한국토양비료학회지 44권 3호
Korean J. Soil Sci. Fert. Vol. 44, No. 3, 415-424 (2011)

보문

소결다공체를 적용한 Closed Type 모사바이오파일시스템의 TPH 분해 특성

정현규 · 최상일 · 김상국 · 김혜진[1] · 김유범*

광운대학교 환경공학과, [1]충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과

Characteristics of TPH Decomposition in a Close-typed Simulated Biopile System Amended with a Sintered Porous Media

Hyun Gyu Jung, Sang Il Choi, Hye Jin Kim[1], Sang Kook Kim, and Yu Beom Kim*

Department of Environmental Engineering Kwangwoon University

[1]Department Bioenvironmental Chem. College of Agriculture and Life Sci. Chungnam National University

This research was conducted to verified the effectiveness of a sintered porous media coated with organic matter as nutrient source and microorganisms as decomposer effective in TPH decomposition for a closed-typed biopole system. The organic matter content in the sintered porous media which was developed with bentonite increased with increasing dilution ratio of pig slurry and the sintered porous media as well as decrease in the particle size of sintered porous media. The decomposition rate of TPH was significantly increased with increasing aeration than that under atmospheric condition. Also the sintered porous media containing organic matter and microorganisms proved that the decomposition was enhanced with addition of nutrients sources in addition to aeration periodically.

Key words: Sintrering porous media, Biopile, TPH, Decomposition mechanism

서 언

토양 및 지하수의 오염원은 오염물질별, 오염형태별로 종류가 많지만 주요 토양오염원 중 유기물, 농약, 유류 등과 같은 유기성 유해물질은 토양 내에 존재하는 미생물이나 화학적 과정을 거쳐 분해되고 분해된 일부 부산물은 대기 중으로 휘발된다. 그리고 토양지표면 가까이에 위치한 유기물은 광분해 되며 한편 무기성분인 염류 (Salts)와 중금속 성분인 카드뮴 (Cd), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 납 (Pb), 비소 (As) 등은 일단 토양에 유입이 되면 전하를 띠고 있는 토양입자와 정전기반응 (Electrostatic attraction)을 통해 불용화 되어 인위적으로 제거시키지 않는 한 토양에 반영구적으로 잔류하게 된다.

현재 오염 토양 복원에 적용되고 있는 복원기술은 고가의 복원비용 및 2차 오염, 많게는 수년의 복원기간이 필요하다는 단점으로 지니고 있다 (김 등, 2007). 따라서 이전의 굴착, 분해, 펌프 및 처리 (Pump and Treat)에 국한되 있던 복원기술이 지속가능한 개발측면에서 지하수·토양복원기술개발은 저비용의 효율적인 처리가 가능한 기술 중심으로 2차 오염을 줄이고, 오염물질의 노출을 줄이기 위한 오염된 토양과 지하수 복원기술은 현재 in-situ 기술 위주로 개발되어지고 있다 (Virginia et al., 2006).

바이오파일 공법은 실제 규모의 공정으로 토양을 굴착한 뒤 토양 개질제와 혼합하여 처리 지역에 쌓는 방법으로, 용출수를 수집하는 시스템과 폭기 장치의 처리공정을 통하여 굴착된 토양의 석유계 오염 물질을 생분해를 이용하여 감소시키는 방법으로 수분, 열, 영양분, 산소, 그리고 pH가 생분해를 촉진시키기 위해 조절된다 (Vance, 1991; Van veen et al., 1997).

광물은 광물의 광물학적 제반성질이나 물성이 관련 산업에 응용되는 경우, 그리고 과거에는 이용되지 않거나 효용도가 낮았던 광물들이 관련 산업의 발달로 새로운 소재의 합성원료로 활용되는 경우가 있으며 이외 지각상에 극미량 존재하여 과거에는 그 효용성이 낮았던 희유 및 희토류 원소들을 함유하는 광물들이 최근의 첨단산업의 발달로 활용 되는 경우로 구분할 수 있다.

한편 다양한 종류의 산업광물이 환경 분야에 적용되고 있으나 토양 환경 분야에 대한 적용 범위가 매우 제한적

접수 : 2011. 5. 27 수리 : 2011. 6. 16
*연락저자 : Phone: +82234634616
E-mail: yemaek12g@naver.com

이고 활용에 대한 연구 또한 매우 미비하다. 그리고 자연친화적이면서 기존 광물자원 및 산업부산물에 기능성을 부가하여 경제적 가치를 높이거나 폐 광물자원 및 산업부산물을 이용함으로써 토양환경복원 시 제반비용을 절감할 수 있고 또한, 사전오염 예방과 오염물질 저감으로 환경부담비용을 절감할 수 있다 (홍 등, 2007). 특히 무기소재를 활용하여 기능성 다공체 형태의 무기질 환경소재를 개발하고 이를 이용하여 토양, 수질 및 대기환경 부문에서 오염물질을 제거한다면 환경 오염물질 사전예방과 사후처리라는 이중 효과를 얻을 수 있을 것으로 추정된다.

따라서 본 연구에서는 유류로 오염된 토양을 복원하는 기술인 바이오파일에 적용하기 위하여 국내에서 생산되는 천연광물자원을 활용하여 소결다공성소재를 개발하여 돈분슬러리 퇴비화과정을 통하여 미생물과 영양분이 담지된 소결다공체를 Closed-typed 바이오파일시스템에 적용하여 TPH 분해특성을 조사하여 오염토양의 복원 효율 증진과 복원 기간을 단축하는 과정을 구명하고자 하였다.

이론적 고찰 오염된 토양에 적용할 수 있는 토양환경 복원 소재의 기능은 오염물질의 종류에 따라 중금속과 무기화합물과 탄화수소화합물의 2가지로 크게 대별하며 처리방법은 처리 대상물질의 토양내 존재 위치에 따라 결정할 수 있다 (Bouchez et al., 2001). 일례로 토양입자표면에 흡착된 형태로 존재하는 중금속 이온은 먼저 토양입자로부터 치환 분리하여 지상으로 추출하여 제거해야 한다.

따라서 오염토양복원 효율 제소를 위하여 바일오파일 시스템에 적용하는 소결다공체의 성능설계 기준은 1) 미생물이 활성을 유지하기 위한 토양수내 용존 이온물질의 흡착을 증대하기 위한 양이온치환능 증대; 2) 소결다공체의 내재 공극 증대를 통한 유기물 담지에 의한 미생물 활성도 증대; 3) 적정 압경의 소결다공체 처리에 의한 Closed-typed 바이오파일시스템의 통기성, 수분함량과 수리전도도 개선을 위한 토양 물리성 개선으로 크게 구분할 수 있다. 따라서 상기 1, 2, 3의 조건을 충족시키기 위한 다공성 광물은 이온을 흡착하기 위한 표면전하력, 공극율 확대를 위한 내재 공극의 증대, 유속에 의한 마모저항력을 중심으로 이에 대한 성능 설계 평가 요인은 Table 1과 같다.

토양 내 유류 오염물질의 존재형태 일반적으로 대기 중에 존재하는 휘발 상태의 오염물질은 용존이나 흡착

Table 1. Evaluation of design factors for the practical biopile system on site.

Parameter Measured	Selection Criteria	Criterion Limits	
		If Above	If Below
TPH conc.	TPH < 50,000 mg kg^{-1} Low conc. recalcitrant compounds, such as PAHs, and PCBs	Dilute add a bulking agent	NA
TPH-degrading microorganism density	TPH degraders 1,000 CFU g^{-1} dry soil	NA	Verify proper nutrient ratios, H_2O content, and oxygen delivery; verify toxic metals < 2,500 mg kg^{-1}; microbial amendment
pH	pH = 6 to 9	Adjust with acidic compound	Adjust with basic compound, e.g., lime.
N content	C/N = 100:15		Add chemical fertilizer or a N- containing organic amendment
P content	C/P = 100:1		Add fertilizer
Moisture content	70% to 95% of field capacity	Allow soil to dry	Add water
Soil texture	Low clay or silt content (soil void volume 25%)		Shred soil; Add bulking agent.

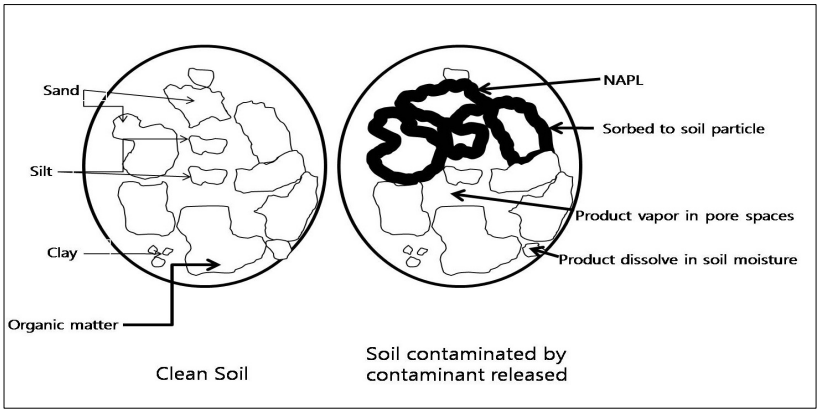

Fig. 1. Phase of contaminants present in clean and contaminated soil (Mills et al., 1999).

의 형태로 토양내로 유입되며 한편 토양내에 존재하는 오염물질은 용존 또는 휘발 확산 등의 기작에 의해 지하수로 이동해 간다. 한편 불포화대수층에 존재하는 NAPL과 같이 휘발 특성을 지닌 오염물질의 액상, 고상, 기상간의 물질 이동은 휘발에 의해 이동하며 지하수내 비수용성액상 (NAPL) 상태의 오염물질은 수용성 또는 토양에 흡착상태로 존재하나 토양에 흡착 되어있던 NAPL은 휘발성 상태의 물질로 전환되어 지하수내에 용존 되거나 불포화 상태의 토양으로 이동한다 (Heath et al., 1993; Lyman et al., 1990).

일반적으로 토양에 존재하는 유류토양오염물질은 토양입자 표면에 흡착, 토양 공극 내에 잔류상태의 비수용성 액체 (NAPL), 공극내에 존재하는 토양 공기 속의 증기, 토양공극수내에 용존 되어 있는 용존 화합물의 4가지 형태로 존재하며 NAPL은 토양입자와 접촉하면서 토양입자 표면을 덮거나 아니면 비연속 공극 안에 잡혀있게 된다. (Fig. 1). 다양한 형태의 NAPL은 물과 섞이지 아니하며 한편 거의 물에도 녹지 않는 특성을 가지고 있으며 NAPL의 토양 내 이동과 분산특성은 NAPL의 비중과 분해능, 투과성, 지하수위치, 공극 내 수분이동속도 등에 따라 분포특성이 달라진다.

토양복원 무기소재 공극을 가진 인공광물은 우선 재질에 따라 유기질과 무기질로 구분되며, 담체형상에 따라 구형, 큐빅형, 튜브형, 섬유형 또는 불규칙형으로 대별된다. 또한 기공율, 기공형태 및 기공크기에 따라 고다공형, 저다공형, 개기공형, 폐기공형, 매크로포어형, 마이크로포어형 등으로 구분된다. 이러한 다공체는 큰 유기분자의 흡착제 및 촉매로서 많은 연구가 진행되고 있으며 메조포어 분자체의 경우 수용액상에 녹인 다양한 소재 (TEOS, TMOS, Ludox, Carbosil, sodium silicate)의 실리카 음이온이 양이온 계면활성제의 액정 또는 교질 입자 (micelle) 외피에 결합하여 복합구조 (suplamolecular assembly)를 이루고, 수열 반응과정에서 실리카 원의 수화 및 축합 (hydrolysis/condensation의 sol-gel process)이 진행되어 대표적으로 층상 (lamella, MCM-50), 육각형 (hexagonal, MCM-41), 및 입방 (cubic, MCM-48)구조의 물질이 합성된다 (Freeman, 1989; Feenstra et al., 1991). 그러나 층상 물질은 세공 내부의 계면활성제를 제거하면 다공성 구조가 붕괴된다. 이러한 합성 원리를 근거로 하여 양이온, 음이온, 중성 계면활성제 및 block copolymer를 주형물질 (template)로 이용하여 무기 전구체의 선택과 합성 조건에 따라 다양한 금속 oxide, sulfide, phosphate, 및 metal의 무기물 메조포어 분자체 합성이 가능하다.

형태별 다공체의 특징을 살펴보면 최종제품의 5~10 mm 크기의 펠렛형 담체는 표면기공은 관찰되지 않으며 일반적인 물성은 기공율은 입자충전법의 경우 40% 내외나 고분자 스폰지법이나 포말법의 경우 큐빅형 다공체의 내부 기공의 크기는 약 300~500 ㎛이며 기공율은 80% 내외로 증가하였다 (Fig. 2). 그러나 물성 제어가 어렵고 일부 원료의 제한이 많으며 담체 설계기술 미약하다.

한편 지금까지 공극을 가진 다공체 소재광물의 제조는 중공극 이상의 인공광물에 한정되었으나 최근 제조기술의 발달로 이러한 미세공극 또는 중간공극광물개발은 현재 많이 행해지고 있으며 예로 Virginia Polytechnic의 Mark Davis (1989)는 Aluminophosphates (AlO_4 and PO_4 tetrahedra) 구조의 VPI-5라는 미세공극 광물을 개발하였다. 이와 같이 미세공극을 가진 인공광물의 구조는 기본 octahedral과 tetrahedral 구조의 연결로 구조 내에 원형상태의 공극이 존재하는 구조로 형성돼 있다 (Fig. 3).

바이오파일은 미생물에 의한 오염물질의 효율적인 분해

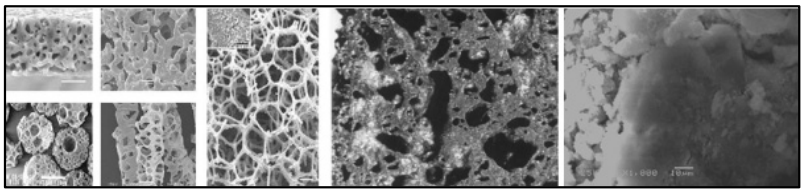

Fig. 2. ESEM micrographs of some prepared porous ceramics (left four pictures) and clacined clay media (right).

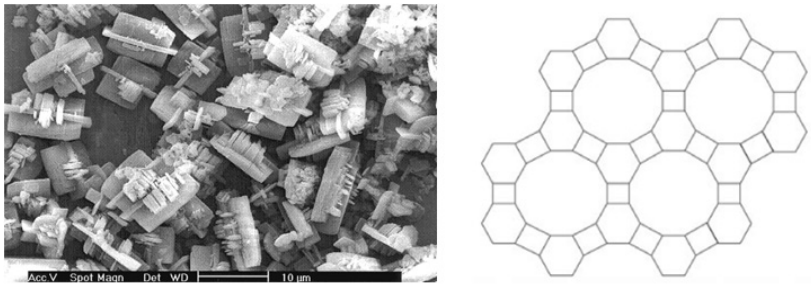

Fig. 3. ESEM picture of VPI-5 (Aluminophosphates, AlO_4 and PO_4 tetrahedra).

를 지속시키기 위해 적절하게 공기를 통기하여야 하며 미생물은 영양분의 전달, 신진대사, 세포구조를 유지하기 위해 수분이 필요하나 일반적으로 수분함량은 처리과정 동안 토양 포장용수량의 40~85%가 유지되어야한다 (U.S. EPA, 1995). 대사 (metabolic) 요인들 중에서도 산소가 가장 중요하기 때문에 효율적인 통기는 바이오파일의 성공을 위해 필수적이다. 토양에 존재하는 TPH를 처리효율을 증진시키기 위하여 우선 통기성을 제고하여야 한다. 그러므로 바이오파일을 통과하는 공기의 유량은 단지 제한 산소농도보다 높게 유지할 수 있도록 공급하여야 한다. 그러나 과량의 수분은 토양의 공극을 채우게 되고 토양의 투과성을 감소시켜 바이오파일의 공기공급을 어렵게 할 것이다. 수분은 토양 공극의 많은 부분을 채우고 있을 때 공기 투과율을 감소시켜 통기의 효과를 감소시키고 또한 파일로부터 영양분과 오염물질의 침출을 증가시키기 때문이다.

통기성을 증진시키기 위한 방법으로는 수평과 수직 2가지 형태의 통기체계를 평가하여 주어진 조건에 맞는 통기체계를 바이오파일에 적용하여야 한다. Biopile내 공기의 흐름은 Biopile 내 두 지점간의 공기압과 velocity potential에 차이를 가지고 환산할 수 있다 (Jung, 2011). 일반적인 토양내 공기흐름은 Kundu와 Cohen (2001)이 제시한 공식을 이용하여 구한다. 공기의 흐름을 환산은 Laplace의 공식을 사용한다.

$$2(p - p\infty) = \rho U2 (1 - 4\sin 2\theta)$$

$$\Phi(R, \upsilon) = Pvp, \text{ for } 0 < \upsilon < \pi$$

ρ air density (kg m^{-3})

p air pressure (Pa)

pvp air pressure in the vertical pipe (Pa)

p∞ ambient air pressure (Pa)

r radial coordinate (m)

R radius of the pile (m)

Rp radius of the pipe (m)

U wind speed (m s^{-1})

선별된 토양을 분해가 용이하도록 파쇄한 후 바이오파일시스템에 적재 후 적정 수분-미생물-영양원을 유지하면서 토양복원을 실시한다. 바이오파일을 활용하여 TPH로 토양을 복원 시 복원의 효율성을 단계별로 검정하고자 할 때는 Fig. 4와 같은 순서로 평가를 실시한다. 이러한 평가단계에서 평가할 항목은 미생물 개체수, 토양산도, 통기성 (산소공급율), 수분함량과 토양온도 그리고 양분처리 비율 (C:N:P의 처리비율)에 평가를 실시한다. 이 평가 실시 시 처리 단계나 정도에 따라 시간별 처리 효율을 검정한다.

재료 및 방법

소결다공체 제조 소재광물의 특성과 처리에 따른 변화를 기준하여 CEC와 내재공극을 기준하여 벤토나이트와 지오라이트를 공극 형성소재로, 퍼라이트와 질석은 증량제로 사용하였다. 조사 방법은 공극형성소재인 벤토나이트와

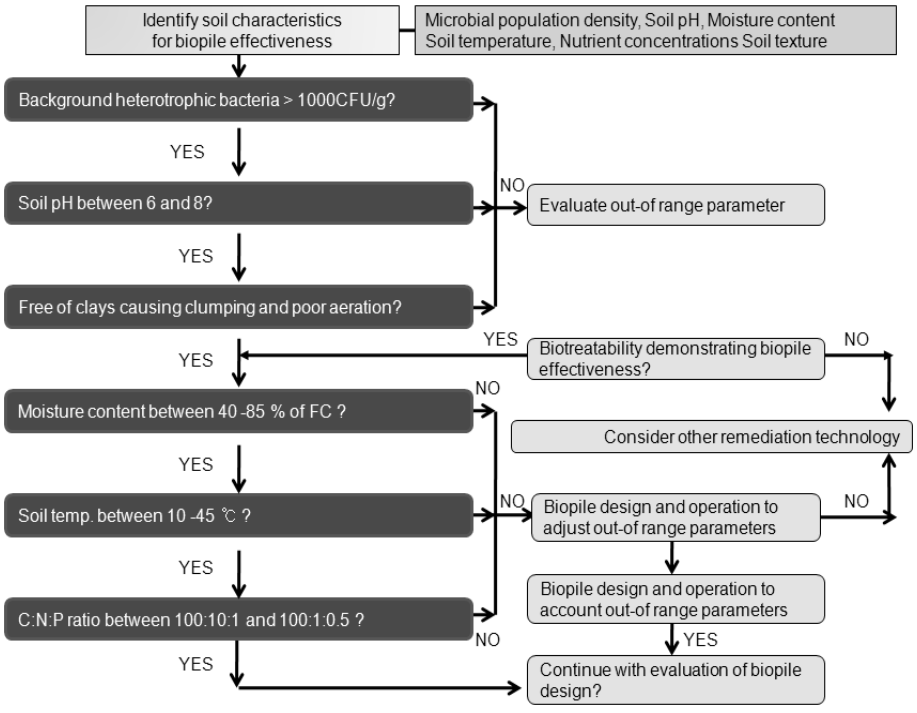

Fig. 4. Flow chart of evaluation of biopile effectiveness process.

Table 2. Mixing conditions to develop macroporous media.

Sample	Mixing minerals and mixing rates (%, wt wt^{-1})							
	Bentonite	Zeolite	Perlite	Vermiculite	Total	Stone	CaO	Al-powder
I	25	25	25	25	100	5	1.5	0.15
II	50	25	25	0	100	5	1.5	0.15
III	75	25	0	0	100	5	1.5	0.15

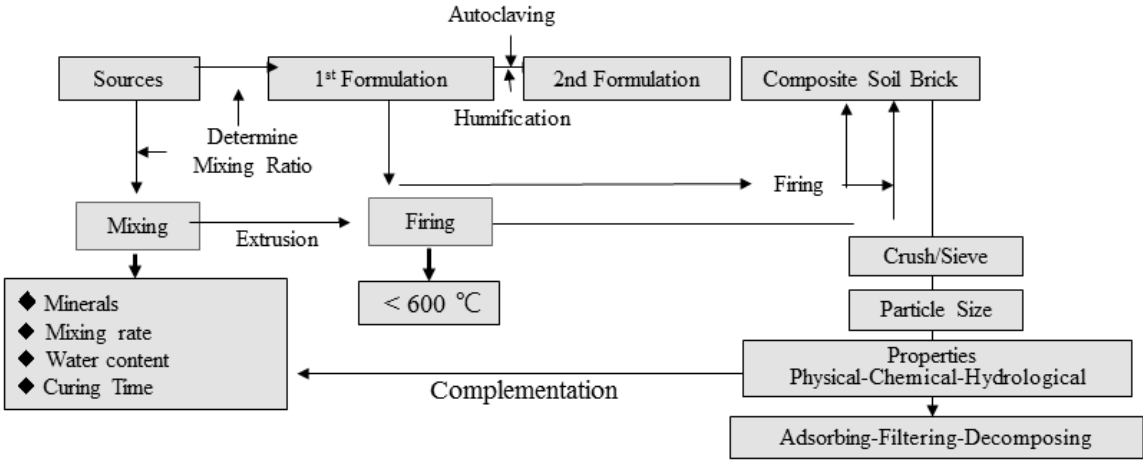

Fig. 5. Schematic procedure to develop the functional media for soil environment.

지오라이트 100%와 그리고 Table 2 조건에 기준하여 각각의 배합조건에 따라 CaO와 Al powder는 발포제, 그리고 silica는 용융연결제로 동일 비율로 사용하였다. 적정 기포 형성은 첨가소재를 혼합 소재에 첨가하여 조사한 결과 최대 첨가량은 무게비로 전체 시료의 0.15% 정도이며 상기 소재를 이용하여 소결다공체를 제조하는데 적용한 소재 혼합 비율은 아래와 같다.

그리고 각각의 선정된 소재를 혼합 후 중량수분함량을 20% (wt/wt)로 조절한 후 교반기 (코아테크, 한국)에서 30분간 교반 후 120분 양생한 소재를 회화로 (Lava™ Furnace 200, 미국)에서 600℃와 850℃에서 180분 정도 소결하여 소결된 소재를 냉각 후 Wiley Mill (Thomas Scientific, USA)로 분쇄한 다음 입경이 3.75 mm 이하인 입자를 대상으로 물리성과 pH, CEC 등의 화학성을 조사하였다.

소결다공체에 유기물과 미생물 담지 소결다공체에 유기물을 담지하기 위하여 분쇄 분리된 소결다공체 (Fig. 4)를 3가지 크기의 입경으로 분리 (0.3~1.4 mm, 2: 1.18~3.35 mm, 3: 3.35~4.75 mm)한 돈사 농장에서 발생한 돈분슬러리를 채취하여 소결다공체와 돈분슬러리의 혼합비율을 중량비로 1:1, 1:3, 1:5로 조절한 다음 실온에서 교반기를 이용하여 1, 2, 3, 5, 7, 10, 20일 동안 교반을 실시하면서 유기물을 담지하였다. 유기물이 담지된 3가지 크기의 입경의 소결다공체에 미생물을 담지하기 위하여 H-plus Echo사 유류분해 미생물을 사용하였으며 영양원으로 Glucose (Carbon source), NH_4NO_3 (Nitrogen source), K_2SO_4 (sulfur source). KH_2PO_4 (phosphorus source)를 사용했다. 또, C : N : S : P =100 : 10 : 1 : 1의 비율로 영양원을 혼합하여 처리하고 C원소를 기준으로 하여 세 가지 농도로 나누어 각각 처리하였다. C원소의 농도는 10,000 ppm, 20,000 ppm으로 했다.

유기물과 미생물이 담지된 소결다공체에 의한 TPH 분해 특성 토양 (사질양토)에 증류수를 이용하여 중량비로 25% 수분을 처리를 한 후에 diesel을 고르게 분무하여 유류오염토양으로 사용했다. 이 유류오염 토양에 미생물이 처리된 소결다공체를 중량비로 0%, 10%, 20%, 30%, 40%가 혼합한 다음 아크릴토주 (직경 150 mm, 높이 40 cm)에 토양을 30 cm까지 채운 다음 유기물 담지 소결다공체와 유류분해미생물에 의한 TPH 분해율을 영양원 처리구와 무처리구로 나누어 조사하였다. 영양원 처리구는 diesel을 C원소의 영양원으로 보고 C : N : S : P =100 : 10 : 1 : 1이 되도록 NH_4NO_3 (Nitrogen source), K_2SO_4 (sulfur source). KH_2PO_4 (phosphorus source)을 처리하였고 diesel은 C원소가 50000 ppm이 되도록 sandy loam 토양을 오염시켰다. 공기는 토주중앙부에 있는 기공관을 통해 이틀에 한번 씩 유량 40 mL/min의 펌프로 5~7분 동안 주입해주었다. 토주내의 토양시료를 0, 2, 3, 5, 7, 11, 12, 36일차에 채취하여 TPH와 생균수 (NA배지)를 측정했다. 3일차 째 TPH 시료 채취와 생균수 시료 채취 후에 5%의 수분에 영양원을 녹여 모든 칼럼에 처리했다.

석유계총탄화수소 분석 시료채취일별로 채취된 토양 시료 10~25 g을 비이커에 넣고 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣어 잘 흔들어 섞은 다음, 원통형 추출용기에 넣은 다음 2개 정도의 비등석을 넣은 500 ml 둥근바닥플라스크에 디클로로메탄 300 ml를 넣고 시간당 4~6 싸이클을 유지하면서 18~24시간 동안 추출한 후 방냉하였다. 추출액을 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10 g을 충전시킨 분리관을 통과시켜 탈수 후 유출액을 회전증발농축기로 2 ml가 될 때까지 농축하였다. 검정곡선은 노말알칸표준원액 (C8~C40)을 디클로로메탄에 녹여 각각의 노말알칸의 농도가 10~200 mg L^{-1}이 되도록 단계적으로 조제하여 표준액으로 하여 석유계총탄화수소의 양과 피크의 총면적과의 관계선을 작성하였다. 검정곡선의 작성은 C8~C40사이의 피크를 대상으로 모든 피크의 면적을 합산한 값으로 하였다. 시료용액 일정량 (2 uL)을 미량주사기로 기체크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 기록하였고, 노말알칸 표준액 (C8~C40)의 머무름시간에 해당하는 피크의 범위를 구분하고, 모든 피크의 면적을 합산하여 다음식에 대입하여 석유계총탄화수소의 농도를 계산하였다.

$$\text{석유계총탄화수소의 농도 (mg kg}^{-1}) = As \times Vf \times D / Wd \times Vi \quad (1)$$

As : 검정곡선에서 얻어진 석유계총탄화수소의 양 (ng)
Vf : 최종액량 (mL)
D : 희석배수
Wd : 수분 보정한 토양 시료의 건조 중량 (g)
Vi : 검액의 주입량 (uL)

결과 및 고찰

소결다공체의 결정학적 특성을 조사하기 위하여 X-선 회절분석한 결과는 Fig. 7과 같았다. 소결다공체에는 quartz, mullite 및 feldspsrs가 주요 결정상으로 존재하였다. Quartz는 4.26, 3.35, 2.29 및 2.13 Å, mullite는 5.39, 2.70, 2.55 및 2.21 Å의 d-space에서 peak가 나타났다. 일반적으로 quartz는 규산염광물 중에서도 매우 안정한 것으로 알려져 있으며, mullite는 aluminium을 함유하고 있는 대표적인 결정광물로서 고온 및 고알칼리 하에서도 안정한 물질이

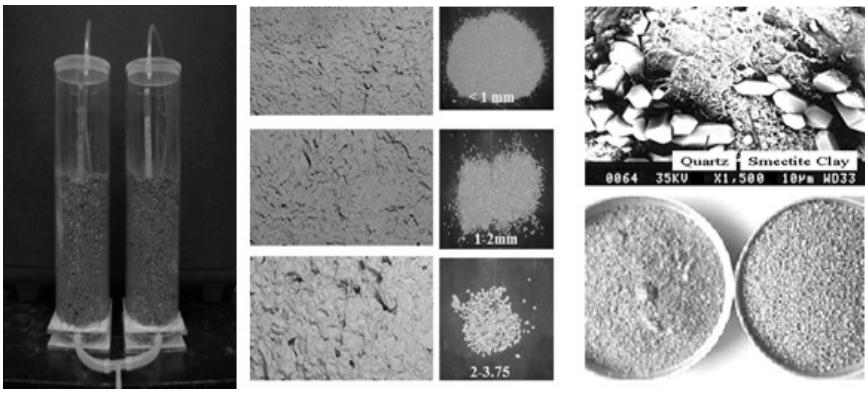

Fig. 6. Picture of an acryl column packed with sandy loam soils contaminated by diesel (Left) and the sintered porous media and its relevant mineral sources for TPH decomposition rate.

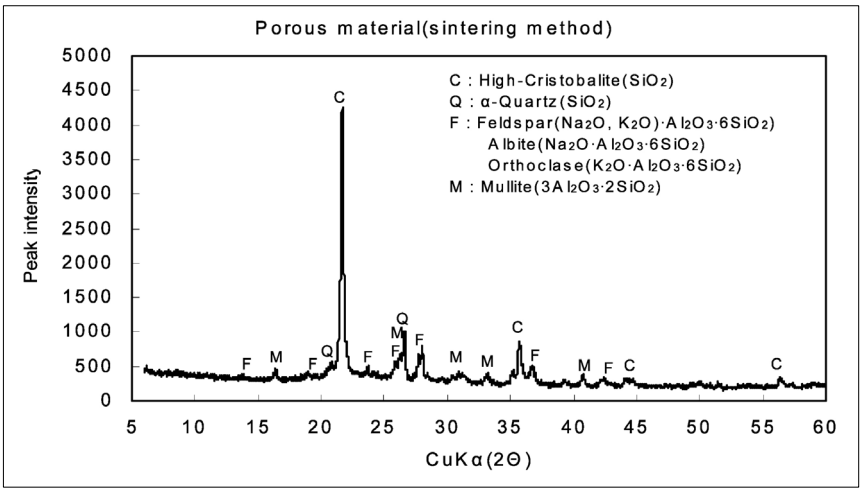

Fig. 7. XRD pattern of porous material by sintering method.

다. 그리고 feldspar의 peak가 4.08 및 3.20 Å에서 확인되었다.

소결다공체의 보수력 특성을 조사한 결과 De Bondt (1999)가 제시한 이용수분함량 (Easily Available Water)인 20-30%, 완충수분 (Water Buffering Capacity)인 4-8% 기준과 비교해 볼 때 바닥재는 이용수분 20%, 완충수분 12%로서 양호한 배지 특성을 보유하였으며 또한 고상을 제외한 공극의 50%는 공기, 나머지 50%는 수분으로 채워진 조건을 의미하는 기준인 최적수분퍼텐셜은 5.5 kPa로서 수분을 적당히 함유한 상태에서 기상을 확보해 주는 양호한 소재 특성을 가지고 있는 것으로 조사되었다.

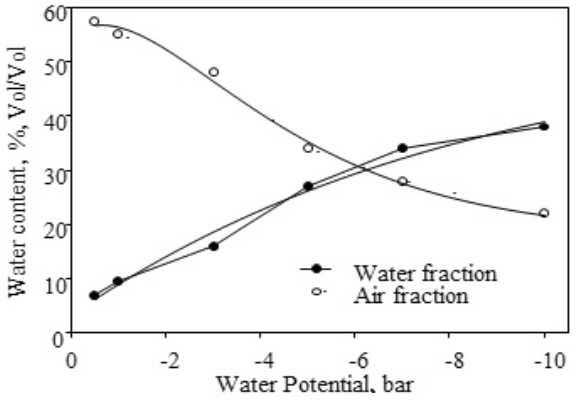

Fig. 8. Mass Soil water content of the sintered porous media depending on soil water potential.

돈분슬러리 처리 소결다공체내 유기물 담지율 변화 특성을 조사한 결과 동일 처리에서는 소결다공체의 입경이 감소함에 따라 상대적으로 유기물 보유능을 증가하는 것으로 조사되었다. 또한 돈분슬러리 처리비율이 증가함에 따라 소결다공체내 유기물 함량은 증가하는 것으로 조사되었다.

광학현미경을 이용하여 소결다공체 표면에 담지된 유기물을 조사한 결과 소결다공체 입경이 감소함에 따라 입자 표면에 균질하게 유기물이 분포하는 것으로 조사되었다 (Fig. 9).

Figure 11과 12는 에너지원으로 작용하는 탄소 (C)원의 농도를 각각 10,000 ppm, 20,000 ppm일 때 생균수의 변화를 입경별로 조사한 결과다. 10,000 ppm에서는 0.3~1.18 mm 만 극대기가 3일차에 나타났다. 5,000 ppm, 10,000 ppm 실험구는 영양원 추가 후인 5일차에 극대기가 나타나고 20,000 ppm 실험구는 3일차에 극대기가 나타나고 영양원을 추가한 후에는 생균수의 증가가 나타나지 않았다. 20,000 ppm의 최대 생균수를 보면 10,000 ppm과 비슷한 경향을 보이고 있어 탄소의 최적 처리 농도는 10,000 ppm이 적합한 것으로 추정되었다.

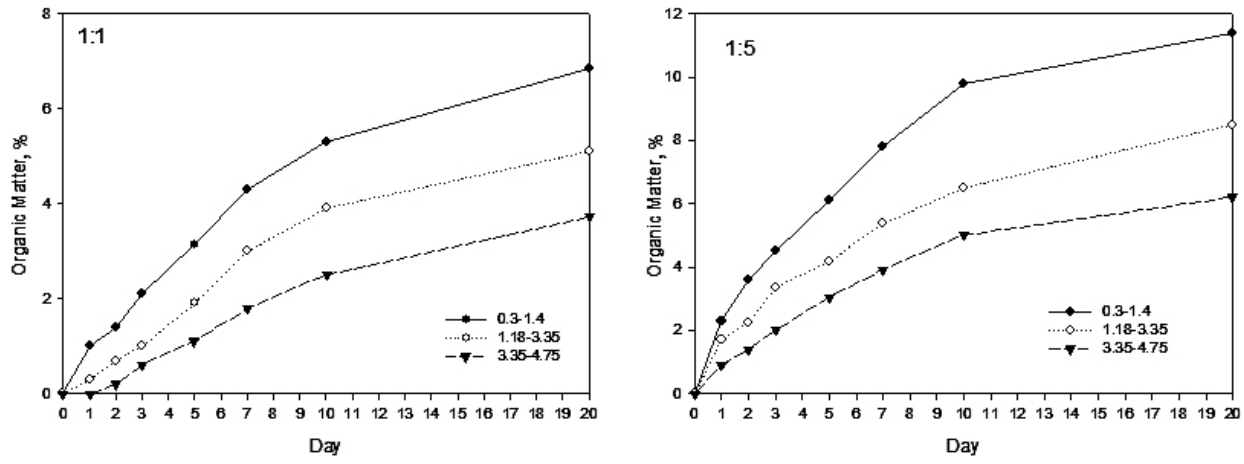

Fig. 9. Changes in organic matter content of the sintered porous media composted with a pig slurry.

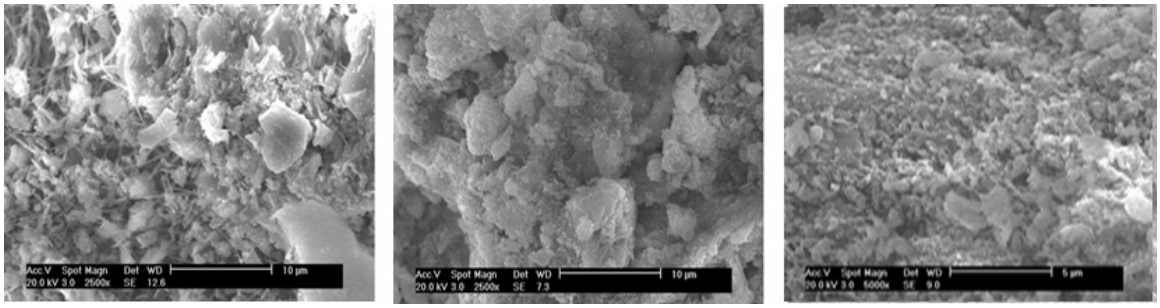

Fig. 10. ESEM pictures of the sintered porous media coated with a pig slurry (Paricle sizes : 0.3~1.18 mm, 1.18~3.35 mm, and 3.35~4.75 mm from left to right).

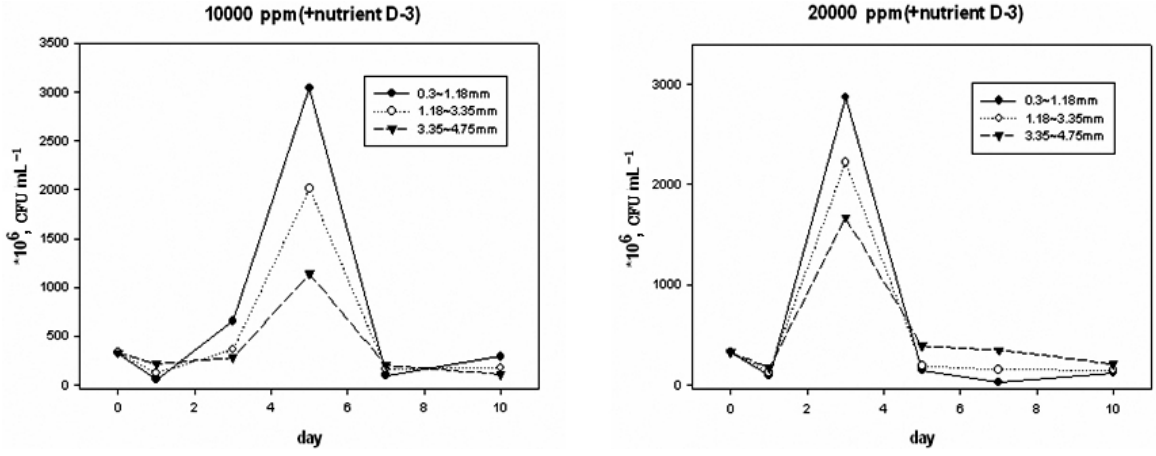

Fig. 11. Changes in microbial population in the three particle sizes of the sintered porous media coated with the pig slurry under two different carbon contents.

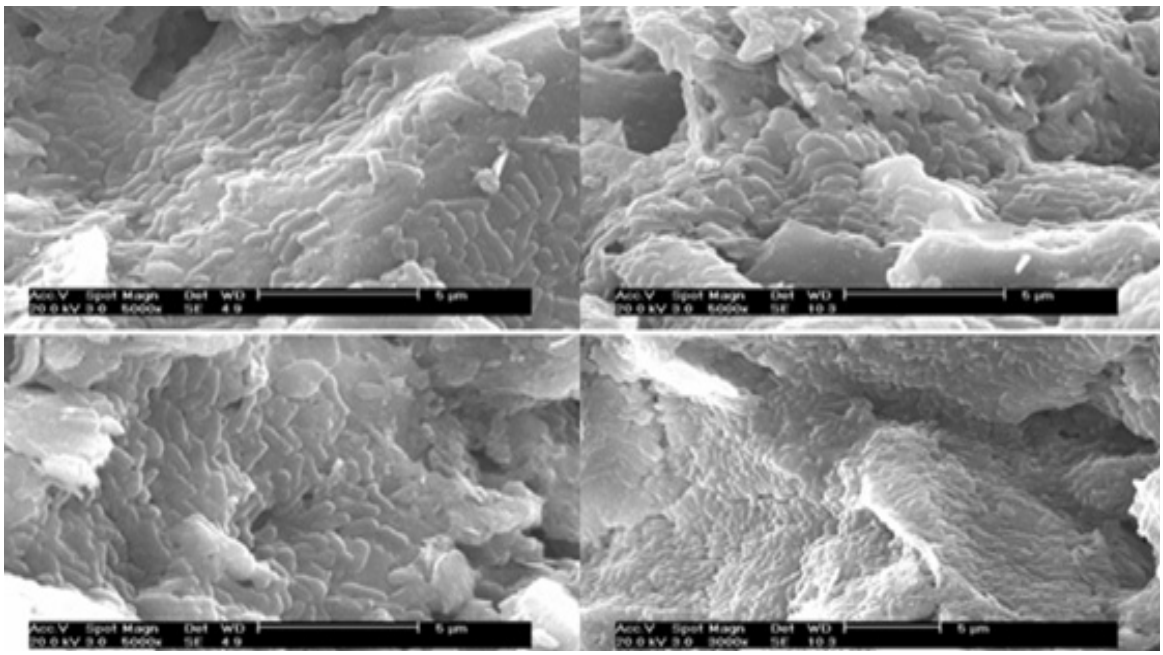

Fig. 12. ESEM pictures of microbial population on the surface of the sintered porous media coated with a pig slurry during the growth period.

유기물과 미생물담지 소결다공체에 의한 탄화수소 분해 특성 석유계인 탄화수소분해에 미치는 영향인자로는 대상인 유류의 화학적 성질과 오염지역의 토양 물리성, 즉 온도, 용존 산소, 염류농도, pH 등이 있다. 그러나 가장 큰 영향인자는 원유분해 미생물의 존재와 증식이다. 미생물의 활성에 영향을 미치는 토양의 특성으로는 pH, 함수율, 기초 영양분 (질소, 인), 온도 등이 있다. 이태호 등이 2007년에 조사한 결과에 따르면 일정량의 공기를 연속적으로 주입하면서 시간에 따른 TPH의 분해특성은 생물학적 분해는 초기에는 매우 높으나 20일 정도 경과 후 분해속도는 일정하게 유지되는 것으로 보고되었다 (이태호 등, 2007).

Table 3에서 보는 바와 같이 연속 통기에 따른 TPH의 분해 특성을 살펴보면 공기를 통한 산소 공급이 지속적으로 이루어 질 때 상대적 분해율이 증가됨을 알 수 있다. 산소공급의 지속성과 휘발되는 양이 정비례하지 않는 것으로 보아 산소공급을 통한 TPH의 분해율 상승은 미생물 농도와 상관성이 높은 것으로 판단되며 토양 내 TPH 농도가 증가할수록 상대적 산소 소모율이 증가하는 것으로 조사되었다. 또한, 밀폐된 용기를 이용한 회분식 실험에 의한 산소소모량을 조사한 결과 1 g의 디젤을 분해하는데 소요되는 산소량은 1.9 g 정도로 조사되었다. 따라서 Biopile 운용 시 분해 효율성을 증가시키기 위해서는 미생물 증식과 증식에 따른 산소 및 양분 공급 조절 등이 우선적으로 실

Table 3. Removal, volatilization and degradation of TPH during composting period.

Experiment		Removal		Volatilization		Degradation	
		%					
		15 day	30 day	15 day	30 day	15 day	30 day
TPH	Continuous aeration	86.3	99.5	1.2	1.4	85.1	98.1
	1 hr aeration / 1 hr rest	80.0	96.1	1.1	1.2	78.9	94.9
	1 hr aeration / 3 hr rest	89.5	98.5	1.9	2.0	87.6	94.5
	1 hr aeration / 7 hr rest	86.3	95.4	1.7	1.9	84.6	93.5

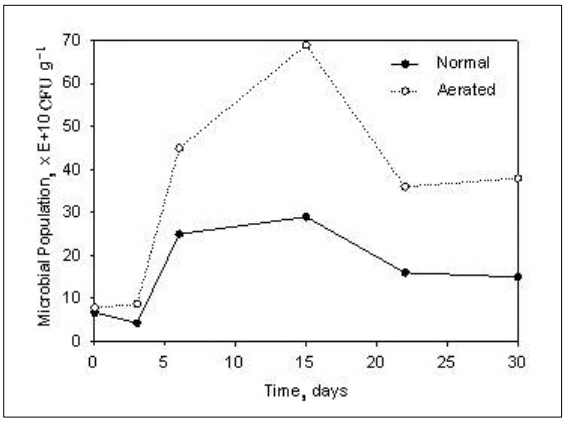

Fig. 13. Temporal variation of bacterial populations in the biopiles under atmospheric (normal) and enforced aeration conditions.

시되어야 하였다.

한편 Biopile 내 미생물 군비 변화를 살펴보면 약 2주 정도까지는 미생물 숫자가 증가하나 이후 초기 농도보다는 높지만 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 토양내 TPH 분해율이 감소하는 것과 유사한 경향을 보인다. 따라서 토양 내 TPH를 효율적으로 분해하기 위해서는 미생물의 농도를 유지하기 위한 처리가 필요하다 (Fig. 13).

결 론

소결다공체의 보수력 특성을 조사한 결과 소결다공체는 고상을 제외한 공극의 50%는 공기, 나머지 50%는 수분으로 채워진 최적수분퍼텐셜 5.5 kPa인 적적 수분상태를 유지하고 있어 Closed-type 바이오파일시스템에 적용 가능한 양호한 소재 특성을 가지고 있는 것으로 조사되었다. 돈분슬러리 처리 소결다공체내 유기물 담지량은 소결다공체의 입경이 감소함에 따라 상대적으로 유기물 보유능을 증가하는 것으로 조사되었다. 또한, 돈분슬러리 처리비율이 증가함에 따라 소결다공체내 유기물 함량은 증가하는 것으로 조사되었다. 유기물과 미생물이 담지된 소결다공체를 TPH로 오염된 Closed-type 바이오파일시스템에 적용 시 통기를 통한 산소 공급이 지속적으로 이루어 질 때 상대적 분해율이 증가되며 산소공급을 통한 TPH의 분해율 상승은 미생물 농도와 상관성이 높은 것으로 판단되며 토양 내 TPH 농도가 증가할수록 상대적 산소 소모율이 증가하는 것으로 조사되었다. Closed-type Biopile 운용 시 분해 효율성을 증가시키기 위해서는 미생물 증식과 증식에 따른 산소 및 양분 공급 조절 등이 우선적으로 실시되어야 하였다.

사 사

본 연구는 환경부의 "토양지하수복원관리 환경기술교육혁신지원사업단"의 지원을 받은 과제입니다 (This study was supported by grant of Korea Ministry of Environment as "Advanced ET Education Center for Soil and Groundwater Remediation").

인 용 문 헌

김상범, 이명화, 김용진, 박철환, 이종래, 김경수. 2007. "음식물 쓰레기 및 황토 혼합물의 열분해를 통한 수질정화용 다공성 담체 개발", 대한환경공학회지, Vol. 29, pp. 289-296.

이태호, 변임규, 박정진, 박현철, 박태주. 2007. "소화슬러지를 이용한 토양 내 석유계 탄화수소의 혐기성 분해", 대한환경공학회지. 29:938-943.

홍승엽, 손세구, 김영도, 이동석. 2007. "무기바인더를 이용한 다공성 블록 제조 및 특성 평가", 대한환경공학회지. Vol. 29, pp. 1318-1322.

Bouchez-Naitali, M., D. Blanchet, V. Bardin, and J. Vandecasteele. 2001. "Evidence for interfacial uptake in hexadecane degradation by Rhodococcusequi: the importance of cell flocculation", Microbiology, pp. 2537-2543.

Davis, M.E., P.E. Hathaway, and C. Montes. 1989. Zeolites 9:436.

de Bondt. 1999. Anti-reflective cracking desigm of asphalt pavements. Ph. D Thesis. delft Univ of Tech. The Netherland.

Feenstra, S., D.M. Mackay, and J.A. Cherry. 1991 "A method for assessing residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples", Groundwater Monitoring Review, N.Y. pp. 128-135.

Freeman, H.M. 1989. “Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal”, McGraw-Hill Book Company, N.Y. pp. 271-273.

Heath, J.S., K. Kobis, and S.L. Sayer. 1993 “Review of chemical, physical and toxicological properties of components of total petroleum hydrocarbons”, Journal of Soil Contamination, Vol. 2, pp. 221-234.

Jung, H.G. 2011, Aeration factor used to design the container type of biopile systems for small scale petroleum contaminated soil projects. Korean J. Soil Sci. Fert. 44:316-319.

Cohen, I.M. and P.K. Kundu. 2007. “Fluid Mechanics, 4 Edition” Academic Press.

Lyman, W.J., W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt. 1990 “Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds”, McGraw Hill Book Company, N.Y. p.36.

Mills, A.M., J.T. McDonald, S.J. Bonner, A.M. Simon, and L.R. Autenrieth. 1999. “Method for quantifying the fate of petroleum in the environment”, Chemosphere, Vol. 39, pp. 2563-2582.

United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). 2000. “Engineered Approaches to In-Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents:Fundamentals and Field Applications”, Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response. p.21.

Van Veen, J.A., L.S. Van Overbeek, and J.D. Van Elsas. 1997. “Fate and activity of microorganisms introduced into soil”, Microbiolog and Molecular Biologic Reviews, Vol. 61, pp. 121-135.

Vance, D.B. 1991. “On-site Bioremediation of Oil and Grease Contaminated Soils”, The National Environmental Journal Vol. 1, pp. 26-30.

Virginia D., A. Matthew, A. Taryn, B. Latha, B. Michael, C. Michael, E. Rebecca, G. Chuck, S. Catherine, and W. Robert. 2006. “Bioregional planning in central Georgia, USA”, Journal of Futures, Vol. 38, pp. 471-489.