

이액상계를 이용한 토양슬러리 반응기에서의 PAH 기동 특성

이재영 · 백기태 · 조현정 · 양지원

한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원공학연구소, (e-mail : leejaeyoung@webmail.kaist.ac.kr)

<요약문>

In this study, the mass transfer behaviors of phenanthrene, anthracene, and pyrene in soil slurry reactor (SSR) using two-liquid phase (TLP) system were investigated. The mass transfer ratio and rate of PAH in the TLP system using light paraffine oil, which has the highest solubility of PAH, were influenced by the amount of light paraffine oil and mixing speed. When the amount of light paraffine oil decreased from 15 % to 2.5 % (v/v), the mass transfer ratio of anthracene decreased significantly compared with that of phenanthrene and pyrene. As mixing speed increased, the initial mass transfer rate of PAH within 1 day was enhanced. However, each final mass transfer ratio of three PAHs after 5 day was similar irrespective of mixing speed.

key word : Two-Liquid Phase (TLP), water-immiscible liquid (WIL), PAH

1. 서론

PAH는 잠재적으로 발암성을 가지는 대표적인 난분해성 오염물이다 [1]. PAH로 오염된 토양은 PAH의 낮은 휘발성과 용해도로 인해 미생물에 의해서 매우 낮은 분해도를 가지고 있어 생물학적 방법에 의한 처리율이 매우 낮은 실정이다 [1]. 이에 액상에서의 PAH에 대한 용해도를 증가시키기 위해 일반적으로 계면활성제를 이용하고 있다 [2]. 그러나 계면활성제의 경우 토양으로의 재흡착, 미생물에 대한 독성, 가격 등의 한계점들을 가지고 있다 [2]. 그래서 최근에는 계면활성제 대신에 미생물에 의해 분해되지 않으면서 (non- biodegradable) 미생물에 대한 독성이 없는 (biocompatible) 성질을 가진 비수용성 용매 (water-immiscible liquid, WIL)를 사용하는 이액상 (Two-Liquid Phase, TLP)계를 토양슬러리 반응기 (soil slurry reactor, SSR)에 적용하여 PAH로 오염된 토양을 복원하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다 [3-5]. 이액상계의 메커니즘은 토양으로부터 탈착된 PAH가 비수용성 용매로 이동하여 물과의 계면 (interface)에서 이루어지는 평형 관계에 의해 물에 대한 PAH의 용해도가 조절됨으로써 미생물에 의한 고농도 PAH의 분해속도가 향상되는 것이다 [3-4]. 따라서 이액상계에서 PAH가 토양상 (soil phase)으로부터 비수용성 용매상 (WIL phase)으로 이동하는 특성을 파악하는 것이 이액상계를 이용한 생물학적 복원 공정의 효율을 향상시키는데 있어서 중요하다. 본 연구에서는 이액상계를 이용한 토양슬러리 반응기에서 3 종류의 PAH가 사용되는 비수용성 용매의 양 및 교반속도에 따라 보이는 이동 특성을 살펴보았다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에 사용되는 토양은 kaolinite (Korea, 경남 산청)로 150 μm 이하의 크기로 균일화하였다. 또한 사용된 PAH는 phenanthrene, anthracene, pyrene (Sigma, USA) 세 종류이고, 비수용성 용매로는 light paraffine oil (Sigma, USA)이 사용되어졌다. 토양은 PAH로 오염시키기전 미생물에 의한 영향을 없애기 위해 121 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분간 세 번에 걸쳐 멸균, 건조하였다. 일정량의 아세톤에 약 1000 mg PAH/kg soil의 농도가 되도록 3 종의 PAH를 녹여서 토양과 격렬하게 혼합한 후 상온에서 7 일 동안 아세톤을 휘발시켰다. 이액상계에서는 240 g의 오염토양과 800 mL 증류수, 그리고 일정량의 light paraffine oil (2.5 %, 7.5 %, 15 %, v/v)을 정해진 교반속도(150 rpm, 300 rpm, 450 rpm)에 따라 혼합하였다. 토양상에서와 비수용성 용매상에서의 PAH 농도를 분석하기 위해 정해진 시간마다 이액상계를 30분간 정치시킨 후 슬러리 5 mL와 비수용성 용매 1 mL를 샘플링하였다. 슬러리는 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 건조한 후에 1 g을 50 mL vial에 넣고 잔류 PAH 농도를 측정하기 위해 메탄올 (Merck) 30 mL와 180 rpm, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 교반하였다. 이를 4000 rpm의 속도로 원심분리한 후 상등액 1 mL를 C18 컬럼을 이용하여 HPLC (Waters)로 분석하였다. 비수용성 용매 1 mL는 DMF (dimethylformamide, Merck) 20 mL와 섞어 마찬가지로 180 rpm, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간동안 교반하여 몇 분간 정치시킨 후 DMF 상 1mL를 동일한 조건에서 HPLC로 분석하였다.

2.2 실험 결과

Light paraffine oil의 양에 따른 PAH 이동특성

이액상계에서 사용되는 비수용성 용매의 양은 토양상으로부터 비수용성 용매상으로 이동하는 PAH의 양에 큰 영향을 미친다. Fig. 1은 light paraffine oil의 양이 2.5 %에서 15 %로 증가함에 따라 3 종의 PAH가 이동하는 특성을 토양상과 비수용성 용매상에서의 농도비로 나타낸 것이다. 토양상에 잔존하는 PAH의 농도는 light paraffine oil의 양에 관계없이 거의 1 % 미만이었다. 이는 PAH로 오염된 토양이 aging 효과를 거의 가지고 있지 않기 때문에 토양으로부터의 PAH의 탈착 속도는 거의 비슷하다. 반면에 비수용성 용매상으로 이동하는 PAH의 농도비를 비교해보면, pyrene의 경우 light paraffine oil의 양의 관계없이 거의 100 %였다. 반면에, phenanthrene은 2.5 %의 light paraffine oil이 사용되었을 때 20 % 이상 감소하였으며, anthracene은 80 % 가까이 감소하였다. 이와 같이 PAH의 종류에 따라 다른 이동 특성을 나타내는 것은 light paraffine oil 내에서의 용해도의 차이 때문인 것으로 판단된다.

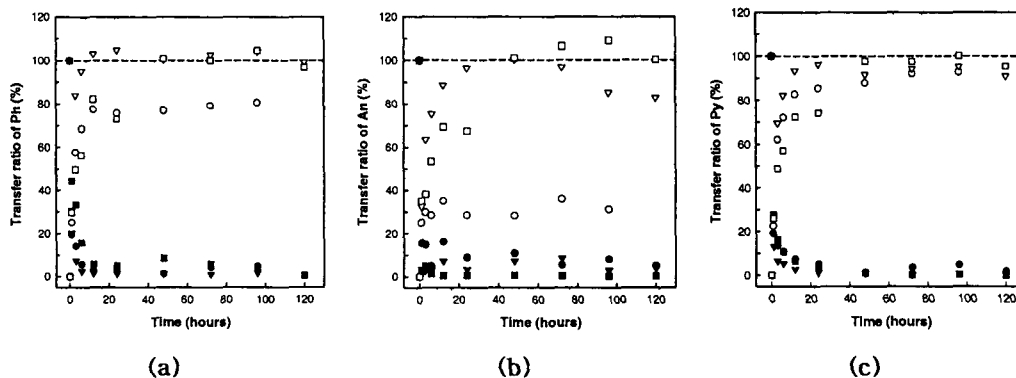


Fig.1 이액상계에서 light paraffine oil의 양에 따른 토양상과 비수용성 용매상에서의 phenanthrene (a), anthracene (b), pyrene (c)의 농도비: ● 2.5 % soil phase, ○ 2.5 % WIL phase, ▼ 7.5 % soil phase, ▽ 7.5 % WIL phase, ■ 15 % soil phase, and □ 15 % WIL phase

교반속도에 따른 PAH의 이동특성

Fig. 2는 교반속도에 따른 3 종의 PAH가 토양상으로부터 비수용성 용매상으로 이동하는 비를 나타낸 것이다. 결과에서 볼 수 있듯이 교반속도가 증가함에 따라 1 일 이내의 PAH 이동속도는 증가하였다. 반면에 5 일 이후에 최종적으로 이동된 PAH의 농도비는 교반속도와 관계없이 모두 동일하였다. 결론적으로 교반속도는 토양으로부터 탈착된 PAH가 비수용성 용매로 이동하는 최종 농도비에는 큰 영향을 미치지 않으며, 반응기 운전 초기에 PAH 이동속도에 영향을 미친다.

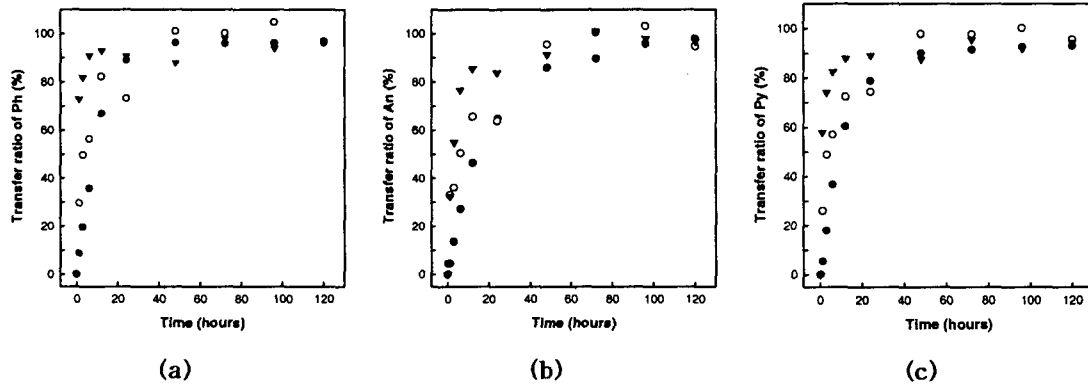


Fig. 2 교반속도에 따른 비수용성 용매상에서의 phenanthrene (a), anthracene (b), pyrene (c)의 농도비 변화:
 ● 150 rpm, ○ 300 rpm, and ▼ 450 rpm

3. 결론

본 연구는 이액상계를 이용한 토양슬러리 반응기에서 phenanthrene, anthracene, pyrene이 light paraffine oil의 양과 교반속도에 따라 토양상으로부터 비수용성 용매상으로 이동하는 특성을 살펴보았다. Light paraffine oil의 양이 감소함에 따라 3 가지 PAH의 이동특성은 달라졌으며, 특히 2.5 %의 light paraffine oil이 사용되었을 때 anthracene의 비수용성 용매상으로의 이동비가 현저히 감소하였다. 반면에 교반속도는 운전 초기에 PAH가 이동되는 속도에만 영향을 미쳤으며, 그 결과 교반속도가 증가함에 따라 3 가지 PAH의 비수용성 용매상으로의 이동속도가 모두 증가하였다.

4. 감사의 글

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원과 국가지정 연구실 사업의 일환으로 수행되었음에 이에 감사 드립니다.

5. 참고문헌

- 1) Sudip K. Samanta · Omv. Singh and Rakesh K. Jain, Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation, Trends in Biotechnology, Vol. 20, No. 6, pp 243-248, 2002
- 2) F. Volkering · A. M. Breure and W. H. Rulkens, Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. Biodegradation, Vol. 8, pp 401-417, 1998

- 3) Andrew J. Daugulis, Two-phase partitioning bioreactors: a new technology platform for destroying xenobiotics, *Trends in Biotechnology*, Vol. 19, No. 11, pp 457-462, 2001
- 4) Eric Deziel · Yves Comeau and Richard Villemur, Two-liquid-phase bioreactor for enhanced degradation of hydrophobic/toxic compounds, *Biodegradation*, Vol. 10, pp 219-233, 1999
- 5) J. Marcoux, et al., Optimization of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons' degradation in a two-liquid-phase bioreactor, *Journal of Applied Microbiology*, Vol. 88, pp 655-662, 2000