

영가철과 피트를 이용한 질산성질소와 트리클로로에틸렌의 제거

민지은 · 김미정 · 박재우[†]

한양대학교 토목공학과

(2006년 4월 17일 접수, 2006년 10월 19일 채택)

Simultaneous Removal of Nitrate and Trichloroethylene by Zero Valent Iron and Peat

Jee-Eun Min · Meejeong Kim · Jae-Woo Park

Department of Civil Engineering, Hanyang University

ABSTRACT : As common pollutants in surface and groundwater, nitrate nitrogen($\text{NO}_3\text{-N}$) and trichloroethylene(TCE) can be chemically and biologically reduced by zero valent iron(ZVI) and peat soil. In batch microcosm experiments, chemical reduction of TCE and nitrate was supported by hydrogen from ZVI. For biological degradation of TCE and denitrification peat soil was introduced. ZVI reduced TCE, while peat provided TCE sorption site and microbes performing biological degradation. Nitrate reduction was also achieved by hydrogen from ZVI. In addition, indirect evidence of denitrification was observed. More reduction of TCE and nitrate was achieved by ZVI + peat treatment, however nitrated reduction was hindered in the presence of TCE in the system due to the competition for hydrogen. TCE reduction mechanism was more dependent on ZVI, while nitrate was peat-dependent. Hydrogen and methane concentration showed that peat had various anaerobic denitrifying and halo-respiring bacteria.

Key Words : Zero Valent Iron, Peat, Reduction, Nitrate, TCE

요약 : 질산성질소와 트리클로로에틸렌(TCE)을 동시에 제거하고자 이들을 화학적 생물학적으로 환원 및 수축시키는 반응매질로서 영가철과 피트(peat)를 이용하였다. 영가철의 수증산화로 발생된 수소가 질산성질소와 TCE를 환원시켜 두 물질이 제거하는데 TCE의 수축제거가 가능한 피트를 이용하고 그에 따른 혼합미생물의 생분해 및 전자전달의 효과를 이용하였다. 질산성질소의 경우 영가철과 피트 혼합매질에서 제거효율이 우수하나 제거기간이 환원에 의존하므로 TCE가 공존시 전자에 대한 경쟁으로 그 제거효율이 감소하였으며 멸균처리한 피트를 사용한 실험군과의 결과비교로 탈질균의 작용을 알 수 있었다. TCE의 경우 영가철이 함유된 매질에서 제거효율이 높으며 질산염 공존이 영향을 미치지 못하였다. 생분해하는 혐기성 미생물군의 존재는 시스템에서 발생한 수소와 메탄가스 분석으로 확인하였다.

주제어 : 영가철, 피트, 환원, 질산염, 트리클로로에틸렌

1. 서론

질산염(NO_3^-)은 목축지와 농장 등에서 질소계 비료로부터 유래되어 인과 함께 부영양화의 원인으로 작용하는 대표적인 오염물질이다.¹⁾ 혐기성 상태에서 유기질소는 분해되어 질산성 질소로 변환되어 최종으로는 암모니아성 질소로서 독성을 띠기도 하고, 산화환경에서 암모니아는 질산성 질소로 산화되기도 한다. 특히 지하수층의 질산성 질소는 생활·농업용수일 경우 20 mg/L, 공업용수일 경우 40 mg/L가 수질 기준이며 특히 지하수 내의 질산염의 농도가 45 mg/L 이상일 경우는 유아에게 청색증을 유발하므로 질산성 질소(NO_3^- -N)로서 10 mg/L 이하로 유지하도록 규제가 이루어지고 있다. 지하수의 질산염의 농도는 궁극적으로 오염된 지표수와 토양대에서 기인하고 이는 토양에 농축되어 있던 질산염이 환

경조건의 변화에 따라 서서히 용출되기 때문에 저농도의 질산염도 제어되어야 한다.

질산염은 토양의 구성성분과 흡착이 용이하지 않으며 쉽게 용탈되므로 이의 제거를 위해 물리화학적 환원 혹은 이온교환을 하거나 많은 경우 생물학적으로 자가 혹은 독립영양 탈질균을 이용하여 탈질처리공정을 거쳐 저감한다.^{2~5)} 하지만 실제 토양환경은 일반적인 질산염 처리를 위한 반응조의 조건과 달라 그 연구에서와 유사한 질소제거의 효율을 달성하기에 어렵다. 또한, 탈질균이 존재 가능한 혐기적 환경에서⁶⁾ 그리고 습지와 유사한 무산소 환경에서 무독성의 저렴한 전자공여체가 공급될 경우라도 생물반응에 의한 질산염의 자연제거가 가능하려면⁷⁾ 추가적인 탄소원의 공급이 필수적이다.⁸⁾ 따라서, 화학적으로 환원을 통한 탈질로서 전자 공여체로 영가철(zero valent iron, ZVI)이나 제강부산물물을 이용하면 혐기성 상태에서 탈질의 효과가 확인된 바 있으며, 그 효율은 제공된 금속의 표면적과 용액의 pH에 따라 좌우된다는 것이 밝혀졌다.^{9~11)} 또한 철과 질산염의 반응은 pH 7-8

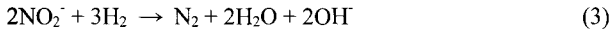
[†] Corresponding author

E-mail: jaewoopark@hanyang.ac.kr

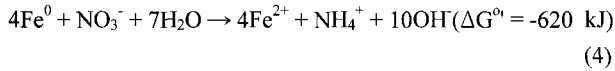
Tel: 02-2292-1483

Fax: 02-2293-9977

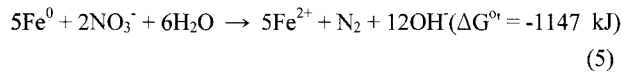
의 범위에서 자발적으로 이루어지며 질산염의 환원으로 발생한 아질산염은 반대로 철 표면의 부식을 방지하기도 한다.⁹⁾ ZVI에 의한 질산염의 환원반응은 다음과 같다.



즉 수중에서 발생하는 수소와 질산염이 전자를 교환하게 되며 이 반응을 정리하면 다음과 같다.



이 반응은 표준 상태에서 비교적 수월하며 hydrogenotrophic denitrification이 발생할 경우 열역학적으로 더욱 탈질이 용이해져 질산염저감의 효과가 커진다.



특히 질산염이 저농도일 경우 산화환원에 의한 질산염의 저감은 생물학적 탈질을 능가한다는 연구가 있으며⁶⁾ 이 때 공존하는 탈질미생물의 역할은 ZVI에서 질산염으로의 전자의 이동을 돕는 것으로서 질산염이 환원되고 아질산염의 농도가 증가하면 H₂의 발생을 억제하기도 한다.

질산염과 더불어 환원에 의하여 탈염소화 되는 대표적인 염소계 유기화합물인 perchloroethylene(PCE), trichloroethylene (TCE) 등도 철을 포함한 원소금속류의 산화환원에 의해 탈염소화가 가능함이 밝혀졌기 때문에 ZVI을 이용한 반응벽체 등에 대한 연구가 이루어졌다. 탈염소화의 기작은 수중에서 발생한 수소가 전자공여체로 작용하여 염소계 화학물질을 환원시키는 원리로서, 질산염의 경우와 유사하나 ZVI의 부식으로 발생한 수소가 TCE등과 화학적으로 직접반응하지 못하기 때문에 ZVI이 TCE를 직접 환원시킨다고 결론내려졌다.¹¹⁻¹³⁾ 그러나 철 반응층의 표면에 발생하는 철수산화물의 침전물 생성과 가스상으로 발생하는 수소가 반응층의 철 표면적을 감소시키는 등의 문제가 발견되기도 하였다.¹⁴⁾ 질산염 환원, 황산염 환원 그리고 메탄생성 미생물의 전자공여체로서 수소를 이용한 기존 연구 역시 확인할 수 있고^{15,16)} TCE의 탈염소화에 관하여 일반적으로 미생물의 작용이 없는 경우 탈염소화가 불완전하였으며 환경에서 다양한 복합미생물종의 작용이 있을 경우 이러한 염소계 유기화합물의 탈염소화가 완벽하게 이루어짐을 확인하여¹⁷⁾ 생물학적 작용이 수소의 이동을 용이하게 함을 알 수 있다. 이러한 염소계 유기화합물을 이용한 호흡을 통하여 미생물은 PCE의 경우 TCE와 *cis*-DCE(*cis*-dichloroethylene)를 거쳐 VC(vinyl chloride)와 ethene

혹은 ethane까지의 분해산물로서 수중의 농도가 감소하게 되며, 유기성분을 함유한 반응 매질로의 수확도 제거기작으로 볼 수 있으며 흡착된 화합물은 다시 화학적 탈염소화를 거치거나 미생물들의 공대사에 의해 분해된다.^{18,19)}

따라서 본 연구에서는 수중에 존재하고 이동성이 큰 질산염과 퇴적층 내 저장되지 않은 염소계 유기화합물로 오염된 수계 등의 환경에서 반응매질로서 ZVI을 사용하여 수중에서 ZVI로부터 발생하는 수소가 TCE의 탈염소화 및 질산염의 환원이 동시에 가능한지 살펴보았다. 이러한 환원반응에서 전자전달의 매개역할을 하거나 탈염소화 및 탈질을 담당하는 미생물의 공급자로서 피트(peat)를 선택하였다.²⁰⁾ 피트는 생성환경에 따라 다양한 화학적, 생물학적 특징을 갖는 퇴적토로서 기존에 오염물질로 오염되어있지 않은 것으로서 미생물의 TCE 분해활성을 미리 확인할 수 없었으나, 토양 유기물질이 풍부하여 증균속 및 유기 오염물질등의 흡착능력이 우수한 부식토²¹⁾이며 또한 미호기성 및 혐기적 환경에서 생성될 수 있는 자연매질이며 인근 환경의 특징을 대표하는 미생물 군집을 보유하게 된다. 본 실험에서는 피트의 탈질 및 탈염소화 반응성을 ZVI과 비교하였으며 피트에 생물학적 탈질 및 탈염소화의 반응을 가능케 하는 미생물 종이 존재하는지의 여부를 확인하는 실험을 수행하였다. 더불어 ZVI에 의하여 질산염이 환원되며 TCE가 탈염소화 될 때 두 물질이 공존할 경우 제거효율을 비교하고 반응에 나타나는 변화를 고찰하였다. 이로써 다양한 환경변화에 적용이 가능한 반응층으로서 피트의 효과 및 ZVI와의 결합가능성을 확인해보고 퇴적층 및 일반 토양환경에서 이를 적용하며, 이들이 생태계에 미치는 영향을 연구하는 데 기초연구가 될 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

ZVI은 40 mesh의 iron metal(40 mesh, Fisher Scientific)를 전처리 없이 사용하였다. 피트는 Mohican peat(Mohican Organic Products, OH, USA)를 사용하였으며 피트의 유기탄소 함량은 43.22 ± 5.47%(wt.%), 수분함량은 20.1 ± 0.17%이며 초기 pH는 5.8, Eh는 46.0 mV였다. 질산염은 용액으로서 주입되었는데 용액은 KNO₃을 NO₃⁻-N로서 20 mM, 전해질은 KCl을 10 mM, 미생물의 활성증가를 위하여 무기 탄소원으로 아세테이트를 KC₂H₃O₂로써 40 mM를 탈이온한 증류수에 용해하여 제조하였다. 질산염과 TCE가 공존시는 질산염 용액에 추가로 TCE: methanol을 1:1로 혼합한 stock을 용액내 초기 TCE의 농도가 1.4 mM이 되도록 제조하였다. 피트의 미생물 멸균처리는 포름알데히드를 총 슬러리의 부피의 1/30에 해당하는 4 mL을 주입하였다. 반응조는 140 mL glass serum bottle과 stopper를 이용하였다.

2.2. TCE와 질산염의 회분식 분해실험

TCE와 질산염의 저감을 위한 회분식 반응실험은 140 mL

반응조 내에서 120 mL의 슬러리 상태로 진행되었다. 반응 매질은 ZVI, 피트, 그리고 10 g의 ZVI 혼합물을 이용하였으며 피트의 경우 멸균처리한 경우를 동일한 방법으로 비교하는 실험을 수행하였다. 대조군인 매질로는 상압용 모래를 이용하였다. 반응 매질의 슬러리는 질산염 혹은 TCE 용액과 반응 매질을 무게비 1:1.5로 혼합하여 제조되며 140 mL 반응조에 120 mL을 주입한 후 headspace를 아르곤 가스를 충전 후 Wheaton stopper로 밀봉하였다. 혐기성상태의 유지를 직접 확인하기 위하여 resazurine 0.05%를 용액에 주입한 후 최대한 교란이 적은 자연 상태를 모사하기 위하여 일 일 회 반응조를 교반 후 암소에 거꾸로 방치한 후 분석하였다. 그리고 일정시간 간격으로 반응조에서 1.5 mL를 취한 후 질산염(NO_3^-)과 아질산염(NO_2^-)을 분석하여 탈질을 확인하였으며 TCE 및 반응산물의 농도를 통하여 탈염소화를 분석하였다.

2.3. 분석 방법 및 기기

질산염 및 아질산염 그리고 철이온(ferrous iron)의 농도는 gastight[®] syringe(Hamilton, USA)를 이용하여 액상시료를 채취하고 syringe용 필터로 고형물 제거 후 희석하여 ferrozine method(HACH DR2010 portable spectrophotometer, CO, USA)를 이용하여 분석하였다. TCE, DCE 그리고 VC의 농도는 역시 시료를 0.5 mL 채취 후 purge-trap이 장치된 GC/MS-ECD (HP5890 Series II, Hewlett-Packard, USA)를 이용하여 분석하였으며 ethylene(C_2H_4)과 그리고 메탄(CH_4)의 농도는 가스상 샘플링을 통하여 GC-FID(HP5890, USA)를 이용하여 분석하였다. 수소(H_2)의 농도 역시 가스상을 샘플링 후 cataly-

tical combustion converter(Trace Analytical, Menlo Park, CA)를 통하여 분석하였다. 수소의 농도는 Loeffler²²⁾를 참고하여 동일 조건에서의 액상 농도로 변환하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. ZVI와 피트에 의한 질산염의 환원 및 TCE 공존의 영향

질산염과 TCE 저감을 위한 반응 매질은 ZVI, 피트 그리고 ZVI와 피트의 혼합물을 비교하였다. Fig. 1에 의하면 초기 농도 20 mM의 질산염의 농도는 14일 후 새 매질에서 모두 80% 이상 감소하였으며, ZVI 보다 피트 혹은 ZVI+피트 혼합매질에서는 제거율이 85% 이상으로 효율이 더 높았으며 농도는 1.1 mM 이하까지 감소되었다. 아질산염의 농도의 증가는 7일 이후로 빠르게 증가하면서 22일까지 증가가 계속되었으며 이후 매질별로 증가한 농도를 유지하거나 감소되는 것을 확인하였다. 이는 질산염 환원 능력이 고갈되어 이미 발생한 아질산염이 축적되거나 계속 암모니아로 환원되는 현상에 기인하여 이동성이 큰 질산염은 흡착으로 쉽게 제거되지 않음을 감안할 때, 기존의 연구 결과와 마찬가지로 질산염은 반응매질로의 흡착이 아니라 ZVI에 의한 환원임을 알 수 있었다. 유기탄소와 식물뿌리 등을 일부 포함하고 있는 피트에서는 멸균처리한 대조군의 결과비교를 통하여 탈질이 탈질균의 작용임을 확인하였다. 14일 이후에도 질산염은 잔존하지만 ZVI+피트의 혼합매질에서 아질산염의 농도가 가장 높지 않았다는 점은 질산염 및 아질산염의 지속적인 환원을 의미할 수 있다(Fig. 1).

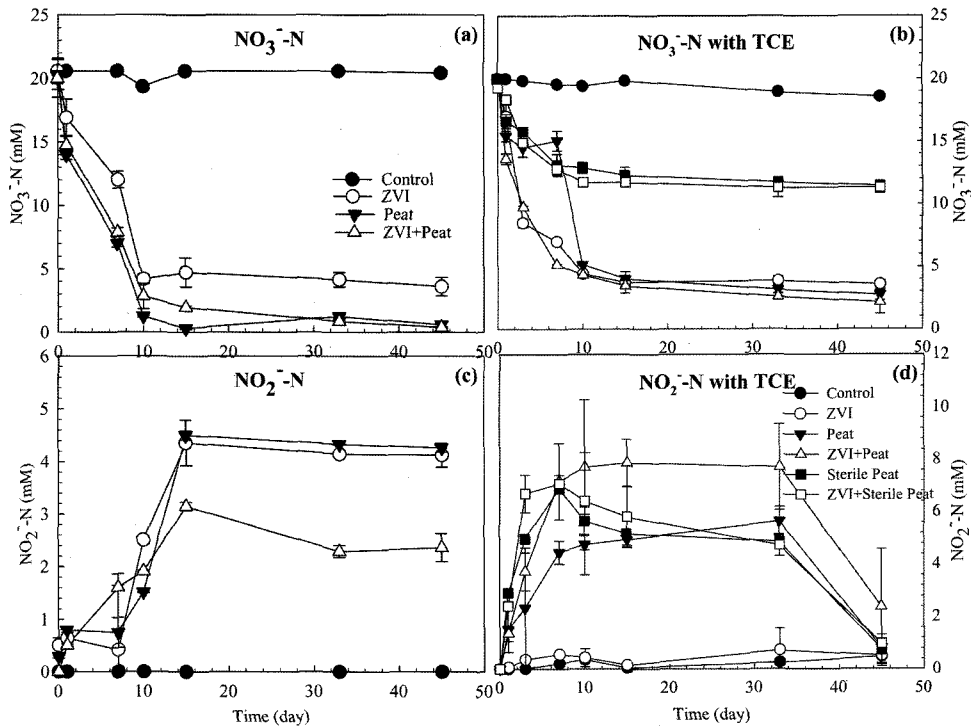
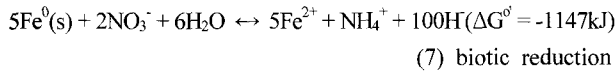
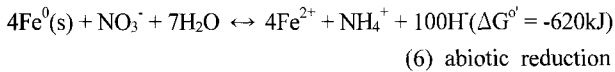


Fig. 1. Reduction of NO_3^- and evolution of NO_2^- (a) NO_3^- (b) NO_3^- with TCE (c) NO_2^- from NO_3^- (d) NO_2^- from NO_3^- with TCE.

질산염은 ZVI와 다음과 같이 반응하면서 철이온을 발생시킨다.



반응 (6)은 비생물학적 탈질과 철의 산화를 나타내며 표준 상태에서 자발적이며 이 때 자가 탈질균이 공존하게 되면 반응이 더욱 증진되는 결과를 가져온다. 그러나 반응 (7)은 생물학적이며 특히 수소이용 박테리아가 존재할 때 열역학적으로 더욱 우세하다. 실험조건에서 질산염이 저농도일 경우 생물학적 탈질의 효과가 특히 크지만 본 실험과 같이 비교적 고농도의 질소조건에서는 생물학적 및 비생물학적 질소저감의 효과를 뚜렷하게 비교하기 힘들었다.

Fig. 2의 경우 반응 (7)의 기작에서 확인했듯 미생물의 영향을 고려할 때 ZVI+피트 매질에서 ZVI매질보다 Fe(II)의 농도가 높은 것은 탈질 미생물이 존재가 ZVI를 부식한 증거가 되며⁸⁾ Fe(II)가 관찰된 기간과 탈질 및 탈염소화가 발생하는 기간이 일치하였다.

질산염 및 TCE의 환원반응을 1차 반응으로 고려하여 반응의 k_{obs} 를 식 (8)으로 나타낼 수 있고, 질산염 및 TCE간의 경쟁 혹은 방해가 발생되면 식 (9)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{obs} \cdot C \quad (8)$$

$$\frac{dC_{NO_3}}{dt} = -k \cdot C_{NO_3} \cdot \frac{K_I}{K_I + C_{TCE}} \quad (9)$$

본 실험에서 TCE에 의한 질산염 환원의 저해가 보였으나 식 (9)를 이용하여 그 관계를 뚜렷이 밝혀내기 힘들기 때문에 식 (8)로서 간단히 정량화하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

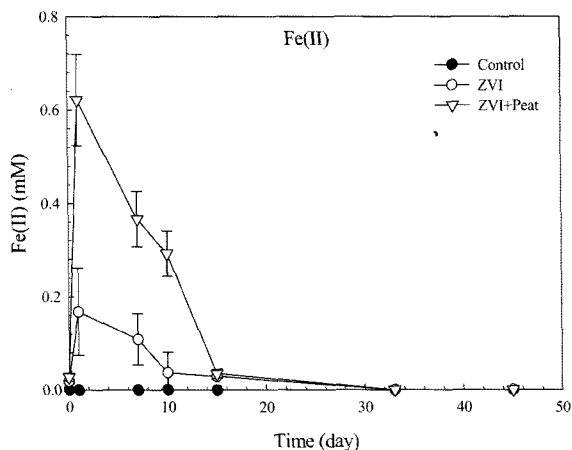


Fig. 2. Fe(II) production profile during the NO₃⁻ reduction.

Table 1. Summary of k_{obs} and Removal Efficiency of TCE and Nitrate after 45 days

Treatment	$k_{obs}(\text{day}^{-1}) (r^2)$		Removal Efficiency(%)	
	TCE	NO ₃ ⁻	TCE	NO ₃ ⁻
	TCE with NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ with TCE	TCE with NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ with TCE
ZVI	0.113(0.862)	0.108(0.846)	100.0	83.5
	0.113(0.862)	0.119(0.896)	92.4	81.0
Peat	0.024(0.885)	0.279(0.945)	70.7	92.0
	0.024(0.886)	0.044(0.769)	69.3	88.2
ZVI + Peat	0.154(0.954)	0.084(0.913)	100.0	98.3
	0.154(0.954)	0.026(0.916)	97.5	89.5
Sterile Peat	0.047(0.809)	-	74.1	68.2
	0.047(0.809)	0.076(0.904)	66.5	57.0
ZVI +	0.101(0.964)	-	100.0	83.0
Sterile Peat	0.082(0.867)	0.035(0.838)	97.6	50.0

3.2 ZVI와 피트에 의한 TCE의 환원 및 질산염 공존의 영향

Fig. 3에 의하면 TCE의 농도저감은 모든 종류의 매질에서 비슷한 추세를 보였다. 그러나 ZVI에 의한 것은 TCE의 수확제거가 아닌 ZVI에 의한 탈염소화로 볼 수 있고 유기물함량이 큰 피트의 결과는 TCE의 생분해가 수확제거가 포함되었다고 해석할 수 있다. 피트의 경우 TCE에 대한 흡착실험 결과로부터 수확이 발생할 수 있는 조건이지만(Fig 4), 전체적으로 ZVI와 ZVI 및 피트의 혼합매질에서 가장 제거효율이 뛰어났다. 이는 피트에 의한 수확과 미생물에 의한 생분해가 상대적으로 작다는 것을 의미한다. 하지만 ZVI+피트 혼

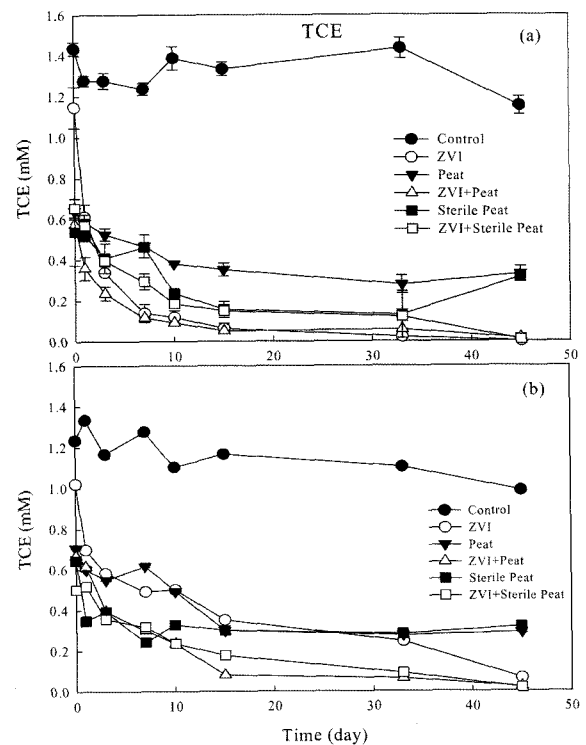


Fig. 3. Aqueous TCE concentration in treatments (a) TCE (b) TCE with NO₃⁻ (●: Control ○: ZVI ▼: Peat △: ZVI+Peat ■: Sterile Peat □: ZVI+Sterile Peat).

합매질의 경우는 각 매질의 특성이 모두 반영되어 혼합매질에서는 TCE의 저감이 증대된 것을 알 수 있었다. TCE반으로 실험한 Fig. 3(a)와 TCE 및 질산염이 공존하는 Fig. 3(b)의 결과 중 ZVI 매질을 사용한 경우 TCE와 질산염이 공존할 때에는 TCE의 제거효율이 약간 저하되는 것을 확인하였는데 이는 ZVI에서 발생한 수소가 TCE 및 질산염의 환원에 모두 사용되기 때문이다.

Fig. 5(a)의 멸균한 피트를 사용한 실험에서 검출된 *cis*-12DCE의 농도로 보아 formaldehyde에 의해서는 특히 모든 탈염소화미생물에 대한 완전한 멸균이 이루어지지 않았다고 사료된다. 그리고 반응 시작과 동시에 ethylene이 검출되었으

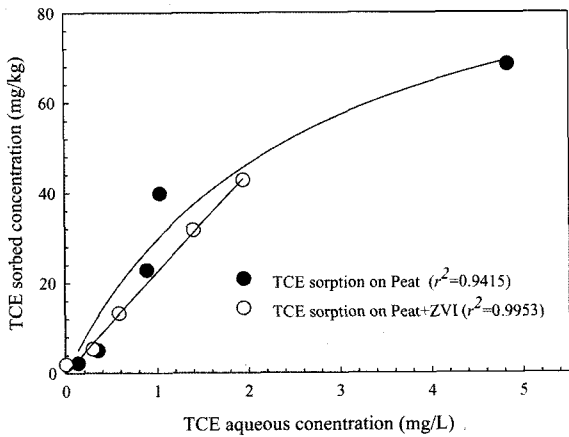


Fig. 4. TCE sorption isotherm on peat(●) and ZVI+peat(○).

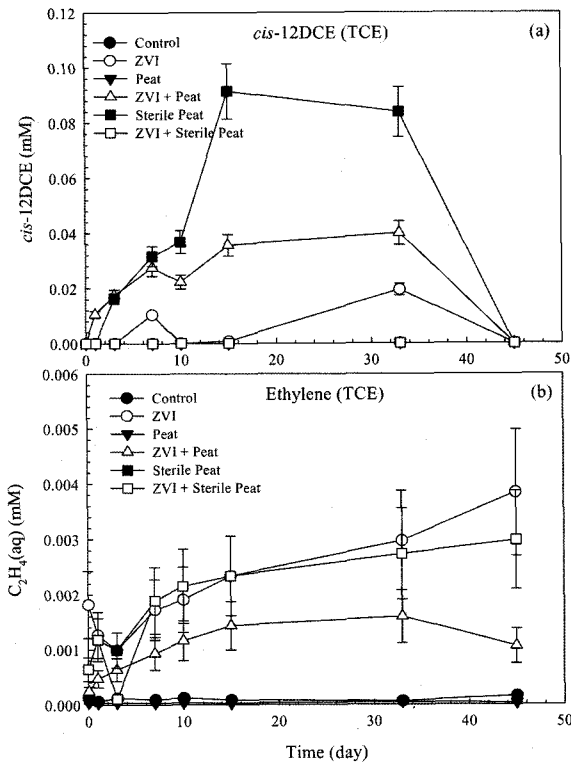


Fig. 5. Aqueous concentration of (a) *cis*-1,2DCE (b) ethylene during reduction of TCE.

며 탈염소화의 전 과정에서 VC는 검출되지 않았고 ethylene의 농도가 축적되는 경향을 보였다(Fig. 5(b)). 매질별로 발생한 TCE 탈염소화의 최종산물인 ethylene의 발생 농도로 보아 TCE의 탈염소화는 피트보다 ZVI에 좌우되었다. 또한 VC 및 *trans*-1,2DCE는 본 실험조건에서 농도가 검출되지 않아 일반적으로 TCE가 hydrogenolysis되면 일반적으로 일차 분해산물의 *cis*-1,2DCE의 농도가 *trans*-1,2DCE의 농도보다 크다는 연구결과와 유사함을 확인하였다.²²⁾

3.3. TCE 및 질산염의 상호공존시 반응효율의 관계

질산염의 감소는 반응시작 후 10일 정도까지 ZVI에서의 탈질이 빠르게 이루어지나 그 이후에는 농도의 변화가 거의 없어 철의 표면반응에 의한 한계에 이르렀고 따라서 탈질이 정지했다고 볼 수 있다. 반면 ZVI+피트의 혼합물은 반응 완료 시기까지 계속적으로 질산염의 농도가 감소하여 혐기성 질산화균의 작용이 있고 이는 오히려 질산염과 TCE가 공존시에 큰 차이를 보여주었다(Fig. 1). 하지만 TCE가 공존할 경우에도 ZVI에 의한 질산염의 환원은 저해되지 않았으며 전체 기간 동안 피트와 ZVI, 피트의 혼합물에서 탈질이 저조한 것은 피트와 TCE의 수착등에 의한 영향으로 볼 수 있다.

TCE의 탈염소화는 Fig. 3에서 볼 때 질산염의 공존으로 인한 제거효율의 변화가 거의 없었으며 다만 ZVI에 의한 초기 TCE의 탈염소화 속도가 전자에 대한 경쟁으로 인하여 반응 초기에 약간 저하된다는 것을 알 수 있었다(Table 1). 일반적으로 혐기성 조건에서 미생물에 의한 TCE의 환원성 탈염소화는 방해물질로 작용할 수 있는 질산염의 농도가 1.0 mg/L 이하로 감소 후 발생하게 된다고 하나 본 실험의 결과에서는 반응초기부터 질산염 및 TCE의 농도가 감소하며 *cis*-12DCE 및 ethylene이 생성된 점으로 미루어 보아 공히 비생물적, 생물적인 탈염소화가 동시에 작용했다고 볼 수 있다. 제거되는 속도는 TCE가 소수성 유기물질로서 수착과 생물학적 탈염소화를 모두 기대할 수 있는 피트가 포함 되었을 때 가장 빠른 것을 확인하였다.

각 반응매질 별 질산염 및 TCE의 제거율 및 두 물질이 공존하는 경우 제거율의 변화를 Table 1에 나타냈다. 질산염의 경우 피트를 사용하였을 때, 특히 멸균하지 않은 경우 제거효율이 높았으며 TCE는 ZVI가 매질로 이용될 경우 제거효율이 우수하였다. TCE를 탈염소화 할 수 있는 미생물의 존재여부는 반응과정 중 수소농도의 분포를 바탕으로 확인하였다.

3.4. TCE 및 질산염 환원과정중 발생하는 수소 및 메탄의 농도

반응조의 기체상 수소를 분석 후 Henry 상수를 이용해 액상의 농도 환산한 결과는 Fig. 6과 같다. 매질 중 ZVI가 포함되어 있는 처리군에서 수소가 발생한 것으로 보아(Fig. 6(a)) TCE의 탈염소화는 ZVI가 함유된 매질의 경우 수소 발생에 의존한다고 볼 수 있다. 그 중 검출된 수소의 농도

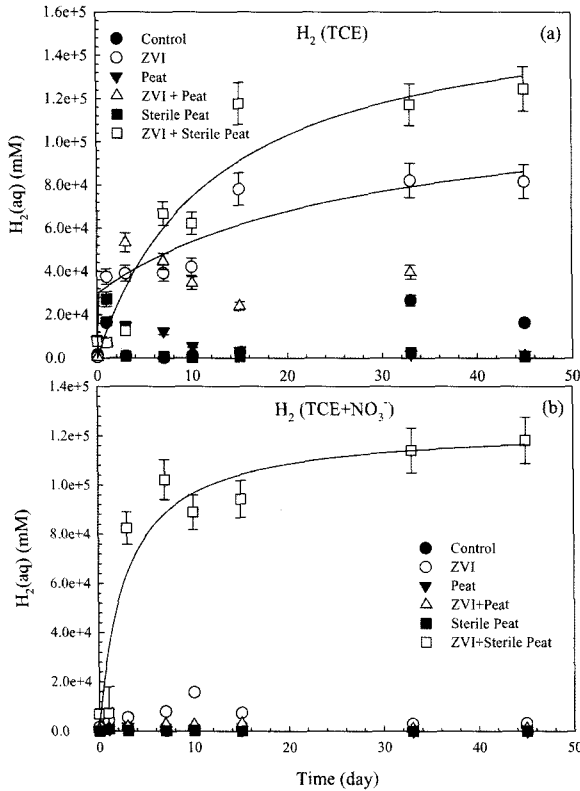


Fig. 6. Aqueous hydrogen concentration during the reduction of TCE (a) TCE (b) TCE with NO_3^- .

는 미생물에 의한 전자 전달이 매개되지 않은 ZVI+멸균한 피트의 경우 가장 고농도로 존재하였으며 ZVI+피트에서 저농도로 검출된 점은 수소와 TCE간의 전자이동을 매개할 수 있는 미생물이 피트에 존재한다는 증거로 볼 수 있다. 본 실험에서 초기농도 및 제거율로 판단할 때 ZVI가 충분히 사용되었으므로, Fig. 6(b)에서 ZVI+멸균한 피트 실험군의 수소농도가 높다는 점은 ZVI에서 발생한 수소는 TCE와 질산염의 환원에 모두 사용되었다고 볼 수 있다. 단 ZVI+멸균한 피트의 수소만 TCE 및 질산염에 적게 이용된 점은 ZVI의 결과와 비교해 보았을 때 매질의 혼합 및 반응조를 정처해둠으로써 발생한 수소의 물질전달이 변화하는지 그렇지 않은 경우와 비교할 필요가 있다. 특히 메탄생성균, 탈질균, 탈염소화균 뿐 아니라 철환원균, 황황원균 모두 무산소 환경에서 수소에 대하여 경쟁관계가 있으므로²⁴⁾ 추후 이들의 분포가능성에 대하여 연구가 필요하다.

Fig. 7을 통하여 피트가 포함된 실험군에서 발생하는 메탄은 혐기성에서 탄소원의 분해와 호흡 혹은 수소로부터 발생가능하다. 메탄의 농도가 피트에서 월등히 많이 발생하였고 특히 반응물질의 여부와 관계없이 유사한 것(Fig. 7(b))은 메탄을 발생시키는 피트의 미생물들이 탈질 및 탈염소화 이외의 혐기성 혼합균들이 작용했기 때문으로 사료된다. 그리고 무산소 환경에서 철을 포함한 기타 금속의 부식현상은 일반적인 황환원균이나 메탄생성균의 효소반응을 촉진함이 밝혀졌다.

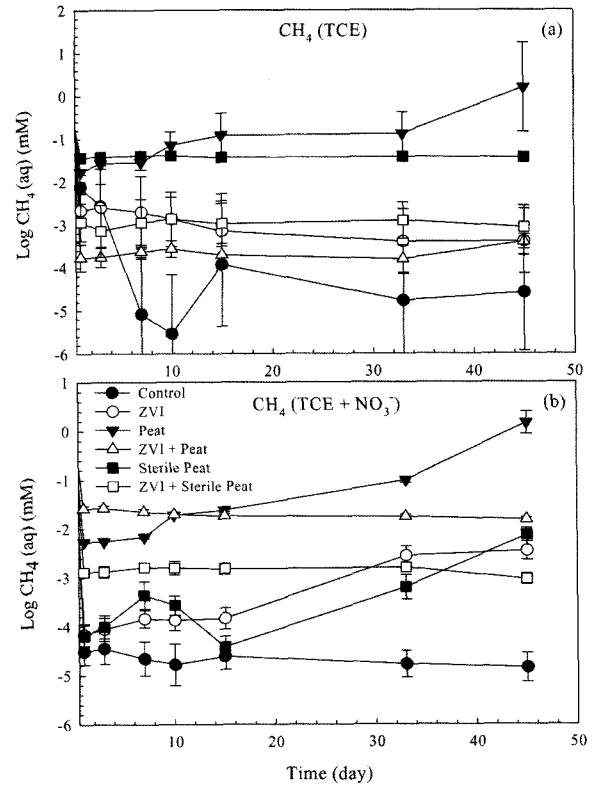


Fig. 7. Aqueous methane concentration during the reduction of TCE (a) TCE (b) TCE with NO_3^- .

4. 결론

본 연구에서는 혐기성 환경에서 수중에 존재하는 대표적인 염소계 유기화합물인 TCE와 질산염을 ZVI와 피트를 이용하여 동시에 제거하는 실험을 수행하였다. 두 물질은 ZVI의 전자제공으로 인해 환원되며 ZVI이외에 탈염소화 및 탈질 미생물을 포함하고 있는 유기질의 토양인 피트를 혼합하여 TCE 및 질산염의 제거효율을 관찰하였으며 부산물의 농도변화와 발생가스의 농도 분석으로 다음과 같은 결과를 확인하였다.

TCE는 반응매질이 ZVI의 경우에 큰 제거효율을 보여주었고, 질산염의 탈질은 ZVI와 피트에 의해 모두 가능하나 살균하지 않은 피트에서 제거효율이 높아서 생물학적 탈질의 가능성을 의미했다. 탈질 반응속도는 ZVI의 경우 반응초기에 가장 컸으며 TCE가 공존할 경우 제거효율이 감소하였다. 이는 ZVI의 수중 부식에 의하여 발생하는 수소에 질산염 및 TCE의 탈염소화가 의존적임을 의미한다. 반면 TCE는 ZVI에 의하여 탈염소화 되고 유기물질을 함유하는 자연 흡착매질인 피트에 의해 수작으로 제거됨과 동시에 및 미생물에 의한 탈염소화가 발생하며 이 두 가지 매질이 혼합되었을 경우에도 TCE의 제거는 질산염공존의 영향을 받지 않았다. 매질별로 볼 때 피트와 ZVI가 혼합된 시스템의 경우 TCE와 질산염의 제거효율은 최소 88%로서 피트, 영가철을 단독으로 사용한 경우보다 최저 제거효율이 우수하였다.

ZVI의 부식으로 발생하는 수소의 농도분포를 바탕으로 피트는 TCE를 수직으로 제거함과 동시에 탈염소화와 탈질을 담당하는 미생물을 모두 보유하고 있다는 것을 확인하였으며 메탄의 존재는 기타 혼합의 혐기성 미생물군이 피트에 존재한다는 것을 의미하였다. 이러한 미생물 군이 어떠한 관계를 맺으며 분포하는지 그리고 또 다른 특성의 오염물질을 제거 가능성의 여부는 생태학적 분포 및 활성에 대한 연구로서 추후 진행될 예정이다.

참고문헌

- Montemurro, F., Maiorana, M., Ferrali, D., and Convertini, G., "Nitrogen indicators, uptake and utilization efficiency in a maize and barley rotation cropped at different levels and sources of N fertilization," *Field Crops Research*, **99**(2-3), 114~124(2006).
- Bruce, O. M. and Edward, D. S., "Hydrogenotrophic denitrification in a microporous membrane bioreactor," *Water Res.*, **36**(19), 4683~4690(2002).
- Chang, C. C., Tseng, S. K., and Huang, H. K., "Hydrogenotrophic denitrification with immobilized *Alcaligenes eutrophus* for drinking water treatment," *Bioresource Technol.*, **69**, 53~58(1999).
- Kurt, M., Dunn, I. J., and Bourne, J. R., "Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized-bed reactor," *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 493~501(1987).
- Dries, D., Liessens, J., Verstraete, W., Stevens, P., de Vos, P., and de Ley, J., "Nitrate removal from drinking water by means of hydrogenotrophic denitrifiers in a polyurethane carrier reactor," *Water Supply*, **6**, 181~192(1987).
- Cooper, D. C., Picardal, F. W., Schmenmann, A., and Coby, A. J., "Chemical and biological interactions during nitrate and goethite reduction by *Shewanella putrefaciens* 200," *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**(6), 3517~3525(2003).
- Maia, S., Fleming, S., and Alexander, J. H., "Enhanced nitrate removal efficiency in wetland microcosms using an episediment layer for denitrification," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(6), 1231~1237(2002).
- Kesseru, P., Kiss, I., Bihari, Z., and Polyak, B., "Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized *Pseudomonas butanovora* cells," *Bioresource Technol.*, **87**(1), 75~80(2003).
- Kielemoes, J., De Boever, P., and Verstraete, W., "Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(4), 663~671(2000).
- Alowitz, M. J. and Schere, M. M., "Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(3), 299~306(2000).
- 민지은, 박재우, "영가철과 피트(peat)를 이용한 질산성 질소와 TCE의 제거," 대한토목학회 정기 학술 대회, 대한토목학회, 제주, pp. 280(2005).
- Lee, H.-J., Chun, B.-S., Kim, W.-C., Chung, M., and Park, J.-W., "Zero valent iron and clay mixtures for removal of trichloroethylene, Cr(VI), and nitrate," *Environ. Technol.*, **27**(2), 299~306(2006).
- Arnolds, W. A. and Roberts, A. L., "Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe^0 particles," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(9), 1794~1805(2000).
- Roh, Y., Lee, S., and Elless, M., "Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers," *Environ. Geol.*, **40**(1-2), 184~194(2000).
- Cord-Ruwisch, R. and Widdel, F., "Corroding iron as a hydrogen source for sulphate reduction in growing cultures of sulphate-reducing bacteria," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **25**(2), 169~174(1986).
- Lorowitz, W. H., Nagle, D. N., and Tanner, R. S., "Anaerobic oxidation of elemental metals coupled to methanogenesis by *Methanobacterium thermoautotrophicum*," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(8), 1606~1610(1992).
- Rosenthal, H., Adrian, L., and Steiof, M., "Dechlorination of PCE in the presence of Fe^0 enhanced by a mixed culture containing two *Dehalococcoides* strains," *Chemosphere*, **55**(5), 661~669(2004).
- Yang, Y., Pesaro, M., Sigler, W., and Zeyer, J., "Identification of microorganisms involved in reductive dehalogenation of chlorinate ethenes in an anaerobic microbial community," *Water Res.*, **39**(16), 3954~3960(2005).
- Kim, H.-J., Goltz, M. N., Cho, K.-S., Khim, J.-H., Kim, J.-Y., and Park, J.-W., "Sorption and biodegradation of vapor phase organic compounds with wastewater sludge and food waste compost," *J. Air. Waste. Manag. Assoc.*, **51**(8), 174~185(2001).
- Kao, C. M. and Lei, S. E., "Using a peat biobarrier to remediate PCE/TCE contaminated aquifers," *Water Res.*, **34**(3), 835~845(2000).
- Deitsch, J. J., Smith, J. A., Arnold, M. B., and Bolus, J., "Sorption and desorption rates of carbon tetrachloride and 1,2-Dichlorobenzene to three organobentonites and a natural peat soil," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(20), 3196~3177(1998).
- Loeffler, F. E., Tiedje, J. M., and Sanford, R. A., "Fraction of electrons consumed in electron acceptor reduction and hydrogen thresholds as indicators of halorespiratory

- physiology," *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(9), 4049~4056(1999).
23. Lorah, M. M. and Olsen, L. D., "Degradation of 1,1,2,2-tetrachloroethane in a freshwater tidal wetland: field and laboratory evidence," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(2), 227~234(1999).
24. Kassenga, G., Pardue, J. H., Moe, W. M., and Bowman, K. S., "Hydrogen thresholds as indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(4), 1024~1030(2006).
25. Daniels, L., Belay N., Rajagopal, B. S., and Weimer, P. J., "Bacterial methanogenesis and growth from CO₂ with elemental iron as the sole source of electrons," *Science*, **31**(237), 509~511(1987).