

생물벽체를 이용한 PCE로 오염된 지하수의 환원성 탈염소화: 칼럼 실험

황 보 현 옥 · 신 원 식* · 송 동 익
경북대학교 화학공학과, *경북대학교 환경공학과
(2007년 2월 26일 접수; 2007년 9월 14일 채택)

Reductive Dechlorination of Groundwater Contaminated with PCE using Biobarrier: Column Study

Hyunwook Hwangbo, Won Sik Shin* and Dong-ik Song

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-710, Korea

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-710, Korea

(Manuscript received 26 February, 2007; accepted 14 September, 2007)

The applicability of *in situ* biobarrier or microbial filter technology for the remediation of groundwater contaminated with chlorinated solvent was investigated through column study. In this study, the effect of packing materials on the reductive dechlorination of PCE was investigated using Canadian peat, Pahokee peat, peat moss and vermicompost (or worm casting) as a biobarrier medium. Optimal conditions previously determined from a batch microcosm study was applied in this column study. Lactate/benzoate was amended as electron donors to stimulate reductive dechlorination of PCE. Hydraulic conductivity was approximately $6 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$ cm/sec and no difference was found among the packing materials. The transport and dispersion coefficients determined from the curve-fitting of the breakthrough curves of Br⁻ using CXTFIT 2.1 showed no difference between single-region and two-region models. The reductive dechlorination of PCE was efficiently occurred in all columns. Among the columns, especially the column packed with vermicompost exhibited the highest reductive dechlorination efficiency. The results of this study showed the promising potential of *in situ* biobarrier technology using peat and vermicompost for the remediation of groundwater contaminated with chlorinated solvents.

Key Words : Biobarrier, Reductive Dechlorination, Electron Donor, Peat, Vermicompost, Column, CXTFIT

1. 서 론

산업혁명 이후 석유산업의 발달은 인류에게 가장 큰 문명의 혜택을 제공하였다. 석유는 정제되어 산업의 원료 및 연료로 사용되었으며 석유제품은 정제, 운반, 저장 등의 과정에서 토양 및 지하수를 오염시키게 된다. 특히 석유성분에서 유도된 유도체는 인간이 원하는 물성을 갖게 되어 우리의 생활을 윤택하게 하는데 큰 도움이 되었다. 그러나 많은 종류의 유기물 유도체는 독성이 보다 강하며 자연상태에서 쉽게 분해되지 않는다. 대표적으로 할로젠화된 유기물질은 열적, 광적으로 큰 안정성을 갖고 있

며 미생물에 의해 잘 분해되지 않고 자연상태에 오래 존재하여 생태계에 악영향을 미친다. 특히 저분자의 염소계 유기화합물은 용매로서의 성능이 매우 우수하다. 특히 tetrachloroethene(PCE), trichloroethene(TCE), carbon tetrachloride(CT) 등은 전자, 기계, 세탁 등 다양한 분야의 산업에 많은 양이 사용되어 왔다. 이들 용매는 독성이 매우 커 선진국에서는 사용이 금지되거나 제한 되어왔다. 그러나 우리나라에서는 아직 PCE 등을 용매로 사용하고 있으며 사용과정에서 유출 및 부적절한 폐기 등에 의해 토양 및 지하수 오염이 유발되고 있다. 이들 염소계 유기용매는 물보다 밀도가 크며 물에 대한 용해도가 낮아서 지하수 아래에 가라앉아 지하암반의 틈에 존재하거나 토양에 흡착된 후 서서히 용출되어 장기간에 걸쳐 환경 오염원으로 작용한다. 따라서 양수 후 처리(pump and treat)와 같은 방법으로

Corresponding Author : Won Sik Shin, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-710, Korea
Phone: +82-53-950-7584
E-mail: wshin@mail.knu.ac.kr

는 이들 오염원을 쉽게 제거하기가 어려우며, 전통적인 생물학적 복원방법으로는 장기간의 소요되므로, 오염원의 분포 특성 및 이동경로를 파악하여 오염원의 효율적인 처리를 위한 노력이 필요하다.

최근 저농도로 장기간 유출되는 오염물질을 처리하기 위한 방법으로 투수성 반응벽체(permeable reactive barrier) 기술이 성공적으로 개발되었다. 지중에 생물학적 또는 물리화학적 반응성을 가진 물질로 벽체를 설치하여 벽체를 통과하는 지하수에 포함된 독성물질을 처리하는 기술로서 영가급속을 사용하는 화학적 투수성 반응벽체는 성공적으로 설치 운영되고 있다. 그러나 물리화학적 반응벽체는 오염물질을 완전히 제거할 수 없다는 단점이 있다. 보다 이상적인 기술로는 투수성 반응생물벽체(permeable reactive biobarrier) 또는 원위치 미생물 필터(*in situ* microbial filter)에 의한 친환경적이며 완전한 제거라 할 수 있다.

생물벽체(Biobarrier) 기술의 적용을 위해서 벽체 내에 사용되는 충전물질에 대한 연구가 이루어져야 한다. 충전물질은 PCE, TCE와 같은 오염물질을 흡착할 수 있는 능력이 있어야 하며, 흡착된 오염물질의 탈착 속도가 적절하여 미생물에 의해 충분히 분해될 수 있어야 하며, 충전물질내 유기물질의 분해 과정에서 전자공여체를 제공할 수 있어야 하는 등의 조건을 갖추어야 원위치 생물학적 처리가 가능하게 된다. Yerushalmi 등¹⁾은 입자상의 peat moss를 생물벽체로 이용하여 가솔린과 BTEX로 오염된 지하수 처리에 대한 연구를 수행하였으며 산소공급이 제한된 상태에서 99% 이상의 가솔린을 제거할 수 있었다. Kao와 Yang²⁾은 토탄을 생물벽체로 이용하여 호기성 조건에서의 공동대사(cometabolism)에 의한 TCE의 분해 실험에서 TCE의 96%를 처리할 수 있었다. Rasmussen 등³⁾은 peat:sand (200:80, v/v%) 혼합물을 생물벽체로 사용하여 creosote로 오염된 지하수의 복원을 위한 칼럼 연구를 수행하였다. 유입수의 DO 농도 9-10 ppm, 평균 체류시간 2일, 온도 9 °C 의 조건에서 PAHs의 94-100% 제거, 질소/황/산소(NSO)를 함유하는 비균질성 방향족 탄화수소의 93-98%, 페놀류 화합물의 44-97%의 제거가 가능하였다. Kao 등⁴⁾은 이중층 생물벽체를 이용한 PCE로 오염된 대수층의 복원 적용가능성을 살펴보았다. 원위치 이중층 생물벽체는 (i) 혐기층: 산업폐수 슬러지 cake로 구성된 유기물 방출 물질층(organic-releasing material layer)과 (ii) 호기층: CaO₂로 구성된 산소방출 물질층(oxygen-releasing material layer)으로 구성하였다. 혐기층에서는 슬러지 cake로부터 방출되는 유기물이 primary sub-

strate로 사용되어 PCE의 환원성 탈염소화가 이루어지며, 호기층에서는 호기성 생분해 또는 전단의 혐기층에서 방출되는 PCE의 환원성 탈염소화 부산물의 cometabolism이 가능하도록 구성하여 유입 PCE의 99%를 처리할 수 있었다. Kao 등⁵⁾은 슬러지 cake/당밀로 구성된 생물벽체를 이용하여 PCE로 오염된 지하수의 처리를 위한 칼럼실험에서 슬러지 cake/당밀로부터 지속적으로 용출되는 유기물이 1차 기질(primary substrate) 또는 전자공여체로 사용되어 메탄화 공정(methanogenic process)에 의한 PCE의 환원성 탈염소화가 촉진됨을 보였다. Warith 등⁶⁾은 원위치 미생물 필터를 이용하여 나프탈렌으로 오염된 지하수의 복원에 대해 연구하였다. 이들은 모래를 담체로 사용하고 미생물을 첨가한 미생물 필터를 사용하여 오염원의 원위치 처리가 가능함을 보여주었다.

전술한 생물벽체를 이용한 염소계 유기용매로 오염된 지하수 처리와 유사한 개념으로서 자연습지 또는 처리습지(treatment wetlands)를 이용한 연구사례도 있다. Lorah와 Olsen은 염소계 유기화합물로 오염된 대수층내 지하수를 자연습지로 유입시켜 처리하였다.⁷⁾ 연구결과 습지에서의 TCE와 1,1,2,2-tetrachloroethane (PCA)의 환원성 탈염소화가 개선되는 것으로 나타나는데, 이는 대수층에 비해 습지에서 자연적으로 발생하는 용존 유기탄소(dissolved organic carbon) 농도가 높고 산화-환원 전위(redox potential)가 낮기 때문이라고 하였다. Lorah와 Voytek⁸⁾은 습지토양에서의 1,1,2,2-tetrachloro-ethane (1,1,2,2-TeCA)와 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA)의 생분해 경로를 평가하기 위한 microcosm 실험에서 1,1,2,2-TeCA의 초기 생분해 결과 수소화분해(hydrogenolysis)에 의한 1,1,2-TCA의 생성과 1,1,2-TCA의 1,2-DCE로의 환원성 탈염소화가 동시에 일어난다고 하였다. 1,1,2-TCA의 환원성 탈염소화는 철환원(iron reduction)과 메탄화(methanogenesis)가 동시에 작용할 경우, 메탄화 공정 단독일 때 보다 VC 생성이 두 배 이상 빠르다고 보고하였다. Kassenga 등^{9,10)}은 토탄, BionSoil[®], 모래 등으로 구성된 처리습지 토양 칼럼에서의 cis-1,2-dichloroethene (cis-1,2-DCE)과 1,2-dichloroethane (1,2-DCA)로 오염된 지하수 처리 실험을 수행하였다. 실험결과 cis-1,2-DCE와 1,2-DCA는 환원성 탈염소화의 최종 부산물인 ethane 또는 ethane으로 완전히 전환되었으며, 수소농도 측정결과 수소문턱농도(hydrogen threshold concentration)는 cis-1,2-DCE의 경우 2.5 nM로서 주로 환원성 탈염소화에 의해, 1,2-DCA의 경우 38 nM로 아세톤 발생균(acetogens) 또는 메탄화균(methanogens)에

의한 공동대사(co-metabolism)에 의해 분해가 됨을 밝혔다.

이와 같이 생물벽체 또는 습지를 이용한 염소계 유기용매로 오염된 지하수의 생물학적 처리는 흡착에 의한 지연, 체류시간의 증가, 생물벽체, 자연습지 또는 처리습지의 구성 물질로부터의 유기물질 또는 전자공여체의 지속적인 용출을 이용하며, 산화-환원 전위(redox potential)에 따라 환원성 탈염소화 또는 공동대사에 의해 이루어지고 있다는 점에서 공통점을 가지고 있다.

원위치 생물벽체 또는 미생물 필터기술을 이용한 오염된 지하수의 생물학적 복원은 경제성이 있는 공학적 복원 기술로 보여지나, 현재 국내에서는 이와 같은 보다 적극적인 처리 방법에 의한 복원에 대한 연구가 부족한 실정이다. 특히 토탄이나 분변토를 담체로 이용한 생물벽체에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있어 이에 대한 연구가 필요하다. 토탄이나 분변토는 오염물질의 흡착능력이 뛰어나며, 유기탄소가 풍부하여 미생물들이 에너지원으로 이용할 수 있으며, 쉽게 구할 수 있어 가격이 싼 장점이 있고, 수소원소를 다량 포함하고 있어 혐기성 조건하에 환원적 탈염소에 의한 염소계 유기용매의 처리에 있어 전자공여체를 제공할 수 있으므로 원위치 생물벽체 또는 미생물필터로서의 적용이 가능할 것으로 보여진다.

본 연구에서는 염소계 유기용매인 PCE로 오염된 지하수의 효율적인 처리를 위한 기초연구로서 선행한 microcosm¹¹⁾ 연구에서 결정된 환원성 탈염소화의 최적조건을 bench-scale의 칼럼연구에 적용하고자 하였다. 토탄과 분변토 등의 흡착제를 충전물질로 사용한 칼럼에서의 PCE의 환원성 탈염소화 실험을 통하여, 생물벽체 또는 원위치 미생물 필터를 이용한 생물학적 복원에 있어서 공학적 응용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 생물벽체의 충전물질로는 Pahokee peat(IHSS, St. Paul, MN, USA), Canadian peat (Acadian Peat Moss, Ltd., New Brunswick, Canada), peat moss(Farad, Agawam, MA, USA)와 분변토(wormcasting 또는 vermicompost)를 사용하였고, 흡착질로는 tetrachloroethylene(PCE, Sigma, >99.9% HPLC grade)를 사용하였다. 선행한 회분식 실험결과를 토대로 전자공여체로는 lactic acid (Sigma, 98%), benzoic acid(Sigma, 100.3%)를 사용하였다. 분변토와 토탄은 가벼운 입자의 부유로 인

해 실험의 재현성이 떨어져 증류수와 혼합하여 부유물질을 제거한 뒤 60 °C에서 48시간 동안 건조하였다. 이를 표준체(#70, 212 μm)로 거른 다음 상온에서 보관하여 사용하였다. 배지는 Carr과 Hughes을 참고하여 400 mg/L NH₄Cl, 400 mg/L KCl, 400 mg/L MgCl₂ · 6H₂O, 80 mg/L (NH₄)₂HPO₄, 25 mg/L CaCl₂ · 2H₂O, 10 mg/L (NaPO₃)₁₃, 2.5 mg/L KI, 0.5 mg/L CoCl₂ · 6H₂O, 0.5 mg/L MnCl₂ · 4H₂O, 0.5 mg/L NH₄VO₃, 0.5 mg/L ZnCl₂, 0.5 mg/L Na₂MoO₄ · 2H₂O, 0.5 mg/L H₃BO₃, 0.5 mg/L NiCl₂ · 6H₂O, 200 mg/L yeast extract를 증류수에 녹여 제조하였다.¹²⁾ 모든 시약은 ACS 급을 사용하였다. 배지를 혐기성 상태로 유지하기 위하여 300 mg/L Na₂S · 9H₂O와 40 mg/L FeCl₂ · 4H₂O를 첨가하였으며, 121 °C에서 15분간 멸균하여 사용하였다.

2.2. 수리전도도의 결정

수리전도도(hydraulic conductivity)를 결정하기 위한 실험은 길이 30 cm, 지름 2.61 cm인 spectrum chromatography column (Cole-Parmer International, USA)을 사용하였으며, Fig. 1과 같이 흡착제를 채운 칼럼을 통과하여 물이 흐르도록 행하여 일정 시간동안 흐르는 물의 유량을 측정하였다. 네 가지 충전물질(Canadian peat, Pahokee peat, peat moss, vermicompost)에 대해 측정된 값을 Darcy의 법칙에 적용하여 수리전도도(hydraulic conductivity)를 결정하였다.

$$\frac{Q}{A} = K \frac{\Delta h}{L} \quad (1)$$

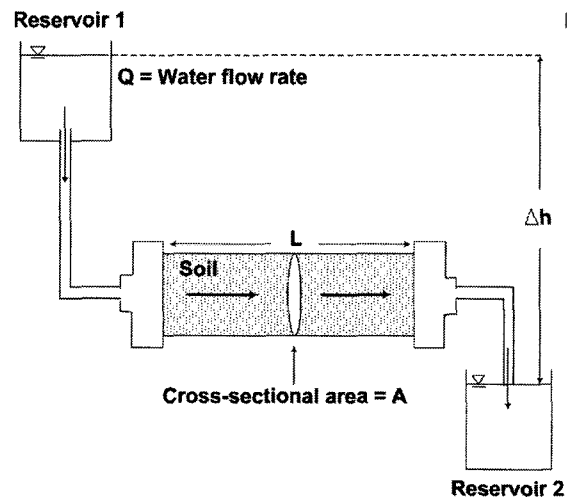


Fig. 1. Schematic diagram of a simple permeameter (or Darcy apparatus) used to measure hydraulic conductivity.

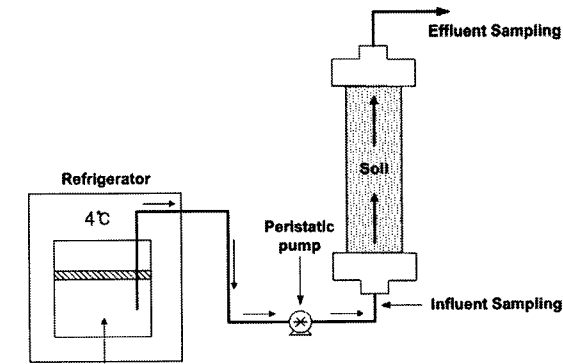
여기서 Q = 유량, A = 칼럼의 단면적(5.35 cm^2), K = 수리전도도(cm/sec), Δh = 두 지점사이의 head 차이(170 cm), L = 칼럼의 높이(30 cm)를 나타낸다.

2.3. 파과곡선을 이용한 이동계수와 확산 계수의 결정

칼럼내의 오염물질의 전달현상을 설명하기 위한 CXTFIT 2.1¹³⁾에 포함된 이동계수, 확산계수 등의 매개변수들을 결정하기 위해, 흡착이나 생분해에 영향을 미치지 않는 NaBr(Sigma-Aldrich, Ultra grade)를 추적자(tracer)로 사용한 칼럼 실험 자료와 CXTFIT 모델의 이론 계산치를 비선형 최적화 방법으로 곡선맞춤(curve fitting) 하였다. NaBr의 초기농도는 약 120 ppm 정도를 사용하였고, 충전물질로 Canadian peat을 사용한 칼럼에서 유량 변화에 따른 파과곡선을 알아보았으며, 비슷한 유량에서 충전물질(Canadian peat, peat moss, vermicompost) 종류에 따른 파과곡선도 알아보았다. NaBr의 농도 분석은 시간에 따라 유출액 3 mL을 채취하여 이온 크로마토그래피(Shimadzu, SLC-10AVP)를 이용하여 측정하였다.

2.4. 칼럼을 이용한 PCE의 환원성 탈염소화 실험

칼럼을 이용한 PCE의 환원성 탈염소화 실험장치 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 각각의 칼럼에 네 가지 충전물질(Canadian peat, Pahokee peat, peat moss, vermicompost)를 충전한 다음, 주입용액은 휘발에 의한 손실을 방지하기 위해 floating lid가 부착된 2 L의 유리용기를 제작하여 4°C의 냉장 상태에서 주입하였다. 칼럼 실험은 포화상태를 유지하여 수행하였으며, 염소계 용매의 흡착을 방지하기 위해 Viton 튜브(Cole-Parmer, USA)를 사용하고 최적의 체류 시간과 환원성 탈염소화에 필요한 충



PCE solution and medium in a container with floating lid for eliminating headspace

Fig. 2. Schematic diagram of column experiment for reductive dechlorination of PCE.

분한 시간을 유지하기 위해 미량펌프를 사용하여 연속적으로 오염물질이 흐르도록 하였다.

본 실험에서 사용한 환원성 탈염소화 미생물은 ○○시 ○○하수종말처리장에서 채취한 혐기성 소화 슬러지를 이용하여 배양하였다. 혐기성 소화 슬러지를 배지와 혼합한 다음, PCE를 유일한 탄소원(sole carbon source)으로 공급하여 배양하였다. 이를 칼럼에 주입하여 칼럼 내에 미생물이 부착되도록 한 후에 PCE 용액을 투여하여 생분해 결과를 알아보았다. PCE 용액은 회분식 실험 결과를 토대로 하여 배지에 전자공여체로 각각 1.5 mM의 lactate와 benzoate를 첨가하였다. 주입시 PCE 농도는 10 ppm이었으며, 미량펌프(Cole-Parmer, USA)를 사용하여 약 0.06 mL/min의 유속으로 주입하였다. 이 조건에서의 실험은 100일간 지속되었으며, 이후 PCE의 주입농도를 15 ppm으로 증가시켜 30일간 실험을 행하였다. 시료채취는 칼럼 입구에 부착된 sampling port로 입구에서의 시료를 채취하였고, 일정 시간 간격으로 출구에서 나오는 시료를 펜탄으로 즉시 추출하였다. 펜탄으로 추출된 PCE와 TCE는 GC-ECD (HP, Model 4890)로, cis-DCE는 GC-FID (HP, Model 6890)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수리전도도의 결정

수리전도도를 결정하기 위하여 Fig. 1과 같이 칼럼을 설치하여 reservoir 1과 reservoir 2 사이의 수두(head) 차를 측정하고, 두 지점 사이에 흐르는 유량을 측정하였다. 실험결과 측정된 값을 Darcy's law에 적용하여 수리전도도를 결정하였다. Table 1은 유량변화에 따른 수리전도도 값을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 네 가지 생물벽체의 충전물질의 수리전도도는 $6 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ 로 충전물질의 종류에 관계없이 거의 비슷한 값을 가지는 것으로 나타났다. 본 실험결과와 타 연구자들의 선행연구결과와 유사하였다. 일반적으로 peat을 생물벽체의 충전물질로 사용할 경우 체적밀도(bulk density)가 낮으며, 수리전도도 또한 $1.06 \times 10^{-7} \text{ cm/sec}$ 정도의 낮은 값을 가지므로 유체의 흐름에 있어 방해 요인이

Table 1. Results of hydraulic conductivity measurements.

Soil	Q (mL/min)	K (cm/sec)
Canadian peat	0.1405	7.728×10^{-5}
Pahokee peat	0.1058	5.819×10^{-5}
Peat moss	0.1063	5.847×10^{-5}
Vermicompost	0.1175	6.463×10^{-5}

되므로 peat을 모래와 혼합하여 체적밀도와 수리전도도를 증가시켜 사용한다. Viraraghavan와 Slough¹⁵⁾는 peat-bentonite 혼합물을 cutoff barrier로 활용하기 위한 기초연구로서 PCP의 흡착특성과 수리전도도를 조사하였다. PCP의 흡착은 Freundlich isotherm을 따랐으며, 수리전도도는 bentonite 함량이 증가할수록 감소하였다. Peat:bentonite의 비율이 50:50일 때 수리전도도는 최소 3.3×10^{-7} cm/sec로 토양과 지하수에서 PCP의 이동억제를 위한 벽체로서 충분히 활용할 수 있다고 하였다. Kassenga 등⁹⁾은 cis-1,2-dichloroethene (cis-1,2-DCE)과 1,1,1-trichloroethane (1,1,1-TCA)로 오염된 지하수 처리를 위한 (i) 모래:peat, (ii) 모래:peat:BionSoil[®]로 구성된 칼럼실험을 수행하였다. 수리전도도는 모래:peat 칼럼의 경우 4.95×10^{-5} cm/sec, 모래:peat:BionSoil[®] 칼럼의 경우 3.02×10^{-5} cm/sec였으며, 지연계수(retardation coefficient)는 1-7.3 정도였으며, 유기탄소 함량이 많은 BionSoil[®]이 포함될 경우 지연계수가 증가하였다. cis-1,2-DCE와 1,1,1-TCA의 환원성 탈염소화는 1차 생분해 속도를 따르는 것으로 나타났으며, 모래:peat:BionSoil[®] 칼럼에서의 생분해 속도상수가 모래:peat 칼럼 보다 큰 것으로 나타났다. 본 연구에서는 기존 연구와는 달리 모래를 첨가하지 않고 peat 또는 분변토만을 충전물질로 사용하였을 때 수리전도도가 약 10^{-5} cm/sec 정도로 나타나 기존 연구자들^{9,14,15)}이 수행한 칼럼실험에서의 수리전도도와 유사한 값을 가지는 것으로 나타나, 낮은 유량에서의 유체의 흐름에 방해 요인은 없을 것으로 판단되었다.

3.2. 파과곡선을 이용한 이동계수와 확산 계수의 결정

토양 칼럼내에 유체가 흐를 경우 유체가 고르게 분포되어 흐르지 못하고 정체되어 있는 공간이 생길 수 있다. Parker와 van Genuchten¹⁶⁾과 Kool 등¹⁷⁾은 물이 이동할 수 있는 영역(이동상, mobile phase)과 이동할 수 없는 영역(비이동상, immobile phase)을 고려한 이동 모델(transport model)을 개발하였다. 이 모델에서 분산 이동(diffusive transport)은 이동상에서만 한정되며, 비이동상에서의 용질의 이동은 확산에 있어서 제한되는 요소라고 가정하였다. 이 모델의 지배식은 다음과 같다.

$$\beta R \frac{\partial C_m}{\partial T} + (1-\beta)R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \frac{1}{P_m} \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_m}{\partial Z} \quad (2)$$

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \omega(C_m - C_{im}) \quad (3)$$

여기서 C_m 과 C_{im} 은 이동상과 비이동상에서의 오

염물질의 농도이고, R 은 지연계수, $P(= v_m L/D_m)$ 은 이동영역에서의 분산을 나타내기 위한 Peclet number 이다. D_m 과 v_m 은 각각 이동상에서의 평균분산계수와 평균 공극수유속를 나타낸다. $T(= v_m t/L)$ 는 정규화한 시간으로 t 는 시간, L 은 칼럼의 길이이며, Z 는 z/L 로 정규화한 거리로 z 는 이동 거리를 나타낸다. β 는 이동상과 비이동상 사이의 무차원 분배계수 값이고 ω 는 정규화한 물질전달계수이다. β 와 ω 는 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\alpha L}{v_m \theta_m} \quad (5)$$

여기서 θ_m 은 이동영역에서의 공극률을, f 는 이동상과 평형을 이루는 흡착 site의 분율을 나타내며, α 는 이동상과 비이동상 간의 용질교환속도를 지배하는 평균 1차 물질전달계수를 나타낸다. R 은 지연계수로 분배계수 K_d 와 다음과 같은 관계가 있다.

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad (6)$$

여기서 ρ 는 충전물질의 체적밀도를, θ 는 공극률을 나타낸다. 이 모델은 이중영역(two-region) 비평형 모델로 알려져 있다. 만약 비이동상이 없다면 이 모델은 단일영역(single-region)모델로서 일반적으로 잘 알려진 1차원 이류확산식(advection-dispersion equation, ADE)이 된다.

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (7)$$

본 연구에서는 비이동상이 없다고 가정한 단일영역모델과 이중영역모델 모두를 사용하여 파과곡선을 해석하였다. 용질의 선형흡착을 가정한 식 (2)과 (3)의 해는 비선형 최소자승 역산프로그램(nonlinear least-squares inversion program)인 CXTFIT 2.1¹³⁾를 사용하여 파과곡선에 곡선 맞춤하여 모델에 포함된 매개변수를 구하였다.

Fig. 3은 Canadian peat 칼럼에서의 유속변화에 따른 Br^- 이온의 파과곡선과 CXTFIT로 단일영역모델과 이중영역모델로 곡선 맞춤한 결과를 함께 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 실험 결과와 단일영역모델 및 이중영역모델로 곡선 맞춤한 결과가 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. Table 2는 칼럼의 특성과 CXTFIT로 단일영역 모델과 이중영역 모델로 곡선 맞춤하여 얻은 모델 매개변수들을 나타낸 것이다. 유속과 공극률은 실험에서 얻은 결과이며, 곡선 맞춤에 의해 단일영역모델에서는 수리

Table 2. Column characteristics and CXTFIT-estimated parameters for Br⁻ breakthrough curves from Canadian peat column.

Exp.	model	interstitial velocity (cm/min)	porosity (%)	D (cm ² /min)	R	K _d (mL/g)	R ²
1	single-region	0.0246	0.5232	0.0041	1.0150	0.02518	0.9975
2	single-region	0.0333	0.6485	0.0053	0.8997	-0.2087	0.9996
3	single-region	0.0479	0.6254	0.0090	0.9929	-0.0143	0.9983
Exp.	model	D (cm ² /min)	R	K _d (mL/g)	β	ω	R ²
1	two-region	0.0017	1.009	0.0154	0.9409	0.8027	0.9989
2	two-region	0.0057	1.014	0.0291	0.9826	0.0213	0.9997
3	two-region	0.0047	1.009	0.0181	0.9261	1.1200	0.9997

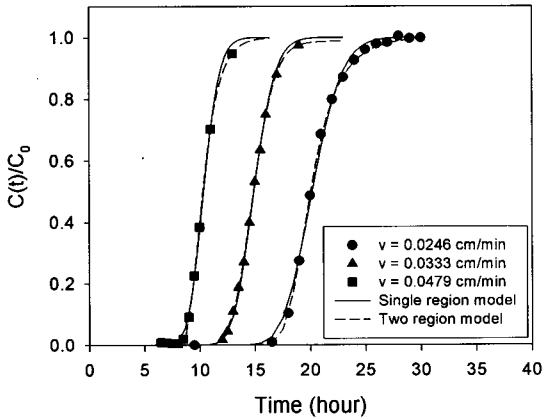


Fig. 3. Breakthrough curves of Br⁻ in a column packed with Canadian peat.

학적 분산계수(D)와 지연계수(R)를 얻을 수 있으며, 이중영역모델에서는 분산계수(D), 지연계수(R), 이동상과 비이동상 사이의 무차원 분배계수(β)와 정규화한 물질전달계수(ω)를 얻을 수 있다. 선형분배계수(K_d)는 식 (6)에 의해 계산된 값이며 이때의 체적밀도는 0.3117 g/mL이다. Fig. 3으로부터 유속이 느려질수록 파과곡선의 꼬림(tailing) 현상이 더 커지며, 수리학적 분산계수(D)가 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 유속이 느려짐에 따라 Peclet number가 작아져서 용질이송현상이 이류 dominant에서 확산 dominant로 바뀌어 수리학적 분산계수 중 확산계수의 크기가 상대적으로 커지기 때문이다. Table 2에 나타난 바와 같이 Br⁻ 이온의 선형분배계수(K_d)는 단일영역모델과 이중영역모델 모두에서 거의 0으로 나타났는데 이는 Br⁻의 경우 토양에 흡착이 되지 않기 때문이다.

Table 3은 Table 2에서 구해진 Br⁻ 이온의 분배계수를 분산분석(ANOVA)를 이용하여 단일영역모델과 이중영역모델을 비교한 결과이다. Error Sum of Squares(SS)는 다음과 같이 정의된다.

Table 3. Analysis of Variance (ANOVA) to compare single-region vs two-region model for Br⁻ distribution coefficients (K_ds).

Source of variation	df	SS	MS	F
between groups	1	0.0113	0.0113	4.2807
within groups	4	0.0105	0.0026	
total	5	0.0218		

$$F_{1,4}(\alpha=0.05) = 7.7086$$

$$\text{그룹들 간에는 } SS = \sum_{j=1}^n (\bar{K}_{dj} - \bar{K}_d)^2 \quad (8)$$

$$\text{그룹내에서는 } SS = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (K_{dij} - \bar{K}_d)^2 \quad (9)$$

여기서 \bar{K}_d 는 지지연계수의 전체평균 값이며, n은 집단 내 관측치 수를 의미하고, k는 집단 수를 의미한다. Error Mean Squares(MS)는 SS/df로 정의되며, 이때 df는 자유도를 의미한다. Variance Ratio (F)는 MS_{between groups}/MS_{within groups}로 정의된다. Table 3의 실험치로 계산된 F 값은 4.2807로 5%의 유의수준인 $F_{1,4;0.05} = 7.7086$ 보다 작은 것으로 나타났으며, 이는 Br⁻ 이온의 분배계수에 있어서 단일영역모델과 이중영역모델이 큰 차이가 없음을 의미한다. 또한 Canadian peat으로 충전된 칼럼에서 비이동상은 Br⁻의 이동에 있어서 중요한 역할을 하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Canadian peat, peat moss, vermicompost를 충전한 칼럼에서 유사한 유속에서의 Br⁻ 이온의 파과곡선 실험결과와 CXTFIT로 단일영역모델과 이중영역모델로 곡선 맞춤한 결과를 함께 나타낸 것이다. Table 4는 각 칼럼의 특성과 CXTFIT의 단일영역모델과 이중영역모델로 곡선 맞춤하여 얻은 모델 매개변수들을 나타낸 것이다. 선형분배계수(K_d)는 식 (5)에 의해 계산하였으며, 이때의 체적밀도는 Canadian peat 칼럼에서 0.3117 g/mL, peat

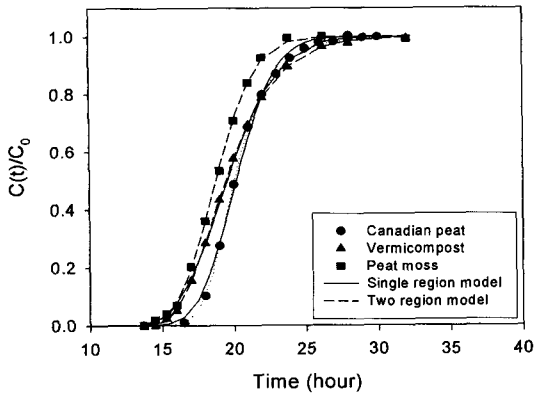


Fig. 4. Breakthrough curves of Br^- in columns packed with Canadian peat (\bullet , $v = 0.02463$ cm/min), Vermicompost (\blacktriangle , $v = 0.02531$ cm/min) and Peat moss (\blacksquare , $v = 0.02648$ cm/min), respectively.

moss 칼럼에서 0.2276 g/mL, 그리고 vermicompost 칼럼에서 0.8167 g/mL 였다. 이 실험결과에서도 Br^- 이온의 선형분배계수(K_d)는 단일영역모델과 이중영역모델 모두에서 거의 0에 가까웠으며, 이 경우 식 (3)은 $\beta = \theta_m/\theta$ 로 정리되며 β 는 이동상과 비이동상 사이의 무차원 분배계수가 된다. 이중영역모델의 결과에서 peat moss 칼럼(칼럼2)의 β 값은 거의 1로 나타났다. 이는 peat moss 칼럼에서는 비이동상이 거의 존재하지 않음을 의미한다.

3.3. 칼럼에서의 환원성 탈염소화 실험

Fig. 5는 칼럼에서의 PCE의 환원성 탈염소화 실험결과를 나타낸 것이다. 각 칼럼에 0.06 mL/min의 일정한 유속으로 10 ppm의 PCE 용액을 공급한 다음, 유출수를 일정 시간별로 채취하여 분석하였다. 선행한 회분식 흡착실험 결과¹¹⁾와 파과곡선 실험 결과를 토대로 계산하였을 때, 칼럼에서의 PCE의 흡착만을 고려한다면 40일 이후에 PCE가 유출될 것으로 예상되었고, 흡착과 함께 생분해가 일어난다면 PCE가 소량 유출되거나 또는 PCE의 환원성 탈염소화의 부산물이 유출될 것으로 예상되었다. 그러나

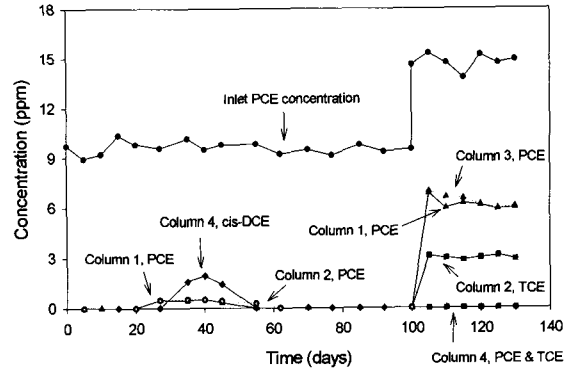


Fig. 5. Concentration of PCE and its biodegradation byproducts in four soil columns over elution time. Column 1 = Canadian peat, Column 2 = Pahokee peat, Column 3 = Peat moss, and Column 4 = Vermicompost.

실제 실험에서 100일 동안 유출수를 분석한 결과 Canadian peat 칼럼(칼럼1)과 Pahokee peat 칼럼(칼럼2)에서 소량의 PCE가 검출되었고, vermicompost 칼럼(칼럼4)에서는 소량의 cis-DCE가 검출되었다 (Fig. 5 참조). 이러한 결과는 칼럼 내에 유입되는 PCE 중 충진물질에 흡착된 일부를 제외한 대부분은 미생물에 의해 완전히 분해되었으며, PCE의 탈염소화의 부산물인 TCE와 cis-DCE까지 완전히 분해되었기 때문에 판단된다.

유입되는 PCE 농도의 증가가 환원성 탈염소화 효율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 100일 이후에는 PCE의 주입 농도를 15 ppm으로 증가시켜서 30일 동안 실험을 행하였다 (Fig. 5 참조). 실험 결과 Canadian peat 칼럼(칼럼1)과 peat moss 칼럼(칼럼3)에서는 약 6 ppm의 PCE가 검출되었고, Pahokee peat 칼럼(칼럼2)에서는 3 ppm의 TCE가 검출되었다. 그러나 vermicompost 칼럼(칼럼4)에서는 PCE와 TCE 모두 검출되지 않았다. 이는 PCE 주입농도가 10 ppm일 때 Canadian peat 칼럼(칼럼1)과 peat moss 칼럼(칼럼3)에서는 PCE 미생물에 의해 완전

Table 4. Column characteristics and CXTFIT-estimated parameters for Br^- breakthrough curves

Column	Model	interstitial velocity (cm/min)	porosity (%)	D (cm^2/min)	R	K_d (mL/g)	R^2
1. Canadian peat	single-region	0.0246	0.5232	0.0041	1.0150	0.0252	0.9975
2. Peat moss	single-region	0.0265	0.5608	0.0049	0.9442	-0.1375	0.9997
3. Vermicompost	single-region	0.0253	0.5267	0.0076	0.9878	-0.0079	0.9989
Column	Model	D (cm^2/min)	R	K_d (mL/g)	β	ω	R^2
1. Canadian peat	two-region	0.0017	1.009	0.0154	0.9409	0.8027	0.9989
2. Peat moss	two-region	0.0052	1.00	0.0	0.9999	1×10^{-5}	0.9997
3. Vermicompost	two-region	0.0025	1.008	0.0052	0.8599	2.4730	0.9999

분해 되어 PCE가 검출되지 않았으나, PCE 주입농도가 15 ppm으로 증가함에 따라 미생물의 분해능력을 초과한 PCE가 일부 유출되어 검출된 것으로 판단된다. Pahokee peat 칼럼(칼럼2)에서는 유입된 PCE가 모두 분해되었고, 측정된 TCE의 농도가 3 ppm 정도밖에 되지 않는 것으로 보아 TCE도 일부 분해된 것으로 판단된다. 그리고 vermicompost 칼럼(칼럼4)에서는 아무것도 측정되지 않는 것으로 보아 PCE, TCE 그리고 cis-DCE까지 모두 분해된 것으로 보인다(Fig. 5). 따라서 4개의 칼럼 중 vermicompost 칼럼(칼럼4)에서 PCE의 분해능력이 가장 큼을 알 수 있으며, 이는 vermicompost가 PCE를 흡착시켜 자연계수를 증가시키는 효과를 가지며, 염소계 유기용매인 PCE 및 PCE 분해 부산물 분해균주의 생장에 적합한 환경을 제공하며, vermicompost로 부터 지속적으로 용출되는 유기물이 1차 기질(primary substrate) 또는 전자공여체로서 사용되어 환원성 탈염소화를 촉진하기 때문으로 판단된다. 그러나 이에 대한 명확한 기작을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 Canadian peat, Pahokee peat, peat moss, vermicompost를 biobarrier의 담체로 이용하여 PCE로 오염된 지하수의 환원성 탈염소화를 위한 기초연구로서 칼럼실험을 행하였다. 선행한 회분식 microcosm 실험에서 결정된 환원성 탈염소화의 최적조건을 칼럼실험에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 각 칼럼에서의 수리전도도 측정결과 충전물질의 종류에 관계없이 수리전도도는 $6 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$ cm/sec 정도로 거의 비슷한 값을 가지는 것으로 나타났다. 낮은 유량에서의 유체의 흐름에 방해 요인은 없어 생물벽체의 충전물질로 적합한 것으로 판단되었다.

2. 각 칼럼에서의 Br^- 이온의 파과곡선을 CXTFIT 2.1로 곡선맞춤하여 얻은 이동계수와 확산계수를 비교한 결과, 단일영역(single-region) 모델과 이중영역(two-region) 모델 사이에 큰 차이가 없는 것으로 나타나 비이동영역의 존재가 크지 않음을 알 수 있었다.

3. 칼럼에서의 PCE의 환원성 탈염소화 실험결과 모든 칼럼에서 PCE의 생물학적 환원성 탈염소화가 원활하게 이루어졌으며, 특히 vermicompost 칼럼에서 PCE의 환원성 탈염소화 효율이 가장 뛰어나음을 알 수 있었다.

이러한 결과로부터 분변토 또는 토탄을 담체로

사용한 생물벽체를 이용하여 염소계 유기용매로 오염된 지하수의 원위치 복원 가능성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Yerushalmi L., Manuel M. F., Guiot S. R., 1999, Biodegradation of gasoline and BTEX in a microaerophilic biobarrier, *Biodegradation*, 10(5), 341-352.
- 2) Kao C. M., Yang L., 2000, Enhanced bioremediation of trichloroethene contaminated by a biobarrier system, *Wat. Sci. Tech.*, 42(3-4), 429-434.
- 3) Rasmussen G., Fremmersvik G., Olsen R. A., 2002, Treatment of creosote-contaminated groundwater in a peat/sand permeable barrier—a column study, *J. Hazard. Mater.*, 93(3), 285-306.
- 4) Kao C. M., Chen S. C., Wang J. Y., Chen Y. L., Lee S. Z., 2003, Remediation of PCE-contaminated aquifer by an *in situ* two-layer biobarrier: Laboratory batch and column studies, *Wat. Res.*, 37(1), 27-38.
- 5) Kao C. M., Chen Y. L., Chen S. C., Yeh T. Y., Wu W. S., 2003, Enhanced PCE dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions, *Wat. Res.*, 37(20), 4885-4894.
- 6) Warith M., Fernandes L., Gaudet N., 1999, Design of *in-situ* microbial filter for the remediation of naphthalene, *Waste Manage.*, 19(1), 9-25.
- 7) Lorah M. M., Olsen L. D., 1999, Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in a freshwater tidal wetland: Field evidence of anaerobic biodegradation, *Water Resour. Res.*, 35(12), 3811-3827.
- 8) Lorah M. M., Voytek M. A., 2004, Degradation of 1,1,2,2-tetrachloroethane and accumulation of vinyl chloride in wetland sediment microcosms and *in situ* porewater, *J. Contam. Hydrol.*, 70(1-2), 117-145.
- 9) Kassenga G. R., Pardue J. H., Blair S., Ferraro T., 2003, Treatment of chlorinated volatile organic compounds in upflow wetland mesocosms, *Ecol. Eng.*, 19(5), 305-353.
- 10) Kassenga G. R., Pardue J. H., Moe W. M.,

- Bowman K. S., 2004, Hydrogen thresholds as indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands, *Environ. Sci. Technol.*, 38(4), 1024-1030.
- 11) 황보현욱, 신원식, 김영훈, 송동익, 2006, 생물벽체를 이용한 지하수내 PCE의 환원성 탈염소화 시 전자공여체의 영향: 회분식 실험, 한국지하수토양환경학회지, 11(2), 22-37.
 - 12) Carr C. S., Hughes J. B., 1998, Enrichment of high-rate PCE dechlorination and comparative study of lactate, methanol, and hydrogen as electron donors to sustain activity, *Environ. Sci. Technol.*, 32(12), 1817-1824.
 - 13) Toride N., Leij F. J., van Genuchten M. Th., 1995, The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.1, Research Report No. 137, US, Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, USA.
 - 14) Lorah M., Olsen L., Smith B., Johnson M., Fleck W., 1997, Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in a freshwater tidal wetland, Aberdeen proving ground Maryland, U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report, 97-4171.
 - 15) Viraraghavan T., Slough K., 1999, Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures, *Chemosphere*, 39(9), 1489-1496.
 - 16) Parker J. C., van Genuchten M. Th., 1984, Determining transport parameters from laboratory and field displacement experiments, Bull. 84-3, Virginia Agril. Exp. Stn., Blacksburg, 96pp.
 - 17) Kool J. B., Parker J. C., Zelazny L. W., 1989, On the estimation of cation exchange parameters from column displacement experiments, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53(5), 1347-1355.
 - 18) Guttman I., Wilks S. S., Hunter J. S., 1971, Introductory Engineering Statistics, John Wiley & Sons, Inc., 2nd Ed., pp. 371-391.