

The Microcosm study for evaluating biobarrier application on sequential degradation of TCE products by Gasoline-Degrading Mixed Culture

Jae-Sun Lee, Si-Jin Lee, Young-Kee Lee*, and Soon-Woong Chang

Dept. of Environmental Eng., Kyonggi University

* Ministry of Environment

TEL:+82-31-249-9744, FAX:+82-31-254-4905

Abstract

A new approach for ground water treatment combines a permeable Fe(0) barrier to breakdown higher chlorinated solvents like PCE and TCE with a down gradient aerobic biological treatment system to biotransform less chlorinated solvents, such as DCE and vinyl chloride (VC). The expected bacterial performance down gradient of an Fe(0) barrier was evaluated through laboratory batch experiments with a toluene-degrading mixed culture that cometabolically transforms cis-1,2-DCE and VC. The amount of cis-1,2-DCE (initially at 2,000 ppb) and VC (initially at 2,000 ppb) transformed was controlled by the initial toluene (20,000 ppb) concentration. VC was removed much more effectively than Cis-1,2-DCE, and a higher toluene concentration in comparison to the co-substrate concentrations was needed for complete co-substrate removal.

Overall, the coupling of an Fe(0) barrier and subsequent biodegradation appears feasible for remediation of complex mixtures of chlorinated solvents and petroleum hydrocarbons in groundwater.

서 론

최근 들어 국내에서는 토양과 지하수 오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 그 중에서도 대표적인 오염물질로는 산업계에서 다량으로 사용되어 온 염소계 유기용제^{1,2)}와 유류오염물질이다. 기존의 처리 방법들은 오염물질의 단순한 분리공정 일 뿐 완전한 처리기술이 아니므로 추가적인 공정 없이 한번에 오염물질을 완전 무해화 할 수 있는 효율적인 처리기술 개발이 시급한 실정이다³⁾. 이러한 유기용제와 유류오염물질을 동시에 처리 하기위하여서는 다음의 제시된 두 가지의 방법

3)을 제시 하였다.

첫째로 톨루엔 분해균을 접목한 생물학적 공정 시스템은 금속을 이용하여 지방족 염소화합물의 염소화 과정을 감소시킨 후, 이 반응의 산물을 호기성 미생물이 처리토록 한다면 염소화의 정도에 관계없이 모든 지방족 염소화합물의 완전 분해가 가능하다고 사료되며, 두 가지 공정(금속을 이용한 부분적 탈염소화 + 호기성 미생물을 이용한 염소화합물의 완전 분해)를 이용해 PCE, CT 등과 같이 제거가 어려웠던 유해 오염물질을 제거하는 방법이 될 것이다.

두 번째, 유류오염물질과 더불어 인체 위해성 문제로 대두되고 있는 가솔린 첨가제 MTBE의 처리문제이다. 최근 조사에 의하면 많은 오염지역이 염소계 유기용매제와 더불어 유류물질, MTBE를 동시에 제어해보자 하는 새로운 시도이다.

재료 및 방법

본 실험에 사용된 시약은 가능한 분석용 고순도의 시약을 구입하여 사용하였다. benzene(99.9+% HPLC grade, SIGMA-ALDRICH), toluene(99.8%, HPLC grade, SIGMA-ALDRICH), TCE, Cis-DCE, VC는 Sigma-Aldrich에서 구입했다. 살균된 120 mL amber serum bottle에 넣어 냉장보관 되었다.

실험실용 순수 금속철(100mesh, > 99%), 철의 최대산화환원 활동도의 위하여 산소의 노출을 최소화하고 표면의 산화피막과 표면내의 다른 도포물질제거를 위하여 철가루 1.0g을 3%(v/v)HCl을 이용하여 1hr동안 산세를 한 후, 질소(99.99%)로 완전히 용존산소를 탈기 (20min/L)한 무산소증류수 50ml을 이용 5회세척, 이 과정에서 소실된 금속철의 양은 약 33%(w/w)이었으며 최적 세척수의 pH는 6.4~6.8로 세척전의 pH를 회복하였다.

탄소원이 없는 basal salt medium (BSM)를 사용하여서 유류로 오염된 지역에서 토양을 채취하여 propane, butane, toluene을 탄소원과 에너지원으로 이용하는 혼합균주를 분리하였다. 광합성에 의한 미생물 성장을 최소화하기 위해 amber serum bottle (120 mL)을 이용하였다. bottle에 유류로 오염된 토양 10 g과 배양액(BSM) 50 mL를 넣고 teflon-silicon septa와 aluminum crimp cap으로 막은 후, 진공 펌프로 bottle 내부의 공기를 제거한 후 toluene 200ppm, O₂ 10 mL, 그리고 Air 30 mL로 나머지 headspace를 채웠다. 그리고 7~10일간 Shaking incubator에서 25°C, 150 rpm의 조건으로 배양시킨 후 미생물의 성장은 액상시료 5 mL를 취해 HACH DR/4000U Spectrophotometer를 이용하여 OD (Optical Density) 550 nm에서 측정하였다. 그리고 7~10일 배양 후 OD₅₅₀는 0.4~0.5 범위로 관찰되었고 원심분리시켜

침전된 균주를 최종 현탁하여 본 실험에 이용하였다.

본 연구를 위해서 사용된 기기로서 기체 크로마토그래피는 Agilent사의 Agilent 6890N Gas Chromatograph system을 사용하였으며, 검출기로는 FID를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 HP 사의 HP-5를 사용하였다. 컬럼의 길이는 50m이며 내경은 0.25mm 이고 컬럼의 두께는 0.33 μ m를 사용하였다. GC의 분석조건은 운반기체로는 질소를 유속 1ml/min로 조절하여 사용하였고 make-up기체는 30ml/min으로 조절하고 컬럼의 온도는 초기 40 $^{\circ}$ C에서 5min유지하고 2 $^{\circ}$ C/min로 승온하고 60 $^{\circ}$ C에서 다시 5min을 유지하였다. 시료주입구의 온도는 270 $^{\circ}$ C이며 유출부의 온도는 270 $^{\circ}$ C로 하였다. 고농도의 시료는 syringe를 이용하여 분석을 하고 저농도의 시료는 수착을 위해 solid-phase microextraction(SPME) 장치는 Supelco 사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco 사의 fiber를 사용하였다. 수착 중 온도를 일정하게 하기 위하여 제일과학사의 J-431형 항온조를 사용하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 TCE는 휘발성이 강한 VOCs로 액상과 headspace의 기상으로 분배하게 된다. 사용된 TCE의 농도는 액상 100ppm으로 하였으며 철의 함양에 TCE의 처리속도와 부산물의 생성을 확인하기 위한 실험으로 진행되었다. 또한 실험의 신속함과 생성물의 농도를 고려해서 SPME(solid-phase microextraction)로 분석을 사용하였다. 이러한 부산물의 생성에 있어서 논란의 여지가 존재하나 주반응이 가수분해반응과 환원제거반응⁴⁾ 이냐를 판단 하기 앞서 **Fig. 1)**에서는 TCE의 분해에서 DCE가 생성되었음을 확인할 수 있었다^{1,2)}. 이러한 결과로 인하여 고농도의 TCE(100ppm)의 처리 부산물에 대한 생물학적인 처리에 DCE, VC에 대한 고려가 필요함을 확인할 수 있다. 부산물에 대한 생물학적인 처리에 있어서는 일차기질을 톨루엔, 페놀, 메탄올, 암모니아 이용한 처리에 대한 가능성 보였다⁵⁾. **Fig. 2)**와 **Fig. 3)**에서는 Toluene 로 배양한 혼합균주에 의해서 Toluene을 1차 기질로 공대사를 이용해서 DCE, VC의 생분해 가능성을 보여 주고 있다. 영가철에 의한 미생물의 영향은 없는 것으로 나타났다. **Fig. 4)** DCE와 VC의 농도를 각각 2ppm으로 혼합하였을 경우에는 1차 기질은 toluene을 사용을 하나 분해 속도는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 VC 생분해가 DCE의 생분해 보다 우선하는 것으로 나타났으며 또한 분해 각각의 분해 속도 또한 감소하는 것으로 나타났다.

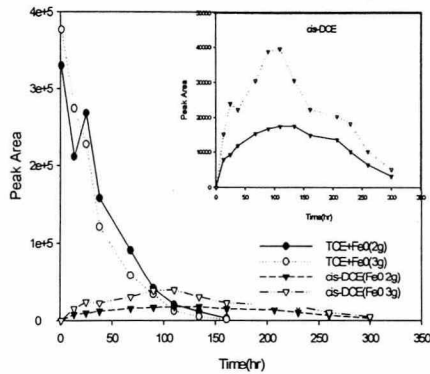


Fig. 1. Degradation of 100ppm TCE by zero-valent iron.

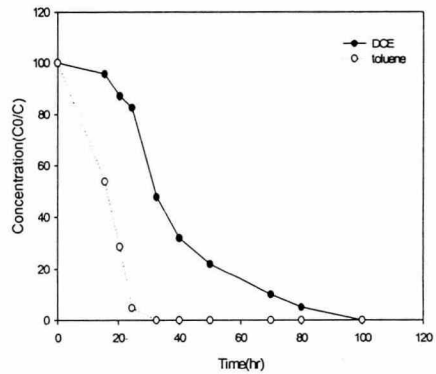


Fig. 2. Degradation of 2ppm DCE by toluene grown mixed culture.

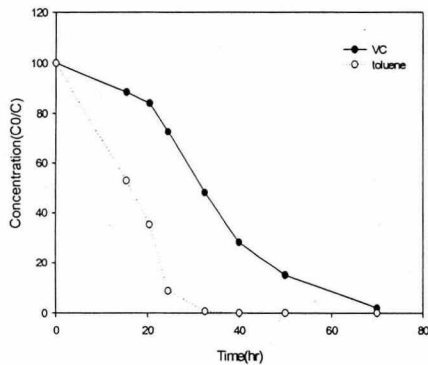


Fig. 3. Degradation of 2ppm VC by toluene grown mixed culture.

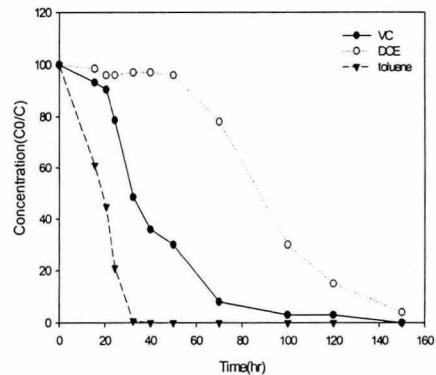


Fig. 4. Degradation of DCE with VC were 2ppm respectively by toluene grown mixed culture.

요 약

본 연구에서는 난분해성 물질인 액상의 TCE가 영가철 표면에서 반응시 완전히 분해가 되지 않은 상태에서 생성되어지는 부산물인 Cis-DCE와 VC¹⁾의 톨루엔 분해균주에 의한 처리 가능성을 회분식 실험으로 관찰하였다. 각각 2ppm의 Cis-DCE와 VC에 톨루엔 균주를 주입한 결과 1차기질로 톨루엔을 사용하고 그후에 Cis-DCE와 VC를 제거 하는 것으로 나타났다. 또한 동시에 주입시 1차기질로 톨

루엔을 사용하는 것은 동일하나 VC를 먼저 사용하고 그후에 Cis-DCE를 제거 하며 제거 속도 또한 줄어드는 것으로 나타났다.

References

1. Orth W. S. and Gillham R. W. (1996), Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 66-71.
2. O'Hannesin S. F. and Gillham R. W. (1998), Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs, *Ground Water* **36**, 164-170.
3. Barker J. F., Devlin J. F., McMaster M. L., Froud S. M., Katic D. J., Morkin M. I., and Butler B. J. (1998), Passive and semi-passive techniques for groundwater remediation: Final technical document, Report for the Advanced Applied Technology Demonstration Facility(AATDF) for Environmental Technology, US Department of Defence, DOD-AATDF Administration, Rice University.
4. Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., Campbell, T. J. (1996), Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2654-2659.
5. Hopkins G. D. and McCarty P. L. (1995), Field evaluation of in situ aerobic cometabolism of trichloroethylene and three dichloroethylene isomers using phenol and toluene as the primary substrates, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1628-637.