

Research Article



CrossMark

Open Access

농경지 내 DDT 제거를 위한 동물혈분 적용 가능성 평가

김태인, 조은혜*

한국외국어대학교 자연과학대학 환경학과

Assessment of Blood Meal Applicability for Removal of DDT from Agricultural Soil

Taein Kim and Eun Hea Jho* (Department of Environmental Science, College of Natural Sciences, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 17035, Korea)

Received: 3 April 2020/ Revised: 27 April 2020/ Accepted: 14 May 2020

Copyright © 2020 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Taein Kim

<https://orcid.org/0000-0001-5329-4338>

Eun Hea Jho

<https://orcid.org/0000-0003-0098-7338>

Abstract

BACKGROUND: Persistent organic contaminants such as dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) are often found in agricultural soils decades after it was banned in Korea. This study uses hemoglobin and hemoglobin-containing blood meal to reduce the residual DDT in soil.

METHODS AND RESULTS: Hemoglobin or blood meal with or without hydrogen peroxide (H_2O_2) was mixed with the DDT-spiked soil prepared for this study, and samples were taken over 14 d-degradation period to measure the residual DDT concentrations. With only hemoglobin, DDT was completely removed after 14 d, while with both hemoglobin and H_2O_2 , 73%, on average, removal was observed. Similarly, the blood meal removed 73% of DDT, but with H_2O_2 , the DDT removal was only 39%. The lower DDT removal in the presence of H_2O_2 can be attributed to the adverse effects of reactive species. Hemoglobin was more effective than blood meal for DDT removal in a given time; however, with additional blood meal injection, complete DDT removal was achieved.

CONCLUSION: Overall, this study shows that the blood meal that is used as a fertilizer can potentially be used to remove residual contaminants such as DDT in agricultural soil.

Key words: Agricultural fertilizer, Blood meal, DDT, Hemoglobin, Soil

서 론

농경지에서는 작물의 보호와 생장을 위해 다양한 농약 성분을 적용하고 있고, 이 중 잔류성이 강한 농약 성분은 결국 토양 환경으로 들어가 집적되게 된다. 이렇게 토양 환경에 농약 성분이 잔류하게 되면 이들이 결국은 주변 하천으로 흘러 들어가거나 또는 농산물로 전이하여 사람들에게 유해한 영향을 끼칠 수 있는 가능성이 있다[1, 2]. 다양한 농약 성분 중 디클로로디페닐트리클로로에탄(DDT)은 해충 제거를 위해 1960-1970년대에 무분별하게 사용되다가 국내에서는 1973년부터 사용이 금지되었다. 하지만 DDT의 반감기는 2-15년으로 잔류성이 크기 때문에 40여년 전 사용되었던 DDT가 아직 토양 중에 잔류하기도 한다[3].

기존 연구에서는 토양 내 잔류하는 다양한 오염물질(유류, 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) 등을 분해하기 위해 철을 함유하고 있는 포르피린 구조를 가진 헴(heme) 또는 헤모글로빈과 같은 화합물을 촉매로 사용하였다[4-7]. 헴 또는 헤모글로빈이 과산화수소와 반응하면 포르피린 구조 내 철이 산화되어 라디칼을 형성하고, 이는 오염물질과 반응하여 오염물질을 분해하는 생촉매 반응을 일으킨다[4, 5]. 따라서 이러한 반응은 미생물에 의한 분해가 상대적으로 어려운 PAHs와 같은 오염물질의 분해를 촉진할 수 있다[4, 6]. 또한 장기간 유류로 오염되어 에이징(aging)된 토양의 경우에도 잔류하는 유류를 생물학적으로

*Corresponding author: Eun Hea Jho
Phone: +82-31-330-4496; Fax: +82-31-330-4529;
E-mail: ehjho@hufs.ac.kr

분해하는데는 어려움이 있다. 하지만 기존 연구에서 이러한 유류오염토양에 헤모글로빈을 적용하여 토착미생물의 계면활성 물질 생성 활성화와 유류 분해 활성을 촉진할 수 있는 가능성을 보고한 바 있다[8]. 이런 경우는 헤모글로빈은 라디칼을 생성하는 촉매로의 역할보다는 미생물의 활성을 촉진하는 영양분으로도 활용되었다고 볼 수 있다[8].

이와 같이 오염토양 내 헤모글로빈과 과산화수소의 적용은 라디칼 반응을 촉진하기도 하고, 미생물 활성을 증진하여 분해 반응을 촉진하기도 한다. 생촉매 반응의 경우 촉매가 투입되자마자 바로 반응이 일어나고 짧은 시간 안에 반응이 종료되는 것이 일반적이다. 기존 연구에서 벤조(a)피렌으로 오염된 토양의 경우 헤모글로빈만 투입한 시료보다 헤모글로빈과 과산화수소를 투입한 시료에서 발생한 이산화탄소 양이 상대적으로 많았고, 이는 과산화수소 농도가 증가함에 따라 증가했다[6]. 이산화탄소가 토양 내 미생물의 호흡과 오염물질의 분해로 인해 발생한다고 볼 때, 과산화수소가 투입되면 순간적으로 미생물은 쇼크를 받아 활성이 저감되기 때문에 [9], 반응 초기 이산화탄소 발생은 대부분 라디칼 반응에 의한 오염물질의 산화에 의한 것으로 볼 수 있다. 반응 초기에 과산화수소가 모두 소모된 후, 이산화탄소 발생은 미생물의 호흡과 오염물질의 분해로 인한 것으로 볼 수 있다. 따라서 헤모글로빈과 과산화수소를 투입한 토양 내 오염물질의 저감 기작을 명백히 구분하는 것은 도전적일 것이다. 하지만 기존 연구결과들을 볼 때 헤모글로빈과 과산화수소를 활용한 토양 내 오염물질 분해는 효과가 있는 것으로 판단된다.

오염 토양 내에서 이러한 역할을 하는 헤모글로빈의 경우 시약 제조업체에서 정제된 시약으로 구매할 경우 가격이 상대적으로 높다. 이는 농민들이 농업 환경 내 오염물질을 제거하기 위해 헤모글로빈을 적용하고자 할 때 가격으로 인한 적용성 저하를 초래할 수 있다. 반면, 국내 농업 환경에서는 작물의 생산성 증진을 위해 다양한 종류의 비료를 사용하고 있고, 그 중 하나가 혈분이다. 국내에서는 친환경 유기농자재로 등록된 다양한 혈분 제품을 쉽게 구매할 수 있다. 혈분은 소, 돼지 등 가축의 피를 열처리 및 건조를 통해 생산하고, 다양한 아미노산이 풍부하고 질소 함량이 높아 토양의 질소원으로 활용되고 있다. 또한 피를 건조 처리한 것이기 때문에 헤모글로빈을 함유하고 있고, 시판하는 헤모글로빈처럼 헤모글로빈만을 별도로 추출 및 정제 처리하지 않기 때문에 비교적 저렴하게 구매가 가능하다. 특히 혈분의 경우 헤모글로빈처럼 별도로 구매하여 적용할 필요 없이, 비료를 적용할 때 헤모글로빈 성분이 함유된 혈분이 토양으로 유입되기 때문에 헤모글로빈과 같은 역할을 할 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 기존 연구에서 헤모글로빈과 과산화수소를 적용하여 토양 내 오염물질을 제거한 것과 같이 농경지 내 잔류하고 있는 DDT를 제거할 수 있는지에 대한 가능성을 확인하고, 더 나아가 농가에서 농업용 비료로 널리 이용되고 있는 국내 시판용 혈분을 이용해 헤모글로빈과 같은 역할을 할 수 있는지를 확인하고자 한다.

재료 및 방법

토양 시료 및 화학물질

DDT로 오염된 이력이 없는 토양을 풍건한 후 2 mm 체로 체거름 하여 실험에 사용할 토양을 준비하였다. 토양의 토성은 양질 사토(loamy sand)이고, pH는 6.5, 유기물함량은 $17 \pm 2.4\%$, 용수량(water holding capacity)는 $17 \pm 2.4\%$, 양이온치환능력은 19 ± 0.42 cmol/kg이었다. 토양 오염 개연성이 높은 주요 중금속 성분의 배경농도는 Pb, Cd, As, Cu, Zn가 각각 35 ± 0.28 , < 0.0048 (불검출), 5.3 ± 0.064 , 37 ± 0.85 , 300 ± 5.2 mg/kg이었다. 준비한 토양에 4,4'-DDT (1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) 표준용액(4,4'-DDT & Endrin, 0.2 mg/mL in hexane, AccuStandard, CT, USA)을 주입하여 4,4'-DDT(이하 DDT로 표기) 초기 농도를 0.36 ± 0.10 mg/kg으로 준비하였다. 실험에 사용한 헤모글로빈은 중국 Shenzhen Taier Biotechnology Co., Ltd.에서 구매하였고, 혈분(20 kg)은 국내 흙이랑사에서 구매하였다. 과산화수소(H_2O_2 , 34%)는 삼전순약공업(주)에서 구매하였다.

DDT 분해 실험 방법

DDT 오염토양 처리 실험을 위해 헤모글로빈(Hb)을 녹인 버퍼(50 mM phosphate buffer, pH 7.0)만 적용한 실험군(R1), 헤모글로빈(Hb)을 녹인 버퍼와 H_2O_2 를 함께 적용한 실험군(R2), 혈분(Bm)을 녹인 버퍼만 적용한 실험군(R3), 혈분(Bm)을 녹인 버퍼와 H_2O_2 를 함께 적용한 실험군(R4)를 준비하였다. 각 실험군은 두 번 반복 실험하였다. 또한 대조군으로는 버퍼용액으로 수분함량을 50% 정도로 동일하게 맞춘 오염토양시료를 사용하였다. 헤모글로빈을 이용한 실험의 경우, 반응기(50 mL 튜브)에 토양 10 g과 헤모글로빈만 또는 헤모글로빈과 과산화수소 모두 주입하여 실험을 수행하였고, 헤모글로빈과 과산화수소는 토양 1 g당 각각 0.01 g과 0.03 g을 주입하였다. 같은 방법으로 혈분을 이용한 실험도 수행하였다. 실험은 과산화수소 주입 후 14일 동안 수행되었고, 0, 1, 2, 3, 7, 14일에 채취하여 토양오염공정시험기준에 있는 초음파 추출법을 기반으로 일부 변형한 방법을 이용해 추출한 후 잔류 DDT 농도를 측정하였다. 이렇게 수행한 14일간 분해 실험은 Day 0에 헤모글로빈 또는 혈분을 과산화수소 없이 또는 함께 주입하여 Day 14에 잔류 DDT를 분석하여 DDT 분해 정도를 알아보는 실험이었다. 위 실험 완료 후, Day 14에 과산화수소 없이 헤모글로빈 또는 혈분만 반응기에 추가로 투입하여, 14일간 반응 후 잔류하는 DDT를 더 분해하는지 알아보는 추가 투입 실험을 진행하였다. 추가 투입은 초기(Day 0)에 투입한 양과 동일한 양의 헤모글로빈 또는 혈분을 투입하였고, 1일 후(Day 15)와 4일(Day 18) 후에 분해 정도를 비교하였다. 이렇게 14일 간 분해 실험 후 추가로 4일간 분해 실험을 진행하여 총 18일간 분해 실험을 수행하였다.

DDT 분석방법

추출액 내 DDT는 Gas chromatography (Agilent 6890,

Agilent Technologies, Inc., CA, USA) – Mass spectrometry (Agilent 5973 mass selective detector, Agilent Technologies, Inc., CA, USA)를 사용하여 분석하였다. GC 칼럼으로는 HP-5 캐필러리 칼럼(0.25 μm , 0.25 mm \times 30 m)을 사용하였고, 운반기체로는 헬륨(ultrahigh purity, 유속 1.0 mL/min)을 사용하였다. 시료 주입량은 1 μL 를 사용하였고, 칼럼 온도 조건은 다음과 같다. 초기 70°C에서 2분간 유지 후, 20°C/min으로 200°C까지 승온시키고, 다시 10°C/min으로 280°C까지 승온시킨 후 280°C에서 1.5 min 유지한다. 총 분석 시간은 18 min이었고, DDT의 정성 및 정량 분석은 질량 분석기의 선택이온모드(selected ion monitoring mode)로 수행하였다.

결과 및 고찰

헤모글로빈과 혈분 비교

Fig. 1은 헤모글로빈을 이용한 DDT 분해 결과를 보여준다. 실험 기간인 14일 동안 대조군(Control)에서의 DDT 농도 변화는 유의하지 않았다(p -value = 0.757). 반면 헤모글로빈을 주입한 R1에서는 14일 후 DDT가 모두 저감된 것을 볼 수 있다(Fig. 1). 하지만 헤모글로빈과 과산화수소를 함께 적용해 생축매 반응을 유도한 R2에서는 평균 73%의 저감율을 보였다(Fig. 1). 비록 평균 분해율은 R2보다 R1이 높았지만, 이들 차이는 통계적으로 유의한 수준은 아니었다(p -value = 0.388).

오염 토양에 헤모글로빈을 주입하면 오염물질이 분해되기도 하지만, 헤모글로빈 구조와 결합하여 저감된 것처럼 나타날 수 있다[6, 8]. 기존 연구에서 헤모글로빈을 투입한 오염토양에서 잔류 오염물질을 추출할 때 헤모글로빈 구조와 결합한 오염물질은 추출되지 않고, 추출 과정 중 발생하는 잔류물에 남을 수 있음을 보고한 바 있다[6]. 예를 들어, 기존 연구에서 PAH로 오염된 토양을 헤모글로빈으로 처리하고 잔류 PAH를 추출했을 때, 추출 과정 중 버려지는 용매에서 낮은

농도이지만 PAHs를 검출할 수 있었고, 이는 헤모글로빈 구조와 토양 내 PAHs가 결합하여 PAHs가 추출액에 추출되지 않아 제거되는 것처럼 보일 수 있다는 것을 뒷받침한다[6]. 따라서 R1과 R2 반응에서도 저감된 DDT의 일부는 헤모글로빈 구조와 DDT가 결합하여 추출되지 않은 부분이 일부 제거된 것처럼 나타날 수 있다.

헤모글로빈과 과산화수소를 주입한 오염토양에서 DDT 분해가 라디칼 반응에 의한 것인지 또는 미생물 분해에 의한 것인지 구분은 명백하지 않을 수 있다. R1과 R2의 경우 반응 2일차부터 평균 DDT 분해정도에 차이가 발생하기 시작했다. 따라서 반응 1일차 동안은 비슷한 DDT 분해율을 보여, R2에서 DDT의 저감이 미생물에 의한 분해인지 라디칼 반응에 의한 분해인지 구분하여 설명하기는 어렵다. 하지만 라디칼 반응이 있었다는 것은 반응 2일차부터 보여지는 R2와의 DDT 분해 정도의 차이로 설명할 수 있다. 과산화수소를 투입한 R2의 경우 반응 2일 후 상대적으로 DDT 저감 속도가 느려졌다(Fig. 1). 이는 반응 초반에 과산화수소의 존재로 인해 발생하는 라디칼들에 의해 DDT가 일부 분해되지만, 과산화수소가 소모된 후에는 라디칼 등에 의해 저해 영향을 받은 미생물로 인해 미생물에 의한 분해 속도가 느려진 것으로 설명할 수 있다. 과산화수소를 주입하면 토양 내 미생물 군집의 활성이 라디칼과 같은 반응성 물질에 의해 저해되고, 이는 미생물에 의한 오염물질의 분해능을 저감시킬 수 있다[9]. 하지만 14일 반응 기간 동안 꾸준한 DDT 저감은 일부 미생물 군집이 과산화수소 소모 후 회복하여 DDT 분해에 기여하였기 때문이라고 할 수 있다[9]. 이로 인해 결과적으로 14일 후 과산화수소를 주입하지 않은 R1에 비해 낮은 평균 DDT 분해율을 보였다.

반면 R1에서는 반응 7일 후 정도까지는 초기와 비슷한 속도로 DDT가 분해되었고, 7일 이후 저감 속도가 느려진 것을 볼 수 있다(Fig. 1). 이는 토양에 투입된 헤모글로빈이 토양 내 미생물에게 영양분으로 작용하여 미생물의 DDT 분해능력을 향상시켜 반응 초기에 R2에 비해 더 긴 시간 동안 DDT 분해를 빠르게 진행한 것으로 볼 수 있다. 반응 7일 이후 DDT 저감 속도가 느려진 것은 헤모글로빈이 소모됨에 따라 영양분 공급이 줄어든 것으로 설명할 수 있다. R1에서는 14일 후 DDT가 완전히 제거되었고, 결과적으로 과산화수소를 주입하지 않아도 헤모글로빈 주입만으로 충분히 토양 내 DDT를 분해할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 2는 혈분을 이용한 DDT 분해 결과를 보여준다. 헤모글로빈과의 반응과 비슷하게 혈분의 경우에도 과산화수소와 혈분을 함께 주입한 R4보다 혈분만 주입한 R3에서의 평균 DDT 분해율이 높았다(Fig. 2). 반응 기간 14일 후 혈분만 주입한 R3과 혈분과 과산화수소를 주입한 R4에서 평균 DDT 분해율은 각각 73%와 39%였다. 헤모글로빈을 이용한 실험과 달리 혈분을 이용한 실험에서는 반응 1일 전후 DDT 저감 속도는 큰 차이를 보였다(Fig. 2). 반응 1일 간 R3과 R4의 분해율은 비슷한 수준이었지만, R4의 경우 반응 1일 이후 DDT 변화는 무시할 수준이었다(Fig. 2). 이는 R4에서 과산

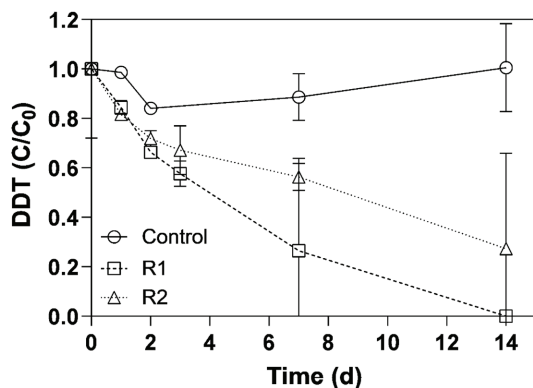


Fig. 1. Degradation of DDT in the presence of hemoglobin (R1) and hemoglobin and hydrogen peroxide (R2). The Control does not have hemoglobin and hydrogen peroxide. The data were obtained from duplicate experiments.

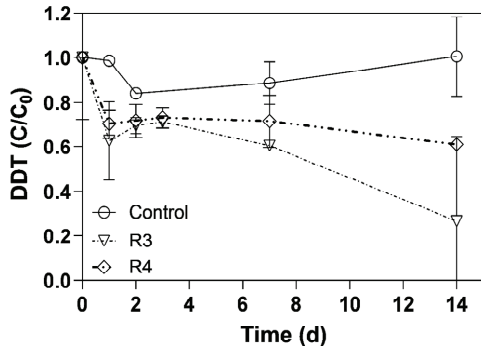


Fig. 2. Degradation of DDT in the presence of blood meal (R3) and blood meal and hydrogen peroxide (R4). The Control does not have blood meal and hydrogen peroxide. The data were obtained from duplicate experiments.

화수소의 주입이 토양 내 미생물 군집의 활성을 저해하였고, 14일 반응 기간 내 충분히 회복되지 않았음을 의미한다. 다시 말해 과산화수소를 주입한 시료에서 라디칼과 같은 반응성 화학종들이 발생하였고, 이로 인해 미생물이 영향을 받아 과산화수소 소모 후 DDT 분해가 거의 일어나지 않은 것이라고 할 수 있다. 혈분만 주입한 R3의 경우 초기 반응 속도에 비해 느리지만, 14일 동안 꾸준히 DDT가 저감되었다(Fig. 2). 이는 헤모글로빈과 마찬가지로 오염 토양에 주입된 혈분이 토양 내 미생물 군집에 영양분으로 사용되어 미생물 활성을 증대시켜 DDT 분해를 촉진한 것을 의미한다. 이러한 결과는 헤모글로빈처럼 혈분도 토양 내 DDT 분해에 적용 가능성이 있음을 시사한다.

헤모글로빈과 혈분에 의한 DDT 분해 결과를 비교해보면, 14일 후 분해율은 헤모글로빈만 주입한 R1에 비해 혈분만 주입한 R3이 낮고, R2에 비해 R4가 낮아 혈분보다는 헤모글로빈이 DDT 분해에 더 효과적인 것을 알 수 있다. 하지만 흥미롭게도 반응 1일차 분해율은 R1(평균 16%)과 R2(평균 18%)보다 R3(평균 37%)과 R4(평균 30%)에서 더 높았다. 이는 초기에 혈분이 더 빠르게 분해작용을 촉진한다는 것을 의미한다. 하지만 반응 2일차에 R1에서 R4의 모든 반응에서 28-34%의 비슷한 분해율 범위를 가졌다. 반응 초기 혈분에 의한 빠른 DDT 분해는 혈분 내 헤모글로빈 성분 외에도 다양한 아미노산과 필수 원소 등의 다른 영양분이 함유되어 있어 미생물의 활성 증진을 도와주었기 때문이라고 할 수 있다. Table 1은 혈분 제조 업체에서 제공하는 혈분 조성 성분 함량을 보여준다. 혈분은 철 성분 외에도 K, Ca, Mg, Na, Mn 과 같은 다른 원소들도 함유하고 있다.

헤모글로빈의 경우 과산화수소의 투입 여부와 상관없이

14일 반응 기간 동안 꾸준한 DDT 저해를 보였으나(p -value = 0.000 (R1), 0.002 (R2))(Fig. 1), 혈분의 경우 R3에서는 DDT가 꾸준히 저해되었으나(p -value = 0.007), R4는 반응 1일차 이후 분해는 통계적으로 유의하지 않은 수준이었다 (p -value = 0.085). 과산화수소를 주입한 R2와 R4의 경우 반응 2일차 이후 DDT 저감은 헤모글로빈과 혈분이 큰 차이를 보였다(Fig. 1, Fig. 2). Table 1과 같이 다양한 성분을 가진 혈분은 헤모글로빈에 비해 과산화수소에 영향을 받은 DDT 분해 가능 미생물 회복에는 효과적이지 않은 것으로 보여진다. 이렇게 미생물이 활용 가능한 다양한 영양분이 있으면 DDT를 분해하여 필요한 에너지를 얻기 보다는 혈분에 있는 영양분을 이용하려는 경향이 더 클 것이고, 따라서 DDT 분해 정도는 낮아질 수 있다. 본 연구의 범위는 아니지만, 추후 혈분과 헤모글로빈이 토양 내 DDT로 오염된 토양 내 미생물 군집에 미치는 영향을 비교하는 연구도 필요할 것으로 판단된다.

헤모글로빈과 혈분 추가 주입 결과

Fig. 3은 14일 간 DDT 분해 반응 후, 동일 시료에 헤모글로빈 또는 혈분만을 추가로 주입한 후 DDT 제거 정도를 비교한 것을 보여준다. Fig. 1과 Fig. 2에서와 같이 토양 내 DDT를 14일 동안 분해한 후, 각 반응기에 초기와 같은 양의 헤모글로빈과 혈분을 추가하여 DDT 분해 정도를 확인하였기에, Fig. 3에서 추가 전 DDT 분해율은 Fig. 1과 Fig. 2의 최종 분해율과 같다. R1의 경우 이미 14일 동안 완전히 분해되었기 때문에 추가 주입의 영향은 없었다. R2와 R3의 경우, 오차막대를 고려하면 완전 분해도 포함되지만 평균값을 기준으로 했을 때 헤모글로빈(R2)과 혈분(R3)을 추가 투입 후 하루 만에 DDT가 완전히 분해되는 것을 볼 수 있었다. R2에 추가 투입된 헤모글로빈은 과산화수소에 영향을 받은 후 회복한 미생물에게 새로운 영양분을 제공함으로써 DDT 분해 능력을 향상시켰기 때문에 추가 투입 후 하루만에 잔류 DDT가 완전히 제거된 것으로 볼 수 있다.

혈분만 투입한 R3에서도 14일 간 반응 후 부족한 영양분을 추가 투입으로 제공해 줌으로써 미생물의 DDT 분해능을 향상시켜 잔류하는 DDT를 하루 만에 완전히 제거한 것을 볼 수 있다. 이는 반응 2일차 이후 14일까지 약 43%의 DDT를 저감한 속도에 비해 26%정도 잔류하고 있는 DDT를 하루 만에 모두 제거했기 때문에 저감 속도를 향상시킨 것이라고 할 수 있다(Fig. 2). 가장 DDT 분해가 낮았던 R4의 경우도 혈분 추가 투입 후 하루 동안은 DDT 저감에 큰 차이가 없었지만, 4일 후에는 DDT가 완전히 저감되었다(Fig. 3). 추가 투입한 혈분이 과산화수소에 의해 영향을 받은 미생물이 회복하

Table 1. Constituents of blood meal used in this study

T-N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe	Mn	Cu	Zn
10%	0.27%	0.59%	0.08%	0.03%	0.51%	1516 mg/kg	5.2 mg/kg	1.7 mg/kg	27 mg/kg

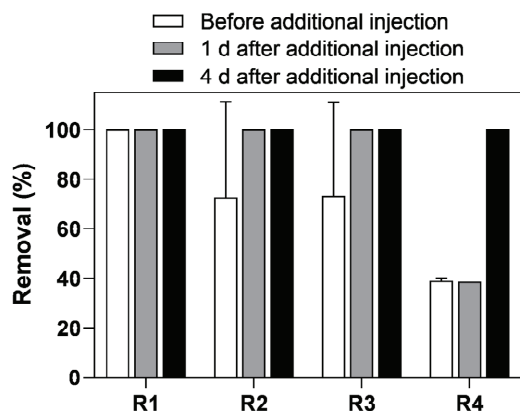


Fig. 3. Removal of DDT before and after additional injection of hemoglobin (R1), hemoglobin and hydrogen peroxide (R2), blood meal (R3), and blood meal and hydrogen peroxide (R4). The removal rate for the "Before additional injection" is the removal rate after the 14 d-reaction period after the initial injection on Day 0. On the 14th day, "additional injection" of hemoglobin or blood meal without hydrogen peroxide was made to measure the removal rates 1 d after additional injection and 4 d after additional injection.

는데 영향을 주었고, 이로 인해 4일 후 DDT를 완전히 제거한 것으로 볼 수 있다.

이러한 결과를 바탕으로 농경지 내 잔류하는 DDT의 경우 혈분을 비료로 사용하면 저감 효과가 상당히 있을 것으로 예상해 볼 수 있다. 농업 환경에서 비료 시비는 보통 일회성으로 끝나지 않고 필요할 때마다 정기적으로 반복해서 투입한다. 이는 농업 환경 내 잔류하는 DDT와 같은 잔류오염물질의 분해에 혈분을 적용할 때 장점으로 작용할 수 있다. 특히 본 연구를 통해 난분해성 물질을 분해하기 위한 생촉매 반응 유도를 위한 과산화수소의 주입 없이도 혈분을 주입함으로써 헤모글로빈보다는 느리지만 DDT를 완전히 분해할 수 있는 가능성을 확인하였다. 또한 추가 혈분 투입이 DDT 분해를 촉진한 것으로 볼 때, 14일 반응 후 추가 투입을 하는 것보다 초기 투입 후 하루나 이틀 후 추가 혈분을 투입하면 보다 빠른 시간 내에 DDT 분해가 가능할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 헤모글로빈 또는 헤모글로빈과 과산화수소를 이용해 토양 내 DDT도 저감할 수 있는 가능성을 확인하였다. 본 연구에서 사용한 반응 기간 동안 헤모글로빈을 이용해 DDT가 지속적으로 분해되어 완전히 저감되는 것을 확인하였다. 또한 농업 환경에서 흔히 비료로 사용되는 혈분을 헤모글로빈 대신 DDT 저감에 적용하여, 헤모글로빈보다는 효율이 낮았지만 DDT가 저감되는 것을 확인하였다. 혈분을 이용한 DDT 저감 효율을 증가시키기 위해 혈분을 추가로 투입할 수 있고, 추가 투입 후 DDT가 완전히 분해되는 것을 확인하였다. 이와 같이 본 연구에서는 농업 환경 토양 내 DDT와 같은 잔류성 농약 저감을 위해 비료로 사용되는 혈분을 활용하는 방법의 적용 가능성을 확인하였다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) [NRF-2018R1C1B600270].

References

- Hwang IS, Oh YJ, Kwon HY, Ro JH, Kim DB, Moon BC, Oh MS, Noh HH, Park SW, Choi GH, Ryu SH (2019) Monitoring of pesticide residues concerned in stream water. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38, 173-184. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.3.21>.
- Park JE, Lee MY, Kim SH, Song SM, Park BK, Seo SJ, Song JY, Hur MJ (2019) A survey on the residual pesticides on agricultural products on the markets in Incheon from 2016 to 2018. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38, 205-212. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.3.20>.
- Augustijn-Beckers PW, Hornsby AG, Wauchope RD (1994) The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. II. Additional compounds. in: Ware GW, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 137. pp. 1-82, Springer, NY, USA.
- Chung N, Park K, Stevens DK, Kang G (2014) Verification of heme catalytic cycle with 5-aminosalicylic acid and its application to soil remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Engineering Research*, 19, 139-143. <https://doi.org/10.4491/eer.2014.19.2.139>.
- Jho EH, Keum H, Pyo S, Kang G (2016) Hemoglobin-catalyzed oxidation for remediation of total petroleum hydrocarbons contaminated soil. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 44, 654-656. <https://doi.org/10.1002/clen.20150253>.
- Keum H, Kang G, Jho EH (2017) Optimization of hydrogen peroxide-to-hemoglobin ratio for biocatalytic mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soils. *Chemosphere*, 187, 206-211. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.116>.
- Kim T, Hong JK, Jho EH, Kang G, Yang DJ, Lee SJ (2019) Sequential biowashing-biopile processes for remediation of crude oil contaminated soil in Kuwait. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120710. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120710>.

- doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.103.
8. Hong JK, Jho EH, Choi HS, Kang G (2018) Role of hemoglobin in hemoglobin-based remediation of the crude oil-contaminated soil. *Science of The Total Environment*, 627, 1174-1181. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.243>.
 9. Jho EH, Shin D, Turner SJ, Singhal N (2014) Effect of Fenton reagent shock and recovery periods on anaerobic microbial community structure and degradation of chlorinated aliphatics. *Biodegradation*, 25, 253-264. <https://doi.org/10.1007/s10532-013-9657-y>.