

## 계면활성제를 적용한 오염토양 복원을 위한 모델링 연구 : 생물 복원 공정

우승한 · 박종문\*

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

### Evaluation of Surfactant Addition for Soil Remediation by Modeling Study : II. Bioremediation Process

Seung Han Woo · Jong Moon Park\*

Department of Chemical Engineering, School of Environmental Science and Engineering, POSTECH

#### 요 약 문

토양 슬러리 시스템에서 유해물질의 미생물 분해시 계면활성제를 고려한 속도론적 모델을 개발하였다. 이 모델은 오염물질과 계면활성제의 분배, 미생물의 수용액상, 미셀상, 흡착상 분해, 계면활성제 첨가에 의한 대상물질 용해, 대상물질의 물질전달을 포함한다. 오염물질은 phenanthrene, 계면활성제는 Triton X-100, Tergitol NP-10, Igepal CA-720, Brij 30을 적용하였다. 미셀상 분해가 존재할 경우 매우 낮은 미셀상 이용도에서도 전체 분해속도를 크게 향상시킬 수 있었다. 미셀상 이용성이 존재하는 경우와 그렇지 않은 경우 모두 계면활성제 농도가 증가할수록 수용액상 농도가 감소하여 전체 분해속도는 감소하였다. 흡착상 분해는 수용액상 분해나 미셀상 분해와 비교하여 전체 분해속도에 미치는 영향이 적었다. 본 모델은 계면활성제를 이용한 오염토양 생물복원시 계면활성제 탐색과 최적 공정 설계에 활용될 수 있을 것이다.

주제어 : 미생물 이용도, 생분해, 모델링, 토양, 계면활성제

#### ABSTRACT

A kinetic model for evaluating effects of surfactant on the biodegradation of HOC(hazardous organic chemicals) in soil-slurry systems was developed. The model includes the partition of HOC and surfactant, the dissolved-, micellar-, and sorbed-phase biodegradation, the enhanced solubilization of HOC by surfactant addition, and the mass transfer of HOC. Phenanthrene as HOC and Triton X-100, Tergitol NP-10, Igepal CA-720, and Brij 30 were used in the model simulations. The biodegradation rate was increased even with a small micellera-phase bioavailability. The biodegradation was not greatly enhanced due to decreased aqueous HOC concentration by increasing surfactant dose in both cases with and without micellar-phase bioavailability. The effect of sorbed-phase biodegradation on total biodegradation rate was not highly important compared to aqueous- and micellar-phase biodegradation. The model can be applied for surfactant screening and optimal design of surfactant-based soil bioremediation process.

Key words : bioavailability, biodegradation, modeling, soil, surfactant

#### 1. 서 론

유해유기물질로 오염된 토양 및 지하수는 오랜 기간 동안 느린 속도로 노출되어 인간과 환경에 대한 심각한 부

작용을 초래한다. 특히 소수성 유해유기물질(HOC, Hydrophobic Organic Chemicals)은 물에 대한 용해도가 낮고 토양에 대한 흡착력이 높아 장기간 토양에 잔존할 수 있으므로 이를 제거하기 위한 환경복원 기술의 개발이

\*Corresponding author : jmpark@postech.ac.kr

원고접수일 : 2003. 3. 25 게재승인일 : 2003. 6. 14

질의 및 토의 : 2003. 9. 30 까지

절실히 요구되고 있다<sup>1,2)</sup>. 생물복원(bioremediation) 기술은 경제적이면서도 환경친화적이기 때문에, 실제 단독 복원공정뿐만 아니라 복합 공정, 사후 모니터링, 위해성 평가에서도 요구되는 중요한 기법이다<sup>3)</sup>.

HOC와 같은 토양 오염물질은 자연상태에서 분해되는데는 오랜 시간이 소요되므로 생물복원의 효율을 증진시키기 위한 방법으로 탄소원, 질소원, 산소, 분해 유도체와 같은 다양한 첨가제가 사용되기도 한다<sup>4)</sup>. 오염물질의 용해도가 낮거나 토양에 강하게 흡착되어 있는 경우 생물 이용성(bioavailability)을 향상시키기 위해 계면활성제를 첨가하는 방법을 흔히 적용한다<sup>5,6)</sup>. 계면활성제는 미셀을 형성하는 특정 농도(CMC, critical micelle concentration) 이상에서 용해도를 증가시키게 된다. 이와 같이, 시스템의 물질전달 속도가 전체 분해 속도의 율속단계가 되는 경우 계면활성제의 적용이 유리할 수 있다<sup>7)</sup>. 그러나, 이전의 연구들은 계면활성제의 첨가가 이러한 긍정적인 기대와는 상반되는 많은 부정적인 결과도 보여주고 있다<sup>8-11)</sup>. 계면활성제가 미생물 분해에 저해작용을 하는 원인으로서 1) 계면활성제의 독성<sup>8)</sup>, 2) 미셀 내부의 물질에 대한 생분해 이용성 감소<sup>9,10)</sup>, 3) 오염물질의 용해도 증가에 따른 독성 증가, 4) 미생물의 토양 및 오염물질에 대한 부착 방해<sup>11)</sup>, 5) 경쟁적인 기질로서의 계면활성제 이용<sup>12)</sup> 등을 들 수 있다.

이와 같이, 계면활성제는 미생물의 생리적 변화뿐만 아니라 HOC의 분배에 결정적 영향을 미치게 된다. 계면활성제를 첨가하면 HOC는 크게 수용액상과, 미셀상, 토양 흡착상으로 분배되고 각 상에 존재하는 HOC에 대한 미생물의 이용성은 전체 분해 현상을 변화시키는 중요한 인자가 된다. 최근 미셀상 이용성<sup>9,10,13-16)</sup>과 흡착상 분해<sup>11,17-19)</sup>에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 전체적인 상호관계를 고려하지 않고 있어, 생물복원 공정의 설계와 평가를 위해서는 이들을 고려한 적절한 수학적 모델의 개발이 반드시 필요하다.

본 연구에서는 본 논문의 Part I의 계면활성제를 포함하는 토양 슬러리 시스템의 평형 분배 모델을 확장하여 생분해 모델을 포함하는 수학적 모델을 개발하고 그 특성을 분석하였다. 이러한 모델을 이용하여, 미셀상 이용도, 흡착상 이용도, 물질전달 속도, 계면활성제 첨가량, 물 첨가량에 따른 영향을 조사하였다.

## 2. 수학적 모델

계면활성제를 첨가한 토양 슬러리 시스템을 기본 시스

템으로 하여, HOC의 분배, 물질전달, 미생물 분해를 고려한 모델을 구성하였다. 오염물질 토양 슬러리 계에서 토양입자, 미생물, 계면활성제에 대한 균일 분산계로서 완전 혼합된 회분식 생물 반응기로 가정하였다. 미생물 반응은 3개의 상인, 수용액상, 미셀상, 토양 흡착상에서 모두 일어날 수 있도록 구성하였다. 계면활성제를 포함한 토양 세척수를 혼합할 때 일차적 평형에 도달하는 것으로 보고, 이때의 계면활성제 및 HOC의 평형 분배를 생분해 초기 조건으로 선택하였다. 계면활성제는 생분해 되지 않는 것으로 가정하여 이의 물질전달 속도는 고려하지 않았다. 시스템의 초기 평형 분배 및 물질전달에 영향을 미치는 분배 모델은 논문 Part I의 모델과 동일하다.

### 2.1. 물질전달 속도

토양으로부터 용액상으로의 HOC 물질전달 속도는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$R_{t,s,j} = V \frac{dC_{aq,j}}{dt} = -V f_{s/l} - \frac{dC_{s,j}}{dt} = -f_{s/l} k_L a_{j,s} (K_{d,cmc} C_{aq,j} - C_{s,j}) V \quad (1)$$

이 식에서 기준은 액상에 있으므로 속도값이 음수가 되면 액상에서 토양으로 흡착이 일어나고 양수이면 탈착이 일어난다. 어떤 계에서 토양으로부터의 물질전달 계수는 균일분산계로 가정할 경우 토양의 표면적과 비례하므로 비교 계의 토양 함량과 비례한다.

$$k_L a_{j,s} = \frac{f_{s/l}}{f_{s/l}^0} k_L a_{j,s}^0 \quad (2)$$

한 물질의 물질전달계수를 알면 다른 물질에 대해서는 물질의 물리화학적 특성에 의해 다음과 같이 예측할 수 있다. 우선, 수용액에서의 확산계수는 Wilke와 Chang이 제시한 다음 식으로부터 구할 수 있다<sup>20)</sup>.

$$D_{jw} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_w)^{0.5} T}{\eta_w V_j^{0.6}} \quad (3)$$

여기서,  $D_{jw}$ 는 용질  $j$ 의 물에서의 상호확산계수,  $M_w$ 는 물 분자량,  $T(K)$ 는 절대 온도,  $\eta_w$ 는 물의 점도;  $\phi$ 는 물에 대한 관계상수(=2.6),  $V_j$ 는 용질  $j$ 의 몰부피이다. 어떤 물질의 몰부피는 그룹이론에 의해 구할 수 있다. 본 시스템의 고액 계면에서 정적 필름 이론을 적용하여 한 물질의 물질전달 계수를 알면 다른 물질의 확산계수로부터 물질전달 계수를 예측할 수 있다.

$$k_L a_i = k_L a_j \left( \frac{D_{iw}}{D_{jw}} \right) \quad (4)$$

한편, 미셀상의 HOC가 수용액 상으로 나오는 탈출속도는

다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R_{t,mic,j} = V \frac{dC_{aq,j}}{dt} = -V \frac{dC_{mic,j}}{dt} = -k_L a_{j,mic} (C_{mic,j}^* - C_{mic,j}) V \quad (5)$$

여기서,  $C_{mic,j}^*$ 는  $C_{aq,j}$ 와 평형을 이루는 값으로 분배계수  $K_m$ 으로부터 계산할 수 있다(논문 Part I, 식 26). 그러나, 보고된 바에 의하면, naphthalene의 음이온성 계면활성제로부터의 탈출속도는  $>5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , anthracene, pyrene에 대해서는  $>10^3 \text{ s}^{-1}$ 로 매우 크다<sup>21)</sup>. 따라서, 본 모델에서는 미셀상과 수용액 사이의 물질전달 계수를 매우 큰 것으로 가정하였다.

## 2.2. 미생물 분해

기질 분해와 미생물 성장 사이의 양론적 계수는 McCarty의 반쪽 반응 방법을 적용하여 구할 수 있다<sup>22)</sup>. 이때, 전자이용 효율을 떨어뜨리는 oxygenation 반응을 다수 포함하고 있는 다환방향족 탄화수소에 대해 전자분율을 구하기 위해서는 이전 연구에서 기술한 수정된 방법을 사용하였다<sup>23)</sup>.

HOC의 미생물 분해 속도식은 다음과 같이 Monod식을 적용하였다. 미생물에 의한 HOC의 분해는 HOC가 존재하는 3가지 상(수용액상, 계면활성제의 미셀상, 토양 흡착상)에서 모두 일어날 수 있는 것으로 가정하였다.

미셀내부에서의 분해를 제외한 순수 액상에서의 분해는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R_{b,aq,j} = -q_{m,aq,j} \frac{C_{aq,j}}{K_{s,aq,j} + C_{aq,j}} C_x V \quad (6)$$

한편, 미셀 내부에 포획된 HOC에 대해서 액상으로의 용해없이 직접 미생물과 접촉하여 분해하는 속도는 다음과 같이 표현할 수 있다<sup>9,10)</sup>.

$$R_{b,mic,j} = -q_{m,mic,j} \frac{f_{b,mic} C_{mic,j}}{K_{s,mic,j} + f_{b,mic} C_{mic,j}} C_x V \quad (7)$$

여기서,  $f_{b,mic}$ 은 “미셀상 생분해 이용도(micellar-phase bioavailability factor)”이며, 이는 0에서 1의 값을 가진다. 즉, 0일 경우는 전혀 분해되지 않으며 일단 용액 속으로 나온 후에서야 미생물에 의해 섭취가 가능하다는 것을 의미하고, 1일 경우는 미셀상 HOC의 100%가 직접 분해 가능하다는 의미이다.

토양에 흡착된 오염물질에 대해 직접적으로 분해 가능하다는 연구결과가 보고되고 있다<sup>17-19)</sup>. 흡착상 분해에서 중요한 것은 미생물과 흡착 HOC가 직접 접촉할 수 있는 기회이며, 이는 “흡착상 생분해 이용도(sorbed-phase bioavailability

factor)”인  $f_{b,sorb}$ 로 표현할 수 있다. 이 유효성 인자도 0에서 1의 값을 가지는 것으로 정의할 수 있으며, 이를 적용한 흡착상 분해 속도는 다음과 같이 표현된다<sup>18)</sup>.

$$R_{b,s,j} = -q_{m,s,j} \frac{f_{b,sorb} C_{s,j} f_{s/l}}{K_{s,s,j} + f_{b,sorb} C_{s,j} f_{s/l}} C_x V \quad (8)$$

물질전달 속도가 매우 빠른 경우, 흡착상 HOC는 액상으로 용해되는 속도가 더 빠르므로 해석상 흡착상 분해가 유효하지 않을 수 있다. 그리고, 대부분의 HOC가 미세기공 내부에 존재하여, 미생물이 접촉하기 어려운 경우에는 유효성 인자의 값이 0에 가까운 값을 가질 것이다.

미생물의 흡착상 분해가 존재할 때 계면활성제의 첨가는 토양표면에 막을 형성하여 미생물이 흡착 HOC로 접근하는 것을 방해하게 되며 이러한 “계면활성제 방해막 효과”가 일어날 수 있다. 이러한 방해막 효과에 의해 미생물이 접근 가능한 흡착상 HOC의 농도는 감소할 것이다. 본 모델에서는 이 인자를 계면활성제 방해막 효과에 의한 감소분( $f_{surf}$ )과 기타 물리적으로 접근할 수 없는 부분에 대한 감소분( $f_{unavail}$ )으로 구분하였다.

$$f_{b,sorb} = 1 - f_{surf} - f_{unavail} \quad (9)$$

계면활성제 방해막 효과는 계면활성제가 토양에 흡착된 정도, 즉 “surfactant coverage”와 관련된다고 가정하였다. 방해막 효과를 주는 “surfactant coverage”값인  $\theta_{surf}$ 를 흡착된 계면활성제 농도와 선형으로 비례하는 것으로 가정하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$f_{surf} = (1 - f_{unavail}) \theta_{surf} = (1 - f_{unavail}) \frac{C_{s,s}}{Q_{max}} \quad (10)$$

$\theta_{surf}$ 가 1이 되는 경우는 CMC에 도달할 때와 일치하며 이때는 모든 흡착된 유기물과 작용하여 방해막을 형성한 시점이라고 할 수 있을 것이다.

## 2.3. 물질수지

시스템에서의 성분 변수는 미생물 농도, 토양 흡착상 HOC 농도, 수용액상 HOC 농도, 미셀상 HOC 농도로서 총 4개며, 다음과 같이 동수의 물질 수지식을 구성할 수 있다.

$$V \frac{dC_{aq,j}}{dt} = R_{t,s,j} + R_{t,mic,j} + R_{b,aq,j} \quad (11)$$

$$f_{s/l} V \frac{dC_{s,j}}{dt} = -R_{t,s,j} + R_{b,s,j} \quad (12)$$

$$V \frac{dC_{mic,j}}{dt} = -R_{t,mic,j} + R_{b,mic,j} \quad (13)$$

$$V \frac{dC_x}{dt} = -Y_{xj}(R_{b,aq,j} + R_{b,mic,j} + R_{b,s,j}) - bC_x V \quad (14)$$

### 3. 전산모사

본 모델은 오염된 토양, 물, 계면활성제를 포함하는 시스템의 생분해를 묘사하는 것으로서 상미분 방정식을 포함한다. 이 모델의 초기조건은 평형모델인 SURFREM 프로그램을 수행하여(논문 Part I) 얻은 결과를 사용한다. 본 모델 프로그램(BIOSURFREM)은 MATHEMATICA를 이용하여 구현하였으며 비선형 미분방정식은 NDSOLVE를 이용하여 계산하였다.

전산모사에 사용된 계면활성제의 종류는 Triton X-100, Tergitol NP-10, Igepal CA-720, Brij 30의 4가지 비이온성 계면활성제를 선정하였다. HOC는 소수성이 강한 대표적 물질인 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 중 고리의 개수에 따라 naphthalene, phenanthrene, pyrene의 3개를 사용하였으나 본 결과에는 주로 phenanthrene을 예시로 하였다. 전산모사를 수행한 대상은 계면활성제의 종류, 물과 계면활성제 각각에 대한 총량과 농도, 미셀상 HOC 이용도, 흡착상 HOC 이용도 등이다. 각 HOC의 물리화학적 성질은 Part I의 Table 1, 각 계면활성제 관련 상수는 Part I의 Table 2, 초기조건을 포함한 전산모사에 사용된 상수는 Table 1에 정리하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 계면활성제 첨가 효과

계면활성제를 첨가하지 않은 토양 슬러리 시스템에서의 생분해 현상을 Fig. 1에 나타내었다. Phenanthrene이 분해됨에 따라 미생물의 농도가 증가하는 전형적인 현상을 볼 수 있으며, 이때 총 phenanthrene 20 mg/L가 완전히

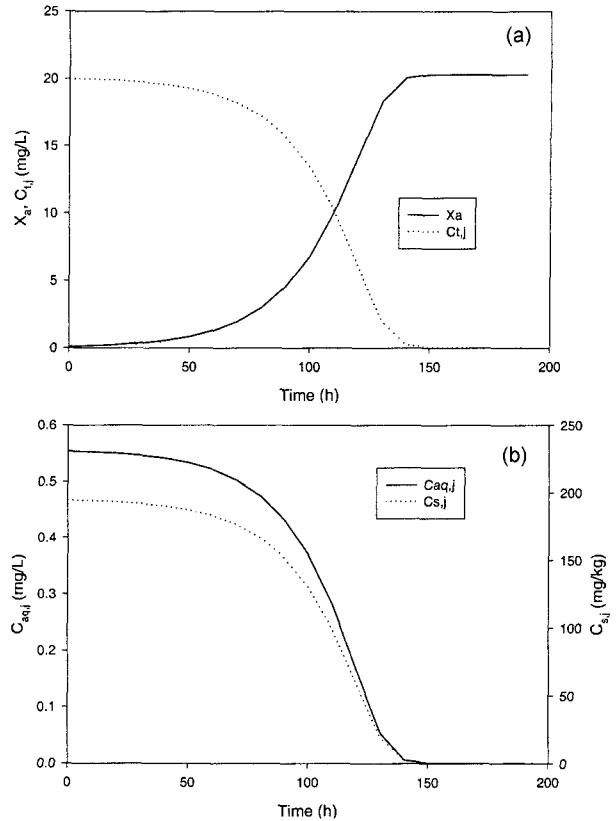


Fig. 1. Simulation results of phenanthrene biodegradation without surfactant addition and sorbed-phase biodegradation. (a) Cell growth and total phenanthrene degradation. (b) Phenanthrene concentration in soil and aqueous phase.

분해되었을 때 변환된 미생물 농도가 20.2 mg/L로 이론적 미생물 수율과 일치하였다. 흡착상 분해를 고려하지 않고 Table 1의 표준상수를 사용한 경우 완전 분해에 약 150 시간이 소요되었고  $T_{d0.9}$ 는 130 시간이었다. 물질전달 속도가 유속단계가 되지 않도록 가정하였으므로 액상 농도와 흡착상 농도는 분배계수와 일치하면서 같은 정도로 분해되는 결과를 볼 수 있다. 위의 결과로부터, 모델 프로그

Table 1. Summary of Parameter Values and Variables in the Model Calculations

Parameter	Value	Parameter	Value
$w_{soil}$ (kg)	0.1	$C_x(0)$ (mg cell/L)	0.1
$C_{s,j,ini}$ (mg/kg)	200	$b$ ( $h^{-1}$ )	0
$f_{oc,s}$ (g C/g soil)	0.015	$Y_{xj}$ (g cell/g j)	1.01
$D_s$ (g/L)	0-10 (10)	$q_{mj}$ (mg j/mg cell-h)	0.025-0.1 (0.05)
$D_w$ (L/kg)	1-10 (10)	$K_{s,j}$ (mg j/L)	0.05-0.2 (0.1)
$k_L a_{j,s}^0$ ( $h^{-1}$ )	0.01-10 (10)	$f_{b,mic}$ (-)	0-1
$k_L a_{mic,j}$ ( $h^{-1}$ )	$1.0 \times 10^6$	$f_{b,sorb}$ (-)	0-1
$f_{sl}$ (kg/L)	0.1-1 (0.1)	$f_{unavail}$ (-)	0.2

The values in parenthesis are for the standard case. The biokinetic parameters ( $K_s$  and  $q_m$ ) are assumed to be the same for all phases.

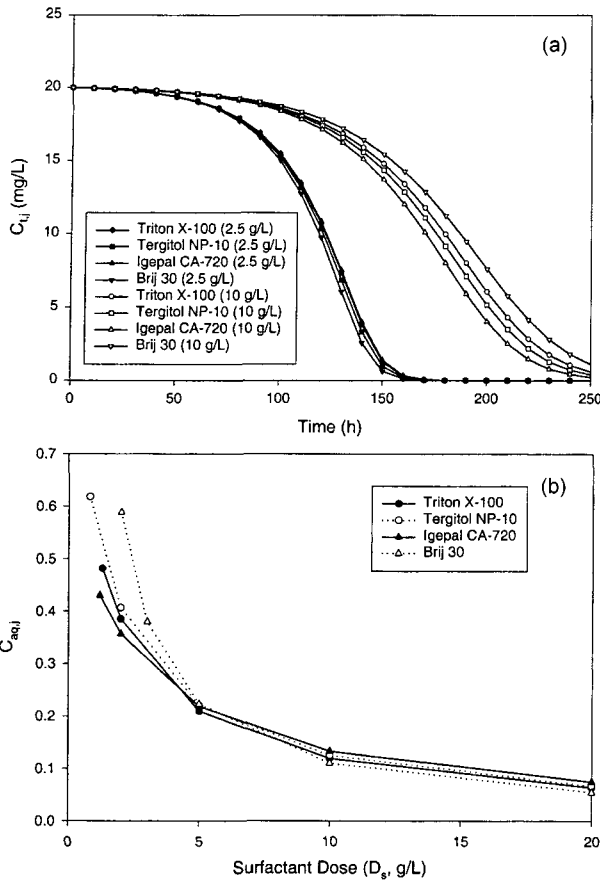


Fig. 2. Aqueous concentration of phenanthrene and its biodegradation with various doses of 4 different surfactants, assuming no biodegradation in sorbed and micellar phase. (a) Total phenanthrene degradation. (b) Aqueous concentration of phenanthrene. Symbols are the results of model simulations.

램의 물질분배, 물질전달, 세포성장이 적절하게 반영되었음을 확인할 수 있었다.

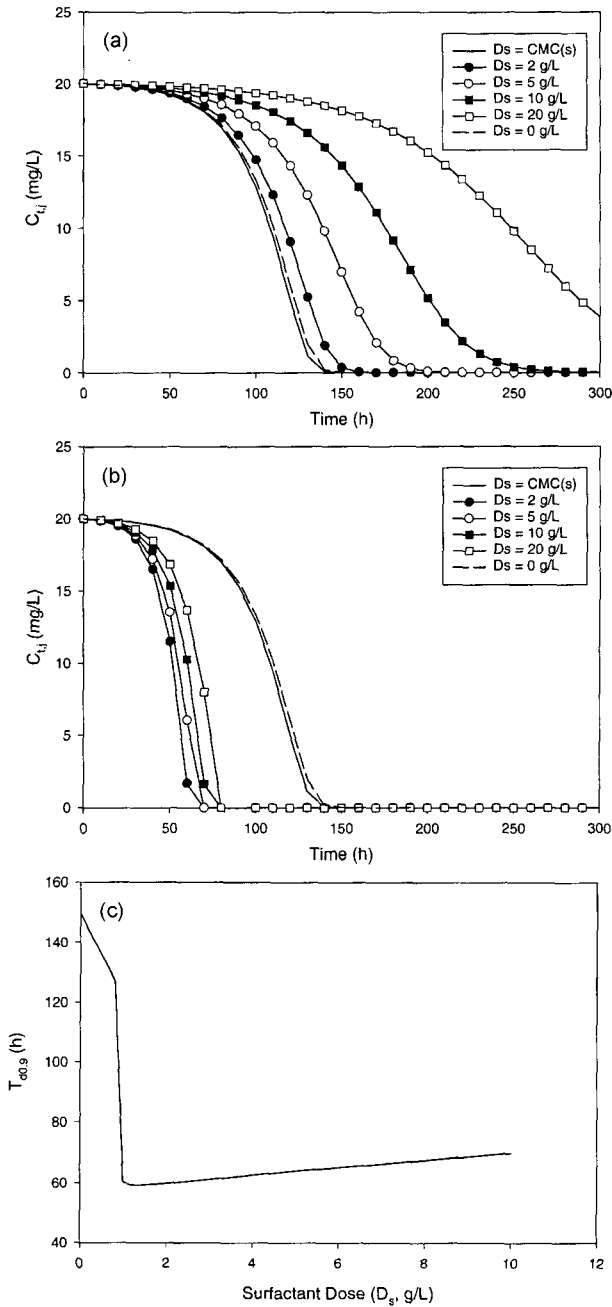
계면활성제 4종류의 첨가량에 따라 총 phenanthrene 생분해시 농도변화를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 모든 계면활성제에 대해 고농도의 첨가량(10 g/L)에서 저농도 첨가량(2.5 g/L)보다 더 느린 분해속도를 보였다. 이는 계면활성제 농도가 증가할수록 미셀상과의 분배에 의해 액상 농도가 점차 감소하는 원리에 기인한다. 계면활성제 별로는 고농도에서는 Igepal CA-720, Tergitol NP-10, Triton X-100, Brij 30의 순으로, 저농도에서는 Brij 30, Tergitol NP-10, Triton X-100, Igepal CA-720 순의 속도로 분해되었다. 본 전산모사에서는 액상 분해만 일어나는 것으로 가정하였으므로 액상 phenanthrene 농도가 생분해 속도의 결정적 인자가 된다. 따라서, 최적 계면활성제를 선정하기 위한 방법으로 액상 평형 농도를 우선적으로 비교할 수 있다. Fig. 2(b)와 같이 동일한 조건에서 액상 phenanthrene의 평

형 농도(초기조건과 일치)와 분해속도 경향이 일치하는 것을 볼 수 있다. 액상 평형 농도의 결과에 의하면, 계면활성제 첨가량에 따라 높은 액상 농도를 유지하는 계면활성제가 다를 수 있으며, 저농도 범위에서는 CMC(s)에 따라 크게 달라진다. 고농도 범위에서 계면활성제 간 평형 액상 농도차이가 더 작음에도 불구하고, 분해속도에 미치는 영향은 더 큰 결과를 얻었는데, 이는  $K_s$ 와  $q_m$  값들과의 상대적 크기 차이에 의한 것이다. 결과적으로 액상분해만 일어난다고 가정할 경우, CMC(s) 이상에서 계면활성제 농도가 낮을수록 생분해에 유리하며, 첨가농도 범위에 따라 효율적인 계면활성제 종류가 달라질 수 있다.

#### 4.2. 미셀상 이용도

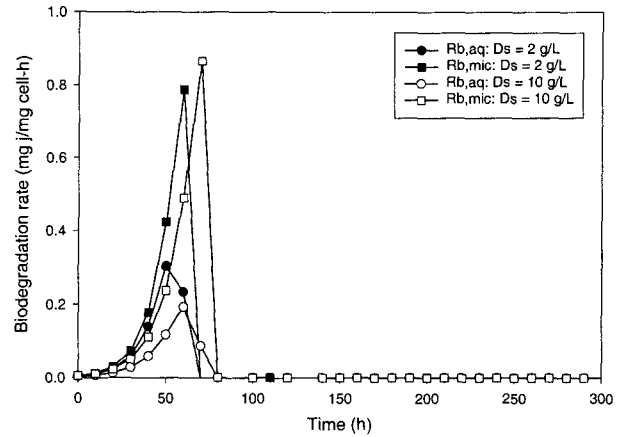
Fig. 3에서는 미셀상 이용도가 0인 경우와 1인 경우에 대해 계면활성제 첨가량에 따른 phenanthrene 분해 속도를 비교하였다. 미셀상 이용도가 0인 경우 계면활성제 농도가 CMC(s) 이상에서 증가할수록 분해시간이 지연되었다. 이는 계면활성제 농도가 증가할수록 액상농도가 감소하기 때문이다. 그러나, 미셀상 이용도가 1인 경우 CMC(s) 이상에서 분해시간이 단축될 수 있으나, 계면활성제 농도가 증가할수록 조금씩 지연되는 경향을 보였다. 이때 분해시간을 최소화하는 최적 계면활성제 첨가량은 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 CMC(s)보다 약간 높은 농도(본 전산모사에는 1.5 g/L)에서 발견되었다. 그러나, 이러한 최적값 이상으로 계면활성제 농도 증가에 따라 분해시간 지연 정도는 미미한 수준이었다.

미셀상에 존재하는 모든 phenanthrene에 대해 생분해 가능한 경우(이용도 = 1)임에도 불구하고 계면활성제 농도 증가에 따라 오히려 분해시간이 증가하는 결과는 매우 특이하다 할 수 있다. 이것은 계면활성제 농도 증가에 따른 미셀상 기질농도와 용액상 기질농도 증가분의 차이에 의한 것이라고 볼 수 있다. 예를 들어,  $D_s = 2$  g/L에서 10 g/L로 증가할 때 F(bulk 용액의 phenanthrene 분율)는 0.363에서 0.805로 증가한다. 그러나,  $C_{mic,j} = 6.857$  mg/L에서 15.97 mg/L로 증가하는 대신  $C_{aq,j} = 0.406$  mg/L에서 0.125 mg/L로 감소한다.  $C_{mic,j}$  증가에 의한 분해속도 증가분보다  $C_{aq,j}$  감소에 의한 분해속도 감소가 더 크기 때문이다. 그러한 결과로 Fig. 4에서 보는 바와 같이 각 상에서의 분해속도는 고농도 계면활성제에서 감소하거나 지연되는 것을 볼 수 있다. 계면활성제 증가에 따른 각 상에서의 기질농도 증가분의 차이뿐만 아니라, 이러한 증가분이 분해속도에 미치는 민감도에서도 차이가 난다. 이러한 민감도의 차이는 Fig. 5에서 추정해 볼 수 있다. 각 상에서의

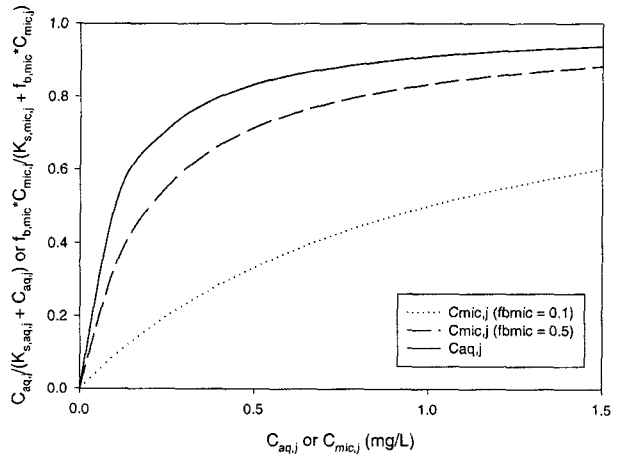


**Fig. 3.** Effect of surfactant (Tergitol NP-10) dose on total phenanthrene with or without micellar-phase biodegradation. (a)  $f_{b,mic} = 0$ . (b)  $f_{b,mic} = 1$ . (c)  $T_{0.9}$  with  $f_{b,mic}$  of 1. Symbols are the results of model simulations.

농도 변화 대비 분해속도 변화의 크기(그래프 상에서의 기울기)는 높은 농도변화에서는 거의 유사하나 낮은 농도 변화에서(0.3 mg/L 이내) 그 차이가 현저하고, 수용액 상에서 더 크다는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 낮은 농도 변화에서 미셀상 농도 변화에 의한 민감도는 미셀상 이용



**Fig. 4.** Comparison of the biodegradation rate between aqueous and micellar phase with various surfactant doses with  $f_{b,mic}$  of 1. Symbols are the results of model simulations.

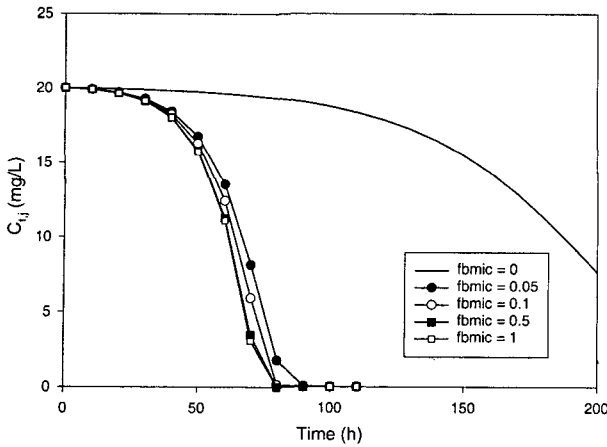


**Fig. 5.** Effect of the change of  $C_{aq,j}$  or  $C_{mic,j}$ , on each biodegradation rate.

도가 높을수록 더 증가하는 경향을 보였다. 그리고, 두 경우 모두 농도가 증가할수록 분해속도에 미치는 민감도가 감소한다. 한편, 이러한 민감도 차이는  $K_s$ 에 의해 영향을 받는데, 어느 정도의 기질 농도 이상에서는  $K_s$ 가 감소하면 민감도가 감소하는 경향이 있었다(결과생략). 이와 같이 미셀상 기질을 이용할 수 있는 경우라 하더라도 계면활성제 농도가 증가함에 따른 긍정적 효과(분해속도 증가)는 오히려 나타나지 않는다는 것에 주의할 필요가 있다.

### 4.3. 필요 미셀상 이용도

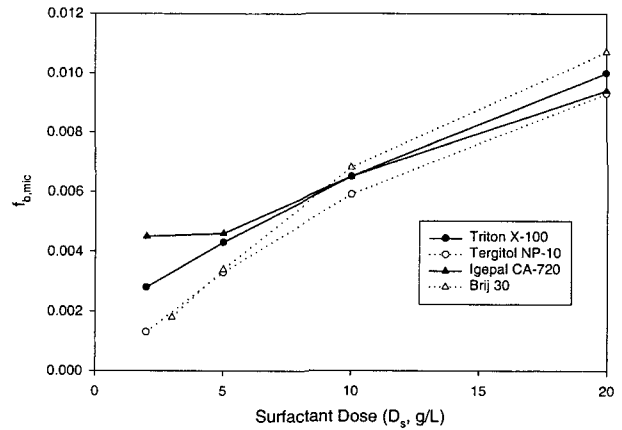
미셀상 이용도는 계면활성제의 종류에 따라 0에서 1까지 다양한 값을 가질 수 있는 것으로 보고되고 있다<sup>9)</sup>. 같은 조건에서 미셀상 이용도에 따른 phenanthrene 분해 결과를 Fig. 6에 비교하였다. 미셀상 이용도가 증가할수록



**Fig. 6.** Effect of micellar-phase bioavailability ( $f_{b,mic}$ ) on total phenanthrene degradation at 10 g/L of Brij 30. Symbols are the results of model simulations.

분해속도가 증가하는 것은 예상 결과와 일치하였다. 그러나, 미셀상 이용도가 극히 낮은 0.05인 경우에도 0에 비해서 많은 분해시간 단축효과를 보였으나 그 이상인 0.1, 0.5, 1까지 증가함에 따라 그 효과가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 미셀상 기질 중 이용가능한 기질의 농도가 증가할수록 분해속도에 미치는 민감도가 급격하게 감소하기 때문이며, 이는 Fig. 5의 결과로부터 유추할 수 있다. 이러한 결과는 미셀상에 존재하는 기질 중 극히 일부만 이용 가능하더라도 전체 분해속도를 현저하게 증가시킬 수 있다는 것을 암시한다.

한편, 계면활성제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 미셀상 이용도가 0일 경우 계면활성제가 첨가되면 오히려 전체 분해속도가 감소하는 현상을 발견한 바 있다(Fig. 2). 따라서, 계면활성제를 첨가하지 않은 경우와 동일한 분해속도를 얻기 위해서 필요한 미셀상 이용도를 이르는 것은 매우 중요한 문제가 된다. Fig. 7에서는 4종류의 계면활성제에 대해 계면활성제 농도에 따라 “필요 미셀상 이용도”를 나타내었다. 이때, 90% 분해시간인  $T_{d0.9}$ 가 계면활성제가 첨가되지 않은 경우(130 시간)와 동일한 분해시간을 얻을 수 있는 미셀상 이용도를 구하였다. 계면활성제 종류에 따른 필요 미셀상 이용도는 계면활성제 첨가량에 따라 다르게 나타났는데, 이는 계면활성제의 용해성과 분배성의 차이에 기인한다. 즉, 계면활성제 첨가량에 따른 수용액 상 농도의 변화와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 그 경향이 Fig. 2와 유사한 것을 발견할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 첨가량이 2 g/L의 경우 Igepal CA-720에서의 수용액 농도가 가장 낮고(필요 미셀상 이용도는 가장 큼), 20 g/L의 경우 Brij 30에서의 수용액 농도가 가장 낮았다.



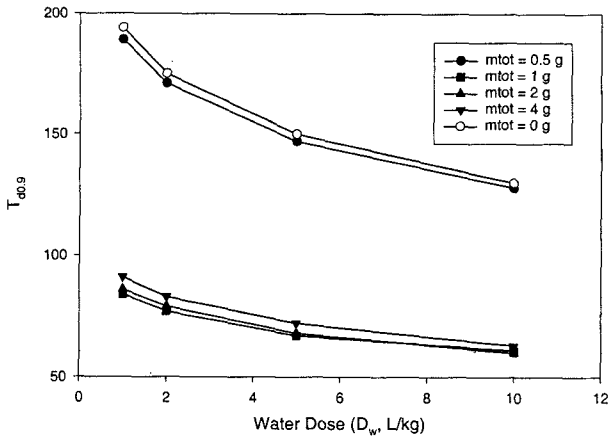
**Fig. 7.** Required  $f_{b,mic}$  value that makes  $T_{d0.9}$  identical to the value with  $f_{b,mic}$  of 0 for 4 different surfactants. Symbols are the results of model simulations.

계면활성제 첨가량이 증가할수록 필요 미셀상 이용도는 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 첨가량이 증가할수록 수용액 상의 농도가 낮아지고 분해시간도 지연됨에 따라 요구되는 미셀상 이용도가 증가하기 때문이다. 이와 같이 계면활성제 농도가 증가할수록 필요 미셀상 이용도가 증가함에도 불구하고, Guha와 Jaffe의 결과에 의하면 계면활성제 농도 증가에 따라 분해속도는 감소하고 미셀상 이용도가 감소하는 경향을 보였다<sup>9)</sup>. 따라서, 미셀상 이용도 측면에서 계면활성제 첨가량의 증가는 부정적으로 작용할 수 있음에 유의해야 할 것이다.

계면활성제 농도 2-20 g/L의 범위에서 필요 미셀상 이용도는 대체로 0.001-0.01의 매우 낮은 범위에서 결정되었다. Willumsen과 Arvin은 fluoranthene 분해 실험에서 미셀상 이용도가 0.00015로 매우 낮은 값을 얻었다고 보고한 바 있다<sup>13)</sup>. 한편, Guha와 Jaffe의 결과에 의하면, 0.5 이상의 높은 값을 보이는 경우도 있었는데 이는 미셀상 phenanthrene 농도가 액상과 유사한 범위의 낮은 농도(약 0.6 mg/L)였기 때문이다<sup>9)</sup>. 이들의 다른 보고에 의하면, 미셀상 이용도가 1 이상인 경우도 있는데 이는 미셀상 기질에 대한 친화도가 액상 기질보다 더 효과적인 경우로 해석할 수 있다<sup>15)</sup>. 이 경우는 미셀상 이용도를 0-1로 제한하고  $q_m$ 와  $K_s$  값이 수용액의 그것과 다르게 나타날 수 있다는 것을 암시한다.

#### 4.4. 물 첨가량 효과

Fig. 8에서는 다양한 계면활성제 총량에 대해 물 첨가량 변화에 따른 분해시간을 보였다. 각각의 그래프는 계면활성제 총량( $m_{tot}$ )이 동일한 경우를 나타낸다. 계면활성

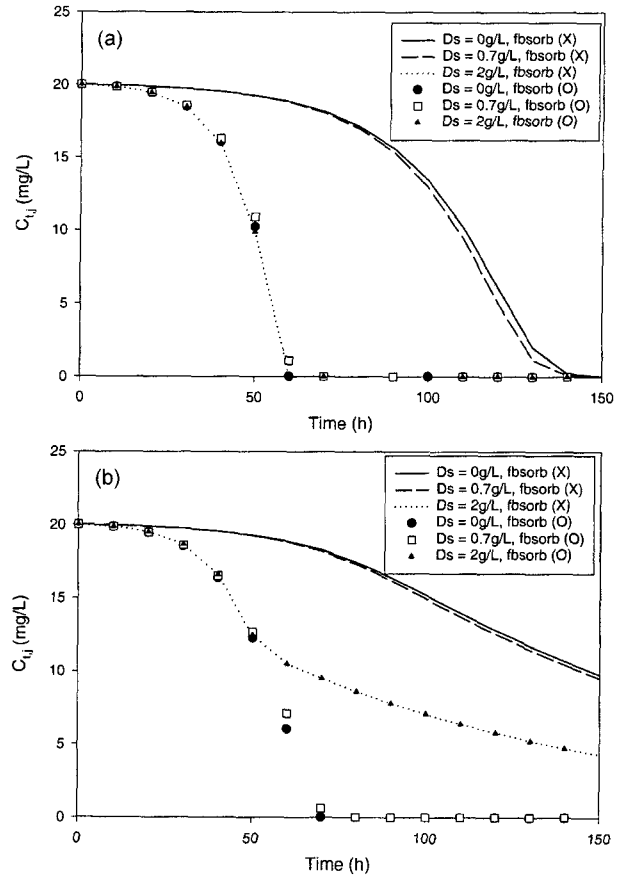


**Fig. 8.** Effect of water dose on degradation time of total phenanthrene using the same amount of total surfactant (Tergitol NP-10) with  $f_{b,mic}$  of 1. Symbols are the results of model simulations.

제를 첨가하지 않거나( $m_{tot} = 0$  g) CMC(s) 이하에서보다 ( $m_{tot} = 0.5$  g) CMC(s) 이상일때 현저하게 분해시간이 단축되는 것을 볼 수 있다. 그리고, 물 첨가량이 증가할수록 분해시간이 단축되는 현상을 보였다. 실제로 물 첨가량이 분해속도에 미치는 영향은 복잡하다. 물 첨가량이 증가함에 따라 수용액 농도와 미셀상 농도는 모두 감소하지만 전체 물의 양이 증가하면서 토양 함량이 감소하여 결과적으로는 전체 분해속도에 긍정적으로 영향을 미치게 된다. 이것은 같은 물의 양에서 어느 정도 이상으로 계면활성제 첨가량이 증가할 때 미셀상 농도가 증가하고 수용액 농도가 감소하면서 미치는 부정적 영향(Fig. 3(c))과는 반대의 결과를 나타내는 것이라 할 수 있다. 이와 같이, 같은 계면활성제 총량을 사용할 경우 물 첨가량이 증가하는 것은 전체 분해속도 향상에 유리하다고 할 수 있다. 물 첨가량이 토양 세척효과에 미치는 영향은 Part I에서 살펴본 바와 같이 물 첨가량이 증가하더라도 큰 세척효과를 기대할 수 없었다. 이와 같이 물 사용량과 계면활성제 사용량의 최적값은 세척 및 생분해의 목적에 따라 다르게 결정되어야 할 것이다.

#### 4.5. 흡착상 이용도

Fig. 9에서는 흡착상 생분해가 일어나는 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 물질전달속도와 계면활성제 농도에 대한 영향을 비교하였다. 여기서,  $D_s = 0.7$  g/L는 CMC(s) ( $=0.8087$  g/L) 이하이고  $D_s = 2$  g/L는 그 이상인 경우에 해당된다. 본 모델에서는 흡착상 이용도가 계면활성제 흡착 농도와 관계있는 것으로 가정하였는데(식 9, 10),  $D_s$ 가 0, 0.7, 2 g/L로 증가하면, 흡착상 이용도는 0.8, 0.11, 0으로 감소한다.



**Fig. 9.** Simulation results with various surfactant doses with or without sorbed-phase biodegradation ( $f_{b,sorb}$ ) in different mass transfer regimes. (a)  $k_L a_{j,s} = 10$  h<sup>-1</sup>. (b)  $k_L a_{j,s} = 0.01$  h<sup>-1</sup>. Symbols are the results of model simulations.

본 모델에서 물질전달 속도는 토양에서 수용액상으로 용해되는 속도만 고려하였으며, 미셀상에서 수용액상으로의 물질전달은 매우 빠른 것으로 가정하였다<sup>21)</sup>.

물질전달 속도가 빠른 경우(Fig. 9(a)) 흡착상 분해가 일어나지 않으면 계면활성제가 CMC(s) 이상에서 분해시간이 단축되는 결과를 얻었다. 흡착상 분해가 일어나는 경우에는 대체적으로 빠른 분해속도를 보였다.  $D_s$ 가 0 g/L 일 때와 비교하면 0.7 g/L일 때 분해가 약간 지연되는 결과를 보여준다. 이는 액상에서의 분해속도 증가없이 흡착상 분해가 다소 감소하기 때문이다. 계면활성제 농도가 CMC(s) 이상이면, 흡착상 이용도가 0이기 때문에 흡착상 분해가 일어나지 않는 경우와 동일한 결과를 얻는다. 따라서, 흡착상 분해가 일어나서 긍정적 효과를 얻기 위해서는 계면활성제 농도가 CMC(s) 이하가 되어야 한다.

물질전달 속도가 느린 경우(Fig. 9(b)) 물질전달이 제한 요소가 되어 전체 분해시간을 지연시키는 현상을 볼 수



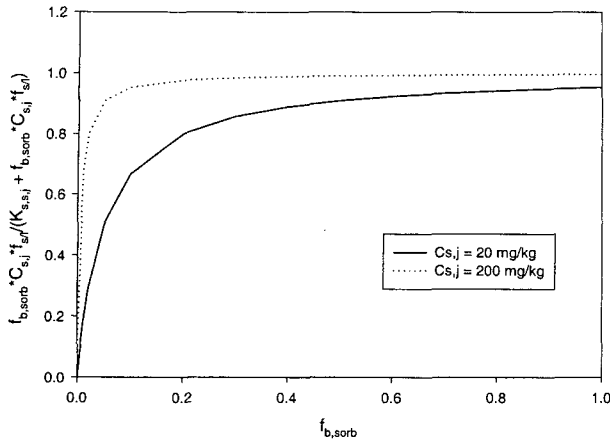


Fig. 10. Effect of sorbed-phase bioavailability factor on sorbed-phase biodegradation rate with  $f_{b,mic}$  of 1.

있다. 그러나, 실제로 흡착상 분해가 일어나는  $D_s$ 가 0 g/L인 경우와 0.7 g/L인 경우는 느린 물질전달 속도의 영향이 현저하게 나타나지 않았다. 이는 흡착상 분해를 위해서는 액상으로 반드시 물질전달 될 필요가 없기 때문이다. 그러나, 흡착상 이용도의 차이에 의한 전체 분해속도 차이가 크지 않은 것은 모델에서 분해속도식에 미치는 민감도가 작기 때문이다. 이와 같은 흡착상 이용도의 크기가 분해속도에 미치는 민감도 차이는 Fig. 10에서 추정해 볼 수 있다. 흡착상 이용도 변화 대비 분해속도 변화의 크기 (그래프 상에서의 기울기)는  $C_{s,j}$ 가 200 mg/kg일 경우 흡착상 이용도가 약 0.1 이상에서는 거의 일정한 것을 볼 수 있다. 즉, 흡착상 이용도가 매우 낮을 경우에만 그 효과가 나타나게 되며 이러한 경우는 CMC(s)보다 약간 작은 경우에 나타난다. 또한, 흡착상 이용도가 낮은 범위에서  $C_{s,j}$ 가 높을 경우에 흡착상 이용도 변화의 효과가 더 크게 나타난다. 결과적으로 볼 때, 흡착상 분해가 실제로 일어난다고 하더라도 흡착상 이용도 변화의 차이를 감지하기는 쉽지 않을 것으로 예측된다. 다만, 흡착상 분해가 일어나는 경우와 그렇지 않은 경우의 차이는 물질전달 속도가 느린 경우에 더 분명하게 발견될 수 있을 것이다.

토양에 흡착된 오염물질에 대해 직접적으로 분해 가능하다는 많은 연구결과가 보고되고 있다<sup>11,17-19</sup>. 오염물질이 토양의 고체 유기물에 직접 흡착되어 있는 경우는 미생물의 상대적 크기로 인해 직접적인 접촉이 불가능하거나 극히 일부만 가능할 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고, 오염물질의 용해속도보다 더 빠른 분해속도를 보이는 많은 결과가 보고된<sup>17,18</sup> 이유는 토양표면에 부착된 미생물들이, 즉 공간적으로 토양표면과 매우 가까이 있는 미생물들이 액상으로 용해된 직후의 오염물질을 분해함으로써 물질전

달 저항을 줄여주었기 때문으로 해석할 수 있다<sup>18</sup>. 오염 토양의 생물학적 복원에 있어 계면활성제 첨가가 저해 현상을 보이는 경우가 있는데 그 원인 중 하나는 계면활성제가 미생물의 흡착된 오염물질에 대한 접근을 방해한다는 것이다<sup>11</sup>. Stelmack 등은 PAH로 오염된 토양에 대해 CMC(s)이하의 계면활성제 농도에서도 미생물의 부착을 현저하게 감소시키는 결과를 보고한 바 있다<sup>19</sup>. 특히, 세포 표면의 소수성이 큰 *Mycobacterium*에 대해 *Pseudomonas*보다 부착 방해 효과가 큰 것으로 나타났다<sup>19</sup>. 그리고, 고체 anthracene에 대한 실험에서 CMC 이하 범위에서 계면활성제의 농도 증가에 비례하여 세포성장이 감소하는 것으로 보고된 바 있다<sup>11</sup>.

본 전산모사 결과 흡착상 이용도의 변화가 전체 분해속도에 의미있는 영향을 미칠 수 있는 범위가 매우 좁은 것을 볼 수 있었다. 한편, 흡착상 이용도를 계면활성제의 흡착농도 혹은 coverage와 선형적인 관계가 있을 것으로 가정하였다. 그러나, 계면활성제가 단층, 다층 혹은 응집에 의해 토양에 흡착될 수 있으며<sup>6</sup>, 이는 실제 토양표면의 오염물질에 대한 방해효과에 대한 기여도를 변경시킬 가능성도 있다. 그리고, 계면활성제의 존재에 의해 미생물의 생리적 반응이 긍정적 혹은 부정적으로 달라질 수 있으며<sup>6</sup>, 이는 계면활성제의 흡착상 분해 방해효과에도 영향을 미칠 수 있을 것이다. 이와 같이, 오염토양의 생물학적 복원 효율을 향상시키기 위해 계면활성제를 사용하는 경우가 흔히 있으나, 수용액상의 농도 저감에 의한 이용도 감소와 미생물의 토양표면 부착 방해와 같은 부정적 효과도 있을 수 있으므로, 적용 시스템에 대한 깊은 이해와 철저한 분석이 선행될 필요가 있을 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 토양 슬러리 시스템에서 유해유기물질의 미생물 분해시 계면활성제를 사용하는 모델을 개발하고 전산모사를 통해 그 특징을 분석하였다. 미셀상 생분해 이용도와 흡착상 생분해 이용도에 따라 물질전달 속도, 계면활성제와 물 첨가량의 영향을 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 토양 슬러리 시스템에서, 소수성 유해유기물질의 분배, 계면활성제의 분배, 계면활성제 첨가에 의한 대상물질 용해, 미생물에 의한 수용액상, 미셀상, 흡착상 분해, 대상물질의 물질전달을 고려한 모델을 개발하였다.
2. 미셀상 분해나 흡착상 분해가 일어나지 않는 경우 대상물질의 액상농도가 생분해 속도를 결정하는 인자가 되며,

CMC(s) 이상에서 계면활성제 농도가 증가할수록 분해속도는 감소하였다.

3. 미셀상 분해가 존재할 경우 전체 분해속도를 크게 향상시킬 수 있으며 이 때 요구되는 필요 미셀상 이용도는 매우 낮은 범위에서도 가능하다. 미셀상 분해가 존재할 경우에도 계면활성제 첨가량을 증가시켜 더 높은 미셀상 농도를 유지하더라도 용액상 농도를 감소시키는 효과 때문에 전체 분해속도를 감소시키는 부정적 효과가 있다.

4. 계면활성제가 토양에 흡착하여 미생물들이 흡착된 유기물질에 대한 접근을 방해하는 경우 흡착상 분해가 일어나더라도 CMC(s) 이하에서만 유효하다. 그러나, 이러한 범위에서도 흡착상 분해의 긍정적 효과가 현저하게 나타나지 않으므로 미셀상 분해나 수용액상 분해보다 전체 분해속도에 대한 기여도가 낮다고 할 수 있다.

5. 본 연구에서 개발된 모델 프로그램은 계면활성제를 이용한 생물복원 공정에서 계면활성제 사용에 대한 적정성 평가 및 선별, 효율향상을 위한 최적 설계 등에 활용될 수 있을 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 2002년도 교육부 BK21 특화사업 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 사용부호

$b$	: biomass decay coefficient ( $h^{-1}$ )
$C_{aq,j}$	: concentration of HOC in aqueous pseudophase (mg j/L liquid)
$C_{mic,j}$	: concentration of HOC in micelle (mg j/L liquid)
$C_{s,j}$	: concentration of HOC sorbed to soil (mg j/kg soil)
$C_{s,j,ini}$	: concentration of HOC in contaminated soil (mg j/kg soil)
$C_{s,s}$	: concentration of surfactant sorbed to soil (mg surfactant/kg soil)
$C_{i,j}$	: total concentration of HOC in system (mg j/L liquid)
$C_x$	: concentration of bacteria degrading HOC (mg biomass/L liquid)
CMC	: critical micelle concentration in pure liquid (mg surfactant/L liquid)
CMC(s)	: critical micelle concentration when soil exist

	(mg surfactant/L liquid)
$D_{jw}$	: mutual diffusion coefficient of solute j at low concentration in water ( $cm^2/s$ )
$D_s$	: surfactant dose (g surfactant/L)
$D_w$	: water dose (L water/kg soil)
$f_{b,mic}$	: micellar-phase bioavailability factor (-)
$f_{b,sorb}$	: sorbed-phase bioavailability factor (-)
$f_{oc,s}$	: organic carbon fraction in original soil (g organic carbon/g soil)
$f_{sl}$	: fraction of soil in liquid (kg soil/L liquid)
$f_{sl}^o$	: soil content for a standard case (kg soil/L liquid)
$f_{surf}$	: unavailable fraction for sorbed-phase biodegradation by surfactant covering effect (-)
$f_{unavail}$	: unavailable fraction for sorbed-phase biodegradation by intrinsic unaccessibility (-)
$K_{d,cmc}$	: soil-phase/aqueous-pseudophase partition coefficient of HOC for soil/aqueous system at CMC(s) (L liquid /kg soil)
$k_L a_{j,mic}$	: overall mass transfer coefficient for HOC from micelle to aqueous phase ( $h^{-1}$ )
$k_L a_{j,s}$	: overall mass transfer coefficient for HOC sorbed to soil ( $h^{-1}$ )
$k_L a_{j,s}^o$	: overall mass-transfer coefficient for HOC sorbed to soil at $f_{sl}^o$ ( $h^{-1}$ )
$K_{s,aq,j}$	: half-saturation concentration of HOC dissolved in liquid (mg j/L liquid)
$K_{s,mic,j}$	: half-saturation concentration of HOC dissolved in micelle (mg j/L liquid)
$K_{s,s,j}$	: half-saturation concentration of HOC sorbed to soil (mg j/L liquid)
$M_w$	: molecular weight of water (g/L)
$m_{tot}$	: total mass of surfactant in system (g surfactant)
$Q_{max}$	: concentration of soil-sorbed surfactant at CMC (mg surfactant/kg soil)
$q_{m,aq,j}$	: maximum utilization rate of HOC in aqueous phase (mg j/mg cells-h)
$q_{m,mic,j}$	: maximum utilization rate of HOC in micellar phase (mg j/mg cells-h)
$q_{m,s,j}$	: maximum utilization rate of HOC in soil surface (mg j/mg cells-h)
$R_{b,aq,j}$	: biomass growth rate in aqueous phase (mg j/h)
$R_{b,mic,j}$	: biomass growth rate in micellar phase (mg j/h)
$R_{b,s,j}$	: biomass growth rate in soil phase (mg j/h)

$R_{l,s,j}$	: mass transfer rate of HOC (mg j/h)
$R_{t,mic,j}$	: exit rate of HOC from micelle (mg j/h)
$T$	: absolute temperature (K)
$T_{d0.9}$	: biodegradation time, defined as time to degrade 90% of the initial HOC (h)
$V$	: total volume of system (L)
$Y_{xj}$	: yield for bacteria during biodegradation of HOC (mg cells/mg j)
$\eta_w$	: viscosity of water (cP)
$\phi$	: association factor (-)
$\omega_{soil}$	: weight of soil (kg soil)
$\theta_{surf}$	: surfactant coverage onto soil surface by sorption (-)

### 참 고 문 헌

- Cerniglia, C. E. "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Biodegradation*, **3**, pp. 351-368 (1992).
- Keith, L. H. and Telliard, W. A. "Priority pollutants: I-a perspective view", *Environ. Sci. Technol.*, **13**, pp. 416-423 (1979).
- Cookson, J.T. Jr., *Bioremediation Engineering: Design and Application*, McGraw-Hill New York (1995).
- Carmichael, L. M. and Pfaender, F. K. "The effect of inorganic and organic supplements on the microbial-degradation of phenanthrene and pyrene in soils", *Biodegradation*, **8**, pp. 1-13 (1997).
- West, C. C. and Harwell, J. F. "Surfactant and subsurface remediation", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp. 2324-2330 (1992).
- Volkering, F., Breure, A. M., and Rulkens, W. H. "Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation", *Biodegradation*, **8**, pp. 401-417 (1998).
- Ramaswami, A., Ghoshal, S., and Luthy, R. G. "Mass transfer and bioavailability of PAH compounds in coal tar NAPL-slurry systems", *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp. 2268-2276 (1997).
- Bramwell, D. P. and Laha, S. "Effects of surfactant addition on the biomineralization and microbial toxicity of phenanthrene", *Biodegradation*, **11**, pp. 263-277 (2000).
- Guha, S. and Jaffe, P. R. "Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactant", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 605-611 (1996).
- Guha, S. and Jaffe, P. R. "Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 1382-1391 (1996).
- Chen, P., Pickard, M. A., and Gray, M. R. "Surfactant inhibition of bacterial growth on solid anthracene", *Biodegradation*, **11**, pp. 341-347 (2000).
- Liu, Z., Jacobson, A. M., and Luthy, R. G. "Biodegradation of Naphthalene in Aqueous Nonionic Surfactant Systems", *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**, pp. 145-151 (1995).
- Willumsen, P. A. and Arvin, E. "Kinetics of degradation of surfactant-solubilized fluoranthene by a *Sphingomonas paucimobilis*", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, pp. 2571-2578 (1999).
- Volkering, F., Breure, A. M., Vanandel, J. G., and Rulkens, W. H. "Influence of nonionic surfactants on bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**(5), pp. 1699-1705 (1995).
- Guha, S., Jaffe, P. R., and Peters, C. A. "Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant", *Environ. Sci. Technol.*, **32**(15), pp. 2317-2324 (1998).
- Zhang, W., Maier, W. J., and Miller, R. M. "Effect of rhamnolipids on the dissolution, bioavailability, and biodegradation of phenanthrene", *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp. 2211-2217 (1997).
- Guerin, W. F. and Boyd, S. A. "Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species", *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**(4), pp. 1142-1152 (1992).
- 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**, pp. 12-24 (2001).
- Stelmack, P. L., Gray, M. R., and Pickard, M. A. "Bacterial adhesion to soil contaminants in the presence of surfactants", *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(1), pp. 163-168 (1999).
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., and Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1993).
- Laha, S. and Luthy, R. G. "Effects of nonionic surfactants on the solubilization and mineralization of phenanthrene in soil-water systems", *Biotechnol. Bioeng.*, **40**, pp. 1367-1380 (1992).
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L., *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill Inc, New York (2001).
- Woo, S. H. and Rittmann, B. E. "Microbial energetics and stoichiometry for biodegradation of aromatic compounds involving oxygenation reactions", *Biodegradation*, **11**, pp. 213-227 (2000).