

피쇄 페티이이기 혼합된 생물학적 반응벽체에 관한 연구 : 페티이외 미생물의 MTBE (Methyl tertiary Butyl Ether) 흡착

정수봉, 이재영, 최상일*

서울시립대학교 환경공학부, *광운대학교 환경공학과
(e-mail: jsb00@hanmail.net, leeje@uos.ac.kr, *sichoi@kw.ac.kr)

<요약문>

Methyl Tertiary-Butyl Ether is one of several fuel oxygenates added to gasoline to improve fuel combustion and reduce the resulting concentration of hydrocarbon. Thus, MTBE transfer readily to groundwater from gasoline leaking from Underground Storage Tank. Therefore, there are significant risks and costs associated with the water contamination. MTBE is far more water soluble than gasoline hydrocarbon.

The purpose of the this study is to test the ability of ground tire with facultative bacteria, *Bacillus brevis*, to sorb MTBE. The process is consisted both batch and column experiment to determine the sorption capacity. And Biofilm is observed by SEM in the column.

Finally, it is clear that ground tire represent an attractive and relatively inexpensive sorption medium for a MTBE. The authors can surmise that to determine the economic cost of ground tire utilization, the cost to sorb a given mass of contaminant by ground tire will have to be compared to currently accepted sorption media. and *Bacillus brevis* strain was eliminated on MTBE, too. The biobarrier that ground tire with bacteria, has potential for use in the remediation of MTBE-contaminated environments.

Key word : MTBE, *Bacillus brevis*, Biobarrier, PRBs, Adsorption, Ground tire, Biofilm

1. 서론

자동차 엔진의 불완전 연소에 따른 대기오염이 심각해지자 대기오염저감대책으로 에탄올, MTBE (Methyl tertiary-Butyl Ether) 등 함산소 물질을 개발하게 되었다. 산소화합물을 첨가한 연료는 가솔린의 옥탄가를 높이는데 사용되기 시작하였으며, 대기 중의 일산화탄소를 줄이기 위해 대기 개선을 위한 개질 연료로서 본격적으로 첨가하였다. MTBE는 가격이 저렴하고, 그 기능이 탁월하여 가장 많이 사용되고 있는 산화제이지만 MTBE의 많은 사용은 수질 및 토양 오염에 주요인이 되는 화학물질이 되었다.

지하수나 음용수에 용해되면 빠른 속도로 수평 또는 수직 이동을 하기 때문에 넓은 지역까지 오염이 확산되므로 오염점출농도에 따라 MTBE의 사용이 금지되기까지 하였다. 국내에서도 지하유류저장 탱크의 누유에 의한 토양 및 지하수 오염이 가속화되고 있어 MTBE에 의한 오염이 우려되는 실정이다.

한편 미생물들은 성장을 하면서 다당류(polysaccharides)물질을 생산하는데, 이것을 바이오 필름(bio-film)이라고 한다. 토양 속에서 미생물의 세포자체와 더불어 공극을 폐색시키는 역할 뿐만 아니라 오염 물질을 감소시키는 역할도 하고 있다. 이런 바이오필름을 활용하여 생물학적인 차단벽(biobarrier)을 형성시킬 수 있는데 기존의 물리적 차단벽과 비교할 때 경제적·기술적인 면에서 효과적이라고 할 수 있다. 또한 많은 양의 타이어가 생산, 폐기되고 있지만 재활용의 수준은 미미한 실정이다. 페타이어의 원료인 천연고무와 합성수지는 유기 물질 뿐만 아니라 MTBE를 흡착할 수 있다는 연구보고가 나와 있다.

따라서 페타이어를 이용한 MTBE의 제거에 미생물을 첨가한 생물학적 반응벽체(Biobarrier)를 이용하여 MTBE 제거 효율을 높이려고 한다.

2. 본 론

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 MTBE는 Supelco사의 99.99%의 순도를 가지는 Standard 1000mg(Neat)을 비저항 값이 18.2Ω인 탈이온수로 희석하여 사용하였고 MTBE 분석에 사용하기 위해 1000mg/l의 용액을 희석하여 Standard 1, 5, 10, 25, 50, 100 mg/l의 표준액을 제조하였다.

본 연구에서 사용한 페타이어는 한국자원재생공사에서 파쇄된 형태로 제공받았다. 페타이어의 주요한 성분은 천연고무 및 합성고무가 중량비로 약 50.0%. 카본블랙이 약 27.5%였고 화학적 성분은 중량비로 탄소가 약 83.0%로 가장 많은 양을 차지하고 있었다. 실험에 사용한 페타이어는 체분석을 하여 가장 작은 크기의 페타이어 1.18mm를 기준으로 이상과 이하로 나누어 실험을 하였다. 그리고 비저항 값이 18.2Ω인 탈이온수로 씻어 잡물과 기름성분을 제거하였고 105℃에서 24시간동안 건조시킨 후에 사용하였다.

미생물은 산소의 유무, 영양분, 온도, pH 등을 고려하여 적은 양의 산소에서도 배양이 가능한 통성 혐기성 미생물 *Bacillus brevis* (ATCC 8185, DSM 362)를 선정하였고 NA(Nutrient Agar) 배지를 사용하여 배양하였다. 배지는 탈이온수 1 l 에 Beef extract 3g, Peptone 5g, Agar 15g를 넣고 121℃에서 15분 동안 Autoclave를 하였다. Petri dish에 적당량의 배지를 넣고 희석한 미생물을 넣어 30℃ incubator에서 배양을 하였다.

2.2. 실험 방법

MTBE 분석은 톨루엔을 사용한 용매 추출하였다. 톨루엔은 J. T. Baker사의 잔류농약 분석용을 사용하였다. 톨루엔 20ml와 시료 20ml를 1:1로 40ml Vial에 넣은 후에 Vortex Mixer를 이용하여 약 10분 동안 추출하였으며 Capillary Column DB-5가 설치된 GC-2010 (SHIMADZU, JAPAN)의 수소 염이온화 검출기(Flame Ionization Detector)를 이용하여 측정하였다. 페타이어와 미생물의 MTBE의 흡착 특성을 파악하기 위해 회분식 실험과 실제 적용상에 MTBE의 흡착특성을 고려한 컬럼 실험으로 나누어 실행하였다. 또한 미생물의 Biofilm을 확인하기 위하여 SEM 사진을 이용하였다.

회분식 실험은 페타이어, 미생물, 페타이어와 미생물의 혼합 세 가지 형태로 흡착특성을 파악하였다. 용량이 약 300 ml인 BOD 병을 이용하였으며, MTBE 농도를 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l로 구분하여 실시하였다. 페타이어를 이용한 경우는 페타이어 15g이 들어있는 BOD병에 MTBE를 넣었고 미생물

실험에서는 액체 배양을 한 후 미생물 개수를 측정 · MTBE를 넣었다. MTBE를 넣은 BOD 병을 30℃가 유지되는 항온 교반기에 넣어 평형 농도가 될 때까지 약 48 시간을 교반 하였고 전처리 후에 GC로 분석하였다. 컬럼 실험은 Stainless 재질로 된 직경 5cm 길이 12cm의 컬럼을 사용하였다. 컬럼에 준비된 페타이어를 1.18mm 이상과 이하로 나누어 충전한 후에 micro tube pump를 이용하여 약 0.2ml/min의 속도로 25mg/l의 MTBE 용액을 상향류로 주입하였다. 페타이어와 미생물의 혼합은 pump를 이용하여 액체 미생물 배양액을 컬럼을 통과하도록 한 후 48hr을 상온에서 방치하였다. Figure 1이 컬럼 공정 system을 나타낸 것인데 MTBE는 휘발성이 강하기 때문에 컬럼 안으로 유입되기 전(①)과 유출(②)로 나누어 시료를 채취한 후 분석하였다.

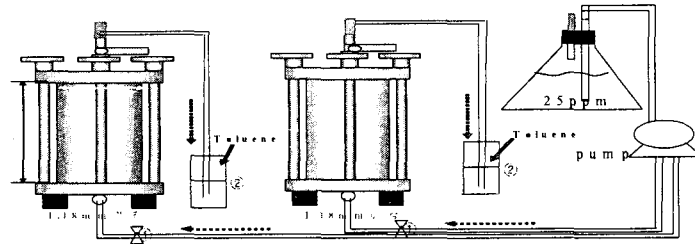


그림 1. column 공정 system

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험 결과

1.18mm 이하의 페타이어의 MTBE 흡착량을 보면 10mg/l의 MTBE에서 0.048mg이 흡착이 되었다. 25mg/l, 50mg/l 에서도 마찬가지로 페타이어의 크기가 작을수록 더 많은 MTBE를 흡착하였다. 미생물에 의한 MTBE 제거율을 나타내어 보면 10mg/l에서는 7.91±0.14mg/l로 약 22.3%가 감소하였고, 25mg/l에서는 14.21±2.30mg/l으로 52.36%, 50mg/l에서는 21.5±0.89mg/l로 59.3%가 감소되었다. 페타이어와 미생물이 혼합되어 있는 경우 62%의 제거율을 나타냈다. 이와 같은 경우를 볼때 페타이어의 크기와 미생물의 유무는 MTBE의 제거에 영향을 줄 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 컬럼 실험 결과

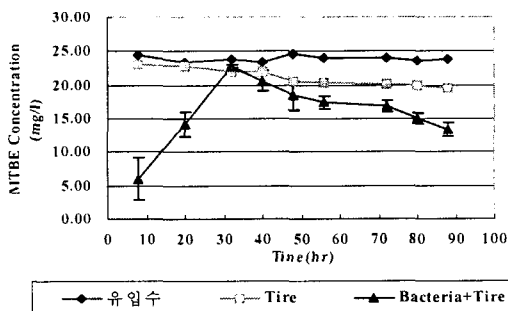


Figure 2. Compare Tire with Bacteria+Tire, Tire size is above 1.18mm

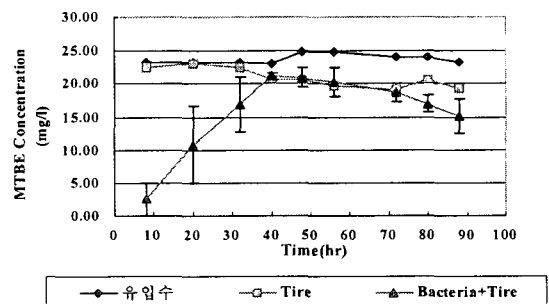


Figure 3. Compare Tire with Bacteria+ Tire, Tire size is below 1.18mm

Figure 2와 3은 페타이어 컬럼, 페타이어와 미생물이 혼합된 컬럼의 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 페타이어의 크기가 1.18mm이하의 컬럼이 감소 시간이 빠르고 제거 효율이 좋았고 페타이어 컬럼, 미

생물과 페타이어가 혼합된 컬럼을 비교하여 보았을 경우도 미생물이 혼합된 페타이어 컬럼의 제거 효율이 좋았다. 이와 같은 경우를 볼 때 페타이어의 크기가 작은 경우는 MTBE와 결합할 수 있는 표면적이 크므로 많은 양을 흡착할 수 있고 미생물이 존재할 경우 오염물질 제거에 큰 영향을 줄 수 있다는 것을 알게 되었다.

4. 결론

본 연구는 흡산소제로 첨가되면서 옥탄가의 상승과 효과적인 대기오염방지를 하지만 누출로 인하여 토양 및 지하수를 오염시키는 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)를 대상으로 Biobarrier를 이용한 흡착을 평가하였다.

1) 회분식 실험의 결과를 통하여 흡착식을 평가 해본 결과 10mg/ℓ에서 1.18mm이하의 페타이어의 경우 0.048mg의 흡착이 되었다. 다른 25mg/ℓ, 50mg/ℓ에서도 1.18mm 이하의 페타이어가 더 많은 양을 흡착하였다. 미생물과 페타이어를 같이 주입한 경우 회분식 시험에서는 페타이어가 1.18mm이하일 경우는 10mg/ℓ 일 때 0.046mg/kg, 25mg/ℓ에서는 0.217mg/kg이, 50mg/ℓ에서는 0.690mg/kg이 흡착되었다.

2) MTBE 흡착량을 비교하여 효율을 계산한 후 1.18mm이하의 페타이어가 1.18mm이상의 페타이어보다 약 20% 높은 것으로 나타났고, 페타이어와 페타이어가 혼합된 미생물일 경우를 비교하였을 경우 1.18mm이하 페타이어와 미생물이 혼합된 경우가 52%, 페타이어만 존재하는 경우가 32%를 나타냈다.

페타이어의 흡착능력은 다른 흡착제보다 효율은 떨어지지만 폐자원을 활용한다는 점을 감안한다면 MTBE 또는 다른 오염물질로 오염된 지하수 또는 토양을 처리하는데 경제적이고 환경·기술적으로도 유익할 수 있을 것이라 생각된다. 또한 페타이어에 미생물을 주입하여 Biofilm 생성을 통하여 오염물질을 제거할 수 있다면 페타이어만 처리하는 방법보다 제거효율이 증가할 수 있다고 본다.

참고문헌

1. Eric A. Seagren, A.M.ASCE, and Jennifer G. Becker(2002) 'Review of Natural Attenuation of BTEX and MTBE in Groundwater' Practice periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste management
2. Kwang Lee, Ph.D., P.E. 'Challenges of Oxygenated Hydrocarbon(MTBE) at The Fuel Contaminated Site In U.S.', California Environmental Protection Agency
3. M. Kharoune, A. Pauaa and J. M. Lebeault(2001) 'Aerobic Biodegradation of An Oxygenates Mixture: ETBE, MTBE and TAME in An Upflow Fied-Bed Reactor' Water Research Vol. 35, No. 7, pp. 1665 ~ 1674
4. Friedrich Widdel and Ralf Rabus(2001) 'Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons', Current Opinion in Biotechnology, 12:259 ~ 276
5. C. M. Kao, S. C. Chen, J.K. Liu(2000) 'Development of a biobarrier for the remediation of PCE-contaminated aquifer', Chemosphere, pp. 1071 ~ 1078