

원유로 오염된 갯벌 지역의 자연정화 기능 향상 기술의 개발

김영아 · 성기준*

부경대학교 생태공학과

Enhanced Natural Purification of Crude Oil Contaminated Tidal Flat

Young A Kim · Kijune Sung*

Department of Ecological Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

Tidal flats which are ecologically sensitive, are hard to remediate once they are contaminated by oil spill accidents. Traditional oil remediation measures focus on removal efficiency, and their improper implementation can adversely affect crude oil contaminated coastal areas and greatly disrupt the structure and functions of crude oil contaminated tidal flats. In this study, the oil degradation due to the implementation of remediation measures naturally enhanced using air and natural oil sorbents was evaluated in the lower strata of tidal flats. The effects of air and natural oil sorbents on oil degradation for two concentration levels (< 500 ppm and > 500 ppm) were tested at artificially contaminated tidal flats. Fifty days after these treatments, the natural oil sorbent treatment showed the lowest total petroleum hydrocarbon (TPH) concentration ($4.46 \pm 1.47\%$) at the low concentration level, whereas both air and natural oil sorbent treatments showed high degradation efficiencies at the high concentration level ($29.30 \pm 4.39\%$). Although the phosphatase activity decreased for all treatments, there was no significant difference between the decreases for the different treatments; on the other hand, *B*-glucosidase activities were high for both air and natural oil sorbent treatments. Although degradation efficiencies decreased as the concentration increased, the air provision and natural oil sorbent treatment could be an effective ecological restoration measure for oil contaminated tidal flats while minimizing the environmental impact of the remediation efforts.

Key words : Bioremediation, Crude oil, Natural oil absorbent, Microbial activities, Tidal flat

1. 서 론

현대의 경제사회가 화석연료에 의존하며 발달함에 따라 유류의 운반, 저장, 사용 과정 중에 육상과 해상에서 다양한 경로로 발생하는 유류오염으로 인한 피해들이 중요한 사회 문제로 주목되고 있다(Mazmdouh and Chaalal, 2003; 김상진, 2008). 해상에서의 유류유출 사고는 연안지역의 유류오염을 유발하게 되는데 육상생태계에 비해 생태적으로 민감한 연안생태계에서의 유류유출은 해양 생물들의 성장을 저하시키거나 특정한 종이 우점하는 종 단순화 현상을 발생하게 하는 등 생태계의 구조와 기능에 피해를 줄 수 있다(Lee and Page, 1997; Dean et al., 1998; Cormack, 1999).

오염된 연안의 유류 제거를 위해서 오염 초기에는 흡착포 등을 이용하여 유류를 주로 물리적으로 제거하며 이후 표착된 유류를 세척이나 진공수거, 경작 등 다양한 방법을 적용하여 제거하게 된다(NOAA, 1992; Sergy et al., 2003; Owens et al., 2003). 방제초기에 액상의 오염물을 반고상 물질로 전환함으로써 유류의 제거를 용이하게 하는데 사용되는 흡착제는 흡착력과 잔존성을 고려하면 무기나 합성흡착제 보다는 유기흡착제가 효과적인 것으로 알려져 있다(Choi and Cloud, 1992). 2007년 허베이 스프리토호 사건에서는 초기에 흡착제가 확보되지 않아 옷가지, 형견 등이 많이 사용되었으며 이로 인한 특정 폐기물의 증가를 초래하여 효율적인 흡착제의 개발이 필요성을 보여주었다(김상진, 2008).

*Corresponding author : ksung@pknu.ac.kr

원고접수일 : 2011. 6. 13 심사일 : 2011. 10. 10 게재승인일 : 2011. 10. 10
질의 및 토의 : 2011. 0. 0 까지

연안생태계 중 갯벌이나 혼성갯벌이 유류로 오염되면 정화 장비의 이동과 수작업에 의한 정화작업 등이 상대적으로 어려우며 이동에 제약을 받는 기계적인 처리 또한 거의 불가능하다. 설사 기계적인 방법을 도입하더라도 매우 민감한 갯벌 생태계에서 무리한 물리적 처리는 유류로 1차적으로 피해를 입은 생태계를 더욱 악화시킬 수도 있다(성기준 · 이석모, 2008). 유화제의 도입에 폐해를 보인 *Torrey Canyon* 호 유출사건이나 기계적 제거법을 도입한 결과 정화지연 현상을 보여준 *Amco Cadiz* 호 유출사건에서 알 수 있듯이 연안지역에 무리한 물리화학적 정화방법을 무리하게 도입하게 되면 오히려 생태계의 회복을 저해할 수 동 있다(Southeard and Southward, 1978; NOAA, 2003).

갯벌과 같이 투수도가 낮은 지역의 경우에 유출된 유류로 인한 오염은 크게 두 가지 경로로 발생될 수 있는데, 첫째 유류가 하층부로 직접 침투하기보다는 생물들의 활동으로 인해 만들어지는 구멍과 틈새로 유류가 이동하여 갯벌을 국부적으로 오염시키게 되거나(IEPECA, 1999; 정정조 2008), 조석의 영향이 큰 곳에서는 조석의 영향에 의한 퇴적작용에 의하여 오염된 갯벌위로 퇴적층이 다시 쌓여지게 되는 경우로 이는 전자의 경우보다 더 오염범위가 넓게 발생 할 수 있다. 하지만 후자의 경우 해수와의 접촉시간이 증가되고 부유광물질과 접촉하여 기름-입자 혼합물(oil-mineral aggregates)을 형성함으로써 자연적인 분산이 일어나며 제거가 된다(Lee et al., 2003).

외국과는 달리 우리나라 연안의 경우 집약적으로 수산물의 생산에 이용되고 있으며 유류오염에서 복원이 된 이후에도 오염 이전과 동일하게 수산물 생산을 위해 이용되는 것이 일반적이다. 갯벌은 주요 수산물의 생산에 이용되고 있는데 일단 오염되면 정화과정에서 생태계의 안전성의 확보를 우선적으로 고려하여야 한다. 왜냐하면 오염물질 제거과정 중 생태계에 피해를 주는 정화방법을 사용하면 유출된 유류의 일부는 제거 할 수 있지만 오염 이전의 기능을 제대로 수행하기 어려운 구조로 바뀌거나 기능과피를 초래하여 생태계 회복을 느리게 할 가능성도 배제할 수 없기 때문이다. 따라서 생태계에 미치는 영향을 충분히 고려한 정화방법이 적용되어야 한다(성기준 · 이석모, 2008).

물리 · 화학적 방법이 어려운 경우에는 자연적인 제거 기작을 이용하는 것이 바람직한데 유류오염지역에서의 자연정화 기작은 광분해와 토착미생물에 의한 생물학적 분해 기작과 대기 증으로의 휘발이나 조류에 의한 해수의 유동에 따른 세척작용으로 다시 바다로 유출되는 이동기

작으로 나눌 수 있다(Kingston, 2002; 정정조, 2008). 하지만 갯벌의 오염 특성에서 알 수 있는 바와 같이 유출 유류 중 갯벌의 하층부에 유류가 존재할 경우에는 갯벌이 하부가 갖는 혐기성 조건 때문에 생물학적 분해가 느리게 일어나며(Aitken et al., 2004), 갯벌의 특성상 투수성이 매우 낮아 물리적 기작으로 유류를 다시 밖으로 나오게 하는 것도 어렵다. 따라서 일단 하층부로 이동한 유류를 자연적으로 빠른 시간 내에 제거되는 것은 거의 불가능하다.

갯벌이 많이 분포하는 우리나라의 경우 갯벌이 유류로 오염되었을 경우 효과적으로 정화할 수 있는 정화방법의 개발이 시급하다. 유류 오염지역의 정화를 위하여 미생물을 이용하는 생물정화법이 시도되고 있지만, 뚜렷한 생물학적 정화 효과가 있는 경우와 미비한 경우가 함께 보고되고 있다(Lindstorm et al., 1991; Atlas, 1995; Venosa et al., 1996; Maki et al., 2003). 비록 이들 연구가 갯벌지역과 동일한 조건에서 시도된 연구는 아니지만 생물학적 정화방법의 정화효과에 대하여는 논란의 여지가 있다.

본 연구에서는 갯벌 하부에 존재하는 유류를 정화하기 위하여 물리적 압력을 최소화 하며 자연정화 기작을 활용하는 기술을 모색하고자 하였다. 우선 오염 지역에 공기 유입관을 통하여 갯벌 하부 층으로 공기를 주입하여 유류 분해 효과를 평가하였다. 또한 유기흡착제의 정화능을 평가하였는데, 본 연구에서는 이탄 성분의 유기 흡착제를 저농도로 적용하여 흡착제 회수 후에도 잔존 할 수 있는 유기흡착제가 생물학적 정화에 미치는 효과를 평가하고자 하였다. 잔존하는 유기 흡착제는 미생물에 대한 독성을 낮추며 일부는 미생물의 영양분으로 사용될 수 있을 것이다. 또한 공기유입과 저농도의 천연 유류흡착제를 동시에 적용하여 초기 유기흡착제를 이용한 유류의 제거 후 공기 유입에 의한 잔존 유류의 분해 증진 효과를 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

실험에 사용한 갯벌 토양은 충남 태안군 소근리 앞 갯벌에서 지름 10.5 cm, 높이 22 cm의 둥근 토양 채취용기를 이용하여 채취하였다. 토양은 4°C 이하로 보관하여 실험실로 이동 한 후 0°C 이하의 냉동고에서 보관하였으며 실험 전 상온에서 24시간을 방치한 후에 실험하였다. 공기유입관은 PVC를 이용하여 제작하였는데 외경 1.8 cm, 길이 16.6 cm 유입관의 삼면에 직경 1 cm의 유입구를 4 개씩 총 12개 설치하였다. 실험에 사용한 반응기의 크기

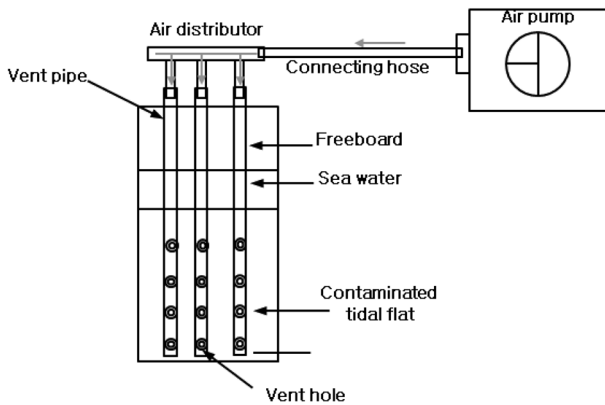


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system used in the study.

는 지름 10.5 cm, 높이 15 cm로서 반응기 당 3개의 공기 유입관을 설치하였다. 공기를 유입하는 펌프와 유입관은 내경 10 mm의 실리콘 재질의 튜브를 이용하여 연결하였으며, 공기는 6시간 주기로 3 ± 0.3 mL/min 유량으로 주입하였다. 1개의 처리구 당 갯벌토양의 무게는 습토기준 $1.4 \text{ kg} \pm 0.1 \text{ kg}$ 씩 담아 실험에 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험 장치를 나타낸다. 실제 오염된 갯벌에서의 상황을 묘사하기 위하여 각 처리구에 오염시키지 않은 갯벌토를 맨 아래에 넣은 후, 그 위에 오염된 갯벌을 넣어주었으며 상층에는 다시 오염시키지 않은 갯벌로 덮어주었다. 갯벌의 오염은 이란산 중질유를 사용하여 토양환경보전법상 1지역 토양오염우려기준인 500 ppm 이하인 농도 1(378.18 ± 136.25 ppm)과 500 ppm 보다 높은 농도 2(783.26 ± 185.88 ppm)의 두 농도수준으로 적용하였다. 실험에 사용한 이란산 중질유의 비중은 0.898이며 황분이 2.7% 함유 되어있다. 화학적 조성으로는 포화 탄화수소가 53%, 방향족 탄화수소가 30%, 극성화합물이 17%를 차지한다(국토해양부, 2009).

실험구는 대조구(A), 공기유입구(B), 유기흡착제 처리구(C), 공기유입 및 유기흡착제 동시 처리구(D) 등 총 4가지 조건으로 구성되었으며 각각 3개의 반복구를 가지도록 하였다. 실험에 사용된 유기흡착제는 수생식물, 이끼, 습지대의 풀 등이 지표 근처에서 퇴적하여 생화학적으로 탄화한 이탄이 주성분인 천연유류흡착제(Green Vortex, Korea)로 처리구 당 갯벌토양 무게의 1% 이하인 10 g을 투입하였다. 한편 모든 처리구에는 부산 OO해역에서 채취한 해수를 투입하여 2 cm의 수위를 유지하였으며 실험 기간 중 처리구내 갯벌 토양의 온도는 13-15°C, 외부 온도는 15-18°C로 유지하였다.

2.2. 원유분석

원유의 성분 중 총석유계탄화수소(TPHs)를 분석하기 위한 전처리로서 10 g의 시료와 450°C에서 4시간 강열하여 활성화시킨 무수황산나트륨을 혼합하여 수분을 제거한 뒤 200 mL의 디클로로메탄을 첨가한 후 순환속도가 1시간에 4-6회가 되도록 하여 16시간 동안 속실텐 추출을 하였다. 추출액은 자동회전용매농축기로 2-3 mL로 농축한 후 헥산 15 mL로 용매 치환하였다. 추출액의 정제는 200×10.5 mm 크기의 컬럼 바닥에 유리솜을 채우고 메탄올, 헥산, 디클로로메탄 순으로 세척하고 건조한 후 활성화된 실리카겔 7 g을 채우고 다시 무수황산나트륨을 1 cm 높이로 넣은 후 디클로로메탄과 헥산을 이용하여 정제하였다. 정제에 사용한 실리카겔 (100-200 mesh, pore size 150Å, pore 1.2 cm²/g, 활성표면 320 m²/g)은 450°C에서 24시간 강열한 뒤 180°C에서 24시간 동안 활성화 시킨 후 사용하였다. 정제액은 질소를 이용하여 1 mL로 농축하였다(해양수산부, 2005a). 시료는 DB-5 column(CBP1-S25-050, 안지름 0.32 mm, 필름두께 0.25 μm, 모세관 길이 30 m)을 사용하여 GC-FID 2010 (Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 운반기체는 2.77 mL/min의 속도로 99.99%의 헬륨을 사용하였다. 시료 주입부의 온도는 280°C, 검출기의 온도는 340°C로 하였으며, splitless 모드로 오븐온도를 45°C에서 2분 유지하다 10°C/min로 155°C까지 승온시킨 후 다시 20°C/min으로 240°C까지 도달 후 5.5분 정지 후 10°C/min로 310°C까지 승온시킨 후 25분간 정지시켜 분석하였다.

2.3. 미생물활성도

유류오염 갯벌의 처리방법에 따른 유류분해정도의 간접적인 지시인자로서 인의 무기화 정도를 나타내는 phosphatase와 유기탄소의 분해정도를 나타내는 β-glucosidase의 활성도를 측정하였다. 토양 1 g을 각각 50 mL의 삼각 플라스크에 취하고 phosphatase는 toluene 0.2 mL, MUB원충용액(pH 6.5) 4 mL와 PNP substrate용액 1 mL를, β-glucosidase는 toluene 0.25 mL, pH 6.0의 MUB 원충용액 4 mL와 PNG용액 1 mL를 각각 가한 후 37°C의 배양기에서 1시간 배양하였다. 이 후에 Phosphatase는 0.5 M CaCl₂용액 1 mL와 0.5 M NaOH용액 4 mL를, β-glucosidase는 CaCl₂용액 1 mL와 pH 12의 THAM원충용액 4 mL를 가한 후 발생한 토양현탁액을 각각 여과지(Whatman 42)로 여과한 후 400 nm에서 분광광도계로 측정하였다(Tabatabai, 1982).

Table 1. Physicochemical properties of tidal flat soil used in the experiment

Properties	pH	OM (%)	TN (mg/kg)	TP (mg/kg)	Water Content (%)	Sand (%)	Mud (%)
Values	7.86 ± 0.24	2.15 ± 0.05	292.69 ± 30.60	158.82 ± 6.15	25.47 ± 1.37	36.1	63.9

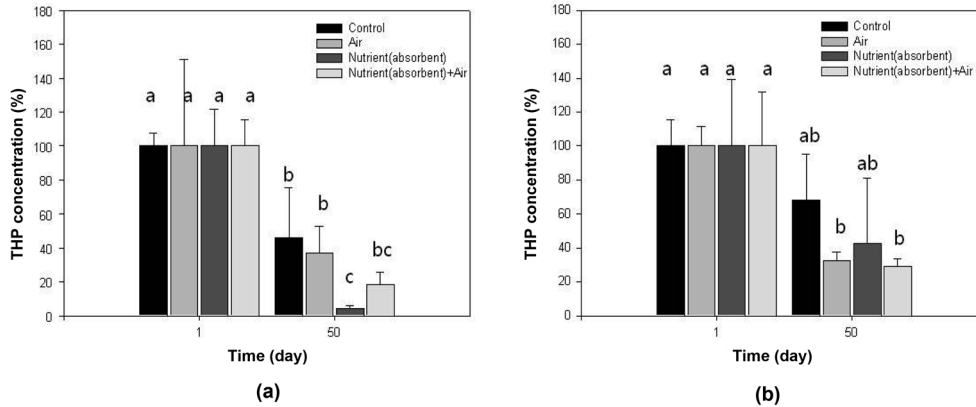


Fig. 2. Change of TPHs concentration with time at crude oil contaminated tidal flat (a) concentration level 1 (b) concentration level 2.

2.4. 토양 특성

실험에 사용된 갯벌 토양의 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 pH, 함수율, 유기물함량, 총질소 및 총인의 농도와 갯벌 토양의 입도를 측정하였다. 갯벌 토양의 입도는 피펫법을 이용하여 측정하였으며(해양수산부, 2005b), 토양의 pH는 토양시료를 증류수와 1 : 5(w/v)로 혼합하여 1시간 방치한 뒤 pH electrometer (Istek, Korea)를 이용하여 측정하였다(환경부, 2002). 함수율은 건조기를 사용하여 퇴적물을 110°C에서 항량이 될 때까지 건조한 후 측정하였으며, 유기물함량은 전기로에서 550°C로 2시간 동안 강열시킨 후 데시케이터 안에서 방냉시켜 강열 전후의 무게차로 유기물함량을 측정하는 강열감량(Ignition loss)을 이용하였다 (해양수산부, 2005b). 총질소의 농도는 풍건한 갯벌 토양 5g을 킬달플라스크에 넣고 황산염혼합분말과 황산을 가하여 증류 후 적정하는 방법으로 kjeldahl 증류장치(Buchi K-434, Switzerland)를 이용하여 시료 내 질소의 함량을 측정하였다. 유효인산의 농도는 풍건토 0.5g을 550°C로 12시간 강열 후 1N 염산을 넣고 증류수 60mL로 여과시킨 후 5N 염산과 5N 수산화나트륨으로 pH 5로 조절한 후 지시약을 넣어 발색시킨 후 720nm 파장에서 분광광도계(Shimadzu UV-1700, Japan)로 측정하였다. Table 1은 실험에 사용한 갯벌의 물리화학적 특성을 나타낸다.

2.5. 통계분석

본 연구에서 적용한 처리방법에 따른 유류농도, 미생물

활성도 및 갯벌토양의 물리화학적 특성의 차이를 SAS(SAS Institute Inc. USA)을 이용하여 일원분산분석법(one way ANOVA)으로 분석하였다. 유류농도와 미생물활성도는 1% 유의수준에서 갯벌토양의 물리화학적 특성의 차이는 5% 유의수준에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 갯벌의 유류농도 변화

Fig. 2는 50일 경과 후에 잔존 TPHs 비율을 나타낸다. 농도 1에서는 초기오염 농도와 비교하여 50일 경과 후 대조구(A)에서 46.32 ± 29.37%, 공기유입구(B)에서 36.96 ± 15.91%, 유기흡착제 처리구(C)에서 4.46 ± 1.47%, 공기유입과 유기흡착제 동시 처리구(D)에서 18.19 ± 7.70%만이 검출되어 오염 초기에 비해 모든 처리구에서 TPHs의 농도 감소가 있었으며(p < 0.0001), 특히 유기흡착제 단독 처리구(C)에서 가장 유류의 제거가 많이 일어난 것으로 나타났다(Fig. 2a). 농도 2에서는 50일 경과 후 대조구(A)에서 68.25 ± 26.85%, 공기유입구(B)에서 32.76 ± 4.82%, 유기흡착제 처리구(C)에서 42.62 ± 38.53%, 공기유입과 유기흡착제 동시 처리구(D)에서 29.30 ± 4.39%가 잔존하는 것으로 나타나 농도 1보다 유류 분해율이 감소한 것으로 나타났다(Fig. 2b). 또한 초기 농도에 비하여 처리구 B와 처리구 D에서만 뚜렷한 TPHs의 농도 감소를 나타내었다(p < 0.0054). 이는 유류 농도가 낮을 경우(< 500 ppm)에는 본 연구에서 사용한 유기흡착제와 같은 영양물

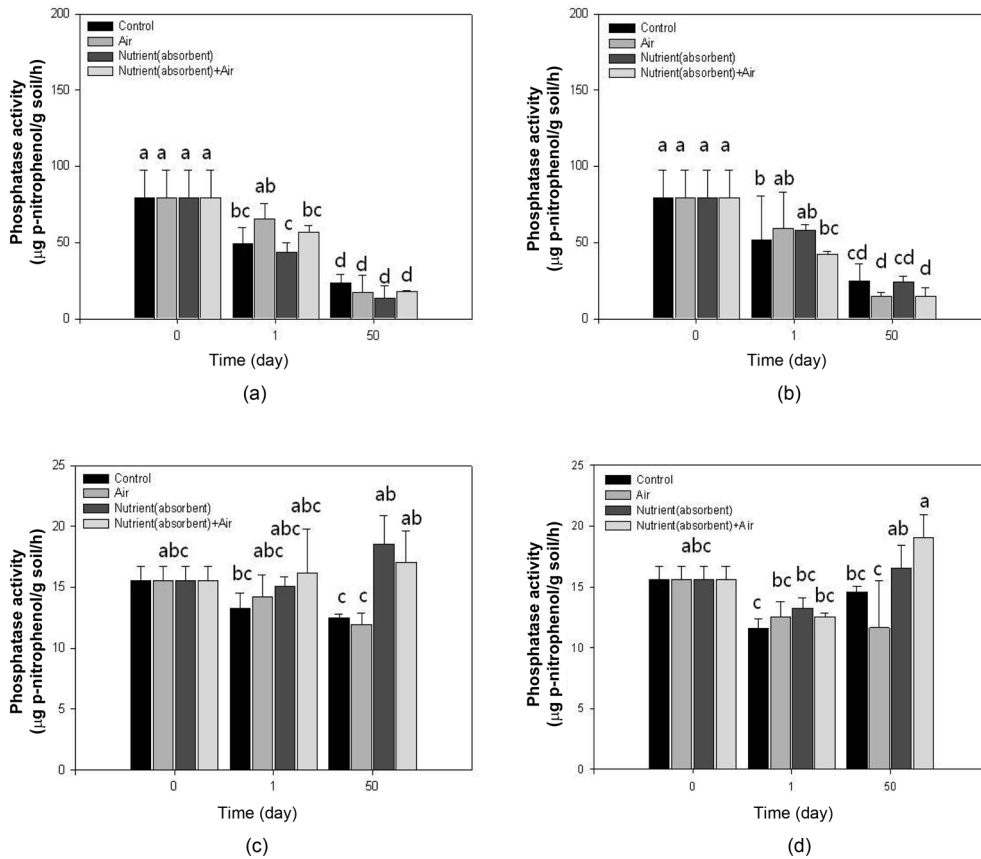


Fig. 3. Change of microbial activities at crude oil contaminated tidal flat (a) phosphatase activity at concentration level 1, (b) phosphatase activity at concentration level 2, (c) *B*-glucosidase activity at concentration level 1, (d) *B*-glucosidase activity at concentration level 2.

질을 도입함으로써 갯벌에서의 유류분해를 증진할 수 있지만 농도가 증가하면 (> 500 ppm), 공기를 유입하는 것이 제거 효율을 높인데 효과적일 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다.

3.2. 미생물활성도 특성

오염 후 갯벌의 phosphatase activity와 *B*-glucosidase activity의 변화는 서로 다른 양상을 보여주었는데 유기인의 분해와 관련된 phosphatase activity의 경우 두 오염 농도 수준에서 모두 감소하였는데($p < 0.0001$), 50일 경과 후 가장 낮은 활성도를 나타내었다(Fig. 3a). 시간에 따라 모든 처리구에서 phosphatase activity가 감소하였지만 50일 경과 후의 활성도를 비교한 결과 처리구간의 차이를 보이지 않았다(Figs. 3a, b). 이는 유류오염으로 인하여 인의 무기화에 관련된 미생물의 활성도는 처리방법에 따른 영향보다는 유류오염에 의한 영향을 주로 받고 있음을 나타낸다. 유기탄소의 분해와 관련된 *B*-glucosidase activity는 유류 오염 후 활성도가 감소하였던 phosphatase

activity와는 다르게 오염 후 두 농도에서 모두 유사한 활성도 수준을 나타내었다. 또한 처리구간의 차이가 없었던 phosphatase activity와는 달리 50일 경과 후에 처리구간의 활성도 차이를 나타내었다(Figs. 3c, d). 농도 1에서는 처리구 C와 D에서 처리구 A와 B보다 *B*-glucosidase activity가 높게 나타나 유기흡착제를 처리한 구에서 유기탄소의 분해가 많이 일어나고 있음을 보여주었다. 또한 농도 2에서도 처리구 D에서 가장 높은 활성도가 나타나 농도가 높은 경우에는 공기유입과 유기흡착제를 함께 적용하는 것이 유기탄소의 분해에 효과가 있는 것으로 판단된다 ($p < 0.0006$).

3.3. 갯벌토양 특성 변화

실험기간 동안에 습지토양의 특성 변화를 Table 2에 나타내었다. 갯벌 토양 내 총질소 농도는 실험초기에 농도 1에서 유기흡착제 처리구인 처리구 C와 D에서 증가하였지만 50일 경과 후 공기유입구를 제외하고는 처리구간의 차이가 거의 나타나지 않았다. 농도 2에서는 처리구간의

Table 2. Change of physicochemical properties of experimental tidal flat soils

Properties	Treatment day	Concentration level 1 (< 500 ppm)				Concentration level 2 (> 500 ppm)			
		Control	Air	Absorbent	Air+Abs	Control	Air	Absorbent	Air+Abs
TN (mg/kg)	0	292.7±30.6 ^{cd}	292.7±30.6 ^{cd}	292.7±30.6 ^{cd}	292.7±30.6 ^{cd}	292.7±30.6 ^{abc}	292.7±30.6 ^{abc}	292.7±30.6 ^{abc}	292.7±30.6 ^{abc}
	1	287.8±26.2 ^{cd}	283.4±30.8 ^{cd}	339.4±18.4 ^{ab}	365.3±35.7 ^a	318.3±83.1 ^{abc}	249.4±19.0 ^f	323.1±21.5 ^{abc}	269.7±59.6 ^{bc}
	50	258.9±16.3 ^{de}	228.5±11.5 ^e	302.8±12.4 ^{bcd}	314.9±20.2 ^{bc}	287.7±38.5 ^{abc}	251.5±35.2 ^e	339.5±20.2 ^{ab}	364.2±10.9 ^a
TP (mg/kg)	0	158.8±6.1 ^a	158.8±6.1 ^a	158.8±6.1 ^a	158.8±6.1 ^a	158.8±6.1 ^a	158.8±6.1 ^a	158.8±6.1 ^a	158.8±6.1 ^a
	1	98.1±10.7 ^{bc}	106.9±4.0 ^{bc}	90.5±11.2 ^{bc}	118.4±48.7 ^b	67.9±31.7 ^{bc}	78.0±28.1 ^{bc}	87.5±13.7 ^{bc}	98.4±6.7 ^b
	50	42.2±25.5 ^{cd}	75.8±15.5 ^d	42.5±7.6 ^d	46.3±27.9 ^d	65.1±13.3 ^{bc}	69.6±17.2 ^{bc}	61.8±13.6 ^c	69.8±2.6 ^{bc}
Water Content (%)	0	25.4±1.4 ^{ab}	25.4±1.4 ^{ab}	25.4±1.4 ^{ab}	25.4±1.4 ^{ab}	25.4±1.4 ^d	25.4±1.4 ^d	25.4±1.4 ^d	25.4±1.4 ^d
	1	28.5±1.8 ^a	27.1±1.7 ^{ab}	26.0±1.8 ^{ab}	24.3±1.2 ^{ab}	24.3±1.2 ^{abc}	25.9±1.6 ^{abc}	26.0±2.1 ^{ab}	26.0±1.2 ^a
	50	32.0±0.7 ^b	31.8±3.7 ^{ab}	35.4±1.8 ^{ab}	36.2±1.5 ^{ab}	31.1±1.2 ^{abcd}	29.3±7.4 ^{abcd}	30.1±1.7 ^{bcd}	30.8±2.3 ^{cd}
pH	0	7.86±0.24 ^c	7.86±0.24 ^c	7.86±0.24 ^c	7.86±0.24 ^c	7.86±0.24 ^b	7.86±0.24 ^b	7.86±0.24 ^b	7.86±0.24 ^b
	1	8.71±0.09 ^a	8.55±0.55 ^a	8.13±0.17 ^{abc}	8.46±0.21 ^{ab}	8.25±0.63 ^{ab}	8.24±0.12 ^{ab}	8.00±0.22 ^{ab}	7.95±0.05 ^{ab}
	50	8.29±0.28 ^{abc}	8.64±0.16 ^a	8.26±0.41 ^{abc}	7.92±0.25 ^{bc}	8.49±0.36 ^{ab}	8.77±0.17 ^a	8.19±0.42 ^{ab}	7.91±0.20 ^b

총질소의 농도차이는 없었다. 반면에 갯벌 토양의 총인 농도는 모든 처리구에서 감소하였는데 농도 1에서는 초기 총인 농도의 27-48%, 농도 2에서는 초기 총인 농도의 39-44% 수준으로 나타났다. 농도 1에서 토양 인의 감소가 더 크게 나타났는데 이는 실험기간 동안에 감소한 phosphatase activity 실험 결과와도 연관이 있는 것으로 보여지며, 본 실험 조건에서 갯벌토양의 유류오염 정화에서 인이 쉽게 부족해 질수 있음을 보여주었다. 갯벌 토양의 함수율은 농도 1에서는 시간과 처리방법에 따른 차이가 없었으며(p = 0.243), 농도 2에서 오염직후 다소 증가하였으나 50일 이후에는 처리구간의 차이가 없었다. 갯벌 토양의 pH는 7.86에서 8.49로 중성이었으며 농도 1과 농도 2에서는 대조구(A)와 공기유입구(B)에서는 다소 증가하였으나 유기흡착제를 도입한 처리구(C와 D)에서는 초기 pH와 차이가 나타나지 않았다. 이는 유기흡착제가 유류오염 갯벌에서 정화과정 중에 pH의 변화를 완화시키는 것으로 조사되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 자연정화 기작을 활용하여 갯벌 하부에 존재하는 유류를 정화하기 위하여 오염갯벌에 공기유입에 의한 유류 분해효과를 평가하였다. 아울러 이탄 성분의 유기 흡착제를 저농도로 적용하여 흡착제 회수 후에도 잔존할 수 있는 유기흡착제가 생물학적정화에 미치는 효과를 평가하였다. 실험은 이탄산 중질유를 사용하여 토양환경 보전법상 1지역 토양오염유려 기준인 500 ppm 이하인 농

도 1(378.18 ± 136.25 ppm)과 500 ppm보다 높은 농도 2(783.26 ± 185.88 ppm)의 두 농도수준으로 갯벌을 인위적으로 오염하여 수행하였다.

갯벌의 유류는 초기 농도에 비하여 농도 1에서는 유기흡착제 단독 처리구에서 유류제거율이 가장 높게 나타났으나 농도 2에서는 처리구 B와 처리구 D에서만 뚜렷한 TPHs의 농도 감소를 나타내었다. 따라서 유류 농도가 낮을 경우(< 500 ppm)에는 본 연구에서 사용한 유기흡착제와 같은 영양물질을 도입함으로써 갯벌에서의 유류분해를 증진시킬 수 있지만 농도가 증가하면(> 500 ppm) 공기를 함께 유입하는 것이 제거 효율을 높이는데 효과적일 수 있음을 보여주었다. 오염 후 갯벌의 phosphatase activity와 B-glucosidase activity의 변화는 서로 다른 양상을 보여주었는데 phosphatase activity의 경우 두 오염 농도 수준에서 모두 감소하였지만 처리구간의 차이는 나타나지 않았으며 B-glucosidase activity는 두 농도 수준에서 모두 유사한 활성화 수준을 나타내었지만 농도 1에서는 처리구 C와 D에서 농도 2에서도 처리구 D에서 높은 활성도가 나타나 처리방법에 따른 차이를 보여주었으며, 특히 농도가 높을 경우 공기유입과 유기흡착제를 함께 적용하는 것이 유기탄소의 분해에 효과 적임을 보여주었다. 갯벌 토양의 총인 농도는 두 농도 수준에서 모두 감소하였는데 본 실험 조건에서 갯벌토양의 유류오염 정화에서 인이 쉽게 부족해 질수 있음을 보여주었다. 갯벌 토양의 pH는 중성이었으며 처리구A와 B에서 다소 증가하였으나 유기흡착제를 도입한 처리구 C와 D에서는 초기 pH와 비교할 때 차이를 보이지 않아 유기흡착제가 유류오염 갯벌에서

정화과정 중에 pH의 변화를 완충 시키는 것으로 조사되었다.

본 연구 결과 유류오염이 심한 갯벌 지역의 정화에 유기흡착제와 공기유입을 함께 적용하는 것이 효과적일 수 있으며, 실제 유류제거 작업 후 현장에 남아 있는 유기흡착제의 경우 저농도의 유류오염의 정화에는 긍정적인 역할을 할 수 있음을 보여주었다.

사 사

본 연구는 2009년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(KRF-2009-0075072). 시료의 분석에 도움을 준 이자연과 김창수에게 감사드립니다”

참 고 문 헌

- 국토해양부, 2009, 허베이 스프리트 유류오염사고 해양오염영향 조사 및 생태계복원연구 최종보고서.
- 김상진, 2008, 허베이 스프리트호 유류오염사고, 대한환경공학 회지, **30**(2), 146-152.
- 성기준, 이석모, 2008, 유류오염지역의 생태복원, 대한환경공학 회지, **30**(2), 121-127.
- 정정조, 2008, 유출된 기름의 해상 및 해안에서의 거동 및 방제 기술, 대한환경공학회지, **30**(2), 136-145.
- 해양수산부, 2005a, 유류오염 환경재해 평가기술 개발.
- 해양수산부, 2005b, 해양환경공정시험방법.
- 환경부, 2002, 토양오염공정시험방법.
- Aitken, C., Jones, D.M., and Larter, S.R., 2004, Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs, *Nature*, **431**(16), 291-294.
- Atlas, R.M., 1995, Bioremediation of petroleum pollutants, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 317-327.
- Choi, H. and Cloud, R.M., 1992, Natural sorbents in oil spill cleanup, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(4), 772-776.
- Cormack, D., 1999, Response to marine oil pollution-review and assessment, Kluwer Academic Publishers, AA Dordrecht, Netherlands.
- Dean, T.A., Stekoll, M.S., Jewett, S.C., Smith, R.O., and Hose, J.E., 1998, Eelgrass (*Zostera marina* L.) in Prince William Sound, Alaska: effects of the Exxon Valdez oil spill, *Marine Pollution Bulletin*, **36**(3), 201-210.
- Ghannam, M.T. and Chaalal, O., 2003, Oil spill cleanup using vacuum technique, *Fuel*, **82**, 789-797.
- IPICEA, Biological impacts of oil pollution: sedimentary shores, 1999, International Petroleum Industry Environmental Conservation Association, London, UK.
- Kingston, P.F., 2002, Long-term environmental impact of oil spills, *Spill Science & Technology Bulletin*, **7**(1-2), 53-61.
- Lee, K., Stoffyn-Egli, P. Tremblay, G., Owens, E.H., Sergy, G.A., Guenette, C.A., and Prince, R.C., 2003, Oil-mineral aggregate formation on oiled beaches: natural attenuation and sediment relocation, *Spill Science & Technology Bulletin*, **8**(3), 285-296.
- Lee, R. and Page, D., 1997, Petroleum hydrocarbons and their effects in subtidal regions after major oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, **34**, 928-40.
- Lindstrom, J.E., Prince, R.C., Clark, J.C., grossman, M.J., Yeager, Th. R., Braddock, J.F., and Brown, E.J., 1991, Microbial population and hydrocarbon biodegradation potentials in fertilized shoreline sediments affected by the T/V Exxon Valdez oil spill, *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**(9), 2514-2522.
- Maki, H., Hirayama, N. Hiwatari, T., Kohata, K. Uchiyama, H., Watanabe, M., Yamasaki, F., Furuki, M., 2003, Crude oil bioremediation field experiment in the sea of Japan, *Marine Pollution Bulletin*, **47**, 74-77.
- Mazmdouh, T.G. and Chaalal, O., 2003, Oil spill cleanup using vacuum technique, *Fuel*, **82**(7), 789-797.
- National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA), 1992, Shoreline countermeasures manual.
- National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA), 2003, How to clean a beach, *Nature*, **422**(3), 464-466.
- Owens, E.H., Sergy, G.A., Guenette, C.C., Prince, R.C., and Lee, K., 2003, The reduction of stranded oil by in situ shoreline treatment options, *Spill Science & Technology Bulletin*, **8**(3), 257-272.
- Sergy, G.A., Guenette, C.C., Owens, E.H., Prince, R.C., and Lee, K., 2003, In-site treatment of oiled sediment shorelines, *Spill Science & Technology Bulletin*, **8**(3), 237-244.
- Southward, A.J. and Southward, E.C. 1978, Recolonization of rocky shores in Cornwall after use of toxic dispersants to clean up the Torrey Canyon Spill, *J. Fisheries Research Board of Canada*, **35**, 682-706.
- Tabatabai, M.A., 1982, Soil enzymes. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbial Properties 2*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 903-947, Thornton, F.C., Valante, R.J., 1996, Soil emissions of nitric oxide and nitrous oxide.
- Venosa, A.D., Suidan, M.T., Wrenn, M.T., Strohmeier, K.L., Haines, J.R., Eberhart, B.L., King, D., and Holder, E., 1996, Bioremediation of an experimental oil spill on the shoreline of Delaware bay, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1764-1775.