

벤조산염을 전자공여체로 이용한 PCE의 환원성 탈염소화 특성

이일수 · 배재호[†]

인하대학교 공과대학 환경토목공학부

(2005년 4월 22일 접수, 2006년 2월 22일 채택)

Characteristics of PCE Reductive Dechlorination using Benzoate as an Electron Donor

Il-Su Lee · Jae-Ho Bae[†]

School of Environmental and Civil Engineering, Inha University

ABSTRACT : Batch experiments were performed to evaluate the effects of the electron donor dosage and the initial biomass on the reductive dechlorination of perchloroethene(PCE) with benzoate as an electron donor. When benzoate was added less than the theoretical requirement for dechlorination (electron donor/acceptor ratio = 0.5 and 1), the dechlorination efficiency increased from 71% to 94.3% with the increase in benzoate dosage, but the fraction of electron equivalent utilized for dechlorination decreased from 92.7% to 79.6%. Methane production was observed when the hydrogen concentration was higher than the threshold value (10 nM) after PCE and trichloroethene (TCE) were reduced to *cis*-1,2-dichloroethene(cDCE). When benzoate was added more than the theoretical requirement, the residual hydrogen converted into methane after the completion of dechlorination. The increase in the seeding biomass shortened the lag time for dechlorination, but it did not affect the maximum dechlorination rate as it was mainly governed by the benzoate fermentation rate. When the seeding biomass concentration was high, active dechlorination during the early period increased dechlorination efficiency while decreasing methane production.

Key Words : Reductive Dechlorination, Chlorinated Ethenes, Hydrogen, Benzoate, Electron Donor/Acceptor Ratio

요약 : 전자공여체로 벤조산염을 이용한 perchloroethene(PCE)의 환원성 탈염소화 과정에서 전자공여체의 첨가량 및 초기 미생물 식종량이 탈염소화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 벤조산염이 탈염소화를 위한 양론비 이하(전자공여체/수용체 비=0.5와 1)로 첨가된 경우 탈염소화 효율은 벤조산염 첨가량이 증가함에 따라 71%에서 94.3%로 증가하였으나, 탈염소화에 이용된 전자공여체의 분율은 92.7%에서 79.6%로 감소하였다. 메탄생성은 PCE와 trichloroethene(TCE)가 모두 *cis*-1,2-dichloroethene(cDCE)으로 전환된 후 문턱농도(threshold value, 10 nM) 이상으로 수소농도가 유지되는 동안 진행되었다. 벤조산염이 양론비 이상으로 첨가된 경우 탈염소화 완료 후 잔존하는 수소는 메탄생성량을 증가시켰다. 식종 미생물량의 증가는 지체기를 감소시켰지만 최대 탈염소화 속도는 벤조산염 분해 속도에 의해 결정되어 식종 미생물량에 큰 영향을 받지 않았다. 식종 미생물 농도가 높은 경우 초기 활발한 탈염소화로 인하여 메탄생성량은 감소하고, 탈염소화 효율은 증가하였다.

주제어 : 환원성 탈염소화, 염화 에텐류 화합물, 수소, 벤조산염, 전자공여체/수용체 비

1. 서론

염화 에텐류 화합물은 염소의 수에 따라 PCE(perchloroethene 또는 tetrachloroethene), TCE(trichloroethene), DCE(dichloroethene), 그리고 VC(vinyl chloride)로 구분된다. PCE와 TCE는 기기 및 전기부품의 탈지제, 드라이 크리닝 용매, 그리고 화학합성을 위한 중간생성물 제조 등에 광범위하게 이용되며, 무분별한 처분과 부적절한 관리로 인하여 토양 및 지하수계에서 가장 흔하게 관찰되는 오염물질들 중의 하나이다.¹⁾ 일반적으로 염화 에텐류 화합물은 물에 불용성이며, 높은 헨리상수를 가지며, 물보다 밀도가 크고 토양에 흡수가 잘 되지 않아 지하수에 유입되어 DNAPL(dense non-aqueous phase liquid)

을 형성한다.²⁾

염화 에텐류 화합물은 주로 공기 탈기(air stripping) 또는 입상 활성탄 흡착 등의 물리·화학적 방법에 의해 처리되어 왔다. 그러나 이들 방법들은 단순히 오염물질들을 기체 또는 고체상으로 전이시키는 것이기 때문에 후속 처리가 요구되는 단점이 있다.³⁾ 1980년대 이후 염화 에텐류 화합물은 호기 또는 혐기성 조건에서 미생물에 의해 전자공여체나 전자수용체로 이용될 수 있음이 여러 연구자들에 의해 보고되었다.^{4~6)} 혐기성 탈염소화에서는 전자공여체 또는 기질로부터 전자가 염화 에텐류 화합물에 전달되고, 그 결과 화합물의 염소는 수소로 대체된다. 환원성 탈염소화는 호기성 분해가 용이하지 않은 CT(carbon tetrachloride) 또는 PCE의 제거에 있어 중요한 기작이며,^{5,7)} 이로부터 생성된 중간물질들도 후속 호기성 과정에 의하여 환경적으로 무해한 에텐이나 에탄으로 전환될 수 있기 때문에 대수층 복원을 위한 유망한 방법으로 알려져 있다.⁸⁾ 또한, 용해도가 낮은 산소를 전자수용체로 주

[†] Corresponding author
E-mail: jhb@inha.ac.kr
Tel: 032-860-7507

Fax: 032-867-9919

Table 1. Conditions for anaerobic reductive dechlorination of chlorinated ethenes

CAHs	required anaerobic condition	references
PCE	lesser anaerobic than Fe(III)-reducing condition	9,10
TCE	Fe(III)-reducing and more strongly reducing condition	9,10
cDCE	SO ₄ ²⁻ and CO ₂ -reducing condition	9,10
VC	CO ₂ -reducing condition	6,11

입하여야 할 필요가 없고 요구되는 전자공여체를 고농도로 주입할 수 있기 때문에 전자공여체 및 수용체의 제한성으로 인한 속도론적 제약을 극복할 수 있다. 호기성 공동대사와는 달리 염화에텐의 환원이 에너지 대사와 연결되기 때문에 약품 요구량과 비용을 상당히 감소시킬 수 있으며, 첨가된 전자공여체들의 대부분이 자연 상태에서 비교적 쉽게 분해될 수 있으므로 유해성 역시 작다.

염화 에텐류 화합물의 환원성 탈염소화 가능성은 염소 치환체의 수가 감소할수록 낮아진다.⁹⁾ 따라서 염화 에텐류 화합물 중 PCE의 TCE로의 환원이 가장 빠르게 일어난다. PCE 이외의 염화 에텐류 화합물의 환원성 탈염소화 조건은 Table 1에 나타난 바와 같다.

환원성 탈염소화에 요구되는 수소를 공급할 수 있는 전자공여체로는 여러 가지 유기물들이 이용될 수 있다. 발효과정을 통해서 수소를 제공할 수 있는 대표적인 유기물로는 glucose, formate, methanol,¹¹⁾ lactate, propionate, crotonate, butyrate, ethanol,¹²⁾ benzoate¹³⁾ 등이 있다. 유기성 기질들의 발효단계에서 수소의 생성속도는 염화 에텐류 화합물의 탈염소화 속도를 결정하는 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 환원성 탈염소화는 각기 다른 범위의 수소분압농도를 가지는 여러 다른 혐기성균들과 탈염소화균 간의 수소에 대한 경쟁에 따라 큰 영향을 받을 수 있다. 혐기성 조건에서 수소를 이용할 수 있는 반응들에 대하여 보고된 수소분압농도는 다음과 같다. 메탄생성, 7-10 nM; 황산염 환원, 1-1.5 nM; Fe(III) 환원, 0.2 nM; Mn(IV)과 질산염 환원, 0.05 nM 이하.¹³⁾ 수소분압농도가 낮으면 수소에 대한 친화도가 크기 때문에 낮은 수소농도에서도 반응이 진행될 수 있다.

탈염소화 효율은 전자공여체의 종류와 첨가량에 의해 영향을 받는다. Propionate와 biomass 등은 비교적 느린 발효 특성으로 인하여 반응 시스템 내 수소농도를 낮게 유지함으로써 메탄생성 반응으로 전달되는 수소의 양을 감소시키기 때문에 탈염소화에 경제적이고 효과적으로 이용될 수 있는 전자공여체들로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러나 필요 이상의 수소가 공급되면 탈염소화보다 높은 수소분압농도를 요구하는 메탄생성 반응에 유리한 조건이 제공된다.¹³⁾ 이 경우 메탄의 과잉생성은 전자공여체의 소모를 증가시키며 오염지역의 현장복원 시 영양물질 또는 전자공여체의 공급통로인 토양 공극을 막아 물질의 전달을 어렵게 할 수 있다. 따라서 환원성 탈염소화 이외의 반응으로 전달되는 전자공여체의 양을 최소화하면서 경제적으로 환원성 탈염소화 반응의 효율을 증가시키기 위해서는 이용되는 적절한 전자공여체의 종류 및 양을 선정하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 탈염소화균 배양

에 이용된 벤조산염을 전자공여체로 이용한 환원성 탈염소화에서 전자공여체 공급량 및 초기 식종 미생물량 변화가 염화 에텐류 화합물의 탈염소화 효율 및 속도와 메탄생성 반응과의 경쟁에 미치는 영향을 파악하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 미생물 및 연속식 반응기의 운전

회분식 실험에 사용할 혼합균주를 배양하기 위하여 미국 Texas주 Victoria의 PCE로 오염된 현장의 대수층 물질을 접종한 탈염소화 완전혼합형 반응조(CSTR)를 운전하였다. 혼합균주는 PCE를 cDCE까지 그리고 cDCE를 에텐까지 탈염소화시키는 두 그룹의 탈염소화균과 메탄생성균 등으로 구성되어 있다.¹³⁾ CSTR은 28(±2)°C에서 운전하였으며, 유입수에 산화환원 지시약으로 resazurin을 첨가하여 혐기성 상태를 확인하였다. 유입수는 1.7 mM sodium benzoate, 20 mg/L yeast extract(YE), 0.98 mM PCE(거의 포화상태), 그리고 미량 영양물질들을 포함하고 있으며,¹³⁾ syringe pump로 100 mL/day로 유입되었다. 매 이틀마다 반응조에서 200 mL의 액체 시료를 제거하여 총 용액의 양을 3.6 L로 유지하였다. 황산염은 CSTR 유입수와 함께 미량으로 첨가된 것(1.0 µM)을 제외하고는 별도로 첨가되지 않았다. 운전기간 동안 CSTR의 VSS는 30(±3) mg/L로 유지되었다. CSTR의 headspace gas 분석결과 주로 메탄과 에텐이 검출되었으며 반응의 중간생성물인 VC와 cDCE 등도 미량으로 검출되었다. 반응조내 주요 미생물은 탈염소화균과 수소-이용 메탄생성균 이었다.

2.2. 회분식 실험

회분식 실험은 120 mL serum bottle을 이용하여 수행하였다. Serum bottle 내 초기 미생물 농도를 5 또는 10 mg/L로 유지하기 위하여 CSTR로부터 인출된 탈염소화 혼합 미생물을 미리 준비된 media¹³⁾에 첨가하여 전체부피를 60 mL로 조절한 후 80% N₂ 및 20% CO₂ 가스를 이용하여 혐기성 상태를 만들었으며, 이 기간 동안 CSTR로부터 전달된 수소, 에텐, 그리고 염화에텐 등이 제거되었다. 회석에 사용된 media의 성분은 YE와 벤조산염의 첨가가 생략된 것을 제외하고는 CSTR 유입수와 같다. 전자수용체인 PCE와 전자공여체인 벤조산염은 필요한 경우 주사기를 이용하여 첨가하였다. 전자공여체 기질인 벤조산염은 분해 시 1몰당 각각 3몰의 수소와 아세트산염을 생성한다. 실험에 이용된 전자공여체와 수용체의 양을 Table 2에 요약하였다. 탈염소화에는 수소가 전자공여체로 이용되므로,^{15,16)} 전자공여체 및 수용체 양은 수소를 생산, 소모할 수 있는 전자당량으로 환산하여 나타내었다.

회분식 실험에 있어서 pH 변화가 탈염소화에 미치는 영향을 방지하도록 media에 충분한 양의 완충제(83 mg K₂HPO₄/L와 250 mg Na₂CO₃/L)를 첨가하였다. Serum bottle은 혐기성 상태를 유지하기 위하여 고무마개와 알루미늄 crimp cap을 이용하여 용기를 밀봉하였다. 염소계 유기용매는 고무마개

Table 2. Mass of electron donor and acceptor in batch experiments

Case	VSS (mg/L)	e ⁻ acceptor				e ⁻ donor				donor/acceptor
		PCE		benzoate		YE				
		μmol	μe ⁻ eq. [*]	μmol	μe ⁻ eq. ^{**}	μmol	μe ⁻ eq. ^{***}			
Case 1	Control	5	20	160	0	0	-	-	0	
	1	5	20	160	13.3	79.8	-	-	0.5	
	2	5	20	160	26.7	160.2	-	-	1.0	
	3	5	20	160	39.9	239.4	-	-	1.5	
Case 2	1	10	10	80	0	0	10.61	63.6	0.8	
	2	10	10	80	13.3	79.8	10.61	63.6	1.8	
	3	10	10	80	26.7	160.2	10.61	63.6	2.8	
Case 3	1	5	20	160	13.3	79.8	-	-	0.5	
	2	5	20	160	26.7	160.2	-	-	1.0	
	3	10	20	160	13.3	79.8	-	-	0.5	
	4	10	20	160	26.7	160.2	-	-	1.0	

* 8 μe⁻ eq. is required to dechlorinate 1 μmol of PCE completely to 1 μmol of ethene: C₂Cl₄ + 8e⁻ + 4H⁺ → C₂H₄ + 4Cl⁻
 ** 6 μe⁻ eq.(= 3 μmol of H₂) is produced from the fermentation of 1 μmol benzoate: C₆H₅COO⁻ + 6H₂O → 3CH₃COO⁻ + CO₂ + 2H⁺ + 3H₂
 *** Calculated by assuming that 30% of electrons from YE is converted into H₂

(Bellco Glass Inc., Vineland, NJ)에 흡착이 잘 되지 않는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 모든 용기는 24(±1)°C의 온도로 조절되고 빛이 조사되지 않는 진동 배양기를 이용하여 100 rpm의 속도로 교반하였다. 각 회분식 실험은 두개의 serum bottles를 준비하여 수행하였다.

2.3. 분석방법

가스 시료는 각 serum bottles의 head space로부터 100-200 μL씩 채취하였으며, 메탄과 에텐을 포함한 염화 에텐류 화합물과 수소 농도를 측정하였다. 메탄 및 염화 에텐류 화합물의 분석은 100 μL의 가스시료와 FID(frame ionization detector)와 30 m × 0.53 mm Supelco-QTM plot fused silica capillary column(Supelco, Bellefonte, PA, US)이 장착된 5890 GC(Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, US)를 이용하였으며, 오븐 온도조건은 다음과 같다: 40°C, 1분; 20°C/min, 9분; 220°C, 3분. 각각의 분석 대상물질들은 메탄, 에텐, VC, cDCE, TCE, 그리고 PCE의 순서로 검출되었다. 유입부와 검출기 온도는 각각 200과 250°C이었다. H₂의 분석을 위해서는 50-100 μL의 가스시료와 RGD(reduction gas detector; Trace Analytical, Inc., Menlo Park, CA, US)가 이용되었으며,¹³⁾ 검출기와 컬럼 온도는 각각 270과 90°C, 운반가스유량은 20 mL/min이었다. GC와 수소분석기의 운반가스로는 N₂(99.999%)가 이용되었다. 분석된 가스상 물질들은 헨리법칙상수¹⁷⁾를 이용하여 액상농도 및 물질량으로 환산하였다. 벤조산염 및 아세트산염 분석은 Dionex IonPac AS11 column(4×250 mm)과 AG11 guard column(4×50 mm) 및 전도도 검출기를 갖춘 DX500 IC(Dionex, Sunnyvale, CA, US)로 분석하였다. 액상

시료분석을 위하여 serum bottles로부터 0.1 mL의 시료를 채취하였다. 용리액으로는 0.5% NaOH를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 벤조산염 양에 따른 PCE 탈염소화 변화(Case 1과 2)

벤조산염 첨가량에 따른 탈염소화 및 메탄생성 경향을 살펴보기 위하여 전자공여체/수용체 비를 0.5에서 1.5로 변화시킨 Case 1의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. PCE의 탈염소화는 모든 경우 초기 지체기 이후 활발하게 진행되었지만 cDCE의 탈염소화는 PCE 또는 TCE의 탈염소화보다 느리게 진행되었다. 초기 지체기는 혐기성 조건 조성의 지연 또는 새로운 환경에 대한 적응과 미생물의 충분한 증식을 위한 시간의 요구에 의한 것으로 판단된다.

PCE의 탈염소화는 벤조산염이 첨가된 경우가 Control의 경우보다 빠르게 진행되었다. Control의 경우 실험시작 20일 이후에 첨가된 PCE 모두가 cDCE로 탈염소화 되어 약 50% 정도의 효율을 나타내었다. 첨가된 전자공여체가 없는 상태에서 실험 종료 후 biomass가 5 mg/L에서 14 mg/L로 증가하였음에도 불구하고 50%의 탈염소화가 발생하였으므로 벤조산염 이외의 물질이 전자공여체로 작용하였음을 추정할 수 있다. 전자공여체인 수소가 존재하지 않을 때 이를 대신할 수 있는 전자공여체로는 아세트산염을 들 수 있으며,¹⁸⁻²⁰⁾ 이는 뒤에 아세트산염의 농도 변화와 함께 설명하였다. 탈염소화 효율은 Case 1-1, 1-2, 1-3의 경우(Fig. 1(a))에서 각각 71%, 94.3%, 94.4%로 전자공여체 양이 증가함에 따라 탈염소화 효율은 증가하였지만 양론비 이상의 벤조산염이 첨가된 경우(Case 1-3) 탈염소화 효율보다는 메탄생성량이 증가하였다. 이와 같은 메탄생성에 의한 탈염소화 억제는 처리의 경제성 및 효율에 악영향을 미칠 것이다.

수소농도는 벤조산염을 첨가한 세 경우 모두에서 실험초기에는 2 nM 이하로 낮게 유지되다가 PCE의 cDCE로의 탈염소화 후 메탄생성을 위한 문턱농도(10 nM) 이상으로 증가하였으나, 최대 H₂ 농도는 첨가된 벤조산염의 농도와 정확히 비례하지는 않았다. 반면, 메탄 발생기간과 수소농도가 문턱농도 이상으로 유지되었던 기간은 정확히 일치하였다. Control의 경우 수소농도는 전 기간동안 2 nM보다 낮게 유지되었으며, 메탄의 발생도 없었다. 벤조산염이 첨가된 경우 PCE 및 TCE의 cDCE로의 탈염소화가 종료된 후 수소농도와 메탄생성량의 급격한 증가는 전자공여체로 글루코스가 이용된 모델결과²¹⁾에서도 예측되었으며, 이는 PCE를 cDCE로 환원시키는 미생물이 수소 경쟁에서 제외되었기 때문이다.

시간경과에 따른 벤조산염 및 아세트산염 농도 변화는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 회분식 실험을 위한 식종시 CSTR로부터 약 39 μmol의 아세트산염이 미생물과 함께 serum bottle로 옮겨졌다. 벤조산염은 초기 지체기 이후 비교적 일정한 속도로 분해되면서 아세트산염을 생성하였다. 전자공여체/수용체 비가 0.5, 1, 1.5이었던 Case 1-1, 1-2, 1-3의 경우 벤조산염의 발효로부터 생성된 아세트산염은 각각 36.7,

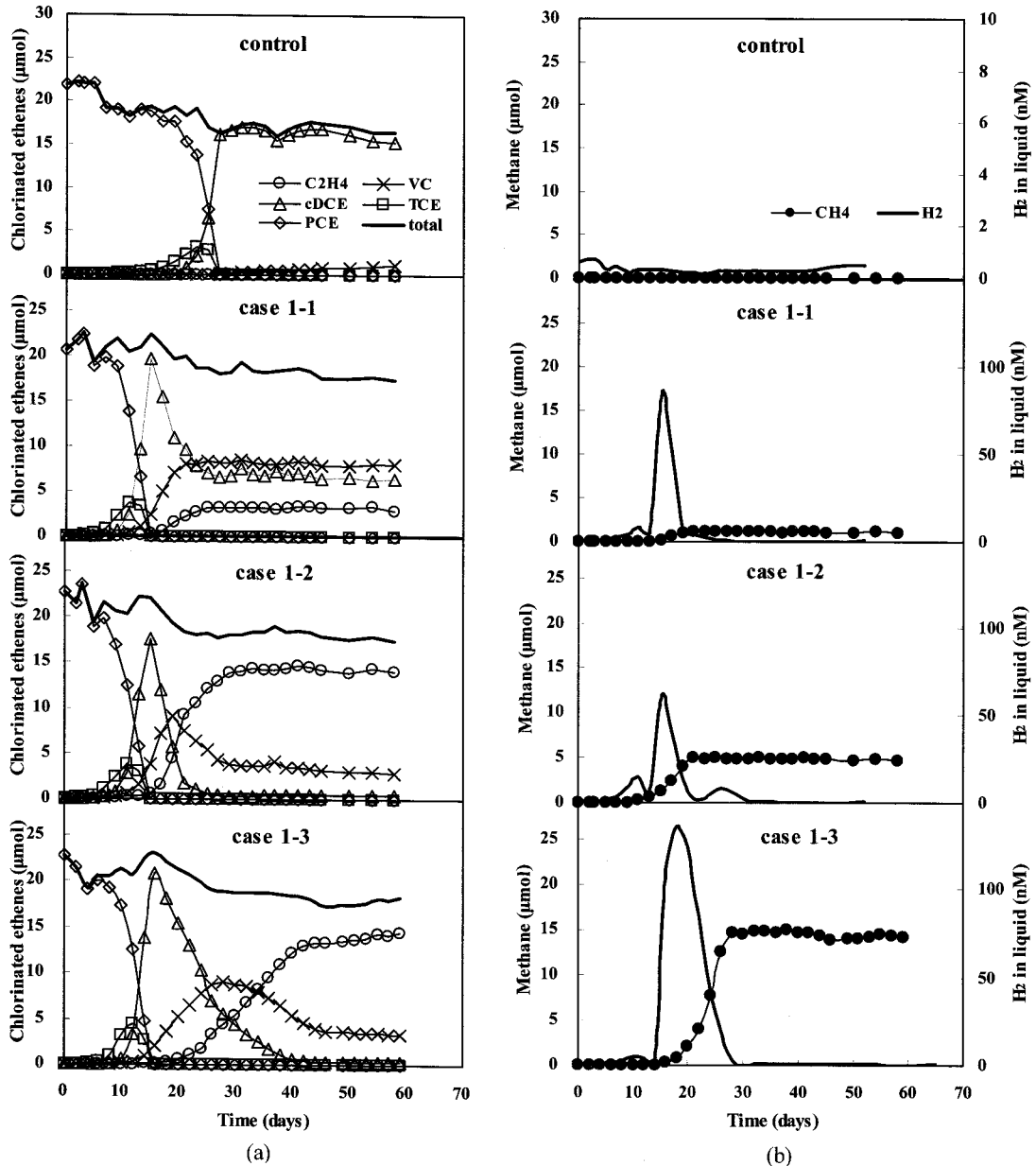


Fig. 1. Result of dechlorination at various electron donor/ acceptor ratio in Case 1: a) chlorinated solvents and b) methane production and H₂ concentration.

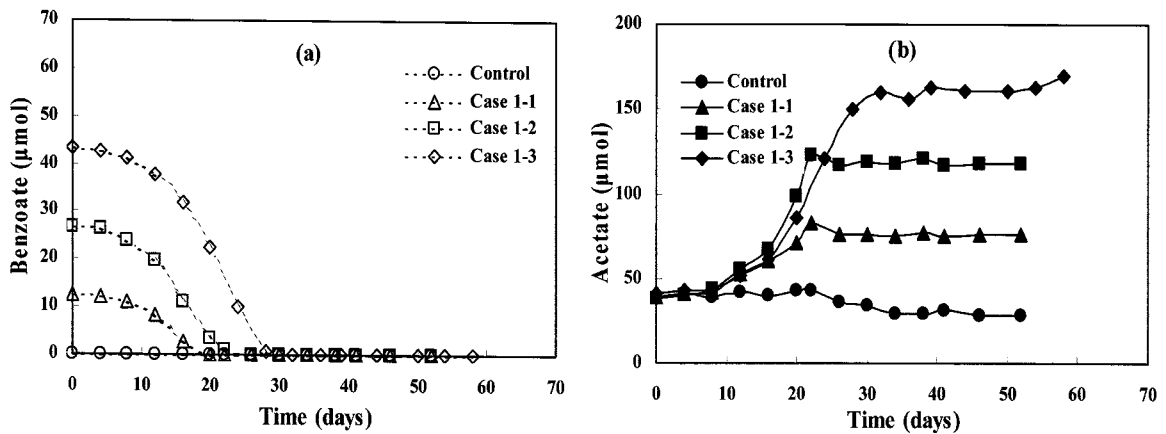


Fig. 2. Variations of benzoate and acetate in Case 1: (a) benzoate and (b) acetate.

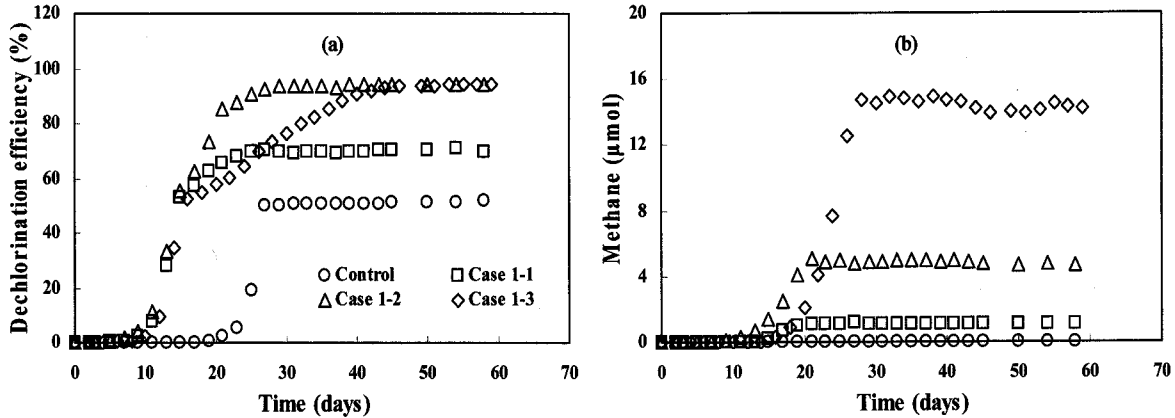


Fig. 3. Variations of dechlorination efficiency and methane production in Case 1: (a) dechlorination efficiency and (b) methane production.

80.0, 그리고 128.6 μmol로 양론비(벤조산염 1몰당 3몰의 아세트산염)와 일치하여 벤조산염이 첨가된 경우 아세트산염이 탈염소화 반응에 거의 이용되지 않음을 알 수 있다. 반면, Control의 경우 전자공여체가 첨가되지 않았음에도 불구하고 52%의 탈염소화가 발생하였으며, 이 기간 동안에 약 13.5 μmol(108.2 μe⁻ eq.)의 아세트산염이 감소되었다. 본 연구에 사용된 혼합미생물 중 PCE를 cDCE로 환원시키는 미생물은 아세트산염을 이용할 수 있다고 알려져 있으므로²⁰⁾ Control의 경우에 PCE의 cDCE로의 탈염소화에 아세트산염이 전자공여체로 이용되었다고 할 수 있다.

Fig. 3은 첨가된 벤조산염 양에 따른 시간별 탈염소화 효율 및 메탄 생성량을 전자당량으로 비교하여 나타낸 것이다. 초기 탈염소화 속도는 첨가된 벤조산염의 양과는 관계가 없었다. 이는 벤조산염 첨가량이 증가하여도 분해속도가 비교적 일정하여 발효에 의한 수소 공급 속도의 변화가 없었기 때문인 것으로 판단된다(Fig. 2 참조). 탈염소화 속도는 탈염소화가 50% 정도 진행된 후 감소하였다. 이는 PCE 탈염소화균이 수소에 대한 경쟁에서 제외된 후 메탄생성균의 수소에 대한 경쟁력이 상대적으로 증가되었기 때문이며, 그 결과 이 시기부터 메탄생성이 증가하기 시작하였다. 벤조산염 첨가량이 가장 많았던 Case 1-3의 경우 cDCE의 에텐으로의 탈염소화 속도가 크게 감소하여 Case 1-2의 경우보다 탈염소화가 느리게 진행되었다. 이는 양론비 이상의 벤조산염이 첨가되는 경우에 높은 수소농도(Fig. 1)로 인해 메탄생성에 유리한 조건이 조성됨으로써 메탄생성 반응에 의한 탈염소화의 저해가 더욱 커졌기 때문으로 판단된다. Case 1-2와 1-3을 비교하면 양론비 이상의 벤조산염 증가는 탈염소화 효율보다는 메탄생성량의 증가에 더 기여함을 알 수 있다.

Fig. 4는 각 전자공여체/수용체 비에서 탈염소화에 이용된 전자분율을 비교하여 나타낸 것이다. Case 1-1, 1-2, 1-3에서 각각 92.7%, 79.6%, 그리고 56.7%의 전자분율이 탈염소화에 이용되어 전자공여체가 증가할수록 탈염소화에 이용되는 전자분율이 감소하였다. 이는 전자공여체/수용체 비가 높은 경우 메탄생성량이 크게 증가하였던 것과 일치한다.

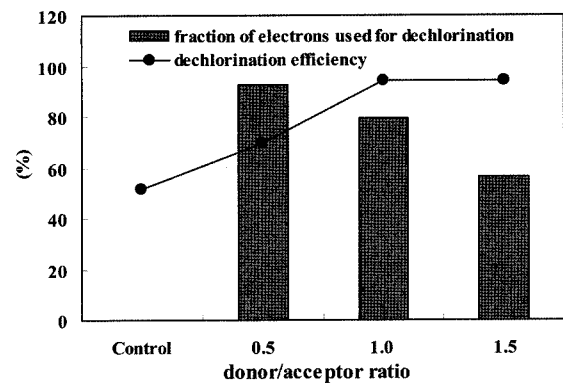


Fig. 4. Dechlorination efficiency and fraction of electrons used for dechlorination at various electron donor/acceptor ratios in Case 1.

Case 1의 결과로부터 계산한 각 조건에서의 전자에 대한 물질수지를 Table 3에 나타내었다. 전체 전자에 대한 물질수지에서 회수율(소비된 전자/공급된 전자)은 104-120%로 나타나 비교적 전자수지가 잘 맞고 있음을 알 수 있다. Control의 경우 탈염소화에 이용된 전자 68.6 μe⁻ eq.는 아세트

Table 3. Electron equivalent balances for Case 1 (unit : μe⁻ eq.)

parameter		Control	Case 1-1	Case 1-2	Case 1-3
initial	benzoate ¹⁾	0	373	800	1,295
	acetate ²⁾	314	314	303	342
	biomass ³⁾	53	53	53	53
sum 1		367	740	1,156	1,690
final	chlorinated ethenes ⁴⁾	68.6	97.2	132	138
	acetate	224	592	920	1,280
	methane ⁵⁾	0	8.7	38.2	113
	biomass	148	169	191	233
sum 2		441	867	1,282	1,764
recovery (sum 2/sum 1, %)		120	117	111	104

¹⁾ benzoate : 30 μe⁻ eq./μmol, ²⁾ acetate : 8 μe⁻ eq./μmol, ³⁾ molecular formula = C₃H₇O₂N, 20 μe⁻ eq./μmol, ⁴⁾ based on the total mass of recovered by PCE daughter compounds, ⁵⁾ 8 μe⁻ eq./μmol

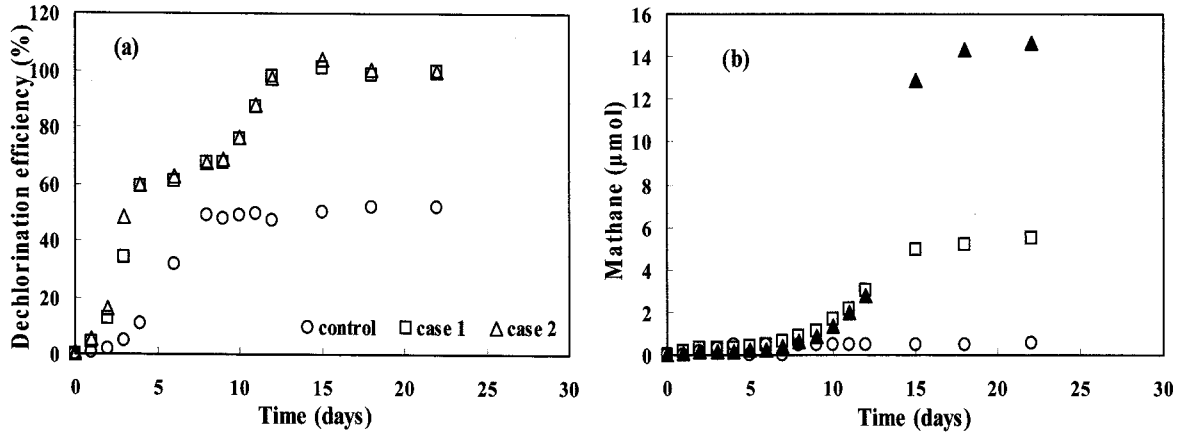


Fig. 5. Variations of dechlorination efficiency and methane production in Case 2: (a) dechlorination efficiency and (b) methane production.

산염으로부터 제공되었음을 확인할 수 있다. Case 1-1, 1-2, 1-3의 경우 벤조산염 발효에 의해 생성될 수 있는 수소는 각각 74.6, 160, 259 $\mu\text{e}^- \text{eq.}$, 탈염소화와 메탄생성에 소모된 전자당량은 각각 105.9, 170.2, 그리고 251 $\mu\text{e}^- \text{eq.}$ 으로 탈염소화 및 메탄생성의 대부분은 수소에 기인함을 알 수 있다.

벤조산염과 YE를 혼합하여 전자공여체/수용체 비를 0.8에서 2.8로 변화시킨 Case 2의 결과를 Fig. 5에 요약하여 나타내었다. YE는 PCE 탈염소화균의 성장을 위해서 필요한 물질로⁵⁾ 분해과정을 통하여 천천히 수소를 방출하므로 탈염소화에 유리한 전자공여체 역할을 할 수 있다.¹⁸⁾ YE만 첨가되어 전자공여체의 양이 부족한 경우(Case 2-1) 탈염소화가 완전하지 않았으나, 전자공여체가 충분한 경우(Case 2-2와 2-3) 탈염소화가 완전하게 진행되었다. 탈염소화 속도는 Case 1과 마찬가지로 벤조산염의 첨가에 의해 증가되었지만 벤조산염 첨가량에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(Fig. 5(a)). 벤조산염의 첨가 유무에 따른 탈염소화 속도의 차이는 벤조산염과 YE로부터의 수소 발생속도의 차이에 의한 것으로 판단된다. 한편, 벤조산염이 첨가되지 않은 Case 2-1에서 PCE의 cDCE로의 탈염소화 동안에 아세트산염의 감소가 없었기 때문에 YE만이 전자공여체로 작용하였음을 알 수 있다.

Case 1과 마찬가지로 메탄생성량은 전자공여체의 첨가량에 비례하여 증가하였으며, 메탄생성은 탈염소화가 완료된 후부터 수소농도가 감소될 때까지 주로 진행되었다(Fig. 3(b)). Case 2-3에서의 전체 메탄생성량(14.6 μmol) 중 86%인 12.6 μmol 이 탈염소화가 완료된 후 발생하였으며, Case 2-2에 비해 추가로 첨가된 벤조산염으로부터 최대 생성될 수 있는 10 μmol 과 거의 일치하는 9.2 μmol 의 메탄이 더 생성되었다. 이는 과잉으로 첨가된 전자가 모두 메탄생성에 이용되었음을 의미한다.

Case 1과 2의 결과로부터 완전한 탈염소화에 필요한 전자공여체보다 과잉으로 첨가된 전자공여체는 탈염소화 효율을 증가시킬 수 있지만, 메탄생성량 또한 크게 증가시킬 수 있다. 메탄 생성량의 증가는 탈염소화 반응의 경제성에 악영향을 미치며 현장 복원 시 토양 공극을 막음으로써 물질전

달의 어려움을 야기할 수 있다. 탈염소화 반응 시 수소경쟁에 의해 발생하는 메탄생성을 억제하기 위해서는 수소경쟁에서 메탄생성 반응보다 탈염소화 반응에 유리한 조건(낮은 수소농도)의 유지가 필요하며, 이를 위해서는 전자공여체 종류 및 첨가량의 선택과 적절한 전자공여체의 공급방법 등의 도입이 필요하다.

3.2. 미생물 농도 변화가 탈염소화에 미치는 영향(Case 3)

식종 미생물량 및 벤조산염의 변화에 따른 PCE 탈염소화 경향의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 미생물 농도 10 mg/L의 경우(Case 3-3과 3-4) 10일 이내에 탈염소화가 종결되었으나, 5 mg/L의 경우(Case 3-1과 3-2)에는 20일 이상이 소요되었다(Fig. 6(a)). 이는 미생물 농도가 높았던 경우들에서 벤조산염 분해에 의해 수소가 더 빨리 공급되었기 때문이다. 벤조산염의 분해는 미생물 식중농도가 10 mg VSS/L이었던 경우(Case 3-3과 3-4)에 초기 지체기 없이 빠르게 진행되었으나, 벤조산염 첨가량에 따른 분해 속도는 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 6(a)). 그러나 미생물 식중농도 5 mg VSS/L에서는 초기 지체기가 존재하였으며 벤조산염 분해속도는 벤조산염이 많이 첨가된 경우(Case 3-2)가 적은 경우(Case 3-1)보다 다소 높았다.

같은 양의 전자공여체가 첨가되었을 때, 미생물 식중농도에 따른 탈염소화 효율은 높은 식중 미생물 농도(Case 3-3과 3-4)에서 높았다. 이는 미생물량이 증가함에 따라 탈염소화가 활발하게 진행되어 시스템 내 수소농도가 낮게 유지됨으로써(Fig. 6(c)) 반응을 위한 수소분위농도가 탈염소화 반응 보다 높은 메탄생성 반응이 억제되었기 때문이다. 한편, 높은 식중 미생물 농도에서는 초기 지체기가 감소됨으로써 탈염소화에 소요되는 전체 반응시간은 단축되었지만(Fig. 6(b)), 지체기 이후 최대 탈염소화 속도는 두 경우에 9.0과 8.8 $\mu\text{mol Cl}^-/\text{day}$ 로 거의 유사하였다. 한편, 식중 미생물 농도가 같은 경우, 전자공여체 첨가량의 변화가 초기 탈염소화 속도에 영향을 주지 못하였으나, 탈염소화 효율은 전자공여체 첨가량의 증가에 의해 향상되었다.

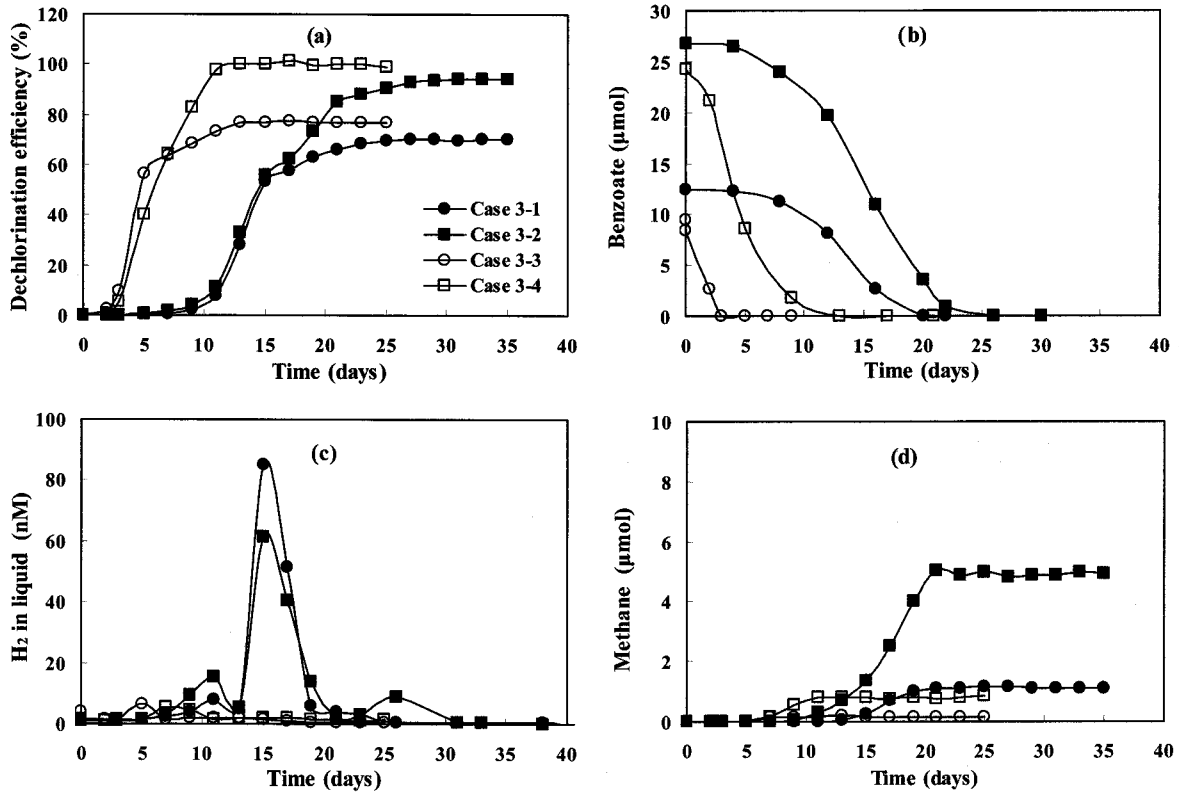


Fig. 6. Result of dechlorination: (a) dechlorination efficiency and rate, (b) benzoate utilization, (c) hydrogen concentration, and (d) methane production, respectively.

수소농도는 모든 경우에서 PCE가 cDCE로 변환된 후에 증가하였으며, 메탄은 이 기간에 생성되었다. 식종 미생물의 증가는 벤조산염 분해속도와 함께 탈염소화 속도를 증가시키므로 Case 3-3과 3-4의 경우 수소농도가 메탄생성을 위한 문턱농도 이상으로 증가하는데 소요된 시간이 Case 3-1 및 3-2보다 짧게 나타났다. 또한 Case 3-1과 3-2에서는 50% 탈염소화 이후에도 벤조산염이 잔류하였기 때문에 수소농도가 높게 유지되어 메탄생성 반응에 유리한 조건이 제공되었다.

메탄생성량은 미생물 농도가 낮고 벤조산염이 많이 첨가된 경우일수록 많았으며 수소농도가 증가하는 시점에서 잔존 벤조산염의 양이 많았던 Case 3-2에서 가장 많은 메탄이 생성되었다(Fig. 6(d)). Case 3-2에서는 Case 3-1에 비해 벤조산염 분해속도가 빠르고 탈염소화 속도는 차이가 없었기 때문에 메탄 발생량이 훨씬 증가되었다. 탈염소화 속도가 증가하지 않은 상태에서의 수소공급 속도의 증가는 탈염소화 반응보다 높은 수소문턱농도를 필요로 하는 반응에 유리한 조건을 제공한다. 따라서 메탄생성 반응이 진행되어 첨가된 전자공여체 당 탈염소화율을 저하시킨 것으로 판단된다.

4. 결론

PCE 탈염소화 혼합 미생물과 벤조산염을 이용한 PCE 탈염소화 특성에 대한 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 벤조산염이 탈염소화에 필요한 양론비 이하로 첨가된 경우 전자공여체의 양이 증가함에 따라 탈염소화 효율은 높아졌으며, 전자공여체 중 탈염소화에 이용된 전자분율은 감소하였다. 반면, 양론비 이상으로 벤조산염을 첨가할 경우 PCE의 cDCE로 환원성 탈염소화 완료 후 잉여 수소 양을 증가시킴으로써 탈염소화 속도보다는 메탄생성량을 크게 증가시켰다.

2) 전자공여체가 첨가되지 않았던 경우 식종액에 포함된 아세트산염이 전자공여체로 작용하여 PCE가 모두 cDCE까지 탈염소화 되었다. 반면, 벤조산염 또는 yeast extract가 첨가된 경우에는 PCE의 cDCE로 변환에 아세트산염이 사용되지 않아 벤조산염이 아세트산염 보다는 혼합미생물에 의해 더 선호되는 기질로 판단된다.

3) PCE 및 TCE가 cDCE로 모두 환원된 이후에 시스템 내 수소농도는 메탄생성을 위한 문턱농도(10 nM) 이상으로 증가하였으며, 대부분의 메탄은 이 기간동안 발생하였다. 이러한 결과는 PCE 및 TCE가 모두 cDCE로 환원됨으로써 PCE/TCE 탈염소화균이 수소경쟁에서 제외되었기 때문이다.

4) 식종 미생물량의 증가는 탈염소화 및 메탄생성을 위한 지체를 단축시켰으나 지체가 이후 최대 탈염소화 속도는 거의 유사하였다. 한편, 미생물량이 많았던 경우 반응초기부터 활발한 탈염소화로 인하여 수소농도가 낮게 유지됨으로써 미생물 식종량이 적었던 경우보다 메탄생성량은 감소하고 탈염소화 효율은 증가하였다.

참고문헌

- Westrick, J. J., Mello, J. W., and Thomas, R. F. J., "Groundwater supply survey," *J. Am. Water Works Assoc.*, **76**(5), 52~59(1984).
- Mercer, J. W. and Cohen, R. M., "A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation," *J. Contam. Hydrol.*, **6**(2), 107~163(1990).
- Speitel, G. E. Jr. and Leonard, J. M., "A Sequencing biofilm reactor for the treatment of chlorinated solvents using methanotrophs," *Water Environ. Res.*, **64**(5), 712~719(1992).
- Bouwer, E. J., Rittmann, B. E., and McCarty, P. L., "Anaerobic degradation of halogenated 1- and 2-carbon organic compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **15**(5), 596~599(1981).
- Holliger, C., Schra, G., Stams, A. J. M., and Zehnder, A. J. B., "A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth," *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**(9), 2991~2997(1993).
- Vogel, T. M. and McCarty, P. L., "Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions," *Appl. Environ. Microbiol.*, **49**(5), 1080~1083(1985).
- Henson, J. M., Yates, M. V., Cochran, J. W., and Shackelford, D. L., "Microbial removal of halogenated methanes, ethanes, and ethylenes in an aerobic soil exposed to methane," *FEMS Microbiol., Ecol.*, **53**(1-2), 193~201(1988).
- Semprini, L., Hopkins, G. D., McCarty, P. L., and Roberts, P. V., "In-situ transformation of carbon tetrachloride and other halogenated compounds resulting from biostimulation under anoxic conditions," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2454~2461(1992).
- Chapelle, F. H., "Identifying redox conditions that favor the natural attenuation of chlorinated ethenes in contaminated groundwater systems," In: Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater, EPA/540/R-96/509, US EPA, Washington DC, pp 17~20(1996).
- Vogel, T. M., Criddle, C. S., and McCarty, P. L., "Transformations of halogenated aliphatic compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **8**(21) 722~736(1987).
- Freedman, D. L. and Gossett, J. M., "Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to eEthylene under methanogenic conditions," *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**(9), 2144~2151(1989).
- Gibson, S. A. and Sewell, G. W., "Stimulation of reductive dechlorination of tetrachloroethene in anaerobic aquifer microcosms by addition of short-chain organic acids or alcohols," *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**(4), 1392~1393(1992).
- Yang, Y. and McCarty, P. L., "Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(22), 3591~3597(1998).
- Yang, Y. and McCarty, P. L., "Biomass, oleate, and other possible substrates for chloroethene reductive dehalogenation," *Bioremediation Journal*, **4**(2), 125~133(2000).
- DiStefano, T. D., Gossett, J. M., and Zinder, S. H., "Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture," *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**(11), 3622~3629(1992).
- Fennell, D. E., Gossett, J. M., and Zinder, S. H., "Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(3), 918~926(1997).
- Yang, Y. and McCarty, P. L., "Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(14), 2979~2984(2000).
- DeWeerd, K. A., Mandelco, L., Tanner, R. S., Woese, C. R., and Sufita, J. M., "*Desulfomonile tiedjei* gen. nov. and sp. nov., a novel anaerobic, dehalogenating, sulfate-reducing bacterium," *Arch. Microbiol.*, **154**(1), 23~30(1990).
- Dolfing, J. and Tiedje, J. M., "Acetate as a source of reducing equivalents in the reductive dechlorination of 2,5-dichlorobenzoate," *Arch. Microbiol.*, **156**(5), 356~361(1991).
- Sharma, P. K. and McCarty, P. L., "Isolation and characterization of a facultatively aerobic bacterium that reductively dehalogenates tetrachloroethene to cis-1,2-dichloroethene," *Appl. Environ. Microbiol.*, **62**(3), 761~765(1996).
- Lee, I. S., Bae, J. H., Yang, Y., and McCarty, P. L., "Simulated and experimental evaluation of factors affecting the rate and extent of reductive dehalogenation of chloroethenes with glucose," *J. Contam. Hydrol.*, **74**(1-4), 313~331(2004).