



ORIGINAL PAPER

원저

두 종류의 탈염소화미생물 배양액과 철분 첨가에 의한 염화에틸렌 오염토양 복원

이태호, 김형석*

부산대학교 환경기술산업개발연구소, 신라대학교 바이오환경공학부 환경공학과*
(2003년 4월 1일 접수, 2003년 5월 2일 채택)

Remediation of Soil Contaminated by Chlorinated Ethylene Using Combined Application of Two Different Dechlorinating Microbial Cultures and Iron Powder

Tae-Ho Lee, Hyeong-Seok Kim*

Institute for Environmental Technology and Industry, Pusan National University
Dept. of Environmental Engineering, Silla University*

ABSTRACT

The combined effect of bioaugmentation of dechlorinating bacterial cultures and addition of iron powder(Fe^0) on reductive dechlorination of tetrachloroethylene(PCE) and other chlorinated ethylenes in a artificially contaminated soil slurry(60micromoles PCE/kg soil). Two different anaerobic bacterial cultures, a pure bacterial culture of *Desulfitobacterium* sp. strain Y-51 capable of dechlorinating PCE to *cis*-1,2-dichloroethylene(*cis*-DCE) and the other enrichment culture PE-1 capable of dechlorinating PCE completely to ethylene, were used for the bioaugmentation test. Both treatments introduced with the strain Y-51 and PE-1 culture (3mg dry cell weight/kg soil) showed conversion of PCE to *cis*-DCE within 40days. The treatments added with Fe^0 (0.1-1.0%) alone to the soil slurry resulted in extended PCE dechlorination to ethylene and ethane and the dechlorination rate depended on the amount of Fe^0 added. The combined use of the bacterial cultures with Fe^0 (0.1-1.0%) showed the higher PCE dechlorination rate than the separated application and the pattern of PCE dechlorination and end-product formation was different from those of the separated application. When 0.1% of Fe^0 was added with the cultures, the treatments with the strain Y-51 and Fe^0 resulted in *cis*-DCE accumulation from PCE dechlorination, but the treatment with the enrichment culture and Fe^0 showed the more extended dechlorination via *cis*-DCE. These results suggested that the combined application of and the bacterial culture, specially the complete dechlorinating enrichment culture, is practically effective for bioremediation of PCE contaminated soil.

Key words: Chlorinated ethylene, soil remediation, dechlorination, *Desulfitobacterium* sp., Fe^0

초 록

인위적인 tetrachloroethylene(PCE) 오염토양(60 μ moles PCE/kg soil)에서 탈염소화미생물의 주입과 철분(Fe^0) 첨가의 동시 적용이 PCE 및 유기염소화합물의 환원적 탈염소화에 미치는 영향을 조사하였다. 탈염소

화미생물 주입에는 두 종류의 혐기성 박테리아 배양액, 즉, PCE를 *cis*-1,2-dechloroethylene(*cis*-DCE)까지 탈염소화하는 *Desulfitobacterium* sp. Y-51 균주의 순수미생물 배양액과 PCE를 에틸렌까지 완전히 탈염소화하는 PE-1 혼합미생물 배양액을 사용하였다. Y-51균주와 PE-1 혼합미생물 배양액을 각각 적용한 두 경우(최종농도: 3mg dry cell weight/kg soil) 모두에서 40일 이내에 PCE가 *cis*-DCE로 전환되었다. Fe⁰(0.1-1.0 % (w/w))을 단독으로 오염토양에 적용한 경우, PCE의 탈염소화는 에틸렌 및 에탄까지 확장되어 진행되었으며, 탈염소화의 속도는 Fe⁰의 첨가량에 의존하는 것으로 밝혀졌다. 탈염소화미생물과 철분을 동시에 적용한 경우, 각각을 단독으로 적용한 경우에 비하여 PCE의 탈염소화속도가 빨랐으며, PCE 탈염소화 및 최종 반응생성물의 생성 양상 또한 달랐다. Y-51균주 배양액과 0.1%의 Fe⁰를 동시에 적용하였을 경우, PCE가 탈염소화되어 *cis*-DCE를 축적하였지만, PE-1 혼합미생물 배양액과 0.1%의 Fe⁰를 동시에 적용하였을 경우에는 *cis*-DCE를 거쳐 보다 확장된 탈염소화반응을 보였다. 이러한 결과들로부터, 탈염소화미생물과 철분의 동시 적용, 특히, PE-1과 같이 PCE를 완전히 탈염소화하는 미생물 배양액과 철분의 병용은 실제적인 PCE 오염토양의 정화에 효과적일 것으로 판단되었다.

핵심용어 : 염화에틸렌 화합물, 토양복원, 환원적 탈염소화, *Desulfitobacterium* sp., 철분 (Fe⁰)

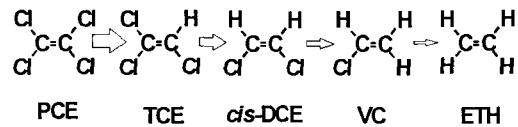
1. 서론

염화에틸렌 화합물은 탈지능력이 뛰어나기 때문에 섬유산업의 드라이클리닝 용매, 기기·금속생산업의 세정용매, 컴퓨터용 IC기반 세정용매, 그리고 PVC생산을 위한 원료나 화학합성산업의 반응매체물로 널리 이용되어 왔다. 그러나, 이들 염화에틸렌 화합물은 최근 들어 토양 및 지하수에서 빈번히 검출되고 있으며, 세계 암연구 기관인 IARC (International Agency for Research on Cancer)에 의하면 발암의 가능성이 있는 물질로 분류되어 있기 때문에 세계적으로 이들 물질에 의한 오염토양 및 지하수의 복원기술에 대한 관심이 집중되고 있다^{1,2)}. 국내에서도 1995년의 환경부 조사자료에 의하면 전체 조사대상 지하수 가운데 약 10%가 지하수 수질 기준을 초과한 것으로 밝혀졌으며, TCE 등의 염화에틸렌 화합물도 검출된 것으로 드러났다. 그러나, 국내의 토양/지하수 복원기술의 개발은 미흡한 실정이며, 가까운 미래에 오염사고 등으로 인해 염화에틸렌에 의한 토양/지하수오염이 사회적인 문제로 대두될 경우, 사전 검토 없이 외국의 기술을 그대로 받아들이는 사태가 발생할 우려가 있다.

염화에틸렌 화합물은 호기성 상태에서 분해되기 어려우며, 염화에틸렌에 의해 오염된 지하수 및 토

양은 대부분 혐기성 상태를 유지하고 있으므로, 환원적 탈염소화반응을 이용하여 염화에틸렌을 분해하는 것이 경제적인 정화방법으로 고려되고 있다. 환원적 탈염소화반응에 의한 PCE의 분해는 염소가 하나씩 수소로 치환됨에 따라 단계적으로 PCE, 트리클로로에틸렌(TCE), 디클로로에틸렌(DCE), 비닐클로라이드(VC)를 거쳐 에틸렌까지 완전히 탈염소화되는 것으로 알려져 있다. 이러한 환원적 탈염소화 반응은 미생물에 의한 생물학적 탈염소화반응과 금속에 의한 화학적 탈염소화반응으로 크게 구분할 수 있으며, 이들 두 탈염소화반응은 각각 별개의 정화방법으로 개발되어 왔다³⁾. (Fig. 1)

미생물에 의한 환원적 탈염소화반응은 크게 공대사(共代謝) 프로세스(co-metabolic process)에 의한 분해와 호흡 프로세스(respiratory process)



(Fig. 1) Biodegradation pathway of chlorinated ethylenes by reductive dechlorination under anaerobic condition. PCE, tetrachloroethylene; TCE, trichloroethylene; *cis*-DCE, 1,2-dichloroethylene; VC, vinyl chloride; ETH, ethylene.

에 의한 분해로 나뉜다. 공대사 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 미생물로는 메탄생성균, 아세트 산생성균, 그리고 몇몇 방향족염소화합물 분해균들이 있으며, 호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 미생물로는 *Dehalospilium multivorans*, *Dehalobacter restrictus*, *Desulfitobacterium* spp. 등이 있다⁴⁻⁵⁾. 호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 미생물들은 공대사 프로세스를 이용하는 미생물들에 비해 월등히 빠른 속도로 PCE를 분해하며, 또한 PCE를 분해함으로써 에너지를 얻어 성장하므로, PCE 오염의 효율적 정화를 위해서는 호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 미생물을 이용하는 것이 바람직하다고 사료된다. 그러나, 호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 순수 분리된 미생물들은 *cis*-DCE를 축적하는 경향이 있으며, 에틸렌까지의 완전 탈염소화가 확인된 혼합미생물의 경우에도 염화에틸렌화합물의 염소수가 적어질수록 미생물에 의한 탈염소화속도가 감소되어 VC에서 에틸렌까지의 분해단계에는 상당한 시간이 요구된다²⁻⁶⁾. 비록, 경제적인 이유로 미생물에 의한 염화에틸렌화합물의 탈염소화반응이 주목받고 있으나, 안전한 물질까지의 완전한 탈염소화를 보장하기는 어렵다⁷⁻⁹⁾.

한편, 최근에는 아연, 코발트, 구리, 철분(Fe^0)과 같은 영가금속(zero valent metal)을 이용한 화학적 탈염소화반응이 주목받고 있다^{10,11)}. 그 가운데서도 Fe^0 가 가장 경제적인 것으로 알려져 있다^{12,13)}. 물과 같은 양자공여체가 존재할 경우, 철분의 산화로 인하여 발생하는 전자에 의해 유기염소화합물이 환원된다. 또한, 혐기성 조건하에서는 철분의 산화에 의하여 물이 분해되어, 수산기와 수소가 발생한다. 일반적으로 수소는 미생물에 의한 환원적 탈염소화를 촉진시키는 전자공여체(電子供與體)로 간주(看做)되고 있기 때문에 철분의 산화에 의한 수소의 발생은 생물학적 탈염소화에도 직접적으로 영향을 미치는 것으로 사료된다¹⁴⁾. 이러한 화학적 탈염소화 반응은 완전한 탈염소화 반응을 보장받을 수 있는 반면, 금속의 표면적에 크게 의존하므로 다량의 금속 첨가가 필요하여 경제적인 문제가

발생하며, 토양내의 미생물의 생태에 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 *Desulfitobacterium* sp. Y-51¹⁵⁾과 PCE를 완전 탈염소화하는 혼합미생물 PE-1 배양액을 각각 PCE 오염토양에 주입하여 외부미생물에 의한 PCE 오염정화의 가능성을 조사하였다. 그리고, 철분 첨가에 의한 화학적 탈염소화반응을 이용한 PCE 오염토양 정화의 가능성을 관찰하였으며, 철분과 탈염소화미생물의 동시 첨가에 의한 오염토양내 PCE 탈염소화반응의 촉진 및 유용성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

2.1.1 탈염소화 미생물

호흡 프로세스에 의해 PCE를 분해하는 *Desulfitobacterium* sp. Y-51은 일본 후쿠오카시의 한 드라이클리닝 공장의 염화에틸렌 오염 토양으로부터 순수분리 되었다. Y-51균주는 다양한 농도의 PCE를 분해할 수 있으며, 특히, 150mg/L (약 900 μ mol/L)의 고농도의 PCE를 48시간 이내에 *cis*-DCE로 전량 전환하였다. Y-51균주의 상세한 생리적 특성에 대해서는 Suyama et al.(2001)에 잘 설명되어 있다. Y-51균주는 PCE를 함유한 100ml의 MA배지를 주입한 125ml 용량의 밀봉된 병을 사용하여 30 $^{\circ}$ C, 100rpm에서 배양하였으며, 2 일 주기로 배양액의 일부를 새로운 MA배지에 옮겨 상기의 조건에서 배양하였다. MA배지에서 최소한 2회 이상의 배양을 수행한 후, PCE 오염토양 정화 실험에 사용하였다.

혼합미생물 PE-1은 드라이클리닝 공장의 폐수 배출구내에 침착된 슬러리를 식중원으로 하여, PCE를 함유한 MB배지(Table 1)에서 상기 방법으로 1년 이상 배양함으로써 구축되었다. PE-1은 10mg/L (약 60 μ mol/L)의 PCE를 1개월 이내에 에틸렌까지 완전히 탈염소화하였으나, VC에서 에틸렌까지의 분해 활성은 불안정하였다.

[Table 1] Composition of MA Medium for *Desulfitobacterium* sp. Y-51 Strain and MB Medium for PE-1 Culture

MA medium		MB medium	
Compounds	Concentration(g/L)	Compounds	Concentration(g/L)
K ₂ HPO ₄	7.0	K ₂ HPO ₄	7.0
KH ₂ PO ₄	2.0	KH ₂ PO ₄	2.0
MgSO ₄	0.1	NaHCO ₃	0.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0	KCl	0.03
Trisodium citrate	1.0	NH ₄ Cl	0.035
Sodium pyruvate	0.5	FeCl ₂	0.020
Sodium fumarate	0.7	MgCl ₂	0.017
Yeast extract	1.0	CaCl ₂	0.004
		Glucose	1.0

2.1.2 토양시료

실험 토양은 일본의 사가현에서 채취한 Sahara 토양을 구입하여 사용하였다. 이 토양은 PCE 및 다른 염화에틸렌 화합물에 의해 오염되어 있지 않았으며, 85%의 사질성분, 12% 실트성분, 3%의 점토질 성분으로 구성되어 있었다. 토양의 pH는 6.0이었으며, 밀도는 2.7g/cm³ 이었다.

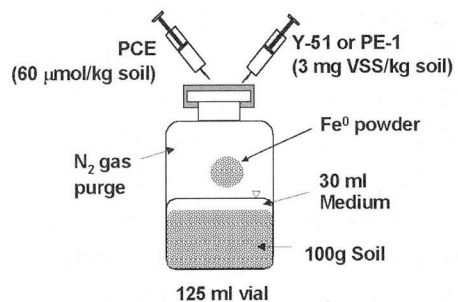
2.2 실험 방법

2.2.1 오염토양의 제조 및 처리

토양시료 100mg을 125ml 용량의 병에 넣고, 30ml의 MA 또는 MB배지와 Fe⁰를 필요에 따라 첨가한 후, 테프론으로 코팅된 부틸 고무 마개를 하고, 알루미늄 뚜껑으로 밀폐하였다. Y-51균주와 PE-1 배양액의 첨가 시에는 최종농도가 3.0mg dry-cells/kg soil이 되도록 MA 또는 MB배지에 현탁한 후 첨가하였으며, Fe⁰은 순도 95%의 325 mesh 철분을 일본의 Wako Chemical Co.로부터 구입하여 별도의 처리 없이 사용하였다. 병 상층부의 공기를 질소 가스로 치환한 후, 마이크로 실린지를 이용하여 최종농도 60µmol/kg soil 고농도 실험의 경우 600µmol/kg soil이 되도록 PCE를 주입하고, 25°C의 암실에서 배양하였다. [Fig. 2]

[Table 2]에 나타낸 바와 같이 실험 조건에 따라 15개의 set을 구성하였으며, 각 set은 2개씩 제조하

였다. (set 1)과 (set 2)는 대조구로서 각각 MA배지와 MB배지만을 첨가하여 토양내 PCE의 분해를 조사하고자 하였다. (set 3)에는 MA배지에 현탁한 Y-51균주를, (set 4)에는 MB배지에 현탁한 PE-1 혼합미생물을 첨가하고, 생물학적 탈염소화에 의한 PCE의 분해를 관찰하였다. (set 5-8)은 Fe⁰를 이용하여 화학적 탈염소화 반응에 의한 PCE분해를 측정하기 위한 것으로 (set 5)에는 MA배지와 0.1% Fe⁰를, (set 6)에는 MA배지와 1.0% Fe⁰를 첨가하였고, (set 7)에는 MB배지와 0.1% Fe⁰, (set 8)에는 MB배지와 1.0% Fe⁰를 첨가하였다. 탈염소화미생물과 철분을 동시에 이용한 토양내 PCE분해에 관해 조사하기 위하여, (set 9-12)를 제조하였으며, (set 9)에는 MA배지에 현탁한 Y-51균주와 0.1% Fe⁰를, (set 10)에는 MA에 현탁한 Y-51균주와 1.0% Fe⁰를 첨



[Fig. 2] Schematic diagram of experiment for testing biological and (or) chemical dechlorination of PCE in soil slurry by using microbial cultures and Fe⁰.

[Table 2] Description of Soil Slurry Treatments

Treatments	Medium(ml)		PCE (μ mol/kg soil)	Fe ⁰ (%(W/W))	Y-51	PE-1
	MA	MB			(mg dry-cells/kg soil)	
Control						
Set 1	30	-	60	-	-	-
Set 2	-	30	60	-	-	-
Biological dechlorination						
Set 3	30	-	60	-	3.0	-
Set 4	-	30	60	-	-	3.0
Chemical dechlorination						
Set 5	30	-	60	0.1	-	-
Set 6	30	-	60	1.0	-	-
Set 7	-	30	60	0.1	-	-
Sett 8	-	30	60	1.0	-	-
Combined application						
Set 9	30	-	60	0.1	3.0	-
Set 10	30	-	60	1.0	3.0	-
Set 11	-	30	60	0.1	-	3.0
Set 12	-	30	60	1.0	-	3.0
High Concentration test						
Set 13	30	-	600	-	-	-
Set 14	30	-	600	0.5	-	-
Set 15	30	-	600	0.5	3.0	-

가하였고, (set 11)에는 MB배지에 현탁한 PE-1 혼합미생물과 0.1% Fe⁰를, (set 12)에는 MB배지에 현탁한 PE-1 혼합미생물과 1.0% Fe⁰를 첨가하였다. 토양내 고농도 PCE의 분해 가능성을 검토하기 위하여, (set13-15)에는 각각 MA배지, MA배지와 0.5% Fe⁰, MA배지와 0.5% Fe⁰과 Y-51균주를 첨가하였다. PCE 및 분해 산물의 농도는 주기적으로 측정하였다.

2.2.2 분석 방법

염화에틸렌 화합물의 농도는 headspace(기상) 시료 100 μ l를 채취하여, FID 검출기가 장착된 가스 크로마토그래프(GC-8A, Shimadzu, Tokyo, Japan)로 측정하였다. GC의 컬럼으로는 Silicone DC-550으로 충전된 3m \times 0.3mm (GL Science Inc, Tokyo)의 유리컬럼을 사용하였다. 컬럼의 온도는 80 $^{\circ}$ C에서 120 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온시켰고, 주입부와 검출기의 온도는 250 $^{\circ}$ C로 설정하

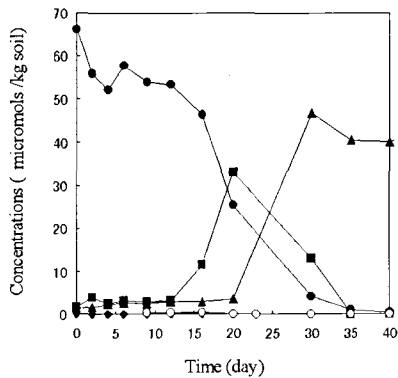
였다. PCE 탈염소화 과정의 최종 생성물인 에틸렌과 에탄은 HITACHI 165 GC를 사용하였으며, 컬럼의 충전제로는 Chromosorb 101을 사용하였다. GC의 컬럼, 주입부, 검출기 온도는 각각 40 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C였다.

3. 결과 및 고찰

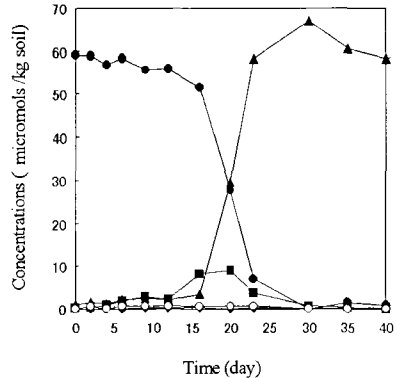
3.1 Y-51균주 및 PE-1 혼합미생물에 의한 생물학적 PCE 탈염소화

호흡프로세스에 의해 PCE를 탈염소화하는 Y-51 균주를 최종농도 3.0mg dry-cells/kg soil이 되도록 PCE 오염토양에 주입하여, PCE 및 중간생성물의 농도 변화를 살펴본 결과(set 3), 40일 이내에 60 μ mol/kg soil (10 mg/kg soil)의 PCE를 cis-DCE로 탈염소화하였다. [Fig. 3]

반응개시 10일 이후부터 PCE농도가 감소되기 시작하여 40일째에는 완전히 분해되었으며, 중간생성



[Fig. 3] Dechlorination of PCE in the soil slurry by *Desulfitobacterium* sp. Y-51 strain (set 3). Symbols: closed circle, PCE; closed square, TCE; closed triangle, *cis*-DCE.



[Fig. 4] Dechlorination of PCE in the soil slurry by the PE-1 culture (set 4). Symbols: closed circle, PCE; closed square, TCE; closed triangle, *cis*-DCE.

물인 TCE는 10일 이후부터 축적되었으나 20일을 지나면서 감소되어 35일 이후에는 검출되지 않았다. 최종 생성물인 *cis*-DCE의 농도는 중간생성물인 TCE가 분해되기 시작한 20일 이후부터 급속히 증가하여 30일 이후에는 큰 변화를 보이지 않았다. Y-51균주는 pH 6.8±0.2의 범위에서 MA배지를 사용할 경우 150 mg/liter의 고농도 PCE를 48시간 이내에 *cis*-DCE로 탈염소하는 능력이 있으나, 토양내에서는 PCE 탈염소화 능력이 많이 둔화되는 것으로 사료된다. 탈염소화 능력 둔화의 원인으로 여러 가지 경우가 있을 수 있으나, 그 중 하나로 적절치 못한 pH를 생각해 볼 수 있다. 왜냐하면, 토양내 pH가 초기 6.2±0.2에서 6.7±0.2까지 증가되기는 하였으나, 최적 pH보다 낮았기 때문에 탈염소 능력이 둔화된 것으로 사료된다.

한편, PCE를 에틸렌까지 완전하게 탈염소화하는 PE-1 혼합미생물(최종농도: 3.0mg dry-cells/kg soil)에 의한 토양내 PCE의 분해를 관찰한 결과(set 4), 30일 이내에 첨가한 60μmol/kg soil의 PCE를 *cis*-DCE로 탈염소화하였다. 전체적인 PCE 분해 경향은 Y-51균주에 의한 토양내 PCE 분해와 유사하였으나, 중간생성물인 TCE의 축적은 Y-51균을 첨가한 경우에 적었다. [Fig. 4]

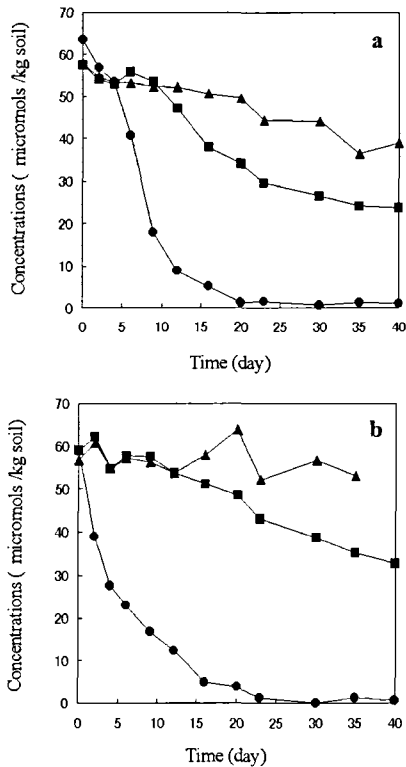
PE-1 혼합미생물 역시 낮은 pH 6.6±0.2 때문에 토양내에서의 PCE 분해 속도 및 중간 대사물질인

염화에틸렌에 대한 탈염소화 능력이 둔화된 것으로 사료된다.

3.2 철분(Fe⁰)에 의한 토양내 PCE의 화학적 탈염소화

철분(Fe⁰)의 첨가량에 따른 토양내 PCE의 분해를 관찰하기 위하여, 오염토양에 MA배지와 MB배지를 각각 첨가하여 토양 슬러리를 제조한 후, 0.1%(w/w)와 1.0%(w/w)의 Fe⁰를 첨가하고 40일 동안 시간에 따른 PCE농도 변화를 관찰하였다. [Fig. 5]

[Fig. 5a]에는 대조구로서 오염토양에 MA배지를 첨가한 (set 1)과 0.1%의 Fe⁰를 첨가한 (set 5), 1.0%의 Fe⁰를 첨가한 (set 6)에서의 PCE 농도변화를 나타내었다. 40일 동안의 반응기간 경과 이후, Fe⁰를 첨가하지 않은 대조구에서도 약 20μmol/kg soil의 PCE 농도 감소가 확인되었으며, 이는 토양내의 흡착과 같은 비생물학적 요인에 의한 농도 감소 현상으로 사료된다. 0.1%의 Fe⁰를 첨가한 (set 5)에서는 약 30μmol/kg soil의 PCE 농도 감소가 있었고, 1.0%의 Fe⁰를 첨가한 (set 6)에서는 반응시작 20일 이후에 첨가 PCE농도의 99%이상이 제거되었다. 따라서, Fe⁰의 첨가량이 증가할수록 PCE 제거 속도가 빨라짐을 알 수 있었으며, 이러한 경향은 MB배지를 첨가한 경우에서도 확인할 수 있었다.



(Fig. 5) Chemical dechlorination of PCE in the soil slurry by Fe⁰. (a) MA medium treated soil slurry (set 1, set 5, and set 6), (b) MB medium treated soil slurry (set 2, set 7, and set 8). Symbols: closed triangle, control without Fe⁰; closed square, 0.1% Fe⁰ addition; closed circle, 1.0% Fe⁰ addition.

(Fig. 5b)에 나타난 바와 같이 MB배지를 첨가한 경우, 대조구에서는 반응개시 후 35일 동안 약 10 μ mol/kg soil의 PCE 농도가 감소하였으며, 0.1%의 Fe⁰를 첨가한 (set 7)에서는 약 20 μ mol/kg soil의 PCE 농도 감소가 있었고, 1.0%의 Fe⁰를 첨가한 (set 8)에서는 반응시작 22일 이후에 첨가 PCE농도의 99%이상이 제거되었다.

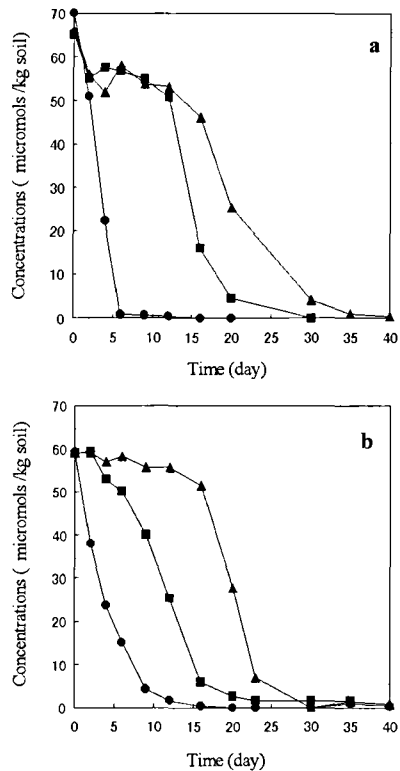
따라서, 첨가한 배지의 종류에 관계없이 Fe⁰의 첨가량이 증가할수록 PCE의 분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 또한, Fe⁰의 첨가량이 적은 (set 5)와 (set 7)의 경우, MB배지를 첨가한 (set 7)이 MA배지를 첨가한 (set 5)에 비해서 빠른 PCE 제거속도를 보였으나, Fe⁰의 첨가량이 1.0%인 (set 6)과 (set

8)의 경우에는 첨가한 배지에 따른 PCE 분해 속도의 차이가 거의 없으며, 단지 (set 8)에서 반응초기(5일 이내)의 PCE 분해 속도가 약간 빠른 것으로 나타났다.

3.3 철분과 미생물의 동시 적용에 의한 토양내 PCE의 탈염소화

탈염소화 미생물과 Fe⁰의 동시 첨가에 따른 토양내 PCE의 분해 과정을 (Fig. 6)에 나타내었다.

(Fig. 6a)에 나타난 바와 같이 Y-51균주와 Fe를



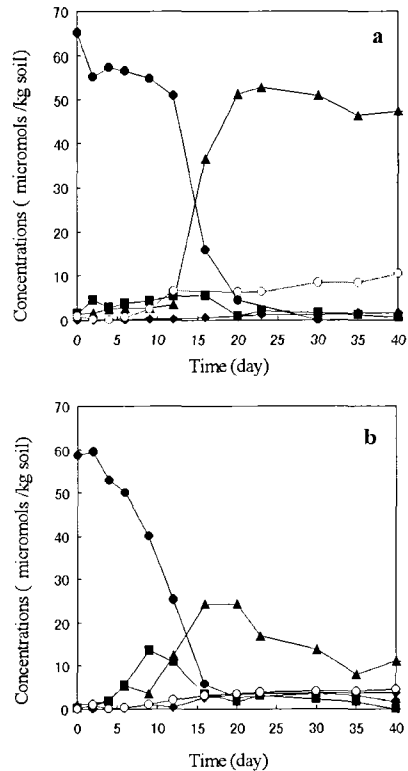
(Fig. 6) Enhanced PCE degradation in the soil slurry by combined treatment of bacterial cultures and Fe⁰. (a) treatment with Fe⁰ and Y-51 strain, (b) treatment with Fe⁰ and PE-1 culture. Symbols: (a) closed triangle, treatment with Y-51 strain (set 3); closed square, treatment with 0.1% Fe⁰ and Y-51 strain (set 9); closed circle, treatment with Fe⁰ and Y-51 strain (set 10), (b) closed triangle, treatment PE-1 culture (set 4); closed square, treatment with Fe⁰ and PE-1 culture (set 11); closed circle, treatment with Fe⁰ and PE-1 culture (set 12).

첨가한 경우에는 Fe⁰의 첨가량에 따라 PCE 분해 속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. 철분을 첨가하지 않고, Y-51균주만을 첨가한 (set 3)의 경우에는 반응개시 후 40일 이내에 초기 주입한 60μmol/kg soil의 PCE를 완전히 분해하였으나, Y-51균주와 0.1% Fe⁰을 사용한 (set 9)의 경우에는 30일 이내, Y-51균주와 1.0% Fe⁰을 첨가한 (set 10)의 경우에는 6일 이내에 PCE를 완전히 분해하였다. 또한 (Fig. 6b)에 나타낸 바와 같이, 혼합미생물 PE-1과 Fe⁰을 첨가한 경우 역시 Fe⁰의 첨가량에 따라 PCE 분해 속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. 철분을 첨가하지 않고, PE-1을 첨가한 (set 4)의 경우에는 반응개시 후 30일 이내에 초기 주입한 60μmol/kg soil의 PCE를 완전히 분해하였으나, Y-51균주와 0.1% Fe⁰을 사용한 (set 11)의 경우에는 22일 이내, Y-51균주와 1.0% Fe⁰을 첨가한 (set 12)의 경우에는 15일 이내에 PCE를 완전히 분해하였다. 따라서, 탈염소화미생물을 단독으로 사용하는 것 보다 철분과 병용하는 것이 PCE 제거효율을 향상시킬 수 있는 것으로 사료되었다.

또한, (Fig. 6)의 a, b와 (Fig. 5)의 a, b를 각각 비교할 경우, 즉, 철분을 단독으로 적용한 경우 (set 5-8)와 미생물과 병용하여 적용한 경우(set 9-12)를 비교할 경우, 미생물의 첨가가 PCE 제거 속도를 향상시킨 것으로 나타났다. 따라서, 철분과 탈염소화미생물을 동시에 적용하는 것이 철분과 미생물을 각각 단독으로 적용한 경우에 비해서 PCE 탈염소화에 효율적인 것으로 사료된다.

(Fig. 7)에는 철분의 첨가가 Y-51균주와 PE-1 혼합미생물의 PCE 및 중간대사 물질인 염화에틸렌화합물의 탈염소화에 미치는 영향을 나타내었다. Y-51균주에 0.1% Fe⁰을 첨가한 경우, Y-51균주만을 사용한 경우에 비하여 빠른 속도로 PCE를 탈염소화하였으나, 중간대사물인 cis-DCE의 분해는 확인되지 않았다.

따라서, 0.1% Fe⁰ 첨가만으로는 축적된 cis-DCE의 분해가 힘든 것으로 사료되며, 축적된 cis-DCE를 분해하기 위해서는 더 많은 양의 Fe⁰ 첨가가 필요한 것으로 사료된다. 그림으로 제시하지는 않았지



(Fig. 7) Effect of Fe⁰ addition on biological dechlorination of PCE and metabolites in the soil slurry. (a) 0.1% Fe⁰ and *Desulfitobacterium* sp. Y-51 (set 9), (b) 0.1% Fe⁰ and the complete dechlorinating PE-1 culture (set 11). Symbols: closed circle, PCE; closed square, TCE; closed triangle, cis-DCE; closed diamond, VC; open circle, ETH.

만, 실제로 Fe⁰ 첨가량을 1.0%로 증가시킨 (set 10)의 경우에는 cis-DCE가 축적되지 않고, PCE를 완전히 분해하는 것으로 나타났다.

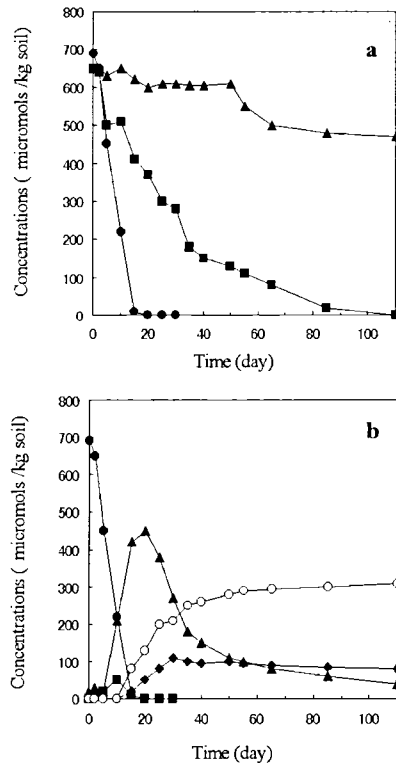
한편, PE-1 혼합미생물에 0.1% Fe⁰을 첨가한 경우에는, PE-1 혼합미생물만을 사용한 경우에 비하여 빠른 속도로 PCE를 탈염소화하였을 뿐만 아니라, 반응개시 후 20일 까지 축적되던 중간대사물인 cis-DCE 역시 시간이 경과함에 따라 분해되는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 0.1% Fe⁰ 첨가로 인하여 발생된 수소를 PE-1내의 cis-DCE 분해균이 활용하였기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, PCE를 완전히 분해할 수 있는 혼합미생물을 사용하는 것이 PCE를 cis-DCE까지 탈염소화하는 미생물

(Y-51균주)를 사용하는 것 보다 적은 Fe⁰ 첨가량으로도 효율적으로 토양내의 PCE를 분해할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

3.4 철분과 *Desulfitobacterium* sp. Y-51에 의한 토양내 고농도 PCE의 탈염소화

호흡 프로세스에 의해서 PCE를 *cis*-DCE까지 탈염소화하는 Y-51균주는 600 μ mol/L 이상의 고농도 PCE에 대해서도 효율적인 탈염소화 활성을 유지하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 600 μ mol/kg soil가 되도록 PCE 오염토양을 제조한 후, MA배지만을 첨가한 대조구(set 13), MA배지와 0.5% Fe⁰을 첨가한 (set 14), MA배지와 0.5% Fe⁰ 그리고 Y-51균주를 첨가한 (set 15)에서의 PCE 농도변화(Fig. 8a)와 (set 15)에서의 PCE 및 중간대사물의 농도변화(Fig. 8b)를 조사하였다.

(Fig. 8a)에 나타낸 바와 같이, 대조구(set 13)에서의 PCE 농도변화는 반응일수 110일 동안 약 10% 정도의 감소가 확인되었으며, 0.5%의 Fe⁰ 만을 첨가한 경우에는 반응개시 후 110일 경과 후에 첨가한 PCE가 완전히 제거 된 것으로 나타났다. 한편, 0.5% Fe⁰ 과 Y-51균주를 첨가한 경우에는 반응개시 후 20일 이내에 첨가한 600 μ mol/kg soil의 PCE를 완전히 분해하는 것으로 확인되어, 고농도의 PCE 오염 사이트에 철분을 단독으로 사용하는 것 보다 Y-51균주와 병용하는 것이 효율적인 것으로 보였다. 그러나, (set 15), 즉, 0.5% Fe⁰ 과 Y-51균주를 첨가한 경우의 PCE 및 중간 대사 물질의 농도 변화를 관측해 본 결과, 첨가된 600 μ mol/kg soil의 PCE는 20일 이내에 분해되었으나 중간대사물질인 *cis*-DCE가 축적되었으며, *cis*-DCE는 반응기간 110일 이후에도 완전히 제거되지 않았다. 이는 첨가한 0.5% Fe⁰으로는 반응시작 후 20일 동안 축적된 약 480 μ mol/kg soil의 *cis*-DCE를 실험기간(110일)에 분해하기 힘들기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, (Fig. 8)의 a와 b를 종합해 볼 때, 고농도의 PCE 오염토양의 정화에 Y-51균주와 Fe⁰를 동시에 적용하는 것은 PCE 제거 효율 면에서는 Fe⁰ 단독적용 보다 유리하지만 뛰어나지만, 중간대사물



(Fig. 8) Dechlorination of high concentration of PCE in the soil slurry by chemical and biological dechlorination. (a) PCE degradation by control with only MA medium (set 13), treatment with 0.5% Fe⁰ (set 14), and treatment with 0.5% Fe⁰ and Y-51 strain (set 15); (b) PCE and its metabolites in the combined treatment of 0.5% of Fe⁰ and *Desulfitobacterium* sp. Y-51. Symbols: (a) closed triangle, control with only MA medium (set 13); closed square, treatment with 0.5% Fe⁰ (set 14); closed circle, treatment with 0.5% Fe⁰ and Y-51 strain (set 15), (b) closed circle, PCE; closed square, TCE; closed triangle, *cis*-DCE; closed diamond, VC; open circle, ETH.

질인 여타 염화에틸렌의 분해까지 고려한다면, 그다지 유리한 방법이 아닌 것으로 사료된다. 그러나, 저농도의 PCE로 오염된 토양의 정화에는 탈염소화미생물과 철분을 병용하는 방법은 효율적인 것으로 사료된다. 또한, PCE에 비해 *cis*-DCE가 발암성 및 독성이 낮은 것으로 알려져 있으며, 별도로 탈염소화미생물을 첨가하지 않는다 하더라도, PCE 오염토양에 탈염소화미생물이 존재하는 경우가 빈번함

으로 철분과 탈염소화미생물의 상호작용에 의한 PCE 분해 촉진을 이용하는 것을 바람직한 정화방법인 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 PCE 오염토양의 정화에, 탈염소화 능력 및 특성이 다른 두 종류의 탈염소화미생물 배양액과 철분을 이용하여, 각각을 단독으로 적용한 경우와 동시에 적용한 경우의 PCE 및 중간대사물질의 분해과정을 비교하였다. 지금까지 생물학적 탈염소화반응과 화학적 탈염소화반응을 이용한 PCE 오염 토양 수복은 각각 별개의 정화기술로 개발/연구되어 왔다. 그러나, 생물학적 탈염소화와 화학적 탈염소화를 병용한 본 연구를 통하여, 탈염소화미생물과 Fe^0 는 각각의 탈염소화반응을 촉진시키는 효과를 나타내 보이는 것으로 밝혀졌다. 특히, PCE를 에틸렌까지 완전히 탈염소화하는 미생물을 철분과 함께 병용한다면, 철분을 단독적으로 적용한 경우와 PCE를 부분적으로 탈염소화하는 미생물과 병용한 경우에 비해서, 보다 적은 Fe^0 을 사용하고도 효율적인 PCE 오염토양 복원효과를 얻을 수 있는 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. Vogel, T. M., Criddle, C. S., and McCarty, P. L. "Transformation of halogenated aliphatic compounds. Environ. Sci. Technol.", 21, pp722~736(1987).
2. Fetzner, S. "Bacterial dehalogenation. Appl. Microbiol. Biotechnol.", 50, pp633~657(1998).
3. Quinton, G. E., Buchanan, Jr. R. J., Ellis, D. E., and Shoemaker, S. H. "A Method to compare groundwater cleanup technologies. Remediation, Autumn", pp7~16(1997).
4. Damborsky, J. "Tetrachloroethylene-dehalogenating bacteria. Folia Microbiol.", 44, pp247~262(1999).
5. Tokunaga, T., Hanashima, M., Matsufuji Y., Kitamori, S., and Sera, N. "Biodechlorination of tetrachloroethylene by anaerobic bacteria cell cultures isolated from contaminated and uncontaminated soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol.", 60, pp88~95(1998).
6. McCarty, P. L. "Breathing with chlorinated solvents. Science", 276, pp1521~1522(1997)
7. Harkness, M. R., Bracco, A. A., Brennan, M. J. J., Dewerd, K. A., and Spivack, J. L. "Use of bioaugmentation to stimulate complete reductive dechlorination of trichloroethene in Dover soil columns. Environ. Sci. Technol.", 33, pp1100~1109(1999).
8. Fantroussi, S. E., Mahillon, J., Naveau, H., and Agathos, S. N. "Introduction and PCR detection of Desulfomonile tiedjei in soil slurry microcosms. Biodegradation", 8, pp125~133(1997).
9. Brunsbach, F. R. and Reineke, W. "Degradation of mixture of chloroaromatics compounds in soil slurry by mixed cultures of specialized organisms. Appl. Microbiol. Biotechnol.", 43, pp529~533(1995).
10. Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., and Campbell, T. J. "Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. Environ. Sci. Technol.", 30, pp2654~2659(1996).
11. Fennelly, J. P. and Robers, A. L. "Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic

- reductants. Environ. Sci. Technol.", 32, pp1980~1988(1998).
12. Gillham, R.W. and OHannesin, S. F. "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. Groundwater", 32, pp958~967(1994).
13. Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G. "reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. Environ. Sci. Technol.", 28, pp2045~2053(1994).
14. Loffler, F. E., Tiedje, J. M., and Sanford, R. A. "Fraction of electrons consumed in electron acceptor reduction and hydrogen thresholds as indicators of halore-spiratory physiology. Appl. Environ. Microbiol." , 65, pp4049~4056(1999).
15. Suyama, A, Iwakiri, R., Kai, K., Tokunaga, T., Sera, N., and Furukawa, K. "Isolation and characterization of Desulfitobacterium sp. strain Y51 capable of the efficient dehalogenation of tetrachloroethene and polychloroethanes. Biosci. Biotechol. Biochem.", 65, pp1474~1481(2001). ☒