

## 혐기성 슬러지를 이용한 디젤오염토양의 분해

박현철 · 이태호\* · 박태주

부산대학교 환경공학과, 부산대학교 산업인력개발센터\*(e-mail: ttang-go@hanmail.net)

### <요약문>

생물학적 토양오염 복원기술은 산소와 영양염류를 오염토양에 공급하여 호기성 미생물의 대사작용을 자극함으로써 유류를 생분해하는 방법으로 널리 사용되고 있다. 유류에 오염된 토양은 혐기성 상태인 경우가 대부분이기 때문에, 호기성 미생물을 이용하기 위해서는 충분한 산소를 공급하여야 하므로 운전비가 많이 드는 단점이 있다. 최근에는 혐기성 미생물을 이용하여 유류오염 토양을 정화하는 방법이 보고되고 있다. 혐기성 생분해 방법은 다소 분해 속도는 느리지만 산소를 공급하지 않기 때문에 경제적인 유류오염토양 복원 방법으로 주목받고 있다. 본 연구에서는 디젤을 사용하여 인위적으로 10000 mg/kg · TPH soil의 농도로 오염시킨 토양 50 g을 100 ml 용적의 vial에 주입하고 하수처리장의 혐기성 소화조 슬러지를 15 ml, 30 ml을 주입하여 배양하였으며 TPH의 분해량과 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub> 발생량을 측정하였다. vial의 기상을 N<sub>2</sub>가스로 치환함으로써 혐기성 상태가 되도록 하였으며, 35 °C에서 90일간 배양하였다. 그 결과, 슬러지를 주입하지 않은 대조군의 경우에는 TPH의 분해가 거의 없었지만, 슬러지를 주입한 경우에는 TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)농도가 55% 제거된 것으로 나타났다. TPH의 분해는 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub> 발생량과 밀접한 상관관계를 보였다. 본 연구의 결과로부터 하수처리장의 혐기성 소화조 슬러지를 이용한 유류오염 토양의 복원 가능성을 확인할 수 있었다.

### 1. 서 론

최근 국내에는 유류저장 탱크의 누출에 의한 토양 및 지하수의 유류오염이 심각한 것으로 보고되고 있다.(환경부, 1999) 유류는 가솔린을 제외하면 휘발성이나 용해도가 낮아 단기적인 위해성이 다른 오염물질에 비하여 상대적으로 낮기 때문에, 처리기간이 길더라도 비용이 적게 드는 방법을 이용하는 것이 효과적이다.(Petra Rueter, Ralf Rabus and Heinz Wilkes et al, 1994.) 따라서, 유류오염토양의 복원 방법은 비용이 많이 들고 2차 오염의 우려가 있는 물리/화학적 방법보다는 미생물의 대사과정을 이용하는 생물학적 방법이 선호되고 있다. 토양의 복원 방법은 기존에는 오염된 토양, 퇴적물등이 유류에 오염되었을때 물과 전자수용체를 이용하여 분해는 기술 호기성방법이 선호되어왔다.

호기성공정은 산소라는 기질과 미생물을 이용함으로써 탄화수소를 생분해하는 기술이다.(Alexander, 1980; Baker and Balkwii, 1990) 호기성 생분해 처리는 탄화수소 오염물을 처리하는데 효율적이긴 하나 화학적으로 산소에 의존하는 반응을 하므로 운전비가 많이 든다. 그러므로 지표아래와 침전물, 지하수에 석유계 탄화수소 오염물의 분해시 비용의 절감이 효과적인 기술개발이 필요하다. 그러한 기술중의 하나가 in situ 혐기성 생분해 처리방법이다. 혐기성 생분해 처리기술에서 미생물은 완전한 혐기성 상태

를 만족하지 않아도 오염물질을 분해할수 있다는것은 중요하다. 혐기성 생분해는 토양과 지하환경에서 오염물질의 상당한 분해가 일어난다는것을 많은 연구자들이 증명을 하였으며 최근에는 석유계 탄화수소의 물질중 대부분인 n-alkane은 sulfate-, nitrate-reducing, metanogenic 의 정확한 조합으로 혐기성 생분해가 이루어진다는것을 보고하였다.(Boopathy, R. 2003)

본 연구는 디젤을 인위적으로 오염시킨 토양에 혐기성 소화조슬러지를 주입하여 혐기성으로 분해가 일어나는지를 확인하였으며, 분해과정중에 발생하는 바이오가스를 분석하여 혐기성에 의한 TPH 분해와 메탄, 이산화탄소 발생량과의 관계를 비교하고자 한다.

그리고, 현재 국내에서는 혐기성 소화조슬러지를 소각이나 매립등으로 폐기하고 있으므로 슬러지의 재이용을 목적으로 이 연구를 수행하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 토양의 특성

본 연구에서 사용된 토양은 학교뒤 야산에서 채취한 것으로 입경분포가 2.0 mm~0.05 mm 인 토양이 97 %이상인 사질토였으며 유기물 함량은 2.1~2.38 %, pH는 약산성(6.5~7), 입자밀도는 2.22 g/cc, 겔보기밀도는 1.2 g/cc, 공극률은 47.0~50.2 %이며 pH가 약간 높다는 것을 제외하고는 사질토양의 특성을 반영하고 있었다.

### 2.2 슬러지의 특성

본 연구에서 사용한 혐기성 소화 슬러지는 부산 수영하수처리장의 혐기성 소화조에서 채취한 혐기성 소화슬러지로써 수행하였다. 슬러지의 성상은 Fig.1과 같다.

Table.1 Composition of Anaerobic digestion sludge

구성	농도(mg/L)
TSS	7375.4
VSS	2236.4
NH <sup>4+</sup>	37.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	32.7
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	23.4
CODcr	183

### 2.3 실험조건

100 ml 혐기성 배양기에 대조군(토양에 디젤을 10000 mg/kg · TPH의 농도로 인위적으로 오염시킴)을 50 g을 주입하고 Batch reactor1에는 대조군과 같은 조건 토양에 디젤을 10000 mg/kg · TPH의 농도로 인위적으로 오염시키고 혐기성 소화조 슬러지 15 ml을 주입하였으며 batch reactor2 에는 혐기성 소화조슬러지를 30 ml을 주입하였다. 100 ml의 혐기성 배양기는 대조군, batch1, 2를 각각 6개씩 18개의 배양기를 만들었으며 온도는 35±1℃로 조절하였다. 샘플의 분석은 15일 단위로 대조군, batch1,2의 배양병을 하나씩 개폐하기전 GC-TCD로 가스(methane, carbon dioxide)를 분석하고 개폐후에 GC-FID로 TPH를 측정하였다.

총석유계 탄화수소(THP)는 GC 분석전에 추출과정으로 methylene chloride와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 속시렛(Soxhlet)추출하고 GC로 분석하였으며 HP Chemstation과 MS Excel로 TPH 농도를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 디젤오염 토양에 혐기성 소화조슬러지를 주입하였을 때 혐기성으로서 분해가능 여부를 확인하기 위하여 수행된 실험이다. 일반적으로 혐기성으로 오염물질을 분해할 때 오염물질의 분해에 영향을 미치는 것은 sulfate-, nitrate-reducing, metanogenic, iron bacteria 등으로 알려져있다.(Anderson, R and Lovely, D, 2000., Heinz Wilkes, Simon Kuhner and Carsten Bolm et al, 2003.) Table.1을 보면 혐기성 소화조 슬러지는 sulfate-, nitrate-reducing, metanogenic등이 성분을 함유하고 있음을 알 수 있다. 대조군과 Batch1, 2의 초기 TPH농도는 각각 8898, 8280이며 Batch 1 과 2는 오염시 초기농도는 같았다. 대조군과 Batch1, 2의 초기 오염농도차는 각 반응기에 슬러지를 주입하는 과정에서 휘발과 흡착에 의한것으로 사료된다. Fig.1은 대조군, Batch1, 2의 분해율을 보여주고있다. 대조군, Batch1,2의 분해율은 각각 17.8, 37.2, 58% 였다. 대조군의 경우 natural attenuation의 영향으로 17.8%정도가 분해된 것으로 사료되며 Batch1의 37.2%와 Batch2의 58%는 슬러지 주입량에 의한 분해율 차이가 나타났다.

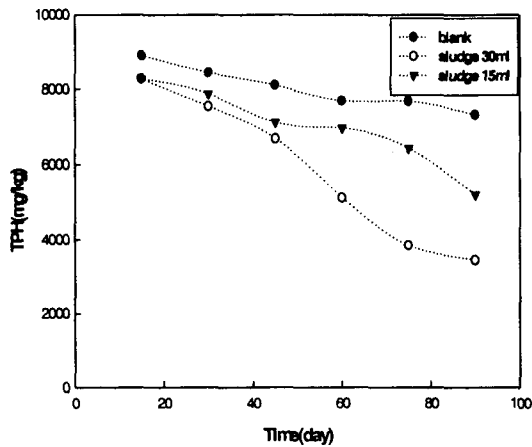


Fig.1. Total Petroleum Hydrocarbons(TPH) 분해율

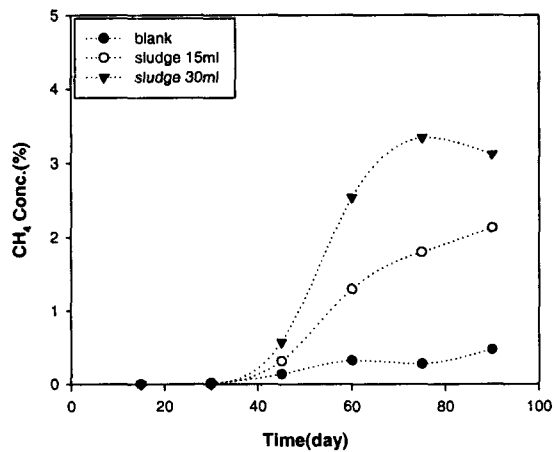


Fig.2 Methane 발생량

대조군과 batch1, 2의 메탄 발생량은 초기에는 메탄이 발생하지 않았으나 반응 30일 이후에 메탄가스가 발생하기 시작 했으며, 반응 90일후는 대조군과 batch1, 2 에서 메탄가스가 각각 0.468, 2.1, 3.12%의 발생량을 나타내었다. 이 메탄의 발생은 슬러지내의 methanogenic의 영향으로 발생한 것으로 사료되며 슬러지의 주입량이 많을수록 메탄의 발생량도 증가함을 나타내었다.

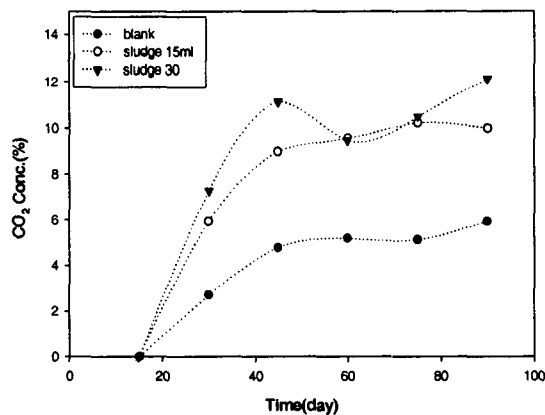


Fig.3 Carbon dioxide 발생량

Fig.3은 대조군과 batch1, 2의 이산화탄소 발생량을 나타내는 그래프이다. 초기의 이산화탄소 반응 을 시작하고 대략 18일 이후에 발생하였으며 반응90일 후에는 이산화탄소 발생량은 각각 5.934, 9.98, 12.13%의 발생량을 나타내었다. 이산화탄소의 발생은 슬러지 내의 혐기성 미생물이 디젤을 분해후의 대사물질로서 나타나며 이는 과거의 연구에서도 이를 보고하고 있다.(Spormann, and Widdel,, 2000., Zengler, et al, 1999.)

#### 4. 결 론

본 연구에서는 디젤에 오염된 토양에 혐기성 소화조 슬러지를 주입한후 90일동안 다음과 같은 결론 을 얻을수 있었다.

(1) 본 연구에서는 디젤을 혐기성 조건으로 분해가 가능함을 확인할 수 있었다. (Batch1 37.2%, Batch2 58%)

(2) 대조군의 실험에서 자연적인 상태에서도 약 17.8%의 분해가 일어나는 것을 확인할수 있었다.

(3) TPH 및 가스상 분석은 TPH농도의 감소에 의한 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 발생으로 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub>는 TPH의 분해 산물이며, TPH와 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 함수관계를 알 수 있었다.

(4) 본 연구에서는 슬러지내의 여러 미생물이 디젤의 분해에 관여함을 예측할수 있었다.

향후 추가적인 연구계획은 디젤에 오염된 토양에 전자수용체를 달리하였을 경우 각각의 전자수용체에 대한 디젤의 분해율을 평가할 계획이며, 디젤의 분해에 관여하는 미생물을 연구하고자 한다.

#### 5. 참고문헌

1. Anderson. R. Lovely, D, 2000. Hexadecane decay by methanogenesis. Nature 404, 722~723.
2. Boopathy, R. 2003. Anaerobic degradation of No.2 diesel fuel in the wetland sediments of Barataria-Terrebonne estuary under various electron acceptor conditions. Bioresource Technology 86, 171~175.
3. Heinz Wilkes, Simon Kuhner, Carsten Bolm et al, 2003. Formation of n-alkane- and cycloalkane-derived organic acids during anaerobic growth of a denitrifying bacterium with crude oil. Organic Geochemistry 34, 1313~1323.
4. Kropp, K.G, Davidova, I.A Suflita, J.M, 2000. Anaerobic oxidation of n-dodecane by an addition reaction in a sulfate-reducing bacterial enrichment culture. Applied and Environmental Microbiology 66, 5393~5398.
5. Petra Rueter, Ralf Rabus, Heinz Wilkes et al 1994. Anaerobic oxidation of hydrocarbons in crude oil by new types of sulphate-reducing bacteria. Nature 372, 455~458.
6. So, C.M, Young, L.Y, 199a. Isolation and characterization of a sulfate-reducing bacterium that anaerobically degrades alkanes. Applied and Environmental Microbiology 65, 2969~2976.
7. Spormann, A.M., Widdel, F., 2000. Metabolism of alkylbenzenes, alkanes and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. Biodegradation 11, 85~105.
8. Zengler, K., Richnow, H.H., Rossello-Mora, R., Michaelis, W., Widdel, F., 1999. Methane Formation from long-chain alkane by anaerobic microorganism. Nature 401, 266~269