

## 세정제에 의한 복합오염토양으로부터의 중질유 및 중금속 탈착 특성

윤성미 · 김길란 · 임희준 · 김한승\*

건국대학교 환경공학과

### Desorption of Heavy Petroleum Oils and Heavy Metals from Soils by Flushing Agents

Sung Mi Yun · Gil Ran Kim · Hee Jun Lim · Han S. Kim\*

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

#### ABSTRACT

In this study washing efficiency and desorption isotherms for heavy petroleum oil (HPO), Zn, and Pb bound to complex contaminated soils were examined using various soil flushing agents. Sodium dodecyl sulfate (SDS), methanol, ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), and citric acid were selected as soil flushing agents. 3% (w/v) and 4% SDS showed the highest removal efficiency for HPO, but the difference was not statistically significant ( $p > 0.05$ ). Thus, 3% SDS was chosen as the best soil flushing agent for HPO. In the case of heavy metals, 0.1-M EDTA showed the highest removal efficiencies. But 0.05-M citric acid was selected due to its economic and eco-friendly strengths. The desorption isotherms obtained using Freundlich and Langmuir models indicated that the maximum desorption characteristics ( $K_F$  and  $Q_{max}$ ) of HPO with 4% SDS and 90% methanol and heavy metals with 0.1-M EDTA and 0.1-M citric acid, respectively, were markedly lower than in other cases. In addition, when 4% SDS and 90% methanol were used for HPO in the range of  $C_e$  higher than 600 mg/L, and when 0.1 M citric acid and 0.1 M EDTA were used for Zn and Pb in the range of  $C_e$  higher than 300 and 100 mg/L, respectively, the distribution constant converged to certain levels. Thus, constant values of  $K_U$  and  $K_L$  were determined. It was found that these constants represent the maximum desorption capacity and they can be used as distribution coefficients of desorption equilibrium for the flushing agents. The results of this study provided fundamental information for the selection of the best agents as well as for the process design and operation of soil washing/soil flushing of complex contaminated soils.

**Key words :** Soil washing/soil flushing, Desorption, Complex contaminated soils, Heavy petroleum oil, Heavy metals

#### 1. 서 론

산업단지지역은 유류 및 유기화합물질, 그리고 중금속 등 다양한 유해화학물질이 집중되어 사용되고 있으며 이러한 물질들이 부적절한 관리 또는 사고에 의해 지속적으로 누출되면서 주변 토양을 오염시키고 있다. 이에 따라 토양오염양상은 다양한 오염물질에 의해 복합적으로 나타나고 있다. U.S. EPA는 Superfund 부지중 복합오염토양이 약 49%를 차지한다고 발표한 바 있으며, 특히 복합오염지역으로 제기되는 곳은 군사기지 내 차량 정비소, 철로 및 사격장과 고농도의 Zn, Pb, Fe, Cu 등이 포함된

폐유헬유의 유출로 오염된 부지 등이다(U.S. EPA, 1997; Wilkomirski et al., 2012).

대표적인 복합오염부지 중 철도 부지 내(역, 철로 부근) 토양의 유류오염은 중유의 사용에 기인하며, 중금속에 의해 복합적으로 오염된 양상이 나타나는 것으로 알려져 있다(DOEIP, 1995). 특히 철도분기구간에서 유헬유 계통의 유류에 의하여 토양오염 우려기준치를 초과하는 결과가 Oa and Lee(2009)의 연구에 의해 보고된 바 있다. 연료로 쓰이는 벙커 C유는 검은색의 점착성이 강한 물질로써 고분자량의 aliphatic hydrocarbons로 구성되어 있으며, 생분해가 어려운 polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs)를

\*Corresponding author : hankim@konkuk.ac.kr

Received : 2014. 3. 27 Reviewed : 2014. 4. 17 Accepted : 2014. 4. 20

Discussion until : 2014. 8. 31

5-25% 이상 함유하고 있다(Richmond et al., 2001; Speight and Arjoon, 2012). 또한 윤활유는 미네랄 오일로 분류되는 투명한 색상의 물질로써 기계류의 가동을 원활하게 하기 위해 사용된다. 이러한 유류 화합물은 높은 농도로 장기간 노출될 경우 신체기관 중 폐를 비롯한 장기에 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Richmond et al., 2001). 철로 주변의 중금속으로 오염된 토양에서는 연료의 연소, 트랙과 브레이크 및 화물에서 파생된 중금속들이  $Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$ 의 순으로 다량 검출되는 것으로 보고된 바 있다(DOEIP, 1995; Jian-Hua et al., 2009; Wilkomirski et al., 2012). 중금속 오염토양에서 다량 발견되는  $Zn(OH)_{2(s)}$ ,  $ZnCO_{3(s)}$ ,  $ZnS_{(s)}$  또는  $Zn(CN)_{2(s)}$ 의 형태로 침전물이 형성되는 특성이 있으며 중성이나 산성의 pH에서 용해성 화합물로 존재하여 지하수 환경에서 비교적 이동성이 높은 중금속 중 하나이다. 또한 Pb는 인체에 흡입되거나 노출되면 급성 및 만성중독으로 구토, 위경련, 빈혈, 위장장애 등의 현상이 나타나 가장 위험성 있는 중금속으로 손꼽힌다(Jeong, 2013). 토양 내 잔류하는 중금속은 분해되지 않고 토양 내에 축적되기 때문에 오염토양에 대한 환경의 질을 평가하는데 중요한 지표가 된다(Fifi et al., 2013).

오염토양으로부터 오염물질이 탈착되기 위해서는 다량의 활성화 에너지가 필요하기 때문에 초기 흡착이 이루어지는 시간에 비해 탈착의 경우 더욱 긴 기간이 필요하다(Strawn and Sparks, 2000). 따라서 오염물질이 토양에 장기간 흡착, 축적되고 이에 따라 지반환경에 독성, 위해성을 일으키는 오염토양은 적절한 정화공정을 이용하여 신속히 처리해야 한다(Lee and Oa, 2012). 기존 연구들에서는 단일 오염물질의 정화처리는 많이 다루어진 반면 복합오염물질을 정화하기 위한 연구는 상대적으로 크게 부족하다. 복합오염토양은 물리적 화학적 특성에 차이가 있어 다양한 정화공정을 적용해야 하며 이에 따라 효율과 경제성이 낮은 것으로 알려져 있다. 특히 병커 C유나 윤활유와 같이 비점이 높고(high-boiling point) 고분자량인 중질유(heavy petroleum oil, HPO)는 대표적 석유계화합물 오염물질인 휘발유, 등유, 경유에 비해 탈착이 어렵고 생분해율이 낮아 토양으로부터의 제거가 더욱 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 HPO로 오염된 토양은 열탈착 공정을 사용하여 정화하는 경우가 일반적이지만 수분 함량에 영향을 받으며 공정을 통해 생성된 대기오염 물질이 배출될 가능성이 있어 2차오염에 대한 제어를 고려해야 한다는 단점이 있다(NFESC, 1998). 한편, 복합오염토양을 정화하기 위해서는 오염원과 부지에 따라 지상

에서 처리할 수 있는 soil washing과 지중에서 오염토양을 처리할 수 있는 soil flushing 기술이 적용될 수 있다. 두 공정은 공통적으로 오염물질에 따라 세정용액을 선정하여 물리·화학적 반응 효과를 증대시킴으로써 토양 입자에 다양하게 결합된 오염물질을 탈착 및 분리 제거하는 기술이다(Mulligan et al., 2001; U.S. EPA, 2006). 또한 추출에 사용된 후 회수된 세정제는 추가 공정의 운전을 통해 재사용할 수 있기 때문에 비용이 절감되는 장점도 있다(Ahn et al., 2008; Dermont et al., 2007). 대표적인 세정제는 오염물질의 특성에 따라 계면활성제, co-solvent, 킬레이트제 유기산, 산화제 등이 있다. 계면활성제와 co-solvent로 사용되는 유기용매는 토양매질과의 계면장력을 감소시키고 유기물질의 용해성을 증가시킨다(Akpoveta et al., 2012; Lee et al., 2007). 킬레이트제는 액상에서 금속 킬레이트를 형성하며 금속 이온을 안정화 시킨다(Finzgar and Lestan, 2008). 또한 pH를 낮게 유지하여 중금속의 이동성을 높여 주는 유기산과 무기산도 많이 사용되고 있다(Violante et al., 2010).

세정제를 주입 할 경우 오염물질은 탈리되어 세정액의 용액상과 토양에 흡착된 형태로 잔류한 토양상으로 분리되는데, 이와 같이 two-phase 상태로 분리된 오염물질은 분배계수( $K_D$ )로 나타낼 수 있다(Diatta et al., 2003; Yaacob et al., 2008). 분배계수는 soil flushing에서 탈리된 오염물질의 mass transport를 모델링할 때 이송매개인자인 지연계수(retardation factor)를 도출하는 상수로 사용된다(Mackay et al., 1996). 또한 분배계수는 이송매개인자 중 타 인자에 비해 민감도가 크게 달라지기 때문에 오염물질과 세정제 사이의 기초 연구는 매우 중요하다(Mao and Ren, 2004). 기존의 연구에서는 유·무기 오염물질에 대하여 물과 토양 사이에서의 흡착에 따른 분배계수의 결정, 흡·탈착 반응에 따른 비가역적인 이력현상(hysteresis)을 고찰하는 연구가 다수 진행되었다(Arias et al., 2006; Camargo et al., 2007; Santana-Casiano and Gonzalez-Davila, 1992). 이러한 결과는 토양과 오염물질의 결합과 탈리 특성을 파악하는데 적절한 정보를 제공하지만 세정제를 사용하여 오염토양을 정화하는 soil washing/soil flushing 공정에서 오염물질의 거동을 예측하기에는 한계가 있다. 따라서 사용되는 세정제에 의한 오염물질의 탈착 특성의 고찰과 정량적 평가가 이루어져야 할 필요성이 있다.

본 연구에서는 철도부지 주변에서 흔히 검출되는 석유류화합물인 병커 C유, 윤활유와 중금속인 Zn과 Pb로 복합오염된 토양을 대상으로 하였으며, 이를 soil washing/

soil flushing 공정으로 정화하기 위하여 필요한 기초설계 및 운전인자인 세정효율과 탈착평형 특성을 고찰하였다. 계면활성제와 co-solvent인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 methanol, 그리고 널리 사용되어온 킬레이트제와 유기산인 ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA)와 citric acid를 세정제로 선정하여 사용하였다. 선정된 세정제를 이용하여 HPO와 Zn, Pb로 복합오염된 토양의 세정효율을 평가하고, 세정제 용액에서 복합오염물질의 등온탈착 평형 결과를 Freundlich와 Langmuir 모델에 적용하여 매개변수인자를 도출하였다. 이를 통해 soil washing/soil flushing 공정을 위한 기초설계 및 운전인자를 제공하는 것을 목표로 하였다.

## 2. 연구내용 및 실험재료

### 2.1. 실험 토양 및 재료

토양은 오염이력이 없는 충남 예산 아산의 숲 지역의 지표면 30-50 cm 깊이에서 채취하였다. 토양은 양질사토(sandy loam)이며 이화학적 특성은 Table 1에 제시하였다. 인공오염토양을 제조하기 위해 사용된 벙커 C유와 윤활유는 GS 칼텍스사의 제품을 사용하였고  $Zn(NO_3)_2$ 과  $Pb(NO_3)_2$ 은 Sigma-Aldrich(Saint Louis, USA)에서 구입하였다. 세정제로 선정한 SDS, methanol, EDTA, citric acid는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 오염물질을 추출하기 위해 사용된 hexane과 dichloromethane은 Sigma-Aldrich의 제품을 사용했고  $HNO_3$ 와 HCl은 Duksan(Siheung, Korea)에서 구매하였다. 벙커 C유와 윤활유의 표준용액은 비중을 잰 후 제조하여 사용했고 중금속을 분석하기 위한 Zn과 Pb의 표준용액은 Hatch(Loveland, USA)에서 구입한 후 희석하여 사용하였다.

### 2.2. 인공오염토양의 제조

실제 현장 오염토양은 토양 및 토양오염의 불균질성으로 인해 정화효율 평가에 불확실성이 크게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 이러한 불확실성을 최소화하기 위하여 인공오염 토양을 제조하여 실험에 사용하였다. HPO 오염토양을 제조하기 위해 hexane을 용매로 사용하여 벙커 C유와 윤활유를 2:1 (v/v)의 비율로 혼합한 HPO 표준용액을 제조하였다. HPO 표준용액과 토양을 1:9 (w/w)의 비율로 혼합하여 24시간 동안 진탕하여 HPO오염 seed 토양을 준비하였다. 1 L의 Milli-Q Water에 고농도로  $Zn(NO_3)_2$ 과  $Pb(NO_3)_2$ 을 첨가한 중금속 표준용액을 토양과 혼합하여 24시간 동안 진탕하였다. 이때 토양은 pH

**Table 1.** Properties of soil used to make artificially contaminated soil

Parameter	Value	
Soil texture	Sand (%)	76.84
	Silt (%)	15.08
	Clay (%)	8.08
pH	7.59	
Water content (%)	15.57	
Cation exchange capacity (CEC, meq/100 g)	7.70	
Organic matter (%)	3.33	
Bulk density ( $g/cm^3$ )	1.41	
Particle density ( $g/cm^3$ )	2.32	

5 이하의 산성 토양이 되므로 적당량의 0.1 M NaOH로 pH 6 이상으로 중화시킨 후 이를 중금속오염 seed 토양으로 준비하였다. 각 seed 토양 소량을 stainless steel 재질의 그릇에 담고 비오염토와 혼합(1:9, w/w)하여 진탕하였다. 균질하게 오염되었는가를 파악하기 위하여 오염토에서 무작위로 10개의 시료를 채취하여 농도를 측정 후 Student t-test를 수행한 결과 HPO, Zn, Pb로 오염시킨 각 오염토에서 *p* value가 0.05 이상으로 나타났고 모든 시료가 신뢰도 95% 범위 오차 내로 나타나 토양오염의 균질성은 상당수준으로 확보되었음을 확인하였다. 그 결과 인공오염토의 HPO, Zn, Pb 농도가 각각  $3781 \pm 134$  mg/kg(mean  $\pm$  standard deviation;  $n=10$ ),  $2731 \pm 212$  mg/kg,  $972 \pm 51$  mg/kg로 측정되었다.

### 2.3. 세정제를 이용한 복합오염토양의 세정효율

선정한 세정제 별 세정효율을 평가하기 위해 각 세정제의 농도범위를 SDS는 1, 2, 3, 4% (w/v), methanol은 10, 30, 50, 70, 90% (v/v), EDTA는 0.01, 0.05, 0.1 M, citric acid는 0.01, 0.05, 0.1 M로 설정하고 50 ml glass vial에 복합오염토양과 세정제를 1:5 (w/v)의 비율로 주입하여 200 rpm으로 24시간 진탕하였다. 진탕 후 시료를 원심분리기로 고액분리한 후 세정액에 탈리되어 포함된 HPO와 Zn, Pb를 정량하여 세정효율을 분석하였다.

### 2.4. 세정제에 의한 오염물질의 등온탈착평형 분석

HPO와 Zn, Pb의 탈착평형 특성을 분석하기 위하여 세정제별로 세정효율이 가장 좋은 농도를 탈착 용매의 세정제 농도로 결정하여 50 ml glass vial에 40 ml를 주입하고 오염토를 다양한 무게(0.5 - 6 g)로 투입하여 24시간 진탕하였다. 진탕 후 시료를 원심분리기로 고액분리한 후 세정액에 탈착된 오염물질의 농도를 식 (1)에 대입하여 토

양에 잔류하는 농도를 산정하였다. 산정된  $C_e$  및  $q_e$ 를 이용하여 Freundlich 모델 식 (2)와 Langmuir 모델 식 (3)에 적용한 후 등온탈착평형 모델에 관한 매개변수를 도출하였다. 동시에 식 (4), (5), (6)을 이용하여 Freundlich와 Langmuir 모델의 분배계수  $K_U$ ,  $K_L$ 을 도출하였다.

$$(C_{eDesorption\ equilibrium} - C_{oInitial}) \times V_{solution} = (q_{oInitial} - q_{eDesorption\ equilibrium}) \times m_{soil} \quad (1)$$

$C_o$  - 초기 상등액에 잔류하는 오염물의 농도(mg/L)  
 $C_e$  - 탈착평형 후 상등액에 탈리된 오염물의 농도(mg/L)  
 $q_o$  - 초기 토양에 흡착된 오염물의 농도(mg/g)  
 $q_e$  - 탈착평형 후 단위 질량의 토양에 흡착된 오염물질의 양(mg/g)  
 $V$  - 용액의 부피(mL),  $m$  - 토양의 무게(g)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

1/n - 흡착 민감도 변수(dimensionless)  
 $K_F$  - Freundlich 평형 변수( $mg^{1-1/n} L^{1/n} kg^{-1}$ )

$$q_e = \frac{Q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

$Q_{max}$  - 최대 흡착량에 관한 변수(mg/g)  
 $K$  - 흡착력과 관련된 변수(L/mg)

$$K_U = K_F / C_e^{(n-1)/n} \quad (4)$$

$$K_L = K_F^n / q_e^{n-1} \quad (5)$$

Freundlich 모델의 식 (2)를 Chen et al.(1999)이 제안한 새로운 통합탈착변수  $K_U$ (L/kg)를 적용하였다.  $K_U$ 는 Freundlich 모델을 적용한 그래프 내 결과값을 접선으로 모사하였을 때 기울기를 의미하는 것으로, 선형 흡착 모델의 분배계수( $K_D$ )와 같은 의미로 사용할 수 있다. 즉,  $K_U$ 는  $K_D$ 와 같은 단위를 가지게 되며, 상기에 제시된 식 (4), (5) 중 어느 것을 적용해도 도출할 수 있다(Coles and Yong, 2006).

또한 식 (3)에서  $q_e/C_e$ 는 Langmuir 분배계수  $K_L$ (L/kg)로 표기하여 사용하였다(Diatta et al., 2003).

$$K_L = K(Q_{max} - q_e) \quad (6)$$

### 2.5. 분석 방법

HPO는 토양시료 2 g을 시료가 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣은 후 methanol과 dichloro-

methane 용액을 1:2 (v/v)로 20 mL 넣고 혼합하였다. 120 rpm으로 충분히 교반한 뒤 초음파(50 Hz)를 이용하여 3시간 동안 추출하였다. 추출한 상등액을 PTFE 0.45  $\mu$ m filter(Whatman, USA)로 걸러 준 뒤 vial에 넣고 gas chromatography(GC, 7890 series, Agilent, USA)로 분석하였다. GC의 컬럼은 DB-5(Agilent, USA)를 사용했고, 운반기체  $N_2$ 로 초기 온도 45°C로 1분간 유지하고 승온속도 8°C/min, 최종 300°C로 운전하였다. 중금속으로 오염된 토양의 추출은 1 mL 물로 적신 토양 3 g과 HCl 21 mL +  $HNO_3$  7 mL + 0.5 M  $HNO_3$ 를 넣고 2시간 동안 정치하였다. 그리고 항온수조에서 80°C 가온 분해 2시간 후 냉각시켰다. 0.5 M  $HNO_3$  10 mL로 현탁액을 침전시킨 후 100 mL 플라스크에 여과지(NO. 40, Whatman)로 여과하고 0.5 M  $HNO_3$ 로 세척하였다. 충분히 물을 채운 후 10배 희석하여 0.2  $\mu$ m filter(Acrodisc, USA)로 여과한 중금속 전처리 용액을 inductively coupled plasma(ICP, 6000 series, Thermo, USA)로 분석하였다. HPO의 정성 분석을 위해 GC 분석 시 사용했던 HPO 표준용액을 U.S. EPA(1996)에서 제시한 방법을 참조하여 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, iS10, Thermo, USA)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HPO의 정성 분석

HPO의 표준용액을 GC로 분석한 결과 전형적인 alkane 류에 해당되는 saturated hydrocarbon peak( $C_8$ - $C_{40}$ )들이 검출되었다(Fig. 1). 특히 윤활유의 GC 크로마토그램 형상을 살펴보면 벵커 C유에 비해 baseline이 솟아 오른 산 모양의 넓은 peak가 대부분을 차지하는 것을 확인할 수 있었다. 흔히 unresolved complex mixture(UCM)이라 명칭하는(Dahlmann, 2003) 이 피크는 윤활유에서 보다 높고 폭이 좁게 나타났다. 나타난 UCM은 생물 분해에 저항하는 특성을 가지고 토양 내에서 수십 년간 지속되어 잔류할 수 있어 신속히 저감해야 하는 오염물로 보고된 바 있다(Scarlett et al., 2007). 본 연구의 HPO 표준용액을 GC로 분석한 결과는 대체로  $C_{12}$ - $C_{38}$  사이에서 UCM이 유사하게 나타났으며, 이러한 분리되지 않은 고분자 탄화수소 추정 물질은 분석이 어렵고 정량에 포함시켜야 할지 여부가 불분명하게 된다(Frysiner et al., 2003).

따라서 고분자 탄화수소 추정 물질의 정성 분석을 위해 GC 분석과 동일하게 사용된 표준용액을 FT-IR로 functional group을 확인한 결과(Fig. 2) C-H stretching

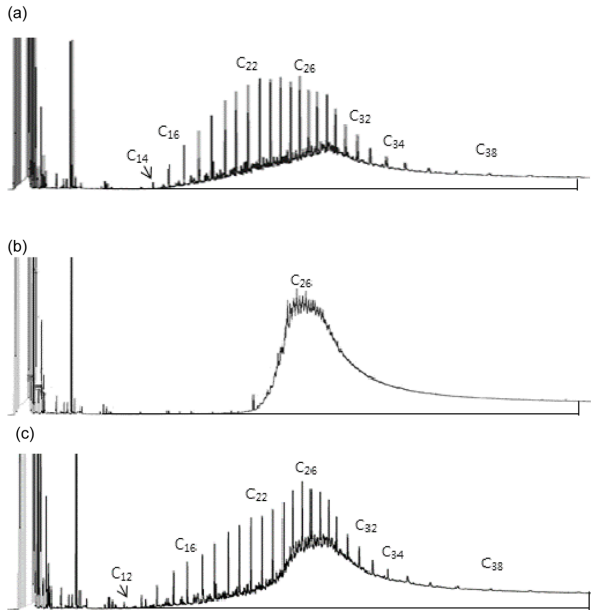


Fig. 1. GC analyses of (a) bunker C oil (752 mg/L), (b) lubricant (668 mg/L), and (c) mixture of bunker C oil and lubricant (2 : 1, v/v, 756 mg/L).

에 해당하는 3000-2800 cm<sup>-1</sup>에서 주로 response가 나타났다. 뚜렷하게 나타난 2966 cm<sup>-1</sup>, 2936 cm<sup>-1</sup>, 2876 cm<sup>-1</sup>의 피크는 methyl, methylene에 해당하는 유류의 주 구성물질인 대표적인 지방족 탄화수소로 분석되었다. Response가 나타난 3000-2800 cm<sup>-1</sup>의 peak의 면적을 바탕으로 해서 표준용액 검량선을 평가한 결과, peak의 면적과 HPO 표준용액의 농도가 선형관계임을( $r^2 = 0.99$ ) 확인하였다. 병커 C유와 윤활유에서도 3000-2800 cm<sup>-1</sup> 사이에서 peak가 나타났으며(data not present), peak의 면적과 각 오염물질의 농도를 중심으로 검량선을 평가한 결과 선형으로 나타나( $r^2 = 0.99$ ) FT-IR로 분석하여 평가한 HPO 표준용액의 검량선의 특징과 일치하고 있음을 확인하였다. 또한 FT-IR functional group의 분석 시 HPO 표준용액에서 지방족 탄화수소와 소량의 단일치환 방향족 탄화수소가 확인되었다. 정확한 유류의 특성을 확인하기 위해 윤활유를 단일 분석하였을 때 지방족 탄화수소만 존재하였고 병커 C유를 첨가하였을 때는 단일 치환 방향족 탄화수소와 지방족 탄화수소가 동시에 분석되었다. 이는 원유에서 병커 C유를 제조할 때 증류 정제 과정에서 일부 물질이 방향족 탄화수소로 변환되는 특징에 따라 미량이나마 방향족 탄화수소의 생성에 기인하는 것으로 판단된다. 이에 비해 윤활유는 오일 정제 과정 중의 방향족 화합물 제거 공정을 통해 제조되기 때문에 방향족 화합물은 존재하지 않는 것으로 확인되었다(Dahlmann, 2003).

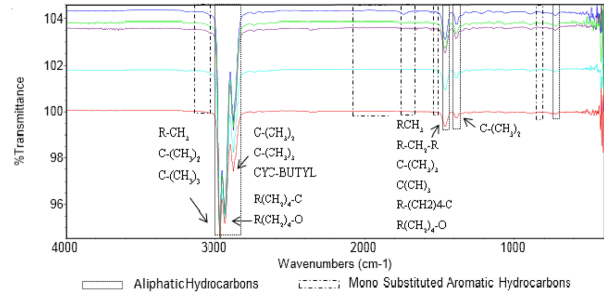


Fig. 2. FT-IR analyses of bunker C and lubricant oils.

HPO 표준용액을 GC로 분석하였을 때(Fig. 1) baseline을 포함한 peak의 면적과 농도는 FT-IR의 검량선을 분석했을 때와 마찬가지로  $r^2 = 0.99$ 라는 높은 선형관계 상관도가 도출됐다. 이 결과는 GC 분석에서 뚜렷하게 나타나는 peak는 alkane류를 나타내고 산 모양의 baseline peak는 분리되지 않은 paraffin 계열과 소량의 naphthenes(cycloalkane)과 같은 고분자량 탄화수소화합물을 나타내는 것을 의미한다. 따라서 정량분석에서도 이러한 FT-IR peak의 크기와 GC분석 시 나타난 산 모양의 baseline의 총량을 포함하여 분석 할 수 있음을 제시한다. 결론적으로 본 연구에 사용된 HPO는 UCM이 포함하는 C<sub>12</sub>-C<sub>38</sub> 사이의 저휘발성 유류탄화수소와 미량의 방향족 화합물 그리고 다량의 지방족 탄화수소로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 세정제를 이용한 복합오염토양의 세정효율 결과

복합오염토양으로부터 오염물질을 제거하기 위해 사용된 세정제에 의한 세정효율 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 복합오염물질 중 HPO의 제거에서 3% SDS와 4% SDS가 56%, 59%의 제거율을 보여 타 세정제에 비해 뚜렷하게 높은 세정효율을 나타내었다. 3% SDS와 4% SDS의 세정효율을 비교하였을 때 그 차이가 통계적으로 유의하게 나타나지 않아( $p > 0.05$ ) 경제성과 효율성을 고려한다면 3% SDS가 HPO를 제거하기 위한 가장 우수한 세정제로 판단된다. 한편 EDTA와 citric acid에 의한 HPO의 세정효율은 대조군(water)과 차이가 거의 없는 정도로 낮게 나타났다. Subramaniam et al.(2004)은 EDTA, citric acid가 리간드의 종류, 특성에 따라 킬레이트 작용을 통해 PAHs를 탈착 시킬 수 있다고 보고 한 바 있다. 대체적으로 병커 C유에 PAHs는 5-25% 내 함유되어 있다고 알려져져 미량이나마 탈착을 유도하는데 효과를 보일 것으로 예상하였다. 그러나 대조군(water)과 비교하여 볼 때 세정효과가 거의 없는 것으로 나타났고 본 연구에서 사용된 HPO는 고분자 alkane류 탄화수소물질이 주성분이므로 뚜

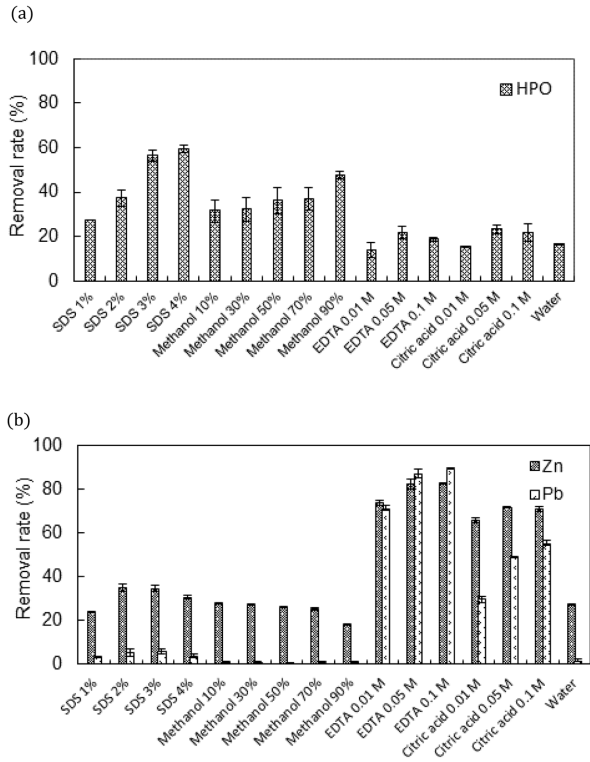


Fig. 3. Soil washing efficiency for (a) HPO and (b) Zn and Pb.

러한 킬레이트 작용이 이루어졌다고 보기 어려운 것으로 판단된다.

한편 복합오염물질 중 중금속의 세정효율에서는 EDTA가 세정제로 사용되었을 때 EDTA의 농도가 높아짐에 따라 EDTA-Zn, EDTA-Pb와 같은 착화합물이 생성되어 많은 양의 중금속이 용출되었다. 0.1 M의 EDTA에 의해 Zn 82.66%, Pb 89.69%가 제거되었다. 그 다음으로 효율이 좋은 세정제는 0.1 M citric acid로써, Zn 71.1%, Pb 55.47%가 제거되었다. Citric acid는 EDTA의 중금속 세정효율보다는 다소 낮게 나타났으나 토양 내 잔류하여 독성이 있다고 알려진 EDTA에 비해 자연생태계에서 토양과 미생물에 의해 분해될 수 있으므로 친환경적인 세정제로 적용될 수 있다(Ousmanova and Parker, 2007). 0.1 M과 0.05 M의 citric acid에 의한 세정효율의 차이는 통계학적인 분석으로 유의하게 나타나지 않아( $p > 0.05$ ) 0.05 M citric acid이 최적의 농도로 결정되었다. 반면에 SDS는 친수성의 head 부분의 음이온이 반대 이온인 중금속과의 복합체를 형성할 수 있다고 알려졌으나(Shariff and Esmail, 2012) 대조군(water)과 SDS의 세정효율을 비교하였을 때 큰 차이를 보이지 않았으며, 이는 Kim and Namkoong(1992)의 연구 결과와 일치한다. 따라서 중금속을 제거하기 위해서는 SDS를 단독으로 사용하는

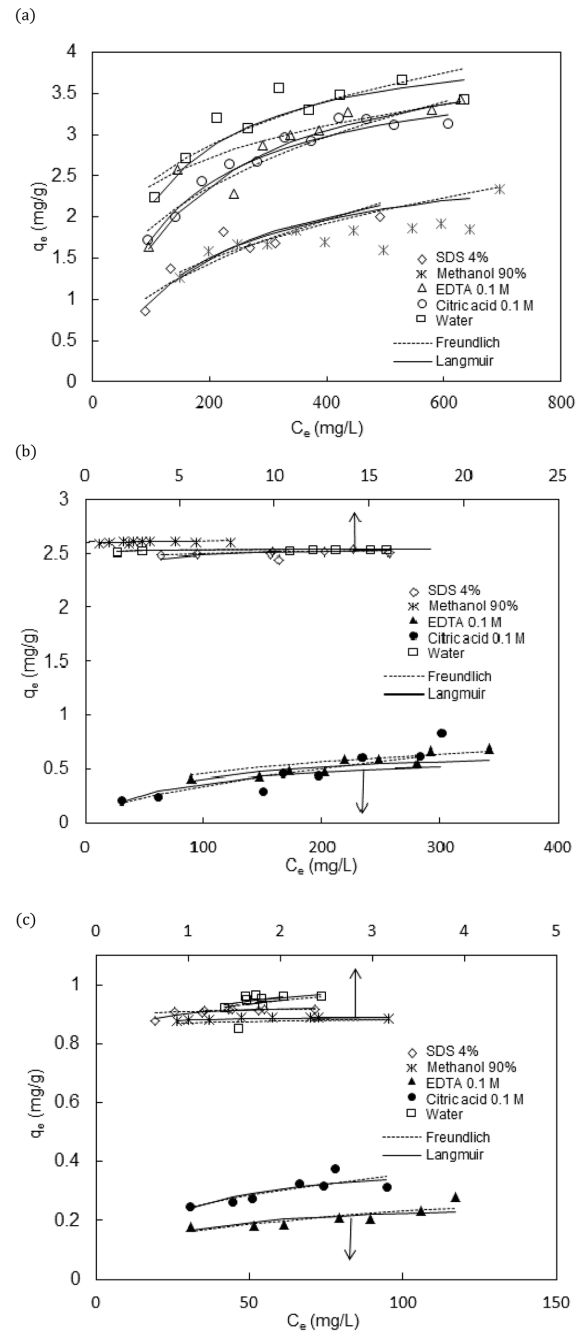


Fig. 4. Desorption isotherms of (a) HPO, (b) Zn, and (c) Pb.

것 보다 타 세정제와 혼합하여 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

3.3. 세정제에 의한 오염물질의 등온탈착평형 분석 결과  
오염물질의 탈착 특성을 분석하기 위해 Freundlich와 Langmuir 모델을 적용하여 등온탈착평형 모델의 매개변수인자를 산출하였다(Fig. 4, Table 2). 산출된 Freundlich

**Table 2.** Desorption isotherm parameters

Freundlich model		1/n	$K_F$	$K_U$ range	$r^2$
HPO	SDS	0.45	133	10.2-4.4	0.68
	Methanol	0.36	211	11.8-2.2	0.95
	EDTA	0.34	384	24.4-5.4	0.83
	Citric acid	0.33	403	19.6-5.6	0.93
	Water	0.24	791	23.2-6	0.79
Zn	SDS	0.018	2416	617-142	0.87
	Methanol	0.005	2588	3464-493	0.82
	EDTA	0.3	113	5.4-2	0.82
	Citric acid	0.55	27.08	7.1-2.2	0.82
	Water	0.004	2454	1458-136	0.9
Pb	SDS	0.011	909	1415-387	0.61
	Methanol	0.012	870	992-363	0.94
	EDTA	0.3	57.59	4.7-1.7	0.72
	Citric acid	0.31	84	8-3.7	0.71
	Water	0.07	903	601-394	0.68
Langmuir model		$Q_{max}$	$K$	$K_L$ range	$r^2$
HPO	SDS	3.07	0.004	11.2-4.4	0.74
	Methanol	2.87	0.005	8.8-2.8	0.95
	EDTA	4.13	0.007	16.7-5.4	0.86
	Citric acid	3.9	0.008	17-6.1	0.98
	Water	4.23	0.01	20.5-8.2	0.92
Zn	SDS	2.55	6.27	611-177	0.61
	Methanol	2.61	141	3468-493	0.86
	EDTA	0.69	0.01	4.5-1.7	0.72
	Citric acid	0.64	0.014	6.4-1.7	0.73
	Water	2.54	53.09	1492-139	0.98
Pb	SDS	0.93	27.96	1387-388	0.81
	Methanol	0.89	69.91	1004-367	0.7
	EDTA	0.26	0.05	5.3-1.9	0.6
	Citric acid	0.42	0.044	7.9-3.6	0.75
	Water	1.02	7.37	608-397	0.76

모델의 흡착 민감도 변수인 1/n은 그래프의 곡선 형태에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Zn을 세정하기 위해 사용된 0.1 M citric acid의 1/n은 0.55로 산출되어 Oh et al.(2000)의 연구에 따라 0.5-0.9에 해당하는 L-type로 비교적 강한 흡착이 지배하고 있음을 확인하였다. 그 밖에 HPO와 Zn, Pb의 탈착평형그래프에서 1/n은 L-type의 극단적인 형태이며 H-type의 특징인 0.5 이하의 값으로 나타났다.

탈착평형 분석에서 HPO의 경우 4% SDS와 90% methanol을 사용하였을 때 넓은  $C_e$  범위에 걸쳐  $q_e$ 가 타 세정제와 비교하여 상대적으로 낮은 값으로 나타났다. 이는 4% SDS와 90% methanol의 뛰어난 계면활성능력과

용해능력에 따라 오염물질을 토양으로부터 효과적으로 탈착시킬 수 있음을 나타내는 것이다. 반면에 0.1 M EDTA와 0.1 M citric acid는 HPO의 탈착평형에서 대조군(water)보다 다소 낮은  $q_e$ 를 보였으나 그 차이가 미미하여 전반적으로 탈착력이 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 세정제의 Freundlich 모델의 평형에 관한 매개변수인  $K_F$ 와, Langmuir 모델의 최대 흡착량에 관한 매개변수인  $Q_{max}$ 를 통해서도 파악할 수 있다. HPO의  $K_F$ 와  $Q_{max}$ 는 4% SDS와 90% methanol을 사용 하였을 때 낮게 도출되어 타 세정제 보다 탈착에 유리했음을 알 수 있다. 한편 HPO에서 0.1 M EDTA, 0.1 M citric acid, water의  $K_F$ 와  $Q_{max}$ 는 상대적으로 높은 값으로 분석되어 탈착에 효과가 뛰어나지 않은 것으로 나타났다. Zn과 Pb의 경우에는 0.1 M EDTA와 0.1 M citric acid가 타세정제에 비하여  $C_e$  전 범위에 걸쳐 뚜렷하게 낮은  $q_e$ 값을 보였다. 각 세정제의 탈착평형 분석으로부터 도출된  $K_F$ 와  $Q_{max}$ 를 비교했을 때 Zn, Pb에서 0.1 M EDTA와 0.1 M citric acid를 사용하였을 때 상대적으로 낮은  $K_F$ 와  $Q_{max}$ 가 도출되어 중금속 Zn, Pb에 대해 높은 탈착능이 나타났음을 확인할 수 있었다.

이러한 등온탈착평형의 매개변수인자인 1/n,  $K_F$ ,  $Q_{max}$ ,  $K$ 는 상기 서술한 바와 같이 비선형그래프에서 탈착을 해석하는데 유용하게 사용된다. 그러나 인자마다 다른 1/n,  $K_F$ ,  $Q_{max}$ ,  $K$ 의 값으로 인해 정량화하여 상대적으로 비교 하려는 경우 어려움이 따른다. 또한 분배계수  $K_D$ 는 주로 낮은 농도범위에서 오염물질의 흡탈착이 선형으로 나타날 때 적용할 수 있는데 농도의 범위가 넓어짐에 따라 비선형적 그래프의 형태로 나타나는 경우가 흔하기 때문에 적용하는데 한계가 따른다. 따라서 비선형적 그래프에서 사용되는 Freundlich, Langmuir 모델에 적용하여 분배계수를 나타내기 위해 Chen et al.(1999)와 Diatta et al.(2003)이 제안한  $K_U$ ,  $K_L$ 을 본 연구에서 도출된 등온탈착 평형에 관한 매개변수에 적용하여 Table 2에 제시하였다. Freundlich와 Langmuir 모델로부터 산출된  $K_U$ ,  $K_L$ 을 보면(Fig. 5) 전체적으로  $K_U$ ,  $K_L$ 은 초반부에 급격한 감소가 이루어지다가  $C_e$ 의 변화에 따라 일정한 값으로 수렴함을 알 수 있다. 따라서 HPO에서 높은 탈착 효율을 보였던 4% SDS와 90% methanol의 경우는  $C_e=600$  mg/L 이상에서 일정한 값으로 수렴한  $K_U$ ,  $K_L$ 을 최대 탈착 능력을 나타내는 세정제의 탈착평형 분배계수로 적용할 수 있다. 마찬가지로 Zn과 Pb에서 높은 탈착 효율을 보인 0.1 M EDTA과 0.1 M citric acid의 경우는 각  $C_e=300$  mg/L과  $C_e=100$  mg/L 이상에서  $K_U$ ,  $K_L$ 을 최대 탈착 능

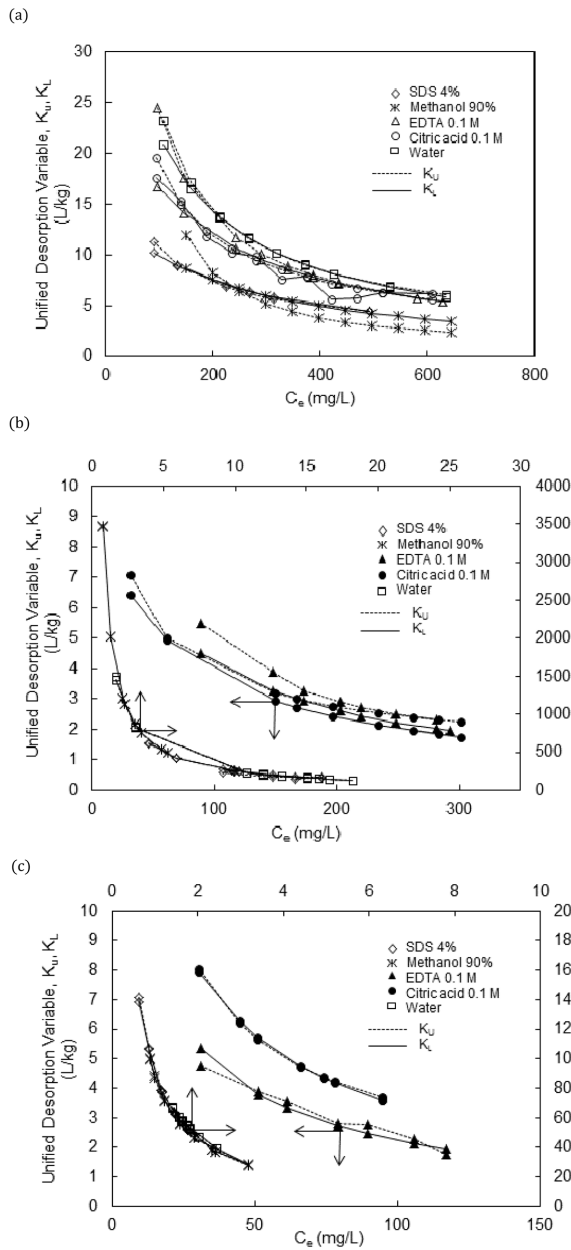


Fig. 5. Determination of  $K_U$  and  $K_L$  for (a) HPO, (b) Zn, and (c) Pb.

력을 나타내는 세정제의 탈착평형 분배계수로 사용할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 군사기지, 철로 및 사격장의 토양에서 흔히 발견되는 주요 오염물질인 HPO(병커 C유, 윤활유)와, 중금속(Zn, Pb)의 복합오염물질을 제거하기 위해 세정효율과 탈착 특성을 분석하였다. 세정효율 평가를 수행한 결

과 HPO에서 3% SDS가 56%의 제거율을 보였고, Zn, Pb에서 0.05 M citric acid가 71%, 49%의 제거율을 나타내어 경제성과 효율성을 고려하였을 때 이러한 농도들이 가장 바람직한 것으로 판단되었다. HPO와 Zn, Pb는 서로 다른 특성으로 인해 제거하는 기작이 달라 단일 세정제로 복합오염된 토양을 동시에 정화하는데 한계가 있으므로 SDS와 citric acid를 연속적 또는 혼합하여 적용하면 토양과 복합오염물질 간의 탈리효율이 증대될 수 있을 것으로 판단된다. 오염물질의 최대 탈착 특성을 파악하기 위해 Freundlich와 Langmuir 모델로부터 산출된 등온탈착평형의 매개변수를 분석한 결과 HPO에서 SDS와 methanol의, Zn, Pb에서 EDTA와 citric acid의  $Q_{max}$ 와  $K_F$ 가 타세정제에 비해 상대적으로 낮은 값을 보여 높은 탈착능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 도출된 등온탈착평형의 매개변수 인자를 적용하여 Freundlich과 Langmuir의 분배계수를  $K_U$ ,  $K_L$ 로 나타냈을 때  $C_e$ 의 변화에 따라  $K_U$ ,  $K_L$ 은 일정한 값으로 수렴하였다. 따라서 HPO에서 4% SDS와 90% methanol은  $C_e = 600$  mg/L 이상에서, Zn과 Pb는 0.1 M EDTA와 0.1 M citric acid가 각  $C_e = 300$  mg/L과  $C_e = 100$  mg/L 이상에서  $K_U$ ,  $K_L$ 이 일정한 값으로 수렴되었다. 이와 같이 결정된  $K_U$ ,  $K_L$ 은 최대 탈착 능력을 나타내는 세정제의 탈착평형 분배계수로써 사용될 수 있다. 이러한 결과는 복합오염토양의 정화를 위해 사용하는 세정제에 따른 세정효율과 오염물질의 탈착 특성, 그리고 이를 바탕으로 한 soil washing/soil flushing공정을 위한 기초설계 및 운전인자 제공에 기여할 것으로 판단된다.

#### 사 사

이 논문은 국토해양부의 U-City 석·박사과정 지원사업과 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(The GAIA Project, 2012000550002/2012000550008)”의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

Ahn, C.K., Woo, S.H., and Park, J.M., 2008, Process evaluation of soil washing including surfactant recovery by mathematical simulation, *J. Soil Groundw. Environ.*, **13**, 32-42.  
 Akpoveta, V.O., Osakwe, S., Egharevba, F., Medjor, W.O., Asia, I.O., and Ize-Iyamu, O.K., 2012, Surfactant enhanced soil washing technique and its kinetics on the remediation of crude oil contaminated soil, *Pac. J. Sci. Technol.*, **13**, 443-456.



- Arias, M., Perez-Novo, C., Lopez, E., and Soto, B., 2006, Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils, *Geoderma*, **133**, 151-159.
- Camargo, I.M.C., Hiromoto, G., and Flues, M., 2007, Heavy metal partition in acid soils contaminated by coal power plant, *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**, 831-837.
- Chen, Z., Xing, B., and McGill, W.B., 1999, A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich isotherm, *J. Environ. Qual.*, **28**, 1422-1428.
- Coles, C.A. and Yong, R.N., 2006, Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments, *Eng. Geol.*, **85**, 19-25.
- Dahlmann, G., 2003, Characteristic Features of Different oil Types in Oil Spill Identification, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg and Rostock, Germany, 10-27 p.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2007, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.
- Diatta, J.B., Kocalkowski, W.Z., and Grzebisz, W., 2003, Lead and zinc partition coefficients of selected soils evaluated by Langmuir, Freundlich, and linear isotherms, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **34**, 2419-2439.
- DOEIP, 1995, Railway Land, Department of the Environment Industry Profile, Ruislip, UK, 11-12 p.
- Fifi, U., Winiarski, T., and Emmanuel, E., 2013, Assessing the mobility of lead, copper and cadmium in a calcareous soil of Port-au-Prince, Haiti, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **10**, 5830-5843.
- Finzgar, N. and Lestan, D., 2008, The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution, *Chemosphere*, **73**, 1484-1491.
- Fryzinger, G.S., Gaines, R.B., Xu, L., and Reddy, C.M., 2003, Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1653-1662.
- Jeong, T.H., 2013, Stabilization of heavy metal in abandoned metal mine soil by soluble phosphate and steel slag, *Master's Thesis*, Konkuk University, Seoul, Korea, p. 21-23.
- Jian-Hua, M., Chun-jie, C., Jian, L., and Bo, S., 2009, Heavy metal pollution in soils on railroad side of Zhengzhou-putian section of Longxi-Haizhou railroad, China, *Pedosphere*, **19**, 121-128.
- Kim, J.D. and Namkoong, W., 1992, Comparison of leaching tests for solidified hazardous wastes, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **9**, 261-270.
- Lee, L.S., Zhai, X., and Lee, J., 2007, INDOT guidance document for in-situ soil flushing, *JTRP Technical Reports*, Purdue University, West Lafayette, Indiana, p. 8-16.
- Lee, Y.H. and Oa, S.W., 2012, Desorption kinetics and removal characteristics of Pb-contaminated soil by the soil washing method: mixing ratios and particle sizes, *Environ. Eng. Res.*, **17**, 145-150.
- Mackay, A.A., Chin, Y., Macfarlane, J.K., and Gschwend, P.M., 1996, Laboratory assessment of BTEX soil flushing, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3223-3231.
- Mao, M. and Ren, L., 2004, Simulating nonequilibrium transport of atrazine through saturated soil, *Ground water*, **42**, 500-508.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Eng. Geol.*, **60**, 371-380.
- NFESC, 1998, Application guide for thermal desorption systems, *Technical Report*, Naval Facilities Engineering Services Center, Port Hueneme, California, p. B.4.4-C.2.3.
- Oa, S.W. and Lee, T.G., 2009, Investigation of soil pollution status for railroad depot, *J. Korean Soc. Railw.*, **12**, 788-792.
- Oh, S.S., Hyun, H.N., and Moon, D.K., 2000, Adsorption coefficients of eight pesticides for citrus orchard soil with different soil organic matter, *Korean J. Environ. Agric.*, **19**, 6-12.
- Ousmanova, D. and Parker, W., 2007, Fungal generation of organic acids for removal of lead from contaminated soil, *Water Air Soil Pollut.*, **179**, 365-380.
- Richmond, S.A., Lindstrom, J.E., and Braddock, J.F., 2001, Effects of chitin on microbial emulsification, mineralization potential, and toxicity of bunker C fuel oil, *Mar. Pollut. Bull.*, **42**, 773-779.
- Santana-Casiano, J.M. and Gonzalez-Davila, M., 1992, Characterization of the sorption and desorption of lindane to chitin in seawater using reversible and resistant components, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 90-95.
- Scarlett, A., Galloway, T.S., and Rowland, S.J., 2007, Chronic toxicity of unresolved complex mixtures (UCM) of hydrocarbons in marine sediments, *J. Soils Sediments*, **7**, 200-206.
- Shariff, R.M. and Esmail, L.S., 2012, Adsorption-desorption for some heavy metals in the presence of surfactant on six agricultural soils, *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.*, **12**, 536-552.
- Speight, J.G. and Arjoon, K., 2012, Bioremediation of petroleum and petroleum products, Wiley & Sons and Scrivener Publishing, Hoboken and Salem, USA, 97 p.
- Strawn, D.G. and Sparks, D.L., 2000, Effects of Soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 144-156.
- Subramaniam, K., Stepp, C., Pignatello, J.J., Smets, B., and Grasso, D., 2004, Enhancement of polynuclear aromatic hydro-

carbon desorption by complexing agents in weathered soil, *Environ. Eng. Sci.*, **21**, 515-523.

U.S. EPA, 1996, Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons by Infrared Spectrophotometry, EPA Method 8440, U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. EPA, 1997, Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soil, EPA Method 68-W5-0055, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA, 2 p.

U.S. EPA, 2006, In-situ treatment technologies for contaminated soil, EPA Method 542-F-06-013, *Engineering Forum Issue Paper*, Solid Waste and Emergency Response, p. 12-13.

Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., and Pigna, M., 2010, Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments, *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, **10**, 268-292.

Wilkomirski, B., Halina, G., Wojcikowska, B.S., Staszewski, T., and Malawska, M., 2012, Railway tracks-habitat conditions, contamination, floristic settlement-a review, *Environ. Nat. Resour. Res.*, **2**, 86-95.

Yaacob, W.Z.W., Samsudin, A.R., and Kong, T.B., 2008, The sorption distribution coefficient of lead and copper on the selected soil samples from Selangor, *Geol. Soc. Malays. Bull.*, **54**, 21-25.