

반응표면분석법을 활용한 토양경작법에서 TPH 저감에 영향을 미치는 인자의 최적조건 도출

권익새¹ · 이한욱¹ · 김진환^{1,2} · 박재우^{1*}

¹한양대학교 건설환경공학과

²한국건설기술연구원

Identification of Optimal Operation Factors for Landfarming using Response Surface Methodology

Ipsae Kwon¹ · Hanuk Lee¹ · Jin-Hwan Kim^{1,2} · Jae-Woo Park^{1*}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

²Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

ABSTRACT

Landfarming that supplies aerobic biodegradation condition to indigenous microbes in soils is a biological remediation technology. In this research, volatilization and biodegradation rate by indigenous microbes in the soil contaminated with total petroleum hydrocarbons (TPH) were measured. Soils were contaminated with diesel artificially and divided into two parts. One was sterilized by autoclave to remove indigenous microorganism and the other was used as it was. Various moisture contents and number of tillings were applied to the soil to find out proper condition to minimize volatilization and enhance bioremediation. Volatilization of TPH was inhibited and biodegradation was enhanced by increase on moisture content. Tilling was usually used to supply air for microbes, but tillings did not affect the growth of microbes in our study. Enough moisture content and proper aeration are important to control volatilization in landfarming. Also, TPH degradation was a function of the microbe counts (x_1), numbers of tilling (x_2), and moisture content (x_3) from the application of the response surface methodology. Statistical results showed the order of significance of the independent variables to be microbe counts > numbers of tilling > moisture content.

Key words : Land farming, Microbe, Moisture content, Tilling, Response surface methodology

1. 서 론

석유화학산업의 발달에 따라 다양한 유기 및 무기오염 물질들이 환경에 유출되었고, 토양과 지하수 등의 자연환경을 오염시키고 있다(Vieira et al., 2007). 그 중에서 에너지원으로 사용되는 석유계 탄화수소 화합물(Total petroleum hydrocarbon, TPH)은 다양한 경로를 통해 토양과 지하수에 유입된다. 미국의 경우는 Resource Conservation and Recovery Act(RCRA)에 의해 165,000곳 이상의 유류 오염 지역이 보고되었으며, 100,000곳 이상이 복구가 요구되고 있다(EPA, 2007). 국내의 경우 2008

년 환경통계연감에 따르면 오염우려지역으로 지정된 2,383 곳 중 공장지역으로 지정된 611곳 및 원광석 고철 야적지 101곳에서 최대 9,620.75 mg/kg의 TPH가 오염된 사례에 대한 보고가 있었으며, 그 외 특정오염 유발시설로 지정된 주유소 부근의 토양에도 상당한 오염 사례가 보고되고 있다(Kim and Lee, 2011). 오염사례가 많아짐에 따라 선진국을 중심으로 많은 국가들이 토양오염방지를 위해 각종 법률 및 규정을 제정하고 시행하면서 토양오염지역 복원을 실시하고 있다. 우리나라도 1996년 1월 토양환경보전법과 그 하위 법령 등을 통해 토양오염 유발시설, 오염물질 및 오염지역 복원 등을 지속적으로 감시 관리하

*Corresponding author : jaewoopark@hanyang.ac.kr

Received : 2015. 12. 7 Reviewed : 2015. 12. 17 Accepted : 2015. 12. 23

Discussion until : 2016. 4. 30

고 있다(MOE, 2002).

TPH로 오염된 토양을 정화하는 기술은 물리화학적 기술과 생물학적 기술로 나눌 수 있다. 하지만 물리, 화학적 기술을 이용한 처리는 비용이 비싸고 오염물질의 분해가 불완전하며, 2차적인 환경문제를 야기할 수 있는 단점을 가지고 있다(Reichenauer and Germida, 2008; Ju et al., 2009; Huang et al., 2005). 반면 생물학적 기술은 정화 비용이 적게 소요되고, 2차적인 오염물질을 발생시키지 않는다는 점에서 친환경적이라는 장점이 있다. 특히 미생물을 이용한 오염 토양의 정화는 최근 많이 사용되는 기술 중 하나로, 간존하고 있는 오염물질을 제거하는데 많이 사용되고 있다.

미생물을 이용한 생물학적 처리기술 중 토양경작법은 오염토양을 굴착하여 방수처리 된 지표면에 깔아놓고 정기적으로 뒤집기(tilling)를 하여 적정 수분을 유지하고 공기를 공급해줌으로써 토양미생물에 의한 호기성 생분해 공정을 촉진 시키는 공법으로 이 기술은 비교적 짧고 간단한 정화과정, 저렴한 처리비용이 특징이다(Ju et al., 2009). 1970년대에 북미와 유럽에서 환경적인 문제가 명백히 드러나고 환경적인 규제들이 수립되고 실행되자 토양경작법이 큰 관심을 받았지만(Maila and Cloete, 2004), 1984년 미국 Environmental Protection Agency가 Hazardous and Solid Waste Amendments의 Land Disposal Restriction을 RCRA로 개정하면서 적용 빈도가 낮아졌다(Hejazi et al., 2003). 이는 새로 개정된 규제에 의해 토양경작법을 행하는 동안 공기나 지하수로의 오염물질의 이동이 없었다는 것을 증명해야 하지만 토양경작법을 적용할 경우 유류오염물질의 휘발에 의한 대기로의 배출 등으로 인해 규제를 만족시킬 수 없기 때문이다. 반면 국내에서는 토양경작법의 장점인 비교적 짧은 정화기간, 간단한 시행 그리고 저렴한 처리비용 때문에 현재까지도 지속적으로 적용 중에 있으며, 특히 2005~2011년 까지 전체 공법 중 49%로 가장 많이 적용된 것이 나타났다(MOE, 2013).

토양경작법 정화효율에 영향을 미치는 인자들로는 양분의 유효도, 토양 pH, 토양수분, 통기, 분해능이 있는 미생물의 수와 활성 등이 있다(MOE, 2007; Huesemann, 1994). 토양경작법의 오염물질은 미생물에 의한 저감과 휘발에 의한 저감 크게 두 가지에 의해 이루어진다. 토양경작법과 관련해서는 대부분 미생물에 의한 분해, 분해에 영향을 미치는 인자들(토양 pH, 토양수분, 통기 등)의 관계가 많이 연구되었다(Verstraete et al., 1976; Hoeks et al., 1988; Harmsen, 1991; Vanlooche et al., 1979). 하

지만 상대적으로 가벼운 탄화수소들은 대부분 휘발되기 때문에 이 또한 토양경작법의 저감에 상당 부분을 차지한다(Sims et al., 1989). 실제로 Paudyn et al.(2008)은 미생물과 휘발에 의해 제거된 양이 같다는 것을 실험을 통해 보고하였다. 또한 Chatham(2003)의 연구에서 70%의 오염물질 저감 중 오직 11% 만이 미생물에 의해 저감되었고, 나머지는 휘발과 침출에 의해 제거되었다고 보고하였다. Hejazi and Hussain(2004)의 연구에서도 저감된 오염물질의 대부분이 휘발에 의해 이루어졌다고 보고된 바 있다. 하지만 현재 국내의 토양경작법에 관한 대부분의 연구는 휘발에 의한 영향을 크게 고려하지 않고 미생물에 의한 분해에 초점이 맞춰져 있으며, 미국의 규제 방향을 보았을 때 국내에서도 향후 토양경작법을 시행하는 동안 휘발 등에 의한 오염물질의 이동에 대한 규제가 추가될 가능성이 있다. 또한 유류오염물질의 휘발에 의한 저감에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 토양경작법에서의 휘발에 의한 TPH 저감효과를 정량화하고 영향인자 중 수분함유량, 뒤집기와의 상관관계를 보기 위하여 lab-scale로 실험을 진행하여 인자간에 미치는 영향에 대해 평가하였으며, 휘발을 최소화 시키며 미생물에 의한 분해를 증가시키기 위한 조건을 제시하였다. 또한 제조업체의 품질관리 및 제조공정의 최적화와 신제품 개발 예측을 위한 연구를 위해 활용되고 있으며, 생물공정 및 화학공정 등에서의 예측 및 최적화를 위한 연구에도 적용되고 있는 반응표면분석법을 통해 최적의 효율을 보이기 위한 최적 조건을 제시하였다.

2. 연구방법

2.1. 토양경작 실험방법

토양경작법에서의 휘발과 자연저감에 수분함유량과 뒤집기 작업이 미치는 영향을 확인하기 위해 조건을 변화시키며 실험을 진행하였다. 수분함유량은 15%, 20%, 25%, 30%로 변화를 주었으며, 뒤집기 작업의 빈도는 매일, 3일에 한번, 2일에 한번으로 변화를 주어 실험을 진행하였다(Fig. 1). 각 실험에서는 변수를 제외한 나머지 인자들은 고정하여 실험을 진행하였다.

토양 반응기는 아크릴 소재의 정사각형(200 mm * 200 mm * 250 mm)으로 제작하였고 각 반응기에는 10 kg의 미생물을 제거한 토양과 제거하지 않은 경우로 나누어 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 토양은 정부에서 제공하는 가이드 라인(수분함유량, 미생물 개체수, 토성 등)을

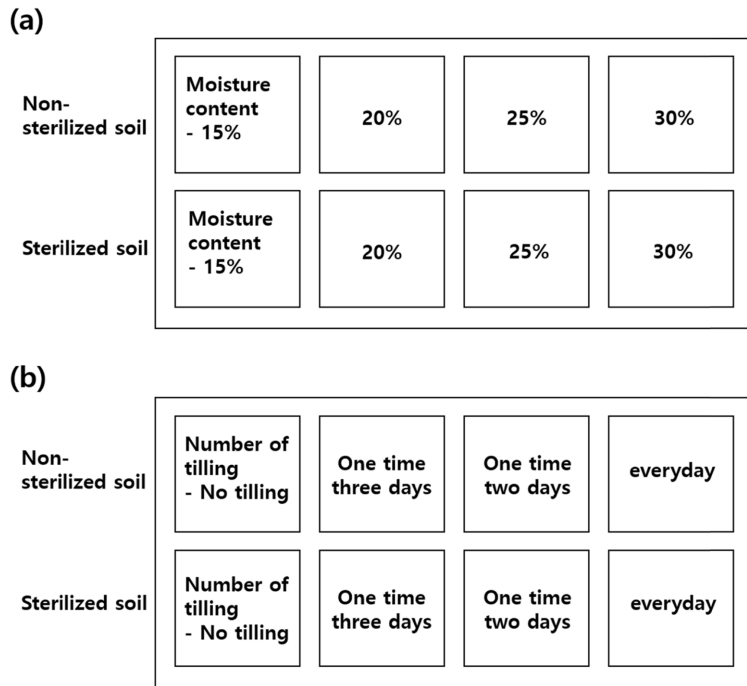


Fig. 1. Experimental setting, (a) Moisture content (b) Number of tilling.

Table 1. Soil properties in this study

Texture	Sandy loam	pH	7.2
Organic matter	0.35%	Moisture content	5%
Total nitrogen	0.032%	Total microbes	4.25*10 ⁴ CFU/g

만족하는 토양을 준비하였으며, 실험에 앞서 디젤을 이용하여 인위적으로 8,000 mg/kg의 농도로 오염시켰다(MOE, 2007).

실험에 사용된 토양은 사양토로 65%의 모래, 4% 진흙, 31%의 미사로 구성되어있으며, 토양의 화학적 특성으로 organic matter는 0.35%, 전 질소 함량은 0.032%, 수분 함량은 5% 그리고 토양의 pH는 7.2로 나타났다(Table 1). 실제 토양경작과 비슷한 진행을 위해 토양 체가름은 진행하지 않고 눈에 띄게 큰 자갈만 제거하였으며, 토양은 실험에 사용되기 전까지 빛이 차단된 그늘진 곳에서 21일간 건조되었다. 미생물의 경우 8개의 반응기 중 4개는 오토 클레이브를 이용한 살균 과정을 통해 토착미생물을 살균하여 사용하였고, 나머지 4개의 반응기는 토착미생물을 포함하여 실험을 진행하였다. 실험에서 토양의 기본 조건으로 수분함유량은 15%, pH는 6-8, 뒤집기 작업은 일주일에 2번, 영양분은 따로 첨가하지 않았으며 실험은 상온에서 진행하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 토양 수분함유량

토양의 수분함유량을 측정하기 위해 120°C의 오븐에서 미리 건조시킨 증발접시의 무게를 정확히 달고 데시케이터 안에서 충분히 방냉 후 증발접시에 시료 적당량을 취한 후 증발접시와 시료의 무게를 정확히 측정하였다. 그 후 120°C의 오븐 안에서 24시간 건조시킨 다음 다시 데시케이터 안에서 방냉하고 무게를 측정하였다. 수분함유량 측정은 각 반응기 마다 일주일에 두 번 진행되었고 측정 후 수분함유량을 조절하였다.

2.2.2. 미생물 개체수

미생물 균집 농도 측정을 위하여 1g의 토양을 일반세균의 순수배양에 사용되는 Nutrient Broth(NB) 배지(DI water 1 L, Tryptone 5 g, Beef extract 3 g) 100 ml에 넣고 phosphate buffer로 토양을 단계적으로 희석한 후 평판배지법을 사용하였다. 미생물 개체수 측정은 10일 간격으로 측정하였다.

2.2.3. 토양 pH

pH meter orion 3 star를 이용하여 풍건 시킨 토양시료 50 g을 비이커에 취하고 증류수 250 ml를 넣어 jar-tester를 이용하여 1시간 동안 교반시킨 후 pH 표준용액으로 맞춘 후 유리전극을 넣고 상정액을 측정하였다. 토양 pH측정은 10일에 한번 진행하였다.

2.2.4. 토양 내 TPH 농도

각 반응기에서 샘플링은 중간과 각 코너에서 총 50 g 정도씩 진행되었으며, 반응기 시료의 TPH 분석은 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 토양시료 10 g을 수분 함유량에 따라 무수황산나트륨을 적당량 넣어 잘 흔들어 섞고 메탄올과 디클로로메탄을 1:3 비율로 첨가하여 vortex를 이용해 혼합해준 후 초음파를 이용하여 추출한다. 추출된 용매 5 ml에 무수황산나트륨을 2 g 정도 첨가하여 수분을 제거하고 상등액 1 ml를 바이알에 담아 분석하였다. 추출된 디클로로메탄은 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, GC; Agilent 6890N)를 이용하여 분석하였으며 검출기는 Flame Ionization Detector를, 컬럼은 HP-5 column(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)을 사용하였다. GC의

검출기와 주입구의 온도는 각각 300°C, 280°C를 유지하였으며, 오븐의 온도는 초기 45°C에서 5분간 대기 후 분당 10°C씩 285°C까지 승온시켰으며, 285°C에서 10분간 대기하였다. 분석물질의 standard는 Sigma-Aldrich사의 제품을 희석하여 사용하였다. TPH 분석은 10일 간격으로 진행하였다.

2.3. 반응표면 분석방법

반응표면분석법을 이용하여 토양경작법에 의한 TPH의 저감특성분석을 실시하였으며, 실험계획은 중심합성계획(Central Composite Design) 중 Box-Behnken 실험설계법을 적용하였다. Box-Behnken법은 균형 불완비 블록 계획법(Balanced Incomplete Block Design)에 2^k 요인 배치계획을 결합하여 기본계획을 수립하고, 중심점에서 실험수 n_c를 추가시켜서 2차 반응표면식을 추정할 수 있는 새로운 실험계획법으로써 실험계획 시 설계하는 육면체(실험범위)의 모서리들의 중심과 전체 실험 영역의 중심에서 실험을 하는 계획이다(Song and Jang, 2009; An et al., 2010). 특히 반응표면의 1차 항, 2차 항을 효율적으로 추정하고 요인수가 같을 경우 중심합성설계보다 실

Table 2. Box-Behnken design with experimental results

Code	Explanatory variables		
	Microbe counts	Number of tilling	Moisture content
Min. level	-1	0	20
Central level	0	5E6	25
Max. level	+1	1E7	30

Run order	Coded factor			Uncoded factor			TPH removal efficiency(%)
	Microbe counts	Number of tilling	Moisture content	Microbe counts	Number of tilling	Moisture content	
1	-1	-1	0	0	0	25	25.75
2	-1	0	1	0	15	30	53.79
3	1	0	-1	1E7	15	20	56.26
4	0	0	0	5E6	15	25	51.44
5	1	-1	0	1E7	0	25	49.42
6	0	0	0	5E6	15	25	51.44
7	0	-1	-1	5E6	0	20	34.39
8	0	-1	1	5E6	0	30	52.79
9	0	1	-1	5E6	30	20	53.45
10	-1	0	-1	0	15	20	35.79
11	1	0	1	1E7	15	30	68.53
12	1	1	0	1E7	30	25	64.11
13	0	1	1	5E6	30	30	66.50
14	0	0	0	5E6	15	25	51.44
15	-1	1	0	0	30	25	47.31

협횡수가 적어 실험비가 너무 많이 들거나 현실적으로 실험이 불가능할 경우 유리하게 적용할 수 있다(Cho et al., 2007).

본 연구에서 사용한 독립변수로는 미생물 개체수(x_1), 뒤집기 횡수(x_2), 수분 함유량(x_3)과 종속변수로는 TPH 제거 효율(y)을 각각 설정하였다. TPH의 최적 제거조건의 결정은 표면도(Surface plot) 혹은 등고선도(Contour plot)를 작성하여 판단하였으며 각 변수의 설정범위는 기초실험을 통하여 큰 영향을 미치는 변수와 그 범위를 선정하였다(Table 2). Box-Behnken법에 의한 실험 결과는 Minitab (version 16, Minitab Inc., U.S.A)을 사용하여 통계처리를 하였으며, 모든 실험은 3회 반복 측정하여 그 평균값을 회귀분석에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미생물의 존재와 수분함유량이 TPH 저감에 미치는 영향

수분함유량이 TPH 저감에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 미생물을 함유한 토양 4개와 미생물을 포함하지 않은 토양 4개에 각각 수분함유량 15%, 20%, 25% 그리고

30%로 맞추어 실험을 진행하였고 온도, 뒤집기 작업 등 운영 조건을 동일하게 하였다. 실험이 시작된 지 20일까지는 미생물이 존재하는 토양과 존재하지 않는 토양에서의 TPH 저감효과는 별 차이가 없거나 미생물이 존재하지 않는 토양이 오히려 더 큰 효과를 보였다. 하지만 20일 이후부터 TPH 저감효과에 대한 양상이 토양에 따라 다르게 나타났다. 미생물이 존재하는 토양에서는 20일에서 40일 사이에 TPH 저감효과가 크게 나타났으며, 이때 저감된 TPH는 전체 TPH 감소량의 약 45%를 차지하였다. 미생물 개체수의 변화를 살펴보면 20일부터 미생물의 개체수가 4×10^4 에서 7×10^7 로 급격히 증가했으며 40일부터는 미생물 개체수에 큰 변화가 없었다. 이 결과들을 통해 미생물이 오염물질을 분해하기 위해서는 충분한 적응 시간이 필요하며, 본 연구에서는 20일 정도 소요되었다. 반면에 미생물이 존재하지 않는 토양에서는 실험이 시작된 후부터 20일 동안이 가장 큰 TPH 저감효과를 보였으며 이때 저감된 TPH는 전체 저감된 양의 약 60%를 차지하였다. 이를 통해 휘발은 반응 초기에 가장 활발하게 일어난다는 것을 확인할 수 있었다. 60일 후 미생물을 제거한 토양의 평균 농도는 2,858 mg/kg로 미생물을 제거하지 않은 토양의 평균 농도 1,920 mg/kg에 비해 대략 900 mg/

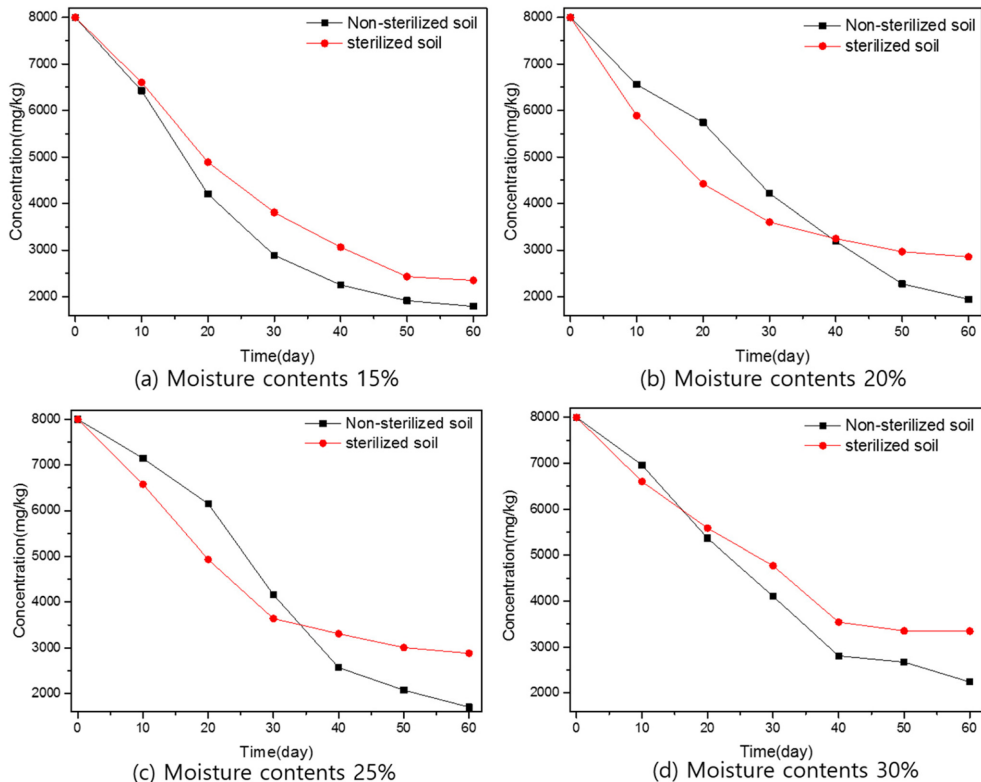


Fig. 2. TPH change with/without microbe at moisture contents of 15, 20, 25, 30%.

kg 정도 높은 농도를 보였다. 이는 미생물을 제거한 반응기에서는 미생물에 의한 분해가 일어나지 않기 때문에 휘발에 의한 TPH 저감만 나타나지만, 미생물을 제거하지 않은 토양에서는 휘발과 미생물에 의한 TPH 저감이 동시에 일어나기 때문인 것으로 판단된다 (Chatham, 2003; Hejazi and Husain, 2004).

한편 수분함유량이 증가하게 되면 토양 내 TPH 저감효율이 증가할 것으로 예상하였으나 실험 결과 TPH 저감 효과에 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 2). 이는 토양 내에서 휘발과 미생물에 의한 제거가 동시에 일어나는데, 수분함유량이 높아짐에 따라 미생물에 의한 분해는 증가하지만 휘발에 의한 TPH 저감은 감소하게 됨에 따라 전체적으로는 큰 변화를 보이지 않았기 때문이라 판단된다. 휘발에 의한 TPH 저감은 살균에 의해 미생물이 존재하지 않는 토양에서의 TPH 저감효율을 통해 측정하였으며, 수분함유량이 15%, 20%, 25% 그리고 30%로 증가함에 따라 TPH 저감효과는 70.6%, 64.3%, 63.9% 그리고 58.1%로 나타났다. 휘발에 대한 영향을 제외하고 미생물에 의한 TPH 저감효과는 수분함유량이 15%, 20%, 25% 그리고 30%일 때 저감된 전체 TPH의 각각 9%, 15%, 19%, 그리고 20%로 나타났으며 수분함유량이 증가하는

함에 따라 미생물에 의한 TPH 저감효율도 증가하는 경향을 보였다.

3.2. 뒤집기 횟수가 TPH 저감에 미치는 영향

뒤집기 횟수가 TPH 저감에 미치는 영향을 살펴보기 위해 뒤집기 횟수를 각각 매일 1회, 2일에 1회, 3일에 1회, 뒤집지 않음으로 조건을 설정하여 실험을 진행하였으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. 미생물에 의한 영향을 확인하기 위하여 대조군으로 미생물을 제거한 토양을 사용해 동일한 조건에서 실험을 하였다. 60일 동안 실험을 진행한 결과 뒤집기 작업을 진행하지 않은 경우 미생물이 존재하는 토양에서의 TPH 저감효과가 미생물이 존재하지 않는 토양보다 더 뛰어난 것으로 나타났는데 최대 1,000 mg/kg 까지 농도차이가 발생하였다. 하지만 뒤집기 작업이 진행되고 그 횟수가 증가함에 따라 두 토양간의 TPH 저감효과 차이는 크게 감소하여 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이는 뒤집기에 의한 영향으로 인해 공기가 토양 내에 주입되어 미생물의 활성도가 높아지기도 하지만 동시에 휘발이 일어나게 되는데, 미생물의 활성도가 증가함에 따라 저감되는 TPH보다 휘발에 의해 저감되는 TPH가 훨씬 크기 때문에 뒤집기의 빈도가 증가함에 따라

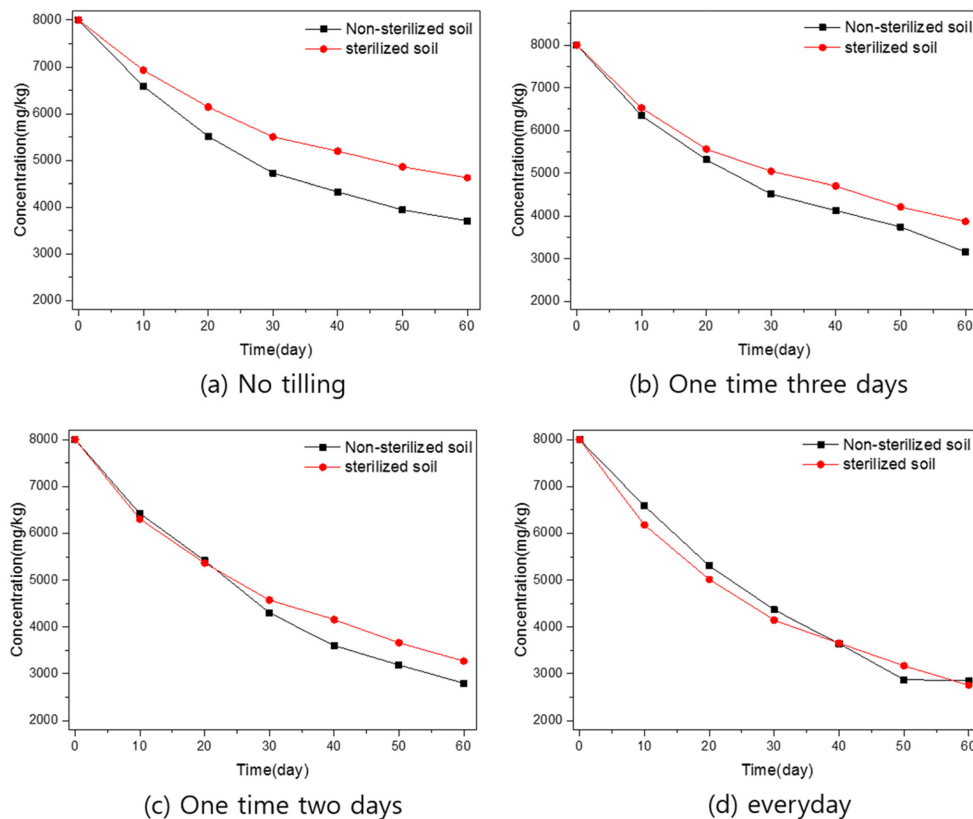


Fig. 3. Reduction of TPH as various number of tilling.

두 토양간의 TPH 저감효과에 큰 차이를 보이지 않았다고 판단된다.

3.3. 반응표면분석에 의한 반응모델 추정

실험설계법에 의해 설정된 조합에 따라 TPH 저감효율을 매치시킨 후 프로그램을 통해 반응표면분석을 실시하였다. 완전 2차식으로 분석한 분산분석 결과, 결정계수는 99.99%였으며 수정계수 또한 99.9%로 나타나 종속변수 변이의 99.9%를 설명할 수 있는 높은 기여율을 보여주고 있다. 따라서 관측점들이 변동을 표본회귀선에서 매우 높게 설명해 주고 있는 것으로 판단된다. 한편 Table 2에서 제시한 변수들의 기본단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화하여 통일된 변수로 적용한 후 모델 식을 산출하였다. 산출된 모델 식은 (1)와 같으며, 여기서 x_1, x_2, x_3 는 각각 미생물 개체수, 뒤집기 횟수, 그리고 수분함유량이다.

$$y = 51.440 + 9.435x_1 + 8.653x_2 + 7.715x_3 - 1.516x_1^2 - 3.326x_2^2 + 3.669x_3^2 - 1.668x_1x_2 - 1.433x_1x_3 - 1.338x_2x_3 \quad (1)$$

또한 전체 모델의 적합성 외에 전체 모델에 어떻게 영향을 주는지를 파악하기 위하여 Table 3의 회귀분석 및 분산분석(ANOVA test)을 수행한 결과 선형항, 순수 2차항, 교차항의 p값이 0.000(<0.05), 0.000(<0.05), 0.020(<0.05)로 매우 높은 유의성을 나타내었다. F-검정값의 경우 주효과를 나타내는 선형항의 F-값이 순수 2차항과 교차항의 F-값에 비하여 월등히 높은 것으로 나타나 실험의 측정값에 대한 대부분의 변동은 주효과로부터 기인한다는 것을 확인할 수 있었다(Fereidouni et al., 2009).

Fig. 4은 각 독립변수의 독립변수의 주효과도를 나타내었다. 주효과도는 기울기가 클수록 주효과가 큰 것을 나타낸다. 분석 결과 세 변수간에 큰 차이는 보이지 않으나 미생물 개체수가 영향을 크게 미치는 것으로 나타났으며

뒤집기 횟수, 수분함유량 순서로 효과가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. 잔차분석

반응표면분석을 통해 얻어진 모형의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합정도를 판단하였다. 회귀분석에서 잔차분석은 모형의 적합성을 도출하는데 중요한 역할을 하게 되며, 적절한 회귀모형이 가져야 할 잔차에 대한 기본 가정으로 잔차는 평균이 0이고, 분석은 일정해야 하며, 정규분포와 서로 독립적인 것으로 선정하였다. 잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 그리고 독립변수와 종속변수사이의 관계가 선형관계 조건을 만족한다는 가정 하에 판단하였다 (An et al., 2013).

Fig. 5의 결과 정규확률도에서 모든 데이터들이 잔차 -2에서 2사이에 직선적으로 분포됨에 따라 정규분포를 나타내었고, 잔차-적합치의 경우 잔차분포가 0을 중심으로 분포되어 있다. 또한, 히스토그램을 통해 정규분포를 보여주고 있으며, 잔차-데이터 순서의 경우 모든 관측치에서 -2에서 2사이에 모든 데이터들이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 오차항에 대한 4가지 가정인 정규성, 등분산성, 독립성, 그리고 선형성을 모두 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.

3.5. 최적반응조건 결정

추정된 반응표면 모델식과 반응표면도를 이용하면 반응변수를 최적화하는 최적공정조건을 구할 수 있다. 이를 보다 정량화하기 위하여 만족도 함수(desirability)를 이용하여 최적반응조건을 도출하였다. 만족도 함수는 반응변수의 형태에 따라 망소특성, 망대특성, 그리고 망목특성의 만족도 함수로 구분되며, Minitab에서는 3가지 형태의 만족도 함수를 이용한 다중 반응 최적화 모듈이 삽입되어

Table 3. Regression analysis and response surface model fitting

Source	DF ^{a)}	Seq.SS ^{b)}	F ^{c)}	P ^{d)}
Regression	9	1920.66	210.57	0.000
Linear	3	1787.25	587.84	0.000
Square	3	106.92	35.17	0.001
Interaction	3	26.49	8.71	0.020
Residual error	5	5.07		
Lack-of-Fit	3	5.07		
Pure error	2	0		
Total	14	40.62		

a) DF : Degree of freedom, b) Seq. SS : Sum of squares, c) F : F value, and d) P : P value

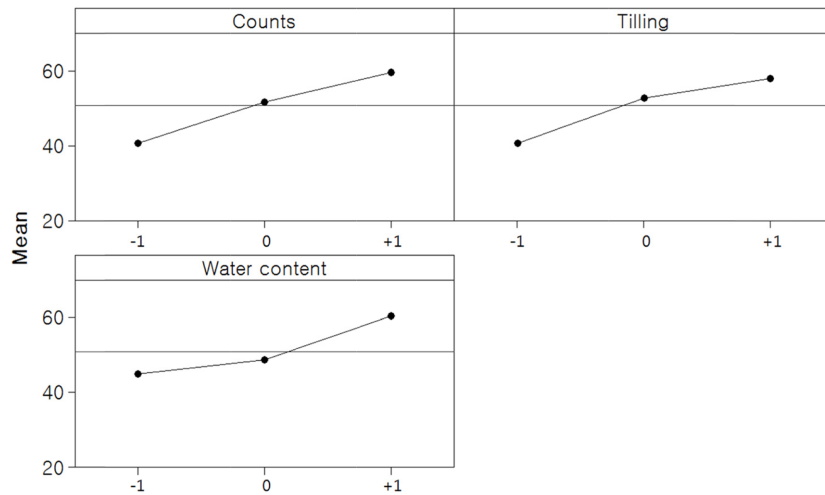
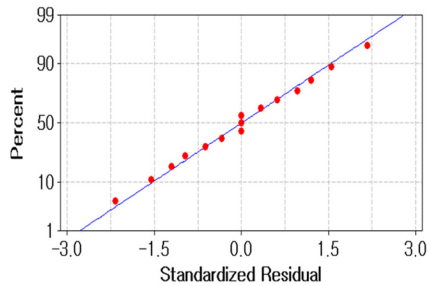
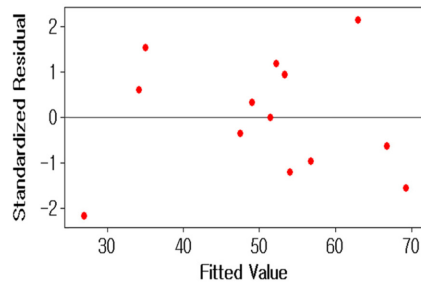


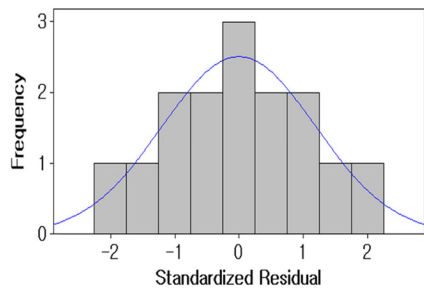
Fig. 4. Results of ANOVA test for TPH removal efficiency.



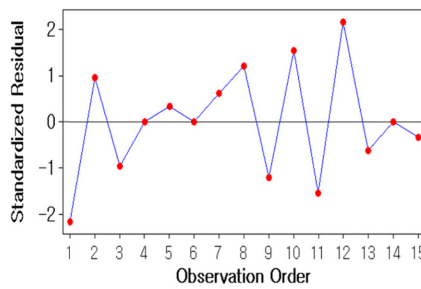
(a) Normal probability plot of the residuals



(b) Residuals versus the fitted values



(c) Histogram of the residuals



(d) Residuals versus the order of the data

Fig. 5. Residual plot of model for error values.

있다. 본 연구에서는 반응변수들은 크면 클수록 좋은 경우라 가정하여 Minitab의 다중 반응 최적화 모듈의 망대특성의 만족도 함수를 사용하여 최적화 범위를 도출하였다.

Fig. 6은 최적반응조건을 결정하기 위해 추정된 반응표면 모델식을 이용하여 TPH 저감효율에 관한 반응표면도(3D)를 작성하였다. 반응표면도를 보면 실험범위 내에서 미생물 개체수가 클수록, 뒤집기 횟수가 많을수록, 수분함

유량이 높을수록 제거효율이 높아지는 것으로 나타났다. 또한, 만족도 함수를 이용하여 반응변수에 대한 개별 만족도를 산출한 후, 목표치에 대한 최적 반응변수를 도출하였는데 목표값으로 TPH를 70% 이상 저감하기 위한 최적조건으로는 뒤집기 횟수는 18회 이상, 수분함유량은 28% 이상인 조건에서 70% 이상의 저감효율을 만족하는 것으로 분석되었다.

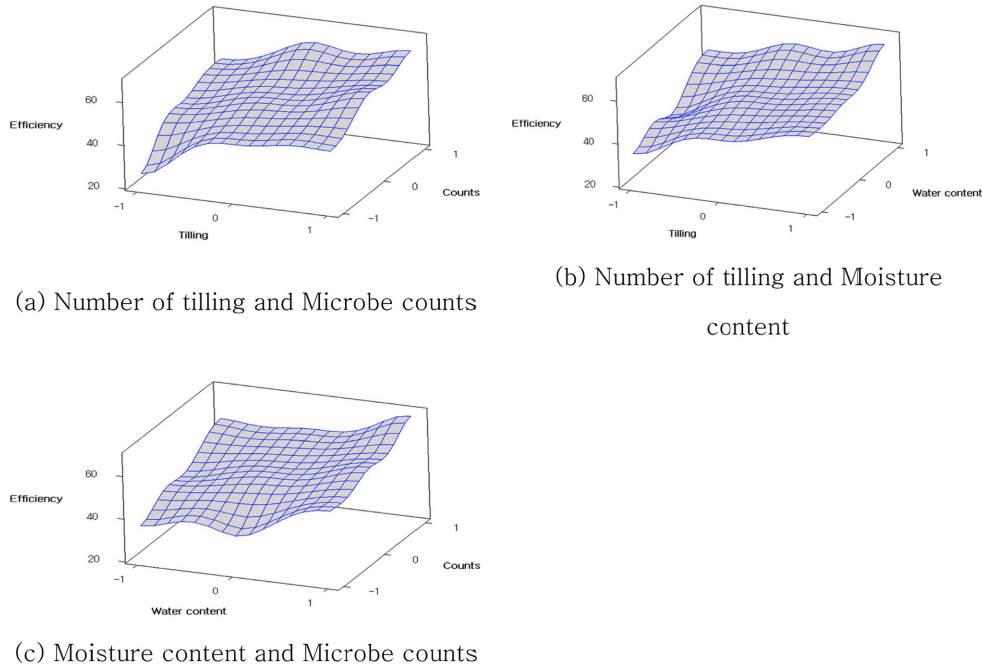


Fig. 6. Response surface plot (3D) for TPH removal efficiency.

4. 결 론

본 연구에서는 토양경작법에서의 휘발에 의한 TPH 저감효과를 정량화하고 영향인자 중 수분함유량, 뒤집기와 휘발의 상관관계를 평가하였다. 수분함유량이 증가함에 따라 TPH의 휘발이 억제됨과 동시에 미생물의 성장에 도움을 주어 미생물에 의한 TPH 분해효율이 향상 하는 것으로 나타났다. 뒤집기 작업은 일반적으로 토양에 공기를 공급해 미생물의 활성을 높여주기 위함이지만, 실험 결과 최소한의 공기만 공급이 된다면 뒤집기 작업의 횟수는 미생물의 성장에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한 토착 미생물을 사용하는 경우 정화 진행 후 20일간은 미생물에 의한 영향보다는 휘발에 의한 영향이 더 큰 것으로 나타나 휘발을 최소화시키고 미생물에 의한 분해효율을 향상시키기 위해서는 충분한 수분 공급과 최소한의 뒤집기 작업이 필요하다.

토양경작법에 의한 TPH 저감효율의 최적조건 도출을 위해 반응표면분석을 이용한 통계학적 분석에 의해 도출된 TPH 저감효율 모델식은 완전 2차항보다는 선형모델식이 더 유의한 것으로 나타났고, 결정계수도 99.9%와 수정 결정계수는 99.9%로 분석되었다. 또한 반응모델의 잔차분석 결과 정규성, 등분산성, 독립성 그리고 선형성을 모두 만족하여 모델이 적합한 것으로 나타났다. 모델식에서 주효과를 기인하는 인자로는 미생물 개체수가 가장 큰

변수로 작용하고 뒤집기 횟수, 수분함유량 순서로 작용한다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업 (The GAIA Project, (2012000550001)) 복합오염녹색연구 단 과제”로 지원받았습니다.

References

An, S.W., Yoo, J.Y., Choi, J.Y., and Park, J.W., 2010, Adsorption characterization of Cd by activated carbon containing Hydroxyapatite using Response Surface Methodology (RSM), *J. Korean Soc. Water Qual.*, **25**(6), 943-950.

An, S.W., Jeong, Y.C., Yoo, J.Y., Min, J.E., Lee, S.J., and Park, J.W., 2013, Optimal condition of operation parameter for livestock carcass leachate using fenton oxidation process, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**(1), 26-35.

Chatham, J.R., 2003, Landfarming on the Alaskan North slope-historical development and recent applications, *In 10th Annual International Petroleum Environmental Conference*, Houston, 11-14.

Cho, I.H., Lee, N.H., Chang, S.W., An, S.W., Yoon, Y.H., and Zoh, K.D., 2007, Analysis of removal characteristics and optimization of livestock wastewater using a factorial design in the coagulation process, *J. Korean Soc. Water Qual.*, **23**(1), 111-121.

- Fereidouni, M., Daneshi, A., and Younesi, H., 2009, Biosorption equilibria of binary Cd(II) and Ni(II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology, *J. Hazard. Mater.*, **168**, 1437-1448.
- Harmsen, J., 1991, Possibilities and limitations of landfarming for cleaning contaminated soils, *on site Bioreclamation.*, 255-272.
- Hejazi, R.F., Husain, T., and Khan, F.I., 2003, Landfarm operation of oily sludge in arid region-human health risk assessment, *J. Hazard. Mater.*, **99**(3), 287-302.
- Hejazi, R.F. and Husain, T., 2004, Landfarm performance under arid conditions. 1, Conceptual framework, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(8), 2449-2456.
- Hoeks, J., Harmsen, J., and Pennings, M., 1988, Biologische reiniging van grond vervuild met gasolie en ruwe olie volgens de landfarming-methode, ICW.
- Huang, X.D., El-Alawi, Y., Gurska, J., Glick, B.R., and Greenberg, B.M., 2005, A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils, *Microchem. J.*, **81**(1), 139-147.
- Huesemann, M.H., 1994, Guidelines for land-treating petroleum hydrocarbon-contaminated soils, *Soil Sediment Contam.*, **3**(3), 299-318.
- Ju, W.H., Choi, S.I., Kim, J.M., Kim, B.K., Kim, S.G., and Park, S.H., 2009, Evaluation of the large scale petroleum-contaminated site for the remediation of landfarming, *J. Soil Groundw. Environ.*, **14**(4), 15-22.
- Kim, J.Y. and Lee, S.S., 2011, In-situ bioremediation of total petroleum hydrocarbons-contaminated soil by *pseudomonas* species, *Korean J. Microbiol. Biotechnol.*, **39**(2), 161-167.
- Maila, M.P. and Cloete, T.E., 2004, Bioremediation of petroleum hydrocarbons through landfarming: Are simplicity and cost-effectiveness the only advantages?, *Rev. Environ. Sci. Bio.*, **3**(4), 349-360.
- MOE, 2002, Soil restoration technology and case.
- MOE, 2007, Cleanup guideline of soil contamination.
- MOE, 2013, Research of plan to activate soil remediation market.
- Paudyn, K., Rutter, A., Kerry Rowe, R., and Poland, J.S., 2008, Remediation of hydrocarbon contaminated soils in the canadian arctic by landfarming, *Cold Reg. Sci. Technol.*, **53**(1), 102-114.
- Reichenauer, T.G. and Germida, J.J., 2008, Phytoremediation of organic contaminants in soil and groundwater, *ChemSusChem*, **1**(8-9), 708-717.
- Song, W.Y. and Jang, S.W., 2009, The study of statistical optimization of NDMA treatment using UV-process, *J. Korean Soc. Water Qual.*, **25**(1), 96-101.
- Vanlooche, R., Verlinde, A.M., Verstraete, W., and De Borger, R., 1979, Microbial release of oil from soil columns, *Environ. Sci. Tech.*, **13**(3), 346-348.
- Sims, J.L., Sims, R.C., and Matthews, J.E., 1989, Bioremediation of contaminated surface soils, *Environmental Protection Agency, Ada, OK (USA). Robert S. Kerr Environmental Research Lab.*
- Verstraete, W., Vanlooche, R., DeBorger, R., and Verlinde, A., 1976, Modelling of the breakdown and the mobilization of hydrocarbons in unsaturated soil layers, *Proceedings of the 3rd International Biodegradation Symposium, Applied Science Publishers Ltd, London*, 99-112.
- Vieira, P., Vieira, R., De França, F., and Cardoso, V., 2007, Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline, *J. Hazard. Mater.*, **140**(1), 52-59.