

Heme 촉매반응에 의한 PCP 오염토양 복원

강구영·박갑성·D.K. Stevens¹⁾

한국외국어대학교 환경학과

¹⁾ Dept. Civil & Env. Eng. Utah State Univ.

요약문

본 실험은 미국 Washington 주 V 도시에서 1987년과 1988년에 PCP 유출사고로 발생된 PCP 오염토양을 처리하는 연구로 heme과 과산화수소를 이용한 abiotic 기술로 ¹⁴C-PCP를 이용하여 PCP의 거동조사로 물질수지 연구와 pan 연구를 통하여 오염토양에서 PCP 제거되는 분해능을 조사 하였다. ¹⁴C-PCP를 이용한 오염토양에서 물질수지는 2g 오염토양당 0.035 g heme과 0.11g 과산화수소를 첨가하여 반응 24시간 동안 반응시킨후 완전 산화율은 20%, 토양잔류 27%, 그리고 용매상에는 38%로 총 ¹⁴C-PCP가 회수율은 85% 이었다. PCP 유출사고로 보관된 오염토양 처리를 위한 pan 연구결과 24시간내 초기 PCP 987 mg/kg soil에서 85%가 제거되고, 서서히 분해되어 33일 에는 95% 분해능을 보여주고 있다.

1. 서론

Pentachlorophenol (PCP)는 목재보호제, 살충제, 제초제, 살균제, 소독제 및 페인트 변색 방지제 등으로 광범위하게 사용되는 578종류의 상품이 미국 환경청에 등록되어 있다. 미국뿐만 아니라 전세계적으로 사용되는 PCP는 목재보호제로 사용할 때 부적절한 관리로 인하여 많은 지역의 토양이 오염되어 지하수 오염 결과를 야기 시키고 있다¹⁾. 또한 PCP의 부적절한 사용 및 처리로 인하여 오염된토양은 생태계내 동식물, 미생물 등에 독성을 보이고, 인간에게 고온, 호흡장애, 고혈압, 다당증 등을 유발한다고 보고되고 있다^{1,2)}.

유해오염물질은 대부분 미생물에게 높은 독성으로 생물학적 처리기술에 제한되어 최근 폐기물 처분지내 유해오염물질 분해를 위한 화학적 처리공정에 많은 관심을 보이고 있다^{1,3)}. 미국 Superfund Site 오염토양 복원기술은 매우 활발히 진행되고 있으나, 고농도 PCP 또는 다핵방향족 유기화합물 (PAHs)이 오염된 지역은 토양미생물 활성도가 낮으므로 오염물질 분해가 거의 일어나지않고 있다^{2,3)}. 따라서 고농도 난분해성 오염물질이 오염된 토양에서 분해효율을 증대시킬 수 있는 abiotic 기술개발이 요구 되고 있다. 일반적으로 PCP가 오염된 토양에서 abiotic 처리방법이 biotic 처리공정보다 분해속도가 빠르다. 그 예로써 Fenton's 시약을 사용하여 PCP 오염토양은 1 일안에 약 90%가 분해되는반면, 생물학적처리는 PCP의 90% 이상 분해가 불가능 하다^{1,2,3)}. 유해오염물질의 화학적처리방법으로 잘알려진 Fenton's 시약은 오염토양 처리시 다량의 과산화수소와 포화상태 토양 slurry 시스템이 요구되고 있다. 그러므로 Fenton's 시약을 사용하여 오염토양 복원처리중 침출수 발생과 hydroxyl radical에 의한 토양 미생물 활성도 감소 현상으로 오염현장 처리기술로 선정하는데에 문제점이 있다.

최근 heme과 과산화수소는 유기화합물이 존재시 촉매 산화반응기작으로 유기물 radical을 형성하고 산화되는 분해기작이 보고되었다³⁾. 이 촉매기작에 의하여 난분해성 유해오염물질인 PCP 및 PAHs 오염물질이 광물화가 진행되고 있음이 보고되었다. 본 연구는 미국 Washington주 V

도시에서 1987년과 1988년 PCP 유출사고로 약 90,000 kg PCP 오염토양 (600-1400 mg/kg soil)을 55 gallon drum에 보관된 토양을 heme과 과산화수소를 이용하여 PCP 분해에 대한 물질수지 및 분해능을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 오염토양

Heme, 30% 과산화수소, 표준시약 PCP와 ^{14}C PCP는 Sigma제 (Sigma Chemical Co., USA) 특급시약을 사용하였다. ^{14}C PCP는 아세톤에 용해시켜 stock 용액을 준비하였다. 오염지에 보관된 오염토양 10 kg은 대기 건조 시킨후 12시간 ball mill하여 구경 0.177 mm 체를 이용하여 오염토양내 자갈 및 굵은 토양을 제거하여 갈색병에 보관하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

Heme과 과산화수소에 의한 PCP 오염토양 분해에 대한 물질수지 연구는 50 mL 유리병에 2g 건조 오염토양을 넣고, ^{14}C -PCP 39,800 disintegrations per min (dpm)을 stock 용액에 첨가한후 약 1시간 정도 대기중에서 아세톤을 휘발시킨 뒤 heme 0.035 g과 과산화수소 0.11 g을 첨가즉시 Teflon 막이 있는 뚜껑으로 막고 선정된 시간에 포집용매를 이용하여 $^{14}\text{CO}_2$ 를 포집하여 liquid scintillation counter (LSC, Beckman LS-5801, USA)로 측정 하였다^{3,5)}. 오염토양은 soxhlet 추출 방법에 따라 용매 추출하여 분리된 용매와 용매추출후 토양 잔류 ^{14}C -PCP를 Biological Oxidizer 로 ^{14}C 를 포집후 LSC로 측정하였다. 이때 용매에 추출된 PCP는 Gas Chromatography (GC) FID 로 분석하였다^{3,6)}.

오염토양 분해능을 평가하기 위하여 2 kg 건조 오염토양을 20 cm x 30 cm x 5 cm 스테인레스 pan에 넣고 위에서 제시한 heme 과 과산화 수소를 첨가한 뒤 1일 후 약 6g의 토양을 채취한 뒤 soxhlet 추출장치에 2 g의 토양을 넣어 용매추출하여 GC를 사용하여 PCP를 분석하였고, 시료 채취는 매 3일 간격으로 16일 동안 진행한 뒤 33일까지 PCP 분해를 조사 하였다.

3. 결과 및 고찰

^{14}C -PCP를 이용한 PCP 오염토양 물질수지 실험은 1일동안 heme과 과산화수소를 첨가한 뒤 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 24시간 반응후 ^{14}C -PCP는 약 19% $^{14}\text{CO}_2$ 로 완전산화 되었고, 용매 상에 38%, 토양에 부착되어 잔류하고 있는 ^{14}C -PCP는 약 27%로 총 물질수지율은 초기첨가 ^{14}C -PCP를 기준으로 보면 85%가 최종 검출되었다. 오염토양에서 heme과 과산화수소 반응후 용매추출상은 GC분석 결과 토양에서 추출된 PCP 농도는 Fig. 2 와 같다. 초기 PCP 오염토양의 농도 759 mg/kg soil은 24시간 후에 225 mg/kg soil로 약 70% 가 제거되었다. Heme에 의한 PCP 오염토양은 과산화 수소를 첨가후 초기 8 시간안에 분해가 매우 빠르게 진행되고, 이후 PCP의 분해가 서서히 진행되었다. 이는 오염토양내 첨가된 과산화수소의 고갈로 인한 heme 분해기작에 제한되었다고 사료된다. 또한 Fig. 1에서 오염토양내 잔류 ^{14}C -PCP는 heme과 과산화수소와의 반응으로 분해된 PCP의 중간생성물의 토양속으로 결합되었음을 알수 있고, 추후 토양속에 결합된 중간 생성물에 의한 독성 연구가 병행 한다고 사료된다.

Fig. 3은 2 kg PCP 오염토양을 스테인레스 pan에 넣고 heme과 과산화 수소 첨가후 시간별 용매추출하여 GC 분석 결과를 보여주고 있다. PCP 오염토양은 heme 과 과산화수소에 의하여 매우 빠른 분해속도를 보여 주고 있다. 초기 PCP 오염토양은 987 mg/kg soil \pm 152 mg/kg soil에

서 약 87%가 24시간내에 분해되고, 서서히 33일 까지 95%가 분해되어 잔류 PCP 농도는 49.3 mg/kg soil 이다. 대조구 실험은 오염토양내 heme과 과산화수소 첨가량에 해당되는 중류수만을 첨가하여 초기 토양 수분함량 50% 상태에서 PCP 분해능을 나타내고 있고, 33일까지 분해가 안되었다. Heme과 과산화수소에 의한 난분해성 유해오염물질 처리에 관한 처리 촉매기작, 독성 및 중간생성물등에 미비한 점은 있으나 고농도 PCP 오염토양에서 빠른 시간에 분해할수 있는 새로운 처리기술로 연구 가능성을 제시할수 있다.

4. 결론

본 연구에서 PCP 오염토양을 heme과 과산화수소를 이용한 고농도 PCP 오염토양 처리를 위한 새로운 abiotic 기술로 다음과 같은 결론을 추론 할 수 있었다.

- 1) Heme과 과산화수소는 PCP 오염토양은 24시간 안에 초기 투여로 ^{14}C -PCP 39,800 dpm에서 완전 산화율은 20%, 토양잔류는 27%, 그리고 용매상에는 38%로 총 ^{14}C -PCP가 회수율은 85% 이었다.
- 2) PCP 유출사고로 보관된 오염토양 처리를 위한 pan 연구결과 24시간내 초기 PCP 987 mg/kg soil에서 85%가 제거되고, 서서히 분해되어 33일 에는 95% 분해능을 보여주고 있다.

참고 문헌

- 1) Watts, R.J., M.D. Udell, and P.A. Rauch, Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's Reagent, Haz. Was. and Haz. Mat., Vol 7(4):335-345, (1990).
- 2) Alleman, B.C., Logan, and R.L. Gilbertson, Toxicity of pentachlorophenol to six species of white rot fungi as a function of chemical dose, Appl. and Environ. Microb., Vol 58:408-4050, (1992).
- 3) Stevens, D.K, S. Chen, and G. Kang, Pentachlorophenol (PCP) degradation using heme and hydrogen peroxide. In: Proceedings, Chemical Oxidation: Technology for the Nineties, Third International Symposium, Vanderbilt University, Nashville, TN, Feb. 21-23, (1993).
- 4) Mueller, J.G., S.E. Lantz, B.W. Blattmann, and P.J. Chapman, Bench scale evaluation of alternative biological treatment processes for the remediation of pentachlorophenol and creosote contaminated materials: Solid phase bioremediation, Environ. Sci. Technol., Vol 25:1045-1055, (1991).
- 5) Abbott, C.K, D.L. Sorensen, and R.C. Sims, Use and efficiency of ethylene glycol monomethyl ether and monoethanolamine to trap volatilized [7- ^{14}C]Naphthalene and $^{14}\text{CO}_2$, Environ. Tox. and Chem., Vol 11:181-185, (1991).
- 6) U.S. EPA, Test methods for evaluating solid wastes: physical/chemical methods, 2nd Ed., SW 846, U.S. EPA, Washington, D.C. (1982).

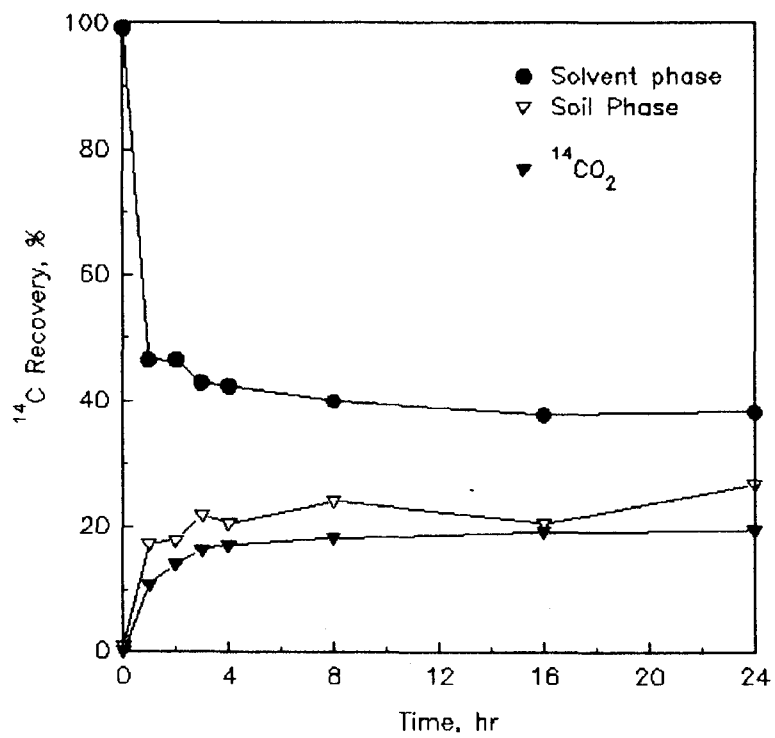


Fig. 1. Mass balance of ¹⁴C-PCP in PCP contaminated soil

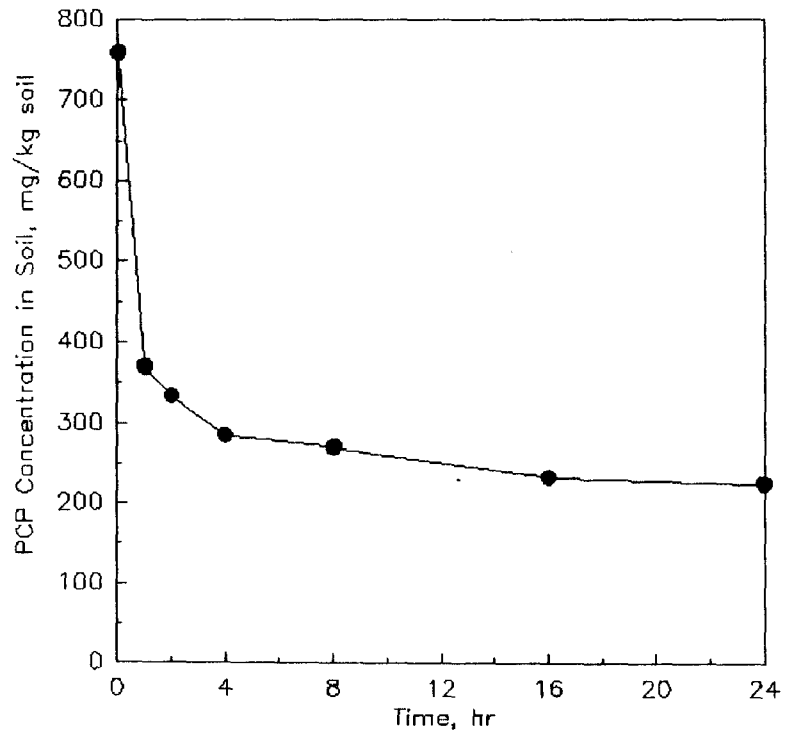


Fig. 2. PCP degradation in contaminated soil.

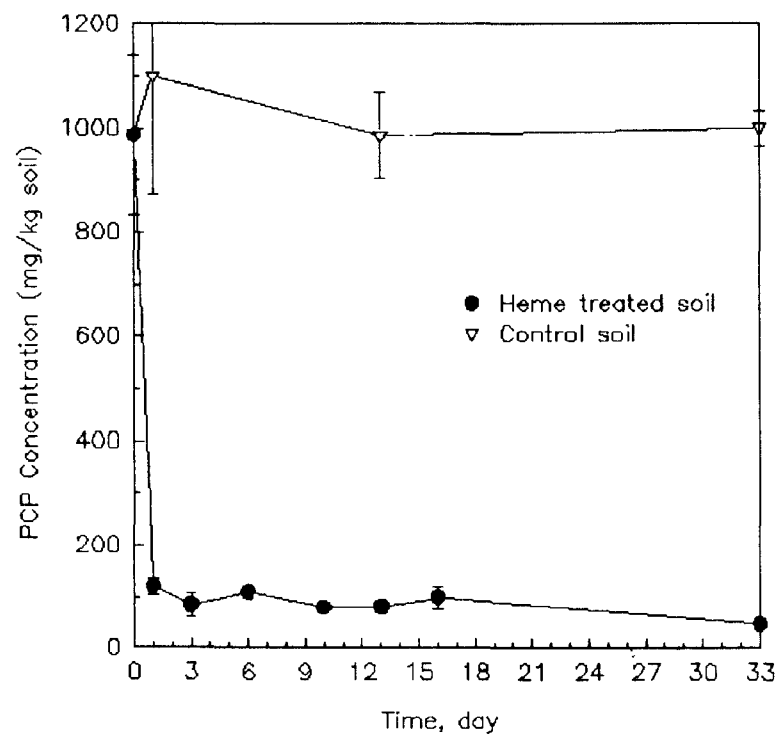


Fig. 3. Degradation of PCP using heme and hydrogen peroxide in study.