액의 경우 제거효율이 66.7%로 가장 높았으며, 5% Tergitol 15-S-9과 Tergitol 15-S-7 세척액은 각각 65.4%와 64.3%를 나타내었다. 토양세척 실험 결과, 계면활성제 비용과 제거 효율 증가율을 고려

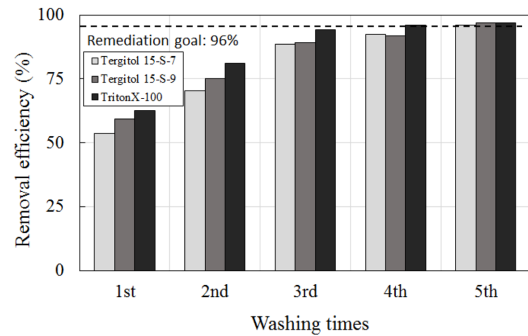


Fig. 5. Removal efficiency of the repeated washing solution (2% surfactant solution).

할 때, 세 종류의 계면활성제의 경우 약 2-3%의 농도가 세척액으로 적절한 것으로 판단되었다. 다만 세척 후 토양이 쿠웨이트 정화 기준농도(TPH 10,000 mg/kg)를 만족하기 위해서는 제거 효율이 96% 이상 되어야 하므로, 원유로 심각하게 오염된 본 쿠웨이트 토양의 경우 계면활성제 용액을 이용한 토양세척 효율이 높아도, 1회 세척만으로는 충분한 원유제거가 이루어지지 않아 추가 공정이 필요한 것으로 나타났다.

### 3.3. 계면활성제 용액을 이용한 연속세척 실험

3.2 실험에서 사용한 세 종류 계면활성제 2% 용액을 이용하여 총 5회 연속세척 실험을 실시하였으며, 세척 횟수에 따른 누적 제거효율 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 세척 횟수가 증가함에 따라 세척효율은 감소하였으나, 세 계면활성제 모두 5회 세척 후 처리토의 TPH 농도는 각각 7,440 mg/kg(TritonX-100), 7,680 mg/kg(Tergitol 15-S-9), 8,012 mg/kg(Tergitol 15-S-7)을 나타내어, TPH 누적 제거효율이 모두 96%를 초과하여(TritonX-100와 Tergitol 15-S-9은 97%) 쿠웨이트 정화기준을 만족하였다. 실험 결과로부터 2% 계면활성제 용액을 세척액으로 이용하여 연속세척을 실시하는 경우 원유로 심각하게 오염된 토양(TPH 농도 200,000 mg/kg 이상)을 성공적으로 정화할 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.4. 계면활성제의 토양 탈착 실험

토양세척 실험에 사용된 계면활성제의 토양 탈착 실험 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 앞서 실시한 연속세척 실험과 동일한 방법으로 실리카 비드를 2% TritonX-100 용액으로 5회 연속 세척한 결과, 세척액 내 존재하는 계면활성제의 7.8%가 비드에 흡착되었다. 계면활성제가 흡착된 비드를 증류수를 이용해 1회 세척한 결



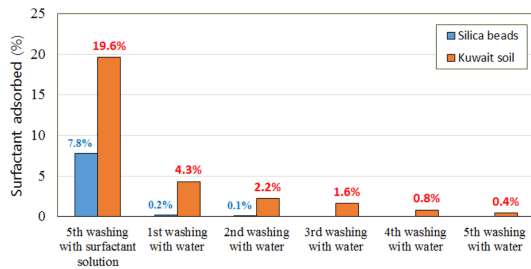


Fig. 6. Result of the desorption of residual TritonX-100 from silica beads and Kuwait soil.

과 0.3% 만이 비드에 남아있었으며, 2회 세척 후에는 거의 모든 계면활성제가 비드로부터 탈착되었음을 알 수 있었다. 실제 토양의 경우 5회 세척 후에는 세척액 내 존재하는 계면활성제의 19.6%가 토양에 흡착되었으며, 1차 증류수 세척 후에는 4.3%, 2차 세척 후에는 2.2%, 3차 세척 후에는 1.6%, 4차 세척 후에는 1.0% 이하로 잔류하는 것으로 나타나, 추가 물세척에 의한 계면활성제의 토양 탈착능은 비교적 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 실제 유류오염 토양에 계면활성제 용액을 이용한 토양세척법을 적용한 후 증류수를 이용하여 추가 세척을 실시할 경우, 토양에 흡착된 계면활성제가 탈착될 뿐 아니라, 탈착되는 계면활성제에 의해 토양 내 잔류하는 원유도 일부 함께 탈착될 수 있어서 TPH 제거효율은 향상 될 수 있을 것으로 판단되어, 본 실험에서 사용한 계면활성제의 토양세척법 이후 추가 물세척은 적절한 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

원유로 심각하게 오염된 쿠웨이트 지역의 오염토양에 대하여 9종류의 비이온계면활성제를 이용하여 토양 세척법의 적용가능성을 입증하기위한 다양한 배치실험을 실시하였으며, 도출된 결론은 아래와 같다.

1. 친수성 부분으로 polyoxyethene(POE) 수가 10개 이하인 Tergitol 계열과 TritonX-100 계면활성제의 경우 2% 용액에서 원유의 용해도가 물의 용해도보다 900배 이상 (최대 1,778배) 증가하여 용해도 증가에 의한 토양의 원유 제거가 가능함을 입증하였다.

2. 2% 계면활성제 용액의 경우 토양세척의 원유 제거 효율은 최대 67%를 나타내었으나, 토양의 원유 오염이 매우 심각하여 1회 세척으로는 충분한 제거가 불가능하였으며, 5회 연속 세척에 의해서 쿠웨이트 정화 기준 이하(제거 효율 96% 이상)로 처리가 가능하였다.

3. 실리카 비드와 오염 토양을 이용한 TritonX-100의 흡/탈착 실험 결과, 2-3회 물세척에 의해서 토양에 흡착되었던 계면활성제가 제거됨과 동시에 토양에 잔류하였던 원유 역시 상당량 제거할 수 있을 것이라고 판단되었고, 그 결과 계면활성제 용액으로 세척한 후 추가 물세척에 의해 토양에 잔류하는 계면활성제의 독성을 줄이고, 제거 효율을 향상 시키며, 세척에 사용된 계면활성제의 재사용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 본 실험의 결과로부터 TritonX-100, Tergitol S-15-7, Tergitol S-15-9를 이용한 토양세척법이 유류 오염이 매우 심한 토양(TPH농도 200,000 mg/kg 이상)을 정화하는데 효과적으로 적용될 수 있음을 입증하였다.

#### 사 사

이 논문은 2014학년도 부경대학교 연구년[III] 교수 지원사업에 의하여 연구되었음 (C-D-2014-0725). 본 논문을 세심하게 심사하여주신 심사자들께 진심으로 감사드립니다.

#### References

Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M. and Sanromán, M.A. (2010) Electrokinetic remediation of PAH mixtures from kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p.1156-1160.

Ali-Hussain, A. and Drury, G.J. (1997) Kuwait post-capping: the return to production. SPE/IADC Middle East Drilling Conf, Bahrain, Nov., 1997, Paper SPE-39259, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Bou-Yabes, A.A. and Akbar, S.H. (1993) The aftermath of the Kuwait fires. SPE/IADC Drilling Conf, Amsterdam, Feb., 1993, Paper SPE-25699, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

BP (British Petroleum) (2015) Statistical Review of World Energy. Annual Report, Pureprint Group, UK from bp.com/statisticareview.

Chang, J.H., Qiang, Z., Huang, C.P and Ellis A.V. (2009) Phenanthrene removal in unsaturated soils treated by electrokinetics with different surfactants-Triton X-100 and rhamnolipid. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.348, p.157-163.

Chang, S. (2010) Characterization and feasibility study of soil washing process applied to soil having high uranium and cesium contents. MS. thesis, Pukyong National University, Korea.

Clint, J.H. (1992) *Surfactant Aggregation*, Chapman & Hall, New York, USA.

CONCAWE (European Oil Company Organization for Environment, Health and Safety) (1984) Capability of oil industry installation for the disposal of split oil.

- Annual Report, The Hague, Netherlands.
- Gomes, H.L., Celia, D.F. and Ribeiro, A.B. (2012) Electrokinetic remediation of organochlorines in soil-Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere*, v.87, p.1077-1090.
- Deshpande, S., Shiao, B.J., Wade, D., Sabatini, D.A. and Harwell, J.H. (1999) Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Research*, v.33, p.351-360.
- Fetter, C.W. (2008) *Contaminant Hydrogeology*, Waveland Press, Inc., Illinois, USA.
- Google (2015) Google Maps (from <https://www.google.co.kr/maps>).
- Griffiths, R.A. (1995) Soil-washing technology and practice. *Journal of Hazardous Materials*, v.40, p.175-189.
- Heo, H. (2015) Application of the surfactant-enhanced soil washing to crude oil contaminated soils in Kuwait. Ms. thesis, Pukyong National University, Korea.
- Huguenot, D., Moisset, E., van Hullebusch, E.D. and Oturan, M.A. (2015) Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons. *Journal of Environmental Management*, v.153, p.40-47.
- Kantar, C. and Honeyman, B.D. (2006) Citric acid enhanced remediation of soils contaminated with uranium by soil flushing and soil washing. *Journal of Environmental Engineering*, v.132, p.247-255.
- Karagunduz, A., Gezer, A. and Karasuloglu, G. (2007) Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils. *Science of the Total Environment*, v.385, p.1-11.
- Khalladi, R., Benhabiles, O., Bentahar, F. and Moulai-Mostefa, N. (2009) Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.1179-1184.
- KEITI (Korea Environmental Industry & Technology Institute) (2015) The establishment of a network inventory for soil and groundwater remediation processes. Annual Report.
- KNOC (Korea National Oil Corporation) (2015) Korea Monthly Oil Statistics, Monthly Report, Petronet (from <http://www.petronet.co.kr>).
- Kolosov, A.Y., Popov, K.I., Shabanova, N.A., Artem'eva, A.A., Kogut, B.M., Frid, A.S., Zel'venskii, V.Y. and Urinovich, E.M. (2001) Electrokinetic removal of hydrophobic organic compounds from soil. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v.74, p.631-635.
- KOSSGE (Korean Society of Soil and Groundwater Environment) (2001) *Soil Environmental Engineering*, Hyangmoon Publishing Co., Seoul, Korea.
- Kuyukina, M.S., Ivshina, I.B., Makarov, S.O., Litvinenko, L.V., Cunningham, C.J. and Philp, J.C. (2005) Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system. *Environment International*, v.31, p.155-161.
- Lee, M., Kang, H.M. and Do, W.H. (2005) Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Research*, v.39, p.139-146.
- Lee, M., Kim, J. and Kim, I. (2011) In-situ biosurfactant flushing, coupled with a highly pressurized air injection, to remediate the bunker oil contaminated site. *Geosciences Journal*, v.15, p.313-321.
- Lima, A.T., Kleingeld, P.J., Heister, K. and Loch, J.P.G. (2011) Removal of PAHs from contaminated clayey soil by means of electro-osmosis. *Separation and Purification Technology*, v.79, p.221-229.
- Mittal, K.L. (1979) *Solution Chemistry of Surfactants*, Plenum Publishing Corporation, New York, USA.
- MOE (Korean Ministry of Environment) (2009) The master plan for soil conservation in Korea, Final Report. Ministry of Environment, Korea.
- MOE (Korean Ministry of Environment) (2010) Standardization for the promoting of soil remediation industry and the counterplan for the world competition. Final Report. Ministry of Environment, Korea.
- KOE (Korean Ministry of Environment) (2011) Development of bioremediation technology to clean up of oil contaminated soil in Kuwait, Final Report/2010-13004-0004-0, Ministry of Environment, Korea.
- MOE (Korean Ministry of Environment) (2012) Assessment of soil and groundwater pollution for industrial complex in Korea, Annual Report. Ministry of Environment, Korea.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. and Gibbs, B.F. (2001) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, v.60, p.371-380.
- Omastová, M., Trchová, M., Kovárová, J. and Stejskal, J. (2003) Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, v.138, p.447-455.
- Park, S.W., Lee, J.Y., Yang, J.S., Kim, K.J. and Baek, K. (2009) Electrokinetic remediation of contaminated soil with waste-lubricant oils and zinc. *Journal of Hazardous Materials*, v.169, p.1168-1172.
- Rosen, M.J. and Kunjappu, J.T. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, USA.
- Saenger, P. (1994) *Cleaning up the Arabian Gulf: Aftermath of an Oil Spill*, School of Environment, Science and Engineering Papers, Southern Cross University, USA.
- Simmons, M.R. (2002) *The World's Giant Oilfields*, M. King Hubbert Center for Petroleum Supply Studies, Simmons and Company International, Final Report.
- Urum, K., Grigson, S., Pekdemir, T. and McMenamy, S. (2006) A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere*, v.62, p.1403-1410.
- USEPA (1991) *Guide for Conducting Treatability Studies Under CERCLA: Soil Washing, Interim Guidance*, Office of Emergency and Remedial Response Washington, D.C., EPA/540/2-91/020A.
- West, C.C. and Harwell, J.H. (1992) Surfactants and subsurface remediation, *Environmental Science & Technology*, v.26, p.2324-2340.
- Wikipedia (2015) *The Free Encyclopedia*. (from [https://en.wikipedia.org/wiki/Burgan\\_field](https://en.wikipedia.org/wiki/Burgan_field)).
- Yang, J.W., Yang, J.S., Lee, Y.J., Kim, S.H. and Shin, H.J. (2008) Effect of surfactant types on washing of diesel-contaminated soil. *Journal of soil & groundwater environment*, v.13, p.8-14.