

Phenanthrene-오염토양의 동전기 생물학적 복원에서 pH 조절방법이 제거효율에 미치는 영향

김 상 준 · ¹박 지 연 · ²이 유 진 · † ²양 지 원
특허청, ¹한국에너지기술연구원, ²한국과학기술원 생명화학공학과
(접수 : 2005. 12. 23., 게재승인 : 2006. 6. 18.)

Effects of pH Control Methods on Removal Efficiency in Electrokinetic Bioremediation of Phenanthrene-contaminated Soil

Sang-Joon Kim, Ji-Yeon Park¹, You-Jin Lee², and Ji-Won Yang^{2†}
The Korean Intellectual Property Office, ¹Korea Institute of Energy Research
²Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, Korea
(Received : 2005. 12. 23., Accepted : 2006. 6. 18.)

In this study, problems related with pH control in electrokinetic (EK) bioremediation of phenanthrene contaminated soil were observed, and the effects of pH control methods on the removal efficiency were investigated to search a further application strategy. In a preliminary experiment, it was found out by flask cultivation that a certain sulfate concentration was needed to degrade phenanthrene well using *Sphingomonas sp.* 3Y. However, when MgSO₄ was used as sulfate source in EK bioremediation, the bacterial activity reduced seriously due to the abrupt decrease of pHs in soil and bioreactor by the combination of magnesium and hydroxyl ions. When another strong buffering compound was used to control the pH problem, the good maintenance of the bacterial activity and pHs could be observed, but the removal efficiency decreased largely. When a low concentration of MgSO₄ was added, the removal efficiency decreased somewhat in spite of the good maintenance of neutral pHs. With the addition of NaOH as a neutralizing agent, the removal efficiency also decreased because of the increase of soil pH. Consequently the selection of electrolyte composition was a very important factor in EK bioremediation and some sulfate sources suitable for both bacterial activity and contaminant degradation should be investigated.

Key Words : pH control, electrokinetic bioremediation, phenanthrene, bacterial activity, electrolyte composition

서 론

지중 생물학적복원은 미생물의 활성을 이용하여 오염물을 분해시키는 방법으로 안전하고 비용효율적이지만 복원을 완료할 때까지 수개월에서 수년이 걸리는 단점은 일반적으로 지적되어온 사항이다(1). 이러한 문제의 원인은 지하에서 미생물의 자체 분산 및 이동이 불가능하여 유기 오염물, 특히 소수성 화합물과의 접촉이 매우 제한되는, 다시 말해 물질 전달과 상호작용의 기회가 적기 때문이다(2, 3).

이러한 문제의 해결을 위해 최근 소개되고 있는 방법으로는 동전기 기술 (electrokinetic, EK)을 이용하여 미생물과 오염물을 이동시키는 것이 있다(4-7). 이러한 기술을 동전기 생물학적복원 (EK bioremediation)이라고 부른다(3, 8, 9). 미생물 표면은 황산염, 인산염, 탄산염, 초산염과 같은 기능기로 인해 음전하를 띠고 있어서 전기장하에서 양극으로 이동하는 성질 (전기이동)을 가지며 비극성 유기 오염물은 전기삼투에 의해 음극으로 이동된다(10). 이렇게 오염물과 미생물 사이에 강제적인 접촉을 일으킴으로써 오염물의 분해를 촉진시킬 수 있다.

지중 생물학적복원에는 미생물활성과 오염물 분해속도를 증가시키기 위해 무기영양원과 전자공여체 등을 공급하는 것이 일반적이다. 하지만 동전기 기술과 결합시킬 경우 전류를 공급하기 때문에 물의 전기분해반응과 첨가제가 전극에서 유발하는 화학반응의 결과로 인해 미생물활

† Corresponding Author : Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, Korea
Tel : +82-42-869-3964, Fax : +82-42-869-3910
E-mail : jwyang@kaist.ac.kr

성과 오염물 분해에 영향을 미칠 수도 있다. 예를 들어, 물의 전기분해로 양극에서 수소이온이 음극에서는 수산화이온이 생성되어 각각 전해조의 pH는 2 이하, 12 이상으로 변화하게 된다(11). 이 때 전극조 및 토양의 미생물활성은 심각한 손상을 입을 수 있다. 게다가 양극근처 토양의 높은 수소이온농도는 토양의 제타포텐셜을 감소시켜 전기삼투 유량과 토양함수율이 줄어들어 미생물이 살기에 부적합한 환경이 된다. 만일 전극사이의 매질이 유동성이거나 공극의 크기가 커서 이온의 이동이 쉬운 경우, 이러한 pH 변화는 적은 동시에 적절한 함수율이 유지되어 오히려 양극에서 산소의 발생이 미생물활성을 증가시키기도 한다(12). 한편 음극에서 발생한 수산화이온은 양극에서 이동해오는 중금속과 결합하여 침전물을 형성하므로, 토양공극을 막아 물질 이동을 방해하고 토양저항을 크게 상승시키기도 한다(13). 전해질에 NaCl과 같은 염소이온이 포함되어 있을 경우, 양극으로 이동하여 염소가스가 발생하며 일부는 다시 용해되어 하이포아염소산 (HOCl)을 생성시킨다(14). 이것은 높은 살균력을 가지므로 거의 모든 미생물을 사멸시킨다. 이와 같은 이유로 동전기 생물학적복원에서 전해질 선택은 복원효율을 결정하는 매우 중요한 요소가 된다.

결과적으로 미생물활성에 타격을 입게 되는 요인은 크게 구분하여 환경적으로는 pH와 온도이며 다르게는 독소의 존재 및 필수영양원의 부족이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 Luo는 전기장의 방향을 수시로 바꾸어 산과 염기의 축적을 방지하는 동시에 미생물과 오염물의 빈번한 접촉을 유도하였다(3). Acar는 전해조에 H_2SO_4 과 NH_4OH 를 중화제로 공급하여 pH 변화를 제어하고자 하였으며(5, 15) Lageman과 Kim은 음극과 양극의 전해질을 순환시켜 전해질의 pH를 유지하였다(8, 9). Shapiro는 미생물의 오염물 분해에 필요한 cometabolite를 동전기 기술을 이용해 토양에 공급하였으며 DeFlaun과 Yang은 초산염을 전해질로 이용하여 토양 pH를 유지하였다(4, 10, 16).

하지만 이러한 방안은 문제를 간략화하여 표면적인 해결책을 제시한 것이며 실제 동전기 생물학적복원에서는 미생물활성을 이용하는 만큼 목표 오염물과 미생물 종류에 따라 전해질 조성이 결정되며 뒤이은 전기화학반응은 복원효율에 민감한 영향을 미치는 것으로 예상된다. 본 연구에서는 유기오염물 중에서도 난분해성에 속하는 phenanthrene을 특정오염물로 선택하고 이 물질에 높은 분해능을 가지고 있는 미생물과 최적 배지성분을 이용하여 동전기 생물학적복원에 적용하였을 때 어떤 문제가 나타나며 그것에 대한 일반적인 해결책이 복원효과에 어떠한 영향을 주는지 조사하므로써 앞으로의 방향을 모색하고자 한다.

재료 및 방법

토양시료 및 동전기장치

Phenanthrene은 디젤에 포함되어 있는 다환 방향족 탄화수소 (poly-cyclic aromatic hydrocarbon)의 하나이며 엔진배기가스의 주요 구성성분이다(17). 동전기 생물학적복원에 적합한 낮은

휘발도와 낮은 이동성을 가지고 있으므로 대표 오염물로 선택하였다. 모델 토양은 카울린 (산청, 한국)이며 체로 걸러서 입경 300 μm 이하의 것을 사용하였다. 토양의 종류는 양토 (loam)이며 유기물을 적게 포함하고 있었다(Table 1). 카울린은 비교적 낮은 양이온교환능 (cation exchange capacity)을 가지고 있으므로 각종 물질과 토양표면 사이의 상호작용을 최소화하고 전기장하에서 전압경사, 미생물이동, 토양 pH를 비교적 정확하게 평가할 수 있다. 카울린 450 g과 phenanthrene을 용해시킨 아세톤과 혼합한 후 완전히 휘발시켜 초기농도를 200 mg/kg-dry soil로 만들었다. 토양시료의 초기함수율을 25%로 조절하였으며 제조된 토양시료를 동전기 반응기의 가운데 구역 (4 cm 가로 \times 4 cm 세로 \times 20 cm)에 충전하였다(Fig. 1). 전극재질은 양극의 경우 백금도금 스텐리스강, 음극은 스텐리스강으로 제작하여 전극조 (4 cm 가로 \times 4 cm 세로 \times 2.5 cm 길이)의 바깥쪽에 위치하게 하였다. 생물반응기 (bioreactor)는 1 L의 전해액을 포함하고 있으며 토양에 전해질을 공급하고 전기분해로 발생한 수소이온과 수산화이온을 중화시키는 역할을 한다. 토양과 생물반응기내의 이온농도를 유지하고 갑작스런 pH 변화를 조절하기 위해 전해액을 생물반응기에서 양극전해조로 이동시키고 중간에 연결된 관을 통하여 음극전해조로 유입한 다음 생물반응기로 돌아오게 하였으며 이때 순환속도는 6.7 ml/min이었다. 생물반응기는 동전기 반응기 아래에 위치하여 수두차에 의한 토양내 흐름을 제한하였다.

Table 1. Property of model soil

Particle size distribution (%)			Organic matter (%)	Soil pH (distilled water)
sand	silt	clay		
43	46	11	0.13	7.4

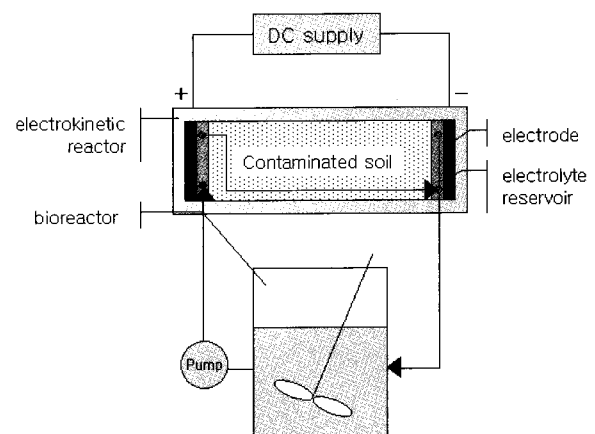


Figure 1. Schematic diagram of the experimental EK process.

미생물과 전해질 조성

동전기 생물학적복원에 사용한 미생물은 *Sphingomonas* sp. 3Y이며 디젤오염지역에서 분리하였다. 이 미생물은 평판배지에서 phenanthrene을 유일 탄소원으로 했을 때 성장하였으므로 분해능을 가지는 것으로 판단하였다. 미생물의 최적 성장 온도와 pH는 각각 30°C와 7이었다.

Phenanthrene을 유일 탄소원으로 플라스크 배양을 했을 때

미생물 성장과 오염물 분해에 적절한 배지조성 (g/l)은 5.0 KNO₃, 0.6 NaH₂PO₄, 1.6 Na₂HPO₄, 0.7 KCl, 0.3 Na₂SO₄, 3.0 MgSO₄·7H₂O, 0.002 CaCl₂이었다. 하지만 동전기 생물학적복원의 예비 실험에서 이와 같은 배지 조성을 전해질로 이용했을 때 전해질을 순환시켰음에도 불구하고 생물반응기내 pH가 급속히 감소되었고 그 결과 미생물활성이 저해되는 것을 관찰하였다. 이것은 배지에 포함된 Mg이온이 음극에서 생성된 수산화이온과 결합하여 난용해성의 Mg(OH)₂로 침전되어 전체적으로 수소이온의 농도가 증가하기 때문이다(18).

생물반응기 전해액의 pH를 중성으로 유지시키는 것이 중요한 이유는 첫째 생물반응기내 균체농도를 적절하게 유지함으로써 토양시료에 미생물을 지속적으로 공급하는 것과 둘째 생물반응기 전해액의 pH는 토양 pH에 직접적인 영향을 미친다는 것, 마지막으로 일부 생물반응기로 유출된 오염물에 대해서 미생물의 분해효과를 기대할 수 있다는 것이다. 따라서 생물반응기의 전해액 pH의 감소문제를 해결하기위해 몇 가지 방안을 제시하였다. 첫째는 전해액의 인산염성분의 완충능을 높이는 것이고 둘째는 음극전해조의 침전물 (Mg(OH)₂) 형성을 방지하기위해 Mg농도를 낮추는 것이며, 셋째는 수산화나트륨의 직접적인 투입을 통해 pH를 유지하는 것이다.

위의 방법의 효과를 시험하기 위해 구성된 전해질과 특성을 Table 2에 요약하였다. Exp. 1은 기준 실험으로 예비 실험의 배지조성이다. Exp. 2는 Na와 K이온으로 구성된 인산염을 이용하여 완충능을 높인 경우이다. Exp. 3에서는 pH 감소의 직접적 원인인 Mg이온의 농도를 7.5배 낮추어 공급한 것이며 Exp. 4는 인산염으로 완충능을 증가시키는 동시에 Mg이온의 농도를 7.5배 낮춰 공급한 것이다. 마지막으로 Exp. 5는 전해액의 pH 감소를 막기 위해 주기적으로 NaOH를 공급한 것이다.

Table 2. Experimental condition

Exp. no	Electrolyte composition (g/l)	Description
1	0.6 NaH ₂ PO ₄ , 1.6 Na ₂ HPO ₄ , 5.0 KNO ₃ , 3.0, MgSO ₄ · 7H ₂ O, 0.7 KCl, 0.3 Na ₂ SO ₄ , 0.002 CaCl ₂	Low buffering capacity & high magnesium sulfate
2	4.4 KH ₂ PO ₄ , 7.2 Na ₂ HPO ₄ , 5.0 KNO ₃ , 3.0 MgSO ₄ · 7H ₂ O, 0.7 KCl, 0.3 Na ₂ SO ₄ , 0.002 CaCl ₂	High buffering capacity & high magnesium sulfate
3	0.6 NaH ₂ PO ₄ , 1.6 Na ₂ HPO ₄ , 5.0 KNO ₃ , 0.4 MgSO ₄ · 7H ₂ O, 0.7 KCl, 0.3 Na ₂ SO ₄ , 0.002 CaCl ₂	Low buffering capacity & Low magnesium sulfate
4	4.4 KH ₂ PO ₄ , 7.2 Na ₂ HPO ₄ , 5.0 KNO ₃ , 0.4 MgSO ₄ · 7H ₂ O, 0.1 NH ₄ Cl	High buffering capacity & low magnesium sulfate
5	0.6 NaH ₂ PO ₄ , 1.6 Na ₂ HPO ₄ , 5.0 KNO ₃ , 3.0 MgSO ₄ · 7H ₂ O, 0.7 KCl, 0.3 Na ₂ SO ₄ , 0.002 CaCl ₂	Low buffering capacity, high magnesium sulfate & NaOH addition

동전기 생물학적복원

동전기 생물학적복원을 시작하기 전에 미생물을 영양배지로 배양하여 농축시키고 배양된 균체를 전해액으로 두 번 세척하였다. 배양된 균체를 생물반응기에 첨가한 후 모두 0.63 mA/cm²의 정전류를 공급하였고 일주일간 운전하였다. 공정을 운전하는 동안 토양에 있는 phenanthrene이

유일한 탄소원으로 공급되었으며 생물반응기는 30℃, 250~300 rpm으로 운전하였다.

분석

토양 중의 phenanthrene의 농도는 C₁₈ symmetry column과 UV검출기로 구성된 HPLC (Waters, 미국)로 분석하였다. 동전기 생물학적복원이 끝나면 토양 시료를 동전기 반응기에서 즉시 분리하여 균일한 두께로 5등분하였다. 각 토양부분을 100℃의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 분쇄한 후 일부를 취해 약 1 g의 시료를 10 ml 메탄올과 섞어 밀봉하였다. 추출은 25℃, 180 rpm의 교반기에서 이틀간 실시하였다. 추출이 끝나면 상등액의 부유토양을 6,000 rpm에서 10분간 원심분리하고 맑은 부분을 HPLC 시스템에 주입하였다. 이 때 이동상은 acetonitrile과 증류수 (85 : 15, v/v)로 구성하였으며 유속은 1.0 ml/min이었다.

토양 용액 중 미생물 농도 (colony forming unit, CFU)는 Profile™ (New Horizons, 미국)으로 측정된 상대광도단위 (relative light unit)로 계산하였다.

결과 및 고찰

전압경사

Fig. 2에서 전압경사는 전해질이 전기이동에 의해 토양 내로 공급되면서 감소하다가 토양과 전극조 사이의 공급과 배출이 같아져 일정해지는 경향을 나타내었다. 공정초기에는 고농도의 인산염 성분을 함유한 Exp. 2, 4가 다른 경우보다 낮은 전압경사를 나타냈지만 140시간 이후에서는 높게 나타났다. 그 이유는 본 공정의 전해질 순환형태에서는 인산염이 전극사이의 토양에 골고루 분포하는 것을 확인하였고 따라서 토양용액 중 인산염 농도에 비례하여 토양표면의 zeta potential을 증가시키게 된다(12). 이때 양이온과 토양표면 사이에 더욱 인력이 작용하여 양이온의 이동을 방해하므로 토양저항이 증가되기 때문이다.

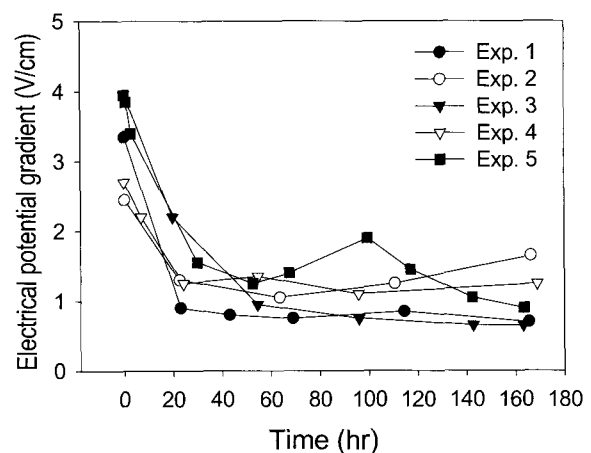


Figure 2. Change of electrical potential gradient during EK bioremediation.

생물반응기의 미생물 성장

Fig. 3은 생물반응기의 pH와 미생물농도의 변화를 보여 주고 있다. Exp. 1과 3을 비교하면 Mg이온의 영향을 확인할 수 있었는데 Mg이온이 적게 포함되어있는 Exp. 3의 pH 감소속도가 Exp. 1보다 현저하게 줄었으며 음극전해조에서 흰색부유물 (Mg(OH)₂)의 양도 적게 나타났다. Exp. 2와 4에서 고농도 인산염에 의해 완충능이 강화된 경우 비록 Mg이온이 다량 존재하더라도 적절한 전해액 pH가 유지되고 있는 것을 알 수 있었다. Exp. 5에서는 NaOH의 첨가와 관련하여 흥미있는 현상이 관찰되었는데 NaOH 첨가는 전해액 pH를 일시적으로 상승시킬 수 있었으나 NaOH를 첨가할수록 pH의 감소속도가 초기보다 증가하게 되어 pH 조절은 어려운 것으로 판단되었다. 이것은 pH가 한번 감소한 이후에는 생물반응기내 전해액의 인산염에 의한 완충 능이 없어진 것을 의미한다. 왜냐하면 앞에서 설명한 바와 같이 인산염은 토양내로 이동되어 토양의 완충능을 높이는 동시에 생물반응기에서의 농도가 떨어지게 되므로 비록 NaOH를 첨가하여 일시적인 pH 상승을 일으키게 되지만 전기분해반응이 진행됨에 따라 더욱 빠르게 감소한 것이다.

Fig. 3(b)는 미생물농도의 변화를 보여주고 있다. 모든 경우에서 대체로 시간에 따라 미생물농도가 감소하였다. 주원인은 생물반응기내 탄소원의 부족과 토양내 이동으로

인한 것으로 판단된다. Exp. 1의 경우에는 앞에서 설명한 바와 같이 수산화마그네슘의 형성으로 pH가 감소되어 미생물 농도가 다른 경우보다 가장 빠르게 감소되었다. 반대로 Exp. 2, 3, 4의 경우에는 pH가 거의 중성영역에서 존재 하였으므로 미생물활성도 적절하게 유지됨을 알 수 있었다. 다만 처리시간이 장기화될 경우는 전해질 성분의 완충 능이 높다고 하더라도 경우에 따라 pH는 변할 수 있으므로 처리시간에 대한 고려도 필요하다. 이중에서도 Exp. 1의 배지 성분이 같으며 다만 황산화마그네슘 (MgSO₄)의 농도가 낮은 Exp. 3은 가장 높은 미생물활성을 나타냈는데, 따라서 적절한 농도의 황산염의 존재는 미생물활성을 높게 유지할 수 있는 조건으로 생각된다. 본 미생물과 같이 황산염이 중요한 역할을 하는 경우 황산염원은 수산화이온과 반응하지 않는 양이온을 가지는 것을 선택하는 것이 좋다. Exp. 5의 경우 전해액의 완충력감소로 인해 pH의 감소속도가 처음보다 더욱 증가하였으므로 미생물활성 유지에 효과적이지 못하였다. 따라서 자동화된 pH조절기를 이용하여 지속적으로 pH를 감시하고 전해액을 중성으로 유지하는 것이 합리적이지만 본 실험에서는 짧은 기간에 다량의 NaOH를 첨가하게 되었으므로 적절한 방법이 아니라고 생각된다. 또한 외부첨가제에 의한 중화는 공정계 내에 이온과 산도의 불균형화를 촉진시키게 되는데 자세한 내용은 뒤의 다음 절에서 기술하였다.

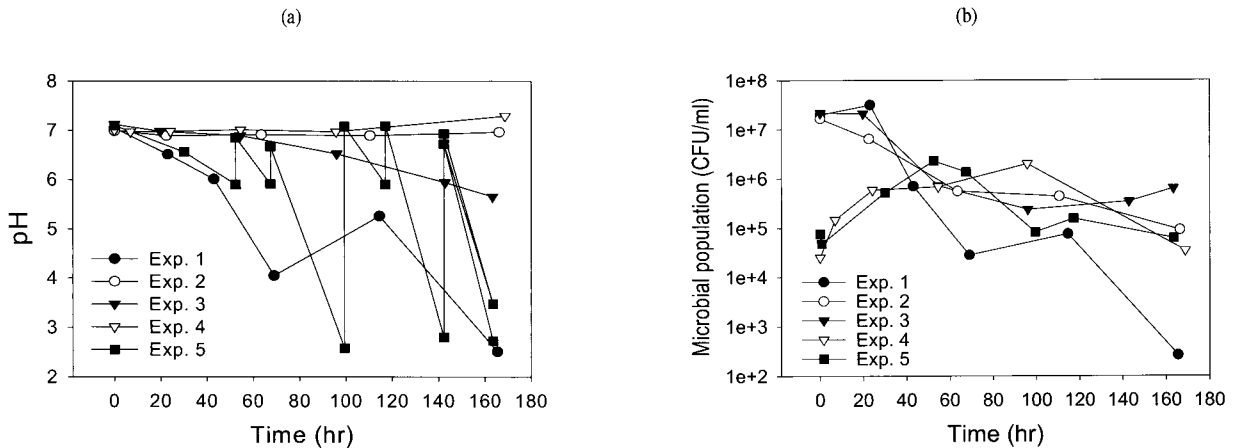


Figure 3. Change of (a) pH and (b) bacterial growth during EK bioremediation.

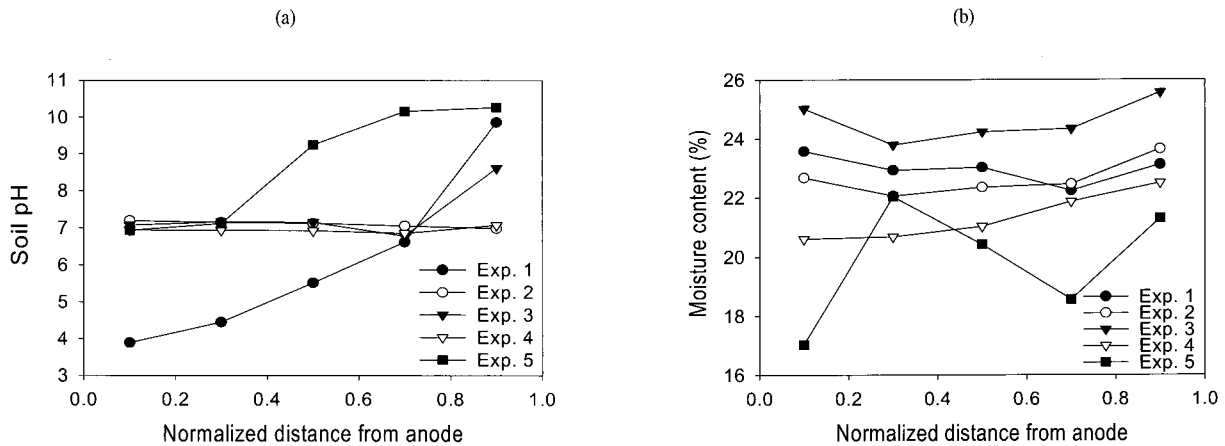


Figure 4. Distribution of (a) soil pH and (b) moisture content at the end of EK bioremediation.

토양 pH와 함수율

Fig. 4(a)는 동전기 생물학적복원을 종료한 후 토양 pH의 분포를 나타낸 것이다. 일반적으로 낮은 농도의 전해질을 사용하거나 전해질 순환을 도입하지 않은 동전기 공정에서는 토양 pH가 인접 전극조의 pH에 직접적인 영향을 받아 경사를 나타내지만 본 실험에서는 다르게 관찰되었다. Exp. 1의 경우 전극조의 pH는 공정후반에 3이하로 매우 낮아졌으나 토양내에서는 4에서 10까지의 분포를 보여주었다. 이것은 전해질 순환이 토양내에 일정한 농도의 인산염을 유지하게 하므로 토양의 완충능을 높이기 때문이다. Exp. 2, 3, 4는 생물반응기내 전해질 순환방법과 적절한 전

해질성분의 선택으로 전해액 pH가 성공적으로 조절되었으며 따라서 토양 pH의 중성영역유지가 가능하였다. Exp. 5에서 NaOH의 투입은 전지역의 토양 pH를 중성이상으로 상승시켰으며 특히 음극부분의 높은 pH증가는 양극부분의 토양에 높은 농도로 존재하는 인산염이 음극에서 이동해오는 수산화이온을 토양내에 축적시켰기 때문이라고 판단된다.

토양 pH의 조절은 생물반응기의 전해액 pH와 마찬가지로 미생물활성에 직접적인 영향을 미치므로 오염물 분해에 중요한 인자가 된다. 실험 결과로부터 알 수 있었던 것은 인산염의 도입이 토양의 완충능을 상승시켜 토양 pH의

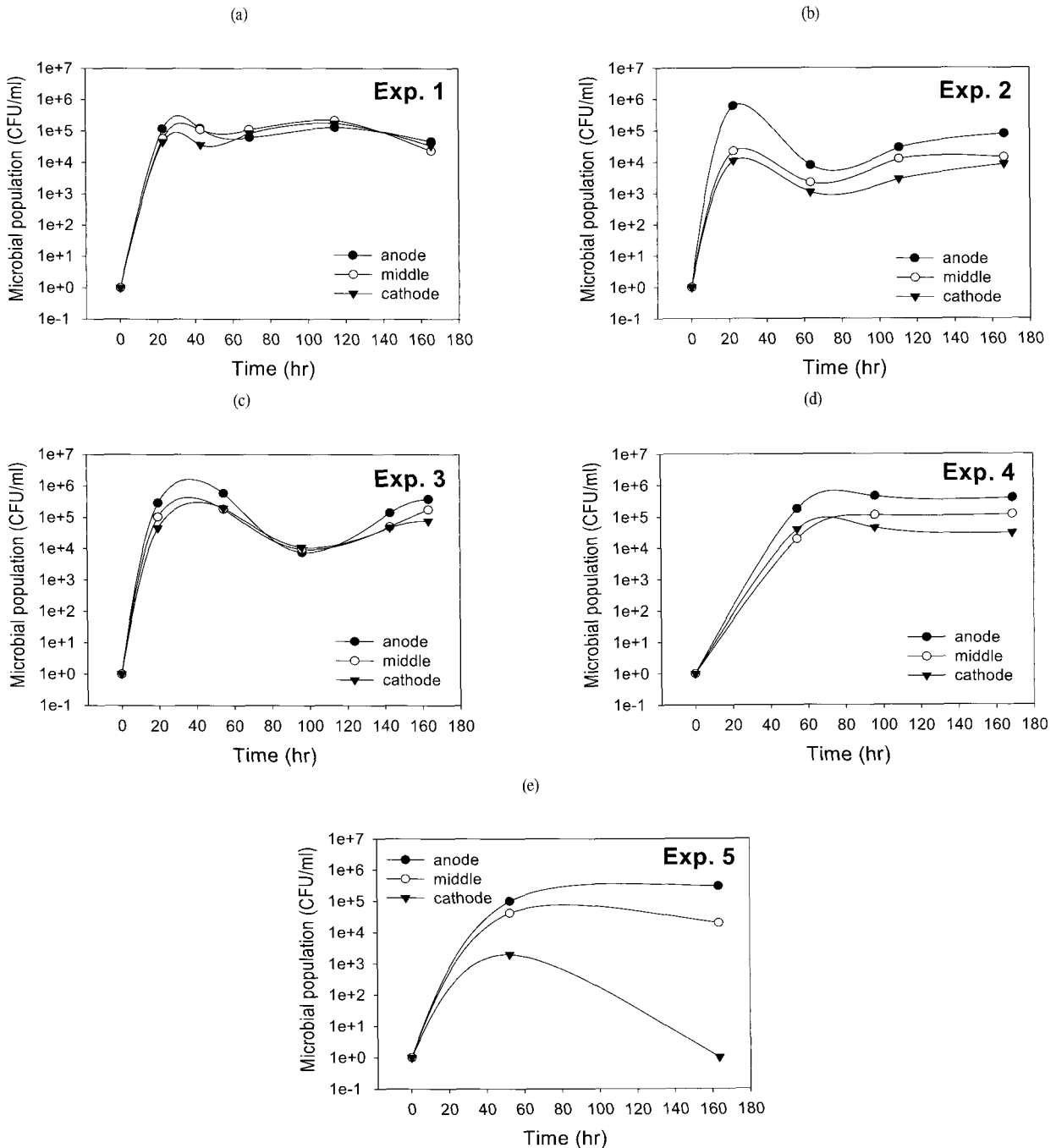


Figure 5. Change of bacterial population in soil specimen during EK bioremediation.

조절을 가능하게 하였으며 전해액 pH가 3 이하로 낮아진 경우에도 중성영역을 형성하게 하였다. 이와 같이 완충능이 상승된 토양에서 전해액 pH의 감소현상을 조절하기 위한 NaOH의 투입은 수산화이온이 토양내에 더욱 축적되어 모든 위치의 토양 pH가 중성영역 이상으로 크게 상승하였으므로 중화제의 투입보다 전해질 농도 및 성분의 변경이 고려되어야 한다.

Fig. 4(b)의 함수율에서 Exp. 2, 4와 같이 인산염농도가 높은 경우와 Exp. 5와 같이 Na이온을 다량 투입한 경우에서 함수율이 다른 조건보다 낮게 나타났다. 토양입자들은 서로 뭉쳐있으므로 각각의 확산이중층도 서로 결합하여 복합이중층을 형성한다. 이중층의 두께는 층간 액체 및 반발력에 관계하여 결국 점토입자간의 물리적 상호작용에 영향을 미치게 되는데, 이중층의 두께가 감소하면 점토가 면모구조가 되어 투수계수가 증가하고 이중층의 두께가 증가하면 점토입자가 분산구조로 되어 투수계수가 감소한다(19, 20). 즉 Exp. 2, 4, 5의 높은 전해질 농도는 확산이중층의 두께를 감소시키므로 여기에 함유된 수분의 양도 줄어들므로 함수율이 낮아진다. 함수율은 이온의 이동공간을 제공하므로 토양의 전압경사(토양저항)에도 관련이 있는 것으로 나타났다. 예를 들어 함수율이 가장 낮은 Exp. 5의 경우 가장 높은 전압경사를 나타냈으며 Exp. 3과 같이 높은 함수율은 가장 낮은 전압경사를 보여주었다. 이것은 현장적용시 전해질 및 중화제의 투입이 미생물이 활성을 유지하고 오염물의 분해를 향상시킬 수 있지만 많은 양의 사용은 토양의 경화를 일으킬 수 있고 토양저항을 증가시켜 에너지소비가 늘어날 수 있다는 것을 반영한다(21).

토양내 미생물농도의 변화

Fig. 5은 토양용액에 존재하는 미생물 농도를 측정하는 것이다. 참고로 토양내에서 미생물은 토양에 흡착하기도 하고 토양공극의 유동상에 존재하기도 한다. 따라서 여기서 측정된 미생물농도는 토양의 각부분의 절대적인 균체량을 의미하는 것은 아니다. 다만 유동상의 미생물을 측정함으로써 미생물의 거동에 관해서 논하였다. 측정결과에서 공통된 특징은 미생물 농도가 양극, 중간, 음극의 순서로 증가한 것이다. 이것은 양극과 미생물 표면 사이에는 인력이 작용하며 산소발생으로 인해 미생물활성이 좋아지므로 양극에 인접한 토양에 전기삼투에 의한 미생물 이동량이 전기영동보다 우세하였기 때문이다. 전해질 조건에 따라서 나타난 현상을 보면 Exp. 1의 경우 양극전해조 인접한 토양의 pH는 다소 낮아서 미생물활성을 소모시키므로 세지역의 농도차가 크게 차이가 없었으며 Exp. 2, 3, 4의 경우 토양의 위치별 미생물 농도차가 다르게 나타났는데 이것은 토양 pH의 영향은 적은 상태에서 전기삼투와 전기영동의 작용방향에 따른 효과라고 판단된다. Exp. 5는 토양 pH 분포에서 보다시피 중간이후의 부분에서 pH가 10에 가까이 있으므로 미생물농도가 가장 낮게 나타났다.

Phenanthrene의 제거

Fig. 6은 phenanthrene의 토양위치별 제거분포를 보여주고 있다. Exp. 1은 주로 양극부근의 오염물이 제거되었으며

음극부분은 거의 제거되지 않았다. 비록 세위치의 토양공극에서 미생물농도는 비슷하였지만 양극에서 발생하는 산소가 인접토양의 미생물활성을 증가되어 오염물이 더욱 분해된 것으로 생각된다(22).

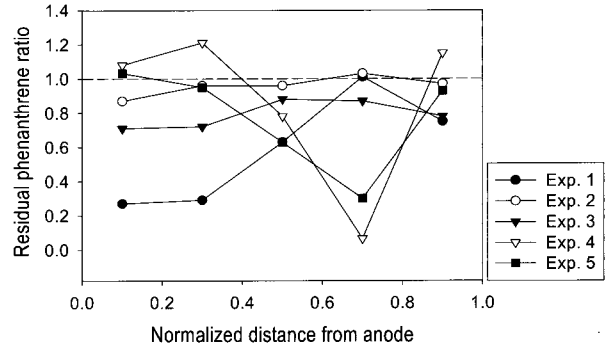


Figure 6. Residual phenanthrene distribution at the end of EK bioremediation.

Exp. 1을 기준으로 제거효율을 비교하면, 완충능을 증가시킨 Exp. 2와 황산화마그네슘의 농도를 7.5배 낮춘 Exp. 3에서는 양극에서의 오염물 제거량이 줄어든 것으로 나타났다. 비록 두 가지 모두 전해질 및 토양의 pH 조절에 성공했지만 제거효율은 감소하였다. 이와 같이 변경된 전해질성분은 오염물분해에 대한 미생물의 생리적 특성에 적합하지 않은 것으로 판단된다. 특히 황산염의 경우 앞에서 기술한 것처럼 일정한 농도범위에서 미생물이 오염물분해에 대해 효과적인 활성을 가지기 때문이다. Exp. 4와 5는 토양시료의 중앙부분 사이에 phenanthrene의 제거가 집중되어 있으며 미생물의 공급위치, 이온의 공급위치가 양극부분에 있다고 생각할 때 중간위치에서 분해가 많이 일어났다는 것은 다소 의외의 결과이다. 이 두 가지 경우 양극부분의 토양이 딱딱하여 함수율이 낮게 나타난 것과 음극부분의 낮은 미생물농도와 낮은 산소공급율을 감안할 때 중간부분에서 오염물 분해가 보다 활성화되었다고 생각된다. 하지만 정확한 원인을 알기 위해서는 더 많은 연구가 진행되어야 한다고 생각된다.

Table 3은 제거효율과 pH조절 방법에 따른 제거효율을 요약한 것이다. 가장 높은 제거효율은 Exp. 1에서 관찰되었으며 비록 처리기간동안 pH가 크게 감소되었으나 미생물이 오염물을 분해하는데 최적의 전해질 성분인 것으로 생각된다. Exp. 2는 Exp. 1의 완충능을 보다 강하게 하여 생물반응기와 토양 pH를 중성으로 유지하였으나 완충성분의 변경이 미생물의 오염물분해에 적합하지 않은 것으로 생각된다. Exp. 3은 pH의 감소원인인 MgSO₄의 농도를 7.5배 낮게 공급하였다. 그 결과 전해질과 토양 pH는 중성영역으로 유지될 수 있었으나 황산염 농도의 감소에 의해 제거효율이 줄어들게 되었다. Exp. 4는 기본배지(Exp. 1)와 다르게 구성하였는데 생물반응기와 토양의 pH는 중성으로 잘 유지되었으며 어느 정도의 제거율이 관찰되었다. 이때 인산염 성분은 Exp. 2와 같고 다른 성분은 오히려 부족하는데 제거효율이 크게 높은 것은 이온세기의 차이가 미생물에 의한 오염물분해에 영향을 미친 것으로 생각되나

더 많은 연구가 필요하다. Exp. 5에서 NaOH의 투입은 생물반응기의 pH를 중성으로 유지시키는데 적합하지 않은 방법이었으며 이온세기 증가 및 토양 pH의 상승으로 제거 효율이 감소되었다.

Table 3. Summary of remediation results

Exp. no	Removal efficiency (%)	Description
1	41.0	Despite low pH in bioreactor, neutral region of soil was observed and good removal efficiency was obtained.
2	4.2	Strong phosphate buffering compounds maintained neutral pH in soil and bioreactor, but removal efficiency largely decreased.
3	20.4	A low magnesium sulfate concentration maintained neutral pH in soil and bioreactor. Sulfate was an important factor to degrade phenanthrene.
4	14.3	Another electrolyte compounds with strong buffering capacity showed neutrality of electrolyte solution. However, the relatively low removal efficiency was obtained.
5	23.2	Addition of NaOH increased pH in bioreactor for a short while, and also increased soil pH above 7. The relatively high removal efficiency was obtained.

요 약

본 연구에서는 phenanthrene-오염토양의 정화를 위한 동전기 생물학적복원에서 나타나는 pH 조절과 관련한 문제점과 이것에 대한 해결방법이 복원효과에 어떠한 영향을 주는지 조사하므로써 앞으로의 방향을 모색하고자 하였다. 플라스크 배양실험에서 *Sphingomonas* sp. 3Y를 이용하여 phenanthrene를 분해하기 위해서는 황산염을 적절한 농도로 공급하는 것이 중요하였는데 동전기 생물학적복원에서는 MgSO₄를 황산염원으로 공급했을 때 Mg이온이 음극에서 생성된 수산화이온과 결합하여 침전물을 형성하고 토양과 생물반응기의 pH를 과도하게 감소시키므로 미생물활성을 저해하고 제거효율이 감소되었다. 따라서 pH를 중성으로 유지하기 위해 강한 완충성분을 사용한 경우 비록 pH와 미생물활성은 잘 유지되었지만 제거효율이 크게 감소되었다. 한편 낮은 농도로 MgSO₄를 공급했을 때 역시 pH와 미생물활성은 잘 유지하였으나 제거효율이 다소 감소하였다. NaOH와 같은 중화제를 첨가한 경우에는 토양 pH의 상승하여 제거효율이 감소되었다. 결과적으로 전해질 조성은 동전기 생물학적복원의 복원효율에 매우 중요한 요소이며 앞으로 오염물 분해와 미생물활성유지에 적합한 황산염원이 조사되어야 한다.

감 사

본 연구는 국가지정연구실사업(M1-0203-00-0001)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

- Cookson, J. T. (1995), Bioremediation Engineering, McGraw-Hill Inc., USA.
- Mohammed, N. (1996), State-of-the-art review of bioremediation studies, *J. Environ. Sci. Hlth.* **A31**(7), 1547-1574.
- Luo, Q., Zhang, X., Wang, H., and Y. Qian (2005), The use of non-uniform electrokinetics to enhance in situ bioremediation of phenol-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.* **B121**, 187-194.
- Shapiro A. P. and R. F. Probstein (1993), Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis, *Environ. Sci. Technol.* **27**(2), 283-291.
- Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh (1996), Electrokinetic remediation. 1. Pilot-scale tests with lead spiked kaolinite, *J. Geotec. Eng.* **122**, 173-185.
- Pamukcu, S., Weeks, A., and J. K. Wittle (1997), Electrochemical extraction and stabilization of selected inorganic species in porous media, *J. Hazard. Mater.* **55**(1-3), 305-318.
- Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh (1993), Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.* **27**(13), 2638-2647.
- Kim, S. J., Park, J. Y., Lee, Y. J., Lee, J. Y., and J. W. Yang (2005), Application of a new electrolyte circulation method for ex situ electrokinetic bioremediation of a laboratory-prepared pentadecane contaminated kaolinite, *J. Hazard. Mater.* **B118**, 171-176.
- Clarke, R. L., Lageman, R., Pool, W., and Clarke S. R., Electrochemically-aided biodigestion of organic materials, US Patent 5,846,393 (1998).
- DeFlaun, M. F. and C. W. Condee (1997), Electrokinetic transport of bacteria, *J. Hazard. Mater.* **55**, 263-277.
- Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh (1993), Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.* **27**(13), 2638-2647.
- Yang, J. W., Kim, S. J., Park, J. Y., and Y. J. Lee (2002), The role of cation on electroosmotic flow in electrokinetic remediation, *J. KSEE* **24**(12), 2183-2190.
- Lee, H. H. and J. W. Yang (2000), A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation, *J. Hazard. Mater.* **77**(1-3), 227-240.
- Baltch, A. L., Smith, R. P., Franke, M. A., Ritz, W. J., Michelsen, P., Bopp, L. H., and J. K. Singh (2000), Microbicidal activity of MDI-P against *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Legionella pneumophila*, *Am. J. Infect. Control* **28**(3), 251-257.
- Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh (1997), Electrochemical decontamination of soil and water, *J. Hazard. Mater.* **55**(1-3), 322.
- Yang, J. W., Park, J. Y., Kim, S. J., and Y. J. Lee (2003), Understanding of electroosmosis in surfactant-enhanced electrokinetic remediation, *J. of KSEE* **25**(1), 73-78.
- Cooper, D. A., Peterson, K., and D. Simpson (1996), Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: A case study in the Skagerak-Kattegat-Oresund region, *Atmos. Environ.* **30**(14), 2463-2473.
- Zhu, W. H., Ke, J. J., Yu, H. M., and D. J. Zhang (1995), A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives, *J. Power Sources*, **56**(1), 75-79.
- Jeong, H. I. (1998), Geotechnical engineering, Yurim, Taean Publishers, Republic of Korea.
- Pierzynski, G. M., Sims, J. T., and G. F. Vance (1994), Soils and environmental quality, Lewis Publishers, CRC Press Unc., U.S.A..
- Rietz, D. N. and R. J. Haynes (2003), Effects of irrigation-induced salinity and sodicity on soil microbial activity, *Soil Bio. Biochem.* **35**(6), 845-854.
- Vogel, T. M., D. Grbić-Galić (1986), Incorporation of Oxygen from Water into Toluene and Benzene during Anaerobic Fermentative Transformation, *Applied Environ. Microbiol.* **52**(1) 200-202.