

## 펜톤산화법에 의한 PAH오염토양의 생물분해성증진에 관한 연구

이병대, 이창수, 이진식  
위덕대학교 B.T학부  
bdlee@mail.uiduk.ac.kr

### 요 약 문

We describe a modified method for effectively pretreating soil highly contaminated with ANT or BaA (both initial Conc. are 500 mg/kg soil), *i.e.*, we apply Fenton oxidation in which ethanol is added to increase ANT and BaA removal. At least 0.5 ml or 0.75 ml of ethanol were added to 1 g of artificially ANT or BaA-contaminated soils (*i.e.*, alluvial and sandy soil), respectively. This was followed by Fenton oxidation in which various amounts of  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  were added. The results showed more than 98 % of ANT or BaA removal efficiency. However less than 10 % of ANT and BaA removal efficiency was obtained in addition of distilled water or sodium dodecyl sulfate. Additionally, we employ GC-MS to identify the main oxidation product generated by the optimized Fenton reaction [*i.e.*, ANT or BaA degraded in to 69-73% 9,10-anthracenedione (ANTDI) or 43-51% 7,12-benz(a)anthracenedione (BaADI), respectively]. The biodegradability of ANTDI or BaADI are subsequently confirmed to be much more rapid than that of ANT or BaA, respectively, results suggesting that Fenton oxidation with ethanol-microbial treatment can be effectively applied to remove ANT or BaA from soil.

**key word** : anthracene, benz(a)anthracene, Fenton oxidation, biodegradability.

### 1.서론

3개의 벤젠 또는 4개의 벤젠으로 이루어진 안트라센 (anthracene, ANT)과 벤즈에이 안트라센 (benz(a)anthracene, BaA)는 대표적인 다환방향족탄화수소의 일종이고 화석연료의 불완전연소나 석유정제, 코울타르중류 등에 의해 비의도적으로 발생한다. 한편 ANT는 염료나 코팅제의 원료로서 의도적으로 사용되어 환경 중에 방출된다. ANT와 BaA는 물에 거의 녹지 않고 대부분이 부유물질이나 저니 등에 흡착되어 수중생물에 영향을 미친다<sup>1,2)</sup>. ANT와 BaA에 의해 오염된 토양의 초기농도는 대략 10 ~ 1600 mg/kg범위로 보고되고 있고, 이러한 고농도의 오염토양을 방치함으로써 우수의 유출 등에 의해 오염범위가 확산되기 때문에 PAH 오염토양의 신속한 정화가 요구되고 있다<sup>3,4)</sup>.

그러므로 본 연구에서는 고농도 오염토양 (약 500 mg/kg)을 이용하여 펜톤산화-생물학적처리의 적용가능성을 검토하였다. 구체적인 검토항목으로서 1) 에탄올을 펜톤산화전에 첨가하여 과산화수소의 첨가량을 저감시키고, 2) 최적 펜톤산화 조건 (에탄올, 황산제 2철, 과산화수소수 첨가량)의 결정, 3) ANT와 BaA의 펜톤산화 생성물을 정성하고 ANT와 BaA 펜톤산화 생성물의 생물분해성을 비교하고자 한다.

### 2.본론

2.1 에탄올첨가 펜톤산화에 의한 ANT, BaA오염토양 전처리  
 사질토와 퇴적토를 사용하여 ANT, BaA오염토양을 작성하였다. 토양의 특성을 Table 1에 정리하였다.

Table 1 Properties of sandy soil and alluvial soil.

2종류의 오염토양 1 g에 대해서 에탄올(0.25-1.5 ml), 10 mM sodium dodecyl sulfate

Name of soil	Mesh size	pH	Organic contents (%)	Water content (%)
sandy soil	10-20	6.8	0.5	0.7
alluvial soil		6.5	3.4	1.9

(SDS, 1 ml), 증류수 (1 ml)를 첨가한 후의 ANT와 BaA제거율을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 SDS는 오염토양의 세정제로서 널리 이용되고 있고, 증류수는 에탄올과 SDS의 효율을 비교하기 위해 사용하였다. ANT의 경우, 사질토와 퇴적토 1 g당 에탄올 0.5 ml, 0.75 ml 첨가한 경우가 가장 높은 제거율을 나타내었고, BaA의 경우 사질토와 퇴적토 1 g당 에탄올 0.75 ml, 1.0 ml 첨가한 경우가 가장 높은 제거율을 나타내었다. 그러나 증류수와 SDS를 첨가했을 때 10% 미만의 낮은 ANT, BaA 제거율이 얻어졌다. 에탄올을 첨가한 경우 ANT와 BaA의 제거율이 높은 이유는, 토양중에 흡착한 ANT와 BaA가 에탄올의 첨가에 의해 토양으로부터 탈착되어 펜톤산화반응이 쉽게 이루어졌기 때문이라고 추정된다.

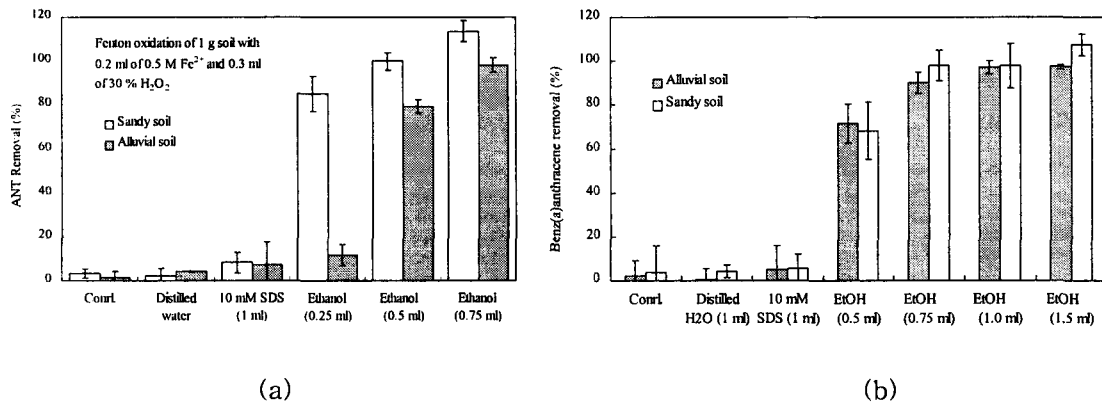


Fig. 1 Effect of adding either ethanol, distilled water, or SDS experiment on ANT (a) or BaA (b) removal from soil by Fenton oxidation.

다음으로 30% 과산화수소수 첨가량 및 0.5 M Fe<sup>2+</sup>첨가량이 ANT, BaA제거에 미치는 영향을 조사한 결과, ANT의 경우 사질토 1 g당 과산화수소 0.2 ml, 0.5 M Fe<sup>2+</sup> 0.13 ml 그리고 퇴적토에 있어서는 각각 0.3 ml, 0.2 ml 첨가했을 때 ANT제거율이 98%이상이 얻어짐을 알 수 있었다. 한편 BaA의 경우 사질토 1 g당 과산화수소수가 0.25 ml, 0.5 M Fe<sup>2+</sup>가 0.2 ml, 퇴적토에 있어서는 각각 0.3 ml, 0.2 ml 첨가했을 때 BaA제거율이 98%이상이 얻어짐을 알 수 있었다. 퇴적토양의 경우 98% 이상의 제거율을 얻기 위해서는 과산화수소수와 Fe<sup>2+</sup>첨가량이 사질토와 비교하여 첨가량이 높은 이유는 토양중의 유기물량의 차가 원인중의 한가지라고 추정된다.

## 2.2 ANT와 BaA의 펜톤산화생성물의 동정 및 물질수지

ANT와 BaA오염토양을 펜톤처리 한 후 GC-MS를 이용하여 펜톤산화생성물을 조사

한 결과, ANT로부터는 9,10-안트라센디온 (9,10-anthracenedione, ANTDI)이 그리고 BaA로부터는 7,12-벤즈에이안트라센디온 (7,12-benz(a)anthracenedione, BaADI)이 동정되었다. Table 2는 펜톤처리전후의 ANT와 ANTDI 그리고 BaA와 BaADI의 물질수지이다.

Table 2 Mass balance of ANT and BaA-contaminated soil before and after Fenton oxidation.

a Values in parentheses indicate % remaining.

b Values in parentheses indicate % generated.

Type of PAH	Type of soil	Before Fenton oxidation (mg/kg)	After Fenton oxidation (mg/kg)		
		ANT	ANT	ANTDI	Unknown products
ANT	Sandy soil	514.3±39.2 (100) <sup>a</sup>	7.8±1.5 (1.5) <sup>a</sup>	408.0±7.5 (79.3) <sup>b</sup>	98.5±8.5 (19.2) <sup>b</sup>
	Alluvial soil	502.1±15.7 (100) <sup>a</sup>	9.2±1.5 (1.8) <sup>a</sup>	350.0±7.5 (69.7) <sup>b</sup>	142.9±8.0 (28.5) <sup>b</sup>
BaA	Sandy soil	488.4±25.8 (100) <sup>a</sup>	8.8±2.1 (1.8) <sup>a</sup>	250.1±12.8 (51.2) <sup>b</sup>	122.4±18.4 (47.0) <sup>b</sup>
	Alluvial soil	487.9±31.1 (100) <sup>a</sup>	14.2±3.6 (2.9) <sup>a</sup>	214.1±17.7 (43.1) <sup>b</sup>	263.5±21.4 (54.0) <sup>b</sup>

### 2.3 ANT와 ANTDI 그리고 BaA와 BaADI의 생물분해성비교

Fig. 2에 하천 저니층의 호기성 미생물(혼합균)에 의한 ANT와 ANTDI 그리고 BaA와 BaADI의 생물분해성결과를 나타내었다. ANT의 경우 생물분해성이 낮고 15일간의 유도기를 거친 후, 30일 경과 후 약 30%가 분해되는 것을 알 수 있었다. 그러나 ANTDI의 생물분해성은 ANT보다 매우 높아 16일간 배양 후 약80%가 분해된 후 30일 배양후에는 약 90%가 분해되는 것을 알 수 있었다. 마찬가지로 BaADI의 생물분해성은 BaA보다 매우높아 63일 배양후에는 약 90%가 분해된 것을 알 수 있었다.

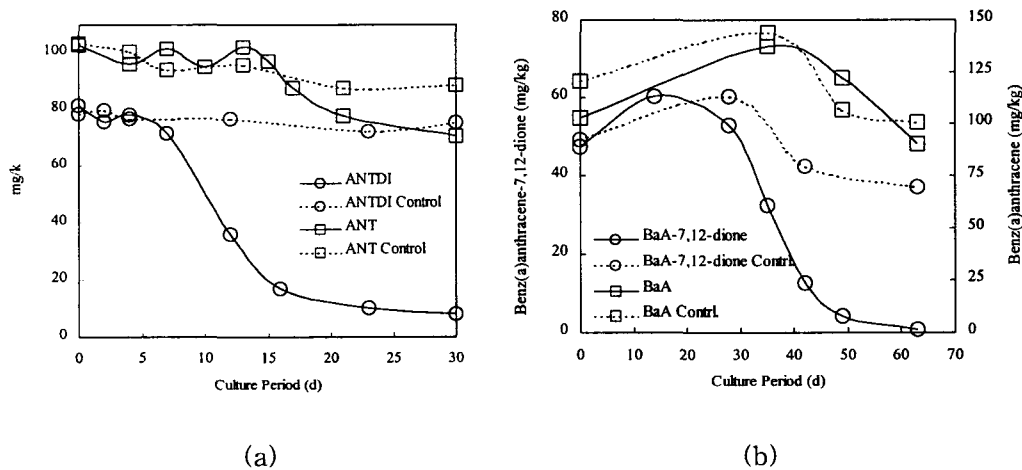


Fig. 4 Comparison of biodegradability between ANT and ANTDI (a) and BaA and BaADI (b).

### 3.결론

초기농도가 500 mg/kg인 안트라센과 벤즈에이안트라센 오염토양에 에탄올을 첨가한

후 펜톤산화 (과산화수소,  $Fe^{2+}$ )를 시킨 후 각각의 오염토양을 호기성 미생물처리한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 안트라센과 벤즈에이안트라센 오염토양 (사질토와 퇴적토)을 펜톤처리 하기 전에 에탄올을 첨가함으로써 98%이상의 높은 안트라센과 벤즈에이안트라센제거율이 얻어졌다.
- 2) GC-MS분석으로부터 안트라센과 벤즈에이안트라센의 펜톤산화생성물로서 9,10-안트라센디온과 7,12-벤즈에이안트라센디온이 확인되었다.
- 3) 안트라센과 9,10-안트라센디온 그리고 벤즈에이안트라센과 7,12-벤즈에이안트라센디온의 생물분해성을 비교한 결과, 펜톤산화 생성물인 9,10-안트라센디온과 7,12-벤즈에이안트라센디온이 안트라센과 벤즈에이안트라센보다 생물분해성이 우수한 것으로 확인되었다.

이상의 결론으로부터 펜톤산화-생물처리가 난분해성물질인 안트라센과 벤즈에이안트라센에 의해 오염된 토양의 정화에 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 참고문헌

- 1) Newsted J. L., Giesy J. P.: Predictive models for photoinduced acute toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia Magna*, strauss (Cladocera, Crustacea). *Environ. Toxic. Chem.*, **6**, pp. 445-461 (1987)
- 2) Mekenyan O. G., Ankley G. T., Veith G. D., Call D. J.: QSARs for photoinduced toxicity: I. Acute lethality of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*. *Chemosphere*, **28**(3), pp. 567-582 (1994)
- 3) Warman K.: PAH emissions from coal-fired plants. In: *Hand book of polycyclic aromatic hydrocarbons, Vol 2, Emission source and recent progress in analytical chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, pp. 21-59 (1985)
- 4) Talat S., Saleh A., Amal A.: Post-gulf war assessment of the levels of PAHs in the sediments from SHUAIBA industrial area, KUWAIT. *Proc. IAWPRC*, **2**, pp. 196-202 (1996)