

사질토양에서의 과산화수소 및 미생물에 의한 Benzene의 흡착 및
분해

Sorption and Degradation of Benzene by Hydrogen Peroxide
and Microorganism in a Sandy Soil

백두성, 박춘화, 김동주

고려대학교 지구환경과학과

ABSTRACT

Column tests using KCl and Benzene as tracers were conducted for four different cases: 1) no hydrogen peroxide and no microorganism; 2) hydrogen peroxide only; 3) microorganism only; 4) hydrogen and microorganism to investigate the sorption and degradation characteristics of Benzene. The observed BTCs of KCl and Benzene in all cases showed that the arrival times of the peaks of both tracers coincided well but the peak concentration of Benzene was much lower than that of KCl. This result reveals that a predominant process affecting the transport of Benzene in a sandy soil is an irreversible sorption and/or degradation rather than retardation. Decay of Benzene through sorption and degradation increased with the addition of hydrogen peroxide and/or microorganism. Dissolved oxygen decreased with the increase of Benzene in all cases indicating that Benzene was degraded by dissolved oxygen. For BTCs with the addition of microorganisms (case 3 and case 4), microorganism showed much lower concentrations compared to the initial levels and an increasing tendency with time although concentrations of Benzene returned to zero, indicating a possible retardation of microorganism due to reversible and irreversible sorption to the particle surfaces.

key word : Sorption, Degradation, Benzene, Hydrogen Peroxide, Microorganism, Sandy soil

I. 서론

최근들어 토양 및 지하수의 오염은 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 특히 주유

소나 지하유류저장탱크에서 유출되는 탄화수소계 화합물에 의한 오염은 암이나 돌연변이 등의 유발원으로 작용하여 관심이 집중되고 있으며, 복원과정에 있어서 오염물질의 이동 및 분해의 특성을 파악하는 것은 중요한 선결과제라고 할 수 있다.

Benzene은 용해도가 높은 탄화수소계 화합물로서 (25℃에서 1780 mg/L) 대수층에서 유류의 오염범위를 파악하는데 추적자로서 사용될 수 있다. 백과 김 (1999)은 사질토양에서의 배치실험 및 주상실험을 수행하므로써 Benzene의 운송은 지연효과가 아닌 비가역 흡착에 의한 감쇄현상에 의해 지배된다고 하였고, Kim et al. (2000)은 사질 토양 및 활성탄 함유 사질 토양에서 Benzene의 배치실험 및 주상실험에서 비가역 흡착에 의한 감쇄현상이 Benzene의 운송에서의 가장 중요한 작용이라고 보고하였다. 최진호 등 (1997)은 석유로 오염된 토양은 과산화수소를 이용해 펜톤유사반응을 유도하여 처리할 수 있으며, 김창희 등 (1999)에 의하면 과산화수소는 생분해에 있어서의 산소공급원으로 적용될 수 있다고 하였다. Hendry et al. (1997)은 사질토양에서 미생물 운송시 흡착의 역할에 대하여 연구하였으며, 주상실험 결과 미생물의 가역 및 비가역 흡착이 발생하였다고 보고하였다. 본 연구에서는 Benzene의 흡착 및 분해에 의한 감쇄현상을 알아보기 위하여 과산화수소 및 유류분해 미생물의 유무에 따른 주상실험을 수행하여 비교 분석하였다.

II. 이론

Benzene은 반응성 유기오염물로서 다공성 매질체에서 지연, 감소 혹은 분해작용을 일으키며, 일차원 운송방정식은 다음과 같다 (Parker and van Genuchten, 1984).

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} - \mu C \quad (1a)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (1b)$$

여기에서 C는 수용액내의 용질의 농도, R은 지연계수, D는 확산계수, V는 공극수의 속도, μ 는 감쇄계수, t는 시간, x는 거리, ρ_b 는 용적밀도, θ 는 함수율, 그리고 K_d 는 분배계수이다. 감쇄계수 μ 는 다음 식과 같이 표현된다.

$$\mu = k \frac{\rho_b}{\theta} \quad (2)$$

여기에서 k는 일차 감쇄율상수 (first-order decay rate constant)이다. k는 비가역 일차 동역학 흡착모델에서의 시간에 대한 함수이다.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = kC \quad (3)$$

여기에서 S는 흡착된 용질의 농도이다. 감쇄현상은 공극수내의 용질이 토양입자에

흡착되거나 분해됨으로써 용액의 농도가 감소하는 것을 말하며, 본 연구에서는 비가역성 흡착에 의한 감쇄, 과산화수소에 의한 분해, 그리고 미생물에 의한 분해의 세 가지 요소로 구분하여 고찰하였다.

III. 실험재료 및 방법

주상실험

본 연구에 사용된 토양시료는 입경 0.5 mm 이하의 사질토양으로서, 직경 7.4 cm, 높이 20 cm의 아크릴 실린더 4개에 각각 균질하게 성형되었으며 공극율은 0.34, 용적 밀도는 1.75 g/cm³이었다. 순간주입 주상실험의 추적자로서 보존성 화학물질인 KCl과 반응성 화학물질인 Benzene을 혼합한 용액 100 mL를 사용하였다. 과산화수소 및 미생물 유무에 따라서 순간주입 주상실험이 수행되었다. 실험에 사용된 미생물은 *Pseudomonas* sp.로서, 사질토양을 Benzene으로 오염시킨 후 Benzene을 이용하여 성장하는 미생물 중에서 적응시간이 비교적 빠르고 ampicillin, kanamycin, tetracycline 같은 항생제에 내성이 있어 주상실험의 추적자로 사용하기에 적절한 종을 선택하였다. 분리선별된 미생물은 Benzene을 영양분으로 하여 농축배양되었고, 사질토양내 자생미생물의 농도와 같은 10⁵ CFU/mL가 되도록 추적자에 혼합되었다. 과산화수소는 추적자 주입 전후의 용탈수에 혼합되었으며 과산화수소의 농도 (0.025 %)는 미생물에 대한 과산화수소의 독성을 알아보기 위한 예비실험으로부터 결정되었다.

주상실험은 일정 수두의 정상류 상태에서 수행되었으며 토양시료 표면에 100 mL의 추적자를 순간주입하였고 주입이 끝난 후 용탈수로 1 cm 높이의 수두를 부과하였다. 시간별 침출수로부터 KCl, Benzene, 용존산소 (DO), 미생물의 파과곡선을 획득하였다. KCl과 Benzene의 농도는 전기전도도와 농도의 상관관계에 대한 검정곡선과 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)를 이용하여 분석하였다. 용존산소 농도는 Orion 835A DO-meter로 측정하였고 온도와 용존산소 농도의 상관관계를 이용하여 20°C에서의 값으로 보정하였으며, 미생물의 개체수는 Plate counting 방법을 이용하여 산정하였다.

자료분석

대류계수 (V)나 확산계수 (D)와 같은 운송 파라미터는 비선형 최적역산법에 근기한 CXTFIT code를 이용하여 추정되었다 (Parker and van Genuchten, 1984). KCl의 파과곡선으로부터 추정된 운송 파라미터 (V, D)를 이용하여 Benzene의 BTC를 모사할 수 있는 감쇄계수 (μ)를 추정하였다. 또한 KCl에 대한 Benzene의 질량회복도 (Mass Recovery)를 산정함으로써 KCl에 대한 Benzene의 감소비율을 비교하여 감쇄현상에서 비가역 흡착, 과산화수소에 의한 분해, 미생물에 의한 분해가 차지하는 비율을 고찰하

었다. 질량회복도는 추적자 주입농도와 주입시간의 곱에 대한 파과곡선의 면적의 비로부터 산정되었다.

IV. 결과 및 토의

과산화수소 및 미생물 유무에 따른 파과곡선은 Fig. 1과 같다. 모든 실험조건에서 KCl과 Benzene의 첨두농도의 도달시간은 거의 일치하였고 Benzene의 첨두농도가 KCl의 첨두농도보다 감소됨을 알 수 있었다. 첨두농도의 도달시간이 일치한다는 결과는 지연효과가 일어나지 않았다는 것을 지시하며 Benzene 첨두농도의 감소는 감쇄 현상에 의한 것이라고 사료된다. KCl에 대한 Benzene의 첨두농도의 비율은 과산화수소와 미생물을 모두 적용한 BTC4에서 가장 적게 나타났고 (0.10), 미생물만을 적용

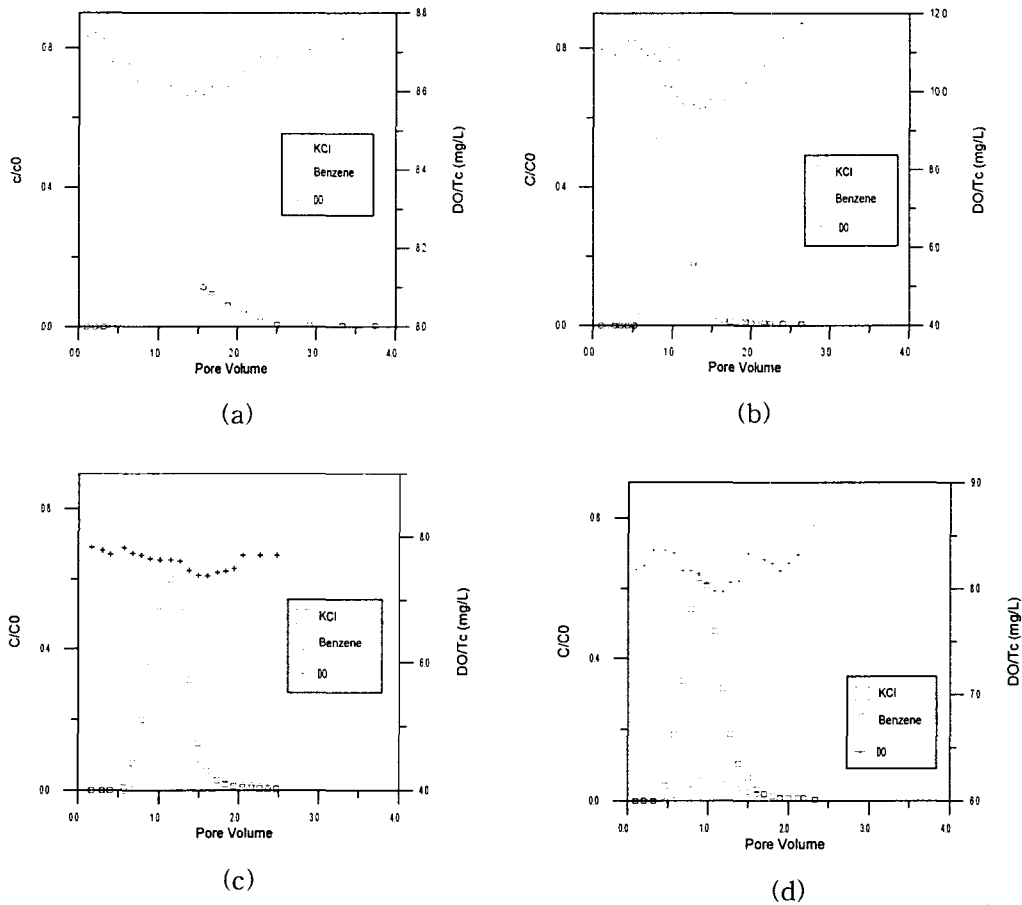


Fig. 1. BTCs of KCl and Benzene for a sandy soil column obtained from four different cases regarding the presence of hydrogen peroxide and microorganism ((a) no hydrogen peroxide and no microorganism, (b) hydrogen peroxide only, (c) microorganism only, (d) hydrogen peroxide and microorganism)

한 BTC3 (0.26), 과산화수소만을 적용한 BTC2 (0.2), 과산화수소와 미생물을 모두 적용하지 않은 BTC1 (0.48)의 순으로 나타났으며 이는 감쇄현상이 비가역흡착만 일어나는 경우보다는 과산화수소나 생분해가 같이 일어나는 경우에 더 크게 나타난다는 것을 의미한다.

보존성 화학물질인 KCl 파과곡선으로부터 추정된 대류계수 (V)와 확산계수 (D), 그리고 종분산지수 (λ)는 Table 1과 같다. KCl로부터 구득된 V, D에 감쇄계수를 적용하여 Benzene의 파과곡선을 최적화한 결과 추정된 감쇄계수는 BTC4, 1, 3, 2의 순으로 증가하였다. 감쇄율이 가장 높은 BTC4에서 가장 작은 감쇄계수가 추정되었는데, 이는 감쇄계수가 식 (2)에서 나타난 바와 같이 일차 감쇄율상수 k 에 대한 함수이며, k 는 시간에 대한 흡착량의 함수이기 때문이다. 감쇄계수에 실험에 소요된 시간을 곱하여 계산된 상대 감소량 (Relative decay amount)은 BTC1, 2, 3, 4의 순으로 증가하여 침투농도의 감소율과 같은 경향을 나타내었다 (Table 1).

KCl 및 Benzene의 질량회복도를 비교함으로써 흡착 또는 분해된 Benzene의 양을 추정하였다 (Table 1). BTC1, 2, 3, 4의 순으로 질량회복도가 감소하며 이것은 감쇄작용에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 보존성 화학물질의 경우에도 질량회복도가 항상 100 %가 되는 것은 아니므로 KCl의 질량회복도를 1로 보고 환산된 Benzene의 질량회복도로부터 감쇄비율을 산정하였으며, 침투농도의 감소율과 같은 경향을 나타내었다

용존산소 농도의 변화는 Benzene의 모든 경우에 파과곡선과 대칭적인 양상을 보여 Benzene의 농도가 증가할 때 용존산소의 농도는 감소하였으며, 이것은 Benzene의 분해에 용존산소가 소모됨을 의미한다 (Fig. 1). 초기 용존산소 농도는 공극유속이 빠른 BTC1, 2가 BTC3, 4보다 큰 값을 보였으며, 과산화수소를 적용한 BTC2, 4에서 BTC1, 3보다 큰 값을 보였다. 이로부터 공극유속이 빠를수록 용존산소가 많으며, 유사한 공극유속에서는 과산화수소를 적용한 경우 용존산소 농도가 높게 나타남을 알

Table 2. Transport parameters and mass recoveries of KCl and Benzene

	V (cm/min)	D (cm ² /min)	λ (cm)	μ (1/min)	Relative decay amount (-)	Mass Recovery of Benzene (%)	Mass Recovery Ratio of KCl to Benzene
BTC1	0.38	0.46	1.19	0.008	1.92	87	0.65
BTC2	0.37	0.19	0.52	0.014	3.36	55	0.39
BTC3	0.12	0.08	0.71	0.0095	5.23	32	0.40
BTC4	0.04	0.05	1.97	0.0058	12.72	22	0.22

수 있었다. 초기 용존산소와 침두 용존산소 농도의 차이, 즉 산소 소모율은 공극유속이 빠르고 과산화수소를 적용한 BTC3에서 가장 높았고, 과산화수소와 미생물을 모두 적용하지 않은 BTC1에서 가장 낮았다. 미생물을 적용한 BTC3, 4에서는 BTC1보다 높았는데 그 중 과산화수소와 미생물을 모두 적용한 BTC4에서 다소 높았다.

BTC3과 4의 미생물 파과곡선에서 두 경우 모두 미생물의 개체수는 Benzene의 파과곡선과는 무관하게 실험이 진행됨에 따라 점차 증가하였으며, 주입용액에서의 농도인 10^5 CFU/mL보다 매우 낮은 값을 보였다. Hendry et al. (1997)의 미생물에 대한 주상실험에 의하면 토양 표면에서 가역 및 비가역 흡착에 의한 지연현상이 발생하였으며, 본 연구에서 나타난 미생물 분포도 지연효과에 의한 것이라고 사료된다. 과산화수소를 적용하지 않은 경우 (BTC3)와 적용한 경우 중에서 과산화수소를 적용한 경우 (BTC4)의 미생물의 농도가 더 높았다. 많은 연구자들에 의하면 주상실험에서 미생물 농도는 공극유속이 증가함에 따라 높아지는데 (Wollum and Cassel, 1978; Smith et al., 1985; and Tan et al., 1994), 본 연구에서는 공극유속이 느린 BTC4에서 미생물 농도가 더 높은 것은 BTC4의 실험시간이 약 4배 길었기 때문에 미생물의 적응이 더 용이하였고 또한 과산화수소가 산소공급원으로서 작용하여 미생물 성장을 촉진하였기 때문이라고 추정된다.

V. 결론

Benzene의 흡착 및 분해특성을 알아보기 위하여 과산화수소 및 유류분해 미생물의 유무에 따른 주상실험을 수행하여, 감쇄현상을 비가역 흡착, 과산화수소에 의한 분해, 미생물에 의한 분해의 요소로 구분하여 고찰하였다. 모든 실험조건에서 KCl과 Benzene의 침투농도의 도달시간은 거의 일치하였고 Benzene의 침투농도가 KCl의 침투농도보다 감소되어 지연현상이 아닌 감쇄현상이 발생하였다. KCl에 대한 Benzene의 침투농도의 비율은 BTC4, 3, 2, 1의 순으로 나타났으며 이는 감쇄현상이 비가역흡착만 일어나는 경우 (BTC1)보다는 과산화수소 (BTC2)나 생분해 (BTC3, 4)가 같이 일어나는 경우에 더 많이 발생한다는 것을 의미한다. KCl로부터 구득된 V, D를 이용하여 추정된 감쇄계수는 BTC4, 1, 3, 2의 순으로 증가하나, 실험시간을 고려하면 감쇄비율은 BTC1, 2, 3, 4의 순이었다. KCl에 대한 Benzene의 질량회복도의 비도 유사한 양상을 나타내었다. 용존산소의 변화는 Benzene의 파과곡선과 대칭적인 양상을 보여, Benzene의 농도가 증가할 때 용존산소는 감소하며, 이것은 Benzene의 분해에 용존산소가 소모됨을 의미한다. 시간별 미생물 농도 변화는 Benzene의 파과곡선과는 무관하게 실험시간이 진행됨에 따라 점차 증가하였으며 과산화수소를 적용한 경우 (BTC4)의 미생물의 농도가 과산화수소를 적용하지 않은 경우 (BTC3)보다 더 높았는데, 이것은 BTC4의 실험시간이 약 4배 길었기 때문에 미생물의 적응이 더 용이하였

고 과산화수소가 산소공급원으로서 작용하여 미생물 성장을 촉진하였기 때문이라고 사료된다.

참고문헌

- 김창희, 김용수, 강순기, 공성호, 1999, Soil Flushing과 Bioremediation 복원기술의 동시적용시 산소공급원으로서의 과수적용에 관한 연구, 1999년도 대한지하수환경학회 한국토양환경학회 정기총회 및 춘계 공동 학술발표회, p. 76-77.
- 백두성, 김동주, 1999, 사질토양에서의 Benzene의 이동성에 관한 연구, 지하수환경학회지, 6권 2호, p. 95-100.
- 최진호, 김재호, 공성호, 1997, 석유로 오염된 토양의 과수를 이용한 처리에 관한 연구, 한국토양환경학회지, 2권 3호, p. 49-57.
- Kim, D. J., Baek, D. S., Lee, S. S. and Park, C. H., 2000, Irreversible Sorption of Benzene in Sandy Aquifer Materials, Groundwater (submitted).
- Hendry, M. J., Lawrence, J. R., and Maloszewski, P., 1997, The Role of Sorption in the Transport of *Klebsiella oxygoca* Through Saturated Silica Sand, Groundwater, v.35, no.4, p. 574-584.
- Parker J. C., and van Genuchten, M. Th., 1984, Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments Bull. 84-3, 96p., Virginia Agricultural Experiment Station, Blacksberg.
- Smith, M. S., Thomas, G. W., White, R. E., and Ritonga, D., 1985, Transport of *Escherichia coli* through intact and disturbed soil columns. J. Environ. Qual. v. 14, no. 1, pp. 87-91
- Tan, Y., Gannon, T., Baveye, P., and Alexander, M., 1994, Transport of bacteria in an aquifer sand: Experiments and model simulations. Water Resour. Res. v. 30, no. 12, pp. 3243-3252.
- Wollum, A. G. and Cassel, D. K., 1978, Transport of microorganism in sand columns. Soil. Sci. Soc. Am. J. v. 42, pp. 72-76.