

## 생물반응기를 이용한 PAH 인공오염토양의 처리

우승한<sup>1</sup>, 박종문<sup>1</sup>, 장원용<sup>2</sup>, 이광표<sup>2</sup>

<sup>1</sup>포항공대 환경공학부, 화학공학과

<sup>2</sup>삼성물산(주) 건설부문 기술연구소

### 1. 서론

산업혁명 이후 세계각국은 산업화를 통한 발전에 가장 큰 역점을 두고 지구상의 다양한 자원을 단기간에 소모시켜 왔다. 그 결과 겉보기 발전지수는 급속도로 증가하였으나 산업체의 오염물질 배출량 급증, 화석연료의 사용량 증가, 무리한 개발계획에 따른 자연파괴 등 심각한 후유증에 시달리고 있다. 특히 인간생활의 근간이 될 수 있는 토양의 오염은 노출속도가 느리고 전달경로가 복잡하여 오랜 기간 방치되어 왔던 것이 사실이다. 그러나 현재에 이르러서는 유류 선박사고에 따른 해양 및 연안오염, 주유소 저장탱크, 폐기물 매립지, 송유관 주변, 공장지역 등의 오염문제가 심각하게 대두되고 있어 이들 오염지역의 복원이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선진국에서는 이러한 오염지역 복원사업이 오래 전부터 진행되고 있는데 여기에 동원되는 기술은 화학적 기술, 생물학적 기술, 소각 기술, 안정화 기술 등 가능한 모든 기술이 시도되어 왔으며 현재 새로운 기술들이 활발하게 연구되고 있는 중이다. 이러한 기술 중에서도 생물학적 복원기술이 경제적이면서도 환경친화적인 점이 부각되어 그 적용범위가 점차 확대되고 있는 추세이다. 현재 생물학적 복원기술은 landfarming, composting, bioventing과 같은 다양한 기술들이 개발 적용되고 있는데 특히 bioreactor 기술이 유해물질의 분해속도가 가장 빠른 것으로 알려지고 있다.

그러나, slurry phase를 이용하는 기존의 bioreactor system은 다량의 물을 사용하여야 하며 sand와 같이 부유하기 곤란한 토양은 적용하기 어려워 이의 경우 따로 세척 및 폐수처리 공정을 추가하는 번거로움이 있었다. 또한 slurry bioreactor를 장기간 또는 큰 규모로 운전할 경우 shaft 및 impeller의 수명단축이 심각한 문제점으로 대두되고 있다. 이를 극복하기 위해 bioreactor의 설계분야에 많은 연구가 이루어지고 있는데, 마모현상을 줄인 impeller 설계, 토양함량을 70%까지 증가시키면서도 혼합이 원활한 impeller의 설계, 토양함량을 증가시키기 위해 settler형태의 bioreactor사용, 두 개 이상의 impeller 사용, drum bioreactor의 설계 등이 보고되고 있다.

본 연구에서 대상으로 삼은 오염물질인 PAH는 2개 이상의 벤젠 고리로 이루어져 있는데 암 또는 돌연변이를 유발하는 등의 유해성이 있는 것으로 알려져 있다. PAH는 유기물이 탈 때 언제든지 형성될 수 있는 물질로서 석탄 건류공정, 화력 발전소, 제철공정, 타이어, 아스팔트 생산공정, 석유 정제공정, 쓰레기 소각공정 등에서 흔히 배출되고 있다. 이러한 PAH는 물에 대한 용해도가 매우 낮고 토양에 대한 흡착력이 높아 자연상태에서는 장기간 토양에 잔존하게 되며 주로 그러나 천천히 미생물에 의해 축적 또는 분해된다.

본 연구에서는 PAH로 오염된 토양을 처리하는 데 있어 drum bioreactor를 이용하는 공정을 개발하는 것을 궁극적인 목표로 하고 있으며 이때 적절한 물의 양을 첨가하고 또한 적절한 혼합방법을 도입함으로써 sand를 포함하는 토양을 분리없이 한 번에 처리할 수 있는 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법 및 장치

### 미생물 균주

본고 야산 및 철도건설목 토양으로부터 PAH(phenanthrene, pyrene, anthracene, fluorene)만을 탄소원으로 함유한 선택배지를 사용하여 PAH 분해균주를 분리하였다. 이들은 혼합균주로서 phenanthrene 100ppm의 액체배지에서 6개월 동안 4주에 한 번씩 계대배양하였다. 이들을 nutrient broth에서 대량배양하여 동결건조시켜 보관하였다. 이 균주를 MSM 배지(Modified Evans' salt medium)에서 4일간 배양하여 모든 실험의 접종균주로 사용하였다.

### 오염토양 제조

본고 운동장에서 채취한 토양 (S2 soil) 약 100kg을 일주일 간 자연 건조시킨 후 2mm 이상은 배제하고 실온에서 보관하여 사용하였다. 토양의 입자크기는 sieve method에 의하여, 토성은 hydrometer method에 의해 분석하였으며 유기물 함량, pH, particle density, bulk density, water saturation level, 중금속 함량을 조사하였다. 이 토양에 선정된 PAH를 용해시킨 methylene chloride 용매 적정량을 인위적으로 오염시키고 용매를 휘발시킨 후 사용하였다.

### 토양크기별 phenanthrene 분배 실험

Soil S2와 Soil R 각각 50g에 phenanthrene을 1000ppm으로 흡착시킨 후 hydrometer method를 수행하였다. 이때 sand, silt, clay로 분리되는 시점에서 soil의 함량과 phenanthrene의 농도를 분석하였다.

### 물의 양 및 회전속도의 영향

수평식 drum bioreactor(12.6L)에 PAH로 오염시킨 토양 5kg을 주입한 후 미생물과 영양분을 적정량 공급하고 미생물 균체량이 크게 변화하지 않는 구간에서 물의 양을 20, 30, 40% w/totw로 증가시키면서 각각에 대해 회전속도를 0, 1, 3, 6, 12rpm으로 변화시켜 CO<sub>2</sub> 발생량을 시간에 따라 측정하였다. 이때 CO<sub>2</sub>의 양은 반응기 headspace의 공기를 50mL씩 채취한 후 0.02M KOH 5mL에 용해시키고 이를 TOC-5000A (Shimadzu Co. Japan)를 이용하여 분석하였다.

### Drum Bioreactor 운전

Drum Bioreactor(12.6L)는 그림 1에서 보는 바와 같으며 기존의 수평식 drum bioreactor와는 달리 16° 기울인 형태로 concrete mixer를 축소시킨 반응기이다. 이 반응기에 MSM 1L,

phenanthrene, fluorene, anthracene, pyrene 각각 100mg/kg dry soil 씩 오염시킨 S2 soil 4kg, 접종량 108/g dry soil, 물함량 57% w/totw를 주입하였다. 이때 air 1.2 L/min으로 공급하고 3rpm, 30°C로 유지하여 처리하였다. 반응시간이 경과함에 따라 sediment phase, suspension phase, liquid phase 각각에 대해 CFU(Colony Forming Unit) 및 각 PAH를 분석하였다. PAH는 EPA의 sonication방법에 따라 추출하였으며, HPLC를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 토양크기에 따른 phenanthrene 분포

그림 2에서 보는 바와 같이 sand, silt, clay 각각에 대한 phenanthrene의 농도는 10배수 정도

의 차이가 났다. 즉, sand의 경우 10-100ppm, silt의 경우 100-5000ppm, clay의 경우 5000-30000ppm 정도로 나타나는데 이러한 농도는 토양의 크기별 분포와 오염물질의 양에 따라 약간씩 달라질 수 있으나 order는 비슷할 것으로 예상된다. 본 실험에서 loamy sand인 S2 soil과 silt loam인 R soil에서 비교하더라도 각각의 크기에서 그 농도가 유사함을 볼 수 있었다.

#### 물의 양 및 회전속도의 영향

그림 3에서 보는 바와 같이 물의 함량이 20%인 경우 회전속도가 계속적으로 증가하더라도 CO<sub>2</sub>

발생이 크게 증가하지 않는 것을 알 수 있었다. 이 경우 saturation point (27% w/totw) 이하이면 서도 건조한 상태가 아니기 때문에 토양은 fluidity가 없고 반응기 내벽에 고착화 되었다. 물의 함량이 saturation 이상인 30% 또는 40%인 경우 회전속도의 증가에 따라 비례해서 CO<sub>2</sub> 발생량이 증가하였다. 따라서 drum bioreactor에서는 물함량이 적어도 saturation level 이상이 될 때 혼합이 원활하게 되고 결국 미생물 분해도 촉진될 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

#### Drum bioreactor 운전

Drum bioreactor 운전에서는 sand, silt, clay를 분리하지 않고 바로 투여한 후 sand는 반응기의 회전에 의하여, silt/clay는 aeration에 의하여 혼합하는 방식을 도입하였다. 그 결과 물의 첨가량을 1/4 정도로 줄였으며 이에 따라 토양함량도 30% w/v에서 88% w/v으로 향상시킬 수 있었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 약 300 mg/kg dry soil 의 total PAH는 20일 만에 모두 분해되었다. 분해속도는 분자량에 따라 fluorene, phenanthrene, anthracene, pyrene의 순으로 감소하였으며, phenanthrene의 경우 19.6mg/kg dry soil/day 로서 수평형 drum bioreactor에서 물함량 21%의 경우보다 2.5배 증가하였다. 특히, sediment phase에서보다 suspension phase에서의 PAH의 농도가 3-5배 정도 높게 유지되었으며 따라서 분해속도도 그만큼 높은 수준이었다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해 drum bioreactor 공정을 이용하여 효율적인 오염토양 처리의 가능성을 확인하였으며 이러한 공정은 이미 타용도로 사용되고 있는 concrete mixer에 적용할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 성공적인 현장적용을 위해서는 다양한 공정변수들을 최적화하고 각 단위공정들의 적절한 응용과 유기적인 결합이 요구된다 할 수 있을 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. 우승환, 박종분, 정원용, 이광표, 송창수, 윤건신, 101-105, 대한지하수환경학회 초록집 (1996)
2. "Superfund innovative technology evaluation program: technology profiles seventh edition", EPA/540/R-94/526 (1994)
3. Wilson S. C. and Jones K. C., Environmental Pollution, 81, 229-249 (1993)
4. Cerniglia C. E., Biodegradation, 3, 351-368 (1992)
5. "Pilot-scale demonstration of a slurry-phase biological reactor for creosote-contaminated soil", EPA/540/A5-91/009 (1993)