

토양의 자연정화능과 다기능성 Colloidal Gas Aphron을 이용한 지하 환경에서의 BTEX 처리기술 개발

박주영, 남경필

서울대학교 지구환경시스템공학부 (clarity1@snu.ac.kr)

<요약문>

The use of colloidal gas aphron (CGA), as an external oxygen carrier, provides a promising alternative to promote aerobic bioremediation of BTEX in the subsurface environment. CGA is a stable bubble supported by three surfactant layers and can supply oxygen below the soil surface uniformly due to its plug-flow characteristic. Since CGA has a hydrophobic layer that can act as a partitioning medium for hydrophobic contaminants it is known to facilitate desorption of soil-sorbed contaminants. In addition, bioaugmentation and biostimulation are possibly achieved by using CGA when generated from a solution containing BTEX-degrading microorganisms and appropriate nutrients. In this study, we presented the physico-chemical characteristics of CGA generated from a solution composed of microorganisms and nutrients. The applicability of CGA as an in situ aerobic bioremediation technology of BTEX will be further evaluated.

Key words : Colloidal Gas Aphron (CGA), BTEX, Subsurface Bioremediation, Oxygenation, Bioaugmentation, Biostimulation.

1. 서론

BTEX로 오염된 지하 환경을 처리하는 데 있어서 호기적 생분해는 BTEX의 탄소가 환원상태로 존재한다는 점과 에너지 수율, 분해산물 면에서 유리한 점이 있다. 그러나 지하환경에서는 산소의 원활한 확산이 이루어지기 어려워 주로 환원환경을 나타내므로, 자연정화능에 의한 생물학적 처리효율을 향상시키기 위해서는 최종전자수용체인 산소를 효과적으로 공급해야 한다. 기존의 Bioventing과 Air Sparging은 기상 산소가 선택적 흐름 (Preferential Flow)을 가지게 되어 토양 내 산소의 분포가 불균질할 뿐만 아니라, Air Sparging의 경우 포화대에 주입한 산소는 오래 머물지 못하고 불포화대로 빠져나가기 때문에 포화대에 존재하는 오염물질의 휘발에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 Colloidal Gas Aphron (CGA)를 산소의 운반체로 이용하는 기술을 개발하고자 한다[1]. CGA는 Plug-Flow를 형성하여 토양에 산소를 비교적 균일하게 공급하고 계면활성제를 통한 오염물질의 탈착 증진이라는 장점 이외에도, 토양에 부족한 영양분과 원하는 대사능력을 가진 미생물의 공급[2]을 통하여 Biostimulation, Bioaugmentation 등의 추가적인 효과를 기대할 수 있다. 이를 위해 먼저 미생물과

영양분이 들어간 용액으로 CGA를 제조하는 기술을 확립한 후, 이를 BTEX로 오염된 토양 Column에 주입하여 지하 환경에서의 CGA 적용 가능성을 검증하고 산소, 미생물, 영양분의 효과적인 공급 기술을 개발하고자 한다.

2. 본론

2.1. Colloidal Gas Aphron (CGA)

Colloidal Gas Aphron (CGA)은 1987년 Sebba[3]가 처음으로 제안한 작은 크기 (25~120 μm)의 구형 기포로서 계면활성제가 포함된 용액을 4000 rpm 이상으로 회전시켜 줄 때 형성되며 방울이 잘 합체되지 않고 존재하여 콜로이드의 성질을 나타낸다. CGA는 기포 (Bubble)나 거품 (Foam)과는 다르게 기체코어를 중심으로 세 개의 계면활성제 층이 그 형태를 안정화시키고 있는 다층구조를 가지고 있다[4]. 기본적으로 기상과 액상을 모두 포함하고 있어 산소나 미생물, 수분, 영양분을 동시에 공급할 수 있는 매개체 (Carrier)로서 사용될 수 있고, 안정한 구조적 특성 때문에 토양 내에서 오랫동안 머물면서 산소를 공급할 수 있으며, 크기가 작아 표면적이 매우 넓기 때문에 표면을 통한 산소의 확산이 잘 일어나 효과적으로 산소를 공급할 수 있다. CGA는 Plug Flow 방식으로 이동하기 때문에 토양의 불균질성을 극복할 수 있고, 점성과 흐름 특성이 물과 비슷하여 펌프를 이용하여 쉽게 토양 내로 주입할 수 있다. 이외에도 소수성 오염물질의 탈착을 촉진시켜 생물학적 분해를 유도하거나 CGA 구조 속으로 흡착할 수 있는 능력을 가지고 있다.

2.2. BTEX 분해 균주의 확보

BTEX를 분해하는 균주로 유류로 오염된 토양으로부터 추출한 미생물균과 BTEX 분해균으로 잘 알려진 *Pseudomonas fluorescence*[5] ATCC15453을 사용할 예정이다. *Pseudomonas fluorescence* ATCC 15453은 BTEX를 유일 탄소원으로 이용함과 동시에 Rhamnolipid와 같은 Biosurfactant를 분비한다고 알려져 있다[6]. 따라서 이 미생물을 잘 활용하면 CGA 발생을 위한 Biosurfactant와 Bioaugmentation을 위한 미생물을 동시에 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 *Pseudomonas fluorescence*와 그 배양액을 이용하여 CGA를 제조하는 방향의 연구를 진행할 계획이다.

2.3. CGA 제조

2.3.1. CGA 발생장치

본 연구에서 사용되는 CGA 발생장치는 Sebba[7]의 Spinning Disc Generator를 기본으로 하여 설계하였으며, 크게 에너지를 공급하여 CGA 발생 용액에 빠른 속도로 공기를 주입하는 Mixer (Silverion SL2T Model)와 효율적인 CGA 발생을 돕고 온도를 유지해주는 Generating Vessel로 구성된다. 용기에는 아크릴 Baffle을 부착하여 CGA가 효율적으로 발생되도록 하였다.

2.3.2. CGA 발생조건과 구성물질의 종류, 최적농도의 결정

CGA를 발생시키기 위해 식물성 생계면활성제인 Saponin[8,9]을 이용하고, 추가적으로 미생물의 영양분으로 작용할 수 있는 단백질 가수분해 물질이나 Mineral Salt Base (MSB)로 사용되는 염들을 사용한다. 추가적인 CGA 구성물질의 선택 기준은 주입 미생물의 성장과 대사활동을 유지, 촉진시킬 수 있는 물질과 CGA의 안정성을 제고시키는 물질이며, 이 기준에 따라 구성성분을 변화시켜 가며 미생물의 성장정도 (미생물의 수), 대사활동정도 (BTEX 분해 정도), CGA의 안정성 (Half-Drainage Time)을 측정

한다. CGA 형성에 영향을 미치는 조건 중 Stirring Time은 60~600 sec로, Speed of Stirring은 4,000~8,000 rpm으로 각각 변화시켜가며 CGA의 특성 변화를 관찰하여, 적정 Stirring Time과 Speed of Stirring을 결정한다. 이렇게 결정된 조건에서 CGA를 구성하는 물질의 농도를 변화시켜 가며 CGA의 특성을 측정 후 실험목적에 가장 부합하는 최적 구성비를 결정한다.

2.3.3. CGA 특성 관찰

오염지역까지 효율적으로 미생물과 영양분, 산소를 공급하려는 CGA의 기능에 부합하는 특성으로 안정성, Gas Hold-up, 크기 분포를 관찰할 계획이다. CGA의 안정성은 발생된 CGA Suspension 200 mL를 250 mL 실린더에 옮긴 후 시간에 따라 CGA와 Drainage Liquid 사이의 경계가 어떻게 변화하는지 관찰하여 작성된 Drainage Curve로부터 Drainage Liquid의 1/2이 배수되는 시간인 Half-Drainage Time, τ [10]을 구해 정량화한다. 안정성을 측정하는 과정에서 초기 CGA Suspension의 총 부피 (V_{a0})와 CGA가 모두 깨지고 난 후 남은 Liquid Phase (V_{l0})의 부피를 측정하게 되면 Gas Hold-up ϵ 를 다음과 같이 계산할 수 있다[11].

$$\epsilon = \frac{V_g}{V_{a0}} = \frac{V_{a0} - V_{l0}}{V_{a0}}$$

CGA의 크기 분포는 Batch Type Particle Counter (Multisizer II, Coulter)를 이용하여 측정한다 [12,13]. 크기 분포 측정 초기에 Image Analysis를 사용하여 Particle Counter를 이용한 CGA 입자크기 측정이 유효한지의 여부를 확인한다.

2.4. Column 실험

합수율을 맞춘 무균상태의 토양을 Pyrex Column에 충전한 후 휘발된 기상 BTEX를 Upflow 방향으로 통과하도록 하여 Column을 통과하기 전과 후의 공기 중 BTEX 농도가 같아질 때까지 토양을 오염시킨다. 오염의 균일성은 토양시료의 여러 부분을 Subsampling하여 확인하며, 토양 단위무게 당 BTEX 농도는 토양시료를 충전하기 전에 Subsampling하여 결정한다. Column은 i) 미생물만 주입한 Control Column, ii) 미생물을 포함하는 CGA로 처리한 Column, iii) CGA 발생용액을 액상으로 공기와 함께 주입한 Column 3종류로 구성되며, 각 Column은 일정 시간 후 해체하여 시간에 따른 BTEX 분해정도를 관찰할 예정이다. Generator에서 제조된 CGA는 Peristaltic Pump를 이용하여 3 mL/min[14]의 속도로 Column에 주입할 예정이며, 주입 방향은 Downflow/Upflow 각각에 대해 실험을 실시할 것이다. 자동추출기 (Pressurized Solvent Extraction System; Applied Separations, PA, USA)를 이용하여 유출수와 Column 내 토양으로부터 BTEX를 추출한 후 GC/FID (M600D Model, Younglin Co., Korea)로 분석하여 그 농도를 결정한다.

3. 결론

본 연구는 지하 환경에 존재하는 BTEX를 호기 조건에서 효과적으로 생분해하기 위해 필요한 산소와 미생물, 영양분을 공급할 수 있는 다기능성 Colloidal Gas Aphron이라는 매개체를 개발하려는 것이다. 다기능성 CGA를 이용한 이 기술은 Off-treatment 시설이나 처리에 요구되는 화학 물질의 사용이 줄어들면서 처리 비용을 줄일 수 있고, 중금속 오염부지에도 기술을 확장 적용할 수 있다[15]. 특히 미생물

배양액을 사용하여 CGA를 발생시키는 부분은 본 연구에서 차별성을 가지고 있는 부분으로 연구 결과가 성공적일 경우 경제적인 CGA 제조 기술을 개발할 수 있게 된다.

4. 참고문헌

1. Michelson, D.L. and Lotfi, M. Oxygen Microbubble Injection for In-Situ Bioremediation: Possible Field Scenario, In Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series; Freeman, J., Sferra, P., Eds.; Technomic: Lancaster, PA, pp. 131~142 (1991).
2. Jackson, A., Kommalapati, R., Roy, D. and Pardue, J. "Enhanced Transport of Bacteria through a Soil Matrix Using Colloidal Gas Aphron Suspensions", *Journal of Environmental Science and Health*, **A33**(3), pp. 369~384 (1998).
3. Sebba, F. Foams and Biliquid Foams: Aphrons, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (1987).
4. Jauregi, P., Mitchell, G.R. and Varley, J. "Colloidal Gas Aphrons: Dispersion and Structural Features", *American Institute of Chemical Engineers*. **46**(1), pp. 24~36 (2000).
5. Shim, H.J. and Yang, S.T. "Biodegradation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and *o*-Xylene by a Coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a Fibrous-Bed Bioreactor", *Journal of Biotechnology*, **67**, pp. 99~112 (1999).
6. Gutnick, D.L. and Minas, W. "Perspectives on Microbial Surfactants", *Biochemical Society Transactions*, **15**, pp. 22S~35S (1987).
7. Sebba, F. "An Improved Generator for Micron-sized Bubbles", *Chemistry and Industry*., pp. 91~92 (1985).
8. Kommalapati, R.R., Roy, D., Valsaraj, K.T. and Constant, W.D. "Characterization of Colloidal Gas Aphron Suspensions Generated from Plant-Based Natural Surfactant Solutions", *Separation Science and Technology*, **31**(17), pp. 2317~2333 (1996).
9. Kommalapati, R.R., Valsaraj, K.T., Constant, W.D. and Roy, D. "Soil Flushing Using Colloidal Gas Aphron Suspensions Generated from a Plant-Based Surfactant", *Journal of Hazardous Materials*, **60**, pp. 73~87 (1998).
10. Longe, T.A., "CGAs : Generation, Flow Characterization and Application in Soil and Groundwater Decontamination", Doctorial Dissertation, Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia (1989).
11. Jauregi, P. and Varley, J. "Colloidal Gas Aphrons: Potential Applications in Biotechnology", *TIBTECH*, **17**, pp. 389~395 (1999).
12. Han, M.Y., Park, Y.H. and Yu, T.J. "Development of a New Method of Measuring Bubble Size", *Water Science and Technology: Water Supply*, **2**(2), pp. 77~83 (2002).
13. Chaphalkar, P.G., Valsaraj, K.T. and Roy, D. "A Study of the Size Distribution and Stability of Colloidal Gas Aphron Using a Particle Size Analyzer", *Separation Science and Technology*, **28**(6), pp. 1287~1302 (1993).
14. Jenkins, K.B., Michelson, D.L. and Novak, J.T. "Application of Oxygen Microbubbles for In-Situ Biodegradation of *p*-Xylene-Contaminated Groundwater in a Soil Column", *Biotechnology Progress*, **9**, pp. 394~400 (1993).
15. Wang, Y.D., Wen, H.Z., Huang, Y.Y. and Dai, Y.Y. "Separation of Cu(II) from an Aqueous Solution by Using Colloidal Gas Aphrons", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **34**(9), pp. 1127~1130 (2001).