

# *Shewanella algae* BrY를 이용한 영가철 칼럼의 TCE 처리 수명연장

## Durability Extension of Fe(0) Column with *Shewanella Algae* BrY on TCE Treatment

채 희 훈<sup>1)</sup> · 배 연 옥<sup>2)</sup> · 박 재 우<sup>†</sup>

Chae, Heehun · Bae, Yeunook · Park, Jae-Woo

**ABSTRACT** : Zero-valent iron (ZVI) has been widely used in permeable reactive barriers for reducing organic contaminants, such as trichloroethylene (TCE). The rapid reaction time, however, leads to decrease in reactivity and availability of ZVI. *Shewanella algae* BrY, a strain of dissimilatory iron reducing bacteria, can reduce the oxidized Fe (III) to Fe (II) and reduced Fe (II) can be reused to reduce the contaminant. The effect of *Shewanella algae* BrY on the reduction of the oxidized ZVI column and further TCE removal in the contaminated groundwater were studied at different flow rates and TCE input concentrations in this study. High input concentration of TCE and flow rate increase the amount of input contaminant and make to lower the effect of reduction by *Shewanella algae* BrY. Specially, the fast flow rate inhibits the direct contact and implantation on the surface of iron. The reduction of oxidized iron reactive barrier by *Shewanella algae* BrY can decrease the deactivation of duration of PRBs by the precipitation of oxidized iron produced by dechlorination of TCE.

**Keywords** : *Shewanella algae* BrY, TCE, Zero-valent iron, Iron reducing bacteria, Column

**요 지** : 영가철은 trichloroethylene(TCE)과 같은 염소계 유기오염물질 제거에 탁월한 효과를 가지고 있어서, 반응벽체를 이용한 오염된 토양 및 지하수의 현장처리에 반응매질로 자주 사용되고 있다. 하지만 영가철의 빠른 반응성으로 인하여 반응벽체의 수명이 다하고, 탈염소화 과정 중 생성된 산화철이 영가철 표면에 침적 되어 반응표면적을 줄임으로써 반응성이 떨어지게 된다. 이러한 영가철 반응벽체의 단점을 보완하기 위한 방법이 연구되어 왔고, 그 중 철환원균을 이용한 연구가 본 연구에서 시도되었다. 실험에 사용한 *Shewanella algae* BrY는 철환원균의 일종으로서 Dissimilatory Iron Reducing Bacteria(DIRB)로 분류된다. 본 연구에서는 이전의 배치실험 연구결과를 바탕으로 칼럼실험을 통해 TCE의 농도를 30mg/L과 67.5mg/L의 두 가지로 비교하고, 유량을 8mL/hr, 16mL/hr의 두 가지로 비교하여 세 개의 칼럼 실험을 실시하여 영가철 반응벽체의 TCE의 제거 및 산화된 철의 철환원균을 이용한 환원과정을 칼럼실험을 통해 측정했다. 그 결과 철환원균에 의한 산화철의 환원은 오염물질의 농도가 높을 경우 처리량의 증가로 인하여 반응벽체의 수명을 단축시키는 원인이 되었고, 유량의 증가 역시 유입되는 오염물질의 증가로 인하여 수명의 단축을 가져왔다. 그러나 유량증가의 경우 유속의 증가를 가져와서 *Shewanella algae* BrY가 매질표면에 작용하여 산화철을 환원시킬 수 있는 시간을 감소시키고 착상되는 것을 방해하기 때문에 오염물질의 농도보다 큰 영향을 미치는 결과를 보여준다. 칼럼실험결과 *Shewanella algae* BrY에 의한 산화철의 환원은 TCE의 탈염소화 후 생성된 산화철의 침적에 의하여 발생하는 반응벽체의 수명감소를 줄일 수 있다는 결과를 얻었다.

**주요어** : *Shewanella algae* BrY, TCE, 영가철, 철환원균, 칼럼

## 1. 서 론

유기염소계 화합물에 의한 토양 및 지하수의 오염은 큰 관심의 대상이 되고 있다(McNab 등, 1994). 그 중 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE)은 지하수 내에서 가장 흔히 발견되는 오염물질로서 많은 양이 유기용제로써 사용되며 토양 및 지하수 환경으로 유입되었다. 2003년 지하수수질측정망 운영결과에 따르면, 오염우려지역 대상 조사 시료 1,493개 중 74개가 수질기준을 초과하였으며 그 중

TCE가 36%로 가장 많은 비중을 차지하고 있다(환경부, 2004). TCE는 인체에 축적될 경우 돌연변이를 일으킬 수 있으며, 발암물질이다. 이렇게 유기오염물질에 오염된 토양의 복원작업의 성공은 오염물질의 제거율과 오염물질의 덜 유해한 물질로의 변환에 달려있고, 오염된 토양 및 지하수의 복원을 위해 많이 쓰이는 현장처리방법 중의 하나가 반응벽체를 이용하는 것이다(Burris 등, 1995; U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

투수성 반응벽체는 오염된 지반에 설치하여 지하수의

1) 비회원, 한양대학교 공과대학 토목공학과, 현재 현대건설주식회사 기술연구소

2) 비회원, 한양대학교 공과대학 토목공학과

† 정회원, 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수(E-mail : jaewoopark@hanyang.ac.kr)

흐름을 이용하여 벽체내부의 반응매질과 오염물질의 화학적 반응 혹은 물리적인 고정화를 통하여 오염물질의 제거를 하는 공법으로서, 단시일 내에 오염물질의 유입이 멈추지 않고 지속적인 처리가 필요할 경우 오염물질 처리가 용이한 현장지중처리공법이다.

영가철(zero-valent iron, ZVI)은 유기오염물질에 오염된 토양 및 지하수의 복원을 위한 반응벽체의 매질로서 주로 사용되고 있고, 이것에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다(O'Hannesin 등, 1998; Gillham 등, 1994). 영가철은 오염물질과의 반응 및 제거 효율이 높고 가격도 다른 매질에 비해 상대적으로 저렴하여 널리 사용된다(Agrawal 등, 1996; Matheson 등, 1994; Muftikian 등, 1995; Grittini 등, 1995). 영가철에 의한 TCE의 처리는 철 표면에 직접 접촉해서 일어나는 탈염소화작용으로서 이 때 철의 산화가 일어나 산화철이 반응매질 표면에 침적되어 오염물 분해속도가 감소된다(Dong 등, 2000; Chongxuan 등, 2002). 이러한 영가철을 이용한 반응벽체의 수명을 연장하고 오염물질의 제거효능을 유지하기 위하여 여러 가지 방법이 연구되어졌고, 이 중에는 목표대상인 영가철의 재생을 목표로 하여 철환원균을 이용하여 산화된 철을 재환원시켜 수명연장을 시도하는 방법(Lovley 등, 1988; Lovley 등, 1991; Lovley, 1993; Chapelle, 1993) 과 벤토나이트와 같은 다른 매질을 이용해 영가철 벽체와 병용하여 유기오염물질을 비롯해 중금속, 기타 오염물질 등의 고정화 및 제거에 사용함으로써 영가철의 부담을 줄이고 오염물질 제거효율의 상승을 기대하는 복합반응벽체를 이용하는 방법 등이 연구되었다(조현희 등, 2004; 이현주 등, 2004; Cho 등, 2005).

특히 이전 연구(신화영 등, 2005)에서는 배지실험을 통해 철환원균인 *Shewanella algae BrY*를 이용하여 ferric citrate, iron oxide(II,III), iron oxide(III)와 같은 산화철을 환원시키는 능력 및 경향을 파악하였다. 즉, 박테리아가 전자수용체로 Fe(III)를 이용함에 따라 환원되어 발생하는 Fe(II)의 농도변화를 aqueous phase와 solid phase로 나누어 관찰하여 실제로 유기오염물질의 환원적 제거에 참여하는 철의 형태를 파악하고, TCE의 제거 효율 증대를 확인하였다.

본 연구에서는 이러한 연구결과를 바탕으로 영가철 반응벽체를 재현한 칼럼실험을 통하여 *Shewanella algae BrY*가 벽체에 사용이 되었을 때 철환원 능력을 유지하는지를 알아보고, 이때 지하수의 유속과 오염물질인 TCE의 농도가 변화할 수 있다는 가정하에 각각의 조건을 다르게 설정해 실험하면서 실험도중 칼럼을 통과하면서 생기는 TCE의 농도 변화와 미생물의 균체수, 영양물질의 잔여농도를 측정해 결과를 얻었고, 이러한 결과들에서 *Shewanella algae BrY*를 영가철 칼럼의 수명연장에 사용하게 될 경우 TCE의 농도

와 유량이 미치는 영향을 파악하여 실제 본 기술을 현장 적용할 때 필요한 정보를 얻고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

본 연구에 사용한 철환원균은 *Shewanella algae BrY*로서 American Type Culture Collection(ATCC)에서 분양받아 30°C의 인큐베이터에서 100mL serum bottle을 이용해서 ferric citrate가 주성분인 액체배지(Table 1)에서 배양한 후 사용하였다. *Shewanella algae BrY*는 통상혐기성균이어서 배지내에 산소가 존재할 경우 철환원과정을 거치지 않고 산소를 사용하여 호흡하게 되므로, 배지의 제작과정에서부터 질소치환을 시켜서 최대한 배지내에 산소가 남지 않게 하였고 serum bottle내의 혐기성상태를 유지하여 주기 위해서 고온고압멸균 후 anaerobic chamber내에서 계대배양을 시행하였다. 칼럼 실험에 사용된 매질은 Ottawa sand(Fisher)와 영가철(iron filings, 40mesh, Fisher), 산화철(iron(III) oxide, 100mesh, Aldrich)를 사용하였다.

칼럼실험에 사용된 오염된 지하수는 유기오염물질인 TCE( $C_2HCl_3$ , a.c.s. reagent, Aldrich)를 증류수에 30mg/L, 67.5mg/L 농도로 희석해서 제작한 인공지하수이다. 휘발성이 있는 TCE의 농도를 일정하게 유지하기 위해서 밀폐가 가능하도록 제작된 두 개의 저수조에 최대한 빈공간이 남지 않도록 증류수를 채운 후 TCE를 희석한 다음 밀폐한 뒤 사용했고 실험진행에 따라 줄어드는 압력을 일정하게 유지하기 위하여 질소가스를 저수조 내부에 주입하여 TCE가 휘발되는 것을 막고 칼럼을 통해 배출되도록 하였다. 빈공간에 의한 오차를 막기 위하여 두 개의 5L 부피의 저수조를 사용하여 2L의 인공지하수가 빠져나가게 될 경우 새로운 저수조로 교체하였다. 순수배양균인 *Shewanella algae BrY* 이외의 다른 잡균의 유입을 막기 위해 배지에 접촉하면서

Table 1. Composition of ferric citrate medium

Ingredients	Amount
Ferric citrate	13.7g
NaHCO <sub>3</sub>	2.5g
KCl	0.1g
NH <sub>4</sub> Cl	1.5g
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.6g
Wolfe's Vitamin Solution	10.0mL
Wolfe's Mineral Solution	10.0mL
Sodium lactate	5.14mL
Distilled water	1.0L

실험에 사용된 모든 실험도구는 121°C로 15분동안 고온고압멸균을 통해 멸균시킨 상태로 사용하였다.

## 2.2 실험방법

실험에 사용된 칼럼은 내경 2.5cm 길이 20cm의 유리재질의 칼럼으로서(Figure 1), Ottawa sand와 영가철을 4:1의 중량비로 섞어서 매질의 총중량이 178g이 되도록 충전시켰다. 본 연구에서는 칼럼을 통과하면서 생기는 TCE의 농도변화와 미생물의 농도를 조사하였다. 모든 칼럼은 혐기성 조건에서 탈기시킨 증류수로 wet packing 하여, 최대한 영가철의 산화를 막기 위하여 산소와의 접촉을 막았고 칼럼 내부에 기포가 없도록 하면서 공극이 32mL가 되도록 충전시켰다. 각 칼럼을 스탠드에 설치한 후 peristaltic pump를 사용하여 일정한 유량을 상향식으로 오염된 지하수를 흘려 보냈다. TCE는 Hexane 으로 추출하여 Gas Chromatograph(GC)로 분석하였다. GC는 Shimadzu사 것으로 모델명은 GC-17A이다. GC에 사용된 칼럼으로는 HP-1(Length 30m, I.D. 0.32 mm, Film 0.25µm) 모델을 사용하였다.

영가철 칼럼 실험은 Table 2에 표시한 것처럼 TCE의 농도와 유량을 달리해서 세 가지 조건으로 실험하였다. Table 2에 있는 실험조건 중 하나인 공극유속은 유량을 바탕으로 구한 유속에 공극률을 적용하여 칼럼내에 흐르는 유속을 구한 것으로서 그 계산방법은 식 (1)과 같다.

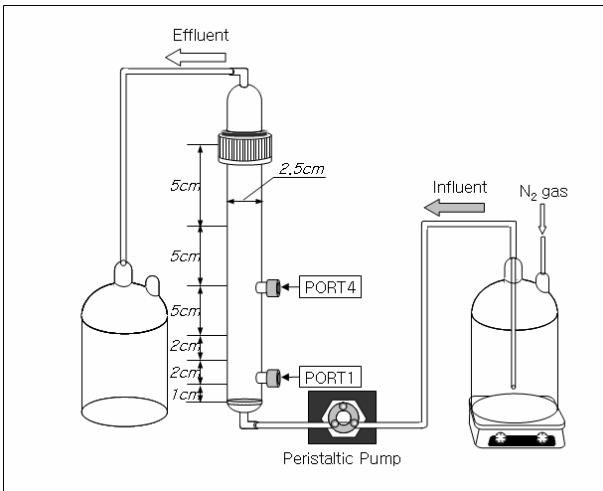


Fig 1. Schematic of the column test

Table 2. Experimental conditions of column test

No.	Materials	TCE (mg/L)	Flow (mL/hr)	Pore velocity (cm/s)
1	Fe(0) + Sand	30	8	$1.372 \times 10^{-3}$
2	Fe(0) + Sand	67.5	8	$1.372 \times 10^{-3}$
3	Fe(0) + Sand	30	16	$2.742 \times 10^{-3}$

$$V_e = \frac{V}{n} = \frac{Q/A}{n} \quad (1)$$

여기서  $V_e$ 는 공극유속을 나타내고,  $Q$ ,  $A$ ,  $n$ 은 각각 유량, 칼럼단면적,공극률을 나타낸다.

## 2.3 분석방법

*Shewanella algae BrY*의 생균수는 microluminometer(Model 3550ib, New Horizons Diagnostics Co.)를 이용하여 adenosine triphosphate(ATP)를 측정된 후 Profile-1 프로그램으로 colony forming unit(CFU, cell/mL)로 환산하여 측정하였다. TCE 농도는 GC-ECD(GC-17A, Shimadzu Co.)를 이용해 분석하였고 오븐, 주입부, 검출부 온도는 각각 100°C, 260°C, 280°C의 조건으로 하여 운전하였다. 전자공여체로 사용되는 citrate의 농도는 TOC analyzer(multi N/C 4300, Analytic Jena Co.)를 사용하여 총 유기탄소(total organic carbon, TOC)를 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

칼럼 실험의 결과 나타난 TCE 농도의 변화를 비교한 결과와, *Shewanella algae BrY*를 주입한 시기가 각각의 칼럼에서 다르기 때문에 *Shewanella algae BrY*를 주입한 시기에 맞추어 시간의 흐름을 동시에 표현한 것이 Figure 2이다. TCE 30mg/L 농도의 인공지하수를 8mL/hr의 유량으로 실험한 칼럼에서는 영가철의 TCE 제거능력이 82시간까지 나타났다. 이후 액체상으로 배양된 *Shewanella algae BrY*를 원심분리한 후 배지 속의 ferric 이온의 영향을 배제

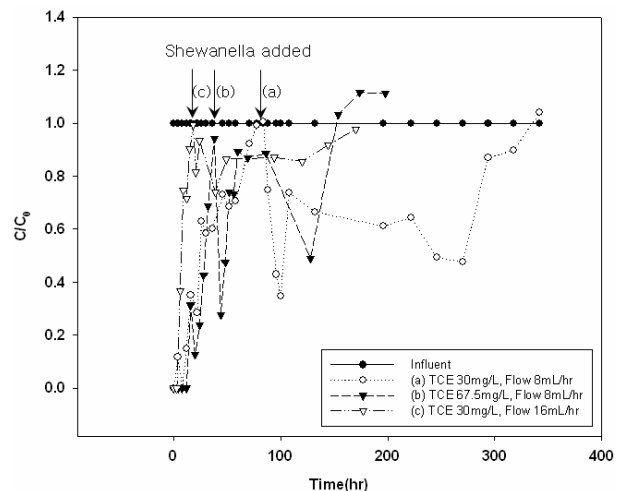


Fig. 2. TCE concentration of column influent and effluent: (a) TCE 30mg/L; Flow 8mL/hr, (b) TCE 67.5mg/L; Flow 8mL/hr, (c) TCE 30mg/L; Flow 16mL/hr

하기 위해 citric acid를 이용해서 만든 배지에 집어넣고, 이것을 칼럼내부로 1 공극만큼의 부피를 채우는 데 필요한 4시간 동안 흘러준다. 이후 미생물이 철 표면에 착상할 수 있도록 2시간을 정지시켜서 칼럼을 환원시킨 후 다시 인공지하수를 흘렸을 때는 TCE가 250시간까지 처리되었다. Figure 2는 Influent 와 각 Table 2의 각 조건들에서의 칼럼출구에서의 TCE 농도를 비교한 그래프이다. Figure 2의 (a)는 이 과정을 연속적으로 나타낸 것으로서 총 350시간까지 실험을 수행한 결과로서 칼럼의 유입수 및 유출수에서 얻은 TCE의 농도를 비교하였다.

Figure 3(a)를 보면 칼럼을 통과한 지하수의 샘플에서 많은 수의 철환원균이 확인된 결과 철환원균을 칼럼에 흘려넣은 후 미생물의 CFU를 측정하였을 때 반응초기에 대부분의 액체상의 철환원균이 빠져나가는 것을 알 수 있다. 액체상의 철환원균을 측정함과 동시에 칼럼실험을 진행하면서 설치한 칼럼들을 하나씩 해제하여 고체상에 붙어있는 *Shewanella algae BrY*를 측정해보고자 했으나 고체상의 *Shewanella algae BrY*는 측정이 되지 않았다.

영양물질로 사용된 citrate는 처음 철환원균을 주입할 때 사용된 배지를 제외하고는 추가로 공급하지 않았다. 그 결과 철환원균이 칼럼 내부에서 계속 생존해 있지 못하고 사라지게 되어 칼럼 내부의 산화된 철들이 재환원되지 못하면서 칼럼의 TCE제거 수명이 다해 약 250시간이 흐른 후에는 칼럼의 TCE 제거 효율이 0에 도달하게 된다.

Figure 2의 (b)는 TCE의 농도를 30mg/L에서 67.5mg/L로 두 배 가량 높일 경우 TCE 제거 수명이 산화되지 않은 영가철 칼럼에서는 약 80시간에서 40시간으로 절반으로 줄어들었고, *Shewanella algae BrY*를 이용해서 환원시킨 후에는 250시간의 수명이 160시간으로 줄어들었다. 이러한 결과는 첫 번째 실험에서 얻은 TCE제거수명에 비해 많은 양이 줄어든 것으로서 오염물질인 TCE의 농도가 늘어남으로써 해서 칼럼에 유입되는 TCE의 양이 많아지지만, 칼럼에 주입된 citrate는 TCE 농도가 30mg/L일 때와 동일하게 한 번 주입되고 추가되는 양이 없기 때문에 제한된 산화된 철을 환원시키는 데 필요한 전자공여체의 고갈이 빨라져 *Shewanella algae BrY*의 철환원에 제한요인으로 작용하게 되고 결과적으로 칼럼의 TCE 제거수명을 감소시키게 된 모습을 보여준다. 즉, *Shewanella algae BrY*를 이용해 산화된 영가철칼럼을 환원시킨 후의 칼럼을 이용한 TCE 처리는 오염된 지하수의 TCE 농도 상승에 영향을 받아 TCE 제거수명이 빨리 떨어지는 것을 뜻한다. 그리고, *Shewanella algae BrY*의 균체수 측정 결과 역시 첫 번째 실험과 비슷한 양상을 보여줌으로써(Figure 3(b)) *Shewanella algae BrY*에 의한 TCE 처리 후 산화된 영가철 칼럼의 환

원은 TCE의 농도에는 큰 영향을 받지 않고, *Shewanella algae BrY*가 지하수의 흐름에 견딜 수 있는지 여부와 전자공여체로 쓰이는 citrate의 유무에 좌우되는 모습을 보였다.

Figure 2의 (c)는 TCE의 농도를 30mg/L, 유량을 16mL/hr로 실험하였을 때의 TCE 농도 변화로서 지하수의 유량이 반응벽체의 수명에 어떤 영향을 미치는가를 조사한 결과이다. 산화되지 않은 영가철 칼럼의 TCE제거능력은 오염된 지

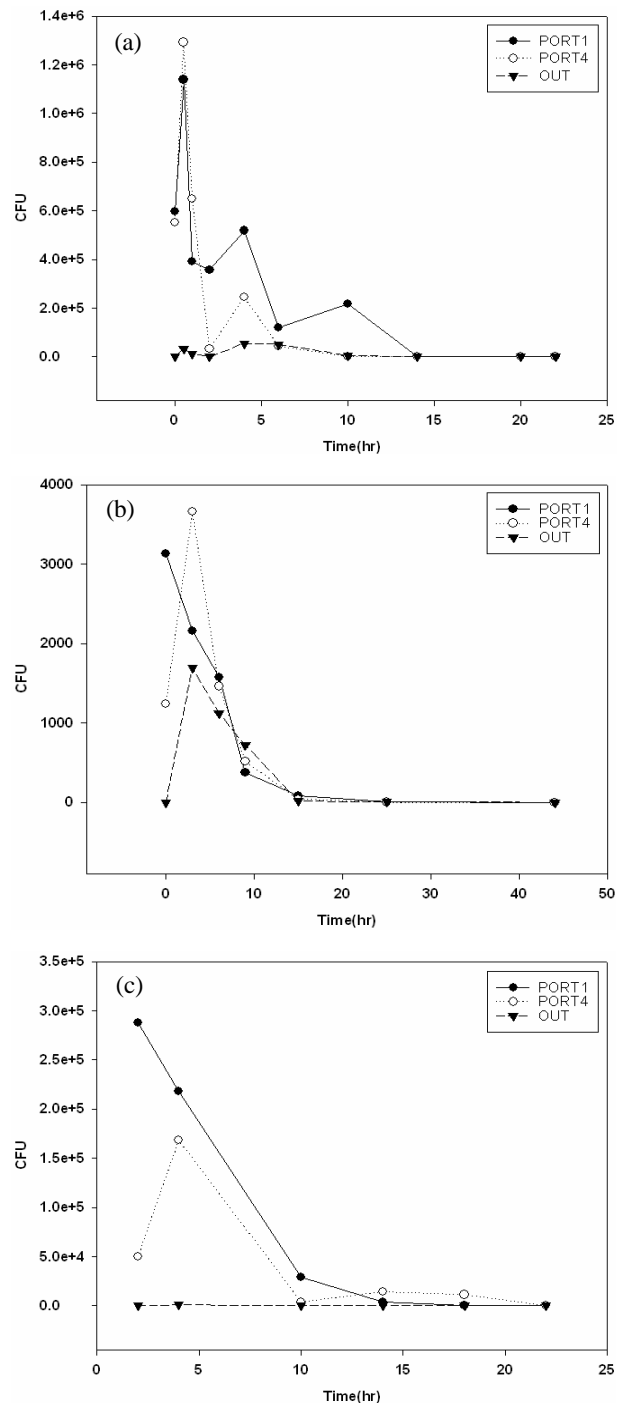


Fig. 3. Concentration of *Shewanella algae BrY* : (a) TCE 30mg/L; Flow rate 8mL/hr; (b) TCE 67.5mg/L; Flow rate 8mL/hr, (c) TCE 30mg/L; Flow rate 16mL/hr

하수가 흐른지 24시간만에 한계에 도달하였고, *Shewanella algae BrY*를 이용해서 산화된 영가철의 환원을 시도한 후에는 TCE의 제거능력을 약간 보여주고 있기는 하지만, 그 효율이 유량 8mL/hr(공극유속  $1.372 \times 10^{-3}$  cm/s)일 때와 비교하였을 때 현저히 떨어지고 수명 역시 약 140시간으로 훨씬 낮은 모습을 보여주고 있다. 따라서 유량 16mL/hr(공극유속  $2.742 \times 10^{-3}$  cm/s)는 칼럼실험조건하에서 미생물에 의한 산화철의 환원을 일으키기에는 너무 빠른 것으로 나타났다.

이를 뒷받침하는 결과가 Figure 3(c)에 보이는 미생물의 균체수이다. 8mL/hr로 실험한 Figure 3(a)에 비교하였을 때 상대적으로 초기의 2시간 이내에 칼럼내의 모든 미생물이 없어져 매질에 부착되지 못하고 모두 흘러나가 산화철의 환원에 영향을 미치지 못하였을 것이다. 유량이 16mL/hr일 때의 TCE제거 결과가 유속이 8mL/hr일 때에 비해 TCE 제거효율이 눈에 띄게 줄어드는 것은 영가철을 비롯한 철산화물의 오염물질과의 반응이 철표면에서 일어나기 때문이다. TCE의 탈염소화 후 산화된 철이 매질인 영가철 입자에 침적되게 되고 이것을 환원시키려면 *Shewanella algae BrY*가 철 표면에 착상되어야 하는데, 유속이 빨라서 표면에 착상되지 못하고 쓸려나가는 현상이 발생해서 산화철의 환원율이 낮아지는 것이다

추가적으로, *Shewanella algae BrY*의 환원능력을 알아보기 위하여 영가철 대신 산화철(iron(III) oxide)로 충전시킨 칼럼에 오염된 인공 지하수를 TCE 농도 30mg/L, 유량 8mL/hr로 칼럼에 흘렸다. 산화된 영가철 칼럼을 이용한 실험은 TCE 처리능력을 250시간 가까이 유지한 반면, 순수한 산화철칼럼은 초기에 TCE 제거실험을 한 결과 10시간만에 제거한

계에 도달했고, *Shewanella algae BrY*를 이용하여 환원시킨 후에도 TCE 처리능력이 24시간이 되지 않는 모습을 볼 수 있었다(Figure 4). 이 때 칼럼 내의 *Shewanella algae BrY*의 농도를 측정한 결과가 Figure 5으로서 이전에 실험한 영가철 칼럼의 결과들과 비교하여 별 차이가 나지 않는다는 것을 볼 때 iron(III) oxide만으로 구성된 칼럼에서는 여러 종류의 철이 섞인 산화된 영가철 칼럼에 비해 *Shewanella algae BrY*의 철환원율이 저하된다는 것을 보여준다. 이와 같은 결과는 이전 연구에서 실시한 배치실험 결과에서도 마찬가지로 iron(III) oxide 보다는 iron(II,III) oxide를 이용한 실험에서 TCE제거율이 높았지만(신화영 등, 2005), 칼럼 실험에서는 그 차이가 더욱 커져 *Shewanella algae BrY*에 의한 칼럼의 수명연장시간이 10배 가까이 차이 나는 모습을 보여준다.

지금까지 얻은 결과를 바탕으로 실험결과에 의하여 얻은 각 칼럼의 TCE 제거능력이 이전에 연구되었던 실험결과(Cho 등, 2005)와 비교했을 때 어느 정도 차이가 나는가를 비교하였다. 이전 연구에 의한 배치실험결과를 비교해 보았을 때 실험에 사용된 영가철 칼럼과 동일한 양(35.4g/1column)의 영가철은 배치실험시 35.74mg의 TCE를 제거하였다. 반면 영가철 칼럼은 TCE 30mg/L, Flow rate 8mL/hr일 때만 *Shewanella algae BrY* 주입을 전후하여 모두 통합했을 때 배치실험과 비슷한 양의 TCE를 제거할 수 있었다. 반면에 다른 두 개의 칼럼은 *Shewanella algae BrY*를 이용한 환원 전과 후를 모두 더하여도 배치실험결과에는 미치지 못하는 모습을 보여준다. 이것은 영가철과 TCE의 반응시 TCE를 탈염소화시키면서 철 표면에 침적되는 산화철이 반응 표면을 줄어들게 하면서 칼럼내 영가철의 반응성을 떨어지게 만들고, 일정한 양의 TCE를 계속 교반해주며 반응시

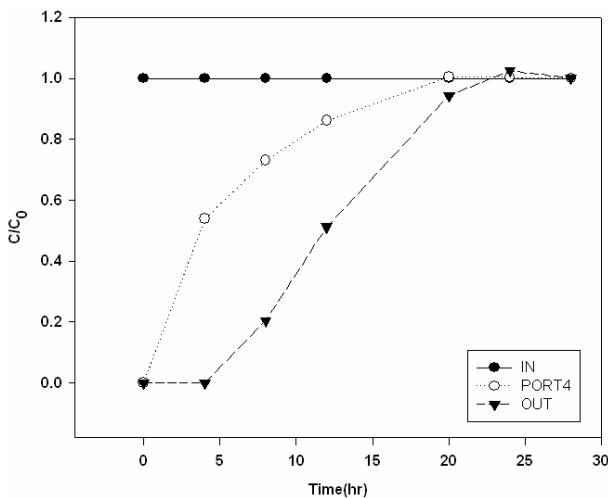


Fig. 4. Concentration of TCE in iron(III) oxide column after *Shewanella algae BrY* added; TCE 30mg/L; Flow rate 8mL/hr

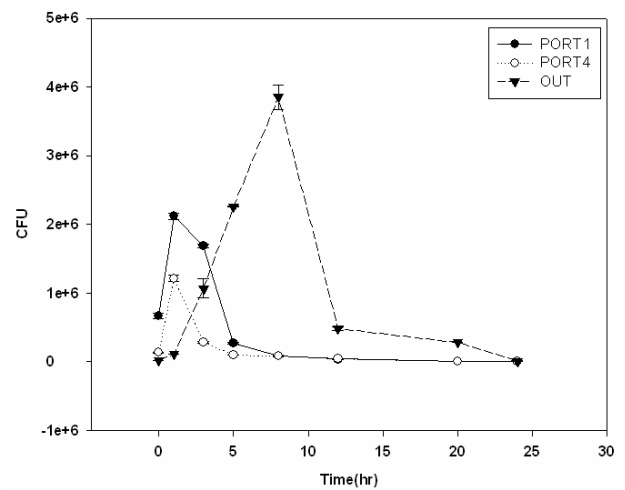


Fig. 5. Concentration of *Shewanella algae BrY* in Iron(III) oxide column- TCE 30mg/L; Flow rate 16mL/hr

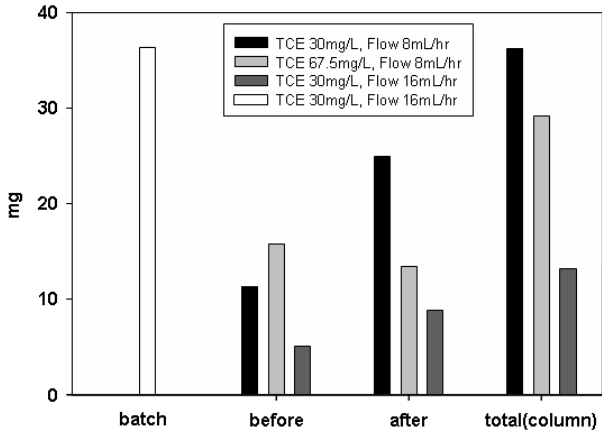


Fig. 6. Mass of TCE removed in batch and column tests

키는 배치실험과 달리 칼럼은 계속적으로 TCE가 유입되므로 영가철 표면에 침적된 산화철이 침적되게 되어 TCE 제거능력이 다하게 되기 때문인 것으로 보인다. 이러한 현상은 동일한 시간에 유입되는 TCE의 양이 많을수록 큰 영향을 주게되어 Figure 6에서 보는 것과 같이 칼럼실험결과 농도가 높거나 유입량이 많은 칼럼의 TCE제거능력이 떨어지는 모습을 보여주고 있다.

산화된 칼럼에 *Shewanella algae BrY*와 citric acid medium을 통과시켜준 후 TCE에 오염된 지하수를 다시 흘려줬을 때 칼럼을 통과하면서 TCE가 제거되는 양상을 나타내는데, 이것이 *Shewanella algae BrY*가 철환원효과를 발휘해서 산화된 Fe(III)이 Fe(II)로 환원되어서 다시 TCE 제거능력을 가지게 된 것이 아니라 칼럼을 통과하는 인공지하수의 유속에 의해서 flushing됐거나, TCE가 *Shewanella algae BrY* 세포에 흡착되어 마치 영가철에 의해 제거된 것처럼 보일 수 있는 가능성도 있지만, 칼럼환원후 TCE 오염 지하수를 흘리면서 일정한 초기농도로 오염된 인공지하수를 계속해서 주입해 주었기 때문에 flushing에 의해 제거되었다면 1pore volume이후에는 TCE가 제거되는 모습을 보기 힘들어야 하지만, *Shewanella algae BrY*로 환원시킨 칼럼은 계속적인 TCE제거능력을 보여주고 있다. 또, TCE가 철환원균에 흡착되어서 사라지는 것이 주된 TCE제거기작이라면 *Shewanella algae BrY*가 없는 상태에서 TCE가 없어지는 것이 설명되지 못한다. *Shewanella algae BrY*를 한번 주입해주고 추가적인 주입은 없었으며, 칼럼실험도중 *Shewanella algae BrY*의 농도를 측정한 결과 초기에 주입한 철환원균이 사라진 이후에는 액체상과 고체상에서 모두 철환원균이 측정되지 않았다. 하지만, 철환원균이 사라진 이후에도 칼럼의 TCE 제거능력은 긴 시간동안 일정량 이상을 보이고 있다. 이러한 상황에서 철환원균 세포에 TCE가 흡착되어 사라진다는 것은 아주 작은 부분이거나 일어

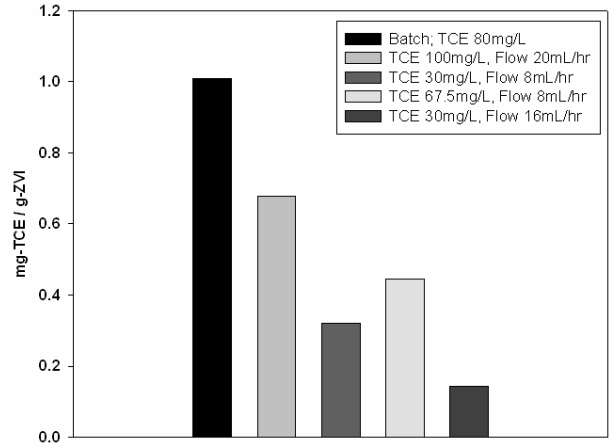


Fig. 7. Mass of TCE removed per unit ZVI in batch and column test comparison to other study<sup>20)</sup>

나지 않을 가능성이 크므로 세포에의 흡착에 의해서 TCE가 제거될 가능성은 극히 작다.

하지만 실험에 사용된 영가철 칼럼이 어느 정도의 TCE 제거 능력을 가지고 있는가를 살펴본 것이 Figure 7로써 이전 연구(Cho 등, 2005)에서 수행된 영가철과 TCE의 반응에 관한 배치실험과 칼럼실험결과를 이번 실험결과와 비교해서 단위질량의 영가철에 의한 TCE 처리량을 알아 보았다. 배치실험의 경우를 제외하고 칼럼실험의 경우 농도가 높은 칼럼에서 단위질량의 영가철당 제거한 TCE의 양이 많은 것으로 나타났다. 이렇게 된 원인은 반응시작과 동시에 유입된 TCE가 영가철과 일차적으로 반응을 하게 되고 고농도의 TCE가 유입되는 경우 TCE가 우선적으로 제거되기 때문에 TCE 제거량이 커지게 되지만, 저농도의 TCE가 유입되는 경우 고농도일 때에 비해서 상대적으로 영가철의 반응에 여유가 생기게 되어 TCE 대신 DCE 등의 TCE 제거에 대한 부산물들과 반응을 하게 되어 상대적으로 고농도일 때의 단위 영가철당 TCE 제거량에 비해 적은 양이 제거된 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 철환원균인 *Shewanella algae BrY*를 이용한 산화된 영가철의 환원에 있어서 칼럼스케일의 실험을 통해 철환원균이 가능한지를 알아보고, 지하환경에서 오염물질인 TCE의 농도와 유량이 어떤 영향을 미치는가를 알아보았다.

유량이 커지면 유속이 동시에 증가하게 되어 시간당 유입되는 TCE 양의 증가로 TCE 처리수명을 짧게 한다. 이후 *Shewanella algae BrY*에 의한 환원과정에서도 산화철과 철환원균의 반응시간을 충분히 주지 못하게 만들어 TCE

처리 효율이 낮아 거의 대부분의 TCE가 제거되지 못하고 통과하는 모습을 보였다.

이러한 결과를 뒷받침하기 위하여 이전 연구결과(Cho 등, 2005)와 비교해 본 결과 산화되지 않은 칼럼에서는 TCE 초기 농도가 높은 칼럼에서 TCE 제거효율인 단위질량 당 영가철의 TCE 제거량이 컸지만 철환원균을 통해 환원시킨 이후에는 TCE의 유입농도가 낮고 유량이 작은 칼럼에서만 철의 환원 효율이 좋았다. 산화되지 않은 칼럼의 경우 매질표면이 깨끗하기 때문에 TCE가 유입되는 대로 반응을 일으킬 수 있게 되어 많은 양의 TCE와 반응할 수 있었다. 그러나 영가철 표면의 산화철 침적 후에는 *Shewanella algae BrY*에 의해 충분한 양의 환원된 철을 유지하는데 한계가 있기 때문에 반응성이 떨어졌다. 또한, 유량의 증가는 유속을 증가시켜 *Shewanella algae BrY*의 매질에의 착상을 어렵게 해 산화된 영가철 칼럼의 재생효율이 떨어지게 했다. 따라서 유량을 조절하는 작업이 반드시 필요하다는 것을 알 수 있다.

즉, 영가철 벽체 단독으로는 무리가 있으므로 영가철 벽체 앞쪽에 추가로 지하수 흐름을 조절할 수 있는 벽체를 설치하는 다중벽체공법 등 추가적인 방법이 필요하다. 그리고, 순수하게 Iron(III) oxide만 있는 칼럼의 경우 산화철의 재환원 효율이 TCE 처리 후 산화된 영가철 칼럼보다 낮아지게 되므로, 매질이 산화되지 않도록 시공 전 보관에 주의를 기울여야 함을 알 수 있다.

이 실험에서 *Shewanella algae BrY* 이외에 다른 미생물이 영향을 미쳤을 가능성도 있다. 따라서 다른 미생물 종의 확인 및 그에 따른 영향을 알아보는 것도 매우 가치 있는 연구가 될 수 있다. 이 실험이 진행 동안에는 다른 종의 미생물의 존재 및 발생 여부를 확인하지 않았다.

그 이외에 철환원균에 의한 Fe(III)의 환원에 영향을 관한 연구들을 보면 전자이동물질, substrate, Fe(II)의 양과 같은 외부물질에 의한 영향이나 철의 표면적, Gibb's free energy같은 내부적인 요인이 있다. 산화철의 환원을 간접적으로 측정할 수 있는 방법으로서 환원된 철의 양을 측정하는 방법이 있다. 마지막으로 산화철의 환원을 막는 요소로써 철환원균 주위의 Fe(II)의 존재를 들 수 있다.

그 밖에도 여러 가지 원인이 철환원균에 의한 산화철의 환원에 영향을 미칠 수 있고, 반응벽체 내지는 다른 용도로의 사용을 위해서도 철환원균과 산화철의 환원관계에 영향을 미치는 인자들은 앞으로 계속 연구될 것이다.

## 사 사

이 논문은 과학재단 국제공동연구사업의 지원에 의해

수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 신화영, 박재우(2005), 철 환원 박테리아에 의한 산화철의 환원과 환원된 철을 이용한 TCE 제거에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 대한환경공학회, Vol. 27, No. 2, pp. 123~129.
2. 이현주, 박재우(2004), 벤트나이트와 영가 철에 의한 침출수 내의 Trichloroethylene, Cr(VI), 질산성 질소의 제거, *한국지반환경공학회지*, 한국지반환경공학회, Vol. 5, No. 2, pp. 23~31.
3. 조현희, 박재우(2004), 복합오염물질 제거를 위한 철과 개량 벤트나이트의 복합층에 관한연구, *한국물환경학회지*, 한국물환경학회, Vol. 20, No. 5, pp. 512~519.
4. 환경부(2004), 2003년 지하수수질측정망 운영결과, pp. 2.
5. Agrawal, A. and Tratnyek, P.G.(1996), Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, ACS, Vol. 30, No. 1, pp. 153~160.
6. Burris, D.R., Campbell, T.J. and Manoranjan, V.S.(1995), Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-Water system, *Environ. Sci. Technol.*, ACS, Vol. 29, No. 11, pp. 2850~2855.
7. Chapelle, F.H.(1993), *Ground-water Microbiology and Geochemistry*, John Wiley & Sons: New York., pp. 99~100.
8. Cho, H.H. and Park, J.W.(2005), Effect of Coexisting Compounds on the Sorption and Reduction of Trichloroethylene with Iron, *Environmental Toxicology and Chemistry*, NCBI, Vol. 24, No. 1, pp. 11~16.
9. Chongxuan, L., Kota, S., Zachara, J.M., Fredrickson, J.K. and Brinkman, C.K.(2001a), Kinetic analysis of the bacterial reduction of goethite, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, No. 12, pp. 2482~2490.
10. Chongxuan, L., Zachara, J.M. and Gorby Y.A.(2002), Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria, *Biotechnology and Bioengineering*, John Wiley & Sons, Vol. 80, No. 6, pp. 637~649.
11. Chongxuan, L., Zachara, J.M., Gorby, Y.A., Szecsody, J.E. and Brown, C.F.(2001b), Microbial reduction of Fe(II) and sorption/precipitation of Fe(II) on *Shewanella putrefaciens* strain CN32, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, No. 7, pp. 1385~1393.
12. Dong, H., Fredrickson, J.K., Kennedy, D.W. Zachara, J.M., Kukkadapu R.K. and Onstott T.C.(2000), Mineral transformation associated with the microbial reduction of magnetite, *Chemical Geology*, Elsevier Science, Vol. 169, No. 3-4, pp. 299~318.
13. Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F.(1994), Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, USGS, Vol. 32, No. 6, pp. 958~967.
14. Grittini, C., Malcomson, M. and Korte, N.(1995), Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system, *Environ. Sci. Technol.* ACS, Vol. 29, No. 10, pp. 2898~2900.
15. Lovley, D.R.(1993), Reduction of Chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and Its c3 Cytochrome, *Annu. Rev. Microbiol.*, ASM, Vol. 60, No. 2, pp. 726~728.

16. Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P.(1988), Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 54, pp. 1472~1480.
17. Lovley, D.R., Phillips, E.J. and Lonergan, D.J.(1991), Enzymatic versus nonenzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments, *Environ. Sci. Technol.*, ACS, Vol. 25, No. 6, pp. 1062~1067.
18. Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G.(1994), Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* ACS, Vol. 28, No. 12, pp. 2045~2053.
19. McNab, W.W. Jr. and Narasimhan, T.N.(1994), Degradation of chlorinated hydrocarbons and groundwater geochemistry: A field study, *Environ. Sci. Technol.*, ACS, Vol. 28, No. 5, pp. 769~775.
20. Muftikian, R., Fernando, Q. and Korte, N.(1995), A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water, *Water Res.*, Elsevier Science, Vol. 29, No. 10, pp. 2434~2439.
21. O'Hannesin, S.F. and Gillham, R.W.(1998), Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs, *Ground Water*, USGS, Vol. 36, No. 1, pp. 164~170.
22. Roden, E.E.(2003), Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, No. 7, pp. 1319~1324.
23. U.S. Environmental Protection Agency(1999), Field Applications of In Situ Remediation Technologies : Permeable Reactive Barriers, EPA 542-R-99-002, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC., pp. 1~2.

(접수일: 2007. 1. 16 심사일: 2007. 2. 5 심사완료일: 2007. 3. 16)