

소수성 유기오염물질로 오염된 지하수의 Biobarrier에 의한 복원
Remediation of groundwater contaminated with hydrophobic organic compounds
using biobarrier

김영규, 신원식*, 김영훈**, 송동익

경북대학교 화학공학과
포항산업과학연구원 수질환경연구팀*
경북대학교 환경공학과**
(E-mail: wshin@rist.re.kr)

요 약 문

Sorption and desorption studies were conducted to evaluate several media as a potential biobarrier for the remediation of groundwater contaminated with hydrophobic organic compounds (HOCs). Pahokee and Bion peats, Devonian Ohio shale, vermicompost, and 50% HDTMA-montmorillonite were used as model sorbents. Sorption and desorption isotherms were determined using the radiolabeled phenanthrene (Phe). Sorption capacity of Phe on several sorbents was in the order Ohio shale > 50% HDTMA-montmorillonite > vermicompost > Pahokee peat. Mineralization kinetics was investigated for Phe-sorbed sorbents using *Pseudomonas putida* 17484. Among the tested sorbents, active biodegradation of Phe was observed in shale and vermicompost: degradation in shale exhibited little lag time while that in shale showed a significant lag time. Results of this study indicate that sorbents used in this work can be utilized as permeable reactive biobarrier media for the remediation of HOC-contaminated groundwater.

Key words: biobarrier, bioavailability, biodegradation, peat, shale, vermicompost, organoclay.

1. 서론

인간의 산업활동의 결과로 광범위한 분야에서 다량으로 사용되고 있는 염소계 유기 화합물과 방향족 탄화수소계 화합물은 적은 농도로 존재할 경우에도 발암성과 같은 독성으로 인하여 인간 및 생태계에 큰 위협이 되고 있다. 이들 오염물질의 분포특성 또한 토양과 지하수, 하천 및 퇴적물 등과 같이 광범위한 영역에 걸쳐 있어서 이들 오염물질의 처리를 위하여 지대한 노력이 필요하다. 궁극적으로 이들 오염물질은 환경 생태계의 보존을 위한 큰 관심거리이며 반드시 해결해야 할 과제이다. 지하수내에 광범위하게 분포되어 있는 난분해성 유기오염물질에 의한 오염문제를 해결하기 위하여 다양한 방법들이 제시되어 왔고 그 일환으로 오염현장에서의 복원에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 일반적으로 PAH와 같이 소수성이 큰 난분해성 유기오염물질들은 물에 대한 용해도가 낮고 고체상의 유기물질에 대한 친화력이 아주 강해서 토양에 흡착되어 있거나 비수용성체(NAPLs) 형태로 지표 밑에 존재함으로써 장기간에 걸친 환경 오염원으로 작용하고 있다. 또한 이들 물질들은 탈착속도가 매우 느리기 때문에 pump and treat과 같은 기존의 처리 방법으로는 제거하기가

어려워 비경제적인 부지의(off-site) 처리법에 의해서만 제거할 수 있다. 최근 그 대안으로서 침투성 반응벽체를 이용한 유기오염물의 처리 기술이 시도되고 있다. 본 연구에서는 phenanthrene(Phe) 을 모델 오염물로 택해, 그 특성이 다른 여러 종류의 저가 흡착제를 permeable reactive biobarrier로 사용하여 오염된 지하수의 현장복원에 적용하기 위한 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

흡착제로는 분변토, 토탄(Pahokee 및 Bion), Devonian Ohio Shale, 50% HDTMA-montmorillonite 등을 사용하였다. 분변토와 토탄은 가벼운 입자의 부유로 인해 실험이 재현성이 떨어지는 관계로 증류수를 부어 부유물질을 제거한 뒤 60 °C에서 48시간 동안 건조하였다. 이를 표준체(#212)로 거른 다음 상온에서 보관하여 사용하였다. 각 흡착제의 원소함량은 Huffman Laboratories, Inc.(Golden, CO, USA)에 의뢰하여 분석하였다. 흡착질로는 Phe(Sigma, >96%)을 사용하였고, 메탄올에 녹여 100 mg/L의 stock 용액을 만든 후 전해질 용액(1 mM CaCl₂, 0.5 mM MgCl₂·6H₂O, 200 mg/L NaN₃)과 섞어서 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. [9,10-¹⁴C] Phe(ChemSyn Laboratories, 56.7 μCi/μmol, >99.9%)을 첨가하여 radiotracer로 사용하였다. 이때 ¹⁴C-Phe의 초기 radioactivity는 약 2,000 cpm/mL 이었으며 NaN₃는 미생물의 성장 억제제로서 사용하였다. Phe 용해시 사용된 메탄올의 양은 1%(v/v) 미만이므로 공용매에 의한 영향은 미미한 것으로 가정하였다. 실험결과 vial에 흡착된 Phe의 양은 무시할 수 있는 정도였다.

회분식 흡착 실험을 위해 최저 0.1, 최고 1.0 ppm 사이의 초기농도를 갖는 Phe 용액을 제조하였다. 각 흡착제를 40 mL amber vial(Wheaton Co.)에 넣고, head space를 가능한 최소화하여 Phe 용액을 채운 뒤 20°C, 150 rpm에서 48시간 동안 흡착시켰다. 2,000 rpm에서 20분간 원심분리하고 상등액 1mL를 취해 10mL의 liquid scintillation cocktail(Ultima Gold, Packard Co.)과 섞은 후 Liquid Scintillation Counter(LSC: 1220 Quantulus, EG&G Wallac Co.)를 사용하여 수용액상의 Phe 평형농도를 결정하였으며, 고체상에 흡착된 Phe의 농도는 물질수지로부터 계산하였다. 회분식 탈착실험은 흡착실험후 원심분리된 상등액을 1mL 정도 남기고 제거한 후, head space가 가능한 작게 되도록 전해질 용액을 채워 흡착실험과 동일한 조건에서 탈착실험을 행하였다. 탈착시 Phe의 초기농도는 무게측정에 의해 계산하였다.

본 실험에서 사용한 미생물은 *Pseudomonas putida*(ATCC strain 17484)로서 KCTC로부터 분양 받아서 사용하였다. 배지는 KH₂PO₄(900 mg/L), K₂HPO₄(100 mg/L), NH₄NO₃(100 mg/L), MgSO₄·7H₂O(100 mg/L), CaCl₂·H₂O(100 mg/L), FeCl₃(10 mg/L), NaMoO₄·7H₂O(2.0 μg/L), Na₂B₄O₇·10H₂O(2.0 μg/L), ZnSO₄·7H₂O(2.0 μg/L), MnSO₄·H₂O(2.0 μg/L), CuSO₄·5H₂O(2.0 μg/L)를 증류수에 녹여 사용하였다. 제조된 배지는 121°C에서 15분간 살균하여 사용하였다. 100 mL의 배양액을 넣은 250 mL 삼각플라스크에 *Pseudomonas putida*를 접종하고, 진탕배양기를 이용하여 30°C, 120 rpm의 조건에서 배양하였다. 미생물의 성장은 OD₆₀₀으로 관찰하였으며 최종 지수성장 단계에 도달할 때까지 배양하였다.

생분해 실험은 캡이 달린 125 mL Erlenmeyer flask에 50 mL의 Phe 용액(1 mg/L)을 넣고, 흡착제를 투입한 후, 20°C, 150 rpm의 조건에서 흡착시켰다. Killed control 실험은 200 mg/L의 HgCl₂를 첨가하여 행하였다. 5일간 흡착시킨 후에 지수 성장기에 도달한 미생물 1mL를 취해 접종하고, 생분해에 의해 생성되는 ¹⁴CO₂는 1 mL의 NaOH(1N) 트랩을 설치하여 포집하였다. 시간대별로 NaOH를 취해 10 mL의 scintillation cocktail과 혼합한 뒤 LSC를 이용하여 ¹⁴CO₂의 radioactivity를 결정하였다. 생분해 실험기간 동안 호기성 조건을 유지하기 위해 하루에 두 번씩 캡을 열어 산소를 주입하였다. 생분해 실험결과는 “지연시간을

가진 1차 생분해 모델”로 곡선맞춤을 행하였다.

$$X = X_m \{1 - e^{-k(t-\tau)}\}$$

여기서 X = 전체 radioactivity중 분해된 Phe의 radioactivity(%), X_m = 최대 분해 가능한 Phe의 radioactivity(%), k = 1차 생분해 속도상수(일⁻¹), τ = 지연시간(일).

3. 결과 및 토론

Fig. 1에 성질이 다른 여러 흡착제에 Phe를 회분식으로 흡착 및 탈착시킨 결과를 나타내었다. 그림에서 Pahokee peat과 분변토는 선형의 흡착등온선을, 50% CEC HDTMA-montmorillonite와 Ohio shale은 비선형의 흡착등온선을 가지는 것으로 나타났다. 흡착능의 크기는 Ohio shale > 50% HDTMA-montmorillonite > vermicompost > Pahokee peat의 순으로 나타났다.

Fig. 2는 각각의 흡착제에 흡착된 phenanthrene의 *Pseudomonas putida* 17484에 의한 생분해 결과를 나타낸 것이다. 사용된 여러 흡착제중 분변토(vermicompost)와 Ohio shale만이 생분해가 되는 것으로 나타났다. “지연시간을 가진 1차 생분해 모델”을 적용한 결과 실험결과와 잘 일치하였다. 1차 생분해 속도상수(k)는 분변토(= 0.239 day⁻¹) > Ohio shale(= 0.036 day⁻¹)의 순으로 나타났다. 반면 Ohio shale의 지연시간은 약 17일로 분변토의 4일 보다 훨씬 큰 것으로 나타났다.

분변토는 음식물 쓰레기의 퇴비화(vermicompost) 과정의 부산물로서 여러 종류의 미네랄 성분과 비료성분(N and P)이 함유되어 있어 미생물 활성을 증진시키는 효과가 있는 것으로 보여진다. Johnson 등(2001)의 연구결과에 의하면 Ohio shale은 유기점토 보다 가격이 저렴한 반면, 흡착능력이 뛰어나다고 보고하고 있다. 본 연구의 결과로부터 분변토와 shale은 가격이 저렴하고 흡착능이 뛰어나며 생분해가 가능하므로 biobarrier로서의 적용 가능성이 큰 것으로 사료된다.

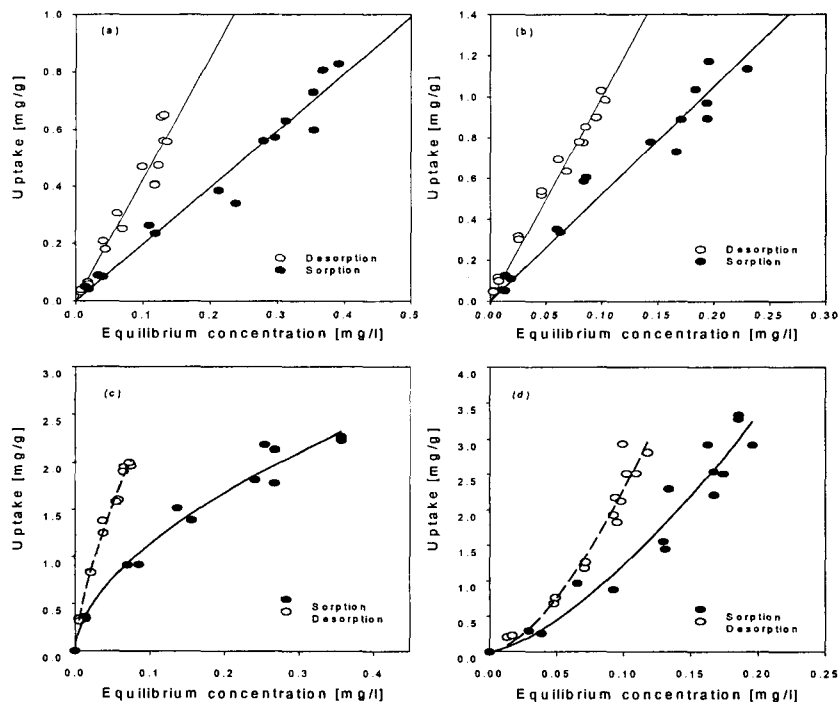


Fig. 1. Sorption/desorption behavior of phenanthrene in (a) Pahokee peat, (b) vermicompost, (c) 50% HDTMA-montmorillonite, and (d) Devonian Ohio shale.

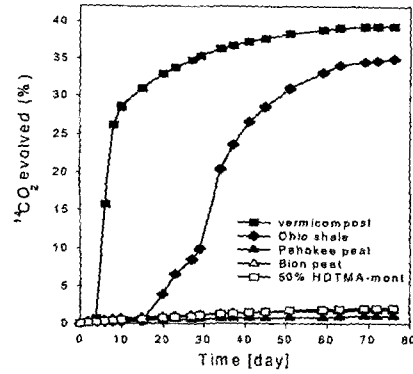


Fig. 2. Biodegradation of phenanthrene sorbed on different sorbents.

4. 참고문헌

1. Guerin, W. and Boyd, S.A., Appl. Environ. Microbiol. **Apr**, 1142-1152 (1992).
2. Johnson, M.D., Keinath II, T.M., and Weber, Jr., W.J., Environ. Sci. Technol., 35(8) 1688-1695 (2001).
3. Kao, C.M. and Lei, S., Wat. Res., 34(3), 835-845 (2000).
4. Kao, C.M., Chen, S.C. and Liu, J., Chemosphere, 43(), 1071-1078 (2001).
5. Wraith, M., Fernandes, L., and Gaudet, N., Waste Management, 19(1), 9-25 (1999).