

토착균주 활성화를 위한 산소발생제 MgO₂ 투입에 의한 연안저질의 이화학적 성분 변화 관찰

배환진 · 조대철¹⁾ · 권성현*

경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과(해양산업연구소), ¹⁾순천향대학교 에너지환경공학과
(2010년 2월 5일 접수; 2010년 3월 3일 수정; 2010년 3월 31일 채택)

Enviro-Chemical Changes in Shoreline Sediment by MgO₂ for Enhancement of Indigenous Microbial Activity

Hwan-Jin Bae, Daechul Cho¹⁾, Sung-Hyun Kwon*

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

¹⁾*Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea*
(Manuscript received 5 February, 2010; revised 3 March, 2010; accepted 31 March, 2010)

Abstract

Rapid industrialization has brought Nam-Hae area serious environmental problems associated with released oil and other hydrocarbons. In this work, in order to enhance the quality of the shoreline sediment we made enviro-chemical analyses of its substances, TPHs and microbial growth after treating with oxygen releasing compound(ORC) such as MgO₂. Total organic compound(TOC) was reduced from 33.45% to 25.1~31.08% meanwhile COD decreased from 27.5~28.9mg/g-dry to 19.9~26.1mg/g-dry for input of 2~10% MgO₂ in 20days. For 10% MgO₂ input, TP and TN were reduced by 13.3% and 18.8%, respectively. Most of all TPH was decomposed by max. 42.4% in 21days, and the total viable count of microbes was found to be exponentially increased by 75.9%.

Key Words : Sediment, Oxidizing agent, Total petroleum hydrocarbon, Magnesium peroxide, Biostimulation

1. 서론

연안 저층은 수층과 함께 수생생태계를 구성하는 기본적인 요소로 저서생물의 서식지를 제공하는 동시에 수환경과 유기적으로 연결되어 있어 연안저층의

오염은 수층의 오염에 직·간접적으로 영향을 미치고 있다. 뿐만 아니라 오염에 민감한 생물종들의 멸종을 초래하고 서식생물들의 건강에도 나쁜 영향을 미치게 된다. 우리나라의 남해안 지형 특성상, 반 폐쇄 또는 폐쇄성 해안이 많아 연안내의 해수교환이 원활히 이루어지지 못할 뿐만 아니라 산업의 발달 및 도시화, 인구증가, 양식어장의 밀집 등에 따른 해안으로의 지속적인 유기 오염물질의 유입과 더불어 해양유류유출사고로 인한 기름류의 탄화수소계 오염물질들이 연안 저층에 축적되어 오염을 심화시키고 있다.

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

이러한 저질 오염이 심화된 수역에서는 오염에 민감한 생물 종들은 사라질 수 있으며, 수생생물의 건강에도 나쁜 영향을 미친다(Lyman 등, 1987). 퇴적물에 포함된 유기물은 미생물에 의해 산소를 소모하면서 분해된다. 이 과정에서 층간의 혼합이 이루어지지 않아 지속적인 산소 공급이 중단된다면 퇴적물 내의 저서생물은 산소 결핍으로 생존에 위협을 받게 되며 인, 질소 등의 영양염류가 다시 무기이온 상태로 수중에 용출되어 식물플랑크톤의 성장을 촉진시킴으로서 새로운 유기물을 형성하는 원인을 제공한다. 또한, 혐기적 상태에서 퇴적물 내 유기물이 분해될 경우 황화수소나 암모니아와 같은 독성이 있는 부산물들을 생성하기도 한다. 이러한 독성물질들은 퇴적물 내 서식 생물 종의 수와 형태를 제한할 수도 있으며, 독성물질들은 독성물질 활성 미생물들의 성장을 촉진할 수 있다(Wobser, 1997). 특히나 기름류의 경우, 자연 상태에서 물리·화학·생물학적 기작에 의해(고 등, 1998; 서와 송, 1994) 일부 오염물질들은 자연정화 되고 있지만, 처리량이 미약하고 장 시간을 요하는 특성이 있다.

오늘날 이러한 오염된 저층의 저질을 개선시키기 위하여 준설, 해저 경운, 황토 살포, 산화철의 살포 등 물리·화학적 방법들이 시험 연구되어 왔으며, 국내의 경우, 경운과 황토 살포법을 주로 사용하고 있다. 일본의 경우, 오염된 저질 개선을 위하여 황토를 살포한 결과 용존산소 소비가 약 40%, 인산염의 용출은 50%~90%가 억제되는 것으로 보고되어 있다(Sugawara 등, 1957). 그러나 이러한 저질 개선 방법들은 2차적인 환경영향 또는 경제성 등으로 인하여 많은 문제점들이 도출되고 있어 효과적이고 실용적인 저질개선방법에 대한 연구가 필요하다. 현재 국외에서는 생물정화의 한 방법으로 산소발생제(MgO, Mg(OH)₂, MgO₂, CaO, CaO₂)를 이용한 TPH, BTEX, TCE 등으로 오염된 토양의 복원 및 지하수 정화에 많이 사용(APHA 등, 1985; Acton과 Barker, 1992; Aelion과 Bradley, 1991)하고 있지만 해양퇴적물 또는 연안저질복원에 실제로 적용된 사례는 적다. 한편 국내에서도 이들 산화제중 소수만이 제한적으로 이용되고 있을 뿐 실제로 연구개발된 경우는 거의 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 반 폐쇄 또는 폐쇄성 연안의 저질 및 수질을 개선하고 나아가 저질생태계를 복

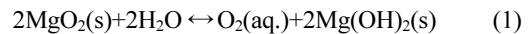
원 시키고자 산소발생제 (Oxygen Release Compounds: ORC)인 MgO₂를 이용한 생저감(Bioremediation)기술을 활용하여 산소발생제를 연안저질이나 해양퇴적물에 살포함으로써 MgO₂의 적용에 따른 효율성을 관찰하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 산소발생제의 선정

본 연구에 사용된 산소발생제(Oxygen release compounds: ORC)는 분말형태의 Magnesium peroxide (MgO₂)를 구입하여 사용하였다. 이 MgO₂는 불용성이며 식 (1)과 같이 물과 반응하여 Magnesium hydroxide로 바뀌면서 산소를 배출시킨다(Tory, 1999; Barcelona과 Xie, 2001; Waite 등, 1999). 실험에 사용 시, 대기 중의 수분과 접촉하여 수화되는 것을 막기 위해 비닐로 덮인 마개를 사용하여 밀봉시킨 후 사용하였다.



2.2. 시료채취 및 분석방법

2.2.1. 시료채취

시료채취는 2008년 1월 통영연안에서 임의로 10 cm 깊이의 저질을 20 kg을 채취하여 실험실로 가져와 각각의 반응조에 1 kg씩 담았으며, 각 반응조는 산소발생제(MgO₂)를 처리하지 않은 대조구와 MgO₂의 성능 및 투입양에 따른 효율성을 테스트 하고자 MgO₂를 2%, 5%, 10% 투여한 4개의 반응조로 구성하였다. 분석은 주 1회씩 총 5주간 실험하였고, 하루 3회 잘 저어 혼합하여 혐기화를 방지하고, 하루 1회 100배 희석된 여과해수로 수분을 공급하여 함수율을 60%로 유지하였다.

2.2.2. 이화학적 성분 분석

시료의 pH는 시료채취 후 30초 이내에 측정하는 것을 원칙으로 하여, ORION model 210A로 측정하였다. 강열감량(Ignition Loss: IL)은 항량으로 건조된 시료를 550℃에서 강열 후 무게차이에 따른 계산법을 이용하였고, 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand: COD)은 알칼리성 과망간산칼륨법, 총 질소

(Total Nitrogen: TN)와 총 인(Total Phosphorus: TP)은 각각 카드뮴환원법과 아스코르빈산환원법으로 비색 정량하여 분광광도계 UV-180(Shimadzu)로 각각 543nm, 885nm의 파장에서 측정하였다. 산 휘발성 황화물(Acid Volatile Sulfide: AVS)은 황검지관(Detectop Tube NO.201H, GASTEC)을 사용하여 검지관에 흡수되는 황의 양을 읽어 정량하였다. 이화학적 성분 분석은 해양환경공정시험법(해양수산부, 2005)에 준하여 실시하였다.

2.2.3. 기름류(Total Petroleum Hydrocarbon: TPH)의 분석

분석 시 시료의 채취는 3주 동안 주 1회로 이루어졌으며 각 반응조에서 3군데를 채취, 혼합하여 10 g의 시료로 하였다. 우선 채취한 시료의 잔류 수분을 제거하기 위하여 무수황산나트륨(Na₂SO₃)을 충분한 량 첨가하여 혼합하였다. 그리고 시료의 전처리 과정으로 Soxhlet Extraction방법으로 3개의 비등석을 넣은 500 ml 환저플라스크에 디클로로메탄 200 ml를 넣고, 이 환저플라스크를 추출장치에 부착시켜 시간당 4~6사이클을 유지하면서 24시간 동안 추출한 후 방냉하였다. 추출액을 크로마토그래피용 무수황산나트륨 10 g을 충전시킨 분리관을 통과시켜 탈수시킨 후, 탈수시킨 유출액을 회전증발농축기로 2 ml가 될 때까지 농축하였다. 농축시킨 정량(1 μl)을 마이크로실린지로 GC-14B(shimadzu)에 주입하여 크로마토그램을 기록하였다. 노말알칸 표준액(C8~C40)의 머무름 시간(retention time)에 해당하는 피크의 범위를 구분하고, 모든 피크의 면적을 합산하여 식 (3)에 따라 미리 작성

한 검량선으로부터 유류의 양(ng)을 구한 후, 석유계 총탄화수소의 함량(mg/kg)을 산출하였다. 이 기름류의 분석은 토양오염공정시험법(환경부, 2008)에 준하여 실시하였으며, 분석 시 사용한 GC조건은 Table 1에 나타내었다.

GC 분석 후, 석유계 총 탄화수소(TPH)의 농도는 식 (2)에 따라 최종적으로 계산하였다.

$$TPH(mg/kg) = \frac{A_s \times V_f \times D}{W_d \times V_i} \quad (2)$$

As: 검량선에서 얻어진 석유계총탄화수소의 양(ng)
 Vf: 최종액량(ml)
 D: 희석배수
 Wd: 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)
 Vi: 검액의 주입량(μl)

2.2.4. 총 생균수(Total Viable Counts: TVCs) 측정
 분석 시 시료의 채취는 CaO₂를 제외한 각 반응조에서 3주 동안 주 1회로 이루어졌으며 10배, 50배, 100배 희석한 후, 액 1 ml를 Marine Agar배지에 균일하게 접종한 후, 20℃에서 이틀간 배양하고, Colony Count로 배지상의 집락(colony)을 계산하고, 희석배수를 곱한 후 최종적으로 결과를 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MgO₂에 의한 이화학적 성분변화 관찰

3.1.1. 강열감량 (Ignition Loss: IL)의 변화

유기물 함량의 상대적 지표로 나타내는 강열감량(IL)은 각 반응조별로 조사한 결과, Fig.1과 같이 투입한 산소발생제의 농도가 높을수록 강열감량이 감소하는 것으로 나타났다. 산소발생제(MgO₂)를 투입하지 않은 자연토인 대조군의 경우, 초기 강열감량은 33.64%를 나타냈으며, 20일 경과 후, 32.42%를 나타내었다.

여기에 2%의 MgO₂를 투입 시, 강열감량은 초기 33.48%에서 20일 후, 31.08%로 감소하여 7.2%의 낮은 제거효율을 나타내었으며, 5%의 MgO₂를 투입 시,

Table 1. The operating parameters of GC-FID

Gas Chromatograph	Shimadzu Capillary Gas Chromatograph System(GC-14B)
Column	RTX-5 30m(length)×0.32mm(diameter)× 0.25μm(film thickness) Column Max Temp: 350℃
Temperature program	Initial temperature: 2min at 80℃ Maximum temperature: 10min at 320℃ Injection temperature: 300℃
Instrumental setting	Detector temperature: 320℃ Gas type: hydrogen, oxygen, helium Injection volume: 1μl

강열감량은 초기 33.46%에서 20일 후, 29.6%로 감소하였으며 11.42%의 제거효율을 나타내었다. 10%의 MgO₂를 투여 시, 강열감량은 초기 33.32%에서 20일 후, 25.1%로 크게 감소하였으며 이에 따른 제거효율 또한 24.7%로 높게 나타났다.

따라서 강열감량의 경우, 산소발생제의 농도를 높일 시, 강열감량 수치가 작아짐을 알 수 있었는데 이것은 산소발생제의 산소공급에 따른 중속영양세균에 의한 생물학적 처리의 효과가 나타난 결과로 사료된다. 또한 갯벌과 같은 해안습지의 경우, 수층으로부터 퇴적되는 유기물과 저서성 미소조류의 광합성을 통해 자체 생산되는 유기물도 상당한 양에 이르는 것으로 알려져 있기 때문에(한국해양연구원, 2002) 산소발생제의 사용에 따른 현장 적용 시, 총 유기물 함량인 강열감량의 변화량은 장기간동안 지속적인 모니터링을 통하여 관찰해야 할 것으로 사료된다.

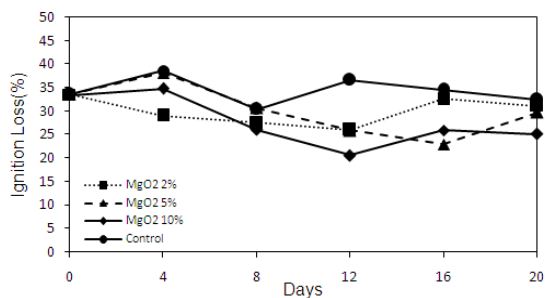


Fig. 1. Profile of ignition loss by different addition of ORC(MgO₂) amount in sediment.

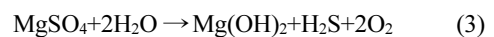
3.1.2. 산 휘발성 황화물 (Acid Volatile Sulfide, AVS)의 변화

각 반응조별 산 휘발성 황화물을 조사한 결과, Fig.2에서 산소발생제의 농도에 따라 황화물의 감소율이 급격하게 나타났다. 산소발생제(MgO₂)를 투입하지 않은 자연토인 대조군의 경우, 황화물농도가 0.0014 mg/g-dry에서 20일 후 0.0011 mg/g-dry로 자연적 휘발에 따라 감소하였음을 알 수 있었다.

2%의 MgO₂를 투여 시, 초기 황화물농도가 0.0014 mg/g-dry에서 20일 후, 0.0009 mg/g-dry로 감소하여 35.7%의 제거효율을 나타내었으며. 5%의 MgO₂를 투여 시, 초기 황화물농도는 0.0014 mg/g-dry에서 20일

후 0.0008 mg/g-dry로 감소하였으며 제거율은 42.8%였다. 10%의 MgO₂를 투여 시, 초기 황화물농도는 0.0013 mg/g-dry에서 20일 후, 0.0005 mg/g-dry로 크게 감소하였으며, 제거율 또한 61.5%로 높았다.

혐기적 저질에서는 식 (3)과 더불어 낮은 pH와 황산염 환원균에 의해 황화수소가스(H₂S)가 많이 발생하며, 이것은 저질에서 서식하는 생물뿐만 아니라 수질생물에게도 독성을 나타낸다.



따라서 휘발성 황화물(AVS)의 경우, 산소발생제에 의한 제거효과가 가장 우수하였는데 이는 산소발생제 사용 시 저질 내 pH를 8.5이상의 알칼리성으로 유지시키므로 pH 6.5~7.5에서 생존하며 황화수소가스를 발생시키는 황산염 환원균의 증식을 억제시킨 결과로 사료된다(류, 2001).

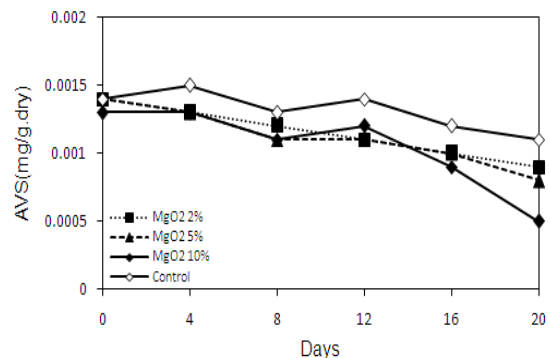


Fig. 2. Profile of AVS by different addition of ORC(MgO₂) amount in sediment.

3.1.3. 화학적산소요구량 (Chemical Oxygen Demand: COD)의 변화

저질 중에 유기물이 많아지면 산소 소비량이 증가하므로 오염 지표로 중요한 COD의 경우, Fig. 3과 같이 산소발생제(MgO₂)의 농도에 따라 COD제거율이 변화하였다. 먼저 산소발생제(MgO₂)를 투입하지 않은 자연토인 대조군의 경우, 초기 COD농도는 28.6 mg/g-dry에서 20일 후 27.5 mg/g-dry로 별 차이를 보이지 않았다.

그러나 2%의 MgO₂를 투여 시, COD농도는 28.9 mg/g-dry에서 20일 후, 26.1 mg/g-dry로 감소하여 9%의 제거율을 보였으며, 5%의 MgO₂를 투여 시, COD농도는 28.6 mg/g-dry에서 24.9 mg/g-dry로 감소하여 12.7%의 제거율을 보였다. 10%의 MgO₂를 투여 시, 초기 COD농도는 27.5 mg/g.dry에서 MgO₂를 2%, 5% 투여 시와 마찬가지로 점차 COD농도가 감소하여 20일 후, 19.95 mg/g.dry로 27.5%의 높은 제거효율을 보였다.

따라서 퇴적물 내 유기물질의 오염정도를 나타내는 COD는 제거율은 좋았지만 COD수치가 변동이 심하였다. 왜냐하면 조사대상 지역이 지속적인 도시 및 생활하수의 유입도 있지만 인근 조선소로 부티의 유입되는 유기물 성상을 파악하기 힘들 뿐만 아니라 조사해역이 비교적 조류소통이 원활한 곳으로 유기물질들이 저질 내 축적되지 않고, 외해로 확산된 것으로 판단되었기 때문이다.

일반적으로 저질내의 질소, 인등의 영양염류가 저서미세생물에 섭취되면 내부생산이 증가하여 COD상승의 원인이 되는데 산소발생제의 처리에 따른 호기성조건에서 유기물 분해능이 높은 미생물의 성장을 유도함으로써 유기물 분해를 촉진시켜 COD농도를 감소시킨 것으로 사료된다.

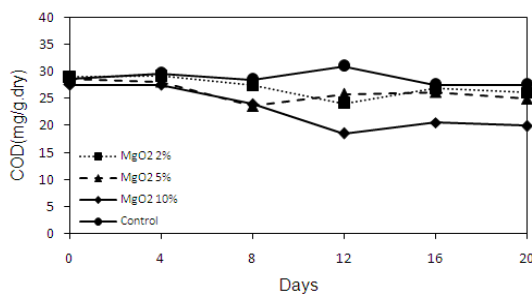


Fig. 3. Profile of COD by different addition of ORC(MgO₂) amount in sediment.

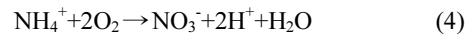
3.1.4. 총 질소(Total Nitrogen : TN)의 변화

각 반응조의 총 질소(TN)를 조사한 결과, Fig. 4에서 농도별 산소발생제(MgO₂)에 의한 제거효과는 COD와 강열감량보다 다소 낮게 나타났다. 산소발생제(MgO₂)를 투여하지 않은 자연토인 대조군의 경우, 초기 TN농도가 1.69 mg/g에서 20일 후, 1.59 mg/g로

약간 감소하였다.

2%의 MgO₂를 투여 시, 초기 TN농도가 1.52 mg/g에서 20일 후, 1.458 mg/g로 감소하였고, 제거율은 4.08%를 나타내었다. 5%의 MgO₂를 투여 시, 초기 TN농도는 1.53 mg/g에서 20일 후, 1.424 mg/g로 점차 감소하였으며 6.93%의 제거율을 나타내었다. 10%의 MgO₂를 투여 시, 초기 1.58 mg/g에서 20일 후, 1.37 mg/g로 감소하였으며 13.29%의 제거율로 대체로 낮게 나타났다.

따라서 TN의 경우, 산소발생제에 의한 pH상승 및 식 (1)의 반응으로 부티의 생성된 산소에 따른 저질 내 질소를 제거할 수 있다. 식 (4)에서처럼 높은 pH상에서 암모니아는 산소와 반응하여 아질산 이온, 질산이온으로 산화됨으로써 제거된다.



총 질소는 암모니아질소, 아질산질소, 질산성질소의 합으로 생물 성장에 필수적이며, 특히 인과 함께 생물 성장에 제한 인자로 작용하지만, 필요 이상으로 존재하게 되면 부영양화 및 적조 등의 유해한 영향을 유발하기도 한다.

따라서 산소공급에 의한 혐기화된 저질을 호기적 조건으로 변화시킴으로서 저질 내 축적된 유기물 분해를 촉진시키고, 암모니아 및 아질산을 제거하는 효과가 있는 것으로 사료된다.

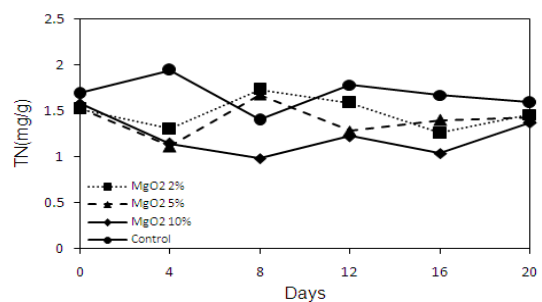


Fig. 4. Profile of TN by different addition of ORC(MgO₂) amount in sediment.

3.1.5. 총 인(Total Phosphorus : TP)의 변화

인은 폐쇄성해역에서 질소보다도 더 중요한 제한 기질로 작용한다. 인은 질소와 함께 생물의 성장에 필

수적인 영양염류이므로 산소발생제(MgO₂)에 의한 인의 변화를 관찰 하였다. 각 반응조별 총 인(TP)의 농도를 조사한 결과, Fig. 5와 같이 총 질소(TN)와 비슷한 경향을 보였다. 산소발생제(MgO₂)를 투입하지 않은 자연토인 대조군의 경우, 초기 TP농도가 0.042 mg/g에서 차츰 증가하여 20일 후, 0.041 mg/g로 거의 변화가 없었다.

2%의 MgO₂를 투여 시, 초기 TP농도가 0.045 mg/g에서 20일 후, 0.042 mg/g로 감소하였고, 제거율은 6.67%를 나타내었다. 5%의 MgO₂를 투여 시, 초기 TN농도는 0.046 mg/g에서 20일 후, 0.037 mg/g로 점차 감소하였으며 19.6%의 제거율을 나타내었다. 10%의 MgO₂를 투여 시, 초기 0.048 mg/g에서 20일 후, 0.022 mg/g로 크게 감소하였으며 제거율 또한 54.2%로 가장 높게 나타났다.

따라서 총 인(TP)의 경우, 산소발생제의 농도를 높일 시, 인 제거 효율이 증가함을 알 수 있었으며 이러한 인 제거 기작은 산소발생제의 반응 식 (1)에서 Mg²⁺이온과 Mg(OH)₂(수산화마그네슘)가 PO₄³⁻ 및 H₃PO₄와 각각 결합하여 식 (5), (6)과 같이 불용성 인을 만들어 제거(Snoeyink과 Jenkins, 1998)시키므로 산소발생제에 따른 인 제거 효과가 있는 것으로 사료된다.

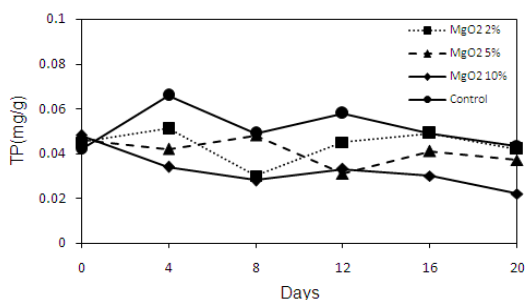
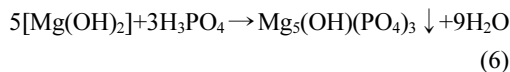


Fig. 5. Profile of TP by different addition of ORC(MgO₂) amount in sediment.

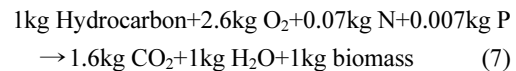
3.2. 기름류 (Total Petroleum Hydrocarbon: TPH)의 변화

채취된 저질 토양으로 부터의 기름류의 변화를 조사한 결과, Fig 6과 같이 시험 초기의 각 반응조별 평균 TPH농도(1,964 mg/kg)가 각각의 농도별 산소발생제(MgO₂) 처리 3주 후, 24%~42.4%의 제거효과가 나타났다.

각 반응조 별 총 석유계 탄화수소(TPH)를 조사한 결과, 산소발생제(MgO₂)를 투여하지 않은 자연토인 대조군은 초기 TPH농도가 1967.43 mg/kg에서 3주 후, 1600.11 mg/kg로 나타났으며 이는 자연적인 휘발에 따른 결과로 사료된다(Dutta와 Harayama, 2000),

산소발생제의 경우, 2%의 MgO₂를 투여 시, 초기 TPH농도가 1,966.6 mg/kg에서 21일 후, 1,495.7 mg/kg로 감소하였으며 23.9%의 제거율을 나타내었다. 5%의 MgO₂를 투여 시, 초기 TPH농도는 1,960.9 mg/kg에서 21일 후, 1,300.2 mg/kg로 감소하였으며 33.7%의 제거율을 나타내었다. 10%의 MgO₂를 투여 시, 초기 TPH농도는 1,969.4 mg/kg에서 21일 후, 1,134 mg/kg로 감소하였으며 42.4%로 높은 제거효율을 보였다. Fig. 7은 MgO₂ 처리에 따른 초기와 3주후의 gas chromatogram을 나타낸 것으로서 TPH농도는 모든 피크의 면적을 합산하여 계산하였으며, 분석 기간 중 모니터링을 통해 부산물의 생성이 없음을 확인하였다.

이와 같이 높은 TPH 제거율은 본 실험에 사용된 저질이 모래가 60%정도 포함된 사질토로서 통기성이 좋으며 식 (7)에서와 같이 산소발생제(MgO₂)의 처리를 통해 호기성상태가 되어 미생물학적 처리가 주효한 것에 기인하는 것으로 보인다.



따라서 산소발생제 처리(bioaugmentation)가 의한 유류분해 미생물의 성장을 촉진시켜 TPH 분해에 있어서 탁월한 효과가 나타난 것으로 판단된다(Altas와 Bartha, 1992). 또한 오염된 토양 및 유류유출 사고로 인한 해안에서의 정화의 촉진이 기대되며 특히 산소발생제의 처리 및 기타 통기성을 향상하는 조치가 이

루어지면 현저한 정화의 촉진이 이루어질 수 있을 것으로 사료된다.

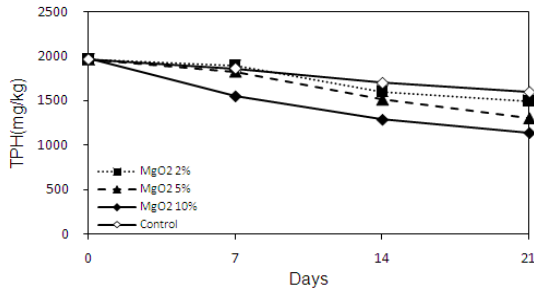


Fig. 6. Profile of TPH by different addition of ORC(MgO₂) amount in sediment.

3.3. 총 생균수 (Total Viable Counts: TVCs)의 변화

각 반응조별 TVCs의 농도를 조사한 결과, Fig. 8에서 미생물의 초기 총 생균수는 평균 1.53(CFU/g)×10⁶로 나타났다. 대조군은 초기 개체수가 1.51 (CFU/g)×10⁶에서

3주 후, 개체수가 1.16 (CFU/g)×10⁶로 감소하였다.

2%의 MgO₂를 투입 시, 초기 개체수가 1.53 (CFU/g)×10⁶에서 3주 후, 2.95 (CFU/g)×10⁶로 증가하였으며 48.1%의 성장률을 보였고, 5%의 MgO₂를 투입 시, 초기 생균수는 1.53 (CFU/g)×10⁶에서 3주 후, 4.33 (CFU/g)×10⁶으로 역시 증가하였으며 64.7%의 성장률을 보였다. 10%의 MgO₂를 투입 시, 초기 생균수는 1.52 (CFU/g)×10⁶로 반응조 중, 다소 낮은 개체수를 보였지만 3주 후, 6.32 (CFU/g)×10⁶로 크게 증가하였으며 75.9%의 성장률을 나타내었다.

따라서 혐기화된 오염저질 내 산소발생제(MgO₂)의 산소공급에 따른 호기적 여건이 조성됨으로써 생성된 산소가 유기물을 분해하는 미생물에 의해 소비되고 있지만 소비되는 산소의 양보다 생성되는 산소의 양이 더 많음을 알 수 있다. 그리고 일반적으로 발생하는 산소의 양은 ORC의 양과 상관관계가 있음을 감안할 때(Willkin 등, 2001) 현장에서 사용 시 미생물의 대사에 필요한 충분한 양의 산소를 공급할 수 있으

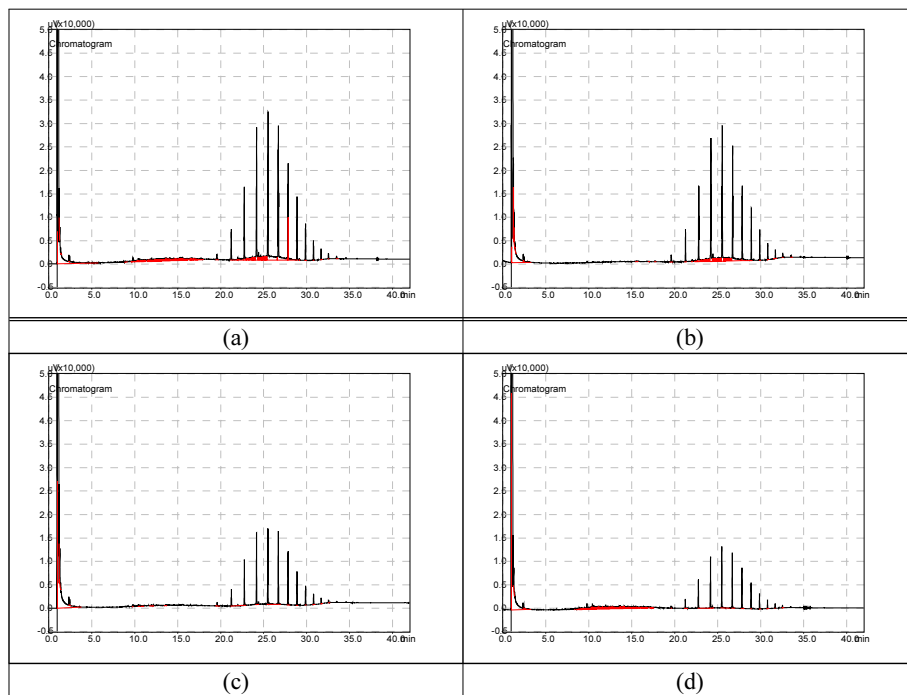


Fig. 7. Gas chromatgram. of TPH in sediment added 10% ORC(MgO₂) at 0day and 21day. (a) initial day (b) after 7day (c) after 14day (d) after 21day

므로 미생물의 개체 수 증가에 아주 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 또한 ORC에 의한 DO생성이 매질 특성에 크게 영향을 받는 것은 아니며(Koenigsberg와 Sandefur, 2001), 반응 자체가 매우 안정적이므로 현장에 적합한 것으로 사료된다.

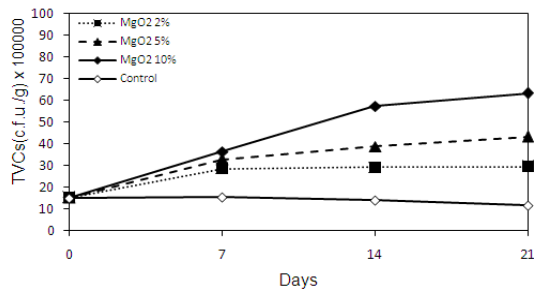


Fig. 8. Profile of TVCs by different addition of ORC (MgO₂) amount in sediment.

4. 결론

도시 및 생활하수, 축산폐수, 기름류로 오염된 저질을 개선하기 위하여 산소발생제인 MgO₂를 이용한 이화학적 성분 및 기름류, 총 생균수의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

먼저 산소발생제(MgO₂)를 농도별(2%, 5%, 10%)로 투여한 결과, MgO₂의 농도를 높일수록 정화효과가 높게 나타났다. 10%의 MgO₂를 투여 시, 강열감량과 COD의 경우 그 정화효과가 24%와 27%로 높게 나

타났으며, 이는 저질 내 미생물이 유기물을 분해 시 산소 소비가 극심하게 진행되는데 산소발생제의 산소공급에 의하여 유기물을 분해하는 유용미생물의 성장 및 유기물 분해시간을 단축시킨 결과로 사료된다. 반면에 TN의 경우, 4.08%~13.29%로 정화효과가 다른 인자들에 비해 다소 낮게 나타났는데 이는 실험실 내에서 추가적 유기물 공급이 이루어지지 않기 때문에 그 이상의 유기물 분해가 이루어지지 않는다고 판단된다. 그러나 TP의 경우, 6.67%~54.2%로 가장 높은 정화효과를 보였으며 또한 지속적으로 인이 감소하는데 이는 산소발생제로부터의 인의 흡착으로 인한 것과 침전물의 형성으로 인한 제거 때문으로 생각된다. 따라서 부영양화의 원인이 되는 저질에서 용출되는 인의 제거가 가능하다고 판단된다. MgO₂를 투여 시, 61.5%로 가장 정화효과가 높게 나타난 AVS의 경우, 산소발생제(MgO₂)의 첨가에 따른 가수분해의 진행으로 pH의 상승을 유발하고, 생성물로서 Mg(OH)₂로부터의 낮은 용해도에 의해 고형물이 퇴적물 표면에 피막을 형성하여 황산염 환원균을 불활성화시킴에 따라 나타난 것으로 판단된다. 또한 TPH도 자연회말을 감안하고도 30%이상의 분해효과를 보였으며, 총 생균수도 75%이상의 성장률을 확인하였다.

이상의 결과로부터 오염된 지역의 자연복원에는 호기성 환경이 절대적으로 필요하며 산소발생제(ORC)와 같은 산화제를 사용함으로써 혐기화된 저질 내에 산소를 공급하여 용존 산소량을 높여 혐기성의

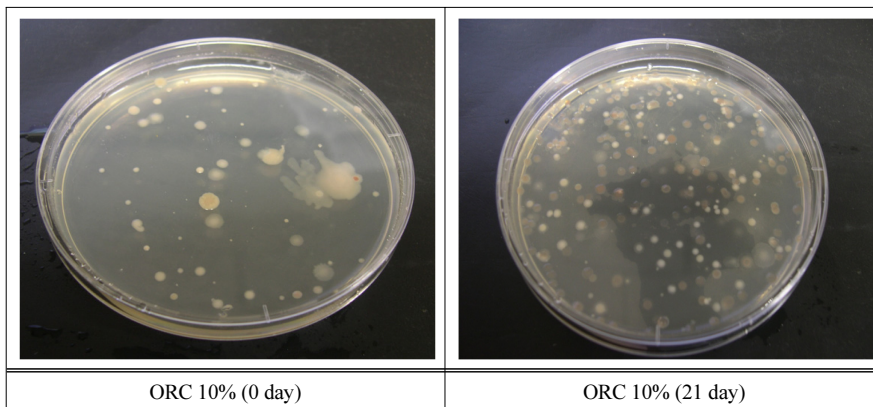


Fig. 9. Difference of microbial colony by addition of 10% ORC(MgO₂) after 21days.

저질상태를 호기성으로 바꿔줌으로써 생태학적인 환경을 조성할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 산소발생제는 유기물 분해에 도움을 줄 뿐만 아니라 난분해성 오염물질과 염소계유기화합물(VOCs) 및 석유계 탄화수소(TPH), 벤젠, BTEX 등의 분해에도 뛰어난 효과를 가지며, 저질 내 중금속 용출을 억제 시키는 것으로 알려져 있다(Bianchi-Mosquera 등, 1994; Chapman 등, 1997). 따라서 산소발생제는 안정적이고 장기적인 산소방출능력으로 미생물을 이용한 생물복원기술(Bioremediation) 적용에 크게 기여할 수 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국토해양부 영남씨그랜트사업단에서 지원한 연구비로 수행되었습니다.

참고 문헌

- 고성환, 이흥금, 김상진, 1998, Hydrocarbon uptake modes 에 따른 유류분해 미생물 혼합계의 원유분해능, 한국생물공학회지 13, 606-614.
- 서은영, 송홍규, 1994, 토양미생물군집의 개체수와 활성도에 미치는 경유의 영향, 한국미생물학회지 32, 163-171.
- 류필조, 2001, 소다회 제조과정에서 발생된 폐슬러지 활용방안 연구, 연구결과보고서, 충남환경기술개발센터
- 환경부, 2008, 토양오염공정시험법.
- 한국해양연구원, 2002, 훼손된 해안 생태계 복원기술, 환경부, 153.
- 해양수산부, 2005, 해양환경공정시험법.
- Acton, D. W., Barker, J. F., 1992, In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic ground waters. *J. Contaminant Hydrology* 9, 325-52.
- Aelion, C. M., Bradley, P. M., 1991, Aerobic biodegradation potential of subsurface microorganisms from a jet fuel-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(1), 57-63.
- Atlas, R. M., Bartha, R., 1992, Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation. *Adv. Microb. Exol.* 12, 287-338.
- APHA, AWWA, and WPCF, 1985, Azide modification to iodo-metric method for dissolved oxygen determination, Section 421b. In *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 16th ed., American public Health Association, Washington, D.C., 418-19.
- Barcelona, M. J., Xie, G., 2001, In situ lifetimes and kinetics of a reductive whey barrier and an oxidative ORC barrier in the subsurface, *Environment Science and Technology*, 35(16), 3378-3385.
- Bianchi-Mosquera, G. C., Allen-King, R. M., Mackay, D. M., 1994, Enhanced Degradation of Dissolved Benzene and Toluene Using a Solid Oxygen-Releasing Compound, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 120-128.
- Chapman, S. W., Byerley, B. T., Smyth, J. A., Mackay, D. M., 1997, A Pilot Test of Passive Oxygen Release for Enhancement of In Situ Bioremediation of BTEX-Contaminated Ground Water, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 93-105.
- Dutta, T. K., Harayama, S., 2000, Fate of Crude oil by the combination of photooxidation and biodegradation, *Environ. sci, Technol.*, 34, 1500-1504.
- Koenigsberg, S. S., Sandefur, C. A., 2001, Efficacy Oxygen Release Compounds : A six of review : Sixth Annual In-situ and On-site Bioremediation Conference, San Diego, CA, June 3-7.
- Lyman, W. J., Glazer, A. E., Ong, H., Coons, S. F., 1987, An overview of sediment-sorbed contaminants tested in the national status & trends program, NOAA technical memorandum, NOAA, Seattle, WA.
- Snoeyink, V. L., Jenkins, D., 1988, *Water Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Sugawara, K. et al., 1957, Recovery of precipitated phosphate from lake mud related to sulfate reduction, *J. Earth Sci.*, 5, 60-67.
- Tory, S., Daniel, W., Craig, W., 1999, Oxygen release kinetics from solid phase oxygen in Arctic Alaska : *Journal of Hazardous materials.*, B64, 157-165.
- Waite, A. J., Bonner, J. S., Autenrieth, R., 1999, Kinetics and stoichiometry of oxygen release from solid peroxides, *Environmental Engineering Science*, 16(3), 187-199.
- Willkin, R. T., McNeil, M. S., Adair, C. J., Willson, J. T., 2001, Field measurement of dissolved oxygen : A comparison of Methods: GWMR, 124-132.
- Wobeser, G., 1997, Avian botulism-anther perspective. *J. Wildl. Dis.* 33, 181-186.