

연안저질 환경 개선을 위한 유용 미생물제제 및 산화제의 사용에 따른 환경변화 및 효율성 관찰

조대철 · 배환진¹⁾ · 이정렬²⁾ · 권성현^{1)*}

순천향대학교 에너지환경공학과,

¹⁾경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과(해양산업연구소), ²⁾(주) 에스제이바이오
(2010년 7월 14일 접수; 2010년 9월 28일 수정; 2010년 10월 11일 채택)

Environmental Change and Its Enhancement of a Bay Sediment by Using Useful Microbial and Chemical Treatments

Daechul Cho, Hwan-Jin Bae¹⁾, Jung-Yeol Lee²⁾, Sung-Hyun Kwon^{1)*}

Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

¹⁾*Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University, Tongyeong 650-150, Korea*

²⁾*Sjbio Company, Tongyeong 650-150, Korea*

(Manuscript received 14 July, 2010; revised 28 September, 2010; accepted 11 October, 2010)

Abstract

This study was carried out in order to observe how the bay sediment would be changed with microbial treatments and a chemical oxidant like CaO₂. The sediment during the treatments was analyzed in terms of pH, ORP, volatile organics content, COD, AVS, T-N, and T-P. With CaO₂ treatment, pH was kept over 9.66 and ORP ranged from +4.70 ~ +46.0, which meant an aerobic state meanwhile with the microbial treatment those were worse. In addition the chemical treatment showed better environmental index values than the microbial one: volatile organics content and COD values in the former were 12.9% and 37.9% while those in the latter were 4.5% and 18.7%, respectively. AVS and T-P were 71.1% and 100% versus 56.5% and 85.8%, respectively. However, the microbial treatment was better for T-N(66% higher). On the other hand, both treatment at a time enhanced all the environmental indices but COD meantime pH and ORP values were lower than with the chemical treatment only. Thus additional input of an oxygen generator like CaO₂ could improve the environmental state of a bay sediment where the biological treatment is going on.

Key Words : Microbial, CaO₂, Organic compounds, Oxidation reduction potential, Nitrogen and phosphorus removal

1. 서론

남해안 지형 특성상, 반 폐쇄식 해안구조가 많고, 연안내의 해수교환율이 낮기 때문에 해양환경에서 저층 내 축적된 유기오염물질들은 분해되는 과정에서 다량의 산소를 소모하여 퇴적물이 환원환경이 조성되고, 생물에 유해한 황화수소(H₂S)나 암모니아(NH₃)와

*Corresponding author : Sung-Hyun Kwon, Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-150, Korea
Phone: +82-055-640-3160
E-mail: shkwon@gsnu.ac.kr

같은 독성이 있는 부산물들을 생성시킨다. 이러한 독성물질들은 퇴적물 내 서식 생물 종의 수와 형태를 제한할 수도 있으며, 독성물질들은 독성물질 생성 미생물들의 성장을 촉진시킨다. 이와 같이 해양환경을 개선하고 오염된 저층의 저질을 개선시키기 위하여 실시되는 정화방법 중 현재 국내외적으로 물리적 방법(준설, 해저 경운 등), 화학적 방법(황토, 모래, 수산화마그네슘, 제강 슬래그, 생석회, 굴 폐각 살포 등) 및 생물학적 방법(해조류, 해초류의 이식 등) 등이 활용되고 있다(국립수산과학원, 2003; Mohan 등, 2000; Murphy 등, 1988; Murphy과 Prepas, 1990).

오늘날 이러한 오염된 저층의 저질을 개선시키기 위하여 준설, 경운, 황토 및 일부 화학물질살포 등 물리·화학적인 방법들로 저질을 개선하고 있으나, 저질 정화에 많은 효과를 보지 못하거나, 이들의 사용으로 인한 해양생태계에 2차적인 환경문제를 야기시키기 때문에 생물학적인 처리가 필수적이다. 또한 대기, 하천 및 해양활동 등을 통해 해양으로 유입된 모은 오염물질들은 해양 퇴적물 내에 존재하고 있는 다양한 물질에 축적 또는 흡착되어 해저로 퇴적된다. 일단 해저에 퇴적된 오염물질은 퇴적층의 산화환원 전위와 산소 농도 변화에 따라 해수 중으로 재 용출되므로 오염된 퇴적물은 또 다른 오염물질 공급원으로 작용한다(노 등, 2006; 이, 2005). 따라서 오염된 지역에서 미생물제제 및 산화제를 사용함으로써 퇴적물 내에 산소를 공급하여 용존 산소량을 높여 혐기성의 퇴적물상태를 호기성으로 바꿔 생태학적인 환경을 조성하게 하는 생물정화기술의 도입이 시급하다. 현재 국내·외에서 오염정화를 목적으로 사용된 산소발생제는 CaO_2 보다 MgO_2 가 대표적으로 사용되고 있으며 대부분 지하수 및 하천의 오염정화를 목적으로 사용하고 있으나 광범위한 연안 및 해양퇴적물, 양식장 정화에 대하여 적용된 사례가 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 저질생태계를 복원 시키고자 반 폐쇄적이고 오염이 심화된 연안 저층의 오염물질의 생분해(biodegradation)촉진과 더불어 연안 저질의 생태계 회복을 향상시키기 위한 생물정화기술(Bioremediation techniques)의 한 방법으로 생물자극법(biostimulation)에 기초하여 산소발생제(Oxygen Release Compounds: ORC)인 CaO_2 와 기능성 미생물

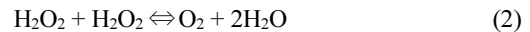
제제를 활용(Bohan과 Schlett, 1997; Davis-Hoover 등, 1995)하여 오염된 갯벌로부터 오염물질의 저감도의 효율성을 관찰하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 산소발생제의 선정

본 연구에 사용된 산소발생제(Oxygen Release Compounds: ORC)는 분말형태의 calcium peroxide (CaO_2)를 사용하였다. CaO_2 는 불용성이며 과산화물(peroxide)로서 다음 반응식과 같이 물과 반응하여 calcium peroxide로 바뀌면서 H_2O_2 를 생성시키며 H_2O_2 는 분해되어 산소를 배출시킨다. 실험에 사용 시, 대기 중의 수분과 접촉하여 수화되는 것을 막기 위해 비닐로 덮인 마개를 사용하여 밀봉시킨 후 사용하였다.



2.1.2. 미생물제제의 선정

본 연구에 사용된 미생물제제(Microbial Agent)는 M&M Bio사의 M-1001을 구입하여 사용하였으며 그 구성은 경남, 전남, 충남 연안의 저질에서 분리한 450여종의 균주로부터 지방, 전분, 단백질, 셀룰로오스 분해효소 활성이 뛰어난 유용미생물로서 *Bacillus* sp. 5종, *Streptomyces* sp. 4종, *Cellulomonas* sp. 1종, *Saccharomyces* sp. 1종을 최종 선별하였으며 젖산생성능력이 뛰어난 *Lactobacillus* sp. ML-101 1종, 황화수소 및 암모니아의 분해력이 뛰어난 *Rhodobacter* sp. 2종을 선별하였으며 분리한 균주의 내염성을 측정 시 6%의 염농도에서 50%정도의 성장을 보인 균주를 최종적으로 사용하였다. 그리고 미생물의 생육에 필요한 영양성분이 함유된 고체상태의 미세분말 침강제를 이용하여 그레놀의 형태로 제조되었으며 미생물의 활력유지를 위한 방법으로 배양된 미생물을 코팅하기 위한 코팅재료로서 Maltodextrin 40%와 Gelatine 60%의 혼합 비율을 사용한 제제를 국내에서 구입하여 대기 중의 수분과 접촉되지 않게 밀봉하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시료채취 및 분석방법

시료채취는 남해의 인근연안에 위치한 양식어장에서 채니기를 통하여 표층으로부터 10 cm 깊이의 퇴적물을 20 kg을 채취하여 실험실로 가져와 2 L부피의 반응조에 각각 1 kg씩 담았으며, 반응조의 설정조건은 화학적 성분 변화 및 처리 효율성을 관찰하고자 산소발생제 및 미생물제제를 투여하지 않은 대조구와 CaO₂, 미생물제제, CaO₂와 미생물제제를 혼합 투여한 4개의 반응조로 구성하였다. CaO₂와 미생물제제의 투여량은 퇴적토 1 kg에 대한 부피기준으로 5%씩 각각 투여하였으며 분석은 1주간 1회씩 총 35일 동안 실시하였고, 실험실 내에 상온하에서 하루 3회 교반하여 혐기화를 방지하고, 하루 1회 여과해수로 수분을 공급하여 함수율을 60%로 유지하였다.

퇴적물의 pH(ORION model 210A, USA)와 ORP (Oxidation reduction potential)는 일주일 1회씩 5주간 측정하였으며 각 반응조의 퇴적물로부터 전극을 통해 직접 pH 및 ORP를 측정하였다. 강열감량(Ignition Loss)은 습식 퇴적물 10 g을 항량으로 건조시키고 550°C에서 강열한 후 무게 차이에 따른 강열감량을 계산하였다. COD(Chemical Oxygen Demand)는 알칼리성 과망간산칼륨법으로 측정하였으며 AVS(Acid Volatile Sulfide)는 황 검지관법으로 수행하였으며 습식 퇴적물 2 g을 검지관이 결합된 가스발생관에 옮긴 후, 18 N 황산(H₂SO₄) 2 ml를 가하여 일정 시간 동안 펌프로 흡입시킨 후 검지관의 변색이 멈출 때 눈금을 읽어 AVS를 계산하였다. 이때 흡입시간의 준수와 발생가스가 누출되지 않도록 주의하였으며 실험에 이용된 황 검지관은 (Detectop Tube NO. 201H, GASTEC, Japan)을 사용하였다. TN(Total Nitrogen)과 TP(Total Phosphorus)는 습식 퇴적물 20 g을 원심분리시켜 상등액을 채취하여 GF/C(47 mm)로 여과시키고 희석한 뒤 분석에 사용하였다. TN은 알칼리성 과황산칼륨으로 분해하여 질산성 질소로 산화시킨 후 카드뮴-구리 환원칼럼을 통과시켜 질산이온을 아질산 이온으로 환원하여 비색 정량하였으며 분광광도계 UV-1800 (Shimadzu, Japan)으로 543 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. TP는 과황산칼륨으로 산화 분해하여 인

산염(PO₄-P)형태로 변화시킨 다음 아스코르빈산 환원법으로 비색 정량하였으며 UV-1800(Shimadzu, Japan)으로 885 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 위의 실험법은 해양환경공정시험법(2005)에 준하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미생물제제와 CaO₂ 처리에 의한 pH 관찰

pH의 경우, 초기 pH가 7.4~7.42의 범위로 나타났으며 7일째 경과되면서부터 대조구를 제외하고 모든 반응조의 pH값이 증가하였다 (Fig. 1). 먼저 5%의 미생물제제를 투여 시 초기 pH값이 7.42를 나타내었으며, 7일째 측정 시 pH가 7.68로 별다른 차이를 보이지 않았으나 이후로 pH가 상승하여 8.6이상으로 유지됨을 알 수 있었다. 5%의 CaO₂를 투여 시, 초기 pH값이 7.41을 나타내었으며, 7일째 측정 시 pH가 9.66으로 증가하였고, 35일 경과 시에도 pH가 9.69로 유지됨을 관찰하였으며 미생물제제보다 다소 높은 pH값을 보였다. 5%의 CaO₂와 5%의 미생물제제를 혼합한 경우에는 초기 pH값이 7.41에서 7일 경과 시 9.68로 증가하였지만 CaO₂만을 투여했을 때보다 pH가 다소 낮아져 35일 경과 시 pH가 9.53으로 떨어짐을 관찰하였다. 위 실험결과로 pH변화를 살펴 볼 때, 미생물제제에 의한 pH의 증가보다도 산소발생제인 CaO₂를 첨가함으로써 높은 pH의 상승효과를 가져온 것은 CaO₂가

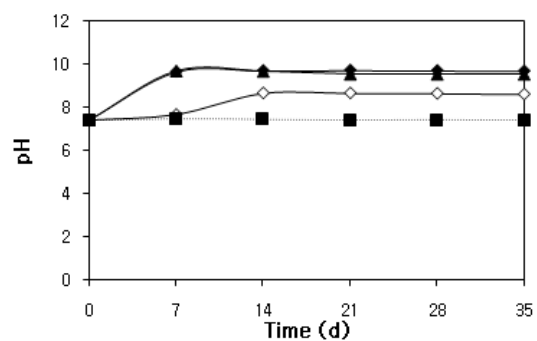
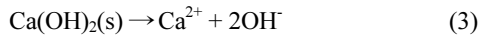


Fig. 1. Changes in pH for 35 days at inputs of 5% CaO₂, 5% microbial agent, 5% CaO₂ + 5% microbial agent(◆: CaO₂, ◇: Microbial agent, ▲: CaO₂+Microbial agent, ■: Control).

퇴적물내로부터 지속적인 산소를 공급해 줌과 동시에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되고, 이 화합물은 식 (3)의 반응에 의해 OH기를 방출함으로써 퇴적물내의 pH증가를 통한 약알칼리성을 띄게 하는 특징이 있다.



3.2. 미생물제재와 CaO_2 처리에 의한 ORP(oxidation Reduction Potential) 관찰

ORP를 측정한 결과, Fig. 2와 같이 대조구를 제외하고 ORP가 상승하는 경향을 보였다. 미생물제재 처리 시 초기 ORP는 -282.6 mV에서 7일 후 -205.4 mV로 상승하다가 그 이후로 감소하였으며 CaO_2 처리 시에는 초기 ORP는 -282.0 mV에서 대폭 상승하여 14일 후에는 +46.0 mV로 최고치를 보였으며 차츰 낮아졌다가 그 이후 다시 상승하는 경향을 나타내었다. CaO_2 와 미생물제재 혼합 처리 시에는 초기 ORP가 -282.1 mV에서 다소 낮은 쪽으로 증가하여 21일 경과 시 -66.9 mV로 최고치를 보이다가 이후로 낮아졌다. 위 실험결과로 ORP 변화를 살펴 볼 때 pH와 마찬가지로 미생물제재 보다 CaO_2 처리가 pH와 더불어 ORP상승에 주요한 이유는 CaO_2 와 같은 산소발생제로부터 산소배출에 의한 영향에 기인한 것으로 판단된다(한과 김, 2010; Bonyton, 1996; Stumm과 Morgan, 1993).

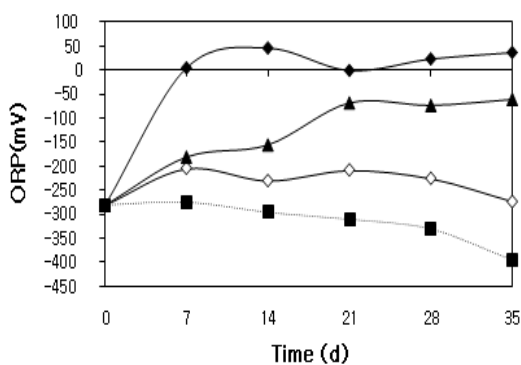


Fig. 2. Changes in ORP for 35 days at inputs of 5% microbial agent, 5% CaO_2 + 5% microbial agent (◆: CaO_2 , ◇: Microbial agent, ▲: CaO_2 +Microbial agent, ■: Control).

3.3. 미생물제재와 CaO_2 처리에 의한 유기물 변화

강열감량(Ignition Loss)을 관찰한 결과, Fig. 3에서 대조구를 제외하고 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 산소발생제와 미생물제재를 투여하지 않은 자연 토인 대조구의 경우, 초기 강열감량은 33.64%를 나타냈으며, 35일 경과 후, 33.62%를 나타내었다. 5%의 CaO_2 를 투여 시, 초기 33.37%에서 35일 후, 29.08%로 낮아졌으며 감소율은 12.9%로 나타났다. 5%의 미생물제재를 투여 시, 초기 33.30%에서 35일 후, 31.80%로 낮아졌으며 감소율은 4.5%로 낮은 제거효율을 보인 반면에 5%의 CaO_2 와 5%의 미생물제재를 혼합한 경우, 초기 33.36%에서 35일 후, 26.74%로 낮아졌으며 제거효율이 19.8%로 증가하였다.

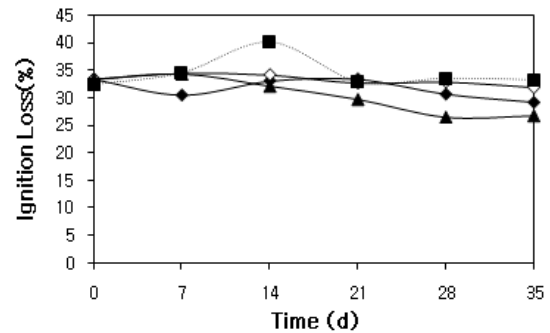


Fig. 3. Changes in IL for 35 days at inputs of 5% microbial agent, 5% CaO_2 + 5% microbial agent (◆: CaO_2 , ◇: Microbial agent, ▲: CaO_2 +Microbial agent, ■: Control).

COD을 관찰한 결과, Fig. 4에서 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 먼저 산소발생제와 미생물제재를 투여하지 않은 자연 토인 대조구의 경우, 초기 COD 농도는 $28.6 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 에서 35일 후 $27.8 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 로 다른 반응조에 비해 차이를 보이지 않았다. 5%의 CaO_2 를 투여 시, 초기 COD농도는 $27.6 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 에서 35일 후, $17.2 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 로 37.9%로 높은 제거효율을 보였다. 그리고 5%의 미생물제재를 투여 시, 초기 COD농도가 $27.6 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 에서 35일 후, $22.4 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 로 18.7%의 감소율을 보인 반면에 5%의 CaO_2 와 5%의 미생물제재를 혼합한 경우, 초기 COD농도가 $27.7 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 에서 35일 후, $21.5 \text{ mg/g} \cdot \text{ds}$ 로 22.4%의 감소율을 나타냈으며 CaO_2 만을 투여 했을 때 보다 제거효율이 떨어짐을 관찰하였다.

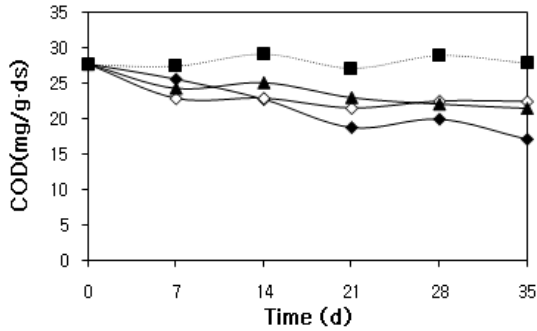


Fig. 4. Changes in COD for 35 days at inputs of 5% microbial agent, 5% CaO₂ + 5% microbial agent (◆: CaO₂, ◇: Microbial agent, ▲: CaO₂+Microbial agent, ■: Control).

따라서 위의 실험결과로 볼 때, 유기물 분해에 있어서 CaO₂와 미생물제제를 함께 사용 시 오히려 CaO₂보다 효율성이 감소되었는데 이는 급속하게 과도한 산소공급에 따른 호기성 미생물 활성의 부작용으로 판단된다(Morgan과 Watkinson, 1992). 또한 유기물 분해에 탁월한 호기성미생물일지라도 유기물을 분해하는데 있어서 산소가 많이 요구되므로 저층이 무산소 또는 극 혐기화된 오염된 저질에서는 이러한 미생물의 생분해가 가능한 조건이 충족하지 못해서 제거효과가 미비한 것으로 보인다(Porubcan, 1991a, 1991b). 산소 발생제(CaO₂)의 경우에 유기물분해에 큰 차이를 보이지는 않지만 산소발생제가 퇴적물 내에 호기적 여건을 조성함으로써 유기물 분해능이 높은 토착미생물의 성장을 유도하고 유기물 분해를 촉진시켜 COD농도를 감소시킨 것으로 사료된다. 따라서 산소발생제를 오염된 연안저질 및 퇴적물에 적용 시, 오염된 저질을 개선시키는데 보다 효과적으로 작용되리라 판단되며, 장기간동안 지속적인 모니터링을 통하여 관찰해야 할 것으로 사료된다.

3.4. 미생물제제와 CaO₂ 처리에 의한 AVS 및 영양염 변화

산 휘발성 황화물(AVS)을 관찰한 결과, Fig. 5에서 자연토인 대조구의 초기 황화물량은 0.193 mg/g·ds로 나타났으며, 35일 경과 후, 0.051 mg/g·ds로 낮아졌으며 이는 자연적인 휘발에 따른 영향으로 판단된다. 5%의 CaO₂를 투여했을 시에 초기 황화물량은

0.184 mg/g·ds로 21일 경과 시부터 황화물이 불검출 되었으며 35일 경과 후에도 불검출로 나타났다. 5%의 미생물제제를 투여 시 초기 황화물량은 0.191 mg/g·ds로 35일 경과 후, 0.027 mg/g·ds으로 감소하였으며 85.9%의 발생감소율을 나타내었다. 5%의 CaO₂와 5%의 미생물제제를 혼합 시 CaO₂만을 투여했을 때와 마찬가지로 21일 경과 후부터 황화물이 불검출 되었다. 따라서 위 실험결과로 볼 때, 산소발생제가 미생물 제제보다 제거효율이 높게 나타난 이유는 식 (1)의 반응으로부터 생성된 Ca(OH)₂이 저질 표면에 피막을 형성하여 인의 용출을 억제시켜줄 뿐만 아니라 장기간 동안 퇴적물 표면을 덮고, 황산염 환원세균의 작용을 억제시켰기 때문이다(Porubcan, 1991a, 1991b).

또한 수중에 용해된 황화수소는 pH 7이하에서는 어패류에 대해서 독성을 갖는다. 이 황산염환원세균은 산소가 용존하는 물속에서는 증식하지 않지만, 해수 속의 황산염을 분해하고 그 결합산소를 호흡이나 번식에 사용하고 있어 용존산소가 없는 해수 속에서의 가수분해는 식 (4)와 같은 반응에서 산소를 소비하게 된다. 그러므로 여기에 CaO₂의 산소발생제가 작용하면 가수분해를 통한 OH⁻이온이 방출되게 되어 저질 토의 pH를 8.5이상의 알칼리성으로 유지시키므로 pH 6.5~7.5에서 생존하며 황화수소가스를 발생시키는 황산염 환원균의 증식을 억제시킬 수 있을 뿐만 아니라(류 등, 2001; Bonyton, 1966) 황산염 환원세균의 증식을 억제하는 환경이 조성됨에 따라 황화수소의 발생을 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

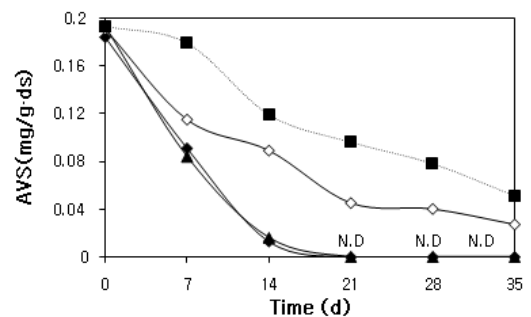
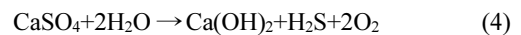


Fig. 5. Changes in AVS for 35 days at inputs of 5% microbial agent, 5% CaO₂ + 5% microbial agent(◆: CaO₂, ◇: Microbial agent, ▲: CaO₂+Microbial agent, ■: Control).

총 질소(TN)농도 변화를 관찰한 결과, Fig. 6과 같이 자연토인 대조구의 초기 총 질소는 1.69 mg/g로 35일 경과 후 1.59 mg/g으로 나타났다. 5%의 CaO₂를 투여했을 경우 초기 TN농도는 1.57 mg/g로 그 후 점차 낮아지다가 7일 후부터 증가하기 시작하여 21일에 1.65 mg/g로 최고치를 보이다가 다시 감소하기 시작하여 35일 경과 후, 1.27 mg/g로 낮아졌으며 19.9%의 감소율을 나타내었다. 그리고 5%의 미생물제제를 투여했을 경우에 초기 TN농도는 1.74 mg/g로 그 후 낮아졌다가 14일 후부터 증가하기 시작하여 28일에 1.76 mg/g로 증가하였다가 35일 경과 후 1.16 mg/g으로 다시 낮아져 33.3%의 감소율을 보였다. 5%의 CaO₂와 5%의 미생물제제를 혼합하여 투여 시 초기 TN농도는 1.64 mg/g로 그 이후 낮아졌다가 7일 후부터 증가하기 시작하여 21일에 1.61 mg/g로 증가하였다가 35일 경과 후 1.20 mg/g으로 다시 낮아져 39.0%의 감소율로 CaO₂와 미생물제제를 단일로 투여했을 때보다 TN감소율이 약간 높아졌음을 알 수 있었다.

따라서 위 실험결과로 볼 때, TN은 전체적으로 감소하는 경향을 보였으며 이는 산소공급에 따른 호기성미생물의 성장을 촉진시켜 퇴적물내 질소를 제거시킨 것으로 판단된다. 그 중에서도 미생물제제내의 유용미생물에 의한 질소 소비를 들 수 있으며 산소발생제와 함께 사용 시 저질내의 질산화를 가속화시켜 수층으로 질산염이 용출되는 결과로 볼 수 있다. (Eyre과 Ferguson, 2002; Heggie 등, 1999)의 논문에 의하면 퇴적물에서 미생물이 질산염을 사용하게 되면 수층의 질산염이 감소하여 탈질효과를 일으키게 되므로 퇴적물내 질소를 제거하는 것으로 보인다. 또한 유기물 분해에 따른 용존산소 소비로 인하여 총 질소농도가 급속히 증가함을 보이고 있으나, 21일 이후부터는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 실험실 내에서 실험 시 더 이상의 유기물 공급이 이루어지지 않기 때문에 더 이상의 유기물 분해가 이루어지지 않은 것으로 판단된다.

따라서 TN의 경우, 산소발생제(CaO₂)에 의한 pH 상승과 더불어 생성된 산소에 따른 저질내 질소를 제거할 뿐만 아니라 높은 pH상에서 암모니아는 산소와 반응하여 아질산 이온, 질산이온으로 산화됨으로써

제거될 수 있다. 그러므로 산소공급에 의한 혐기화된 저질을 호기적 조건으로 변화시킴으로써 호기성미생물의 활성을 도와 질산화반응을 촉진 시키게 된다. 반응에 의해 생성된 질산염은 수층으로 용출되므로 용출된 질산염은 연안역 부영양화의 주요인이 되기 때문에 산소발생제와 미생물제제를 같이 사용하면 퇴적물내 오염물질 정화와 더불어 해역의 부영양화를 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

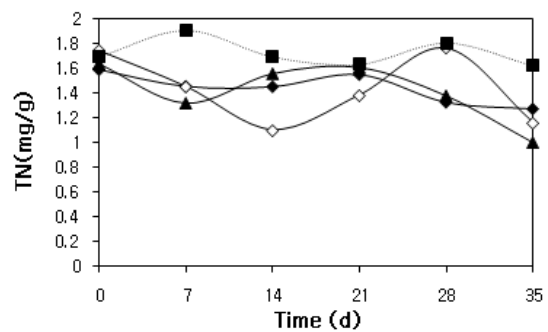


Fig. 6. Changes in TN for 35 days at inputs of 5% microbial agent, 5% CaO₂ + 5% microbial agent (◆: CaO₂, ◇: Microbial agent, ▲: CaO₂+Microbial agent, ■: Control).

총 인(TP)의 농도 변화를 관찰한 결과, Fig. 7과 같이 자연토인 대조구의 초기 총 인은 평균 0.042 mg/g으로 나타났으며 35일 경과 후 0.043 mg/g으로 변화를 보이지 않았다. 5%의 CaO₂를 투여 시 초기 TP농도는 0.045 mg/g으로 20일 경과 시, 0.013 mg/g로 낮아졌으며 감소율은 71.1%로 나타났다. 그리고 5%의 미생물제제를 투여하였을 경우 초기 TP농도는 0.046 mg/g로 35일 경과 시, 0.020 mg/g로 낮아졌으며 56.5%의 제거효율로 CaO₂보다 효율성이 다소 낮았다. 5%의 CaO₂와 5%의 미생물제제를 혼합하여 투여 시 초기 농도는 35일 경과 시 0.047 mg/g에서 0.011 mg/g으로 크게 낮아졌으며 76.6%의 제거효율을 나타내었다. 총 인의 경우, 5%의 CaO₂와 5%의 미생물제제를 혼합하여 투여 시 TP의 제거율이 미 혼합시 보다 가장 높게 나타난 것은 산소발생제에 의한 인 제거에 효과가 있음을 알 수 있었으며 이러한 인 제거 기작은 산소발생제의 반응으로 부터 Ca²⁺이온과 Ca(OH)₂이

PO_4^{3-} 과 H_3PO_4 와 각각 결합하여 불용성 인을 만들어 제거시키므로(Snoeyink과 Jenkins, 1998) 산소발생제에 따른 인 제거와 함께 미생물제제의 유용미생물을 활성화시킴으로서 인 제거 효과가 증대된 것으로 사료된다. 따라서 인의 경우는 해역의 저층부에서 시간이 경과함에 따라 유기물 분해에 따른 산소소모가 증가하여 혐기적 상태로 진행됨에 따라 퇴적물의 산화환원 값이 낮아져서, 퇴적물 표면에 붙어 있으면서 안정한 구조를 취하던 다원자가 금속 이온들이 환원 상태에서 인과의 결합이 깨어지면서 인이 용출 되는 것으로 알려져 있다(Bernhoff, 1989). 또한 용존성 인의 경우, 식 (1)로부터 생성된 $Ca(OH)_2$ 의 표면에 흡착되어 제거되기도 한다. 인의 경우 적조 발생과 같은 부영양화에 제한인자로 작용하기 때문에 인의 제거는 부영양화의 방지 측면에서 중요한 요소이다.

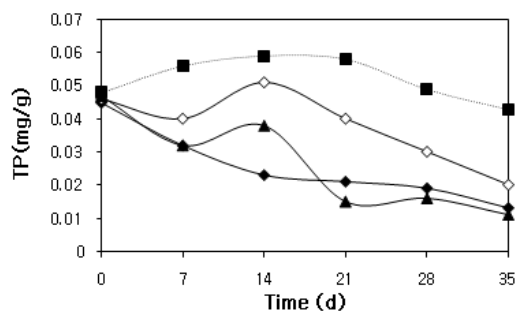


Fig. 7. Changes in TP for 35 days at inputs of 5% microbial agent, 5% CaO_2 + 5% microbial agent (◆: CaO_2 , ◇: Microbial agent, ▲: CaO_2 +Microbial agent, ■: Control).

4. 결론

각종 유기오염물질로 오염된 토양 및 연안저질을 생태학적으로 복원하기 위하여 산소발생제인 CaO_2 와 미생물제제, CaO_2 와 미생물제제를 혼합 처리 시, 이화학적 성분의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

5%의 CaO_2 처리 시, 유기물과 영양염류의 제거효과가 높게 나타났다. 강열감량의 경우, CaO_2 가 제거효율이 12.9%로 미생물제제(4.5%)보다 정화효과가 좋았으며, COD의 경우에도 CaO_2 가 37.9%로 높은

제거율로 미생물제제(18.7%)보다 정화효과가 다소 우수하게 나타났다. 여기에 미생물제제를 혼합하여 처리 시 강열감량에서 CaO_2 의 경우 12.9%→19.8%로 제거효율이 증가함을 관찰하였으며 COD에서는 CaO_2 의 경우 37.9%→22.4%로 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 강열감량 및 COD의 경우, 저질 내 미생물은 유기물을 분해 시 산소 소비가 극심하게 진행되는데 산소발생제의 산소공급에 의하여 유기물을 분해하는 호기성 유용미생물의 성장과 더불어 유기물 분해시간을 단축시킨 결과로 판단된다. AVS의 경우 CaO_2 를 처리 시 21일 경과 후, 불검출을 나타내었으며 마찬가지로 미생물제제를 처리 시 85.9%의 제거율로 이 또한 황화물발생을 억제시키는데 탁월한 것으로 나타났다. 특히 CaO_2 와 미생물제제와 혼합 시에도 시간이 경과 후 AVS가 불검출이 나타났는데 이는 산소발생제에 따른 높은 pH의 상승을 유발과 동시에 생성물로서 $Ca(OH)_2$ 로부터의 낮은 용해도에 의해 고형물이 퇴적물 표면에 피막을 형성하여 황산염 환원균을 불활성화시킴에 따라 나타난 것으로 판단된다. 마찬가지로 TP의 경우에도 CaO_2 를 처리 시, 제거율이 71.1%로 미생물제제(56.5%)보다 높은 제거율을 나타내었으며 CaO_2 와 미생물제제를 혼합하여 처리 시 효율성이 71.1%→76.1%로 증가하였다. 이와 같이 높은 인 제거율은 산소발생제의 처리로부터 인의 흡착으로 인한 것과 침전물의 형성으로 침전됨에 따라 제거될 뿐만 아니라 침전된 인으로 부터 미생물의 인의 섭취와 관련된 것으로 사료된다. 반대로 TN의 경우, CaO_2 를 처리 시 19.9%, 미생물제제를 처리 시 33.3%의 제거율로 미생물제제가 높은 TN감소율을 보였는데 이는 산소발생제 처리에 따른 암모니아 질소의 발생 억제 및 질산성 질소의 수층으로의 용출로 인하여 TN이 감소하겠지만 여기에 미생물제제만의 유용미생물로부터 질소제거에 탁월한 미생물로 인한 TN감소가 더해진 결과로 판단된다.

본 연구를 통하여 유용성 미생물제제만으로는 별다른 효과를 보지 못했다. 따라서 오염된 지역을 단 시간 내에 자연적 복원을 시키기 위해서는 호기성미생물의 성장에 의한 산소공급이 필수적이다. 이는 호기성 미생물이 유기물을 분해하는 속도가 빠르고 유기물을 이산화탄소와 열로 바꾸기 때문에 암모니아와

같은 악취가 덜 한 반면, 혐기성 미생물은 토양의 유기물을 분해하면서 다양한 유기산과 악취 유발 물질(암모니아)등을 발생시키기 때문에 수질악화 및 미관상으로도 문제가 되기 때문에 산소발생제와 같이 사용하면 정화효과를 극대화 시킬 수 있어서 각종 유기물로 오염된 연안 저질을 효율적으로 정화시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 미생물제제의 활성에 의한 유기물 및 질소, 인 화합물의 감소가 미생물제제에 의한 것인지 아니면 토착균주의 활성에 의한 것인지 추후 PCR-DGGE 기법을 이용하여 처리 전· 후에 따른 미생물의 군집변화를 연구할 필요성이 있을 것으로 보인다.

참 고 문 헌

- 국립수산과학원, 2003, 노후 양식어장의 효율적 저질 개선 방안 연구 최종보고서, 해양수산부.
- 노일현, 윤양호, 김대일, 박종식, 2006, 가막만 표층퇴적물중 유기물량의 시공간적 분포 특성, 한국해양환경 공학회지, 9(1), 1-13.
- 류필조, 2001, 소다회 제조과정에서 발생된 폐슬러지 활용방안 연구, 연구결과보고서, 충남환경기술개발센터.
- 이요상, 2005, 저수지 퇴적물 용출이 수질에 미치는 영향, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회, 1149-1152.
- 한경민, 김건하, 2010, 토양/퇴적물에 주입한 과산화물에서 발생하는 산소 배출, 한국물환경학회지, 26(1), 156-159.
- 해양수산부, 2005, 해양환경공정시험법.
- Bernhoff, R., 1989, The role of lime and dolomite in the treatment of municipal wastewater, International Lime Conference.
- Bohanm, D. G., Schlett, W. S., 1997, Enhanced natural bioremediation using a time release oxygen compound. In Situ and On Site Bioremediation, 5, Battelle Press, Columbus, Ohio, 475-480.
- Bonyton, R. S., 1996, Chemistry and technology of lime and limestone, John Willey & Sons.
- Davis-Hoover, W. J., Murdoc, L. C., Vesper, S. J., 1995, Bioremediation of Pollutants in Soil and Water, Philadelphia.
- Eyre, B., Ferguson, J. P., 2002, In Sediment biogeochemical indicators for defining sustainable nutrient loads to coastal ecosystems, Coastal Biogeochemistry, Southern Cross University, 101-104.
- Heggie, D. T., Skyring, G. W., Orchardo, J., Longmore, A. R., Nicholson, G. J., Berelson, W. M., 1999, Denitrification and denitrifying efficiencies in sediments of Port Phillip Bay: direct determinations of biogenic N₂ and N-metabolite fluxes with implications for water quality, Mar. Freshwater Res., 50, 589-596.
- Mohan, R. K., Brown, M. P., Barnes, C. R., 2000, Design criteria and theoretical basis for capping contaminated marine sediments, Appl. Ocean Res., 22, 85-93.
- Morgan, P., Watkinson, R. J., 1992, Factors limiting the supply and efficiency of nutrient and oxygen supplements for the in situ biotreatment of contaminated soil and ground water, Water Res., 26(1), 73-78.
- Murphy, T. P., Prepas, E. E., 1990, Lime treatment of hardwater lakes to reduce eutrophication, Veth. Internat. Verein Limnol., 24, 327-334.
- Murphy, T. P., Hall, K. G., Northcote, T. G., 1988, Lime treatment of a hardwater lake to reduce eutrophication, Lake and Reservoir Mgmt, 42, 51-62.
- Porubcan, R. S., 1991a, Reduction of ammonia nitrogen and nitrite in tank of *Penaeus monodon*, using floating biofilter containing proceofid diatomaceous earth media pre-inoculated with Exposition, San Juan, Puerto rico, World Aquaculture Society, 16-20.
- Porubcan, R. S., 1991b, Reduction in chemical oxygen demand and improvement in *Penaeus monodon* yield in ponds inoculated with aerobic Bacillus bacteria, Program and Abstract the 22nd Annual Conference and Exposition, SanJuan, Puerto, World Aquaculture Society, 16-20.
- Snoeyink, V. L., Jenkins, D., 1988, Water Chemistry, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Stumm, W., Morgan, J. J., 1993, Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 780.