

제철공정에서의 BTEX 오염의 물리, 화학적 흡착에 의한 제거

및 생물학적 분해 통합기작과의 효율 비교

이태혁¹, 노지현¹, 이태권^{1*}

Tae H. Lee¹, Ji H. No¹, Tae K. Lee¹

연세대학교 환경공학부

Department of Environmental Engineering, Yonsei University

1. 서론.

BTEX는 가솔린의 18% (wt.) 이상을 구성하는 물질로써 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 유기화합물로 이루어져 있다. 이 물질은 인체의 지질층을 통과함으로써 체내에 축적이 되어 뇌와 신경에 문제를 일으키는 1급 발암 물질이다. 환경부에 의하면 2005년에 2402 곳 중 52곳이 토양 환경 기준치를 넘어섰었고 특히, 오염 우려지역으로 노후화된 공장 시설 및 공업시설 유류탱크의 기름누출 등으로 금속 (Cu, Zn 등)과 BTEX 기준치를 넘은 사례가 있었다. 그리고 최근 2009년부터 2013년까지 조사한 결과 우리나라에서 군부대 시설 160곳 중 52곳이 주유소 5천 804곳 중 228곳이 BTEX 기준치를 넘은 사례가 있었고 현재도 이에 대한 완벽한 조치는 이루어지고 있지 않다. 우리나라에서는 현재까지 BTEX 제거 방법으로 열탈착법, 토양세척법, 화학적산화법, 토양경작법, 생물학적정화법 등이 적용되어 왔고 위 처리 방법들중 가장 효과적이고 저렴한 방법으로는 호기성조건에서 미생물에 의한 생분해법이라고 알려져 있다. 이에 따라 생물학적인 방법에서의 생분해법이 계속해서 연구되어 왔다. 하지만, 생물학적정화법은 다양한 환경요인의 영향 예를 들어 BTEX의 농도, 시료의 pH, 온도 등을 충분히 고려해야 하고 때로는 pH가 매우 높거나 매우 낮은 환경에서는 미생물들 거의 생존하기 힘들거나 활동하기 힘든 극한 환경이 존재한다. 대표적으로 제철공정에서 슬래크의 중금속, 철금속을 제거 할 때 pH 9.8 - 10.9까지 상승시켜 혐기성 상태에서 제거한다고 알려져 있다. BTEX오염 지역은 pH에 따라 주유소, 군부대 주변 또는 매립지 등과 같은 장소에서 미생물에 의해 일부 자연정화가 진행될 수도 있지만 제철공장, 공업시설 등 금속의 농도와 pH가 상당히 높은 상태에서 BTEX에 의한 오염은 미생물에 의해 자연정화의 효과를 기대하기 어렵다. 이번 논문에서는 높은 pH와 금속 물질들이 포함되어 있는 시료에서 카테콜의 분해 또는 제거 여부를

확인하고자 폐 원주음식물 퇴비화 처리장에서 토양시료를 채취하였다. 이후 카테콜 제거율을 관찰하기 위해 마이크로커즘 (Microcosm)을 제작하여 카테콜의 분해도 또는 제거율을 관찰하고 주유소나, 폐타이어 처리장 등 미생물이 살 수 있는 조건에서의 카테콜 생분해도와 비교했다.

2. 실험재료 및 방법

이번 실험을 위하여 토양을 127°56'23"E, 37°23'11"N에 위치한 폐 원주음식물 퇴비화 처리장에서 토양 시료 1 kg을 채취하여 토양의 물리적 특징인 토성, 수분, pH를 알아보는 작업을 시작하였다. 토양 시료 30 g을 2 mm 토양 표준체로 거른 후, 102 °C에서 건조하였다. 이후 20 g의 토양시료를 500 mL 비커에 옮긴 후 증류수를 채우고 분산제로 5 mL Na hexametaphosphate를 넣고 교반기로 진탕했다. 그리고 토양시료를 500 mL 메스실린더에 옮기고 증류수로 500 mL 눈금까지 채워 파라필름을 이용하여 4~5회 흔들어주었다. 40초를 켜 후 파라필름을 제거하고 상층 10 cm부분으로부터 25 mL 시료를 채취했고 채취한 시료를 증발접시로 옮겨 105 °C에서 건조시켜 미사+점토무게를 측정했다. 다시 4시간 측정 하여, 상층 5 cm 부분으로부터 25 mL 시료를 채취했다. 채취한 시료를 증발접시로 옮겨 다시 105°C에서 건조시킨 후 점토 무게를 측정했다. 토양 수분의 경우 토양 시료 약 2 g을 증발접시에 넣고 무게를 쟀 후 토양 시료를 증발접시와 함께 105°C에서 24시간 건조시키고 건조된 토양시료의 무게를 계산했다. 토양 pH는 토양시료 5 g과 증류수 50 mL를 Conical tube에 넣고 10분 동안 진탕하고 토양 입자들을 가라앉힌 후 pH 미터기 (Thermo scientific, Orion star A211)를 이용하여 측정하였다. pH를 측정한 이후 시료를 15분동안 원심분리하여 상층액 40 mL를 분해병에 옮기고 알칼리성 과황상칼륨용액 8 mL를 넣고 고압증기멸균기에 넣어 120°C로 30분동안 가열하고 TN, TP를 측정하였다. 이후 카테콜을 주입하고 분해율을 보기 위한 마이크로커즘 3개를 제작하기 위해 Serum bottle을 1 N HCL을 이용하여 세척한 이후 토양시료 10 g, 미생물들이 잘 자라게 하기 위해 BH 배지 20 mL를 주입하였다. 그리고 Aluminum cap을 이용하여 마이크로커즘 입구를 봉쇄하고 카테콜 5 mM을 시린지를 이용하여 각 마이크로커즘에 주입하였다. 몇 번 흔든 후 다시 시린지를 이용하여 0.5 mL 시료를 채취하고 0.45 μ m 필터로 거르고 4°C에 보관했다. 마이크로커즘은 상온에 배치하고 이틀에 한 번씩 와서 시린지를 이용하여 0.5 mL 시료를 샘플링하였다. 이틀 간격으로 와 샘플링을 한 시료들의 분해도를 측정하기 위해 마지막 날에 준비된 시료를 증류수와 1:100 비율로 희석하여 230 nm에서 흡광도를 측정 (분광광도계 (주)씨맥, QVIS-5000H)하고 검정곡선을 그려 각 농도를 측정하였다.

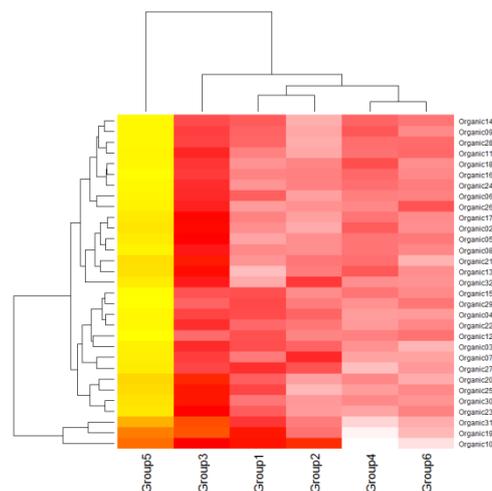
3. 실험결과 및 해석

[Table 1. Characteristics of soil properties]

		Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5	Group 6
Soil texture	Sand	70.5	76.8	70.8	80.5	84.8	91.9
	Silt	22.0	13.5	19.2	13.7	5.0	3.0
	Clay	7.5	9.7	10.0	5.8	10.2	7.8
pH		6.2 ± 0.0	7.7 ± 0.1	5.4 ± 0.2	7.6 ± 0.0	10.9 ± 0.1	7.3 ± 0.1
	Soil moisture	3.3 ± 1.2	11.6 ± 0.4	18.3 ± 0.3	24.2 ± 0.0	15.0 ± 0.3	24.5 ± 0.7
TN		0.4 ± 0.4	0.6 ± 0.2	7.6 ± 0.0	5.4 ± 0.4	1.7 ± 0.2	2.9 ± 0.4
	TP	2.2 ± 0.4	1.0 ± 0.4	2.2 ± 0.4	1.0 ± 0.5	ND*	0.6 ± 0.3
Site		Lake	Junkyard	Pine tree	Gas station	Access road	River
GPS		?	?	?	?	37°23'11"N 127°56'23"E	?

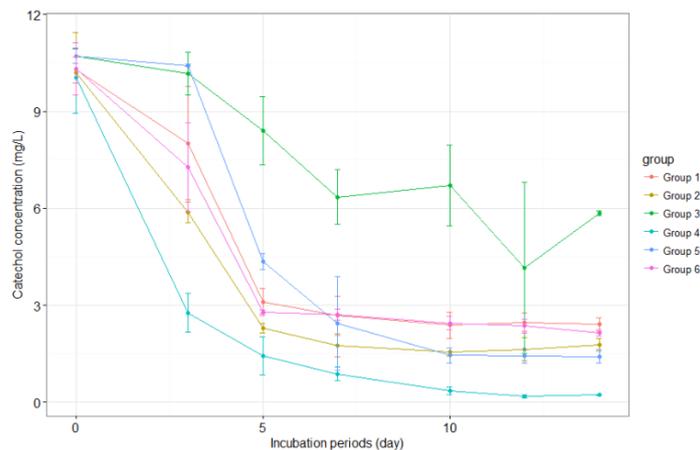
*ND: non-detected

Table 1은 각 조의 토성을 보여준다. 토양에서 유기물이나 미생물의 존재 지표가 될 수 있는 미사층과 점토층의 비율은 각 29.5%, 23.2%, 29.2%, 19.5%, 15.2%, 11.8%로 측정되었고 Fig 1과 비교대조 해 보았을 때, 미사층+점토층 비율에 따라 5조를 제외하고 유기물의 분해정도 또한 비례함을 확인할 수 있었다. 그리고 미생물의 성장조건에 필요한 TN, TP를 측정한 결과 1조 (0.4 ± 0.4)와 2조 (0.6 ± 0.2)로 TN값이 다른 조에 비해 상대적으로 적었다. 5조는 TP가 측정이 될 수 없을 만큼의 적은 농도를 가지고 있었다. pH또한 5조를 제외한 다른 조들은 미생물들이 성장하고 성장하기에 적절하였으나 5조는 pH값이 11로 측정되어 미생물이 거의 살 수 없는 환경임을 확인할 수 있었다.



[Fig 1. Utilization of 31 carbon sources measured by Ecoplate.]

Table 1의 미사층과 점토층 비율을 기준으로 TN, TP, pH를 분석해 본 결과 Fig 1과 일치 하였다. 높은 pH ($[H^+]=10^{-11}$)와 측정하기 힘든 TP (ND)값을 가진 5조는 Organic 31, 19, 10을 제외하곤 유기물 분해정도가 0에 가까웠고 나머지 조 1조와 2조는 미사층 점토층 비율에 비해 TN값이 적어 미사층 점토층 비율이 비슷한 3조보다 상대적으로 미생물 수와 개체수가 적었지만 미생물들이 성장하고 성장 할 수 있는 환경임을 확인 할 수 있었다. 5조의 Ecoplate에서 분해능을 가진 미생물을 (Organic 31, 19, 10)기준으로 다른 조를 관찰해 보았다. 4조를 제외한 다른 조들은 일정이상 분해능을 가지고 있었고 결과적으로 5조의 미생물 분해능을 가지고있지 않은 4조는 5조와 대조군이 될 수 있었다. 이를 토대로 Fig 2를 확인 해 보았을 때, 4조의 분해율이 첫 번째로 크고 5조의 분해율은 두 번째로 컸다. 이 사실로부터 5조의 분해능을 가진 미생물 Organic 31, 19, 10은 카테콜 ($C_6H_4(OH)_2$)를 분해 할 수 있는 능력이 아님을 알 수 있었고 결과적으로 5조는 미생물에 의해 카테콜이 제거된 것이 아님을 확인 할 수 있었다.



[Fig2. Catechol degradation in six different microcosms.]

Table 1과 Fig 1로부터 미생물을 포함한 통합 기작으로 카테콜을 제거, 분해한 그룹 (1, 2, 3, 4, 6조)과 미생물을 포함하지 않고 물리 화학적 기작으로만 카테콜을 제거한 그룹 (5조)으로 나뉘었다. 이 중 5조의 대조군으로 4조와 비교 할 수 있었고 이를 토대로 Fig 2를 해석했다. 5조의 시료에는 금속성분이 많았음을 진탕 교반시 자석 (Magnetic Bar)에 상당수 붙어서 올라왔음을 확인하여 알 수 있었다. 금속성분의 다량 존재와 Table 1에서 pH=11임을 고려하여 Complexation effect에 의해 산화 환원전위가 높은 $Fe(OH)_3$ ($E_0=1.06$ V) 등 복합체 들이 많이 생성 되어 화학적 흡착이 일어 날 수 있고 다른 조에서는 Fe^{3+} , Cd 등 금속이 존재한다 하여도 pH가 5.4 – 7.6 범위 내로 존재하기 때문에 산화전위가 낮아 화학적흡착도가 수치적으로 5조의 1/2정도임을 확인 할 수 있

었다. 결과적으로 BTEX와 금속의 화학적 흡착은 pH가 높아질수록 증가함을 알 수 있다, 임남호, 서형준, et al (2004). 또한 물리적 흡착은 pH가 높아질수록 흡착력이 감소하기 때문에 pH =11인 5조의 시료에서는 거의 일어나지 않았을 것을 알 수 있다. 비록 물리적 흡착과 화학적 흡착에 관해 직접적인 실험을 하여 측정하지는 않았지만, 물리적 흡착 평형이 50시간정도가 소요되고 화학적 흡착이 기준점으로부터 평형을 이루는데 24시간 정도가 소요되는 것으로 보아 5조의 카테콜 제거 기작이 화학적 흡착임을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 pH조건과 금속물질의 유무에 따라 미생물의 유무를 확인하였고 미생물의 유무에 따라 자연적으로 카테콜이 제거 될 수 있는지에 대한 여부에 대해 확인하였다. 그 결과 미생물이 거의 생존하기 힘든 높은 pH와 다량의 산화전위가 높은 금속의 존재 조건 하에 생물학적 방법을 배제한 물리적, 화학적 방법에 의해 카테콜을 제거 할 수 있다. 이에 대한 최종 제거율과 생물학적 방법을 (미생물)포함한 통합적 카테콜 분해 또는 제거율의 차이는 근소함을 확인 할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. 이교석, 정덕영, 유비철석 유래 비소의 토양 내 흡착과 이동 특성, 2014, 한국토양비료학회 추계학술발표회 논문 초록집.
2. 임남호, 서형준, 김창균, 점토광물에 대한 MTBE와 카드뮴의 물리화학적 흡착 특성, 2005, 231-239
3. 전철민, 박정식, 김재곤, 이윤수, 토양의 물리화학적 특성, 중금속 함량, 대자율 간의 상호관계 연구, 2010년 12월, 제 23권 제 4호
4. 정송송이, 오방일, 김민철, 하수호, 오광종, 유류 오염 지역의 불포화 토양 내 MTBE의 흡착 및 확산 이동에 관한 연구, 2004, 춘계학술연구발표회, 549-551
5. 한중근, 김동찬, 흥기권, 윤원일, 음식물 타화재의 Cu와 Zn에 대한 경쟁 흡착특성, 제 11권 1호 2012년 3월, 1-9
6. Vernon L. Snoeyink David Jenkins, Water Chemistry, Wiley, 262-270, 325-330
7. 이영한, 안병구, 이성태 et la, 경남지역 논 토양 토성에 따른 미생물 군집 변화, 2011, 44권 6호

8. 김민동, 박종웅, 제철공장폐슬랙의 pH완충능력, 1982, 4권 1호
9. Ann McCauley, Clain Jones, Jeff Jacobsen, Basic Soil Properties Management Module1, Montana State University.