

## 식물체를 이용한 Phenol 및 Aniline성 폐수의 정화

이정은 · 박종우 · 김장억\*

경북대학교 농화학과

### Decontamination of Waste Water Polluted with Phenolic and Anilinic Compounds Using Plant Materials

Jung-Eun Lee, Jong-Woo Park, Jang-Eok Kim(Dept. of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea, E-mail : jekim@knu.ac.kr)

**ABSTRACT** : This study was carried out to estimate the possibility on the removal of phenols and anilines, which were contained in pulp or dye waste water, and the reusability of plant materials, shepherd's purse and turnip. Most of phenols catalyzed with shepherd's purse were removed more than 90% in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the removal was ranged from 53.1% for 2,6-DMP to more than 99% for 2,4,6-TCP when turnip was used as catalysts. The removal of anilines catalyzed with shepherd's purse was ranged from 42.2% for 2-CA to 78.7% for 3,4-DCA in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and in case of turnip, from 31.5% for 2-CA to 90.0 % for 2,4-DCA. The reuse of plant materials was proved to be possible for not only the batch method but also the continuous method. No decreasing removal was observed during 30 cycles in waste water contaminated with 100ppm of 2,4-DCP. However, it was observed that the removal was decreased with increasing the number of cycles in higher concentration of 2,4-DCP(800ppm). Therefore, it could be suggested that the number of reusable cycles depends on the initial concentration of substrates.

**Key words** : Oxidoreductive catalysts, Oxidative coupling, Phenolic and anilinic compounds, Shepherd's purse, Turnip

## 서론

제철, 광산, 제지, 염료, 수지, 플라스틱, 세제, 전자 및 농약 산업 등의 산업 폐수에 함유되어 있는 phenol 및 aniline 관련 화합물들은 발암성을 가지는 등 독성이 높기 때문에 폐수로부터 이들의 제거는 필수적인 과정이라 하겠다.<sup>1-3)</sup>

폐수에 함유되어 있는 phenol 및 aniline성 유기독성화합물질을 무독화시키기 위하여 토양내에서 산화환원효소에 의해 부식화 과정중에 일어나는 oxidative coupling 반응을 이용할 수 있다는 것이 밝혀졌다.<sup>4-12)</sup> 그러나 실제적인 환경조건하에서 이러한 반응을 인위적으로 일어나게 하기 위해서는 산화환원효소를 어떻게 처리하여야 하는가가 문제이다. 정제된 효소 및 free enzyme의 사용은 자연상태의 가혹한 환경조건들을 극복할 수 없으며 그 처리에 있어서 막대한 비용이 요구되어진다. 한편, 여러 연구자들에 의해 산화환원효소를 포함하고 있는 식물체를 직접 처리함으로써 정제된 효소를 이용한 무독화 반응과 동일한 반응이 일어남이 제시 되었고<sup>10,13,14)</sup> 본인 등은<sup>15)</sup> 국내에서 자생하는 식물체중 냉이와 순무가 많은 peroxidase를 함유하고 있고 또한 이들 식물체를 이

용하여 2,4-dichlorophenol를 모든 pH 범위에서 신속하게 수중에서 제거할 수 있음을 확인하였다.

산화환원효소를 가지고 있는 식물체의 직접적인 이용은 처리 방법이 간단하고 그 절차들이 시간을 소모하지 않을 뿐만 아니라 비용이 많이 들지 않는다는 점, 식물체 속에 이러한 효소들이 분포되어 있기 때문에 외부의 어떤 조건들에 대하여 미생물이나 정제된 효소처럼 민감하지 않으며 또한 활성이 지속될 수 있어서 여러 번 이용이 가능하다는 점, free enzyme를 구입해서 이용하는 경우보다 경비가 약 1,000배 이상 줄일 수 있다는 점 그리고 우수한 활성을 가진 식물이 선발되면 대량으로 재배가 가능하여 원료 확보의 어려움이 없을 뿐만 아니라 그로 인해 농가의 새로운 경제 작물이 될 수도 있다는 장점들이 제시되고 있다.<sup>16,17)</sup>

본 연구는 냉이와 순무에 대한 일련의 연구로서 전보<sup>15)</sup>에서 peroxidase 활성이 높은 식물체로 선발된 냉이와 순무를 직접 처리하여 phenol과 aniline 관련화합물질들이 혼합되어 있는 폐수의 정화정도를 조사하였고 또한 실제 폐수처리시 연속식과 회분식 반응 모델에 있어서 오염물질의 제거율 및 사용된 식물체의 재사용 가능성을 평가하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 식물체

선발된 식물체인 냉이와 강화도 순무는 시장에서 구입하여 이를 수세한 후 2℃로 냉장 보관하면서 뿌리 부분을 실험에 사용하였으며 0.5mm의 반지름으로 잘게 썰어 사용하였다.

### Phenol 및 aniline 화합물

Phenol 및 aniline성 화합물로는 phenol, 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), 2,6-dimethoxyphenol(2,6-DMP), 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP), pentachlorophenol (PCP), aniline, 2-chloroaniline (2-CA), 4-chloroaniline(4-CA), 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA), 2,5-dichloroaniline(2,5-DCA), 2,4-dichloroaniline(2,4-DCA) 및 2,3,4-trichloroaniline(2,3,4-TCA)등을 Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, USA)로 부터 구입하여 사용하였다.

### 식물체를 이용한 phenol 및 aniline성 폐수의 처리

pH 6.0인 phosphate buffer용액에 반지름 0.5 mm 이하로 잘게 썬 식물체 일정량을 넣은 후 기질물질로 사용된 다양한 phenol 및 aniline 화합물들을 400ppm으로 처리하고 전자 수용체로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 9 mM이 되게 첨가하여 3시간 동안 반응시켰다. 이 후 반응을 종결시키기 위해 HCl을 처리하여 pH를 1.0 이하로 조정시켰다.

### 식물체의 재사용

#### 회분식

반지름 0.5 mm 이하로 잘게 썬 식물체 일정량을 포함하는 pH 6.0의 phosphate buffer용액에 2,4-DCP의 농도를 100ppm 또는 800ppm으로 처리하고 전자수용체로서 각각 1.8 mM 및 9 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가시켜 30분 동안 반응시켰다. 30분 간격으로 반응액을 제거시킨 후 새로운 반응액을 넣어 주면서 각 반응액중 2,4-DCP의 제거 정도를 조사하였다.

#### 연속식

식물체 일정량을 충전시킨 column(직경:1.0cm, 길이:7.5cm) 위로 800ppm의 2,4-DCP와 9 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 조절된 pH 6.0의 phosphate buffer용액을 0.5ml/min의 유속으로 일정량을 column에 용출시켜 용출액을 일정량씩 모으고 수차례 새로운 반응액을 동일한 조건으로 column을 통과시켜 반응시킨 후 각각의 용출액에서 2,4-DCP의 제거 정도를 조사하였다.

### High performance liquid chromatography(HPLC) 분석

모든 반응의 반응액을 12,000rpm으로 15분간 원심분리시켜 그 상정액을 methanol로 적절히 희석시켜 0.45µm nylon filter를 이용하여 여과한 후 처리된 phenol 및 aniline 화합물들을 HPLC로 정량분석하였다. 이때 HPLC 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. The operating conditions of HPLC for analysis of phenolic and anilinic compounds

Model	Young In HPLC 9500, SHIMADZU-10A
Detector	UV 254nm, 280nm
Column	µ-Bondapak C <sub>18</sub> (3.9mm×300mm)
Temp.	Room temp.
Flow rate	1.0ml/min
Sample size	20µl

실험에 사용된 phenol 및 aniline 관련화합물에 대한 HPLC분석시 이동상은 methanol과 H<sub>2</sub>O(2% acetate, 0.018M ammonium acetate, pH 3.3)의 비율이 8 : 2(2,3,4-TCA)에서부터 7 : 3(2,4-DCP, 2,6-DMP, 2,5-DCA, 2,4-DCP+2-CA), 6.5 : 3.5(4-CA), 5.5 : 4.5(2,4-DCP+3,4-DCA) 그리고 5 : 5(2,6-TCP)까지의 범위로 구성된 혼합용매를 사용하였고 또한 여러 화합물이 혼합된 폐수에서 각 기질의 정량분석을 위해 acetonitrile과 H<sub>2</sub>O(2% acetate, 0.018M ammonium acetate, pH 3.3)을 혼합한 이동상의 경우 그 비율이 7 : 3(PCP), 6 : 4(2,4,6-TCP, 2-CA, 2,4-DCP+2,4-DCA), 5 : 5(phenol, aniline), 4.5 : 5.5(2,4-DCP+2,4-DCA+2,4,6-TCP) 그리고 4 : 6(2,4-DCP+2,5-DCA, 2,4-DCP+2,4-DCA+4-CA+2,4,6-TCP, phenol+2-CA+2,4-DCP+2,4-DCA+2,4, 6-TCP)까지의 범위로 구성되었다.

## 결과 및 고찰

### 식물체를 이용한 phenol 및 aniline성 폐수의 처리

산업폐수 특히 제지, 전자 그리고 염료회사 등에서 배출되는 것으로 알려진 phenol 및 aniline 관련화합물들을 각각 단일 화합물로 조성한 폐수에 본인 등에 의하여 선발된 식물체를 처리함에 따른 제거율은 Table 2 및 3과 같았다.

냉이를 이용한 실험에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하지 않았을 때, 제거율은 2,6-DMP의 31.4%에서부터 PCP의 79.7%로 다양하게 나타났고, 순무의 경우 phenol의 22.5%에서부터 2,3,4-TCA의 54.6%이었다. 그러나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하였을 때, 냉이의 경우 실험에 이용된

Table 2. Removal of phenolic compounds by treatment of shepherd's purse and turnip

Compound	% Removal			
	Shepherd's purse		Turnip	
	w/o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w <sup>**</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w/o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Phenol	36.8	93.8	22.5	83.0
2,4-DCP	58.2	>99	35.4	>99
2,6-DMP	31.4	>99	22.4	53.1
2,4,6-TCP	73.4	96.3	46.8	>99
PCP	79.1	90.3	43.8	67.3

\* without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> \*\* with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Table 3. Removal of anilinic compounds by treatment of shepherd's purse and turnip

Compound	% Removal			
	Shepherd's purse		Turnip	
	w/o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w <sup>**</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w/o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Aniline	32.0	77.5	25.8	73.5
2-CA	39.0	42.2	24.7	31.5
4-CA	41.8	75.3	33.3	71.6
3,4-DCA	68.3	78.7	37.3	70.2
2,5-DCA	68.6	73.7	37.8	77.9
2,4-DCA	68.0	72.0	37.9	90.0
2,3,4-TCA	73.9	77.5	54.6	63.7

\* without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> \*\* with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

모든 phenol성 물질들은 90%이상의 제거율을 나타내었으며, aniline성 물질의 경우 3,4-DCA의 78.7%에서 2-CA의 42.2%로서 2-CA의 경우가 42.2%로 가장 낮은 제거율을 나타내었다. 순무로 매개된 반응에서 phenol성 물질의 경우 2,4-DCP와 2,4,6-TCP의 99%이상에서 2,6-DMP의 53.1%으로 나타났고 aniline성 물질의 경우 2,4-DCA의 90.0%에서 2-CA의 31.5%로 나타나 2-CA의 경우 그 제거율이 31.5%로 냉이의 경우와 동일하게 가장 낮은 제거율을 나타내었다. 본 실험에서 검색한 다양한 종류의 phenol 및 aniline 관련화합물들에 대한 제거율은 Dec 및 Bollag이<sup>10)</sup> horseradish를 이용하여 phenol성 물질의 제거정도를 조사한 연구 결과와 제거율이 비슷하여 냉이와 순무를 이용하여 phenol 및 aniline성 물질로 오염된 폐수처리의 가능성을 제시하고 있다.

일반적으로 산업지역에서 배출되고 있는 폐수의 조성은 단순히 하나의 물질이 아니라 여러 물질이 혼합되어 있으므로, 식물체를 이용한 폐수의 처리 가능성을 평가하기 위해서는 단일 화합물로 조성한 폐수뿐만 아니라, 오염물질들이 2가지 이상으로 혼합 조성된 폐수에서의 제거율에 대해서도 고려되어야 할 것이다. 따라서 본 실험에서 2가지 이상의 오염물질로 혼합 조성한 폐수에서 식물체에 의한 오염물질의 제거율을 조사한 결과는 Table 4와 같았다.

Klivanov 등<sup>9)</sup>에 의해 polychlorinated biphenyls(PCBs)와 같이 horseradish에서 추출한 peroxidase로 쉽게 제거되지 않는 기질물질을 반응성이 큰 phenol성 물질과 함께 반응시켰을 경우 phenol 물질이 peroxidase에 의해 산화되어 phenoxy radical들을 형성하고 이 phenoxy radical들이 효소에 대해 불활성인 PCBs와 coprecipitation되어 PCBs를 제거할 수 있음이 제시되었다. 또한 Kim 등<sup>18,19)</sup>에 의하면 산화환원효소에 대해 불활성인 제초제 bentazon을 반응성이 큰 catechol과 반응시킨 결과 oxidative coupling을 하여 유기화물 될 수 있음을 보고하였다. 또한 Berry와 Boyd<sup>20)</sup>에 의하면 산화환원효소에 의하여 제거되기 어려운 화합물의 경우 산화환원효소로 매개된 반응에서 phenol과 같이 free radical형성이 쉬운 물질을 보조기질로 하여 반응시켰을 때

Table 4. Removal of phenols and anilines by treatment of shepherd's purse and turnip in artificial waste water containing phenols and anilines

Compound	% Removal			
	Shepherd's purse		Turnip	
	w/o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w <sup>**</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w/o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	w H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2,4-DCP	48.1	90.8	33.8	>99
2-CA	29.8	41.9	22.2	43.6
2,4-DCP	46.6	59.2	35.0	38.3
3,4-DCA	67.0	84.5	35.9	76.7
2,4-DCP	50.7	95.1	31.2	98.0
2,4-DCA	60.1	76.3	31.3	58.2
2,4-DCP	50.2	92.4	28.9	97.1
2,5-DCA	64.3	70.1	31.6	51.8
2,4-DCP	55.4	95.4	31.4	96.5
2,4-DCA	59.5	82.9	36.6	71.8
2,4,6-TCP	68.7	98.6	40.1	98.3
2,4-DCP	54.5	95.9	29.0	95.4
2,4-DCA	58.5	67.5	29.2	52.5
4-CA	35.3	95.1	23.9	96.5
2,4,6-TCP	65.6	>99	36.1	>99
Phenol	18.0	44.4	15.7	40.3
2-CA	29.4	45.1	19.6	43.1
2,4-DCP	46.2	78.1	25.8	76.5
2,4-DCA	51.8	63.7	27.2	51.3
2,4,6-TCP	61.2	89.8	29.6	93.5

\* without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> \*\* with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

보조기질물질과 cross coupling을 통해 중합체를 이루어 제거될 수 있으며 그 정도는 보조기질물질의 반응성에 비례한다고 보고하였다.

그러나 냉이와 순무 두 식물체 모두 단독으로 처리하였을 때 제거율이 100%에 달한 2,4-DCP와 제거율이 비교적 낮았던 2-CA 및 3,4-DCA 등을 혼합하였을 경우 이들 기질물질의 제거율은 증가되지 않았다. 또한 혼합되는 물질의 종류가 많아질수록 단일 화합물일 경우보다 제거율이 약간씩 감소하는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 혼합되는 물질의 종류가 많아질수록 반응용액 내에 존재하는 기질물질의 총 농도가 상대적으로 증가하여 기질물질들간의 효소의 active site에 대한 경쟁적 저해가 나타난 것으로 추측된다. 그러나 이러한 경쟁적 저해는 효소의 처리 농도를 증가시켜줌으로서 어느 정도까지는 해결될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 여러 기질물질들을 혼합함으로써 사용된 유기용매인 methanol 양의 증가가 기질물질의 제거율에 영향을 미친 것으로도 생각된다. Milstein 등<sup>21)</sup>에 의하여 유기용매의 존재시 산화환원효소의 활성이 감소됨이 보고되었고 또한 결과가 제시되지는 않았지만 냉이와 순무 내 peroxidase 활성 측정실험에 있어 본 실험에 이용된 유기용매인 methanol의 비율을 점차 증가시킬

에 따라 효소활성이 감소됨이 관찰되었다. 즉, 반응용액 내의 methanol 비율이 20%일 때 methanol을 첨가하지 않은 식물체의 peroxidase 활성보다 냉이의 경우 35%, 순무의 경우 31%로 활성이 감소됨을 관찰할 수 있었다.

이러한 유기용매들은 실제 방출되고 있는 산업폐수 속에 존재할 수 있으며 따라서 다양한 유기용매의 존재하에서 물과 유기용매의 혼합액에서 식물체의 활성저해를 방지할 수 있는 방법들이 연구되어야 할 것으로 생각된다. 또한 다양한 산업현장에서 배출되는 폐수의 조성이 다르기 때문에 식물체 상에서의 해독작용과 오염물질의 화학구조에 좌우되는 점을 포함하는 일반적인 규칙을 확립하여 적절한 처리를 하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

식물체의 재사용

식물체를 이용하여 산업폐수를 처리하는 데 있어서 식물체의 재사용 가능성을 판단하기 위하여 2,4-DCP를 model 화합물로 하여 회분식 반응과 column을 이용한 연속식 반응을 통한 반복 실험을 수행하여 얻은 결과는 Figure 1, 2 및 3과 같았다.

회분식 반응에 있어서는 phosphate buffer로 조절된 pH 6.0인 반응액에 2,4-DCP를 100 또는 800mg/ℓ 처리하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 각각 1.5 및 9 mM로 처리한 반응액 5ml를 30분간 반응시켰다.

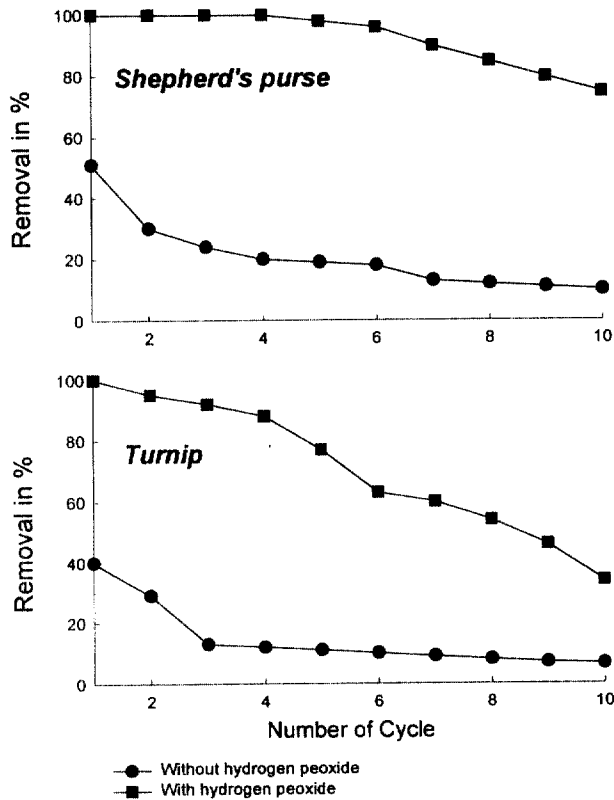


Fig. 1. Reusability of turnip and shepherd's purse on the removal of 2,4-DCP (800mg/ℓ) by the batch method

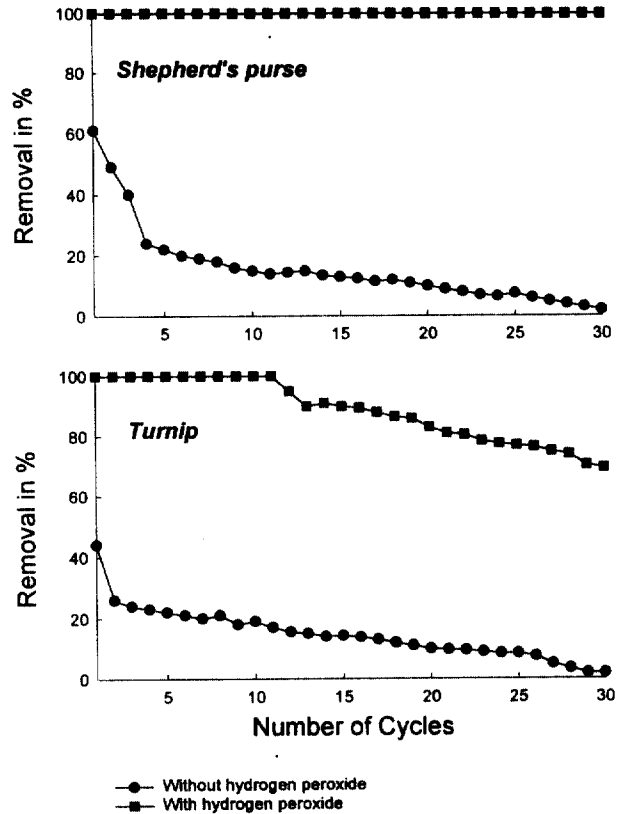


Fig. 2. Reusability of turnip and shepherd's purse on the removal of 2,4-DCP (100mg/ℓ) by the batch method

100mg/ℓ으로 처리된 2,4-DCP 용액은 순무의 경우 43%, 냉이의 경우 60.9% 그리고 800mg/ℓ 용액에서 순무의 경우 39%, 냉이의 경우 50.1%가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가없이 식물체 조직에 물리적 흡착에 의해 제거되었다(Figure 1과 2). 이러한 흡착에 의한 제거는 다음 반복 사용에서 점차 감소되어 10% 이하로 감소되었다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 존재시 고농도인 800mg/ℓ로 처리된 2,4-DCP 용액에 대한 냉이와 순무 이들 두 식물체의 재사용 가능성을 조사한 결과 두 식물체 중 순무의 경우 첫 번째 사용시 100% 제거에서 10회 반복 사용시 34.4%의 제거로 점차 감소하였으며 냉이의 경우에서도 처음부터 4회 반복 사용까지는 100% 제거되었으나 10회 반복 사용시 77.1%의 제거로 감소하였다(Figure 1). 그러나, 저농도인 100mg/ℓ으로 처리된 2,4-DCP 용액에서는 순무의 경우 11회 반복 사용까지 100% 제거되었고 냉이의 경우 30회 반복 재사용 후에서도 100%의 제거를 나타내었다(Figure 2).

연속식으로 처리된 반응에서 800mg/ℓ의 2,4-DCP와 9 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 조절된 pH 6.0의 buffer 용액을 1g의 식물체로 충전된 column에 0.5ml/min의 유속으로 5ml 흘려 보내어 반응액을 모은 후, 새로운 2,4-DCP 용액을 다시 흘려 보내며, 이 과정을 반복하였으며 각 반복 단계에 있어 반응액 5ml에 있어서의 2,4-DCP의 제거율을 조사하였다.

Figure 3은 식물체 조직에 함유된 peroxidase가 회분식 반응에

서 뿐만 아니라 연속식 반응에서도 반응 혼합액으로부터 2,4-DCP를 반복적으로 제거할 수 있음을 증명해 주고 있으며 연속식으로 처리된 2,4-DCP의 제거율은 회분식으로 처리되었을 때와 비슷한 경향을 나타내었다. 순무의 경우, 첫 번째 사용시 2,4-DCP의 100% 제거에서 10회 반복 사용시 40.7%의 제거로 점차 감소하였으며, 냉이의 경우 5회 반복 사용까지 100% 제거되다가 이후 약간의 감소가 관찰되었으나 10회 반복 사용에서도 90% 이상의 제거를 나타내었다. 이때 2,4-DCP는 순무의 경우 42.6%, 냉이의 경우 52.4%가  $H_2O_2$  첨가 없이 식물체 조직에 물리적 흡착에 의해 제거되었다. 회분식에서의 마찬가지로 물리적 흡착에 의한 제거는 다음 반복 사용에서부터 점차 감소되기 시작하였다.

식물체를 재사용함으로써 2,4-DCP의 제거율이 점차 감소된 결과는 반응 기간동안 식물 조직으로부터 효소가 점차적으로 유실되거나 변성되기 때문으로 사료된다. 또한 식물체 표면 또는 식물체 내부에 축적되는 변환 생성물에 의해 식물체내의 효소에 새로운 기질물질의 접근이 방해되어 야기될 수도 있을 것으로 추측된다. 따라서 이러한 식물체 조직 속에 있는 효소를 더욱 보존할 수 있도록 gel coating 처리에 의해 효소 활성 부위의 저해를 방지하거나 효소학적으로 식물체를 재생할 수 있는 방법들의 연구를 통해 더욱 오랫동안 재사용할 수도 있을 것으로 생각된다.

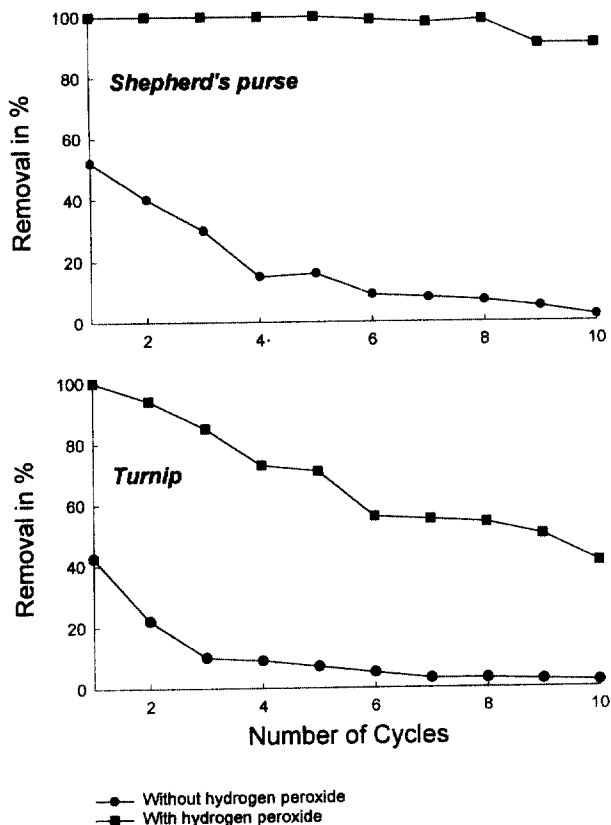


Fig. 3. Reusability of turnip and shepherd's purse on the removal of 2,4-DCP (800mg/l) by the continuous method

또한 연속식 반응에 있어서 전반적으로 반복 사용을 거침으로 나타나는 제거율의 감소 속도가 회분식보다는 비교적 느린 것을 관찰할 수 있었다. 이는 회분식 반응에 있어서 반응 시간이 30분이었으나, 연속식 반응에 있어서는 5ml 반응액이 column을 통과하는 데 10분이 걸리므로 그 만큼 식물체와 반응 용액의 접촉 시간이 짧기 때문에 식물체의 재사용 동안의 효소단백질의 유실 또는 변성속도가 더 느려지기 때문인 것으로 사료된다. 연속식 반응에서는 저농도에서 재사용 실험을 행하지 않았으나, 식물체의 재사용이 초기농도에 의존함을 앞서의 회분식 실험에서 알 수 있었으므로 저농도에서 재사용 가능성을 충분히 예상할 수 있을 것으로 사료된다.

이상의 결과들은 식물체의 재사용 가능 횟수는 오염 물질의 초기 농도에 따라 결정됨을 제시하고 있으며 또한 Figure 1, 2 및 3은 식물체 조직에 함유된 peroxidase가 반응 혼합물로부터 2,4-DCP를 반복적으로 제거할 수 있음을 명백히 증명해 준다고 사료된다.

식물체를 이용한 폐수의 처리 가능성에 대해 조사한 결과 다양한 긍정적인 결과를 얻었으나 식물체 내 peroxidase 활성에 관련된 수많은 분획화된 이성화효소의 특성과 그들의 정확한 역할은 확실하지 않으며 또한 2가지 이상의 기질이 혼합되었을 때, 수많은 활성부위에 대한 기질 상호간의 저해 혹은 상승효과를 설명하는 것은 쉬운 일이 아니다.

그럼에도 불구하고, 이러한 다양한 활성부위의 존재로 인해 어떤 특정기질에 대해 기질 특이성이 나타나지 않으며, isoperoxidase에 의해 산화될 수 있는 화합물이 다양할 수 있는 점, 효소를 분리·정제·고정화하지 않는 처리의 단순함, 처리 시간의 신속성, 광범위한 pH범위에서의 고효율, 재사용의 가능성 그리고 처리시 비용 면에서의 경제성 등은 폐수 처리를 위한 식물체의 직접 처리 가능성을 높여 주는 주요한 요소들이라 할 수 있다.

대부분의 phenol과 aniline 관련화합물들은 환경중에서 높은 독성을 가지기에 환경과 산업폐수로부터 그들의 제거는 필수 불가결하다. 본 연구 결과를 통하여 phenol 및 aniline 물질을 포함하고 있는 폐수의 처리에 냉이나 순무와 같은 식물체가 직접 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

## 요 약

Peroxidase 활성이 높은 식물체로 선발된 냉이와 순무를 이용하여 제지, 염료, 전자회사 등에서 배출되고 있는 폐수에 포함된 다양한 종류의 phenol 및 aniline 관련화합물들의 제거 가능성과 식물체의 재사용 가능성을 평가하였다. 식물체로서 냉이 뿌리를 처리하였을 경우 phenol성 물질들이 90%이상 제거되었으며, aniline성 화합물들은 2-CA의 42.2%에서 3,4-DCA의 78.7% 정도였다. 순무의 경우에는 phenol성 화합물들의 제거율은 2,6-DMP의 53.1%에서 2,4-DCP 및 2,4,6-TCP의 99% 이상의 범위였고,

aniline성 화합물의 제거율은 2-CA의 31.5%에서 2,4-DCA의 90% 범위였다. 식물체의 재사용 실험에 있어서는 회분식뿐만 아니라 column을 이용한 연속식으로도 재사용이 가능함을 확인하였다. 100ppm의 2,4-DCP 용액에서 냉이 뿌리는 30회 반복 사용한 경우에도 활성을 잃지 않고 2,4-DCP에 대한 제거율 100%를 유지하였으나 상대적으로 고농도인 800ppm의 2,4-DCP를 이용한 실험에서 사용횟수가 증가함에 따라 제거율이 점차적으로 감소되는 경향을 나타내어 phenol 및 aniline성 폐수를 처리하는데 있어서 식물체의 재사용 횟수는 오염물질의 초농도에 의존함을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- O'connor B. I., Kovacs T. G. and Voss R. H. (1991) The effect of wood speices composition on the toxicity of simulated mechanical pulping effluents, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1259-1270.
- Kovacs T. G., Martel P. H., Voss R. H., Wrist P. E. and Willes R. F. (1992) Aquatic toxicity equivalency factors for chlorinated phenolic compounds present in the pulp mill effluents, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1259-1270.
- Kovacs T. G., Voss R. H. and Wong A. (1984) Chlorinated phenolics of bleached kraft mill origin, *Water Res.*, 18 : 911-916.
- Bollag J.-M. (1992) Decontaminating soil with enzymes, *Environ. Sci. Technol.*, 26 : 1876-1881.
- Simmons K. E., Minard R. D. and Bollag J.-M. (1988) Oxidative coupling and polymerization of guaiacol, a lignin derivative, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52 : 1356-1360.
- Stevenson F. J. (1994) *Humus chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 188-208.
- Tatsumi K., Freyer A., Minard R. D. and Bollag J.-M. (1994) Enzymatic coupling of choroanilines with syrigic acid, vanillic acid and protocatechuic acid, *Soil Biol. Biochem.*, 26 : 735-742.
- Bollag J.-M., Liu S.-Y. and Minard R. D. (1980) Cross coupling of phenolic humus constituents and 2,4-dichlorophenol, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 : 52-56.
- Klivanov A. M., Tu T. M., Scott K. P. (1983) Peroxidase-catalyzed removal of phenols from coal-conversion waste waters, *Science*, 221 : 259-261.
- Dec J. and Bollag J.-M. (1994) Use of plant materials for the decontamination of water polluted with phenols, *Biotech. Bioengin.*, 44 : 1132-1139.
- Simmons K. E., Minard R. D. and Bollag J.-M. (1989) Oxidative cooligomerization of guaiacol and 4-chloroaniline, *Environ. Sci. Technol.*, 23 : 115-121.
- Simmons K. E., Minard R. D., Freyer A. J. and Bollag J.-M. (1986) Structural and quantitative analysis of 4-chloroaniline derived oligomers, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 26 : 209-227.
- Alder P. R. and Splar J. M. (1994) Bioremediation of phenolic compounds from water with plant root surface peroxidase, *J. Environ. Qual.*, 23 : 1113-1117.
- Watanabe M. E. (1997) Phytoremediation on the brink of commercialization, *Environ. Sci. Technol.*, 31 : 182-186.
- Lee, J.-E., Park, J.-W. and Kim, J.-E. (1999) Use of plant materials for decontamination of waste water polluted with 2,4-dichlorophenol, *Korean J. of Environ. Agric.*, 18 : 292-297.
- Pathak S. U., Karyekar S. K., Ghole V. S. and Hegde M. U. (1992) Effect of activation methods on affinity chromatography of potato polyphenoloxidase, *Phytochemistry*, 31 : 1481-1483.
- Janovitz-Klapp A., Richard F. and Nicolas J. (1989) Polyphenoloxidase from apple, partial purification and properties, *Phytochemistry*, 28 : 2903-2907.
- Kim J.-E., Wang C.-J. J. and Bollag J.-M. (1998) Interaction of reactive and inert chemicals in the presence of oxidoreductases : Reaction of the herbicide bentazon and its metabolites with humic monomers, *Biodegradation*, 8 : 387-392.
- Kim J.-E., Fernandes E. and Bollag J.-M. (1997) Enzymatic coupling of the herbicide bentazon with humus monomers and characterization of reaction products, *Environ. Sci. Technol.*, 31 : 2392-2398.
- Berry D. F. and Boyd S. A. (1985) Reaction rates of phenolic humus constituents and anilines during cross-coupling, *Soil Biol. Biochem.*, 17 : 631-636.
- Milstein O., Nicklas B. and Huttermann A. (1989) Oxidation of aromatic compounds in organic solvents with laccase *Trametes versicolor*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 31 : 70-74.