

난분해 PAHs의 화학적산화에 의한 유사기질동시대사

류선정 · 박갑성

한국의국어대학교 환경학과

Analogue Substrate Cometabolism by Chemical Oxidation of Recalcitrant PAHs

Sun Jung Rue, Kap Song Park

Department of Environmental Science and Engineering, Hankuk Univ. of Foreign Studies

ABSTRACT

The effect of chemically oxidized intermediates of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (PAH) compounds on the degradation of the parent PAHs was characterized and evaluated for the context of cooxidation.

Anthracene and pyrene exhibited extensive degradation (mean percent removal of 57.5%) after 28 days of incubation by introducing the Fenton oxidation intermediate of the PAH compounds, while unoxidized anthracene and pyrene exhibited 12.5% removal.

The chemical oxidation products can serve as a structurally similar analogue substrates for a consortia of soil microorganisms and as a metabolic intermediates in the biodegradation sequence of the parent PAH compounds.

These results may be interpreted in the context of cooxidation mechanism whereby high recalcitrant PAH compounds are biodegraded in the soil and suggest a potential tool for bioremediation of PAHs contaminated soils and protection of groundwater.

Key words : chemico-bioremediation, Fenton reaction, cooxidation, chemically oxidized intermediate, dehydrogenase activity, analogue substrate, PAHs

1. 서 론

다핵 방향족 탄화수소 화합물(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : PAHs)은 석탄, 석유 등 화석 연료를 연소시키거나 이들을 원 부자재로 이용하는 코우크 및 정유공장등의 폐수, 슬러지 및 폐기물에 존재하는 유해 유독성 오염물질이다. PAHs는 비극성이며 소수성이고 화학적으로 매우 안정한 환경오염물질로 국내외의 수많은 유해토양 부지의 토양과 지하수에서 광범위하게 발견되고 있다^{1), 2)}.

PAHs를 함유하는 유해토양 부지를 자연환경의 손상과 인체 보건에 위해를 주지 않고 처리하기 위해서는 유독 유해성 PAH 화합물이 완전히 분해되거나 무독성 화합물로 전환되어야 한다. PAHs오염 유해토양 부지의 생물학적 교정은 PAHs오염성분을 현장에서 분해하고 무독화하여 오염토양 부지를 처리하는 경제적인 대안이 될 수 있을 것이다³⁾.

토양이 오염되어 있는 유해토양 부지에서 PAHs 오염성분들을 생물학적으로 분해, 전환하는 것은 토양중에 자연적으로 존재하는 토양미생물의 분해공정을 이용하여 토양에서의 PAH 화합물의 농도를 배경수준(background level)으로 낮추어 오염토양 아래에 있는 지하수를 보호하는 방향으로 전개되어야 한다.

그러나 분자량이 높거나 벤젠고리가 여럿 축합된 PAH 화합물들은 토양미생물의 에너지 및 탄소원으로서의 역할을 할 수 없을 뿐더러 생물학적 분해가 매우 어렵다.

동시산화기작(cooxidation mechanism)은 토양으로부터 고분자의 유해성 PAH 화합물을 동시대사기질로 하고 다른 성장기질을 주입하여 난분해성 오염물질을 처리제거 할 수 있는 중요한 기작으로 생각되고 있다.

저자들은 전 연구⁴⁾에서 Phenanthrene을 성장

기질로하여 Pyrene와 Benz(a)anthracene을 분해성을 향상시킬 수 있음을 보고하였다.

이 연구에서는 PAH 화합물의 동시대사 활성을 증가시키기 위해 고축합 PAH 화합물을 Fenton 반응을 이용하여 화학적으로 분해하고 화학적으로 분해된 중간생성물을 이용하여 또 다른 성장기질의 주입 없이 모체 PAH 화합물의 분해를 하는 변형된 동시대사기작의 연구를 행하였다.

2. 재료 및 방법

이 연구에 사용된 토양은 용인시 왕산에서 채취한 사질 양토이며, 토양 시료의 채취는 표층토를 15cm깊이까지 채취하였다. 채취된 토양은 풍건시킨 후 2mm체로 걸러서 사용하였다.

PAH 화합물인 안트라센과 피렌은 알드리치(Aldrich Chemical Co. WI, USA)사의 제품을 사용하였다.

토양수 메트릭 포텐셜이 -33J/kg이 되도록 토양 20g(건조중량)을 100ml 반응기에 장치하였다. 배양 1주일 후, 산화된 PAH 화합물과 비산화된 PAH 화합물을 각각 메틸렌클로라이드 용액으로 용해시켜 토양에 첨가하였으며 산화 PAHs화합물은 펜톤시약으로 산화시켰다.

메틸렌클로라이드 용액이 토양시료로부터 증발한 후, 물을 주입하여 토양수 포텐셜을 -33J/kg로 조정하였다. 토양시료의 수분량을 조절하기 위해 토양시료 반응기를 폴리에틸렌 필름으로 씌웠고, 폴리에틸렌 필름은 산소를 통과시켜 토양시료 반응기를 호기성 상태로 유지하면서 토양수의 손실을 감소시키는데 효과적이었다. 배양기간동안 증발수 손실은 토양수 포텐셜을 -33J/kg로 유지시키기 위해 주기적으로 반응기에 물을 주입시켰다. 토양시료 PAH 화합물의 광분해를 방지하기 위해서 암실에서 배양하였다⁵⁾.

토양시료 반응기는 28일동안 30℃배양조에서 배

양하였다. 토양시료는 7일 간격으로 배양조에서 꺼내어 100ml 메틸렌 클로라이드 용액으로 Sonicator(XL2010 : HS. USA)를 이용하여 추출하였다. 추출액은 무수황산나트륨칼럼으로 건조시킨 후, 쿠더나-데니스장치로 농축하였다. 농축 추출액은 HPLC로 분석하였다.

토양 탈수소 효소 활동도는 토양시료에 2,3,4-트리페닐 테트라졸리움 클로라이드(2,3,4-Triphenyl Tetrazolium Chloride)를 사용하여 적색의 트리페닐포마잔(Triphenyl Formazan)으로의 변화를 UV로 측정하였다⁹⁾.

펜톤시약으로 산화시킨 안트라센과 피렌의 중간산화물의 확인을 위해 IR을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

안트라센과 피렌을 펜톤시약으로 산화한 결과를 Table 1에 요약하였다. 평균 산화치는 안트라센이 11.3%, 피렌이 5.3%로 안트라센의 산화치가 피렌의 산화치의 약 2.1배였다.

피렌에 비해 안트라센의 산화도가 높은 것은 이들 각 PAH 화합물의 내적 특성(inherent characteristics)에 기인한 것으로 생각된다. PAH 화합물들의 벤젠고리의 배열구조가 펜톤시약에 의한 산화의 용이성과 관련되어 있을 것으로 판단되나, 이에 관한 구체적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

산화 및 산화되지 않은 PAH 화합물의 토양 제거 속도를 1차 분해 동력학으로 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1은 PAH 화합물이 1차 동력학에 근사하게 분해되고 있음을 보여주고 있다. 연구된 토양 배양에서의 1차 동력학에 따른 PAH 화합물의 반응속도상수와 반감기를 Table 2에 요약하였다.

산화되지 않은 안트라센과 피렌의 분해반감기는 각각 58.2일과 119.5일이었다. 이에 반해 펜톤시약으로 산화시킨 안트라센과 피렌은 각각 19.2일

Table 1. Oxidation of PAH Compounds with Fenton's Reagent

PAHs	Percent oxidized
Anthracene	11.3(2.1)
Pyrene	5.3(1.8)

Numbers in parentheses are standard deviation (n=3)

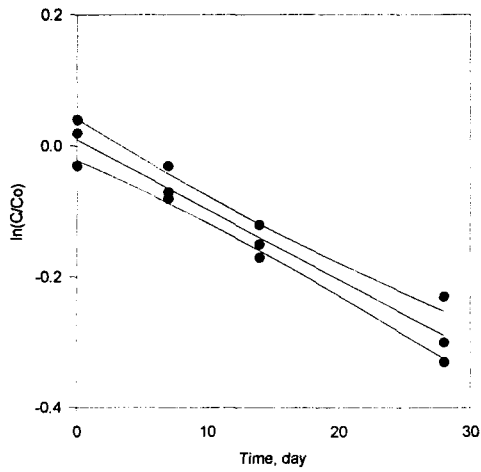
Table 2. Degradation of Oxidized and Unoxidized PAHs in Soils

PAHs	Co (mg/kg)	-k (1/day)	t _{1/2} (day)	r ²
Anthracene				
Oxidized	133	0.0361	19.2	0.97
Unoxidized	150	0.0119	58.2	0.75
Pyrene				
Oxidized	142	0.0500	13.9	0.82
Unoxidized	150	0.0058	119.5	0.94

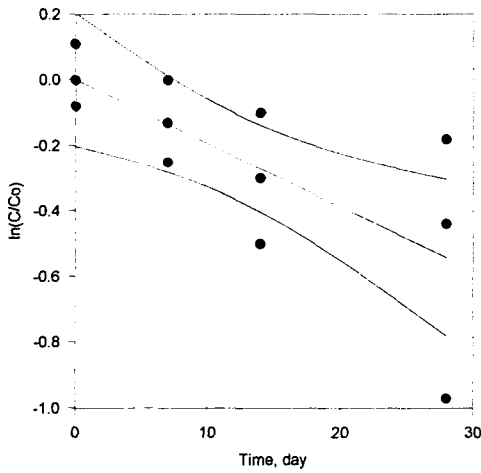
과 13.9일에 반으로 분해되어 비산화 안트라센과 피렌에 비해 각각 3.0배와 8.6배의 분해반감기 감소를 나타내었다.

산화 PAH 화합물의 이와 같은 높은 분해율은 PAH 화합물을 펜톤 반응시킬 때 생성된 중간 생성물 때문인 것으로 생각된다. 안트라센과 피렌의 Fenton산화 생성물의 정확한 구조는 확인하지 못했으나, IR을 이용한 중간산화생성물의 분석결과 이들 중간 생성물이 산소와 탄소가 이중결합하고 있는 카르보닐기(C=O)를 가진 것으로 나타났다. 따라서 산화 생성물은 PAH 케톤 / 퀴논 구조를 가진 것으로 보이며 이 PAH 케톤 / 퀴논 중간 생성물이 원래 PAH 화합물에 유사성분 동시대사 기질(analogue cometabolic substrate)로 작용한 것으로 생각된다.

펜톤산화를 통해서 PAH 오염 토양을 분해할때 곰팡이(fungi) 분해 PAHs로 나타나는 케톤 / 퀴논 중간 생성물이 생성된 것은 흥미로운 일이다.



(a)Anthracene Oxidized



(b)Anthracene Unoxidized

Fig. 1. Plots of PAH Concentrations Showing First-Order Drgradation Kinetics :
 (a)Anthracene Oxidized ;
 (b)Anthracene Unoxidized

이 케톤 / 퀴논 생성물은 토양미생물에 의해 수산화되고 고리가 깨어지고 나아가 나프탈렌의 분해 경로를 밟을 것으로 보여진다. 안트라센이 케톤/퀴

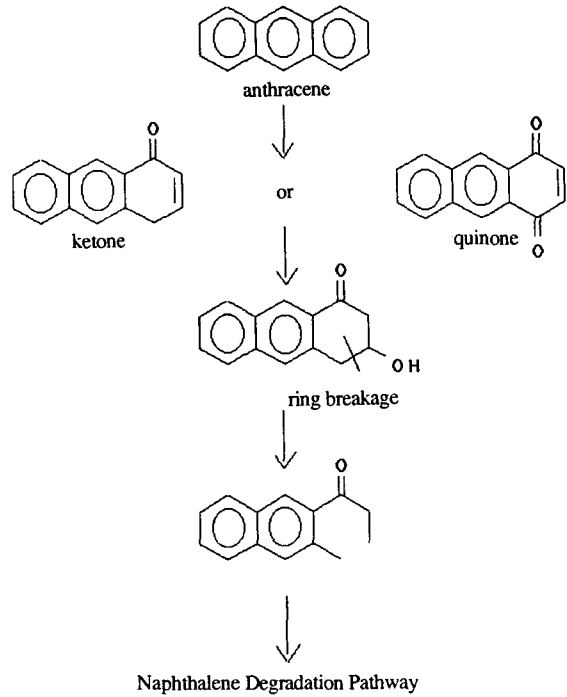


Fig. 2. Proposed Degradation Pathway of Anthracene

는 중간생성물을 거쳐 분해될 수 있는 경로를 Fig. 2에 제시하였다. 분해 경로에 대한 추후 연구가 이들 PAHs의 완전 분해 무독화 공정을 규명하는데 중요할 것이다.

또한 펜톤산화 생성물에 의한 동시대사는 저자 및 다른 연구자들이 비유사 기질(nonanalogue substrate)과 유사기질(analogue substrate)을 사용해서 PAHs를 동시대사 분해한 결과에 비해 분해성이 높았다^{7), 8)}. 이 연구에서 동시대사 기질로 쓰인 케톤 / 퀴논 화합물은 분해하려는 원 PAH 화합물과 구조적으로 같은 분해경로에 있어 토양미생물이 보다 쉽게 분해효소체계를 발현할 수 있는 것으로 보인다.

산화 및 비산화 PAHs 배양의 탈수소 효소활성을 나타낸 Fig. 3에서도 유사한 결과가 보여진다.

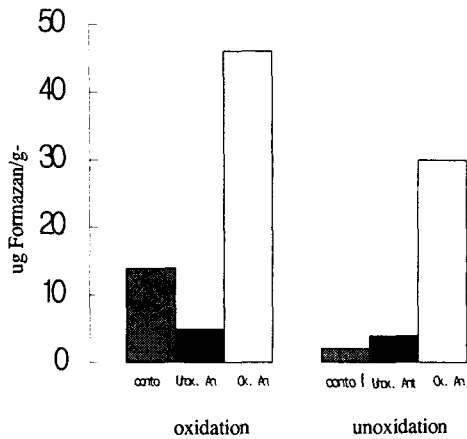


Fig. 3. Soil Degradation Activities for Oxidized and Unoxidized PAH Soil Incubations

산화 PAHs 배양은 비산화 PAHs 배양에 비해 그 효소활성이 2배에서 5배로 증가하였다.

이 결과는 PAHs의 산화 중간체가 토양에 존재하는 다중, 다량의 미생물의 군집조건 아래서 보다 쉽게 원래의 난분해성 PAH 화합물을 공격하는 효소 시스템을 조성할 수 있다는 것을 시사하고 있다.

4. 결 론

펜톤반응으로 산화시킨 안트라센과 피렌의 분해 반감기는 각각 19.2일과 13.9일로 비산화 안트라센과 피렌에 비해 각각 3.0배, 8.6배로 분해 반감기가 감소되었다.

이는 산화중간체로 확인된 케톤 / 퀴논 PAH 화합물이 원 PAH 화합물의 유사 동시대사 기질로 작용한 때문인 것으로 보인다.

산화 PAHs 배양의 효소활성도가 비산화 배양에 비해 2 내지 5배의 효소활성을 보여 토양미생물이 산화중간생성물을 통해 원 PAH 화합물을 보다

쉽게 분해할 수 있는 효소체계를 발현한 것으로 보인다.

이 연구 결과는 난분해성 PAH화합물을 분해하는 동시대사 분해개념에서 모화합물의 Fenton분해 중간생성물이 모화합물의 동시대사성장기질로 유용할 수 있음을 보여주고 있다. 즉 난분해성 PAH화합물을 효과적으로 제거할 수 있는 화학-생물학적 분해개념을 시사하고 있다.

감사의 글

이 연구는 1998년도 한국외국어대학교 교내학술연구비지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Mahmood R. J., Enhanced Mobility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Unsaturated soil. Ph. D Dissertation, Utah State University, Logan, Utah(1989)
2. 석유화학공업지역 환경평가보고서. 한국과학기술연구원 (1995)
3. Gabriel P. F., Innovative Technologies for Contaminated Site Remediations : Focus on Bioremediation, J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 41, No. 12, 1657-1660 (1991)
4. Hye Jung Yeum, Gu Young Kang, Kap Song Park. Bioremediation of PAHs Contaminated Hazardous Soil Sites : Cooxidation. 한국수질보전학회지 제12권 제3호 p. 245-248 (1996)
5. Hye Jung Yeum. Study on the Treatability for Soil Contaminated by Phenanthrene with Heme and Hydrogen Peroxide. 중앙대학교 환경공학과 (1997)
6. Hazardous Waste Land Treatment Unit. EPA/530-SW-86-040. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental System Monitoring Laboratory, Las Vegas, Nev. (1986)

7. Kap S. Park, Ronald C. Sims, R. Ryan Dupont. Transformation of PAHs in Soil Systems. Jour. Envi.Eng. Vol. 116, No. 3, May/June, 1990
8. J. S. Ginn, W. K. Doucette, D. Smith, D. L. Sorensen, and R. C. Sims. Aerobic Biotransformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Associated Metabolites in Soil. Polycyclic Aromatic Compounds, 11 : 43-55. (1996)