

토양 슬러리 시스템에서 Phenanthrene 생분해의 중간체 생성 모델링

우승한 · 박종문[†]

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산31
(2002년 9월 13일 접수, 2003년 9월 19일 채택)

Modeling for Phenanthrene Biodegradation Involving Intermediate Formation in a Soil-Slurry System

Seung Han Woo and Jong Moon Park[†]

Department of Chemical Engineering, School of Environmental Science and Engineering, POSTECH
San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea
(Received 13 September 2002; accepted 19 September 2003)

요 약

토양 슬러리 시스템에서 유해물질의 미생물 분해시 중간체 생성을 고려한 속도론적 모델을 개발하였다. 모델은 모델물질인 phenanthrene과 중간체로서 1-hydroxy-2-naphthoate의 흡착과 탈착, 각 물질의 일차기질로서 액상 분해로 구성되어 있다. 1단계 완전분해와 중간체를 생성하는 2단계 모델의 전산모사 결과 물질전달 속도와 중간체 분해속도의 차이에 따라 phenanthrene 분해에 있어서 다른 율속 경향을 보여주었다. 2단계 모델의 전산모사 결과 1단계 모델에 비해 phenanthrene 분해, 세포성장, CO₂ 생성에 대한 지연 현상을 보였다. 중간체 분해속도의 감소는 초기 미생물의 적응기간을 연장시키는 반면, 물질전달 속도의 감소는 적응기간에는 큰 영향이 없으나 지수성장대의 분해속도를 감소시키는 역할을 하였다. 2단계 모델을 통해 중간체 흡착지연에 따른 결과로서 물질전달 속도가 늦을수록 미생물 분해가 빨리 시작되는 역전현상을 발견할 수 있었다. 물질전달과 중간체 생성을 고려한 토양 슬러리 모델 연구를 통해 오염물질의 분해에 있어 적응기간 지연, 후단의 완전분해 지연, 낮은 미생물 수율 및 초기 오염물질과 생성 중간체의 관계 특이성 등의 현상을 적절하게 설명해 줄 수 있는 방법을 제시하였다.

Abstract – A kinetic model for the biodegradation of hazardous organic compounds involving intermediate formation in a soil-slurry system was developed. The model included sorption and desorption of a model compound (phenanthrene) and its intermediate (1-hydroxy-2-naphthoate), and their utilization by microorganisms as a primary substrate in the dissolved phase. Simulation results with one-step (complete degradation) and two-step (intermediate formation) models demonstrated how different kinetics of mass transfer and intermediate degradation lead to rate-limiting patterns in the phenanthrene biodegradation. Intermediate formation in the two-step model caused a delay in phenanthrene degradation, cell growth and CO₂ production compared to the one-step model. Slow biodegradation of intermediate made lag time longer, while slow mass transfer decreases phenanthrene degradation rate in the cell growth phase. Reverse phenomena, faster initiation of biodegradation with decreasing mass transfer rate, were found in the two-step model, which resulted from delays of intermediate sorption. The soil-slurry modeling involving intermediate formation and mass transfer provides tools describing various phenomena such as extensions of lag time, delays of biodegradation in the later period, low cell yields, and particular relationships between initial substrates and intermediates.

Key words: Biodegradation, Phenanthrene, Intermediate, Model, Soil Slurry

1. 서 론

유해유기물질의 한 종류인 PAH(polycyclic aromatic hydrocarbon)는 암 또는 돌연변이를 유발하는 것으로 알려져 있으며, 미국 EPA에서는

129개의 priority pollutants중 16개의 PAH를 지정하고 있다[1]. 석탄 건류공정, 화력 발전소, 제철공정, 타이어, 아스팔트 생산공정, 석유 정제 공정, 쓰레기 소각공정 등에서 흔히 배출되고 있다[2]. 이러한 PAH는 물에 대한 용해도가 낮고 토양에 대한 흡착력이 높아 자연상태에서는 장기간 토양에 잔존할 수 있으므로 이들의 제거는 중요한 환경 이슈가 되고 있다.

PAH류 중에서 벤젠고리가 3개인 phenanthrene은 대표적인 PAH로서

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmpark@postech.ac.kr

다양한 미생물에 의해 분해가 되는 것으로 보고되고 있고, 그 분해기간도 잘 알려져 있다[2, 3]. Phenanthrene의 무기물화 과정에서 많은 효소반응과 중간체를 거치게 된다. 그러나 몇 개의 효소반응 묶음에 의해 여러 반응이 상대적으로 빠른 속도로 일어나고, 그 결과 몇몇 중요한 중간체가 생성되는 것으로 알려져 있다[4]. 특히, 1-hydroxy-2-naphthoate는 phenanthrene 분해시 중간체로서 축적되는 대표적인 물질이다[5, 6].

토양 슬러리 계는 유해 유기물질의 능동적 생물 복원(bioremediation)의 적용시 흔히 접하게 되는 시스템이다. 슬러리상 생물복원, 생물반응기, 토양세척수의 생물학적 처리와 같은 인위적 제어방법이 적용되는 계뿐만 아니라, 자연상태의 생물학적 분해기작의 이해에도 적용될 수 있는 기본적인 시스템이다. 토양 시스템에서 PAH의 분해 모델은 다양하게 보고된 바 있다[7-10]. 그러나 기존의 모델에서 PAH 미생물 분해는 모두 1단계 완전 분해를 가정하고 있어, 중간체 생성에 대한 고려는 아직 보고된 바 없다. 최근에는 nitrotriacetic acid의 중간체 생성 반응에 대한 미생물 에너지론과 속도론적 모델 수립에 대해 시도된 바 있다[11]. 한편 phenanthrene의 분해에 대해서는 미생물 에너지론과 분해 반응 모델 연구에서 중간체 생성 반응을 수립한 바 있다[4]. 그러나 이러한 모델들은 순수액상에서거나 속도론적 접근을 하지 않음으로서 토양 슬러리 계의 중요한 인자인 흡·탈착 및 물질전달은 고려되지 않고 있다.

이와 같이 중간체 생성은 미생물 수율과 분해속도를 변경시키고, 유해물질의 잔존여부와 위해성 평가에서 중요한 인자라 할 수 있다. 본 연구에서는 토양 슬러리 계에서 phenanthrene의 중간체 생성반응을 고려한 속도론적 모델을 수립하고, 물질전달속도와 중간체 분해속도의 변화에 따른 영향을 조사하였다.

2. 모델 개발

다환방향족 탄화수소(PAH)의 대표적 물질인 phenanthrene(PHE)을 대상 물질로 하였다. 분해 반응은 PHE의 1단계 완전 분해 반응과 1-hydroxy-2-naphthoate(HNA)를 중간체로 하는 2단계 분해반응을 고려하였다. 토양 슬러리 계에서 토양입자 및 미생물에 대해 균일 분산계로 가정하였다. 시스템을 완전 혼합된 회분식 생물반응기로 가정하고 대상 물질의 흡탈착과 미생물 반응을 모델화하였다.

2-1. PAH 흡탈착

토양 슬러리 계에서 각 대상물질(PHE, HNA)의 총 농도(C_t)는 토양내 농도(C_s)와 수용액에서의 농도(C_l)의 합으로 표현된다.

$$C_{t,j} = f_{s/l}C_{s,j} + C_{l,j} \quad (1)$$

여기서, f_{s/l}은 토양함량이다. j는 P(PHE) 또는 H(HNA)로서 이하 모든 식에서 각각에 대한 식을 포함한다.

토양과 물 사이의 소수성 유기물질의 분배는 농도가 크지 않은 대부분의 경우 분배계수(K_{d,s})에 의해 선형관계로 표현할 수 있다[12].

$$C_{s,j} = K_{d,s,j}C_{l,j} \quad (2)$$

이때 다환 방향족 탄화수소의 분배계수는 토양의 유기물 성분(f_{oc,s})과 물질의 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})로부터 다음 관계식에 의해 예측할 수 있다[12, 13].

$$K_{d,s,j} = 0.63f_{oc,s}K_{ow,j} \quad (3)$$

PHE의 K_{ow}는 문헌치에서 얻을 수 있으나, HNA의 K_{ow}는 그룹이론에 의한 계산값으로 해야 한다[14].

$$\log K_{ow}(\text{new}) = \log K_{ow}(\text{old}) - \sum_{\text{removed}} f + \sum_{\text{added}} f - \sum_{\text{removed}} F + \sum_{\text{added}} F \quad (4)$$

여기서, f 값은 특정구조의 그룹공헌도이고 F 값은 분자간 관련성 정도를 나타낸다. 유사물질인 naphthalene으로부터 구하면, HNA의 log K_{ow}값(3.97)은 phenanthrene(4.57)에 비해 약간 작은 값을 얻었다. f_{oc,s}를 0.005라 가정하면, K_{d,s,P}=117 L/kg, K_{d,s,H}=29.4 L/kg로서 phenanthrene의 분배계수가 HNA에 비해 약 4배 정도 큰 값을 얻었다.

$$\begin{aligned} \log K_{ow}(\text{HNA}) &= \log K_{ow}(\text{NAP}) + f_{COOH}^{\phi} + f_{OH}^{\phi} \\ &\quad + F_{\text{nearby polar groups}} + F_{\text{H-bond with oxy}} \\ &= 3.36 - 0.03 - 0.44 - 0.16(-0.03 - 0.44) + 1.0 = 3.97 \end{aligned} \quad (5)$$

각 물질의 탈착속도(R_{i,j,s})는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$R_{i,j,s} = V \frac{dC_{i,j}}{dt} \Big|_{i,s} = -V f_{s/l} \frac{dC_{s,j}}{dt} \Big|_l = -f_{s/l} k_{L,j,s} \Big|_{f_{i,s}} (K_{d,s,j} C_{l,j} - C_{s,j}) V \quad (6)$$

토양 함량이 다른 계에서 토양으로부터의 물질전달계수는 비교 계의 토양 함량과 비례한다.

$$k_{L,j,s} \Big|_{f_{i,s}} = \frac{f_{s/l}}{f_{s/l}^o} k_{L,j,s}^o \quad (7)$$

한 물질의 물질전달계수를 알면 다른 물질에 대해서는 물질의 물리화학적 특성에 의해 다음과 같이 예측할 수 있다. 우선, 수용액에서의 확산계수는 Wilke와 Chang[15]이 제시한 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$D_{Aw} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_w)^{0.5} T_a}{\eta_w V_A^{0.6}} \quad (8)$$

여기서, D_{Aw}(cm²/s)는 용질 A의 물에서의 상호확산계수, M_w는 물의 분자량(18 g/L), T_a(K)는 절대온도, η_w(cP)는 물의 점도, φ는 물에 대한 관계상수(=2.6), V_A(cm³/mol)는 용질 A의 몰부피이다. 어떤 물질의 몰부피는 그룹이론에 의해 구할 수 있는데[16], PHE의 경우 190.4 cm³/mol, HNA의 경우 173.6 cm³/mol를 얻었다. 따라서 수용액 온도가 25 °C일 경우 확산계수 PHE는 6.81×10⁻⁶ cm²/s이고, HNA는 7.20×10⁻⁶ cm²/s이다. 본 시스템의 고-액 계면에서 정적 필름이론을 적용하여 한 물질의 물질전달계수를 알면 다른 물질의 확산계수로부터 물질전달계수를 예측할 수 있다[17].

$$k_{L,H} = k_{L,P} \left(\frac{D_{Hw}}{D_{Pw}} \right) \quad (9)$$

이 식으로부터 HNA의 물질전달계수는 PHE에 비해 0.947 배에 해당 하는 값을 가졌다.

2-2. 미생물 분해

본 연구에서 고려한 phenanthrene의 1단계 분해 모델과 2단계 분해 모델의 생화학적 분해경로는 Fig. 1에 요약하여 나타내었다. 기질의 분해에 따른 미생물 성장은 McCarty[18]의 반쪽반응 방법으로부터 총괄 반응식을 구성할 수 있고, 이로부터 미생물 수율과 이산화탄소 발생량을 예측할 수 있다. 중간체 생성을 고려한 총괄반응식은 전자공여체(PHE, HNA)와 전자수용체(산소) 반쪽반응의 전자분율에 의해 다음과 같이 구할 수 있다[11].

$$R_i = -TR_d + f_e^o R_a + f_s^o R_c \quad (10)$$

전자이용 효율을 떨어뜨리는 oxygenation 반응을 다수 포함하고 있는 다환방향족 탄화수소에 대해 전자분율을 구하기 위해서는 이전 연구에서 기술한 수정된 방법을 사용해야 한다[4]. 각각의 반쪽반응식과 총괄

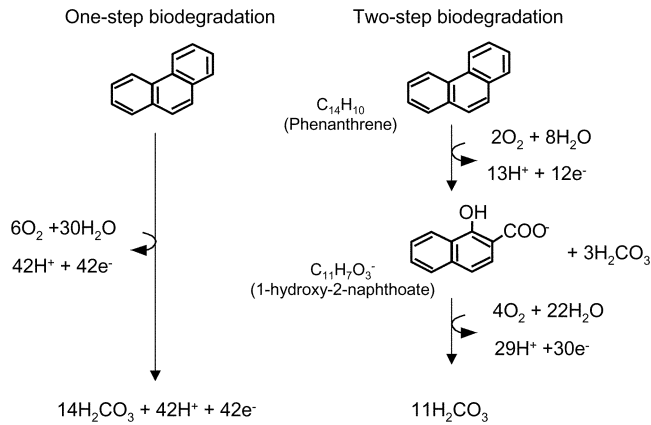


Fig. 1. Biodegradation pathway for one-step and two-step model.

반응식은 Table 1에 정리하였다. 이때 사용한 T , f_s^o , f_e^o 값은 1단계 반응 (A)에 대해 각각 0.636, 0.483, 0.154, 2단계 반응의 첫 번째 반응(B1)에 대해 0.182, 0.139, 0.043, 두 번째 반응(B2)에 대해 각각 0.652, 0.493, 0.159의 값을 사용하였다. 총괄반응식으로부터 질량기준 수율값은 Table 2에 정리한 바와 같다.

중간체 생성반응을 고려할 때 1차 기질인 PHE와 2차기질인 HNA의 미생물분해 속도식은 다음과 같이 Monod식을 적용하였다[10, 19].

$$R_{b,j} = -q_{max,j} \frac{C_{l,j}}{K_{s,j} + C_{l,j}} X_a V \quad (11)$$

PHE 1몰이 분해되어 생성되는 HNA의 몰수는 다음과 같이 각 물질의 분자량비와 일치한다.

$$R_{b,H}^P = -\alpha_{HP} R_{b,P} \text{ and } \alpha_{HP} = \frac{MW_H}{MW_P} = \frac{187}{178} = 1.051 \quad (12)$$

2-3. 물질수지

2단계 모델 시스템에서의 성분 변수는 미생물 농도, 토양내 PHE, HNA, 용액내 PHE, HNA 그리고 CO₂로서 총 6개이며, 다음과 같이 동수의 물질수지식을 구성할 수 있다.

$$V \frac{dX_a}{dt} = -Y_{xP} R_{b,P} - Y_{xH} R_{b,H} - bX_a V \quad (13)$$

$$V \frac{dC_{l,P}}{dt} = R_{b,P} + R_{t,P,s} \quad (14)$$

$$V \frac{dC_{l,H}}{dt} = R_{b,H}^P + R_{b,H} + R_{t,H,s} \quad (15)$$

$$f_{s/l} V \frac{dC_{s,P}}{dt} = -R_{t,P,s} \quad (16)$$

$$f_{s/l} V \frac{dC_{s,H}}{dt} = -R_{t,H,s} \quad (17)$$

$$V \frac{dCO_2}{dt} = -Y_{CO_2P} R_{b,P} - Y_{CO_2H} R_{b,H} + Y_{CO_2x} bX_a V \quad (18)$$

한편, 1단계 모델에서는 HNA 성분이 없으므로 상기의 물질수지식에서 $\alpha_{HP}=0$, Y_{xPH} 대신 Y_{xP} , Y_{CO_2PH} 대신 Y_{CO_2P} 값을 사용하여 구현할 수 있다. 이러한 비선형 미분방정식은 Mathematica의 NDSOLVE를 이용하여 계산하였다. NDSOLVE는 stiff 식에 대해서는 backward difference formula를 nonstiff 식에 대해서는 Adams predictor-corrector method를 사용하며 이에 따라 step size를 조절하는 방식으로 미분방정식을 계산한다. 본 전산모사에서 사용한 초기농도와 상수 및 변수들의 범위는 Table 2에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표준 모델의 전산모사

중간체 생성을 고려하지 않은 모델(1 step model)과 고려한 모델(2 step model)을 수립하고 각 모델 프로그램의 신뢰성을 확인하기 위해 극한상수값을 대입한 결과를 분석하였다. 첫째, 소멸속도상수 b 를 0으로 가정한 결과, CO₂ 농도는 4.03 mg/L, 미생물 농도는 10.16 mg/L로서 사용한 수율 값과 일치하였다. 둘째, $q_{max,H}$ 를 0으로 가정한 결과, HNA의 농도는 10.51 mg/L로서 전환 비율과 일치하였다. 셋째, $q_{max,P}$ 를 0으로 가정한 결과, $C_{l,P}$ 는 0.79로서 평형에서의 분배를 고려한 결과와 일치하였다. 이러한 결과로부터, 모델 프로그램의 물질전달, 세포성장, 이산화탄소 생성식이 적절하게 반영되었음을 확인할 수 있었다.

두개의 모델에 대해 표준 상수값을 가질 때의 전산 모사 결과인 기질 농도, 미생물 농도, 이산화탄소 발생농도의 시간에 대한 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 중간체 생성을 고려하는 경우는 그렇지 않은 경우에 비해 PHE 분해, 세포성장, CO₂ 생성에 대한 지연 현상을 보였다. 이는 중간체인 HNA의 분해가 지연됨에 따른 세포성장 감소, PHE 분해 감소에 따른 결과라고 할 수 있다. VanBriesen과 Rittmann[11]은 중간체 생성에 의해 세포성장과 CO₂ 생성이 지연되는 현상을 보고한 바 있다. 초기에 토양에 흡착되어 있던 PHE는 탈착에 의해 액상으로 용해되어 나오고, 평형값인 0.79 mg/L에서 유지되다가 세포의 지수성장 단계에서 점차 감소하는 현상을 보여주고 있다. 세포의 지수성장 단계에서 PHE이 분해되면서 HNA의 농도는 점차 증가하다가 감소하는 전형적인 경향을 보였는데, PHE이 37.7% 분해된 시점인 5일에서 HNA 농도는 최

Table 1. Summary of half-reactions and overall reactions for one-step (A) and two-step degradation (B1, B2) of phenanthrene

Type	Reaction
R _c	$\frac{5}{20}H_2CO_3 + \frac{1}{20}NH_4^+ + \frac{19}{20}H^+ + e^- = \frac{1}{20}C_5H_7O_2N + \frac{13}{20}H_2O$
R _a	$\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2O$
R _d	A $\frac{14}{42}H_2CO_3 + H^+ + e^- = \frac{1}{42}C_{14}H_{10} + \frac{30}{42}H_2O + \frac{6}{42}O_2$
	B1 $\frac{1}{12}C_{11}H_7O_3^- + \frac{3}{12}H_2CO_3 + \frac{13}{12}H^+ + e^- = \frac{1}{12}C_{14}H_{10} + \frac{2}{12}O_2 + \frac{8}{12}H_2O$
	B2 $\frac{7}{30}H_2CO_3 + \frac{29}{30}H^+ + e^- = \frac{1}{30}C_{11}H_7O_3^- + \frac{4}{30}O_2 + \frac{22}{30}H_2O$
R _t	A $C_{14}H_{10} + 1.593NH_4^+ + 8.536O_2 + 4.222H_2O = 1.593C_5H_7O_2N + 6.036H_2CO_3 + 1.593H^+$
	B1 $C_{14}H_{10} + 0.459NH_4^+ + 2.707O_2 + 0.624H_2O = 0.459C_5H_7O_2N + 0.707H_2CO_3 + 1.459H^+ + C_{11}H_7O_3^-$
	B2 $C_{11}H_7O_3^- + 1.134NH_4^+ + 5.829O_2 + 3.598H_2O = 1.134C_5H_7O_2N + 5.329H_2CO_3 + 0.134H^+$

Table 2. Summary of the parameter values and initial conditions for the modeling of phenanthrene biodegradation

Parameter	Value	Parameter	Value
D_{P_w} (cm ² /s)	6.81×10^{-6c}	Y_{xP} (mg cell/mg PHE)	1.01^a
D_{H_w} (cm ² /s)	7.20×10^{-6c}	Y_{xPH} (mg cell/mg PHE)	0.29^c
$K_{ow,P}$ (L water/L octanol)	$10^{4.57b}$	Y_{xH} (mg cell/mg HNA)	0.69^c
$K_{ow,H}$ (L water/L octanol)	$10^{3.97b}$	Y_{CO2P} (mg CO ₂ -C/mg PHE)	0.41^c
$f_{oc,s}$ (g organic carbon/g soil)	0.005	Y_{CO2PH} (mg CO ₂ -C/mg PHE)	0.046^c
$f_{s/l}$ (kg soil/L liquid)	0.1	Y_{CO2H} (mg CO ₂ -C/mg HNA)	0.34^c
$f_{s/l}$ (kg soil/L liquid)	0.1	Y_{CO2x} (mg CO ₂ -C/mg cell)	0.53^c
$k_L a_{PS}^0$ (h ⁻¹)	0.05^d	$X_a(0)$ (mg cell/L slurry)	0.01
$K_{s,P}$ (mg PHE/L)	0.1	$C_{l,P}(0)$ (mg PHE/L liquid)	0
$K_{s,H}$ (mg HNA/L)	0.1	$C_{l,H}(0)$ (mg HNA/L liquid)	0
$q_{max,P}$ (mg PHE/mg cell-h)	0.1^d	$C_{s,P}(0)$ (mg PHE/kg soil)	100
$q_{max,H}$ (mg HNA/mg cell-h)	0.1^d	$C_{s,H}(0)$ (mg HNA/mg cell)	0
b (h ⁻¹)	0.002	$CO_2(0)$ (mg CO ₂ -C/L slurry)	0
α_{HP} (mg HNA/mg PHE)	1.051^c		

^aWoo and Rittmann [4]. ^bKarickhoff et al. [12]. ^cCalculated in this study. ^dVariables in the simulation study.

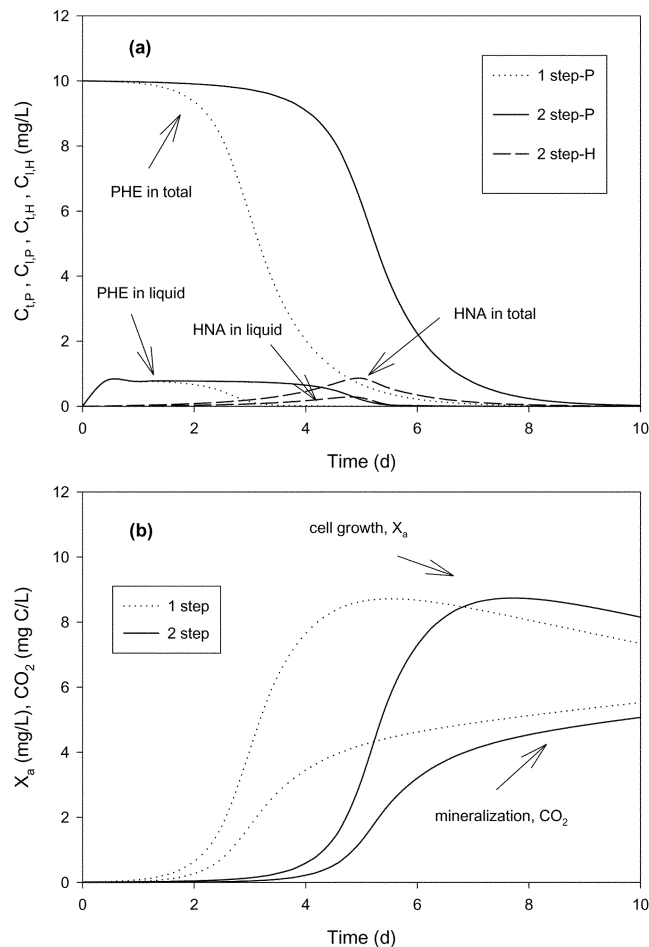


Fig. 2. Simulation results of the standard case of one-step model and two-step model. (a) Phenanthrene and 1-hydroxy-2-naphthoate. (b) Cell growth and CO_2 evolution.

고치를 나타내었고 그 농도는 전환될 수 있는 최고농도의 8.2% 수준인 0.86 mg/L이었다. 한편, Guerin과 Jones[5]의 phenanthrene 분해 실험결과에서는 phenanthrene의 약 25%가 분해된 시점에서 중간체 생성이 정점을 보였고 그 이후에 중간체의 80%가 분해되지 않고 축적되었다는 보고가 있다. 이는 실제 phenanthrene의 분해에서 중간체 분해속도가 매우 느릴 수 있다는 것을 암시한다.

3-2. 물질전달속도와 모델 비교

중간체 생성을 고려한 모델과 고려하지 않은 모델에 대해 물질전달속도의 변화($k_L a_{PS}^0$ (PHE의 총괄 물질전달계수)=0.025, 0.05, 0.1 h⁻¹)에 따른 영향을 분석하였다(Fig. 3). 총 PHE의 분해는 두 경우 모두 물질전달계수가 낮아질수록 후반부의 늘어짐 현상을 보여주고 있다. 이것은 PHE 미생물 분해속도에 비해 물질전달속도가 율속단계가 됨으로 해서 일어나기 때문이다. 1단계 모델에서는 PHE이 분해되기 시작하는 시점이 크게 영향을 받지 않는다. 이는 초기에는 액상에 충분한 PHE이 용해되어 있는데 반해 미생물의 농도는 낮기 때문이다. 즉, 미생물 농도가 높은 후단으로 갈수록 물질전달속도가 제한요소가 된다는 사실을 알 수 있다. 이는 미생물 농도가 높을수록(기질분해가 상당히 진행된 후) 물질전달이 율속단계가 된다는 이전의 실험결과와 일치한다고 할 수 있다[20]. 한편, 2단계 모델에서는 PHE 분해개시 시점에서 역전현상을 발견할 수 있다(Fig. 3(a), 4-5일). 즉, 물질전달계수가 작을수록 오히려 미생물 분해가 빨리 시작된다. 이것은 PHE 분해이후 생성된 HNA는 초기에 용액상에 존재하며 느린 물질전달 환경하에서는 흡착되는 것을 지연시킴으로써 미생물 분해속도를 증가시키는 효과가 있다. 그러나 느린 물질전달의 분해 증대 효과는 PHE 탈착과 HNA의 재탈착 지연에 따라 곧 상쇄되어 후단의 늘어짐 현상으로 연결된다. Fig. 3(b)에서 용액상의 PHE 농도를 보면 물질전달속도가 감소할수록 더 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 물질전달속도가 용액상의 PHE에 미치는 영향은 2단계 모델에서 더 크다고 할 수 있으나 현저한 차이를 보이지는 않는 것으로 생각된다.

2단계 모델에서 중간체인 HNA의 생성 총농도의 최고치는 물질전달속도가 증가할수록 증가하는 경향을 보인다. 이는 물질전달 증가에 따른 PHE 분해 후 생성되는 HNA의 증가 때문이 아니라, 오히려 생성된 HNA의 분해가 적게 되었기 때문이다. 이 시점은 Fig. 3(b)에서 본 5.8일 이후의 정상현상이 일어나기 전인 역전상태로서, 높은 물질전달 속도에도 불구하고 PHE 분해속도와 HNA의 분해속도가 오히려 낮은 결과를 얻었다. 그러나 정상현상으로 들어간 이후에는 낮은 물질전달의 율속 현상($k_L a$ 1 조건에서 5일 부근의 그래프 꺾임)과 후단의 늘어짐 현상을 마찬가지로 발견할 수 있다. Fig. 3(c)에서 5일 이전의 수용액상의 HNA의 농도가 더 높은 것도 낮은 물질전달 속도에 의한 흡착지연에 기인한 것이라 할 수 있다.

Fig. 3(d)에는 두 가지 모델에 대한 미생물 성장 형태를 비교한 것이다. 1단계 모델에서는 물질전달 속도 증가에 따라 초기 지수성장 진입 시점이 비슷한 반면, 지수성장 기간의 속도(기율기)가 증가하여 미생물 최대농도도 증가하는 것을 볼 수 있다. 한편, 2단계 모델에서는 전반의

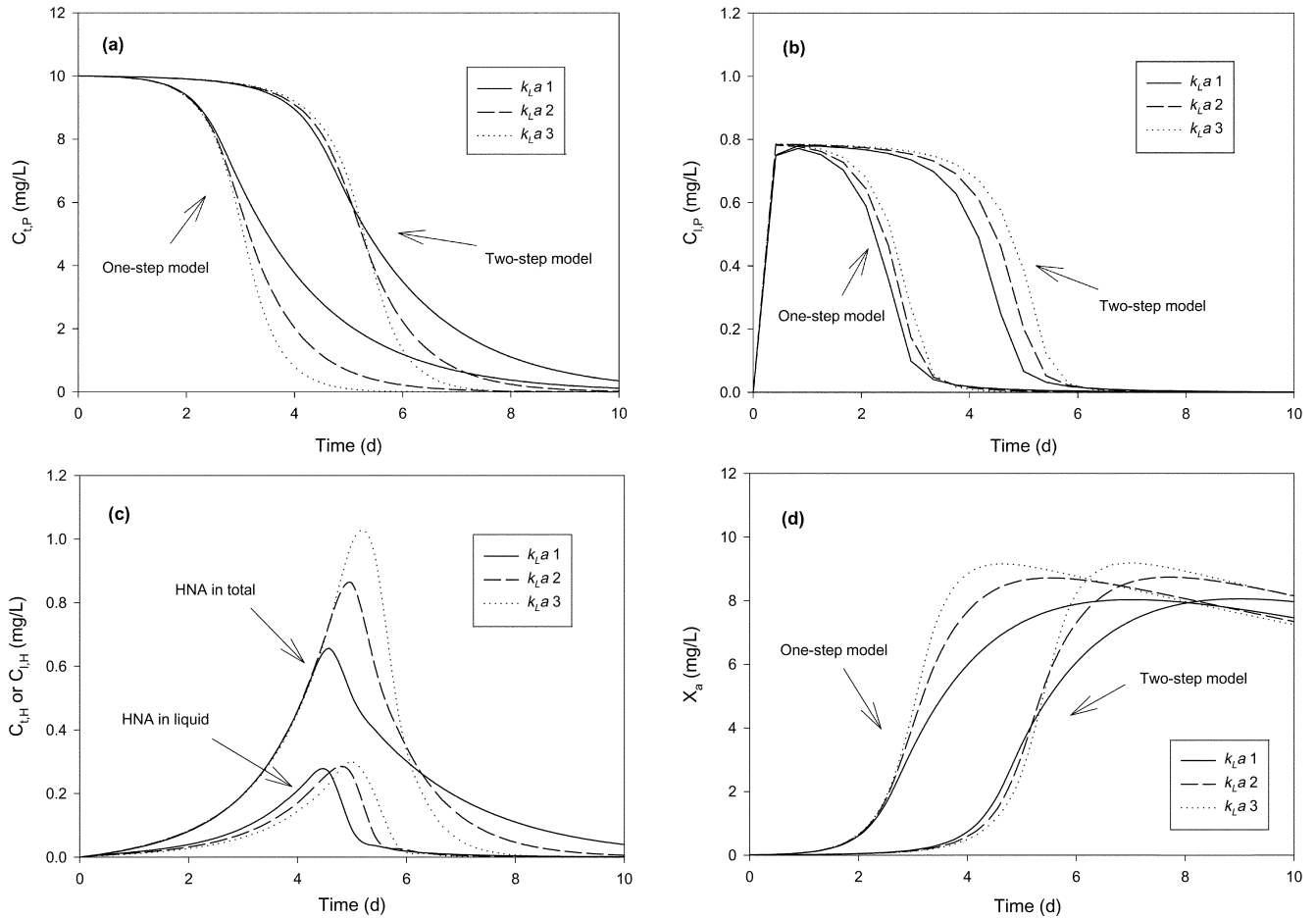


Fig. 3. Effects of various mass transfer coefficients ($k_{L,a}$ 1=0.025 h^{-1} ; $k_{L,a}$ 2=0.05 h^{-1} , $k_{L,a}$ 3=0.1 h^{-1}) on one-step model and two-step model. (a) total PHE concentration ($C_{t,P}$). (b) liquid PHE concentration ($C_{l,P}$) (c) HNA concentration ($C_{t,H}$ and $C_{l,H}$) (d) Cell growth (X_a).

결과와 마찬가지로 지수성장 진입시기의 역전현상을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 2단계 모델을 통해 물질전달 속도의 증가가 오히려 분해속도를 저해한다는 특이현상의 관찰이 가능하게 되었다. 이러한 현상은 미생물 성장이 느린 초기단계에서만 볼 수 있고 충분한 미생물 성장이 이루어진 경우에는 정상적인 율속현상을 볼 수 있었다.

3.3. 물질전달속도와 중간체 분해속도

물질전달속도와 중간체 분해속도의 상호관계와 율속경향을 분석하였다. 이때 사용한 매개변수는 $k_{L,a}(h^{-1})$ 와 $q_{max,H}(h^{-1})$ 각각에 대해 0.01, 0.02, 0.05, 2의 값으로 16개의 조합을 사용하여 모사하였으며, 양극 값 4개에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. $k_{L,a}$ 와 $q_{max,H}$ 의 증가는 미생물의 지수성장대의 성장속도를 증가시키거나 적응기간을 줄여주는 효과를 보였다. 그러나 q1k1과 q1k4를 비교하면, 낮은 $q_{max,H}$ 에서는 $k_{L,a}$ 값이 증가하더라도 세포성장이 제한적임을 보여주는 꺾임현상(10일 부근)을 볼 수 있다.

$q_{max,H}$ 와 $k_{L,a}$ 의 변화에 따른 총 PHE의 분해에 있어서 각각이 다른 경향을 보여주었다. 즉, $q_{max,H}$ 의 감소는 분해속도의 감소보다는 초기의 분해계시를 지연시키는 역할이 더욱 현저하였으며, $k_{L,a}$ 의 감소는 분해계시 시점보다는 분해속도를 현저하게 감소시키고 그에 따라 후반의 늘어짐 현상을 야기시켰다. Fig. 4(a)와 (b)에서 보듯이 전반기 역전현상은 $q_{max,H}$ 가 높을 경우에 관찰되며, 낮을 경우에는 볼 수가 없다. 이것은 낮은 $q_{max,H}$ 에서는 물질전달 속도가 낮을 때 액상의 HNA 농도증가에 따른 분해속도의 증가 효과가 미미하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같

이 $k_{L,a}$ 는 세포성장이 충분히 이루어진 후의 후반기 분해를 저해하는 경향이 있고 $q_{max,H}$ 는 전반기 세포의 성장을 지연시키는 경향이 있음을 알 수 있다.

중간체 생성 정도는 $k_{L,a}$ 변화보다 $q_{max,H}$ 의 변화에 더욱 민감하게 변화하였다(Fig. 4(c)). 예를 들어, HNA 생성 최고 농도 비는 $q_{max,H}$ 가 20배 증가할 때(q1k4와 q4k4 비교) 28.1배 증가했음에 비해, $k_{L,a}$ 가 20배 증가할 때는(q1k4와 q1k1 비교) 0.61 배만이 증가했음을 볼 수 있다. 중간체가 생성되는 형태에 미치는 영향도 각 매개변수에 따라 크게 다른 것을 발견할 수 있다. 즉, $k_{L,a}$ 를 증가시킬 경우 최고농도 발견시점은 거의 유사하나 중간체 생성소멸 그래프를 더욱 가파르게 변화시킨다. 한편 $q_{max,H}$ 를 증가시킬 경우에는 정점시기를 앞당기는 효과를 얻을 수 있으며, 최대농도도 큰 폭으로 감소시켰다.

총 PHE와 HNA의 농도에 대한 용액상에 존재하는 농도의 비를 비교 분석하였다(Fig. 4(d), (e)). 평형에 도달할 때의 $f_{l,P}$ 는 0.079, $f_{l,H}$ 는 0.254의 값을 가지며 이는 총 PHE와 HNA의 농도와는 관계없이 즉 분해가 진행되더라도 같은 값을 가진다. $f_{l,P}$ 의 경우 초기에 평형에 도달한 후 분해가 진행됨에 따라 평형값보다 낮은 값으로 떨어지는데 이것은 토양에 흡착된 PHE의 탈착속도가 미생물 분해속도에 비해 상대적으로 낮음을 의미한다. 한편, HNA의 경우 평형값보다 초기에는 높다가 후반에는 낮은 경우도 존재하는 것을 볼 수 있는데, 이는 초기에는 용액상에 존재하던 HNA의 흡착속도가 상대적으로 낮다가 후반에는 일단 흡착된 HNA의 탈착속도가 오히려 낮기 때문에 나타나는 복합적인 결과인 것으로 생각된다. Guerin과 Boyd[21]는 액상에서의 평형값을 고려하여

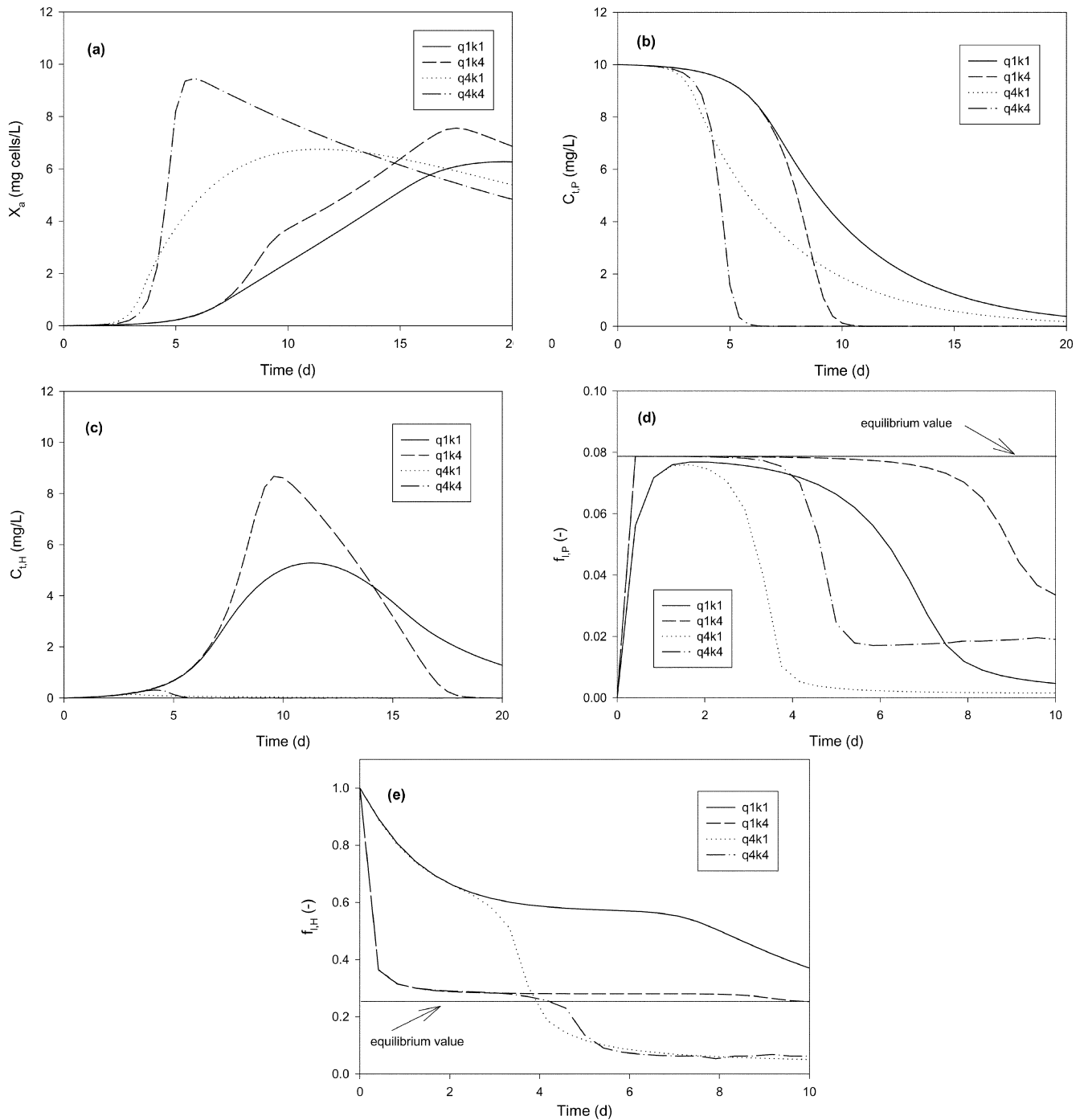


Fig. 4. Effects of mass transfer coefficient ($k_L a$) and maximum HNA biodegradation rate ($q_{max,H}$) with two-step model. $k_L a=0.01 \text{ h}^{-1}$ (k1) and 0.2 h^{-1} (k4), and $q_{max,H}=0.01 \text{ h}^{-1}$ (q1) and 0.2 h^{-1} (q4). (a) Cell growth (X_a). (b) total PHE concentration ($C_{t,P}$). (c) total HNA concentration ($C_{t,H}$). (d) Fraction of liquid phenanthrene ($f_{l,P}$). (e) Fraction of liquid HNA ($f_{l,H}$).

naphthalene의 초기분해속도를 평가한 바 있다. 액상농도에서의 분해보다 더 느린 경우 물질전달이 율속이 되며, 더 빠른 경우 미생물의 분해가 naphthalene의 탈착을 향상시키는 것으로 해석하였다. 이들의 연구는 흡착되어 있던 초기기질에 대한 실험이므로 물질전달 방향이 반대인 중간체를 고려할 경우 본 연구와 같이 평형값과의 관계가 반대가 됨에 유의해야 할 것이다. $k_L a$ 가 낮을 경우 용액상의 $f_{l,P}$ 가 전체적으로 낮게 유지되는데 비해(Fig. 4(d), q1k1과 q1k4 비교), $f_{l,H}$ 는 반대의 경향을 보여준다(Fig. 4(e), q1k1과 q1k4 비교). 그러나 $q_{max,H}$ 의 경우 $f_{l,P}$ 와 $f_{l,H}$ 모두에 대해 같은 영향을 미치는데 즉, $q_{max,H}$ 가 낮을 경우는 높게 유지

되고 있는 것을 발견할 수 있다(Fig. 4(d), (e), q1k1과 q4k1 비교). 이러한 결과는 중간체 물질의 경우 초기에 물질전달이 빠르면서도 불균하고 분해속도가 오히려 늦은 역전현상과 깊은 관계가 있음을 암시한다. 이와 같이, 초기에 물질전달속도가 토양에 흡착되어 있는 오염물질과 생성된 중간체 물질에 미치는 영향이 다르며, 매우 복합적으로 나타날 수 있음을 의미하고 중간체 생성을 고려한 모델이 중요한 현상을 예측할 수 있음을 나타내고 있다.

총 오염물질($C_{t,P}+C_{t,H}$)의 99%가 분해되는 시간을 T_d 라고 정의할 때, 각 모델에서 넓은 $k_L a$ 범위에 대한 T_d 의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

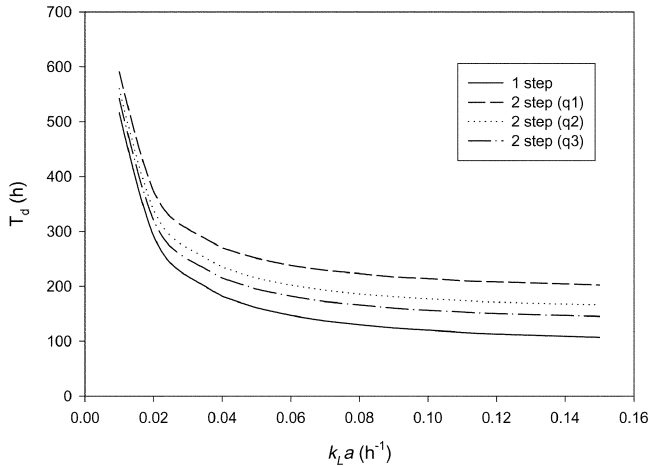


Fig. 5. Mass transfer rate ($k_{L,a}$) and Biodegradation time (T_d) for one-step model and two-step model with various maximum HNA biodegradation rate ($q_{max,H}$). T_d is defined as time to degrade 99% of initial amount of the sum of $C_{t,P}$ and $C_{t,H}$.

예상하는 바와 같이 $k_{L,a}$ 가 증가함에 따라 T_d 가 단축되는 현상을 볼 수 있으며, 특정 $k_{L,a}$ 경계값 이후에는 T_d 의 단축정도가 매우 적은 것으로 나타났다. 이러한 $k_{L,a}$ 경계값 이전에는 물질전달 속도가 율속단계라 할 수 있으며 이후에는 분해속도가 율속단계가 됨을 의미한다. 그러나 이러한 $k_{L,a}$ 경계값은 1단계 혹은 2단계 모델과는 관계없이, 그리고 $q_{max,H}$ 에 관계없이 대체로 0.02-0.03 h^{-1} 의 범위에서 나타나는 것을 볼 수 있었다. 그러나 추가 전산모사에서 $q_{max,P}$ 를 변경시킬 경우(즉, 두 기질 분해속도를 모두 변화시킬 경우) $k_{L,a}$ 경계값의 변화를 확인할 수 있었다. 모든 $k_{L,a}$ 범위에서 2단계 모델이 1단계 모델에 비해 더 큰 T_d 를 보였으며, $q_{max,H}$ 가 증가할수록 점차 1단계 모델에 근접해 가는 형태를 보였다. 이와 같이, 실제 오염물질의 생분해시 중간물질의 생성으로 인해 분해기간이 더욱 길어질 수 있으며, 중간체를 고려한 모델에 의해서 좀 더 정확하게 생분해 현상을 예측할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 토양 슬러리 시스템에서 유해유기물질의 미생물 분해시 중간체 생성을 고려한 모델을 개발하고 전산모사를 통해 그 특징을 분석하였다. phenanthrene을 모델물질로 선정한 1단계 완전분해와 중간체로서 1-hydroxy-2-naphthoate를 가정한 2단계 모델을 비교하였다. 모델의 전산모사를 통해 얻은 중요한 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) 중간체 생성을 고려한 2단계 모델의 경우 1단계 완전분해 모델에 비해 phenanthrene 분해, 세포성장, CO_2 생성에 대한 지연 현상을 관찰할 수 있었다.

(2) 통상 물질전달속도가 낮을수록 기질 분해속도가 느려지는 것을 볼 수 있으나, 2단계 모델에서는 물질전달속도가 낮을수록 오히려 미생물 분해가 빨리 시작되는 역전현상을 발견할 수 있었다. 이것은 phenanthrene 분해 이후 생성된 1-hydroxy-2-naphthoate는 생성 초기에 용액상에 존재하며 느린 물질전달 조건에서는 흡착이 지연됨으로써 미생물 분해속도가 오히려 증가하기 때문이었다.

(3) 중간체 분해속도와 물질전달 속도의 감소는 전체 phenanthrene 분해속도를 저해하는 율속단계가 될 수 있지만 미치는 영향은 상당히 다른 것으로 나타났다. 즉, $q_{max,H}$ 의 감소는 phenanthrene 분해속도의 감소보다는 초기의 분해개시를 지연시키는 역할이 더욱 현저하였으며, $k_{L,a}$ 의 감소는 분해개시 시점보다는 분해속도를 현저하게 감소시키고 그에

따라 후반의 늘어짐 현상을 야기시켰다. 이와 같이 $k_{L,a}$ 의 감소는 세포 성장이 충분히 이루어진 후의 후반기 분해를 저해하는 경향이 있고 $q_{max,H}$ 의 감소는 전반기 세포의 성장을 지연시키는 경향이 있음을 확인할 수 있었다.

(4) 중간체 분해속도와 물질전달 속도는 중간체 생성 경향에 미치는 영향에 있어서도 상이한 결과를 보였다. $k_{L,a}$ 를 증가시킬 경우 중간체 생성 정점시기는 거의 유사하나 중간체 생성소멸 그래프를 더욱 가파르게 변화시킨다. 한편, $q_{max,H}$ 를 증가시킬 경우에는 정점시기를 앞당기는 효과를 얻을 수 있으며, 최대농도도 큰 폭으로 감소시켰다.

이상과 같이 물질전달과 중간체 생성을 고려한 토양 슬러리 모델은 오염물질의 분해에 있어 적응기간 지연, 후단의 완전분해 지연, 낮은 미생물 수율 등의 현상을 적절하게 설명해 줄 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 모델링 연구를 통해 초기 오염물질과 생성 중간체의 물질전달과의 상호관계에 있어서의 상이함을 이해하는 데 중요한 현상들을 발견해낼 수 있었다. 이러한 모델은 phenanthrene 뿐만 아니라, 기타 다른 유해유기물질의 미생물 분해 모델링 및 이해에 응용될 수 있으며, 토양 슬러리 시스템뿐만 아니라 불포화 토양 시스템에도 유용하게 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

사용기호

- α_{HP} : stoichiometric coefficient for production of HNA from PHE [mg HNA/mg PHE]
- b : biomass decay coefficient [h^{-1}]
- $C_{l,j}$: concentration of compound j dissolved in liquid phase [mg j/L liquid]
- $C_{s,j}$: concentration of compound j sorbed in soil [mg j/kg soil]
- $C_{t,j}$: total concentration of compound j in soil slurry [mg j/L slurry]
- CO_2 : total amount of carbon dioxide formed during biodegradation [mg CO_2 /L slurry]
- $f_{oc,s}$: fraction of organic carbon in soil [kg organic carbon/kg soil]
- $f_{s/l}$: fraction of soil in water [kg soil/L liquid]
- $f_{s/l}^o$: soil content of a base case [kg soil/L liquid]
- f_{lj} : ratio of concentration of compound j in liquid phase to total concentration [-]
- HNA : 1-hydroxy-2-naphthoate
- j : $j = H$ for 1-hydroxy-naphthoate or $j = P$ for phenanthrene
- $K_{d,s,j}$: partition coefficient of a compound j between soil and water [L liquid/kg soil]
- $K_{ow,j}$: octanol/water partition coefficient of compound j [L water/L octanol]
- $K_{s,l}$: half-saturation concentration of dissolved compound j [mg j/L]
- $k_{L,a_j,s}^j$: mass transfer coefficient for compound j sorbed in soil [h^{-1}]
- $k_{L,a_j,s}^o$: mass transfer coefficient for compound j at a base case of soil content [h^{-1}]
- PHE : phenanthrene
- $q_{max,j}$: maximum utilization rate of compound j [mg j/mg cell-h]
- $R_{b,j}$: rate of biodegradation of compound j [mg j/h]
- $R_{b,H}^P$: rate of production of HNA from PHE biodegradation [mg HNA/h]
- $R_{t,j,s}$: desorption rate of compound j from soil [mg j/h]
- t : time [h]
- T_d : time to degrade 99% of initial amount of the sum of $C_{t,P}$ and $C_{t,H}$ [h]
- V : volume of the system [L]
- X_a : concentration of specialized bacteria degrading compound H

- and P [mg cell/L]
- Y_{CO_2j} : true yield for CO₂ during biodegradation of compound j [mg CO₂-C/mg j]
- Y_{CO_2PH} : true yield for CO₂ during partial biodegradation from PHE to HNA [mg CO₂-C/mg PHE]
- Y_{CO_2x} : true yield for CO₂ during biomass decay [mg CO₂-C/mg cell]
- Y_{xj} : true yield for cells during biodegradation of compound j [mg cell/mg j]
- Y_{xPH} : true yield for cell during partial biodegradation from PHE to HNA [mg cell/mg PHE]

참고문헌

- Keith, L. H. and Telliard, T. A., "Priority Pollutants: I-a Perspective View," *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 416-423(1979).
- Gibson, D. T. and Subramanian, V., in D. T. Gibson(Ed.), *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Marcel Dekker, New York, 181-252(1984).
- Cerniglia, C. E., "Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *Biodegradation*, **3**, 351-368(1992).
- Woo, S. H. and Rittmann, B. E., "Microbial Energetics and Stoichiometry for Biodegradation of Aromatic Compounds Involving Oxygenation Reactions," *Biodegradation*, **11**, 213-227(2000).
- Guerin, W. F. and Jones, G. E., "Mineralization of Phenanthrene by a *Mycobacterium* sp.," *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**(4), 937-944(1988).
- Jahan, K., Ahmed, T. and Maier, W. J., "Factors Affecting the Non-ionic Surfactant-Enhanced Biodegradation of Phenanthrene," *Water Environ. Res.*, **69**, 317-325(1997).
- Ahn, I., Lion, L. W. and Shuler, M. L., "Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Transport and Biodegradation in Soil," *Biotechnol. Bioeng.*, **51**, 1-14(1996).
- Ramaswami, A. and Luthy, R. G., "Mass Transfer and Bioavailability of PAH Compounds in Coal Tar NAPL-slurry Systems: 1. Model Development," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2260-2267(1997).
- Zhang, W., Maier, W. J. and Miller, R. M., "Effect of Rhamnolipids on the Dissolution, Bioavailability, and Biodegradation of Phenanthrene," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2211-2217(1997).
- Woo, S. H., Park, J. M. and Rittmann, B. E., "Evaluation of the Interaction between Biodegradation and Sorption of Phenanthrene in Soil-slurry Systems," *Biotechnol. Bioeng.*, **73**, 12-24(2001).
- VanBriesen, J. M. and Rittmann, B. E., "Mathematical Description of Microbiological Reactions Involving Intermediates," *Biotechnol. Bioeng.*, **67**(1), 35-52(2000).
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. and Scott, T. A., "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments," *Water Res.*, **13**, 241-248(1979).
- Rittmann, B. E., Seagren, E., Wrenn, B., Valocci, A. J., Ray, C. and Raskin L., *In Situ Bioremediation*, 2nd ed., Noyes Publishers, Inc., Park Ridge, New Jersey(1994).
- Hansch, C. and Leo, A., *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*, Wiley, New York(1979).
- Perry R. H., Green D. W. and Maloney J. O., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, New York(1984).
- Fuller, E. N., Schettler, P. D. and Giddings, J. C., "A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficient," *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 19-27(1966).
- Thibodeaux, L. J., *Environmental Chemodynamics: Movement of Chemicals in Air, Water, and Soil*, Wiley-Interscience, New York(1995).
- McCarty, P. L., "Energetics and Bacterial Growth," The Fifth Rudolf Research Conference, New Jersey(1969).
- Guha, S. and Jaffe, P. R., "Determination of Monod Kinetic Coefficients for Volatile Hydrophobic Organic Compounds," *Biotechnol. Bioeng.*, **50**, 693-699(1996).
- Volkering, F., Breure, A. M., Sterkenburg, A. and van Andel, J. G., "Microbial Degradation of PAHs: Effect of Substrate Availability on Bacterial Growth Kinetics," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36**, 548-552(1992).
- Guerin, W. F. and Boyd S. A., "Differential Bioavailability of Soil-sorbed Naphthalene to Two Bacterial Species," *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**(4), 1142-1152(1992).