

반연속 흐름 2단 토양 컬럼에서의 사염화 에틸렌(PCE)의 혐기성 환원탈염소화

안영호^{1*} · 최정동¹ · 김 영² · 권수열³ · 박후원⁴

¹건설환경공학부, 영남대학교, ²환경시스템공학과, 고려대학교

³환경보건학과, 한국방송통신대학교, ⁴(주)그린텍 환경컨설팅

Anaerobic Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene (PCE) in Two-in-series Semi-continuous Soil Columns

Young-Ho Ahn^{1*} · Jeong-Dong Choi¹ · Young Kim² · Soo-Youl Kwon³ · Hoowon Park⁴

¹School of Civil and Environmental Engineering, Yeungnam University

²Dept. of Environmental Engineering, Korea University

³Dept. of Environmental Health, Korea National Open University

⁴GreenTech Environmental Consulting Co. Ltd.

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. Dechlorination rate of PCE to *cis*-DCE was 0.62~1.94 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ and 2.76 $\mu\text{mol cis-DCE/L pore volume/d}$ for that for *cis*-DCE to ethylene, resulting that net dechlorination rate in the system was 1.43 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$. During the degradation of *cis*-DCE to ethylene, the concentration of hydrogen in column groundwater was 22~29 mM and 10~64 mM for the degradation of PCE to *cis*-DCE. These positive results indicate that the TCE-contaminated groundwater investigated in this study could be remediated through *in-situ* biological anaerobic reductive dechlorination processes.

Key words : Anaerobic reductive dechlorination, Biotransformation, Soil column reactor, Tetrachloroethylene

요 약 문

실험실 규모의 반연속 흐름 2단 토양컬럼을 이용하여 사염화에틸렌(PCE)에서 에틸렌으로의 혐기성 환원 탈염소화 반응특성을 조사하였다. 국내의 TCE로 오염된 현장에서 토양을 채취하여 컬럼 반응조에 충전하고, lactate(전자공여체 그리고/혹은 탄소원으로서)와 PCE를 함유한 현장 지하수를 컬럼 반응조로 주입하였다. 운전초기 약 50일 경과기간 동안 유입 lactate와 PCE의 질량비는 620:1이었는데, 이때 PCE에서 *cis*-DCE로의 불완전한 환원성 탈염소화가 관찰되었다. 그러나 유입 lactate와 PCE의 질량비를 5,050:1로 증가시킨 두번째 운전기간동안 PCE에서 ethylene로의 완벽한 탈염소화를 관찰할 수 있었는데, 이는 초기 운전기간 동안의 적절한 전자공여체의 공급의 중요성을 보여 주었다. PCE에서 *cis*-DCE로의 탈염소화율은 0.62~1.94 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ 이었고, *cis*-DCE에서 ethylene으로

*Corresponding author : yhahn@yu.ac.kr

원고접수일 : 2005. 11. 16 게재승인일 : 2006. 2. 27

질의 및 토의 : 2006. 6. 30 까지

의 탈염소화율은 2.76 $\mu\text{mol cis-DCE/L pore volume/d}$ 로 나타났다. 전체 시스템에서의 PCE에서 ethylene으로의 전환율은 1.43 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ 이었다. 본 실험에서 PCE에서 cis-DCE로의 분해단계에서 수소의 농도는 10~64 mM, 그리고 cis-DCE에서 에틸렌으로의 분해단계에서 수소의 농도는 22~29 mM이었다. 본 연구에서의 이러한 긍정적인 실험 결과는 본 연구에서 조사된 TCE로 오염된 지하수의 현장 생물학적 복원을 위해 혐기성 환원 탈염소화 공정의 적용 가능성을 보여준다.

주제어 : 혐기성 환원 탈염소화, 생물전환, 토양컬럼 반응조, 사염화에틸렌

1. 서 론

사염화에틸렌(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, 금속 표면 마무리, 반도체 등의 전자부품 세척용, 드라이 클리닝 등에 사용되는 유기용제로 여러 산업분야에 광범위하게 사용되는 물질이나 관리의 소홀, 보관시설로부터의 누출 및 처리상의 어려움 등에 따라 빈번히 환경오염문제를 유발하고 있다. 용해도가 낮은 휘발성 유기화합물이 이 물질들은 미생물에 의해 분해가 어려운 난분해성 물질로 자연계에 유출되었을 경우 지표 및 지하의 수자원 이동경로에 따라 이동·확산하는 특성이 있으며, 뿐만 아니라 잠재적인 발암성 물질로 인식되고 있다(Capelle, 2001).

현재 전세계적으로 약 1,500 종이상 다양한 CAHs가 연간 백만톤이상 생산되고 있고, 관련 산업의 발전에 따라 점차 그 사용량도 증가 추세에 있는 실정이며, 이 결과 다양한 측면에서의 토양 및 지하수 오염에 대한 악영향들이 보고되고 있다(US EPA, 1990). 우리나라에서는 1993년 이후에 들어서야 PCE, TCE 등 일부 종류의 CAHs가 공장폐수 배출허용기준 및 음용수 기준에 포함되었으며, 최근에는 지하수와 토양오염기준에도 포함시켜 관리하기 시작했다. 환경부의 지하수 수질 측정망 자료에 의하면 TCE를 기준으로 할 때 전체 조사대상수의 1.7~3.2% 정도가 먹는물 기준치를 초과하는 것으로 보고되고 있다(환경부, 1995).

CAHs의 생분해에 있어서는 일반적으로 염소의 함량이 높은 물질일수록 호기성 조건에 비해 혐기성 조건하에서 분해가능성이 높게 나타나는데(Vogel and McCarty, 1985), 이러한 반응을 혐기성 환원 탈염소화 반응(anaerobic reductive dechlorination, ARD)으로 정의한다. 즉, 탄소원이 충분한 혐기성 조건하에서 지하수내 포함된 PCE와 TCE는 순차적으로 cis-dichloroethylene(cis-DCE), vinyl chloride(VC)를 거쳐 에틸렌(ethylene)으로 탈염소화 된다

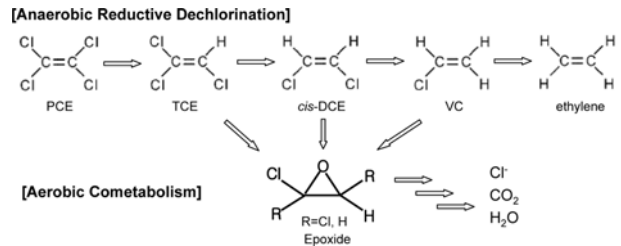


Fig. 1. Two possible approaches for biotransformation of PCE. (a) anaerobic reductive dechlorination to ethylene and (b) anaerobic dechlorination to less-chlorinated ethylene, follow by aerobic cometabolic oxidation to harmless products.

(Maymó-Gatell et al., 1997). 그러나 일반적으로 cis-DCE나 VC와 같이 염소함량이 낮은 중간산물은 현장조건에 따라 분해가 용이하지 않아 축적되거나 혹은 호기성 공동대사(co-metabolism)라는 독특한 조건하에서 생분해 가능한 것으로 알려지고 있다(Fig. 1). 최근에는 경제성과 효율적인 측면을 고려하여, 미생물을 이용한 생물학적인 복원 기술이 주목받고 있다(Alexander, 1994). 기존의 문헌자료에는 단지 몇 종류의 미생물만이 PCE의 탈염소화 과정에 기여하는 것으로 보고되어 있다(Capelle, 2001). 특히 환원성 탈염소화 반응을 유도하는 혐기성 미생물로는 유일하게 *Dehalococcoides ethenogenes* 195가 PCE에서 에틸렌으로 완전히 탈염소화 시키는 독특한 분해특성을 가지고 있는 것으로 알려지고 있다. 현재까지 국내에서는 완전 혐기성 탈염소화 반응에 대해 보고된 바는 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 개발 가능성을 한층 더 높여주고 있다.

본 연구에서는 혐기성 탈염소화 환원 반응을 이용한 PCE의 생분해 가능성에 대한 기초적인 모형 실험 연구를 수행하였다. 이를 위해 실제 TCE로 오염된 현장토양을 충진한 실험실 규모의 2단 토양 컬럼 반응조를 운전하였으며, PCE와 그 분해산물 그리고 전자공여체의 거동 등을 평가하였다.

Table 1. Pure bacteria cultures being capable of reductive dechlorination of PCE

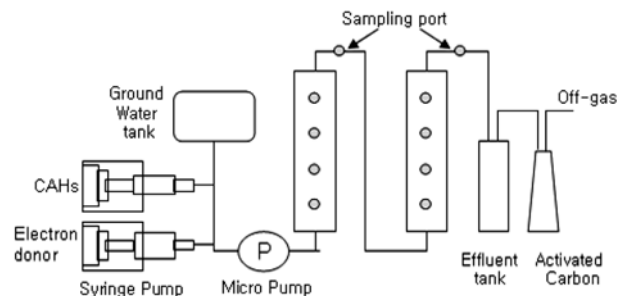
Bacteria	Dechlorination end-product	Electron donors	Reference
<i>Desulfitobacterium</i> sp. strain PCE1	TCE	H ₂	Gerritse <i>et al.</i> (1996)
<i>Desulfitobacterium</i> sp. strain PCE-S	<i>cis</i> -DCE	H ₂	Unpublished
<i>Desulfitobacterium</i> sp. strain Viet1	TCE	H ₂	Löffler <i>et al.</i> (1997)
<i>Desulfitobacterium frappieri</i> strain TCE1	<i>cis</i> -DCE	H ₂	Gerritse <i>et al.</i> (1999)
<i>Dehalobacter restrictus</i> strain PER-K23	<i>cis</i> -DCE	H ₂	Holliger <i>et al.</i> (1998)
<i>Dehalobacter restrictus</i> strain TEA	<i>cis</i> -DCE	H ₂	Wild <i>et al.</i> (1996)
<i>Clostridium bifermentans</i> strain DPH-1	<i>cis</i> -DCE	H ₂	Chang <i>et al.</i> (2000)
<i>Desulfuromonas chloroethenica</i> strain TT4B	<i>cis</i> -DCE	acetate	Krumholz <i>et al.</i> (1996)
<i>Desulfuromonas michiganensis</i> strain BB1	<i>cis</i> -DCE	acetate	Sung <i>et al.</i> (2003)
<i>Desulfuromonas michiganensis</i> strain BRS1	<i>cis</i> -DCE	acetate	Sung <i>et al.</i> (2003)
<i>Dehalospillum multivorans</i>	<i>cis</i> -DCE	H ₂	Neumann <i>et al.</i> (1996)
<i>Dehalococcoides ethenogenes</i> 195	Ethylene	H ₂	Maymo-Gatell <i>et al.</i> (1997)
<i>Dehalococcoides</i> sp. strain FL2	Ethylene	H ₂	Löffler <i>et al.</i> (2000)
Uncultured bacterium DCE17	Ethylene	H ₂	Gu <i>et al.</i> (2004)
Uncultured bacterium TCE16	Ethylene	H ₂	Gu <i>et al.</i> (2004)
Uncultured bacterium clone DCE5	Ethylene	H ₂	Gu <i>et al.</i> (2004)
Uncultured bacterium clone DCE47	Ethylene	H ₂	Gu <i>et al.</i> (2004)

2. 실험재료 및 방법

2.1. 2단 토양 컬럼 반응조 시스템

PCE의 혐기성 환원 탈염소화 반응특성을 연구하기 위해 Fig. 2와 같은 실험설규모 2단 상향류 컬럼 반응조(L 50 cm×D 5.4 cm, 용적 1.14 L)를 제작하였다. PCE와 같은 염소계 유기용매는 높은 휘발성과 반응성 등의 독특한 고유특성을 가지고 있기 때문에 반응조의 모든 부분은 스테인레스 재질로 제작하였다. 컬럼의 상단과 하단에는 100 mesh 스크린을 넣어 토양 입자의 유출을 방지하였고, 테플론 링(O-ring)을 사용하여 견고하게 고정시켰다. 반응조내에는 국내 실제 TCE로 오염된 지역에서 채취된 토양을 혐기성 공간(anaerobic chamber)에서 혐기성 조건을 유지하며 충전하였다. 브로마이드를 이용한 추적자 실험 결과 공극율은 첫 번째 컬럼과 두 번째 컬럼에서 각각 0.23 및 0.24이었다.

컬럼 반응조의 운전을 위해서 사용된 지하수는 실제 TCE로 오염된 지역에서 채취되었는데, 지하수 내에는 0.1~0.28 mg/L 정도의 TCE가 포함되어 있는 것으로 분석되었으며, VC 역시 직산분석계에서 아주 미량의 피크가 검출되었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 채취된 지하수와 PCE 및 전자공여체로써 sodium lactate가 함유된 별도의 저장(stock) 용액을 준비하고 미소유량 시린지 펌프를 이용

**Fig. 2.** Column supply system.

하여 반응조로 주입하였다. 채취된 지하수는 4°C에서 냉장 보관되었으며, 사용전에 혐기성 상태를 유지하기 위해서 진공으로 용존가스를 흡입배출한 후 질소가스로 충전시켰으며, 사용중 발생하는 부압을 방지하기 위해 질소가스가 충전된 가스백을 연결하였다. PCE와 lactate 용액은 주기적으로 교체하고, 유입 및 유출수의 유량 및 농도를 측정하였으며, 배출된 폐가스는 활성탄이 충전된 유리용기(0.5 L)를 통과하여 대기로 배출하였다. 일반적으로 PCE의 ARD반응을 위한 전자공여체로는 H₂, methanol, ethanol, lactate, butyrate 및 propionate 등을 활용할 수 있으나 (Fennell *et al.*, 1997), 본 연구에서는 충분히 수소분압을 유지해 줄 수 있도록 lactate를 전자공여체로 선정하였다.

Table 2. Operating conditions of column reactor

Phase	Days	Flowrate (mL/day)	PCE		Lactate		Lactate/PCE (mg/mg)
			(mg/L)	($\mu\text{mol/L}$)	(mg/L)	(mg COD/L)	
I	1~50	166 ± 21	0.71 ± 0.15	4.28 ± 0.90	443 ± 63	708 ± 100	620/1
II	50~90	265 ± 21	0.71 ± 0.15	4.28 ± 0.90	3,585 ± 536	5,736 ± 857	5,050/1

Table 2에 보는 바와 같이 본 실험은 크게 두 가지 운전조건으로 수행하였다. 즉, 운전기간동안 유입 지하수내 PCE의 농도는 실제 현장에서 관측된 TCE 농도수준으로 설정하고 Phase I과 phase II의 각 단계에서 lactate와 PCE의 주입 질량비를 각각 620:1 및 5,050:1으로 구별하였으며, 운전유량 역시 각 단계별로 차이를 두고 운전하였다. 여기서 주입되는 lactate의 함량을 높게 유지한 것은 환원 탈염소화 반응과정에서 발생할 수 있는 수소의 생산과 이용 즉, 전자공여체의 분해와 메탄형성반응 그리고 탈염소화 반응의 경쟁관계 하에서도 충분히 수소를 활용할 수 있도록 하기 위함이었다.

2.2. 분석방법

컬럼 반응조의 운전특성을 검토하기 위해 유출수 시료채취구를 통해서 약 2~3일 간격으로 약 5 mL의 시료가 채취되었다. 정확한 정성정량분석을 위해서 채취된 시료를 분석용기에 담기 전에 분석용기는 헬륨가스로 충전하였다. PCE와 반응산물(즉, TCE, cis-DCE, VC, ethylene)의 분석을 위해서 FID 검출기와 GS-Q(30 m×ID 0.53 mm, J&W Scientific Co., USA)가 장착된 GC (Shimadzu GC-14B, Japan)를 이용하였다. 채취된 5 mL 시료 중 3 mL은 5 mL vial에 주입하여 shaking incubator에서 약 15~20분간 혼합하여 head space의 기체상 시료를 100 μL 채취하여 분석하였다. 이때 주입구와 FID 검출기의 온도는 250°C였으며, 이동상 가스는 Air, H₂ 및 N₂가 이용되었다. 반응의 결과 발생하는 가스상 물질인 CO₂, H₂ 및 CH₄는 Hayesep Q(80/100, USA)가 장착된 GC (Shimadzu GC-8A, Japan)를 이용하여 분석하였다. 앞선 동일한 시료용기로 부터 기체상 시료 300 μL 채취하여 분석하였는데, 이때 주입구와 TCD 검출기의 온도는 120°C로 유지되었으며, 이동상 가스로는 헬륨이 사용되었다. 전자공여체인 lactate와 그 반응산물(즉, acetate, propionate 및 butyrate와 같은 유기산)은 UV-vis 검출기와 Aminex HPX-87H(300 mm×7.8 mm, BIO-RAD, USA) 그리고 자동주입기(SCL-10Avp system controller, SIL-10A auto injector)가 장착된 HPLC(Shimadzu, Japan)

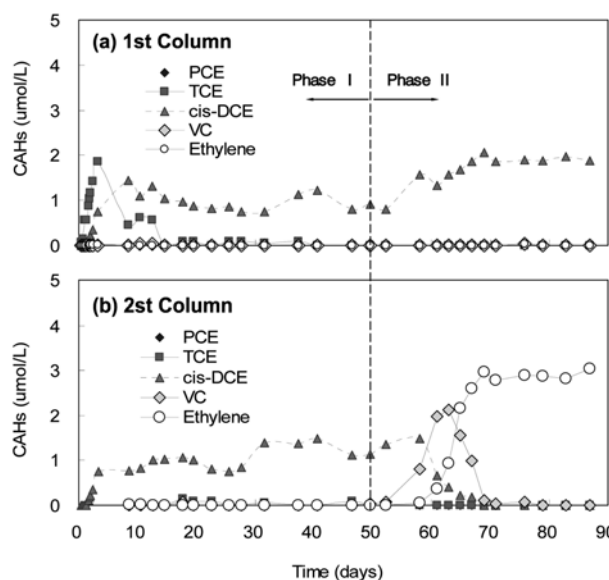


Fig. 3. Effluent CAHs concentration.

를 이용하였다. Column oven의 온도는 35°C이고, 0.008 M의 황산을 이동상(유량 0.6 mL/min)으로 사용하였다. 채취된 1.5 mL의 시료를 0.2 μm (Micron Separations, Inc, USA)로 전처리한 후 분석을 위해 20 μL 의 시료가 자동주입기에 의해 HPLC로 주입되었다. 정량분석을 위해 준비된 표준시료는 Aldrich 제품의 고순도 PCE(99%), TCE(99%), cis-DCE(97%), vinyl chloride(99.5%), ethylene (99.5%), sodium lactate(98%), sodium acetate(99%), sodium propionate(99%), sodium butyrate(99%)를 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCE 분해특성

Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 반응조 운전시작 약 3일 이후 부터 유출수내에는 PCE가 검출되지 않았다. PCE의 첫번째 분해산물인 TCE는 1단계 컬럼 반응조 유출수에서 운전초기 약 4일경까지 증가추세를 보이다 이후부터는 급격한 감소를 보였다. 또한 cis-DCE는 실험 2일부터 검

출되어 연속되는 두 반응조 모두 점차 증가하는 경향을 보이다 약 10일경 이후부터는 점차 안정된 운전특성을 보였다. 즉, 운전초기 lactate와 PCE의 주입 질량비를 620:1로 운전한 경우인 Phase I에서는 2단 컬럼 반응조의 모든 반응조에서 반응은 *cis*-DCE까지 진행되고 있음을 알 수 있다. 이는 PCE의 혐기성 생분해 특성을 연구한 기존의 문헌결과와도 유사한 경향이다(Bagley and Gossett, 1990; Sharma & McCarty, 1996). Phase I 기간동안에는 탈염소화 반응은 특히 1단계 반응조에서 거의 이루어진 것으로 나타났다. 또한 유입수내 PCE의 농도에 비해 유출수로의 검출된 총 CAHs량은 약 25~35% 정도로 다소 낮게 나타났는데, 이러한 차이에 대하여 다양한 원인이 있을 수 있으나 반응조내의 토양입자에 대한 흡착효과로 인한 가능성이 높다.

Phase I 기간동안 *cis*-DCE 이상으로 탈염소화 반응이 진행되지 않는 잠재적인 이유를 수소를 공급하는 전자공여체의 부족으로 판단하여 Phase II에서는 주입되는 lactate의 농도를 약 8배 정도 높여 lactate와 PCE의 주입 질량비를 5,050:1로 유지하여 주었다. 그 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 운전조건 전환 후 1단계 반응조에서는 Phase I에서 보다 다소 높은 농도의 *cis*-DCE가 검출되었으나, 그 이상으로의 탈염소화 반응은 관찰되지 않았다. 그러나 2단계 반응조에서는 운전 59일경부터 VC가 검출되기 시작하다 곧이어 급격한 감소추세와 함께 약 70일경부터는 에틸렌만이 유출수에서 검출되었다. 뿐만 아니라 총 CAHs의 회수율도 높아지는 경향을 보였는데, 이는 환원성 탈염소화 반응의 진행으로 토양입자에 흡착된 PCE 또한 활발한 생분해 과정이 진행되었기 때문이 아닌가 판단된다.

3.2. 전자공여체의 분해특성

Fig. 4에서 보이는 바와 같이 전자공여체로 주입된 lactate는 운전초기 3일경부터 1단계 반응조에서 거의 완전한 분해가 관찰되었다. 반응의 부산물로 발생하는 단쇄상 휘발성 유기산(short chain fatty acids) 역시 매우 낮은 농도를 보였는데, 그 주요산물은 acetate와 propionate였다. 약 15일 정도의 운전기간이 경과한 후 반응산물의 농도는 안정된 값을 보였는데, 그 농도는 두 반응조 모두 propionate, acetate 순으로 나타났다. 또한 2단계 컬럼 반응조의 경우 부분적일지라도 유기산의 분해가 진행된 것으로 나타났는데, 특히 약 32일경부터는 오히려 propionate 농도가 다소 감소하는 반면 acetate 농도는 그에 상응하여 조금 증가하는 경향을 보였으나 전체적으로 그 양은 미미

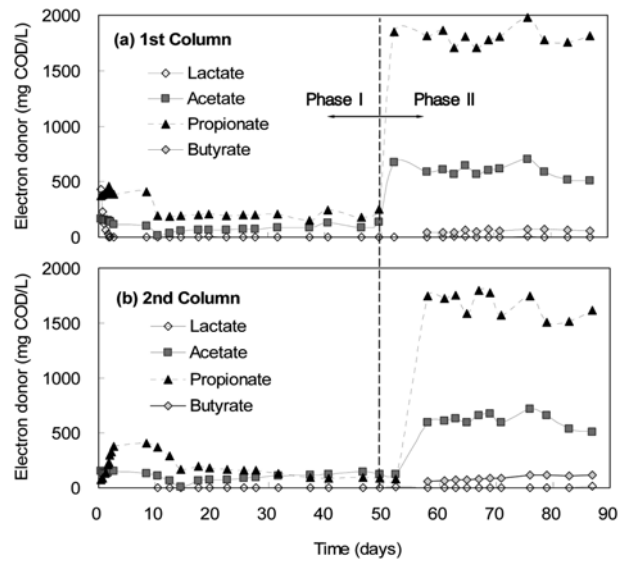


Fig. 4. Effluent concentration of electron donor.

한 것으로 나타났다. 탈염소화 반응에서의 전자공여체로서 lactate와 그 반응산물의 거동을 참고로 할 때 2단계 반응조의 경우 Phase I에서 더 이상의 탈염소화 반응이 진행되지 않았던 것은 이 단계에서의 전자공여체의 공급 부족으로 설명이 가능할 것이다.

이후 전자공여체인 lactate의 농도를 약 8배 증가시킨 Phase II 기간 동안 lactate의 분해산물은 Phase I에 비하여 상당히 높은 수준으로 증가 하였고, 또한 acetate나 propionate 발효 외에도 butyrate 발효반응도 관찰되었다. 주입된 lactate는 거의 모두 1단계 반응조에서 분해되었으며, 반응산물의 농도는 propionate, acetate 및 butyrate 순으로 나타났다. 이러한 반응은 수소의 생산을 촉진시켰으며, 그 결과 앞선 CAHs 분해특성(Fig. 3)에서도 언급한 바와 같이 이 시기에서 최종산물로서 ethylene으로의 추가적인 탈염소화 반응이 관찰되었다. 또한 2단계 반응조에서는 1단계 반응조에서의 lactate 분해산물 즉 휘발성 유기산이 조금 분해된 것으로 나타났는데, 이 반응조에서는 이러한 거동 특성 하에서도 최종적으로 에틸렌까지의 탈염소화 반응이 효과적으로 이루어졌음을 보여준다.

3.3. 수소, 메탄 및 이산화탄소의 발생특성

CO₂, CH₄ 및 H₂는 혐기성 탈염소화 반응에서 전자공여체(lactate) 혹은 PCE의 분해 결과로 생성되는 부산물로 Fig. 5에는 각 반응조 유출수를 대상으로 분석한 결과(액상기준)를 나타내었다. 메탄을 제외한 각 성분들은 각각의 운전조건에 따라 서서히 증가하여 안정상태에 이르는 경향을 보였다. 메탄의 경우는 Phase I 조건하에서는 1단

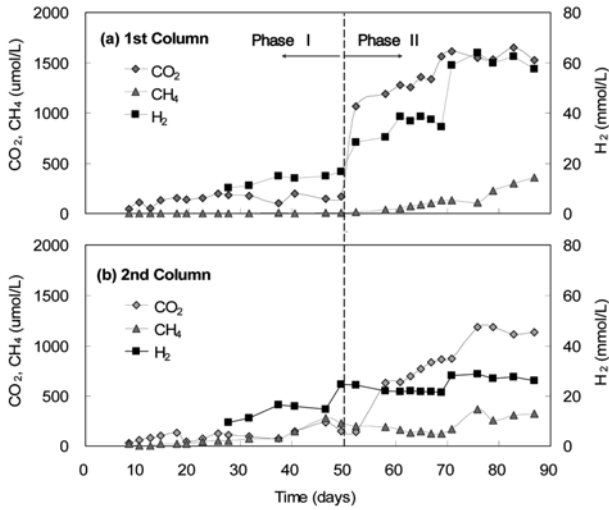


Fig. 5. Hydrogen, CO₂, and methane concentration in reactor effluent (aqueous phase only).

계 반응조에서 매우 낮게 검출되었다. 이는 메탄균의 활동에 비해 탈염소화 미생물의 성장이 지배적이었음을 의미할 것이다. 그러나 2단계 반응조에서는 운전기간의 경과에 따라 메탄합량이 점차 증가하는 경향을 보였는데, 이는 이 반응조에서 추가적으로 진행되는 유기산의 생물전환으로 acetogenesis와 methanogenesis가 동시에 진행되는 것으로 판단된다.

Lactate의 공급이 증가된 Phase II에서는 수소 및 이산화탄소 발생이 1단계 반응조에서 상대적으로 증가한 반면, 2단계 반응조에서 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이 시기에 발생한 에틸렌으로의 *cis*-DCE의 완전한 탈염소화 분해 거동과 관련하여 볼 때 수소는 상당부분 탈염소화 반응에 사용되었고 동시에 부분적으로는 메탄형성반응에도 사용된 것으로 보인다. 그러나 메탄형성 조건하에서는 탈염소화 반응(Freedman and Gossett, 1989)뿐만 아니라 기질로서 ethene, acetate 혹은 CO₂ 이용하였을 때 acetotrophic methanogens에 의한 VC의 분해과정에서도 메탄이 발생할 수 있다는 보고(Bradley and Chapelle, 1999)도 있으므로 본 실험결과에서의 메탄증가현상을 단순히 메탄형성미생물만의 역할로 단정하기는 어렵다. 따라서 메탄형성단계하에서의 탈염소화 기작을 명확하게 설명하기는 어려우나 본 연구에서와 같이 분명히 수소의 이용에 관하여 환원성 탈염소화 반응과 메탄형성반응은 서로 긴밀한 경쟁관계에 있는 것으로 보인다. 각 반응조의 유출수로 부터 측정된 액상기준의 메탄과 수소의 상관관계(Fig. 6)에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서는 메탄이 형성되기 하기 위한 H₂-threshold 농도는 1단계 및 2

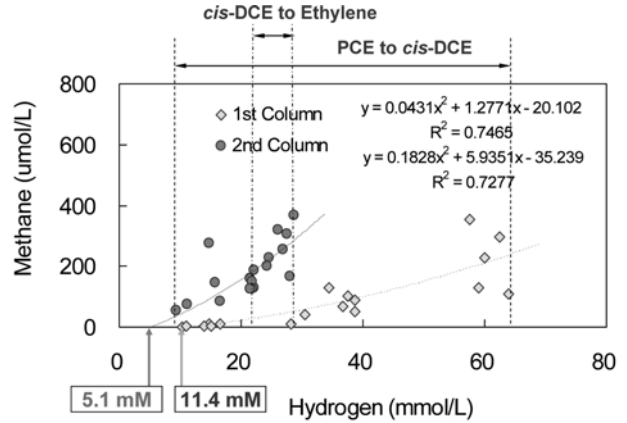


Fig. 6. H₂ level vs. Methane production (aqueous phase only).

Table 3. H₂ concentrations and biotransformation of chlorinated ethylene in column reactors (aqueous phase basis)

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 22~29	<i>cis</i> -DCE to VC VC to ethylene

단계 반응조의 경우 각각 11.4 mM와 5.1 mM로 평가되었다. 뿐만 아니라 Table 3에 나타난 바와 같이 비교적 수소 농도가 더 높게 유지될수록 더 낮은 단계로의 탈염소화 반응이 일어날 수 있는 것으로 나타났다. 이는 염화 에틸렌의 완전한 탈염소화 분해과정에서 최종 전자공여체로서의 수소의 중요한 역할을 의미할 것이다.

3.4. 정상상태 운전특성

현재까지 알려진 PCE의 혐기성 탈염소화 분해에 있어서 최종산물은 ethylene 으로 잠재적으로는 ethane, CO₂ 및 CH₄까지도 전환이 가능한 것으로 보고되어 있다 (Bradley 2003). 본 실험에서 첫 번째 컬럼은 PCE를 *cis*-DCE까지 두 번째 컬럼은 *cis*-DCE를 ethylene으로 완벽하게 탈염소화하여 PCE의 생물학적인 분해를 확인하였다. 각 운전조건에 따라 분석된 안정상태하의 운전결과를 Table 4에 정리하였다. 전체 시스템에서 총 염화에틸렌의 회수율은 Phase I과 Phase II의 경우 각각 26.6%와 68.2%로 나타났으며, 운전기간의 경과에 따라 탈 염소화 반응도 향상되었다. 또한 Phase II의 경우에서와 같이 1단계 컬럼 뿐만 아니라 2단계 컬럼 반응조에서 상당부분 탈

Table 4. Column reactor performance at steady state periods (aqueous phase basis)

		Phase I (Day 15 to 50)			Phase II (Day 70 to 88)		
		Influent	1st Column	2nd Column	Influent	1st Column	2nd Column
CAHs ($\mu\text{mol/L}$)	PCE	4.28 ± 0.90	< D.L.	< D.L.	4.28±0.90	< D.L.	< D.L.
	TCE	–	0.05 ± 0.05	0.04 ± 0.05	–	< D.L.	< D.L.
	<i>cis</i> -DCE	–	0.92 ± 0.15	1.09 ± 0.25	–	1.91 ± 0.05	< D.L.
	VC	–	< D.L.	0.01 ± 0.03	–	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.04
	Ethylene	–	< D.L.	< D.L.	–	0.01 ± 0.02	2.90 ± 0.09
	Total	4.28 ± 0.90	0.97 ± 0.20	1.10 ± 0.33	4.28±0.90	1.90 ± 0.10	2.92 ± 0.13
	Electron donor (mg COD/L)						
Lactate	708 ± 100 (4,916 ± 694)	1.73 ± 1.95 (12.0 ± 13.5)	1.47 ± 1.42 (10.2 ± 9.8)	5,736 ± 857 (39,831 ± 5,951)	2.0 ± 4.2 (13.9 ± 29.2)	(5 ± 5.55) 34.72 ± 38.54	
Acetate	–	84 ± 26 (1,312 ± 406)	92 ± 38 (1,437 ± 593)	–	578 ± 90.2 (9,028 ± 1,408)	606 ± 98 (9,465 ± 1,530)	
Propionate	–	203 ± 27 (1,811 ± 241)	138 ± 42 (1,231 ± 374)	–	1,831 ± 101 (16,343 ± 901)	1,596 ± 110 (14,245 ± 981)	
Butyrate	–	< D.L.	< D.L.	–	66.0 ± 8.1 (412.6 ± 50.6)	113 ± 1.5 (706.4 ± 9.4)	
Total	708 ± 100 (4,916 ± 694)	288.7 ± 54.9	231.5 ± 81.4	5,736 ± 857 (39,831 ± 5,951)	2,477 ± 203.50	2,320 ± 215	
Gas (mg COD/L)							
CO ₂	–	(159 ± 28)	(117 ± 50)	–	(1,563 ± 58)	(1,157 ± 39)	
CH ₄	–	0.18 ± 0.26 (2.8 ± 4.1)	5.97 ± 5.58 (93.3 ± 87.2)	–	15.81 ± 6.72 (247 ± 105)	20.03 ± 3.01 (313 ± 47)	
H ₂ *	–	217.6 ± 38.4 (13.6 ± 2.4)	246.4 ± 84.8 (15.4 ± 5.3)	–	976 ± 44.8 (61.0 ± 2.8)	436.8 ± 17.6 (27.3 ± 1.1)	

Note) DL, detection limit; (), $\mu\text{mol/L}$; *, mmol/L .

염소화 반응이 진행되었는데, 이러한 결과는 운전기간의 경과에 따른 관련 미생물의 점진적 순응과 전자공여체의 적절한 공급 등에도 원인이 있을 수 있으나 시스템내에서의 충분한 체류시간 확보에 따른 결과일 수 있다. 따라서 현장규모의 적용에 있어서는 미생물의 순응기간 단축과 적절한 전자공여체의 공급외에도 배후(background) 지하수의 흐름과 그 희석효과에 대한 고려 그리고 충분한 체류시간의 확보를 위해 2단 이상의 다단 시스템의 적용이 효과적일 것이다.

액상기준으로 평가된 시스템내 전자공여체에 대한 물질수지 분석결과 전체 시스템으로 주입된 lactate는 전체 운전기간 동안 거의 99.8% 이상 분해되었으며, COD 기준으로 표현된 전자공여체의 제거율은 Phase I과 Phase II에서 각각 67.3%와 59.6%으로 나타났는데, 이중 약 95% 가량이 수소로 전환되어 총 주입된 전자공여체의 28.3% 및 48.6% 정도가 각각 Phase I과 Phase II에서 혐기성 메탄형성 탈염소화(methanogenic dehalogenation) 반응에 사용된 것으로 나타났다. 즉, lactate 주입당 생산된 수소의 양은 Phase I과 Phase II의 경우 각각 0.63

mg H₂(as COD)/mg Lactate(as COD) 및 0.56 mg H₂(as COD)/mg Lactate(as COD)이었으며, 유기물질의 제거와 수소의 생산은 탈염소화 반응이 주로 일어난 1단계 반응조에서 대부분 이루어졌다. 주입된 PCE가 *cis*-DCE까지 생전환된 Phase I의 경우 소모된 ED와 수소의 양은 각각 111 mg Lactate (as COD)/ μmol PCE disappeared 및 47 mg H₂(as COD)/ μmol PCE disappeared이었다. 또한 증가된 PCE 부하에서도 ethylene까지 완전한 탈염소화 반응이 관찰된 Phase II의 경우 소모된 ED와 수소의 양은 각각 798 mg Lactate(as COD)/ μmol PCE disappeared과 651 mg H₂(as COD)/ μmol PCE disappeared이었다. 이러한 평가는 컬럼의 각 단계별 유출수의 액상 농도를 기준으로 한 것으로 각 Phase에서의 차이는 주입된 전자공여체의 량과 관련이 있을 것이다. 즉, Phase II의 경우 과다하게 주입된 전자공여체로 인하여 상당량의 수소가 가스상으로 존재할 가능성이 있다. 따라서 본 실험에서는 분석하지 못하였으나 보다 명확한 평가를 위해 유출수내 가스상 물질의 정량적인 분석이 추가적으로 필요할 것이다. 운전기간중 PCE에서 *cis*-DCE로까지 전환된

Phase I에서의 탈염소화율은 0.62 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ 이었으나, 완전한 탈염소화 반응이 관찰된 Phase II에서는 1.94 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ 까지 증가하였고, 전체적으로 PCE에서 ethylene으로의 전환율은 1.43 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ 로 나타났다. 이때 cis-DCE에서 ethylene으로의 탈염소화율은 2.76 $\mu\text{mol cis-DCE/L pore volume/d}$ 으로 앞선 단계인 cis-DCE까지의 전환율보다 다소 높게 나타났다.

4. 결 론

실제 TCE로 오염된 토양이 증진된 실험실규모 2단 토양 컬럼 반응조를 이용하여 혐기성 환원 탈염소화 반응을 유도한 PCE의 생분해 가능성에 대하여 기초적인 모형 실험 연구를 수행하였다. 전자공여체로 lactate와 PCE의 질량비를 620:1(Phase I)로 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(Phase II) 약 70일 이후부터는 탈염소화 반응의 최종산물인 에틸렌만이 유출수에 검출되었다.

주입된 lactate는 99.8% 이상 분해되었는데, 물질수지 분석결과 lactate 주입당 생산된 수소의 양은 Phase I에서는 0.63 mg H₂ (as COD)/mg Lactate (as COD) 였으며, Phase II에서는 0.562 mg H₂(as COD)/mg Lactate(as COD)이었다. 유기물질의 제거와 수소의 생산 그리고 탈염소화 반응은 상대적으로 1단계 반응조에서 주로 이루어졌으나, 최종적으로 ethylene까지의 완전한 탈염소화는 2단계 반응조에서 진행되었다. 약 90일간에 걸친 운전결과 PCE에서 cis-DCE로의 탈염소화율은 0.62 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ 에서 1.94 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$ 까지 향상되었으며, 전체적으로 PCE에서 ethylene으로의 전환율은 1.43 $\mu\text{mol PCE/L pore volume/d}$, 그리고 cis-DCE에서 ethylene으로의 탈염소화율은 2.76 $\mu\text{mol cis-DCE/L pore volume/d}$ 으로 나타났다. 본 실험에서 PCE에서 cis-DCE로의 분해단계에서 수소의 농도는 10~64 mM로 그리고 cis-DCE에서 에틸렌으로의 분해단계에서 수소의 농도는 22~29 mM로 나타났다. 본 실험결과는 비록 실험실 규모에서 수행된 결과이기는 하지만 국내에서도 PCE나 TCE로 오염된 토양 지하수로부터 완전한 혐기성 환원 탈염소화 반응을 유도할 수 있음을 보여주는 의미 있는 결과라 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 부분적으로 환경부의 “차세대 핵심환경기술 개발사업(Eco-technopia 21 project)”과 “영남대학교학술연구조성비” 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Alexander, M., 1994, Biodegradation and Bioremediation, Academic Press. CA, USA, 238-271.
- Bradley, P.M., 2003, History and ecology of chloroethene biodegradation: a review. *Bioremediation Journal*, **7**(2), 81-109.
- Bradley, P.M. and Chapelle, F.H., 1999, Methane as a product of chloroethene biodegradation under methanogenic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 653-656.
- Bagley, D.M. and Gossett, J.M., 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.
- Chang, Y.C., Hatsu, M., Jung, K., Yoo, Y.S., Okeke, B.C., and Takamizawa, K., 2000, Characterization of a tetrachloroethylene degrading bacterium clostridium bifementans DPH-1, *Biosci. and Bioeng.*, **89**(5), 489-491.
- Fennell, D.E., Gossett, J.M., and 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.
- Freedman, D.L. and Gossett, J.M., 1989, Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **55**, 2144-2151.
- Gerritse, J., Drzyzga, O., Kloetstra, G.M., Keijmel, L., Wiersum, P., Huston, R., Collins, M.D., and Gottschal, J.C., 1999, Influence of different electron donors and acceptors on dehalorespiration of tetrachloroethene by *Desulfitobacterium frappieri*. TCE1. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 5212-5221.
- Gerritse, J., Renard, V., Pedro Gomes, T.M., Lawson, P.A., Collins, M.D., and Gottschal, J.C., 1996, *Desulfitobacterium* sp. strain PCE1, an anaerobic bacterium that can grow by reductive dechlorination of tetrachloroethene or ortho-chlorinated phenols. *Arch. Microbiol.* **165**, 132-140.
- Gu, A.Z., Hedlund, P.P., Staley, J.T., Strand, S.E., and Stensel, H.D., 2004, Analysis and comparison of the microbial community structures of two enrichment cultures capable of reductively

dechlorinating TCE and *cis*-DCE, *Environ. Microbiol.*, **6**(1), 45-54.

Holliger, C., Hahn, D., Harmsen, H., Ludwig, W., Schumacher, W., Tindall, B., Vazquez, F., Weiss, N., and Zehnder, A.J.B., 1998, *Dehalobacter restrictus* gen. nov. and sp. Nov., a strictly anaerobic bacterium that reductively dechlorinates tetra- and trichloroethene in an anaerobic respiration. *Arch. Microbiol.* **169**, 313-321.

Krumholz, L.R., Sharp, R., and Fishbain, S.S., 1996, A freshwater anaerobe coupling acetate oxidation to tetrachloroethylene dehalogenation. *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 4108-4113.

Löffler, F.E., Sun, Q., Li, J., and Tiedje, J.M., 2000, 16S rDNA gene-based detection of tetrachloroethene-dechlorinating *Desulfuromonas* and *Dehalococcoides* species. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**(4), 1369-1374.

Löffler, F.E., Ritalahti, K.M., and Tiedje, J.M., 1997, Dechlorination of chloroethene is inhibited by 2-bromoethanesulfonate in the absence of methanogens. *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**, 4982-4985.

Maymó-Gatell, X., Chien, Y.T., Gossett, J.M., and Zinder, S.H., 1997, Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. *Science*. **276**, 1568-1571.

Neumann, A., Wohlfarth, G, and Diekert, G, 1996, Purification and characterization of tetrachloroethene reductive dehalogenase from *Dehalospirillum multivorans*. *Biol. Chem.*, **271**(28), 16515-

16519.

Sharma, P.K. and McCarty, P.L., 1996, Isolation and characterization of a facultatively aerobic bacterium that reductively dehalogenates tetrachloroethene to *cis*-1,2-dichloroethene. *Appl. Environ. Microbiol.* **62**,761-765.

Sung, Y., Ritalahti, K.M., Sanford, R.A., Urbance, J.W., Flynn, S.J., Tiedje, J.M., and Löffler F.E., 2003, Characterization of two tetrachloroethene-reducing, acetate-oxidizing anaerobic bacteria and their description as *Desulfuromonas michiganensis* sp. Nov, *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**(5), 2694-2974.

U.S EPA, 1990, National water Quality Inventory, 1998 Report to Congress.

Vogel, T.M. and McCarty, P.L., 1985, Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinylchloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 1080-1083.

Wild, A., Hermann, R., and Leisinger, T., 1996, Isolation of anaerobic bacterium which reductively dechlorinate tetrachloroethene and trichloroethene. *Biodegradation* **7**, 507-511.

김영, 김진욱, 김정관, 하철윤, 이한웅, 하준수, 박후원, 안영호, 이진우, 권수열, 2005, 사업화에틸렌으로 오염된 국내 4개 지역 지하수내 사업화 에틸렌 탈염소화 활성 및 미생물 군집의 비교. *지하수토양환경*, **10**(2), 52-58.

환경부, 1995, “환경백서”.