한국지하수토양환경학회 춘계학술대회
2002년 4월 12-13일 서울시립 대학교

철환원 미생물을 이용한 3가 철의 환원에 관한 연구
Microbial Reduction of Iron(III) Oxides: Implication for Permeable Reactive Barriers.

임현정 · 박재우
이화여자대학교 국가지정 지하환경연구실
limhj@ewha.ac.kr

ABSTRACT

Remediation of groundwater using zero valent iron filings has received considerable attention in recent years. However, zero valent iron is gradually transformed to iron(III) oxides at permeable reactive barriers, so the reduction of iron(III) oxides can enhance the longevity of the reactive barriers. In this study, microbial reduction of Fe (III) was performed in anaerobic condition. A medium contained nutrients similar to soil solution. The medium was autoclaved and deoxygenated by purging with 99.99% N_2 and pH was buffered to 6, while the temperature was regulated as 20°C. Activity of iron reducing bacteria were not affected by chlorinated organics but affected by iron(Ⅲ) oxide. Although perchloroethylene(PCE) was not degraded with only ferric oxide, PCE was reduced to around 50% with ferric oxide and microorganism. It shows that reduced iron can dechlorinate PCE.

key word : microbial reduction, iron reducing bacteria, hematite, perchloroethylene,

1.서론

염소계 유기 화합물은 산업적으로 광범위하게 사용되고 자연적으로 잘 분해되지 않는 것으로 알려져 있고 용해도도 높아 지하수 오염의 주범이 되고 있다. 이러한 오염된 환경을 처리하는 방법 중에 zero valent iron(Fe^0)을 이용한 반응벽체 기술이 최근에 각광을 받고 있다. 그러나 zero valent iron 반응벽체는 오염물을 처리함에 따라 점차적으로 산화철로 변하게 되므로 산화철의 환원은 반응벽체의 성능을 연장시키는데 있어 중요하다. 따라서 본 연구에서는 3가 철에 철 환원미생물을 투입함으로써 3가 철을 2가로 환원시켜주고 환원된 철로 염소계 유기화합물을 제어하는 연구를 수행하였다.

2.연구방법

2.1 철환원 미생물의 배양

본 연구에서 철환원 미생물을 배양하기 위하여 산화철 성분이 많이 함유되어 있는 점토에서 철환원 미생물을 집식배양 시도하였고 이렇게 얻어진 배양액을 무기염 배지에 재배양하였다.

2.2 환원된 철을 이용한 perchloroethylene(PCE) 분해 실험

500ml의 serum bottle에 soil solution equivalent 배지(SSE medium)[1] 250ml을 넣고 MES 10mM로 pH 6을 맞춘 후 autoclave해 주었다. 여기에 Fe_2O_3(hematite) 2.5g과 위에서 배양된 미생물을 10ml($<10^5$cells mL^{-1}) 넣은 후 N_2 purge 하여 buthyl rubber stopper와 aluminium cap으로 밀봉하였다. 각각의 bottle에 1내지 10ppm의 PCE 주입하였고 20℃에서 정치상태로 진행되었고 모든 실험은 triplicate 하였다.

2.3 분석방법

미생물 활성도는 profile^{TM}을 이용하였고 철의 농도는 ortho-phenanethroline method를 이용하여 510nm에서 UV spectrophotometer로 분석했으며, PCE 농도는 bottle의 headspace 상에서 gas tight syringe를 이용하여 0.5ml 채취한 후 HP-624 packed column과 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 gas chromatography(GC)를 이용하여 분석하였다. GC의 운전조건은 주입부, 검출부의 온도가 각각 150℃, 180℃이며 오븐은 50℃에서 등온으로 운전하였다.

3.실험 결과 및 고찰

3.1 배양된 미생물의 철환원능 실험

본 실험에서는 점토로부터 집식 배양한 배양액 내에 철환원 미생물의 존재여부 알기 위해 실험 2.2와 같은 조건의 멸균된 SSE배지 250ml에 미생물만 주입한 시료, hematite만 주입한 시료, 두 가지 모두를 주입한 시료를 만들어 반응시간에 따른 2가 철(Fe^{2+})의 농도를 관찰하였다. 미생물만 주입한 시료와 hematite만 주입한 시료에서는 시간에 따라 Fe^{2+}의 농도가 증가하지 않았으나 두 가지가 다 있는 경우에는 648시간에 124ppm까지 증가함을 볼 수 있다. 이로써 위 집식 배양액은 철환원 미생물을 함유함을 알 수 있었다.

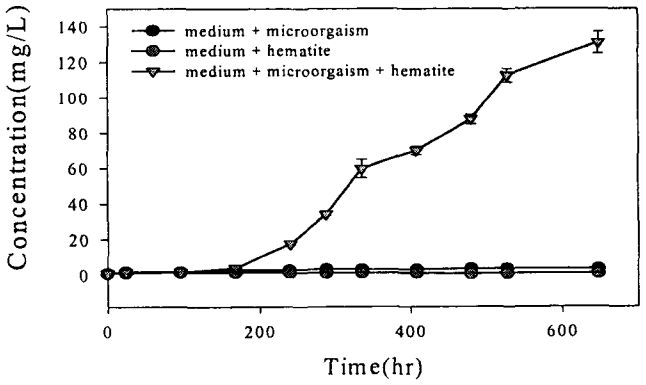
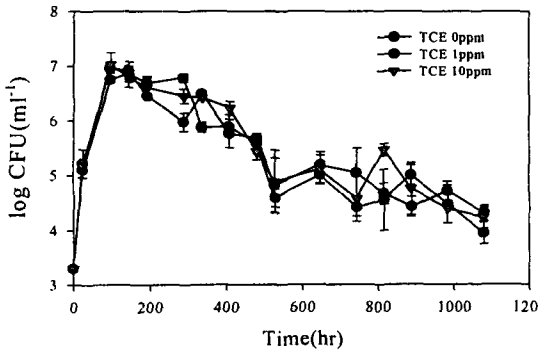


Figure 1. Ferrous ion concentration with microorganism, hematite (PCE concentration: 10ppm)

3.2 철환원 미생물의 염소계 유기화합물(TCE, PCE)에 대한 내성 실험

철환원 미생물의 염소계 유기화합물(TCE, PCE)에 대한 내성을 알아보기 위해 SSE 배지, hematite, pH, 온도 및 미생물의 양을 실험2.2의 조건으로 하고 TCE와 PCE의 농도를 0, 1, 10ppm으로 달리 주입하여보았다. 각 시료간의 차이는 조금씩 있었으나 미생물 주입 후 150~300시간에 가장 활성도 좋음을 볼 수 있었고 염소계 유기화합물의 농도가 높을수록 활성도가 저해됐으나 철환원 미생물에는 크게 독성을 미치지 않았음을 알 수 있다.



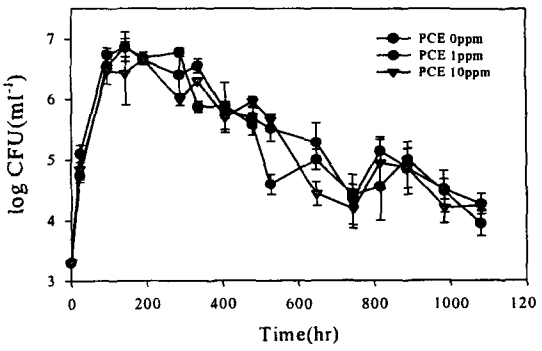


Figure2. Microorganism activities with TCE concentration Figure3. Microorganism activities with PCE concentration

3.3 철환원 미생물의 hematite에 대한 내성 실험

철환원 미생물의 hematite에 대한 내성을 알아보기 위해 배지, pH, 온도 및 염소계 유기화합물(PCE 10ppm)을 실험 2.2의 조건으로 하고 10ml($< 10^5$cells mL^{-1})의 미생물만 주입한 시료, 2.5g의 hematite와 미생물을 모두를 주입한 시료를 만들어 반응시간에 따른 미생물의 활성도를 살펴보았다. 미생물만 주입한 시료는 hematite까지 주입한 시료보다 최고 5배 이상의 활성도를 보였다. 이는 hematite가 미생물의 활성도에 미치는 영향이 상당함을 알 수 있었다.

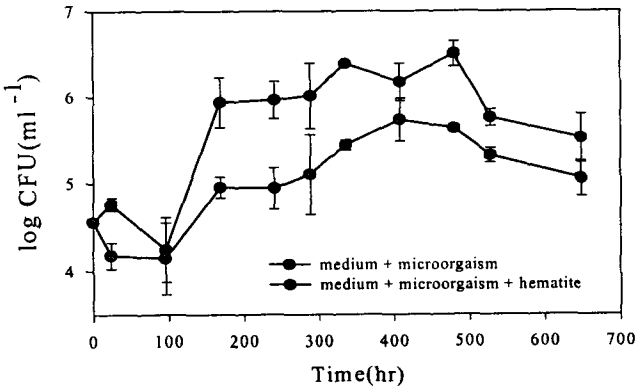


Figure 4. Microorganism activities with microorganism, hematite (PCE concentration: 10ppm)

3.4 환원된 철을 이용한 PCE 저감 실험

PCE 10ppm 주입시 hematite만 있는 경우 PCE가 거의 줄어들지 않았고, 미생물만 있는 경우는 8ppm까지, 미생물과 hematite가 함께 존재하는 경우에는 4.4ppm까지 줄어듦을 볼 수 있었다. 이는 환원된 철이 PCE 저감에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

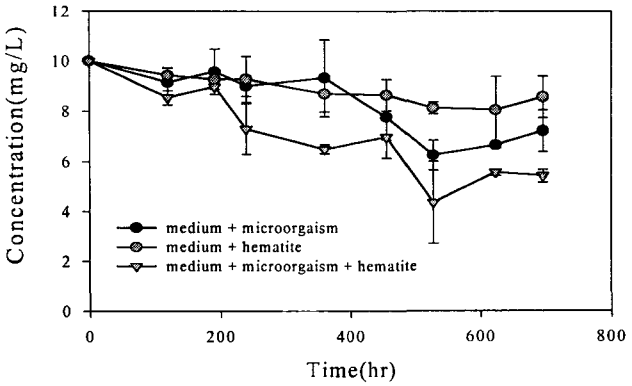


Figure 5. Degradation of PCE with microorganism, hematite (PCE concentration: 10ppm)

4. 참고문헌

1. Angle, J. S.; Mcgraph, S. P.; Chaney, R. L. New Medium Containing Ionic Concentration of Nutrients Similar to Concentrations Found in the Soil Solution. Appl. Environ. Microbiol. 57, 3674-3676, 1991.

2. Haas, J. R.; Dichristina, T. J. Effects of Fe(Ⅲ) Chemical Speciation on Dissimilatory Fe (Ⅲ) Reduction by *Shewanella putrefaciens*. Environ. Sci. Technol. 36, 373-380, 2002.

3. Nevin, K. P.; Lovely, D. R. Lack of Production of Electron-Shuttling Compounds or Solubilization of Fe(Ⅲ) during Reduction of Insoluble Fe(Ⅲ) Oxide by *Geobacter metallireducens*. Appl. Environ. Microbiol. 66, 2248-2251, 2002.

4. Seaman, J. C.; Bertsch, P. M.; Schwallie, L. In Situ Cr(Ⅵ) Reduction within Coarse-Textured, Oxide-Coated Soil and Aquifer Systems Using Fe(Ⅱ) Solutions. Environ. Sci. Technol. 33, 938-944, 1999.

5. Mccormick, M. L.; Bouwer, E. J.; Adriaens P. Carbon Tetrachloride Transformation in a Model Iron -Reducing Culture: Relative Kinetics of Biotic and Abiotic Reactions. Environ. Sci. Technol. 36, 463-410, 2002.