

## 고온공기주입 공법 적용시 지중온도가 생분해속도에 미치는 영향

박기호<sup>1\*</sup> · 신항식<sup>2</sup> · 박민호<sup>1</sup> · 홍승모<sup>1</sup> · 고석오<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(주)대우건설 기술연구소, <sup>2</sup>한국과학기술원 건설및환경공학과, <sup>3</sup>경희대학교 토목건축공학부

## Effects of Soil Temperature on Biodegradation Rate of Diesel Compounds from a Field Pilot Test Using Hot Air Injection Process

Gi-Ho Park<sup>1\*</sup> · Hang-Sik Shin<sup>2</sup> · Min-Ho Park<sup>1</sup> · Seung-Mo Hong<sup>1</sup> · Seok-Oh Ko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Daewoo Institute of Construction Technology

<sup>2</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

<sup>3</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Kyunghee University

### ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the effects of changes in soil temperature on biodegradation rate of diesel compounds from a field pilot test using hot air injection process. Total remediation time was estimated from in-situ biodegradation rate and temperature for optimum biodegradation. All tests were conducted by measuring in-situ respiration rates every about 10 days on highly contaminated area where an accidental diesel release occurred. The applied remediation methods were hot air injection/extraction process to volatilize and extract diesel compounds followed by a bioremediation process to degrade residual diesels in soils. Oxygen consumption rate varied from 2.2 to 46.3%/day in the range of 26 to 60°C, and maximum O<sub>2</sub> consumption rate was observed at 32.0°C. Zero-order biodegradation rate estimated on the basis of oxygen consumption rates varied from 6.5 to 21.3 mg/kg-day, and the maximum biodegradation rate was observed at 32°C as well. In other temperature range, the values were in the decreasing trend. The first-order kinetic constants (k) estimated from in-situ respiration rates measured periodically were 0.0027, 0.0013, and 0.0006 d<sup>-1</sup> at 32.8, 41.1, and 52.7°C, respectively. The estimated remediation time was from 2 to 9 years, provided that final TPH concentration in soils was set to 870 mg/kg.

**Key words :** Hot air, Soil temperature, In-situ respiration, TPH, Biodegradation rate

### 요 약 문

본 연구의 목적은 실제 디젤유로 오염된 불포화 토양을 복원하기 위해 수행되었던 고온공기 주입 파일럿 테스트에서 토양온도 변화가 생분해 속도에 미치는 영향을 알아보고자 하는 것이었고, 이것을 토대로 현장 생분해 속도, 최적의 생분해 온도 및 1차 분해 속도 상수를 도출하고 총복원기간을 예측해 보았다. 실험은 과거 디젤유 누출 사고가 있었던 고농도 오염지역에 대해 토양의 온도별 현장 호흡률(in-situ respiration)을 약 10일 간격으로 측정하는 식으로 진행되었다. 적용된 복원공법은 고온공기를 주입/추출하여 1차적으로 오염된 디젤 성분을 휘발, 추출하고 이어서 토양의 잔열과 미생물 생분해를 이용하여 토양내 잔류 디젤을 제거하는 후속공정으로 이루어졌다. 토양온도 26~60°C 범위에서 산소소비속도는 2.2~46.3%/day 값을 보였고 32°C에서 가장 빠른 46.3%/day를 나타냈다. 산소소비속도를 기준으로 하여 계산한 0차반응 생분해 속도(biodegradation rate)는 6.5~21.3 mg/kg-day 이었고 역시 토양온도 32°C에서 최대값을 보였고 그 이전과 이후는 각각 감소된 값을 나타냈다. 주기적으로 측정된 현장호흡률을 바탕으로 계산한 1차 분해속도 k는 몇가지 온도 범위에서 즉, 0.0027 d<sup>-1</sup>(@32.8°C), 0.0013 d<sup>-1</sup>(@41.1°C) 그리고 0.0006 d<sup>-1</sup>

\*Corresponding author : giho@dwconst.co.kr

원고접수일 : 2005. 1. 3 게재승인일 : 2005. 3. 11

질의 및 토의 : 2005. 10. 31 까지

(@52.7°C) 이었다. 토양의 초기 TPH 농도 대비 목표 농도를 870 mg/kg으로 가정했을 경우 소요 복원기간은 2~9년 정도 소요되는 것으로 예측되었다.

**주제어 :** 고온공기, 지중온도, 현장호흡률, 총석유계탄화수소, 생분해속도

## 1. 서 론

토양 내에서 유류를 비롯한 각종 휘발성 유기 화합물(VOCs; volatile organic compounds)의 오염발생시 이의 처리방법은 국내뿐만 아니라 외국에서도 거의 대부분이 토양증기추출법(SVE; soil vapor extraction)을 이용하고 있다. 이는 가장 적용빈도가 높으며 효과적인 복원기술의 하나로 주로 불포화 토양의 복원에 이용된다(U.S. EPA, 1995, ENSR., 1995). 하지만 저농도의 VOCs나 준휘발성(SVOCs) 및 비휘발성(NVOCs)의 경우에는 효과적인 방법이라 할 수 없다. 한편 바이오벤팅(bioventing) 공법의 적용시 공기주입은 휘발에 의해 VOCs를 제거하는데 사용되기도 하지만 잔류성 VOCs나 SVOCs 및 NVOCs의 호기성 생분해를 촉진하는데 이용된다(Leeson and Hinchee, 1997). 복원 공법의 하나인 생물학적 접근법 중에서도 호기성 분해공정인 bioventing 공법은 현장적용사례가 많은 공법 중 하나이다. bioventing은 생물복원의 증진과 현장 내 미생물의 활성을 활발하게 하기위해 토양 내에 공기를 주입하는 공법으로서 토양증기추출법에 비해 공기량을 감소함으로써 에너지 비용과 추출가스 처리 비용을 절감할 수 있다. bioventing에서 주입되는 공기량은 토양증기 추출에 비해 약 10% 미만을 유지하는 것으로 알려져 있고 연속적으로 공급하는 것보다 간헐적으로 주입하는 것이 경제적이 수 있다. 하지만 호기성 상태를 유지하여야 하므로 산소농도가 최소 4% 이상 되도록 유지하여야 한다(Dupont and LakshmiPrasad, 1999). 또한 Miller et al. (1993)은 토양가스내의 산소농도가 약 4% 정도가 생분해 한계이며, 토양 가스 내의 산소 농도가 이보다 낮으면 생분해 속도가 급속히 작아지며 대사작용도 호기성에서 혐기성으로 바뀔 수도 있고 생분해 경향이 변하게 된다고 보고하였다. 오염현장 내 미생물에 의한 생분해 속도의 측정은 현장 호흡률(ISR; in-situ respiration)을 측정함으로써 가능하다. ISR 실험은 오염현장에 존재하는 토양미생물에 의한 생분해 정도를 신속하게 현장에서 측정함으로써 bioventing 공정의 잠재적 적용 가능성을 결정하고 실규모 bioventing 시스템 설계를 위한 정보를 제공하기 위한 것이다. 이 실험은 외부에서 주입한 공기 중 산소 이용률을 측정하여 오염현장 내 미생물들이 오염물질을 분해할 수 있는지 여부를 결정하는 실험으로 간단하

면서도 신속하게 현장에서 측정할 수 있는 방법이다. 또한 이는 bioventing을 적용하고 있는 현장에서 주기적으로 사용할 수 있는데 오염물질의 제거정도를 간접적으로 알 수 있으며 복원의 종료 혹은 추가 모니터링의 여부도 판단하는데 사용될 수 있다.

생물학적 복원을 위해서는 온도, 수분함량, 오염정도(농도) 및 생물학적 분해가능물질의 함량, 미생물생장에 필요한 전자수용체 역할을 하는 산소의 전달 및 농도, 미생물의 성장에 필요한 질소와 인과 같은 영양물질(nutrient)의 농도, 중금속이나 독성을 유발할 수 있는 무기독성물질의 유무와 분해 가능한 토양 내 미생물의 존재 등의 다양한 환경조건이 요구된다. 또한 오염토양에서 생분해 속도를 증진시키는 방법으로서 우선 일반적으로 호기성 반응이 혐기성 반응보다 빠른 반응이므로 공기를 토양내로 강제 주입하여 호기성 분해 반응이 진행되도록 하는 것이 가장 손쉬운 방법이고, 토양내 N, P 등 필수 영양분의 양이 적다고 판단될 때 이를 인위적으로 주입하여 미생물 활성을 증가시키는 biostimulation, 토양내 미생물량이 부족한 경우 해당 오염물을 분해하는 미생물을 대량 증식하여 인위적으로 주입하여 주는 bioaugmentation, 토양의 온도를 증가시켜 토양내 미생물(intrinsic microorganism)의 활성을 증대시키는 방법, bioslurry reactor를 이용 토양에서 물속으로 오염물의 물질이동(mass transfer) 한계를 낮춰 주는 방법 등이 있다.

생분해에 있어서 온도의 영향은 미생물 활성도는 -12~100°C 온도 범위에서도 관찰되어 진다고 한다. 하지만 중온 범위 즉 25~40°C 정도의 온도에서 대개 가장 활발한 활동성을 보인다고 알려져 있다(Yeung et al., 1997, Brock, 1970). 또한 토양온도가 7°C에서 15°C로 승온시 dodecane의 제거효과가 확실히 증대되었고 22°C에서의 30°C 까지의 승온시 효과는 상대적으로 미미한 것으로 나타났다. 온도는 오염물의 최종 제거농도와는 거의 영향이 없다는 사례가 있다(Taylor and Viraraghavan, 1999). 결국 최종 제거농도와는 거의 상관없이 제거 속도가 온도 증가와 함께 증가하는 것이 일반적인 것으로 인식되는데 실험실 조건에서 보면 토양온도가 40°C 보다 크면 생분해속도가 다시 감소하는 것으로 나타났다(Yeung et al., 1997).

본 연구에서는 실제 디젤유로 오염된 불포화 토양을 복

원하기 위해 수행되었던 고온공기 주입공정 파일럿 플랜트에서 토양온도 변화가 생분해 속도에 미치는 영향을 알아보고 이것을 토대로 현장 생분해 속도, 최적 생분해 온도 및 1차 분해 속도 상수를 도출하고 총복원기간을 예측해 보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 현장특성

오염현장은 충청북도 J시에 소재한 대형운송 기지 및 정비센터로서 500,000 L급 디젤유(Diesel) 저장시설 2기가 설치되어 있고 과거에 유류 누출사고가 있었던 지역이다. 전체 오염지역의 기본복원 공법은 바이오벤팅 공법이고 특별히 고농도로 오염된 소규모 지역에 대해 고온공기를 주입하여 불포화투수층 내의 대부분의 디젤유를 회수한 후 다음단계인 생분해공정 즉, 현장 토양내 존재하는 미생물에 의한 잔류오염물 제거가 이루어지는 공정인 고온공기주입/토양증기추출법(Hot air injection/SVE)이 적용되었다.

일반적인 토양증기추출법은 상온에서 70 Pa 이상의 증기압을 보이는 휘발성 유기오염물을 대상으로 적용되어 왔으며, 특히 유류오염물의 경우는 가솔린에 주로 적용되어 왔다. 디젤의 경우 가솔린에 비해 상온에서 상당히 낮은 증기압을 나타내므로 SVE 적용은 비효율적이라 볼 수 있다. 디젤(C10~C28)은 100°C 이상의 환경에서 대부분의 디젤 구성 성분(C10~C16)이 약 70 Pa 이상의 증기압을 보이므로 토양의 온도를 높인다면 효과적인 SVE 적용 복원이 가능할 것으로 판단하였다. 본 연구의 경우 1차적으로 고온공기(300°C) 주입/추출을 통하여 단기간에 TPH 5,000 mg/kg 이상의 고농도로 오염된 지역에서 대부분의 유류를 회수제거하고 2차적으로 잔류오염물은 중온이 형성된 지반 내 현장 미생물을 이용하여 처리하는 공정이다.

디젤로 오염된 실험현장은 오염기간이 약 20년 정도 되었으며, 주로 실트질 모래 형태로서 입도 분석결과 sand 82%, silt 9%, clay 9% 정도로 측정되어 양질의 사질토(loamy sand)로 볼 수 있다. 평균 공극률 및 함수비가 각각 0.36 및 18.7%로 나타났으며, 동절기 지하수위는 6.5~7 m 정도로 측정되었고 투수계수(hydraulic conductivity)는  $0.52 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3}$  cm/sec로 측정되었다. 주입 및 추출영향반경의 측정을 통해 공기투과도(air permeability)는 2.7~3.8 darcy로 산정되었는데, 이는 SVE가 통상 1 darcy 이상일 경우 적용되는 것이므로 공기 주입/추출 공정의 적용가능범위에 포함된다. 디젤오염은 지표기

Table 1. Characteristics of J-site soil

Parameter	Value
Soil texture	loamy sand
Moisture content (%)	23.48
Porosity	0.36
pH	6.02
Soil organic matter	0.15~2.83
CEC (meq/100g)	12.9

준 깊이 5~8 m 사이에 집중적으로 되어 있었으며 대상 전지역의 평균 TPH 농도는 6,900 mg/kg 정도였고 가열공정 적용전의 현장내 미생물의 양은  $9.6 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$  정도로 일반적 토양내 미생물량보다 다소 적은 양이었다. 현장토양의 물리화학적 성상을 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 파일럿 플랜트 구성 및 실험 방법

파일럿 플랜트는 크게 관정시설, 고온공기 주입시설, 추출시설 및 후처리 시설과 데이터 수집시설로 구성되어 있다. 관정 시설은 3개의 고온공기 주입정이 1개의 추출정 주변을 각각 2 m의 거리를 두고 방사형으로 위치하여 있으며, 추출정을 통해 추출된 공기는 기액분리기에서 수분과 유류성분이 1차 제거된 후 활성탄 탱에서 후처리된 후 대기로 배출된다. Fig. 1에는 고온공기주입/토양증기추출법 적용을 위한 공정도를 나타내었다. 좌측 상단에는 각 관측정과 주입/추출정 사이의 실제거리를 미터 단위로 나타내었다. II, 2, 3은 각각 공기 주입정을, Ext는 추출정을, M1~M7은 관측정을 나타내고 각각의 관측정에서 가스 및 온도 측정지점은 깊이 약 5 m(M1-5)와 7 m(M1-7)에서 가능하도록 설치/운영하였다.

주입/추출 관정 주위에는 온도 및 압력 센서가 설치된 7개의 관측정이 필요 위치에 설치되고 한 관측정 안에서 서로 분리된 깊이, 즉 5 m 및 7 m의 심도에 내부 가스시료채취관(내경 10 mm SUS관)을 설치하여 토양내 산소 농도나 이산화탄소 농도 등을 측정하였고 또한 온도센서를 각각의 깊이에 설치하여 시료가 채취되는 동안에 토양내 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 관측정에서 얻어진 일련의 온도 및 압력 데이터는 자동 수집/저장되어 분석 가능토록 하였다.

주입공기의 온도를 전체 운전기간동안에 300°C로 유지하였으며 각각의 주입정에서 지표기준 5~7m 사이에 설치된 스크린을 통해서 공기가 공급되도록 설계하였으며 현장 사정과 토양의 가열 상태에 따라 시간별로 운전방법을 달리 하였다.

가열기간은 약 1개월 정도이었고 가열이 끝난 직후 관

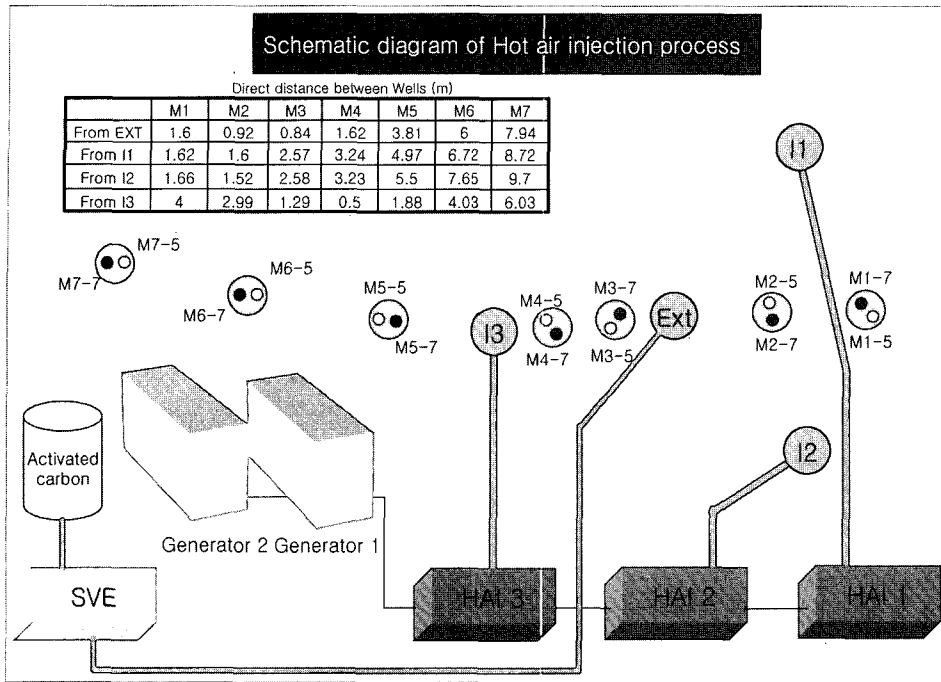


Fig. 1. Schematic diagram of hot air injection process; I = injection well, Ext = Extraction well, M=Monitoring well, HAI=Hot Air Injector.

Table 2. Temperature at each monitoring well (unit:°C)

Depth	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
5 m	87	140	87	210	64	46	27
7 m	90	63	82	87	62	42	33

측정에서의 평균온도는 Table 2와 같다. M4의 경우 고온 공기 주입점에 가장 근접하여 설치되었으므로 온도가 높게 나타났다. 주입점에서 거리상으로 다소 떨어진 M5, 6, 7 온도영역에서는 미생물 활동이 가능하며 나머지 영역에서는 온도가 어느 정도 감소한 후 가능할 것으로 판단하였다.

각 관측점에서의 깊이별 온도는 토양가스 채취관 내부에 설치된 K-type 온도센서에 의해 측정되었다. 이 채취관을 통해 배출된 토양가스 중 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 농도는 이동식 분석장비인 XO-326ALA (0~21%; 신코스모스 전기)와 ALALOX 5D (0~5%; scotish alglo environmental protection Ltd.)를 통해 각각 분석되었다.

ISR 실험을 수행하기 위해서 주입정 I3에서 충분히 공기를 주입하여 시스템 상에서 가장 원거리에 있는 관측정 M7에서 대기 중 산소농도와 평형이 되도록 하였다. 그 후 I3에서의 공기 주입을 멈춘 후부터 각각의 관측정 및 깊이별 시간에 따른 O<sub>2</sub> 혹은 CO<sub>2</sub> 농도를 측정하였고 이를 토대로 생분해 속도 등을 구하였다. 현장 호흡률 측정

의 시스템이 가동 중일 때는 해당 관측정 주변 토양내의 산소 농도가 평균 15% 이상 유지되도록 하여 충분한 산소공급이 이루어지는 상태가 되게 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 생분해 속도 및 온도 영향

ISR 측정시 공기 주입과 함께 불활성기체로서 헬륨을 주입하여 산소농도의 감소가 미생물에 의한 호흡인지 아니면 확산 및 희석 등 다른 요인에 의한 것인지에 대한 판단자료로 이용된다(U.S. EPA, 1995). 그러나 실제 오염 토양 내에서 산소농도의 감소는 미생물에 의한 것이라고 보아도 무방할 것이다. 특히 본 연구에서는 산소농도 저감 속도나 이산화탄소 생성속도가 상당히 빠르므로 미생물 외에 다른 요인은 무시하여도 큰 오차가 없다고 판단하여 헬륨 주입은 제외하였다. 자료의 해석시 산소소비속도(OUR; oxygen utilization rate)는 0차 반응이라 가정하고 시간에 대한 산소농도 곡선에서 전반부의 직선 구간에 대한 기울기로만 계산되어 진다(U.S. EPA, 1995). 산소소비속도의 측정은 우선 오염된 토양에 설치된 관측정이나 주입정 주변에 공기를 주입하여 산소를 포화시킨 후 공기주입을 중단시킨다. 이후 일정한 시간간격으로 토양 내 가스를 소량 채취하여 토양가스내 산소농도 (%)를 측정함으로써 산소 소비속도를 측정할 수 있으며 24시간 정

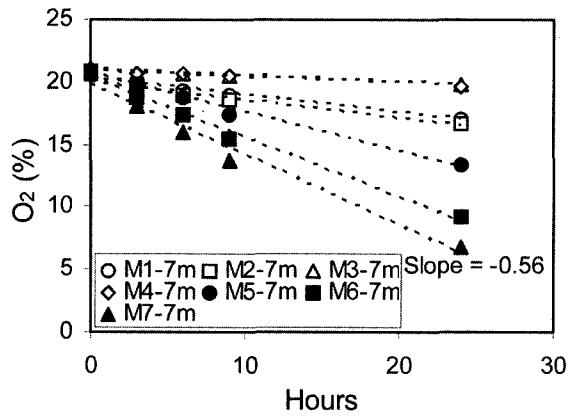


Fig. 2. O<sub>2</sub> concentration (%) over time at each monitoring well in depth of 7 m (2003.3.6).

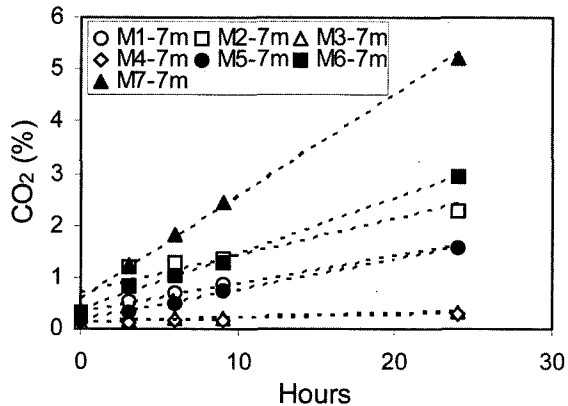


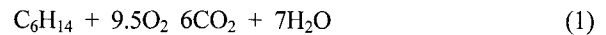
Fig. 3. CO<sub>2</sub> concentration (%) over time at each monitoring well in depth of 7 m (2003.3.6).

도 수행함이 적절하다. Fig. 2에는 각각의 관측정의 깊이 7 m에서 산소농도의 변화를 나타내었다. 이는 복원기간에 따라 지속적으로 수행되었던 ISR 측정 중 한 결과이다. Fig. 3에는 역시 ISR 측정시 함께 분석한 CO<sub>2</sub>의 농도 변화를 나타내었다. 산소소비속도가 빠른 지점에서 역시 이산화탄소 생성속도 또한 증가를 보여 활발한 미생물 활동을 간접적으로 알 수 있다.

한편 Fig. 2에서 기울기를 구하면 그것이 산소소비속도

가 되는데 이때 토양의 온도를 함께 측정하고 이들 결과를 Table 3에 나타내었으며 복원공정의 진행에 따라 각각의 관측정(M1~M7) 별로 수차례 수행되었던 ISR 측정결과 중 복원공정 동안 고온공기 주입영역에서 다소 벗어난 관측정 즉 M5, M6, M7을 중심으로(깊이 7 m) 자료를 정리하여 나타내었다. 그것은 이들 지역이 직접적으로 고온공기가 주입되지 않았으므로 미생물 활동이 더 활발할 것으로 추정되었기 때문이다. 첫 번째 호흡을 측정은 고온공기 주입공정 중단 1주일 후에 측정 되었고 그 이후로 약 10일 간격으로 수차례 수행되었다. 세 지점의 관측정에 대해서 온도에 따른 산소소비속도는 대체적으로 복원공정이 진행됨에 따라 증가하는 경향이지만 관측정 M7-7 m에서 온도 32~33°C 일 때 가장 높았다. 비교대상으로 정한 특정지점에서 측정된 값은 6.5%/day (26°C)로서 낮은 값을 보였다. 따라서 32~33°C 부근이 가장 최적의 생분해 온도로 판단된다.

산소소비속도 값을 이용하여 0차 생분해 속도를 구하기 위해서는 오염물질의 산화에 대한 정량관계가 필요하다. 탄화수소가 이산화탄소와 물로 산화되는 경우의 전체 반응식은 핵산을 이용한 다음 식을 이용할 수 있다. 디젤의 대표화학식은 대략 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>이지만 몰비로 계산할 경우에 핵산을 이용하는 것과 거의 유사하다(www.osc.edu).



이 식에서 1 mg의 탄화수소를 분해하는데 필요한 산소량을 계산할 수 있는데 대략 3.5 mg 이라는 것을 알 수 있다. 이상에서 구한 OUR 값과 탄화수소의 산화 관계값을 이용하고 아래식을 이용하면 생분해 속도 값을 계산할 수 있다.

$$k_b = \frac{-\frac{k_o \theta_\alpha}{100} \frac{1L}{1,000cm^3} p_{O_2} C}{p_k \left( \frac{1kg}{1,000g} \right)} = \frac{-k_o \theta_\alpha p_{O_2} C (1.01)}{p_k} \quad (2)$$

여기서 k<sub>b</sub>=biodegradation rate (mg hydrocarbon/kg soil-d), k<sub>o</sub>=OUR (%/d), θ<sub>α</sub>=gas-filled porosity (volumetric content

Table 3. O<sub>2</sub> utilization rate (%/day) with soil temperature (°C) during ISR Test

Date	03/2/19		03/2/27		03/3/7		03/3/14		03/3/21	
M/W	Temp.	OUR	Temp.	OUR	Temp.	OUR	Temp.	OUR	Temp.	OUR
M5-7m	62.1	2.2	55.5	9.4	47.4	7.4	45.8	6.7	45*	5.8
M6-7m	42.0	2.9	40.9	14.6	40.8	11.3	40.8	16.3	40.8*	18.5
M7-7m	-	-	33.0	13.7	33.0	13.4	33.0	36.7	32.0	46.3

\* = Estimated

at vapor phase,  $\text{cm}^3\text{gas}/\text{cm}^3\text{ soil}$ ,  $\rho_{\text{O}_2}$  = 산소밀도( $\text{mg}/\text{l}$ ),  $C$  = 분해에 필요한 탄화수소대 산소의 질량비(1 : 3.5),  $\rho_k$  = soil bulk density or dry unit weight ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

본 현장에서의  $\theta_\alpha$  계산은 아래와 같이 추정할 수 있다.

$$\theta_\alpha = \theta - \theta_w \tag{3}$$

여기서,  $\theta$  = total porosity ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

$\theta_w$  = water-filled porosity ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

그리고 total void volume,  $\theta$ 는 아래와 같이 추정 할 수 있다.

$$\theta = 1 - (\rho_k/\rho_r) \tag{4}$$

여기서,  $\rho_r$  = soil mineral density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

또한 water-filled void volume은 아래와 같이 계산 된다.

$$\theta_w = M(\rho_k/\rho_r) \tag{5}$$

여기서,  $M$  = soil moisture ( $\text{g}/\text{g soil}$ )

Table 1에서의 현장 특성값과 식 (3)~(5)를 이용하면  $\theta_\alpha$  를 계산할 수 있는데 본 연구에서의  $\theta_\alpha$ 는 0.21 이었다. 이 값은 대개 0.1~0.4 범위에 있다(U.S. EPA, 1995). 그리고  $\rho_{\text{O}_2}$ 의 경우 토양온도를 30°C 기준으로 했을 경우 U.S. EPA (1995) 따라 1,287  $\text{mg}/\text{L}$ 을 선택하였다.  $\rho_k$ 는 현장 공극률 0.36을 이용하여 계산하면 1.7  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이 된다. 이들 여러 가지 값을 대입하면 본 오염현장의 경우 0차 반응 생분해 속도 상수인  $k_b$ 는

$$k_b = \frac{-k_o(0.21)(1,287)(0.29)(0.01)}{1.7} = -0.46k_o \tag{6}$$

로 계산되었다.

한편 분해에 필요한 탄화수소대 산소의 질량비,  $C$  값은 실제로 측정할 수도 있는데 염익태 등(1999)은 펄폐 용기 내에서 회분식 실험을 통해 단위 질량의 디젤 분해에 필요한 산소의 양을 측정하여 1.9  $\text{g O}_2/\text{g diesel}$ 의 결과치를 얻었다. 실제 이론치와는 다소 차이가 많은 것으로 측정되었으며 이것은 토질의 상태나 디젤의 풍화정도, 미생물 등에 따라 달라질 수 있을 것이다. 따라서 여기서는 이론적인 값인 3.5를 사용하여 계산하였다. 또한  $\text{O}_2$  뿐만 아니라  $\text{CO}_2$  생성도 생분해량을 정량할 수 있다. 그러나  $\text{CO}_2$ 가 혐기성 토양의 원충능력으로 인하여 소요될 수 있기 때문에 생분해속도가 축소예측될 수도 있다. 따라서 일반적으로 실제 현장에서는  $\text{O}_2$ 를 이용하여 생분해 속도를 계산한다(Malina et al., 2002).

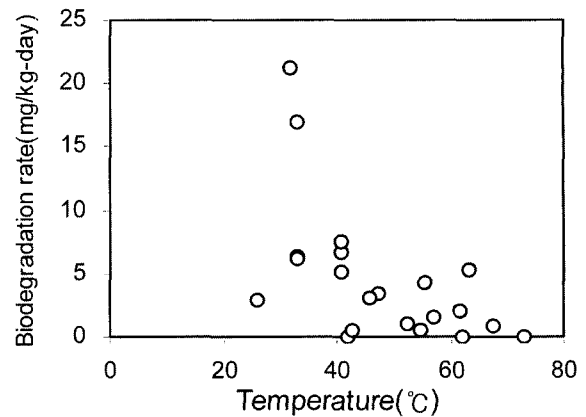


Fig. 4. Biodegradation rate ( $k_b$ ) versus soil temperature at J-site.

현장에서 주기적으로 측정하여 얻은 산소소비속도 (Table 3)에 위에서 구한 계수(0.46)를 곱하여 0차 생분해 속도 상수  $k_b$ 를 구하여 다양한 현장 토양 온도별 생분해 속도를 계산할 수 있고 이들 토양온도에 따른 생분해 속도의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 온도의존성을 살펴 볼 때 전술한 바와 같이 온도 32~33°C에서 가장 큰 값인 21.3  $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ 를 나타내었다.

Yeung et al. (1997)은 실험실과 실제 현장에서 최적의 온도조건과 그때의 생분해 속도가 실제 현장의 경우 35°C에서 250  $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ , 실험실 조건에서 30°C~40°C에서 140  $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ 이었고 현장에서  $Q_{10}$ 의 값은 온도 20~35°C에서  $1.5 \pm 0.2$ 이었다고 보고하였다. 또한 실험실 조건에서 토양온도가 40°C 보다 크면 생분해속도가 다시 감소하는 것으로 보고하였다. 생분해의 온도 의존성은 종종 이른바  $Q_{10}$ 으로 표현되어 지는데  $Q_{10}$  값은 생물학적 혹은 생화학적 공정의 온도 영향을 설명하기 위한 중요한 변수 중 하나이다. 이것은 온도 10°C 증가에 대한 생분해 속도 증가를 의미하는 것으로서  $Q_{10} = (R_{i+\Delta t}/R_i)^{(10/\Delta t)}$ 으로 표현 된다. 여기서  $R_{i+\Delta t}$ 는 온도( $i + \Delta t$ )에서 반응 속도 ( $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ ),  $R_i$ 는 온도( $i^\circ\text{C}$ )에서 반응 속도( $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ )이며  $\Delta t$  ( $^\circ\text{C}$ )는 온도 증가분이다. 예를 들어 유류 탄화수소를 생분해 하는데 있어서  $Q_{10}$  값은 3.3(6°C에서 16°C), 2.1 (11°C에서 21°C) 그리고 1.7(15°C에서 25°C) 정도라고 보고한 바 있다. 이를 보면 온도 10°C가 증가할 때마다 속도 증가 폭이 줄어드는 것을 볼 수 있으나 대략 2배 정도가 증가되는 것을 알 수 있다(Malina et al., 1999). 본 연구의 경우 최대값인 21.3  $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$  (32°C)와 6.5  $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$  (26°C) 값을 이용하여 구하면 7.2(26°C에서 32°C)로서 통상 2배를 넘는 큰 값으로 계산되었다. 이것은 최적 온도까지 토양온도의 증가시 상당한 복원기

간 단축이 가능함을 의미한다. 다만 기준온도인 26°C 부근 온도에서의 생분해속도 자료가 부족하므로 자료축적이 필요하다.

**3.2. 1차 분해속도 및 온도 영향**

현장 호흡율에 의해 측정되는 미생물 생분해 속도 즉  $k_b$  (mg/kg-day)는 전술한 바와 같이 0차 반응으로 통상 가정하고 계산된다. 그러나 미생물의 증식이나 탄화수소의 농도감소, 토양온도 등 기타요인에 의해 이 생분해 속도 값은 달라진다. 본 현장 시험에서도 주기적으로 매 측정시 달라지는 값을 보였다. 이 값으로 원하는 복원농도까지 저감하는데 소요되는 기간을 예측시 오차가 많이 발생하게 될 것이다. 이 0차 생분해 속도식은 측정당시의 미생물 활성 정도의 평가정도를 간접적으로 알 수 있다. 총 복원기간을 예측하기 위해서는 실제 복원기간에 따라 토양내의 오염물의 농도를 주기적으로 실측하여 평가하는 것이 가장 합리적일것으나 현장에서는 어려운 것이 사실이다. 한편 Nocentini et al. (2000)은 탄화수소류로 오염된 토양에 대해 생물학적 처리(bioremediation treatment)의 실험실이나 현장 자료 등을 통해 살펴보면 보통 1차 반응 속도로 가정하는 것이 타당하다고 한다. 또한 많은 실험실 규모의 연구에서 디젤 등의 탄화수소류의 제거는 1차 반응을 보이는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 따라서 1차 분해속도 상수,  $k$ 를 구하면 총복원기간을 비교적 간단히 예측할 수 있을 것이다. 1차 분해속도식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{deg} = \frac{dC}{dt} = -kC \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (8)$$

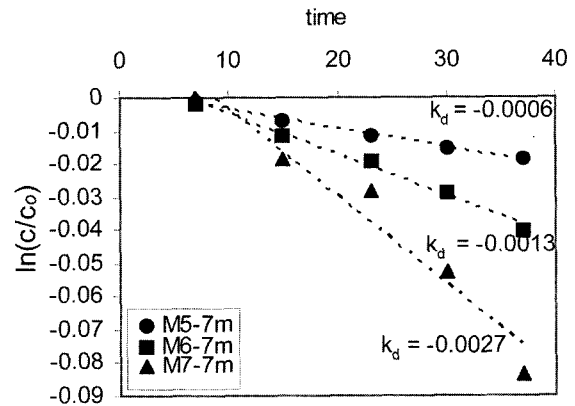
여기서  $C$ 는 디젤 등 탄화수소류의 농도(mg/kg)이며  $k$ 는 1차 분해 속도 상수  $day^{-1}$ 이다. Yeung et al., (1997)은 Crude oil을 대상으로 초기 농도를 45,500 mg/kg으로 설정 후 상온(20°C)과 35°C에서 landfarm 형태의 bioreactor에서 TPH 농도 변화를 관찰하여 1차 분해 속도 상수를 구하였고 그 결과는 0.0028  $d^{-1}$ 과 0.0066  $d^{-1}$ 로 약 2.4배 속도가 빠른 것으로 나타났다. 이들 결과치는 실제 복원 현장에서의 결과치로서 반감기로 본다면 각각 248일과 105일 이어서 그만큼 빠른 복원이 이루어진다는 의미이다.

Taylor and Viraraghavan (1999)은 실험실 규모에서 디젤오염토를 이용하여 nutrients의 주입여부에 따라 실험을 수행하여 1차 분해 속도 상수  $k=0.01 d^{-1} \sim 0.03 d^{-1}$ 의 값을 보인다고 보고 하였다. 그리고 Laleh et al. (2003)

**Table 4.** Cumulative diesel removal (mg/kg) during bioventing

Date	Time (day)	M5-7m	M6-7m	M7-7m
03/2/19	7	7.0	9.3	
03/2/27	15	41.4	63.1	94.4
03/3/7	23	68.8	104.7	143.9
03/3/14	30	90.4	157.2	262.1
03/3/21	37	109.0	216.7	411.2
$C_r^*$ (mg/kg)		5,811	5,263	4,714
$C_o^{**}$ (mg/kg)		5,920	5,480	5,125

$C_r^*$  (mg/kg) = field average soil TPH at 03/4/4 test  
 $C_o^{**}$  = estimated from  $C_r^*$



**Fig. 5.** The first-order kinetic parameter at each monitoring well.

은 석유계 탄화수소류의 1차 생분해 속도 상수를 0.007  $d^{-1} \sim 0.009 d^{-1}$ 라고 보고 하였다.

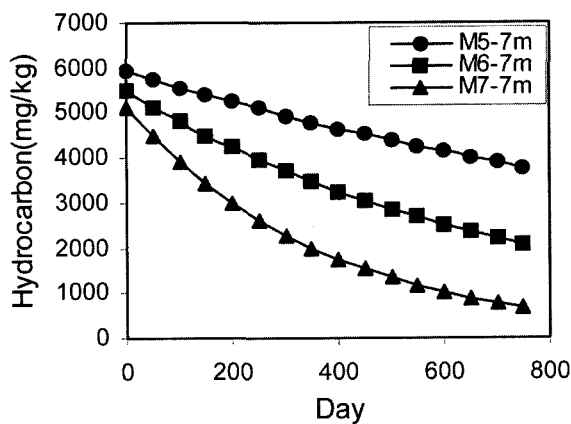
본 연구에서는 시간에 따라 주기적으로 토양 TPH 농도 측정이 곤란하여 관측정 M5, M6, M7 주변에 대해 최종적으로 1차례 분석하였기 때문에 적절한 가정과 함께 측정당시의 상황을 대표하는 생분해 속도 상수  $k_b$  값을 이용하여 계산에 의해 1차 분해속도 상수  $k$ 를 도출 하였다. 관측정의 해당 깊이별(각 관측정 깊이 7m 부근)로 세 개의 자료를 가지고 평균하여 토양 TPH 농도를 측정하였고 그 값은 각각 M5-7m(5,811 mg/kg), M6-7m(5,263 mg/kg), M7-7m(4,714 mg/kg)이었다. 여기서는 초기 토양 TPH 농도를 알기 위해 역으로 이들 최종 측정값에 각 위치에서 디젤의 누적제거량을 계산하여 합산하는 방법을 이용하였다. 누적제거량은 주기적 현장호흡을 측정사이의 시간간격과 그때의 생분해 속도를 곱하여 디젤 누적 제거량을 계산하였다. 이들 계산결과를 Table 4에 나타냈고 역으로 계산된 초기 즉, 첫 번째 현장 호흡을 측정이 이루어지기 1주일 전의 토양 TPH 농도도 나타내었다. 이 값이 1차 분해 속도 상수  $k$ 를 구하기 위한 초기값으로 계산에 이용되었다.

**Table 5.** The first-order kinetic parameter with soil temperature

M/W	Temp. (°C)	k (day <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> * (mg/kg)
M5-7m	52.7	0.0006	5,920
M6-7m	41.1	0.0013	5,480
M7-7m	32.8	0.0027	5,125

**Table 6.** Estimation of remediation time

M/W	Temp. (°C)	C <sub>0</sub> (mg/kg)	C (mg/kg)	Time (yr)
M5-7m	52.7	5920	870	8.8
M6-7m	41.1	5480	870	3.9
M7-7m	32.8	5125	870	1.8

**Fig. 6.** Estimation of bioremediation time.

계산된 초기 토양 TPH 농도와 계산식 (8)을 이용하여 시간과 TPH 농도비의 지수값을 그래프에 나타내면 그 기울기로부터 1차 분해속도 상수를 얻을 수 있다. 각각의 관측점 별로 Fig. 5에 기울기와 함께 나타내었다. 그리고 Table 5에는 이렇게 얻어진 k 값을 관측점의 토양 온도와 함께 나타냈는데 평균온도 33°C에서 가장 높은 0.0027 day<sup>-1</sup>이었다. 이 값은 crude oil을 대상으로 수행되었던 Yeung et al. (1997)의 결과보다도 낮게 나타났으나 상황마다 어느 정도 차이가 날 것이고 본 연구가 현장에서 이루어진 점 등을 감안하면 유사하다고 볼 수 있다. 그리고 그의 연구결과 중 가장 낮았던 k 값과 본 연구에서 가장 높았던 k 값이 비슷한 수치를 보였다.

1차 분해 속도 상수를 알면 최종 복원농도까지의 정화 기간을 간단히 예측해 볼 수 있다. 한편 Underhill et al. (1997)은 인간의 건강에 유해하지 않는 수준으로 TPH의 정화 목표를 870 mg/kg으로 제시하였고 국내경우 복원 기준은 800 mg/kg를 목표로 함이 일반적이다. 여기서는 Table 5에서 구한 k 값과 복원목표 농도를 870 mg/kg 하여 총복원기간을 예측하여 보았고 그 결과를 Table 6과

Fig. 6에 나타내었다.

계산결과 온도 33°C에서 가장 짧은 복원기간인 약 2년으로 평가 되었다. 실제 현장의 디젤 오염 토양의 복원의 경우 bioventing을 이용시 현장상황에 따라 국내의 경우 대개 1~2년 정도가 소요되는 것이 평균적이다. 현장에서 온도 26°C에서 대조지역으로 선정하여 생분해 속도를 측정할 곳이 있으나 그 지역의 초기 토양 TPH 농도를 평가할 수 없어 비교하여 보지 못하였지만 온도와 생분해 속도(Fig. 4 참조)를 고려해 보면 복원기간이 4~5년 소요될 것으로 판단되어 디젤의 bioventing 공법 적용시 최적 온도는 33°C 정도로 판단되었다. 관측점 M7-7m을 제외한 나머지 지역은 상당한 기간이 소요될 것으로 예측되는 바 물리화학적, 열적 처리방법을 이용하며 복원기간을 크게 단축할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

디젤 등 유류오염물질로 토양이 오염되었을 경우 가장 흔히 적용되는 bioventing 공법에 있어서 미생물의 활성화 정도를 파악하기 위해 사용되는 현장 호흡을 측정시 토양온도가 속도에 미치는 영향을 알아보고자 하였고 이것을 토대로 현장 생분해 속도, 최적의 생분해 온도 및 1차 분해 속도 상수를 도출하고 총복원기간을 예측해 보았다. Bioventing을 현장에 적용하기 위해서는 미생물 성장의 여러 가지 제한 요소가 있는데 그 중 nutrient를 공급해주는 것과 미생물의 양 등을 예로 들 수 있다. 본 현장에서는 토양의 특성조사에서 미생물 성장에 필요한 N, P 등을 조사한바 생물공정에 그다지 지장이 없는 것으로 판단하였고 이들 물질을 공급하는 공법인 biostimulation 공정은 적용하지 않았다. 다만 미생물의 양은 다소 적은 것으로 평가 되었다. 그 외 해당 지역의 토양수분은 대개 15% 이상으로서 미생물이 성장하기에 어려움이 없는 것으로 분석되었다. 대개의 복원 현장에서의 제한 요소는 아니지만 본 현장과 같은 토양온도 상승의 경우 최종적인 제거를 보다는 분해속도 증진에 효과가 있는 사례가 많이 있다(Yeung et al., 1997, Malina et al., 1999, Taylor and Viraraghavan, 1999). 온도에 의한 생분해속도의 증가원인은 미생물 자체의 활성화 증가나 온도상승에 따른 디젤의 공극수로의 용해도 증가로 인하여 미생물의 이용 가능성이 증가하는 등 bioavailability 증대 영향이 있을 수 있다. 따라서 이에 대한 정량적 mass transfer 관련 조사가 이루어진다면 보다 정확한 생분해 속도 예측이 얻어질 것이다. 호흡을 측정이 수행되었던 대상 지역에서 산



소소비속도가 2.2~46%/day 정도의 값을 나타내었고 이와 함께 이산화탄소 생성을 또한 큰 수치를 보여 미생물에 의한 생분해가 활발히 진행되고 있음을 알 수 있었다. 토양의 특정 온도 영역에서 산소소비속도가 크게 증가하는 것이 관찰되었다. 즉 온도가 높을수록 큰 속도를 보였으나 40°C 이상의 온도에서는 오히려 감소한다는 관련연구와 마찬가지로 본 연구에서도 동일한 형태를 보였다. 산소소비속도로부터 계산된 본 현장의 최적 생분해 온도는 32~33°C로 평가 되었다.

복원기간에 따른 토양의 TPH 농도는 미생물 복원공정의 경우 대개가 1차 분해반응을 보인다. 따라서 복원 소요기간의 예측시 0차 반응으로 가정되는 생분해속도를 이용하는 것 보다는 1차 분해속도 상수인 k 값을 이용하는 것이 적절하다고 볼 수 있다. 현장에서 측정된 자료를 바탕으로 구해진 온도에 따른 k 값은 각각 0.0006 d<sup>-1</sup> (@52.7°C), 0.0013 d<sup>-1</sup> (@41.1°C), 0.0027 d<sup>-1</sup> (@32.8°C) 이었으며 가장 큰 k 값은 토양온도가 32°C일 경우였다. 토양온도가 다른 지역의 토양 TPH 초기 농도 또한 서로 달랐지만 대체적으로 온도에 따라 2~9년 정도의 범위에 있고 가장 빠른 복원기간이 2년 정도로 예측되었다. 적정 온도인 32°C 정도를 유지한다면 상당히 복원기간을 단축할 수 있는 것으로 나타났으며 대조지역이었던 26°C의 경우보다 2배 정도 빠른 것으로 평가되었다. 토양의 온도 상승에 따른 활발한 생분해 효과가 있지만 본 연구의 경우 미생물 활성을 위해 인위적으로 토양의 온도를 상승 시킨 것은 아니고 주 공정인 고온공기(300°C) 주입 가열공정이 끝난 후 토양내 잔류 디젤의 제거 목적으로 이루어지는 후속공정인 bioventing 적용시 부차적으로 얻어지는 효과이다. 가열공정 후의 토양 잔류가 추가적으로 활발한 생분해를 유도하여 총 복원기간을 단축하는 것이며 생분해만을 위하여 토양을 가열하는 공정은 경제성 등을 고려해 보아야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

염익태, 이상현, 안규홍, 1999, 오염토양 중 디젤성분의 생분해 처리성 평가, *대한환경공학회지*, **21**(8), 1519-1527.

Brock, T.D., 1970, *Biology of Microorganisms*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Dupont, R.R. and Lakshmi Prasad, T., 1999, Operating mode impacts on bioventing system performance, In: B.C. Alleman, A. Leeson (ed.), *In Situ Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon and Other Organic Compounds*, *Bioremediation*, **5**(3), Bat-

telle Press, Columbus, p. 183-188.

ENSR., 1995, *Soil Vapor Extraction and Bioventing*. Engineer Manual, EM 1110.1.4001., US Army Corps of Engineers, Washington, DC.

Malina, G., Grotenhuis J.T.C., and Rulkens, W.H., 1999, The effect of temperature on the bioventing of soil contaminated with toluene and decane and solid phase microextraction-gas chromatography, *J. Soil. Contam.*, **8**(4), 455-480.

Malina, G., Grotenhuis, J.T.C., and Rulkens, W.H., 2002, Vapor extraction/bioventing sequential treatment of soil contaminated with volatile and semivolatile hydrocarbon mixtures, *Bioremediation Journal*, **6**(2), 159-176.

Laleh Yerushalmi and Sylvie Rocheleau, 2003, Enhanced biodegradation of petroleum hydrocarbons in contaminated soil, *Bioremediation Journal*, **7**(1), 37-51.

Leeson, A. and Hinchee, R.E., 1997, *Soil Bioventing Principle and Practice*. CRC Lewis, Boca Raton.

Miller, R.N., Vogel, C.C., and Hinchee, R.E., 1993, A field scale investigation of petroleum hydrocarbon biodegradation in the vadose zone enhanced by soil venting at Tyndall AFB, Florida. In: R.E. Hinchee, R.F. Olfenbittel (ed.), *In Situ Bioreclamation: Applications and Investigations for Hydrocarbon and Contaminated Site Remediation*, Butterworth-Heinemann. p. 283-302.

Nocentini, M., Pinelli, D., and Fava, F., 2000, Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixture: the residual concentration problem, *Chemosphere*, **41**, 1115-1123.

Yeung, P.Y., Johnson, R.L., and Xu, J.G., 1997, Biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil as affected by heating and forced aeration, *J. Environ. Qual.*, **26**, 1511-1516.

Taylor, C., and Viraraghavan, T., 1999, A bench-scale investigation of land treatment of soil contaminated with diesel fuel, *Chemosphere*, **39**(10), 1583-1593.

U.S. EPA, 1995, *Bioventing Principles and Practice : Bioventing Design*, EPA/540/R-95/534a, Washington, DC.

U.S. EPA, 1995, *Bioventing Principles and Practice I : Bioventing Principles*, EPA/540/R-95/534a, Washington, DC.

Underhill, S.A., Forbes, P., and Muller, J., 1997, Bioremediation of petroleum contaminated soils at Ioring AFB, Marine, In *Situ and On-Site Bioremediation*; Volume 1, Allenman, B. C. and Leeson, A.(ed.), *4th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium*, Battelle Press, p. 361-366.

William, W. M. and Stewart, G. R., 2000, Limiting factors for hydrocarbon biodegradation at low temperature in arctic soils, *Soil. Biol. Biochem.*, **32**, 1161-1172.

www.osc.edu/research/pcrm/emissions/petrol.