

슬러지 식중에 따른 디젤연료에 오염된 토양내 *n*-alkane 및 isoprenoid의 변화

이태호, 박현철*, 최선열*, 박태주*

부산대학교 환경기술산업개발센터, *부산대학교 환경공학과
(e-mail : leeth55@pusan.ac.kr)

<요약문>

Several physical and chemical methods have been used for remediation contaminated by oils. However the cost was very high and secondary pollution rose during treating.

The purpose of this study was to comprision TPH (total petroleum hydrocarbon) removal from artificially contaminated soil by diesel with and without seeding anaerobic digested sludge. After 120 days of overall at 35°C, removal efficiency of TPH with seeding sludge was 2-3 times higher than blank. Also, the more amount seeding sludge, TPH removal efficiency and CH₄ content more obtained. It was sad that seeding of anaerobic digested sludge was a good method for enhancing TPH removal efficiency without increasing operating cost. Sulfate, nitrate-reducing, methanogenic condition were evaluated for alkane, isoprenoid as target contaminated soil.

Key word: Anaerobic bioremediation, Biodegradation, methanogenesis, nitrate-reducing, sulfate-reducing condition, soil, Total Petroleum Hydrocarbon

1. 서론

산업이 발전함에따라 유류의 사용량이 계속 증가하였으며, 유류를 운반, 저장하는 과정에서 해양 및 토양의 유류오염은 점차 심각한 문제로 대두되었다. 호기성공정은 산소라는 기질로 미생물의 탄화수소 생분해능력을 극대화하는 기술이다(Alexander, 1980; Baker and Balkwii, 1990). 그러나, 호기성 생분해 기술은 탄화수소를 처리하는데 혐기성공정에 비해 복원기간이 효율적이나 전자수용체로 산소나 과산화수소에 의존하는 반응을 하므로 운전비가 많이 든다. 그러므로 토양 및 지하수 복원에 경제적인 기술개발이 필요하였다. 복원비용의 절감을 위해 최근에는 혐기성 및 무산소 조건에서 디젤을 분해하는 연구가 이루어졌으며 그 예로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌(이하 BTEX)등에 오염된 지하수를 anoxic batch 미생물로서 분해할수 있음을 증명하였고(Kuhn *et al*, 1988; Major *et al*, 1988), 또한 Hutchins *et al*(1991a,b)는 대수층에 BTEX로 오염된 것을 anoxic 상태하에서의 분해를 보여주었다. 그리고 sulfate-, nitrate-, iron reducing 상태하에서도 석유계 탄화수소의 분해됨을 보고하였다(Coates *et al*,1996,1997; Lovely *et al*,1989; Lovely and Lonergan 1990; Sretter *et al*, 1993). 본 연구에서는 디젤을 사용하여

인위적으로 10000 mgTPH/kg soil의 농도로 오염시킨 토양을 이용하여 Batch test를 35±2℃에서 120일 동안 수행하였으며, TPH의 분해량과 Biogs의 발생량을 측정하였다. 하수처리장의 혐기성 슬러지를 이용한 유류오염 토양의 복원 가능성의 확인 및 sulfate, nitrate 등의 전자 수용체의 첨가에 따른 디젤의 생분해율을 평가하였다. 그리고 isoprenoid 및 n-alkane 의 분해율을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 토양의 특성

실험에 사용된 토양은 부산대학교 뒷산에서 채취하였다. 토양표면의 유기물을 제거한후 30cm의 깊이에서 토양 샘플을 채취하였으며 2 mm체로 걸렀을때의 토양 입경분포는 0.05 mm~2.0 mm인 사질토였다. 토양의 유기물함량은 2.1~2.38 %, pH는 약산성(6.5~7), 입자밀도는 2.22 g/cc, 겉보기밀도는 1.2 g/cc, 공극율은 47.0~50.2%이다.

2.2. 식중한 슬러지의 특성

디젤에 오염된 토양의 혐기성분해를 위해 식중한 슬러지는 부산 수영 하수처리장의 혐기성 소화조의 슬러지를 사용하였다. 슬러지의 특성은 각각 TSS 7300mg/L, VSS 2200mg/L, NO₃⁻-N 33mg/L, NO₂⁻-N 24mg/L, SO₄²⁻ 65mg/L, COD_{Cr} 180mg/L였다.

2.3. 실험조건 및 분석방법

본 연구는 100ml의 vial을 이용하여 디젤오염 토양과 슬러지를 0, 15, 30 ml로 주입하였을때 생분해 가능성을 확인하였다. 또한 혐기성 슬러지내의 sulfate-, nitrate-reducing bacteria, methanogenic bacteria 의 디젤 분해능력을 평가하기 위하여 35±2℃에서 4개월간 Table 1과 같은 조건으로 수행하였다. 그리고 토양내 질소원으로 NH₄Cl을 첨가하였다.

Table 1. Operating condition

	Autoclave	sludge	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃
Treatment 1	-	-	-	-	-
Treatment 2	+	+	-	-	-
Treatment 3	-	+	-	+	-
Treatment 4	-	+	+	-	-
Treatment 5	-	+	-	-	+
Treatment 6	-	+	+	+	+

샘플의 분석은 15일 간격으로 분석하였으며 vial의 headspace부분에 포집된 가스를 실린지로 채취하여 GC-TCD(Donam Instrument, HP 5890)을 이용하여 CO₂, CH₄, N₂를 분석한후에 vial을 개봉하여 토양시료를 5g 채취한후에 methylene chloride와 Na₂SO₄를 이용하여 속실텐추출한후 GC-FID(HP 5890)를 이용하여 n-alkane과 isoprenoid의 농도를 측정하고 HP Chemstation과 MS Excel로 계산 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 디젤오염 토양내에 슬러지를 0, 15, 30 ml을 각각 첨가 하였을때 TPH 분해율 실험을 수행하였다. 그 결과 제거율은 각각 17.8, 37.2, 58%로 나타났으며, 디젤오염토양에 슬러지 첨가는 30 ml일 때 가장 좋은 분해율을 나타내었다. 또한, 많은 연구자들은 호기성처리가 혐기성처리에 비해 분해속도가 빠르다고 보고되었다(Al-Awadhi N, 1996). 그러나 슬러지를 첨가한 혐기성처리와 슬러지를 첨가하지 않은 호기성처리의 TPH 제거율은 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 1은 모든 조건에서 TPH 제거율을 나타낸것이다. 각각의 분해율은 Treatment 1, 17%; Treatment 2, 4%; Treatment 3, 67%; Treatment 4, 43%; Treatment 5, 53%; Treatment 6, 75%로 나타났다. 이 결과로 Treatment 6(mixed condition) 조건에서 TPH 분해율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이는 선행연구자의 결과에서도 확인할수있었다. (Boopathy, 2003).

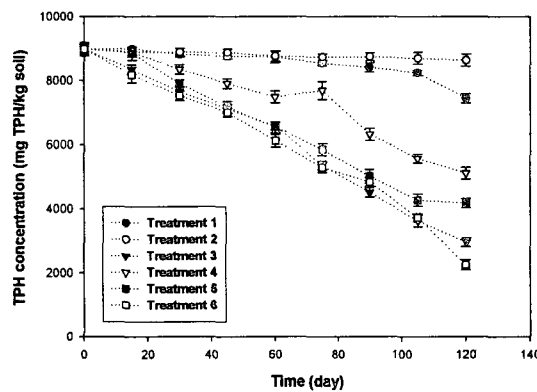


Fig. 1. Degradation of TPH in various treatment of diesel contaminated soil

Table 2는 각각 조건에서의 decane, hexadecane의 제거율과 분해속도상수 그리고 반감기를 나타낸것이다. TPH 분해율은 Treatment 6이 Treatment 3에 비해 TPH 분해율이 높았으나 decane과 hexadecane의 분해율은 Treatment 3이 Treatment 6에 비해 분해율이 더 좋음을 확인할 수 있었다. 이 결과로 treatment 3이 조건에서 decane, hexadecane 같은 단일결합 alkame이 분해가 잘 일어남을 확인할수 있었다. 또한 dodecane과 pentadecane의 경우도 decane과 hexadecane과 유사함을 확인 할수있었다.

Table 2. Anaerobic conditions on decane and hexadecane biodegradation rate constants and half-life

		Treatment 1	Treatment 2	Treatment 3	Treatment 4	Treatment 5	Treatment 6
Decane (C ₁₀)	removal rate(%)	10.0	22.9	62.9	27.4	42.9	57.3
	k(day ⁻¹)	0.0009	0.0022	0.0083	0.0027	0.0047	0.0071
	t _{1/2} (day)	789.5	319.8	83.9	260.2	148.6	97.7
Hexadecane (C ₁₆)	removal rate(%)	1.7	7.4	58.0	32.4	45.1	45.3
	k(day ⁻¹)	0.0001	0.0006	0.0072	0.0033	0.0050	0.0050
	t _{1/2} (day)	4865.8	1075.8	95.8	212.6	138.7	137.7

Table 3은 각각의 조건에서 isoprenoid의 초기,잔류 농도 및 분해속도상수와 반감기를 나타내는것이다. Treatment 6의 조건에서 보다 Treatment 3의 조건에서 난분해성인 isoprenoid의 분해가 잘 일어남을 확인하였다. 이 결과에서도 table. 2와 유사한 결과를 얻었다.

Table 3. Anaerobic conditions on isoprenoid biodegradation rate constants and half-life.

		Treatment 1	Treatment2	Treatment 3	Treatment 4	Treatment 5	Treatment 6
Pristane	initial	691.9	691.9	691.9	691.9	691.9	691.9
	residual	390.6	463.2	150.3	220.4	222.2	217.7
	k (day ⁻¹)	0.0048	0.0033	0.0127	0.0095	0.0095	0.0096
	$t_{1/2}$	144.4	210.0	54.6	73.0	73.0	72.2
Phytane	initial	451.3	451.3	451.3	451.3	451.3	451.3
	residual	298.9	416.1	160.1	233.1	174.6	170.8
	k (day ⁻¹)	0.0034	0.0007	0.0086	0.0055	0.0079	0.0081
	$t_{1/2}$	144.4	990.2	80.6	126.0	87.7	85.6

4. 결론

본 연구에서는 슬러지 첨가시 디젤오염토양내 디젤의 분해 가능성을 평가하고 혐기성 조건하에서 여러 전자수용체를 첨가하였을때 분해효율이 좋은 조건을 찾기위해 수행되었다. 슬러지 30 ml 첨가시 TPH 분해율이 가장높았다. 그리고 슬러지를 첨가하였을때 디젤오염토양의 복원 가능성을 확인하였다. 또한 혐기성기술과 호기성 기술의 비교실험에서 분해율이 큰 차이가 없음을 확일할수 있었다. 이는 혐기성 기술이 경제적임을 알수있었다. TPH 분해효율은 선행 연구자들의 결과와 같이 mixed condition에서 분해율이 가장 좋았음을 확인 하였으며, 알칸과 이소프레노이드와 노말알칸은 mixed condition에 비해 sulfate-reducing condition에서 TPH 분해율이 좋았다. 현재는 미생물 실험을 통해 순수한 미생물을 여러종 분리하여, 분리한 미생물중 디젤의 분해가 가능성 관계된 연구가 계속 진행중이다.

참고문헌

1. Boopathy, R. 2003. Anaerobic degradation of No.2 diesel fuel in the wetland sediments of Barataria-Terrebonne estuary under various electron acceptor conditions. *Bioresource Technology* 86, 171 ~ 175.
2. John D. Coates, Joan Woodward, Jon Allen, Paul Philp and Derek R. Lovley 1997 Anaerobic Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments *Applied and Environmental Microbiology* 3589~3593
3. Stephen R. Hutchins, Guy W. Sewell, David A. Kovacs, and Garmon A. Smith 1991 Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. 1991 *Environ. Sci. Technol.* 25, 68~76