

## 혼합조건에서의 CAH 화합물 분해 특성에 관한 연구

CAH degradation characteristics under mixed conditions

김종호, 배우근, 심호재, 신언빈

Hanyang University, Civil & Environmental Engineering

envjkhkim@ihanyang.ac.kr

### Abstract

자연계에서는 오염물질이 단일물질로 존재하기보다는 혼합물로 존재하는 것이 대부분이다. 본 연구에서는 지하수 오염물질 chlorinated aliphatic hydrocarbon(CAH)들 중 trichloroethylene(TCE), vinyl chloride(VC)에 대해서  $Fe^0$ 와 함께 미생물, 활성탄을 이용하여 단일물질 및 혼합물질상태에서 그 분해특성을 살펴보았다. 실험은 120mL serum bottle를 이용하였고 headspace 50  $\mu$ L를 GC에 주입하여 각 오염물질 농도를 분석하였으며,  $Fe^0$ ,  $Fe^0$ +cell,  $Fe^0$ +활성탄 3가지 조건에서 TCE(25  $\mu$ M)가 단일화합물 또는 VC(10  $\mu$ M)와 혼합화합물로 존재시 분해특성을 조사하였다. 단일화합물로 존재시 2시간후 TCE농도 측정 결과  $Fe^0$ 만을 이용하였을 때보다 활성탄, cell을 함께 이용하였을 경우 그 분해율이 각각 1.6배, 1.8배 높게 나타났다. 그러나, VC와 혼합화합물로 존재시 TCE 분해율은 단일화합물로 존재시와 비교,  $Fe^0$ ,  $Fe^0$ +활성탄,  $Fe^0$ +cell 조건에서 각각 63%, 28%, 5%로 나타났다. VC는  $Fe^0$ 만으로는 분해가 되지 않았지만 cell에 의해 완전분해 되었으며, 함께 존재시 TCE분해에 저해작용을 미치는 것으로 나타났다.

Keyword : TCE, activated carbon, zero valent iron, microorganism, mixed condition

### 1. 서 론

TCE는 세척제로 널리 사용되고 있으며, 비중이 물보다 큰 지하수 오염원(DNAPL)으로 처리하기 어려운 물질이다. 국내에서 현재 운영중인 지하수측정망 측정결과에 의하면 TCE에 의한 지하수 오염지역이 해마다 증가하고 있기 때문에 앞으로 우리나라 실정에 맞는 저렴하고 안전한 지하수 정화기술이 필요한 실정이다. TCE는 발암성 물질로서 국외에서는 지하수 오염의 주된 물질로 보고되고 있으며<sup>2)</sup> 국내 음용수기준(30ppb)보다 더 강한 규제농도(5ppb)로 다루어지고 있는 규제대상 오염물질이다. 지하수 내에 오염되어 있는 이와 같은 CAH들을 정화하기 위한 기술로 국외에서는  $Fe^0$ 를 이용한 연구 및 처리기술이 오래전부터 진행되었으며<sup>3,4)</sup>, 유전자 조작된 미생물을 이용한 분해에 관한 연구가 활발히 진행중에 있다<sup>5)</sup>.  $Fe^0$ 만에 의한 TCE의 분해는 완전 분해가 어려우며, 또한 실제 자연계에서는 대부분의 오염물질이 혼합물 상태로 존재하므로, 본 연구에서는 단일물질일때와 혼합물 상태에서의 TCE 분해특성을 살펴보기 위하여  $Fe^0$ 과 함께 CAH들에 대하여 분해특성이 우수한 cell과 활성탄을 함께 이용, 혼합조건으로 실험하였다.

## 2. 본 론

### 1) 실험재료 및 방법

TCE는 Oriental Chemical Industries사의 순도 99.5%인 것을 사용하였고, VC는 Chemical Service, Inc. 사의 100mg/L용액(in methanol)을 사용하였다. TCE stock solution(960ppm)을 이용하여 실험하고자 하는 농도로 serum bottle에 주입하였으며 주입은 250  $\mu$ L Hamilton gas-tight syringe를 이용하였다.

Fe<sup>0</sup>은 Junsei Chemical 사의 100mesh 크기의 powder를 사용하였다.

미생물은 CAH들을 분해할 수 있는 효소로 알려져 있는 toluene ortho-monoxygenase (TOM)를 *E.coli*에 재조합시킨 cell을 이용하였다. Cell은 Luria-Bertani(LB) medium에서 배양되었고, 다른 cell의 성장을 막기 위한 항생제로서 100ppm의 kanamycin을 주입하였다. LB medium의 조성은 Tryptonepeptone 10g/L, Yeast extract 5g/L, NaCl 10g/L이다.

Cell은 37°C에서 12시간 배양되었으며, spectrophotometer를 이용하여 600nm에서 OD를 측정하였고 potassium phosphate buffer(PPB)에 OD 4.8로 농축시켜 사용하였다. PPB는 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 각각 0.1M, pH는 7로 조정하여 사용하였다.

본 실험에서 사용되어진 활성탄은 식물성 폐기물을 재활용한 대추씨 활성탄으로 Iodine number 1,200mg/g이며, 400mesh 크기의 입상활성탄을 이용하였다.

실험은 120mL 크기의 serum bottle에서 수행되었으며 Liquid와 Air의 부피비를 1:5로 하였다. 분해실험시 용액은 모든 조건에서 PPB를 이용하였고, Fe<sup>0</sup>은 1g, cell은 OD 4.8로 조정하여 사용하였다. 각각의 반응물 및 cell의 부피를 20mL로 하였으며 Teflon코팅되어진 septum으로 aluminum crimp를 이용해 밀봉하였다. 10분간 정치후 오염물질(stock solution)을 250  $\mu$ L Hamilton gas-tight syringe를 이용하여 주입하였으며 30분 간격으로 시료를 채취하여 GC를 이용하여 분석하였다.

반응시간은 2시간으로 하였고 실험은 Fe<sup>0</sup>, cell+Fe<sup>0</sup>, 그리고 활성탄+Fe<sup>0</sup>을 이용한 3가지 조건에서 수행하였다. 실험에 사용되어진 화합물의 농도 및 반응물질(Fe<sup>0</sup>)의 양, 그리고 cell의 조건(OD)은 아래 Table 1과 같다.

Table 1. Experimental condition

Compounds ( $\mu$ M)	TCE	25
	VC	10
Fe <sup>0</sup> dose (g)		1
Activated carbon (g)		0.1
Cell density (OD at 600nm)		4.8

### 2) 분석방법

GC(Varian 3400cx)를 사용하여 TCE 및 생물학적분해시 발생 가능성이 있는 DCE 이성체 (*1,1*-DCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE) 그리고 VC를 분석하였다. Serum bottle 내의 headspace 50  $\mu$ L를 GC에 주입하였으며 주입은 250  $\mu$ L Hamilton gas-tight syringe를 이용하였다.

칼럼은 ALLTECH사의 Packed column(길이 2m, 충전물 Carbograph 2)을 이용하였으며, 분석시 injector 및 칼럼, 그리고 detector의 온도는 각각 170°C, 150°C(등온), 200°C로 하였다. 분석시 GC 칼럼내의 gas flowrate는 N<sub>2</sub> 15mL/min, Air 300mL/min, H<sub>2</sub> 30mL/min이었으며, 상기의 조건시 각 CAH 물질에 대한 retention time은 VC 0.53min, *1,1*-DCE 0.8min, *cis*-DCE 0.92min, *trans*-DCE 0.96min, TCE 2.1min인 것으로 나타났다.

Cell농도는 Jenway사의 6105 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 600nm에서 OD를 측정하였다.

#### 4. 실험결과

##### 1) 단일화합물에 대한 조건별 분해특성

단일 오염물질(TCE)에 대해서 조건별 분해율은 Fig 1과 같다.  $Fe^0$ 만을 반응물질로 하였을 경우 초기 30분까지 반응이 급속하게 일어나고 그 이후로는 느린 속도로 반응이 일어나는 것을 살펴볼 수 있었다. 그러나 OD가 4.8인 cell과 활성탄을  $Fe^0$ 과 함께 각각 혼합하여 2시간동안 반응시키면서 분해율을 살펴보았을 경우 TCE 분해율은 cell+ $Fe^0$  > 활성탄+ $Fe^0$  >  $Fe^0$ 순으로 나타났으며,  $Fe^0$ 과 혼합시 TCE 분해율은  $Fe^0$ 만 존재시와 비교, 활성탄, cell의 경우 각각 1.6배, 1.8배 높은 것으로 나타났다. 또한 cell과  $Fe^0$ 혼합시 분해율이 활성탄의 경우보다 높았다.

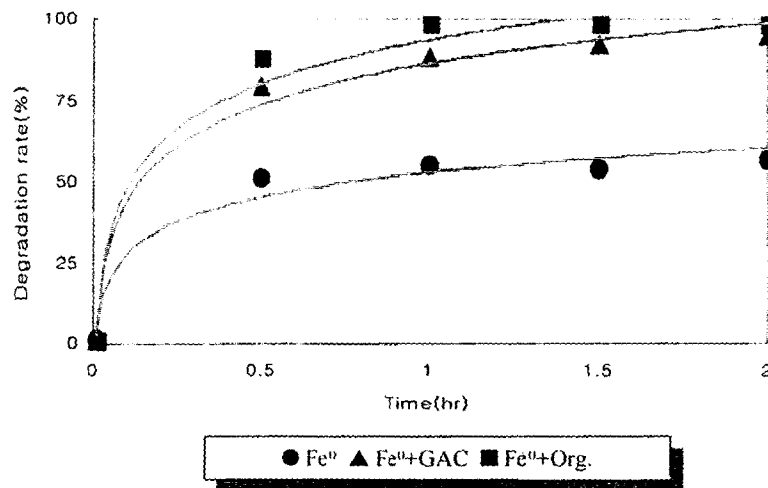


Figure 1. The degradation rate of TCE under mixed conditions

미생물은  $Fe^0$ 와 함께 사용하였을 경우 지해작용없이 TCE를 완전분해 하였으며(반응후 1시간 이내) DCE이성체 들이나 VC와 같은 독성 부산물이 발생하지 않았다(GC분석결과).

##### 2) 혼합화합물에 대한 조건별 분해특성

자연계 내에서는 단일화합물로 오염되기는 어렵기 때문에 본 연구에서는 존재가능성이 큰 VC를 혼합하여 혼합오염물에 대하여 각각의 조건에서 각 오염물질의 분해특성을 살펴보고자 하였다.

TCE와 함께 VC를 넣었을 때 각 오염물질 분해율은 Fig. 2와 같다. 화합물의 조건에 따라 TCE 분해율을 살펴보았을 때, 혼합물로 존재시 단일화합물에 비하여 분해율이  $Fe^0$ ,  $Fe^0$ +활성탄,  $Fe^0$ +cell 조건에서 각각 63%, 28%, 5%로 줄어들었다. 이는 화합물과 반응물질간의 간섭현상에 따른 것으로 판단되어지며, TCE와 VC 모두의 효과적 제거는  $Fe^0$ 과 cell을 혼합하였을 때 나타났다.

VC는 cell에 의해서 완전 분해되거나 활성탄에 흡착 제거되었으나  $Fe^0$ 만에 의해서는 전혀 제거되지 않았다.

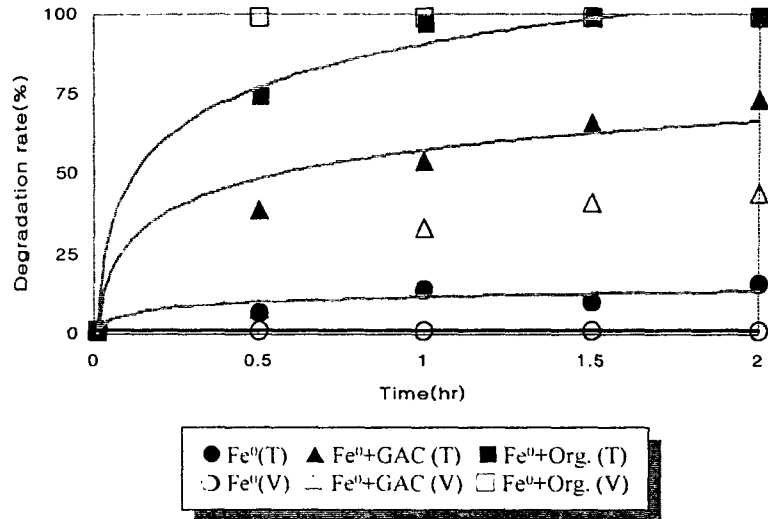


Figure 2. The degradation rate of mixture(TCE&VC) under mixed conditions

## 5. 결 론

단일화합물과 혼합화합물로 존재시 Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>+GAC, Fe<sup>0</sup>+cell 조건에서의 두 CAH(TCE&VC)에 대한 분해특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

TCE 단일물질에 대한 조건별 분해율은 Fe<sup>0</sup>만을 이용하였을 경우와 비교하여 GAC, cell을 함께 이용하였을 때 각각 1.6배, 1.8배 높은 것으로 나타났다.

TCE에 대하여 각각의 조건에서 반응하였을 때 부산물로 발생되어질 수 있는 DCE들(*1,1*-DCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE), VC는 발생되지 않았다.

VC와 혼합상태에서의 TCE 분해율은 단일물질로 존재할 경우와 비교하여 화합물과 반응물질간의 저해작용으로 인하여 Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>+활성탄, Fe<sup>0</sup>+cell조건에서 각각 63%, 28%, 5%로 떨어진 것으로 나타났다.

VC는 Fe<sup>0</sup>만으로는 제거가 되지 않았으나 cell에 의해서는 빠른 속도로 완전분해되었다.

따라서 자연계 내에서 존재 가능성이 큰 혼합화합물을 처리하는데는 Fe<sup>0</sup>만을 이용하여 처리하는 것 보다는 오염물질에 대한 분해능력이 있는 cell과 함께 사용하는 것이 효과적이라는 결론을 내릴 수 있었다.

## 참고문헌

- 1) 건설교통부, 1995-1999, 지하수수질측정결과
- 2) McCarty, P.L., 1997, Breathing with Chlorinated Solvents, *Science*, 276:1521-1522
- 3) Harald, B., 1998, Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers, NATO/CCMS Pilot Study
- 4) Powell, R.M. et al., 1998, Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, EPA/600/R-98/125
- 5) Shim, H. and T.K. Wood, 2000, Aerobic Degradation of Mixtures of Chlorinated Aliphatics by Cloned Toluene-*o*-xylene Monooxygenase and Toluene *o*-monooxygenase in Resting Cells, *Biotechnol. Bioeng.*, 70:693-698