

과산화수소와 헤모글로빈 촉매에 의한 펜타클로로페놀
(PCP)오염토양 처리에 관한 연구

A study on the treatment of soil contaminated by pentachlorophenol
with hydrogen peroxide and hemoglobin catalytic reaction

송주완, 강구영

한국의국어대학교 환경학과

ABSTRACT

400ppm의 pentachlorophenol(PCP)오염토양을 5ml scintillation vial의 multi reactor와 1L 크기의 one reactor를 써서 Hydrogen peroxide와 Hemoglobin 촉매반응에 의해 PCP분해정도를 조사하였다. 대부분 초기에 반응이 빠르게 진행되므로 time scale을 8시간 이내와 한달여기간동안 살펴 보았다. 8시간동안의 PCP분해정도는 일차함수로 동력학 계수가 -0.0223으로 나타났고, 이때 제거효율은 60.8%이고 one reactor의 경우 30일동안 80%의 제거효율을 보였다. PCP 회수율은 multi reactor의 경우 96.5(\pm 6.7)이고 one reactor(fan scale)의 경우 90.1%였다.

Key words : pentachlorophenol, Hemoglobin, Hydrogen peroxide

I. 서론

PCP는 생물에 대한 광범위한 영향력으로 인해 제초제(herbicide), 살균제(fungicide), 목재 보존제(wood preservative)등으로 폭넓게 사용되어 왔고, 지하수나 토양 등에서는 높은 잔류성과 독성으로 인하여 환경으로부터 우선적 처리를 요하는 물질로 분류되고 있다.

지금까지 액체 배양 폐수, 토양에서 PCP의 무기질화에 관한 수많은 연구가 수행되었으나 오염현장에서 성공한 예는 그리 많지 않다. 최근에는 고급산화법 (AOP:advanced oxidation process)을 이용하여 생물학적 처리법과 연계하는 방법이 제시되고 있다. 고급산화법의 목적은 유기화합물을 산화시키는 형태로써, 높은 산화환원전위를 가진 라디칼을 생성하는 물질(OH radical, organic radical, 등)을 최대 생성하는 것과 생성을 유지시키는 데에 있다. 이와같은 반응은 촉매반응에 의한 것으로 펜톤산화처리(ex. Haber-Weiss cycle), 오존처리, 전기화학적 처리, lignin peroxidase(Lip), Horseradish Peroxidase(HRP), Heme 촉매반응, Hb촉매반응 등이 있다.

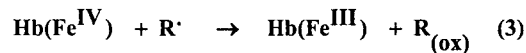
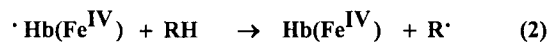
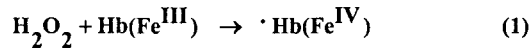
비교적 최근에 연구된 heme과 과산화수소를 이용하는 방법은 불포화토양에서의 처리가 가능하므로 침출의 문제가 없으며 반응이 빠르고 미생물 유기체에 독성을 나타내지 않는다. Kang등은 토양 오염의 대표적인 오염물질로 발견되는 PCP를 Heme축매와 과산화수소를 이용하여 약 80%이상 분해되는 결과를 얻었으며 이때 완전산화율은 18%이었다.

그러나 Heme과 Hb의 가격의 격차는 정제과정에 따라 1000배의 차이가 난다. 따라서 Hb 축매기작이 현장처리에 적용될 시(특히 고농도로 오염된 토양처리의 경우) Heme에 비해 경제성이 높고 가축 도살장의 버려지는 피를 재활용할 수 있는 전기를 마련할 수 있을 것이다. 본 연구의 목적은 Hb 축매기작에 의해 PCP 오염토양의 분해능을 확인하고 Hb 축매기작에 의한 오염토양 처리에 대한 새로운 접근법으로 제시하고자 한다.

II 연구방법

1. 이론

헤모글로빈은 한분자에 4개의 Heme과 4개의 polypeptide사슬을 가지고 있다. 포피린 구조에 heme과 글로빈의 단백질을 가진 구조의 물질은 hemin, 마이오글로빈, 헤모글로빈등의 hemoprotein이 있다. $Hb(Fe^{3+})$ 이 H_2O_2 존재하에 철원자가 3가와 4가로 전자 이동이 일어나며 OH radical과 유기물 라디칼을 생성을 촉매한다. Hb의 축매기작의 반응식은 다음과 같다.



초기 전자 전달의 시발자인 과산화수소에 의해 헤모글로빈(Fe^{4+}) 라디칼을 형성하고 헤모글로빈 라디칼에 의해 유기성화합물(RH)이 활성을 받아 유기화합물 라디칼($R\cdot$)이 되고 $Hb(Fe^{IV})$ 는 전자를 잃어 3가의 헤모글로빈으로 환원되며 유기산화물(R_{ox})을 생성한다.

2. 재료

실험에 사용된 토양시료는 경기도 용인시 왕산부근에서 채취하여 바람이 잘 들고 그늘진 곳에서 풍건시켰다. 20일이 경과한후 손망치로 잘게 부수어 4mm채로 거른 다음 2mm채로 걸러 최종 1.77mm채로 걸러 약10L정도의 토양시료를 얻어 입구가 큰 갈색유리병에 보관하였다. 토양의 물리화학적 성질은 다음과 같다.

Table1 . Characteristics of Yongin Soil

Particle Size Distribution(%) ¹	Sand	80.93
	Silt	7.46
	Clay	11.61
Organic Carbon(%) ²		1.01
CEC (me/100g) ³		4.57(±0.09)
pH	1 : 5 in H ₂ O	7.41(±0.5)
EC(mS/cm) ⁴		0.09
fill capacity(%H ₂ O)		33.7(±4.4)

1. Hydrometer method, 2. Walkey-Black method, 3. 1N-NH₄OAc method, 4. EC : electric conductivity.

펜타클로로페놀의 인공오염토양은 EM사의 HPLC등급의 아세톤에 PCP 적당량을 녹여 토양 용액을 만든후 입구가 큰 stainless에 담아 후드안에서 500rpm으로 6시간동안 교반한후 12시간동안 풍건시키고 6시간동안 토양시료를 균일하게 휘젓어 준 다음 입구가 큰 갈색유리병에 보관하였다.

3. 실험 방법

각 반응기의 입구는 수분의 손실을 방지하기 위해 LDPE을 이중으로 막고 주기적으로 교체하여 주었고 투입되는 수분함량은 40%로 고정하였다. one reactor(fan scale)의 경우 1L 크기의 반응기에 진동회전장치로 주기적으로 교반하여 주었다. 시료채취 스푼은 항상 같은 것을 사용하였고 AT201 Blance를 사용하여 3개의 시료의 수분함량에 대한 평균 함수율과의 차이를 건조중량 분석시료로써 보정하였다. 분석기간 동안의 전체 함수율의 상대 표준편차의 변동계수가 25%초과하는 시료의 경우 평균 함수율로 보정하였다.

kang, Boyd의 결과에 의하면 Heme과 H₂O₂ 촉매반응의 경우 거의 8시간안에 80%정도의 PCP분해효율을 보이고 있다. 따라서 Hb과 H₂O₂의 촉매반응에 의한 PCP분해효율을 관찰하고 8시간이내의 경우 수분함량과 분석오차를 줄이기 위해 multi reactor의 개념으로 20ml scintillation vial에 5g의 건조 토양시료로써 관찰하였다.

분석절차는 US.method 3540C에 의거 soxhlet에 MC(methylene chlororide, HPLC등급)로 대략 24시간 동안 추출하고(45℃이하) clean-up과정을 통해 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 뒤 K-D 농축기(50℃이하)를 사용하여 액상이 2-3ml까지 농축한 다음 최종 40℃에서 질소가스로 purging하여 잔류 MC를 완전히 증발시킨 후 EM사의 HPLC등급의 Acetonitrile를 분석농도에 맞게 적당량을 취하여 HPLC로 분석하였다. HPLC는 HP series II 1090를 사용하여 215nm에서 flow rate를 20분동안 1ml로 흐른뒤 5분 동안 최종 1.5ml가 되게 유속을 증가시켰고 C18 5U(25mm×4.6mm)column을 사용하여 40℃에서 ACN:H₂O:Acetic acid=70:30:0.1% 의 조건으로 분석한 결과 PCP는 약 5분에서 검출되었다.

III. 결과

인공오염토양의 PCP 초기농도가 400ppm일때 multi reactor의 경우 회수율은 96.5(±6.7)%이며 fan scale의 경우 90.1%였다. 8시간 동안 토양 5g에 0.14g과산화수소와 0.81gHb를 투입한 결과 1차반응으로 동력학계수가 -0.0223였다. 이때 PCP제거효율은 60.8%로 나타났다(그림 1). 과산화수소에 의한 분해효율을 관찰하기 위해 과산화수소만을 첨가한것과 과산화수소에 phosphate buffer(pH 6.8) 0.25M을 첨가한 것과 과산화수소와 헤모글로빈을 첨가했을 때 8시간 동안 각각 약 20%, 40%, 60%의 제거효율을 나타내었다(그림 4). 펜톤반응에서 hydroxyl radical생성의 최적 조건은 pH 3-4이고 중성범위와 알칼리 범위에서는 라디칼 생성율이 낮고 철염을 형성하는 것으로 보고되고 있다.

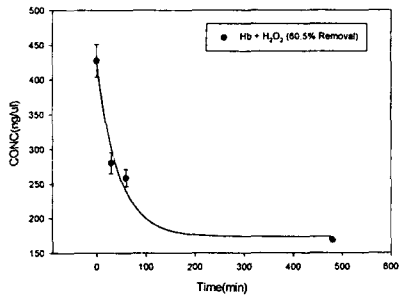


그림 1. Degree of PCP removal by hemoglobin and hydrogen peroxide

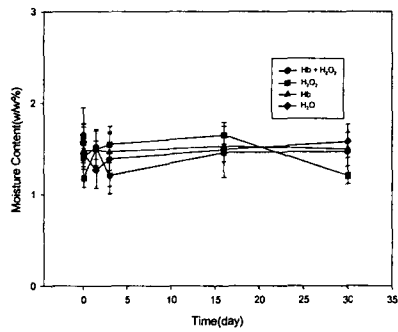


그림 2. Moisture Content to one reactor for one month

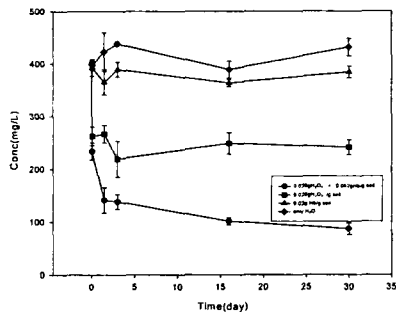


그림 3. degradation of PCP for one month in the one reactor

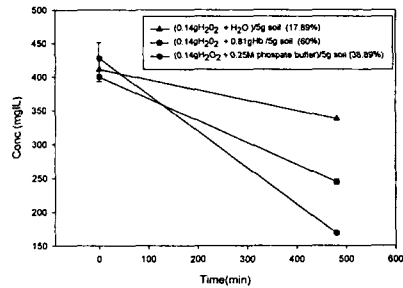


그림 4. The effect of PCP removal by hydrogen peroxide

one reactor의 경우 30일동안 관찰 했을 때 초기에 거의 대부분의 반응이 일어나고 최종 80%의 제거효율을 보였다. (그림 3) 이는 Heme과 H₂O₂의 결과와 같은 양상을 보이고 있다. 제거효율을 높이기 위해서는 Hb과 H₂O₂의 최적투입조건을 찾고 Hb은 heme을 제외한 비단백질부분을 포함하고 있으므로 Hb의 촉매반응의 영향으로 인한 생물학적 측면과 토양성상의 변화에 관한 연구가 추가로 필요하다.

사사

본 연구에 있어 많은 도움을 주신 국립기술표준원 안종일, 명영찬, 박신자 박사님께 진심어린 감사를 전합니다.

참 고 문 헌

1. Yamada, T., VolKmer, C., and Grisham, M.B., "the effects of sulfasalazine metabolites on hemoglobin-catalyzed lipid peroxidation", Free Radical Biology and Medicine, 10, 41 -49(1991)
2. 강구영, 박갑성, "Heme과 과산화수소의 촉매반응기작과 유해오염물질의 완전산화능" J of KSEE vol. 18, NO 4, 1996
3. Therese S., Didier G., Sylviane P., and Daniel T., "Hemoglobin, Horseadish Peroxidase, and Heme-bovine serum albumin as Biocatalyst for the Oxidation of Dibenzothiophene", Applied Biochemistry and Biotechnology, vol 59, 231-243(1996)
4. Adonia M. Mckini and Thomas J. Dichristina., "Microbially Driven Reaction for Transformation of pentachlorophenol", Environ Sci. Technol., 33, 1886-1891(1999)