

TiO₂로 코팅된 대나무숯 및 UV의 전처리를 통한 다환방향족탄화수소의 효율적 생분해

Kalu I. Ekpeghere¹ · 구진희² · 김종향³ · 이병우² · 이삼녕⁴ · 김윤해² · 고성철^{1*}

¹한국해양대 환경공학과, ²한국해양대 조선기자재공학부,

³경남보건환경연구원, ⁴한국해양대 나노반도체공학과

Effective Biodegradation of Polyaromatic Hydrocarbons Through Pretreatment Using TiO₂-Coated Bamboo Activated Carbon and UV

Kalu I. Ekpeghere¹, Jin Heui Koo², Jong-Hyang Kim³, Byeong-Woo Lee², Sam Nyung Yi⁴,
Yun-Hae Kim², and Sung-Cheol Koh^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, ²Division of Marine Equipment Engineering,
Korea Maritime University, Busan 606-791, Republic of Korea

³Institute of Health & Environment at Gyeongnam Provincial Government, Changwon 641-702, Republic of Korea

⁴Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Republic of Korea

(Received June 14, 2011 / Accepted June 28, 2011)

TiO₂-coated bamboo activated carbon has been prepared and utilized under UV irradiation as a pretreatment method for an effective biodegradation of the recalcitrant polyaromatic hydrocarbons (PAHs). The anatase TiO₂ was successfully coated on the bamboo activated carbon (AC) and it showed the highest photoactivity against methylene blue. In the absence of the PAHs-degrading bacteria PAHs having low molecular weight (i.e., naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, and fluorene) were degraded by 9.8, 76.2, 74.1, and 40.5%, respectively. Higher molecular weight PAHs, however, maintained high residual concentrations of PAHs (400-1,000 µg/L) after the same treatment. On the other hand, the overall concentrations of PAHs became lower than 340 µg/L when the pretreated PAHs were subjected to biodegradation by a PAH-degrading consortium for a week. Herein, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, and pyrene were removed by 29.3, 61.4, 27.0, and 44.3%, respectively, indicating the facilitated potential biodegradation of PAHs. Activated carbon coated with TiO₂ appeared to inhibit growth of PAH degraders on the surface of AC, indicating planktonic degraders were dominantly involved in the PAH biodegradation in presence of the TiO₂-coated bamboo AC. It was proposed that an effective remediation technology for the recalcitrant PAHs could be developed when an optimum pretreatment process is further established.

Keywords: bamboo activated carbon, biodegradation, PAHs, TiO₂, UV irradiation

방향족탄화수소(polyaromatic hydrocarbons: PAHs)는 난분해성, 친유성으로 유기화합물이 풍부한 퇴적토 및 토양에 축적되며 그 일부는 돌연변이원성 또는 발암성 화합물로 분류되어, 건강 및 환경 위해요소로 간주되고 있고, 이로 인해 일부 국가에서는 대기 및 토양에서 PAHs의 잔류기준을 정하고 있다. 이에 따라 PAHs의 배출을 줄이기 위한 노력이 진행되고 있으며, PAHs는 환경매체들에 의해 토양에 광범위하게 확산

및 잔류를 야기시키고 있어서 위해성 평가에 중요한 요소가 되고 있다(11). 특히 16종의 PAHs는 미국환경보호청에 의해 우선처리 대상의 오염물질로 규정하고 있다(7, 10). 이물질들은 정유과정, 기름유출사고, 석탄액화/기체화, 유기성 기름의 지하유출, 산림의 화재의 유실물질 등에서 발생하여 토양과 수질환경을 오염시키고 있고(3) 또한 매년 수십만 킬로그램의 자동차윤활유가 적절히 처리되지 않아 토양을 오염시키고 있는 실정이다(9). 이에 따라 난분해성의 PAHs를 효율적인 처리를 위한 노력이 진행되고 있다. 최근 UV 조사하에서 TiO₂ 반도체

* For correspondence. E-mail: skoh@hhu.ac.kr Tel: +82-51-410-4418; Fax: +82-51-410-4415

체입자에 UV를 조사하는 광촉매공정이 여러 경우의 오염처리에 활용될 수 있는 장점이 있음을 보여주고 있다(9, 19).

토양의 표면에 소량의 TiO₂ (0.5, 1, 2 및 3 wt.%)를 처리할 경우 p,p-DDT의 광화학분해 과정이 촉진될 수 있음이 보고되었다(19). 또한 유기성 오염물질이 상대적으로 짧은 시간에 분해가 되고(14), 토양에 오염된 다염화비페닐이 음이온 불화계면활성제 및 TiO₂가 함유된 분산제를 처리할 경우 효과적으로 광분해됨이 밝혀지고 있다(8). PAHs 중 벤젠링이 3개 이상인 경우 생분해도가 급격히 감소하므로 이의 극복을 위한 기술개발 필요성이 요구되고 있는데 최근 TiO₂을 이용한 산화 촉진 기술이 발달함에 따라 PAHs 오염처리에 이 기술의 적극적 활용이 진행되고 있다(1, 18). 또한 나무(pink tree)의 톱밥으로 제조된 활성탄(activated carbon)과 상용 TiO₂를 혼합하여 2-propanol를 처리할 경우 TiO₂ 단독처리에 비해 매우 우수한 광산화작용을 나타내어 이들의 상승작용이 있음이 확인되었다(13).

수중에 함유되어 있는 천연유기물질, 병원성 미생물, 유기 화합물질류 및 중금속류 등 다양한 오염물질들을 제거하기 위해 이들에 대해 매우 높은 흡착능을 가지는 활성탄(activated carbon)을 많이 사용한다. 활성탄은 매우 큰 표면적(500-600 m²/g)을 가지는 다공성 소재로 분말활성탄(powdered activated carbon, PAC) 및 입상활성탄 (granular activated carbon, GAC) 형태로 이용되고 있다. 활성탄과 자외선을 이용한 유기물 제거 방식을 이용할 경우 자외선에 우수한 광촉매능을 가지는 TiO₂를 활성탄과 결합한 복합(hybrid)소재를 이용할 경우 유기물 제거효율이 크게 높아질 것으로 예상된다.

TiO₂는 3.2eV 밴드갭을 가지며 자외선 영역의 광학적 자극에 의해 전도전자 및 라디칼의 형성 등 높은 광촉매능을 가져 물속의 유기물 분해하거나 세균사멸 등에도 높은 응용이 기대되는 소재이다(4). 하지만 광촉매를 실용화하기 위한 방법으로 TiO₂ 분말을 직접 물에 적용할 경우 수용액 중에서 균일한 분산이 힘들고 사용 후 물과 분리하여 제거하기 또한 어려운 단점을 가지고 있다. 또한, 기관에 박막형태로 TiO₂를 코팅할 경우엔 분말보다 비표면적이 낮아져 광촉매 효율이 낮아지는 단점을 가지고 있다. 따라서 최근에는 비표면적이 큰 고체의 표면에 TiO₂ 촉매를 담지, 고정시키려는 시도가 활발히 진행 중에 있다(5, 6). 본 연구와 같이 비표면적이 큰 그래놀 형태의 activated carbon (AC)에 역시 비표면적이 큰 TiO₂ 분말을 코팅하여 만들어진 TiO₂/AC 소재는 그 효율을 높일 수 있고 물과의 분리가 쉬운 장점도 가지게 된다(5).

광학적 활성도가 높은 TiO₂의 제조 방법으로는 염산법, 졸-겔법, 수열합성법, 기상열분해법 등이 있다(12, 15, 17). 그 중에서도 수열합성법은 대체적으로 열처리가 필요 없이 균일한 입자 모양과 입도분포를 지닌 미세결정 분말 제조가 가능하며, 생성입자간의 응집현상이 적어 기관에 분산이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 수열합성법은 밀폐된 수용액 용기를 가열하여 자체적으로 생성된 압력의 도움을 받아 저온에서 산화물 분말을 합성할 수 있는 습식화학적 분말 합성법으로 200°C 이하의 저온에서 손쉽게 나노미터 크기의 TiO₂ 분말을 AC에

코팅시킬 수 있다.

TiO₂는 합성온도에 따라 anatase (저온형)와 rutile (고온형) 구조를 가지며 대부분의 광화학 반응은 anatase에서 높은 효율을 보인다고 알려져 있다. 따라서 anatase 상의 TiO₂ 구조를 얻기 위해서는 저온 합성법에 의한 AC에의 코팅이 필요하며 제조된 촉매의 광촉매 특성과 이를 PAHs의 분해촉진제로 사용할 수 있는지 검토가 필요하다. 난분해성의 고다환성 PAH는 강력한 산화를 가진 광촉제로 전처리를 거치고 분해 미생물에 의한 처리를 통하면 그 분해력을 현저히 제고할 수 있을 것으로 본다. 따라서 본 연구에서는 TiO₂로 코팅된 대나무숯과 UV를 사용하여 PAHs를 전처리한 후 분해미생물을 처리함으로써 고도의 난분해성인 PAHs의 처리를 극대화 할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

사용된 대나무숯(activated carbon: AC)

본 연구에 사용된 대나무숯은 거제산 맹종죽 3년생으로서 1,000°C 이상의 고열에서 탄화시키고 수증기에 의한 활성화(activated) 된 것으로서 비표면적이 최소한 400 m²/g에 이르고 입도는 600-800BET였다. (주)보림산업(진주시)에서 분양 받아서 시험에 활용하였다.

사용된 PAH의 종류 및 분석조건

본 연구에서는 200여 개의 이성체가 존재한다고 알려진 PAHs 중 미국 환경보호청에서 주요 오염물질로 분류하고 있는 다환방향족 탄화수소 중에서 검출빈도가 높은 16종 naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorine (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fla), pyrene (Pyr), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(e)acephenanthrene (BeA), benzo(k)fluoranthrene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcP), dibenzo(a,h)anthracene (DaA), benzo(ghi)perylene (BghiP)을 대상으로 실험을 실시하였다. 이들 혼합물 중 benzo(k)fluoranthrene(BkF)은 낮은 농도로 검출이 되지 않아서 정량분석에서는 무시하였다.

분석 대상물질인 16개 혼합 표준품(2,000 mg/L, Accu

Table 1. Analytical conditions for the PAHs using GC-MSD

Items	Analytical conditions
Instrument	HP 5890/5972 (USA)
Column	DB-5 (30 m × 0.25 mm id and 0.25 μm film thickness)
Oven Temp.	80°C (1 min), 10°C/min, 280°C, post-run 5 min Injection port temp.: 260°C
GC	Injection mode: splitless Carrier gas: He (99.999%) Ionization Voltage: 70 eV
MSD	Source Chamber Temp.: 300°C Mode: EI- Selected Ion Monitoring

Standard, USA), 정제용 내부표준물질로 pyrene-d10, 실린지 첨가용 내부표준물질은 phenanthrene-d10을 각각 사용하였다. 추출용매로 사용된 아세톤:헥산(1:1, Merck, Germany)은 정제 없이 사용하였으며, 그 외의 실험에 사용한 시약들은 특급시약을 사용하였다. 최종추출 시료액의 상세한 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 사용된 분석기기는 HP 5890/ 5972 (USA)이었으며 PAHs 16종 물질에 대한 회수율 범위는 91.80-101.27%이었고, 검출한계는 0.112-26.162 µg/kg, 표준 편차는 3.0261-15.53의 값을 나타내었다.

PAHs 분해미생물 및 실험배양액 준비

본 연구에 사용된 분해미생물은 기존의 유류오염 해안토양에서 분리된 혼합균주 CSMix-1이었으며 모든 미생물의 배양 조건은 기존의 보고(2)를 참조하여 실시하였다. PAHs의 분해 효소의 유도를 위해 지정배지에서 naphthalene (500 mg/L)을 성장 및 유도기질로 첨가하여 최소한 일주일의 배양하여 본 실험에 사용하였다.

대나무숯(AC)의 TiO₂ 코팅과정 및 표면 물리적 특성 분석

TiO₂/AC 분말을 수열합성법에 의해 합성하였다. TiO₂ 광촉매를 합성하기 위한 전구체로는 Ti-tetra-isopropoxide (Junsei Chemical Co., Ltd.)를 사용하였고 pH 조절제로는 NaOH를 사용하였다. 0.3 M로 조절된 Ti-tetra-isopropoxide 수용액에 NaOH 1 M 용액을 서서히 첨가하여 pH를 11로 조절하였다. 이렇게 조절된 200 ml 수용액에 AC를 1 g 첨가하였으며 이 혼합용액을 테프론 용기에 넣고 수열합성 장치에 장착하였다. TiO₂/AC 분말은 150°C에서 1시간 가열하여 합성하였다. 합성물은 증류수로 세척한 후 60°C에서 12시간 건조하였다. 합성 조건에 따른 TiO₂ 분말의 결정상은 X-선 회절분석기(XRD Rigaku, D/MAX-2200V, Japan)를 통해 분석하였으며 미세구조 및 조성분포는 각각 주사전자현미경(SEM JEOL JSM5410, Japan)과 에너지 분산형 스펙트로스코프(EDS Oxford, ISIS300, UK)를 사용하여 관찰하였다.

TiO₂ 코팅된 대나무숯(AC)에 의한 methylene blue의 산화

제조된 촉매의 광촉매 활성 특성을 알아보기 위해 메틸렌블루에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 메틸렌블루 수용액 농도는 50 µM, TiO₂/AC 촉매 첨가량을 0.02 g, 반응액 양은 50 ml였다. 광촉매능은 UV-VIS Spectrometer (Shimadzu, UV2450, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광도를 측정하여 시간에 따른 메틸렌블루의 농도변화를 확인하였다.

TiO₂ 코팅된 대나무숯(AC) 및 UV조사를 활용한 PAH 혼합물의 전처리

Bushnell Haas 배지(5 ml)가 들어 있는 Vials (20 ml)에 16종 PAHs 혼합물을 hexane에 녹여 배지 내 최종농도가 1 ppm으로 되게 하였다. 그리고 이들을 각 처리구별로 3반복씩 준비한 후 UV 램프(40W Germicidal Lamp, G40T10, Sankyo

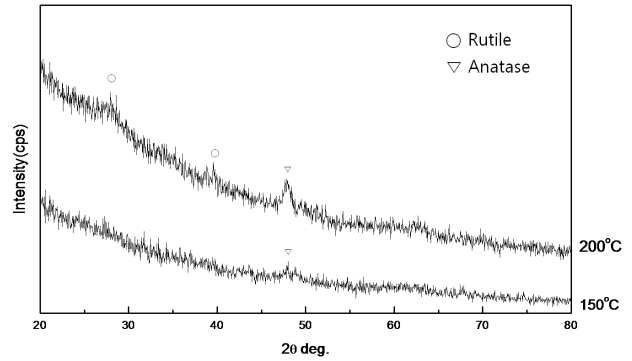


Fig. 1. XRD patterns of the hydrothermally synthesized TiO₂ powders at different reaction temperatures of 150°C and 200°C.

Denki, Japan)가 장착된 클린벤치(Vision Scientific Co., Ltd; VS-1400LS)에 정지한 후, 램프를 켜 상태로 15°C에서 UV 21 h 방치하였다. 이후 PAHs 혼합물의 GC-MS 분석을 실시하여 그 제거율을 측정하였다.

PAH 생분해 실험

상기의 실험에서 얻어진 전처리 시료에 유류분해균 CSMix-1 (2)을 10% (v/v)로 접종하고 나프탈렌 50 mg/L을 첨가한 후 27°C에서 1주일간 항온 배양하였다. 이후 배양액 3 ml을 10 ml의 screw cap vial에 취하고 3 ml hexane을 첨가한 후 30°C의 진탕항온기(180 rpm)에서 30분 동안 잔류 PAHs를 추출하고, 여기서 hexane층 1 ml을 취하여 이를 GC-MS로 정량분석하였다.

결과 및 고찰

TiO₂ 합성 및 TiO₂로 코팅된 대나무숯(AC)의 물리적 특성

150°C와 200°C에서 수열 합성된 TiO₂ 분말을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 1에 제시하였다. 150°C까지는 anatase 상을 보이나 200°C에서는 rutile 상이 나타나기 시작하여 anatase 상과 동시에 존재하는 형태를 보인다. 따라서 본 연구에서 사용된 TiO₂/AC 분말의 경우 anatase 단일 상 TiO₂ 코팅을 얻기 위해서 150°C에서 합성하여 사용하였다. SEM과 EDS를 사용하여 합성된 TiO₂/AC 분말을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SEM 관찰결과는 AC가 수십 마이크로미터 크기의 기공들을 가지고 있고 이 기공안에 나노미터 크기의 미세한 TiO₂ 분말들이 코팅되어 있음을 보여주고 있으며 C와 Ti에 대한 EDS 조성관찰 결과 역시 이러한 형태학적 특징을 잘 보여주고 있다.

TiO₂로 코팅된 대나무숯(AC)에 의한 methylene blue의 산화특성

제조된 TiO₂/AC 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 메틸렌블루에 대한 광활성 능력을 조사하였으며 그 결과

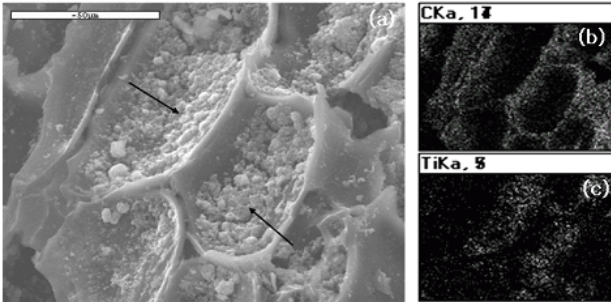


Fig. 2. SEM and EDS morphologies of the TiO₂ powder-coated bamboo AC. Arrows in panel (A) indicate SEM of the TiO₂ powder coated on the AC, and panels (B) and (C) indicate EDS morphologies for C and Ti, respectively.

를 Fig. 3에 나타내었다. 12시간 자외선 조사 후 측정 한 메틸렌블루 용액의 광흡수를 측정하였으며 촉매의 첨가가 없는 경우(Fig. 3A)에 비해 AC (Fig. 3B) 및 TiO₂/AC (Fig. 3C) 촉매가 첨가된 경우 광분해 활성이 월등히 높았다. 특히 TiO₂/AC 촉매의 경우 anatase TiO₂의 높은 광분해 활성으로 인해 가장 높은 촉매능을 보였다. 본 자료는 AC 단독처리 경우는 자외선에 의한 광분해 활성도를 보이지만 TiO₂ 코팅으로 시너지 효과를 얻을 수 있음을 의미한다.

TiO₂로 코팅된 대나무숯(AC)의 UV 전처리에 의한 혼합 PAHs 제거 특성

AC에 TiO₂ 코팅을 하여 UV 조사를 거칠 경우 대조구(AC만 처리하고 UV를 같은 조건에서 조사)에 비해 naphthalene

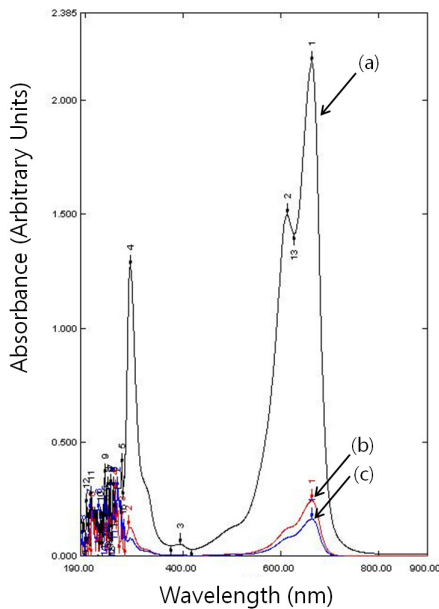


Fig. 3. Photocatalytic decoloration activities of methylene blue (MB) aqueous solution after 12 h UV radiation: (A) untreated MB, (B) AC treated MB, and (C) TiO₂/AC treated MB.

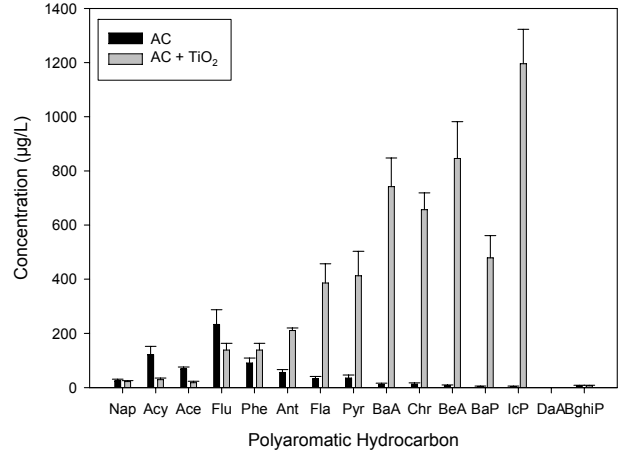


Fig. 4. Removal of PAHs after pretreatment facilitated by photocatalysis using TiO₂-coated bamboo AC and UV irradiation.

(Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace) 및 fluorine (Flu)의 경우 각각 9.8, 76.2, 74.1 및 40.5%의 제거효율(즉 TiO₂ 코팅에 기인한 효과)을 나타내었다(Fig. 4). 여기서 저분자량을 가진 naphthalene이 대조구에 비해 제거효율에서 차이가 크게 나타나지 않았으나, 대조구 및 처리구의 실제적 잔류농도는 공히 매우 낮게 나타났다. 그러나 동일한 처리조건에서 phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fla), pyrene (Pyr), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(e)acephenanthrene (BeA), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcP), dibenzo(a,h)anthracene (DaA) 및 benzo(ghi)perylene (BghiP)는 대조구에 비해서 처리구에서 오히려 1.3-319배 정도에 걸쳐 더욱 높게 나타났다. 특히 benzo(e)acephenanthrene (BeA) 및 indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcP)는 거의 분해가 되지 않는 것으로 나타났다(1,000 µg/L 본래 첨가농도 유지). 그 다음으로 높은 잔류농도를 보인 것은 benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(a)pyrene (BaP), pyrene (Pyr) fluoranthene (Fla), anthracene (Ant) 및 phenanthrene (Phe) 등의 순으로 나타났다. 즉 고분자이며 난분해성 PAHs일수록 TiO₂ 처리구에서 높은 잔류농도를 나타내고 있다. 그러나 대조구의 경우는 이와 반대로 급격하게 감소를 초래하고 있다. 이는 고분자성이며 난용성 PAHs가 TiO₂ 처리구에 비해 상대적으로 UV 처리시 AC에 비가역적으로 어느 정도 흡착된 것에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 UV 조사만으로는 PAHs를 제거할 수 없고 UV와 오존을 동시 처리할 경우 현저히 제거할 수 있음이 보고되고 있음(16)도 이를 뒷받침한다고 할 수 있다. 그러나 차후 이 기작에 대한 연구가 더욱 필요할 것을 판단된다.

TiO₂로 코팅된 대나무숯(AC)의 UV처리 및 분해미생물(CSMix-1) 처리에 의한 혼합 PAHs 제거 특성

한편 위의 전처리조건을 거친 후 분해미생물을 1주일간 처

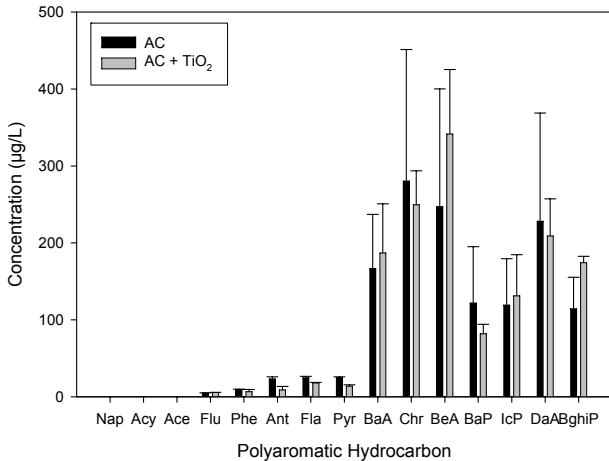


Fig. 5. Biodegradative removal of PAHs facilitated by photocatalytic pretreatment using TiO₂-coated bamboo AC and UV irradiation followed by treatment of the oil-degrading consortium CSMix-1.

리할 경우 전반적으로 340 µg/L 이하의 농도를 나타내었다 (Fig. 5). 특히 저분자 물질인 naphthalene, acenaphthylene 및 acenaphthene는 처리구 및 대조구 공히 검출이 되지 않았다. 이는 분해미생물의 작용이 전처리만 실시한 경우에 비해 보다 효과적임을 의미한다. 그리고 phenanthrene, anthracene, fluoranthene 및 pyrene은 TiO₂의 처리구의 경우 대조구에 비해 각각 29.3, 61.4, 27.0 및 44.3%의 제거율을 나타내었다. 그러나 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(e)acephenanthrene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene 및 benzo(ghi)perylene 등은 차이를 나타내지 않았다. 따라서 전반적으로 전처리 후 분해미생물을 연속처리할 경우 PAHs 처리효율을 상당한 수준으로 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 한편 TiO₂의 처리구의 경우 대조구에 비해 황색의 대사산물이 보다 많이 축적이 된 것이 관찰되었는데(자료 미제시) 이에 대한 구체적인 차후의 연구를 통해 그 분해과정을 밝힐 필요가 있을 것으로 본다.

이전의 연구(18)에 의하면 PAHs로 오염된 토양의 경우 TiO₂ 처리 및 UV 조사가 상승작용을 일으켜 phenanthrene 및 pyrene의 광분해 과정을 약 3배 이상 촉진하는 것으로 알려지고 있다. 또한 UV 파장도 이들 물질의 광분해에 차별적인 영향을 미치는 것으로 보고 되었다. 한편 토양표면에 있어서 TiO₂ 처리 및 UV 조사하에서 phenanthrene 및 pyrene의 광분해는 pseudo-first-order kinetics를 따르는 것으로 알려졌으며 흡수 파장에 영향을 받으며 H₂O₂, 광량 및 부식산이 증가할 경우 촉진이 되는 것으로 알려졌다(1).

TiO₂ coated 대나무숯(AC)에서의 분해미생물(CSMix-1)의 성장특성

AC/TiO₂ 및 AC를 미생물 성장 매체로 사용할 경우 차이 점을 Figs. 6A 및 B에 제시하였다. Fig. 6A에서 보는 바와 같

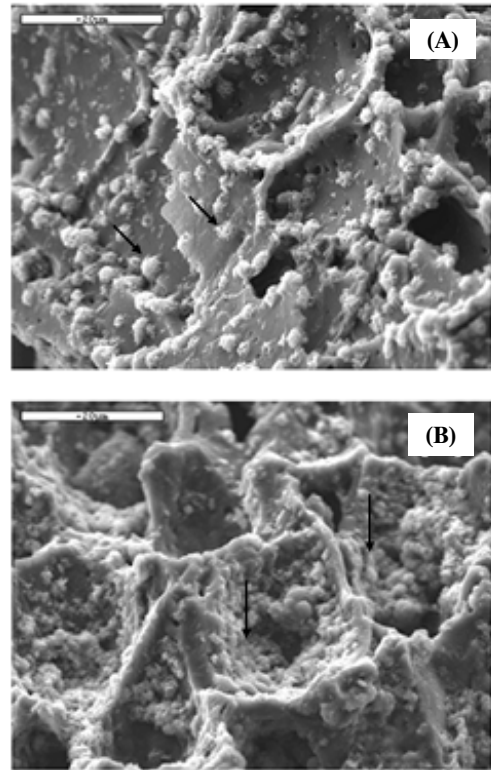


Fig. 6. Growth characteristics of the PAH degrader CSMix-1 on (A) bamboo AC and (B) TiO₂ powder-coated bamboo AC after 3 weeks of incubation. Arrows in panel (A) indicate bacterial cells while those in panel (B) indicate the coated TiO₂ rather than bacterial cells.

이 TiO₂를 AC에 침착하지 않은 경우는 분해미생물(CSMix-1)의 성장이 이루어지는 경우를 볼 수 있었으나, TiO₂를 AC에 침착한 경우는 분해미생물이 AC 표면에 거의 생물막을 형성하지 못하는 모습이 관찰되었다(Fig. 6B). 따라서 TiO₂를 처리할 경우 분해미생물은 그렇지 않은 경우에 비해 주로 부유상태(planktonic status)에서 PAHs를 분해하는 것으로 사료된다.

적요

대나무 활성탄에 TiO₂의 코팅을 실시하여 이를 광촉매조건에서 16종의 주요 PAHs를 전처리하고 이를 PAHs 분해미생물에 의한 생분해과정에 적용하여 보다 효율적인 PAHs 처리 기술을 개발하고자 하였다. 대나무 활성탄에 anatase TiO₂의 성공적인 코팅이 가능하였으며 이를 이용한 메틸렌블루 용액의 광분해도 측정된 결과 TiO₂/AC 촉매가 첨가된 경우 가장 높은 촉매능을 보였다. PAHs 분해미생물이 없는 상태에서 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene 및 fluorene의 경우 각각 9.8, 76.2, 74.1 및 40.5%의 제거효율을 나타내었으나 고분자 PAHs는 TiO₂ 처리구에서 높은 잔류농도(400-1,000 µg/L)를 나타내었다. 한편 위의 전처리조건을 거친 후 분해미생물을 1주일간 처리할 경우 전반적인 PAHs가 340 µg/L 이하

의 낮은 농도를 나타내었다. 여기서 phenanthrene, anthracene, fluoranthene 및 pyrene은 TiO₂의 처리구의 경우 대조구에 비해 각각 29.3, 61.4, 27.0 및 44.3%의 제거율을 나타내었다. TiO₂를 AC에 침착한 경우는 분해미생물이 AC 표면에 거의 생물막을 형성하지 못하는 모습이 관찰되었다. 따라서 TiO₂를 처리할 경우 분해미생물은 주로 부유상태(planktonic status)에서 PAHs를 분해하는 것으로 사료된다. 향후 보다 적절한 전 처리조건을 확립할 경우 보다 효율적인 난분해성의 PAHs 처리기술의 개발이 가능할 것으로 전망된다.

감사의 말

이 논문은 2009학년 한국해양대학교 공과대학의 지원을 받아 수행된 연구이며, 대나무숯을 제공해주신 보림산업(주)의 한상경 대표이사께 감사드립니다.

참고문헌

- Dong, D., P. Li, X. Li, C. Xu, D. Gong, Y. Zhanga, Q. Zhao, and P. Li. 2010. Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO₂ under UV-irradiation. *Chem. Engin. J.* 158, 378-383.
- Ekpeghere, K.I., H.J. Bae, S.H. Kwon, B.H. Kim, D.J. Park, and S.C. Koh. 2009. Clean-up of the crude oil contaminated marine sediments through biocarrier-mediated bioaugmentation. *Kor. J. Microbiol.* 45, 354-361.
- Freeman, D.J and F.C.R. Cattell. 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclicaromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1581-1585.
- Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Truk. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1, 1-21.
- Garcia, A. and J. Matos. 2010. Photocatalytic activity of TiO₂ on activated carbon under visible light in the photodegradation of phenol. *Open Mater. Sci. J.*, 4, 2-4.
- Hanel, A., P. Moren, A. Zaleska, and J. Hupka. 2010. Photocatalytic activity of TiO₂ immobilized on glass beads. *Physicochem. Probl. Miner. Process* 45, 49-56.
- Heitkamp, M.A. and C.E. Cerniglia. 1988. Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterium isolated from sediment below an oil field. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1612-1614.
- Huang, Q.D. and C.S. Hong. 2000. TiO₂ photocatalytic degradation of PCBs in soil-water systems containing fluoro surfactant. *Chemosphere* 41, 871-879.
- Irland, J.C., B. Dávila, H. Moreno, S.K. Fink, and S. Tassos. 1995. Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide. *Chemosphere* 30, 965-984.
- Jian, Y., L. Wan, P.F. Peter, and H.T. Yu. 2004. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutat. Res.* 557, 99-108.
- Kalf, D.F., T. Crommentuijn, and E.J. Van de Plassche. 1997. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 36, 89-97.
- Mahata, S. and D. Kundu. 2009. Hydrothermal synthesis of aqueous nano-TiO₂ sols. *Mater. Sci.-Poland* 27, 463-470.
- Matos, J., E. Garcia-Lopez, L. Palmisano, A. Garcia, and G. Marci. 2010. Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime. *App. Cataly. B: Environ.* 99, 170-180.
- Pelizzetti, E., C. Minero, V. Carlin, and E. Borgarello. 1992. Photocatalytic soil decontamination. *Chemosphere* 25, 343-351.
- Song, K.C. and S.E. Pratsinis. 2000. Synthesis of bimodally porous titania powders by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. *J. Mater. Res.* 15, 2322-2329.
- Vollmuth, S. and R. Niessner. 1995. Degradation of PCDD, PCDF, PAH, PCB and chlorinated phenols during the destruction-treatment of landfill seepage water in laboratory model reactor (UV, Ozone, and UV/Ozone). *Chemosphere* 30, 2317-2331.
- Yin, H., Y. Wada, T. Kitamura, and S. Yanagida. 2002. Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile TiO₂ using TiCl₄ aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* 12, 378-383.
- Zhang, L., P. Li, Z. Gong, and X. Li. 2008. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *J. Hazard. Mater.* 158, 478-484.
- Zhao, X., X. Quan, H.M. Zhao, S. Chen, J.W. Chen, and Y.Z. Zhao. 2004. Different effects of humic substances on photodegradation of *p,p*-DDT on soil surfaces in the presence of TiO₂ under UV and visible light. *J. Photochem. Photobiol.* A167, 177-183.