Review

유류오염토양 근권정화기술 동향 및 온실가스 배출 특성

서윤주, 조경숙*
이화여자대학교 환경공학과

Received: November 25, 2019 / Revised: January 12, 2020 / Accepted: February 18, 2020

Rhizoremediation of Petroleum Hydrocarbon-contaminated Soils and Greenhouse Gas Emission Characteristics: A Review

Yoonjoo Seo and Kyung-Suk Cho*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul 03760, Republic of Korea

Rhizoremediation, based on the ecological synergism between plant and rhizosphere microorganisms, is an environmentally friendly method for the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils. In order to mitigate global climate change, it is necessary to minimize greenhouse gas emissions while cleaning-up contaminated soils. In rhizoremediation, the main factors affecting pollutant remediation efficiency and greenhouse gas emissions include not only pollutant and soil physicochemical properties, but also plant-microbe interactions, microbial activity, and addition of amendments. This review summarizes the development in rhizoremediation technology for purifying oil-contaminated soils. In addition, the key parameters and strategies required for rhizoremediation to mitigate climate change mediation are discussed.

Keywords: Rhizoremediation, petroleum hydrocarbon, contaminated soil, plant, rhizomicroorganism, greenhouse gas mitigation

서론

가솔린, 디젤, 윤활유 등과 같은 석유계 탄화수소(petroleum hydrocarbon, PH)는 인간과 생태계를 위협하는 대표적인 환경오염물질로, 토양, 지하수 및 해양으로 유입되는 경우 생태적 기능을 심각하게 저하시킨다[1–3]. 이러한 유류에 의한 환경오염이 발생하는 주요 경로는, 석유 및 LNG(액화 천연가스) 등의 액체를 저장하는 지하탱크의 누출, 유조선의 해난사고 등으로 인한 기름 유출, 수송 과정 및 산업 공정에서의 배출을 들 수 있다[3, 4].

유류에 의해 토양이 오염되면, 토양은 극도의 소수성 환경으로 전환되어 식물과 토양 미생물들이 이용 가능한 유효수분(available water)과 질소 및 인 등과 같은 영양분이 감소하게 된다. 또한, 오염된 유류 및 전환(혹은 분해) 산물이 토

양 생태계에 독성물질로 작용하게 된다. 이로 인해 식물, 미생물, 및 미소동물 등을 비롯한 다양한 토양생물상의 다양성이 감소하고 활성이 저해 되어 토양 생태계에 악영향을 미치게 된다[5, 6]. 유류 오염으로 인해 토양 식생 훼손 뿐 아니라 휘발성 PH로 인한 악취 등으로 인해 토양의 심미적 가치와 더불어 경제적인 가치도 떨어지게 된다[7, 8]. 또한, 강우에 의한 유출로 인해 오염 토양으로부터 유류오염물이 주변 토양, 하천 및 지하수로 유입되어 오염이 확산되는 문제가 발생한다[7].

유류 오염 토양을 환경친화적으로 정화하는 방법으로 식물과 근권미생물 사이의 생태적 상승작용(synergism)에 기반을 둔 rhizoremediation이 큰 주목을 받고 있다[9, 10]. 그런데 전지구적 문제인 기후변화에 대응하기 위해서는 오염 토양을 정화하는 과정에서 온실가스 배출량을 최소화할 수 있는 기후변화 대응 정화기술이 도입될 필요가 있다. 이에 본 총설에서는 유류 오염토양을 정화하기 위한 rhizoremediation 기술 개발 동향을 정리하고, 기후변화 대응 rhizoremediation 기술 개발 방향에 대해 고찰하고자 한다.

*Corresponding author

Tel: +82-2-3277-2393, Fax: +82-2-3277-3275

E-mail: kscho@ewha.ac.kr

© 2020, The Korean Society for Microbiology and Biotechnology

유류 오염토양 정화 기술 종류 및 기후변화 대응 rhizoremediation 기술 개발의 필요성

석유계 탄화수소화합물은 탄소원자수에 따라 구분되는데 (Fig. 1), 탄소원자 4-10개인 화합물은 휘발성이 강한 가솔린류이고, 탄소원자 11-16개인 화합물은 반휘발성이며 대표적으로 디젤류가 여기에 속한다. 탄소원자 18-36개인 화합물은 휘발성이 거의 없는 왁스 성분이 여기에 속한다[11]. 탄소원소 개수가 작아질수록 끓는점이 낮아져 휘발성이 커진다. 석유계 탄화수소의 화학적 구조에 따라, *n*-alkane, *iso*-alkane, *cyclo*-alkane, aromatic, naphthenic acid, phenol 및 polyaromatic 등으로 구분할 수 있다. 이렇게 복잡한 화학 조성 및 독성을 가지는 유류를 처리하기 위한 기술은 크게 물리화학적 방법 또는 생물학적 방법으로 구분할 수 있다.

물리화학적 방법은 오염을 신속하게 처리할 수 있고, 추가적인 오염물질의 확산을 막을 수 있다는 장점을 지니며, 발굴법, 열처리법, 토양증기추출법, 소각법, 세척법, 휘발법, 안정화법 등의 다양한 기술이 이용되어왔다[1]. 그러나 물리화학적 처리방법은 그 과정 중에 환경이 파괴될 수 있고, 많은 에너지가 소모되는 고비용 방식이라는 단점으로 인해 대중 수용성(public acceptance)이 낮은 한계점이 있다[1].

이러한 물리화학적 방법의 단점을 극복할 수 있는 방법으로 개발된 생물학적 방법은 친환경적이고 경제적인 방법으로 주목 받고 있다[1, 12]. 이 방법은 오염물질을 분해할 수

있는 생물의 자연적인 대사활동을 활용하기 때문에, 에너지 사용량이 적게 소요되며, 일반적으로 유류 오염물질을 이산화탄소와 물로 무기화하므로, 부산물에 의한 2차 오염문제는 거의 없다. 그러나 생물학적 방법은 물리화학적 처리방법보다 오염 정화시간이 많이 소요되고, 환경 내 오염물질 분포와 다양한 환경 인자들(C/N 비율, pH, 수분함량, 온도, 용존 산소 농도 등)에 따라 정화효율이 크게 좌우된다[1, 7].

유류 오염 토양의 생물학적 정화방법의 종류와 각 방법의 정화원리 및 특성을 Table 1에 정리하였다. 인위적으로 오염된 환경에 전혀 관여하지 않는 natural attenuation 기술은 자연적인 정화작용에 의존하여 토양 및 지하수의 유류오염을 처리한다[13]. 미생물의 유류 분해 효율에 영향을 미치는 공기(산소) 주입, 영양제 및 계면활성제 등의 첨가 등과 같은 환경인자를 조절함으로써 토양 환경 내에 존재하는 토착 미생물의 활성을 증대시키는 방식으로는 biostimulation, bioventing 및 biosparging 등의 기술이 있다[14-16]. Bioaugmentation 방법은 유류 분해 미생물 컨소시움 등과 같은 미생물제제를 적극적으로 오염 토양에 첨가하여 토양의 생물상을 조절함으로써 정화 효율을 향상시키는 방법이다[17].

유류 오염 정화능력을 지닌 식물을 기반으로 수행되는 phytoremediation에서는 유류 오염물질은 독성이 없는 다른 물질로 전환되거나 토양으로부터 추출되어 회수될 수 있고, 식물의 뿌리 등에 흡착하여 외부 생태계로부터 격리되거나,

Fig. 1. Property and chemical structure of petroleum hydrocarbons.

Table 1. Biological technologies for the remediation of petroleum hydrocarbon (PH)-contaminated soils.

Major PH-degrading contributor	Methods	Principle and property
No human intervention	Natural attenuation	<ul style="list-style-type: none"> Partially biological method Transformation, immobilization or reduction of PH to less toxic compounds by natural processes
Microorganisms	Bioremediation	<ul style="list-style-type: none"> Mineralization of PH to CO₂ and water by microorganisms under natural conditions
	Biostimulation	<ul style="list-style-type: none"> Stimulation of microbial degradation of PH by adjusting environmental parameters, or adding of limiting nutrients/ biosurfactants
	Bioventing/Biosparging	<ul style="list-style-type: none"> Improvement of ventilation or adding air (oxygen) for activating microorganism
	Bioaugmentation	<ul style="list-style-type: none"> Addition of PH-degrading microorganisms for enhancing remediation efficiency
Plants	Phytodegradation	<ul style="list-style-type: none"> Degradation of PH by enzymatic activities
	Phytovolatilization	<ul style="list-style-type: none"> Conversion of PH to volatile forms and further release into atmosphere
Plants + Microorganisms	Rhizoremediation	<ul style="list-style-type: none"> Degradation of PH in rhizosphere by microorganisms Stimulating the population of pH-degrading microorganisms by plant rhizospheric effects

식물체 내에서 동화 및 분해될 수 있다[18–20]. 한편 rhizoremediation은 식물의 근권에 존재하는 다양한 미생물을 활용하여 오염물질의 처리 효율을 높이는 방식이다[1, 21].

Rhizoremediation은 유류 오염토양을 정화하기 위한 유망한 생물학적 방법이지만, 이 기술을 이용한 기존 연구들은 오염물인 유류 제거 효율에만 초점을 맞추어 기술 개발을 수행하고 있다. 그런데 최근에는 기후변화 대응 및 완화를 위해 에너지 분야뿐 아니라 환경정화기술 개발에 있어 온실가

스 배출을 최소화하는 기후변화 대응 기술에 대한 요구가 증대되고 있다. 온실가스 중 CH₄과 N₂O는 이산화탄소보다 지구 온난화 잠재력(global warming potential)이 각각 28배 및 310배 높은 대표적인 non-CO₂ 온실가스(GHGs)이다[22]. 따라서 토양정화기술 개발에 있어서 오염물 제거효율 뿐 아니라, non-CO₂ GHGs 배출을 최소화할 수 있는 기후변화 대응 rhizoremediation 기술 개발이 필요하다.

기후변화 대응 rhizoremediation 기술에서, 오염정화효율과 non-CO₂ 온실가스 배출량에 영향을 미치는 주요인자는 오염물질 특성 및 토양의 물리화학적 특성 뿐 아니라, 식물-미생물 상호작용, 미생물 활성, 그리고 첨가제 및 강화제 첨가 여부로 구분할 수 있다(Fig. 2). 이러한 주요인자에 대한 다음 절에서 자세히 고찰하고자 한다.

Rhizoremediation에 이용되는 식물 종류 및 특성

Rhizoremediation은 식물과 근권미생물간의 시너지 효과를 이용하는 기술이므로, 식물-근권미생물 조합이 매우 중요하며, 식물과 근권미생물은 상호간에 긴밀하게 영향을 미치고 받는데, 식물이 근권미생물에 미치는 주요 영향을 Fig. 3에 도시하였다. 식물뿌리의 발달은 근권미생물에게 적절한 서식 환경을 제공하고, 토양층 내 기공을 생기게 하여 호기성 근권미생물에게 (공기)산소를 공급하여 생장을 활성화시킬 수 있다[23]. 또한, 발달된 기공을 통해 이산화탄소와 메탄 등과 같은 가스 확산을 촉진하여 이산화탄소를 탄소원으로 이용하는 질산화세균 등과 같은 독립영양세균이나, 메탄을 탄소원으로 이용하는 메탄산화세균의 생장을 활성화시킬

Fig. 2. Major parameters affecting remediation performance.

Fig. 3. Effect of plants on rhizobacteria in rhizoremediation.

수 있다[24].

식물 뿌리를 통해 배출되는 뿌리삼출물(root exudates)은 근권미생물의 탄소원 혹은 질소원 등으로 이용되거나, 근권 미생물 생장에 필요한 growth factor로 이용되기도 한다[25]. 뿌리삼출물은 토양의 불용성 무기물을 근권미생물에 이용 가능한 상태로 용해시키기도 한다. 뿌리삼출물은 근권미생물 군집의 종풍부도와 종균동도를 높여 종다양성을 증가시킬 수 있다[26]. 또한, 뿌리삼출물은 유류오염분해세균 뿐 아니라, 메탄산화세균 및 아산화질소 환원세균 등과 같이 non- CO_2 온실가스를 제거하는 세균 활성을 향상시킬 수 있다[27].

Rhizoremediation의 효율은 어떤 종의 식물과 미생물의 상승작용에 기반을 둘 것이냐에 따라 크게 좌우될 수 있으며, 따라서 적합한 식물의 선정이 필수적이다. 일반적으로 오염 물질에 대한 저항성이 높고, 광범위한 근계(root system)를 형성할 수 있는 식물이 rhizoremediation에 적합하다고 알려져 있다. 지금까지 다양한 초본식물, 콩과식물, 농작물, 관엽식물, 관목 및 나무들이 유류오염 처리를 위한 rhizoremediation 기술에 선정되어 연구되어 왔다(Fig. 4). 유류 오염 토양 정화에 활용된 식물 종류와 정화 효율을 Table 2에 정리하였다. Rhizoremediation 과정에서는 하나 또는 둘 이상의 식물을 복합적으로 사용할 수 있으며, 토양 조건에 따라 적절한 토양개량제(soil amendment)를 첨가하기도 한다. 12.4 mg/kg-soil의 polyaromatic hydrocarbon (PAH)로

Fig. 4. Characteristics of different types of plants used in rhizoremediation.

Table 2. Previous studies on plants used in the rhizoremediation of oil-contaminated soils (2011–2019).

Plant	Species	Initial concentration (mg-TPH kg-soil ⁻¹)	Amendment	Removal efficiency	Reference
Grasses	<i>Vetiveria zizanioides</i>	252,000	Wheat husk, microbial consortia and nutrients	72.0% TPH reduction in treated versus 33.4% in control	30
	<i>Cyperus brevifolius</i>	80,000	Nutrients	86.5% reduction after 360 days	31
	<i>Lolium multiflorum</i>	34,000	Biochar, compost and diesel degrading bacteria consortia	85% TPH removal observed in vegetated soil	32
	<i>Lolium multiflorum</i>	15,000	Inorganic nutrients plus endophytes	85% degradation of TPH in inoculated and higher levels of nutrients	33
	<i>Lolium multiflorum</i>	3000, 6000 & 15,000	Controlled release fertilizer (CRF)	85%, 66% and 73% degradation at 3,000, 6,000, and 15,000 mg/kg, respectively	34
	<i>Lolium perenne</i>	10,000	<i>Rhodococcus erythropolis</i> CD 106 strain	31.2% degradation of TPH in the planted, inoculated soil and 16.8% in the planted, non-inoculated soil	35
	<i>Festuca arundinacea</i> , <i>Lolium perenne</i>	phenanthrene 300, fluoranthene 200, benzopyrene 5	<i>Pseudomonas putida</i> UW4	PGPB significantly enhanced PAH dissipation in the planted soil	36
	<i>Brassia scoparia</i>	20,000–30,000	No amendments	31% reduction of TPH in vegetated soils	37
	<i>Schoenoplectus senegalensis</i> , <i>Fuirena umbellata</i> , <i>Cyperus tuberosus</i>	17,000	Rhizobacteria consortia	46.9% TPH reduction at 14 day	38
	<i>Melilotus albus</i>	7,500	AMF such as Glomus Zac-19	17.7% TPH degradation compared to control	39
	<i>Festuca arundinacea</i>	4,407	PGPR inoculum	more than 50% reduction of aliphatic hydrocarbons	40
Legumes	<i>Medicago sativa</i>	PAH 12.4	Organic fertilizer	11.6% removal compared to non-vegetated control	42
	<i>Medicago sativa</i> L., <i>Glycine max</i> , <i>Arachis hypogaea</i> , <i>Lablab purpureus</i> , <i>Phaseolus vulgaris</i> , <i>Cajanus cajan</i>	30,000	No amendments	93.7% removal of C ₂₁ -C ₃₀ components in <i>G. max</i> -planted soil	43
Agronomic crops	<i>Zea mays</i>	300,000	Inorganic fertilizer and bacterial consortia	59% higher degradation in combined treatment	44
	<i>Hordeum vulgare</i> , <i>Avena sativa</i>	40,000, 60,000, & 80,000	Poultry manure biochar	1.02 and 0.75 times higher TPH reduction(%) in barley and oat cultivated soil than unplanted soil	45
	<i>Triticum estivum</i>	PAH 78.2	Fungal strains (<i>Rhizophagus irregularis</i>)	13% TPH removal	46
	<i>Brassica napus</i> L.	6,000	Organic amendment produced from recycling of urban organic waste	85% TPH removal at harvest time	47
Flower crops	<i>Zinnia hybrida</i>	26,000	Basal fertilizer and perlite	Significant lowest TPH concentration after 60 days in the planted soil than in the unplanted soil	48
	<i>Gaillardia aristata</i> , <i>Echinacea purpurea</i>	10,000	No amendments	37.1% & 49.2% TPH reduction	49

오염된 토양에서부터 300,000 mg/kg-soil의 유류(total petroleum hydrocarbon, TPH)로 오염된 슬러지까지 다양한 오염 수준의 환경이 rhizoremediation의 대상으로 선정되었고, 제거효율은 연구에 따라 상이하게 나타났다.

초본식물(grasses)류는 rhizoremediation 과정에서 가장 많이 사용되는 식물로서, 유류로 오염된 토양에서도 광범위한 근계를 형성할 수 있다는 장점을 가진다. 넓은 표면적을 가지는 뿌리로부터 분비되는 뿌리삼출물은 토양에서 수용성 유기물, 영양물질 및 미생물 성장인자(growth factor)등으로 작용할 수 있다. 이로 인해 근권미생물의 활성이 높아져 오염물의 분해효율을 증가시킬 수 있다(Fig. 4). 또한 다른 식물에 비해 최초 파종 후 성장속도가 빠르고, 다양한 기후조건을 가지는 오염환경에서도 적용이 용이하다는 장점을 지닌다[28]. 2% (w/w)의 TPH로 오염된 토양에서 12종의 초본식물을 선정하여 뿌리 성장을 측정한 연구에서는 바랭이(*Digitaria ciliaris*), 우산잔디(*Cynodon dactylon*), 쥐보리(*Festuca perennis*)의 뿌리가 각각 1398 cm, 858 cm, 185 cm에 길이생장을 보였다고 보고된 바 있다[29]. 벼과식물인 비라나(*Vetiveria zizanioides*)와 미생물 컨소시움을 이용하여 고농도로 오염된 토양(252,000 mg/kg-soil)을 90일 동안 정화한 결과, 식물을 도입하지 않은 경우에는 유류 제거 효율이 33.4% 이었으나, 비라나 식재시 제거효율이 72.0%로 향상되었다[30]. 유류 오염 토양(80,000 mg/kg-soil)에 파대가리(*Cyperus brevifolius*)를 식재하여 360일동안 정화한 결과 86.5%의 유류 제거효율을 얻을 수 있었다[31]. Hussain 등[32]은 3.4% (w/w)의 고농도의 원유로 오염된 토양에 쥐보리(*Lolium multiflorum*)를 활용하여 rhizoremediation을 수행한 결과, 최종적으로 85%의 유류 제거효율을 얻을 수 있었다. 저농도부터 고농도 유류로 오염된 토양 정화에 쥐보리를 식재한 결과 66–85%의 유류를 제거할 수 있었다[33, 34]. 호밀풀(*Lolium perenne*)만을 식재한 오염 토양에서 유류 제거효율은 16.8%이었으나, 식물생장촉진 근권미생물(Plant growth promoting rhizobacteria, PGPR)과 호밀풀을 함께 적용하면 유류 제거효율이 31.2%로 향상되었다[35]. 또한, 큰김의털(*Festuca arundinaceae*)과 호밀풀을 도입한 연구에서는 PGPR을 토양개량제로 첨가하자 PAH 제거율이 유의하게 향상되었다[36]. 땀싸리(*Brassia scoparia*), 고랭이(*Schoenoplectus senegalensis*), 흰전동싸리(*Melilotus albus*) 및 톨페스큐(*Festuca arundinacea*)를 활용하여 유류오염 토양을 정화한 결과, 유류 제거효율은 각각 31%, 46.9%, 17.7% 및 50%이었다[37–40].

콩과 식물(Legumes)은 질소고정미생물과의 공생관계를 통해 대기 중의 질소를 고정시켜 질소원으로 활용할 수 있다는 특성을 지닌다. 따라서 특히 질소원이 부족한 토양환경에서 활용하기 적합한 종으로 알려져 있다(Fig. 4). 콩과식물은

초본류에 비해 성장속도가 느리다는 단점이 있지만, 일부 난분해성 유류오염물질에 대해서는 더 높은 제거효율을 보인다고 보고되었다[41]. Rhizoremediation에 활용되는 대표적인 콩과식물은 알팔파(*Medicago sativa* L.)로서 생장조건이 충족되는 경우 약 900 cm의 뿌리를 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다[42]. Fu 등[42]는 알팔파와 유기비료를 이용하여 12.4 mg-PAH kg-soil⁻¹로 오염된 토양을 정화하였으며, 식물이 없는 조건 대비 11.6% 높은 제거효율을 확인하였다. 최근 연구에서는 알팔파 뿐만 아니라 땅콩(*Arachis hypogea*), 편두(*Lablab purpureus*), 비둘기콩(*Cajanus cajan*)도 유류 오염 토양에 활용 가능한 후보 식물임이 보고되고 있다[43]. 특히 콩(*Glycine max*)의 경우 오염토양에서 성공적으로 성장하지 못했음에도 불구하고 C₂₁-C₃₀ 탄화수소화합물은 93.7%까지 제거할 수 있었다

농작물(agronomic crops)은 높은 바이오매스를 지니고 있고 일반적으로 중금속을 식물체 내에 높은 농도로 축적할 수 있는 hyperaccumulator로 알려져 있으나, 최근 농작물을 활용하여 토양의 유류오염을 제거하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다(Fig. 4). Shahzad 등[44]는 고농도의 유류로 오염된 슬러지를 처리함에 있어서 옥수수(*Zea mays*)가 고농도의 유류에 내성을 가지고 있으면 유류 제거 효율이 높음을 보고하였다. 무기비료와 PGPR consortium을 토양개량제로서 함께 첨가한 경우, TPH 제거효율은 옥수수만 있는 조건보다 59% 향상되었다. 옥수수 이외에 보리(*Hordeum vulgare*), 귀리(*Avena sativa*), 밀(*Triticum estivum*) 및 유채(*Brassica napus* L.) 등이 유류 오염 정화용 식물로 활용되고 있다[45–47].

관상식물(flower crops)은 생물학적 처리기법의 부가가치인 자연경관의 심미성을 극대화할 수 있는 장점을 가진다(Fig. 4). 페루 백일초(*Zinnia hybrida*)를 유류오염정화에 도입한 결과, 식재하지 않는 토양에 비해 유의하게 정화효율이 향상되었다[48]. Liu 등[49]는 천인국(*Gaillardia aristata*)과 자주루드베키아(*Echinacea purpurea*)를 비롯한 14종의 관엽식물의 TPH 오염정화능력을 관찰하였으며, 천인국과 자주루드베키아는 10,000 mg-TOP kg-soil⁻¹의 TPH로 오염된 토양에 대하여 각각 37.1%, 49.2%의 제거효율을 보였다. 관엽식물이 rhizoremediation 과정에서 오염 생태계에 미칠 수 있는 영향에 대한 정보는 다른 식물에 비해 부족하며, 이에 대한 추가적인 연구가 요구된다.

관목 및 나무(shrubs and trees)는 다른 식물종에 비해 생장에 오랜 시간이 요구되지만, 완전히 성장하였을 때 광범위하고 다양한 근권을 형성하며 종에 따라 500년 이상 생존이 가능한 다년생식물로서 보다 지속 가능한 처리로서의 가능성을 지닌다(Fig. 4). 초본류가 PAH 및 TPH 제거를 위해 이용된 반면, 나무는 주로 BTEX(Benzene, Toluene,

Ethylbenzene, Xylene)의 제거를 대상으로 연구가 이루어져 왔다. Rhizoremediation 과정에서 초본류와 나무의 차이를 비교한 연구에서는 탄화수소 제거효율 측면에서 두 식물이 거의 차이를 보이지 않았다고 보고하였다[50].

Rhizoremediation 에 이용되는 근권미생물 종류 및 특성

근권(rhizosphere)은 식물 활동에 영향을 받아 높은 미생물 활성을 보이는 토양의 특정 영역으로, 위치적으로는 식물 뿌리 반경 1-2 mm의 영역을 지칭한다[51]. 근권에 서식하는 세균 및 곰팡이를 근권미생물이라고 하는데, 특히 식물 생장을 촉진하는 근권세균을 PGPR이라고 한다[52]. 근권미생물은 식물에 미치는 영향을 Fig. 5에 도시하였다. 근권미생물에 체외로 배출하는 다양한 대사산물(indole acetic acid (IAA), gibberellins, cytokinins 등)은 식물 생장을 촉진하는 phytohormones으로 이용될 수 있다[53-55]. 또한, 근권미생물이 유기물(유류)를 분해해서 생산된 발효산물인 아세트산, 부틸산 등과 같은 유기산은 인산염과 같은 불용성 광물을 용해시켜 식물이 이용할 수 있는 형태로 전환시킬 수 있다[56, 57]. 식물은 고온, 가뭄 뿐 아니라 오염토양 등 극한 환

경에서 스트레스를 받으면 조속 숙성을 야기시키는 ethylene을 합성하게 된다. 그런데 근권미생물 중에는 ethylene의 전구물질인 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC)를 분해할 수 있는 ACC deaminase 활성을 가지고 미생물이 있다[58, 59]. Siderophore 생산하는 근권미생물은 저농도의 철을 식물이 이용 가능할 수 있는 수준의 농도로 축적할 수 있다[60, 61]. 항균제 생산 근권미생물은 식물 병원성 곰팡이의 생장을 저해하여 식물병원균으로부터 식물을 보호하기도 한다[62, 63]. 질소고정세균에 의해 생산된 질소화합물은 식물 생장에 필요한 질소원으로 이용될 수 있다[64]. 또한, 식물에 독성을 야기하는 오염물은 근권미생물에 의해 체외효소에 의해 무독화될 수 있다[52, 65]. 이와 같이 근권미생물의 다양한 기능에 의해 식물 생장이 촉진될 수 있으며, 이러한 근권미생물과 식물의 긴밀한 상호작용에 의해 유류 오염토양의 정화효율이 향상될 수 있다.

근권토양으로 순수 분리한 미생물을 포함하여 다양한 근권미생물과 식물을 이용하여 유류 오염 토양을 처리하고자 한 2011년 이후 연구 사례를 Table 3에 정리하였다. 디젤 오염 토양의 정화에 이용되는 근권세균은 식물종(*Axonopus affinis* (카펫그라스), *Scirpus triquetus* (세모고랭이), *Phragmites australis* (갈대) 등)에 차이가 있음에도 불구하고 주로 *Pseudomonas* spp.가 많이 사용되고 있다[66-68]. *Pseudomonas* spp. 근권세균을 첨가한 토양에서는 catalase와 dehydrogenase와 같이 토양 미생물 활성 등의 인자와 밀접한 연관을 가지는 토양효소활성이 증가하였다고 보고된 바 있다[66, 67]. 또한, *Pseudomonas* spp.의 ACC deaminase 활성 및 *Pseudomonas* spp.이 생산한 siderophore 및 IAA에 의해 식물 생장 촉진 되어, 궁극적으로 오염 정화효율이 향상되는 효과를 얻을 수 있었다[66, 68].

2년동안 유류에 오염된 염농도 높은 근권토양에서 분리한 *Pseudomonas aeruginosa*를 포함한 4종 근권세균 컨소시움은 원유 오염 토양 정화에 활용되었다[70]. He 등[71]은 근권세균인 *P. putida*를 2종의 식물(*Suaeda heteroptera* 및 *Nereis succinea*)을 함께 활용하였을 때 식물 사이의 시너지 효과에 의해 원유 오염 토양 정화 효율이 향상되었다고 보고하였다. 근권세균 *Bacillus safensis*를 원유 오염 토양에 적용하였을 때 이 균주를 사용 없이 식물(*Chloris virgata*)하지 않을 때 보다 원유 제거 효율이 25.7% 향상되었고, 식물의 생체량도 증가하였다[71].

Polyaromatic hydrocarbon (PAH) 오염 토양 정화에 활용된 근권미생물은 *Acinetobacter* sp. [72], *Bacillus* sp. SBER3 [73], *Klebsiella pneumoniae* AWD5 [74], *P. aeruginosa* PDB1 [74] 등과 같은 세균과 *Glomus mosseae* [72] 및 수지상 균근균[75] 등과 같은 곰팡이류도 활용되었다. *Bacillus* sp. SBER3, *K. pneumoniae* AWD5, 및 *P.*

Fig. 5. Effect of rhizobacteria on plants in rhizoremediation.

Table 3. Previous studies on rhizomicroorganisms used in the rhizoremediation of oil-contaminated soils (2011–2019).

Pollutant & level (mg-TPH kg-soil ⁻¹)	Rhizomicroorganisms	Plant partner	Main results / Role of PGPR	Reference
Diesel, 10,000	<i>Pseudomonas</i> sp. ITRH25, <i>Pantoea</i> sp. BTRH79, <i>Burkholderia</i> sp. PsJN, individually and in combination	<i>Axonopus affinis</i> (Carpet grass)	<ul style="list-style-type: none"> Increasing total numbers of culturable hydrocarbon-degrading bacteria, plant biomass production, hydrocarbon degradation and reducing genotoxicity PGPR: 1-amino-cyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) deaminase activity 	66
Diesel, 6,000 mg kg ⁻¹	<i>Pseudomonas</i> sp. J4AJ	<i>Scirpus triquetra</i>	<ul style="list-style-type: none"> Increasing diesel degradation rate by increasing catalase and dehydrogenase in the contaminated soil Enhancing plant growth by detoxification of diesel 	67
Diesel, 50,000 mg kg ⁻¹	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> L10	<i>Phragmites australis</i> (reed)	<ul style="list-style-type: none"> Efficiently degrading C10-C26 n-alkanes as well as PAHs (naphthalene, phenanthrene, and pyrene) Enhancing plant growth by siderophore, indole-3-acetic acid (IAA) release, ACC deaminase activity 	68
Crude oil, 20,000	Arbuscular mycorrhiza fungi	<i>Suaeda salsa</i> (seepweed)	<ul style="list-style-type: none"> Stimulating crude oil removal by adding N addition 	69
Crude oil, 10,000 or 30,000	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> consortium isolated from two aged oil-contaminated saline soils)	<i>Salicornia persica</i> (Salicornia) <i>Festuca arundinacea</i> (Tall fescue)	<ul style="list-style-type: none"> Boosting the degradation of TPH up to 5–17% Increasing dehydrogenase activity and the abundance of the bacteria (3.5–10 folds) Reducing soil phytotoxicity in a saline soil 	70
Crude oil, 1,000–4,000	<i>Pseudomonas putida</i>	<i>Suaeda heteroptera</i> Kitag. <i>Nereis succinea</i>	<ul style="list-style-type: none"> Promoting crude oil degradation in the combination of <i>S. heteroptera</i>, <i>N. succinea</i> and <i>P. putida</i> 	71
Crude oil, 10,462	<i>Bacillus safensis</i> ZY16	<i>Chloris virgata</i> Sw.	<ul style="list-style-type: none"> Elevating 25.7% of crude oil removal over phytoremediation without strain ZY16 Promoting plant biomass 	71
PAHs, (Pyr+Phe), 400	<i>Acinetobacter</i> sp. <i>Glomus mosseae</i> (mycorrhizae) individually and in combination	<i>Lolium multiflorum</i> (ryegrass)	<ul style="list-style-type: none"> Increasing soil peroxidase activities by the growth of ryegrass → Enhancing PAH degradation 	72
PAHs (anthracene), 10	<i>Bacillus</i> sp. SBER3	<i>Populus deltoids</i>	<ul style="list-style-type: none"> Producing IAA, ACC deaminase, and siderophore Having phosphate solubilization activity Inhibiting phytopathogenic fungi <i>Rhizoctonia solani</i>, <i>Macrophomina phaseolina</i>, <i>Fusarium oxysporum</i>, and <i>Fusarium solani</i> Enhancing plant growth 	73
PAHs (Pyr), 43	Arbuscular mycorrhizal fungi	<i>Medicago sativa</i> L. (alfalfa)	<ul style="list-style-type: none"> Improving PAH removal efficiency 	75
PAHs (Pyr), 100	<i>Klebsiella pneumoniae</i> AWD5, <i>Pseudomonas aeruginosa</i> PDB1	Rice	<ul style="list-style-type: none"> Degrading pyrene Producing IAA and ACC deaminase Having phosphate solubilization activity Releasing siderophore Increasing rice growth 	74
Aged TPH- contaminated soil at oilfield, 16,920	<i>Klebsiella</i> sp. D5A	Tall fescue	<ul style="list-style-type: none"> Enhancing TPH removal in saline-alkaline soil Promoting plant growth PGPR: ACC deaminase, IAA production 	76
Aged TPH- contaminated soil at oilfield, 4,407	<i>Klebsiella</i> sp. D5A <i>Pseudomonas</i> sp. SB	<i>Testuca arundinacea</i> L. (tall fescue)	<ul style="list-style-type: none"> Increasing TPH degradation rate, particular high molecular weight (C21–C34) aliphatic hydrocarbons and PAHs 	40
Aged TPH+Heavy metal contaminated soil, 3,800	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Medicago sativa</i> L. (alfalfa)	<ul style="list-style-type: none"> Enhancing TPH and heavy metal removal Promoting plant growth and alleviated plant stress 	77

aeruginosa PDB1는 식물 성장을 촉진하는 IAA, ACC deaminase siderophore 생산 활성을 가지고 있고, 식물이 이용할 수 있도록 불용성 인산염을 가용화할 수 있었다[73, 74]. 또한, *Bacillus* sp. SBER3는 식물병원균팡이에 대한 항생물질을 생산하여 식물병원균을 저해할 수 있었다[73].

Klebsiella sp. D5A, *Pseudomonas* sp. SB 및 *P. aeruginosa* 등을 이용하여 유류로 오염된 현장 토양을 대상으로 rhizoremediation 연구도 진행되었다[40, 76, 77]. *Klebsiella* sp. D5A는 염농도가 높고 알칼리성 토양 조건에서도 TPH를 분해할 수 있는 균주로 ACC deaminase 및 IAA 생산 활성을 보유하여 식물 성장을 향상시킬 수 있었다[76]. Hou 등[40]은 유류 오염 토양 정화과정에서 정화효율과 세균 군집 사이의 상관성을 분석한 결과, TPH 분해 효율에 영향을 미치는 인자는 TPH 분해세균과 biosurfactant 생산세균임을 밝혔다. 또한, Agnello 등[77]은 유류와 중금속으로 오염된 현장 오염 토양을 알팔파(*Medicago sativa*)와 *P. aeruginosa*를 이용하여 처리한 결과, *P. aeruginosa* 균주 적용에 의해 TPH와 중금속 제거 효율의 향상, 오염 환경하에서의 식물 스트레스 경감 및 식물 성장 향상 효과가 확인되었다.

Rhizoremediation 효율 향상을 위한 첨가제 및 강화제 종류 및 특성

적절한 토양 개량제의 도입은 전반적인 phytoremediation의 효율을 증진시킬 수 있다는 사실이 많은 선행연구에서 보고되고 있다[78]. 토양 개량제는 크게 유기 개량제와 무기 개

량제로 구분할 수 있다. 퇴비(compost), 농공폐기물(agro-industrial waste), biochar, 부식물질(humic substances) 및 하수오물을 재활용처리한 바이오 고형물(biosolids) 등의 물질이 유기 개량제에 포함되며, 석회(lime)나 zerovalent iron grid 등이 무기 개량제에 포함된다.

토양 개량제는 또한 환경에 구체적으로 개입하는 방식에 따라 환경인자 조절, 토양생물상 조절, 그리고 두 인자를 모두 조절하는 방식으로 분류할 수 있다(Fig. 6). 환경인자 조절 개량제는 토양의 비옥도, 수분함량 및 질소, 인, 칼륨 영양분과 같은 토양의 물리화학적 특성을 향상시키고, 이를 통해 식물과 미생물의 오염물질 분해 효율을 증진시킬 수 있다[34]. Inorganic fertilizer는 대표적인 환경인자조절 개량제로서 오염토양에 부족하기 쉬운 질소, 인, 칼륨을 보충하는 역할을 수행한다. 최근 연구에서는 영양분을 점차적으로 토양으로 방출하는 controlled-release fertilizer (CRF) 방식을 적용하여 유류오염토양에서의 식물성장장애 극복 및 TPH 제거효율 향상효과를 확인하였다[34].

또 다른 환경인자조절 개량제인 biochar는 농업, 축산업, 임산업 및 하수처리에서 발생한 다양한 바이오매스를 열분해(pyrolysis)하여 얻을 수 있는 숯의 일종이다. 표면적이 넓고, 공극률이 높으며, pH와 양이온치환능력(cation exchange capacity, CEC)가 높다는 특성을 가지고 있어 그 자체로도 흡착을 통해 오염물질을 제거할 수 있는 기능을 가진다[79]. 이와 같은 특성은 토양의 비옥도, 수분함량, 통기성 및 nutrient retention 등을 높일 수 있기 때문에 결과적으로 토양 미생물의 활성화에도 긍정적인 영향을 끼친다. 또한, biochar

Fig. 6. Characteristics of amendments for enhancing rhizoremediation performance.

의 표면적이 넓기 때문에 토양미생물이 서식할 수 있도록 적합한 환경을 제공해줄 수 있다는 특징도 지닌다[80]. 최근 연구를 통해 장기적으로 biochar를 첨가한 토양에서 식물생장 촉진미생물이 성공적으로 서식할 수 있음이 확인되었다[81].

토양생물상조절 개량제는 Rhizoremediation 과정에서 토양 내 오염물질은 식물 독성(phytotoxicity)을 유발하고, 오염물질에 저항성이 있다고 알려진 식물의 생장도 저해할 수 있다. 또한 오염된 토양의 미생물군집은 생물다양성과 바이오매스가 낮아 식물이 자라기에 적합한 환경을 조성하기 어렵다. 토양생물상조절 개량제는 이처럼 오염환경의 토착미생물(indigenous microorganisms)이 오염물질을 충분히 분해할 수 없다고 판단될 경우, 또는 낮은 농도로 오염된 토양의 오염물질 제거 속도를 높이고 싶을 경우에 첨가할 수 있다[82]. 유류오염처리를 위한 rhizoremediation 과정에 첨가되는 토양생물상조절 개량제로는 유류분해미생물과 식물생장 촉진미생물을 활용할 수 있다.

최근 연구에서는 79개 이상의 속에 해당하는 미생물들이 유류를 분해할 수 있다고 밝혀졌으며[83], 이들 중 식물생장 촉진능력도 함께 보유하고 있다고 알려진 *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus* 및 *Arthrobacter*와 같은 미생물을 첨가하는 방식이 rhizoremediation 연구에서 활발히 시도되고 있다. *Rhodococcus* sp.을 접종한 연구에서는 접종하지 않은 토양의 두배에 해당하는 TPH 제거효율(31.2%)을 보였으며, 식물의 생장도 향상되었다는 결과를 관찰하였다[35].

Rhizoremediation 과정에서 토양의 환경인자와 생물상은 밀접한 관계를 가지고 있으며, 따라서 두 인자를 함께 조절하는 것 또한 오염물질 분해효율을 높일 수 있는 방안이다. Organic fertilizer 및 퇴비는 많은 양의 미생물과 영양분을 동시에 포함하고 있으며, 따라서 토양의 비옥도를 높이고 식물의 생장을 촉진하며, 유류오염물질의 분해를 향상시키는 효과를 가져올 수 있다. 퇴비는 하수슬러지나 가축분뇨 등을 재활용하여 생산될 수 있기 때문에 경제적으로 유리하다는 장점을 가진다. 디젤로 오염된 토양을 유채(*Brassica napus* L.)로 처리한 최근 연구에서는 생활폐기물을 재활용한 유기비료를 첨가하였으며, 85%의 TPH 제거효율을 관찰하였다[47].

Rhizoremediation 과정에서의 non-CO₂ 온실가스 배출 특성

식생은 토성 및 가스 이동 경로에 영향을 미치거나 식생 잔재물과 뿌리삼출물 형태로 탄소원 제공 등에 의해 온실가스 배출에 영향에 미친다[23, 24, 84]. 식물은 광합성 산물의 상당량을 뿌리를 통해 뿌리삼출물로 주변 환경에 분비한다.

뿌리삼출물의 화학적 조성은 식물종뿐만 아니라 식물의 생장단계와 환경조건에 따라 차이가 있으나, 주요 성분은 당, 유기산 및 아미노산이다. 뿌리삼출물은 pH 조절, 토양미생물의 영양원으로 이용되거나, 독성물질을 무독화하기도 하고, 무기물과 영양물과 착화합물을 형성하기도 한다[25, 85–87]. 이러한 뿌리삼출물은 근권 토양에서 탄소와 질소화합물의 생지화학적 순환에 직간접적으로 영향을 미쳐 CH₄과 N₂O의 플럭스(flux)까지 영향을 미치게 되는 것으로 보고되고 있다[88–90]. 논에 질소 비료를 시비 여부에 따라 발생량을 비교한 결과, 질소 비료를 54–108 kg/ha 시비한 경우가 벼의 바이오매스가 10.1–17.3% 증가하였고, CH₄의 배출량은 12.7–22.9% 감소하였다[26]. CH₄ 배출량이 감소한 이유는 뿌리삼출물(주성분: malic acid, succinic acid, citric acid)에 의해 메탄산화세균의 양이 증가하고 활성이 향상되었기 때문이었다[26]. 한편, 열대 이탄 지역에서 야자수(*Raphia taedigera*)와 활엽상록수(*Campnosperma panamensis*)의 뿌리삼출물에 의해 CH₄의 배출량이 증가되었다[91].

옥수수 수확량을 높이기 위해 PGPR인 *Azospirillum lipoferum* CRT1을 토양에 접종했을 때, 토양의 C, N, P 등과 같은 영양분의 조건에 따라 N₂O 배출량이 증가하기도 하고 감소하기도 하였다[92]. 탈질반응에 탄소원이 상대적으로 큰 제한인자가 되는 토양 환경 조건에서는 옥수수로부터 배출되는 뿌리삼출물이 탈질세균과 N₂O 환원세균의 탄소원으로 이용되어 N₂O의 순생산량(net production)은 증가하였다[92]. 그러나, 탄소원이 상대적으로 작은 제한적인 조건에서는 N₂O의 순생산량은 감소하였다[92].

식물 생장과 토양미생물 활성을 촉진하기 위해 사용하는 비료와 같은 토양개량제에 의해 CH₄ 및 N₂O 배출량이 영향을 받는다[27]. 농경지에 벼짚과 요소를 비료로 첨가한 조건에 비해, biochar와 SRF (slow-release fertilizer)를 주입한 조건에서 곡물(벼)의 수확량도 증가하였고, 토양 내 메탄산화세균의 증가에 의해 CH₄ 발생량도 감소하였다[93]. 모닝글로리(*Ipomoea aquatic* Forssk.)를 식재한 토양에 분뇨 및 biochar를 첨가하였을 때, 이들 첨가제의 의해 질산화 및 탈질반응에 의한 N₂O 발생량이 감소하였고 N₂O가 질소로 환원되는 반응도 향상되었다[94].

일반적으로 근권세균의 군집의 다양성이 증가할수록 그 기능이 다양해지고, 외부교란(오염물 생성 및 농도 변화, 토양 pH, 중간대사산물 독성 등)에 대해 저항성과 탄력성이 증가하여 근권세균 군집의 stability가 증가하게 된다[95]. 따라서 오염물 제거효율을 높이고 동시에 non-CO₂ GHGs 배출량을 저감하기 위해서는, 근권세균 군집의 다양성을 높게 유지할 수 있는 조건을 도출하는 것이 필요하다. 오염물질인 유류는 탄소와 질소로 구성된 화합물로 이를 분해하는 근권세균은 PHs 및 중간분해산물을 탄소원으로 이용한다. 즉,

PHs로 오염된 토양은 탄소 과잉 환경이므로 분해효율 향상을 위해서는 질소와 인 등을 제공 가능한 첨가제 사용이 필요하다. C:N:P 비율과 같은 영양분 비율은 오염물질 제거 효율과 non-CO₂ GHGs 배출량에 직접적으로 영향을 미친다. 즉, 유류 분해 효율이 높음과 동시에 CH₄과 N₂O 배출량을 최소화되는 nutrient balance 조건이 있을 것으로 사료된다. 따라서, [근권세균-식물] 조합, [오염물질-첨가제] 영양물 균형 및 근권세균 군집 활성화와 기능의 영향에 관한 축적된 정보의 종합적인 분석을 통해, 근권세균의 군집 다양성을 높게 유지되면서 유류 분해 효율이 높음과 동시에 CH₄과 N₂O 배출량을 최소화할 수 있는 기후변화 대응 rhizoremediation 기술 개발이 가능할 것으로 기대된다.

결론

종래에는 오염물 제거효율에만 초점을 맞추어서 토양오염 정화 기술개발이 진행되어 왔으나, 전지구적 기후변화 문제 대응책으로 오염물 제거효율 향상과 동시에 온실가스 배출 저감을 달성할 수 있는 기후변화 대응 토양오염정화기술에 대한 수요는 향후 점점 증대 될 전망이다. 근권에서의 식물과 근권미생물의 상호작용에 대해서는 생명과학 및 농업학 분야에서는 비교적 활발한 연구를 통해 다양한 정보가 축적되어왔다. 근권미생물과 식물을 이용하여 오염토양을 정화하고자 하는 rhizoremediation과 phytoremediation 기술 혁신을 위해서는 오염토양이 정화되는 과정에서 이들의 상호작용에 대한 이해가 필요함에도 불구하고 관련 정보가 아직은 미비하다. 따라서, 향후 오염토양 정화에 관여하는 이들 식물과 미생물의 생리적 활성 특성 뿐 아니라 총유전체와 메타대사체 정보를 축적하기 위한 연구가 많이 진행될 필요가 있다. 이러한 지식정보는 rhizoremediation과 phytoremediation 기술 혁신에 매우 유용하게 활용될 수 있으며, 미생물-식물 혹은 미생물-미생물 사이의 생태학적 상호작용에 대한 관련 학문 분야의 발전에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

요약

유류 오염 토양을 환경친화적으로 정화하는 방법으로 식물과 근권미생물 사이의 생태적 상승작용(synergism)에 기반을 둔 rhizoremediation이 큰 주목을 받고 있다. 전지구적 문제인 기후변화에 대응하기 위해서는 오염 토양을 정화하는 과정에서 온실가스 배출량을 최소화할 수 있는 기후변화 대응 정화기술이 도입될 필요가 있다. 기후변화 대응 rhizoremediation 기술에서, 오염정화효율과 non-CO₂ 온실가스 배출량에 영향을 미치는 주요인자는 오염물질 특성 및 토양의 물리화학적 특성 뿐 아니라, 식물-미생물 상호작용,

미생물 활성, 그리고 첨가제 및 강화제 첨가 여부로 구분할 수 있다. 본 총설에서는 유류 오염토양을 정화하기 위한 rhizoremediation 기술 개발 동향을 정리하고, 기후변화 대응 rhizoremediation 기술 개발 방향에 대해 고찰하였다.

Acknowledgments

This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2019R1A2C2006701).

Conflict of Interest

The authors have no financial conflicts of interest to declare.

References

- Hussain I, Puschenreiter M, Gerhard S, Schöftner P, Yousaf S, Wang A, *et al.* 2018. Rhizoremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils: Improvement opportunities and field applications. *Environ. Exp. Bot.* **147**: 202-219.
- Varjani SJ. 2017. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresour. Technol.* **223**: 277-286.
- Ron EZ, Rosenberg E. 2014. Enhanced bioremediation of oil spills in the sea. *Curr. Opin. Biotechnol.* **27**: 191-194.
- Aisien FA, Chiadikobi JC, Aisien ET. 2009. Toxicity assessment of some crude oil contaminated soils in the Niger delta. *Adv. Mater. Res.* **62-64**: 451-455.
- Hentati O, Lachhab R, Ayadi M, Ksibi M. 2013. Toxicity assessment for petroleum-contaminated soil using terrestrial invertebrates and plant bioassays. *Environ. Monit. Assess.* **185**: 2989-2998.
- Ramadas K, Megharaj M, Venkateswarlu K, Naidu R. 2015. Ecological implications of motor oil pollution: earthworm survival and soil health. *Soil Biol. Biochem.* **85**: 72-81.
- Fatima K, Imran A, Naveed M, Afzal M. 2017. Plant-bacteria synergism: An innovative approach for the remediation of crude oil-contaminated soils. *Soil Environ.* **36**: 93-113.
- Salanitro JP. 2001. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil. *Adv. Agron.* **72**: 53-105.
- Huang H, Tang J, Niu Z, Giesy JP. 2019. Interactions between electrokinetics and rhizoremediation on the remediation of crude oil-contaminated soil. *Chemosphere* **229**: 418-425.
- Pant R, Pandey P, Kotoky R. 2016. Rhizosphere mediated biodegradation of 1,4-dichlorobenzene by plant growth promoting rhizobacteria of *Jatropha curcas*. *Ecol. Eng.* **94**: 50-56.
- Logeshwaran P, Megharaj M, Chadalavada S, Bowman M, Naidu R. 2018. Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environ. Technol. Innov.* **10**: 175-193.

12. Liu PWG, Chang TC, Whang LM, Kao CH, Pan PT, Cheng SS. 2011. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: effects of strategies and microbial community shift. *Int. Biodeterior. Biodegr.* **65**: 1119-1127.
13. Cai B, Ma J, Yan G, Dai X, Li M, Guo S. 2016. Comparison of phytoremediation, bioaugmentation and natural attenuation for remediating saline soil contaminated by heavy crude. *Biochem. Eng. J.* **112**: 170-177.
14. Nwinyi OC, Olawore YA. 2017. Biostimulation of spent engine oil contaminated soil using *Ananas comosus* and *Solanum tuberosum* peels. *Environ. Technol. Innov.* **8**: 373-388.
15. Österreicher-Cunha P, Vargas EA, Guimarães JRD, Campos TMP, Nunes CMF, Costa A, et al. 2004. Evaluation of bioventing on a gasoline-ethanol contaminated undisturbed residual soil. *J. Hazard. Mater.* **110**: 63-76.
16. Kao CM, Chen CY, Chen SC, Chien HY, Chen YL. 2008. Application of in situ biosparging to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation. *Chemosphere* **70**: 1492-1499.
17. Ramadass K, Megharaj M, Venkateswarlu K, Naidu R. 2018. Bioavailability of weathered hydrocarbons in engine oil-contaminated soil: Impact of bioaugmentation mediated by *Pseudomonas* spp. on bioremediation. *Sci. Total Environ.* **636**: 968-974.
18. Wang B, Xie HL, Ren HY, Li X, Chen L, Wu BC. 2019. Application of AHP, TOPSIS, and TFNs to plant selection for phytoremediation of petroleum-contaminated soils in shale gas and oil fields. *J. Clean. Prod.* **233**: 13-22.
19. Agamuthu P, Abioye OP, Aziz AA. 2010. Phytoremediation of soil contaminated with used lubricating oil using *Jatropha curcas*. *J. Hazard. Mater.* **179**: 891-894.
20. Limmer M, Burken J. 2016. Phytovolatilization of organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **50**: 6632-6643.
21. Barrutia O, Garbisu C, Epelde L, Sampedro MC, Goicolea MA, Becerril JM. 2011. Plant tolerance to diesel minimizes its impact on soil microbial characteristics during rhizoremediation of diesel-contaminated soils. *Sci. Total Environ.* **409**: 4087-4093.
22. IPCC. 2013. In: Stocker, TF, Qin D, Plattner GK, Tignor M, Allen SK, Boschung J, Nauels, A, Xia Y, Bex V, Midgley PM. (Eds.), Climate change 2013: The physical science basis. Contribution of working Group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, Cambridge, UK & New York, NY, USA.
23. Wright EL, Black CR, Turner B, Sjögersten S. 2013. Environmental controls of temporal and spatial variability in CO₂ and CH₄ fluxes in a neotropical peatland. *Glob. Change Biol.* **19**: 3775-3789.
24. Hoyos-Santillan J, Lomax BH, Large D, Turner BL, Boom A, Lopez OR, et al. 2016. Quality not quantity: organic matter composition controls of CO₂ and CH₄ fluxes in neotropical peat profiles. *Soil Biol. Biochem.* **103**: 86-96.
25. Yan F, Schubert S, Mengel K. 1996. Soil pH increase due to biological decarboxylation of organic anions. *Soil Biol. Biochem.* **28**: 617-624.
26. Chen Y, Li S, Zhang Y, Li T, Ge H, Xia S, et al. 2019. Rice root morphological and physiological traits interaction with rhizosphere soil and its effect on methane emissions in paddy fields. *Soil Biol. Biochem.* **129**: 191-200.
27. Wang W, Neogi S, Lai DYF, Zeng C, Wang C, Zeng D. 2017. Effects of industrial and agricultural waste amendment on soil greenhouse gas production in a paddy field in Southeastern China. *Atmos. Environ.* **164**: 239-249.
28. Martin BC, George SJ, Price CA, Ryan MH, Tibbett M. 2014. The role of root exuded low molecular weight organic anions in facilitating petroleum hydrocarbon degradation: current knowledge and future directions. *Sci. Total Environ.* **472**: 642-653.
29. Kaimi E, Mukaidani T, Miyoshi S, Tamaki M. 2006. Ryegrass enhancement of biodegradation in diesel-contaminated soil. *Environ. Pollut.* **55**: 110-119.
30. Nanekar S, Dhote M, Kashyap S, Singh SK, Juwarkar AA. 2015. Microbe assisted phytoremediation of oil sludge and role of amendments: a mesocosm study. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**: 193-202.
31. Basumatary B, Bordoloi S, Sarma HP. 2012. Crude oil-contaminated soil phytoremediation by using *Cyperus brevifolius* (Rottb.) Hassk. *Water Air Soil Pollut.* **223**: 3373-3383.
32. Hussain F, Hussain I, Khan AHA, Muhammad YS, Iqbal M, Soja G, et al. 2018. Combined application of biochar, compost, and bacterial consortia with Italian ryegrass enhanced phytoremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Environ. Exp. Bot.* **153**: 80-88.
33. Arslan M, Afzal M, Amin I, Iqbal S, Khan QM. 2014. Nutrients can enhance the abundance and expression of alkane hydroxylase CYP153 gene in the rhizosphere of ryegrass planted in hydrocarbon-polluted soil. *PLoS One* **9**: e111208.
34. Cartmill AD, Cartmill DL, Alarcón A. 2014. Controlled release fertilizer increased phytoremediation of petroleum-contaminated sandy soil. *Int. J. Phytoremediat.* **16**: 285-301.
35. Płociniczak T, Fic E, Pacwa-Płociniczak M, Pawlik M, Piotrowska-Seget Z. 2017. Improvement of phytoremediation of an aged petroleum hydrocarbon-contaminated soil by *Rhodococcus erythropolis* CD 106 strain. *Int. J. Phytoremediat.* **19**: 614-620.
36. Afegbua SL, Batty LC. 2019. Effect of plant growth promoting bacterium; *Pseudomonas putida* UW4 inoculation on phytoremediation efficacy of monoculture and mixed culture of selected plant species for PAH and lead spiked soils. *Int. J. Phytoremediat.* **21**: 200-208.
37. Moubasher HA, Hegazy AK, Mohamed NH, Moustafa YM, Kabiell HF, Hamad AA. 2015. Phytoremediation of soils polluted with crude petroleum oil using *Bassia scoparia* and its associated rhizosphere microorganisms. *Int. Biodeterior. Biodegr.* **98**: 113-120.
38. Emmanuel O, Enobong E, Gideon, A. 2018. Laboratory-scale bioremediation of crude oil polluted soil using a consortia of rhizobacteria obtained from plants in Gokana-Ogoni, Rivers

- state. *J. Advan. Microbiol.* **9**: 2456-7116.
39. Hernández-Ortega HA, Alarcón A, Ferrera-Cerrato R, Zavaleta-Mancera HA, López-Delgado HA, Mendoza-López MR. 2012. Arbuscular mycorrhizal fungi on growth, nutrient status, and total antioxidant activity of *Melilotus albus* during phytoremediation of a diesel-contaminated substrate. *J. Environ. Econom. Manage.* **95**: S319-S324.
 40. Hou J, Liu W, Wang B, Wang Q, Luo Y, Franks AE. 2015. PGPR enhanced phytoremediation of petroleum contaminated soil and rhizosphere microbial community response. *Chemosphere* **138**: 592-598.
 41. Hall J, Soole K, Bentham R. 2011. Hydrocarbon phytoremediation in the family *Fabacea* —a review. *Int. J. Phytoremediat.* **13**: 317-332.
 42. Fu D, Teng Y, Luo Y, Tu C, Li S, Li Z, et al. 2012. Effects of alfalfa and organic fertilizer on benzo[a]pyrene dissipation in an aged contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**: 1605-1611.
 43. Riskuwa-Shehu ML, Ijah UJJ, Manga SB, Bilbis LS. 2017. Evaluation of the use of legumes for biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **14**: 2205-2214.
 44. Shahzad A, Saddiqui S, Bano A. 2016. The response of maize (*Zea mays* L.) plant assisted with bacterial consortium and fertilizer under oily sludge. *Int. J. Phytoremediat.* **18**: 521-526.
 45. Barati M, Bakhtiari F, Mowla D, Safarzadeh S. 2017. Total petroleum hydrocarbon degradation in contaminated soil as affected by plants growth and biochar. *Environ. Earth Sci.* **76**: 688.
 46. Ingrid L, Lounès-Hadj Sahraoui A, Frédéric L, Yolande D, Joël F. 2016. Arbuscular mycorrhizal wheat inoculation promotes alkane and polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation: microcosm experiment on aged-contaminated soil. *Environ. Pollut.* **213**: 549-560.
 47. Lacalle RG, Gómez-Sagasti MT, Artetxe U, Garbisu C, Becerril JM. 2018. *Brassica napus* has a key role in the recovery of the health of soils contaminated with metals and diesel by rhizoremediation. *Sci. Total Environ.* **618**: 347-356.
 48. Kai T, Ikeura H, Ozawa S, Tamaki M. 2018. Effects of basal fertilizer and perlite amendment on growth of zinnia and its remediation capacity in oil-contaminated soils. *Int. J. Phytoremediation* **20**: 1236-1242.
 49. Liu R, Jadeja RN, Zhou Q, Liu Z. 2012. Treatment and remediation of petroleum-Contaminated soils using selective ornamental plants. *Environ. Eng. Sci.* **29**: 494-501.
 50. Cook RL, Hesterberg D. 2013. Comparison of trees and grasses for rhizoremediation of petroleum hydrocarbons. *Int. J. Phytoremediat.* **15**: 844-860.
 51. Brink SC. 2016. Unlocking the secrets of the rhizosphere. *Trends Plant Sci.* **21**: 169-170.
 52. Mhatrea PH, Karthikb C, Kadirvelu K, Divya KL, Venkatasalam EP, Srinivasan S, et al. 2019. Plant growth promoting rhizobacteria (PGPR): A potential alternative tool for nematodes biocontrol. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **17**: 119-128.
 53. Gopalakrishnan S, Sathya A, Vijayabharathi R, Varshney RK, Gowda CLL, Krishnamurthy L. 2015. Plant growth promoting rhizobia: challenges and opportunities. *3Biotech* **5**: 355-377.
 54. Çakmakçı R, Dönmez F, Aydm A, Şahin F. 2006. Growth promotion of plants by plant growth-promoting rhizobacteria under greenhouse and two different field soil conditions. *Soil Biol. Biochem.* **38**: 1482-1487.
 55. Siddiqui ZA, Mahmood I. 2001. Effects of rhizobacteria and root symbionts on the reproduction of *Meloidogyne javanica* and growth of chickpea. *Bioresour. Technol.* **79**: 41-45.
 56. Zaidi A, Khan MS, Ahemad M, Oves M. 2009. Plant growth promotion by phosphate solubilizing bacteria. *Acta Microbiol. Immunol. Hung.* **56**: 263-284.
 57. Sharma SB, Sayyed RZ, Trivedi MH, Gobi TA. 2013. Phosphate solubilizing microbes: sustainable approach for managing phosphorus deficiency in agricultural soils. *Springer Plus* **2**: 587.
 58. Hall JA, Peirson D, Ghosh S, Glick BR. 1996. Root elongation in various agronomic crops by the plant growth promoting rhizobacterium *Pseudomonas putida* GR12-2. *Isr. J. Plant Sci.* **44**: 37-42.
 59. Safronova VI, Stepanok VV, Engqvist GL, Alekseyev YV, Belimov AA. 2006. Root-associated bacteria containing 1-aminocyclopropane-1-carboxylate deaminase improve growth and nutrient uptake by pea genotypes cultivated in cadmium supplemented soil. *Biol. Fertil. Soils* **42**: 267-272.
 60. Sujatha N, Ammani K. 2013. Siderophore production by the isolates of fluorescent pseudomonads. *Int. J. Curr. Res. Rev.* **5**: 1-7.
 61. Guan LL, Kanoh K, Kamino K. 2001. Effect of exogenous siderophores on iron uptake activity of marine bacteria under iron limited conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**: 1710-1717.
 62. Guo JH, Qi HY, Guo YH, Ge HL, Gong LY, Zhang LX. 2004. Biocontrol of tomato wilt by plant growth-promoting rhizobacteria. *Biol. Control* **29**: 66-72.
 63. Raj SN, Deepak SA, Basavaraju P, Shetty HS, Reddy MS, Kloepper JW. 2003. Comparative performance of formulations of plant growth promoting rhizobacteria in growth promotion and suppression of downy mildew in pearl millet. *Crop Prot.* **22**: 579-588.
 64. Gopalakrishnan S, Srinivas V, Samineni S. 2017. Nitrogen fixation, plant growth and yield enhancements by diazotrophic growth-promoting bacteria in two cultivars of chickpea (*Cicer arietinum* L.). *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **11**: 116-123.
 65. Insunza V, Alstrom S, Eriksson KB. 2002. Root bacteria from nematicidal plants and their biocontrol potential against trichodoriid nematodes in potato. *Plant Soil* **241**: 271-278.
 66. Tara N, Afzal M, Ansari TM, Tahseen R, Iqbal S, Khan QM. 2014. Combined use of alkane-degrading and plant growth-promoting bacteria enhanced phytoremediation of diesel contaminated soil. *Int. J. Phytoremediation* **16**: 1268-1277.
 67. Zhang X, Chen L, Liu X, Wang C, Chen X, Xu G, et al. 2014. Synergic degradation of diesel by *Scirpus triquetra* and its endophytic bacteria. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**: 8198-8205.
 68. Wu T, Xu J, Xie W, Yao Z, Yang H, Sun C, et al. 2018. *Pseudomonas aeruginosa* L10: A hydrocarbon-degrading, biosurfactant-producing, and plant-growth-promoting endophytic bacterium

- isolated from a reed (*Phragmites australis*). *Front. Microbiol.* **9**: 1087.
69. Gao Y, Guo S, Wang J, Li D, Wang H, Zeng D. 2014. Effects of different remediation treatments on crude oil contaminated saline soil. *Chemosphere* **117**: 486-493.
 70. Ebadi A, Sima NAK, Olamaee M, Hashemi M, Nasrabadi RG. 2018. Remediation of saline soils contaminated with crude oil using the halophyte *Salicornia persica* in conjunction with hydrocarbon-degrading bacteria. *J. Environ. Manage.* **219**: 260-268.
 71. He J, Fana X, Liu H, He X, Wang Q, Liu Y, et al. 2019. The study on *Suaeda heteroptera* Kitag, *Nereis succinea* and bacteria's joint bioremediation of oil-contaminated soil. *Microchem. J.* **147**: 872-878.
 72. Yu XZ, Wu SC, Wu FY, Wong MH. 2011. Enhanced dissipation of PAHs from soil using mycorrhizal ryegrass and PAH-degrading bacteria. *J. Hazard. Mater.* **186**: 1206-1217.
 73. Bisht S, Pandey P, Kaur G, Aggarwal H, Sood A, Sharma S, et al. 2014. Utilization of endophytic strain *Bacillus* sp. SBER3 for biodegradation of polyaromatic hydrocarbons (PAH) in soil model system. *Eur. J. Soil Biol.* **60**: 67-76.
 74. Singha LP, Sinha N, Pandey P. 2018. Rhizoremediation prospects of polyaromatic hydrocarbon degrading rhizobacteria, that facilitate glutathione and glutathione-S-transferase mediated stress response, and enhance growth of rice plants in pyrene contaminated soil. *Ecotox. Environ. Safe.* **164**: 579-588.
 75. Gao Y, Zong J, Que H, Zhou Z, Xiao M, Chen S. 2017. Inoculation with arbuscular mycorrhizal fungi increases glomalin-related soil protein content and PAH removal in soils planted with *Medicago sativa* L. *Soil Biol. Biochem.* **115**: 148-151.
 76. Liu W, Hou J, Wang Q, Ding L, Luo Y. 2014. Isolation and characterization of plant growth-promoting rhizobacteria and their effects on phytoremediation of petroleum-contaminated saline-alkali soil. *Chemosphere* **117**: 303-308.
 77. Agnello AC, Bagard M, van Hullebusch ED, Esposito G, Huguenot D. 2016. Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons co-contaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation. *Sci. Total Environ.* **563-564**: 693-703.
 78. Godheja J, Shekhar SK, Modi DR. 2017. Bacterial Rhizoremediation of Petroleum Hydrocarbons (PHC). In *Plant-microbe interactions in agro-ecological perspectives*. pp. 495-519. Springer, Singapore.
 79. Wiszniewska A, Hanus-Fajerska E, Muszynska E, Ciarkowska K. 2016. Natural organic amendments for improved phytoremediation of polluted soils: a review of recent progress. *Pedosphere* **26**: 1-12.
 80. Ameloot N, Graber ER, Verheijen FG, De Neve S. 2013. Interactions between biochar stability and soil organisms: review and research needs. *Eur. J. Soil Sci.* **64**: 379-390.
 81. Bertola M, Mattarozzi M, Sanangelantoni AM, Careri M, Visioli G. 2019. PGPB colonizing three-year biochar-amended soil: Towards biochar-mediated biofertilization. *J. Soil Sci. Plant Nut.* **19**: 841-850.
 82. Leahy JG, Colwell RR. 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **54**: 305-315.
 83. Tremblay J, Yergeau E, Fortin N, Cobanli S, Elias M, King TL, et al. 2017. Chemical dispersants enhance the activity of oil-and gas condensate-degrading marine bacteria. *ISME J.* **11**: 2793.
 84. Pangala SR, Moore S, Hornibrook ERC, Gauci V. 2013. Trees are major conduits for methane egress from tropical forested wetlands. *New Phytologist* **197**: 524-531.
 85. Broeckling CD, Broz AK, Bergelson J, Manter DK, Vivanco JM. 2008. Root exudates regulate soil fungal community composition and diversity. *Appl. Environ. Microbiol.* **74**: 738-744.
 86. Silva IR, Novais RF, Jham GN, Barros NF, Gebrim FO, Nunes FN, et al. 2004. Responses of eucalypt species to aluminum: the possible involvement of low molecular weight organic acids in the Al tolerance mechanism. *Tree Physiol.* **24**: 1267-1277.
 87. Strom L, Owen AG, Godbold DL, Jones DL. 2002. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biol. Biochem.* **34**: 703-710.
 88. Coskun D, Britto DT, Shi W, Kronzucker HJ. 2017. How plant root exudates shape the nitrogen cycle. *Trends Plant Sci.* **22**: 661-673.
 89. Kerdchoechuen O. 2005. Methane emission in four rice varieties as related to sugars and organic acids of roots and root exudates and biomass yield. *Agr. Ecosyst. Environ.* **108**: 155-163.
 90. Girkina NT, Turner BL, Ostle N, Craigona J, Sjögerstena S. 2018b. Composition and concentration of root exudate analogues regulate greenhouse gas fluxes from tropical peat. *Soil Biol. Biochem.* **127**: 280-285.
 91. Girkina NT, Turner BL, Ostle N, Craigona J, Sjögerstena S. 2018a. Root exudate analogues accelerate CO₂ and CH₄ production in tropical peat. *Soil Biol. Biochem.* **117**: 48-55.
 92. Florio A, Bréfort C, Gervais J, Bérard A, Le Roux X. 2019. The responses of NO₂⁻ and N₂O-reducing bacteria to maize inoculation by the PGPR *Azospirillum lipoferum* CRT1 depend on carbon availability and determine soil gross and net N₂O production. *Soil Biol. Biochem.* **136**: 107524.
 93. Kim J, Yoo G, Kim D, Ding W, Kang H. 2017. Combined application of biochar and slow-release fertilizer reduces methane emission but enhances rice yield by different mechanisms. *Appl. Soil Ecol.* **117-118**: 57-62.
 94. Duan P, Zhang Q, Zhang X, Xiong Z. 2019. Mechanisms of mitigating nitrous oxide emissions from vegetable soil varied with manure, biochar and nitrification inhibitors. *Agric. Forest Meteorol.* **278**: 107672.
 95. Lozupone CA, Stombaugh JI, Gordon JI, Jansson JK, Knight R. 2012. Diversity, stability and resilience of the human gut microbiota. *Nature* **489**: 220-230.