한국지하수토양환경학회지 Vol. 10, No. 3, pp. 38~45, 2005

≪原著≫

관측정 자연표류 실험을 통한 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene) 오염 지하수의 생물학적 복원 타당성 연구

김 영[1]* · 김진욱[1] · 하철윤[1] · 김남희[1] · 홍광표[1] · 권수열[2] · 안영호[3] · 하준수[4] · 박후원[4]

[1]고려대학교 환경시스템공학과, [2]한국방송통신대학교 환경보건학과, [3]영남대학교 건설환경공학부, [4](주)그린텍환경컨설팅

Field Tests for Assessing the Bioremediation Feasibility of a Trichloroethylene-Contaminated Aquifer

Young Kim[1]* · Jinwook Kim[1] · Chulyoon Ha[1] · Namhee Kim[1] · Kwangpyo Hong[1]
Soo-Yul Kwon[2] · Young-Ho Ahn[3] · Joonsu Ha[4] · Hoowon Park[4]

[1]Dept. of Environmental Engineering, Korea University, Choongnam, Korea
[2]Dept. of Environmental Health, Korea National Open University, Seoul, Korea
[3]School of Civil and Environmental Engineering, Yeongnam University, Gyungsan, Korea
[4]GreenTech Environmental Consulting Co., Seoul, Korea

ABSTRACT

The feasibility of stimulating in situ aerobic cometabolic activity of indigenous microorganisms was investigated in a trichloroethylene (TCE)-contaminated aquifer. A series of single-well natural drift tests (SWNDTs) was conducted by injecting site groundwater amended with a bromide tracer and combinations of toluene, oxygen, nitrate, ethylene and TCE into an existing monitoring well and by sampling the same well over time. Three field tests, Push-pull Transport Test, Drift Biostimulation Test, and Drift Surrogate Activity Test, were performed in sequence. Initial rate of toluene degradation was much faster than the rate of bromide dilution resulting from natural groundwater drift, indicating stimulation of indigenous toluene-oxidizing microorganisms. Transformation of ethylene, a surrogate probing overall activity of TCE transformation, was also observed, and its transformation results in the production of ethylene oxide, suggesting that some toluene-oxidizing microorganisms stimulated may express a orthomonooxygenase enzyme. Also in situ transformation of TCE was confirmed by greater retardation of TCE than bromide after the stimulation of toluene-oxidizing microorganisms. These results indicate that, in this environment, toluene and oxygen additions stimulated the growth and aerobic cometabolic activity of indigenous microorganisms expressing orthomonooxygenase enzymes. The simple, low-cost field test method presented in this study provides an effective method for conducting rapid field assessments and pilot testing of aerobic cometabolism, which has previously hindered application of this technology to groundwater remediation

Key word: TCE, Aerobic cometabolism, Field single-well natural drift test

요 약 문

본 연구는 현장 관측정 자연표류 실험 (SWNDT, Single-Well Natural Drift Test) 을 이용하여 트리클로로에틸렌 (TCE, trichloroethylene) 으로 오염된 지하수의 생물학적 복원 가능성 조사 방법 및 결과 해석법을 제시하였다. 현장 SWNDT 실험에 사용한 용액은 일정 양의 추적자 (브롬이온), 생분해 기질 (톨루엔, 에틸렌, 용존산소, 질산성질소) 을 현장 지하수에 용해시켜 준비한다. 준비된 실험용액을 대수층에 주입하고, 주입 시 시료를 채취하여 추적자와 생분해 기질들의 초기 농도를 측정한다. 주입 후 시간에 따라서 시료를 채취하여 추적자, 생분해 기질, 생분해 부산물들의 농도를 측정한다. 현장 SWNDT 실험은 생분해 기질과 추적자의 상대적 거동을 평가하기 위한 Push-pull

*Corresponding author : kimyo@korea.ac.kr
원고접수일 : 2005. 1. 28 게재승인일 : 2005. 5. 13
질의 및 토의 : 2005. 8. 31 까지

Transport Test (PPTT), 토착 미생물의 양과 활성도를 증가시키기 위한 Drift Biostimulation Test (DBT), 트리클로로에틸렌과 미생물 반응이 유사하리라 예상되는 기질을 시험하기 위한 Drift Surrogate Activity Test (DSAT) 순으로 진행되었다. SWNDT 실험 양수 시 추적자로 사용한 브롬이온의 농도변화 곡선은 톨루엔, 에틸렌, 용존산소, 질산성 질소 농도변화와 유사한 경향을 나타냈다. 즉 대수층에서의 생분해 기질들의 이송이 추적자와 유사함을 나타내는 결과이다. 토착 톨루엔산화 미생물의 존재를 톨루엔 농도의 감소에 따른 이산화탄소의 발생 및 용존산소 농도의 감소로 확인하였고, 그 톨루엔 산화 미생물은 트리클로로에틸렌 생분해 유사기질로 사용된 에틸렌을 분해하며, 부산물로 산화에틸렌 (ethylene oxide) 을 생성 하였다. 이는 DBT 실험을 통하여 활성화된 톨루엔 분해 미생물이 트리클로로에틸렌 분해능이 있음을 나타낸다. 본 연구에서 제시한 현장 SWNDT 실험 방법 및 결과 해석 방법은 트리클로로에틸렌으로 대표되는 염화 지방족 탄화수소화합물(Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons, CAHs)로 오염된 지하수의 생물학적 복원 타당성 평가를 위한 경제적이고 용이한 현장 실험 방법이다.

주제어 : TCE, 호기성 공동대사, 현장 관측정 자연표류 실험

1. 서 론

산업의 고도화와 급격한 도시화의 결과로 유기성 용매의 사용량이 늘어나면서 최근 들어 자연 상태에서 존재하지 않는 수많은 유기성 유해 폐기물이 다량으로 배출되고 있으며, 이는 지하수 오염에 중대한 환경문제로 대두되고 있는 현실이다. 사염화에틸렌 (PCE, perchlorethylene), 트리클로로에틸렌 (TCE, trichloroethylene), 염화비닐 (VC, vinyl chloride), 1,1,1-트리클로로에탄 (1,1,1-TCA, 1,1,1-trichloroehane), 클로로포름 (CF, chloroform) 등과 같은 염화 지방족 탄화수소 (CAHs, Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons), 벤젠 (benzene), 톨루엔 (toluene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 크실렌 (xylene)과 같은 방향족 탄화수소와, 다이옥신 (dioxin), 폴리염화비페닐 (polychlorinated biphenyl) 등과 같은 염화 방향족 탄화수소가 대표 지하수 오염물질이다.

CAHs는 호기성 공동대사 (AC, aerobic cometabolism)에 의해서 생분해되는데, 대표적인 호기성 미생물들로는 메탄, 프로판, 부탄, 페놀과 톨루엔 산화 미생물 등이 있다 (Semprini, 1997). 페놀과 톨루엔 산화 미생물들은 트리클로로에틸렌, 시스-1,2-디클로로에틸렌 (cis-1,2-dichloroethylene), 트랜스-1,2-디클로로에틸렌 (trans-1,2-dichloroethylene), 1,1-디클로로에틸렌 (1,1-dichlororethylene), 염화비닐 (VC) 로 대표되는 염화에틸렌들을 변환하는데 상당히 효과적이나, 염화메탄 [클로로포름, 디클로로메탄 (dichloromethane), 클로로메탄(chloromethane)], 염화에탄 [1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄 (1,1,2-trichloroethane), 1,1-디클로로에탄 (1,1-dichloroethane), 1,2-디클로로에탄 (1,2-dichloroethane), 클로로에탄 (chloroethane)]들을 분해하는데 는 효과적이지 못하다 (Chang and Alvarez-Cohen, 1995; Hopkins and McCarty, 1995; Wackett and Gibson, 1988). 프로판과 부탄 산화 미생물은 다종의 CAHs를 효과적으로 분해한다 (Kim et al., 1997a, 1997b, 2000). 그러나 일반적으로 페놀과 톨루엔 분해 미생물의 트리클로로에틸렌 등의 염화에틸렌 분해능은 프로판과 부탄 분해 미생물보다 월등하다 (Semprini, 1997). 페놀과 톨루엔 분해 미생물 모두가 트리클로로에틸렌 제거에 효율적이나 페놀은 수 처리 계통 소독공정에서 염화페놀류 등의 독성이 강한 부산물을 만들어 사용에 문제점이 있다. 톨루엔도 냄새 (>24 μg/L) 와 맛 (>120-160 μg/L) 유발의 문제가 있어 (World Health Organization, 1984) 실험실 선행연구를 통하여 오염현장 토착 미생물의 톨루엔 분해능을 평가하였다. 선행 연구결과 현장 토착미생물이 톨루엔을 완전 분해하여(<5 μg/L) 현장 적용 시 잔류 톨루엔에 의한 지하수 2차오염의 문제가 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 트리클로로에틸렌 오염 지하수 생물학적 복원 타당성 기법 개발에 톨루엔을 사용하였다.

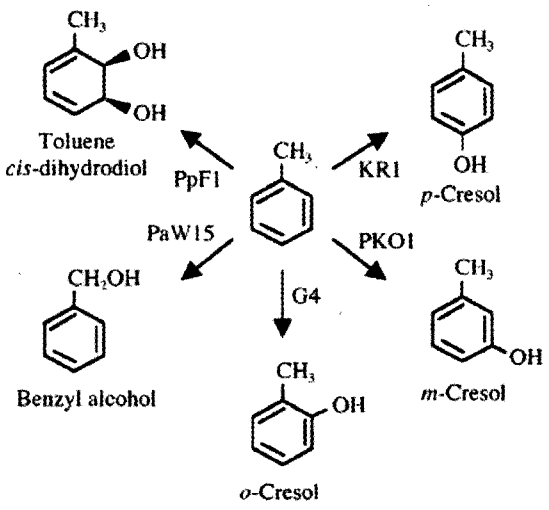

Fig. 1. Toluene degradation pathway (Parales et al., 2000).

Fig. 1 에 도식된 바와 같이 톨루엔은 미생물이 발현하는 옥시게나아제 (oxygenase) 의 종류에 따라서 초기분해 과정이 상이하다. 톨루엔 산화 미생물은 monooxygenase 와 dioxygenase를 합성하는데, 톨루엔은 monooxygenase 에 의해서 오르토-, 메타-, 파라-크레졸, 벤질알코올 (benzyl-alcohol) 로 분해된다. 그리고 dioxygenase에 의해서 toluene cis-dihydrodiol로 분해된다. 트리클로로에틸렌 분해에 가장 효과적인 효소는 *Burkholderia cepacia* G4 에 의해서 발현되는 toluene orthomonooxygenase (TOM) 이다(Arp, 1995). 따라서 트리클로로에틸렌 오염 대수층에서 토착 톨루엔산화 미생물이 활성화되어 TOM 발현을 확인하는 것은 호기성 공동대사 (AC) 에 의한 오염 지하수 생물학적 복원 가능성을 확인하는 것이다.

CAHs로 오염된 지하수의 생물학적 복원 타당성은 현장 오염도, 토착 미생물의 CAHs 분해능 등의 현장 특성 인자들에 의해서 결정된다. 현재까지는 오염 토양과 지하수를 이용한 회분식 반응조 실험 (slurry microcosm test) 후 파일럿플랜트 실험을 수행하여 그 특성들을 도출하였다(Hopkins and McCarty, 1995). 이러한 방법으로 미국의 몇몇 현장에서 생물학적 복원이 성공적으로 수행되었으나, 그 방법상의 단점들로 인하여 보편적으로 사용되지 못하고 있는 실정이다. 예를 들면 회분식 반응조 실험을 위하여 토양과 지하수 시료가 필요한데, 지하수시료는 채취가 용이하나 토양시료는 채취가 용이하지 않다. 토양 시료를 채취하기 위해서는 현장에서 보링을 하여 채취하는데 그 비용이 고가이다. 또한 회분식 반응조 실험에 사용되는 토양시료가 미량 (< 50 g의 토양) 이어서, 그 실험결과가 오염 현장 전 지역을 대표한다고 결론 내리기 어렵다. 실험실 실험 후에 수행되는 파일럿플랜트 실험은 결과 해석이 난해하고 운전비용이 많이 소요된다. 따라서 저렴하고 간편한 생물학적 복원 타당성 조사 기법 개발이 필요하다.

본 연구에서는 CAHs 오염 지하수의 생물학적 복원 타당성 조사 방법으로 현장 관측정 자연표류 실험 (SWNDT, single-well natural drift test)을 개발하였다. 현장 SWNDT 실험을 간략히 설명하면 다음과 같다. SWNDT 실험에 사용되는 용액은 실험목적에 따라 일정 양의 추적자 (브롬이온), 미생물 기질 (톨루엔, 에틸렌, 용존산소, 질산성질소)을 현장지하수에 용해시켜 시료를 채취하여 준비한다. 그 실험용액을 대수층에 주입하고, 주입 시 추적자와 생분해 기질들의 농도를 측정하기 위하여 시료를 채취한다. 주입 후 시간에 따라서 시료를 채취하여 추적자, 생분해 기질, 생분해 부산물들의 농도를 측정한다.

트리클로로에틸렌으로 오염된 대수층에서 토착미생물에 의한 트리클로로에틸렌 분해를 직접적으로 검증 하기는 어렵다. 따라서 일반적으로 실험 정 주변 대수층에서의 트리클로로에틸렌 농도 저감을 미생물에 의한 트리클로로에틸렌 분해라 추정한다. 그러나 이 경우 트리클로로에틸렌 농도의 저감은 미생물반응이외의 여러 요인들에 의해서 발생할 수 있다. 예를 들면 트리클로로에틸렌 농도 분포의 불균등이다. 즉 실험 정 부근 대수층의 트리클로로에틸렌 농도가 상류의 트리클로로에틸렌 농도 보다 높은 경우 실험기간 동안 상류의 저 농도 트리클로로에틸렌이 지하수 흐름에 의해서 실험 정으로 유입되는 경우 미생물 반응에 의한 트리클로로에틸렌 농도 저감이 아닌 자연적인 현상인 것이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 배경 트리클로로에틸렌 농도 보다 높은 트리클로로에틸렌을 주입하거나 동위원소 (^{14}C) 를 포함한 트리클로로에틸렌을 재조하여 주입하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 환경부, 지방자치단체, 부지소유자들의 실험 승인을 얻기 어렵다. 따라서 생물학적 복원 타당성 조사기법 개발에 있어서 트리클로로에틸렌이 미생물 반응으로 분해되는 직접적인 증거를 제시하는 실험 및 결과해석 방법의 제시는 필수적이라 할 수 있다.

활성화된 토착 미생물의 트리클로로에틸렌 분해능을 도출하는 방법으로 본 연구에서는 트리클로로에틸렌과 분자구조가 유사하고 트리클로로에틸렌 분해에 관여하는 동일 효소에 의해서 분해되는 무해한 기질을 문헌연구를 통하여 선정하여 시험하였다. 트리클로로에틸렌을 변환하는 톨루엔 산화 미생물은 트리클로로에틸렌 분해에 monooxygenase와 dioxygenase를 사용한다(Arp, 1995). Fig. 2는 톨루엔 산화 미생물 *Burkholderia cepacia* G4가 합성하는 톨루엔 orthomonooxygenase에 의한 트리클로로에틸렌과 에틸렌 분해의 초기과정을 보여 주고 있다. 그

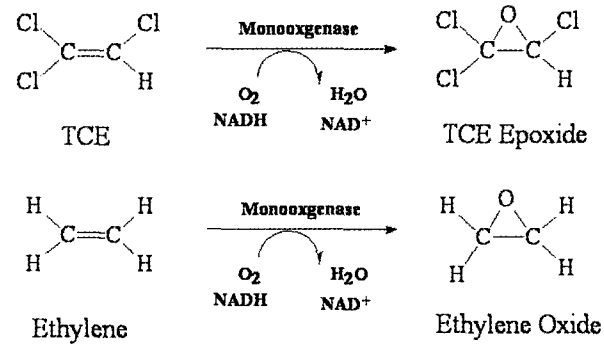

Fig. 2. Transformation of TCE and ethylene by *Burkholderia cepacia* G4 expressing toluene orthomonooxygenase (Yeager et al., 1997).

monooxygenase는 산소분자와 NADH를 이용하여 트리클로로에틸렌을 분해하여 그 부산물로 트리클로로에틸렌 에폭시드(trichloroethylene epoxide)를 생성하는 것으로 보고되고 있다(Arp, 1995). 그러나 이 부산물은 화학적으로 불안정하여 반감기가 수 초 이다(van Hylckama Vlieg et al., 1996). 따라서 트리클로로에틸렌 에폭시드를 현장 시료로부터 분석하는 것은 불가능하다. 트리클로로에틸렌을 분해하는 톨루엔 orthomonooxygenase는 동일한 생화학적 메커니즘으로 에틸렌을 분해하여 산화에틸렌을 생성한다 (Yeager, et al., 1999). 산화에틸렌은 트리클로로에틸렌 에폭시드보다 안정된 화합물로 지하수에서 반감기가 약 23일 이다 (Kim et al., 2004). 따라서 산화에틸렌이 에틸렌 분해 부산물로 생성되는 경우 톨루엔 산화 미생물이 동일한 orthomonoxygenase를 사용하여 트리클로로에틸렌을 분해 한다는 증거가 된다.

트리클로로에틸렌의 지하수 내 이송은 대수층의 지질학적, 수리학적 특성이외에 트리클로로에틸렌 분해 미생물의 활성도에 따라 영향을 받는다. 일반적으로 트리클로로에틸렌으로 장기간 오염되어 자연저감이 일어나지 않는 대수층에서 트리클로로에틸렌 농도는 토양입자와 지하수간에 평형상태를 이루고 있다. 따라서 트리클로로에틸렌의 이송은 흡착 등의 물리적인 영향에 의해서 지연 (retardation) 되지 않아 추적자의 이송속도와 유사하다. 그러나 트리클로로에틸렌이 미생물 활성화 지역으로 유입되는 경우 생분해에 의한 트리클로로에틸렌 이송 지연이 발생한다. 미생물이 활성화 된 후에도 지속적으로 성장기질이 주입되지 않는 경우 트리클로로에틸렌 분해산물독성(transformation product toxicity)으로 인해 미생물의 트리클로로에틸렌 분해 활성이 감소한다(Alvarez-Cohen and McCarty, 1991). 결국 트리클로로에틸렌의 이송이 지연되는 효과는 감소한다. 이러한 현상을 이용하여 본 연구에서는 추적자와 트리클로로에틸렌의 상대적인 이송속도를 비교하여 트리클로로에틸렌 분해를 간접적으로 판단하는 결과해석 방법을 도출 하였다.

본 연구의 목적은 SWNDT를 이용한 트리클로로에틸렌으로 오염된 자하수의 생물학적 복원 타당성 평가 방법의 개발에 있다. 현장 SWNDT 실험은 미생물 기질과 추적자의 상대적 거동을 평가하기 위한 Push-pull Transport Test (PPTT), 토착 미생물의 양과 활성도를 증가시키기 위한 Drift Biostimulation Test (DBT), 트리클로로에틸렌과 유사한 미생물 반응이 예상되는 기질을 시험하기 위한 Drift Surrogate Activity Test (DSAT) 순으로 진행되었다.

2. 실험방법

2.1. 현장특성

본 연구는 트리클로로에틸렌이 0.93-1.20 mg/L로 오염된 대수층에서 수행되었다. 현장 실험은 내경은 76 mm이며 총 길이 약 20 m인 관측정에서 수행 되었다. 대수층의 지질 특성은 0.8~3 m 깊이에 매립층이 분포하고 있으며, 그 하부에 3~9 m 깊이로 황갈색의 풍화층이 존재한다. 풍화층 3~5.7 m 구간에 가는 모래와 굵은 모래가 혼재하며 그 하부에는 풍화암이 9~15 m 깊이까지 분포하는 것으로 조사되었다. 순간수위변화 시험 및 추적자시험 등 현장수리시험을 실시한 결과 수리전도도는 1.14×10^{-3}~6.06×10^{-2} cm/sec, 분산계수는 1.99×10^{-6}~1.48×10^{-4} m의 범위로 추정되었다.

2.2. SWNDT 실험 방법

1000 L 통 (Carby 1) 에 현장 지하수를 양수한 후 순산소가스로 지하수를 포기하여 용존산소농도가 약 30~35

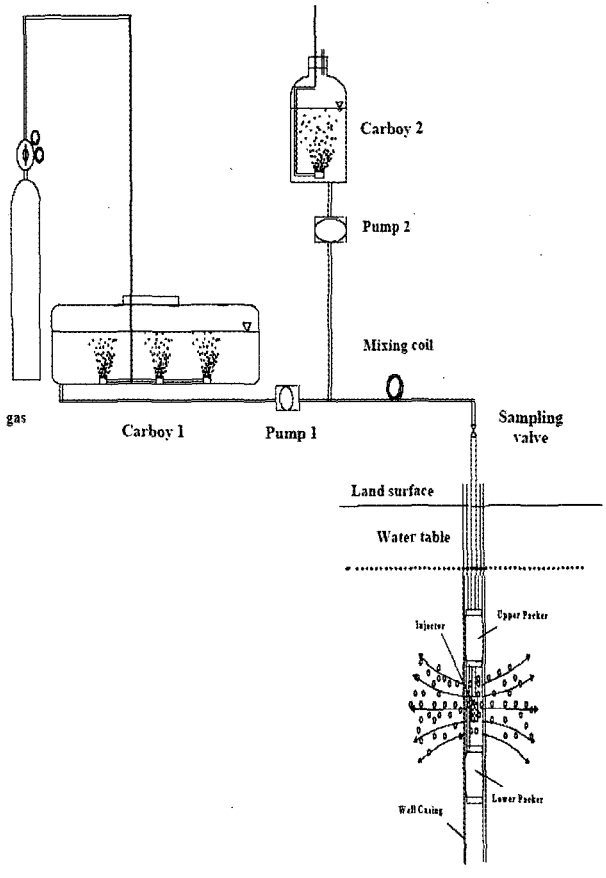

Fig. 3. Field experiment set-up (Kim et al., 2004).

mg/L가 되게 하여 SWNDT 실험에 사용한 용액을 준비하였다. 또한 추적자인 KBr 과 미생물 영양소인 $NaNO_3$ 일정량을 실험용액에 주입 하였다. 현장 지하수로 채워진 10 L 통을 에틸렌 가스로 30분정도 포기한 후 일정량의 톨루엔 원액을 주입하여 톨루엔과 에틸렌이 용해된 실험용액을 준비하였다. SWNDT 실험은 지표면으로부터 약 12 m 깊이에 위치한 스크린에서 수행되었다. Fig. 3 에 나타난 현장실험 모식도와 같이 지표면으로부터 약 12 m 깊이에 packer를 설치하였다. 상하부 packer 간격은 약 75 cm이고 그 중간에 양수에 사용한 수중펌프, 양수선, 주입선, packer 질소 가스 공급선을 설치하였다.

2.3. PPTT 실험 방법

PPTT 실험은 1000 L 통에 260 L, 2개의 10 L 통에 10 L의 지하수를 채운 후, 상기한 바와 같이 실험용액을 준비하여 수행하였다. 준비된 두 종류의 실험용액을 대/소용량 peristalic 펌프로 실험정에 주입하였다 (Fig. 3.) 현장실험에서의 실험용액 주입부피, 양수부피 및 기질들의 주입농도는 Table 1에 나타나있다. 주입 및 양수 시 용액에 용해된 톨루엔과 에틸렌 분석을 위한 액상시료 40 mL, 브롬이온과 질산성질소 분석을 위한 액상시료 2 mL, 용존산소 분석을 위한 2 mL 액상시료를 채취하였다. 톨루엔과 에틸렌 시료는 40 mL VOA vial에 가스 상이 존재하지 않게 채취하였고, 브롬이온과 질산성질소 분석 시료는 5 mL 주사기를 이용하여 채취한 후 필터링하여 IC autosampler vial에 주입하였다. 용존산소 분석용 시료는 5 mL 주사기로 채취하여 현장에서 분석 하였다. 주입 완료 약 1시간 후에 지하수와 실험용액 혼합액을 수중펌프를 이용하여 약 2시간동안 연속적으로 양수하였다. 양수 부피는 주입한 실험 용액 부피의 약 두 배 (570 L)를 양수하였다.

2.4. DBT 실험 방법

DBT 실험은 상기한 PPTT 실험과 동일한 방법으로 수행하였다. 두 실험 간의 차이점은 PPTT는 브롬이온, 질산성질소, 용존산소, 톨루엔, 에틸렌이 용해된 약 270 L 실험용액을 주입 2시간 후에 연속적으로 양수 하였으나, DBT는 에틸렌을 제외한 모든 기질이 용해된 4,830 L의 실험용액을 주입한 후 연속적으로 양수하지 않고 1일 혹은 2일 간격으로 시료만을 주입기에 사용한 실험정에서 채취한 것이다. 즉, 주입 기질들이 자연적인 지하수 흐름에 의해서 흘러가도록 한 상태에서 시료를 채취하였다. 이 방법은 톨루엔, 용존산소, 질산성질소가 용해된 대량의 실험용액을 주입하여 기질들이 실험 정 주변에 최대한 오래 채류하게 하여 톨루엔 산화 토착미생물을 단시간에 증식시키기 위함이다.

2.5. DSAT 실험 방법

DSAT 실험은 DBT 실험과 동일방법으로 수행되었다. 두 실험 간의 차이점은 DSAT 실험용액에 트리클로로에틸렌 미생물반응 유사기질인 에틸렌이 첨가된 것이다.

2.6. 분석방법

톨루엔, 트리클로로에틸렌, 에틸렌, 산화에틸렌은 FID가 장착된 Shimadzu 17-A GC로 분석하였고, 이산화탄소는 TCD가 장착된 Donam Instrument GC로 분석하였다.

2.7. 현장실험결과 해석방법

현장실험결과를 해석하기 위하여 실험에 사용한 기질들의 농도를 표준농도(normalized concentrations, C^*)로 나타냈다. 표준농도는 식 (1)에 의해서 계산하였다.

$$C^* = [(C - C_{BG})/(Co - C_{BG})] \quad (1)$$

식 (1)에서 C는 양수용액에서의 기질의 농도, C_0는 주입 평균농도, C_{BG}는 동일기질의 오염대수층 배경농도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PPTT 실험 결과

대수층에서의 추적자와 추후 실험에서 사용 된 미생물 기질들의 상대적인 이송을 조사하기 위하여 PPTT 실험을

Table 1. Injected and extracted volume, and concentrations of injected solutes during the field tests

Test	Injected vol. (L)	Extracted vol. (L)	Toluene (mg/L)	Ethylene (mg/L)	DO (mg/L)	NO_3^- (mg N/L)	Br^- (mg/L)
PPTT	280	570	4.4	0.54	31	12	77
DBT	4830	84	7.8	0	37	13	85
DSAT	890	36	8.2	6.1	37	7.4	98

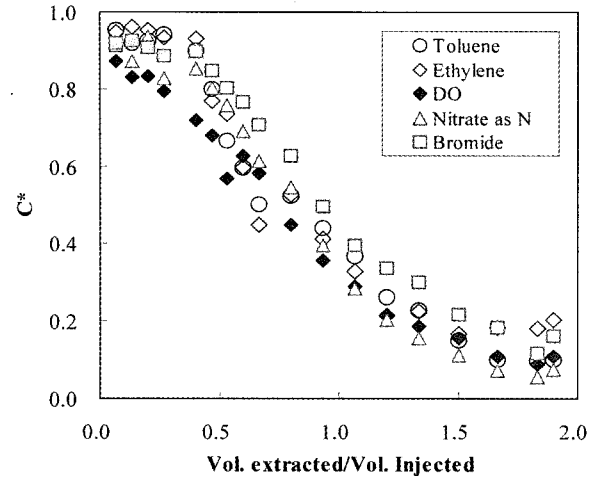

Fig. 4. Normalized concentrations of the solutes during the extraction phase of PPTT.

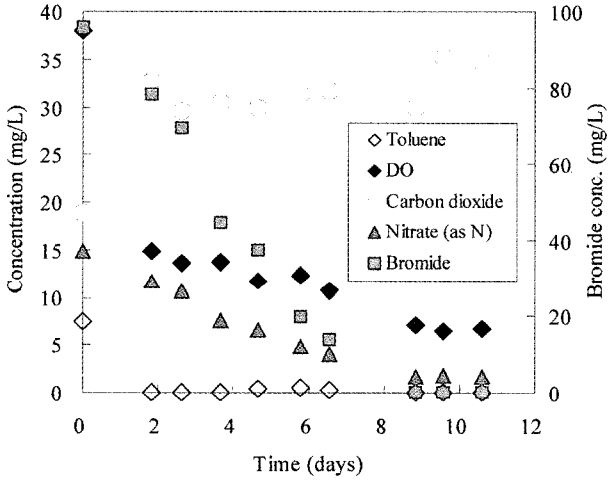

Fig. 5. Concentrations of toluene, DO, carbon dioxide, nitrate, and bromide during the DBT.

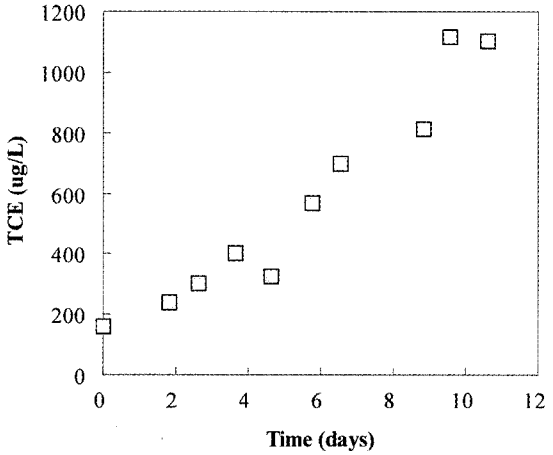

Fig. 6. Concentrations of toluene, carbon dioxide, and TCE during the DBT.

수행하였다. Fig. 4는 PPTT 실험 양수 시 각 기질들의 표준 농도를 나타내고 있다. 추적자로 사용한 브롬이온의 양수 시 농도변화 곡선(breakthrough curve)은 톨루엔, 에틸렌, 용존산소, 질산성질소의 농도변화 곡선과 유사한 경향을 보여 주고 있다. 즉 대수층에서의 미생물 기질들의 이송이 추적자와 유사함을 보여 주는 결과이다. 이 실험결과로 브롬이온이 추적자로 추후 실험에서도 사용될 수 있으며, DBT 이전에는 톨루엔, 에틸렌, 용존산소의 분해가 발생하지 않았다는 것을 알 수 있었다.

본 현장 실험에 사용된 브롬이온은 오존을 사용한 수처리 공정에서 독성물질인 bromate를 생성하는 전구체로 알려져 있다 (World Health Organization, 1984). 따라서 본 실험에 사용된 브롬이온이 지하수의 2차 오염을 유발할 수 있다. 그러나 주입 후 현장 지하수와 혼합되어 자연 표류하는 경우 브롬의 농도가 수 일 내에 측정한계 이하로 감소되어 검출되지 않는 것으로 추정컨대 브롬이온으로 인한 지하수의 2차 오염 문제는 없으리라 사료된다.

3.2. DBT 실험 결과

톨루엔을 분해하는 토착미생물의 존재 여부, 트리클로로에틸렌의 미생물 분해에 의한 이송의 지연을 확인하기 위하여 DBT 실험을 수행하였다. 실험용액 주입 후 브롬이온 농도는 지하수 흐름에 의해 일정한 속도로 감소하여 약 9일이 경과 후에는 검출되지 않았다 (Fig. 5.) 이는 주입 실험용액이 9일 만에 지하수 흐름에 의해서 실험 정에서 완전히 표류되었음을 보여 주는 결과이다. 질산성질소 농도도 브롬이온과 유사한 경향으로 감소하였다. 실험용액 주입 2일 후 브롬이온 농도는 급격히 감소하지 않았으나 톨루엔과 용존산소의 농도는 급격히 감소하여 검출되지 않았다. 동시에 미생물 분해 최종 산물인 이산화탄소의 농도는 급격히 증가하였다. 톨루엔과 용존산소 농도 감소 속도가 브롬이온 농도 감소 속도보다 빠르고, 이산화탄소 농도 증가는 톨루엔 산화 미생물이 현장에서 증식되었다는 증거이다. 또한 톨루엔이 단시간 내 완전 분해되는 결과로 톨루엔 주입으로 인한 지하수의 2차오염문제가 본 실험 현장에서는 없음을 나타낸다.

Fig. 6은 트리클로로에틸렌 농도가 일정하게 증가하여 배경농도에 도달하는 것을 보여 주고 있다. 그러나 트리클로로에틸렌 생분해 여부를 판단하기 위해서는 트리클로로에틸렌 농도의 증가속도와 추적자의 표류속도 비교가 필요하다.

Fig. 7.은 시간에 따른 톨루엔, 용존산소, 질산성질소, 트리클로로에틸렌, 브롬이온 농도 변화를 $1-C^*$, $1-[(C-$

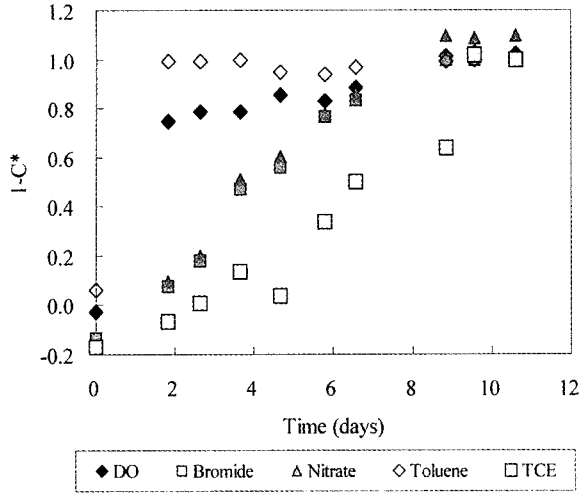

Fig. 7. 1-C* values for the solutes during the DBT. Note that the initial value (1-C*) for bromide is negative, since the initial value of C for bromide is slightly greater than the average injected concentration of bromide (C_0).

C_{BG})/(C_0–C_{BG})]로 나타낸 그래프이다. 추적자 혹은 반응이 없는 기질의 경우, 주입 후 초기에는 1–C* 값이 영이며 ($C = C_0$, $C_{BG} = 0$), 시간이 경과함에 따라 1($C = 0$, $C_{BG} = 0$)에 접근한다. 배경 농도보다 주입 농도가 상대적으로 크고 반응이 일어난 기질 (톨루엔, 용존산소)의 경우, 양수 초기에는 영보다 크고 1보다는 작은 값이고 ($C_{BG} << C_0$, $0 < C/C_0 < 1$), 양수가 진행됨에 따라 1($C = 0$)에 접근한다. 배경 농도보다 주입 농도가 상대적으로 작은 기질 (트리클로로에틸렌) 의 경우, 양수 초기에 음수 ($C_{BG} >> C_0$) 혹은 0 이며, 양수가 진행됨에 따라 1 ($C = C_{BG}$) 로 접근한다. 여기서 중요한 점은 트리클로로에틸렌 분해가 일어나는 경우 1에 접근하는 속도가 추적자가 1에 접근하는 속도보다 느린 경향을 나타낸다는 것이다.

톨루엔과 용존산소의 초기 1–C* 값이 영보다 크고 1보다 작은 값을 보이는 것은 상당량의 톨루엔과 용존산소가 초기에 분해되었음을 보여 주고 있다 (Fig. 7.) 질산성질소의 농도 변화는 브롬이온과 유사한 경향을 보였다. 따라서 질산성질소가 미생물에 의한 소모가 미미 했다고 판단된다. Fig. 7에서 주목해야 할 결과는 트리클로로에틸렌의 1–C* 값들이 10일이 경과하기 이전에는 항상 브롬이온의 1–C* 값들보다 작았다는 것이다. 따라서 톨루엔과 용존산소를 소모하며 실험 정 주변에 형성한 미생물 활성 지역을 트리클로로에틸렌이 통과 하면서 분해되어 트리클로로에틸렌 이송이 브롬이온 보다 지연 되었다고 할 수 있다.

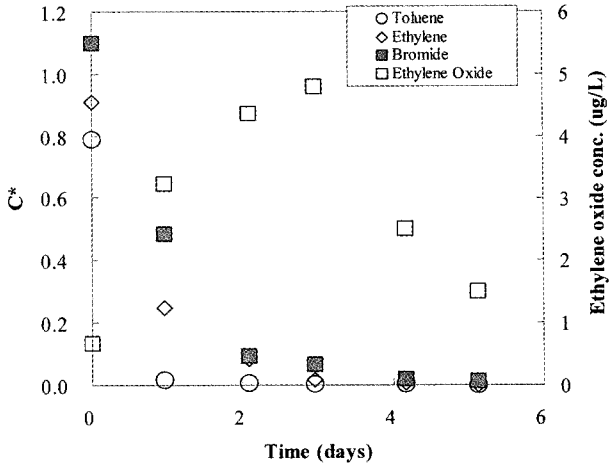

Fig. 8. Normalized concentrations of toluene, ethylene, and bromide and concentrations ethylene oxide during the DSAT.

3.3. DSAT 실험 결과

DBT 실험 후 톨루엔 산화 미생물이 monooxygenase를 이용하여 에틸렌을 산화에틸렌으로 분해하는 것을 알아보기 위하여 DSAT 실험을 수행 하였다. DSAT 실험 동안 시간에 따른 톨루엔, 용존산소, 이산화탄소의 농도의 변화 경향은 DBT 실험 결과와 유사 하였다. 에틸렌 농도는 브롬이온 농도보다 빠르게 감소하는 결과를 보였다 (Fig. 8.) 이는 톨루엔 산화 미생물이 에틸렌을 분해하는 능력이 있음을 나타낸다.

DSAT 실험 동안 에틸렌의 분해와 동시에 부산물로 산화에틸렌이 생성되었다 (Fig. 8.) 그리고 에틸렌의 완전 분해 후 지하수 흐름 혹은 가수분해에 의한 산화에틸렌 농도 감소가 일어났다. 이 결과로 현장 대수층에 성장한 톨루엔 산화미생물들 중 orthomonooxygenase를 합성하고 동일 효소가 트리클로로에틸렌 분해에 관여하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 현장 관측정 자연표류 실험 (SWNDT, single-well natural drift test) 을 이용하여 호기성 동시대사에 의한 트리클로로에틸렌 오염 지하수 생물학적 복원 타당성 평가 방법을 제시 하였다. 현장 SWNDT 실험은 Push-pull Transport Test (PPTT), Drift Biostimulation Test (DBT), Drift Surrogate Activity Test (DSAT) 순으로 진행한 결과 현장 토착 미생물의 성장기질 (톨루엔과 용존산소), 트리클로로에틸렌 유사기질 (에틸렌), 트리클로로에틸렌의 분해능을 평가 할 수 있었다. 본 연구에서와 같이 트리클로로에틸렌이 미생물 반응에 의해 분해

된다는 확증을 얻기 위하여 트리클로로에틸렌과 화학구조가 유사하고, 초기분해경로가 동일한 무해기질 (surrogate)인 에틸렌의 적용 및 대수층에서의 트리클로로에틸렌 이송속도가 미생물 분해 시 추적자의 이송 속도 보다 지연되는 현상을 이용한 방법은 트리클로로에틸렌 분해를 확증하는 효과적인 방법이라 판단된다. 따라서 본 연구에서 제시한 SWNDT 실험 방법 및 결과 해석 방법은 염화지방족 탄수화합물로 오염된 지하수의 생물학적 복원 타당성 평가 방법으로 용이하고 경제적인 방법이라 사료된다.

트리클로로에틸렌 오염 현장의 복원 설계를 위하여 SWNDT 실험을 통한 톨루엔, 트리클로로에틸렌 유사기질, 트리클로로에틸렌, 용존산소의 분해속도 도출과 본 연구에서 사용한 추적자와 트리클로로에틸렌의 상대적 이송속도를 이용한 생분해 검증기법에 대한 수학적 모델 도출에 대한 장래 연구가 이루어져야 한다고 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부의 "차세대핵심환경기술개발산업(Eco-technopia 21 project)"와 2003년 고려대학교 "특별연구비"의 지원을 받은 과제입니다.

참 고 문 헌

Alvarez-Cohen, L.M., and McCarty, P.L., 1991, Effects of toxicity, aeration and reductant supply on trichlorethylene transformation by a mixed methanotrophic culture, *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 228-235.

Arp, D.J., 1995, Understanding the diversity of trichloroethene co-oxidations, *Current Opinion in Biotechnology.*, **6**, 352-358.

Chang, H.L. and Alvarez-Cohen, L., 1995, Transformation capacities of chlorinated organics by mixed cultures enriched on methane, propane, toluene or phenol, *Biotech. Bioeng.*, **45**, 440-449.

Hopkins, G.D. and McCarty, P.L., 1995, Field observation of in situ aerobic cometabolism of trichloroethylene and three dichloroethylene isomers using phenol and toluene as primary substrates, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1628-1637.

Kim, Y., Semprini, L., and Arp, D.J., 1997a, Aerobic cometabolism of chloroform and 1,1,1-trichloroethane by butane-grown microorganisms, *Bioremediation J.*, **2**, 135-148.

Kim, Y., Semprini, L., and Arp, D.J., 1997b, Aerobic cometabolism of chloroform, 1,1,1-trichloroethane, and the other chlorinated aliphatic hydrocarbons by butane-utilizing microorganisms, In: *In situ and On-site Bioremediation* Alleman, B. C.; Leeson, A., Eds.; Battelle Press, Columbus, OH, 3, 107-112.

Kim, Y., Arp, D.J., and Semprini, L., 2000, Aerobic cometabolism of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes, by a butane-grown mixed culture, *J. of Environ. Engr.*, **126**, 934-942.

Kim, Y., Istok, J.D., and Semprini, L., 2004, Push-pull tests for assessing in-situ aerobic cometabolism, *Ground Water.*, **42**, 329-337.

Parales, R.E., Ditty, J.L., and Harwood, C.S., 2000, Toluene-degrading bacteria are chemotactic twards the environmental pollutants benzene, toluene, and trichloroethylene, *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, 4098-4104.

Semprini, L., 1997, Strategies for the aerobic co-metabolism of chlorinated solvents, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **8**, 296-308.

Van Hylckama Vlieg, J.E. T., de Koning, W., and Jassen, D.B., 1996, Transformation kinetic of chlorinated ethenes by *Methylosinus trichosporium*OB3b and detection of unstable epoxides by on-line gas chromatography, *Appl. Environ. Microbiol.*, **62**, 3304-3312.

Wackett, L.P. and Gibson, D.T., 1988, Degradation of trichloroethylene by toluene dioxygenase in whole-cell studies with *Pseudomonas putida* F1, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1703-1708.

World Health Organization., 1984, *Guidelines for drinking water quality WHO*, Geneva..

Yeager, C.M., Bottomley, P.J., Arp, D.J., and Hyman, M.R., 1999, Inactivation of toluene 2-monooxygenase in *Burkholderia cepacia* G4 by alkynes, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 632-639.