

연안 해역퇴적물에 함유된 유기오염물과 PAHs의 현장정화를 위한 파일럿 규모의 생물활성촉진연구

배병욱* · 우정희* · 수바** · † 송영채

*대전대학교 환경공학과 교수, *한국해양대학교 원전기자재연구센터 연구교수,

**한국해양대학교 환경공학과 전임연구원, † 한국해양대학교 환경공학과 교수

A Pilot Scale Biostimulation Study for In-situ Remediation of Organic Pollutants and PAHs contained in Coastal Sediment

Byung-Uk Bae · Jung-Hui Woo* · Bakthavachallam Subha** · † Young-Chae Song

* Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

* Nuclear Power Equipment Research Center, Korea Maritime and Oean University, Pusan 606-791, Korea

** † Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Oean University, Pusan 606-791, Korea

요 약 : 연안오염퇴적물에 함유된 유기물질과 PAHs의 현장정화를 위한 생물활성촉진제의 효능을 파일럿 규모의 현장실험을 통하여 1년간 평가하였다. 실험 해역의 수온은 계절적인 요인으로 인해 16.5℃에서 21℃까지 변화가 있었으나, 파일럿 반응조의 오염퇴적물의 pH는 8.4-8.5로서 비교적 일정하였다. 파일럿 실험종료 후 바탕시험구와 초산, 황산이온, 질산이온을 함유한 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물의 화학적 산소요구량은 각각 39% 및 79%까지 감소하였으며, 휘발성고형물은 초기 약 15 g/kg에서 7 g/kg 및 2.5 g/kg까지 각각 감소하였다. PAHs는 2-, 3-, 4-, 5-ring 과 6-ring 16PAHs를 평가하였으며, 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물에서 2-ring 화합물인 나프탈렌은 실험시작 2개월 후 100%(바탕시험구의 감소율 55.6%)까지 감소되어 가장 빨랐고, 12개월 후 3-ring 및 4-ring PAHs의 감소율은 모두 100%(바탕시험구의 감소율 46%-100%)에 달하였다. 5-ring과 6-ring PAHs의 12개월 후의 감소율은 바탕시험구와 생물활성촉진제를 투여한 오염퇴적물에서 각각 26%-87% 및 77%-100%로 평가되었다. 연안오염퇴적물에 투입한 생물활성촉진제는 유기물질 및 난분해물질인 PAHs의 제거속도를 향상시킬 수 있는 것으로 평가되었다.

핵심용어 : 연안해역퇴적물, PAHs, 생물활성촉진제, 유기오염물질, 현장생물정화

Abstract : A pilot scale biostimulation experiment was performed under field conditions to degrade organic pollutants and PAHs (Polycyclic Aromatic Compounds) in contaminated coastal sediment. During the experiment, the seawater temperature around the sediment varied from 16.5°C to 21°C, while the sediment pH was stable at 8.4-8.5. The experiment was conducted over a one year period with a control group and a sample group with a applied biostimulant composed of acetate, sulfate, and nitrate. Chemical oxygen demand decreased 39% in the control group and 79% in the sample group. Volatile solids were reduced from 15 to 7 g/kg in the control group and 2.5 g/kg in the sample group. Out of the 2-, 3-, 4-, 5-, and 6-rings of the 16 vital PAHs, the compound including naphthalene (2-ring), took 2 months to degrade completely, while the degradation efficiency was 55.6% in the control group during the same period. In the case of the 3-ring and 4-ring PAHs, complete degradation in the sample and 46% - 100% degradation in control was observed after one year of the experiment. The 5-ring and 6-ring PAHs were degraded to about 77%-100% in the sample group and 26%-87% in the control group during the one year of the experiment. The study results show that biostimulation is a very effective method to improve the degradation rate of organic pollutants and PAHs (Polycyclic Aromatic Compounds) in contaminated coastal sediment.

Key words : Contaminated Coastal Sediment, PAHs, Biostimulant, Organic Pollutants, Bioremediation

1. 서 론

도시와 인접한 연안해역의 퇴적물은 육상기원의 다양한 유기 및 무기 물질들로 오염되어 있는 경우가 많다. 이러한 오염물질들 중에서 분해성 유기오염물질들은 퇴적물 환경에서 빠

르게 자연 분해되는데 이 과정에서 생성되는 중간생성물들이 pH 변화, 황화수소의 생성 등을 유발하여 저서생태환경을 교란시킬 수 있기 때문에 지금까지 관심의 대상이 되어 왔다. 그러나, PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)와 같은 난분해성물질들은 이들의 독성이 저서생태계에 직접 악영향을 미

† Corresponding author : 종신회원, soyc@kmou.ac.kr 051)410-4417

*비회원, baebu@dju.ac.kr 042)280-2535

**종신회원, sky-woo@hanmail.net 051)410-4977

***정회원, subhabak@gmail.com 051)410-4417

칠 수 있어 최근 큰 주목을 받고 있다. PAHs는 탄소원자로 이루어진 방향족 고리들이 2개 또는 그 이상 결합된 탄화수소 화합물이다(Jarvis et al., 2014; Zeng et al., 2000; Nasr et al., 2010; Qiu et al., 2009). 이러한 PAHs 화합물들은 대부분 발암, 돌연변이 및 신경 독성물질로서 분류되며 인체에 매우 유해한 것으로 알려지고 있다. 자연계에서 PAHs는 유기물이 불완전 연소할 때 주로 발생하는데 기체 또는 분진에 흡착하는 성질이 있어 대기 중으로 쉽게 확산하게 된다. 대기 중의 PAHs는 해수면을 통하여 해양으로 직접 유입하거나 지표면에 침적된 뒤 강우 시에 하천을 통하여 해양으로 유입하기도 한다(Botello et al., 1998; Chen and Chen, 2011; Nikolaou K, 1984). 최근에는 해상에서 이루어지는 각종 활동이나 유류유출사고 등도 PAHs의 주요 해양 유입원으로 보고 있다(Jackson et al., 1989; Korea coast guard, 2008; Peterson et al., 2003). 해양으로 유입된 PAHs는 소수성이며, 용해도가 낮기 때문에 일반적으로 해수 중에서 그 농도가 높지는 않다. 그러나, PAHs는 해수 중에 부유하는 각종 유기 및 무기 입자성 물질들에 쉽게 흡착될 수 있어, 이들이 해저로 침전하여 퇴적될 경우 장시간 분해되지 못하고 축적될 수 있다(Haritash and Kaushik, 2009; Johnsen et. al., 2005; Karcher, 1988). 따라서, 오염된 연안 해역퇴적물에 축적된 PAHs의 거동을 살피고 이를 빠르게 정화하는 것은 저서생태계를 건강하게 유지하고 관리하는데 대단히 중요한 부분이다. 지금까지 우리나라에서는 오염된 연안 해역퇴적물을 정화하고 저서생태계를 복원하기 위하여 중장비를 이용하여 준설하는 방법을 주로 사용하여 왔다(Harmsen et al., 1997; Woo et al., 2015). 그러나, 준설은 시공비용이 비싸며, 오염된 준설퇴적물을 육상으로 이송시켜 별도의 방법으로 처리하고 처분하여야 한다는 단점이 있었다(Harmsen et al., 1997; Perelo, 2010; Song et al., 2014). 최근에는 연안퇴적물에 함유된 주요 오염물질들을 분해할 수 있는 미생물을 연안 퇴적물에 직접 주입하거나 자생하는 미생물의 활성도를 높여 자연정화력을 향상시킴으로써 저서생태계를 복원시키는 현장생물정화기술들에 관심이 급증하고 있다(Woo et al., 2015; Kim et al., 2012; Beller et. al., 1992). 특히, 오염물질을 분해하는 자생미생물의 활성을 촉진시키는 생물정화기술은 대상오염물질을 분해할 수 있는 특정미생물의 활성을 촉진시킬 수 있는 질소, 인, 황산염 등의 영양소들로 이루어진 생물활성촉진제를 오염퇴적물에 주입함으로써 이루어진다(Song et al, 2013; Woo et al., 2015; Woo et al., 2016). 최근에 이루어진 실험실규모 연구 및 소규모의 현장연구결과에 따르면 자생미생물의 활성을 촉진시키는 기술은 준설법이나 미생물주입법에 비하여 경제적이며, 효과에 대한 신뢰도가 비교적 높은 것으로 알려지고 있다(Song et al, 2013; Woo et al., 2015).

본 연구에서는 Woo 등(2015)이 사용한 것과 같은 방법으로 제조한 생물활성촉진제를 연안 해역에 설치한 오염퇴적물 현장생물정화 파일럿 시스템에 주입한 뒤 PAHs와 유기오염물질의 거동을 1년 이상 장기간 관측하고 평가함으로써 생물

활성촉진제를 이용한 오염된 연안 오염퇴적물의 현장 정화효능을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 생물활성촉진제 및 연안 해역의 오염퇴적물

B 신항의 개발준설토 적하장에서 채취한 개발준설 퇴적물 시료를 채취한 뒤 물리화학적 특성을 분석하여 오염여부를 확인하였다(Table 1). 생물활성촉진제는 B 신항의 개발준설퇴적물 1kg에 해역 퇴적물에 자생하는 미생물의 활성을 촉진시키는 물질인 황산염, 질산염, 초산을 각각 48g, 62g 및 29.9g을 주입하여 혼합하였다(Song et al., 2013; Woo et al., 2014). 생물활성촉진물질을 혼합한 퇴적물은 실온에서 약 48시간 반 건조 한 후 이전 연구결과에 따라 직경 3cm의 볼형태로 제작하였으며(Subha et al., 2014), 제작한 볼은 60°C 건조기에서 약 48hr 건조시킨 후 고분자물질인 폴리설펜 (polysulfone; Sigma-Aldrich chemicals, USA)으로 표면을 코팅하여 생물활성촉진제를 완성하였다(Song et al., 2013; Woo et al., 2014; Subha et al., 2014). 여기서, 폴리설펜 용액은 폴리설펜 10%wt에 N,N-dimethyl acetamide(Junsei chemicals, Japan) 90%wt 와 혼합하여 준비하였으며, 완전히 건조시킨 볼을 폴리설펜 용액에 침지시킨 후 수욕조에서 교차시키는 방법으로 2회 표면코팅 하였다.

Table 1 Physico-chemical characteristics of the sediment samples

Parameters	B New Port	B-metro city North port
Sand (%)	12.1	17.4
Silt (%)	56.7	52.2
clay (%)	31.2	30.4
pH (at 25°C)	8.26	8.47
COD _{Mn} (g/kg)	11.60	26.57
TS (g/kg)	6.3	48.95
VS (g/kg)	3.4	15.02
Heavy metals(mg/kg)		
Cd	ND	7.34
Cu	5.24	153.51
Cr	2.36	96.9
Pb	4.56	78.3
Zn	12.2	498

생물활성촉진제의 효능실험에서 사용된 오염퇴적물은 B 광역시 북항 연안에서 채취하였으며, 물리화학적 특성분석을 통하여 오염정도를 평가하였다(Table 1).

2.2 생물활성촉진제의 현장 적용성 평가 파일럿 실험

생물활성촉진제의 효능을 현장에서 평가하기 위하여,

1m×1m×1m 사양의 파일릿 반응조를 아크릴수지로 제작하였다(Fig. 1). 파일릿 반응조에는 B 광역시 북향에서 채취한 오염퇴적물 시료를 충전 하였으며, 오염퇴적물을 충전한 반응조의 표층에 3cm 직경의 생물활성촉진제를 5.5cm 간격으로 배치하였다. 이후 생물활성촉진제의 유실을 방지하기 위하여 모래와 잔자갈로 표면을 피복하였다. 준비한 파일릿 반응조는 수심이 약 7m인 K 대학교 인근의 연안 해저에 설치하였으며, 1개월 후, 2개월, 3개월, 6개월, 8개월, 10개월 및 12개월 후 총 7회에 걸쳐 다이버를 이용하여 오염퇴적물 시료를 채취하였다. 오염퇴적물 시료채취는 모래와 잔자갈을 걷어낸 후 채취하여 450℃에서 4시간 이상 태운 250mL 암갈색 유리병에 넣은 후 분석 전 까지 영하 20℃이하에서 냉동보관 하였다. 이송한 후 PAHs를 포함한 물리화학적 특성 변화를 분석하고 평가하였다.

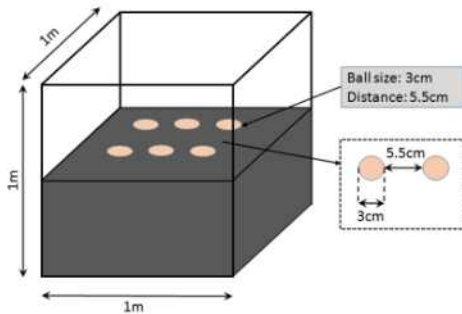


Fig. 1 Schematic diagram of pilot scale biostimulation for in-situ remediation of organic pollutant and PAHs contained in coastal sediment

2.3 분석방법

오염퇴적물 시료의 PAHs는 EPA(1987)에서 우선관리대상 물질로 정하고 있는 분자량 128의 나프탈렌에서 분자량이 278인 디벤조[a, h]안트라센까지 총 16종을 분석하였다(Table 2). 오염퇴적물 시료의 PAHs 분석은 속실렛 추출법(soxhlet extraction method)을 이용하여 다음과 같이 전 처리하였다. 먼저 채취한 퇴적물 시료 10g을 석영섬유필터에 넣고 수분을 제거하기 위하여 무수황산나트륨을 적당량 넣어 잘 흔들어 섞은 후 노르말헥산(HPLC grade>95%)과 디클로로메탄(HPLC grade>95%)을 부피기준으로 3 대 2로 혼합하여 준비한 용매 200mL를 속실렛 추출장치에 주입하였다. 속실렛 추출장치는 약 16시간동안 운전하였으며, 추출된 용액은 회전증발농축기로 약 1mL가 될 때 까지 농축하였다. 농축한 추출액은 노르말헥산과 디클로로메탄을 부피기준 9 대 1로 혼합한 용액과 섞은 후 방해물질을 제거하기 위하여 30cm 이상인 유리 칼럼에 실리카겔 10-15 cm와 무수황산나트륨 1-2cm를 채운 칼럼을 사용하여 3회 반복하여 걸러주었다. 세정한 시료는 회전증발농축기로 약 1mL가 되도록 농축하여 바이오텔에 옮겨 분석하였다. 이때 PAHs 분석에 사용한 기기는 GC-MS(Agilent technologies 6890N Network gas chromatograph/Agilent technologies 5973 Network mass selective detector)로서 검

출기는 SIM(selective ion monitoring) mode 5973 MSD(mass selective detector)를 이용하였고, 칼럼은 HP-5 fused silica capillary 칼럼(30m×0.32mm inner diameter × 0.25µm film thickness)을 이용하였다. GC 오븐 승온 조건은 50℃에서 2분 머무르게 하고, 200℃까지 20℃/min 으로 증가시켰다. 이후 200℃에서 2분 머무르게 한 후 240℃까지 5℃/min 으로 승온시켰으며, 240℃에서 2분간 머무르게 한 후 290℃까지는 3℃/min 로 증가시켜 15분간 유지시켰다. 분석시료 주입방법은 비분할 주입법(Splitless mode)으로 하였으며, 운반기체는 헬륨(Helium 99.999%)으로 1mL/min 으로 흘려주었다.

Table 2 Characteristics of 16PAHs measured in contaminated sediments

PAHs	Rings	Molecular formula	Molecular weight
Naphthalene	2	C ₁₀ H ₈	128
Acenaphthylene	3	C ₁₂ H ₈	152
Acenaphthene	3	C ₁₂ H ₁₀	154
Fluorene	3	C ₁₂ H ₁₀	166
Phenanthrene	3	C ₁₄ H ₁₀	178
Anthracene	3	C ₁₄ H ₁₀	178
Fluoranthene	4	C ₁₆ H ₁₀	202
Pyrene	4	C ₁₆ H ₁₀	202
Benzo[a]anthracene	4	C ₁₈ H ₁₂	228
Chrysene	4	C ₁₈ H ₁₂	228
Benzo[b]fluoranthene	5	C ₂₀ H ₁₂	252
Benzo[k]fluoranthene	5	C ₂₀ H ₁₂	252
Benzo[a]pyrene	5	C ₂₀ H ₁₂	252
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	C ₂₂ H ₁₂	276
Dibenz[a,h]anthracene	5	C ₂₂ H ₁₄	278
Benzo[ghi]perylene	6	C ₂₂ H ₁₂	276

PAHs의 정성 및 정량을 위한 표준물질로는 미국국립표준기술원(National Institute of Standard Technology)의 NIST 2260 사용하였다. 표준용액 0.2, 0.4 및 0.8 ppm을 이용하여 검량선을 구하였고, 검량곡선은 선형회귀직선방정식을 사용하였다.

$$Y = AX + B$$

$$Y = CA/CIS = A(AA/AIS) + B$$

A는 추세선의 기울기, B는 추세선의 절편 값, CA는 분석 대상화합물의 농도 (ng/mL), CIS는 내부표준물질의 농도 (ng/mL), AA는 분석 대상화합물의 면적이고 AIS 는 내부표준물질의 면적 값이다. 이때 본 연구에서 분석한 대상화합물의 상관계수는 R² 값이 0.999 이상이였다. 또한, 내부표준물질 (surrogate standard) 회수율은 Naphthalene-d₁₀ 101.81%, Acenaphthene-d₁₀ 102.0%, Phenanthrene-d₁₀ 101.09%,

Chrysene-d₁₀ 98.6%, Perylene-d₁₂이 96.17%로 관리 기준인 40~120%를 만족하였다(Table 3).

Table 3 16-PAHs recovery factor and quality assurance/quality control standard

(Units : %)

	Accepted range		This study	
	Minimum	Maximum	Average	
Naphthalene-d ₁₀	40	120	52	101.81
Acenaphthene-d ₁₀	40	120	81	102.0
Phenanthrene-d ₁₀	40	120	99	101.09
Chrysene-d ₁₀	40	120	100	98.6
Perylene-d ₁₂	40	120	79	96.17

오염퇴적물시료의 입도, pH, COD 및 VS는 해양환경공정 시험기준(Ministry of Oceans and Fisheries, 2013)에 따라 분석하였으며, 파일럿 반응조를 설치한 인근해상의 수온은 수심 1m깊이의 표층수온을 이동형 측정기를 이용하여 현장에서 직접 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 연안오염퇴적물의 물리화학적 특성

연안 오염퇴적물에 자생하는 미생물의 활성화에 영향을 미칠 수 있는 주요 환경인자는 온도와 pH이다. 따라서 본 연구에서는 퇴적물과 접한 해수의 수온과 퇴적물 시료의 pH를 모니터링 하였다(Fig. 2). 파일럿 실험을 수행한 해역의 수온은 실험 초기 17.8℃이였으나 실험을 진행하는 동안 계절적인 요인 등으로 인하여 16.5℃에서 21℃까지 변화하였다(Fig. 2a). 일반적으로 심해 수온은 일정한 것으로 알려지고 있지만 우리나라 연안의 천해 바닥 수온은 동계에 약 4-14℃, 하계에 11-26℃까지 변하는 것으로 보고하고 있다(Kim, et al., 2006). 본 연구에서 파일럿이 설치된 수심 7m의 경우 수온은 표층과 큰 차이가 없었을 것으로 판단된다. 이 결과는 오염퇴적물을 정화하는 자생미생물의 환경이 계절에 따라 다소 차이가 있을 수도 있음을 의미한다.

연안 해역에 설치한 파일럿 반응조에서 관측한 오염퇴적물 시료의 pH는 8.4-8.5로서 큰 변화가 없었다. 일반적으로 오염된 연안 퇴적물에서는 물리화학적인 그리고 생물학적인 산화환원 반응이 끊임없이 일어나게 되는데 쉽게 분해 가능한 유기물의 오염도가 높은 경우 분해 반응이 급격히 진행되고 이 과정에서 생성되는 중간생성물로 인해 pH가 변할 수 있다고 알려지고 있다(Boudreau and Canfield, 1993; Reimers et al., 1996; Wang and Cappellan, 1996). 그러나, 현장 파일럿 실험을 진행하는 동안 pH값이 안정된 값을 보인 것은 생물활성촉진제의 주입이 퇴적물 내에서 진행되는

산화환원반응들의 균형을 크게 변화시킬 정도는 아니었음을 의미한다.

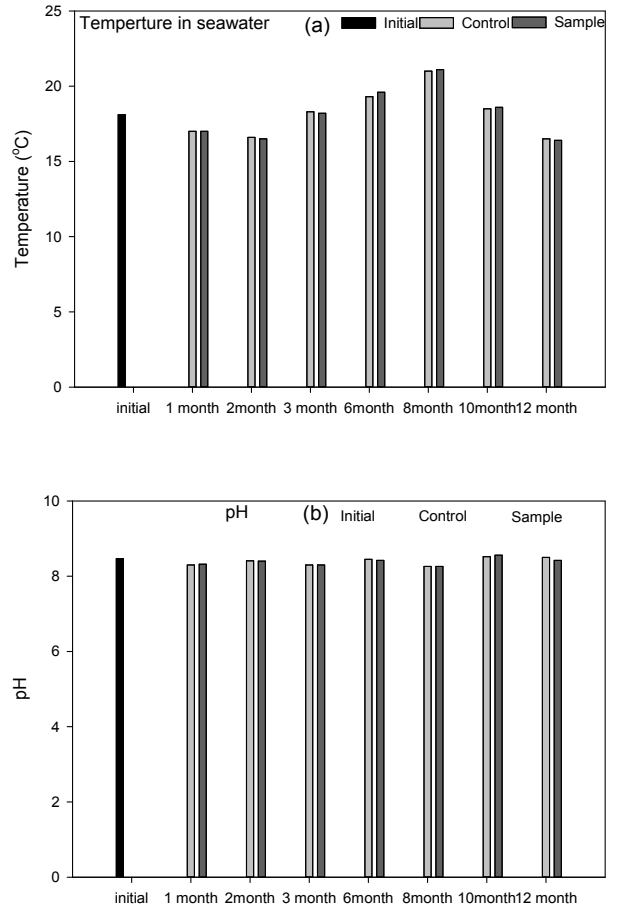


Fig. 2 Seawater temperature(a) and pH changes in the contaminated sediment(b) as a function of time

3.2 유기물질 안정화 특성(COD, VS)

생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물과 바탕시험구(control)에서의 유기물질감량은 COD와 VS로 평가하였다(Fig. 3). 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물의 COD 농도는 초기 26.6 g/kg에서 시간이 지남에 따라 빠르게 감소하였으며, 12개월 후 최대 5.5 g/kg까지 총 79% 감소하였다(Fig. 3a). 생물활성촉진제를 주입하지 않은 바탕시험구에서는 실험시작 3개월 후까지 COD 감량이 크지 않았으나, 12개월 후 COD농도는 15.5 g/kg으로 감소하였으며, 제거효율이 약 39% 이었다. VS농도 또한 생물활성촉진제를 투여한 오염퇴적물에서 바탕 시험구에 비해 빠르게 감소하였다(Fig. 3b). 초기 VS농도는 약 15 g/kg이였으며, 12개월 후 생물활성촉진제를 투여한 칼럼과 바탕시험구에서 각각 2.5 g/kg 및 7 g/kg으로 생물활성촉진제를 투여한 오염퇴적토에서 크게 저감되었다. 그러나, 감량 속도 면에서 COD감량은 1개월 후부터 빠르게 이루어졌으나 VS는 다소 지체되었다. 이는 오염퇴적물에 존재하는 고형물이 미생물이 이용할 수 있는 형태인 용존성으로 가수분해

되는데 다소 시간이 소요되기 때문에 사료된다. 일반적으로 가수분해 반응은 미생물이 분비하는 효소에 의한 반응으로 유기물질 안정화를 위한 전체 반응에서 율속단계로 알려져 있다 (Luo et al., 2012; Shin et al., 1995; Song et al., 2016).

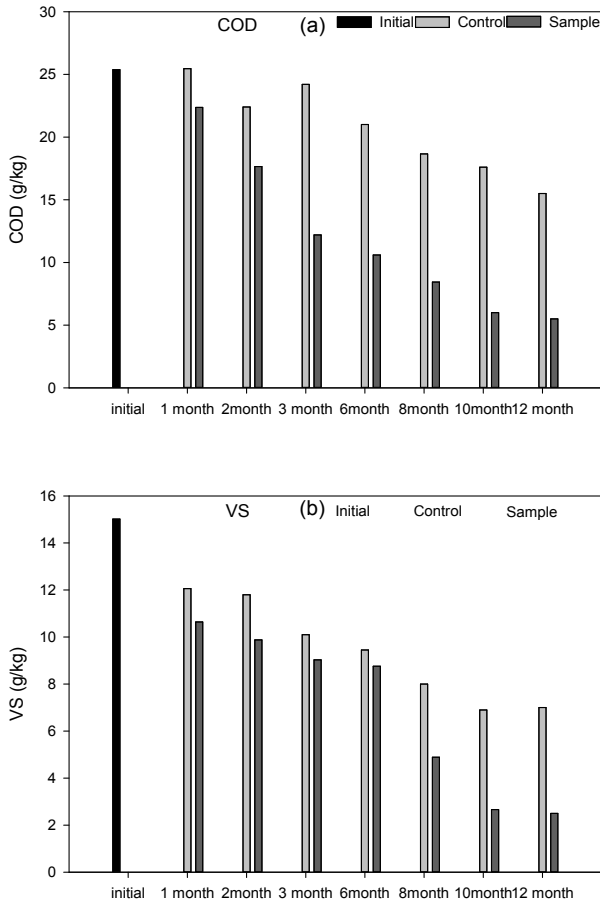


Fig. 3 COD(a) and VS(b) in the contaminated sediment as a function of time

해양오염퇴적물에 존재하는 유기물질들은 해양생물체의 성장에 필요한 탄소원 및 에너지원으로 이용되지만, 대부분 쉽게 분해되기 힘든 형태로 포함되어 있다. 또한, 미생물 성장에 필요한 영양소가 균형적이지 않거나 결핍된 환경이 많으므로 자생미생물에 의한 연안오염퇴적물의 자연정화는 매우 어렵고, 긴 시간을 필요로 한다(Walworth et al., 2007). 본 연구에서 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물에서 유기물의 안정화속도가 빠르게 이루어진 것은 미생물의 성장에 필요한 영양소 공급에 의해 자생미생물의 활성이 촉진되었기 때문으로 평가되었다.

3.3 생물활성촉진제를 이용한 16PAHs의 생물분해능

Fig. 4는 생물활성촉진제를 사용한 연안오염퇴적물과 바탕 시험구에서의 시간에 따른 2-, 3-, 4-, 5-ring 과 6-ring 16PAHs의 농도변화를 보여준다. 생물활성촉진제를 사용한 연안오염퇴적물의 2-ring, 3-ring 및 4-ring PAHs의 평균

감소율은 30-100%이었으며, 특히, 2-ring 화합물 중 나프탈렌은 실험시작 2개월 후 100%까지 감소되었다. 5-ring과 6-ring PAHs의 경우 평균 감소율이 28%-99%로 평가되었으며, 6-ring PAHs 중 Indeo(1,2,3-cd)의 경우 6개월 후 약 57% 제거에 불과하였으나, 12개월 후에는 약 77%까지 감소되었다. 일반적으로 PAHs 화합물이라 함은 2-ring에서 6-ring PAHs를 말하며, 2-, 3-ring PAHs는 용해도가 낮지만 수중에 용존 될 수 있으며, 구조가 간단하여 미생물에 의한 생분해가 어느 정도 가능하다(Johnsen et. al., 2005; Mackay and Callcott, 1998). 그러나, 4-ring 또는 그이상의 링구조를 가지는 PAHs는 수중의 용해성이 매우 낮고, 휘발성이 낮은 고체상태가 일반적이며, 고분자 물질이기 때문에 2-, 3-ring에 비해 미생물이 이용하기 힘든 물질로 알려져 있다(Johnsen et. al., 2005; Haritash and Kaushik, 2009).

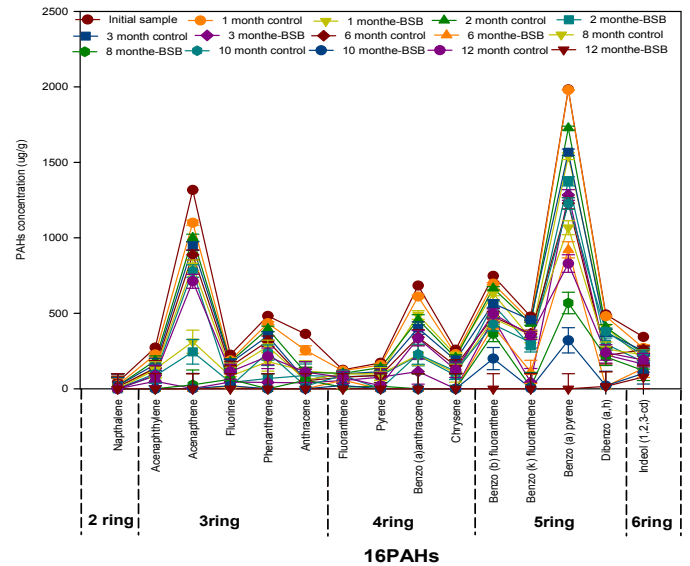


Fig. 4 16PAHs degradation as a function of time in the treatment

3.4 2-, 3-ring PAHs 생물분해 특성

16 PAHs 중 2-, 3-ring PAHs의 분해능은 Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorine, Phenanthrene, Anthracene으로 평가하였다(Fig. 5). Naphthalene의 경우, 생물활성촉진제를 투여한 오염퇴적토에서 2개월 후 약 100%까지 제거되었다. 이는 바탕시험구의 2개월 후 Naphthalene 제거율이 55.6%였으며, 8개월 후 약 98.6% 제거율과 비교할 때 생물활성촉진제에 의해 제거속도가 상당히 개선되었다는 것을 나타낸다. 이는 오염퇴적물에 자생하는 PAHs 분해미생물의 활성이 생물활성촉진제에 존재하는 활성촉진물질에 의해 증가하였기 때문으로 여겨진다. 일반적으로 해양퇴적물에서 유기물질 및 PAHs 화합물의 생물학적 분해는 혐기성 반응에 의해 분해되는데, 산소가 없는 조건이기 때문에 오염물질의

분해과정에서 필요한 전자수용체로 질산염 또는 황산염을 이용하여 평가하였으며, 4-ring PAHs의 Benzo(a)anthracene과 용해한다(Lovley, 1995; Lu et al, 2012).

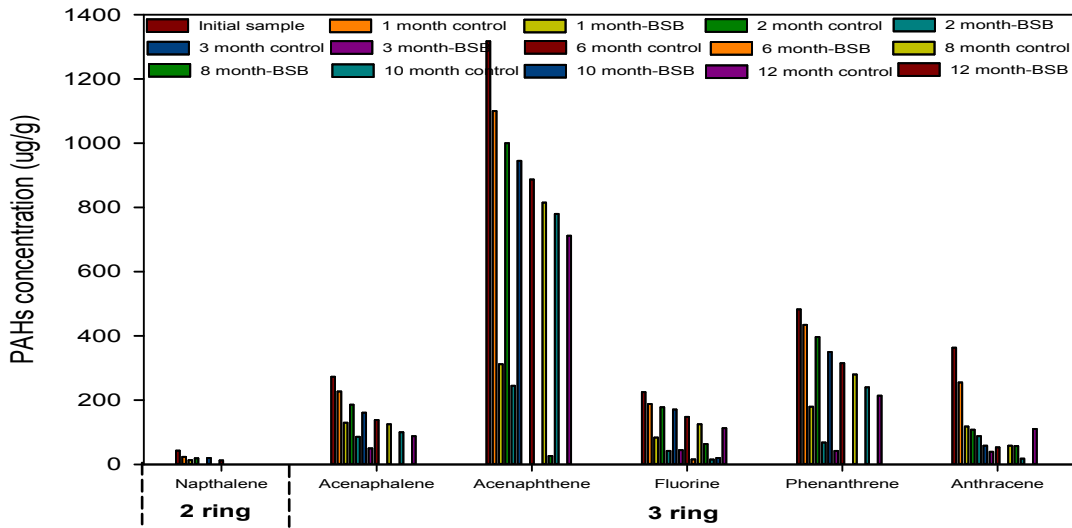


Fig. 5 Degradation of two-and three-ring PAHs

Coates 등(1997)과 Rothermich 등(2002)은 탄화수소로 오염된 해양퇴적물의 PAHs를 혐기성조건에서 분해할 수 있다고 보고하였으며, Lei 등(2005)은 질산염과 황산염을 영양물질로 이용하여 2-, 3-ring PAHs 분해율을 각각 77% 및 74%로 향상시켰다고 보고하였다. 또한, Yuan과 Chang (2007)은 황산염환원조건에서 PAHs 분해를 연구하였으며 초산의 주입이 PAHs 분해율을 향상시켰고, 황산염환원균은 탄화수소오염물을 이산화탄소로 완전히 산화시키는 미생물이라고 보고하였다(Lovley et al., 1993; Rabus and Widdel, 1996; Yuan and Chang, 2007). Coates 등(1997)은 혐기성조건에서 2-, 3-, 4-ring PAHs가 이산화탄소로 산화가 되었으며, naphthalene의 생분해율은 황산염의 농도에 영향을 받는다고 보고하였다(Coates et al., 1997). 따라서, 전자수용체가 부족한 오염퇴적물에서 PAHs는 질산염 또는 황산염을 주입함으로써 분해반응을 촉진시킬 수 있음을 알 수 있다. 2-, 3-ring PAHs 중 상대적으로 높은 농도로 존재하는 Acenaphthene의 경우에도 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물에서 분해속도가 바탕시험구에 비해 약 4배 이상 빨랐으며, Fluorine(92%)을 제외한 Acenaphthylene, Acenaphthene, Phenanthrene, Anthracene은 6개월 후 100%까지 저감되었다.

3.5 4-, 5-, 6-ring PAHs 생물분해 특성

16 PAHs 중 4-, 5-, 6-ring PAHs 화합물은 Fluoranthene, Pyrene, Benzo(a)anthracene, Chrysene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Dibenzo(a,h), Indol(1,2,3-cd), Benzo(g,h,i)로서 총 10종

5-ring PAHs 및 6-ring PAHs의 Indol(1,2,3-cd)이 오염퇴적물에서 다소 고농도로 분석되었다. 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물에서 4-ring PAHs 중 Benzo(a)anthracene과 Chrysene이 6개월 후 100% 분해되어 가장 빨랐고, Fluoranthene과 Pyrene은 8개월 후 각각 91% 및 90% 분해되는 것으로 평가되었다. 5-ring PAHs는 Benzo(k)fluoranthene이 8개월 후 분해율 약 98%로 가장 빨랐으며, 12개월 후 Dibenzo(a,h)의 분해율은 97%를 제외한 5-ring PAHs의 분해율은 모두 100%에 달하였다. 6-ring PAHs 중 Benzo(g,h,i)는 오염퇴적물에서 검출되지 않았으며, 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물의 Indol(1,2,3-cd)는 4-, 5-ring 및 6-ring PAHs 중 가장 느리게 분해되었으나 12개월 후의 분해율은 77%로 바탕시험구의 45%에 비해 크게 증가하였다. 지금까지 결과에서, 4-, 5-, 6-ring PAHs는 2-, 3-ring PAHs에 비해 분해율이 상대적으로 느렸다. 또한, Dibenzo(a,h)와 Indol(1,2,3-cd)는 12개월 후 바탕시험구에서 45%-51%에 불과하던 것을 생물활성촉진제를 주입하여 분해율을 크게 향상시켰음에도 불구하고 77%-97%에 그쳤다. 일반적으로 4-, 5-ring과 6-ring PAHs는 높은 분자량의 PAHs에 해당되며, 2-ring과 3-ring에 비해 분해가 쉽지 않고 벤젠고리의 수가 많기 때문에 분해에 관여하는 미생물의 종류도 제한될 수밖에 없다(Coates et al, 1997; Kanaly and Harayama, 2000; Zeng et al., 2000; Lu et al, 2012). 문헌에서는 4-ring PAHs 분해 미생물은 다양하지 않지만 *Sphingomonads*와 *Mycobacterium*등을 포함한 몇몇 종들이 분해 가능한 미생물이라고 보고하였다(Kanally and Harayama, 2000; Zeng et al., 2000; Lu et al, 2012). 문헌에서는 4-ring PAHs 분해 미생물은 다양하지 않지만 *Sphingomonads*와 *Mycobacterium*등을 포함한 몇몇 종들이

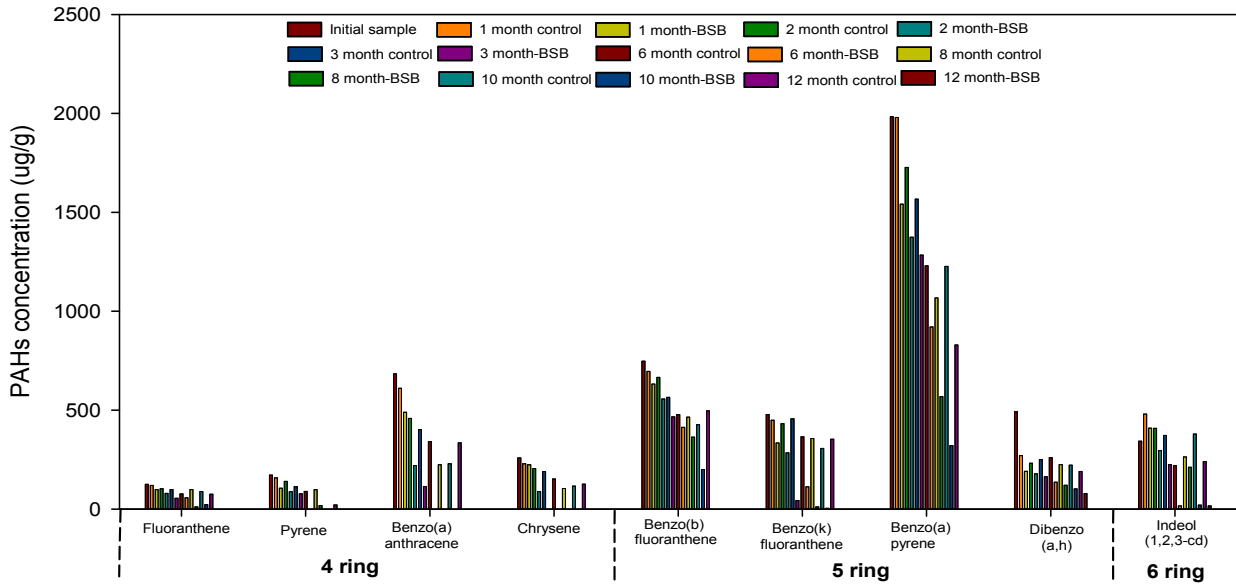


Fig. 6 Degradation of four-, five-ring PAHs and six-ring PAHs

분해 가능한 미생물이라고 보고하였다(Kanaly and Harayama, 2000; Zeng et al., 2000; Lu et al., 2012). 또한, 문헌에서는 심해 퇴적물에 비해 연안 퇴적물에서 더 많은 종류의 PAHs 분해미생물이 발견되어 왔고, *Cycloclasticus*, *Marinobacter*, *Pseudoalteromonas*, *Marinomonas*, *Sphingomonas*, *Vibrio* 및 *Halomonas* 등이 보고되었다(Hassanshahian et al., 2015). Lu 등(2012)은 PAHs 분해 실험에서 4-ring과 같은 높은 분자량의 PAHs는 황산염환원균 뿐만 아니라 질산염환원균을 함께 이용할 때 분해율이 향상된다고 보고하였다. Coates 등(1997)은 PAHs 분해를 위해 호기성균보다 황산염환원균이 더 바람직하며, naphthalene, phenanthrene과 flourene, fluoranthene은 황산염환원 조건에서 산화가 되었으나, pyrene과 benzo[a]pyrene은 분해되지 않았다고 보고하였다. 또한, Lei 등(2005)에서도 자생미생물을 이용한 PAHs 생물분해를 위한 실험에서 5-ring과 6-ring PAHs가 24주 후에 단지 10% 미만이 제거되었다고 보고하였다. 이는 본 연구결과인 생물활성촉진제를 투여한 오염퇴적도의 6개월 후 5-, 6-ring PAHs의 평균 제거율이 약 66%인 것과 비교할 때 매우 낮은 제거율이다. 본 연구에서는 PAHs 분해를 촉진시키기 위해 초산염, 황산염 및 질산염을 생물활성촉진물질로 오염퇴적물에 공급하였으며, 이로 인해 저분자량의 PAHs 뿐만아니라 고분자량의 PAHs까지 빠르게 제거할 수 있었다. 이는 상기한 문헌들의 결과들로 해석될 수 있는 의미 있는 결과이다. Amini Boroujeni 등(2014)과 Hassanshahian(2014)는 benzo[a]pyrene을 분해하기 위하여 *Bacillus subtilis*를 이용하였으며, 초기농도 200mg/L를 30°C에서 45일 후 완전하게 분해되었다고 보고하였다(Amini Boroujeni et al., 2014; Hassanshahian, 2014). 그러나, *Bacillus subtilis*를 이용하여 benzo[a]pyrene을 성공적으로 분

해하였으나, 미생물 성장으로 인한 생체량이 증가하여 실험을 실패하였다고 보고하였다(Hunter et al., 2005). 또한, Coates 등(1997)의 PAHs 분해를 위한 이전 연구에서, 황산염환원균을 식중하기 위하여 탄화수소로 오염된 해양저질을 이용하였으며, 실험이 장기화 될수록 효율이 점차 감소하여 다시 재식종환 후 효율이 증가하기 시작했다고 보고하였다(Coates et al., 1997). 즉, PAHs와 같은 난분해성 오염물질은 분해에 필요한 충분한 시간동안 모니터링이 필요하다. 본 연구에서는 장기간에 걸쳐 자생미생물에 활성을 증대시키기 위하여 오염퇴적물로 서서히 활성촉진물질을 공급하고자 생물활성촉진제를 고분자 물질로 코팅을 하는 방법을 사용하였다. 따라서, 생물활성촉진물질을 주입한 시료에서 현장실험기간동안 지속적인 PAHs 분해가 이루어 졌으며, 1년경과 후에 거의 모든 16 PAHs 화합물을 100%(Indeo(1,2,3-cd) 77.3%)에 가까이 분해할 수 있었다는 점에서 큰 의미가 있다.

5. 결론

연안오염퇴적물에 함유된 분해성 유기오염물질과 PAHs의 현장정화를 위한 생물활성촉진제의 효능을 파일럿 규모의 현장실험을 통하여 1년간 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 생물활성촉진제를 주입한 연안오염퇴적물에 인접한 해수의 수온은 계절적인 요인으로 인해 16.5°C에서 21°C까지 변화가 있었으나, 오염퇴적물의 pH는 1년간 8.4-8.5로서 비교적 일정하였다.

2. 오염퇴적물의 화학적 산소요구량은 12개월 후 바탕시험구에서는 39% 감소하였고 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적

물에서는 79%까지 감소하였다. 또한, 휘발성고형물은 초기 15 g/kg에서 1년 후에 바탕시험구에서 7 g/kg, 생물활성촉진볼을 투여한 오염퇴적물에서 2.5 g/kg까지 감소하였다.

3. 오염퇴적물에 존재하는 PAHs는 벤젠고리의 수가 적을 수록 빠르게 감소하였으며, 바탕시험구에 비해 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물에서 감소율이 빨랐다. 12개월 후 2-,3-ring 및 4-ring PAHs의 감소율은 바탕시험구에서 46%-100%이었으나, 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물에서는 모두 100%에 달하였다. 5-ring과 6-ring PAHs는 바탕 시험구와 생물활성촉진제를 주입한 오염퇴적물에서 각각 26%-87% 및 77%-100%로 평가되었다.

4. 생물활성촉진제는 연안오염퇴적물의 유기오염물질 및 PAHs 제거속도를 크게 향상시키는 것으로 평가되었다.

5. 생물활성촉진제의 효능을 현장에서 장기간 검증한 결과 유기물질의 오염도가 심각한 연안퇴적물에 생물활성촉진제를 적용할 경우 빠르고 효과적인 현장생물정화가 가능할 것으로 사료되었다.

후 기

이 논문은 2013년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발)

References

- [1] Amini Boroujeni, N., Hassanshahian, M. and Khoshrou, M. R(2014), "Isolation and characterization of phenol degrading bacteria from Persian Gulf". International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research, Vol. 2, No. 2, pp. 408-416.
- [2] Beller, H. R., Grbic-Galic, D. and Reinhard, M(1992), "Microbial degradation of toluene under sulfate-reducing conditions and the influence of iron on the process", Applied and Environmental Microbiology, Vol. 58, No. 3, pp. 786-793.
- [3] Botello, A. V., Villanueva, S. F., Diaz, G. G. and Escobar-Briones, E(1998), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from salina cruz harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico". Marine Pollution Bulletin, Vol. 36, No. 7, pp. 554-558.
- [4] Boudreau, B. P. and Canfield, D. E(1993), "A comparison of closed- and open-system models for porewater pH and calcite-saturation state", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 57, No. 2, pp. 317-334.
- [5] Chen, C. W. and Chen, C. F(2011), "Distribution, Origin, and Potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan", Marine Pollution Bulletin, Vol. 63, pp. 417-423.
- [6] Coates, J. D., Woodward, J., Allen, J., Philp, P. and Lovley, D. R(1997), "Anaerobic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Alkanes in Petroleum-Contaminated Marine Harbor Sediments", Applied and Environmental Microbiology, Vol. 63, No. 9, pp. 3589-3593.
- [7] Hassanshahian, M., Abarian, M. and Cappello, S(2015), "Biodegradation of Aromatic Compounds", Biodegradation and Bioremediation of Polluted Systems-New Advances and Technologies Chapter 6, Edited Volume, p. 176
- [8] Hassanshahian, M(2014), "The effects of crude oil on marine microbial communities in sediments from the Persian Gulf and the Caspian Sea: a microcosm experiment". International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research, Vol. 2, No. 1, pp. 1-17.
- [9] Haritash, A. K. and Kaushik, C. P(2009), "Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs): A review", Journal of Hazardous Materials, Vol. 169, No. 1-3, pp. 1-15.
- [10] Harmsen, J., Wieggers, H. J. J., van de Akker, J. J. H. and van Diik-Hooyer, O. M(1997), "Intensive and extensive treatment of dredged sediments on landfarms". Bioremediation international symposium 4th, Vol. 2, pp. 153-158.
- [11] Hunter, R. D., Ekunwe, S. I. N., Dodor, D. E., Hwang, H. M. and Ekunwe, L(2005), "*Bacillus subtilis* is a potential degrader of pyrene and benzo(a)pyrene". International Journal of Environmental Research and Public Health, Vol. 2, No. 2, pp. 267-271.
- [12] Jackson, J. B. C., Cubit, J. D., Keller, B. D., Batista, V., Burns, K., Caffey, H. M., Caldwell, R. L., Garrity, S. D. and Getter, C. D(1989), "Ecological effects of a major oil spill on panamanian coastal marine communities", Science, Vol. 243, pp. 37-44.
- [13] Jarvis, I. W., Dreij, K., Mattsson, A., Jernström, B. and Stenius, U(2014), "Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures and implications for cancer risk assessment". Toxicology, Vol. 321, pp. 27-39.
- [14] Johnsen, A. R., Wick, L. Y. and Harms, H(2005), "Principles of microbial PAH-degradation in soil",

- Environmental Pollution, Vol. 133, No. 1, pp. 71-84.
- [15] Karcher, W.(1988), "Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds", The Netherlands, Vol. 2, pp. 20-24.
- [16] Kanaly, R. A. and Harayama, S(2000), "Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria". Journal of Bacteriology, Vol. 182, No. 8, pp. 2059-2067.
- [17] Kim, Y. H. Kim, Y. B., Kim, K., Chang, K. I., Lyu, S. J., Cho, Y. K. and Teague, W. J(2006), "Seasonal variation of the Korea Strait Bottom Cold Water and its relation to the bottom current", Geophysical Research Letters, Vol. 33, pp. 1-5.
- [18] Kim, K. R., Kim, S. H. and Hong, G. H(2012), "Remediation technologies for contaminated marine sediments", Journal of Korean Environmental Dredging Society, Vol. 2, No. 1, pp. 20-25.
- [19] Korea coast guard(2008), "Korea Coast Guard 2008 White Paper", pp. 523.
- [20] Lei, L., Khodadoust, A. P., Suidan, M. T. and Tabak, H. H(2005), "Biodegradation of sediment-bound PAHs in field-contaminated sediment", Water Research, Vol. 39, pp. 349-361.
- [21] Lovley, D. R., Roden, E. R., Phillips, E. J. P. and Woodward, J. C(1993), "Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria", Marine Geology, Vol. 113, pp. 41-53.
- [22] Luo, K., Yang, Q., Li, X. M., Yang, G., Liu, Y., Wang, D. B., Zheng, W. and Zeng, G. M(2012), "Hydrolysis kinetics in anaerobic digestion of waste activated sludge enhanced by α -amylase", Biochemical Engineering Journal, Vol. 62, pp. 17-21.
- [23] Lovley, D. R. and Coates, D. J(1995), "Benzene Oxidation Coupled to Sulfate Reduction", Applied and Environmental Microbiology, Vol. 61, No. 3, pp. 953-958.
- [24] Lu, X. Y., Li, B., Zhang, T. and Fang, H. H. P(2012), "Enhanced anoxic bioremediation of PAHs-contaminated sediment", Bioresource Technology, Vol. 104, pp. 51-58.
- [25] Mackay, D. and Callcott, D(1998) "Partitioning and physical chemical properties of PAHs. PAHs and Related Compounds", In The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part I, (ed. A.H. Neilson). Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 325 - 346.
- [26] Ministry of Oceans and Fisheries(2013), Official Test Criteria the Marine Environment.
- [27] Nikolaou, K., Masclet, P. and Mouvier, G(1984), "Sources and chemical-reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical-review". Science of the Total Environment, Vol. 32, No. 2, pp. 103 - 132.
- [28] Nasr, I. N., Arief, M. H., Abdel-Aleem, A. H. Malhat, F. M(2010), "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Aquatic Environment at El Menofiya Governorate, Egypt", Journal of Applied Sciences Research, Vol. 6, No. 1, pp. 13-21.
- [29] Peterson, C. H., Rice, S. D., Short, J. W., Esler, D., Bodkin, J. L., Ballachey, B. E. and Irons, D. B(2003), "Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill", Science, Vol. 302, pp. 2082-2086.
- [30] Perelo, L. W(2010), "Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments", Journal of Hazard Materials, Vol. 177, No. 1-3, pp. 81 - 89.
- [31] Qiu, Y. W., Zhang, G., Liu, G. Q., Guo, L. L., Li, X. D., Wai, O(2009), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China", Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 83, No. 1, pp. 60 - 66.
- [32] Rabus, R. and Widdel, F(1996) "Utilization of Alkylbenzenes during Anaerobic Growth of Pure Cultures of Denitrifying Bacteria on Crude Oil", Applied and Environmental Microbiologh, Vol. 62, No. 4, pp. 1238-1241.
- [33] Reimers, C. E., Ruttenberg, K. C., Canfield, D. E., Christiansen, M. B. and Martin, J. B(1996), "Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, No. 21, pp. 4037-4057.
- [34] Rothermich, M. M., Hayes, L. A. and Lovley, D. R(2002), "Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbor sediment", Environmental Science Technology, Vol. 36, No. 22, pp. 4811-4817.
- [35] Song, Y. C., Subha, B., Woo, J. H., Lim, H. J. and Senthilkumar, P(2014), "Surface Modification of Sediment with Surfactant for Capping Material on Contaminated Coastal Sediment", Water Air Soil Pollution. Vol. 225, pp. 2066-2076.
- [36] Song, Y. C., Senthilkumar, P. and Woo, J. H(2013), "Effect of biostimulation on growth of indigenous microorganisms in contaminated marine sediments", The Korean Society for Marine Environment &

- Energy, pp. 49-50.
- [37] Shin, H. S. and Song, Y. C.(1995), "A model for evaluation of anaerobic degradation characteristics of organic waste: Focusing on kinetics, rate-limiting step", *Environmental Technology*, Vol. 16, No. 8, pp. 775-784.
- [38] Song, Y. C., Feng, q. and Ahn, Y.(2016), "Performance of the bio-electrochemical anaerobic digestion of sewage sludge at different hydraulic retention times", *Energy & fuels*, Vol. 30, pp. 352-359.
- [39] Subha, B., Song, Y. C. and Woo, J. H.(2014), "An experimental design approach to optimize the effectiveness of biostimulant ball in coastal sediment", *International conference on emerging trends in computer and image processing(ICETCIP, 2014) Dec. 15-16, Pattaya(Thailand)*, pp. 62-65.
- [40] US EPA(1987), "Quality Criteria for Water 1986. EPA 440/5-86-001", US Environmental Protection Agency, Washington DC.
- [41] Woo, J. H., Subha B. and Song, Y. C.(2015), "Effect of the Applied Biostimulant Depth on the Bioremediation of Contaminated Coastal Sediment", *Journal of Navigation and Port Research*, Vol. 39, No. 4, pp. 345-351.
- [42] Woo, J. H., Subha B. and Song, Y. C.(2016), "Application of biostimulant ball depth effect in contaminated coastal sediment to evaluate the PAHs degradation and enhance the bacterial community using pyrosequencing", *8th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology*, June 20-24, Hong Kong, p. 69.
- [43] Woo, J. H., Song, Y. C. and Senthilkumar, P.(2014), "Study on the elution of biostimulant for in-situ bioremediation of contaminated coastal sediment", *Journal of Navigation and Port Research*, Vol. 38, No. 3, pp. 239-246.
- [44] Wang, Y. and Cappellen, P. V(1996), "A multicomponent reactive transport model of early diagenesis:Application to redox cycling in coastal marine sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 16, pp. 2993-3014.
- [45] Walworth, J., Pond, A., Snape, I., Rayner, J., Ferguson, S. and Harvey, P(2007), "Nitrogen requirements for maximizing petroleum bioremediation in a sub-Antarctic soil", *Cold Regions Science and Technology*, Vol. 48, pp. 84-91.
- [46] Yuan, S. Y. and Chang, B. V(2007), "Anaerobic degradation of five polycyclic aromatic hydrocarbons from river sediment in Taiwan", *Journal of Environmental Science and Health Part B=Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, Vol. 42, No. 1, pp. 63-69.
- [47] Zeng, Y., Hong, P. K. A. and Wavrek, D. A(2000), "Integrated chemical-biological treatment of benzo[a]pyrene", *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, No. 5, pp. 854-862.

Received 8 August 2016

Revised 18 October 2016

Accepted 8 November 2016