

## 경유 오염토양의 펜톤반응과 근권토양미생물을 이용한 처리에 관한 연구

이의상<sup>1\*</sup>

### A Study on Treatment of Diesel-contaminated Soils Using Fenton Reaction and Rhizosphere Microorganisms

Eui-Sang Lee<sup>1\*</sup>

**요 약** 경유로 오염된 인공오염토양을 효과적으로 정화하기 위하여 물리·화학적 처리방법인 펜톤 산화반응과 생물학적 처리방법인 근권미생물의 활성도를 이용하는 방법을 연속적으로 적용하였다. 펜톤산화반응에서는 과산화수소의 농도가 증가할수록 TPH의 제거율이 증가하였으며 근권미생물 반응실험에서의 TPH 제거 효율은 콩(83.5%)>벼(81.5%)>대조군(76%) 순으로 나타났다.

**Abstract** This study was designed to investigate the effect of Fenton reaction and consecutive rhizosphere biodegradation on diesel-contaminated soil. According to the result, the TPH removal rate was increased with the concentration of hydrogen peroxide in Fenton's treatment and showed 83.5% for soybean, 81.5% for rice, and 76% for control in rhizosphere biodegradation.

**Key Words** : diesel-contaminated soil, fenton reaction, rhizosphere biodegradation, TPH

#### 1. 서론

우리나라는 1980년대 중반 이후 자동차 보급대수의 급속한 증가로 인해 주유소를 비롯한 유류 저장시설의 숫자 또한 급격히 증가하였다. 근래에는 유류를 보관하고 있는 주유소와 유해화학물질을 저장하는 상업시설의 지하저장탱크에서 누유로 인하여 토양의 생태계가 파괴되고 지하수를 오염시켜 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 토양은 한번 오염되면 그 특성상 자정작용이 매우 어렵기 때문에 원상회복에 막대한 비용과 시간이 소모되게 된다. 따라서 토양 오염은 사전 예방과 추가적인 오염 확산의 방지가 중요하며 이를 위해서는 효과적인 오염원관리 및 오염 토양조사, 정화시스템을 구축해 나가는 것이 필요하다.

오염토양 정화기술 개발에 대한 필요성이 인식되면서 많은 연구가 수행되었으나 이들 대부분이 화학처리를 하거나 오염된 토양을 굴착하여 고온의 반응기에 넣고 연

소시키는 방법, 오염물질을 포함한 폐기물을 안전하게 밀봉하여 매립하는 방법 등 물리·화학적 처리에 비중을 두고 있다. 이러한 방법들은 고농도의 오염토양을 효과적으로 처리하고 복원기간이 짧은 장점이 있지만 처리비용이 높고 2차 오염물질을 야기시키는 단점이 존재한다. 반면에 유류 및 각종 유기오염물질의 생물학적 처리기술은 처리기간이 길며 저농도에서 처리효율이 높으나 다른 복원기술에 비해 오염물질의 완전분해가 가능한 환경친화적이며 경제적으로도 유용한 처리법이라고 볼 수 있다 [1~3]. 최근에 사용되고 있는 유류 오염 복원 방법들은 대부분 물리·화학적이나 생물학적인 단일처리 방식이 적용되고 있어 적절한 처리효과를 기대하기 어려운 실정이다.

따라서, 고농도에서는 물리·화학적인 펜톤 산화반응으로 처리하여 오염농도를 낮추고 저농도에서는 근권미생물의 활성도를 이용하는 생물학적 방법을 연속적으로 적용하여 고농도로 오염된 경유 인공오염토양을 효과적으로 처리하는 방법에 대한 기초자료를 얻고자 함이 본 연구의 목적이다.

<sup>1</sup>상명대학교 토목환경공학부

\*교신저자: 이의상(euisang@smu.ac.kr)

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

야산의 오염되지 않은 토양을 채취하여 실온에서 1주일 동안 풍건 시킨 후 큰 입경의 토양과 협잡물질을 제거하기 위해 2mm 체로 체가름 하였다. 토양의 물리 화학적 성질은 표 1과 같았으며 sand, silt, clay가 89.6, 6.6, 9.7%의 비율로 나타나 토양시료는 사토에 해당되었다. 또한 초기 유류오염농도를 10,000mg/kg이 되도록 경유로 오염시켰다.

본 실험에 사용된 근권토양은 유류물질을 분해하는 식물종 중 일년생 작물인 콩과 벼의 근권토양을 선택하였다. 근권토양으로는 식물의 뿌리 주변부 토양만을 이용하였으며, 채취한 토양은 수분함량 70%를 유지시키면서 15°C 인큐베이터에서 2주 동안 미생물을 활성화시킨 후 사용하였다.

표 1. 토양의 물리 화학적 성질

Property	Uncontaminated Soil	Rhizosphere Soil	
		Rice	Soybean
pH	5.7	5.6	5.6
Water Content (%)	20	17.8	13.6
Organic Content (%)	7	4.5	4
Porosity	0.45	0.32	0.29

### 2.2 실험방법

펜톤 산화반응 실험은 인공오염토양 시료 10g에 과량의 과산화수소(Junsei Chem. Co. Ltd., Japan)와 적당량의 FeCl<sub>2</sub>(Yakuri Chem. Co. Ltd., Japan)를 주입하여 실시하였다. 과산화수소의 농도는 5%와 10%로 희석하여 실험에 사용하였으며 FeCl<sub>2</sub>를 촉매제로 투여하였다.

근권토양미생물 실험은 1L 삼각플라스크에 펜톤 산화반응 처리한 오염토양과 벼, 콩 근권토양을 각각 혼합한 후 토양수분과 적당량의 질소·인 용액(The Hyponex Company Inc., Korea)으로 보정하여 우리나라 평균토양 온도 15°C에서 반응시켰고 10일 간격으로 미생물의 활성도를 나타내는 CO<sub>2</sub> 발생량과 Total Petroleum Hydrocarbons(TPH)의 농도를 측정·분석하였다.

### 2.3 분석방법

토양시료의 TPH 분석은 GC(Shimadzu GC-17A, Japan)를 사용하였으며 분석 전에 전처리로 추출 및 정제

를 실시하였다. TPH 분석시 칼럼은 HP-5(Agilent Technologies, USA)를 사용하였고 검출기는 FID(Flame Ionization Detector)를 이용하여 토양오염공정시험법에 따라 분석하였으며 분석조건은 표 2에 나타내었다. CO<sub>2</sub>의 농도는 그림 1과 같이 2종류의 이산화탄소 검지기(No. 2HT, No. 2L, Gastec Co., Japan)를 사용하여 측정하였다 [4].

표 2. TPH 측정을 위한 GC 분석조건

Factor	Condition
GC model	Shimadzu GC-17A
Column	HP-5 30m × 0.32mm × 0.25μm
Detector	FID detector Heater: 300°C
Inlet	Mode : Split Heater : 280°C
Flow rate	1.7ml/min
Oven Parameter	45°C(2min) at 10°C/min to 310°C(25min)
Injection Volume	1μl

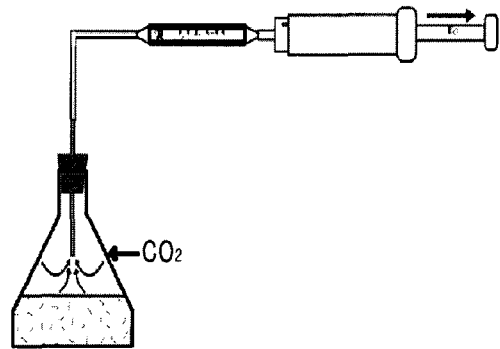


그림 1. CO<sub>2</sub> 측정방법

### 2.4 검량선 작성

개정된 토양오염공정시험방법에서는 C<sub>8</sub>~C<sub>40</sub>사이의 짝수 n-alkane을 사용하여 이들의 면적의 합으로 표준곡선을 작성한 후 시료에서 나타내는 C<sub>8</sub>과 C<sub>40</sub>사이의 모든 피크의 면적의 합을 이용하여 비교·정량하도록 수정되었다. 그림 2는 노말알칸표준원액(C<sub>8</sub>~C<sub>40</sub>)을 농도별로 희석하여 GC로 분석한 결과이며 분석 후 얻어진 면적으로 그림 3과 같은 검량선을 작성하였다[5].

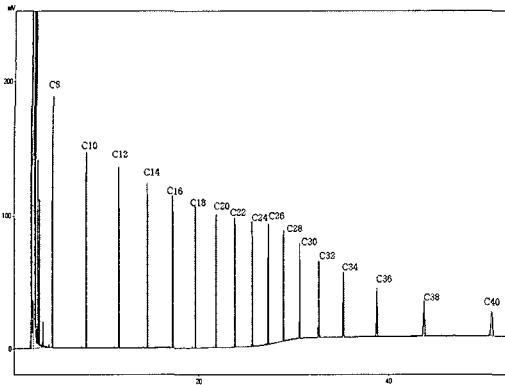


그림 2. 노말알칸표준원액 분석 결과

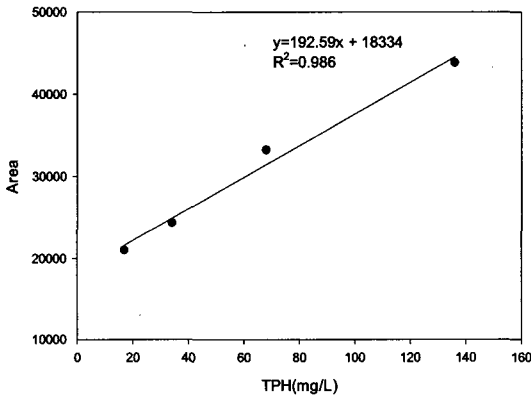


그림 3. 검량선

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 펜톤 산화반응 실험

펜톤반응은 지금까지 수용액 상태의 유기오염물질을 제거하는데 주로 사용되어 왔으며 최근에는 유기물로 오

염된 토양을 복원하기 위해 연구되어지고 있다. 과산화수소는 낮은 온도에서도 유기화합물질을 처리할 수 있으며 금속 이온의 존재 하에서 오염물질을 빠르게 산화시킬 수 있는 Hydroxyl radical(OH·)로 전환되어 토양 내의 유류를 분해시킬 수 있다.

초기 TPH의 농도가 10,000mg/kg인 인공오염토양에 펜톤 산화반응 실험을 한 결과 그림 4에서와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 5% 주입했을때 68%의 TPH 제거율을 보였으며 과산화수소 10%의 경우 초기 TPH 농도의 70%가 제거되는 것으로 나타났다. 펜톤 반응에서는 과산화수소의 농도가 높아질수록 오염토양의 경우 분해율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 과산화수소가 첨가되지 않는 경우에는 오염물의 분해가 전혀 일어나지 않았다. 이는 오염물질인 경유가 높은 K<sub>ow</sub>를 가지는 소수성물질이기 때문에 토양에 잘 흡착되어 오염물의 휘발이 발생하지 않은 결과로 사료되며 저농도의 과산화수소의 경우, 철촉매제와의 접촉기회가 상대적으로 작아서 충분한 Hydroxyl radical을 공급하지 못하였기 때문에 오염물의 분해속도가 상대적으로 느려져 TPH 제거율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

#### 3.2 근권토양미생물 적용 실험

경유 제거율이 높고 근권 미생물의 활성에 악영향을 미치지 않는 농도인 과산화수소 10%를 주입하여 펜톤 산화 처리한 오염토양에 토양미생물을 활성화시킨 벼와 콩 근권토양을 각각 혼합한 후 진행한 실험 결과를 그림 5와 6에 나타내었다. 그림 5는 근권토양미생물의 종류에 따른 TPH의 분해 경향을 보여주고 있는데 시간이 경과함에 따라 근권토양미생물에 의한 TPH의 농도 감소가 대조군에 비해 훨씬 뚜렷한 것으로 나타나고 있으며 실험 한달 후 총 TPH의 제거효율은 콩(83.5%)>벼(81.5%)>대조군(76%) 순으로 측정되었다. 이는 토양에 흡착되어 있는 경유가 활성화된 근권토양미생물의 탈수소화효소에

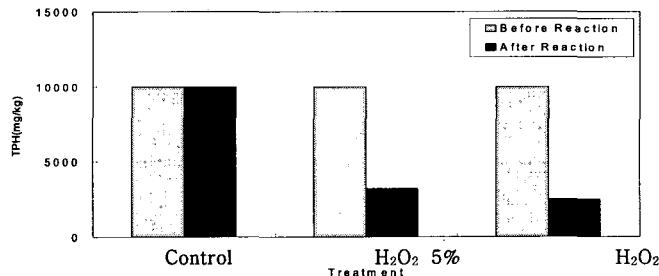


그림 4. 펜톤 반응 후 TPH의 농도변화

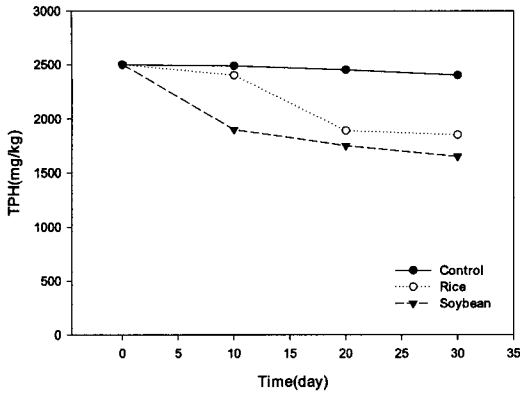


그림 5. 근권토양미생물의 종류에 따른 TPH의 분해경향

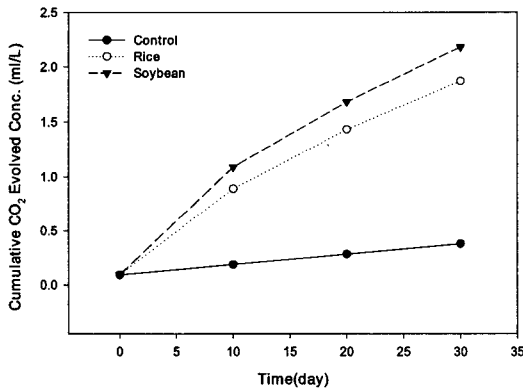


그림 6. 근권토양미생물의 종류에 따른 누적 CO<sub>2</sub> 발생량의 변화

의해 분해가 촉진되었기 때문에 나타난 결과로 생각되어지며 Kaimi 등(2004)의 논문의 결과와도 일치하고 있다. Kaimi 등은 경유 인공오염토양에 독보리(ryegrass)를 적용한 회복식 실험 결과에서 근권토양 속의 경유 잔류 비율은 일반토양에 비하여 50% 이상 낮았으며 근권토양에서는 호기성 박테리아의 수와 탈수소화효소 활성도가 일반토양에서보다 증가하여 독보리의 근권미생물이 경유로 오염된 토양의 생분해를 촉진시키는데 효과적이라고 보고하였다[6].

특히 벼 근권토양의 경우, 26%의 TPH 분해율을 나타낸 것에 비하여 콩 근권토양에서는 34%의 분해율을 보여주고 있어 벼 근권토양에서 보다 콩 근권토양에서 TPH 분해율이 더 높은 것으로 나타났다(그림 5). 마찬가지로 미생물의 활성도를 보여주는 누적 CO<sub>2</sub> 발생량의 경우도 콩 근권토양을 혼합한 토양에서 1.2배 더 높게 측정되었다(그림 6). 이는 벼 근권토양에 존재하는 미생물의 분해 능력보다 콩 근권토양 미생물이 유류 오염물질 분

해에 뛰어난 효과를 보이기 때문인 것으로 판단된다. April과 Sims(1990)의 연구에서 legumes(콩과 식물)와 grasses(잔디)를 사용하여 난분해성 PAH로 오염된 토양을 복원하였을 때 광범위하고 넓게 토양에 뿌리를 내리는 능력과 토양을 뚫고 땅속 깊이 파고드는 성질의 섬유상 뿌리체계가 있는 콩과 식물이 잔디보다 뛰어난 토양미생물의 활성도를 보인 것과 유사한 것으로 사료된다 [7].

#### 4. 결론

경유 인공오염토양에 물리·화학적 방법인 펜톤 산화반응과 생물학적 방법인 근권미생물의 활성도를 이용하는 방법을 연속적으로 적용한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 과산화수소의 농도를 달리하여 고농도(10,000 mg/kg)의 경유 인공오염토양에 펜톤 산화반응을 적용한 실험에서는 과산화수소의 농도가 5%에서 10%로 증가할 때 TPH의 제거율도 68%에서 70%로 상승하는 결과를 보였다. 높은 K<sub>ow</sub>를 가지는 경유는 소수성물질이기 때문에 토양에 잘 흡착되어 오염물의 휘발이 발생하지 않아 자연적인 정화를 기대하기가 어려우며 저농도의 과산화수소에서는 철 촉매제와의 접촉기회가 상대적으로 작아져 오염물의 분해속도가 지연되는 것으로 판단된다.
2. 펜톤 산화 처리 후 한달간의 근권미생물 반응실험에서 펜톤 산화반응을 포함하는 총 TPH 제거율은 콩(83.5%)>벼(81.5%)>대조군(76%) 순으로 나타났으며 미생물의 활성도를 나타내는 누적 CO<sub>2</sub> 발생량도 이와 유사하게 콩>벼>대조군 순으로 나타났다. 이는 벼와 비교해서 콩과 식물의 뿌리가 토양 내에 넓고 깊게 자리 잡을 수 있기 때문에 상대적으로 뛰어난 콩 근권토양미생물의 활성도를 보여주기 때문인 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

[1] Christopher M. Miller, Richard L. Valentine, Marc E. Roehl and Pedro J. J. Alvarez, "Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with fenton's reagent", Wat. Res., Vol. 30, No. 11, 1996.  
 [2] Etsuko Kaimi, Tsukasa Mukaidani, Shyoji Miyoshi

and Masahiko Tamaki, "Ryegrass enhancement of biodegradation in diesel-contaminated soil", *Environmental and Experimental Botany*, 2004.

- [3] Jennifer L. Kirk, John N. Klironomos, Hung Lee and Jack T. Trevors, "The effects of perennial ryegrass and alfalfa on microbial abundance and diversity in petroleum contaminated soil", *Environmental Pollution*, Vol. 133, pp. 455-465, 2005.
- [4] 환경부, "토양오염공정시험방법", 2002.
- [5] 이군택, "적용된 분석방법 차이에 따른 토양 중 중화경유 함량비교", *환경지하수 토양환경학회지*, 9(3), pp. 33-37, 2004.
- [6] Etsuko Kaimi, "Ryegrass enhancement of biodegradation in diesel-contaminated soil", *Environmental and Experimental Botany*, 2004.
- [7] April, W. and Slims, R., "Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbons treatment in soil", *Chemosphere*, 20(1-2), pp. 253-265, 1990.

## 이 의 상(Eui-Sang Lee)

[중신회원]



- 1982년 2월 : 한양대학교 화학공학과 (공학사)
- 1989년 5월 : Oregon State University (공학석사)
- 1996년 3월 : Kansas State University (공학박사)
- 1996년 ~ 1999년 : 도로교통기술연구원 책임연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 상명대학교 토목환경공학부 부교수

<관심분야>

폐기물관리, 토양지하수오염처리, 폐기물자원화