

## 콜타르 오염토양의 슬러리상 생물반응기 처리를 위한 일단 및 이단 재순환식 공정의 효율성

남궁완 · 박진홍\* · 이노섭 · 김정대\*\* · 박준석\*\*\*†

건국대학교 차세대환경기술센터, \*산업기술시험원, \*\*한림성심대학 보건환경과,  
\*\*\*삼척대학교 환경공학과

## Effectiveness of One- and Dual-Stage Recycled-Water Systems in Slurry Bioreactor Treatment for Coal Tar-Contaminated Soil

Wan Namkoong · Jin-Hong Park\* · Noh-Sup Lee · Joung-Dae Kim\*\* · Joon-Seok Park\*\*\*†

Konkuk University Innovative Environmental Technology Center, Seoul 143-701, Korea

\*Korea Testing Laboratory, Seoul 152-708, Korea

\*\*Department of Health & Environment, Hallym College, Gangwon 200-711, Korea

\*\*\*Department of Environmental Engineering, Samcheok National University, Gangwon 245-711, Korea

(Received August 12, 2005; Accepted October 18, 2005)

### ABSTRACT

This research was performed to evaluate the effectiveness of one- and dual-stage recycled-water systems in slurry bioreactor treatment for coal tar-contaminated soil. Silty loam soil was used for this research. Coal tar and 14 target PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) concentration in the soil were determined with gas chromatography. There was no significant difference between removal efficiencies of one- and dual-stage recycled water systems in case of about 4,000 mg coar tar/kg. However, the dual-stage system increased significantly the removal efficiency in case of about 20,000 mg coar tar/kg and the first-order kinetic constant of the system was over 1.5 times higher than that of one-stage recycled water system. 3-Ring compounds in PAHs was removed completely within 30 days of operation. Coar tar was removed in over 96% through biodegradation and removed in about 4% by evaporation. High correlation coefficient ( $r^2 = 0.91$ ) was found between water solubility and removal efficiency of the cyclic compounds.

**Keywords:** slurry bioreactor, PAHs, coal tar, recycled-water system

### I. 서 론

토양오염은 인간활동에 의하여 생성된 유해물질에 의해 토양이 오염되는 현상으로 대기나 수질오염에 비하여 축적성이 크고 오염확인이 어렵다.<sup>1,2)</sup> 콜타르는 PAHs를 비롯하여 다양한 오염물질을 함유하는 물질이다. 콜타르는 석탄을 건류할 때의 부산물로서 수율은 석탄 중량에 대하여 5% 내외이며, 흑색의 유상 액체로 비중은 1.1~1.2이다.<sup>3)</sup> 콜타르는 석탄을 1200°C 내외로 코크스로 내에서 건류시킬 때 발생하는 휘발분을 물을

이용하여 냉각 포집하는 것으로 그 성분은 500여종 이상인 것으로 알려져 있으나, 현재 유기화학공업의 원료로 이용되어지는 것은 약 30~40종에 불과한 실정이다. 콜타르의 성분은 대부분 고급 방향족화합물로 이루어져 있으며, 특히 화학공업에서 소요되는 벤젠고리 2~4개의 방향족 화합물의 95% 이상을 콜타르로부터 얻고 있다. 1989년의 경우 전 세계적으로 750만 톤의 콜타르를 증류하여 80만 톤 내외의 naphthalene, 2만 톤 내외의 anthracene, 1만톤 내외의 methylnaphthalene, phenanthrene, pyrene 및 acenaphthene 등이 생산되어 정밀화학의 중요한 원료로 활용되고 있다.

현재 콜타르에 의한 토양오염은 PAHs에 의한 토양오염의 전형적인 예로써 미국, 캐나다 등지에만도 오염지역이 2,000여 개가 넘는 것으로 추정되고 있다.<sup>4)</sup> 중

†Corresponding author : Department of Environmental Engineering, Samcheok National University  
Tel: 82-33-570-6578, Fax: 82-33-574-7262  
E-mail : wan5155@samcheok.ac.kr

국의 경우에도 급진적 산업화에 의하여 북경지역의 고속도로나 산업체 주변의 PAHs 농도가 약 28,000 mg/kg까지도 검출되었다고 보고된다.<sup>5)</sup> 콜타르 유도체는 발암성이 있다고 알려져 있다. 타르의 고온 증류물이 매우 강한 발암물질임이 관찰된 이래 콜타르의 발암 작용물질을 알아내기 위한 노력이 있어 왔으며, 원유와 콜타르 등을 증류시킨 뒤에 남은 찌꺼기인 피치로부터 황색의 결정성 발암 화합물을 분리해 내었고 이것이 3,4-benzopyrene(BaP)임을 확인하였다. 콜타르 피치를 포함한 몇몇 PAHs는 피부에 암을 유발하는 것으로 알려져 있다. 1985년에 국제암연구회회는 콜타르가 인간과 실험동물에게 발암성이 있다고 결론지었다.<sup>6)</sup> 비점이 높아 쉽게 휘발되지 않으며, 독성이 강한 물질인 콜타르로 오염된 토양은 가능한 한 빠른 시간내에 정화하는 것이 바람직하다.

보통 슬러리상 생물반응기에서 사용되는 공정수는 후처리비용을 낮추고 오염물질에 순응된 충분한 양의 미생물이 존재하기 때문에 재순환시킨다.<sup>3)</sup> Na(1999)<sup>7)</sup>는 슬러리상 생물반응기를 이용한 PAHs 오염토양 처리 실험에서 순응된 미생물이 포함된 재순환수를 사용하였을 때 처리효율이 향상되었다고 보고하였다. Loehr (1991)<sup>8)</sup>는 성공적인 생물학적 정화에서 미생물 순응의 중요성을 강조하였으며, 토양경작의 경우 침출수를 재순환하는 방법으로 순응된 미생물을 첨가할 수 있다고 하였다. 이처럼 선행 연구자들의 결과를 보면 재순환수의 첨가가 생물학적 처리효율을 증가시킬 수 있다고 하였다. 그러나 일단(one-stage) 재순환식 공정에 대한 연구가 주로 진행되어 왔을 뿐,<sup>7,9)</sup> 이단(dual-stage) 재순환식과 다단(multi-stage) 재순환식 공정에 대한 연구는 미미한 실정이다. 본 연구는 일단재순환식 공정과 이단재순환식 공정의 처리효율을 비교, 검토하여 이단재순환식 공정으로 운영시 슬러리상 생물반응기의 처리효율 증진가능성을 평가하기 위하여 실시하였다.

## II. 실험방법

### 1. 실험재료

토양은 건국대학교 공과대학 부근에서 채취한 후 실내에서 약 1주일간 풍건시키고 슬러리상 생물반응기에서 입자가 원활히 부유되도록 하기 위하여 입경 0.355 mm이하의 입자만 선별하여 사용하였다. 입도분석 결과 sand는 29.0%, silt는 51.6% 그리고 clay는 19.4%로 나타나 토양삼각도(미국농무성법)에서 구한 토성은 silty loam 토양이었다(Table 1). 토양의 총유기성탄소는 1.4%, pH는 5.4이었으며, 중금속 농도는 자연토양과 유사한

Table 1. Characteristics of the soil used in this research

Items	Value	
	Silty loam	
Soil texture	Sand(%)	: 29.0
	Silt(%)	: 51.6
	Clay(%)	: 19.4
pH	5.4	
Moisture content (%)	2.6	
Volatile solids (%)	3.0	
Total organic carbon (%)	1.4	
Heavy metals (mg/kg)	Pb	: 21.5,
	Zn	: 45.3
	Cu	: 14.2,
	Cr	: 6.7
	Ni	: 17.6,
	Cd	: ND <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>Not Detected

수준이었다. 콜타르는 K제철화학 중앙연구소에서 공급 받았으며, VS는 76.96%이었고, 원소분석결과 질소는 0.77%, 탄소는 58.74%, 황은 0.53% 그리고 수소는 5.78%이었다.

### 2. 실험장치 및 조건

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 공기공급장치, 시료주입구, 시료채취구, 배플, 공기유입구와 공기유출구, 그리고 호기성미생물 및 슬러리의 부유상태를 최적으로 유지하기 위한 교반장치로 이루어져 있다. 반응기(유효용적 : 2.8 l)는 오염물질의 흡착가능성을 최소화하기 위하여 경질유리로 제작하였으며, 바닥으로부터 2.0 cm와 8.8 cm 높이에 2개의 시료채취구를 설치하였다. 반응기는 30°C의 항온조에 위

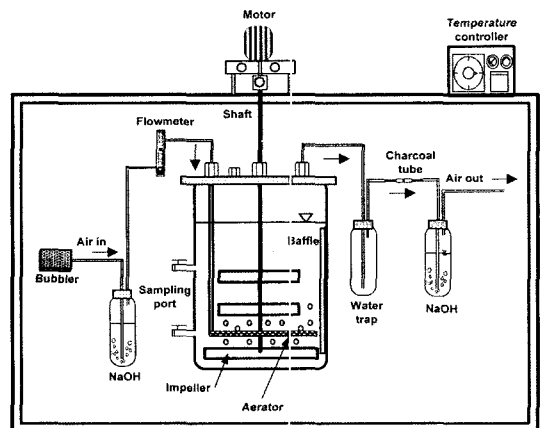


Fig. 1. A schematic diagram of experimental apparatus used in this research.

치시켜 온도 변화의 영향을 최소화하였고, 광화학적 산화를 최소화하기 위해 태양광선이 닿지 않는 장소에 설치하였다. 반응기로 유입되는 공기는 대기 중의 이산화탄소를 제거하기 위하여 4N NaOH 20 ml가 들어있는 용기를 통과시킨 후 유량계를 거쳐서 반응기로 유입되도록 설계하였다. 반응기에서 유출되는 공기는 수분 제거장치를 통과한 후 활성탄칼럼(SK. Cat No. 226-01)을 통과시켜 휘발되는 불질을 포집하였고, 생물학적 분해에 의하여 생성된 이산화탄소를 포집하기 위하여 4N NaOH 20 ml가 들어 있는 용기를 통과시킨 후 배출시켰다. 반응기의 운전조건은 교반속도가 70 rpm, 수중의 포화산소농도를 최소 2 mg/l가 되도록 공기공급량을 조절하였으며, 슬러리의 pH는 6.5와 7.5사이를 유지시켰다. 영양물질은 질소와 인을 각각 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>을 이용하여 탄소, 질소와 인의 비를 100:10:1로 조절하였다. 오염토양은 메틸렌클로라이드에 콜타르를 용해시켜 토양에 첨가하고 오염물질농도가 균등하게 분포될 수 있도록 혼합한 후 오염토양 600 g에 공정수를 혼합하여 고형물함량을 30%(w/v)로 조절하여 실험하였다.

**3. 실험 방법**

본 실험의 전체적인 실험조건을 Table 2에 제시하였다. 이 실험의 목적은 일단재순환식 공정과 이단재순환식 공정의 제거효율을 비교하기 위한 것으로 재순환수를 PAHs 고리수 각각에 승운된 미생물의 분해능력을 살펴보고, 슬러리상 생물반응기의 처리효율을 증진시킬 수 있는 지를 평가하는데 있다. 농도에 따른 영향을 살펴보기 위하여 초기농도를 약 4,000 mg/kg과 약 20,000 mg/kg으로 하였다. R4000과 DR4000은 초기농도가 약 4,000 mg/kg이며, 일단재순환식 공정과 이단재순환식 공정을 각각 적용하여 28일간 운전하였다. R4000은 재순환수를 첨가하지 않고 운전한 다른 반응기에서 20일차 공정수를 취하여 실험초기에 재순환수로 첨가하였으며, DR2000도 재순환수를 첨가하지 않고 운전한 다른 반응기의 4일차 공정수를 실험초기에 그

리고 20일차 공정수를 4일차에 각각 첨가하였다. R20000과 DR20000은 초기농도를 약 20,000 mg/kg의 고농도로 하여 각각 일단재순환식 공정과 이단재순환식 공정을 적용하여 48일간 운전하였다. R20000은 재순환수를 첨가하지 않고 운전한 다른 반응기에서 28일차 공정수를 취하여 실험초기에 재순환수로 첨가하였으며, DR20000은 재순환수를 첨가하지 않고 운전한 반응기의 8일차 공정수와 28일차 공정수를 각각 실험초기와 20일차에 첨가하였다. 재순환수를 첨가할 때 공정수 중 재순환수의 양은 500 ml로 동일하였다.

**4. 시료채취 및 분석**

시료는 반응기에 설치된 두 개의 시료 채취구로부터 동일한 양을 채취한 후 혼합하였다. 채취된 시료는 3,000 rpm으로 30분간 원심분리시킨 후 수분을 제거하기 위해 일정량의 무수황산나트륨을 첨가하였다. 수분이 제거된 토양시료에 용매(메틸렌클로라이드)를 첨가하여 250 rpm에서 1시간 진탕하고 10분간 3회 초음파 추출(810W)을 한 후 다시 30분간 진탕하였다.<sup>10)</sup> 진탕 후 0.45 µm PTFE 여지로 여과하였다. 활성탄칼럼에 포집된 휘발성분들은 활성탄에 용매(메틸렌클로라이드) 5 ml를 가한 후 1시간 방치하고 상등액을 사용하였다. 추출된 시료는 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 가스크로마토그래피(Hewlett Packard 5890 II)를 사용하여 분석하였다. 사용된 칼럼은 길이 25 m, 내경 0.32 mm, film thickness가 0.52 µm인 methyl silicone 칼럼(HP-1)이었으며, 초기온도는 60°C, 최종온도는 300°C이었다. 승온률은 150°C까지는 30°C/min으로 150°C에서 300°C까지는 10°C/min으로 하였다.

이산화탄소 발생량은 4N NaOH가 20 ml 들어있는 용액에 흡수시킨 후 3N BaCl<sub>2</sub>를 과량 첨가하여 BaCO<sub>3</sub>로 흰색침전이 생기도록하고 여기에 페놀프탈레인 지시약을 2~3방울 첨가한 후 1N HCl로 적정하였다.<sup>11)</sup>

**III. 결과 및 고찰**

**1. 콜타르 제거경향**

저농도(약 4,000 mg/kg)로 콜타르를 오염시킨 토양에 대하여 일단재순환식 공정(R4000)과 이단재순환식 공정(DR4000)을 실시하였을 때의 콜타르 및 콜타르 중 14종 PAHs 총합의 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. R4000과 DR4000의 초기 콜타르 농도는 각각 2,569 mg/kg과 2,711 mg/kg으로 분석되었으며, 14종 콜타르의 총합은 모두 초기 콜타르 농도의 약 40%를 차지하였다. 여기에서 14가지 콜타르는 벤젠고리가 2개인

**Table 2.** Experimental condition for the research

Experiment	Initial coal tar conc. (mg/kg)	Operation time (day)	Recycled water addition time
R4000	4,000	28	Start
DR4000	4,000	48	Start & 4th
R20000	20,000	28	Start
DR20000	20,000	48	Start & 20th

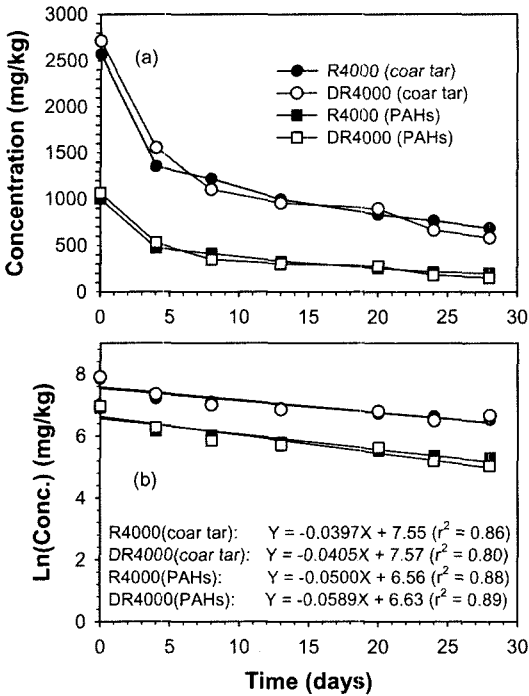


Fig. 2. Concentrations (a) and kinetics (b) of coal tar and 14-PAHs (initial conc. = 4,000 mg/kg).

naphthalene, 3개인 acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, 4개인 fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo(a)anthracene, 5개인 benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracene, 그리고 6개인 benzo(g,h,i)perylene의 합이다. R4000은 재순환수를 첨가하지 않고 운전한 다른 반응기에서 20일차 공정수를 재순환수로 실험초기에 첨가하여 28일간 운전하였고, DR4000은 재순환수를 첨가하지 않았던 다른 반응기에서 4일차와 20일차 공정수를 재순환수로 사용하여 각각 실험초기와 4일차에 첨가하여 28일간 운전하였다. 다른 반응기에서 취한 재순환수를 사용한 것은 각 오염물질의 분해경향을 검토한 선행 연구결과 이 반응기의 4일차 공정수에는 고리수가 2~3개인 PAHs에 순응된 미생물이 존재하며, 20일차 공정수에는 고리수가 4개 이상인 PAHs에 순응된 미생물이 존재한다고 판단되었기 때문이다.<sup>12)</sup> R4000과 DR4000에서 콜타르와 14종 PAHs는 4일까지 농도가 급격하게 감소하였으며, 이후 서서히 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 2(a)). 비교적 저농도인 4,000 mg/kg에서는 일단 및 이단 재순환수 첨가에 따른 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 이를 정량적으로 판단하기 위하여 1차 반응모델에 적용한 결과 높은 상관도를 나타내어 1차 반응모델이 적합

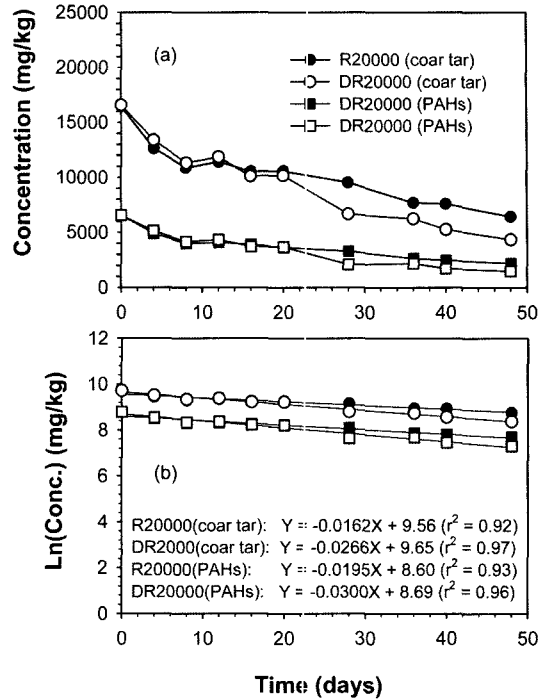


Fig. 3. Concentrations (a) and kinetics (b) of coal tar and 14-PAHs (initial conc. = 20,000 mg/kg).

한 것으로 나타났다. 앞서 농도의 감소에서 언급하였듯이(Fig. 2(a) 참조) 반응속도상수의 차이는 거의 없음을 확인할 수 있었다(Fig. 2(b)).

고농도(약 20,000 mg/kg)로 콜타르를 오염시킨 토양에 대하여 일단재순환식 공정(R20000)과 이단재순환식 공정(DR20000)을 실시하였을 때의 콜타르 및 콜타르 중의 14종 PAHs 총합의 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다. R20000과 DR20000의 초기 콜타르 농도는 각각 16,464 mg/kg과 16,591 mg/kg으로 분석되었으며, 14종 콜타르의 총합은 저농도에서와 마찬가지로 초기 콜타르 농도의 약 40%를 차지하였다. R20000은 재순환수를 첨가하지 않고 운전한 다른 반응기에서 28일차 공정수를 재순환수로 실험초기에 첨가하여 48일간 운전하였고, DR20000은 재순환수를 첨가하지 않았던 다른 반응기에서 8일차와 28일차 공정수를 재순환수로 사용하여 각각 실험초기와 20일차에 첨가하여 4일간 운전하였다. R20000과 DR20000에서 콜타르와 총 14 PAHs의 제거경향을 살펴보면 초기에 재순환수를 첨가한 후 20일차까지는 큰 차이가 없이 농도가 감소하고 있었다. 그러나 20일차에 재순환수를 한번 더 첨가하였던 DR20000에서는 재순환수 첨가 이후부터 농도의 감

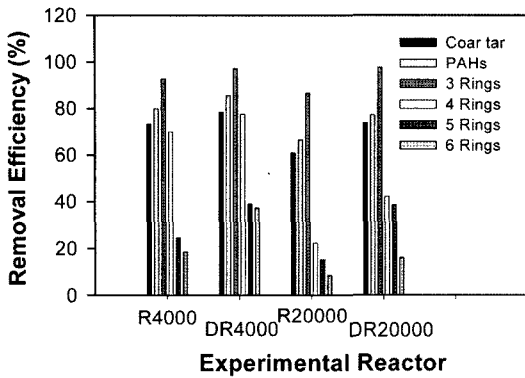


Fig. 4. Removal efficiencies of coal tar, 3-ring, 4-ring, 5-ring, and 6-ring-compounds.

소차이가 뚜렷하게 나타났다(Fig. 3(a)). 폴타르와 PAHs의 1차반응속도상수도 이단재순환식 공정(DR20000)이 일단재순환식 공정(R20000)보다 1.5배 이상 높게 나타났다(Fig. 3(b)). Fig. 2와 Fig. 3을 종합해 보면 이단 재순환식 공정은 저농도에서는 효과의 차이가 크지 않았으며, 고농도일수록 그 효과가 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. 이는 이단재순환식 공정에서 분해가 어려운 고리수가 많은 PAHs의 분해속도를 증가시켜서 일단재순환식 공정보다 제거속도가 높았기 때문으로 사료된다(Fig. 4 참조). Juhasz 등(1997)<sup>13)</sup>은 pyrene을 독립탄소원으로 하여 미생물을 배양한 후 PAHs오염토양에 첨가하였는데, pyrene을 비롯하여 저분자량의 PAHs도 분해되었다. 또한 여러 연구자들의 실험에서 낮은 분자량의 PAHs는 토양에 존재하는 미생물에 의해 쉽게 분해가 되었지만 고분자량인 PAHs의 분해는 효과적이지 못했다고 하면서 효과적인 토양정화를 위해서는 고분자량의 PAHs를 분해할 수 있는 미생물의 배양이 수행되어야 한다고 강조하였다. Mueller 등(1991)<sup>14)</sup>은 고분자 PAHs의 생물학적 분해는 미생물의 성장에 적합한 환경을 조절하는 것만으로는 부족하며 고분자 PAHs에 순응된 미생물의 첨가가 필요하다고 하였다.

Fig. 4는 폴타르, 14종 PAHs, 고리수 3개, 4개, 5개, 6개인 화합물의 운전기간 동안의 총 제거율을 나타낸 것이다. 폴타르, 14종 PAHs, 고리수 3개 화합물에 대하여 살펴보면 저농도(R4000과 DR4000)와 고농도(R20000과 DR20000)에서 일단 및 이단재순환식 공정의 제거효율 차이는 크지 않았다. 그러나 고농도의 경우 고리수가 많아 비교적 난분해성이라고 알려진 화합물들인 고리수 4개 이상의 화합물에서는 이단재순환식 공정의 제거율이 일단재순환식 공정의 2배 정도이었다. 이는 앞절의 마지막 부분에서 언급한 이단재순환식

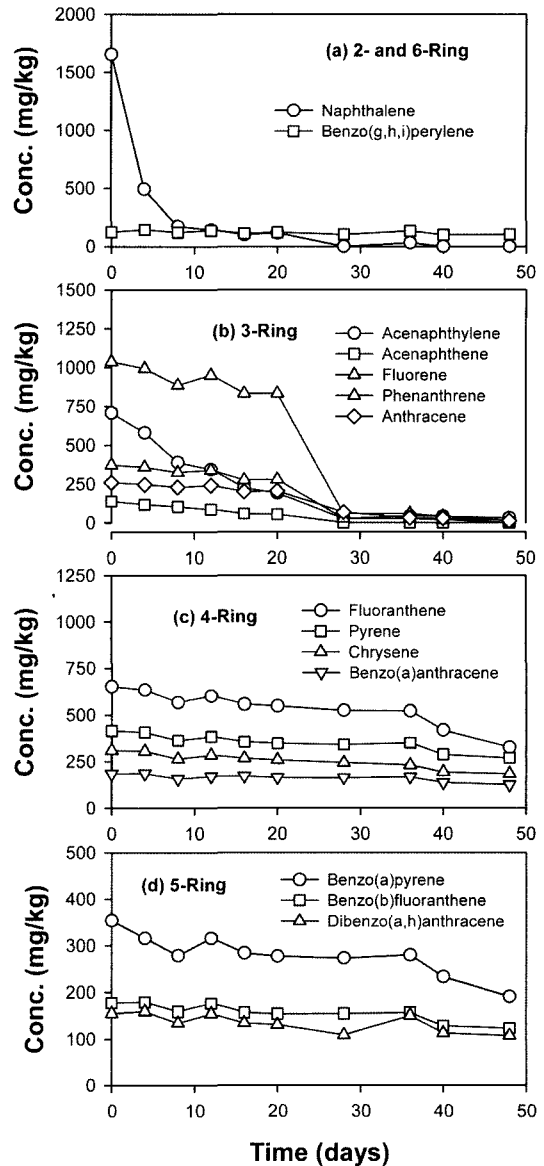


Fig. 5. Concentration of individual compounds with different ring number in two stage slurry phase bioreactor (initial concentration = 20,000 mg/kg).

공정의 효과가 고농도에서 뚜렷이 나타나는 것은 고리수가 많은 PAHs의 분해속도를 증가시켰기 때문이라고 언급한 것을 증명하여 주는 것이다.

고농도 이단재순환식 공정(DR20000)의 경우에 대하여 각 고리수별 화합물들의 제거경향을 살펴보았다(Fig. 5). 고리수가 2개인 나프탈렌은 가장 분해가 잘 되어 100% 제거가 되었는데 이는 선행연구에 의하면 휘발에

제거가 크게 작용하였기 때문이다.<sup>12)</sup> Lewis(1993)<sup>15)</sup>의 연구에서도 4일차 이후에는 PAHs의 휘발이 검출되지 않았다. 고리수가 가장 많았던 benzo(g,h,i)perylene은 약 50일간의 운전동안에도 거의 제거가 이루어지지 않았다. 본 실험에서 고리수가 3개인 화합물들은 비교적 빠른 제거를 나타내어 약 30일차에는 거의 대부분이 제거가 되었다. 그러나 고리수가 4개, 5개인 화합물들은 상당히 느린 제거 경향을 보였으며, 제거효율은 40% 이하였다. Haddox 등(1997)<sup>16)</sup>은 PAHs 농도가 2,354 mg/kg인 오염토양을 슬러리상 생물반응기로 35일간 운전하였는데 고리수가 3개인 PAHs는 7일까지 현격하게 제거되었고, 그 이후로 고리수가 4개인 PAHs가 제거되기 시작하였다고 하였다. 또한 운전기간동안 고리수가 5-6개인 PAHs의 처리효율은 15%정도로 낮았다.

콜타르는 생물학적 분해와 휘발 기작에 의해서 제거가 된다. 슬러리상 생물반응기에서 휘발된 양이 제거의 주를 이룬다면 이 기술은 의미를 상실하게 된다. 본 연구에서는 휘발에 의하여 제거된 양을 누적하여 Fig. 6에 나타내었다. 운전기간 동안 휘발된 양은 R4000, DR4000, R20000, 그리고 DR20000에서 각각 건조토양 1 kg당 73, 60, 205, 그리고 165 mg이었다. 이는 초기에 오염시킨 콜타르 양에 대하여 비교하면 각각 2.8, 2.2, 1.2, 그리고 1.0%에 해당되는 수치이다. 이를 총제거량에 대하여 다시 계산을 하면 각각 총제거량의 3.9, 2.8, 2.0, 그리고 1.3%에 해당한다. 그러므로 전체 제거량 중 R4000, DR4000, R20000, 그리고 DR20000에서의 생물학적인 분해는 각각 96.1, 97.2, 98.8, 그리고 99.0%를 나타내었다. 이로써 일단 및 이단 재순환수를 첨가한 슬러리상 생물반응기는 휘발보다는 생물학적인 분해가 주요 제거 기작임을 알 수 있다. Pradhan 등(1997)<sup>17)</sup>은 처리효율이 클수록 휘발량은 감

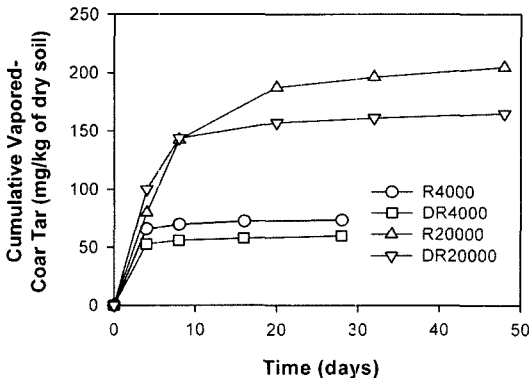


Fig. 6. Cumulative vapored-coar tar of slurry phase bioreactors with R4000, DR2000, R20000, and DR20000.

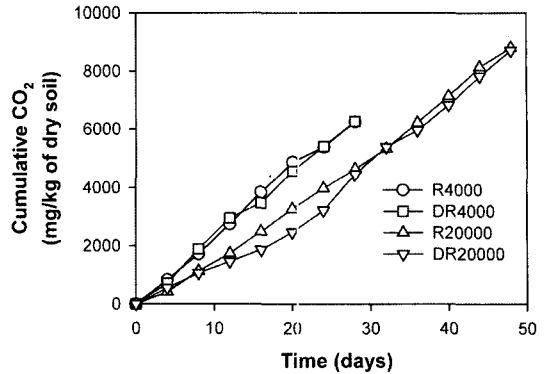


Fig. 7. Cumulative amount of CO<sub>2</sub> evolved from experiments of R4000, DR2000, R20000, and DR20000.

소한다고 보고하였다. 다시 말해서 유기오염물질의 휘발량은 유기오염물질의 생물학적 분해속도가 클수록 감소한다는 것이다. 이는 본 연구결과와도 일치하였다. LaGrega 등(1994)<sup>18)</sup>은 휘발 등 무생물학적 요인을 제외한 생물학적 제거율이 20% 이상일 경우 생물학적 처리기술의 적용이 가능하다고 하였다.

생물학적 분해가 활발히 일어났던 사실은 이산화탄소 발생량에 의해서도 확인할 수 있었다. Fig. 7은 슬러리상 생물반응기에 발생하는 이산화탄소를 일정기간씩 포집하여 누적한 그림이다. 초기에 재순환수를 첨가하였기 때문에 지체기(lag phase) 없이 반응 초기부터 이산화탄소가 꾸준히 발생하였으며, 운전 종료시점까지 직선적으로 이산화탄소가 발생되었다. 그러나 재순환수를 첨가하지 않은 경우에는 미생물 순응에 필요한 초기 기간 동안은 이산화탄소 발생량이 적었으며, 약 15일 후부터 발생량이 증가하기 시작하였다.<sup>14)</sup>

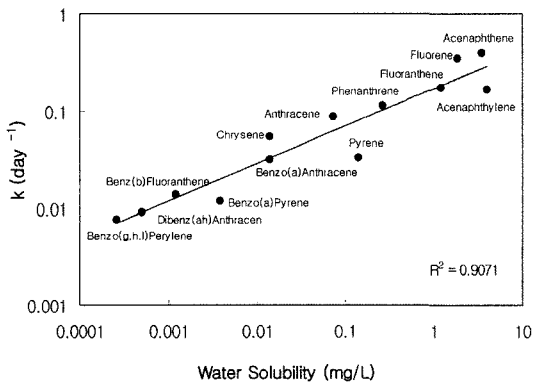
## 2. 반감기 및 반응속도

실험결과에 따른 콜타르와 콜타르내 PAHs에 대한 초기농도, 1차 반응속도 모델식에 의한 반감기와 상관계수를 Table 3에 나타내었다. 초기오염농도에 따른 콜타르의 반감기를 살펴보면 초기오염농도가 저농도(R4000, DR4000)인 경우에는 고농도(R20000, DR20000)보다 반감기가 짧았다. 이것은 오염농도가 고농도일 경우에는 미생물의 활성에 영향을 끼칠 수 있다는 것을 보여주고 있다. Lajoie 등(1994)<sup>19)</sup>은 콜타르를 5,000~100,000 mg/kg의 범위로 토양에 오염시킨 후 토양경작법(landfarming)을 이용하여 실험한 결과 오염농도가 50,000 mg/kg 이상에서는 생물학적으로 분해가 일어나지 않았는데 이는 고농도의 콜타르가 독성으로 작용한 것이라고 보고하였다.

**Table 3.** Estimation of removal kinetic parameter based on first-order model

Compounds	Experiment Item	R4000		DR4000		R20000		DR20000	
		Kinetic parameter		Kinetic parameter		Kinetic parameter		Kinetic parameter	
		H-L <sup>a)</sup>	r <sup>2,b)</sup>	H-L	r <sup>2</sup>	H-L	r <sup>2</sup>	H-L	r <sup>2</sup>
Naphthalene		2.2	0.91	- <sup>c)</sup>		2.8	0.93	2.0	0.97
Acenaphthylene		2.3	0.97	1.4	0.99	27.5	0.87	3.3	0.97
Acenaphthene		-		2.2	0.92	66.0	0.86	9.9	0.88
Fluorene		2.6	0.90	2.9	0.96	168.0	0.55	10.5	0.90
Phenanthrene		7.0	0.95	1.7	0.93	∞		8.0	0.85
Anthracene		7.7	0.79	2.5	0.93	607.1	0.20	19.3	0.81
Fluoranthene		110.4	0.50	61.9	0.54	∞		129.1	0.49
Pyrene		∞ <sup>d)</sup>		409.9	0.11	∞		141.3	0.45
Chrysene		∞		134.3	0.31	∞		142.7	0.33
Benzo(a)anthracene		∞		∞		∞		179.4	0.32
Benzo(a)pyrene		∞		743.0	0.06	∞		126.6	0.51
Benzo(b)fluoranthene		∞		963.1	0.05	∞		192.5	0.37
Dibenz(a,h)anthracene		∞		∞		∞		296.5	0.22
Benzo(g,h,i)perylene		∞		∞		∞		∞	-
Total 14 PAHs		20.1	0.88	15.0	0.89	49.4	0.93	19.7	0.96
Coal tar		21.7	0.86	16.2	0.80	56.8	0.92	22.8	0.97

<sup>a)</sup>H-L = half-life (day), <sup>b)</sup>r<sup>2</sup> = correlation coefficient, <sup>c)</sup>none was detected after first sampling day, <sup>d)</sup>no removal occurred in the experiment



**Fig. 8.** Relationship between water solubility and first-order kinetic constant of the compound.

PAHs의 고리수에 따른 반감기를 살펴보면 PAHs의 고리수가 증가할수록 반감기가 증가했다. 또한 분해가 잘 이루어지지 않아 반감기를 제시하기 어려웠던 고리수가 4~6개인 PAHs의 경우 대부분 상관계수가 낮았다. 대상 물질의 상관계수가 낮다는 것은 대상물질의 제거율이 낮다는 것을 의미한다.<sup>18)</sup> PAHs가 고리수와 분자량이 증가함에 따라 반감기가 증가하는 것은 PAHs의 용해도와 관련이 크다. DR20000을 1차 반응속도

모델에 적용한 후 각 PAHs의 물에 대한 용해도와 제거속도는 높은 상관계수(r<sup>2</sup>=0.91)를 나타내었다(Fig. 8). Ressler 등(1995)<sup>20)</sup>은 미생물의 PAHs에 대한 적용성은 흡착보다는 용해도에 더 영향을 받는다고 보고하였다. Woodhull 등(1995)<sup>21)</sup>의 연구에서는 온도가 증가할수록 PAHs의 분해속도가 증가하였는데 온도가 25°C 이상에서는 미생물활성이 온도의 영향보다는 용해도의 증가라고 해석하였다.

#### IV. 결 론

본 연구는 일단재순환식 공정과 이단재순환식 공정의 처리효율을 비교, 검토하여 이단재순환식 공정으로 운영시 슬러리상 생물반응기의 처리효율을 증진시킬 수 있는 가능성을 평가하기 위하여 위하여 실시하였으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 초기오염농도가 약 4,000 mg/kg의 저농도에서는 일단재순환식과 이단재순환식 공정의 효율차이는 거의 나타나지 않았다. 그러나 약 20,000 mg/kg의 고농도에서는 이단재순환식 공정에서 콜타르와 PAHs의 농도가 빠르게 감소하였으며, 1차 반응속도상수가 일단재순환식 공정에 비하여 1.5배 이상 높았다.

2. 약 20,000 mg/kg의 콜타르 오염토양에 대하여 이단재순환식 공정은 고리수가 4개 이상인 화합물들의 제거효율 증진에 효과적이었으며, 일단재순환식 공정에 비하여 제거효율이 2배 이상 높았다.

3. 약 20,000 mg/kg의 콜타르 오염토양을 이단재순환식 슬러리상 생물반응기 공정으로 처리한 경우 고리수가 3개인 화합물들은 비교적 빠르게 제거되어 약 30일 차에는 거의 대부분이 제거가 되었다. 그러나 고리수가 4개, 5개인 화합물들은 상당히 느리게 제거되어 40% 이하의 제거효율을 보였다.

4. 전체 제거량 중 R4000(저농도 일단재순환), DR4000(저농도 이단재순환), R20000(고농도 일단재순환), 그리고 DR20000(고농도 이단재순환)에서의 생물학적인 분해는 각각 96.1, 97.2, 98.8, 그리고 99.0%로 슬러리상 생물반응기에서는 콜타르가 주로 분해에 의하여 제거되었다.

5. 재순환수의 첨가시 초기부터 이산화탄소 누적발생량이 직선적으로 증가하여 미생물 순응기간 없이 처리가 진행되었다.

6. 1차반응속도 모델에 적용한 후 각 PAHs의 물에 대한 용해도와 제거속도는 높은 상관계수( $r^2 = 0.91$ )를 나타내었다.

## 참고문헌

- 입재량, 박준석, 황의영, 남궁완 : 초기농도가 파일럿 규모의 디젤 오염토양 콤포스팅 처리에 미치는 영향. 한국환경위생학회지, **28**(5), 35-41, 2002.
- 김 경, 박준석, 이 환, 이철효, 김정대 : 공기주입 방식을 이용한 매립모형조내 폐기물 안정화. 한국환경보건학회지, **31**(1), 15-22, 2005.
- Cookson, J. T. : Bioremediation Engineering Design and Application. McGraw-Hill, Inc., 117-132, 1995.
- 염익태, 안규홍, Mriganka, M.G. : 계면 활성제를 이용한 오염된 토양으로부터의 PAHs의 세척. 대한환경공학회지, **19**(9), 1111-1124, 1997.
- Tang, L., Tang, X.-Y., Zhu, Y.-G., Zheng, M.-H. and Miao, Q.-L. : Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. *Environ. International*, **31**, 822-828 2005.
- 임현술, 김두희, 성열오 : 콜타르 피치를 취급하는 근로자의 광독성 피부질환. 예방의학회지, **30**(1), 145-156, 1997.
- Na, K. J. : Bioremediation of PAHs-Contamination Soil Using Bioreactor. Thesis of Master of Science, Konkuk University, 1999.
- Loehr, R. C. : Bioremediation of PAH compounds in contaminated soil, In: Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater. Kostecki, P. T. and Calabrese, E. J. (eds.), Lewis Publishers, 213-221, 1991.
- 김수철 : 슬러리상 생물반응기를 이용한 오염토양의 처리. 건국대학교석사학위논문, 1996.
- Pinelli, D., Fava, F., Nocentini, M. and Pasquali, G. : Bioremediation of a polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil by using different aerobic barch bioreactor system. *J. Soil Contamination*, **6**(3), 243-256, 1997.
- Stotzky, G. : Microbial respiration, In: Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbiological Properties. Black, C. A., Evans, D. D., Ensminger, L. E., White, J. L., Clark, F. E., and Dinauer, R. C. (eds.), American Society of Agronomy, 1550-1572, 1979.
- 박준석, 박진홍, 남궁완 : 콜타르 오염토양의 슬러리상 생물반응기에서 처리수 재순환에 따른 효율 평가. 한국공업화학회지, **16**(5), 712-718, 2005.
- Juhász, A. L., Stanley G. A., Davey, B. and Britz, M. L. : Evaluation of high molecular weight PAH degradation by a pyrene-enriched microbial community in inoculated soils, *Global Environmental Biotechnology*. Wise, D. L. (ed.), Kluwer Academic Publishers, 475-487, 1997.
- Mueller, J. G., Lantz, S. E., Blattmann, B. O. and Chapman, P. J. : Bench-scale evaluation of alternative biological treatment processes for the remediation of pentachlorophenol- and creosote-contaminated materials : solid-phase bioremediation. *Environ. Sci. Technol.*, **25**(6), 1045-1054, 1991.
- Lewis, R. F. : SITE demonstration of slurry-phase biodegradation of PAH contaminated soil. *Air & Waste Manage. Associ.*, **43**, 503-508, 1993.
- Haddox, D. C., Sauer, N. E. and Cutright, T. J. : Preliminary respirometer studies for bioremediation of PAH contaminated soils, *Global Environmental Biotechnology*. Wise, D. L. (ed.), Kluwer Academic Publishers, 355-364, 1997.
- Pradhan, S. P., Paterek, J. R., Liu, B. Y., Conrad, J. R. and Srivastava, Pilot-scale bioremediation of PAH-contaminated soils. *Appl. Biochem. & Biotechnol.*, **63-65**, 759-773, 1997.
- LaGrega, M. D., Buckingham, P. L. and Evans, J. C. : Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, Inc., 603-630, 1994.
- Lajoie, C. A. and Strom, P. F. : Biodegradation of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar oil contamination, In: Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils. Wise, D. L. (ed.), Marcel Dekker, Inc., 149-161, 1994.
- Ressler, B. P., Kampf, C. and Winter, J. : Effect of sorption and substrate pattern on PAH degradability, In: Biological Unit Process for Hazardous Waste Treatment. Hinchee, R. E., Sayles, G. D. and Skeen, R. S. (eds.), Battelle Press, 333-339, 1995.
- Woodhull, P. M. and Jerger, D. E. : Temperature effects on kinetics and economics of slurry-phase biological treatment, *Microbial Processes for Bioremediation*. Hinchee, R. E., Vogel, C. M. and Brockman, F. J. (eds.), Battelle Press, 289-295, 1995.