생물학적 유류오염토양 복원제의 현장 적용성 평가

김수홍[1] · 송승구[2] · 서정호*

울산과학대학 환경생활화학과, [1](주)에스지알테크, [2]부산대학교 화학공학과

Field Test Assessment of Biological Recovering Agent for treating Oil Contaminated Soil

Soo Hong Kim[1], Seung Koo Song[2], and Jung Ho Suh*

Dept. of Environ. & Life Chemistry, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea

[1]SGRTECK Corp., Ulsan TP, Ulsan 681-802, Korea

[2]Dept. of Chem. Eng., Pusan National Univerity, Pusan 609-735, Korea

Abstract In this study, recovering agent was produced with organic sludge and modified peat moss (MPM) in pilot plant mixer to recover oil contaminated soil, and field test of it was estimated using landfarming method. Oil contaminated soil recovering agent was thought to contain more microorganisms than raw waste sludge and was no problem to come onto the market because there were not any items of specified wastes. According to the results of TPH variation with time, it was observed the initial degradation velocity of oil with produced recovering agent was rapid up to 50% after 4 days, remarkably. Because the microorganisms in the organic sludge discharged from chemical plant already acclimated with oil, therefore, it could be estimated initial degradation velocity of recovering agent might be rapid. It was concluded that the oil contaminated soil recovering agent produced in this study have high marketability because of its two aspects on recycling of wastes and initial rapid degradation capacity.

Keywords: recovering agent, organic sludge, modified peat moss, TPH, oil contaminated soil

서 론

유류에 의한 토양의 오염은 대부분 여러 가지 원인에 의해 복합적으로 이루어진다. 또한 유류에 오염된 토양은 오염물질의 휘발 및 분리에 의해 대기오염을 유발할 수 있으며, 용해, 확산 등에 의해 지하수 오염을 유발할 수 있다. 즉 유류에 의한 토양오염은 단지 토양오염만으로 끝나는 것이 아니라 지하수오염, 하천오염, 대기오염 등 다른 매개체로 오염물질이 이동하여 다양한 오염을 야기한다 [1].

유류오염은 크게 BTEXs (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)와 TPH (Total Petroleum Hydrocarbon, 석유계 총탄화수소)로 나눌 수 있으나, 일반적으로는 가솔린, 등유 및 경유 등과 같은 TPH가 대부분을 차지하고 있다 [2].

***Corresponding author**

Tel: +82-52-279-3177, Fax: +82-52-279-3183

e-mail: josuh@mail.uc.ac.kr

유류오염토양의 처리기술은 일반적으로 생물학적 분해법, 토양경작법, 바이오파일법 등과 같은 생물학적 처리방법과 토양세척법, 토양증기추출법, 용제추출법 등과 같은 물리·화학적 처리법으로 나뉘지만 [3], 보다 효과적인 유류오염토양의 처리를 위해 특정 유류분해 미생물을 사용하여 분해능을 증가시키거나 [4,5], 강산화제를 이용하여 유류오염토양을 세척하기도 한다 [6].

유류오염토양을 경제적으로 처리하기 위해서는 일반적으로 생물학적인 처리법을 많이 선택하나, 생물학적 처리법은 처리 특성상 단기간에 효과를 기대하기 힘들며, 처리조건을 적절한 상태로 유지하기 힘든 단점이 있다. 따라서 최근에는 유류오염토양을 효과적으로 처리하기 위해 특정 오염유류에 적합한 미생물을 배양하여 최적의 상태로 유류를 단기간에 분해하거나 [7,8], 혼합 균주를 사용하더라도 적당한 순화기간을 주어 오염에 적응된 미생물의 증식을 촉진시키는 방안이 고안되고 있다 [9].

생물학적 유류오염토양 처리법의 또 다른 단점 중 하나

는 실험실에서는 오염토양을 복원시키는 복원제가 쉽게 배양되고 유류의 분해효율을 쉽게 검토해 볼 수 있지만, pilot plant를 이용하거나 현장에서 직접 복원제를 생산하고, 생산된 복원제를 현장에 적용한 예가 많지 않다는 점이다. 또한 실험실에서의 조건과 현장의 적용 조건이 달라 처리효율이 현격히 차이나는 등 시판되는 생물학적 복원제의 효율이 제대로 검증되지 못하는 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 생물학적 유류오염토양 복원제의 현장 적응성을 평가하기 위하여, 수처리 공정에 대표적으로 이용되고 있는 표준활성슬러지에서 발생되는 유기성 슬러지와 개량이탄 (modified peat moss, MPM)을 사용하여 pilot plant에서 유류오염토양 복원제를 생산하고, 토양경작법 (landfarming)을 이용하여 생산된 복원제의 현장 적용성을 평가하였다. 연구를 효과적으로 수행하기 위해 생물학적 토양 복원제의 활성화를 정량적으로 분석하였으며, 현장 적용성 실험에 따른 생물학적 및 유류화합물을 분석하여 현장 실증실험의 유효성을 평가하였다.

재료 및 방법

유기성 슬러지

본 연구에서 유류오염토양 복원제를 제조하기 위하여 사용된 유기성 슬러지는 울산·미포 국가산업단지에 소재한 A 화학공장의 폐수처리공정에서 발생된 유기성 슬러지를 사용하였다.

MPM (modified peat moss, 개량 이탄)

MPM은 수초, 이끼류와 같은 수생식물이 퇴적되어 생화학적으로 탄화된 자연분해 산물인 이탄을 불순물 처리와 건조 및 기타 첨가제 주입 공정을 거쳐 친유성을 지닌 물질로 개량한 것을 지칭한다. 본 연구에서는 유기성 슬러지의 함수율을 저감시키고 혼합성 및 취급성을 개선하기 위한 팽화제로서 상업적으로 시판되고 있는 MPM을 구입하여 사용하였다.

Pilot plant 혼합기 제작

유기성 슬러지와 MPM을 적절히 혼합하여 분해제의 현장 제조 가능성을 검토하기 위하여 제작한 pilot plant 혼합기를 Fig. 1에 나타내었다. 제작된 혼합기의 크기는 120 cm (W) × 35 cm (L) × 50 cm (H)이며, stirrer 형태의 교반기를 사용하여 원활한 혼합이 이루어지도록 하였다.

혼합기의 본체 중앙에 수직형 모터와 그 아래에 stirrer 형태의 십자형 날개를 상부에서 6 cm, 14 cm, 30 cm 만큼 떨어진 위치에 차례대로 설치하여 유기성 슬러지와 MPM을 주입 후 골고루 혼합이 가능하도록 설계하였다. Screw conveyer를 이용하여 시료가 이송되게 하였으며, 최종 제품인 복원제가 혼합기에서 자유낙하 하도록 하였다. 또한 교반 속도와 screw conveyer의 속도 조절이 가능하도록 속도조절기 (speed control box)를 설치하였다.

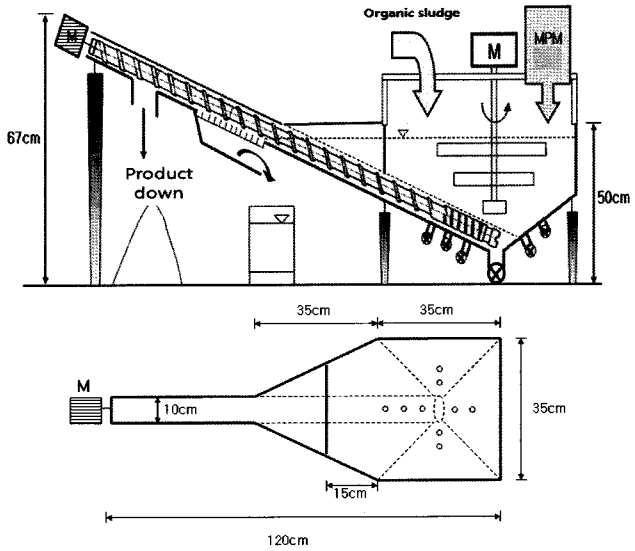

Fig. 1. Pilot plant mixer for biological recovering agent.

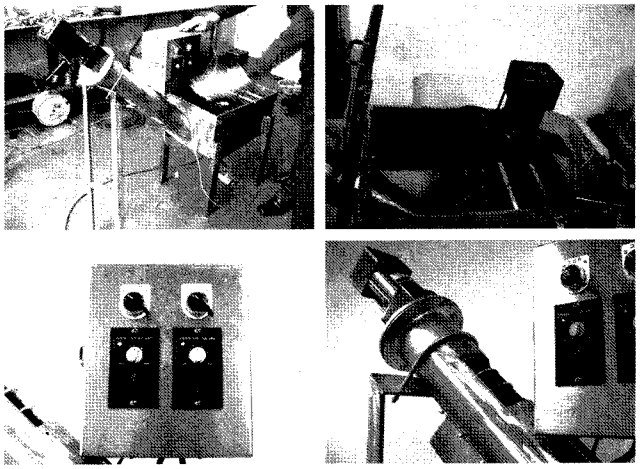

Fig. 2. Photographs of pilot plant plant mixer.

복원제 제조

유기성 슬러지와 MPM을 pilot mixer에 주입하여 유류오염토양 복원제를 생산할 때, 김 등 [10]이 실험실에서 수행한 실험결과에 따라, MPM과 유기성 슬러지의 혼합비율을 5~25% (w/w)가 되도록 조절하면서 실험을 수행하였다.

현장 적용성 실험 위한 경작장 조성

제조된 유류오염토양 복원제를 유류오염토양의 대표적인 정화기술인 토양경작법 (landfarming)에 접목하여 유류

오염토양의 복원 정도를 파악하였다. 토양경작법은 오염토양을 굴착하여 지표면에 깔아 놓고 정기적으로 뒤집어줌으로써 공기를 공급하여 미생물에 호기성 생분해 조건을 제공함으로서 토양에 잔류되어 있는 유기성 오염물질을 제거하는 생물학적 정화기술이다. 이때 오염물질의 생분해 (biodegradable)를 최적화하기 위해 수분, 영양분 등을 적절히 혼합하기도 한다. 본 연구에서 제조된 복원제의 현장 적용성 평가를 위해 현장의 조건과 유사하게 경작지를 조성하고 실제 유류오염토를 대상으로 복원제의 복원능을 시험하였다. Fig. 3에 현장 적용성 실험을 위해 경작장을 조성하는 사진을 나타내었다. 강우에 의한 기름성분의 유출을 방지하기 위하여 지붕이 있는 천막을 설치하여 실험하였다.

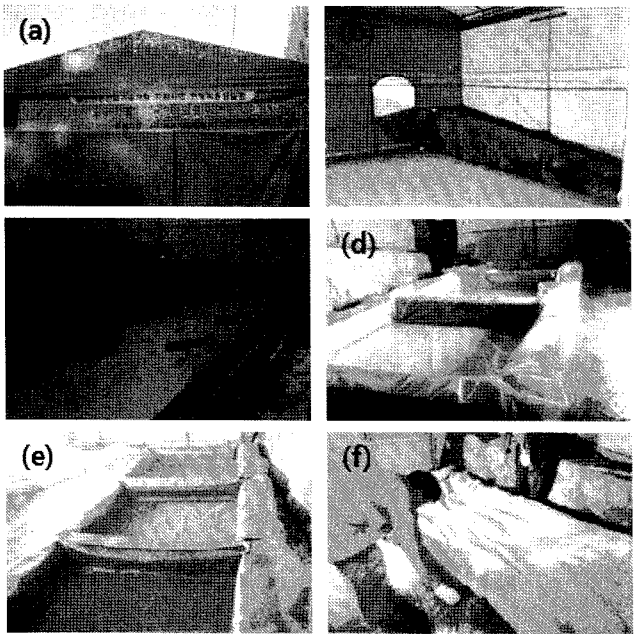

Fig. 3. Photographs of landfarm installation process for field test of soil recovering agent. [a, outside of landfarm; b, inside of landfarm; c, partition; d, e, lying plastic film and cloth for water proof; f, lying non-woven fabric].

복원제 현장 적용성 실험

본 연구에서 제조한 복원제의 현장 적용성 실험에 사용한 오염토양은 울산석유화학공단내 소재하고 있는 G회사에서 발생한 오염토와 유류로 오염된 S 주유소에서 발생한 오염토양으로, TPH의 초기오염농도가 각각 약 15,000, 7,000 mg/kg 이었다. 시료를 현장에서 채취하여 협잡물과 호박돌을 제거하기 위해 진동 체분리기와 screen를 이용하여 2차례의 선별작업을 하였다.

유류오염토양의 복원능을 파악하기 위하여 수행한 실험내용을 Table 1에 요약하였다. 전체적으로 5가지 형태로 구분하여 TPH 분해능 실험을 진행하였다. 복원제 주입여부에 따른 TPH 처리효율을 파악하고, 휘발이나 타 영향에 의한 자연 감소 정도를 파악하기 위하여 처리제를 주입하지 않은 대조군 (blank)을 type A로 두었다. 본 연구에서 개발된 복원제의 주입 형태에 따른 효율을 비교하기 위하여 고상형태를 그대로 사용하거나 (type B), 약 1 : 1의 비율로 물을 섞어 액상형태로 주입 (type C) 하였다. Type D는 상업적으로 시판되는 액상의 미생물제제를 주입하여 TPH의 변화를 관찰한 것이며, type E는 과산화수소를 사용하여 화학적 처리를 적용한 경우이다. 과산화수소의 주입은 주입비 0.5% (W/W)로 실시하였고, 2~3번에 나누어 주입하였다. 공기주입 및 뒤집기 (tilling)는 하루에 1회씩 행하였으며, 주기적으로 TPH를 측정하여 저감효율을 측정하였다.

분석방법

현장 시료의 채취와 보관 및 시료의 고정, 생산된 유류오염토양 분해제의 지정폐기물 유무 등을 확인하기 위한 분석은 수질오염공정시험기준 [11]에 따랐다. 분해제의 성능을 시험하기 위해 TPH의 농도를 gas chromatography (GC-FID)로 분석하였다.

Table 1. Conditions of field test for recovering agent efficiency

conditions \ type		A	B	C	D	E
applied technique		blank	landfarming			chemical oxidation
type and amount of contaminated soil		G company (init. conc. = 15,000 mg/kg)		S gas station (init. conc. = 7,000 mg/kg)		
		200 kg				
treatment	type	-	recovering agent produced by pilot plant		commercial recovering agent	H_2O_2
	injection	-	1% (w/w) based contaminated soil			0.5% (w/w)
	phase	-	solid	liquid	liquid	liquid
same conditions		▷ tilling time : 1 time/day ▷ monitoring item : TPH				

결과 및 고찰

유류오염토양 복원제 제조

김 등 [10]의 결과에 의하면, MPM과 유기성 슬러지의 혼합비율을 일반적으로 5~25% (w/w)가 되도록 조절하였지만, MPM의 함량이 높은 경우, 분해시간이 경과하면서 함수율이 떨어져 오히려 미생물의 성장이 저하되어 TPH 분해능이 더 낮아진다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 유기성 슬러지에 대한 MPM 함량을 5%부터 높이면서 복원제 제조 가능성을 검토하였으나, 10%까지는 교반공정에서 뭉침현상이 너무 심해 screw conveyer로 이송이 불가능하게 되었으므로, pilot plant의 원활한 운전을 위하여 MPM의 함량을 20%로 유지하면서 실험을 수행하였다. Pilot plant를 이용하여 실험한 과정과 제조된 복원제를 Fig. 4에 나타내었다.

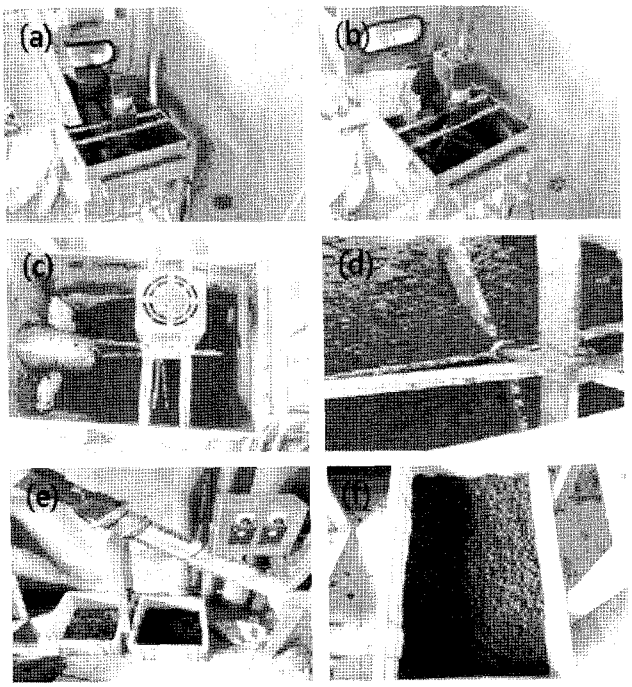

Fig. 4. Photographs of production of biological recovering agent with pilot plant. [a, organic sludge input; b, MPM input; c, d, mixing MPM with organic sludge; e, f, produced soil recovering agent].

유류오염토양 복원제의 현미경 분석

원료로 사용된 유기성 슬러지와 pilot plant를 이용하여 생산된 토양 복원제의 미생물 서식 상태를 확인하기 위하여 현미경 분석을 실시하였다 (Fig. 5, 6). Fig. 5에서 유기성 슬러지의 현미경 사진을 살펴보면, 활성슬러지 플럭이 조금씩 관찰되며 선형과 원형 형태의 미생물이 조금씩 관찰되었다. Fig. 6에 나타낸 복원제내 미생물은 유기성 슬러지에서 보다 많은 플럭이 관찰되었으며 복잡한 형태의 미생물들이 서식하고 있는 것으로 보였다. 이는 복원제 생산을 위해 주입된 MPM이 유기성 슬러지에 존재하는 미생물의 성장을 촉진하고 미생물의 활성을 증가시키기 때문으로 판단되며, 김 등 [10]의 실험실 결과에서 유기성 슬러지와 MPM을 혼합한 것이 유기성 슬러지 단독에서 보다 TPH의 분해가 훨씬 빨리지는 이유를 설명해 주는 것이라 생각된다.

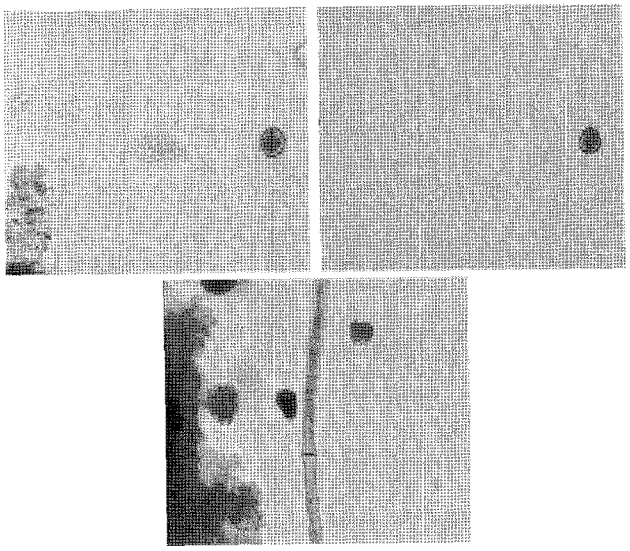

Fig. 5. Microscopic photographs of organic sludge.

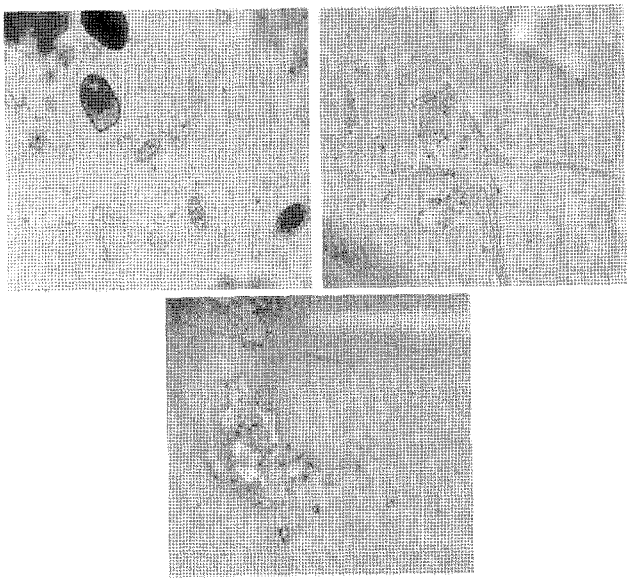

Fig. 6. Microscopic photographs of soil recovering agent.

복원제의 성분 분석 결과

Pilot plant에 의해 제조된 복원제의 성분이 인체에 위해를 가할 수 있는 해로운 물질을 함유하고 있는지 판단하고, 만약 해로운 성분이 존재한다면 폐기물관리법에 의해 지정폐기물에 포함되는지를 판단하기 위하여 제조된 복원제의

Table 2. Analytical results of soil recovering agent produced by pilot plant (mg/L)

Item	Pb	Cu	Cd	Cr^{6+}	As	Hg	CN	Org-P	TCE	PCE	Oil
Criteria	3.0	3.0	0.3	1.5	1.5	0.0005	1.0	1.0	0.3	0.1	5%
Results	ND	ND	ND	0.03	0.036	ND	ND	ND	ND	ND	0.10%

※ ND: not detected.

성분 분석을 실시하였다. 또한 본 성분 분석은 유기성 슬러지를 재활용하기 위한 필수 조건이 된다. 분석항목은 납, 구리 등과 같은 중금속, TCE, PCE와 같은 유기할로겐화합물 및 기름성분 등 11개 물질이다. Table 2의 분석 결과를 보면, Cr^{6+}, As, 기름성분이 검출되었으나 법적 기준치에 훨씬 못 미치는 미량이 검출되었으며, 나머지 8개 항목은 모두 불검출이 되었으므로 유기성슬러지를 이용하여 복원제를 제조하더라도 독성문제는 발생하지 않을 것으로 판단된다.

현장적용성 실험 결과

Fig. 7은 G 업체의 오염토양을 대상으로 시간에 따른 TPH 농도 변화를 나타낸 것이다. 본 연구에서 제조한 복원제를 주입하지 않고 오직 오염토 만을 주기적으로 뒤집기한 경우 (type A), 28일이 경과하였음에도 불구하고 TPH 농도가 거의 감소되지 않았다. 이는 휘발에 의한 저감 및 오염토 내 미생물에 의한 저감도 거의 이루어지지 않았다는 것을 나타낸다. 그러나 복원제를 주입한 type B의 경우 시간이 경과함에 따라 TPH가 저감되었으며, 토양환경보전법 "나지역" 토양오염 우려기준 (2,000 mg/kg) 이내로 감소하는데 28일 소요되었다. 초기 TPH 오염농도가 약 15,000 mg/kg로 미생물 활성에 있어 독성으로 영향을 미칠 수 있는 농도임에도 불구하고 4일이 경과하였을 때 약 7,000 mg/kg으로 50%, 9일 후 65%, 28일 후 87% 정도의 제거율을 보였다. 본 연구에서 제조한 복원제의 주 원료로 사용한 유기성 슬러지가 석유화학업체의 폐수처리 슬러지임을 감안할 때, 유기성 슬러지 내 미생물이 유류에 대한 내성을 지니고 있었던 것으로 추정할 수 있다. 즉 유기성 슬러지의 다양한 배출원 중 석유화학업체에서 배출하는 유기성 슬러지를 원료로 이용할 경우 미생물이 유류에 적응할 수 있는 기간을 단축할 수 있으며, 이로써 오염토양의 정화기간을 단축할 수 있는 이점이 있을 것으로 판단된다.

Fig. 8에 본 연구에서 제조한 복원제와 현재 시중에서 판매중인 유류분해 미생물제제의 TPH 처리효율을 비교하였으며, 또한 유류오염토양 처리기술 중 하나인 화학적산화법 적용시 TPH 저감 정도를 복원제를 주입하는 토양경작법과 비교한 것을 나타내었다. Fig. 8에서 보면, 본 연구에서 pilot plant를 이용하여 제조한 복원제와 현재 상업적으로 시판중인 유류분해 미생물제제와 TPH 처리효율을 비교한 결과, 유사한 처리효율을 나타내었다. 복원제 주입 후 7일이 경과하였을때 type C는 3,240.06 mg/kg, type D는 4,607.06 mg/kg으로 TPH 제거율은 각각 53.4%, 33.7%로 나타났으며, 10일이 경과하였을 때는 두 종류 모두 법적 기준치인 2,000 mg/kg 이내로 감소하였다. 과산화수소를 이용하는 화학적산화법을 적용하였을 때 (type E)에도 시간이 경과함에 따라 TPH가 지속적으로 감소하였으며, 법적기준치 이하로 감소하는데 14일 이상의 시간이 소요되었다. 토양경작법을 적용하였을 때보다는 TPH의 처리효율이 약간 낮게 나타남을 알 수 있었다. 본 실험을 통하여, 석유화학공장에서 발생된 폐기물인 유기성 슬러지를 이용하여 유류오염토양 복원제를 제조하였을 때, 제조한 복원제는 상업적으로 시판되는 유류분해 미생물제제와 비교하여 유류 분해능이 전혀 뒤지지 않으며 오히려 유류에 대한 적응시간이 적어 오염토양 정화에 소요되는 시간을 단축시켜 비용을 절감할 수 있을 것으로 사료된다.

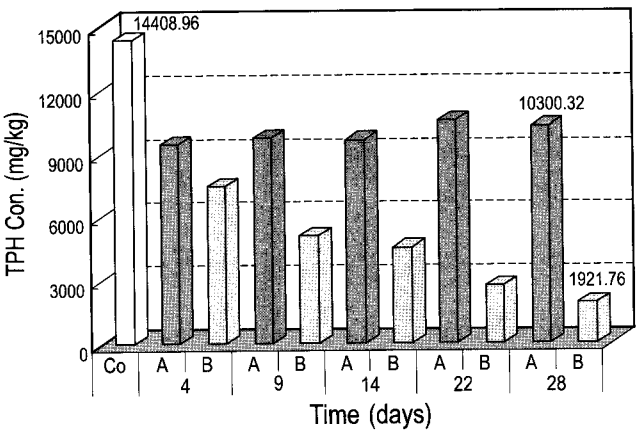

Fig. 7. TPH changes with field test time (A, blank; B, using recovering agent).

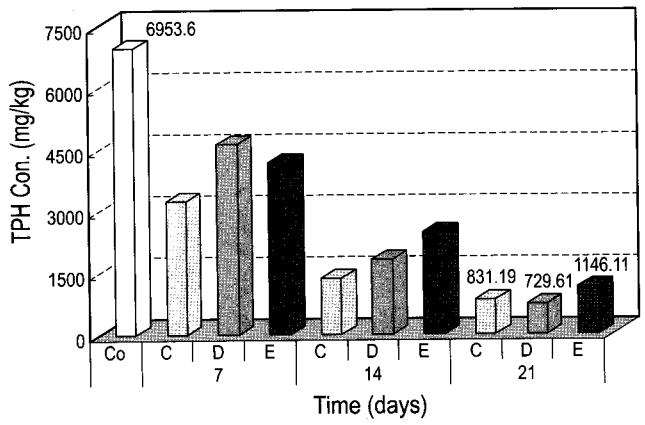

Fig. 8. TPH changes with field test time.

결 론

본 연구에서는 표준활성슬러지에서 발생되는 유기성 슬러지와 개량이탄 (modified peat moss, MPM)을 사용하여 pilot plant에서 유류오염토양 복원제를 생산하고, 토양경작법 (landfarming)을 이용하여 생산된 복원제의 현장 적용성을 평가하였다. 제조된 유류오염토양 복원제는 원료인 유기성 슬러지에서 보다 많은 미생물을 함유하고 있었으며, 지정폐기물 11개 항목에 전혀 문제가 없어 상업적으로 이용할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 제조된 복원제를 이용하여 TPH의 분해능을 검토한 결과 4일 후에 약 50%가 제거되어 유류의 분해속도가 상당히 빠른 것을 알 수 있었으며, 시판되는 미생물제제와 비교하여도 TPH의 초기 분해능은 훨씬 좋은 것을 알 수 있었다. 이는 석유화학공장에서 발생되는 유기성 슬러지에 존재하는 미생물은 유류에 이미 순화되어 있기 때문으로 사료된다. 따라서 본 연구에서 제조된 오염토양 복원제는 폐기물의 재활용 측면과 빠른 분해능을 가진 유류오염토양 복원제로 상업적 가치가 충분한 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 (재)울산테크노파크의 2008년 환경산업기술개발지원사업에 의한 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

접수 : 2009년 11월 22일, 게재승인 : 2009년 12월 17일

REFERENCES

1. Choi, S. I., G. T. Lee, and J. G. Yang (2009) *Introduction to Soil Pollution Management and Recovery*. pp. 18-22. Donghwa Tech., Seoul, Korea.
2. An, D. M. (2001) *Environment*. 2nd ed., p. 563. Bomundang, Seoul, Korea.
3. Kwak, M. Y. (2007) Prospect and present status of soil environmental remediation industry. *Korean J. Environ. Eng.* 29: 271-274.
4. Palitt, M., P. Poketh, E. S. Upatham, and L. Tangban (1998) Biodegradation of crude-oil by soil-microorganisms in the tropic. *Biodegradation* 9: 83-90.
5. Hong, S. C., G. J. Kim, S. W. Lee, S. H. Chae, S. T. Oh, C. H. Lee, and Y. Y. Chang (2008), Application of in-situ thermal desorption coupled with thermophilic hydrocarbon-degradable microbial consortia for the remediation of hydrocarbon-contaminated Soils. *Korean J. Waste Man.* 25: 484-491.
6. Hwang, J. H., W. J. Choi, M. C. Kim, J. H. Jung, S. H. Ha, and K. J. Oh (2008) A study on soil washing for diesel-contaminated soil by using decomposition of $NaOH/H_2O_2$. *Korean J. Environ. Eng.* 30: 999-1005.
7. Kebelitz, N., J. Machackova, G. Imfeld, M. Brennerova, D. H. Pieper, H. J. Heipieper, and H. Junca (2009) Enhancement of the microbial community biomass and diversity during air sparging bioremediation of a soil highly contaminated with kerosene and BTEX. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82: 565-577.
8. D'Annibale, A., V. Leonardi, E. Federici, F. Baldi, F. Zecchini, and M. Petruccioli (2007) Leaching and microbial treatment of a soil contaminated by sulphide ore ashes and aromatic hydrocarbons. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74: 1135-1144.
9. Wu, Y., Y. Luo, D. Zou, W. Liu, Y. Teng, and Z. Li (2008) Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil with *Monilinia sp.*: degradation and microbial community analysis. *Biodegradation* 19: 247-257.
10. Kim, S. H., C. H. Lee, and J. H. Suh (2010) Development of degradation agent for oil contaminated soil using modified peat moss and organic sludge. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 25: In press.
11. Ministry of Environment (2008) *Water Pollution Standard Test* 2008-99.