한국지하수토양환경학회 추계학술발표회
2003년 9월 26~27일 제 주 대 학 교

탈염소화 미생물과 영가철분을 이용한 토양중 테트라크로로에틸렌의 분해

이태호 · K. Furukawa*

부산대학교 환경기술산업개발연구소, 일본큐슈대학교 (e-mail: leeth55@pusan.ac.kr)*

<요 약 문>

The combined effect of bioaugmentation of dechlorinating bacterial cultures and addition of iron powder (Fe^0) on reductive dechlorination of tetrachloroethylene (PCE) and other chlorinated ethylenes in a artificially contaminated soil slurry (60μmoles PCE/kg soil) were tested. Two different anaerobic bacterial cultures, a pure bacterial culture of Desulfitobacterium sp. strain Y-51 capable of dechlorinating PCE to cis-1,2-dechloroethylene (cis-DCE) and the other enrichment culture PE-1 capable of dechlorinating PCE completely to ethylene, were used for the bioaugmentation test. Both treatments introduced with the strain Y-51 and PE-1 culture (3 mg dry cell weight/kg soil) showed conversion of PCE to cis-DCE within 40 days. The treatments added with Fe^0 (0.1 -1.0 %(w/w)) alone to the soil slurry resulted in extended PCE dechlorination to ethylene and ethane and the dechlorination rate depended on the amount of Fe^0 added. The combined use of the bacterial cultures with Fe^0 (0.1-1.0%) showed the higher PCE dechlorination rate than the separated application and the pattern of PCE dechlorination and end-product formation was different from those of the separated application. These results suggested that the combined application of Fe^0 and the bactrial culture, specially the complete dechlorinating enrichment culture such as PE-1 culture, would be practically effective for remediation of PCE contaminated soil.

Key words: Chlorinated ethylene, soil remediation, reductive dechlorination, Desulfitobacterium sp., Iron powder (Fe^0)

1. 서 론

염화에틸렌 화합물은 섬유산업의 드라이클리닝 용매, 기기 · 금속생산업의 세정용매, 컴퓨터용 IC기반 세정용매, 그리고 PVC생산을 위한 원료나 화학합성산업의 반응매개물로 널리 이용되어 왔다. 그러나, 이들 염화에틸렌화합물은 최근 들어 토양 및 지하수에서 빈번히 검출되고 있으며, 발암의 가능성이 있는 물질로 분류되어 있기 때문에, 세계적으로 이들 물질에 의한 오염토양 및 지하수의 복원기술에 대한 관심이 집중되고 있다.

염화에틸렌 화합물은 호기성 상태에서 분해되기 어려우며, 염화에틸렌에 의해 오염된 지하수 및 토양

은 대부분 혐기성 상태를 유지하고 있으므로, 환원적 탈염소화반응을 이용하여 염화에틸렌을 분해하는 것이 경제적인 정화방법으로 고려되고 있다. 환원적 탈염소화반응에 의한 PCE의 분해는 염소가 하나씩 수소로 치환됨에 따라 단계적으로 PCE, 트리클로로에틸렌 (TCE), 디클로로에틸렌 (DCE), 비닐클로라이드(VC)를 거쳐 에틸렌까지 완전히 탈염소화되는 것으로 알려져 있다. 이러한 환원적 탈염소화 반응은 미생물에 의한 생물학적 탈염소화반응과 금속에 의한 화학적 탈염소화반응으로 크게 구분할 수 있으며, 이들 두 탈염소화반응은 각각 별개의 정화방법으로 개발되어 왔다.

미생물에 의한 환원적 탈염소화반응은 *cis*-DCE를 축적하는 경향이 있으며. 에틸렌까지의 완전 탈염소화가 확인된 혼합미생물의 경우에도 염화에틸렌화합물의 염소수가 적어질수록 미생물에 의한 탈염소화 속도가 감소되어 VC에서 에틸렌까지의 분해단계에는 상당한 시간이 요구된다2-6). 비록, 경제적인 이유로 미생물에 의한 염화에틸렌화합물의 탈염소화반응이 주목받고 있으나, 안전한 물질까지의 완전한 탈염소화를 보장하기는 어렵다.

한편, 최근에는 아연, 코발트, 구리, 철분(Fe^0)과 같은 영가금속 (zero valent metal)을 이용한 화학적 탈염소화반응이 주목 받고 있다. 그 가운데서도 Fe^0가 가장 경제적인 것으로 알려졌 있다. 또한, 혐기성 조건하에서는 철분의 산화에 의하여 물이 분해되어, 수산기와 수소가 발생한다. 일반적으로 수소는 미생물에 의한 환원적 탈염소화를 촉진시키는 전자공여체로 간주되고 있기 때문에, 철분의 산화에 의한 수소의 발생은 생물학적 탈염소화에도 직접적으로 영향을 끼치는 것으로 사료된다. 이러한 화학적 탈염소화 반응은 완전한 탈염소화 반응을 보장받을 수 있는 반면, 금속의 표면적에 크게 의존하므로 다량의 금속의 첨가가 필요하여 경제적인 문제가 발생하며, 토양내의 미생물의 생태에 영향을 끼칠 수 있다.

본 연구에서는 호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 *Desulfitobacterium* sp. Y-51과 PCE를 완전 탈염소화하는 혼합미생물 PE-1 배양액을 각각 PCE 오염토양에 주입하여 외부미생물에 의한 PCE 오염정화의 가능성을 조사하였다. 그리고, 철분 첨가에 의한 화학적 탈염소화반응을 이용한 PCE 오염토양 정화의 가능성을 관찰하였으며, 철분과 탈염소화미생물의 동시 첨가에 의한 오염토양내 PCE 탈염소화반응의 촉진 및 유용성을 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 토양시료

실험 토양은 일본의 사가현에서 채취한 Sahara 토양을 구입하여 사용하였다. 이 토양은 PCE 및 다른 염화에틸렌 화합물에 의해 오염되어 있지 않았으며, 85%의 사질성분, 12% 실트성분, 3%의 점토질 성분으로 구성되어 있었다. 토양의 pH는 6.0 이었으며, 밀도는 2.7 g/cm^3 이었다.

2.2 탈염소화 미생물

호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 Desulfitobacterium sp. Y-51는 일본 후쿠오카시의 한 드라이클리닝 공장의 염화에틸렌 오염 토양으로부터 순수분리 되었다. Y-51균주는 다양한 농도의 PCE를 분해할 수 있으며, 특히, 150 mg/L (약 900 μmol/L)의 고농도의 PCE를 48시간 이내에 *cis*-DCE로 전량 전환하였다. Y-51균주의 상세한 생리적 특성에 대해서는 Suyama et al.(2001)에 잘 설명되어 있다. Y-51균주는 PCE를 함유한 100ml의 영양배지를 주입한 125ml 용량의 밀봉된 병을 사용하여 30℃, 100rpm에서 배양하였으며, 2일 주기로 배양액의 일부를 새로운 영양배지에 옮겨 상기의 조건에서 배양하였다. 영양배지에서 최소한 2회 이상의 배양을 수행한 후, PCE 오염토양 정화 실험에 사용하였다.

혼합미생물 PE-1은 드라이클리닝 공장의 폐수 배출구내에 침착된 슬러리를 식종원으로 하여, PCE를

함유한 배지에서 상기 방법으로 1년 이상 배양함으로써 구축되었다. PE-1은 10 mg/L (약 60μmol/L)의 PCE를 1개월 이내에 에틸렌까지 완전히 탈염소화하였으나, VC에서 에틸렌까지의 분해 활성은 불안정하였다.

2.3 오염토양의 제조 및 처리

토양시료 100mg을 125ml 용량의 병에 넣고, 30ml의 영양배지와 Fe^0를 필요에 따라 첨가한 후, 테프론으로 코팅된 부틸 고무 마개를 하고, 알루미늄 뚜껑으로 밀폐하였다. Y-51균주와 PE-1 배양액의 첨가 시에는 최종농도가 3.0 mg dry-cells/kg soil이 되도록 영양배지에 현탁한 후 첨가하였으며, Fe^0은 순도 95%의 325 mesh 철분을 일본의 Wako Chemical Co.로부터 구입하여 별도의 처리 없이 사용하였다. 병 상층부의 공기를 질소 가스로 치환한 후, 마이크로 실린지를 이용하여 최종농도 60μmol/kg soil (고농도 실험의 경우 600μmol/kg soil이 되도록 PCE를 주입하고, 25℃의 암실에서 배양하였다.

Y-51균주 및 PE-1 혼합미생물의생물학적 탈염소화에 의한 PCE의 분해, Fe^0의 첨가 농도에 따른 화학적 탈염소화에 의한 PCE분해, 탈염소화미생물과 철분을 동시에 이용한 토양내 PCE분해에 관해 조사하였으며, PCE 및 분해 산물의 농도는 주기적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 생물학적 탈염소화반응에 의한 토양내 PCE분해

Y-51균주에 의한 PCE 분해 및 중간생성물의 농도 변화를 살펴본 결과, 40일 이내에 60 μmol/kg soil (10mg/kg soil)의 PCE를 *cis*-DCE로 탈염소화하였다. 반응개시 10일 이후부터 PCE농도가 감소되기 시작하여 40일째에는 완전히 분해되었으며, 최종 생성물인 *cis*-DCE의 농도는 중간생성물인 TCE가 분해되기 시작한 20일 이후부터 급속히 증가하여 30일 이후에는 큰 변화를 보이지 않았다(Fig. 1a). PE-1 혼합미생물에 의한 토양내 PCE의 분해를 관찰한 결과, 30일 이내에 첨가한 60 μmol/kg soil의 PCE를 cis-DCE로 탈염소화하였다. 전체적인 PCE 분해 경향은 Y-51균주에 의한 토양내 PCE 분해와 유사하였다(Fig. 1b).

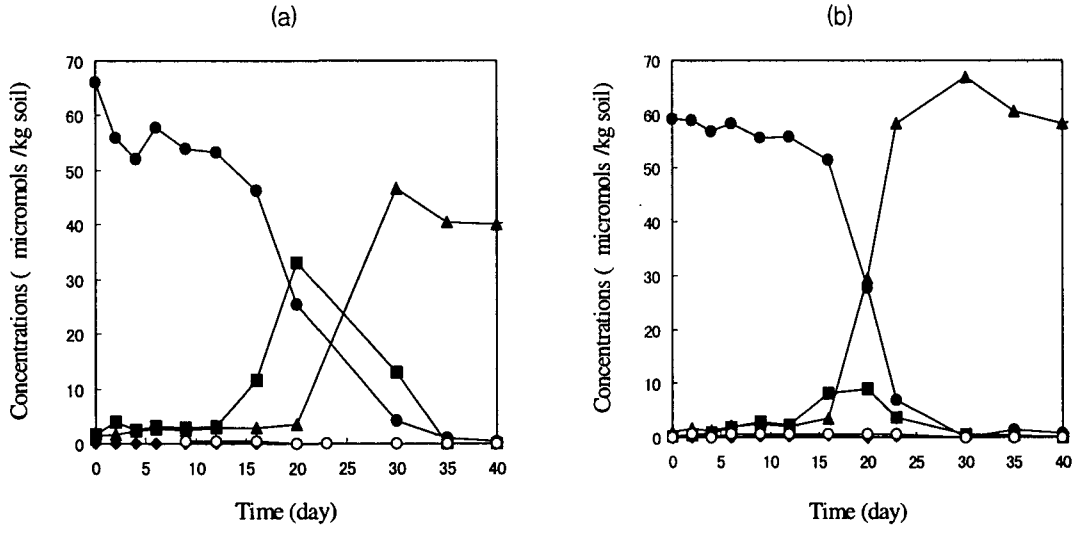

Fig. 1 Biological reductive dechlorination of PCE in the soil slurry by *Desulfitobacterium* sp. Y-51 strain (a) and the PE-1 culture(b). Symbols: closed circle, PCE; closed square, TCE; closed triangle, *cis*-DCE.

3.2 영가철분에 의한 토양내 PCE의 화학적 탈염소화

철분(Fe^0)의 첨가량에 따른 토양내 PCE의 분해를 관찰하기 위하여, 0.1%(w/w)와 1.0%(w/w)의 Fe^0를 첨가하고 40일 동안 시간에 따른 PCE농도 변화를 관찰하였다 (Fig. 2). Fe^0를 첨가하지 않은 대조구에서도 약 20μmol/kg soil의 PCE 농도 감소가 확인되었으며, 이는 토양내의 흡착과 같은 비생물학적 요인에 의한 농도 감소 현상으로 사료된다. 0.1%의 Fe^0를 첨가한 경우에는 약 30μmol/kg soil의 PCE 농도 감소가 있었고, 1.0%의 Fe^0를 첨가한 경우에는 반응시작 20일 이후에 첨가 PCE농도의 99%이상이 제거되었다. 따라서, Fe^0의 첨가량이 증가할수록 PCE 제거 속도가 빨라짐을 알 수 있었다.

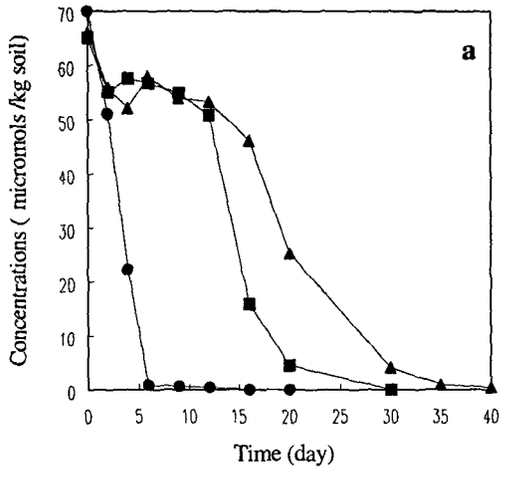

Fig. 2 Chemical dechlorination of PCE in the soi slurry by Fe^0.

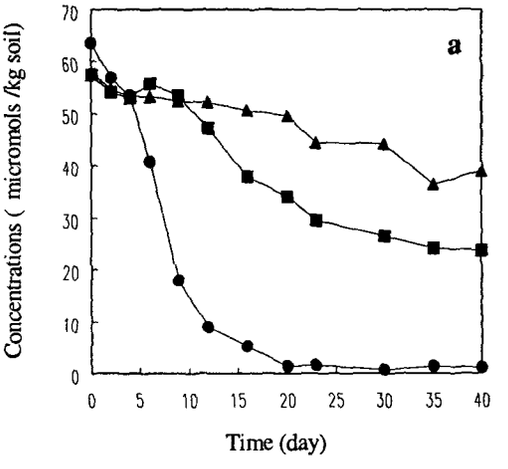

Fig. 3 Enhanced PCE degradation in the soil slurry by combined treatment of bacterial cultures and Fe^0.

3.3 탈염소화 미생물과 영가철분의 동시 적용에 의한 토양내 PCE 분해

탈염소화미생물 Y-51균주과 Fe^0의 동시 첨가한 경우에는 Fe^0의 첨가량에 따라 PCE 분해 속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. 철분을 첨가하지 않고, Y-51균주만을 첨가한 경우에는 반응개시 후 40일 이내에 초기 주입한 60μmol/kg soil의 PCE를 완전히 분해하였으나, Y-51균주와 0.1% Fe^0을 사용한 경우에는 30일 이내, Y-51균주와 1.0% Fe^0을 첨가한 경우에는 6일 이내에 PCE를 완전히 분해하였다(Fig. 3).

또한, 철분을 단독으로 적용한 경우와 미생물과 병용하여 적용한 경우를 비교할 경우, 미생물의 첨가가 PCE 제거 속도를 향상시킨 것으로 나타났다. 따라서, 철분과 탈염소화미생물을 동시에 적용하는 것이 철분과 미생물을 각각 단독으로 적용한 경우에 비해서 PCE 탈염소화에 효율적인 것으로 사료된다.

4. 참고문헌

Damborsky, J. Tetrachloroethylene-dehalogenating bacteria. Folia Microbiol., 44, 247-262 (1999).

Fetzener, S. Bacterial dehalogenation. Appl. Microbiol. Biotechnol., 50, 633-657 (1998).

Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. Environ. Sci. Technol., 28, 2045-2053 (1994).

Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., and Campbell, T. J. Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. Environ. Sci. Technol., 30, 2654-2659 (1996).

Suyama, A, Iwakiri, R., Kai, K., Tokunaga, T., Sera, N., and Furukawa, K. Isolation and characterization of Desulfitobacterium sp. strain Y51 capable of the efficient dehalogenation of tetrachloroethene and polychloroethanes. Biosci. Biotechol. Biochem. 65, 1474-1481 (2001).