

## 유기성 영양분 첨가 및 화학적 산화 연계를 통한 유류오염 토양의 생물학적 정화효율 향상에 관한 연구

김국진<sup>1\*</sup> · 오승택<sup>1</sup> · 이철호<sup>1</sup> · 서상기<sup>2</sup> · 강창환<sup>2</sup> · 장윤영<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(주)오이코스 부설 환경연구소, <sup>2</sup>광운대학교 환경공학과

### Enhancement of Biodegradation Rate of Petroleum Hydrocarbons-contaminated Soil with Addition of Organic Composite Nutrients and a Chemical Oxidation

Guk-Jin Kim<sup>1\*</sup> · Seung-Taek Oh<sup>1</sup> · Cheol-Hyo Lee<sup>1</sup> · Sang-Ki Seo<sup>2</sup>  
Chang-Hwan Kang<sup>2</sup> · Youn-Young Chang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Environmental Research Center, OIKOS Co. Ltd.

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

#### ABSTRACT

A biological study was conducted to evaluate the enhancement of landfarming of soil contaminated with petroleum hydrocarbon (TPH) applying organic composite nutrients and a chemical oxidation during bioremediation. The target value of soil TPH after treatment was 500 mg/kg TPH. Addition of an organic compost and liquid swine manure for the removal of soil THP showed higher efficiency as 84.4% and 92.2% respectively than inorganic nutrients of 80.2%. In addition to the removal of non-biodegradable portion of residual hydrocarbons in soil, a chemical oxidation was applied during tailing period of the biological remediation, which showed high remediation efficiency as 98.1% compared with single bioremediation efficiency of 84.7%.

**Key words :** Bioremediation, Organic composite nutrients, Chemical oxidation, TPH, Contaminated soil

#### 요 약 문

본 연구는 유류화합물로 오염된 토양의 생물학적 정화효율을 향상시키기 위한 연구로서, 정화목표인 TPH 500 mg/kg을 달성하기 위하여 유기성 영양분과 화학적 산화를 추가적으로 연계 적용하여 생물학적 정화효율의 성능향상 시험을 수행하였다. 경유로 오염된 토양을 대상으로 시험한 결과, 생물학적으로 정화하는 과정에서 무기성 성분(N, P)을 영양분으로 사용하여 정화한 경우에서 보다(정화효율 80.2%) 유기성 영양분인 퇴비와 액분을 사용한 경우가 각각 84.4%, 92.2%로 높은 정화효율을 보여주었다. 난분해성 물질을 함유한 토양의 생물학적 정화과정에서 tailing 현상이 일어나는 기간에 화학적 산화와 생물학적 정화를 병행하였을 때 TPH 농도를 134 mg/kg로 떨어뜨려 정화효율 98.1%를 얻은 반면에 생물학적 정화만 진행한 경우 TPH 1,073 mg/kg로 정화효율 84.7%를 나타내 화학적 산화의 병행처리가 더 효과적임을 알 수 있었다.

**주제어 :** 생물학적 정화, 유기성 영양분, 화학산화, TPH, 오염토양

\*Corresponding author : gjkim@oikos.co.kr

원고접수일 : 2008. 3. 4 심사일 : 2008. 3. 14 게재승인일 : 2008. 3. 15

질의 및 토의 : 2008. 8. 31 까지

## 1. 서 론

생물학적 토양정화공법은 토양 미생물을 이용하여 토양 내 함유된 유해화합물을 위해성이 낮거나 비독성인 물질로 변환시키는 방법으로서, 일반적으로 미생물이 오염물질을 최대한 분해할 수 있는 환경조건을 만들어 줌으로써 미생물의 성장과 개체수 증가를 촉진시켜 정화효율을 증가시킨다. 이러한 생물학적 정화공법은 존재하는 미생물의 종류나 현장조건, 오염물질의 양 및 독성 등에 의해 적용방법이 구분될 수 있다. 오염지역에 해당 오염물질을 분해할 수 있는 미생물이 이미 존재하고 있는 경우 그 미생물을 이용하기 위해 성장에 적합한 토양의 온도를 조절해 주거나 산소 및 영양염류 등을 공급해 주는 등 미생물의 성장을 촉진시키는 것이 요구될 것이다. 그러나 오염지역의 토양에 해당 오염물질을 분해할 수 있는 미생물이 존재하지 않거나, 자연적인 정화 과정을 거치면서 풍화가 오래 진행된 경우나 토양중의 분해 미생물이 분해하기 어려운 난분해성 물질이 축적된 경우에 그 오염물질을 효과적으로 분해할 수 있는 미생물을 오염지역에 주입할 수 있다(Wellman et al., 2000).

생물학적 정화 기술은 서식하는 토착미생물의 활성을 촉진시키기 위해 영양염, 전자수용체, 과산화수소, 온도, pH를 조절하는 방법인 생물자극법(Bio-stimulation)과 자연계에서 분리한 오염물에 분해능이 우수한 미생물이나 유전공학적으로 변형된 미생물을 첨가하는 방법인 생물증진법(Bio-augmentation)으로 구별할 수 있다(Huesemann, 1994). 무기 또는 유기 영양분을 미생물의 영양분으로 공급하여 생물학적 정화를 진행하는 방법은 다양하게 시도되었으나 과산화수소를 이용한 고도산화 공법의 경우 과산화수소의 농도가 고농도일 경우 박테리아를 살균하는 부작용이 있어 투입량의 조절이 필요하며 일반적으로는 굴착이 어려운 지역의 지중산화 공법과, 고농도 오염토양, 생물학적 난분해성 물질 함유 토양에 제한적으로 사용되어졌다.

최근 토양환경보전법에서의 우려기준의 규제가 TPH의 경우 『가』 지역 기준으로 500 mg/kg 미만으로 강화되어 오염토양 정화 목표를 TPH 500 mg/kg으로 설정하여 기존 생물학적 정화기술의 적용 한계가 노출되고 있다. 이와 같이 강화된 정화목표 설정으로 인하여 현장에서는 정화기간과 비용이 크게 상승하고 있는데, 특히 생물학적 난분해성 물질이 존재하는 오염토양의 경우에 정화가 지연되는 tailing 효과로 인하여 정화효율에 있어서 어려움이 보고되고 있다. 이와 같은 TPH 농도감소에 있어서

tailing 현상은 주로 TPH 농도가 1,000~2,000 mg/kg 부근에서 발생하는 것으로 알려져 있다.

최근 생물학적 정화효율을 향상시키기 위하여 bioremediation 공정에 유기성 보조제를 첨가하는 연구들이 진행되고 있는데 예를 들면, 음식물 찌꺼기(Kristin et al(2003)), bark chip(Jorgensen et al(2000)), 슬러지(Wan Namkoong et al.(2002)), 퇴비(마정재 등(1999), Bollag (1983), Gallego et al.(1991), Huesemann과 Moore(1993), Wellman et al(2001)), 쌀겨(이상환 등,(2007)) 등 유기성 고형분들이 적용된 바 있으며, 토양정화 기간을 단축하기 위하여 생물학적 정화와 화학적 산화 공법을 병행한 기존 연구에서는(김국진 등, 2004) 생물학적 정화 진행 후 고농도의 과산화수소를 투입하여 TPH 5,365 mg/kg의 오염토양을 2,317 mg/kg으로 저감한 결과도 보고된 바 있다.

본 연구에서는 오염 토양을 굴착 후 생물학적으로 정화하는 토양경작공법의 정화효율 향상을 위하여 분리된 토양정화 미생물을 적용하고, 미생물의 활성을 촉진시키기 위하여 질소원으로 화학비료 성분인 황산암모늄, 퇴비, 액분 등을 첨가하여 생물학적 정화효율에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

또한 생물학적으로 난분해성 오염물질을 함유한 토양에서 발생하는 tailing 현상을 최소화하기 위한 방안으로 화학적 산화공법을 생물학적 정화와 연계 적용하여 정화효율에 미치는 영향을 알아보았다. 이때 산화제 사용비용을 최소화하기 위하여 생물학적으로 토양정화를 진행 한 후 tailing이 시작되는 시점에서 산화제를 투입하여 난분해성 물질의 일부를 분해 가능한 물질로 산화 분해한 후 연속적으로 생물학적 정화를 적용하는 실험을 수행하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험토양 및 유기성 영양분

오염토양은 경기지역의 주유소에서 경유로 오염된 저농도와 고농도의 오염토양시료를 각각 채취하여 실험에 사용하였으며, 실험에 사용한 유기성 영양분인 퇴비는 경기도 일원의 퇴비공장에서 퇴비 숙성 과정의 2/3 지점의 미부숙 퇴비와 완성품을 구매하여 사용하였으며, 액분은 경기도 일원의 돈사에서 채취하여 1일 침전 후 상등액을 시료로 사용하였다.

### 2.2. TPH 및 이화학적 분석

오염토양 및 유기성 영양분 중의 TPH 농도는 토양오염 공정시험법을 따라 분석하였다. 유기성 퇴비 성분에는 동

**Table 1.** Solid medium for hydrocarbon degradable microbes

Medium	
(NH <sub>2</sub> )SO <sub>4</sub>	3.0 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.32 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.83 g
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.4 g
MnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.002 g
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.002 g
Tween 80	0.01 g
Oil	10 g/l D.W.
Agar Powder	8.0 g

식물성에서 기인하는 기름 성분이 존재하는데 이들 기름의 대부분은 유기용매인 디틀로로메탄에 용해되며 gas chromatography법으로 탄소 C<sub>8</sub>~C<sub>40</sub>이내에서 나타나는 모든 peak의 면적을 합산하는 현행 토양오염공정시험법에 의해 유사 TPH 성분으로 분석하였다. 퇴비, 액분 및 토양 중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 농도는 indophenol blue방법(Srienc et al., 1984)을 이용하여 분석하였으며 수분함량은 토양시료 10 g을 105°C 건조기에서 항량이 되도록 건조하여 건조전과 후의 무게 차이를 계산하여 나타내었다.

### 2.3. 미생물 분석

미생물 분석 방법은 멸균수 9 ml에 시료 1 g을 넣어서 shaking incubator에서 30분간 진탕한 후 멸균수로 10배씩 희석하여 희석 배율별로 유류를 함유한 고체상 평판배지(Table 1)에 100 µl씩 도말하여 30°C에서 colony수가 증가하지 않을 때까지 2~3일 배양하여 colony 수가 50~350 마리인 것만 유효 값으로 인정하여 계수하고, 이 때 균수의 표시는 colony formation unit(CFU)/g으로 표시하였다.

### 2.4. 유류 분해 효율 분석

유류를 분해하는 미생물은 선행 연구결과(김국진 등, 2003)에서 분리된 *Acinetobacter* sp 미생물 등 5종의 중온성 미생물을 삼각플라스크에 Table 2의 배지에서 배양하여 토양 중 1 × 10<sup>6</sup> CFU/g이 되도록 첨가하였다. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 이용하여 토양의 C:N:P 비율을 100:10:1 수준으로 조절하여(이상환 등, 2007) 투입하였고, 퇴비와 액분의 경우 함유된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도를 분석하여 토양의 C:N 비율을 100:10이 되도록 조절하여 투입하였다. 퇴비는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온 농도를 분석하여 토양의 C:N 비율을 100:10 수준으로 투입하였다. 액분은 퇴비와 같은 방법으로 농도 분석하여 일정 농도가 되도록 액상으로 희석하여 투입하였다. 질소의 농도는 미생물이 쉽게 이용

**Table 2.** Selected liquid medium for hydrocarbon degradable microbes

Medium	
(NH <sub>2</sub> )SO <sub>4</sub>	3.0 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.32 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.83 g
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.4 g
MnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.002 g
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.002 g
Tween 80	0.01 g
Oil	10 g/l D.W.

할 수 있는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 농도의 양을 적용하였다. 본 연구는 30°C 항온 인큐베이터에서 수행하였고, 토양 시료채취는 2~3회/주 뒤집기 및 수분함량 조절(10~12%)과 동시에 50 g을 채취하여 30 g은 TPH 분석시료로, 나머지 잔량은 미생물 및 이화학적 분석시료로 하였다.

### 2.5. 액분 농도에 따른 적용성 실험

경유 TPH 1,381 mg/kg으로 오염된 토양 3 kg에 유류 분해 미생물이 토양 중에 1 × 10<sup>6</sup> CFU/g이 되도록 투입하여 혼합하고, 액분의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도를 분석하여 이론적으로 토양의 C:N 비율을 100:10 농도로 투입한 실험구를 대조구(이때의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도:12.6 mg/kg)로 하고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도의 농도가 이론적으로 50 mg/kg, 200 mg/kg이 되도록 액비를 희석하여 토양의 수분 조절과 함께 투입하였다. 실험은 30°C 항온 인큐베이터에서 수행하였고, 토양 시료채취는 2~3회/주 뒤집기 및 수분함량 조절(10~12%)과 동시에 50 g을 채취하여 30 g은 TPH 분석시료로, 나머지 잔량은 미생물 및 이화학적 분석시료로 하였다.

### 2.6. 산화제 적용 실험

산화제 적용 실험은 오염토양 30 g을 50 ml 비이커에 넣고 과산화수소 용액(35%, 한솔화학)을 토양 무게비로 0, 0.3, 0.8, 1.0, 2.0, 5.0, 10%로 혼합하여 1일 방치 후 미생물 농도를 분석하였다.

대상 오염토양은 오염농도가 TPH 7,000 mg/kg인 경기 지역의 주유소 오염토양 3 kg을 채택하였고, 실험에 사용한 유류분해 미생물은 삼각플라스크에 Table 2의 배지에서 배양하여 토양 중 1 × 10<sup>6</sup> CFU/g이 되도록 첨가하였다. 토양의 C:N:P 비율은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 이용하여 100:10:1로 조절하였으며 실험은 30°C 항온 인큐베이터에서 2~3회/주 간격으로 뒤집기를 실시하면서 수분함량은 10~12% 이내로 조절하였다. 영양분의 농도는 시료

**Table 3.** Concentrations of TPH and  $\text{NH}_4^+$  in organic composts

Compost	$\text{NH}_4^+$ (mg/kg)	TPH (mg/kg)	Materials
1.	1,547.3	25	Swine Manure (Liquid)
2.	120.9	4,321	Swine Manure
3.	2,602.9	8,414	Chicken Manure
4.	232.6	4,267	Swine Manure
5.	396.9	1,481	Swine Manure
6.	257.5	3,931	Swine Manure
7.	321.3	2,708	Swine Manure
8.	124.7	10,430	Swine Manure + Food waste
9.	372.4	9,025	Swine Manure + castor

채취 시  $\text{NH}_4^+$  농도를 분석하여 수분함량 조절시 고갈되지 않도록  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  증류수에 용해하여 50 mg/kg이 되도록 첨가하여 주었다. 뒤집기 후 토양 시료 50 g을 채취하여 30 g은 TPH 분석시료로, 나머지 잔량은 미생물 및 이화학적 분석시료로 하였다. 생물학적 정화과정에서 TPH 농도의 감소폭이 낮아지는 시점에서 추가로 1회 분석하여 같은 추세로 감소하는 시점을 tailing이 일어나는 시점으로 판단하고, 시료를 2등분하여 생물학적 정화를 계속 진행하는 실험구와 산화제 처리 후 생물학적 정화를 추가로 진행하는 처리구로 구분하여 실험을 진행하였다. 이때 산화제는 과산화수소 35% 공업용을 사용하였고, 사용량은 이론적으로 TPH 2,000 mg/kg을 500 mg/kg 이하로 분해하는 농도로 투입하였다. 산화제 투입 전 시료를 채취하여 TPH 농도를 분석하고 산화제 투입, 혼합 후 2시간이 지난 후에 시료를 채취하여 TPH 농도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유기성 영양분 분석

생물학적 분해효율을 향상시키기 위하여 사용된 유기성 영양분인 퇴비와 액분에 대하여 암모니아성 질소 함유량과 TPH 함유량을 분석하였다(Table 3). 돼지 분뇨를 주 원료로 한 2~7번 퇴비 시료의 경우에  $\text{NH}_4^+$  농도가 120.9~396.9 mg/kg, 유사 TPH 농도가 1,481~4,321 mg/kg으로 분석되었고, 계분이 주원료인 3번 퇴비의 경우에 상대적으로  $\text{NH}_4^+$  농도가 높은 반면에 유사 TPH 농도도 8,414 mg/kg으로 높은 값을 나타내었다. 또한 남은 음식물과 피마자박이 혼합된 8번과 9번 퇴비의 경우에 10,430 mg/kg과 9,025 mg/kg의 높은 유사 TPH 농도를 나타낸 반면에 돼지 분뇨중의 상등액인 액분의 경우는 25 mg/kg의 낮은 유사 TPH 농도와 1,547.3 mg/kg의 비교적 높은  $\text{NH}_4^+$  농도를 확인할 수 있었다.

가축분뇨를 원료로 한 퇴비의 경우에 사료의 원료로 이용되는 옥수수 등의 식물성 기름 성분이나 일부 영양분으로 첨가된 동물성 사료 성분의 기름이 가축체내에서 소화되지 못하고 분뇨로 방출되는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 유분 성분은 유류화합물에 함유되어 있는 광유 성분과는 달리 유해성면에서 차이가 있으나 초기 분석을 통하여 유기성 영양분 중에 이러한 유분 함량을 최소화하도록 선택적으로 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 상대적으로 유사 TPH 농도가 낮은 돼지 액분과 분뇨를 주성분으로 한 퇴비를 대상으로 유기성 영양분의 적용성 실험을 실시하였다.

#### 3.2. 유기성 영양분 적용성 실험

무기성 성분을 영양분으로 사용한 대조구인 경우에 초기 오염농도가 TPH 1,381 mg/kg에서 13일 경과 후 274 mg/kg으로 80.2% 감소되었고, 퇴비를 투입한 실험구의 경우에 13일 경과 후 215 mg/kg으로 84.4%, 액분을 투입한 실험구의 경우에 108 mg/kg으로 92.2% 감소되는 것을 확인하였다. 이때 평균 생분해속도상수 k 값은 영양제, 퇴비, 액분 투입구 각각 0.1266, 0.1627, 0.2263으로 산정되었고 영양제 투입구보다 액분 투입구의 생분해속도상수 k 값이 1.8배 높은 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1). 퇴비 투입구와 액분 투입구의 경우 실험초기 TPH 농도가 급격하게 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 퇴비와 액분에 함유되어 있는 질소와 인 영양성분 이외 다른 성분들에 의해 유류분해 미생물의 활성이 증가한 것으로 추정되는데 유류분해 미생물수를 분석한 결과 초기 유류분해 미생물의 수가  $1.74 \times 10^5$  CFU/g에서 영양제, 퇴비, 액분 투입구 각각  $3.42 \times 10^6$  CFU/g,  $2.36 \times 10^7$  CFU/g,  $3.79 \times 10^6$  CFU/g으로 증가한 것으로 확인할 수 있었다(Fig. 2). 이때 specific growth rate를 계산한 결과 영양제, 퇴비, 액분 투입구 각각 0.1800, 0.3978, 0.2473으로

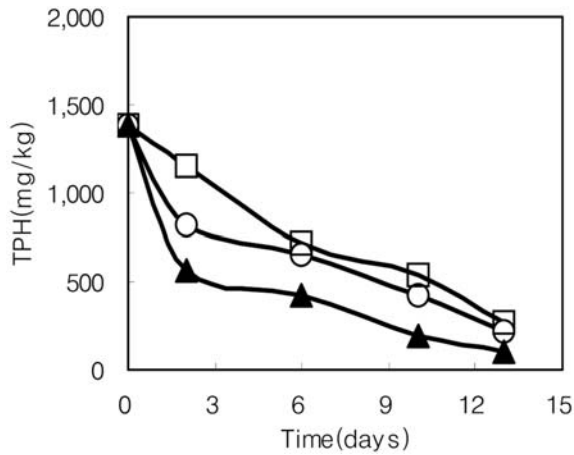


Fig. 1. Effect of amendment of various nutrients on biodegradation of TPH (□ inorganic nutrients; ○ swine manure; ▲ liquid swine manure).

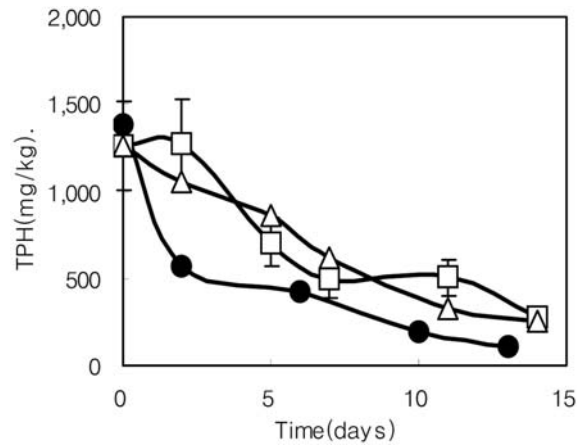


Fig. 3. Effect of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations of liquid swine manure on the biodegradation of TPH (● NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 12.6 mg/kg; △ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 52 mg/kg; □ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 200 mg/kg).

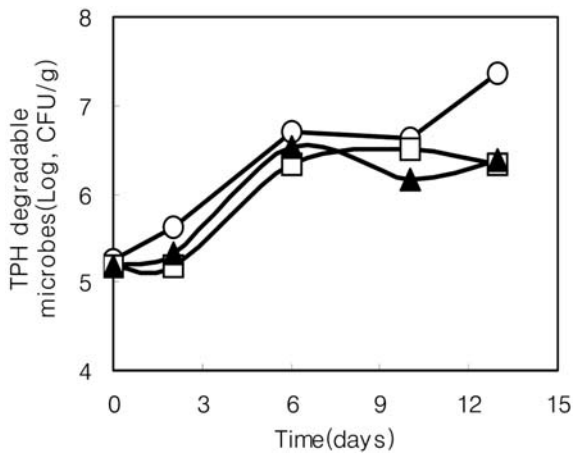


Fig. 2. Effect of amendment of various nutrients on the growth of TPH degradable microbes (□ inorganic nutrients; ○ swine manure; ▲ liquid swine manure).

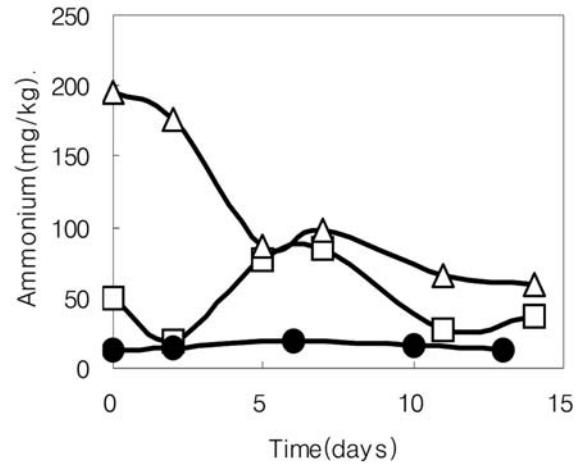


Fig. 4. Change of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations during biodegradation of TPH at different initial NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations (● NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 12.6 mg/kg; △ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 52 mg/kg; □ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 200 mg/kg).

산정되었다. 이는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 만을 영양분으로 첨가한 영양제 투입구 보다 퇴비나 액비를 첨가한 투입구의 유기물에서 이용 가능한 영양분 성분이 많아 미생물 성장에 영향을 미친 것으로 판단된다. 반면에 액분 투입구보다 퇴비 투입구의 유류분해 미생물 농도가 높음에도 TPH 분해율은 낮은 이유는 Van der Waarde et al. (1995)나 Margesin et al.(2000)등이 분해 미생물 수의 변화가 전체적인 생물학적 분해과정을 설명할 수 없다고 보고한 바와 유사한 것으로 추정된다. 이는 토양 미생물들이 액분보다 상대적으로 유기물이 많은 퇴비중의 유기물들을 토양중 유류성분보다 우선적으로 분해하며 성장함으로써 나타난 결과로 판단된다.

### 3.3. 액분 농도별 적용성 실험

토양의 C:N 비율을 100:10 농도로 투입하여 토양중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 12.6 mg/kg인 실험구와 액분을 수분함량 조절용 증류수를 사용하여 토양 중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 각각 52 mg/kg과 200 mg/kg로 4배와 16배 더 투입된 실험구의 TPH 분해 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 토양중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 12.6 mg/kg으로 조절된 실험구의 경우에 토양 TPH농도가 초기 1,381 mg/kg에서 13일 후 108 mg/kg으로 92.2%의 정화 효율을 얻은 반면에, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 52 mg/kg인 실험구의 경우에 초기 TPH 농도가 1,262 mg/kg에서 14일 후 274 mg/kg 으로 78.2%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 200 mg/kg으로 투입한 실험구는 TPH

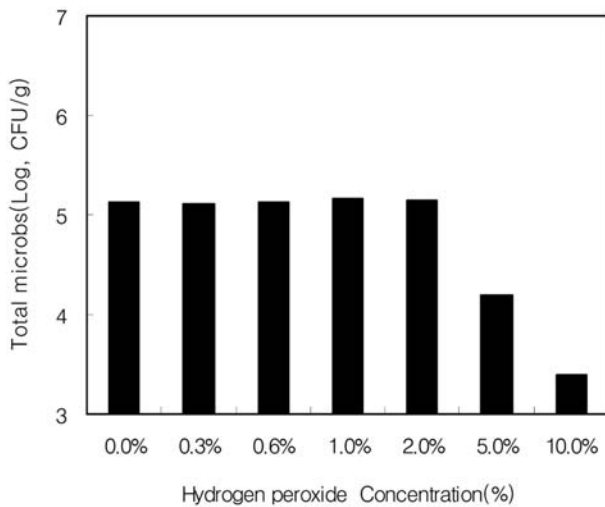


Fig. 5. Effect of application of hydrogen peroxide on total number of microbes at different hydrogen peroxide concentrations.

1,262 mg/kg에서 14일 후 251 mg/kg으로 80.1%의 유사한 정화 효율을 보였다. 이와 같은 결과는 액분 중의 질소성분과 함께 투입된 유기성분들로 인하여 유류분해 미생물이 초기에 상대적으로 분해하기 어려운 유류성분 대신에 액분 중의 유기물을 대사산물로 먼저 분해하여 생장하기 때문으로 판단된다. 그 원인으로 Fig. 4의  $\text{NH}_4^+$  농도변화를 보면  $\text{NH}_4^+$  농도 12.6 mg/kg 실험구의 경우 실험기간에 전체적으로  $\text{NH}_4^+$  농도가 큰 변화 없이 유지되는 것을 확인할 수 있었고,  $\text{NH}_4^+$  농도가 각각 52 mg/kg와 200 mg/kg 실험구의 경우에 실험 기간 중  $\text{NH}_4^+$  농도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 토양 중에 있는 미생물에 의해 액분 중의 유기물이 분해되어 대사산물로 이용되면서  $\text{NH}_4^+$  농도가 축적되기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.4. 산화제 적용성 실험

산화제를 생물학적 정화공법과 병행하여 적용하기에 앞서 산화제 농도에 따라 미생물의 생장 저해도를 분석하기 위하여 산화제 농도를 증가시켜 미생물의 생존 여부를 확인하였다. Fig. 5와 같이 35%의 공업용 과산화수소를 토양 무게대비 10%까지 투입량을 증가시킨 결과 과산화수소 투입량 2%까지는 미생물의 생장에 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었으며, 5% 이상 투입할 경우에 전체 미생물의 90% 이상이 사멸되는 것을 확인할 수 있었다. 토양 무게대비 2%의 산화제 양은 경유성분 농도가 TPH 1,500 mg/kg인 오염된 토양의 경우에 유기물이나 기타 물질의 방해나 소실이 없다는 가정 하에 완전 분해되

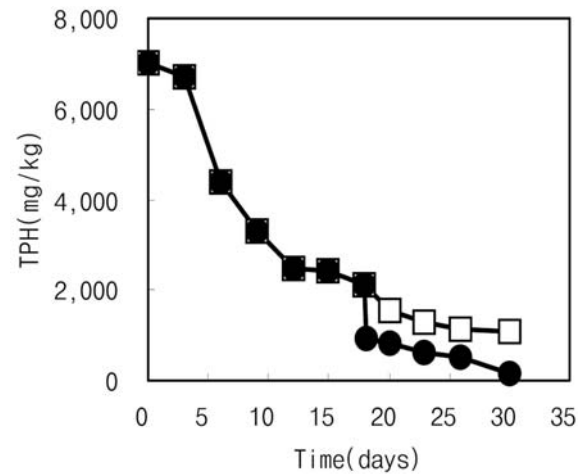


Fig. 6. Effect of application of hydrogen peroxide on the degradation rate of TPH (□ bioremediation; ● chemical oxidation and bioremediation).

는데 필요한 이론 당량이다.

초기 TPH 농도가 7,000 mg/kg인 오염토양의 생물학적 정화실험에서 초기부터 12일까지 평균 생분해속도상수 값이  $0.0867 \text{ day}^{-1}$ 을 나타낸 후 12일경에서 15일까지 생분해속도상수 값이  $0.0487 \text{ day}^{-1}$ 로 낮아진 시점에서 잔류 오염농도인 TPH 2,089 mg/kg을 TPH 500 mg/kg까지 이론적으로 완전 산화하는데 필요한 35% 과산화수소의 양인 33 g에 소실률 70%를 감안하여 47 g을 토양 1.5 kg에 투입하여 혼합한 후 생물학적 정화를 계속 진행하였다. 정화기간 30일 후 생물학적 정화만 진행한 실험구의 경우에 최종 오염농도가 TPH 1,073 mg/kg으로 정화효율 84.7%를 나타내어 TPH 500 mg/kg의 정화목표 달성이 어려움을 확인하였고, 화학적 산화와 생물학적 정화를 병행한 실험구의 경우 TPH 134 mg/kg으로 정화효율 98.1%로 목표정화농도까지 도달함을 알 수 있었다. TPH 2,098 mg/kg에서 산화제를 투입하고 1일 후 TPH 농도를 분석한 결과 TPH 농도는 925 mg/kg으로 이론적인 반응진행보다 낮은 결과를 나타내었다(Fig. 6).

두 실험구의 유류분해 미생물의 농도를 분석한 결과 생물학적 정화만 진행한 실험구는  $2.5 \times 10^6 \text{ CFU/g}$ 에서  $5.7 \times 10^6 \text{ CFU/g}$ 으로 소폭 증가한 반면 산화제를 투입한 실험구의 경우 유류분해미생물 농도가  $1.9 \times 10^7 \text{ CFU/g}$ 으로 증가되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7). 생물학적 정화 실험구의 경우 미생물 농도가 소폭 증가한 이유는 실험구의 토양량이 3 kg에서 1.5 kg으로 감량되어 토양내로 산소 투과율이 높아졌기 때문인 것으로 판단되며, 화학적 산화 적용 실험구인 경우는 산화제에 의해 TPH 성분이 분해되면

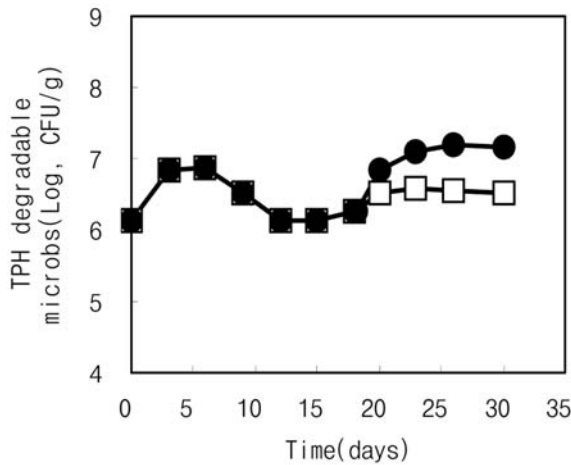


Fig. 7. Effect of application of chemical oxidation on the number of TPH degradable microbes during (□ bioremediation; ● chemical oxidation and bioremediation).

서 생물학적으로 난분해성 물질을 분해 가능한 물질로 전환시키거나 산화제에 의해 발생된 열과 scum에 의해 토양 공극 내에 있던 TPH 성분이 유류분해 미생물의 접촉이 수월한 조건으로 변화되었기 때문인 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

생물학적 정화 과정에서 오염 토양 중에 유기물이 풍부하지 않은 토양의 경우는 무기성 영양분의 첨가보다는 유기성 성분이 함유된 퇴비나 액분 등을 영양제로 첨가하여 정화할 경우 정화효율이 증가하는 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 경유로 오염된 토양을 생물학적으로 정화하는 과정에서 무기성 성분(N, P)을 영양분으로 사용한 경우에 정화효율은 80.2%인 반면에 퇴비와 액분을 유기성 영양분으로 사용한 경우는 정화효율이 각각 84.4%, 92.2%로써, 유기성 영양분의 경우가 가장 높은 정화효율을 보여 주었다. 이는 질소나 인의 주입 영향뿐 아니라 유기물 중에 포함된 다른 성분들도 생물학적 분해반응에 촉진제로 영향을 미쳤기 때문으로 판단된다. 또한 과잉의 영양분은 오히려 생물학적 정화 효율을 감소시키므로 적정 수준의 첨가량을 사전 분석을 통하여 확인하여야 함을 알 수 있었다.

난분해성 물질의 생물학적 정화과정에서 나타나는 tailing 현상을 화학적 산화 과정을 병행하여 정화할 경우 정화효율이 증가되는 것을 확인할 수 있었는데, tailing 현상이 일어나는 난분해성물질 함유 토양을 생물학적 정화만 진행한 경우에 정화효율 84.7%를 나타낸 반면에, 화학

적 산화와 생물학적 정화를 병행하였을 때 정화효율 98.1%로 화학적 산화의 연계처리 효과를 알 수 있었다.

이러한 정화효율향상을 위한 영양분 선정과 화학적 반응 연계는 해당 오염토양의 특성에 따라 결과가 달라질 수 있으므로 공정 적용 전에 설계과정에서 사전 실증실험을 통하여 적정 조건을 확인하는 것이 바람직하다.

#### 사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수복원관리 환경기술교육 혁신지원사업단”의 지원과 “차세대 핵심환경기술개발사업”의 지원을 받은 과제입니다.

#### 참 고 문 헌

김국진, 고일원, 이광표, 이철효, 2003, 유류오염토양의 생물학적 토양정화 설계를 위한 사전조사 및 이를 이용한 현장정화, 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, p. 322 - 325.

김국진, 고일원, 이광표, 이철효, 2004, 유류오염토양의 화학적 고도산화 현장 적용기술 개발, 한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회, p. 235-238.

마정재, 고희석, 황종식, 정민정, 최상일, 김국진, 1999, 한국토양환경학회지, 4, 193-201.

이상환, 김을영, 최호진, 2007, 중질유 오염토양의 생물학적 처리에 있어 amendment의 효과, 한국지하수토양환경학회지, 12, 54-63.

Bollag, J.M., 1983, Cross-coupling of humus constituents and xenobiotic substances, In : Christman, R. F.; Gjessing, E. T.(ed), Aquatic and terrestrial humic materials, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor Michigan, 127-141.

Gallego, J.L.R., Lorego, J., Llamas, J.F., and Vazquez, F., and Sanchez, J., 2001, Bioremediation of diesel-contaminated soil : Evaluation of potential in situ technique by study of bacterial degradation, Biodegradation, 12, 325-335.

Jorgensen, K.S., Puustinen, J., and Suortti, A. M., 2000, Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles, Environmental Pollution, 107, 245-254.

Kristin Van, G., Joris, M., Jean, S., Jozef, C., and Jaak, R., 2003, Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste, Environmental Pollution, 125, 361-368.

Margesin, R., Zimmerbauer, A., and Schinner, F., 2000, Monitoring of a bioremediation by biological activities, Chemosphere, 40, 339-346.

Srienc, F., Arnold, B., and Bailey, J.E., 1984, Characterization of intracellular accumulation of poly-β-hydroxybutyrate (PHB) in

individual cells of *Alcaligenes eutrophus* H16 flow cytometry. *Biotechnol. Bioeng.* **26**, 982-987.

Huesemann, M.H., 1994, Guidelines for land-treating petroleum hydrocarbon contaminated soil, *J. Soil Contam.*, **3**, 299-318.

Huesemann, M.H. and Moore, K.O., 1993, Compositional changes during landfarming of weathered michigan crude oil-contaminated soil, *J. Soil. Contam.*, **2**, 245-264.

van der Waarde, J.J., Dijkhuis, E.D., Henssen, M.J.C., and

Keuning, S., 1995, Enzyme assays as indicators for bioremediation. *Battelle Press*, 59-63.

Namkoong, W., Hwang, E.Y., Park, J.S., and Choi, J.Y., 2002, Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting, *Environmental Pollution*, **119**, 23-31.

Wellman, D.E., Ulery, A.L., Barcellona, M.P., and Duerr-Auster, S., 2001, Animal waste-enhanced degradation of hydrocarbon-contaminated soil, *Soil and Sediment Contamination*, **10**, 511-523.