

화학적 및 생물학적 연속 처리에 의한 플루오렌 오염토양의 정화

이병대*

위덕대학교 보건학과

Cleanup of Fluorene-Contaminated Soil by Continuous Chemical and Biological Treatment

Byung-Dae Lee*

Department of Health, Uiduk University, Gyeongju, Korea

ABSTRACT

We describe a method for effectively pretreating soil highly that has been contaminated with fluorene ($\gg 120$ mg/kg soil), i.e., we apply Fenton oxidation in which ethanol is added to increase fluorene removal. To obtain maximum fluorene removal efficiency, a minimum of 1.0 ml of ethanol, 0.35 ml of H_2O_2 , and 0.2 ml of 0.5 M Fe^{2+} was needed per 1 g of fluorene-contaminated soil. Under optimal Fenton oxidation conditions, 13% of 9-fluorene was generated during Fenton oxidation of 43% fluorene. The biodegradability of 9-fluorenone was subsequently confirmed to be much more rapid than that of fluorene, i.e., biodegradability of 96% versus 35% over 31 days. These results demonstrate that the proposed treatment method can be effectively applied to remove fluorene prior to disposal at industrial waste sites.

Key words: Fluorene, Chemical treatment, Biological treatment, Optimal treatment conditions

I. 서 론

플루오렌(fluorene)은 주로 소각이나 자동차 등의 불완전 연소에 의해 비의도적으로 생성되거나, 염료 또는 농약 등에 포함되어 의도적으로도 생산된다.^{1,2)} 플루오렌은 다환방향족탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)의 한 종류이며 수용해도가 매우 낮아 수 환경 중에서는 부유물이나 호수나 하천의 저부에 흡착한 상태로 존재한다.^{3,5)} 문헌에는 환경에 잔류성이 높은 플루오렌에 의해 오염된 토양이 많이 보고되고 있으며, 오염 범위는 3-180 mg/kg 정도로 비교적 넓다.⁶⁻⁹⁾ 이러한 고농도의 플루오렌 오염토양을 방치하면 우수 유출 등에 의해 플루오렌이 다른 지역으로 이동하게 되어 오염지역을 확장시키는 결과를 가져오게 되므로 신속한 처리가 요구되고 있다. 플루오렌 오염토양의 정화방법으로서 생물분

해가 검토되어 왔지만 플루오렌의 난생분해성 때문에 다양한 PAHs가 혼재된 환경에서 혼합균을 이용하는 경우에 50% 정도의 제거율을 얻기 위해 초기 농도 약 150 mg/kg 토양의 경우 100일 정도 걸린다는 보고가 있다.¹⁰⁾ 보다 빠른 시간 내에 플루오렌을 분해시키기 위해 화학적 처리방법도 검토되었다. 플루오렌을 포함한 총 PAHs의 초기농도가 200-1,600 mg/kg인 오염토양에 대해 펜톤처리(OH 라디칼을 이용한 화학적 처리)를 적용한 결과 86%의 플루오렌이 분해되었으나, 고가의 과산화수소를 다량으로 필요하며(즉, 1 g 오염토양에 대해 30% 과산화수소수 2 ml 이상 필요) 또한 분해생성물에 대해서는 아무런 정보가 얻어지지 않은 등의 문제가 있었다.¹¹⁾ 이러한 문제를 해결하기 위해 플루오렌 등의 PAHs를 처리하는 시스템으로써 복합처리시스템이 제안되고 있다. 즉, 물리적 또는 화학적 처리를 실

*Corresponding author: Department of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea, Tel: +82-54-760-1702, Fax: +82-54-760-1609, E-mail: bdlee@uu.ac.kr

Received: 22 February 2011, Revised: 16 March 2011, Accepted: 18 April 2011

행한 후 생물처리를 실행하는 시스템으로써 예를 들면 세정을 실시하고 세정액 중의 PAHs를 생물분해¹²⁾하거나 화학적 처리하는 방법¹³⁾ 또는 PAHs를 탈착시킨 후 전기화학적 분해방법¹⁴⁾ 또는 OH라디칼 처리 후에 생물처리^{15,16)}를 실시하는 프로세스가 제안되고 있다. 그러나 이러한 보고에는 PAHs의 일부분이 무기화되었다고 하였지만 OH라디칼 처리에 의해 어떠한 반응생성물이 생성되는가에 대해서는 불명확하였다.

그러므로 본 연구에서는 고농도 플루오렌 오염토양(약 120 mg/kg)을 사용하여 화학적으로 처리하고 생물학적 처리를 연계하는 시스템의 적용가능성을 검토하였다. 구체적인 검토항목은 에탄올을 화학적 처리 전에 첨가하는 것에 의해 고가의 과산화수소 첨가량의 저감, 에탄올, 황산제2철, 과산화수소 최적 첨가량의 결정, 플루오렌의 화학적처리 생성물의 동정, 플루오렌과 화학적처리 생성물과의 생분해성 비교이다.

II. 연구방법

1. 시약

순도 99%의 플루오렌(flourene, 동양케미칼)과 9-플루오렌(9-fluorenone, 동양케미칼), 황산제2철(ferrous sulfate, 동양케미칼) 및 30% 과산화수소수(hydrogen peroxide, 동양케미칼), 98% SDS(sodium dodecyl sulfate, 동양케미칼)를 사용하였다. 용매는 에탄올(ethanol, Waco), 메탄올(methanol, Waco), 디클로로메탄(dichloromethane, Waco), 아세트니트릴(acetonitrile, Waco), 아세트산(acetic acid, Waco)을 사용하였다. 플루오렌과 9-플루오렌의 분자량은 각각 166.2, 180.2이고 1-octanol에서의 용해도는 각각 $0.24 \text{ M}^{17)}$ 과 $0.43 \text{ M}^{18)}$ 이며 두 분자 모두 물에는 불용이다.

2. 오염토양 조제

대상토양은 우리나라의 대표적인 토양인 퇴적토를 형산강 인근에서 채취하여 사용하였다. 토양의 크기를 일정하게 하기 위해 토양오염공정법¹⁹⁾과 일본의 토양분석법²⁰⁾에 따라 mesh size 10-20 사이 토양을 사용하였고 퇴적토의 물성을 조사한 결과, pH가 각각 6.5, 건량기준의 유기물 함유량이 3.4% 그리고

수분함유량이 1.9%이었다. 플루오렌 및 9-플루오렌 오염토양을 조제하기 위하여 3g의 토양에 플루오렌(3 m/) 또는 9-플루오렌 에틸아세테이트(120 mg/) 용액을 첨가한 후 안정화를 위해 약 3개월 동안 음지에 방치한 후 사용하였으며, 이때의 초기 농도는 약 120 mg/kg이었다.

3. 토양의 화학적(펜톤) 처리

20 ml 테플론병에 오염토양 3g을 첨가하고 여기에 에탄올 0.5-1.5 ml의 범위로 첨가하여 24시간 회전 교반시킨 후 30% 과산화수소수를 0-0.4 ml의 범위로, 그리고 0.5 M Fe^{2+} 를 0-0.25 ml 범위로 첨가하여 암실에서 24시간 반응시켰다. 또한 에탄올 첨가 효과를 확인하기 위해 증류수와 토양세정의 계면활성제로서 자주 사용되고 있는 SDS 용액을 첨가하여 동일한 실험을 실시하였다. 또한 대조실험에서는 첨가한 30% 과산화수소수와 0.5M Fe^{2+} 와 같은 양의 증류수를 첨가하여 플루오렌과 9-플루오렌의 회수율을 구하였다.

4. 생물학적 처리

플루오렌과 플루오렌의 펜톤처리 생성물의 생분해성의 평가는 다음과 같은 방법으로 실시하였다. 박테리아 원으로서 여러 가지 호기성 미생물을 포함하는 형산강 하류 하천 저니 45 g을 500 ml 유리플라스크에 넣고 40 g 무기배지^{21,23)}를 1/의 증류수에 용해시킨 용액을 첨가한 후 5g의 120 mg/kg 플루오렌 또는 9-플루오렌 오염토양을 첨가하여 30°C에서 왕복교반(125 spm으로 하여 호기분해 시켰다. 대조 실험에서는 오토클레브로 멸균한 저니를 사용하였고 농황산을 사용하여 배지의 pH를 3 이하로 한 후 위와 동일한 방법을 실시하였다.

5. 분석방법

1) 플루오렌 펜톤처리 생성물의 동정

오염토양을 펜톤처리 후 에탄올 용액에 디클로로메탄 15 ml를 첨가하고 플루오렌 분해생성물을 추출하였다. 다음으로 디클로로메탄을 추출한 0.22 μm 친수성 멤브레인필터를 이용하여 여과한 후 정성분석하였다. GC-MS(Hewlett Packard 5890-2)의 분석 조건은 Table 1에 나타내었고, 칼럼은 J&W Scientific사의 DB-5HT를 사용하였다.

Table 1. GC-MS analysis conditions

Injection mode	Splitless
Injection amount	1.0 m l
Injection temperature	340°C
Column temperature	40°C(4min wait) → 10°C/min → 375°C(5 min wait) → end
Carrier gas/pressure	He / 8.0 psi
Detector temperature	280°C
Ionization method	Electron impact

2) 플루오렌 및 펜톤처리 생성물의 정량

펜톤처리 후 토양에 에탄올 15 m/를 첨가하고 실험실에서 24시간 회전교반에 의해 플루오렌 및 9-플루오렌의 분해생성물을 추출하였다. 생물처리 후 저너를 60°C에서 3일간 건조시킨 후 1:1의 디클로로메탄:메탄올 용액 20 m/를 첨가하여 2일간 회전교반(200 rpm)에 의해 실시하였다. 두 추출액은 0.22 µm 소수성 멤브레인필터에 의해 여과한 후 HPLC (Shimadzu LC-10AD VP)에 의해 정량하였다. 칼럼은 LC-PAH(15 cm×4.6 mm i.d., Supelco), 온도 25°C, 용리액은 80% 아세트니트릴, 20% 초순수를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 에탄올 첨가 펜톤처리에 의한 플루오렌 분해

오염토양 1 g에 대해 에탄올 0.5-1.5 m/ 또는 증류수 1.0 m/ 또는 1.0 m/의 SDS를 첨가했을 때의 플루오렌의 제거율을 Fig. 1에 나타내었다. 토양 1 g당 에탄올을 각각 1.0 m/ 첨가한 경우에 가장 높은 플루오렌 제거율인 43%가 얻어졌다. 그러나 증류수와 SDS 중의 플루오렌 제거율은 매우 낮았으며 특히 SDS를 첨가한 경우 처리 중에 다량의 기포가 발생하여 펜톤처리를 실시하는 경우 SDS는 부적절한 것으로 판단된다. 본 실험의 결과로부터 이후의 실험에서는 오염토양 1 g에 대해서 에탄올 1.0 m/를 첨가하는 것으로 하였다.

과산화수소와 철의 첨가량이 플루오렌 제거율에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 오염토양에 대한 30% 과산화수소수를 0.35 m/, 0.5 M Fe²⁺를 0.2 m/ 첨가할 때 플루오렌의 제거율이 최대인 43%로 나타났다.

에탄올 첨가에 의한 플루오렌의 제거율이 향상한

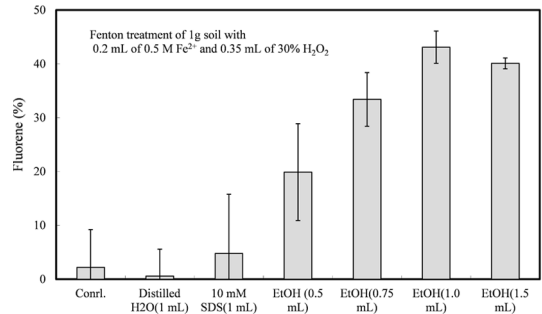


Fig. 1. Effect of various ethanol or distilled water additions on fluorene removal.

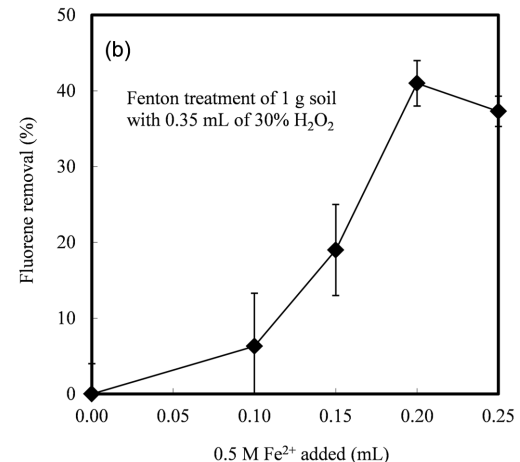
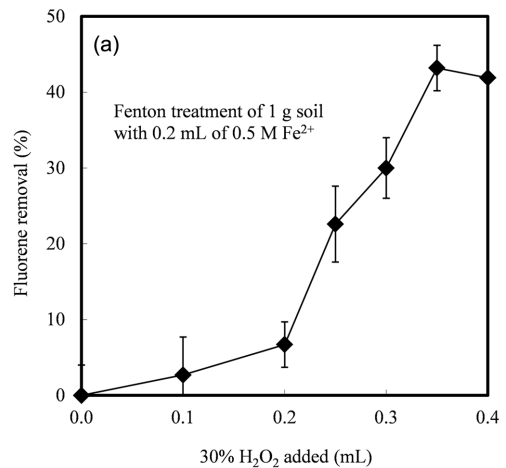


Fig. 2. Removal of fluorene with various additions of (a) 30% H₂O₂ or (b) 0.5 M Fe²⁺.

이유로서 토양의 흡착하고 있는 플루오렌이 탈착되어 반응성이 높은 OH라디칼의 공격을 받기 쉬웠다

고 판단된다. 또한 과산화수소 및 철의 최적 첨가량이 존재하는 이유로서 과잉으로 첨가된 과산화수소와 OH라디칼과 반응하여 반응성이 매우 낮은 O₂H이 생성되거나,²⁴⁾ 과잉의 철이 OH라디칼과 반응하여 보다 반응성이 낮은 O₂H라디칼이 생성²⁵⁾되는 것으로 생각된다.

2. 플루오렌의 펜톤처리 생성물

오염토양을 펜톤처리 후 반응액을 GC-MS로 분석

한 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 주 분해생성물로 생각되는 피크가 19.1분에 검출되었다. 이 피크의 MS스펙트럼을 Fig. 3(b)의 상단에 나타내었고, Fig. 3(b)의 하단에는 MS의 라이브러리에 포함된 9-플루오렌의 스펙트럼을 나타내었다. 두 스펙트럼이 거의 일치하는 것으로 나타났다. 또한 9-플루오렌의 표준물질로 GC-MS와 HPLC를 이용하여 스파이크 테스트를 실시한 결과 스파이크테스트 후의 피크가 증가하는 것에 의해 플루오렌의 펜톤처리 생성물은

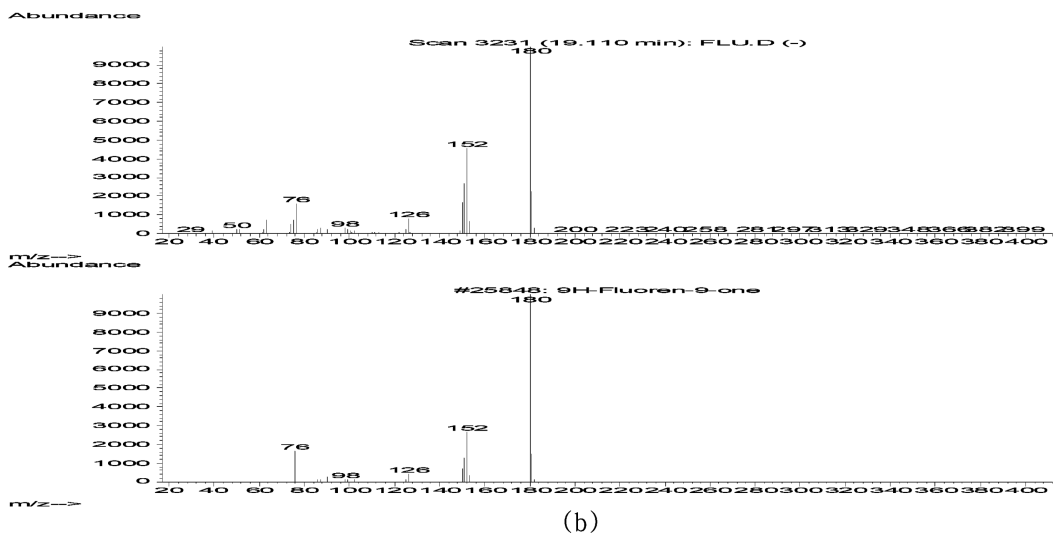
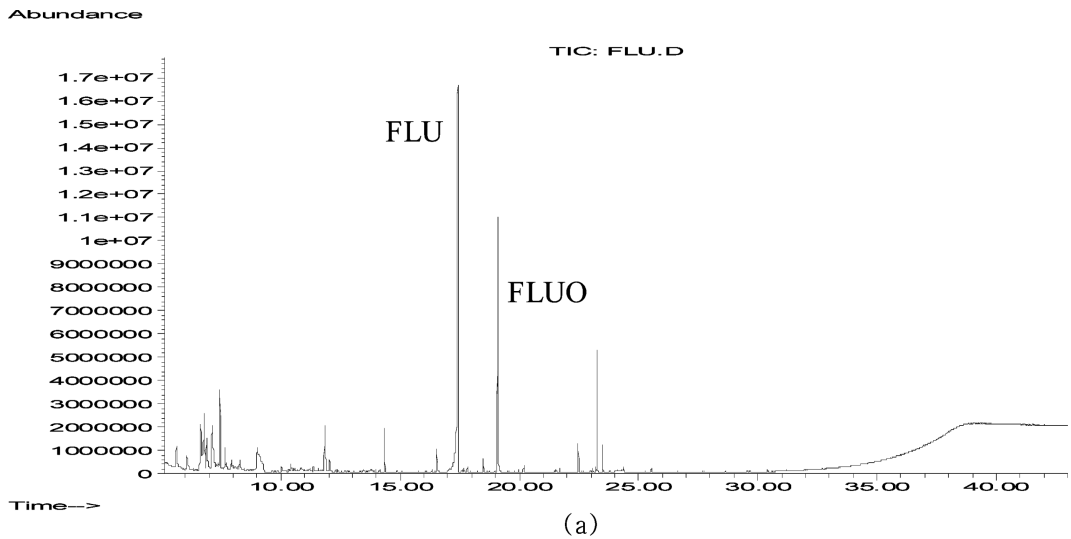


Fig. 3. Total ion chromatograph of GC-MS after Fenton oxidation of (a) fluorene and (b) library comparison of peak at retention time of 19.1 minute.

9-플루오렌인 것이 시사되었다.

HPLC에 의해 9-플루오렌의 정량을 실시하여 펜톤 처리 전후의 플루오렌과 9-플루오렌의 물질수지를 계산해 보면 초기 플루오렌의 43%가 분해되었고, 13%의 9-플루오렌이 생성되었다. 9-플루오렌과 같은 산소가 결합한 PAHs는 호기적 생물분해 도중에도 발생하는 것으로부터 9-플루오렌이 플루오렌 보다도 생물 분해되기 쉽다는 것을 예측할 수 있었다.

3. 펜톤처리에 의한 플루오렌의 생분해성 비교

하천저니를 사용하여 플루오렌과 9-플루오렌의 생분해결과를 Fig. 4에 나타내었다. 플루오렌의 생분해성은 낮고 21일간 유도기를 거쳐서 31일 후에는 약 35%밖에 분해되지 않았고 60일이 지나서야 96%가 분해되었다. 그러나 9-플루오렌의 생분해성은 플루오렌보다도 높아 7일간의 유도일을 거쳐서 31일 후

에는 96%가 분해되었다. 이러한 결과로부터 플루오렌의 펜톤처리 생성물인 9-플루오렌의 생분해성은 플루오렌보다 높다는 것이 판명되었다.

IV. 결 론

플루오렌의 초기농도 약 120 mg/kg 오염토양을 화학적 처리와 생물학적 처리한 결과를 아래에 정리하였다.

1. 펜톤처리 전에 플루오렌 오염토양에 에탄올 첨가가 펜톤 제거율을 43%까지 증가시켰다.
 2. 43% 플루오렌 제거율을 얻기 위해 토양 1g당 에탄올 1.0 ml, 0.5 M Fe²⁺ 0.2 ml, 30% 과산화수소 0.35 ml가 필요하다는 것이 판명되었다.
 3. GC-MS 분석에 의해 9-플루오렌이 펜톤처리 생성물이라는 것이 확인하였고, 최적 펜톤처리조건에서 플루오렌의 약 13%가 9-플루오렌으로 변환되었다.
 4. 플루오렌과 9-플루오렌의 생물분해시험을 실시한 결과 9-플루오렌이 플루오렌보다 빨리 분해된다는 것으로부터 펜톤처리를 플루오렌의 생물분해성을 증가시켰다는 것이 확인되었다.
- 이상의 결과로부터 고농도 플루오렌 오염토양의 화학적처리-생물분해처리의 적용가능성이 시사되었다.

참고문헌

1. Estrellan CR, Iino F. Toxic emissions from open burning. *Chemosphere*. 2010; 80(3): 193-207.
2. Wilcke W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma*. 2007; 141(3-4): 157-166.
3. Gan S, Lau EV, Ng HK. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J Hazard Mater*. 2009; 172(2-3): 532-549.
4. Zhang P, Song J, Yuan H. Persistent organic pollutant residues in the sediments and mollusks from the Bohai Sea coastal areas, North China: An overview. *Environ Inter*. 2009; 35(3): 632-646.
5. Chen G, White PA. The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. *Mutation Research/Reviews in Mutation Res*. 2004; 567(2-3): 151-225.
6. Mostert MM, Ayoko GA, Kokot S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Anal Chem*. 2010; 29(5): 430-445.
7. Cai QY, Mo CH, Wu QT, Katsoyiannis A, Zeng

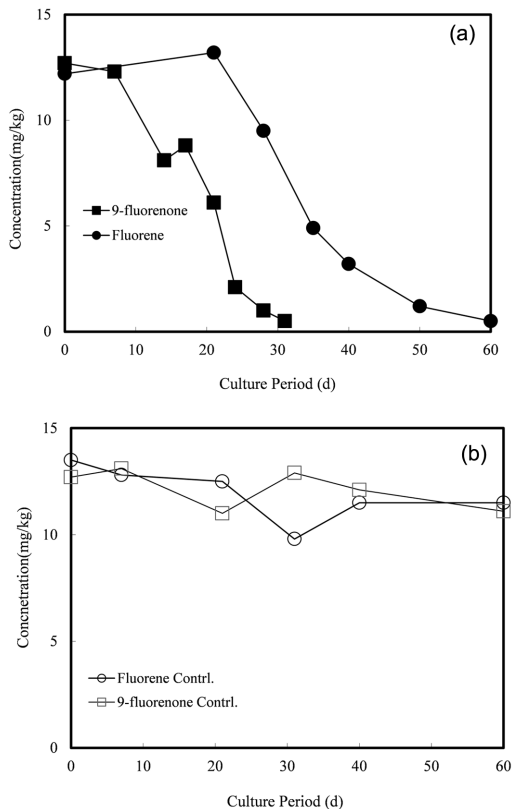


Fig. 4. Time history of microbial degradation of (a) fluorene and 9-fluorene after chemical treatment or (b) fluorene without chemical treatment.

- QY. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *Sci The Total Environ.* 2008; 389(2-3): 209-224.
8. Achten C, Hofmann T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals - A hardly recognized source of environmental contamination. *Sci the Total Environ.* 2009; 407(8): 2461-2473.
 9. Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A. Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study. *Sci the Total Environ.* 2009; 407(12): 3746-3753.
 10. Martens DA, Frankenberger JR. Enhance degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil treat with an advanced oxidative process Fenton's reagent. *J Soil Contam.* 1995; 4(2): 175-190.
 11. Jonsson S, Persson Y, Frankki S, Bavel B, Lundstedt S, Haglund P, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *J Hazard Mater.* 2007; 149(1): 86-96.
 12. Navarro RR, Iimura Y, Ichikawa H, Tatsumi K. Treatment of PAHs in contaminated soil by extraction with aqueous DNA followed by biodegradation with a pure culture of *Sphingomonas* sp. *Chemosphere.* 2008; 73(7): 1414-1419.
 13. Haapea P, Tuhkanen T. Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *J Hazard Mater.* 2006; 136(2): 244-250.
 14. Alcntara T, Gmez J, Pazos M, Sanromn MA. PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment. *J Hazard Mater.* 2009; 166(1): 462-468.
 15. Nam K, Rodriguez W, Kukor JJ. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere.* 2001; 45(1): 11-20.
 16. Zang S, Li P, Li W, Zhang D, Hamilton A. Degradation mechanisms of benzo[a]pyrene and its accumulated metabolites by biodegradation combined with chemical oxidation. *Chemosphere.* 2007; 67(7): 1368-1374.
 17. Open Notebook Science. Solubility Challenge. Available: <http://old.oru.edu/cceda/sl/solubility/all-solvents.php?solute=fluorene> [accessed 13 April 2011]
 18. Open Notebook Science. Solubility Challenge. Available: <http://old.oru.edu/cceda/sl/solubility/allsolvents.php?solute=9-fluorenone> [accessed 13 April 2011]
 19. Ministry of Environment, Korea. Standard Methods for Examination of Soil, Seoul; 2010. p. 92
 20. Soil Fertilizer Science Association, Japan. Standard Methods for the examination of soil, Tokyo; 2007. p.45-52.
 21. Yamamoto K. Method of microorganism isolation, 2nd ed, Tokyo; Kagakusha; 1990. p.89.
 22. Yamane A, Sakakibara K, Hosomi M, Murakami A. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons in estuarine sediment of Tama river in Tokyo urban area. *Wat Sci Tech.* 1997; 35(8): 69-79.
 23. Chun MH, Son HJ, Kim C. A Study on the Isolation of the Oil-degradation Microbes and Treatment Efficiency in the Oil Contaminated Soil with Peat Moss. *Kor J Environ Health Sci.* 2007; 33(5): 462-469.
 24. Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater.* 2003; 98(1-3): 33-50.
 25. Pontes RFF, Moraes JEF, Machulek A. Pinto JM. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *J Hazard Mater.* 2010; 176(1-3): 402-413.