

소수성 유기오염물질로 오염된 토양에 대한 혼합계면활성제를 이용한 토양세척기법의 적용성 연구

장 민, 공 준, 정경영, 이재영*, 최상일

광운대학교 환경공학과 신기술연구소

*서울시립대학교 환경공학과

1. 서 론

토양이 유해 유기오염물질 및 중금속 등에 의하여 오염되어 있는 경우, 이를 처리하는 방법은 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 휘발성이 큰 물질에 의해 오염되어 있는 경우에는 토양증기추출법(soil vapor extraction)을 이용하여 휘발시킴으로써 제거하는 것이 유리하다.¹⁾ 그러나 *in-situ*한 기법이기에 때문에 오염 범위가 넓은 경우 균일한 증기 흡입이 곤란하고 토양의 불균일한 분포 때문에 효율적인 제거가 어렵다. 둘째, 정화대상 오염물질이 생물학적으로 용이하게 분해되는 경우에는 *bioremediation* 기법이 선호되고 있다.²⁾ *In-situ* *bioremediation* 기법은 1987년 미국 알래스카 해안에서 일어난 원유 유출사건 때 현장적용을 통하여 양호한 결과를 나타내었듯이, 생분해 가능한 오염물질에 의해 광범위하게 오염된 지역에 효과적으로 적용할 수 있다. 그러나 생분해 속도가 느리고 주변 환경인자에 의해 커다란 영향을 받는 등 현장적용에는 아직도 해결하여야 할 문제점이 많다.³⁾ 셋째, 정화대상 오염물질이 여타 기법으로는 정화하기 곤란한 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질, 중금속 등으로 오염되어 있는 경우에는 토양을 물리·화학적으로 정화시키는 토양세척기법(soil washing)이 유리하다. 또한 앞서 제시된 물질 뿐만 아니라 휘발성 물질 및 생분해 가능한 물질들도 세척작용으로 동시에 부수적으로 제거될 수 있으므로 다양한 유기오염물질 및 중금속이 다량으로 배출되고 있는 현 실정에 비추어 보아 현장 적용성이 크고 경제적으로도 효율성이 뛰어난 정화기법의 하나로 인식되고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 세척효율이 양호하다고 판단되는 세척제들을 선별 적용하면서 계면활성제들의 혼합에 따른 영향을 살펴 가장 뛰어난 효율의 혼합조건을 만들고 이의 운전조건에 따른 정화효율을 확인하고 이를 바탕으로 현장에서 적용가능한 최적 운전조건을 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

토양은 서울특별시 도봉구에 위치한 녹천역 부근의 야산에서 채취하였고, 큰 입경의 토양을 제거하기 위하여 채취한 토양중 #4체(4.75mm)를 통과하는 토양만을 사용하여 실험하였다. 토양화학분석법(1988)에 제시된 방법에 의하여 토양의 pH를 측정된 결과 약 4.4였다. 사용된 토양의 particle density는 2.48 g/cm³, bulk density는 1.43 g/cm³, 공극률은 약 0.43이다. 토양입자의 유효경(effective size)은 0.18 mm이고 균등계수(uniformity coefficient)는 8.89이다. 토양의 유기물질 함량은 600℃ 전기로를 사용하여 volatile solids(VS)를 측정하였는데 1.6%(중량비)이었다. 양이온 치환용량(cation exchange capacity, CEC)은 USEPA Method 9080(1986)을 이용하여 측정된 결과, 4.08 meq/100g이었다.

본 연구에서는 산업체에서 많이 사용되고 있으며, 유류 등의 유출로 인해 오염될 가능성이 많다고 판단되는 물질중 휘발성 및 생분해성이 비교적 낮은 지방족의 n-dodecane을 대상 유기오염물질로 선정하였다. 대상 계면활성제로는 비이온계 계면활성제중 독성이 거의 없으며 비교적 cloud점이 낮지 않고 국내에서 대량 생산되어 수급이 원활한 계면활성제를 선별하여 실험하였으며 혼합 계면활성제 제조를 위해 음이온계 계면활성제중 surfonic acid salt계인 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 적용하였다.

단독 계면활성제보다 세척효율을 향상시킬 수 있는 방법의 일환으로 본 실험에서는 상이한 특성을 지닌 계면활성제들의 조합을 통해 단독으로 적용될 때보다 소수성 유기오염물질에 대한 세척효율이 향상되는 혼합 계면활성제를 조제하고자 다음과 같은 일련의 순차적인 세척실험을 수행하여 최적의 혼합 계면활성제를 찾고자 한다.

① 혼합 계면활성제 실험 I

OA-9 3%(중량비)에 OA-5, OA-9, OA-14, sophorolipid를 0.5, 1, 2, 3%(중량비)로 각각 혼합하여 적용하여 실험하였다.

② 혼합 계면활성제 실험 II

효율이 뛰어난 혼합 계면활성제 제조를 위해 음이온계 계면활성제인 SDS 1%에 비이온계 계면활성제인 OA-5, OA-9, OA-14와 생물계면활성제인 sophorolipid를 각각 0.5, 1, 2, 3%(중량비)로 혼합하고 진탕비를 1:5로 고정하여 실험하였다.

③ 혼합 계면활성제 실험 III

Polyoxyethylene oleyl ester계 계면활성제중 HLB값이 가장 낮은 OA-5와 가장 높은 OA-14를 혼합하여 적용하였다. 혼합 계면활성제 용액의 전체 농도를 5%(중량비)로 하였으며, 혼합비(OA-5가 차지하는 농도 % / OA-14가 차지하는 농도 %)를 각각 0%/5%, 1%/4%, 2%/3%, 3%/2%, 4%/1%, 5%/0%로 변경·적용하였다.

④ 혼합 계면활성제 IV

혼합 계면활성제 II 실험결과중 가장 효율이 양호한 계면활성제를 선정하여 전체 농도를 3%(중량비)로 하고 혼합비는 각각 0%/3%, 0.6%/2.4%, 1.2%/1.8%, 1.8%/1.2%, 2.4%/0.6%, 3.0%/0%로 변경·적용하였고 진탕비는 1:5로 하였다.

⑤ 혼합 계면활성제의 전체 농도에 따른 영향

앞의 혼합 계면활성제 실험에서 얻어진 최적 조성인 OA-5/OA-14(1:1) 및 SDS/OA-5(1:1) 용액에 대하여 전체 농도를 1, 2, 3, 4, 5%로 변경·적용하며 최적의 전체 농도를 구하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

혼합 계면활성제는 계면활성제 각각이 단독으로 존재할 때와는 상이한 분자 집합구조를 형성하게 된다. 이러한 특성은 혼합되는 계면활성제의 종류, 농도, 그리고 혼합비에 의해 많은 영향을 받게 된다.⁵⁾

OA-5나 sophorolipid는 OA-9 3%에 0.5%만 섞이더라도 OA-9 단독 적용시 보다 세척효율이 약 15~20% 감소되며 그 이상 혼합하더라도 감소된 세척효율에는 거의 변화가 없었다. OA-14는 1%까지 혼합시 OA-9 단독 적용시 보다 세척효율이 낮게 나타났다. 2~3%를 섞으면 단독 적용시와 비슷한 세척효율을 나타내게 되는데, 이는 OA-9에 OA-14가 섞이면서 혼합

계면활성제의 HLB값은 약간 상승하고 소수성 유기오염물질에 대한 용해도는 감소되지만 혼합 계면활성제의 전체적인 농도가 커지면서 세척효율이 다시 약간 증가되는 것으로 사료된다. 이에 비해 OA-5나 sophorolipid는 OA-9와 섞여 전체적인 농도가 증가되더라도 세척효율이 다시 상승되지 않는 것으로 미루어 보아, 혼합 계면활성제의 전체 농도에 의한 영향보다는 HLB값의 변화에 의한 영향이 토양세척에 더 크게 작용하는 것으로 생각된다.

① 혼합 계면활성제 실험 I

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 혼합 계면활성제용액의 농도가 증가될수록 세척효율은 오히려 감소되는 경향을 대부분 보였다.

② 혼합 계면활성제 실험 II

OA-5는 다른 계면활성제에 비해 SDS와 섞일 때 가장 좋은 세척효율을 보이고 있으며, 2% 첨가시 최대 93% 정도의 세척효율을 얻을 수 있었다(Fig. 2). Polyoxyethylene oleyl ester계열인 OA-5, 9, 14는 농도가 증가함에 따라 세척효율이 전반적으로 증가되나 biosurfactant인 sophorolipid는 농도가 증가함에 따라 오히려 감소되는 추세를 보였다.

③ 혼합 계면활성제 실험 III

혼합비(OA-5/OA-14)가 20%에서 40%로 증가될 때 세척효율이 급격히 상승되었으며 혼합비가 40~60% 일 때 약 83%의 최대 제거 효율을 얻을 수 있었다(Fig. 3).

④ 혼합 계면활성제 IV

혼합 계면활성제 실험II에서 polyoxyethylene oleyl ester계열인 OA-5, 9, 14중 OA-5가 SDS와 혼합될 때 가장 양호한 세척효율을 보였다. 첨가되는 SDS의 혼합비가 40~60%일 때 세척효율은 약 90%까지 증가되며, 그 이상으로 혼합비를 증가시키는 경우에는 오히려 세척효율이 이보다 약 10%가량 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 4). 즉, SDS의 농도에 따라 제거효율이 큰 영향을 받게 되며, 단독으로 SDS만을 사용하는 것보다는 SDS를 전체 혼합비(3%)의 50% 즉 중량비로 1.5% 섞고 나머지는 polyoxyethylene oleyl ester계인 OA-5를 1.5%(중량비) 섞는 혼합 계면활성제를 사용하는 것이 보다 높은 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

⑤ 혼합 계면활성제의 전체 농도에 따른 영향

혼합 계면활성제 SDS/OA-5는 전체 농도가 4%까지 증가되기까지는 세척효율이 향상되며 전체농도가 4%(SDS 2% + OA-5 2%)일 때 최대 95%까지의 세척효율 나타내나, 5%가 되면서 오히려 20% 정도 감소되는 경향을 보였다(Fig. 5). OA-5/OA-14의 경우는 전체 농도가 증가됨에 따라 세척효율이 전반적으로 향상되며 5% 농도에서 86% 정도의 세척효율을 얻었다.

4. 결 론

1) 단독 적용시 가장 좋은 효율을 나타냈던 OA-9에 다른 계면활성제를 섞는 경우, 단독으로 쓰일 때보다도 낮은 세척효율을 보였다.

2) 음이온 계면활성제인 SDS에 생물계면활성제인 sophorolipid를 섞는 경우, 농도가 커질수록 세척효율이 감소되나 비이온계 계면활성제인 polyoxyethylene oleyl ester계 OA-5, 9, 14를 섞을 때는 모두 증가하였다. 그중 SDS 1%에 OA-5 2%를 섞을 때 세척효율이 93% 정도로 좋았다.

3) 혼합비에 따른 실험으로 polyoxyethylene oleyl ester계 계면활성제중 HLB값의 차이가 큰 OA-5와 OA-14를 섞을 경우(혼합 계면활성제의 전체농도 5%), OA-5와 OA-14의 혼합비가 40~60%일 때 세척효율은 80~85%정도가 되었다. 또한 SDS와 OA-5의 혼합비 실험(혼합 계면활성제의 전체농도 3%)에서는 SDS에 OA-5가 40~60% 첨가될 때 급격하게 세척효율이

향상되어 SDS 단독으로 쓰일 때보다 양호한 90% 정도의 세척효율을 보였다.

4) 혼합계면활성제 용액의 농도 변화 실험에서 혼합 계면활성제 OA-5/OA-14(1:1)의 경우 전체 농도가 5%일 때 최고 86%의 제거효율을 보였고, SDS/OA-5(1:1)의 경우 전체농도 4%까지 세척효율이 증가하다 5%가 되면서 감소하며 전체농도가 4%일 때 최고 95%의 세척효율을 보였다.

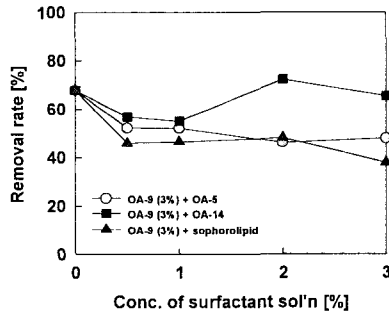


Fig. 1 Mixed Surfactant System I
(n-Dodecane 4,000mg/kg dry soil, dilution Ratio = 1:5, conc. of surfactant solution added = 0.5, 1, 2, 3%, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C)

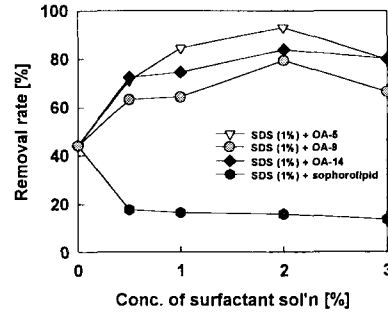


Fig. 2 Mixed Surfactant System II
(n-Dodecane 4,000mg/kg dry soil, dilution Ratio = 1:5, conc. of surfactant solution added = 0.5, 1, 2, 3%, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C)

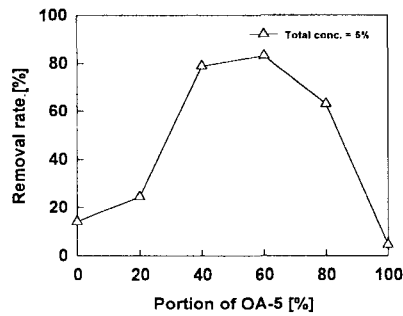


Fig. 3 Mixed Surfactant System III
(n-Dodecane 4,000mg/kg dry soil, OA-5 + OA-14 = 5%, dilution Ratio = 1:5, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C)

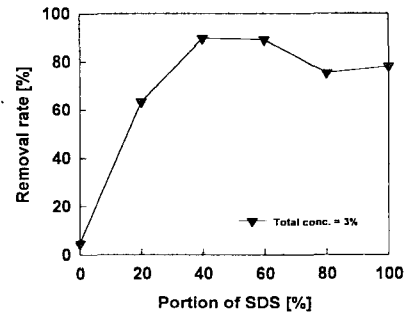


Fig. 4 Mixed Surfactant System IV
(n-Dodecane 4,000mg/kg dry soil, SDS + OA-14 = 3%, dilution Ratio = 1:5, shaking time = 10 hr, temperature = 25°C)

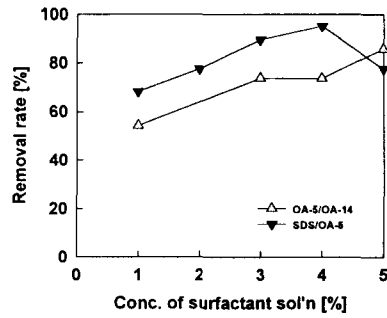


Fig. 5 Removal Rate vs. Conc. of Mixed Surfactant Solution
 (n-Dodecane 4,000mg/kg dry soil, dilution Ratio = 1:5,
 shaking time = 10 hr, temperature = 25°C)

참 고 문 헌

1. Gomez-Lahoz, C., J. J. Rodriguez, J. M. Rodriguez-Maroto, and D. J. Wilson, Biodegradation Phenomena during Soil Vapor Extraction: Sensitivity Studies for Single Substrate Systems, *Separation Science and Technology*, **29**(5): 557-578.(1994)
2. Caplan, J. H., The Worldwide Bioremediation Industry:Prospects for Profit, *Trend in Biotechnology*, **11**: 320-323.(1993)
3. Day, S. M., US Environmental Regulations and Policies-Their Impact on the Commercial Development of Bioremediation, *Trend in Biotechnology*, **11**: 324-328.(1994)
4. West, C. C. and J. F. Harwell (1992), Surfctant and Subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12): 2324-2330.
5. Keizo Ogino, Hirotaka Uchiyama, and Masahiko Abe, Hydrophilic-Hydrophilic Interaction of Mixed Surfactant Systems, Mixed Surfactant System.(1995)