

# Assessment of natural attenuation for Gasoline contaminated soil under various reducing conditions

오인석, 이시진, 장순웅

경기대학교 환경공학과 (e-mail : inoh2002@hotmail.com)

## <ABSTRACT>

본 연구에서는 유류오염 토양현장샘플을 이용한 실험실 규모의 회분식 실험을 통해 다양한 환원조건 하에서 BTEX와 MTBE의 자연정화 평가 및 현장 생복원 기술 적용 타당성을 검토하는데 있다. 첫째, 오염토양과 비오염 토양에서 충분한 전자수용체의 존재는 유류오염물질의 생분해능을 증가시킬 수 있음 알았다. 둘째, 같은 토양이라도 전자수용체의 종류와 유류오염물질의 특성에 따른 생분해능의 다양성을 확인할 수 있었다. 셋째, BTEX에 비해 MTBE의 분해가 매우 느림을 확인하였다. 본 실험은 아직 초기 단계의 실험으로 현장 조건을 충분히 만족 시키지는 못한다. 추가적인 pH 변화에 따른 전자수용체의 이용 특성 및 토양-지하수 microcosm test, 혐기성 생분해 부산물인 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>O, TBA의 연구가 실시되어야 하겠다.

**key word** : Monitored Natural Attenuation, BTEX, MTBE, Various reducing conditions

## 1. 서론

국내에서도 최근에 유류저장소, 석유관로 사고로 인한 누출, 불법 폐기물처리, 침출수 누출 등으로 인한 토양이나 지하수 오염물질에 관심이 모아지고 있다. MTBE에 관한 호기성 생분해에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 혐기성 상태에서 다양한 전자수용체를 이용한 실험실 및 현장실험 결과가 보고 되고 있다. 최근 연구에서는 산소의 부재로 생분해가 제한될 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>+3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, CO<sub>2</sub> 같은 전자수용체(EA; Electron Acceptor)가 미생물에 의해 이용되며, Methanogenic Condition에서의 방향족 탄화수소(aromatic compounds) 생분해도 가능성이 보고 되고 있다. U.S. EPA가 규정하는 MNA(Monitored Natural Attenuation)는 “인위적인 노력 없이 토양과 지하수내 오염물질의 농도, 독성, 이동, 부피가 자연적으로 감소되는 과정으로, 그 감소 메카니즘에는 생분해, 확산, 희석, 흡착, 휘발, 화학적-생물학적 안정화가 포함된다.”고 정의하고 있으며, 그 과정은 인간과 생태계 위태도를 감소시킬 수 있어야 하며, 대상 오염물질로는 유류이외에도 유기염소화합물과 방사선물질을 포함한 유해한 중금속도 포함되고 있다. 즉, 지하토양의 다양한 자연적인 물리적 특성, 화학적 반응 및 생물학적인 분해를 주요 메카니즘하여 각각의 주변 환경을 적절하게 이용, 강화시켜 오염물질을 최종적으로 감소시키는 생물학적 In-Situ 처리방식으로 유류 탄화수소로 오염된 지하수를 처리를 위한 적절한 기술인 것이다.

이처럼 전자수용체로 이용한 유류화합물의 생분해는 자연정화라는 넓은 개념을 포함하는 혐기성 처리 방법이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 실험실 규모의 회분식 실험을 통하여 호기성 및 혐기성 조건하에서 다양한 전자수용체를 이용한 BTEX와 MTBE의 오염지역에 따른 분해특성 평가와 생변형 최적인자의 도출을 통한 현장 적용 타당성을 검토하는데 있다.

## 2. 이론 및 실험방법

본 연구에서는 유류로 오염된 4지역의 토양샘플에서 오염된 토양의 토착미생물을 직접적으로 이용하기 위해 토양은 건조되지 않은 혐기성 상태로 1달 이상 생분해를 유도 시킨 후, 질소가스로 탈기시켜 초기농도를 인위적으로 조절하여 생분해와 전자수용체의 소비를 관찰했다. BTEX와 MTBE 분석은 불꽃이온화검출기(FID)와 HP-5 칼럼이 장착된 GC(HP5890 II)를 이용하였다. 또한 토양화학분석은 풍건하지 않은 상태에서 실험했다. 토양 중 질산성 질소( $\text{NO}_3^-$ -N)은 토양화학분석법에 준하여 Brucine법을 이용하였다.  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 강 추출법인 질산-염산을 이용하여 토양중  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 을 분해한 후 Standard Method(1998)에 준하여 분석하였다. TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)농도는 solvent peak를 지나서 C28까지의 peak area를 합산하여 검량선에 따라 계산하였다.

## 3. 결과

A~D 토양분석 결과 Table 1에 정리 하였다. 본 실험에 이용된 유류 오염 토양(A, B, C, D)에 대한 BTEX 및 MTBE(혼합기질)의 분해 특성을 알아보기 위해 질산염(nitrate)을 첨가하지 않은 호기성(aerobic), 혐기성(anaerobic)과 질산염-환원(nitrate-reduction), 철-환원(iron-reduction), 황산염-환원(sulfate-reduction) 조건으로 구분하여 실험하였다.

Table 1. Laboratory analytical results for four soil samples.

sites	A	B	C	D
pH	5.91	5.31	4.90	5.57
TKN(mg/L)	0.08	0.18	0.32	0.21
$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	1.8	2.6	9.6	2.4
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	12	22	69	11.6
Iron(II)(mg/L)	48	22	0.8	32
TPH(mg/kg)	24118.6	8698.2	279.1	23452.7

본 실험에서 A~D 지역의 토양 혼합미생물을 이용한 호기성, 혐기성, 질산염-환원, 황산염-환원, 철-환원 조건에서의 BTEX와 MTBE 혼합기질에 대한 분해능에 관한 종합적인 실험결과를 고찰해 보았다.

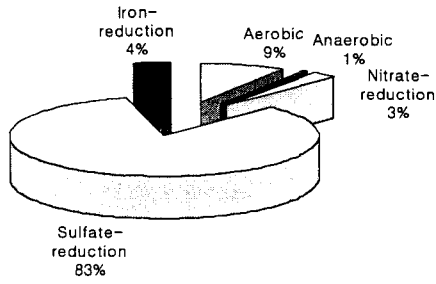


Fig. 1. Relative importance of biodegradation mechanisms at A Site

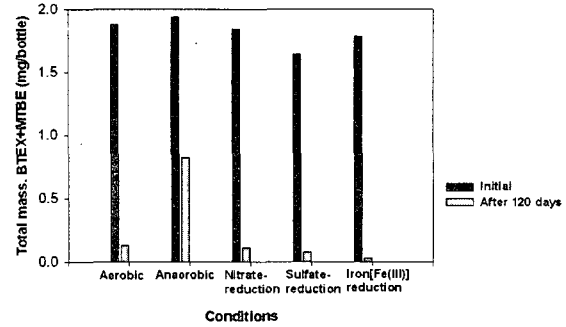


Fig. 2. Biotransformation of BTEX and MTBE under various condition after 40 days of incubation at A site.

B지역은 분해조건별로 분해능이 높은 순서는 질산염-환원, 호기성, 철-환원, 황산염-환원, 혐기성 조건 순으로 나타났다(Fig. 3).

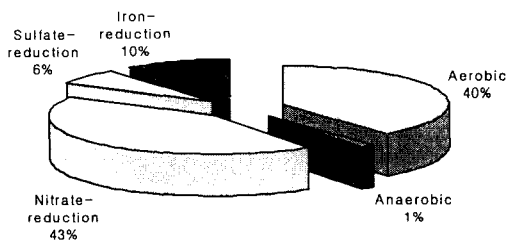


Fig. 3. relative importance of biodegradation mechanisms at A Site

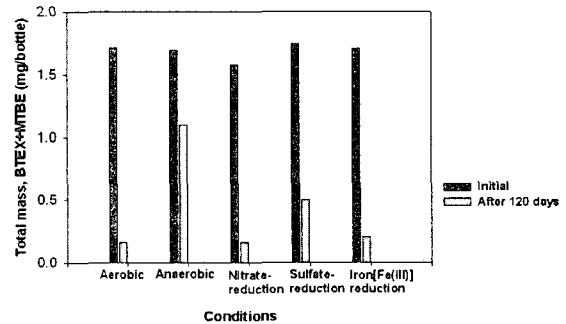


Fig. 4. Biotransformation of BTEX and MTBE under various condition after 40 days of incubation at A site.

C지역 토양은 분해능이 높은 순서는 호기성, 철-환원, 황산염-환원, 질산염-환원, 혐기성 조건 순으로 나타났다.(Fig. 5) 배치 실험용 bottle내의 총 오염물질 양을 초기와 120일 이후에 측정된 결과는 Fig. 6 과 같다.

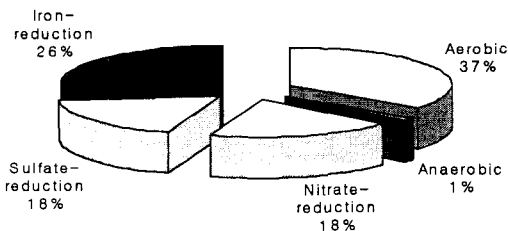


Fig. 5. Relative importance of biodegradation mechanisms at A Site

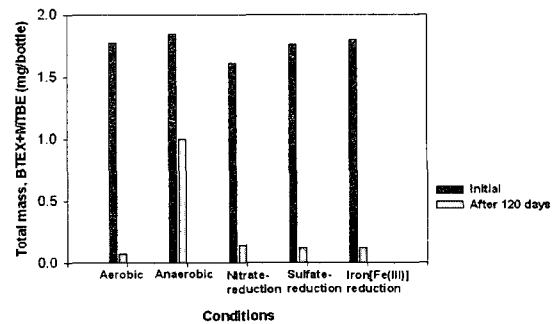


Fig. 6. Biotransformation of BTEX and MTBE under various condition after 40 days of incubation at A site.

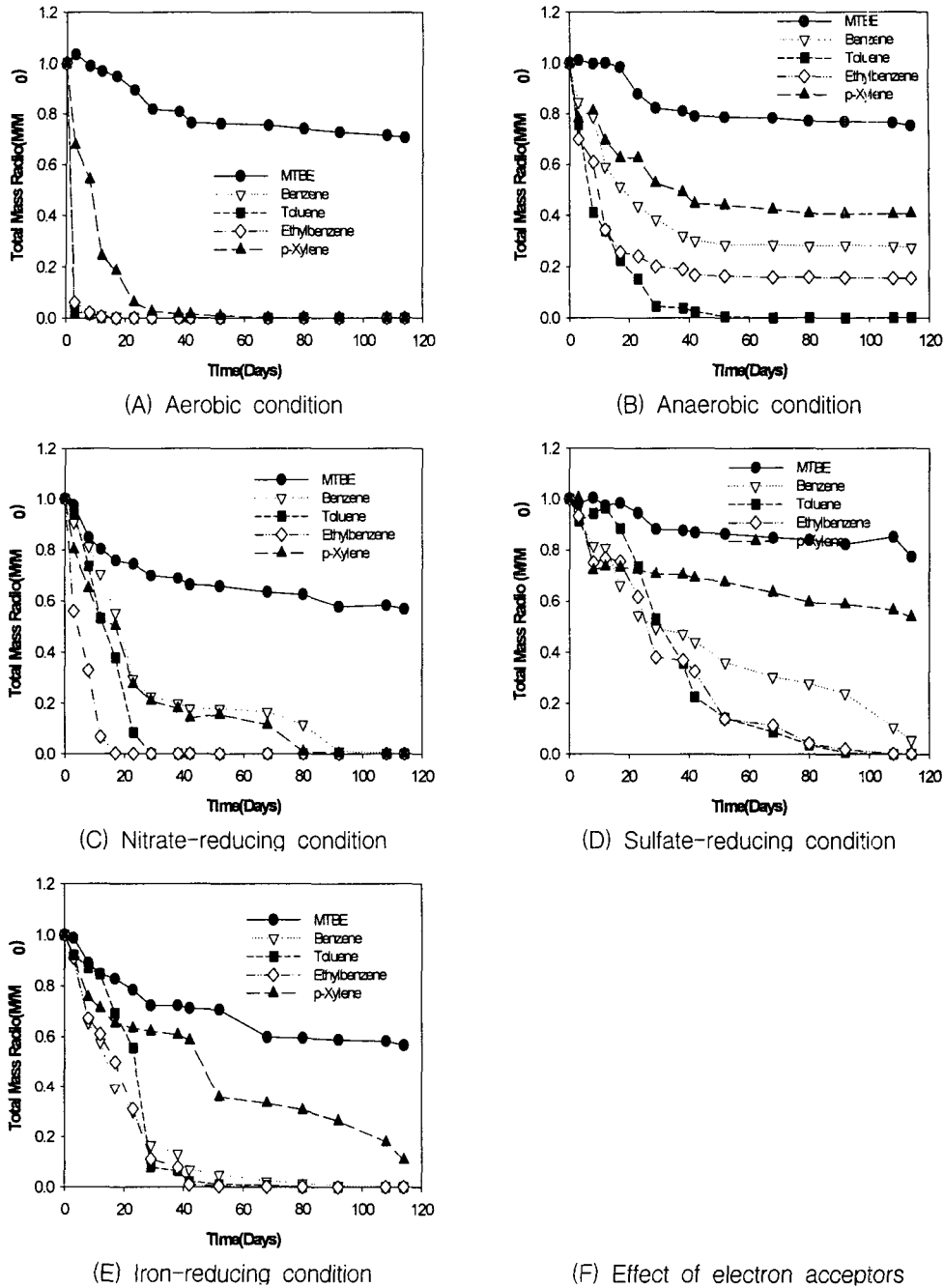


Fig. 7. Biotransformation of BTEX and MTBE under aerobic(A), anaerobic(B), nitrate-reducing(C), sulfate-reducing(D), iron-reducing(E) conditions for D site. And the initial mass were 1.9mg and 0.26mg on BTEX and MTBE, respectively.(at 25°C, pH=7)

D지역 토양은 분해능은, 질산염-환원의 분해능이 철-환원, 혐기성( 황산염-환원 조건에 비해 매우 높게 관찰되었다.(Fig. 8) 배치 실험용 bottle내의 총 오염물질 양을 초기와 120일 이후에 측정된 결과는 Fig. 9와 같다. 각 환원조건에 따른 BTEX 및 MTBE의 분해경향을 나타내 보았다.(Fig. 7) 본 실험결과 모든 조건에서 미생물에 의한 BTEX의 생변형을 관찰할 수 있었다. 또한 각각의 토양에 따라 전자수용체(electron acceptors)를 이용한 BTEX 및 MTBE의 생변형능이 달라질 수 있음을 알 수 있었다. 또한 유류로 오염된 토양 미생물에 의한 BTEX와 MTBE의 분해능 강화 조건을 알 수 있었다. 모든 조건에서 미생물에 의한 BTEX의 생변형을 관찰할 수 있었다. 또한 각각의 토양에서 서로 다른 전자수용체

(electron acceptor)를 이용한 BTEX 및 MTBE의 생변형이 이루어짐을 알 수 있었다. 이상의 결과를 정리하면, 첫째, 오염토양과 비오염 토양에서 충분한 전자수용체의 존재는 유류오염물질의 생분해능을 증가시킬 수 있었음 알았다. 둘째, 같은 토양이라도 전자수용체의 종류와 유류오염물질의 특성에 따른 생분해능의 다양성을 확인할 수 있었다. 셋째, BTEX에 비해 MTBE의 분해가 매우 느림을 확인하였다. 또한 실험기간 동안 MTBE의 약간의 손실은 이루어 졌지만, 생분해의 증거인 TBA의 부산물이 확인되지 않았다. 결론적으로 유류에 의해 오염된 대부분의 혐기성 토양에서 다양한 전자수용체의 존재는 토착미생물에 의한 생분해를 증가시키는 에너지원으로 이용될 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

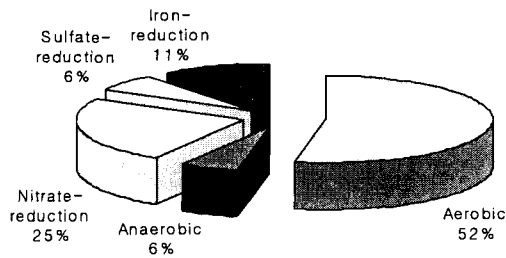


Fig. 8. Relative importance of biodegradation mechanisms at A Site

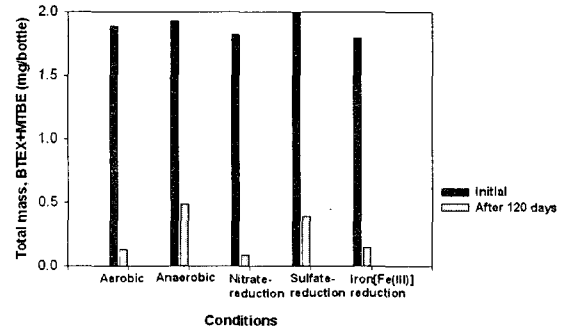


Fig. 9. Biotransformation of BTEX and MTBE under various condition after 40 days of incubation at A site.

본 실험은 아직 초기 단계의 실험으로 현장 조건을 충분히 만족 시키지는 못한다. 추가적인 pH 변화에 따른 전자수용체의 이용 특성 및 토양-지하수 microcosm test, 혐기성 생분해 부산물인 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>O, TBA의 연구가 실시되어야 하겠다.

## 참고문헌

- 1) Eric A. Seagren, A.M.ASCE, and Jennifer G. Becker., "Review of Natural Attenuation of BTEX and MTBE in Groundwater", Practice Periodical OF Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, Vol. 6, No. 3, July 2002
- 2) 이강근 외 11명, 자연정화 촉진방법을 이용한 유류오염부지의 유류분해능에 관한 연구(I), 국립환경연구원보. 제 21권 347~355(1999)
- 3) Joacim Elmen, Wubin Pan, So Yan Leung, Andrew Magyarosy, J. D. Keasling., "Kinetics of Toluene Degradation by a Nitrate-Reducing Bacterium Isolated from a Groundwater Aquifer", Abiotechnology and Bioengineering, Vol. 55, No. 1, July 5, 1997
- 4) Stephen R. Huchins, Guy W. Sewell, David A. Kovacs, and Garmon A. Smith., "Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms under Denitrifying Conditions", Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 1, 1991
- 5) J.P. Salanitro, H.L. Wisniewski, D.L. Byers, C.C. Neville, and R.A. Schroder., "Use of Aerobic Microcosms to Assess BTEX Biodegradation in Aquifer", SUMMER 1997 GWMR, Pages 210~221