

## 디젤 오염토양에서 화학적 산화에 의한 PAH 분해특성 및 PAH 분해미생물의 거동

정해룡, 안영희, 김인수, 최희철  
농협.광주과학기술원 환경공학과  
hrjung@kjist.ac.kr

### 요 약 문

The effect of *in-situ* chemical oxidation on the indigenous soil microorganisms (total microbes and PAH-degrading microbes) and contaminant removal were investigated. Field soil contaminated with diesel in gas station was collected and the soil was treated from 0 to 900 minutes by *in-situ* ozonation as chemical remediation. The treated soil samples were incubated with supplying oxygen during the 9 weeks to understand the characteristics of microbes regrowth, damaged by ozone. The sharp decrease of aromatic fraction and TPH was observed within 60 minutes of ozone application and aromatic fraction and TPH then slowly decreased. The phenanthrene-degrading bacteria were the most sensitive to ozonation, because 1 hour of ozonation reduced the microbes from  $10^6$  CFU/g-soil to below detection limits.

**key word** : chemical oxidation, ozone, diesel, polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH-degrading bacteria.

### 1.서론

*In-situ* ozonation은 다핵방향족 탄화수소화합물(Polycyclic aromatic hydrocarbons: PAH) 등과 같은 유기화합물로 오염된 불포화 토양에 대해 효과적인 복원기술로 분류되어 근래에 많은 연구가 진행중에 있다<sup>[1, 2]</sup>. 본 기술에서는 오존을 오염된 부지내에 주입하여 생물학적으로 난분해성이고, 휘발성이 낮은 오염물질을 짧은 시간내에 강제산화시켜 제거하게 된다. 그러나 그동안 토양내에 존재하는 토착미생물에 대한 화학적 산화제의 영향에 대해 많은 관심이 모아져 왔으며, Lute et al<sup>[3]</sup>은 슬러리 및 칼럼실험을 통해서 지중으로 주입된 오존에 의해 토착미생물이 오존과의 반응시간에 대해서 지수적으로 감소한다고 보고하였다.

본 연구에서는 디젤로 오염된 현장토양에 대하여 *in-situ* ozonation을 실시하여 오염물질 (total petroleum hydrocarbons; TPH 및 방향족 성분)의 분해특성과 토착 미생물의 감소특성을 살펴보았다. 그리고, 오존과 일정시간 반응한 토양시료를 9주 동안 배양하여 미생물의 재성장 및 오염물질 분해 경향을 살펴보았다.

## 2. 본론

### 2.1 실험 방법

토양샘플은 오염된 주유소부지에서 약 5~7 m 깊이에서 채취하였다. 시료채취 후 4 °C에서 냉장보관하여 실험실로 운반하여 실험에 사용하였다. 내경 2.5 cm, 길이 10 cm인 SpectraChrom HPLC 유리칼럼을 사용하였으며, 토양샘플을 유리칼럼내로 균일하게 충전하였다. 실험은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 가스상 오존을 연속적으로 측정할 수 있는 CBCR (Cyclic batch column reactor) 시스템을 이용하여 실시하였다. 토양 샘플로 충전한 유리칼럼을 시스템내에 장착한 후, 유속 300 mL/min, 오존 농도 30 mg/L로 칼럼출구부에서 상부로 연속적으로 주입하였다. 칼럼출구부에서 유출되는 오존은 UV spectrophotometer를 이용하여 259 nm에서 연속적으로 측정하였다. 일정시간 오존과 반응한 토양시료는 질소가스를 30 초간 주입하여 잔류오존을 제거하였다. 오존주입시간은 0, 10, 30, 60, 180, 300, 900 분으로 조절하였다.

오존과 일정시간 반응한 토양샘플들은 살균한 500 mL 용량의 비이커에 넣어 밀봉하여 21 °C에서 9주 동안 보관하였다. 토양샘플을 보관하는 동안 2~3일에 한번씩 공기를 공급하였다<sup>[4]</sup>.

Pressurized solvent extraction (PSE)를 이용하여 0주 및 9주 배양한 샘플에서 오염물질 (Total petroleum hydrocarbons: TPH)을 추출하였다. TPH는 HP GC-FID 5890을 이용하여 분석하였다. 그리고 PSE를 이용하여 추출한 성분을 USEPA, SW-846 (3630C) gel cleanup procedure를 이용하여 정제하여 방향족 성분을 분석하였다. PSE를 이용한 TPH 추출시에 surrogate 물질로는 를 사용하였으며, 회수율을 98±4%로 나타났다.

토양내 토착미생물은 plate count 방법을 이용하여 분석하였다. 그리고 PAH splary plate assay<sup>[5]</sup>를 이용하여 토착미생물내에 존재하는 phenanthrene 분해 미생물을 측정하였다. 그리고 본 연구에서는 phenanthrene 분해미생물을 PAH 분해미생물로 간주하였다.

### 2.2 실험 결과

오존주입에 따른 TPH의 분해특성 및 오존과 반응한 토양을 9주 배양하였을 경우에 토착미생물에 의한 TPH의 감소특성을 알아보았다. 오존주입초기(약 60분 이내)에는 TPH가 급속히 감소하였지만, 그 이후에는 완만한 농도감소를 나타내었다. 그리고 오존과 반응한 토양 샘플을 9주 동안 배양하였을 경우에 300분 동안 오존과 반응한 토양샘플에서는 미생물에 의한 TPH 분해가 관찰되었지만, 900 분 오존을 주입한 토양시료에서는 미생물에 의한 TPH 분해가 관찰되지 않았다.

Fig 2에는 방향족 성분의 농도변화특성을 나타내었다. 오존을 주입하지 토양시료에서는 9주 배양후에 오존을 주입한 토양시료에 비해 큰 폭의 방향족 성분의 농도감소가 관찰되었다. 그리고 오존주입시간에 따른 방향족성분의 농도감소특성은 TPH 성분과 유사한 특성을 나타내었다.

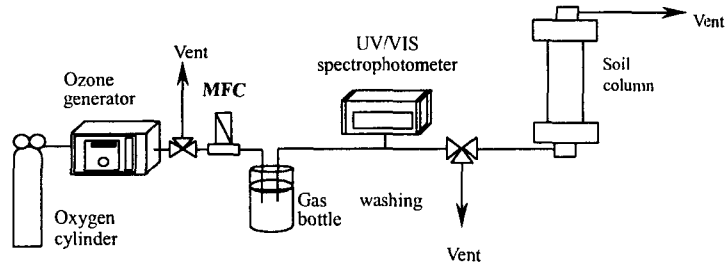


Figure 1. Schematics of column reactor system.

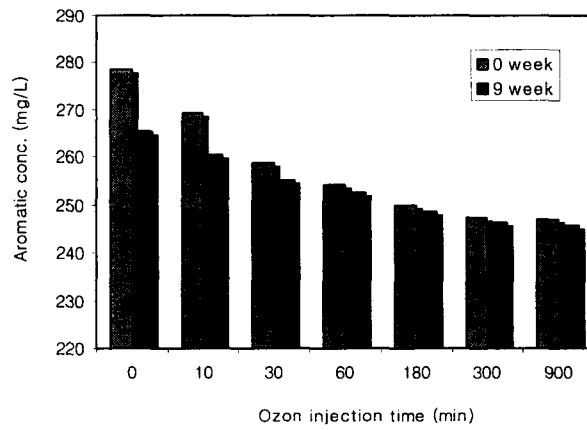


Fig. 2

오존주입시간에 따른 PAH 분해미생물의 감소특성을 Fig. 3에 나타내었다. PAH 분해 미생물의 초기 농도는  $10^6$  CFU/g-soil 이었지만, 오존주입과 함께 농도가 급격히 감소하여 오존을 30분 주입하였을 경우에  $10^4$  CFU/g-soil로 감소하였으며, 60 분 주입하였을 때에는 검출한계이하로 나타나, PAH 분해미생물은 화학적 산화에 민감하게 반응한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 4에는 9주 배양하는 동안 PAH 분해미생물의 변화특성을 나타내었다. 오존을 주입하지 않은 시료에서는 3주 배양하는 동안  $10^7$  CFU/g-soil로 PAH 분해미생물의 농도가 증가하였다. 이와 같은 결과는 산소공급에 따른 PAH 미생물의 활성도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 그러나 그 이후로는 거의 일정한 농도를 나타내었다.

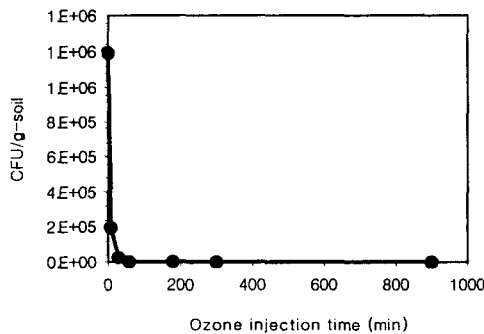


Fig. 3. Effect of ozonation on the number of the indigenous soil microbes.

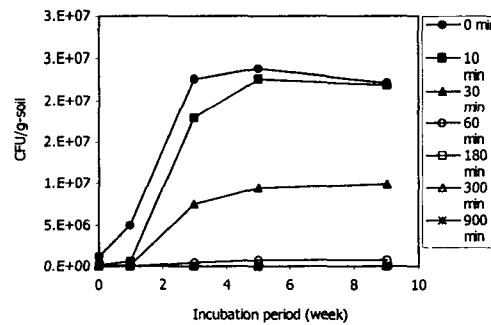


Fig. 4. Change of the PAH-degrading microbes with incubation time

### 3. 결론

디젤로 오염된 현장토양에 대해 지중 오존산화기술을 적용하여 오염물질 및 토착미생물의 변화특성을 관찰하였다. 그리고 오존과 일정시간 반응한 토양시료를 9주 동안 배양하여 미생물의 재성장 및 오염물질 분해 경향을 살펴보았으며, 도출된 연구결과를 요약하여 아래에 나타내었다.

- 1) 오존주입 60분 까지 오염물질 농도가 큰 폭으로 감소하였지만, 그 이후로는 큰 변화가 관찰되지 않았다.
- 2) 총 미생물 수는 오존과의 반응시간에 따라 지수함수적으로 감소하였으며, PAH 분해미생물은 오존주입 한 시간 이후부터는 검출한계이하로 나타났다.
- 3) 오존과 반응한 토양시료를 9주 배양하였을 경우에, 5시간 이상 오존을 주입한 시료에서 미생물에 의한 오염물질 분해가 관찰되지 않았다.

### 4. 참고문헌

- [1] U.S. ESTCD (1999) Technology Status Review, *In Situ* Oxidation, DAC39-99-C-002.
- [2] U.S. EPA (1998) *In Situ* Remediation Technology: *In Situ* Chemical Oxidation, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. EPA 542-R-98-008.
- [3] Lute, J. R., Skladany, G.J. and Nelson, C., "Evaluating the effectiveness of ozonation and combined ozonation/bioremediation technologies", *The 2nd International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, California, USA, May 22-26, 2000.
- [4] Song, H.G. and Bartha, R. "Effects of Jet Fuel Spills on the Microbial Community of Soil", *Applied and Environmental Microbiology*, 56(3), 646-651, 1990.
- [5] Ahn, Y., Sanseverino, J. and Saylor, Gary S., "Analyses of polycyclic aromatic hydrocarbons-degrading bacteria isolated from contaminated soils", *Biodegradation*, 10, 149-157, 1999.