



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0082117  
(43) 공개일자 2010년07월16일

(51) Int. Cl.

B09C 1/10 (2006.01) B09C 1/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0001447

(22) 출원일자 2009년01월08일

심사청구일자 2009년01월08일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

상병인

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 아파트 A동 201호

이선미

서울특별시 강동구 길1동 472 희훈리치파크 101동 209호

엄영순

서울특별시 동대문구 전농동 10 전농 SK 아파트 110동 1501호

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

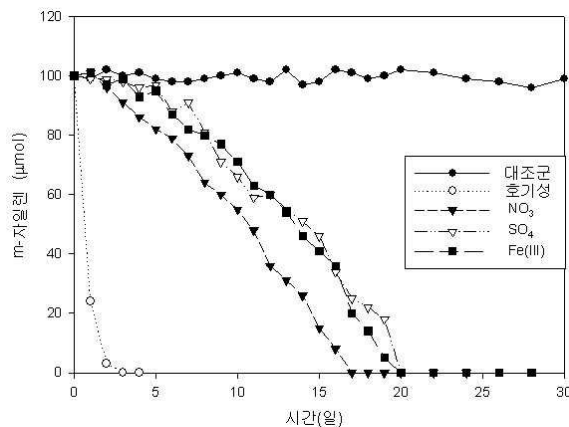
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 전자수용체 공급을 이용한 석유계 화학물질의 자연정화방법

(57) 요약

본 발명은 토양과 지하수에 잔류하면서 환경을 오염시키는 석유계 화학물질중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(상기 네 가지 석유계 화학물질을 총칭하여 BTEX라고 한다) 및 메틸 tert-부틸 에테르(Methyl tert-butyl ether, MTBE)의 혐기적인 분해속도를 향상시키기 위하여 전자 수용체를 공급하는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, BTEX와 MTBE로 오염된 토양과 지하수에 존재하는 혐기성 분해 미생물이 오염물질인 BTEX와 MTBE를 전자공여체로 사용하고 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 3가 철염( $\text{Fe}^{3+}$ ) 등을 전자수용체로 사용하게 하여 분해속도를 획기적으로 향상시키는 오염정화방법이다. 본 발명에 따르면, 다량의 공기와 영양물질 및 분해 미생물을 외부에서 공급하는 호기성 오염정화 방법과는 달리, 자연에 존재하는 미생물을 이용하고 소량의 전자수용체만을 공급함으로써 오염정화를 가능하게 하여 오염정화의 경제성을 증진시킬 수 있다.

대표도 - 도4



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

토양 또는 지하수 내의 석유계 화학물질 정화방법으로서,

상기 화학물질을 혐기성 미생물을 이용하여 분해시키고, 전자수용체를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 석유계 화학물질은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 및 메틸 tert-부틸 에테르(Methyl tert-butyl ether, MTBE)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전자수용체는 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 또는 3가 철염( $\text{Fe}^{3+}$ )인 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 전자수용체는 화학반응식 상에서 1몰의 석유계 화학물질을 산화시키는 데 필요한 양의 1 내지 2배의 양으로 공급되는 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 질산염은 벤젠:질산염의 부피비가 1:6~1:12가 되는 양, 톨루엔:질산염의 부피비가 1:7.2~1:15.4가 되는 양 또는 에틸벤젠 또는 자일렌:질산염의 부피비가 1:8.4~1:16.8이 되는 양으로 공급하는 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 황산염은 벤젠:황산염의 부피비가 1:3.7~1:7.4가 되는 양, 톨루엔:황산염의 부피비가 1:4.5~1:9가 되는 양 또는 에틸벤젠 또는 자일렌:황산염의 부피비가 1:5.25~1:10.5가 되는 양으로 공급하는 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 7

제3항에 있어서, 3가철염은 벤젠:3가철염의 부피비가 1:30~1:60이 되는 양, 톨루엔:3가철염의 부피비가 1:36~1:72가 되는 양 또는 에틸벤젠 또는 자일렌:3가철염의 부피비가 1:42~1:84가 되는 양으로 공급하는 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 8

제3항에 있어서, 질산염( $\text{NO}_3^-$ )을  $\text{NaNO}_3$ 의 형태로, 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ )을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 형태로, 또는 3가철염( $\text{Fe}^{3+}$ )을  $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 의 형태로 공급하는 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 혐기성 미생물은 토양 또는 지하수 내 자연적으로 존재하는 미생물인 것을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 화학물질을 혐기성 미생물을 이용하여 분해시키는 것은 100일 이상 진행되는 것임을 특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 토양과 지하수에 잔류하면서 환경을 오염시키는 석유계 화학물질중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 (상기 네 가지 석유계 화학물질을 총칭하여 BTEX라고 한다) 및 메틸 tert-부틸 에테르(Methyl tert-butyl ether, MTBE)의 혐기적인 분해속도를 향상시키기 위해 전자 수용체를 공급하는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, BTEX와 MTBE로 오염된 토양과 지하수에 존재하는 혐기성 분해 미생물이 오염물질인 BTEX와 MTBE를 전자공여체로 사용하고 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 3가 철염( $\text{Fe}^{3+}$ ) 등을 전자수용체로 사용하게 하여 분해속도를 획기적으로 향상시키는 오염정화방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 발전하는 사회와 더불어 날로 심화되는 토양과 지하수의 오염은 각종 산업의 발달과 도시화 등으로 인하여 점차 그 정도가 심해지고 있다. 특히 유해화학물질에 의한 오염은 토양의 특성상 복원에 장기간에 걸친 비용과 시간이 들기 때문에, 오랜 기간 동안 오염원으로 작용하여 지속적으로 환경, 동식물 및 인체에 유해성을 나타낸다는 점에서 시급히 처리해야 할 문제이다. 또한 이들 토양의 오염은 강우나 지하수를 통한 확산으로 주변에 넓은 범위까지 오염을 확장시킬 수 있는 잠재적 위험 요소로서도 그 위험성이 증대되고 있다. 이렇게 오염된 지하수는 오염원을 멀리까지 전파시킬 수도 있으며, 또한 표층으로 오염원을 이동시켜서 공기 중으로 전파시키거나 주변 동식물에게까지 직접적인 영향을 줄 수 있다는 점에서 매우 위험하다.

[0003] 오염된 토양 및 지하수를 복원하는 기술은 크게 in-situ(지중) 처리 기술과 ex-situ(지상) 처리 기술로 나눌 수 있다. 각각의 기술들은 다시 물리, 화학적 기술, 생물학적 처리기술, 열적 처리기술, 기타 처리 기술로 나눌 수 있다. 그러나 상기 종래 기술들은 고비용, 대용량의 처리 공법으로서, 그 비효율성과 경제적 부담에 대한 대안으로 최근 더욱 경제적이고 효율적인 방법을 찾게 되었고, 이에 따라 생물 정화 공정 (MNA: Monitored Natural Attenuation)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] MNA는 자연의 정화 능력을 최대한 이용하는 기술로서, 처리 장치 및 화학물질들의 추가적 사용을 최대한 억제함으로써, 타 기술에서 발생할 수 있는 처리 물질로 인한 2차 오염의 가능성을 최대한 줄인 기술이다. 현재까지의 ex-situ 기술의 경우는 오염 토양을 오염지로부터 제거한 뒤 이를 추가로 처리하여 왔는데, 이는 생태계의 훼손 가능성이 매우 높으며 제거 비용도 매우 높아서 경제적 부담이 많았다. 또한 지하수의 경우에는 지하수를 끌어올리고 처리하는 것 자체의 기술적 문제와 함께, 대부분의 오염물이 물에 잘 녹지 않기 때문에 추가로 넣어주는 계면활성제에 의해 유발되는 오염 문제 또는 오염물 확산 촉진의 문제가 있다. 또한 in-situ 기술의 경우에도, 설비투자비, 공정운영비 등에서 비경제적이었다.

#### 발명의 내용

##### 해결 하고자하는 과제

[0005] 이에 본 발명자들은 종래의 오염정화의 문제점을 해결하기 위하여 연구한 결과, BTEX와 MTBE를 전자공여체로 이용하는 자연계에 존재하는 혐기성 미생물을 이용하여 BTEX와 MTBE 같은 환경오염물질을 분해하고 이러한 분해반응의 속도를 향상시키기 위해 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 3가 철염( $\text{Fe}^{3+}$ ) 등을 전자수용체로 사용하면, 호기성 미생물을 이용하는 기존의 환경오염정화 방법에 비해 정화비용을 획기적으로 절감하게 되고 기존의 혐기성 미생물을 사용하는 자연정화방법에 비해 정화속도를 향상시킴으로써 오염정화의 경제성을 증진시킬 수 있다는 것을 밝혀내었다. 따라서 본 발명은 오염 환경중에 존재하는 혐기성 미생물의 오염물질 분해 활성향상을 위해 전자수용체를 공급함으로써 오염물질의 분해속도를 향상시키는 방법을 제공하고자 한다.

##### 과제 해결수단

[0006] 본 발명은 토양 또는 지하수 내의 석유계 화학물질 정화방법으로서, 상기 오염물질을 혐기성 미생물을 이용하여 분해시키고, 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 또는 3가 철염( $\text{Fe}^{3+}$ )을 전자수용체로서 공급하는 단계를 포함하는 것을

특징으로 하는 석유계 화학물질의 자연정화방법을 제공한다.

**효과**

[0007] 본 발명에 따르면, 자연계에 존재하는 혐기성 미생물로 하여금 지하수나 토양에 잔류하면서 환경을 오염시키는 석유계 화학물질, 특히 BTEX와 MTBE를 전자공여체로 사용하면서 분해하게 하고, 상기 분해에 반드시 필요한 전자수용체를 소량으로 공급함으로써 분해속도를 향상시키기 때문에, 기존의 호기적인 환경오염정화 방법에 비해 설비투자비, 공정운영비 등의 정화비용을 획기적으로 절감할 수 있고, 기존의 혐기성 미생물을 사용하는 자연정화방법에 비해 정화속도를 향상시킴으로써 오염정화의 경제성을 증진시킬 수 있으며, 또한, 자연정화공정을 이용하기 때문에 넓은 농도의 유기물을 제거할 수 있다. 특히, 본 발명의 방법은 추가적으로 처리 설비, 장치를 설치하는 것이 어려운 곳에서도 사용할 수 있는 장점이 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0008] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

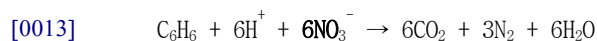
[0009] 미생물에 의한 BTEX, MTBE의 생분해가 이루어지는 동안 미생물은 영양분을 이용하여 에너지를 얻고 성장을 하게 된다. 이러한 미생물의 성장과 에너지 습득은 전자공여체의 산화, 전자수용체의 환원에 의해 가능하게 된다. 전자공여체는 천연 유기물질과 유기성 오염물질이며 전자수용체는 환원되는 물질이 주로 사용이 된다. 지하수에서 주로 사용되는 전자수용체는 용존 산소, 질산염(nitrate), 3가 철염(III), 황산염, CO<sub>2</sub>이며 어떤 지하수 조건에서는 망간(IV)이 전자수용체로 사용되기도 한다.

[0010] 이러한 미생물에 의한 오염물질의 생분해는 지하수의 지질화학에 측정가능한 변화를 일으킨다. 호기적인 조건에서는 산소가 물로 환원되며 용존 산소농도는 감소하게 되고, 혐기적인 조건에서는 질산염이 전자수용체로 사용된 경우, 질산염이 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O, NO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 또는 N<sub>2</sub>로 환원이 되며 질산염 농도는 감소하게 된다. 3가철염(III)이 전자수용체로 사용되었을 경우에는 2가철염(II)으로 환원이 되고 2가철염(II)의 농도는 증가하게 된다. 황산염이 전자수용체로 사용되었을 경우에는 H<sub>2</sub>S로 환원이 되며 황산염의 농도는 감소하게 된다. CO<sub>2</sub>가 전자수용체로 사용되었을 경우에는 메탄가스가 생성이 되며 이러한 반응은 메탄생성균에 의해 진행이 된다. 한편, 호기적 분해, 탈질산화, 3가철염(III) 환원, 황산염 환원반응에 의한 오염물질의 분해는 전체 알칼리도를 증가시키고, 메탄생성균이 분해에 관여되는 경우에는 알칼리도가 거의 일정하게 유지된다.

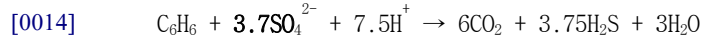
[0011] 따라서, 상기와 같은 미생물 분해반응 특성에 따라, 전자수용체의 정량적인 분석은 BTEX, MTBE의 분해 속도, 주변 환경인자 (특히 pH), 지질화학적 특성 변화 (SH<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 변화)를 미리 예측할 수 있게 하는 중요한 인자이다.

[0012] 본 발명은 상기한 전자수용체를 오염물질별 전자수용체별 이론적 소모량의 100-200%로 사용하는 것을 특징으로 한다. 하기 표 1은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 분해시 전자 수용체의 실제 소모량을 전자수용체별로 나타낸 것이다. ( )내 값은 이론적 소모량을 나타낸다. 상기 이론적 소모량은 하기 반응식 1 내지 9에 나타나는 BTEX 분해 화학 반응식에 근거한 것이다. 반응식 1은 질산염을 전자 수용체로 하여 벤젠을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 2는 황산염을 전자 수용체로 하여 벤젠을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 3은 3가철염을 전자 수용체로 하여 벤젠을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 4는 질산염을 전자 수용체로 하여 톨루엔을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 5는 황산염을 전자 수용체로 하여 톨루엔을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 6은 3가철염을 전자 수용체로 하여 톨루엔을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 7은 질산염을 전자 수용체로 하여 에틸벤젠 또는 자일렌을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 8은 황산염을 전자 수용체로 하여 에틸벤젠 또는 자일렌을 분해하는 경우의 화학반응식; 반응식 9는 3가철염을 전자 수용체로 하여 에틸벤젠 또는 자일렌을 분해하는 경우의 화학반응식이다.

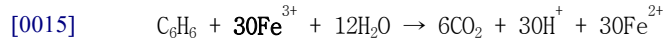
**반응식 1**



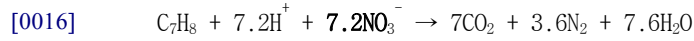
**반응식 2**



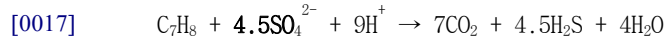
**반응식 3**



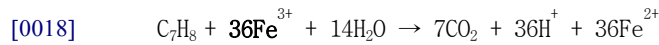
**반응식 4**



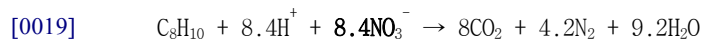
**반응식 5**



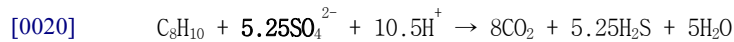
**반응식 6**



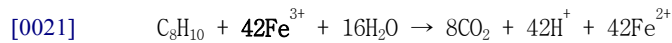
**반응식 7**



**반응식 8**



**반응식 9**



**표 1**

[0022]

BTEX 전자수용체	벤젠	톨루엔	에틸벤젠	자일렌
질산염	6.1 - 6.8 (6)	7.4 - 7.7 (7.2)	8.7 - 9.1 (8.4)	8.4 - 8.9 (8.4)
3가철염 (III)	32.7 - 35.2 (30)	38 - 43.1 (36)	43.1 - 48.9 (42)	43.2 - 46.7 (42)
황산염	3.9 - 4.6 (3.7)	4.9 - 5.6 (4.5)	5.7 - 6.1 (5.25)	5.3 - 5.9 (5.25)

[0023] 본 발명에 있어서, 전자수용체로 사용되는 질산염, 황산염, 3가철염(III)은 상기 3개의 염을 함유하는 다양한 화학물질을 통해 공급될 수 있다.

[0024] 본 발명에서는 혐기적인 조건에서의 배양을 통해 전자수용체가 공급된 오염토양과 공급되지 않은 오염토양과의 분해속도를 시료병안에 잔류하고 있는 BTEX 및 MTBE의 농도와 전자수용체의 잔류농도를 분석한 결과로부터 계산할 수 있다.

[0025] 배양 결과, 혐기적인 조건에서 오염물질이 분해되면서 전자 수용체들(질산염, 3가철염(III), 황산염)이 소모되는 반응의 산물인 fingerprint 화학물질들( $HCO_3^-$ ,  $H_2S$  등)이 생성되는 것이 확인되어, 외부에서 별도의 분해 미생물을 공급하지 않아도 전자수용체 공급만으로도 오염물질의 분해속도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0026] 이하 본 발명을 하기 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이고 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것이 아니다.

[0027] [실시예 1] BTEX 및 MTBE의 생분해에 미치는 전자수용체의 영향 확인

[0028] 가. 시료 전처리

[0029] 실험에 사용된 시료로는 오염되지 않은 것으로 판단되는 산과 늪에서 채취한 토양시료를 사용하였다. 토양시료는 1-2m 깊이에서 채취하여 실험실로 옮겨 바로 풍건시켰으며, 토양 시료 중 돌맹이가 포함된 것이 많아 실험편의상 표준망체 (No 18)를 사용하여 직경 1.0mm 이하로 조정하여 실험에 사용하였다.

[0030] 나. 수분함량

[0031] 증발접시를 미리 105-110℃에서 1시간 건조시킨 다음 데시케이터 안에서 방냉하고 항량으로하여 무게를 정확히 달았다(W1). 여기에 시료 적당량을 취하여 평량병 또는 증발접시와 시료의 무게(W2)를 정확히 측정하였다. 증발접시는 시료의 두께를 10mm 이하로 넓게 펼 수 있을 정도로 하부 면적이 넓고 가급적 무게가 적은 것을 사용하였다. 무게를 측정한 이후에 105-110℃의 건조기안에서 4시간이상 건조시킨 다음 데시케이터안에 넣어 방냉하고 항량으로 하여 무게(W3)를 정확히 측정하였다. 수분함량을 나타내는 계산은 하기 식과 같다.

[0032] 수분(%) =  $\{(W1 - W3) / (W2 - W1)\} \times 100$

[0033] 다. 미생물 배양

[0034] 토양시료를 대상으로 BTEX 및 MTBE 생분해 특성을 조사하기 위해, 500mL 혈청병에 토양시료 200g과 무기염 배지 140ml을 넣고 질소가스를 불어넣어 혈청병 내부를 질소가스로 치환한 후, 부틸고무마개와 알루미늄 캡으로 혈청병을 밀봉하였다. 무기염 배지 조성은 다음과 같다 : NaHCO<sub>3</sub> 2.5g/L; NH<sub>4</sub>Cl 1.5g/L; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.6g/L; KCl 0.1g/L; MgCl<sub>2</sub> 1g/L.

[0035] 혈청병에 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 및 MTBE를 100 umol이 되게 시린지로 첨가하였고, 500mL 혈청병에 전자수용체로서 Fe<sup>3+</sup> (FeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (NaNO<sub>3</sub>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 최종 농도가 30mM이 되도록 시린지로 첨가하였다. 전자수용체를 첨가하지 않은 시료(대조군)도 준비하였다.

[0036] 30℃에서 정치배양하면서 각 오염물질의 농도를 분석하였다. 오염물질인 BTEX 및 MTBE의 농도분석은 HP-1 capillary 컬럼이 장착된 가스 크로마토그래피(ACME 6000, YoungLin, Korea)를 이용하여 분석하였고 검출기는 불꽃이온화검출기 FID(Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 시료 주입부와 검출부의 온도는 230℃이고 오븐은 100℃로 설정하였다. 500μl gas-tight 시린지를 이용하여 혈청병의 headspace에서 500μl의 시료를 채취한 즉시 기체크로마토그래피에 주입하였다. 오븐, 주입기, 그리고 검출기의 온도는 각각 100℃, 230℃, 230℃등온으로 운전되었다. 전자수용체의 농도는 Merk사의 Reflxtometer를 이용하여 측정하였다.

[0037] 라. 전자수용체의 영향

[0038] 상기 실험에서 측정된 시간 경과에 따른 BTEX 및 MTBE의 농도를 도 1 내지 도 4에 나타내었다. 도 1은 벤젠 분해 양상에서 전자수용체 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 3가철염(Fe<sup>3+</sup>, III)의 영향을 나타내고, 도 2는 톨루엔 분해 양상에서 전자수용체 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 3가철염(Fe<sup>3+</sup>, III)의 영향을 나타내고, 도 3은 에틸벤젠 분해 양상에서 전자수용체 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 3가철염(Fe<sup>3+</sup>, III)의 영향을 나타내며, 도 4는 자일렌 분해 양상에서 전자수용체 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 3가철염(Fe<sup>3+</sup>, III)의 영향을 나타낸다.

[0039] 도 1 내지 4를 보면 전자수용체를 공급하여 준 토양시료에서의 분해속도가 전자수용체를 공급하지 않은 토양시료에서보다 획기적으로 향상되었음을 알 수 있다.

[0040] [실시에 2] 실제 오염토양 환경에서의 전자수용체 공급에 따른 분해속도 향상 확인

[0041] 전자수용체의 공급에 의한 오염 토양내 BTEX 및 MTBE의 분해속도 차이가, 실험실 수준에서 실시된 상기 실험결과처럼 실제 오염토양에서도 유사하게 관찰될 수 있는지 여부를 확인하기 위하여, 실제 오염토양에 전자수용체를 각각 공급하고 오염토양의 석유계 전 탄화수소(TPH, total petroleum hydrocarbon) 감소여부를 살펴보았다.

[0042] 실제 오염현장에서 실험을 장시간 수행하기가 어렵고 다양한 실험조건을 유지하기에 불리하기 때문에, 실험조건을 분석하고 관찰하고자하는 실험자의 의도대로 연구를 진행하기 위한 반응설비의 제작과 구축이 필요하다. 오염토양의 오염도분석을 위해 국내의 다양한 장소에서 채취된 오염토양을 대상으로 본 실험을 실시하였다. 오염토양을 지름이 50cm이고 높이가 100cm인 원통에 각각 채운 4개의 간이 토양 컬럼을 제작하였다. 각각의 컬럼에는 상기 실험실 수준의 자연정화 실험에서 사용한 3가지 종류의 전자 수용체를 실험실 수준의 실험과 동일한 농도로 주입하였고, 하나에는 아무런 전자 수용체를 주입하지 않고 대조군으로 사용하였다.

[0043] 혐기성 조건의 유지와 휘발성 성분의 휘발을 방지하기 위해 토양컬럼의 상단부분을 비닐막으로 완전 도포 하였으며 온도는 조절하지 않고 야외에 자연스럽게 설치하여 운전하였다. 토양오염의 농도는 컬럼의 상단부로부터 60 cm 깊이의 토양을 수동 토양시료 채취기로 매 20일마다 채취하여, 환경공정시험법을 기준으로 하여 TPH (total petroleum hydrocarbon) 농도로 측정하였다. 또한 자연정화 반응이 시작된 지 160일이 지난 후에 컬럼의 상단부부터 20 cm마다 토양을 채취하여 혐기성 분해 반응이 전체 컬럼에 걸쳐 발생하는지를 알아보았다.

[0044] TPH 농도 측정결과는 도 5에 나타내었다. 도 5에서 알 수 있듯이, 반응시작후 100일정도가 진행되기까지는 전자수용체의 첨가여부에 따른 분해속도의 차이를 발견하기 어려울 정도로 4개의 컬럼에서 진행되는 분해양상이 서로 유사하게 관찰되다가, 100일이 경과하면서 혐기성 분해에 전자수용체가 미치는 영향이 나타나는 것이 관찰되었다. 전자수용체중에서 혐기성 분해속도를 향상시키는 효과는, 실험실 수준에서 실시한 실험에서 관찰된 바와 유사하게, 질산염 및 황산염이 가장 효과가 좋았고, 3가철염이 그 다음이었다. 반면, 전자수용체를 첨가하지 않은 오염토양의 경우 300일이 경과하여도 60%이상이 분해되지 않고 TPH가 잔류하고 있음을 알 수 있었다. 이를 통하여 자연정화에 의한 오염토양에서의 정화 속도가 매우 느리게 진행된다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었고, 전자수용체를 오염토양에 단순히 첨가하는 것만으로 TPH의 분해속도를 상당한 수준으로 향상시킬 수 있음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

[0045] 도 6 내지 9는 혐기성 분해에 의한 TPH의 분해가 진행된 지 160일이 지난 토양 컬럼에서 전자수용체에 따른 토양 깊이별 오염농도를 나타낸 것이다. 도 6은 160일이 지난 대조군 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도, 도 7은 160일이 지난 질산염 첨가 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도, 도 8은 160일이 지난 황산염 첨가 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도, 도 9는 160일이 지난 3가철염 첨가 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도를 나타낸다. 각각의 전자수용체가 첨가된 토양 컬럼에서 혐기성 분해가 전반적으로 진행이 되고 있음을 알 수 있었으며, 전자 수용체의 첨가로 인해 토양 내에 존재하는 토착미생물이 TPH 분해를 하는 것임을 알 수 있었다.

**도면의 간단한 설명**

[0046] 도 1은 벤젠 분해 양상에서 전자수용체 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 3가철염( $\text{Fe}^{3+}$ , III)의 영향을 나타낸다.

[0047] 도 2는 톨루엔 분해 양상에서 전자수용체 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 3가철염( $\text{Fe}^{3+}$ , III)의 영향을 나타낸다.

[0048] 도 3은 에틸벤젠 분해 양상에서 전자수용체 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 3가철염( $\text{Fe}^{3+}$ , III)의 영향을 나타낸다.

[0049] 도 4는 자일렌 분해 양상에서 전자수용체 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 3가철염( $\text{Fe}^{3+}$ , III)의 영향을 나타낸다.

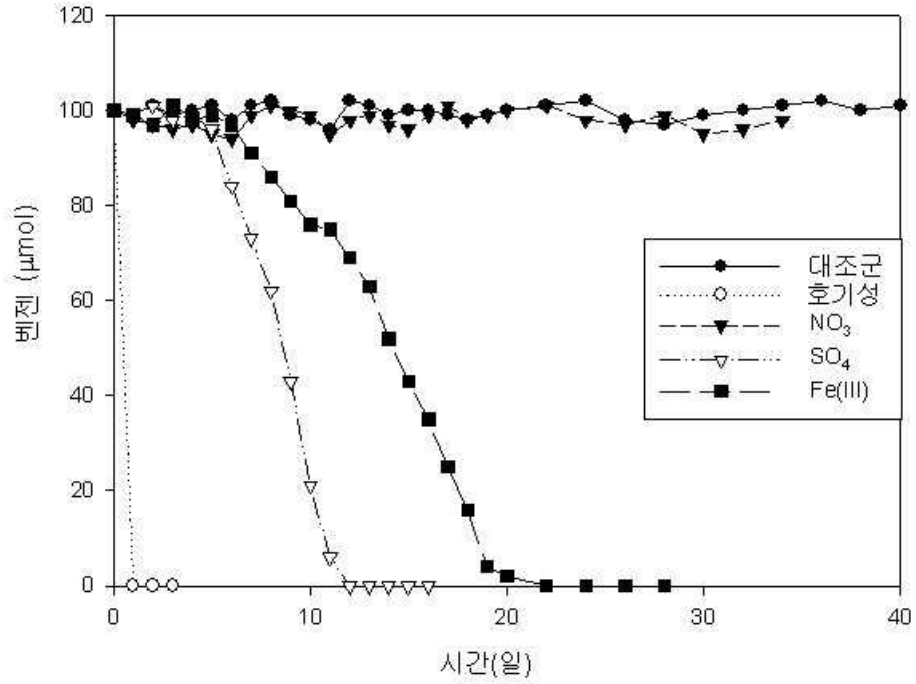
[0050] 도 5는 토양 컬럼에서의 TPH 농도 측정결과를 나타낸다.

[0051] 도 6은 160일이 지난 대조군 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도를 나타낸다.

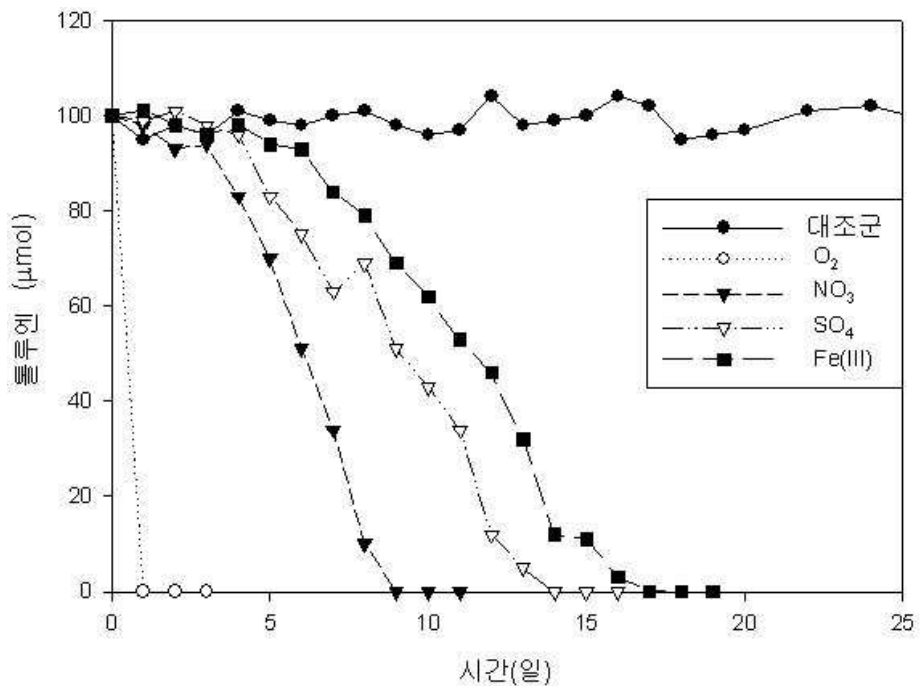
- [0052] 도 7은 160일이 지난 질산염 첨가 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도를 나타낸다.
- [0053] 도 8은 160일이 지난 황산염 첨가 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도를 나타낸다.
- [0054] 도 9는 160일이 지난 3가철염 첨가 토양 컬럼에서의 토양 깊이별 오염농도를 나타낸다.

도면

도면1

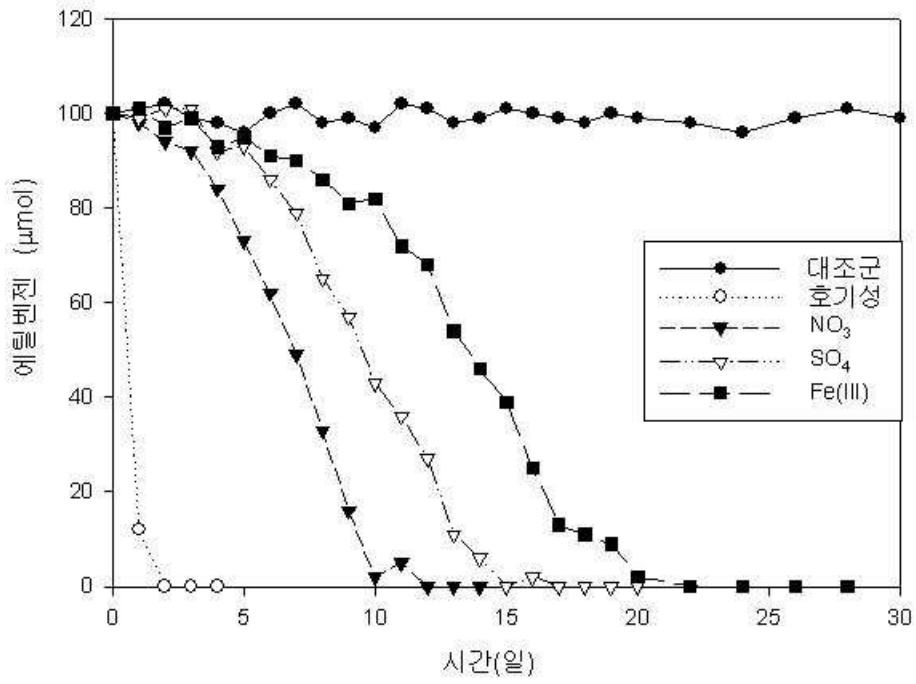


도면2

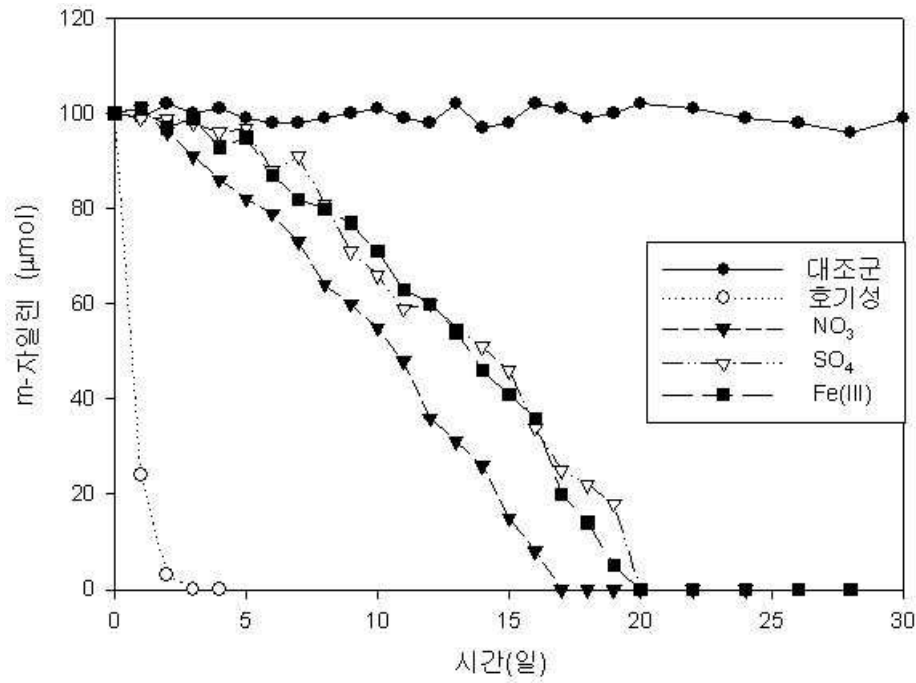




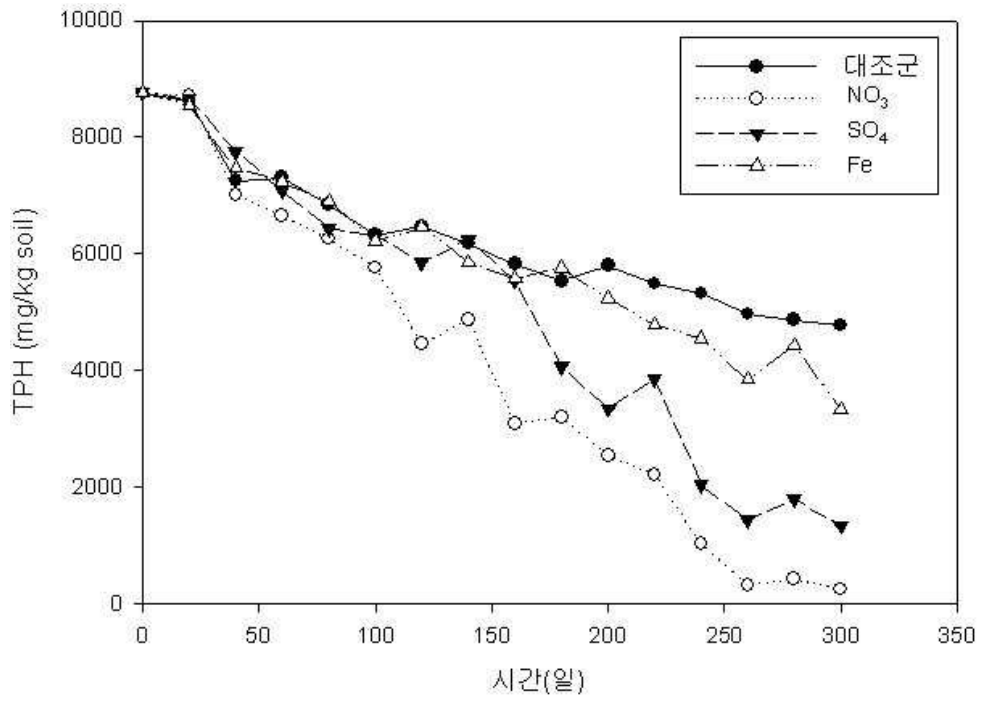
도면3



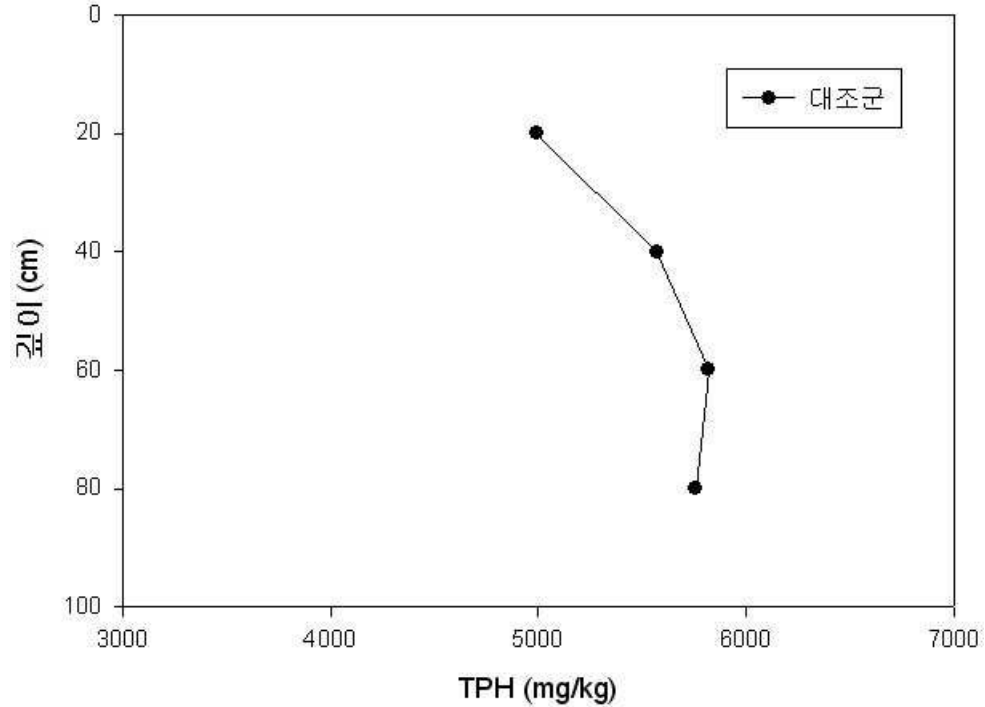
도면4



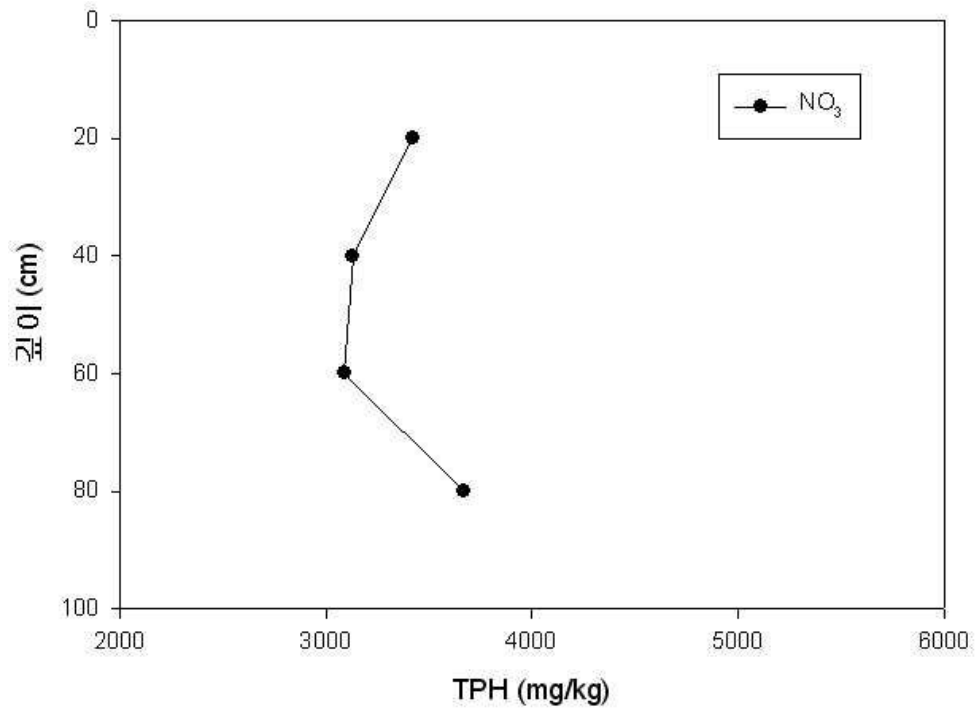
도면5



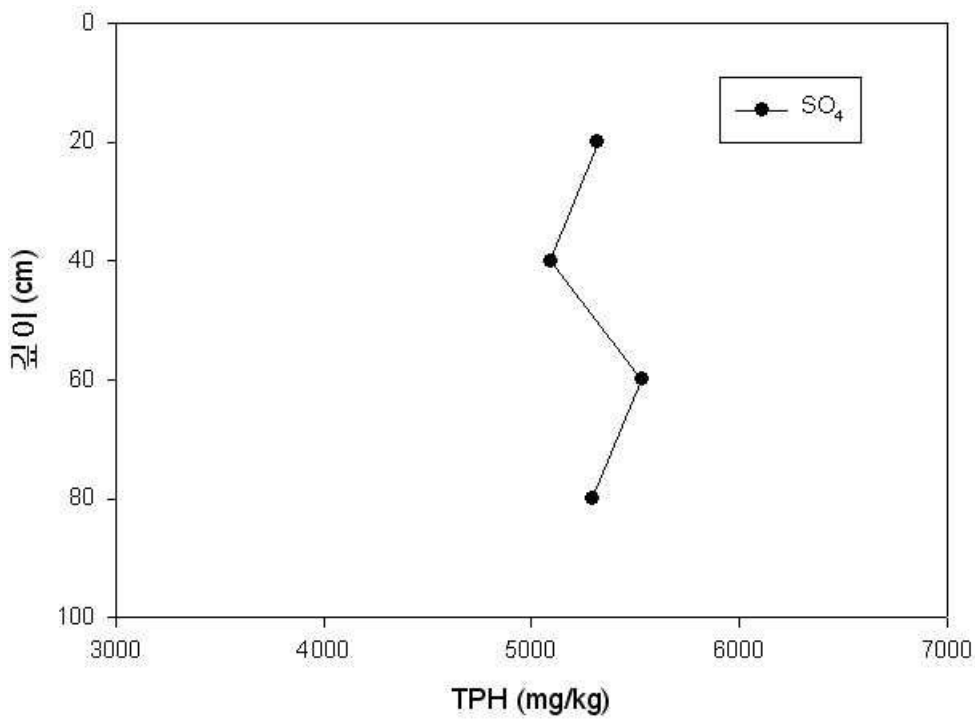
도면6



도면7



도면8



도면9

