

## Biopile의 현장직용을 위한 유류오염토양의 생분해율 평가

윤정기 · 노희정 · 김 혁 · 김종하 · 박종겸 · 이민효 · 정일록, 고성환\*, 최상일\*\*

국립환경연구원, \*에코필(주), \*\*광운대학교 (e-mail : jkyun@me.go.kr)

### ABSTRACT

Batch experiments were performed to determine optimum conditions for biopile. The batch experiments results showed that 12.5 to 17.9% of moisture content was effective to biodegradation of petroleum hydrocarbon regardless of soil texture. Total heterotrophic bacteria populations in the inoculum-treated soil were greater than of the control and nutrient-amended soil in the early stage, but the populations in the inoculum and nutrient-amended soil were not different significantly from those in the latter stage regardless of soil texture. The same trend was observed for petroleum hydrocarbon degrading bacteria populations.

The results of the biodegradation capacity experiments showed that there was a decline in the TPH concentrations during the experiments and no significant difference on the biodegradation was observed by treatment in silt soil. Changes of *n*-C17/pristane and *n*-C18/phytane ratios in all treated soil were significantly more than those of control. This is a strong indication of biodegradation. The TPH removal rate was calculated at 60% in all treated soil.

**key word** : bioremediation, petroleum hydrocarbon, biotreatability, contaminated soil

### 1. 서 론

유류를 저장하는 시설은 대부분 지하에 매설되어 있어 저장시설의 노후화로 인한 누출(leak)이나 부주의로 인한 쏟아짐(spill)등으로 인해 유류가 유출될 경우 대기, 수질 등 여러 경로를 통하여 우리 인체에 위해를 끼치게 된다. 미국의 경우 EPA(1992)<sup>1)</sup> 조사 자료에 의하면 160만개의 지하저장시설 중 약 20%가 누출되고 있는 것으로 추정하고 있다.

우리나라의 경우 2001년 12월 현재 2만리터 이상의 유류저장시설은 약 2만개를 상회하고 있으며<sup>2)</sup>, 이들 유류저장시설은 자동차의 급격한 증가로 인해 그 수가 매년 증가하고 있는 실정이다. 이에 따라 이들 시설로부터 유류오염을 방지하기 위해 토양환경보전법(1996년 시행)에서는 동 시설을 특정토양오염유발시설로 지정하고, 이들 시설에 대해서는 정기적으로 토양오염도검사를 실시하여 검사결과 토양오염기준을 초과할 경우 최고 4년 이내에 오염토양을 법이 정한 기준 이내로 개선토록 규정하고 있다<sup>3)</sup>. 미국의 경우 1980년대부터 다양한 오염토양 복원기술이 개발되어 사용되고 있으나, 국내의 경우 토양환경보전법이 시행되면서 기술개발에 대한 관심을 갖기 시작하여 그 연구가 초보적인 단계에 있으므로

유류 오염부지의 특성에 따른 효율적이고 비용경제적인 기술의 개발이 시급한 실정이다.

유류오염토양을 정화하는 기술은 처리위치나 부지의 특성에 따라 여러 가지가 알려져 있으며<sup>4)</sup>, 굴착 후 처리하는 기술 중 biopile은 상대적으로 많은 비용이 요구되는 유류오염부지에서 보다 효과적이고 비용경제적인 기술로 알려져 있다. 특히 biopile은 상대적으로 설계와 건설이 용이하고, 시스템을 이용하여 오염토양을 복원하는데 소요되는 기간이 3~6개월로 비교적 짧은 장점이 있다. 또한 열적처리기술에 비해 비용경제적이면서 열적으로 탈착되기 어려운 유기오염물질에 대해 보다 효과적이다.

따라서 본 연구에서는 biopile시스템의 현장적용을 위한 사전 적용성 시험으로 실험실에서 유류오염토양에 대한 생분해를 평가를 실시하였다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 1) 수분함량에 따른 유류분해 효율 평가

토성이 서로 다른 두 종류의 시험토양에 경유를 20,000 mg/kg이 되도록 처리하고, 미생물 제제와 영양염을 20,000 mg/kg이 되도록 첨가한 후 수분함량을 3수준으로 처리하여 유류의 생분해 효율을 비교 평가하였다. 유류분해 조사는 0일, 11일, 22일, 40일째에 시료를 채취하여 잔류 유류농도(TPH)를 측정하였으며, CO<sub>2</sub>발생량도 함께 측정하였다.

### 2) 유류의 생분해도 평가

유류오염토양의 처리조건별 생분해도를 조사하기 위하여 대조구, 영양염단일첨가구, 기존시판 미생물 제제+영양염첨가구와 오염토양에서 분리한 미생물+영양염첨가구 등 4처리구를 두고 유류의 생분해율 실험을 진행하였다.

본 시험에 사용한 토양시료는 인천 서구에서 토성이 다른 2종류의 토양을 채취하여 풍건한 후 1mm 표준체로 체걸음하여 사용하였다. 생분해도 평가를 위한 토양시료의 조제는 먼저 준비된 토양시료를 건조하여 수분함량이 10% 미만이 되도록 잘 건조한 후, 건조된 토양에 경유를 각각 5,000 mg/kg 및 20,000 mg/kg이 되도록 인위적으로 오염시킨 후 4일간 상온에 방치하여 휘발성물질을 초기에 제거하였다.

오염된 토양시료에 수분함량은 수분함량에 따른 유류분해 효율시험에서 가장 효과가 좋았던 포장용수량(WHC; water holding capacity)의 50%가 되도록 각각 첨가한 후 각 처리구에 영양염 및 미생물 제제 등을 첨가하였다. 영양염은 탄소, 질소 인의 혼합비율이 C/N/P=100/7/3인 시판 제품을 20,000 mg/kg이 되도록 첨가하였다. 유류분해 미생물은 토양 g당 10<sup>6</sup> CFU 정도가 되도록 첨가하였으며, 유류오염 토양으로부터 분리한 미생물은 배양한 후 배양액을 1:1:1로 혼합하여 사용하였다.

처리된 유류오염토양 시료 150 g을 0.2M KOH 10 ml을 넣은 플라스틱 bottle을 장착한 삼각플라스크에 넣고 실리콘 마개를 한 후 30℃의 항온배양기에서 배양하면서 주기적으로 KOH와 토양을 채취하여 CO<sub>2</sub>발생량과 유류농도의 경시적인 변화 및 토착 미생물 및 유류분해 미생물의 변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 1) 수분함량에 따른 유류분해 효율시험

토양특성이 다른 두 종류의 토양에 수분함량을 달리하여 유류의 분해정도를 조사한 결과는 그림 1과 같다.

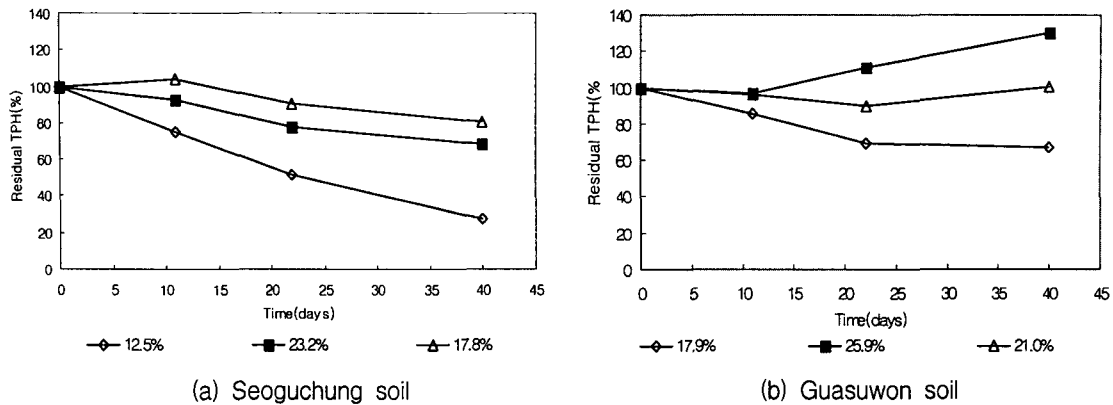


Figure 1. The change of TPH removal rate according to moisture content

그림 1에서와 같이 수분함량에 따른 유류의 경시적인 변화를 조사한 결과 토성에 관계없이 수분함량이 12.5~17.9%(포장용수량의 50%)인 처리구에서 유류의 분해가 가장 빨리 진행되는 것으로 나타났다.

그러나 토성별로는 양질사토인 서구청 토양이 미사토인 과수원 토양에 비해 분해속도가 2배이상 빠른 것으로 나타났으며, CO<sub>2</sub>발생량도 1.5배 정도의 차이를 나타내었다. 이와 같이 양질사토가 미사질토양에 비해 유류분해속도가 빠르고 CO<sub>2</sub>발생량도 높은 것은 공극율과 용적밀도 등 토양의 특성에 따른 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

## 2) 유류의 생분해율 평가

### ① 토양미생물 밀도 조사

실험 기간동안 변화된 총 세균수는 대조구의 경우 초기 10<sup>5</sup> CFU/g soil에서 시간이 경과하면서 10<sup>7</sup> CFU/g soil까지 증가되는 것으로 나타났고, 영양염첨가구의 경우에는 10<sup>8</sup>~10<sup>9</sup> CFU/g soil까지 증가되었다. 한편, 시판제제 및 분리 미생물 첨가구에서도 시간이 경과하면서 약 10<sup>9</sup> CFU/g soil까지 증가되었으나, 전체적으로 영양염제만 첨가한 처리구와의 차이는 없었다.

한편, 영양염제 첨가구 및 유류분해 미생물 첨가구에서의 유류분해 미생물수 변화를 보면 미생물 첨가구에서는 초기 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> MPN/g soil정도에서 약 10<sup>7</sup> MPN/g soil정도까지 증가되었고 영양염을 첨가한 처리구에서 초기 약 10<sup>3</sup> MPN/g soil수준에서 21일차에는 약 10<sup>7</sup> MPN/g soil수준으로까지 증가되어, 미생물 첨가구와 비슷한 수준을 나타내었다. 이는 호흡량 측정에서도 큰 차이를 보여주지 않았으며, 유류분해율에서도 미생물 첨가구와 영양염 첨가구에서 차이가 없는 것으로 나타나 결국 본 실험에서는 유류분해 미생물의 첨가가 큰 효과를 나타내지 못했음을 알 수 있었다.

본 실험 결과를 보면, 유류오염토양 정화시 토착미생물의 활성촉진을 위한 영양염의 첨가(bio-stimulation)로도 유류분해 미생물 첨가(bioaugmentation)효과를 나타내고 있다.

그러나 유류오염토양 정화시 유류분해 미생물의 주입효과는 많이 알려져 있어<sup>9)</sup>, 만일 다른 토양시료를 가지고 실험할 경우 본 실험에서 사용한 미생물의 첨가효과가 나타날 수도 있다는 것이다. 이와 같은 원인은 오염원의 종류, 토양의 상태 및 토착미생물의 군집 등에 따라 여러 가지 변수가 작용할 수 있는 것으로, 본 실험에서 사용한 토양시료내 토착 미생물군의 유류분해 능력이 우수하였기 때문에 미생물 첨가효과가 낮은 것으로 나타난 것이지 본 실험에 사용한 유류분해 미생물의 분해능이 낮은 것은 아니라고 판단된다.

### ③ 유류분해율 평가

그림 2는 유류분해율을 GC/FID 결과로 나타낸 것으로, 토성 및 처리구에 관계없이 시간이 경과함에 따라 잔류 유류량은 감소하는 것으로 나타났다. 양질사토인 서구청 토양의 경우 대조구에 비하여 처리구에서 약간 더 높은 분해율을 보여주고 있으며, 미사질토인 과수원 토양의 경우 대조구와 처리구에 관계없이 함께 비슷한 분해율을 나타내고 있다.

분해율은 토양의 종류와 기름의 농도에 관계없이 시간이 경과함에 따라 모든 처리구에서 약 60% 이상으로 상당히 분해된 것으로 나타났다.

본 실험결과에서 토양종류에 따른 유류분해 차이가 있음을 관찰할 수 있다. 즉, 양질사토인 서구청 토양이 미사토인 과수원 토양보다 분해가 더 진행된 것으로 나타나 양질사토에서의 생물학적 처리가 효과가 있었으나, Song 등<sup>6)</sup>에 의하면 토성별 유류분해능에 관한 실험에서 사질토양의 낮은 흡착능과 낮은 미생물 활성 때문에 사질토양에서 유류의 반감기가 가장 긴 것으로 보고된 바 있어 효율적이고 경제적인 오염토양 정화를 수행하기 위해서는 이와 같은 적용성시험(treatability test)이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

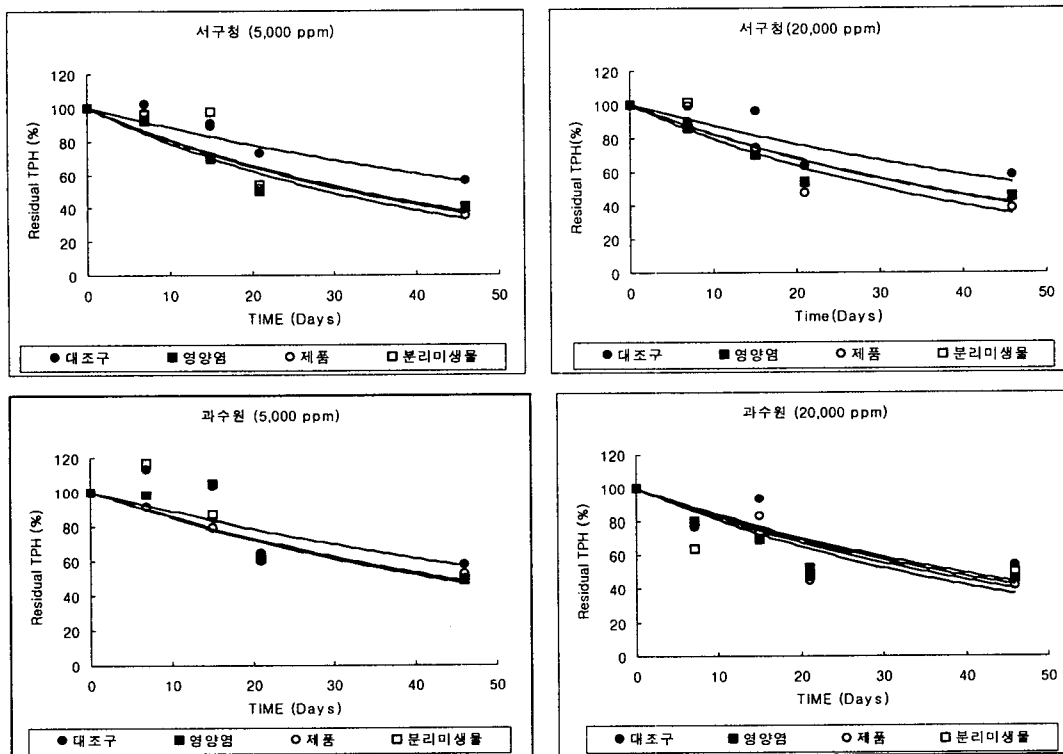


Figure 2. The change of TPH concentration by elapsed time

한편, 비교적 난분해성 물질로 알려져 과거에는 생물학적 유류분해 지표(biomarker)로 삼았던 isoprenoid 계열인 pristane과 phytane의 분해정도를 살펴본 결과 영양염 첨가구 및 미생물 첨가구의 경우에는 C17/pristane 및 C18/phytane ratio의 변화가 뚜렷하게 나타나 생물학적 분해가 일어났음을 알 수 있었다. 다만, 시간이 경과함에 따라 ratio가 다시 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 이들 biomarker가 어느 정도 시간이 경과하면 생물학적으로 분해가 일어남을 나타낸 것이다.

또한 유류를 구성하고 있는 대표적인 성분인 지방족(aliphatic)탄화수소와 방향족(aromatic) 탄화수소의 시간에 따른 분해도를 평가한 결과 지방족(aliphatic)탄화수소의 경우 사질토인 서구청 토양에서는 처리 농도에 관계없이 대조구가 배양후 28일째에 초기농도에 비해 0~15%만이 분해된 반면, 영양염 등 유류분해 촉진을 위한 처리를 한 경우에는 26~41%가 분해된 것으로 나타났다. 유류분해 촉진을 위한

처리중 시판 미생물제제를 첨가한 경우가 분해율이 37~42%로 다른 처리구에 비해 높은 것으로 나타났으며, 분해율은 미생물제제>분리미생물>영양염제 처리구의 순으로 42%, 37%, 34%로 나타났으나 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 농도별 처리에서는 5,000 ppm 처리구가 20,000 ppm 처리구에 비해 분해율이 다소 높은 것으로 나타났다.

그러나 미사질토인 과수원 토양의 경우는 대조구 등 처리구에 관계없이 21~36%의 분해율을 보여 앞서 언급한 처리구별 C17/Pristane 및 C18/Phytane ratio 변화에서 나타난 것처럼 모든 처리구에서 생물학적 분해가 일어난 것으로 판단된다.

한편, 처리구별 방향족 탄화수소의 분해율은 처리농도 및 토성에 따른 일정한 경향을 보이지는 않았으며, 전체적으로 14~36%의 분해율을 보여 지방족 탄화수소와 비슷한 분해율을 나타냈다.

#### 4. 결론

유류오염토양에서 수분함량에 따른 유류의 분해정도를 조사한 결과 수분함량이 12.5~17.9%인 처리구에서 유류의 분해가 가장 빨리 진행되는 것으로 나타났다. 한편, 유류오염토양의 생분해율 평가 시험에서는 유류가 토성 및 처리구에 관계없이 시간이 경과함에 따라 모든 처리구에서 약 60% 이상으로 상당히 분해된 것으로 나타났으나 토성에 따라 양질사토가 미사토보다 분해가 더 진행된 것으로 나타나 양질사토에서의 생물학적 처리가 효과가 있음을 알 수 있었다.

또한 본 실험결과에서와 같이 효율적이고 경제적인 오염토양 정화를 수행하기 위해서는 이와 같은 적용성시험(treatability test)이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

#### 5. 참고문헌

1. G. Mattney Cole, Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites, LEWIS PUBLISHERS, 1994.
2. 환경부, 2002, 환경통계연감.
3. 환경부, 2002, 토양환경보전법
4. 이 민효, 토양·지하수오염, 2003, 동화기술.
5. Morrison, J.M., Hickman, G.T., Stefanoff, J.G., Diaz, J.A., and Herbst, J., 1997, "Evaluation of aerated biopile treatment options." In Alleman, B.C., and Leeson, A.(Eds.), In Situ and On-Site Bioremediation: Volume 1, pp. 455-460. Battelle Press, Columbus, OH.
6. Song, H. G., X., Wang, and R. Bartha. 1990. Bioremediation potential of terrestrial fuel spills. Appl. Environ. Microbiol. 56(3): 652-5656.