

PAHs의 용해도와 생분해에 미치는 비이온계 계면활성제의 영향 The Effect of Nonionic Surfactants on the Solubility and Biodegradation of PAHs in Soil Slurry

박종섭 · 김인수
광주과학기술원 환경공학과

ABSTRACT

The effects of surfactants affecting polycyclic Aromatic Hydrocarbon(PAHs) solubility and biodegradation in soil slurry were investigated. The critical micelle concentration(CMC) values of surfactants used in this study were 12.7mg/L(Brij 30), 13.4mg/L(Tween 80), 13.6mg/L(Triton X-100). The solubility of PAH increased as the Hydrophile-Lipophile Balance(HLB) value of surfactant decrease. At surfactant biodegradation and toxicity experiment using respirometer, Brij 30 did not show any toxic effect and substrate inhibition upon the level of 1.5g/L. Also, biodegradation of Brij 30 gave no reduction on the phenanthrene biodegradation rate. When the desorption rate of phenanthrene between sand and clay is compared, lower percentage of phenanthrene was desorbed at clay because of the larger surface area and higher organic content of clay. At the biodegradation experiments of phenanthrene in soil slurry phase, more than 90% of initial phenanthrene adsorbed onto both sand and clay were biodegraded by phenanthrene-acclimated cultures.

key word : surfactant, solubility, toxicity, desorption, biodegradation

I. 서론

유기화합물로 인한 오염이나 유류저장소의 유출로 인해 토양에 오염되는 PAHs는 인간과 다른 생물에게 암을 유발시키는 등 강한 독성을 갖는 물질로 알려져 있다. PAHs로 오염된 토양의 정화기술에는 물리적, 화학적, 생물학적 처리 방법이 있으나 경제성, 환경친화성 등의 이유로 생물학적 처리 방법이 가장 많이 이용되고 있다. 그러나, 토양에 오염된 PAHs는 낮은 용해도와 강한 흡착력 때문에 단순히 산소전달효과를 높이는 생물학적 처리방법으로는 그 처리가 쉽지 않다. 여러 가지 세척제 중 계면활성제는 PAHs의 용해도를 높여 미생물의 접근을 용이하게 하고 생분해를 촉진시키는 역할을 한다고 알려져 있다. 하지만, 농도에 따라 계면활성제의 생분해의 영향에 있어서 저해와 촉진의 상반된 결과가 발표되고 있고 토양

슬러리상에서의 PAHs의 분해에 미치는 계면활성제의 영향에 대해서는 깊이있는 연구가 이루어지지 않아 지속적인 연구가 요구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 PAHs의 분해 미생물에 미치는 계면활성제의 독성 및 생분해도 특성을 조사하였고, 또 토양 슬러리상에서의 계면활성제가 PAHs의 탈착과 생분해에 미치는 영향에 대해서 알아보았다.

II. 재료 및 방법

본 실험에서 사용된 비이온계 계면활성제는 Brij 30, Tween 80, Triton X-100로 모두 polyoxyethylen계 계면활성제이다. 각 계면활성제의 특성은 Table 1에 나타나 있다, Table에 나타난 CMC값은 surface tensiometer를 이용해서 표면장력을 측정함으로써 구했다. 또한, HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)값은 %weight of EO(-OCH₂CH₂-)/5에 의해서 계산하였다.

Table 1. Properties of Nonionic Surfactants used in this study

Surfactant	Molecular Weight	CMC	HLB
Brij 30	363	$3.50 \times 10^{-3} \text{M}$ (12.7mg/L)	9.7
Tween 80	1309	$2.50 \times 10^{-3} \text{M}$ (30.1mg/L)	13.4
Triton X-100	625	$1.85 \times 10^{-4} \text{M}$ (115.6mg/L)	13.6

위의 계면활성제를 이용한 수용액상에서의 PAHs 용해도 실험에서 각 계면활성제는 농도가 증가함에 따라 PAHs의 용해도를 직선관계로 증가됨을 보였다. 또한, HLB값이 낮은 계면활성제일수록 더 높은 PAHs의 용해도를 갖는 것으로 나타났다.

계면활성제의 생분해와 독성실험은 respirometer(Challenge Environment Sys., Aer-200, USA)를 이용하였는데 각 serum bottle에 다른 농도의 계면활성제와 phenanthrene에 순화된 미생물, 그리고 MNB(Mineral/Nutrient/Buffer)용액을 넣고 시간에 따른 산소요구량을 측정·비교하였다.

이번 실험에서 사용한 토양은 각각 sand(0.3% 유기물함량)와 clay(0.9%의 유기물함량)로만 이루어진 토양을 구입하여 실험하였다. 먼저 phenanthrene을 CH₂Cl₂에 녹인 다음 토양에 붓고 실험전에 CH₂Cl₂를 휘발시키는 방법으로 phenanthrene을 흡착시켰다. 토양에 흡착된 phenanthrene의 desorption 실험은 phenanthrene이 흡착된 멸균된 토양에 각 농도의 계면활성제를 넣고(soil:solution=1:10) 일정한 시간 간격에 따라 시료를 채취한 다음 원심분리와 여과를 시키고 HPLC를 이용하여 phenanthrene의 농도를 측정하였다.

슬러리상에서의 계면활성제를 이용한 phenanthrene분해 실험은 phenanthrene이 흡착된 토양과 phenanthrene에 순화된 미생물 그리고 1g/L의 Brij 30을 넣은 다음 일정한 시간 간격으로 액체상과 고체상의 시료를 채취하여 액체상은 원심분리와 여과를 통해, 고체상은 EPA method #3550으로 추출하여 시료를 정제한 후 HPLC를 통해 phenanthrene의 농도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

여러 가지 농도에 따른 계면활성제 Brij 30의 oxygen uptake양은 Figure 1에 도시한 바와 같다. Brij 30의 농도가 증가함에 따라 oxygen uptake양도 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 respirometer를 이용한 oxygen uptake 곡선의 경향은 쉽게 분해될 수 있는 탄소원과 같은 경향을 보이고 있는데 이는 계면활성제 Brij 30이 Phenanthrene에 순화된 미생물에 의해서 쉽게 분해되고 어떠한 독성효과도 나타나지 않는다는 것을 나타내는 것이다.

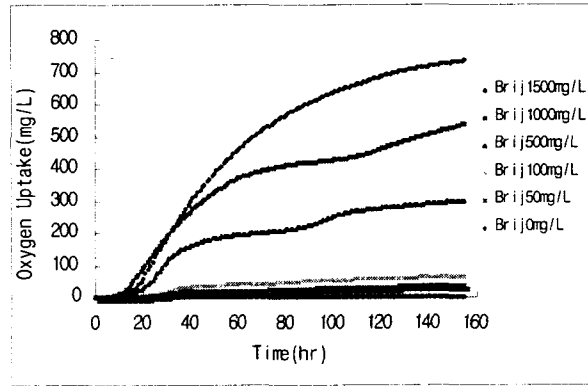


Figure 1. Biodegradation and Toxicity Tests for Brij 30 using Respirometer

토양에 흡착된 phenanthrene의 desorption 실험에 대한 결과는 Figure 2에 나타나 있다. sand 와 clay에서 흡착된 phenanthrene을 처음에 추출을 통해 얻은 값은 1로 놓고 상대적인 값을 %로 표시하였다. 흡착된 시간은 7일로 sand의 경우 상당히 높은 95%이상의 phenanthrene이 desorption 되는데 반해 clay의 경우는 sand에 비해 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 clay가 sand에 비해서 높은 유기물 함량과 공극으로 인한 넓은 표면적을 가지고 있기 때문이라고 생각된다. 토양의 유기물 함량이 높을수록 계면활성제의 흡착이 많이 이루어지고 그에 따라 흡착된 일정량의 계면활성제가 무용화되기 때문이다. 이를 통해 sand 토양의 경우 desorption 정도 높으므로 단순히 soil washing 방법으로 처리가 가능하지만 clay의 경우 단순한 soil washing방법으로는 처리가 힘들다는 것을 알 수 있다.

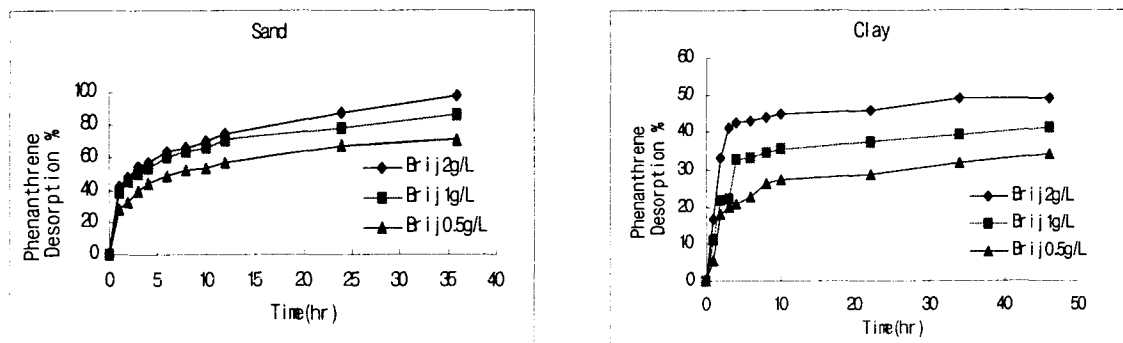
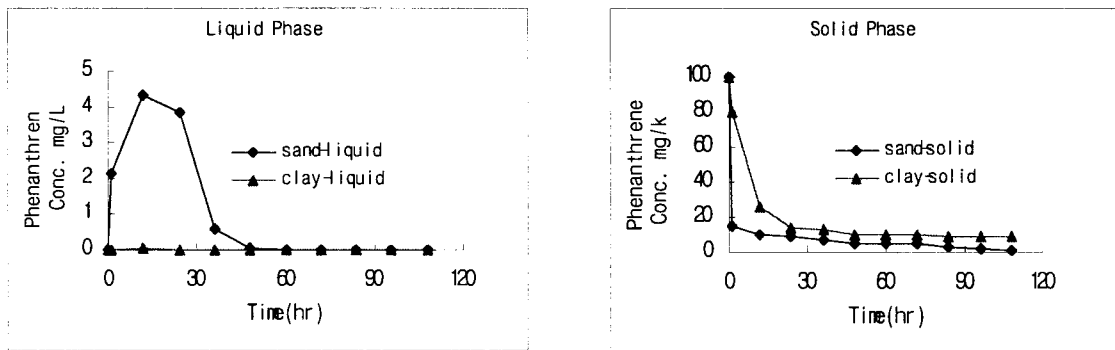


Figure 2. Desorption of phenanthrene from sand and clay

토양슬러리상에서의 계면활성제를 이용한 phenanthrene분해 실험의 결과는 Figure 3에 나타나 있다. liquid phase에서의 phenanthrene의 농도를 보면 sand의 경우 일정량 증가하다

가 감소하는 경향을 보이는데 반해 clay의 경우는 12hr전후에서 약간의 phenanthrene 농도를 나타낼 뿐 전반적으로 거의 0에 가까운 농도를 나타내고 있다. 이는 sand의 경우 미생물에 의해 분해되는 phenanthrene양보다 desorption되는 양이 많은 반면 clay의 경우는 Figure 2에서 알 수 있듯이 desorption되는 phenanthrene의 양이 적기 때문에 phenanthrene 분해속도가 더 빠르고 따라서 liquid phase에서 phenanthrene의 양이 거의 없는 것처럼 나타나는 것이다. solid phase에서 desorption되는 phenanthrene의 농도를 보면 sand의 경우 지속적인 desorption이 일어나 108hr에서 처음에 흡착시켰던 phenanthrene의 대부분이 desorption되었음을 알 수 있다. clay의 경우도 마찬가지로 처음농도의 90%정도가 desorption되었지만 일정시간이 지난후에는 desorption속도가 크게 감소함을 볼 수 있다.



Figur 3. Phenanthren Concentraion in aqueous phase and solid phase of soil slurry

이를 통해 유기물함량이 많고 표면적이 넓은 clay soil에서 흡착된 phenanthrene을 desorption시키는데 더 많은 시간이 요구되고 따라서 전체적인 생물학적 처리시간도 늘어난다고 추론할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) Edward, David. A., Richard G. Luthy, and Zhongbao Liu, 1991, Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 1, pp. 127-133.
- 2) Laha, Shonall and Richard G. Luthy, 1991, Inhibition of Phenanthrene Mineralization by Nonionic Surfactants in Soil-Water Systems, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 1, pp. 1920-1930.
- 3) Volkering Frank et al, 1995, Influence of Nonionic Surfactants on Bioavailability and Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Applied and Environmental Microbiology, Vol.61, No.5, pp.1699-1705.