

Heme과 과산화수소를 이용한 Phenanthrene 오염토양 처리에 관한 연구

염 혜정·강 구영*·박 갑성*·임 남웅**

한국과학기술연구원 환경연구센터
*한국의외국어대학교 환경학과
**중앙대학교 건설대학원 환경공학과

Treatability Study of Phenanthrene Contaminated Soil using Heme and Hydrogen Peroxide

Hyejung Yeom · Guyoung Kang* · Kapsong Park* · Namwoong Lim**

Korea Institute Science & Technology
*Dept. of Environmental Science, Hankuk University od Foreign Studies
**Dept. of Environmental Engineering, Choogang University

요 약 문

고농도로 오염된 난분해성 유해오염물질은 토양계에 존재하고 있는 미생물에 대한 독성과 낮은 활성도로 인하여 복원기술 발전에 제한되어진다. 본 연구에서는 pH 4.8과 pH 7.7인 토양에 Phenanthrene을 인위적으로 오염시킨후 heme 촉매와 과산화수소를 이용하여 오염토양을 복원하는 기술에 대한 기초적 연구를 수행하였다. Heme과 과산화수소를 오염토양에 첨가한 뒤 30일 반응후 토양내 존재하고 있는 Phenanthrene 초기농도 약 400 mg/kg soil에 대한 분해율은 pH 4.8과 7.7 오염토양내 각각 50%와 67%이었다. Heme과 과산화수소를 이용한 오염토양의 복원기술은 중성 오염토양에서 약 3일후 67% 빠르게 분해되는 결과를 보여주고 있다.

주제어 : Phenanthrene 오염토양, Heme, 과산화수소

1. 서 론

급속한 산업발전과 더불어 발생하는 폐기물의 양도 증가하고 있으며 이중 산업폐기물은 대부분이 유해 폐기물로서 제대로 처리되지 않을 경우 수질, 토양등에 2차 환경 오염을 야기시킬 것으로 우려된다.¹⁾ 난분해 유해오염물질인 다핵 방향족 탄화수소 화합물 (Polynuclear aromatic hydrocarbons : PAHs)은 인체에 유입되면 각종 급만성 건강 장애를 야기시키며 대부분 발암성 또는 발암가능 물질들로 알려져 있다.²⁾ 하지만 PAHs가 고농도로 오염된 지역에서는 생물학적 독성과 지하수에 존재하고 있는 미생물의 낮은 활성도 특성 때문에 기술적 개발이 제한되고 있다.³⁾

본 연구는 석탄, 석유가 이용되는 고온공정의 폐수나 폐유에서 배출되는 난분해성 오염물질 중

PAHs의 하나인 phenanthrene이 오염된 pH 4.8과 7.7 토양에서 Heme 촉매와 H₂O₂ 산화제를 이용한 촉매분해 기작에 의한 처리능을 조사하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 토양 시료

토양시료는 용인군에 위치한 왕산에서 채취하여 풍건건조한후 2mm sieve로 균일하게 준비하였고, 토양특성은 Table 1과 같다.

Table 1. The Characteristics of Yongin Soil

¹⁾ Particle Size Distribution(%)	Sand	47.4
	Silt	36.7
	Clay	15.9
Texture(USDA)		Loam
²⁾ Bulk Density (Mg/m ³)		1.03
Moisture Retention(%)	-0.1bar	33.3
	-0.33bar	23.3
pH	1:5 in H ₂ O	4.8
EC(dS/m)		0.03
³⁾ Organic Carbon(%)		1.86
⁴⁾ CEC(cmol/kg)		12.4
Microorganism	Bacteria	2.6 × 10 ⁴ cfu/g
	Fungi	1.1 × 10 ⁴ cfu/g

1) Hydrometer method

2) 2 inch core에 시료 충전후 sand fraction 용 vibrator로 1분간 vibration후 측정

3) Walkley-Black method

4) 1N-NH₄OAc method

위 건조토양에 phenanthrene을 CH₂Cl₂에 용해후 혼합하여 건조 후 암실에서 오염토양을 보관하여 사용하였다. 대조군으로 사용한 오염토양은 건조토양을 121 C로 30분간 Autoclave 시간후 동일한 방법으로 phenanthrene을 혼합, 건조후 암실에서 보관하였다. 위에서 준비된 건조토양에 인위적으로 NaOH를 첨가하여 pH 7.7로 조절한 위 동일한 방법으로 phenanthrene을 오염 건조시켜 보관 사용하였다.

2.2 실험방법

40ml vial에 2g 건조된 오염토양을 넣고 300mM Heme 용액과 1500mM 과산화수소를 첨가 즉시 Teflon 막이 있는 뚜껑으로 막고 vortex 로 혼합한 뒤 3일에서 6일 간격으로 30일 동안 반응시킨 후 토양내 잔류된 phenanthrene을 추출 분석하였다. 모든 반응기내 토양수분 함량은 50%로 고정하였고 3일 간격으로 30일 동안 약 10분동안 산소를 공급하였다.

2.3 추출 및 분석

반응기내에서 반응된 시료는 반응시간 후 추출용매 Aceton을 약 25ml 첨가한 뒤 Ultra Sonicator(Ultra Sonicator XL 2010, HS-V Com, USA) 20% 출력으로 4분간 추출 후 50:50으로 혼합된 CH₂Cl₂와 n-hexane을 이용하여 4분간 3회 반복 추출하였다. 추출된 용매는 무수황산나트륨을 채운 chromatographic column으로 여과하여 용매속에 잔류하고 있는 수분과 불순물을 제거한 뒤 K-D 농축기로 80℃에서 완전 농축시켰다. K-D 농축기내 잔류 용매를 N-증발장치에서 질소가스를 이용하여 완전증발시킨 후 10ml acetonitrile로 재용해시킨후 20μl를 HPLC (영인과학, 한국)에 유입하여 254nm에서 분석하였다. HPLC에 사용된 칼럼은 PAH(Supelco Co., USA) 칼럼을 사용하였고 운반용매는 분당 1ml씩 acetonitrile과 3차 증류수를 75:25비로 사용하였다.⁴⁾

3. 결과 및 고찰

pH 4.8인 미생물이 존재하는 오염토양과 멸균된 오염토양, 그리고 pH 7.7인 미생물이 존재하는 오염토양내 잔류하고 있는 phenanthrene의 농도변화가 Fig. 1부터 3까지 제시되어 있다.

pH 4.8인 미생물이 존재하는 오염토양과 멸균된 오염토양에 Heme과 과산화수소를 30일동안 반응시킨 뒤 토양내 잔류하고 있는 phenanthrene의 농도는 각각 186mg/kg soil과 239.6mg/kg soil이 검출되었다.(Fig.1, Fig.2) 이때 pH 4.8인 미생물이 존재하는 오염토양과 멸균된 오염토양에서 초기 검출된 phenanthrene 농도는 각각 375mg/kg soil 과 398mg/kg soil로 Heme과 과산화수소 첨가후 30일 반응후 phenanthrene 의 분해율은 각각 50%와 40% 이었다. Heme 촉매와 과산화수소 투입 시 토양 미생물의 유무에 따른 분해도의 차이는 약 10%로서 그리 크지 않았다. 반면 오염토양내 phenanthrene의 분해능을 검증하기 위한 대조구 실험으로 Heme만 첨가한 시료, 과산화수소만 첨가한 시료 및 증류수로 토양 수분을 50%로 유지한 토양시료내 phenanthrene의 농도는 약 0%에서 20% 정도로 분해되고 있음을 보여 주고 있다.

Fig. 3은 인위적으로 토양의 pH를 7.7로 조정한 뒤 Heme과 과산화수소를 첨가하여 phenanthrene 의 분해능을 보여주고 있다. 초기 3일후 약 130 mg/kg soil의 phenanthrene이 토양내 잔류하고 있고 30일 동안 비슷한 농도가 잔류되어 초기 phenanthrene 농도에 대하여 약 67%가 분해되었다. 이 결과에서 보면 Heme과 과산화수소에 의한 phenanthrene 의 분해는 매우 빠르게 진행되었고, 3일 이후에 분해가 거의 일어나지 않는 이유는 heme 촉매반응에 있어서 과산화수소가 제한되었기 때문이다. Fig. 1과 Fig. 3에서 heme 과 과산화수소 첨가후 30일 반응후 phenanthrene의 분해능은 pH 4.8과 7.7인 오염토양에 대하여 각각 50%와 67%로 분해되었다. Heme 촉매와 과산화수소에 의한 phenanthrene 분해가 pH 4.8보다 중성에 가까운 오염토양에서 높은 분해효율을 보여주고 있는데 이는 heme 용액이 중성에서 보다 안정되어 있음을 보여준다.⁵⁾

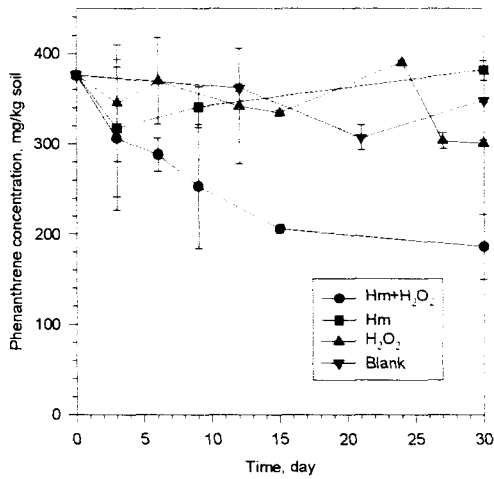


Fig. 1. Phenanthrene disappearance vs. Time (pH 4.8, Non autoclave soil)

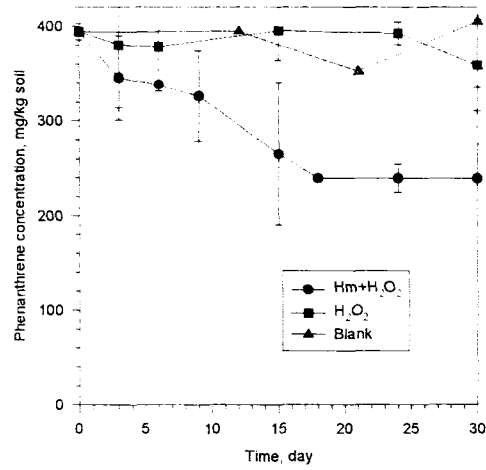


Fig. 2. Phenanthrene disappearance vs. Time (pH 4.8, Autoclave soil)

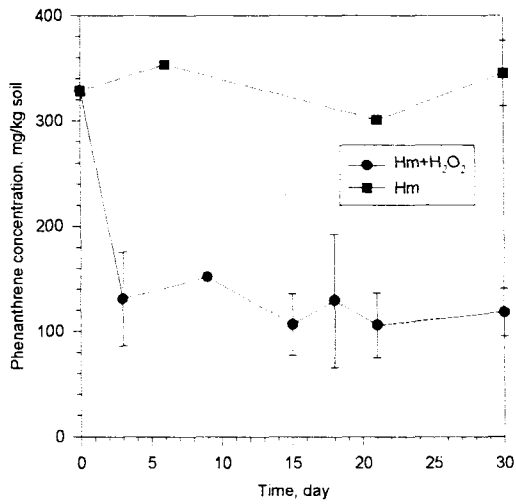


Fig. 3. Phenanthrene disappearance vs. Time (pH 7.7, Non autoclave soil)

4. 결 론

Heme 촉매와 과산화수소를 각각 pH 4.8과 7.7인 오염토양에 첨가하여 PAHs 오염물질중 하나인 phenanthrene의 분해능을 연구한 결과는 아래와 같다.

1. pH 4.8인 오염토양내 미생물 존재 유무에 관계없이 Heme과 과산화수소에 의해 phenanthrene 이 30일 반응 후 약 40-50%가 분해되었다.

2. Phenanthrene 오염토양내 Heme 촉매 및 과산화수소 단독 투여시 phenanthrene은 거의 분해가 일어나지 않았다.
3. pH 7.7인 토양내 heme과 과산화수소 첨가로 인한 phenanthrene 분해율은 67%인 반면 pH 4.8인 토양내에서는 약 50% 분해되었다. 이는 heme 용액이 산성보다 중성에서 안정한 상태로 촉매반응이 매추 빠르게 진행되고 있음을 보여주고 있다.

참고문헌

1. 환경백서, 환경부, 1996
2. 화학적 산화처리에 의한 안트라센, 파이렌의 생물학적 분해도 비교, 유진경, 서울대, 1993
3. 촉매(Biocatalyst)를 이용한 난분해성 유해물질이 오염된 폐기물 처리, 산학협동재단 학술연구 최종보고서, 한국외국어 대학교, 1994
4. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Spiked Soil, M.P.Coover et al., J.of Association Official Analytical Chemists, Vol.70, No.6, 1987
5. Phetachlorophenol(PCP) Degradation Using Heme and Hydrogen Peroxide, D.K.Stevens et al., Chemical Oxidation Technology for the Nineties Third International Symposium, 1993