

## Bio-filter에 의한 토양중의 VOCs 분해특성

손종렬 · 장명배\*

고려대학교 보건대학 환경위생과

\*인하대학교 환경공학과

## The Characteristics of Biodegradation for VOCs in Unsaturated Soil by Bio-filter

Jong-Ryeul Sohn · Myung-Bae Jang\* · Kwang-Myung Cho

*Dept. of Environmental Health, Korea University*

*Dept. of Environmental Engineering, Inha University*

### Abstract

The objective of this study was to develop a mechanistically based mathematical model that would consider the interdependence of VOCs transport, microbial activity, and sorptive interactions in a moist, unsaturated soil. Because the focus of the model was on description of natural attenuation, the advective VOCs transport that is induced in engineered remediation processes such as vapor extraction was not considered. The utility of the model was assessed through its ability to describe experimental observations from diffusion experiments using toluene as a representative VOCs in well-defined soil columns that contained a toluene degrading bacterium, *Pseudomonas putida* G7 and F1, as the sole active microbial species. The gas-liquid mass-transfer was found to be a key parameter controlling the ability of bacteria to degrade VOCs. This finding indicates that soil size and geometry are likely to be important parameters in assessing the possible success of natural attenuation of VOCs in contaminated unsaturated soils.

Therefore we found that *Pseudomonas putida* G7 and F1 were very effective to remove of refractory pollutants such as toluene in soil by Bio-filter

### I. 서론

최근 환경오염은 수질, 대기오염 뿐 만 아니라 토양오염도 심각한 문제로 대두되고 있는데, 이는 산업의 발달과 도시화로 인해 유해폐기물의 발생 및 다량의 유기용매를 사용함으로써 부적절한 관리 및 처리문제 등으로 인해 토양오염을 일으켜

지하수를 서서히 오염시키고 있다. 토양을 오염시키는 대표적인 물질은 휘발성유기화합물(이하: VOCs)이며, 이밖에 농약, PAHs(다환방향족탄화수소류), 무기화합물 등으로 알려져 있다.

환경부 조사에 의하면 1995년~1997년 사이에 실시한 지하수 수질검사 결과 인체에 유해한 VOCs인 TCE, PCE 등이 일부 조사시료에서 먹물

수질 기준치를 초과한 것으로 보고된 바 있다. 이러한 VOCs 물질들은 최근들어 국내에서도 폐광산, 유류 및 유해물질 저장시설, 공장산업시설, 비위생적 매립시설 등과 같은 배출원에서 주변의 토양 및 지하수를 오염할 우려가 있어 일부지역은 측정하고 있다.

환경부가 밝힌 국내 VOCs 배출실태에 따르면 우리나라 VOCs 배출총량 중 자동차 관련부문 45%, 페인트, 합성도료 40%, 기름저장시설, 출하시설 5%, 인쇄소 4%, 세탁소 3%, 아스팔트 3% 순으로 매우 다양해 이러한 물질로 인해 오염된 지역을 복원하는 사업은 매우 중요한 일이다. 그러나 국내에서는 토양 및 지하수에 대한 오염문제를 인식하고 있으면서도 아직까지는 이에 대한 대책이 미비한 실정이다. 토양의 복원 방법에는 물리, 화학, 생물학적처리방법이 있는데 이중 미생물을 이용한 생물학적 처리방법은 물리, 화학적 처리방법에 비해 높은 효율과 광범위한 적용 등 많은 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 대표적인 환경오염 물질인 휘발성 유기 화합물(VOCs) 중 Toluene(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)을 대상 물질로 정하였다. 톨루엔은 메틸벤젠 이라고도 불리는데, 이의 주된 오염원은 석유 정제 공정, 코크스 오븐 공정, 페인트, 잉크, 신나, 접착제, 화장품의 성분, 스틸렌 등 다른 화합물들의 생산 등에 사용되는 물질이며 이를 통해 환경 중으로 배출된다. 전 세계적인 생산량이 1천만 톤에 달하여 이로 인한 대기 중의 배출은 날로 심각해지고 있다. 우리 주변에서는 담배연기나 건축재료, 세탁용제, 페인트, 살충제 등과 난방과정에서 석탄과 석유의 연소 시에도 배출된다. 인체에는, 톨루엔을 반복해 흡입하면 두통, 피로, 현기증, 평형장애 등을 일으키며 피부, 눈, 목 안 등을 자극하여 피부와 접촉하면 탈지 작용을 일으키기도 한다. 고농도의 톨루엔 증기를 흡입하면 중추신경을 억제시켜 마취작용이 나타나며, 때로는 사망에 이르기도 한다.

그러므로 본 연구에서는 토양오염 중 유류 등의 유출로 인한 VOCs(휘발성 유기화합물) 물질중 Toluene을 대상물질로 비포화된 토양 Column인 Bio-filter에서 흡착, 분해되는 거동을 확인하고자 토양미생물인 *Pseudomonas putida* G7, F1을 이

용하여 분해반응 특성을 확인하여 생물학적 토양 복원화 기술 발전을 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

## II. 이론적 고찰

### 1. Mechanism

#### 1-1. Volatilization

토양중의 VOCs는 휘발하는 데 Henry의 법칙을 적용하면

$$KH = \frac{C_g}{C_L} \dots\dots\dots (1)$$

KH : Henry's law (헨리상수)

C<sub>g</sub> : 가스 상태의 농도

C<sub>L</sub> : 물에 용해된 농도

시간 t에 따른 토양중 VOCs의 물질전달 계수를 구하면

$$\frac{dCL}{dt} = KL\alpha(C_L^* - C_L) \dots\dots\dots (2)$$

KL<sub>α</sub> : 최종물질 전달계수

C<sub>L</sub>\* : 가스상태와 평형일 때의 용액농도

$$\frac{1}{KL\alpha} = \frac{1}{KL\alpha} + \frac{1}{K_gKH\alpha} \dots\dots\dots (3)$$

α : 단위면적당 경계면적

$\frac{1}{KL}$  : 물질 전달을 위한 액체층의 저항

$\frac{1}{K_gKH}$  : 물질 전달을 위한 가스층의 저항

#### 1-2. Sorption

토양중의 VOCs 흡착을 확인하기 위해 분배지수를 구하면

$$Kd = \frac{T}{C_L} \dots\dots\dots (4)$$

K<sub>d</sub> : 분배지수

T : 단위 흡착제중의 흡착된 량

Brunauer, Emmett and Teller (BET)의 Equation을 적용하면

$$\frac{T}{TM} = \frac{Bx}{(1-x)[1+(B-1)x]} \dots\dots\dots (5)$$

- T : 흡착된 가스량
- TM : 표면에 흡착된 가스량
- x : 흡착된 가스의 부분담비율
- B : 흡착지수

B>1, x<1이므로 (5) 식을 간단히 정리하면

$$\frac{1}{TM} = \frac{Bx}{1+Bx} \dots\dots\dots (6)$$

**1-3. Diffusion Transport**

Fick's의 법칙에 의해 확산이 지배되므로

$$J_i = De \Delta C_i \dots\dots\dots (7)$$

De : 확산계수

Fick's의 제 1법칙을 실험 Reactor와 관련하여 정리하면

$$J = -Deff \left( \frac{C - Co}{L} \right) \dots\dots\dots (8)$$

- C : Steady 상태에서의 VOC 가스농도
- Co: 유입탱크에서의 VOC 가스농도
- L : 확산 Column의 길이
- Deff : 효율적인 증기 확산 계수
- J : 단위면적당 증기확산율

토양에서의 VOC 오염물질의 거동은 VOC의 휘발성, 토양의 흡착력(BET) 그리고 Fick's의 법칙에 의한 확산에 의해서 이루어짐을 알 수 있다.

**1-4. Biodegradation**

톨루엔의 미생물의 분해는 수용액 상태에서 발생하는 것으로 가정했다.

Inhibition kinetics은 *Pseudomonas Putida* 에 의한 톨루엔 분해의 이전 연구와 서로 잘 부합하

므로 다음과 같이 가정되어 해석할 수 있다.

$$-(dCw/dt)_{biodegradation} = \mu_{max} \times Cw / (Ks + Cw + Cw^2/KI) \dots\dots\dots (9)$$

- $\mu_{max}$  : the maximum specific utilization rate  
[M(substrate)/M(cells)\*T],
- X : the biomass concentration  
[M(cells)/L<sup>3</sup>]
- Ks : the half-velocity coefficient  
[M(substrate)/L<sup>3</sup>]
- KI : the substrate inhibition coefficient  
[M(substrate)/L<sup>3</sup>].

세포가 자라는 것과 같다고 보아:

$$(dX/dt) = -Y(dCw/dt)_{biodegradation} - X*b \dots\dots\dots (10)$$

- Y : the yield coefficient  
[M(cells)/M(substrate)]
- b : the death rate [T<sup>-1</sup>]

**II. 재료 및 방법**

**1. 실험재료**

실험대상물질로는 토양중 대부분 존재하는 VOCs 물질 중 Toluene을 선정하여 실험하기 위해 실험 재료로 HPLC용 Toluene 1.2mL와 증류수를 혼합하여 2L가 되도록 하고 7일간 희석시킨다. 그리고 이것을 Total 20L가 되도록 증류수를 넣어 희석한 후 실험재료로 조제 사용한다. 사용한 미생물은 미국 Cornell대학에서 가져온 냉동상태의 *Pseudomonas putida G7*과 *F1*을 평판도말 하여 생존을 확인하고 이것을 각각 한 Colony씩 떼어내어 Table.1과 같은 액체배지 200mL를 넣은 300mL 플라스크에 접종하고 상온에서 진탕기를 이용하여 교반속도 150rpm으로 배양하여 O.D<sub>600</sub>을 측정하여 사용하였다.

토양은 오염되지 않은 모래를 No.80(0.2mm)의 체로 쳐서 사용했으며, 실험전 토양오염 공정시험법에 준하여 수분을 측정하였고, 미생물 주입은 토양을 멸균 후에 완전히 혼합하여 반응기에 주입하였다.

Table 1. Composition of MMS liquid medium for cell growth

Component	Concentration(mg/L)
Sodium Pyruvate	2000
$C_2Cl_2 \cdot 2H_2O$	30
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	35
$(NH_4)_2SO_4$	120
$KNO_3$	15
$NaHCO_3$	0.84
$KH_2PO_4$	0.70
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.015

## 2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험장치의 반응기는 Fig.1과 같이 둥근 철재통으로 구성되어있으며 맨 아래 VOCs 주입구와 위의 출구는 시료채취를 위하여 탄성격막(septum)을 부착하였다. 그리고 반응기의 높이에 따라 7개의 시료 채취구를 설치하였고 각각의 채취구도 주사기로 바로 가스 시료를 용이하게 채취하도록 하였다.

시료의 주입은 VOCs 물질이 반응기의 아래로 투입이 되며 위로 올라가 밖으로 배출될 수 있도록 설계하였다.

VOCs 물질은 HPLC 펌프로 0.5mL/min로 주입을 하였으며, Air는 100mL/min으로 중간에 Hydrocarbon trap과 Gas washing bottle를 거치고 반응기 상부에 주입되도록 하였다.

미생물을 주입하지 않을 때 토양의 VOCs 흡착능력을 확인하는 실험을 진행하고, 이를 토대로 미생물에 의한 VOCs 분해능력을 비교실험 고찰하였다.

사용한 미생물은 Toluene 분해능력이 우수한 *Pseudomonas putida G7*을 사용하고 반응시간별 반응기의 입구, 출구에서 Gas-tight syringe로 VOCs 가스인 Toluene을 채취하여GC(HP-5890 II,USA)로 분석하였다.

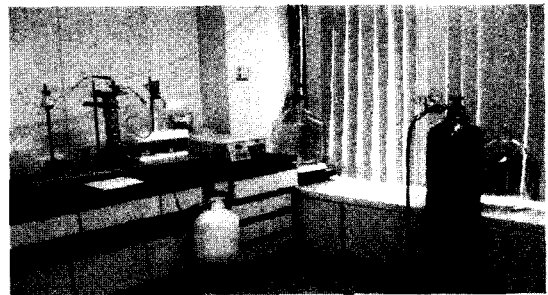
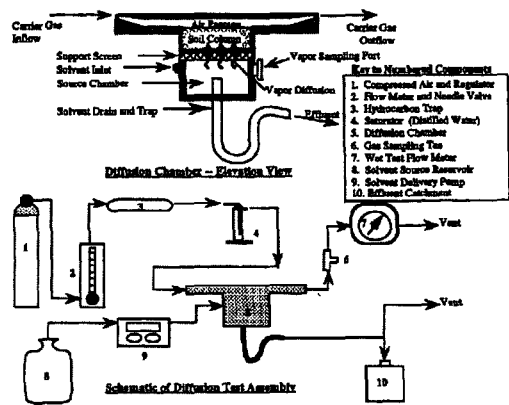


Fig. 1 Experimental Apparatus

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. 토양적용을 미생물 배양

본 실험에서 반응기 중의 토양에 미생물을 주입시키기 위하여 미생물(*Pseudomonas Putida G7, F1*)을 액체배지에 배양시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었는데, Fig. 2에서 토양의 주입시킬 수 있는 상태(steady state)인 대수성장기에 도달하는 시간은 각각 60시간, 80시간임을 알 수 있었다. 그러므로 액체배지에 약3~4일 정도 배양시킨 후 토양에 접종하여 실험해야 함을 확인할 수 있었다.

### 2. 분해 특성 실험

미생물 없이 토양(수분 6.3%)만을 반응기에 넣어 실험장치를 운전하였을 경우 반응시간에 따른 Bio-filter 출구에서의 Toluene 농도와 미생물을 주입하여 실험장치를 운전하였을 경우 반응시간에 따른 Bio-filter 출구에서의 Toluene 농도를 측정

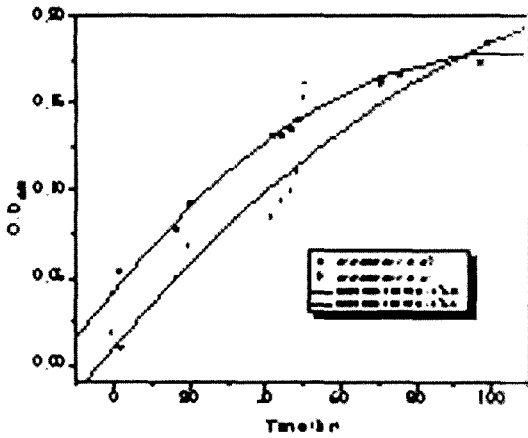


Fig. 2. The Experimental Results of OD 600

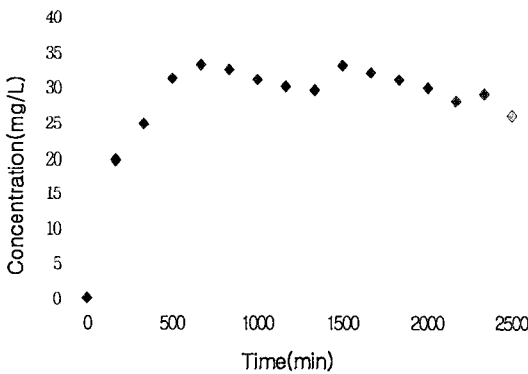


Fig. 3. Experimentally measured concentration of toluene in effluent from bio-filter without bacteria

하여 비교한 결과는 Fig. 3~5와 같다.

Fig 3과 같이 미생물을 주입하지 않았을 경우 시간에 따라 토양내에 Toluene이 거의 모두 흡착됨을 알 수 있었다.

미생물 *Pseudomonas Putida F1*을 주입한 bio-filter에서는 Fig. 4와 같이 Toluene을 bio-filter에서 분해하는데 주입한지 1시간 후 제거효율이 86%가 되었고, 주입 후 7시간이 될 때까지 최고 96%이상의 제거효율을 얻을 수 있었다.

따라서 *Pseudomonas Putida F1*을 bio-filter에 주입 후 1시간-6시간로만 반응시키면 휘발성유기물인 Toluene을 90% 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

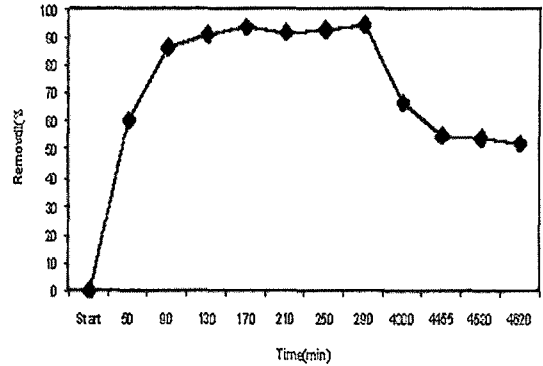


Fig. 4. Experimentally measured concentration of toluene in effluent from bio-filter with *p.putida F1*

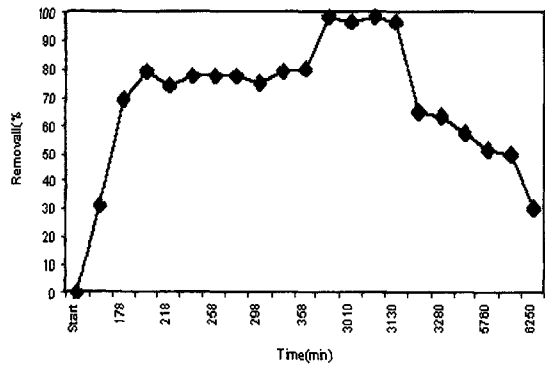


Fig. 5. Experimentally measured concentration of toluene in effluent from bio-filter with *p.putida G7*

또한 미생물의 성능을 비교하고자 *Pseudomonas Putida G7*을 주입한 bio-filter에서는 Fig.5와 같이 toluene을 bio-filter에 주입한지 4시간이 지난 후 제거효율이 80%이상 됨을 알 수 있었다.

따라서 *Pseudomonas Putida G7*을 bio-filter에 주입 후 약 4시간-50시간에서 휘발성유기화합물인 toluene이 80%이상 제거됨을 얻을 수 있었는데 이는 미생물을 적용하는 제한요소중 매우 중요한 실험결과이다.

또한 미생물의 성능을 비교한 실험에서 *p.putida F1*이 *G7* 보다는 휘발성유기화합물인 toluene을 제거하는데는 효과적임을 알 수 있었다.

#### IV. 결론

미생물 *Pseudomonas putida G7*과 *F1*을 이용해

Toluene이 Bio-filter를 통해 흡착 / 분해 되는 특성을 확인하고자 실험을 실시한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. *Pseudomonas Putida F1*을 주입한 bio-filter가 *Pseudomonas Putida G7*을 주입한 것의 제거 효율 80%보다 높은 90%의 제거율을 얻을 수 있었지만, 제거 효율이 낮은 *Pseudomonas Putida G7*을 주입한 바이오 필터가 *Pseudomonas Putida F1*을 주입한 것보다 오랜시간 Bio-filter를 통해 흡착/분해 됨을 알 수 있었다.
2. 전체적으로 *Pseudomonas putida G7*과 *F1*을 주입한 토양층의 Toluene은 거의 모두 제거되는 결과를 알 수 있었다. 하지만 Bio-filter를 통한 제거가 토양에 의한 흡착인지 미생물에 의한 분해인지에 대해서는 더 많은 실험이 요구 된다.

결론적으로 이러한 결과는 *p.putida*를 이용한 토양 복원화기술이 현장에 적용할 수 있는 응용기술로 발전 될 수있음을 제시한 중요한 자료이다. 추후 이러한 기초자료를 토대로 더욱 발전된 연구를 지속할 것이다.

이와 같은 결과를 토대로, *Pseudomonas Putida G7*과 *Pseudomonas Putida F1*을 주입한 Bio-filter를 이용한 유해물질의 분해 등에 광범위하게 적용한다면, 앞으로 토양층의 휘발성유기화합물질(VOCs)과 같은 난분해성 물질을 제거시킬 수 있는 복원화기술로 개발 될 수 있을 것이다.

### 참고문헌

1. 한국건설기술연구원, 유류오염토양 현장복원기술개발, 1998.
2. 한국토양환경학회, 오염토양복원 기술 국제세미나, 1997.
3. 환경부, 토양오염공정시험법,2000.
4. Abriola, L.M., Kurt D. Pennell, Walter J. Weber, John R. Lang, Mark D. Wilkins, Persistence and Interphase Mass Transfer of

Organic Contaminants in the Unsaturated Zone: Experimental Observations and Mathematical Modeling, 1995.

5. Allen-King, R.M., K.E. O'Leary, R.W. Gillham, J.F. Barker, Limitations of the biodegradation rate of dissolved BTEX in a natural, unsaturated, sandy soil: Evidence from field and laboratory experiments, Hydrocarbon Bioremediation , 175-191,1993.
6. Brown, D.S., S.W. Karickhoff, E.W. Flagg, Empirical Prediction of Organic Pollutant Sorption in Natural Sediments, Journal of Environmental Quality,10(3): 382-386,1981.
7. Button, D. K., Kinetics of Nutrient-Limited Transport and Microbial Growth, Microbiological Reviews 49.3 270-297,1997.
8. Chiou, C.T.and T.D.Shoup., Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. Environ. Sci. Technol. 19(12): 1196-1200,1985.
9. Devanny, J.S., V.F. Medina, and D.S. Hodeg, Biofiltration for treatment of gasoline vapors, Hydrocarbon Remediation, 12-19,1993.
10. Duetz, Wouter A., Caroline de Jong, Peter A. Willians, Johan G. van Andel, Cp,[etotopm in Chemostat Culture between *Pseudomonas* Strains That Use Different Pathways for the Dregradation of Toluene, Applied and Environmental Microbiology 60.8, 2858-2863, 1994.
11. 권선순, PAHs로 오염된 토양의 생물학적 복원 기술에 관한 연구, 2000
12. Falta, Ronald W., Iraj Javandel, Karsten Pruess, Paul A. Witherspoon, DensityDriven Flow of Gas in the Unsaturated Zone Due to the Evaporation of Volatile Organic Compounds, Water Resources Research 25.10, 2159-2169, 1989.