

계면활성제 원위치 토양 세정법을 이용한 유류 오염 지역 토양·지하수 정화 실증 시험

이민희^{1,*} · 정상용¹ · 최상일² · 강동환¹ · 김민철³

¹부산광역시 남구 대연 3동 599-1 부경대학교 환경해양대학 환경지질과학과

²서울특별시 노원구 월계동 447-1 광운대학교 환경공학과

³부산시 남구 농업기반공사 문현지구환경복원사업소

Surfactant Enhanced In-Situ Soil Flushing Pilot Test for the Soil and Groundwater Remediation in an Oil Contaminated Site

Minhee Lee^{1,*} · Sang Yong Chung¹ · Dongwhan Kang¹ · Sangil Choi² · Minchul Kim³

¹Department of Environmental Geosciences in Pukyong National University, 599-1 Daeyon 3 Dong, Namgu,
Pusan, 608-737, Republic of Korea

²Department of Environmental Engineering in Kwangwoon University, 447-1 Wolgyedong,
nowon-gu, 139-701, Republic of Korea

³Munhyun District Environmental Remediation Site, Korea Agricultural & Rural
Infrastructure Corporation, Pusan, 608-040, Republic of Korea

ABSTRACT

Surfactant enhanced in-situ soil flushing was performed to remediate the soil and groundwater at an oil contaminated site, where had been used as a military vehicle repair area for 40 years. A section from the contaminated site ($4.5\text{ m} \times 4.5\text{ m} \times 6.0\text{ m}$) was selected for the research, which was composed of heterogeneous sandy and silt-sandy soils with average K_d of $2.0 \times 10^{-4}\text{ cm/sec}$. Two percent of sorbitan monooleate (POE 20) and 0.07% of iso-propyl alcohol were mixed for the surfactant solution and 3 pore volumes of surfactant solution were injected to remove oil from the contaminated section. Four injection wells and two extraction wells were built in the section to flush surfactant solution. Water samples taken from extraction wells and the storage tank were analyzed on a gas-chromatography (GC) for TPH concentration in the effluent with different time. Five pore volumes of solution were extracted while TPH concentration in soil and groundwater at the section were below the Waste Water Discharge Limit (WWDL). The effluent TPH concentration from wells with only water flushing was below 10 ppm. However, the effluent concentration using surfactant solution flushing increased to 1761 ppm, which was more than 170 times compared with the concentration with only water flushing. Total 18.5 kg of oil (TPH) was removed from the soil and groundwater at the section. The concentration of heavy metals in the effluent solution also increased with the increase of TPH concentration, suggesting that the surfactant enhanced in-situ flushing be available to remove not only oil but heavy metals from contaminated sites. The removal efficiency of surfactant enhanced in-situ flushing was investigated at the real contaminated site in Korea. Results suggest that in-situ soil flushing could be a successful process to remediate contaminated sites distributed in Korea.

Key words : surfactant, TPH, soil remediation, groundwater remediation, in-situ flushing, sorbitan monooleate.

요약문

유류, 특히 경유와 윤활유로 오염된 지역에서, 원위치 토양 세정법(in-situ soil flushing)을 이용하여 오염된 토양과 지하수를 동시에 정화하였다. 연구 지역은 부산시에 위치한 $4.5\text{ m(가로)} \times 4.5\text{ m(세로)} \times 6.0\text{ m(깊이)}$ (총 121.5 m^3) 규모의 유류 오염지역으로, 사질 및 미사질층이 혼합되어 나타나는 평균 수리전도도가 $2.0 \times 10^{-4}\text{ cm/sec}$ 인 불균질 토

*Corresponding author : heelee@pknu.ac.kr

원고접수일 : 2002. 11. 12 게재승인일 : 2002. 12. 20

양으로 이루어진 부지이다. 오염지역 지하수에 비이온 계면활성제 sorbitan monooleate(POE 20) 2%와 이소프로필알콜 0.07%를 혼합한 용액을 이용하여 약 3 공극체적(pore volume)을 세정하였으며, 지하수만을 이용하여 계면활성제 용액 세정 이전과 세정 이후 각 1 공극체적을 세정에 이용하였다(총 5 공극체적). 총 4개의 주입정을 이용하여 각 주입정당 1.8 l/min-0.5 l/min의 속도로 주간(8시간)에 연속 주입하였으며, 2개의 채수정을 이용하여 야간에는 1시간 간격과 주간에는 30분 간격으로 2분간 채수하였다. 분석을 위한 시료 채수는 매일 아침 9시와 저녁 5시에 각 채수정으로부터 200ml 이상 채수하였으며, 채수 용액을 저장하는 혼합저장 탱크에서의 시료 채취도 병행하였다. 토양 세정 기간동안 채수정으로부터 채수된 유출용액은 모두 저장탱크에 저장되었다가, 지하수처리 장치에 의해서 유류와 중금속, 고형물들을 제거한 후 배출되어졌으며, 토양 내 TPH(Total petroleum hydrocarbon) 농도가 토양오염 우려기준치 이하로, 유출된 지하수는 폐수배출허용기준을 만족할 때까지 토양 세정을 실시하였다. 처리 지하수만을 이용한 세정의 경우 채수정의 유출수 TPH 농도는 10 ppm 이하였다. 계면활성제 용액을 이용한 세정의 경우 채수정의 최대 TPH 유출 농도는 1761 ppm으로서 처리지하수만을 이용하였을 때보다 170배 이상 증가하였으며, 세정기간 동안 두개의 채수정으로부터 약 18.5 kg의 유류(TPH)가 제거되었다. 계면활성제 용액 세정시 유출수는 유류의 농도뿐 아니라 중금속 농도도 함께 증가하였으며, 이러한 현상은 오염토양의 중금속 정화에도 유리하게 사용될 수 있다고 사료된다. 유류로 오염된 실제 지역의 불균질 토양과 지하수를 계면활성제를 이용한 원위치 세정법으로 정화함으로서, 실험실 연구에 제한되었던 원위치 세정법의 효율을 현장 오염 지역에서 증명할 수 있었고, 원위치 토양 세정법이 실제 오염지역의 토양/지하수 정화에 효과적으로 사용될 수 있음을 입증하였다.

주제어 : 토양 세정법, 계면활성제, TPH, 지하수 정화, 토양 복원, 유류 오염

1. 서 론

최근 국내외 많은 지역에서 유류와 관련된 토양 및 지하수 오염이 중요한 환경 문제로 대두되면서, 오염 지역에서의 유류 오염물의 분포와 이들을 정화하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔다¹⁻³⁾. 그러나 국내에서는 아직까지 실험실 규모의 연구에 제한되어있으며, 실제 오염된 지역에서 오염물질의 확산 및 분포, 정화에 관련된 연구는 오염지역의 비공개, 복원 비용 문제 및 복원 관련 법의 미비함 등으로 인하여 매우 저조한 실정이다. 따라서 외국에서 연구된 토양 복원 기술의 효율성을 근거로 하여 국내 복원 사업을 계획하거나, 실험실에서 입증된 정화 결과를 그대로 오염 현장에 적용하는 경우, 오염 토양과 지하수를 성공적으로 정화할 수 있을지에 많은 의문이 제기되어왔다. 유류로 오염된 토양이나 지하수를 정화하는 방법들 중에서, 휘발성 유류오염인 경우는 오염물을 기상으로 분리시키는 기작을 이용하는 토양증기추출법(soil vapor extraction), 증기주입법(air sparging), 미생물분해를 함께 이용하는 바이오벤팅(bio-venting) 기법들이 효과가 좋은 것으로 나타났으며, 준휘발성이나 비휘발성 유류오염인 경우는 화학물질을 첨가한 토양 세정법, 토양 세척법, 미생물분해법, 열탈착법들이 오염 정화에 주로 사용되어왔다^{4,5)}. 이러한 정화 방법들 중에서 원위치 토양 세정법(In-Situ soil flushing)은 유류로 오염된 토양과 지하수를 동시에 정화하는 방법으로서, 기존의 채수주입법 (pump and

treat method) 형태를 그대로 유지하면서 오염지역의 주변 환경을 변화시키지 않고 토양과 지하수를 함께 처리할 수 있다는 장점을 가지고 있어서, 외국의 토양/지하수 정화 사업에 이미 활발히 사용되어 왔으며, 특히 계면활성제 용액을 이용한 원위치 토양 세정법은 다양한 실내 실험과 현장 적용 실험들로부터 그 효율성을 인정받아 국외에서는 현장 오염 지하수와 토양을 정화하는데 실제로 사용되고 있다⁶⁻⁸⁾. 그러나 국내에서는 원위치 토양 세정법에 대한 연구조차 미비할뿐더러, 계면활성제를 이용한 토양 정화는 원위치가 아닌 비원위치(Ex-situ) 토양 정화 방법인 토양 세척법에서 주로 연구되어졌을 뿐이다^{9,10)}.

본 연구에서는 계면활성제 용액을 이용한 원위치 토양 세정법으로 부산시에 위치한 유류 오염 지역의 토양과 지하수를 정화함으로서, 아직까지 국내 오염 현장에서 거의 실시되지 않았던 계면활성제 원위치 토양 세정법의 현장 정화 효율을 규명하고자 하였다. 유류, 특히 경유와 윤활유 성분들이 토양 내 자유상으로 존재하는 불균질 토양과 지하수를 동시에 정화하기 위하여, 계면활성제 용액을 이용한 원위치 토양 세정법을 국내 실제 오염 지역에 적용하였다. 본 연구 결과들은 국내에 산재한 주유소, 저유소 및 산업 폐기물 저장 지역, 그리고 군사 지역의 연료 저장 시설 등에서 오랫동안 누출되어 형성된 실제 유류 오염 지역의 토양과 지하수를 성공적으로 정화하는데 필요한 정화 공정의 설계와 정화 시스템 개발에 중요하게 이용되어질 수 있을 것이다.

2. 계면활성제를 이용한 원위치 토양 세정법 이론

2.1. 원위치 토양 세정법

원위치 토양 세정법은 오염물의 자유상이 존재하는 토양과 오염된 주변 지하수를 동시에 정화하는 방법들 중의 하나로, 전통적인 채수 주입법(pump and treat method)을 변형하여 오염물을 수용액상이나 자유상으로 추출하여 정화하는 방법이다. 공기나 수용액을 주입하는 주입정(Injection well)과 주입상과 함께 토양과 지하수 내에 존재하는 오염물을 함께 채수하는 채수정(extraction well)을 기본으로 하는 하나의 단위 공정으로 이루어져 있으며, Fig. 1은 대표적인 원위치 토양 세정법 공정을 보여준다. 오염 토양 및 지하수 정화 작업 시 주변 환경에 미치는 영향이 적기 때문에 현실적으로 Ex-Situ 정화 방법의 적용이 불가능할 경우 주로 사용되는 방법이다^{2,3)}. 휘발성 오염물을 기상으로 제거하는 증기추출법, 오염물을 수용액상으로 제거하는 전통적인 채수주입법, 미생물 분해를 활성화하기 위해 공기, 영양분, 미생물 균주를 주입하는 원위치 생물학적분해법 등에 변형되어 사용되고 있으며, 본 정화 시험에서는 화학적 첨가물인 계면활성제를 이용하여, 오염물의 용해도를 증가시켜 오염물을 수용액의 상태로 제거하는 변형된 채수주입법을 이용하여 토양 내 자유상으로 존재하고 있는 유기오염물(유류)을 제거하였다.

2.2. 계면활성제를 사용한 정화 이론

계면활성제(Surfactant)는 분자 구조 내 극성(polar)을 띠는 부분과 비극성(non-polar)을 띠는 부분을 동시에 포함하는 화합물이다. 수용액 내에 존재하는 계면활성제 분

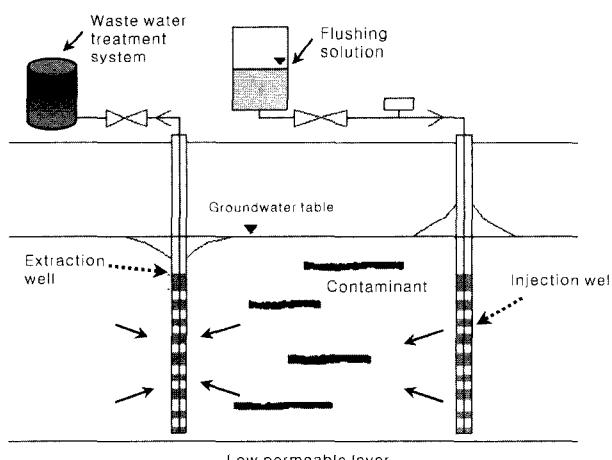


Fig. 1. Schematic of in-situ soil flushing system for soil and groundwater remediation.

자들이 주변의 물분자나 오염물의 분자들과 결합하는 친화력의 차이를 이용하여 수용액 내 유기오염물을 정화한다. 계면활성제가 수용액상에 존재할 때, 친수성(hydrophilic)을 띠는 부분(극성)은 물분자들과 쉽게 결합하지만, 소수성(hydrophobic)을 띠는 부분(비극성)은 주변 물분자들에 의해 탄소 사슬 내부 구조의 자체 운동이 제약을 가지게 되고, 주변 물분자들의 구조를 변형시키므로 수용액 내 에너지 시스템의 불안정화를 일으킨다. 이러한 내부 에너지 불균형을 안정화시키기 위해 수용액 내에서 계면활성제가 일정 농도 이상이 되면 계면활성제 분자들은 micelle이라고 불리는 내부 결합체를 형성한다. 수용액 내 micelle를 형성함으로서 계면활성제 분자들의 친수성 부분은 micelle 바깥쪽에 위치하여 주변 물분자들과 결합하고, 소수성 부분들은 micelle 내부에 위치함으로서 물분자들과 격리됨으로서 수용액 내 자유에너지의 안정화를 이루게 된다. 만약 수용액 내 물보다 상대적으로 비극성이 유기오염물들이 존재한다면, 이들은 micelle의 내부, 즉 부분적으로 비극성 환경을 이루고 있는 부분에 결합하게 됨으로서, 수용액 내 유기오염물의 용해도는 micelle에 의해 급격하게 증가하게 된다^{11,12)}. 결국 수용액 내 유기오염물 용해도의 급격한 증가는, 채수주입법을 이용하여 토양을 세정하는 경우 일정 채수량에 대하여 제거되는 유기오염물의 양을 증가시킬 수 있다. 지하수나 지표수를 그대로 이용하는 기존의 채수주입법에 의한 오염물의 정화는 유기오염물의 수용액에 대한 용해도가 매우 낮아서, 유기오염물 정화에 많은 시간과 비용이 필요하나, 계면활성제를 첨가한 채수주입법의 경우 오염물의 용해도가 수십~수천 배 이상으로 증가하므로 비용 및 시간의 절감을 가져올 수 있다^{6,10)}. Fig. 2는 수용액 내 계면활성제 분자들이 형성한 micelle의 대표적인 모습들을 보여주고 있다¹³⁾.

3. 정화 시험 준비 실험

오염지역의 토양을 정화하기 위하여 원위치 토양 세정법을 사용하는 경우, 오염 지역의 수리지질학적 특성과 분포하는 오염물의 성질에 따라 가장 적합한 계면활성제를 선택하여야 한다. 본 오염 현장에서 토양 세정법에 가장 적합하다고 판단되는 계면활성제를 선택하기 위하여, 유류의 종류에 따른 계면활성제의 용해도를 비교하였으며, 본 정화 지역 내 5개 지점에서 깊이 6 m까지 연속적인 토양 코어를 채취하여 정화 대상 지역의 토양 특성과 유류 오염 분포를 측정하였다.

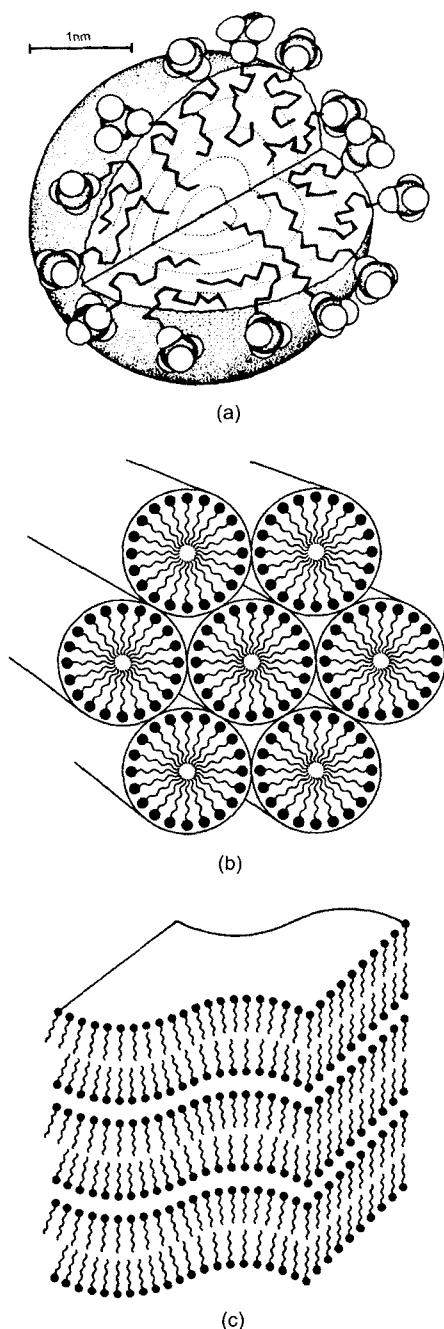


Fig. 2. Typical micelle forms (modified from Israelachvili, 1985).
(a) spherical, (b) columnar, (c) lamellar.

3.1. 계면활성제 선택

토양 세정법에 사용될 계면활성제 선택을 위해 유류성 분에 대해 많은 적용성 시험이 이루어져 있고, 독성이 거의 없는 계면활성제 2종류를 선택하여 용해도 배치 실험을 실시하였는데, Table 1은 선택된 두 종류의 계면활성제의 물리/화학적 특성을 나타내고 있다. 두 종류 모두 비

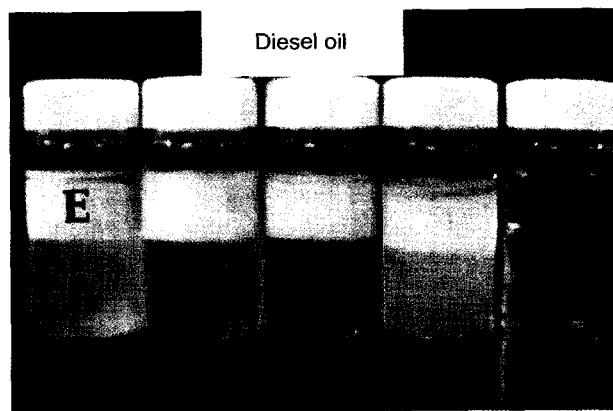
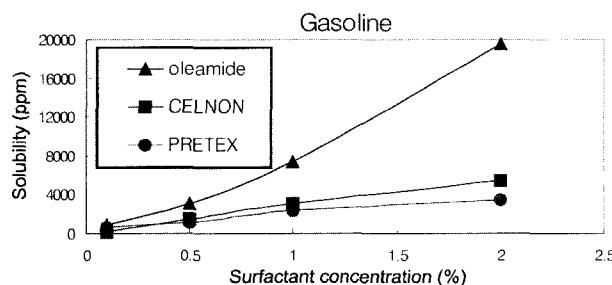
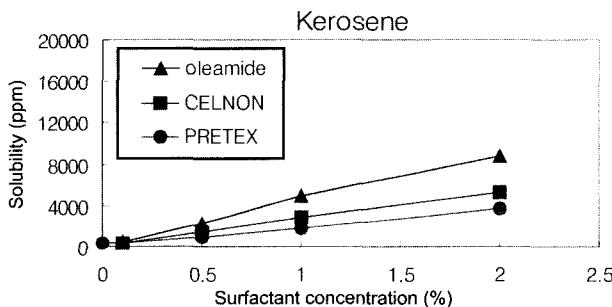
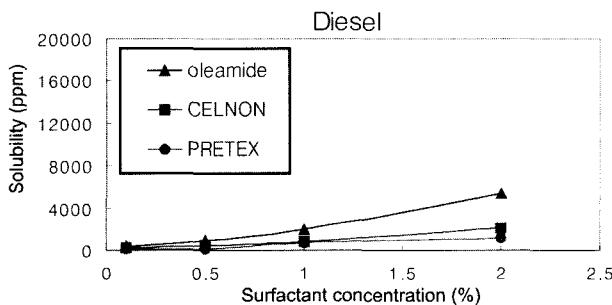


Fig. 3. Diesel oil phase separation of sorbitan monooleate solution (from left, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, non-surfactant solution; O: oil phase, E: emulsion phase, A: aqueous phase).

중과 접도가 물과 비슷하고 물에 잘 용해되어 1~2%의 농도를 가지는 수용액을 채수주입법에 이용할 경우, 지하수의 흐름을 거의 변화시키지 않는다. Sorbitan monooleate와 oleamide 모두 비이온 계면활성제이고 미국 FDA(농무성) Indirective Food grade 이상 되는 환경 친화적인 물질로서, oleamide는 미국 Akzo noble 회사제품을, sorbitan monooleate는 국내산 2개 제품을 이용하여 계면활성제에 대한 유류의 용해도 증가 실험을 실시하였다. 대상 오염물을 가솔린, 등유, 경유로 세분하여 각각의 유류에 대한 3 종류의 계면활성제 용액의 용해도 증가를 측정하였다. 가솔린, 등유, 경유 10 ml를 따로 채운 20 ml vial에 종류수, 계면활성제 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% 용액 10 ml를 한 종류씩 분리하여 채운 후, 마그네틱 스티어를 이용하여 1 시간 교반 시켰다. 한 시간 후 정치된 vial들은 종류수를 제외한 계면활성제 용액의 경우 유류와 수용액 사이에 에멀젼(emulsion phase)이 형성되어, 유류층, 수용액층, 에멀젼층으로 분리되었는데, Fig. 3은 경유에 대한 계면활성제 용액을 시험한 vial 사진으로 세 층의 뚜렷한 상분리를 보여주고 있다. 본 토양 세정법 적용 연구는 수용액 내 유류의 용해도 증가만을 고려하였으므로 vial 내 수용액 2 ml를 채취하여 가스크로마토그래프(GC)로 분석하여 가솔린, 등유, 경유에 대한 계면활성제 용액의 용해도 증가를 측정하였으며, 결과는 Fig. 4.1, 4.2, 4.3에 나타나 있다. 오염물의 용해도는 실험 대상 모든 유류에 대하여 oleamide 용액이 sorbitan monooleate 용액보다 큰 것으로 나타났으며, 2% oleamide 용액의 경우 용해도는 가솔린은 19,000 ppm, 등유는 9,000 ppm, 경유는 6,000 ppm 이었으며 이것은 각 오염물에 대한 물의 용해도의 100~300배 증가된 수치이다. Sorbitan monooleate의 경우

Table 1. Physical and chemical properties of two surfactants

	Viscosity (10^{-4} kg/msec)	Interfacial tension with PCE (dyne/cm)	Density (g/cc)	CMC	HLB	Color
Distilled water	0.9779	44.4				
Sorbitanmonooleate	1.0351	11.1	1.08	0.0039 wt%	15	White-yellowish
Oleamide	1.3042	10.5	1.002	0.004 wt%	10.6	White-yellowish

**Fig. 4.1.** Solubility increase of gasoline in surfactant solution.**Fig. 4.2.** Solubility increase of kerosene in surfactant solution.**Fig. 4.3.** Solubility increase of diesel in surfactant solution.

Celnon(회사 제품명)이 Pretex(회사 제품명)보다 용해도가 높은 것으로 나타났는데, Celnon 2% 경우 가솔린은 6,000 ppm, 등유는 4,000 ppm, 경유는 2,000 ppm를 나타내었다. 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 오염물의 용해도가 모두 증가하고 있으며, 용해도 증가율도 가솔린, 등유, 경유 순서대로 나타났다. 용해도 실험결과 실험에 사용된 계면활성제 모두 유류오염물의 용해도를 크게 증가시켜서, 토양 세정법에 적용할 수 있는 것으로 판단되

었으며, 만약 어떠한 효과까지 고려한다면, 토양 세정법에서 채수 되는 오염물의 농도는 용해도만을 고려한 것보다 높아져서, 용해도만을 고려했을 때보다 훨씬 더 정화 효과가 있을 것으로 판단되었다. 배치실험과 병행하여, 오염 지역 토양을 대상으로 oleamide 1% 용액과 sorbitan monooleate 1% 용액을 이용한 칼럼 실험을 실시하여, 선택된 계면활성제들에 대한 토양 세정의 정화 효율이 칼럼 세정 실험에서도 높다는 것을 확인하였다^{14,15)}. 유류에 대한 계면활성제의 용해도 배치 실험과 칼럼 정화 실험 결과들로부터 접도가 낮고, 가격이 싸고, 독성이 없는 Celnon 회사 제품의 sorbitan monooleate를 사용하여, oleamide 와 비슷한 용해도 효과를 얻기 위하여 2% 농도를 이용하고, 추적자로서 사용이 가능하고 접도를 줄일 수 있는 이 소프로필 알콜 0.07%를 혼합하여 최종 세정 용액으로 사용하였다. 본 토양 세정법에 총 1,600kg의 Celnon 계면활성제가 사용되었고, 정화에 사용되는 수질의 다른 요소들을 배제하기 위하여, 오염 지역의 지하수를 지하수처리장치로 정화한 현장 처리수를 그대로 사용하였으며, 혼합탱크와 자동교반기를 이용하여 정화 시험 현장에서 계면활성제 용액을 제조하였다.

3.2. 오염 정화 부지 특성

오염 정화 부지의 토양 특성과 오염물 분포 양상을 파악하기 위해, Geoprobe 장치를 이용하여 4개의 지점에서 6 m 깊이까지 연속적인 토양 시료를 채취하였으며, 토양 내 TPH와 BTEX 성분 분석 및 토양 입도 분석을 실시하여 토양 주상도를 작성하였다. Fig. 5는 정화 지역의 대표적 토양 주상도를 보여준다. 토양층 자체는 크게 최상부 매립층, 세립질 모래층, 실트와 세립질 모래의 혼합층, 조립질 모래층, 그리고 하부 점토층으로 이루어져 있으며, 최하부에는 중생대 백악기 경상계 풍화 안산암이 존재한다. 이 중 유류에 의한 주오염층은 비포화대의 세립질 모래층과 비포화대와 포화대의 전이층인 실트와 세립질 모래의 혼합층, 그리고 포화대인 조립질 모래층이다. 이 중 S-1 하부와 S-2 층이 가장 많이 오염되어 있었으며, TPH 농도는 5000 ppm 이상으로서 Geoprobe의 토양 시료 코어에서 유류의 자유상이 토양 내 존재하고 있음을 육안으

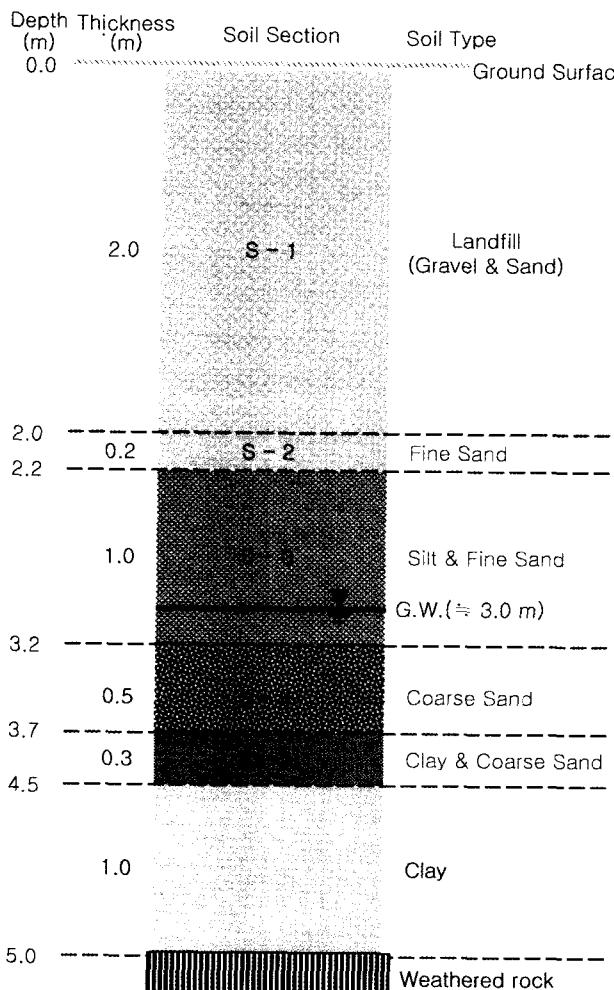


Fig. 5. Soil cross section of the remediation site (scale 1:30).

로도 확인할 수 있었다.

토양시료 분석과 입도 분석을 통하여 정화 시험 부지 규모는 4.5 m × 4.5 m × 6.0 m로 선정하였고, 토양 세정법을 위한 주입정은 정화 부지 내 6개를 설치하였으며, 제원은 상부 지표면으로부터 50 cm는 스크린 없는 HIVP liner로 구성되었고 이후 150 cm는 스크린이 설치된 HIVP liner로 제작되었다. 채수정은 부지 중앙에 3개를 선형으로 설치하였으며, 제원은 지표면으로부터 150 cm는 스크린이 없는 HIVP liner와 이 후 350 cm 구간은 스크린이 설치된 이중 HIVP liner로 제작되었다. Fig. 6은 정화 부지 내에 설치된 주입정 및 채수정 시스템을 보여주고 있다.

3.3. 오염 부지 정화를 위한 원위치 토양 세정 공정 시스템

3.3.1. 오염 부지의 차수막 설치

토양 세정법 적용시 주입량과 채수량을 정확하게 파악

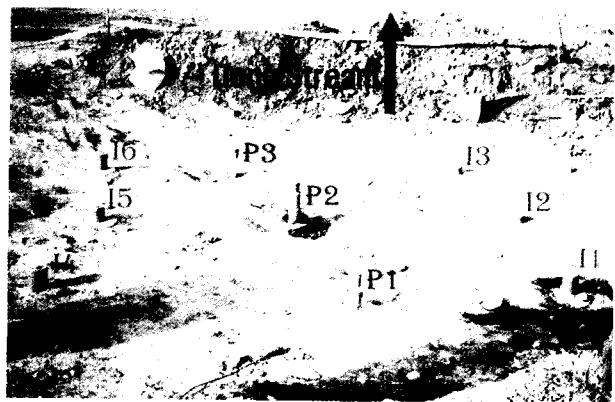


Fig. 6. Injection and extraction wells at the remediation site (I: injection wells, P: Extraction wells).

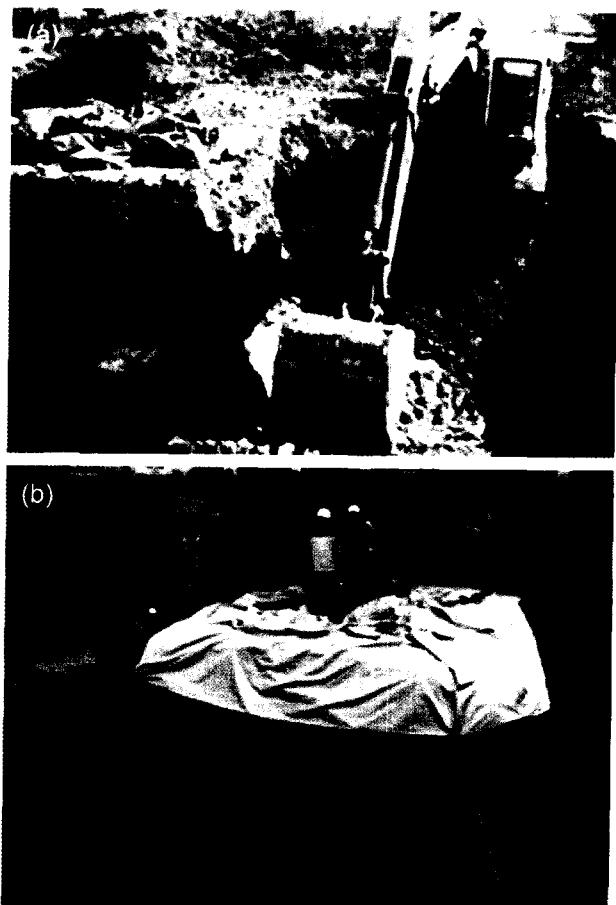


Fig. 7. Lining around the remediation site with impermeable fabric.

하고, 세정 기간동안 제거된 오염물의 양을 정량적으로 계산하며, 세정 기간을 줄이기 위해서 정화 부지 주변을 불투수성 천막을 이용하여 두 겹으로 덮어서, 부지 주변에 차수벽을 설치하였다. 불투수성의 차수막은 정화 기간 동

안 세정 용액이 정화 부지 밖으로 누출되어 나타나는 현상들을 방지하고, 세정 공정을 훨씬 안정되게 운전할 수 있게 하므로, 정화 부지 주변을 굴착하여 트렌치를 만들어 천막을 씌운 후, 되메움을 실시하였다(Fig. 7).

3.3.2. 세정 용액의 주입과 채수 시스템

용존공기가압부상조(DAF: Dissolved Air Flotation)와 화학반응조 및 응집조를 거쳐 처리한 오염 부지 지역의 지하수를 사용하여 계면활성제와 이소프로필 알콜을 혼합하여 세정용액을 만들어(1 ton 유량), 펌프를 이용하여 주입조(3ton 유량)로 양수하였다. 주입조 용액은 주입조 하부의 벨브를 열어 분리대와 유량계를 거쳐 일정한 주입률로 4개의 주입공(I1, I3, I4, I6)에 주입되었다. 계면활성제 용액 주입은 2002년 6월 13일부터 7월 20일까지 주입을 실시하였으며, 7월 21일부터 8월 25일까지는 처리지하수만을 주입하였고, 각 주입정당 1.8-0.5 l/min 속도로 주간(8시간)에 연속 주입하였다.

총 2개의 채수정(P2, P3)을 이용하여, 야간에는 1시간 간격으로, 주간에는 30분 간격으로 양수 펌프를 이용하여 채수하였는데(채수시간 2분), 펌프에는 자동타이머가 설치되어 일정한 시간 간격으로 채수가 가능하도록 하였으며, 매일 아침 9시와 저녁 5시에 각각의 채수정으로부터 분석 시료(200 ml 이상)를 채취하였다. 계면활성제 세정 전, 오염 지역 지하수 TPH농도는 채수정 P2와 P3로부터 평균 값 6.6 ppm 이었으며, 계면활성제 용액은 약 3 공극 체적을 주입하였으며, 나머지는 처리 지하수를 주입하였고, 채수용액의 n-hexane 추출물질 농도가 폐수처리기준인 5 ppm 이하가 될 때까지 채수를 실시하였다. 채수된 모든 유출 용액은 혼합 저장 탱크에 저장되어 지하수 처리 장치를 거쳐 폐수처리기준 이하로 처리된 후 인근 하천으로



Fig. 8. In-situ soil flushing system in the remediation site.

배출되었다. 채수는 2002년 6월 14일부터 8월 25일 까지 실시하였으며, 총 채수량은 21000 liter 이고, 정화 부지의 공극 체적으로 나타내면 약 5.3 공극체적에 해당한다. 채취된 시료들은 가스크로마토그래피(GC)로 분석하여 세정 시간당 제거된 유류(TPH)의 양을 계산하여 오염처리 효율을 산출하였다. 또한 분석시료에 대하여 무작위 등간격으로 시료를 선택하여 중금속 농도를 측정하였다. 분석 방법과 조건은 농업기반공사(2002)^[16]의 방법과 같다. Fig. 8은 오염 부지 내 토양 세정 시스템을 보여주고 있다.

4. 결과 및 토의

Fig. 9는 채수정 P3에서 채취한 시료(500 ml 용량)를 왼쪽부터 채수된 순서대로 배열한 사진으로서, 맨 왼



Fig. 9. Sample bottle (500 ml) from a extraction well (P3) during soil flushing.

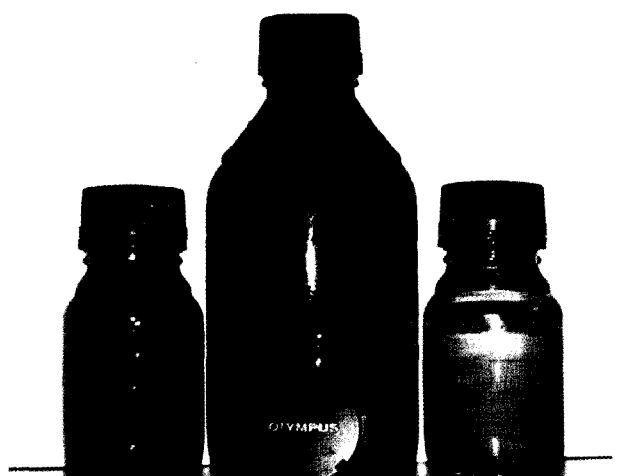


Fig. 10. Color change of effluent solution due to bio-degradation at room temperature.

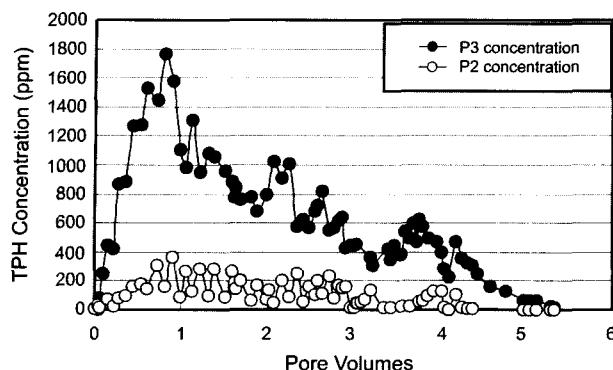


Fig. 11. Effluent TPH concentration from extraction wells (P2 and P3) during soil flushing.

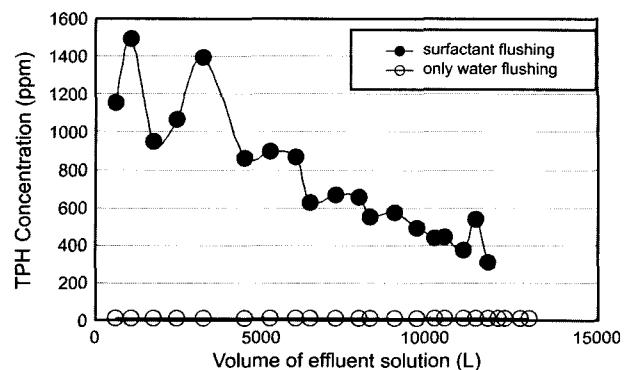


Fig. 12. Comparison of effluent concentration between surfactant solution flushing and only water flushing.

쪽 시료는 처리 지하수만을 이용하여 세정한 경우의 채수액이며, 나머지는 계면활성제용액 세정에 따른 유출수 시료로서 채수액 내 유류의 용해도 증가를 채수액의 색깔의 변화로부터 쉽게 육안으로 구별할 수 있다. Fig. 10은 계면활성제 용액의 세정 과정 중 채수된 용액을 실온에 보관하였을 경우, 미생물 분해가 발생하여 2일 이내 색깔이 점점 변한 것을 나타내며(중앙 시료), 맨 우측의 용기는 계면활성제용액 세정이후 처리지하수를 이용한 세정과정에서 채수된 용액으로서, 미생물 분해에 의하여 형성된 분해산물의 일부가 하부에 침전되어 상층의 용액은 토양 세정 이전의 지하수 수준의 탁도를 유지하고 있는 것을 보여준다. 위의 결과는 토양 세정 후 토양 내 잔존하는 계면활성제들이 쉽게 미생물에 의해 분해되어, 정화작업 이후 잔류에 의한 부정적인 영향을 끼치지 않는다는 것을 의미한다.

Fig. 11은 채수정 P2와 P3로부터 채수된 채수량을 오염 정화 부지의 공극체적으로 나타내어, 채수 시간에 따른 각 채수정의 채수용액 TPH 농도를 나타낸 그래프로서, P3의 최대 유출 농도는 1761 ppm이고 P2의 최대 유출 농도는 364 ppm으로서 약 4.8배 차이를 보이며, 세정 기간 동안 채수정 P3에서 채수된 용액의 TPH 농도가 P2 채수 용액의 농도보다 훨씬 높게 나타났다. 약 1.2 m 떨어진 채수정들의 유출 농도 차이가 이렇게 많이 나는 이유는 오염 부지에 유류오염물이 매우 불규칙하게 분포하고 있기 때문이며, 따라서 세정하는 세정용액의 지하 이동 경로의 차이에 따라 접촉하는 오염물의 양이 매우 다르기 때문에 채수정에서 채수되는 유출액의 농도가 차이 나는 것으로 판단된다.

Fig. 12는 본 토양 세정 정화 시험에서 처리 지하수만을 이용한 세정의 경우 채수용액의 농도(채수 농도가 10

ppm 이하였으므로, 최대 값인 10 ppm으로 가정)와 계면활성제를 이용한 경우 채수용액의 농도(채수용액을 혼합탱크에 저장한 후, 시간별 누적 채수 용액의 농도를 분석하였음)를 비교한 것이다. 채수용액의 농도는 계면활성제를 이용하였을 경우 물만을 이용하였을 때보다 최고 150배 이상 높았으며, 총 제거 유류의 양은 80배 이상이였다. 이러한 결과는 실제 오염 지역에서 계면활성제를 이용한 원위치 토양세정법이 짧은 시간에 고농도의 유류 오염토양을 정화하는데 매우 효과적이라는 것을 의미한다.

토양 세정법에 의한 정화 효과를 정량적으로 입증하기 위하여, 채수된 채수액과 농도를 기초로 하여 세정기간 동안 제거된 총 TPH의 양을 계산하였다. Table 2는 세정 기간 동안 채수정 P2와 P3로 부터 추출된 TPH의 양을 나타내고 있으며, 세정 기간 동안 오염 부지에서 약 18.5 kg의 유류(TPH)가 제거되었다. 처리지하수만을 이용

Table 2. Oil amount removed during in-situ soil flushing at the remediation site (unit: kg)

TPH removed from extraction well P2	TPH removed from extraction well P3	Total TPH removed at the site.
3.5	15.0	18.5

Table 3. TPH concentration in soil before and after soil flushing

Depth (m)	TPH concentration (mg/kg) at the site before soil flushing	TPH concentration (mg/kg) at the site after soil flushing
0-1	381	110
1-2	5671	1762
2-3	2623	60
3-4	1020	28
4-5	26	3

Table 4. Comparison of heavy metals concentration between injection solution and effluent solution during soil flushing (unit: ppb)

	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	As	Pb
Injection solution (pretreated groundwater)	0.1	8.0	19.3	1564.3	10.3	3.0	0.2
Effluent solution WB-1	0.5	30.5	142.8	4952.1	22.8	76.6	50.4
Effluent solution WB-10	0.6	43.2	319.2	4763.4	19.6	152.3	121.5
Effluent solution WB-16	0.5	26.2	339.3	6494.5	25.3	134.5	60.2

*N.D.: below detection limit.

하여 세정한 경우, 채수액의 농도를 최대 값인 10 ppm이라고 가정하면, 같은 세정 기간동안 약 210 g의 TPH가 제거되므로, 계면활성제의 세정 효과가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 토양 세정 후 오염 부지 내 두 지점에서 Geoprobe를 이용하여 토양시료를 깊이에 따라 연속적으로 채취하였으며, 세정 후 깊이에 따른 TPH 농도를 세정 이전 농도와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 지하수면 상부를 제외하고는 다른 부분의 TPH는 거의 제거가 되었다. 특히 깊이 2 m에서 4 m 구간은 TPH 제거효과가 매우 좋았으며 단지 지하수면 상부 최 상층부(깊이 1 m)에서 TPH농도가 높게 나타났는데, 이것은 세정 기간동안 실제 세정액이 지표면과 가까운 부분에 적절하게 접촉하지 못했기 때문이며 이러한 현상은 주입정을 사용하지 않고 지표부근에서 직접 세정용액을 투입한다면 최소화 할 수 있을 것으로 사료된다.

토양 세정 기간동안 주입용액과 채수용액의 중금속 농도를 비교하여 계면활성제 용액 세정에 의한 중금속의 제거 효과를 측정하였는데, 처리지하수 주입 용액의 중금속 농도와 계면활성제 용액 세정 후 채수액의 중금속 농도가 Table 4에 나타나있다. 7개의 대표적인 중금속에 대하여, 계면활성제 용액 세정 시, 채수액은 유류 뿐 아니라 중금속 농도도 함께 증가하고 있었으며, 이는 계면활성제 분자들이 형성한 micelle 구조에 중금속들이 흡착되어 함께 수용액상으로 나타나는 것으로 사료되며 이러한 현상은 중금속 오염 토양을 정화하는데 매우 유리하게 사용될 수 있음을 나타낸다.

계면활성제를 이용한 토양 세정법의 정화 효율을 본 오염 정화 부지에 대하여 물 만을 이용한 기존의 채수주입법에 의한 정화 효율과 비교하였다. 본 오염 부지의 경우, 오염 토양의 TPH 농도가 약 5000 ppm인 10 m × 10 m × 5 m(약 850 ton) 지역을 정화하는데 2%의 sorbitan monooleate 용액 5 pore volume을 사용한다면, 3달 이내 정화가 가능 하지만, 물만을 이용한 토양 세정법으로 오염 토양을 정화하는 경우 같은 오염물을 제거하는데 8년 이상이 소요된다.

5. 결 론

계면활성제를 이용한 원위치 토양 세정법으로 유류 오염 지역 토양과 지하수 정화를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 정화 시험은 국내에서는 최초로 계면활성제 용액을 이용한 원위치 토양 세정법을 유류오염 지역 현장에 적용한 사례로서, 훼손되지 않은 불균질 유류 오염 토양과 지하수를 성공적으로 정화함으로서, 계면활성제를 이용한 원위치 토양 세정법의 현장 정화 효과를 입증한 연구라는 측면에서 큰 의미가 있다. 특히 토양 내 유류오염 농도가 5000 ppm을 넘는, 유류의 자유상이 존재하는 고농도 오염 토양을 효과적으로 처리할 수 있다는 결론을 얻었다.

(2) 계면활성제를 이용한 원위치 토양 세정시, 채수용액의 최대 농도는 1761 ppm으로서, 처리지하수를 이용한 경우의 채수 농도보다 약 150배 높았으며, 5 공극 체적 세정(계면활성제 용액 세정은 3 공극체적) 동안 18.5 kg의 유류(TPH)가 제거되었는데, 이 양은 물만을 이용한 경우의 처리량 210 g 보다 80배 이상 되는 양으로서 계면활성제 용액을 이용한 원위치 토양 세정법이 유류오염 토양 정화에 효과적이라는 것을 나타낸다.

(3) 토양 세정 전과 후에 주입용액과 채수용액의 중금속 농도를 비교하여 계면활성제 용액 세정에 의한 중금속의 제거 효과를 측정하였다. 계면활성제 용액 세정 시, 채수액은 유류 뿐 아니라 중금속 농도도 함께 증가하고 있었으며, 이는 계면활성제 분자들이 형성한 micelle 구조에 중금속들이 흡착되어 함께 수용액상으로 나타나는 것으로 사료되며 이러한 현상은 중금속 오염 토양을 정화하는데 매우 유리하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

(4) 채수된 계면활성제 채수용액이 상온에서 미생물 분해가 쉽게 일어나는 것이 관찰되어, 토양 세정 후 토양 내 진존하는 계면활성제들은 쉽게 미생물 분해가 되어 정화 작업 후, 잔류에 의한 부정적인 영향은 적을 것으로 사료된다.

(5) 본 연구를 통하여 최종적으로 유류 오염 현장에서 토양과 지하수 정화를 위한 원위치 토양 세정방법을 적용할 수 있는 정화 작업 공정을 확립함으로서, 국내 유류 오염 농도가 심한 지역의 토양/지하수 정화에 효과적으로 적용될 수 있음을 입증할 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 2000-2-13200-001-2) 지원으로 수행되었음. 연구를 위해 오염 부지와 장비를 제공한 농업기반공사 문현지구환경복원사업소와 익명의 심사위원들에게 감사드린다.

참 고 문 헌

1. Lowe, D. F. and Oubre, C. L. and Ward C. H., Surfactant and cosolvents for NAPL remediation, Lewis Publishers, New York, 403pp (1999).
2. Roberts, E.R., Remediation of petroleum contaminated soils, Lewis Publishers, Florida, 542pp (1998).
3. Anderson, W.C., Innovative site remediation technology: Soil Washing/Soil Flushing, volume 3., American Academy of Environmental Engineers, pp. 1-57 (1993).
4. 환경부, 오염토양 정화 기술 개발, 삼성건설(주) 기술 연구소, 558pp (1995).
5. Fetter, C. W., Contaminant Hydrogeology, 2nd edition, Prentice Hall, New Jersey, 500pp (1998).
6. Fiorenza, S., Miller, C. A., Oubre, C. L., Ward, C. H., NAPL removal: surfactants, foams, and microemulsions, Lewis Publishers, Florida, 552pp (2000).
7. Lee, D. H., Cody, R. D., Hoyle, B. L., "Laboratory evaluation of the use of surfactants for ground water remediation and the potential for recycling them", *Groundwater Monitoring and Remediation*, **21**, pp. 49-57 (2001).
8. Fountain, J. C., Starr, R.C., Middleton, T.M., Beikirch, M.G., Tayler, C., Hodge, D. "A controlled field test of surfactant-enhanced aquifer remediation", *Ground Water*, **34**, pp. 910-916 (1996).
9. 정동철, 이지희, 최상일 “중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구”, 한국토양환경학회지, **2**, pp. 53-60 (1997).
10. 박종섭, 김인수, 최희철 “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)의 용해도와 탈착에 미치는 비아온계 계면활성제의 영향”, 한국환경공학회지, **22**, pp. 1525-1533 (2000).
11. Rosen, M. J., Surfactant and interfacial phenomena. John Wiley and Sons, New York, pp. 170-202 (1989).
12. Clint, J. H., Surfactant aggregation, Blackie & Son, 283pp. (1992).
13. Israelachvili, J.N., Intermolecular and surface forces, Academic Press, London, 251pp. (1985).
14. 이민희 “계면활성제를 이용한 토양내 유기오염물 (NAPL)의 정화 효율에 관한 실험”, 지질학회지, **37**(1), pp. 45-56 (2001).
15. Lee, M. “A numerical study of surfactant flushing to remediate NAPL(Non-Aqueous Phase Liquid)”, *Water, Air, and Soil Pollution*, **121**, pp. 289-307 (2000).
16. 농업기반공사, 육군 구2정비창 오염부지 정화사업 공법실험 시험, 한국지하수토양환경학회, 833pp. (2002).