

환경인자가 토양내 석유계탄화수소의 분해에 미치는 영향

황 의 영·남 궁 완*·박 준 석*

경호기술단 부설기술연구소

*건국대학교 공과대학 환경공학과

Effect of Environmental Parameters on the Degradation of Petroleum Hydrocarbons in Soil

Eui-Young Hwang, Wan Namkoong*, Joon-Seok Park*

Institute of Technology, Kyong-Ho Engineering Co., Ltd.

**Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Konkuk University*

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate the effect of environmental conditions on the degradation of total petroleum hydrocarbons(TPH) in soil. The soil used for this study was sandy loam. Target contaminant, diesel oil, was spiked at 10,000mgTPH/kg dry soil. Moisture content was controlled to 50%, 70%, and 90% of field capacity of the soil. Temperature was controlled to 5℃, 10℃, 20℃, and 30℃. The active degradation of TPH was observed at the moisture contents of 50% and 70% of field capacity, and temperature of 10℃ to 30℃. Degradation rate of n-alkanes was about two times greater than that of TPH. Volatilization loss of TPH was about 2% of initial concentration. Biocide control and no aeration experiments indicated that removal of TPH was primarily occurred by biodegradation under aerobic condition.

Key words : Total Petroleum Hydrocarbons(TPH), Soil, Moisture content, Temperature

요 약 문

본 연구의 목적은 수분함량 및 온도변화가 석유계탄화수소의 분해에 미치는 영향을 살펴보는 것이었다. 연구에 사용된 토양은 사질양토였으며 대상오염물질은 디젤오일이었다. 디젤오일의 초기오염농도는 건조질량기준으로 10,000mgTPH/kg이었다. 수분함량은 토양 수분보유능력의 50%, 70% 그리고 90%로 조절하였으며 온도는 5℃, 10℃, 20℃, 그리고 30℃로 변화시켰다. 석유계 총탄화수소의 분해는 수분함량이 수분보유능력의 50%와 70%에서 활발하게 일어났다. 온도는 10~30℃에서 석유계 총탄화수소의 분해가 활발하였으며 5℃에서는 상대적으로 분해속도가 느리게 나타났다. 노르말알칸류의 분해속도는 석유계 총탄화수소에 비하여 약 2배 정도 빠르게 나타났다. 휘발에 의하여 손실된 석유계 총탄화수소는 초기 농도의 약 2% 내외였다. 대조실험으로서 공기공급을 하지 않은 경우와 biocide로 HgCl₂를 첨가한 경우에 석유계 총탄화수소의 분해가 미미하여 석유계 총탄화수소가 호기성조건하에서 생물학적 반응에 의하여 분해되었음을 보여주었다.

주제어 : 석유계 총탄화수소, 토양, 수분함량, 온도

1. 서 론

유류저장탱크의 누출에 의한 토양 및 지하수 오염은 매우 심각한 환경문제를 유발시킬 수 있다. 대부분의 저장연료는 매우 복잡한 석유계탄화수소로 구성되어 있고 인체 및 토양생물에 유해한 성분들이 많이 포함되어 있기 때문에 이러한 오염토양은 반드시 적절하게 처리되어야 한다. 대부분의 토양에는 석유계탄화수소를 분해할 수 있는 토양미생물(박테리아, 진균류 등)이 풍부하게 존재하며 약 200여종의 미생물이 석유계탄화수소의 생물학적 분해에 관여하는 것으로 알려져 있다¹⁾. Cookson²⁾은 토양미생물 중 약 20% 정도가 석유계탄화수소를 분해할 수 있는 능력을 가지고 있다고 보고하고 있으며 이들 토양미생물을 이용한 생물학적 복원기술은 석유계탄화수소로 오염된 토양을 정화하는데 있어서 가장 비용경제적인 기술로 인정되고 있다. 오염토양의 생물학적 복원기술을 적용할 경우 일반적으로 토양내 존재하는 미생물의 활성을 증가시키기 위하여 환경인자를 조절해 줄 필요가 있다.

토양내 석유계 탄화수소의 분해에 영향을 미치는 환경인자는 산소의 존재유무, 수분함량, 온도 등을 들 수 있다. 수분함량은 토양내 미생물의 성장 및 증식에 필수적인 요소로서 석유계탄화수소의 생물학적 분해에 절대적인 영향을 미치며, 온도는 미생물의 성장속도 및 분해효소의 활성을 변화시킴으로써 오염물질의 생물학적 분해에 영향을 미친다. 일반적으로 수분함량은 토양수분보유능력의 50~90%, 그리고 온도는 15~45℃에서 생물학적 분해가 일어난다고 알려져 있다^{3, 4)}. 문헌에서 제시되고 있는 수분함량이나 온도의 적정범위는 모든 유기화합물질에 적용될 수 있는 수치는 아니며 토성이나 대상오염물질에 따라 달라질 수 있는 광범위한 조건일 뿐이다. 또한 기존의 연구에서는 대부분 토양내 부족한 영양물질, 즉 질소나 인 성분을 인위적으로 첨가하여 석유계탄화수소의 분해거동을 살펴보았다. 하지만 영양물질의 첨가는 비용적인 문제 뿐만 아니라 오염토양 정화시 첨가 및 혼합 등의 전처리 과정을 거쳐야 하는 문제점을 가지고 있으므로 가능한 한 영양물질의 첨가없이 수분

함량 및 온도의 변화가 석유계탄화수소의 분해에 미치는 영향을 검토해 볼 필요성이 있다. 이에 본 연구에서는 대표적인 석유계탄화수소로 디젤오일을 선정하여 수분함량 및 온도변화가 석유계탄화수소의 생물학적 분해에 미치는 영향을 살펴보고 동력학적 상수를 제공하는 것을 목적으로 하였다.

26.1%이었다. 중금속함량은 Pb가 111.9mg/kg, Zn이 408.7mg/kg, Cu가 124.6mg/kg이었으며 Ni은 113.2mg/kg이었다. Zn과 Cu를 제외하면 일반토양내의 중금속함량과 비교하여 볼 때 일반적인 중금속함량의 범위에 속하였다⁹⁾. Cd은 토양에서 검출되지 않았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험에서는 기존에 석유계탄화수소로 오염된 적이 없는 건국대학교 공과대학 인근의 지표 15cm 이내 토양을 채취하여 실험재료로 사용하였다. 채취된 토양은 Calgon test에 의한 토성분석결과 sand 59.5%, silt 23.0%, 그리고 clay가 17.5%인 전형적인 사질토양으로 분류되었다(Table 1). Table 1에서 보는 바와 같이 사질토양의 유기물함량과 양이온교환능력은 각각 2.6%, 17.1meq/100g이었다. 토양의 수분보유능력은

2.2 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 반응조, 수분포화장치, 이산화탄소 제거장치, 유량계, 이산화탄소 포집장치 등으로 구성되어 있다. 유량계를 통과한 공기는 먼저 대기 중에 존재하는 미량의 이산화탄소를 제거하기 위하여 Ba(OH)₂를 통과시켰다⁹⁾. 1차 이산화탄소 제거트랩에서 제거되지 못한 이산화탄소는 4N NaOH 25mL이 들어 있는 2차 이산화탄소 제거트랩에서 제거되도록 하였다. 이산화탄소 제거트랩을 통과한 유입공기는 다시 증류수가 들어 있는 수분포화장치를 통과시켜 공기공급에 의하여 오염토양이 건조되는 것을 최소

Table 1. Characteristics of soil used for this study

Texture	Sand(0.05~2mm)	Sandy loam 59.5%
	Silt(0.002~0.05mm)	23.0%
	Clay(<0.002mm)	17.5%
Field capacity(F.C.)(%)		26.1
Volatile solids(%)		2.6
pH		6.3
Cation exchange capacity (meq/100g dry soil)		17.1
Heavy metals (mg/kg dry soil)	Pb	111.9
	Zn	408.7
	Cu	124.6
	Ni	113.2
	Cd	ND

화하도록 하였다. 반응조 하단부에는 직경 5mm 정도의 유리구슬을 설치하여 유입된 공기의 흐름이 원활하도록 하였고 또한 토양 등 오염물질에 의하여 하단부에 설치되어 있는 다공판이 막히지 않도록 하였다.

반응조를 통과하고 나온 배가스는 활성탄튜브(SKC Cat. No. 226-01)를 통과시켜 휘발된 디젤 오일내 휘발성유기화합물질이 포집되도록 하였다. 활성탄튜브를 통과한 배가스는 석유계탄화수소의 생물학적 분해에 의하여 생성된 이산화탄소를 포집하기 위하여 4N NaOH 25mL이 들어 있는 포집 용기를 통과시켜 배출되도록 하였다.

2.3 실험조건 및 내용

본 연구에서는 호기성조건을 유지시켜 주기 위하여 약 100mL/min(200L/mim·m³)의 공기를 공급하는 것을 기본조건으로 하였다. 모든 실험에

서 초기 농도는 10,000mg/kg이 되도록 오염시켰다. 본 연구에서는 국내의 디젤오염토양 현황이 제대로 보고되어 있지 않은 관계로 초기농도는 기존의 외국의 연구결과를 토대로 하여 선정하였다. 대개의 경우 디젤오염토양의 경우 초기농도가 석유계 총탄화수소(TPH)로 약 5,000~15,000mg/kg의 범위에 있었으며^{7,8)}, 본 연구에서는 중간정도의 오염농도를 찾아 10,000mg/kg으로 초기농도를 선정하였다. 외부온도는 온도영향실험을 제외하면 모두 20℃로 유지시켜 외부온도변화의 영향을 최소화하고자 하였다.

오염토양의 수분함량을 수분보유능력의 50%, 70%, 그리고 90%로 변화시켜 수분함량이 디젤의 분해에 미치는 영향을 살펴보았다. 수분함량변화실험에서 도출된 수분함량을 토대로 하여 온도를 5℃, 10℃, 20℃, 그리고 30℃로 변화시켜 온도가 디젤의 분해에 미치는 영향을 살펴보았다. 주요실

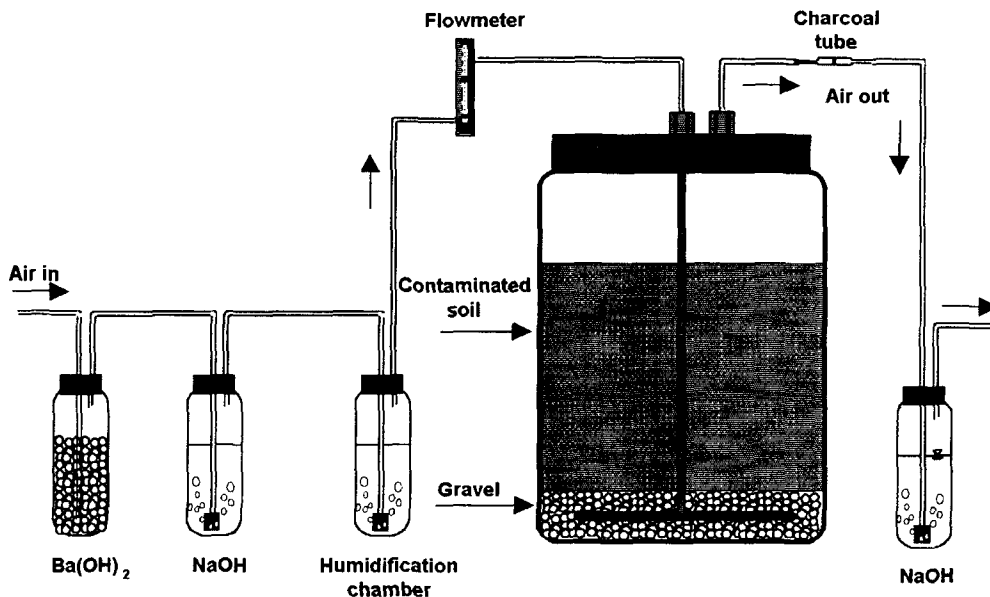


Fig. 1. A schematic diagram of experiment apparatus for this study

험 이외에 본 연구에서는 콘트롤실험으로서 공기공급을 하지 않았을 경우와 biocide(2% HgCl₂ per kg soil)를 첨가한 경우로 대별하여 혐기성조건과 무생물학적 반응에 의한 석유계탄화수소의 분해정도를 살펴보았다.

2.4 분석방법

2.4.1 GC분석

토양내 TPH의 추출은 진탕교반에 의하여 실시하였다. 습윤상태의 시료 10g을 100mL추출병에 넣고 시료와 동일량의 Na₂SO₄와 메틸렌클로라이드 50mL를 첨가한 후 200rpm에서 2시간 동안 추출하였다⁹⁾. 이러한 방법으로 디젤오일을 추출하였을 경우 추출효율은 평균 약 98.7%이었다. 활성탄칼럼에 포집된 휘발된 TPH는 메틸렌클로라이드를 4mL 가한 후 손으로 흔들어서 30분 이상 방치하여 추출하였다. 이러한 방법으로 TPH 10,000mg/L 표준용액 10mL을 활성탄칼럼에 통과시켜 약 100mg이 흡착되도록 한 후 탈착효율(회수율)을 측정해 본 결과 약 90~96%의 범위에

있었다.

추출액 중 1 μL를 시린지로 취하여 가스크로마토그래프(Hewlett Packard 5890 II)로 분석하였다. 표준용액은 TPH와 알칸류로 나누어 따로 준비하였다. TPH 표준용액의 경우 디젤오일을 이용하여 10,000mg/L의 모표준용액을 준비해 놓고 농도별로 5개의 표준용액을 제조하여 매분석시마다 사용하였다. 노르말알칸류(Sigma HSL-15)는 탄소수가 10개인 n-decane부터 탄소수가 20개인 n-eicosane까지 총 11개를 준비하였다.

GC의 운전조건은 Table 2에 나타내었다. 사용된 칼럼은 길이 25m, 내경 0.32mm, film thickness가 0.52 μm인 methyl silicone칼럼(HP-1)이었다. 오븐온도는 분석대상물질의 피크가 중첩됨이 없도록 선정하였다. 초기온도는 50℃, 최종온도는 300℃였으며 승온율은 25℃/min이었다. 주입부와 검출기온도는 각각 250℃와 300℃였다. 수소와 공기는 각각 33mL/min, 330mL/min으로 유량을 조절하였으며 질소는 28mL/min의 유량이었다. 석유계 총탄화수소 농도는 GC피크면적을 합산하여 검량선에 따라 계산하였다. 전체 제

Table 2. Operating conditions for the gas chromatographic analysis of diesel oil

Column	HP-1(Methyl silicone, 25m length × 0.32mm I.D. × 0.52 μm film thickness)	1 minute
Oven	Initial time Initial temperature(℃) Progress rate(℃/min) Final temperature(℃) Final time Injection port temperature(℃) Detector temperature(℃)	50℃ 25℃/min 300℃ 1 minute 250℃ 300℃
Detector	Flame ionization	
Gas	Hydrogen gas Air Nitrogen(carrier gas)	33mL/min 330mL/min 28mL/min

거랑 중에서 휘발에 의하여 손실된 TPH를 측정, 보정하여 이를 생물학적 분해에 의하여 감소된 것으로 간주하였다. 본 논문에 제시된 TPH자료는 모두 휘발량을 보정한 수치이다.

2.4.2 탈수소효소분석

탈수소효소는 기질에서 수소를 제거하는 역할을 하는 것으로서 토양내 미생물의 평균적인 활성을 나타내는 지표로 활용되어 왔다^{10, 11, 12}. 탈수소효소는 토양화학분석법¹³에 의하여 분석하였다. 탈수소효소 분석은 tetrazolium염이 환원에 의하여 formazan으로 전환되는 특징을 이용하여 전환된 formazan을 메탄올로 추출하여 비색정량하는 방법이다. 먼저 2mm이하의 시료 20g에 0.2g의 CaCO₃를 첨가하여 혼합한 다음 혼합시료에서 각각 6g씩 3개의 시료병(25mL 용량)에 분취하였다. 각 시료 병에 3% TTC(2,3,5-triphenyltetrazolium chloride)용액 2.5mL와 증류수 1mL를 가한 후 마개를 막고 시료와 용액을 완전히 혼합하였다. 시료병을 37°C로 항온유지되고 있는 항온조에 넣고 24시간 동안 배양하였다. 24시간 후 10mL의 메탄올을 각 시료병에 첨가한 후 약 1분간 흔들어서 생성된 formazan이 추출될 수 있도록 하였다. 추출된 formazan은 100mL volumetric flask에 탈지면으로 막은 유리깔대기를 놓고 추출액을 여과하였다. 다시 10mL의 메탄올을 시료병에 첨가하여 잔류시료를 완전히 깔대기에 옮겼다. 깔대기에 메탄올을 계속 가하여 솜마개의 붉은색이 없어지도록 하였으며 여액이 100mL가 되도록 하였다. 여액은 triphenyl formazan(Sigma)을 표준용액으로 하여 485nm에서 흡광도를 측정하였으며 blank는 메탄올을 이용하였다. 탈수소효소활성은 시료의 수분함량을 보정하여 건조질량당 생성된 formazan의 양으로 표현하였다($\mu\text{g TPF/g dry soil}$).

2.4.3 이산화탄소 발생량

생물학적반응에 의하여 생성된 이산화탄소는 4N NaOH 25mL이 들어 있는 포집병을 통과시켜 포집하였다¹⁴. 이산화탄소 포집액에 3N BaCl₂를 1mL정도 첨가하여 BaCO₃로 흰색침전이 생기도록 하였다. 여기에 페놀프탈레인 지시약을 3~4방울 첨가한 후 1N HCl로 적정하였다. 콘트롤값은 배가스를 포집하지 않은 NaOH를 가지고 적정하여 구하였다. 이산화탄소량은 다음 식에 의하여 구하였으며 건조질량당 이산화탄소의 양으로 표현하였다($\text{mg CO}_2/\text{kg dry soil}$).

$$\text{mg CO}_2 = (\text{콘트롤시험 적정액량} - \text{시료 적정액량}) \times \text{HCl Normality} \times 22$$

3. 결과 및 고찰

3.1 수분함량의 영향

Fig. 2는 수분함량변화가 TPH, 이산화탄소 발생량, 그리고 탈수소효소활성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 토양 수분보유능력의 50%와 70%(수분함량 13.3%, 18.3%)의 경우 초기농도가 각각 9,576mg/kg과 9,891mg/kg에서 30일의 처리기간 후 약 3,300mg/kg으로 감소하여 65.3%와 66.5%의 감소율을 나타내었다(Table 3). 반면 수분함량을 수분보유능력의 90%(수분함량 23.1%)로 조절 한 실험에서는 초기농도 10,000mg/kg에서 약 6,928mg/kg으로 감소하여 수분함량 13.3%와 18.3% 실험에 비하여 매우 저조한 분해경향을 보였다. 그림으로는 제시하지 않았지만 디젤내 주요성분인 노르말알칸의 변화경향도 TPH와 마찬가지로 수분함량 13.3%(수분보유능력의 50%)와 18.3%(수분보유능력의 70%)에서 급격한 감소경향을 나타내었고 23.1%의 수분함량에서는 반응 15일 까지 분해가 일어난 후 거의 변화가 없었다. 일반적으로 오염물질의 분해에 적합

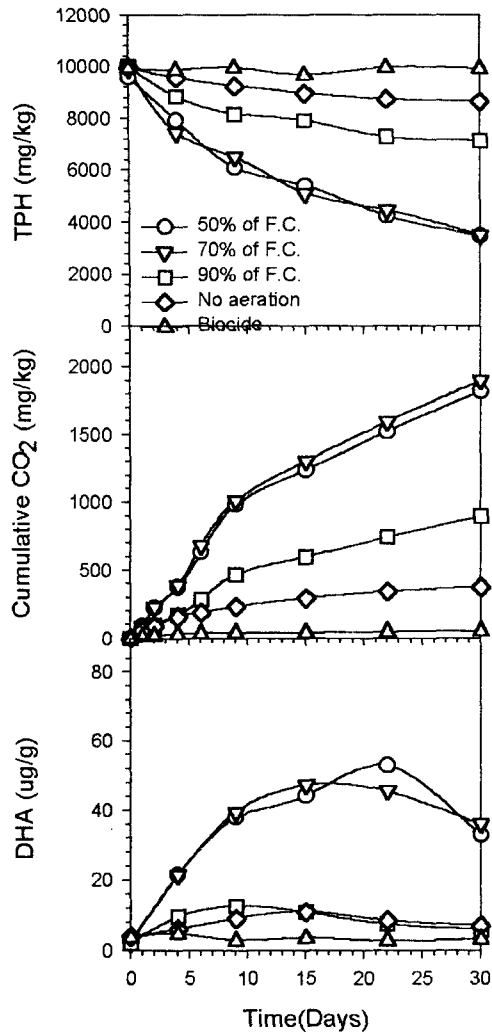


Fig. 2. Variation of TPH, cumulative CO₂, and dehydrogenase activity in moisture content control experiments

한 토양수분함량은 수분보유능력의 50~90% 사이라고 알려져 있다^{3, 4)}. Frankenberger¹⁵⁾는 디젤 오염토양의 수분함량을 수분보유능력의 70%로 조절된 실험에서 TPH분해 및 이산화탄소의 발생량이 50%와 60%로 조절된 것보다 많았다고 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에서 수분함량을 토양수분

보유능력의 50%와 70%로 조절한 경우 TPH의 분해율은 거의 차이를 보이지 않았다. 다만 90% 수분보유능력에서는 상대적으로 TPH의 분해가 저조하였는데 이는 토양입자가 뭉치는 현상이 일어나 공기와의 접촉이 어려웠기 때문이라고 판단된다. 이는 공기공급을 하지 않은 실험결과로 미루어 짐작할 수 있다. 수분함량을 수분보유능력의 70%로 조절한 후 공기를 공급하지 않은 실험에서 TPH의 분해는 동일조건에서 공기를 공급한 실험에 비하여 상당히 저조하였다(Fig. 2). 이는 문헌에서 알려진 바와 같이 석유계탄화수소의 분해에 공기공급(즉 산소)이 중요한 역할을 하고 있음을 의미하는 것이다. 토양미생물에 의한 석유계탄화수소의 초기분해 단계는 oxygenase에 의한 산화공정이므로 분자상태의 산소가 필요하게 되며 호기성조건이 필수적이다^{3, 16)}. 물론 혐기성조건에서도 생물학적인 분해가 일어나기는 하지만 호기성조건에 비하여 분해속도는 매우 미미하므로¹⁷⁾ 석유계탄화수소의 생물학적 분해에 있어서 산소의 이용가능성이 가장 중요한 제한인자가 될 수 있다.

TPH중에서 휘발에 의하여 손실된 양은 초기 농도의 1.7%~2.1%로서 매우 작은 양이었다(Table 3). 토양내 오염물질의 무생물학적인 제거메카니즘은 주로 휘발과 침출(leaching)을 들 수 있다. 본 연구에서 침출에 의한 제거는 일어날 수 없는 조건이었으므로 휘발이 주요 무생물학적 제거메카니즘이었다고 볼 수 있다. 한편 무생물학적 반응에 의한 석유계 총탄화수소의 감소량을 측정하기 위한 biocide 대조실험결과 반응기간 내내 TPH 농도의 변화가 거의 없었다(Fig. 2). 휘발된 TPH의 양이 초기 값의 2%내외였던 점과 biocide 대조실험결과로 볼 때 본 실험에서 TPH는 주로 생물학적 반응에 의하여 제거되었다고 판단된다.

Table 4는 수분함량조절실험에서 TPH 및 노르말알칸의 생물학적 분해에 대한 동력학적 상수를 요약한 것이다. 수분함량을 수분보유능력의 50%

Table 3. Total removal, volatilization, and degradation of TPH in moisture controlled experiments

Experiments	Total removal(%)	Volatilization(%)	Degradation(%)
50% of F.C.	67.0	1.7	65.3
70% of F.C.	68.6	2.1	66.5
90% of F.C.	32.8	2.1	30.7

Table 4. Estimation of degradation kinetic parameters based on the first order and zero order kinetic models in moisture controlled experiments

Experiments		Zero order	First order	
		K(mg/kg/day)	k(1/day)	t1/2(day)
50% of F.C.	TPH	235(0.93) ⁽¹⁾	0.036(0.98)	19.1
	n-alkane	61(0.89)	0.050(0.96)	13.8
70% of F.C.	TPH	248(0.89)	0.037(0.97)	18.7
	n-alkane	68(0.76)	0.052(0.92)	13.4
90% of F.C.	TPH	117(0.84)	0.013(0.87)	51.7
	n-alkane	39(0.92)	0.023(0.93)	29.8

(1) Correlation coefficient

와 70%로 조절한 실험에서는 TPH의 1차반응 분해속도상수 k값이 각각 0.036/day와 0.037/day로서 거의 유사한 값을 보였다. 이 수치는 Jackson and Zenobia¹⁷⁾가 제시한 호기성조건하에서 디젤오염토양내 TPH의 1차반응 분해속도 0.04/day와 거의 동일한 수치이다. Song 등¹⁸⁾은 또한 디젤100,000mg/kg의 농도로 오염된 토양에서 TPH의 1차반응 분해속도상수가 0.015/day로 나타났다고 보고하였다. 발표된 문헌들을 살펴보면 대부분 토양내 부족한 질소나 인 성분을 인위적으로 첨가하여 실험하였으나 본 연구에서는 이러한 영양물질을 첨가하지 않았다. 그러므로 이러한 문헌들과의 직접적인 비교는 어렵지만 영양물질의 첨가없이 수분함량만 토양수분보유능력의 50~70%로 조절하여도 TPH의 분해가 효과적으로 일어났

다는 것은 매우 중요한 사실이다. 하지만 90%로 조절한 실험의 경우에는 0.013/day로 나타나 상대적으로 분해속도가 매우 느렸음을 알 수 있다. 노르말알칸도 TPH와 동일한 경향을 나타내었지만 1차반응 분해속도상수 k값이 수분보유능력의 50%와 70%에서 각각 0.050/day와 0.052/day로서 TPH의 분해속도보다 약 2배 정도 크게 나타나 노르말알칸의 preferential removal을 확인할 수 있었다^{3, 9, 15, 19)}. 전체적으로 수분함량을 수분보유능력의 50%와 70%로 조절한 경우 반응속도상수값이 컸으며 이는 곧 수분함량을 이 범위로 조절하는 것이 TPH 및 노르말알칸의 생물학적 분해에 적합하다는 것을 의미한다.

이산화탄소발생량은 수분보유능력의 50%와 70%로 조절한 경우 거의 동일한 발생경향을 보이

고 있다. 수분보유능력의 90%에서는 다소 저조한 이산화탄소발생량을 보였다(Fig. 2). 발생된 이산화탄소량은 50%와 70% 수분보유능력에서 각각 1,821mg/kg, 1,899mg/kg이었는데 899mg/kg의 90% 수분보유능력 실험에 비하여 약 2배 이상의 이산화탄소가 발생하였다. 이는 곧 생물학적 반응이 수분보유능력의 50%와 70%에서 활발하였음을 의미하는 것이다. 탈수소효소의 경우 수분보유능력의 50%와 70%에서는 9일째 까지 급격하게 활성이 증가하는 경향을 보인 반면, 90% 수분보유능력에서는 상대적으로 탈수소효소의 활성증가경향이 뚜렷하지는 않았다(Fig. 2). TTC의 환원으로 생성된 TPF량으로 표현된 탈수소효소의 활성은 이산화탄소 발생경향 및 TPH 분해와 유사한 경향을 나타내었다.

3.2 온도의 영향

온도변화가 TPH 분해에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 5℃를 제외한 10℃, 20℃, 30℃에서는 유사한 분해경향을 나타내었으며 30일 후 최종농도 및 분해율은 각각 6,124mg/kg(36.5%), 4,244mg/kg(58.0%), 3,300mg/kg(66.5%), 그리고 3,912mg/kg(59.1%)으로서 20℃에서 가장 분해율이 높았다(Table 5). 5℃의 경우 최종농도는 6,124mg/kg으로 TPH의 분해가 일어나지는 했으나 10, 20, 30℃에 비하여 매우 저조하였다. 오염토양의 생물학적 반응은 대상오염물질에 따라 다르지만 일반적으로 15~45℃에서 일어날 수 있으며³⁾ 20~30℃의 범위에서 생물학적 반응이 가장 활발하다고 알려져 있다^{3, 15, 20)}. Walworth and Reynolds²¹⁾는 8,000mg/kg의 디젤오일로 오염된 토양을 대상으로 하여 실험한 결과 20℃에서 10℃보다 TPH의 분해율이 높았다고 보고한 바 있다. 이는 본 실험의 결과와 비교해볼 때 상이한 것으로서 본 연구에서는 10~30℃의 범위에서 TPH의

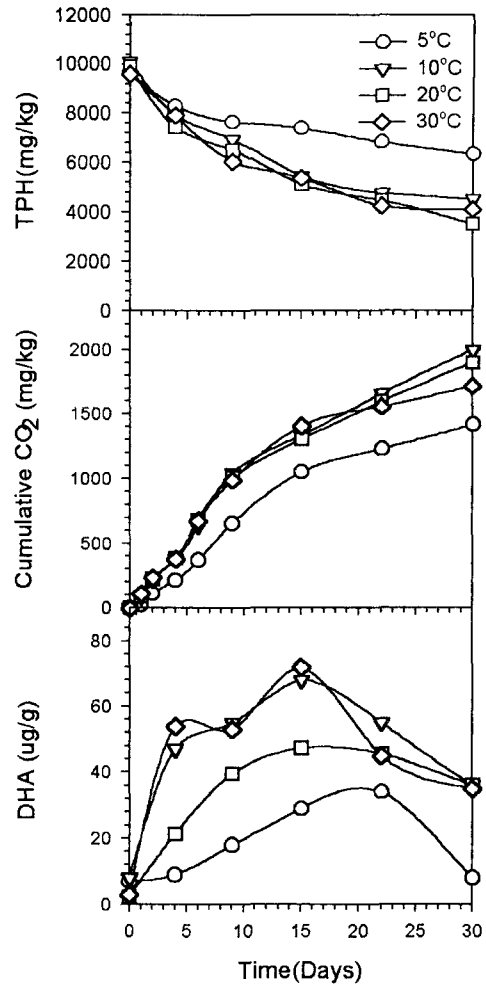


Fig. 3. Variation of TPH, cumulative CO₂, and dehydrogenase activity in temperature control experiments.

분해율이 큰 차이를 보이지 않았다. 즉 수분함량만 적정범위로 조절해 줄 경우 10~30℃의 온도변화는 TPH의 분해에 커다란 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 노르말알칸은 TPH와는 달리 5, 10, 20, 30℃에서 각각 44.4%, 75.5%, 75.3%, 74.2%의 분해율을 나타내어 5℃를 제외하고는 거의 비슷한 수치를 보였다. 휘발된 TPH는

Table 5. Total removal, volatilization, and degradation of TPH in temperature controlled experiments

Experiments	Total removal(%)	Volatilization(%)	Degradation(%)
5℃	38.9	2.4	36.5
10℃	60.6	2.6	58.0
20℃	68.6	2.1	66.5
30℃	61.1	2.0	59.1

Table 6. Estimation of degradation kinetic parameters based on the first order and zero order kinetic models in temperature control experiments

Experiments		Zero order	First order	
		K(mg/kg/day)	k(1/day)	t1/2(day)
5℃	TPH	128(0.86) ⁽¹⁾	0.016(0.91)	44.6
	n-alkane	35(0.92)	0.023(0.93)	30.7
10℃	TPH	230(0.86)	0.032(0.93)	21.8
	n-alkane	71(0.75)	0.051(0.91)	13.7
20℃	TPH	248(0.89)	0.037(0.97)	18.7
	n-alkane	68(0.76)	0.052(0.92)	13.4
30℃	TPH	224(0.96)	0.034(0.94)	20.7
	n-alkane	61(0.88)	0.049(0.88)	14.2

(1) Correlation coefficient

199.5~250.4mg/kg으로서 초기 농도의 2.1~2.6%에 불과했으며 온도변화에 따른 차이는 거의 없었다(Table 5).

TPH에 대한 1차 반응 분해속도상수 k의 경우 20℃에서 0.037/day로 10℃(0.032/day), 30℃(0.034/day)보다 다소 크게 나타났다(Table 6). 반면 5℃에서는 0.016/day로 다른 온도에 비하여 매우 낮은 분해속도를 보였다. Walworth and Reynolds²¹⁾의 연구에 따르면 인 등의 영양물질을 첨가하지 않은 경우 TPH의 1차반응 분해속도상수는 20℃에서 0.013/day, 10℃에서 0.004/day였다. 한편 20℃에서 인을 첨가했을 경우에도 1차반응 분해속도상수는 0.025/day로 나타나 본 연구결

과에 비하여 분해속도가 매우 느렸다. 본 연구결과 5℃에서도 TPH의 분해가 일어났는데 이와 같은 저온에서의 생물학적 분해가능성은 Wardell²²⁾에 의해서 제시된 바 있다. 하지만 TPH의 분해속도 상수가 제시되지는 못하였다. 그러므로 본 연구에서 도출된 저온에서의 동력학적 상수는 오염토양의 복원시 온도영향에 대한 기초자료로 유용하게 사용될 수 있을 것이다. 노르말알칸의 경우 앞의 수분 영향에서도 살펴보았듯이 TPH보다 분해속도상수가 크게 나타나 역시 TPH내 다른 성분들에 비하여 노르말알칸류가 빠르게 분해되고 있음을 확인할 수 있었다. 동력학적 연구결과를 토대로 판단하여 볼 때 TPH의 생물학적 분해속도는 10~30℃의

범위에서는 커다란 차이가 없었다.

이산화탄소는 약 9일 까지 급격한 증가를 보이다가 이후 다소 완만한 증가를 나타내었으며 총발생량은 10℃에서 2,000mg/kg을 기록하여 20℃ 1,899mg/kg, 30℃ 1,717mg/kg에 비하여 다소 많은 발생량을 보였다(Fig. 3). 5℃의 경우 1,420mg/kg의 총발생량을 보여 다른 온도에서 보다 발생량이 상대적으로 적었다. Frankenberger¹⁵⁾는 디젤 8,000mg/kg으로 오염된 토양을 20℃로 조절했을 때 이산화탄소 발생량이 5, 10, 15℃보다 많았다고 보고한 바 있다. 하지만 본 실험에서는 TPH분해율은 20℃에서 가장 높았으나 이산화탄소 발생량은 10℃에서 많아 이산화탄소 발생량이 TPH의 분해를 정확히 반영하지는 못하였다. 탈수소효소의 활성은 10℃와 30℃의 경우 거의 동일한 경향 및 활성도를 나타내었으며 20℃ 보다 반응기간 중 활성이 높았다. 반면 5℃의 경우 활성의 증가경향은 보였으나 다른 온도에서 보다는 낮은 활성을 기록하였다. Autry and Ellis³⁾는 5℃이하의 온도에서는 미생물활성에 지장을 일으킨다고 하였다. 그러나 본 실험에서는 5℃에서도 다른 온도에 비해서 낮기는 하지만 탈수소효소 활성의 증가경향이 나타났으며 약 36.5%의 TPH분해율을 보였다.

4. 결 론

본 연구는 수분함량 및 온도의 변화가 토양내 석유계탄화수소의 분해에 미치는 영향을 살펴보는 것이 목적이었으며 실험결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1. 20℃에서 수분보유능력의 50%와 70%로 수분함량을 조절하였을 경우 90% 수분보유능력에서 보다 석유계 총탄화수소의 분해속도가 약 3배 정도 빠르게 나타났다.
2. 수분보유능력의 70%에서 10℃~30℃의 온도범위에서는 석유계 총탄화수소의 분해속도에 커다

란 차이를 보이지 않았으며 5℃에 비하여 약 2배 정도 분해속도가 빠르게 나타났다.

3. 노르말알칸의 분해속도는 석유계 총탄화수소에 비하여 약 2배 정도 빠르게 나타났다.
4. 휘발에 의하여 손실된 석유계 총탄화수소는 초기 농도의 약 1.7~2.6% 이었다.
5. 공기공급을 하지 않은 경우와 biocide를 첨가한 실험에서 석유계 총탄화수소의 분해는 매우 미미하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(971-1202-008-1) 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Fan, C.Y., and Krishnamurthy, S., Enzymes for Enhancing Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soils : A brief Review, Journal of Air and Waste Management Association, Vol. 45, June, pp453-560(1995).
2. Cookson, J. T., Bioremediation Engineering Design and Application, McGraw-Hill, Inc(1995).
3. Autry, A. R. and Ellis, G. M., Bioremediation of Petroleum Fuel Contaminated Soils, Federal Environmental Restoration Conference Proceedings, pp93-100(1993).
4. Peramaki, M. P. and Blomker, K. R., Practical Design Considerations for Composting Contaminated Soil, In Situ and On-Site Bioremediation : Volume 2, Battelle Press, pp103-112(1997).
5. Fuller, W. H. and Warrick, A. W., Soils in Waste Treatment and Utilization Volume I, CRC Press(1985).
6. Cook, B. D., Bloom, P. R. and Halbach, T. R., A Method for Determining the Ultimate Fate of

- Synthetic Chemicals during Composting, *Compost Science & Utilization*, winter, pp42-50(1994).
7. Demque, D. E., Biggar, K. W. and Heroux, J. A., Land Treatment of Diesel Contaminated Sand, *Canadian Geotechnology Journal*, Vol. 34, pp421-431(1997).
 8. Berry, K. A. T. and Burton, D. L., Natural Attenuation of Diesel Fuel in Heavy Clay Soil, *Canadian Journal of Soil Science*, Vol. 77, pp469-477(1997).
 9. Hwang, E. Y., Bioremediation of Diesel-Contaminated Soil Using Simulated Composting Process. Ph. D. Dissertation, Konkuk University, Korea(1999).
 10. Nannipieri, P., Grego, S. and Ceccanti, B., Ecological Significance of the Biological Activity in Soil. *Soil Biochemistry Volume 6* edited by Bollag, J. M. and Stotzky, G., Marcel Dekker, Inc. pp293-355(1990).
 11. Van Der Waarde, J. J., Dijkhuis, E. J., Henssen, M. J. C. and Keuning, S., Enzyme Assays as Indicators for Biodegradation, Monitoring and Verification of Bioremediation edited by Hinchee, R. E., Douglas, G. S. and Ong, S. K., Battelle Press, pp59-63(1995).
 12. Paul, E. A. and Clark, F. E., *Soil Microbiology and Biochemistry*, Academic Press, Inc(1989).
 13. 농업기술연구소, 토양화학분석법(1988).
 14. Stotzky, G., Microbial Respiration, *Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbiological Properties* edited by Black, C. A., Evans, D. D., Ensminger, L. E., White, J. L., Clark, F. E. and Dinauer, R. C., American Society of Agronomy, Inc., pp1550-1572(1979).
 15. Frankenberger, W. T., The Need for a Laboratory Feasibility Study in Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons, *Hydrocarbons Contaminated Soils and Groundwater Vol. 2* edited by Calabrese E. T., and Kostecki P. T., Lewis Publishers, pp237-293(1992).
 16. Atlas, R. M., Bioremediation of Fossil Fuel Contaminated Soils, *In Situ Bioreclamation : Applications and Investigations for Hydrocarbons and Contaminated Site Remediation* edited by Hinchee, R. E., and Olfenbuttel, R. F., Battelle Memorial Institute, Butterworth-Heinemann, pp14-32(1991).
 17. Jackson, J.D., and Zenobia, K., Using Microbial Kinetics in the Bioremediation of Contaminated Soils, *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils* edited by Wise, D.L., and Trantolo, D.J., Marcel Dekker, Inc., pp681-689(1994).
 18. Song, H.G., Wang, X., and Bartha, R., Bioremediation Potential of Terrestrial Fuel Spills, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 56, No. 3, pp652-656(1990).
 19. Thomas, J. M., Ward, C. H., Raymond, R. L., Wilson, J. T. and Loehr, R. C., Bioremediation, *Encyclopedia of Microbiology Vol. I*, Academic Press, Inc., pp369-385(1992).
 20. Margesin, R. and Schinner, F., Efficiency of Indigenous and Inoculated Cold Adapted Soil Microorganisms for Biodegradation of Diesel Oil in Alpine Soils, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 63, No. 7, pp2660-2664(1997).
 21. Walworh, J.L., and Reynolds, C.M., Bioremediation of a Petroleum-Contaminated Cryic Soil : Effect of Phosphorous, Nitrogen, and Temperature, *Journal of Soil Contamination*, Vol. 4, No. 3, pp299-310(1995).
 22. Wardell, L.J., Potential for Bioremediation of Fuel-Contaminated Soil in Antarctica, *Journal of Soil Contamination*, Vol. 4, No. 2, pp111-121(1995).