

연구논문

Microsized Corn-Oil Droplet (MOD)의 Trichloroethylene (TCE) 생물학적 탈염소화 분해 자연저감 완효성 촉진제 적용성 평가

한경진¹ · 김희윤^{2a} · 권수열³ · 김영^{2b,†}

¹한국교통대학교 환경공학과 · ²고려대학교 환경시스템공학과 · ³한국방송통신대학교 보건환경학과

Feasibility of Natural Attenuation for TCE Anaerobic Reductive Dechlorination Using Microsized Corn-Oil Droplet as an Activator

Kyungjin Han¹ · Huiyun Kim^{2a} · Sooyoul Kwon³ · Young Kim^{2b,†}

¹Department of Environmental Engineering, Korea National University of Transportation

²Department of Environmental Engineering, Korea University

³Department of Environmental Health, Korea National Open University

(Received 27 November 2023, Revised 24 January 2024, Accepted 25 January 2024)

Abstract

Recently, enhanced in situ bioremediation using slow substrate release techniques has been actively researched for managing TCE-contaminated groundwater. This study conducted a lab-scale batch reactor experiment to evaluate the feasibility of natural attenuation for TCE dechlorination using microsized corn-oil droplet (MOD) as an activator considering the following three factors: 1) TCE dechlorination in the presence or absence of MOD; 2) TCE dechlorination in the presence or absence of inactivator of native microbial activity; and 3) MOD concentration effects on TCE dechlorination. Batch reactors were constructed using site groundwater and soil in which *Dehalococcoides* bacteria were present. Without MOD, TCE was decomposed into dichloroethylene (DCE). However, other by-products of TCE dechlorination were not detected. With MOD, DCE, vinyl chloride (VC), and ethylene (ETH) were sequentially observed. This result confirmed that MOD effectively supplied electrons to complete dechlorination of TCE to ETH. However, when an excess of MOD was provided, it formed unfavorable conditions for anaerobic digestion because dechlorination reaction did not proceed while propionic acid was accumulated after DCE was generated. Therefore, if an appropriate amount of MOD is supplied, MOD can be effectively used as a natural reduction activator to promote biodegradation in an aquifer contaminated by TCE.

Key words : Microsized Corn-Oil Droplet (MOD), Natural attenuation, Reductive dechlorination, Trichloroethylene (TCE)

¹ 조교수(Assistant Professor), rudwls10091009@ut.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0002-1924-908X>

^{2a} 박사과정(Ph.D. Student), hui0120@korea.ac.kr, <https://orcid.org/0009-0008-2109-8963>

³ 교수(Professor), sykwon@mail.knou.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0003-1628-8830>

^{2b} Corresponding author, 교수(Professor), kimyoo@korea.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-0887-1455>

1. Introduction

TCE는 드라이클리닝, 금속 세척, 고무 제조업 등에서 주로 사용되는 용매이며, 한국에서 도심지역과 산업단지를 빈번하게 오염시키는 물질 중 하나이다(Jo et al., 2010). 도심지역과 산업단지는 특성상 건물, 기타 구조물이 차지하고 있는 면적이 넓기 때문에 지상 시설물이 필요한 굴착 후 처리(ex-situ) 또는 부지 외 처리(off-site) 방법을 적용하기에는 어려움이 있다(Ministry of Environment, 2018). 따라서 이러한 부지들에서 지하수 오염의 관리를 위해서는 정화를 위한 오염 부지 사용이 최소화된 공정의 적용이 필요하다.

최소의 정화부지 사용을 위해서 최근에는 완효성(slow-releasing) 소재를 바탕으로 미생물의 생분해를 촉진하기 위한 탄소원과 전자공여체를 공급하는 서방형(徐放型) 정화공정의 연구가 활발히 진행되고 있다(O'Connor et al., 2018). 서방형 정화공정 적용 시 지하수 정화를 위해 공급한 완효성 촉진제가 대수층에 장기간 존재하며 서서히 용출된다. 이는 토착미생물을 이용하여 토양과 지하수 내의 오염물을 분해하는 자연저감 공법에 적용하기에도 적합하다. 자연저감을 활용한 오염물질의 제거 기작은 과학적으로 명확하게 규명되어 있고, TCE의 경우 혐기성 생물학적 탈염소화(anaerobic reductive dechlorination, ARD)를 통한 자연저감이 주요 기작으로 알려져 있다(NRC, 2000). ARD 기작은 수소를 직접적인 전자공여체, 오염물질을 전자수용체로 사용하며, 전자공여체는 주로 유기산 등의 발효를 통해 공급한다. 따라서 ARD를 기반으로 한 염소계 유기화합물의 분해 촉진을 위해서는 효과적으로 전자공여체인 수소를 공급해주는 방법이 필요하다.

식용유나 옥수수유 같은 식물성 오일은 물에 대한 용해도가 낮고 긴 사슬의 지방산들로 구성된 물질로 자연저감의 촉진제로서 오랜 시간에 걸쳐 수소와 유기산으로 분해되며 탄소원과 전자공여체 역할을 할 수 있다(Harkness et al., 2012; Liang et al., 2013; Sheu et al., 2015; Tsai et al., 2014). 식물성 오일은 대수층에 주입되면 생물학적으로 서서히 분해되며 여러 가지 유기산 등을 제공하기 때문에 일반적인 용해된 유기산의 주입방법 대비 경제적이고 부지사용을 최소화하며 장기간 오염물질의 분해를 유도할 수 있다. 식물성 오일을 전자공여체로 활용하는 방법으로는 non-aqueous phase liquid (NAPL) 형태의 순수한 오일을 직접 주입하거나 오일을 물과 혼합하여 에멀전 상태로 제조하여 주입하는 방법이 있다. NAPL 상태의 오일을 직접 주입하는 방법은 오일과 물의 에멀전화 작업이 필요하지 않기 때문에 주입이 매우 간편하다는 장점이 있지만, NAPL 형태로 대수층에 존재하기 때문에 투수성에 문제가 있을 수 있고, 넓은 영향반경으로 오일을 분사하기 위해서는 대량의 오일을 주입해야 한다는 큰 단점이 있다(Borden, 2006).

반면 에멀전 형태로 오일을 물과 함께 주입하는 방법은 오일 방울의 크기 조절을 통해 지하수의 흐름에 따라 대수층에서 거동이 용이하도록 설계가 가능하고, 오일이 대수층 공극에 잔류해 장기간 전자공여체 공급이 가능하다. 지하수 정화

공정에서는 주로 오일과 물을 혼합하기 위해서 화학계면활성제를 사용했다(Ding et al., 2023). 화학계면활성제는 임계마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC) 이상으로 오일과 혼합해야 한다는 특성으로 인해 경제성이 낮다(Chen et al., 1997). 그러나 휴믹산은 친수성기와 소수성기를 모두 가진 양친매성물질로 마이셀 형성이 가능하며(Guetzloff and Rice, 1994; Wershaw, 1999), 화학계면활성제의 단점 보완이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 휴믹산, 옥수수유 그리고 증류수를 혼합하여 제조한 촉진제를 micro-sized corn-oil droplets (MOD)라고 명명하였다(Kim et al., 2021). 이를 바탕으로 오일방울 사이즈 및 안정성을 고려해 최적의 MOD 제조 방법을 도출하고, TCE 탈염소화 회분식 반응조 실험을 통해 MOD를 통한 TCE 탈염소화 가능성을 평가하고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1 MOD 제조방법 최적화

MOD 제조를 위해 세 가지 물질들(증류수, 옥수수유, 휴믹산)을 혼합해야 한다. 증류수는 용질의 입자를 분리할 수 있는 용매의 역할을 하고, 옥수수유는 휴믹산으로 둘러싸여 오일방울 입자가 만들어진다. 본 연구에서는 대수층에서의 이동성을 고려해서 MOD 입자들의 직경을 대부분 10 μm 이하로 만들고자 목표하였다(Table 1). MOD를 제조할 때 사용한 가정용믹서기 Tefal BL813DKR(Tefal, Rumilly/Haute-Savoie, France)와 초음파 분쇄기 Branson 2510(Branson, U.S.)의 가동시간을 달리하여 목표 크기의 MOD 제조방법을 확립하기 위한 실험을 구성하였다. 믹서기와 초음파 분쇄기는 각각 물질 혼합과 생성된 오일방울 입자 균질화하는 역할을 하였다. 믹서기는 1200 W로 에너지를 소비하며 6개의 칼날은 최대 속도에서 28,000 RPM으로 회전하며, MOD 제조 시 총 17단계 중 9단계(약 15,000 RPM)로 설정하여 진행하였다. 함께 이용한 초음파 분쇄기의 진동주파수는 40 kHz이다. 초음파 분쇄기를 이용하지 않고 믹서기의 제조 시간을 달리한 조건과 믹서기와 초음파 분쇄기를 함께 사용한 조건으로 제조한 MOD를 혈구계수기와 현미경을 이용해 생성된 오일방울의 직경과 개수를 비교하였다.

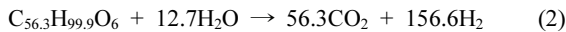
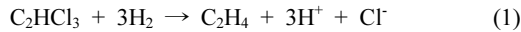
Table 1. Method of emulsifying vegetable oil

No.	Mixer	Mixing time
1	Kitchen blender	10 min
2	Kitchen blender	20 min
3	Kitchen blender	40 min
4	Kitchen blender + Lab. sonicator	10 + 10 min

2.2 회분식 반응조 구축

자연저감 상태를 모사하기 위하여 탄소원 및 전자공여체를 주입하지 않는 반응조(Reactor A)와 TCE의 혐기성 탈염소화가 생물학적 반응임을 확인하기 위하여 반응조 내 HgCl_2 0.04%가 포함된 반응조(Reactor B)를 구성하였다(Das et al.,

2012). MOD를 이용한 TCE 자연저감은 MOD 내 존재하는 식용유가 발효되며 생성된 유기산들이 다시 발효되어 생물학적 탈염소화 반응의 전자공여체인 수소를 공급하여 이루어진다. MOD의 주입량이 증가하면 보다 장기간 대수층에서 전자공여체인 수소를 공급할 가능성이 높아지지만, 필요 이상으로 주입되는 경우 과량의 유기물 공급에 의해 탈염소화 공정 효율이 저하될 가능성이 있어 TCE 농도에 따른 적절한 주입량의 산정이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 식물성 오일의 이론적인 화학조성을 바탕으로 식 (1), (2)를 통해 도출한 탈염소화 반응의 이론적인 수소 필요량을 기준으로 MOD 1,000배, 5,000배, 10,000배(Reactor C~E)를 주입하고 (Borden, 2006), 다양한 조건의 MOD 주입량에 따른 TCE 저감 효율을 비교하고자 하였다. 반응조 내 MOD의 양은 화학적 산소요구량(Chemical oxygen demand, COD)로 환산하였다(Table 2). 반응조 내 MOD의 최저 농도는 충분한 양의 유기물을 공급하기 위하여 10,000 mg O₂/L 이상 공급 가능한 조건인 수소 필요량의 1,000배로 설계하였다.



2.2.1 반응조 구성

Table 2. Operating conditions in batch reactors

Reactor	Mass of TCE in reactor (μmol)	HgCl ₂ (%)	MOD (mg O ₂ /L)
A	42.5	NI	NI
B	42.5	0.04	40,400
C	42.5	NI	11,500
D	42.5	NI	40,400
E	42.5	NI	80,800

*NI: Not injected

2.2.2 분석방법

기체상과 액체상의 시료 분석을 위한 샘플 준비는 모두 혐기성 챔버 내에서 진행하였다. COD는 측정범위가 200 mg/L ~ 15,000 mg/L인 COD Digestion Vials high range plus (Hach, Loveland Colorado, U.S.)을 사용하였고, 히팅 블럭 DBR 200(Hach, Loveland Colorado, U.S.)을 사용하여 산화시켰다. 이때, 시료 및 영점조정을 위한 증류수 주입량은 각각 200 μL이다. 히팅블럭을 이용하여 120°C에서 2시간 동안 산화시킨 후 실온에서 30분간 냉각하여 분광광도계 DR6000 (Hach, Loveland Colorado, U.S.) 620 nm 조건에서 측정하였다.

MOD는 현미경의 밝기를 높여 오일방울이 선명하게 보이는 상태에서 형광현미경 ECLIPSE Ti2(Nikon, Tokyo, Japan)와 혈구계수기 DHC-N01(INCYTO, 천안, 한국)를 이용하여 형성된 오일방울의 개수와 크기를 확인하였다. 혈구계수기의

좌측 상단의 16개의 정사각형들에서 관찰되는 오일방울의 크기와 개수를 측정 후 평균값을 바탕으로 식 (3)과 같이 희석 비율을 고려하여 계산하였다.

$$N_T = N \times V_{T,MOD} \times D \times 16,000 \quad (3)$$

N_T: 전체 MOD 내 크기별 Droplet 개수

N: MOD 크기별 Droplet 평균 개수

V_{T,MOD}: 제조한 MOD 전체 부피

D: 희석배수

유기산은 UV 검출기가 장착된 HPLC Nanospace SI-2 3023(Shiseido, Tokyo, Japan)를 이용하여 Unison UK-C18 (Imtakt, Portland, U.S.) 250 × 4.6 mm 컬럼을 장착한 후 측정하였다. 이동상 용액은 증류수와 트리플루오로아세트산 (Sigma Aldrich, ST. Louis Missouri, U.S.)을 100:1(v/v)로 혼합하여 사용하였다. 이동상 용액의 유량은 0.6 mL/min, 오븐 온도는 37°C, 1회 분석 시 시료 주입량은 10 μL이다.

염소계 유기화합물은 헤드스페이스에 존재하는 가스 시료 100 μL를 채취해 가스크로마토그래피 불꽃 이온화 검출기로 분석하였다. 운반 가스는 고순도 질소(99.999%), 컬럼은 GS-Q(Agilent Technologies, Inc., Santa-Clara California, U.S.)을 사용하였으며, 시료 주입구 온도는 250°C, 검출기의 온도는 250°C, 오븐 온도는 50°C로 설정하였다. 오븐은 10°C/min로 200°C까지 120°C/min로 250°C까지 승온시켰다.

이산화탄소와 메탄은 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD)가 장착된 가스크로마토그래피(주)도남인스트루먼트, 경기, 한국)를 이용하여 분석하였다. 이때, 컬럼은 HayeSep-Q capillary(Agilent Technologies, Inc., Santa-Clara California, U.S.)을 장착하며, 오븐 온도 50°C, 시료 주입구의 온도는 120°C, 검출기의 온도는 120°C, Range는 0, Current는 120 mA로 설정하였다. 시료채취방법은 염소계 유기화합물과 동일하게 수행하였다.

3. Results and Discussion

3.1 MOD 제조방법 최적화

에멀전화를 통해 캡슐형태의 오일의 제조를 위해서는 친수성/소수성 성질이 모두 포함된 계면활성제 같은 첨가제가 필요하다. 친수성/소수성 성질이 모두 존재하는 물질을 물에 주입하면 친수성 부분이 구의 형태로 머리 부분에 존재하고 꼬리 부분에 소수성 물질이 존재하는 계면활성제 모노머(monomer)가 형성된다. 그리고 이러한 모노머 다수가 결합되어 마이셀(micelle)을 형성하게 되는데 이때 소수성 물질인 오일이 용액 내 존재한다면 그 흡착 특성으로 인해 오일이 마이셀 내부로 이동하여 캡슐의 형태로 존재하게 된다. 이렇게 형성된 캡슐화된 오일을 먹서 같은 물리적인 방법과 병행한다면 미세크기의 캡슐화 오일의 제조가 가능하다(Beach, 2016). 따라서 염색을 통해 현미경으로 제조된 MOD를 관찰한다면 그 형태를 명확하게 측정이 가능하다.

본 연구에서는 MOD를 제조하기 위한 사전실험을 통해 오

일과 휴믹산의 비율이 1:0.2에서 안정적인 캡슐화 오일이 형성됨을 확인하였다. 따라서 1 L의 증류수에 오일 4 mL와 휴믹산 0.8 mL를 혼합하여 MOD를 제조하였고, 옥수수유를 기반으로 한 MOD의 형태를 형광 측정된 결과, Fig. 1(a)와 같이 Nile Red만을 사용하는 경우 1개의 단일선이 구형의 물질을 감싸고 있는 것으로 나타났다. 반면 methylene blue와 Nile Red를 함께 염료로 사용하였을 경우 명확히 두 개의 선이 구형을 감싸고 있는 것을 확인하였다. 즉, 옥수수유가 존재하는 경계면이 Nile Red로 염색되어 안쪽의 선으로 표현되고 그 밖을 휴믹산이 감싸고 있어 경계면이 methylene blue로 염색되어 바깥의 선이 형성되는 것을 확인하였다(Fig. 1(b)). 상기한 결과로 휴믹산이 옥수수유를 감싸고 있어 마이크로사이즈의 캡슐의 형태로 존재하고 있음을 명확하게 규명하였다.

MOD 제조에 필요한 옥수수유, 첨가제의 혼합부피와 양을 결정된 후 MOD의 크기 최적화를 위한 실험을 수행하였다. MOD 크기 조절을 위해서 본 연구에서는 가정용 믹서기를 이용해서 형성된 MOD를 물리적으로 분리하였다. 또한 가정용 믹서기의 가동시간과 초음파 분쇄기(sonicator)와 병행 사용할 경우의 MOD 직경 변화를 평가하였다. 실험결과 믹서기의 가동시간이 10분, 20분, 40분 일 경우, 직경이 1 μm 이하인 MOD는 각각 약 2%, 15%, 52%인 것으로 나타나 가동시간이 늘어남에 따라 MOD가 미세하게 쪼개지는 것으로 나타났다. 하지만 믹서기를 10분, 초음파 분쇄기를 병행해서 10분을 가동하였을 경우 생성된 MOD의 90% 이상이 4 μm

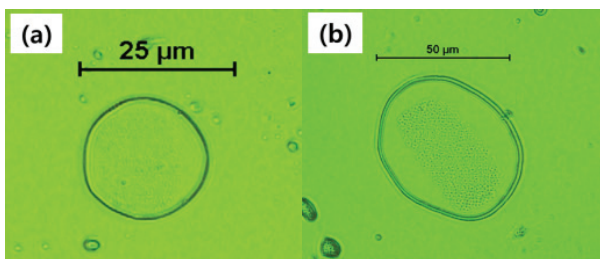


Fig. 1. Photomicrographs of MOD.

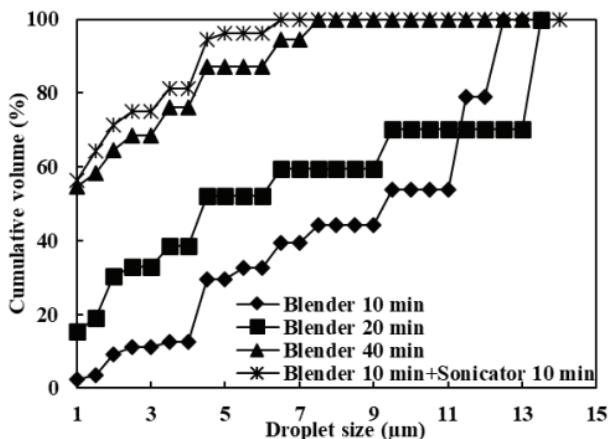


Fig. 2. Cumulative droplet volume distributions for different emulsion preparation methods.

이하인 것으로 나타나 믹서기만 40분을 운영한 결과(90%가 약 7 μm 이하)와 유사한 크기로 MOD를 생성하는 것으로 측정되었다(Fig. 2). 즉, 초음파 분쇄기를 믹서기와 병행하여 사용하면 보다 적은 시간에 손쉽게 마이크로사이즈의 MOD 생성이 가능하다는 것을 의미한다. 또한 해당 방법을 통해 제조된 MOD는 6개월 이상 에멀전 상태가 유지되었다. 따라서 MOD 크기의 최적화를 위해서는 가정용 믹서기와 초음파 분쇄기를 병행해서 사용하는 방법이 효율적일 것으로 판단된다.

3.2 염소계 유기화합물 모니터링

탄소원 및 전자공여체의 공급을 제한한 반응조 A에서 TCE는 24일 이후 서서히 감소하여 45일이 경과한 시점에 완전히 제거되는 것으로 나타났다. TCE 탈염소화 부산물인 cis-DCE는 TCE가 감소하기 시작한 시점부터 증가하는 것으로 나타나 24일 이후 생물학적 탈염소화 반응이 일어나고 있는 것으로 판단된다. 보다 환원된 탈염소화 부산물인 VC의 경우 63일이 경과한 시점에 검출되기 시작했으며, TCE의 생물학적 환원적 탈염소화 최종 부산물인 ETH은 검출되지 않은 것으로 나타났다(Fig. 3(a)). 따라서 TCE 탈염소화 평가를 위해 구성한 반응조 C~E와 MOD 주입여부 외 조건들(TCE, 지하수 및 토양 주입량 등)을 동일하게 구성하였다는 점을 고려하면 촉진제 주입 없는 자연적인 조건에서 생물학적 혐기성 탈염소화는 전자공여체의 부족으로 인해 완전탈염소화가 아닌 부분적인 탈염소화만 가능한 것으로 판단된다.

미생물의 활성도 억제를 위해 HgCl_2 을 주입한 반응조 B에서 TCE는 아래 Fig. 3(b)와 같이 MOD를 주입하였음에도 불구하고 제거되지 않고 탈염소화 부산물인 cis-DCE, VC, ETH 또한 검출되지 않아 생물학적 탈염소화 반응이 일어나지 않은 것으로 나타났다.

TCE 탈염소화에 필요한 수소 1,000배의 MOD를 주입한 반응조 C에서 TCE는 5일 만에 완전히 분해되고 cis-DCE가 검출되기 시작해 부분적인 탈염소화 반응이 일어나는 것으로 나타났다. 또한 24일이 경과한 시점에 cis-DCE의 감소와 VC가 검출되고, 이후 31일이 경과한 시점에는 ETH이 생성되는 것으로 나타나 완전 탈염소화 반응이 일어나는 것으로 나타났다(Fig. 3(c)). 특히 실험이 종료된 시점에 반응조 내부 염소계 유기화합물 중 대부분은 ETH으로 나타나 이상적인 탈염소화 기작에 의해 TCE가 저감되는 것을 알 수 있었다.

MOD를 이론적인 필요량의 5,000배를 주입한 반응조에서 TCE는 앞선 1,000배 반응조와 유사하게 5일 만에 분해됨과 동시에 cis-DCE가 생성되었다. 또한 cis-DCE의 감소와 VC, ETH이 생성되어 완전 탈염소화 반응이 일어나지만, cis-DCE 제거 효율이 최대 농도 대비 약 50%에 불과해 전체적인 탈염소화의 효율이 앞선 1,000배 반응조 대비 저하된 것으로 나타났다(Fig. 3(d)).

MOD를 이론적인 필요량의 10,000배 주입한 반응조 실험 결과, TCE의 저감과 더불어 탈염소화 부산물인 cis-DCE, VC, ETH이 검출되는 것으로 나타나 생물학적 탈염소화 반응이 일어나고 있는 것으로 판단된다. 하지만 앞선 5,000배 실험결과와 유사하게 실험이 종료된 시점까지 cis-DCE의 완

전한 저감이 이루어지지 않아 반응조 내 염소계 유기화합물의 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 따라서 1,000 배 이상의 과도한 MOD를 주입할 경우 과도한 유기물의 공급으로 인해 TCE의 탈염소화 효율의 저하가 일어날 가능성이 있을 것으로 해석된다. 따라서 향후 현장에서 MOD를 이용한 TCE 자연저감 촉진기술을 적용 시, MOD 주입량은 TCE 저감을 위해 필요한 이론적인 필요량의 최대 1,000배까지만 설계하여 운영해야 될 것으로 판단된다(Fig. 3(e)).

회분식 반응조 구축 시 반응조 A~E에 동일한 양의 TCE

가 주입되었으나, 반응 시작 단계의 TCE의 양이 반응조별로 상이하게 나타났다(Fig. 3). 반응조별 주입된 MOD의 양은 반응조 E > B, D > C > A 순으로 많으며, 초기 TCE의 양은 반응조 A > C > B, D > E 순으로 높게 나타났다. TCE는 극성이 매우 적은 무극성 물질로 오일과 물이 존재하는 조건에서 무극성 물질인 오일에 흡착하게 된다(Chiou and Kile, 1994). MOD의 양에 따른 초기 TCE 경향과 TCE의 화학적 특성을 고려하면, TCE가 MOD에 흡착된 영향으로 인해 차이가 나타난 것으로 판단된다.

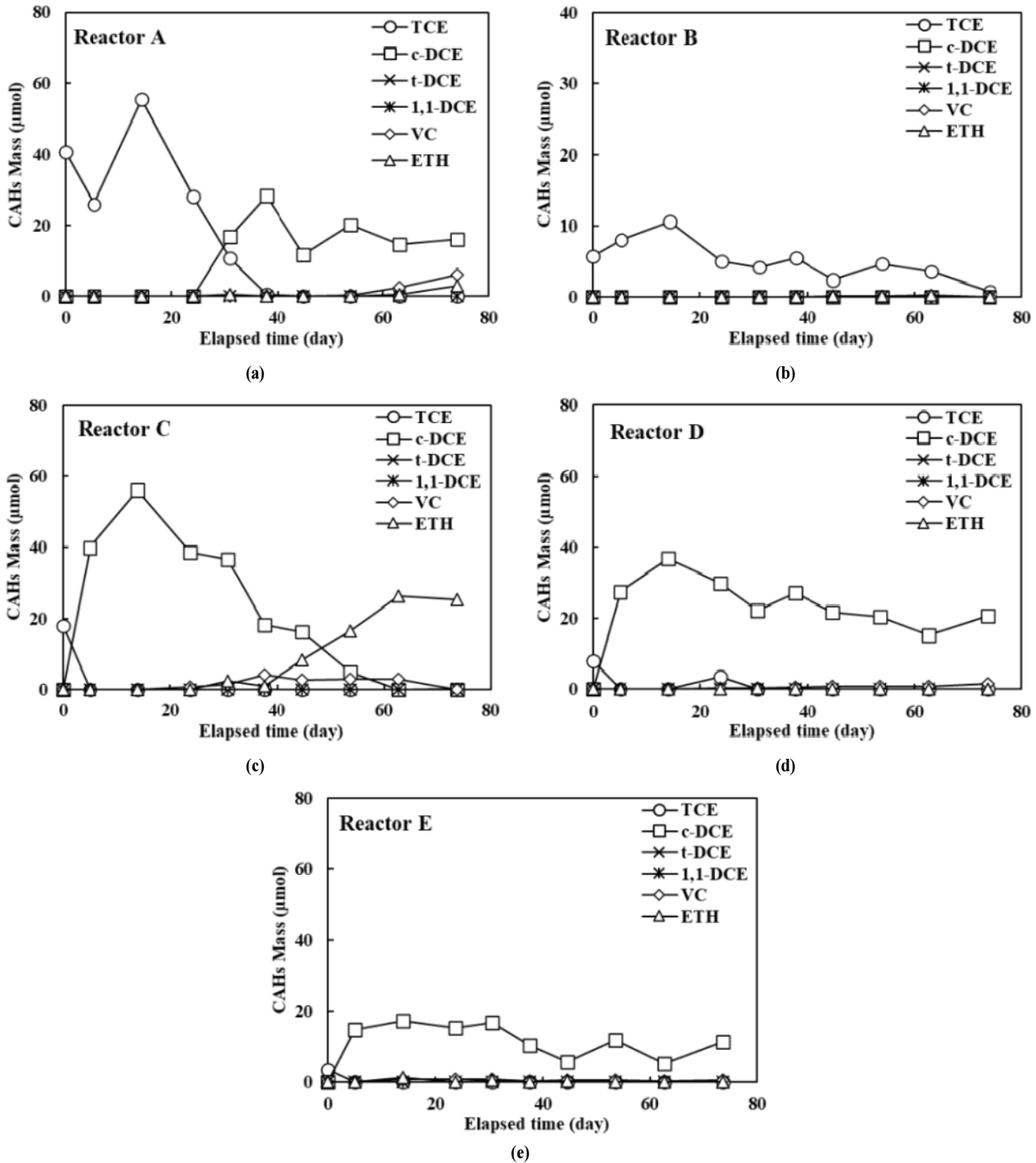


Fig. 3. Chlorinated aliphatic hydrocarbons (Reactor A~E).

3.3 반응 부산물 모니터링

식물성 오일은 발효 과정을 통해 여러 유기산으로 분해된다. 그중 아세트산(acetate)과 프로피온산(propionate)은 오일의 발효 대사과정 중 생성되는 대표적인 물질이다. 반응조 A에서는 자연조건에 존재하는 유기물로 인해 아세트산이 일시적으로 생성되고, 해당 시점에 생성된 메탄 생성을 통해 methanogenesis 조건이 형성된 것을 확인하였으나 탄소원이 제한되어 완전 탈염소화가 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 반응조 B에서는 미생물 활성도가 저해되어 미생물 반응으로부터 생성되는 물질들이 확인되지 않았다(Fig. 4).

MOD를 주입한 3개의 반응조(Reactor C~E)에서 각각 오일의 발효에 따른 유기산 발생 여부를 측정할 결과, 모든 반응조에서 아세트산과 프로피온산이 검출되어 MOD 내 존재하는 오일의 발효를 통해 유기산이 안정적으로 공급되고 있음을 확인하였다(Fig. 5(a)). 프로피온산은 혐기성 소화에서 가장 독성이 있는 휘발성 지방산으로 알려져 있다(Inanc et al., 1999). 그렇기 때문에 오일, 유기산의 발효 반응이 일어나는 좋은 상태의 혐기성 조건에서는 프로피온산의 축적이 일어나지 않는다(Marchaim and Krause, 1993). MOD의 주입

량이 많을수록 프로피온산의 생성량이 많아지므로, 독성에 의해 미생물의 활성도가 저해되어 TCE의 탈염소화가 저해된 결과로 보인다(Fig. 5(b)).

또한 아세트산이 생성된 이후 이산화탄소 농도의 증가와 아세트산이 감소하기 시작한 시점에 메탄의 농도가 급격하게 상승하는 것으로 나타났다(Fig. 5(c),(d)). 이는 반응조 내에서 오일의 지속적인 혐기성 소화과정을 통해 수소와 아세트산의 공급이 충분히 이루어지고, 고도의 혐기성 조건에서 아세트산 및 수소를 사용하는 methanogenesis 조건이 형성되었음을 의미한다. 생물학적인 TCE의 ETH까지지의 완전한 탈염소화는 고도의 혐기성 조건의 유지가 필수적이다. 또한 TCE의 탈염소화 반응은 황산염 환원조건과 메탄생성 조건에서 활발하게 일어난다고 알려져 있다(Lin et al., 2021). 따라서 주입한 MOD를 통해 안정적이고 고도의 혐기성 조건이 형성되고 전자공여체인 수소가 원활하게 공급되어 TCE 완전 탈염소화를 통한 자연저감이 일어난 것으로 판단된다. 상기 기술한 결과들을 종합하였을 때, 완료성 TCE 생물학적 탈염소화 분해 자연저감 촉진제로서 MOD가 충분히 효율적으로 사용될 것으로 사료된다.

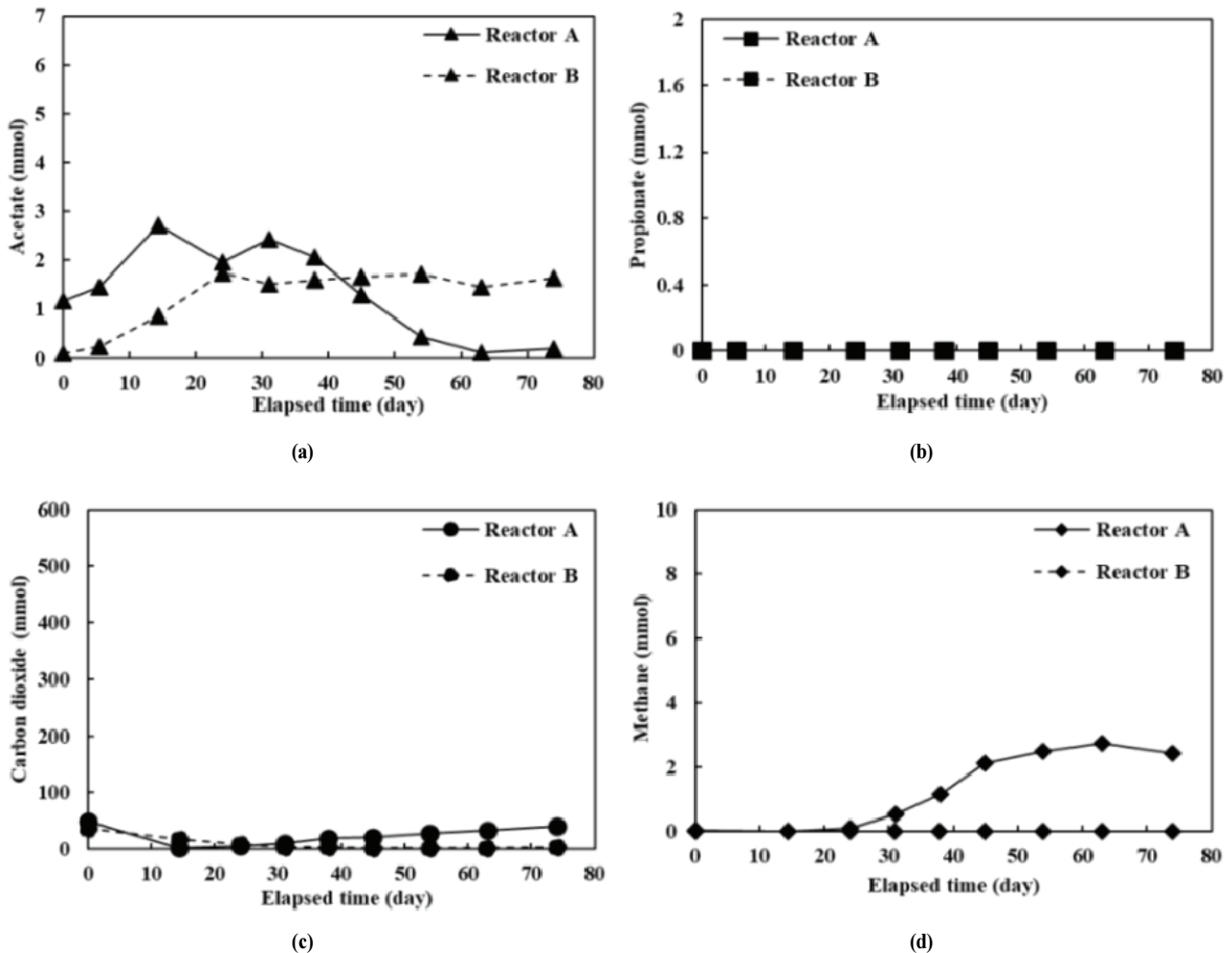


Fig. 4. Products of dechlorination reaction (Reactor A, B).

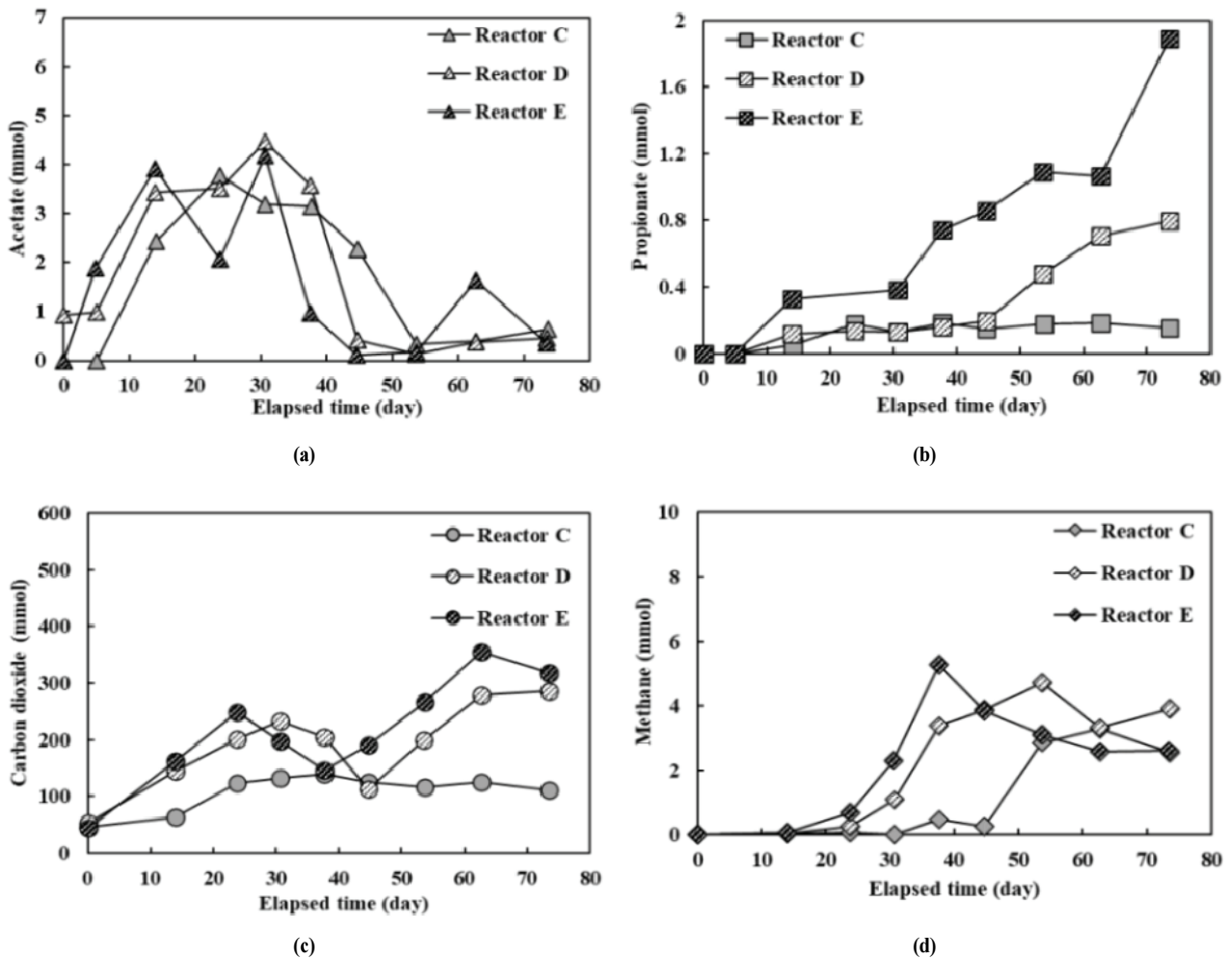


Fig. 5. Products of dechlorination reaction (Reactor C, D, E).

4. Conclusion

본 연구는 완효성 TCE 생물학적 탈염소화 분해 자연저감 촉진제로서 MOD의 적용 가능성 평가를 위해 여러 환경을 모사한 일련의 회분식 실험을 수행한 결과이다. 본 연구를 통해 자연저감 촉진제를 공급하지 않는 반응조의 경우 cis-DCE로의 부분적인 탈염소화에 그친 반면, 촉진제로 MOD를 공급한 반응조의 경우 TCE는 완전히 분해되고 분해 산물의 대부분이 ETH으로 완전히 탈염소화되는 것을 확인하였다. 따라서 MOD가 생물학적 탈염소화 반응에 필요한 전자공여체인 수소 공급을 통해 TCE의 생물학적 자연 저감 촉진을 시킨다는 것을 규명하였다.

현장에서 MOD 주입량 설계를 위해 MOD 주입농도에 따른 탈염소화 효율을 평가한 결과, 이론적으로 발생 가능한 수소 농도의 1,000배 이상(11,500 mg O₂/L) 과량의 MOD를 주입할 경우 고농도 유기산의 축적으로 탈염소화 반응이 저해되는 것을 확인하였다. 특히 MOD 이론적인 필요량의 1,000배 대비 5,000배와 10,000배 반응조에서 메탄의 생성량이 비약적으로 높은 것으로 보아 생성된 수소의 상당량이 메탄생성균에 의해 소비되는 것으로 판단된다. 앞선 TCE 탈염

소화 결과와 메탄 생성량을 보았을 때, 과도한 MOD 주입은 수소를 이용하는 다른 생물학적 혐기성 반응과의 경쟁관계로 인해 TCE 탈염소화 반응의 효율을 저하시킬 것으로 예상된다. 따라서 현장에서 활용 시, MOD 주입량은 1,000배 이하로 제한하는 것이 효율적인 것으로 판단된다. 특히 MOD의 발효부산물인 프로피온산, 아세트산, 메탄 등의 부산물 측정을 통해 MOD가 안정적인 혐기성 소화과정을 통해 TCE의 생물학적 탈염소화에 필수적인 고도의 혐기성 조건의 형성이 가능한 것과 충분한 전자를 공급할 수 있는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구를 통해 TCE 생물학적 탈염소화 분해 자연저감 촉진제로서 MOD가 효율적으로 활용가능함을 증명하였다.

Acknowledgement

This research was supported by Korea Ministry of Environment and the Technology Institute (KEITI) as “The Subsurface Environmental Management (SEM) project (2018002480005 and 2021002470002)”

References

- Beach, B. A. (2016). *Evaluation of an alternative natural surfactant for non aqueous phase liquid remediation*, Master's Thesis, Western Michigan University, Kalamazoo, USA, 1-20.
- Borden, R. C. (2006). *Protocol for enhanced in situ bioremediation using emulsified edible oil*, Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP Project ER-0221), Arlington, VA.
- Chen, L. J., Lin, S. Y., Chern, C. S., and Wu, S. C. (1997). Critical micelle concentration of mixed surfactant SDS/NP (EO) 40 and its role in emulsion polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 122(1-3), 161-168.
- Chiou, C. T. and Kile, D. E. (1994). Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter, *Environmental Science & Technology*, 28(6), 1139-1144.
- Das, M. P., Rebecca, L. J., Sharmila, S., and Chatterjee, S. (2012). Study on the effect of mercury (II) chloride as disinfectant on mixed culture, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(12), 4975-4978.
- Ding, L., Wu, H., Lei, J., Li, P., and Wang, L. (2023). Enhanced removal of hexavalent chromium and nitrate in aquifers by alkali-modified emulsified vegetable oil, *Journal of Cleaner Production*, 384(15), 135636.
- Guetzloff, T. F. and Rice, J. A. (1994). Does humic acid form a micelle?, *Science of the Total Environment*, 152(1), 31-35.
- Harkness, M., Fisher, A., Lee, M. D., Mack, E. E., Payne, J. A., Dworatzek, S., Roberts, J., Acheson, C., Herrmann, R., and Possolo, A. (2012). Use of statistical tools to evaluate the reductive dechlorination of high levels of TCE in microcosm studies, *Journal of Contaminant Hydrology*, 131(1-4), 100-118.
- Inanc, B., Matsui, S., and Ide, S. (1999). Propionic acid accumulation in anaerobic digestion of carbohydrates: An investigation on the role of hydrogen gas, *Water Science and Technology*, 40(1), 93-100.
- Jo, Y. J., Lee, J. Y., Yi, M. J., Kim, H. S., and Lee, K. K. (2010). Soil contamination with TCE in an industrial complex: contamination levels and implication for groundwater contamination, *Geosciences Journal*, 14(3), 313-320.
- Kim, H. Y., Han, K. J., Yun, G. H., Yeum, Y. H., Jeon, J. W., Choi J. B., Kwon, S. Y., and Kim, Y. (2021). Assessing the feasibility of natural attenuation for TCE biological dechlorination by MOD (Microsized Corn-Oil Droplet) as an activator in pilot study, *Proceedings of the 2021 Fall Meeting of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, Korean Society of Soil and Groundwater Environment, 12-13. [Korean Literature]
- Liang, S., Kuo, Y., Chen, S., Chen, C., and Kao, C. (2013). Development of a slow polycolloid-releasing substrate (SPRS) biobarrier to remediate TCE-contaminated aquifers, *Journal of Hazardous Materials*, 254, 107-115.
- Lin, W. H., Chien, C. C., Lu, C. W., Hou, D., Sheu, Y. T., Chen, S. C., and Kao, C. M. (2021). Growth inhibition of methanogens for the enhancement of TCE dechlorination, *Science of the Total Environment*, 787, 147648.
- Marchaim, U. and Krause, C. (1993). Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, 43(3), 195-203.
- Ministry of Environment. (2018). *The results report of soil precise survey in soil measurement network point*, Ministry of Environment. [Korean Literature]
- National Research Council (NRC). (2000). *Natural attenuation for groundwater remediation*, National Academies Press, Washington, USA.
- O'Connor, D., Hou, D., Ok, Y. S., Song, Y., Sarmah, A. K., Li, X., and Tack, F. M. (2018). Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review, *Journal of Controlled Release*, 283, 200-213.
- Sheu, Y., Chen, S., Chien, C., Chen, C., and Kao, C. (2015). Application of a long-lasting colloidal substrate with pH and hydrogen sulfide control capabilities to remediate TCE-contaminated groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, 284, 222-232.
- Tsai, T., Liu, J., Chang, Y., Chen, K., and Kao, C. (2014). Application of polycolloid-releasing substrate to remediate trichloroethylene-contaminated groundwater: A pilot-scale study, *Journal of Hazardous Materials*, 268, 92-101.
- Wershaw, R. L. (1999). Molecular aggregation of humic substances, *Soil Science*, 164(11), 803-813.