

빈연속 흐름 2단 토양 컬럼에서의 사업화 에틸렌(PCE)의 혐기성 원진탈염소화 환원 생분해

최정동¹⁾, 김영²⁾, 권수열³⁾, 박후원⁴⁾, 안영호¹⁾

¹⁾건설환경공학부, 영남대학교

²⁾환경시스템공학과, 고려대학교

³⁾환경보건학과, 한국방송통신대학교

⁴⁾(주)그린텍환경 컨설팅

(E-mail: yhahn@yu.ac.kr)

Abstract

Anaerobic reductive dechlorination of tetrachloroethylene(PCE) to ethylene was investigated by performing laboratory experiments using semi-continuous flow two-in-series soil columns. The columns were packed with soils obtained from TCE-contaminated site in Korea. Site ground water containing lactate(as electron donor and/or carbon source) and PCE was pumped into the soil columns. During the first operation with a period of 50 days, injected mass ratio of lactate and PCE was 620:1 and incomplete reductive dechlorination of PCE to *cis*-DCE was observed in the columns. However, complete dechlorination of PCE to ethylene was observed when the mass ratio increased to 5,050:1 in the second operation, suggesting that the electron donor might be limited during the first operation period. During the degradation of *cis*-DCE to ethylene, the concentration of hydrogen was 22~29 mM. These positive results indicate that the TCE-contaminated groundwater investigated in this study could be remediated through biological anaerobic reductive dechlorination processes.

Keywords: anaerobic reductive dechlorination, biotransformation, soil column, tetrachloroethylene.

1. 서론

사업화에틸렌 (tetrachloroethylene, PCE), 삼염화에틸렌 (trichloroethylene, TCE) 및 삼염화에탄 (1,1,1-trichloroethane, 1,1,1-TCA)등으로 대표되는 염소계 지방족 탄화수소 화합물(chlorinated aliphatic hydrocarbons; CAHs)은 금속, 전자 등의 제조공정에서 그리스 제거, 금속표면 마무리, 반도체 등의 전자부품 세척용, 드라이클리닝 등을 위한 유기용제로 여러 산업분야에 광범위하게 사용되는 물질이다. 그러나 관리의 소홀, 보관시설로부터의 누출 및 처리상의 어려움 등에 따라 빈번히 환경오염문제를 유발하고 있다. 용해도가 낮은 휘발성 유기화합물인 이 물질들은 미생물에 의해 분해가 어려운 난분해성 물질로 자연계에 유출되었을 경우 지표 및 지하의 수자원 이동경로에 따라 이동확산되는 특성이 있으며, 뿐만 아니라 대표적인 발암성 물질로 인식되고 있다 (Capelle, 2001).

CAHs의 생분해에 있어서는 일반적으로 염소의 함량이 높은 물질일수록 호기성 반응에 비해 혐기성 반응에서 분해가능성이 높게 나타나는데 (Vogel and McCarty, 1985), 이러한 반응은 혐기성 탈염소

화 환원 반응 (anaerobic reductive dechlorination, ARD)으로 정의되며 탄소원이 충분한 혐기성조건하에서 지하수내 포함된 PCE와 TCE는 순차적으로 *cis*-dichloro ethylene(*cis*-DCE), vinyl chloride (VC)를 거쳐 에틸렌 (ethylene)으로 탈염소화 된다 (Maymó- Gatell *et al.*, 1997). 그러나 일반적으로 *cis*-DCE나 VC와 같이 염소함량이 낮은 중간산물은 현장조건에 따라 분해가 용이하지 않아 축적되거나 혹은 호기성 co-metabolism이라는 독특한 조건하에서 생분해 가능한 것으로 알려졌다. 기존의 문헌자료에는 단지 몇 종의 미생물만이 PCE를 에틸렌으로 완전 탈염소화시킬 수 있는 것으로 보고되어 있다 (Capelle, 2001). 현재까지 국내에서는 완전 혐기성 탈염소화 반응에 대해 보고된 바 없으나, 최근 일부지역의 지하수내에 완전 탈염소화 반응에 기여하는 미생물의 존재 가능성을 보고한 사례(김영 등, 2005)가 있어 완전한 혐기성 환원 탈염소 공정을 이용한 PCE나 TCE 오염 토양지하수의 생물학적 복원기술의 잠재적인 개발가능성을 한층 더 높여주고 있다.

본 연구에서는 혐기성 탈염소화 환원 반응을 이용한 PCE의 생분해 가능성에 대한 기초적인 모형 실험연구를 수행하였다. 이를 위해 실제 TCE로 오염된 토양이 충전된 실험실규모 2단 토양 컬럼 반응조를 운전하였으며, PCE와 그 분해산물 그리고 전자공여체의 거동 등을 평가하였다.

2. 본론

본 연구를 위해서 스테인레스 재질의 실험실규모 2단 상향류 컬럼 반응조(L50 cm x Dia 5.4 cm, 용적 1.1L)를 이용하였다. 반응조에는 국내 실제 TCE로 오염된 지역에서 채취된 토양을 충전 하였으며, 지하수 역시 동일한 지역에서 채취하여 사용하였다. ARD반응을 위한 다양한 전자공여체를 활용할 수 있으나(Fennel *et al.*, 1997), 본 연구에서는 수소분압을 ARD 공정에 적합하게 유지해 줄 수 있는 lactate를 전자공여체로 선정하였다. PCE 그리고 sodium lactate를 별도의 stock 용액으로 준비하고, 이를 유입 지하수와 각각 분리하여 미세유량펌프를 이용하여 반응조로 주입하였다. Table 1에 보는바와 같이 본 실험은 크게 두 가지 운전조건으로 수행되었다. 즉, 운전기간동안 유입 지하수내 PCE의 농도는 실제 현장에서 관측된 TCE농도수준으로 설정하고, Phase I과 Phase II의 각 단계에서 유입유량과 함께 lactate 와 PCE의 주입 질량비를 각각 620:1 및 5,050:1으로 변화하여 운전하였다. 이때 주입되는 lactate의 함량을 높은 수준으로 유지한 것은 환원 탈염소화 반응과정에서 발생될 수 있는 수소의 생산과 이용 즉, 전자공여체의 분해와 메탄형성반응 그리고 탈염소화 반응의 경쟁관계 하에서도 충분히 수소를 활용할 수 있도록 하기 위함이었다.

Table 1. Operating conditions of soil columns

| Phase | Days | Flow (mL/day) | PCE | | Lactate | Lactate/PCE (mg/mg) |
|-------|-------|------------------|-----------|----------------|-----------|------------------------|
| | | | (mg/L) | (μ mol/L) | (mg/L) | |
| I | 1~50 | 166±21 | 0.71±0.15 | 4.28±0.90 | 443±63 | 620/1 |
| II | 50~90 | 265±20 | 0.71±0.15 | 4.28±0.90 | 3,585±536 | 5,050/1 |

Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 반응조 운전시작 약 3일 이후 부터 PCE는 전혀 검출되지 않았으나, 첫 번째 컬럼 반응조에서 TCE는 약 4일경까지 증가추세를 보이다 이후부터는 급격한 감소를 보였다. *cis*-DCE는 실험 2일부터 검출되어 연속되는 두 반응조 모두 점차 증가하는 경향을 보이다 약 10일 경 이후부터는 점차 안정된 운전특성을 보였다. 즉, 운전초기 lactate 와 PCE의 주입 질량비를 620:1로 운전한 경우인 Phase I에서는 2단 컬럼 반응조의 모든 반응조에서 반응은 *cis*-DCE까지 진행되고 있음

을 알 수 있다. 이는 PCE의 혐기성 생분해를 연구한 다양한 문헌의 결과와도 유사한 경향이다 (Bagley and Gossett, 1990; Sharma & McCarty, 1996). 특히, 유입수내 PCE의 농도에 비해 유출수로의 검출된 총 CAHs량은 약 25~35%정도로 다소 낮게 나타났는데, 이는 반응조내의 토양입자에 대한 흡착효과 때문일 것이다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 이 기간동안 전자공여체로 주입된 lactate는 거의 모두 분해되었고 그 분해산물인 휘발성 유기산 역시 매우 낮은 농도를 보였으며, 그 주성분은 acetate 와 propionate이었다.

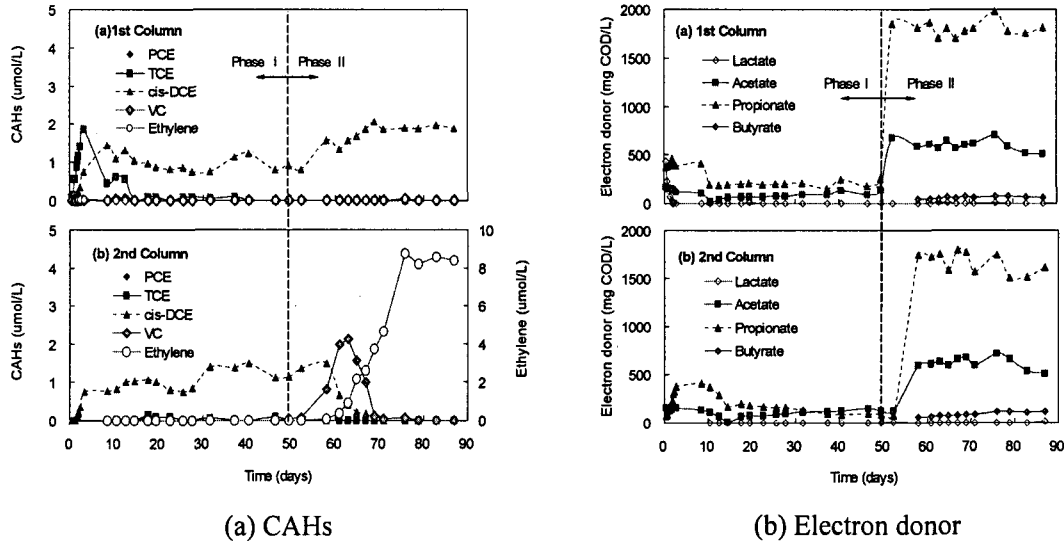


Fig.1. CAHs and electron donor profiles

Phase I에서 *cis*-DCE이상으로 탈염소화 반응이 진행되지 않는 잠재적인 이유를 수소를 공급하는 전자공여체의 부족으로 판단하여 Phase II에서는 주입되는 lactate의 농도를 약 8배정도 높여 lactate와 PCE의 주입 질량비를 5,050:1로 유지하여 주었다. 그 결과 Fig.1(a)에서 보는 바와 같이 운전조건의 전환 후 약 10일이 더 경과한 직 후 두 번째 반응조에서 VC가 검출되기 시작하였으며, 약 운전직후 70 일경 부터는 에틸렌만이 유출수에서 검출되었다. 뿐만 아니라 CAHs 의 회수율도 높아져 첫 번째 컬럼에서는 유입수의 약 50%가량이 그리고 두 번째 반응조에서는 약 2배가량의 CAHs가 검출되었다. 이는 탈염소화 반응의 진행으로 토양입자에 흡착된 PCE가 생분해가 활발히 진행되면서 추가적인 반응특성을 보이게 아닌가 사료된다. 주입된 lactate는 역시 거의 분해된 것으로 나타났으나 유출수내 유기산의 농도는 Fig.1(b)에서와 같이 상당히 높은 수준으로 유지되고 있었다. 각 반응조내의 수소의 농도를 측정 한 결과가 Table 2에 정리되어 있는데, Phase II에서의 이러한 긍정적인 결과는 물론 운전기간의 증가에 따른 관련 미생물의 활성도 향상에 의한 영향도 있을 수 있겠으나, Table 2에서 나타난 바와 같이 전자공여체로서의 수소의 적절한 공급에 그 주된 원인이 있는 것으로 판단된다. 본 실험결과는 비록 실험실규모에서 수행된 제한적인 결과이기는 하지만 국내에서도 PCE나 TCE로 오염된 토양지하수로 부터 완전한 혐기성 환원 탈염소화 반응을 유도할 수 있음을 보여주는 중요한 결과라 할 것이다.

Table 2. H₂ concentrations in column reactors.

| Phase | Reactor | Observed H ₂ (mM) | Biotransformation |
|-------|---------------|------------------------------|------------------------|
| I | First column | 10~16.5 | PCE to <i>cis</i> -DCE |
| | Second column | 9~17 | Not observed |
| II | First column | 28~64 | PCE to <i>cis</i> -DCE |
| | Second column | 22~23 | <i>cis</i> -DCE to VC |
| | | 22~29 | VC to ethylene |

3. 결론

실제 TCE로 오염된 토양이 충전된 실험실규모 2단 토양 컬럼 반응조를 이용하여 혐기성 환원 탈염소화 반응을 이용한 PCE의 생분해 가능성에 대한 기초적인 연구를 수행하였다. 전자공여체로 lactate와 PCE의 질량비를 620:1로 운전한 경우 약 20일이 경과한 이후부터 *cis*-DCE까지 탈염소화 반응이 관찰되었다. 추가적인 탈염소화반응의 진행되지 않는 잠재적인 이유를 수소를 공급하는 전자공여체의 부족으로 판단하여 주입되는 lactate의 농도를 약 8배정도 높여준 결과 약 70일 이후부터는 PCE 탈염소화 최종산물인 에틸렌만이 유출수에 검출되었다. 주입된 lactate는 역시 거의 분해된 것으로 나타났으나 유출수내 유기산의 농도는 상당수준으로 유지되고 있었다. *cis*-DCE에서 에틸렌으로의 분해단계에서 수소의 농도는 22~29 mM로 나타났다. 본 연구에서의 이러한 긍정적인 결과는 관련 미생물의 활성화도 향상 뿐만 아니라 전자공여체로서의 수소의 적절한 공급에 있는 것으로 판단되었다. 본 실험결과는 비록 실험실규모에서 수행된 제한적인 결과이기는 하지만 국내에서도 PCE나 TCE로 오염된 토양지하수로부터 완전한 혐기성 환원 탈염소화 반응을 유도할 수 있음을 보여주는 중요한 결과라 할 것이다.

4. 참고문헌

- Bagley, D. M., and J. M. Gossett. (1990). Tetrachloroethene transformation to trichloroethene and *cis*-1,2-dichloroethene by sulfate-reducing enrichment cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* **56**, 2511-2516.
- Chapelle, F.H. (2001). *Groundwater Microbiology and Geochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, p.403.
- Fennell, D. E., Gossett, J. M. ; Zinder, S. H. (1997). Comprison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 918-926.
- Maymo-Gatell, X., Chien, Y., and Gossett, J. M. (1997). Isolation of bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene and ethane, *Science*, **276** (6), 1568-1571.
- Vogel, T. M., and P. L. McCarty. (1985). Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinylchloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 1080-1083.
- 김영, 김진욱, 김정관, 하철윤, 이한웅, 하준수, 박후원, 안영호, 이진우, 권수열 (2005). 사염화에틸렌으로 오염된 국내 4개 지역 지하수내 사염화 에틸렌 탈염소화 활성 및 미생물 군집의 비교. 한국지하수토양환경학회지 (submitted).