

실험실 규모 Cometabolic Air Sparging 공정 적용 특성 평가 : 토양 내 활성미생물 별 MTBE 분해특성

안상우¹ · 이시진² · 장순웅^{2*}

¹한양대학교 건설환경공학과, ²경기대학교 환경에너지시스템공학과

Evaluation of the Laboratory-Scale Cometabolic Air Sparging Process : Characterization of Indigenous Microorganism on MTBE Degradation

Sang-Woo An¹ · Si-Jin Lee² · Soon-Woong Chang^{2*}

¹Department of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University

²Department of Environmental Energy & System Engineering, Kyonggi University

ABSTRACT

Cometabolic air sparging (CAS) is a new and innovative technology that uses air sparging principles but attempts to optimize in situ contaminant degradation by adding a growth substrate to saturated zone. CAS relies on the degradation of the primary growth substrate and cometabolic substrate transformation in the saturated zone and in the vadose zone for volatilized contaminants. In this study, we have investigated to determine MTBE degradation pattern and microbial activity variation if using propane as a primary substrate at the condition of considering air injection rate and air injection pattern. Laboratory-scale two-dimensional aquifer physical model studies were used and the experimental results were represented that the optimal conditions were as air injection rate of 1,000 mL/min and pulsed air injection pattern (15 min on/off). Over 1,000 mL/min air injection rate and continuous air injection pattern was no affected to increase DO concentration. On the other hand, Injection of propane and propane-utilizing bacteria degraded MTBE partially. And also, injection of propane- and MTBE-utilizing bacteria effectively degraded MTBE and TBA production was observed.

Key words : Cometabolic Air Sparging, Air-injection rate, Air-injection pattern, MTBE, TBA

1. 서 론

계속적인 경제발전과 소득수준이 향상되면서 에너지 소비량의 증가에 따른 환경오염이 심화될 것으로 예상되고 있다. 특히 산업 활동 및 자동차 보급대수의 증가와 함께 유류사용량이 증대되면서 주유소를 비롯한 유류 저장시설의 수는 1980년대 이후 크게 증가하였다. 이에 따라 주유소와 유해화학물질을 저장하고 있는 산업시설에서의 지하 저장탱크(Underground Storage Tank; UST)에서 NAPLs로 분류되는 유류 및 유해화학물질의 유출로 인한 토양 및 지하수오염 문제가 부각되고 있다. 현재 국내에는 12,000여개의 주유소가 영업 중에 있으며, 토양오염을 유발하는 산업체까지 포함하면 그 숫자는 약 20,000여개 이

상이 된다. 특히 주유소의 유류저장탱크의 경우에는 준공 후 5년 미만의 시설은 약 1.8%를 차지하고 있으며, 거의 대부분의 시설은 11~25년이 된 시설로써 대부분 유류누출의 문제를 안고 있는 것으로 알려져 있다(장순웅 외, 2004).

Air sparging 기술은 유류물질 및 염화유기용제 등이 유기화학물질에 의해 오염된 토양/지하수의 정화에 성공적으로 적용가능하며, 처리효율, 경제성 및 현장적용성 측면에서 매우 우수한 기술로 평가받고 있으며, 오염된 토양을 굴착하지 않음으로 경제적으로 오염지역을 복원할 수 있으며 주유소, 유류 저장시설, 가동 중인 공장 등의 지상 구조물을 허물지 않고 거의 그대로 이용할 수 있다. 복원 소요시간이 길게 걸리며 적용토양의 종류, 적용 오

*Corresponding author : swchang@kgu.ac.kr

원고접수일 : 2009. 7. 29 심사일 : 2009. 8. 28 게재승인일 : 2009. 12. 11

질의 및 토의 : 2010. 4. 30 까지

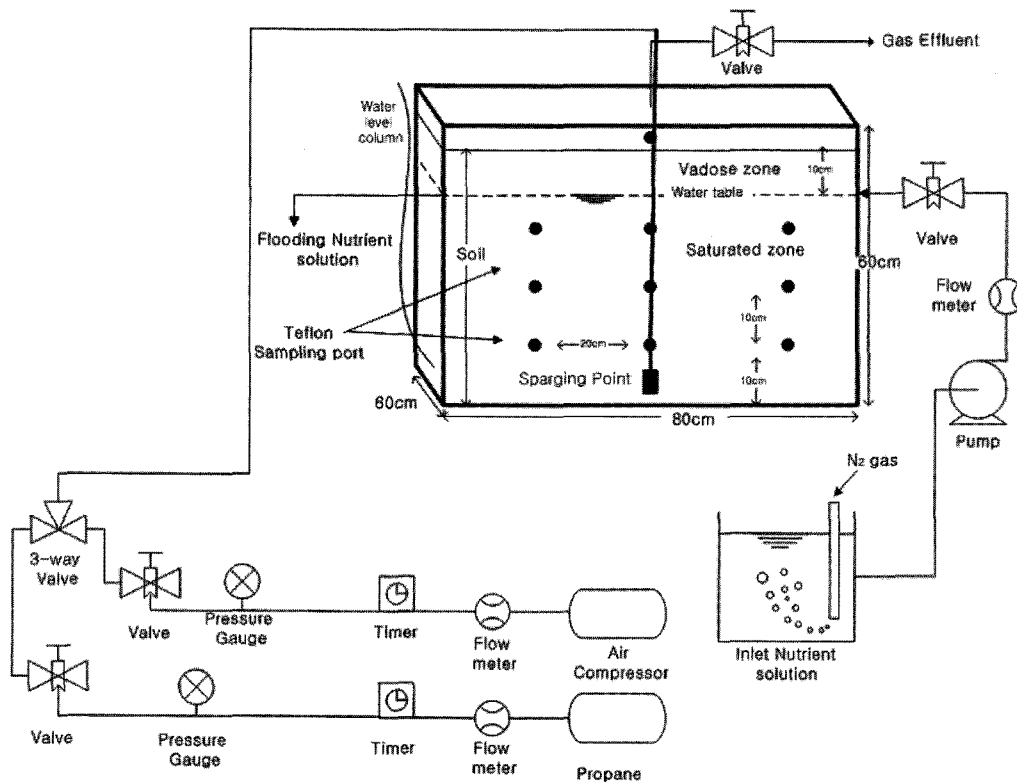


Fig. 1. Schematics of 2D air sparging experiment setup.

염물질의 종류에 제약을 받고 항상 최적의 운전조건을 만족시켜 주어야 경제성을 유지할 수 있다는 단점에도 불구하고, 지하 깊이 오염물질이 존재할 경우에는 유일한 대안이고 다른 오염복원방법과의 혼용 내지 변환이 용이하여 범용성이 크다(장순웅 외 2005).

본 연구에서 제안되는 Cometabolic Air Sparging (CAS) 공법은 기존에 개발된 air sparging 기술을 한 차원 향상시키는 오염토양/지하수 정화공법으로써 공기와 더불어 외부탄소원을 주입해줌으로써 휘발에 의한 제거와 공대사(cometabolism) 과정에 의한 생물학적 분해에 의해 MTBE 및 염화유기용제의 제거를 촉진할 수 있는 방법이다. 공기와 더불어 토양 내에서 이동이 유리한 가스기질을 주기적으로 주입해줌으로써 토양 내에 가스기질 분해균의 활성도를 높여줌으로써 MTBE와 TCE를 포함한 염화유기용제의 생분해를 유도할 수 있다. 즉, 기존의 air sparging 기술에 In-situ bioremediation 기술을 보완한 기술이다. 따라서 본 연구에서는 CAS공법의 기본 운전조건 인자인 공기주입량과 공기주입방식에 따른 용존산소량 및 외부탄소원으로 propane을 이용할 경우 MTBE 분해특성과 토양 내 활성 미생물 종류에 따른 CAS공법의 특성을 파악하는데 중점을 두었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치 및 분석방법

Cometabolic air sparging 실험을 위한 실험실 규모 air sparging 모형(1 m × 0.5 m × 0.3 m)을 아크릴판으로 제작하였다. 공기주입을 조절하기 위한 유량계, 진공펌프, 압력계, 타이머 등을 설치하고, 포화층/불포화층에서 sampling port 12개, 모형 윗부분은 O₂/CO₂ 및 오염원 가스포집을 할 수 있게 설계하였으며, 공기/외부탄소원 주입정 및 추출정을 설치하였다(Fig. 1).

DO농도는 10 cm needle을 이용하여 sampling port에서 3 mL를 채취, YSI model 58 DO meter로 측정하였으며, propane의 농도는 액상시료로 분석하였다. 액상시료 분석을 위해 각각의 sampling port에서 10 cm needle을 이용하여 시료 5mL를 채취하여 12 mL vial에 주입하고 헨리 상수를 고려한 headspace법을 이용하여 GC/FID에서 분석하였다. 기체 크로마토그래피는 Agilent 6890N gas chromatography system을 사용하였으며, 분석에 사용된 column은 Agilent사의 HP-5(50 m × 0.2 mm × 0.33 μm)를 사용하였고 운반기체로는 99.999%의 질소를 사용하였다. 미량분석을 위하여 Supelco사의 SPME(Solid-Phase Micro-

Extraction) manual holder를 사용하였으며, fiber 역시 Supelco사의 PDMS fiber를 사용하였다.

2.2. Propane 및 MTBE 이용 혼합균주 분리

유류에 오염된 토양 시료를 채취 후, NB(Nutrient and Broth) 배지로 채취한 시료 0.1%를 100 mL의 배지에 접종하여 30°C에서 호기조건으로 propane 및 MTBE 이용 분해균주를 증식배양을 하였다. 미생물을 분리하고 배양하기 위해서 BSM(Basal Salts Media), NB(Nutrient and Broth) 배지를 사용하였다. BSM 배지는 증류수 1 L 당 stock A, stock B의 용액을 각각 50 mL를 첨가하였으며 단일 탄소원으로 500 mL 배양액에 propane 10% (volume)와 MTBE 액상 기준 100 ppm을 주입하였다. BSM배지의 조성은 Table 1에 나타내었다. 또한 NB 배지의 조성은 증류수 1 L 당 Peptone 5 g, Beef extract 3 g이었다.

2.3. CAS공법 운전조건

Sparging point에서 수직으로 15 cm에 위치한 C5 port 에 액상농도 기준 20 mg/L에 해당하는 MTBE를 주입하고 각각의 port에 실험실에서 배양한 propane 균주와

Table 1. Composition of BSM

Stock A (D.W: 1 L)	Stock B (D.W: 1 L)
Potassium phosphate : 85 g	Nitrilotriacetic acid : 2.46 g
Sodium phosphate : 20 g	Magnesium sulphate : 0.4 g
Amomonium chloride : 40 g	Ferrous sulphate : 0.2 4g
	Manganese sulphate : 0.06 g
	Zinc sulphate : 0.0 6g
	Cobalt chloride : 0.02 g

cf.) Adjust pH 6.8~7.1

Table 2. Degradation rate of MTBE and BTEX for PUB and MUB

Microcosm	Mixed substrate	First order coefficient k (hr ⁻¹)	Degradation rate (mg/hr/cell mg)
PUB	MTBE	0.0104	0.23
	Benzene	0.0155	0.25
	Toluene	0.0164	0.27
	Ethylbenzene	0.0002	0.01
	Xylene	0.0004	0.03
MUB	MTBE	0.0660	0.26
	Benzene	0.0209	0.25
	Toluene	0.0177	0.26
	Ethylbenzene	0.0152	0.24
	Xylene	0.0132	0.23

MTBE 분해균주를 주입한 후 운전조건에 따른 biosparging 실험을 실시하였다. Reactor A에서는 air 1000 mL/min(10 min on, 10 min off)와 propane 200 mL/min(30 min on), Reactor B에서는 air 1000 mL/min(10 min on, 10 min off)와 propane 200 mL/min(30 min on)에 MTBE 분해균주를 주입함으로써 propane 균주 및 MTBE 균주별 MTBE의 생분해도를 평가하였다. 이를 위해 MTBE 주입 후 MTBE의 확산을 위하여 1일 1회 1 시간동안 sparging을 한 후 휴지기간을 두었다. MTBE 분석을 통해 air sparging으로 인한 MTBE의 이동과 생분해 정도를 평가하였고, DO 농도의 분포를 통해 영향반경의 크기를 산출하였으며, DO 농도의 감소와 TBA 생성량을 통해 생분해도를 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Propane 및 MTBE 분해균주의 특성

실험실 규모 Cometabolic air sparging(CAS) 실험을 통한 오염된 토양에서 분리된 propane을 외부탄소원으로 이용하는 혼합균주인 PUB(Propane Utilizing Bacteria)과 MTBE를 단일탄소원으로 사용하는 혼합균주인 MUB(MTBE Utilizing Bacteria)을 대상으로 가솔린의 대표성분인 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)와 가솔린첨가제 MTBE의 생분해성을 회분식 실험을 통하여 우선 실험하였다.

Table 2에서와 같이 propane을 성장기질로 이용한 PUB의 경우 benzene과 toluene의 분해속도가 0.25 mg/hr/cell mg와 0.27 mg/hr/cell mg으로 ethylbenzene과 xylene의 분해속도인 0.01 mg/hr/cell mg와 0.03 mg/hr/cell mg 보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한 MTBE를 성장기질로 이용한 MUB의 경우 BTEX의 분해속도가

0.25, 0.26, 0.24, 0.23 mg/hr/cell mg으로 PUM에 비하여 BTEX 분해활성도가 높은 것으로 나타났다.

PUM의 경우 MTBE를 포함한 BTEX 혼합기질로 존재할 시 특정기질인 benzene과 toluene을 이용함으로써 MTBE를 생분해하는 것으로 나타났으며, MUB의 경우 MTBE를 포함한 BTEX를 동시 분해할 때 물질상호간 방해영향(inhibitory effects)과 같은 기질반응보다는 촉진영향(stimulation)되는 것을 확인할 수 있었다(안상우, 2006).

3.2. 공기주입량과 공기주입방식에 따른 용존산소 농도

Air sparging 공법에서 주입되는 공기는 용존산소의 직접적인 공급원으로 작용하고, 유류 및 염화유기용제의 이동과 생물학적 활성도에 영향을 미친다. 또한, 공기주입방식을 연속 혹은 간헐 공기주입으로 운전하는 것에 따라 대수층 전체의 오염원과 물의 혼합양상이 달라질 수 있다(Tsai, 2007; Kirtland and Aelion, 2000). 공기주입방식 중 일반적으로 사용되는 연속 공기주입은 수리전도도를 저하시켜 영향반경내의 물질 간 혼합에 효과적이지 못

할 수 있다. 반면에 간헐 공기주입에서 channel은 sparging이 중지된 기간 동안 붕괴소멸하게 되면서 외부의 지하수 혹은 오염원으로 channel 내부가 채워지고, sparging이 중지된 동안 channel에 정체된 bubble은 용존산소의 전달원으로 작용함으로써 영향반경의 오염원의 혼합과 용존산소의 증가에 긍정적인 영향을 줄 수 있으므로 실험실 조건에서 공기주입량과 공기주입방식의 변화에 따른 반응기 내 용존산소농도의 분포를 관찰하였다.

유효반경을 1 mg/L이상으로 보았을 때 각각의 조건에서 sparging point 좌우측 port에서 용존산소의 농도는 1~2mg/L으로 측정되어 각각의 sampling port는 모두 영향반경 안에 포함되는 것으로 나타났으며, air sparging에 의한 용존산소의 농도의 증가는 sparging point는 모두 영향반경 안에 포함되는 것으로 나타났으며, air sparging에 의한 용존산소의 농도의 증가는 sparging point에서 수직으로 5, 15, 25, 35 cm에 위치한 C5, C15, C25, C35 port에서 주로 나타났다. 1000 mL/min의 공기량으로 연속적으로 주입하였을 때 center port의 용존산소의 농도

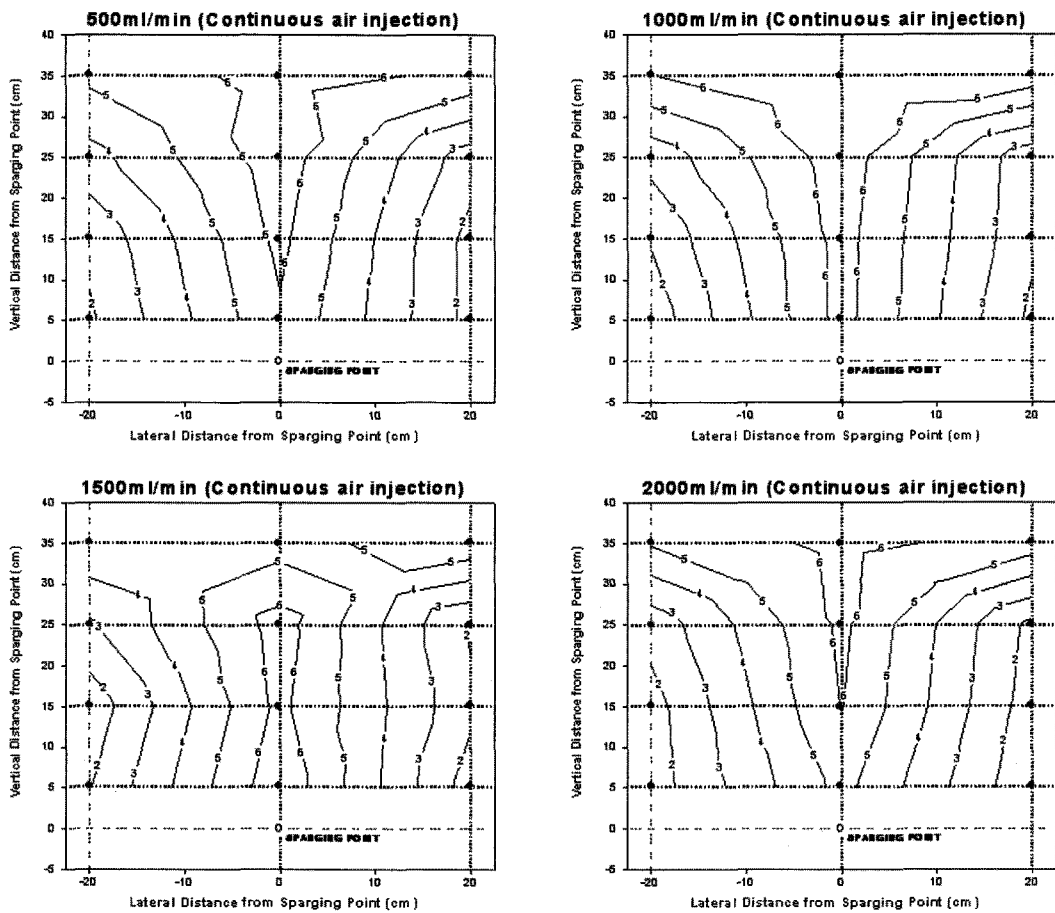


Fig. 2. DO concentration profile on the continuous air injection mode.

는 6.3~6.8 mg/L로 가장 높게 측정되었으며, 1500 mL/min 이상으로 공기주입량을 증가시켰을 때는 과도한 공기주입으로 인해 channel이 토양층에 고르게 분포하지 못하고 직경이 큰 규모의 channel이 한 방향으로 형성, 산소전달 효율이 감소되어 나타나는 현상을 관찰할 수 있었다(Fig. 2).

Fig. 3은 continuous air injection mode에서 가장 큰 용존산소 농도의 증가를 나타낸 1000 mL/min의 공기량에서 공기주입방식을 pulsed air injection mode로 변화시켜 실험한 결과 1000 mL/min(15 min on, 15 min off) 조건에서 center port의 용존산소 농도가 6.8~8 mg/L로 1000 mL/min 연속 주입하였을 때보다 높게 측정되었다. 이는 간헐 공기주입조건에서 sparging이 중지된 기간 동안, channel의 붕괴 될 때에 channel의 영향이 덜 미치는 지역에서의 오염원과 지하수가 channel로 이동하는 희석효과와 channel 내에 정체된 공기입자의 기-액 평형이 충분한 체류시간으로 인하여 산소전달원으로써의 작용을 한 것으로 사료된다(Johnston 외, 1998). 따라서 air sparging에서 대부분의 운전비가 blower의 off-gas 처리에 이용되는

전력비임을 감안할 때에 현장적용 시 최적의 공기주입량과 간헐 공기주입은 운전비 절감의 효과를 가져다 줄 것으로 사료된다.

3.3. CAS 반응기 내 PUB와 MUB 주입 시 MTBE 분해특성

유류로 오염된 토양에서 cometabolic air sparging을 실시할 경우 유류로 오염된 토양에서 분리한 PUB과 MUB의 생분해 실험을 통하여 미생물의 영향에 따른 MTBE의 생분해 특성변화를 확인하기 위하여 PUB 단독 또는 PUB 및 MUB이 혼합되었을 경우 MTBE 생분해 실험을 실시하였다(Fig. 4-6).

PUB만을 활성화한 반응기인 경우 초기 C5 port에서 propane, DO, MTBE의 농도는 각각 18.3, 4.3, 20.4 mg/L에서 실험 실시 3일 후 propane, DO, MTBE의 농도는 8.6, 0.4, 14.3 mg/L으로 관찰되었다. 실험 실시 3일 후 pulsed injection mode로 미생물 활성유지를 위하여 공기만 주입한 결과 4일 후 propane, DO, MTBE의 농도

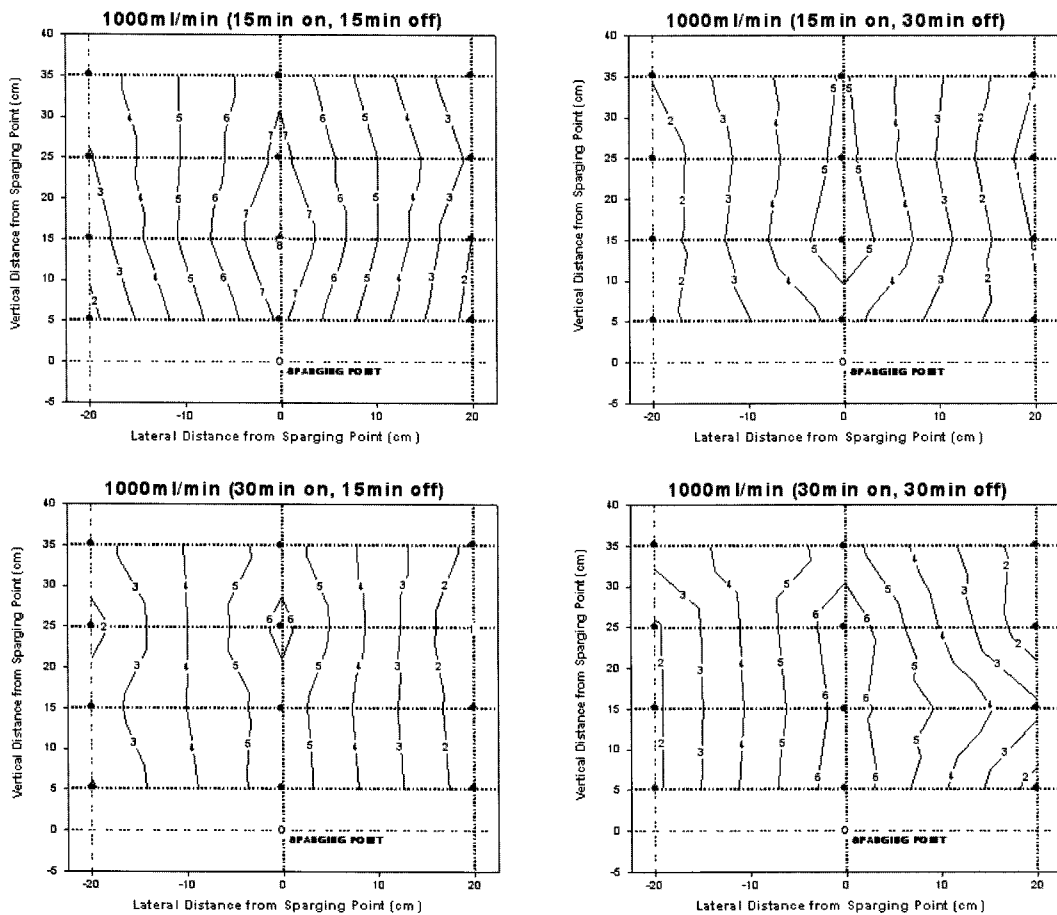


Fig. 3. DO concentration profile on the 1000mL/min pulsed air injection mode.

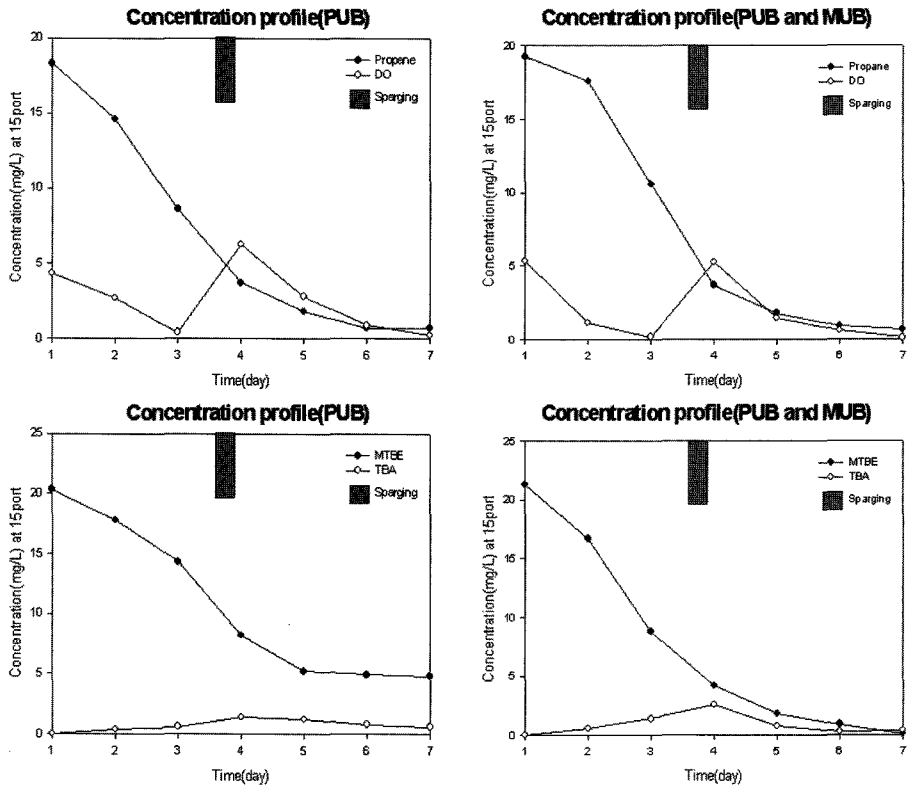


Fig. 4. Concentration profile at C5 port during CAS process.

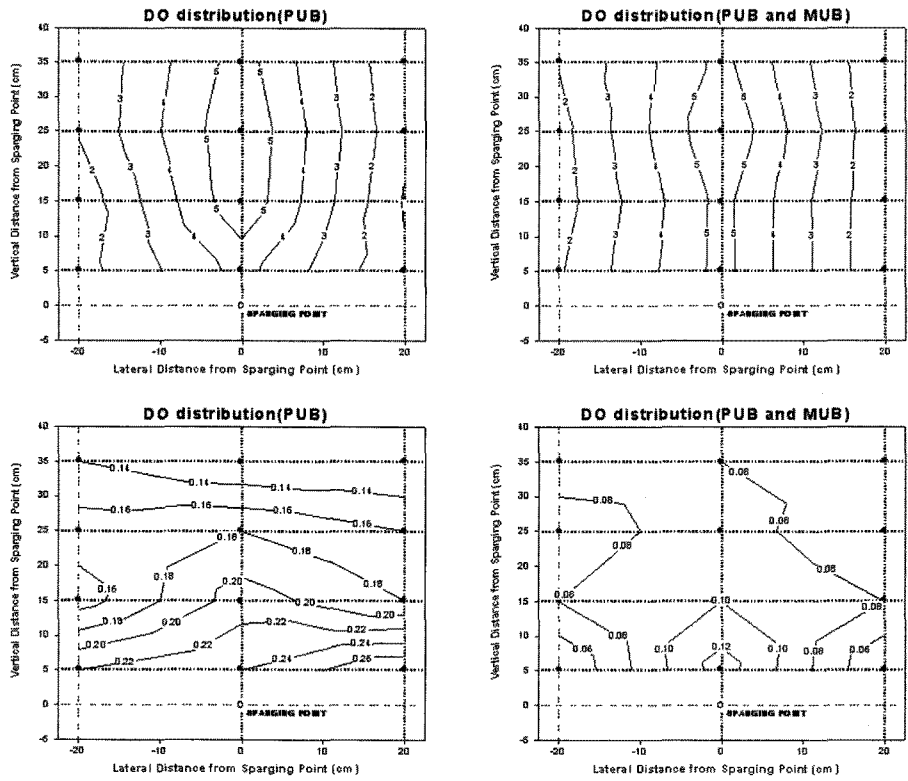


Fig. 5. DO concentration distribution during cometabolic air sparging.

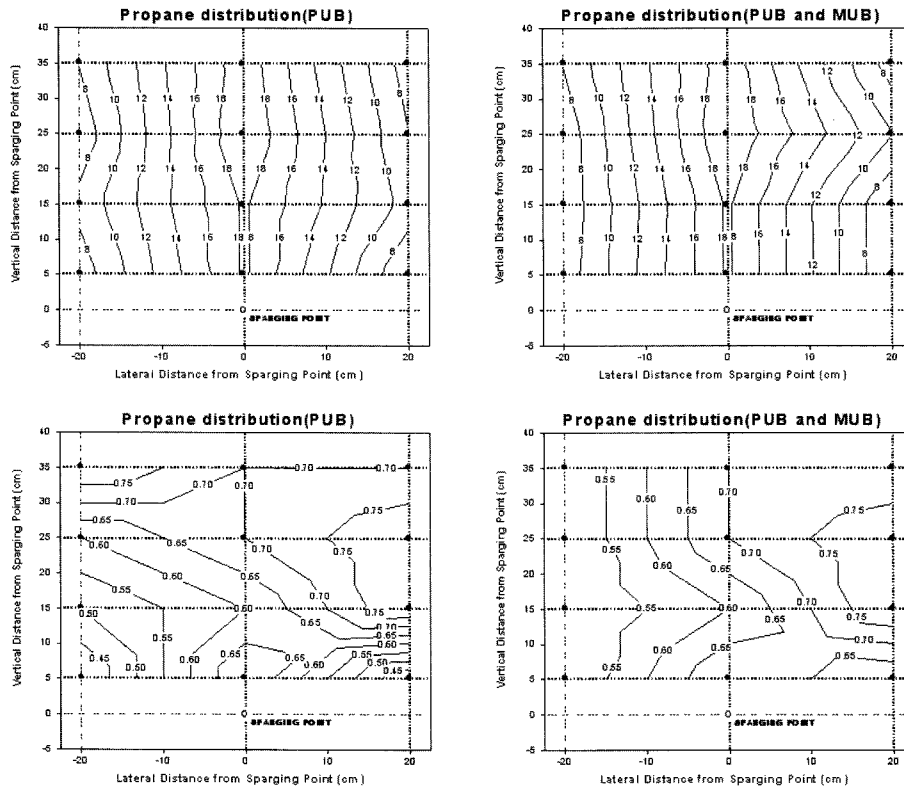


Fig. 6. Propane concentration distribution during CAS process.

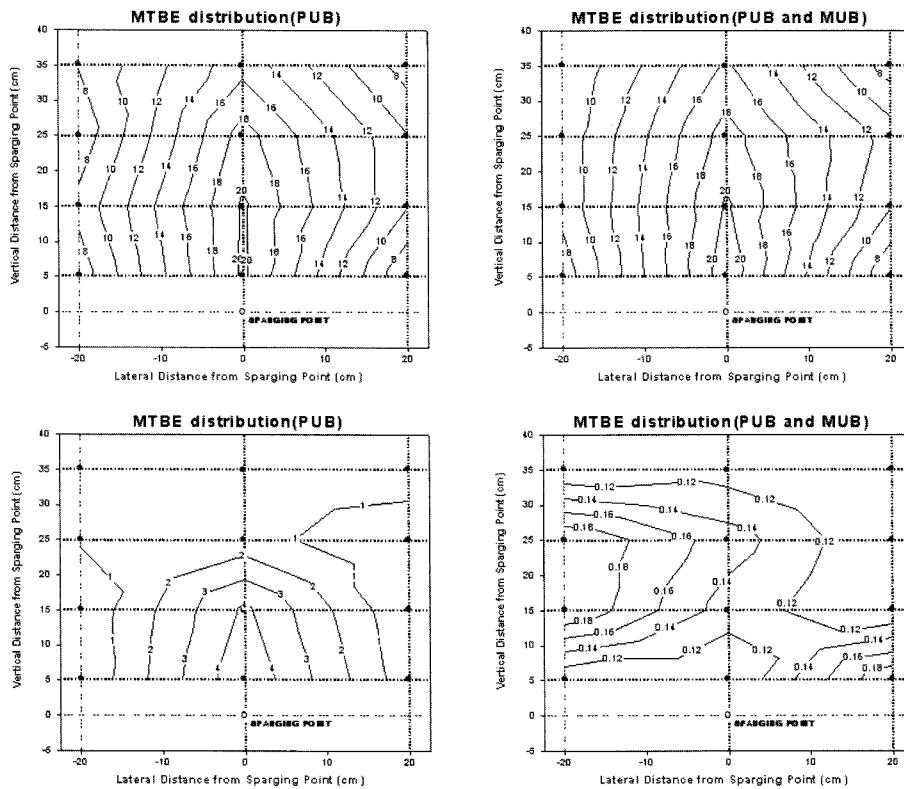


Fig. 7. MTBE concentration distribution during CAS process.

는 각각 3.7, 6.2, 8.2 mg/L로 휘발성이 강한 propane과 MTBE인 경우 휘발 및 생분해의 영향으로 농도가 크게 저감되는 것을 확인할 수 있었다. Propane 농도의 저감은 MTBE 분해를 위한 PUB의 PMO(Propane Mono-Oxygenase)의 활성저하를 가져왔고(Steffan 외, 1997), 그에 따른 MTBE의 생분해는 제한적으로 일어남을 알 수 있었다. 실험 종료시점인 8일 후 MTBE의 농도는 4.8 mg/L로 관찰되었으며, TBA의 경우 실험 실시 4일 후 1.4 mg/L에서 점차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 실험 종료 후 propane 및 MTBE의 농도분포는 Fig. 5에서와 같이 각각 0.45~0.75 mg/L와 1.6~4.8 mg/L로 관찰되었다.

디젤의 경우 낮은 용해성과 높은 토양의 흡착력에 의하여 sparging point 부분이 아닌 반응기 중앙부인 것으로 보고된(조수형, 2004) 적이 있으나, 본 실험에서는 pulsed air injection pattern에 따라 오염원과 지하수가 channel로 이동하는 회석효과와 지하수의 흐름에 따른 sparging point의 중앙부로 이동하는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

PUB 및 MUB이 혼합된 반응기인 경우 실험 실시 4일 후 propane, DO, MTBE의 농도는 3.6, 5.3, 4.2 mg/L로 PUB만 접종한 반응기와 유사한 결과를 보여주었으나 PUB만 접종한 반응기에 비하여 지속적인 MTBE의 생분해가 일어남에 따라 MTBE는 실험 실시 8일 후 0.1 mg/L로 확인되었다. 또한 TBA의 생성량도 propane 이용 혼합균주만을 활성화한 반응기에 비하여 약 2배 증가한 2.6 mg/L인 것으로 확인되었다. 또한 Fig. 5에서와 같이 실험 종료 후 propane 및 MTBE의 농도분포는 각각 0.55~0.75 mg/L와 0.12~0.18 mg/L로 PUB만 활성화된 미생물에 비하여 반응기 전체적으로 MTBE가 분해된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 가솔린 오염 토양 및 지하수의 생물학적 처리를 위한 cometabolic air sparging 공법 적용 시, 영향 반경 내 호기적 조건 유지와 가솔린 생분해 유도를 위한 공기주입량 산정과 공기주입방식(연속 혹은 간헐 공기주입)의 최적 조건 및 외부탄소원인 propane의 주입 시 활성미생물에 따른 MTBE의 분해 특성 평가와 최적 인자의 도출을 통한 현장 적용 타당성을 검토하는데 있다.

1) MTBE와 BTEX의 혼합기질일 경우 PUB 및 MUB의 이용정도를 실험한 결과 PUB는 특정방향족 화합물인 benzene과 toluene의 이용율이 높았으며 그에 반하여 MUB의 경우 BTEX를 동시에 생장기질로 이용하는 것을

확인할 수 있었다.

2) 최적 공기주입량과 공기주입방식은 1000 mL/min (15 min on, 15 min off)으로 나타났다. 1000 mL/min 이상의 공기주입량과 연속적인 공기주입방식은 영향반경의 DO 농도를 상승시키는데 효과적이지 못했다.

3) Propane 분해균주와 propane 분해균주 및 MTBE 분해균주가 혼합되었을 경우 MTBE 생분해 실험을 실시한 결과 propane 이용 혼합균주로만 활성화된 column인 경우 propane 농도의 저감은 PUB활성저감을 가져왔고 그에 따른 MTBE의 생분해는 제한적으로 일어남을 확인할 수 있었다.

4) PUB 및 MUB이 혼합된 반응기인 경우 MUB이 단일 탄소원으로써 MTBE를 이용함에 따라 PUB만을 접종한 반응기보다 MTBE 생분해능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 안상우, Development and Application of Cometabolic Air Sparging Systems for Gasoline Contaminated Groundwater, 경기대학교 석사학위논문, 2006.
- 장순웅, 이시진, 송정훈, 권수열, 2004, 디젤오염 지하수정화를 위한 공기주입법 결렬실험, 한국환경과학회지, 13(12), 1059-1065.
- 장순웅, 조수형, 권수열, 박기호, 이시진, 2004, 2-D공기주입법 실험에 의한 디젤오염지하수 정화연구, 한국폐기물학회, 추계학술연구회발표논문집.
- 조수형, 2004, Lab-scale biosparging study to remediate diesel contaminated soil and groundwater: the effect of air injection rate and pattern, 경기대학교 석사학위 논문.
- Johnston, C.D., Rayner, J.L., Patterson, B.M., and Davis, G.B., 1998, Volatilization and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater, *J. of Contaminant hydrology*, 33, 377-404.
- Kirtland, B.C. and Aelion, C.M., 2000, Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation, *J. of Contaminant Hydrology*, 41, 367-383.
- Steffan, R.J., McClay, K., Vainberg, S., Condee, C.W., and Zhang, D., 1997, Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 4216-4222.
- Tsai, Y.J., 2007, Air flow paths and porosity/permeability change in a saturated zone during in situ air sparging, *J. of Hazardous Materials*, 142, 315-323.