한국지하수토양환경학회지 Vol. 14(3), p. 40~46, 2009 ≪原著≫

독립영양 황탈질 미생물을 이용한 관정형 반응벽체의 현장적용성 연구

이병선[1,2] · 엄재연[1] · 이규연[2] · 문희선[3] · 김양빈[1] · 우남칠[4] · 이종민[5] · 남경필[2,*]

[1]한국농어촌공사 농어촌연구원, [2]서울대학교 건설환경공학부
[3]서울대학교 지구환경과학부, [4]연세대학교 지구시스템과학과, [5](주)진보이엔씨

Pilot-scale Applications of a Well-type Reactive Barrier using Autotrophic Sulfur-oxidizers for Nitrate Removal

Byung Sun, Lee[1,2] · Jae Yeon, Um[1] · Kyu Yeon, Lee[2] · Hee Sun, Moon[3] · Yang Bin, Kim[1]
Nam C., Woo[4] · Jong Min, Lee[5] · Kyoungphile, Nam[2,*]

[1]Rural Research Institute, Korea Rural Community Corporation
[2]Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University
[3]School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University
[4]Dept. of Earth System Sciences, Yonsei University
[5]Jinbo E&C Co. Ltd.

ABSTRACT

The applicability of a well-type autotrophic sulfur-oxidizing reactive barrier (L × W × D = 3 m × 4 m × 2 m) as a long-term treatment option for nitrate removal in groundwater was evaluated. Pilot-scale (L × W × D = 8 m × 4 m × 2 m) flow-tank experiments were conducted to examine remedial efficacy of the well-type reactive barrier. A total of 80 kg sulfur granules as an electron donor and *Thiobacillus denitrificans* as an active bacterial species were prepared. *Thiobacillus denitrificans* was successfully colonized on the surface of the sulfur granules and the microflora transformed nitrate with removal efficiency of ~12% (0.07 mM) for 11 days, ~24% (1.3 mM) for 18 days, ~45% (2.4 mM) for 32 days, and ~52% (2.8 mM) for 60 days. Sulfur granules attached to *Thiobacillus denitrificans* were used to construct the well-type reactive barrier comprising three discrete barriers installed at 1-m interval downstream. Average initial nitrate concentrations were 181 mg/L for the first 28 days and 281 mg/L for the next 14 days. For the 181 mg/L (2.9 mM) plume, nitrate concentrations decreased by ~2% (0.06 mM), ~9% (0.27 mM), and ~15% (0.44 mM) after 1st, 2nd, and 3rd barriers, respectively. For the 281 mg/L (4.5 mM) plume, nitrate concentrations decreased by ~1% (0.02 mM), ~6% (0.27 mM), and ~8% (0.37 mM) after 1st, 2nd, and 3rd barriers, respectively. Nitrate plume was flowed through the flow-tank for 49 days by supplying 1.24 m^3/d of nitrate solution. During nitrate treatment, flow velocity (0.44 m/d), pH (6.7 to 8.3), and DO (0.9~2.8 mg/L) showed little variations. Incomplete destruction of nitrate plume was attributed to the lack of retention time, rarely transverse dispersion, and inhibiting the activity of denitrification enzymes caused by relatively high DO concentrations. For field applications, it should be considered increments of retention time, modification of well placements, and intrinsic DO concentration.

Key words : autotrophic denitrification, sulfur, nitrate, a well-type reactive barrier

요 약 문

독립영양 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans*를 이용한 질산염 오염지하수 정화 기술을 개발하고자, 3열의 관정형 반응벽체(길이 × 너비 × 깊이 = 3 m × 4 m × 2 m)를 한국농어촌공사 수리시험장(길이 × 너비 × 깊이 = 8 m × 4 m × 2 m)에 설치하고 현장적용성을 검토하였다. 전자공여체로 총 80 kg의 황입자를, 탈질미생물로 *Thiobacillus*

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr
원고접수일 : 2009. 1. 14 심사일 : 2009. 1. 16 게재승인일 : 2009. 6. 22
질의 및 토의 : 2009. 8. 31 까지

*denitrificans*를 준비하였다. 황입자 표면에 *Thiobacillus denitrificans*를 부착하는 1톤 용량 물통 실험에서, *Thiobacillus denitrificans*는 질산염 농도 375 mg/L(6.1 mM)의 오염수를 11일 경과 후 ~12% (0.7 mM), 18일 경과 후 ~24%(1.3 mM), 32일 경과 후 ~45%(2.4 mM), 그리고 부착 종료 시(60일)까지 ~52%(2.8 mM)를 제거하며 황입자 표면에 성공적으로 부착·증식하였다. 이 후, *Thiobacillus denitrificans*가 부착된 황입자를 3열의 관정형 반응벽체(각 열 간격 1 m)에 주입하여 황탈질 미생물 관정형 반응벽체를 설치하였다. 초기 질산염 농도 평균 181 mg/L 인 인공오염지하수에 대하여 28일 간 1차 정화실험을 실시하였고, 평균 281 mg/L 인 인공오염지하수에 대하여 14일 간 2차 정화실험을 실시하였다. 1차 실험의 인공오염지하수(2.9 mM)는 1열 반응 후 ~2%(0.06 mM), 2열 반응 후 ~9%(0.27 mM), 3열 반응 후 ~15%(0.44 mM)의 질산염이 제거되었다. 2차 실험의 인공오염지하수(4.5 mM)는 1열 반응 후 ~1%(0.02 mM), 2열 반응 후 ~6%(0.27 mM), 3열 반응 후 ~8%(0.37 mM)가 제거되었다. 실험 기간 중 인공오염지하수의 주입용량은 1.24 m^3/d, 유속은 0.44 m/d를 유지하였고, pH는 6.7~8.3, DO는 0.9~2.8 mg/L 범위로 큰 변화가 없었다. 본 관정형 반응벽체 실험의 낮은 정화효율의 원인은 인공오염지하수에 대한 *Thiobacillus denitrificans*의 탈질 소요 시간 부족, 관정형 반응벽체의 개별 관정사이로 빠져나가는 인공오염지하수체, 그리고 질산염 환원효소의 활성 및 생성을 억제시키는 용존산소의 상대적으로 높은 농도 때문으로 추정된다. 황탈질 관정형 반응벽체의 현장적용시에는 탈질반응에 필요한 체류시간, 관정형 반응벽체의 개수 및 간격, 그리고 용존산소 농도 등 해당 오염부지의 고유 특성을 고려한 설계가 필요하다.

주제어 : 독립영양탈질, 황입자, 질산염, 관정형 반응벽체

1. 서 론

독립영양 황탈질 미생물에 의한 질산염(NO_3) 정화 방법은 외부탄소원의 공급이 필요 없고, 슬러지 발생량이 매우 적기 때문에(Claus and Kutzner, 1985; Zhang and Lampe, 1996), 오염수의 황탈질 매체 통과 전·후 수리적 교란이 거의 없는 장점이 있다. 이러한 독립영양 황탈질 미생물로는 *Thiobacillus denitrificans, Thiomicrospira denitrificans, Thiobacillus thiooxidant* 등이 있고, 이들에 의한 미생물학적, 생리학적 특성은 이미 잘 알려져 있다(Hoor, 1975; Holt et al., 1994; Kelly and Wood, 2000). 황탈질 미생물은 0가 상태의 황(S^0)을 전자공여체로 이용하고, 이산화탄소(CO_2)를 탄소원으로 이용하며, 질산염(NO_3)을 최종 전자수용체로 사용하여 질산염을 질소기체(N_2)로 환원시켜 제거한다. 이러한 황탈질 미생물을 이용하여 그 동안 국내외적으로 다양한 질산염 정화 연구가 되어왔고(Hashimoto et al., 1987; Kruithof et al., 1988; Koenig and Liu, 1996; Zhang and Shan, 1996; Kim and Bae, 2000; Lee et al., 2001; Moon et al., 2004), 이러한 미생물들의 탈질특성을 활용하여 오염 지하수의 장기 원위치 정화 방법인 반응벽체 정화 연구가 칼럼규모 및 준파일럿 규모로 수행된 바 있으나(Moon et al., 2004; 문희선 외, 2005; 신도연 외, 2006, Moon et al., 2008), 현장을 재현한 파일럿 규모의 연구는 보고된 바가 없다. 본 연구는 널리 알려진 독립영양 황탈질 미생물 *Thiobacillus denitrificans*의 탈질반응을 이용하여 지하수 내 질산염을 제거하는 파일럿 규모 관정형 반응벽체 개발에 관한 것으로서, 질산염 정화 효율을 시간별, 대수층 깊이별로 알아보고, 현장적용성을 검토하는데 목적이 있다.

2. 연구방법

2.1. 관정형 반응벽체 설치

지하수 흐름방향을 교란시키지 않으며, 순차적인 정화를 도모하기 위해 3개 관정군으로 구성된 파일럿 규모 관정형 반응벽체(길이 × 너비 × 깊이 = 3 m × 4 m × 2 m)가 한국농어촌공사 수리시험장(길이 × 너비 × 깊이 = 8 m × 4 m × 2 m)에 설치되었다(Fig. 1). 관정군 사이의 거리는 1 m 이고, 1개 관정군은 20개의 관정으로 구성되며, 개별 관정 사이의 간격은 0.2 m이다. 관정형 반응벽체를 구성하는 각 관정은 관정 벽면의 스크린을 통하여 인공오염지하수의 유입·유출이 가능하여, 황입자(1.33 kg/관정, 총 80 kg, 입경 2-3 mm)에 부착된 탈질미생물로 하여금 유입된 지하수 내 질산염을 제거한 뒤 유출되도록 하였다. 수리시험장에는 지표 하 1.0 m, 1.5 m, 2.0 m 깊이에서 시료채수가 가능한 다중 심도 시료채수관이 0.5 m 간격의 유한차분 형태로 105개가 설치되었고, 이 가운데 28개 시료채수관이 실험에 이용되었으며, 약 95 톤의 모래(밀도, 1.47 g/cm^3; 공극율, 0.45; 총유기탄소함량, 0.18%; 투수계수, 8.01×10^{-2} cm/s)가 채워졌다. 이 후, 수리시험장 모래에 비닐을 덮고 콘크리트를 쓰워서 수리시험장 내부물질과 대기와의 접촉을 차단하였다(Fig. 2). 인공오염지하수 제조를 위하여, 인위적으로 제조된 질산염 용액(380 L/d)을 수돗물(860 L/d)과 혼합하였고, 유량조절 밸브로 주입

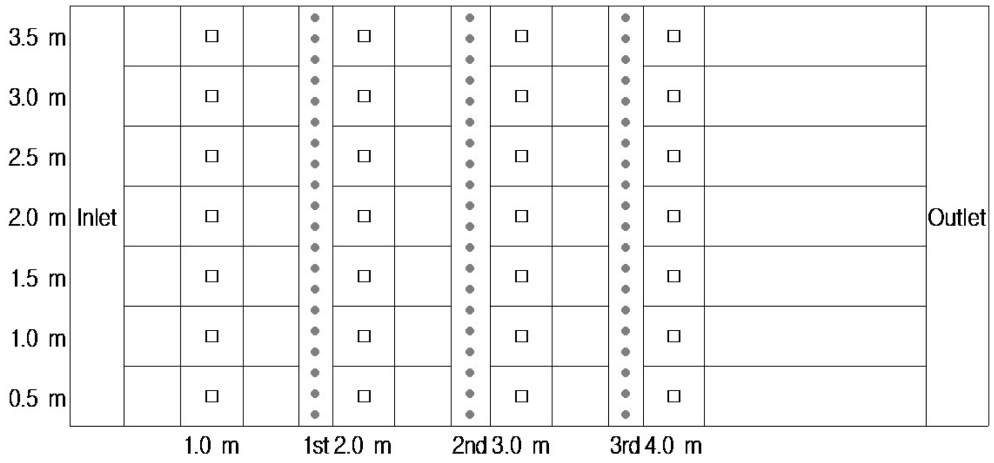

Fig. 1. Schematic diagram of a well-type reactive barrier (L × W × D = 3 m × 4 m × 2 m); Squares and circles represent multi-level monitoring wells for water sampling and sulfur wells, respectively.

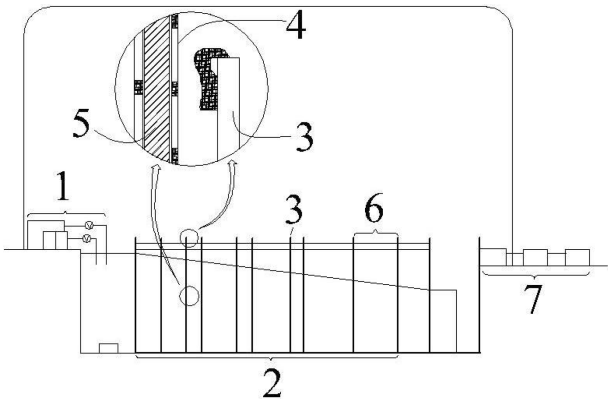

Fig. 2. A pilot-scale flow-tank experiment system used in this study.; Abbreviations, 1: the facilities for composing artificially contaminated groundwater, 2: a flow-tank, 3: a well-type reactive barrier, 4: sulfur well, 5: sulfur, 6: multi-level monitoring wells for water sampling, 7: sewage system

량을 조절하여 수리시험장에 유입시켰다. 질산염 농도 약 181 mg/L 인 인공오염지하수 1 톤을 제조하기 위하여, 1 톤 용량 물통에 KNO_3 246 g/L 용액 4 L를 주입하여 1,000배 희석하면 질산염 농도 약 597 mg/L의 1톤 용액이 제조된다. 이를 수돗물과 부피비 약 1 : 2.3으로 혼합되면 약 181 mg/L 농도의 질산염 인공오염지하수가 제조된다. 이렇게 제조된 인공오염지하수를 정화실험 전 약 8주 동안 수리시험장 내부로 통과·순환시켰고, 질산염 농도가 수리시험장 전 구간에서 181 mg/L 로 일관되게 검출되어 수리시험장 내부 매질에서 자연적인 저감이 발생되지 않음을 확인하였다. 이 후, *Thiobacillus denitrificans*가 부착된 황입자를 관정형 반응벽체에 투입하여 181 mg/L 농도의 인공오염지하수에 대하여 28일간 1차 정화실험을 실시하였고, 이 후 281 mg/L 농도의 인공오염지하수를 제조하여 유사한 방법으로 14일간 2차 정화실험을 실시하였다. 1차 정화실험은 7, 14, 21, 28일 경과 후, 2차 정화실험은 7, 14일 경과 후에 시료를 채수하였다. 인공오염지하수에는 무기염 배지로 NH_4Cl 23 mg/L, KH_2PO_4 27 mg/L을 포함시켜 주입하였다(신도연 외, 2006). *Thiobacillus denitrificans*가 부착된 황입자는 눈금 간격이 작은 메쉬망 60개에 분산되어 담겨지고, 벽면에 창문모양으로 빈 공간을 만든 파이프 형태의 플라스틱 주입틀에 넣어진 후, 관정형 반응벽체의 60개 주입공에 주입되었다. 이 후 관정 뚜껑을 비닐로 밀봉한 후 정화실험을 실시하였다. 인공오염지하수의 유속은 0.44 m/d로 실험 내내 유지하였다.

2.2. 황탈질 미생물 배양

연구에 이용할 *Thiobacillus denitrificans*를 일정량 이상 확보하기 위하여, DSMZ(Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Germany)로부터 구입한 활성상태 *Thiobacillus denitrificans*를 계대배양하여 대량 배양하였다. 계대배양 및 대량배양의 무기염 배지의 조성은 Na_2HPO_4 1.2 g, KH_2PO_4 1.8 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.1 g, $(NH_4)_2SO_4$ 0.1 g, $CaCl_2$ 0.03 g, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.02 g, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 0.02 g, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 10 g, $NaHCO_3$ 0.5 g, KNO_3 5 g / 1 L로 구성되었다. 계대배양시 160 mL의 내열 유리 재질 시료병(pyrex serum bottle)에 무기염 배지 100 mL을 채우고 질소 기체로 불순물을 제거한 후 부틸 고무마개와 알루미늄 뚜껑으로 닫아서 탈질 환경을 조성하여 배양하였다. 대량배양을 위해 20 L 내열 유리 재질 병에 무기염 배지를 10 L 채워 질

소 기체로 불순물을 제거하고 뚜껑이 달린 마개로 막아 4주간 배양하였다. 모든 배양은 25°C에서 수행하였다.

2.3. 황탈질 미생물의 황입자 부착

*Thiobacillus denitrificans*를 황입자에 부착하고자, 대량 배양 된 *Thiobacillus denitrificans*와 액체배지가 채워진 1톤 용량의 물통에 60개의 황입자 메쉬망을 담가 넣었다. 액체 배지조성은 KNO_3 0.6 g/L, KH_2PO_4 0.8 g/L, NH_4Cl 0.1 g/L, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.1 g/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.004 g/L로 구성되었다. 이 후, 약 2개월 간 25~30°C에서 물통 내 배지용액을 순환시키면서(유량 19 L/min) *Thiobacillus denitrificans*의 황입자 부착을 유도하였다. 이 후, *Thiobacillus denitrificans*가 황입자 표면에서 생리적 활동 공간(niche)을 확보하는지를 살펴보고자, 매 1주일마다 시료를 채수하여 질산염 농도를 한국농어촌공사의 IC (Metrohm, 761 Compact, Switzerland)로 분석하였다. 물통 내 질산염 농도 저감이 더 이상 발생되지 않았을 때(60일), *Thiobacillus denitrificans*가 부착된 황입자 메쉬망을 꺼내어 관정형 반응벽체의 각 관정에 주입하였다.

2.4. 시료채수 및 분석

수질 시료는 다중심도 시료채수관 28개의 각 1.0 m, 1.5 m, 2.0 m 깊이에서 고인물의 4~5배를 양수하고 수온이 일정해진 후 채수하였다. 채수와 동시에 수온 및 pH (ORION 290A), EC(TOA CM-14P), 용존산소(ORION 830A), ORP(ORION 290A)를 기록하였다. 채수한 물 시료는 0.20 μm 막여과지를 이용하여 부유물을 걸러내고 4°C로 냉장보관 후, 서울대학교 농생명과학공동기기원의 IC(Dionex, DX-80, U.S.A.)로 질산염과 황산염을 분석하였다. 알칼리도(HCO_3)는 0.01 N HCl을 이용한 적정법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황탈질 미생물의 황입자 부착 중 질산염 정화능

*Thiobacillus denitrificans*는 탈질반응 동안 0가 황을 전자공여체로, 질산염을 전자수용체로, 이산화탄소를 탄소원으로 사용하면서, 질산염을 질소 기체로 환원시키고 0가 황을 황산염으로 산화시킨다(Eq. 1).

$$55S + 20CO_2 + 50NO_3^- + 38H_2O + 4NH_4^+ \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 25N_2 + 55SO_4^{2-} + 64H^+ \quad (1)$$

80 kg의 황입자 표면에 *Thiobacillus denitrificans*의 부착이 성공적으로 이루어지는지 여부는 1 톤 배지용액의 질산염의 저감으로 확인 가능하다. 초기 농도 375 mg/L(6.1 mM)의 질산염은, 11일 경과 후 ~12%(0.7 mM 제거), 18일 경과 후 ~24%(1.3 mM), 32일 경과 후 ~45%(2.4 mM), 이 후 부착 종료 시(60일)까지 ~52%(2.8 mM)가 제거되었다. 이로써 최종적으로 199 mg/L가 남아 *Thiobacillus denitrificans*가 황입자 표면에 성공적으로 부착 · 증식됨을 보였다(Fig. 3). *Thiobacillus denitrificans*가 황입자에 성공적으로 부착 · 증식되고 있음은 시간에 따른 황산염의 농도 증가로도 간접적인 확인이 가능하다. 화학양론식에 따르면, 1 몰의 질산염이 제거되면 1.1 몰의 황산염이 생성된다. 황산염은 실험시작 18일 경과 후 ~157 mg/L(1.5 mM 생성), 32일 경과 후 ~303 mg/L(3.1 mM), 그리고 실험 종료 시까지 ~330 mg/L(3.3 mM)까지

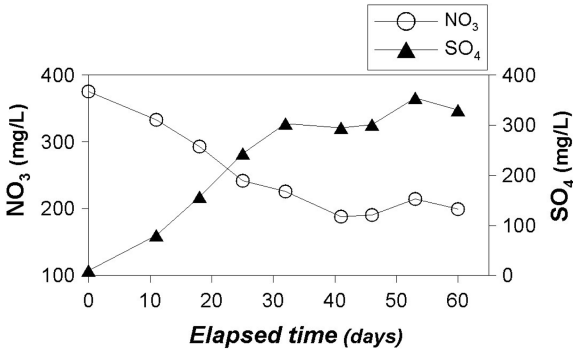

Fig. 3. Profiles of nitrate and sulfate concentrations in a pilot-scale reactor with time.

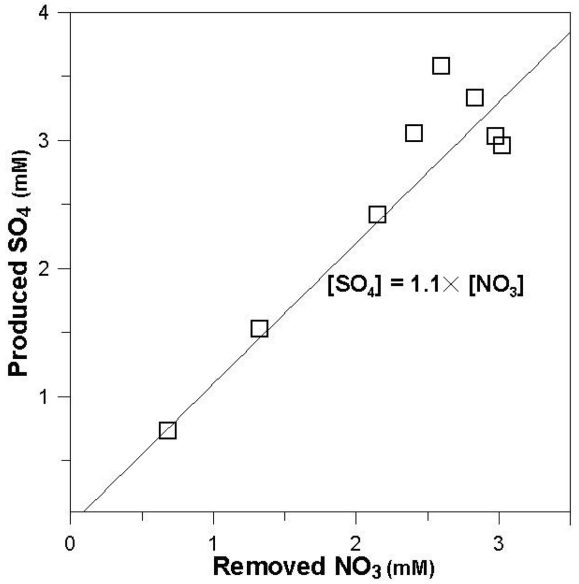

Fig. 4. Relationship in concentration between removed nitrate and produced sulfate.

농도가 증가하였고(Fig. 3), 제거된 질산염과 생성된 황산염의 양은 화학양론식의 몰 비와 유사하게 산출되었다(Fig. 4). 이 결과는 물통처럼 닫힌계에서 *Thiobacillus denitrificans*는 질산염 오염수를 화학양론식을 만족시키는 수준까지 저감할 수 있음을 시사하였다.

3.2. 황탈질 미생물 관정형 반응벽체의 질산염 정화능

3.2.1. 기초수질의 변화

황탈질 반응은 수중 수소(H^+) 이온의 농도를 증가시키는 등의 기초수질 변화를 야기한다(Eq. 1). *Thiobacillus denitrificans*를 비롯한 대부분의 탈질 미생물은 중성 pH 범위에서 가장 탈질을 잘 시키는 것으로 알려져 있고(Claus and Kutzner, 1985; Oh et al., 1999), Moon et al.(2004)은 초기농도 177 mg/L의 질산염 오염수가 pH 7~8에서 질산염이 최대로 제거됨을 실험적으로 설명한 바 있다. 본 연구에서는 인공오염지하수 자체의 알칼리도와 수리시험장을 채운 토양 매질 내 $CaCO_3$, $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$ 등의 용해 등에 기인하여 탈질반응 생성물인 수소이온이 중화되어 탈질과정 동안 pH는 6.7~8.3 범위에서 유지되고(Zhang and Shan, 1999), 따라서 현장적용시에도 탈질에 따른 pH의 영향이 크지 않을 것임을 시사했다. 전기전도도(EC)의 경우, 질산염이 질소 기체로 환원되어 제거되므로 탈질 반응시 전기전도도는 감소하게 된다. 1차 실험 동안 반응 전 평균 549 μS/cm였던 인공오염지하수는 1열 반응 후 531 μS/cm, 2열 반응 후 497 μS/cm, 3열 반응 후 471 μS/cm로 감소하였고, 2차 실험 동안 반응 전 평균 794 μS/cm 였던 인공오염지하수는 1열 반응 후 평균 789 μS/cm, 2열 반응 후 평균 767 μS/cm, 3열 반응 후 평균 757 μS/cm로 감소하였다. 수온의 경우, *Thiobacillus denitrificans*의 최적생장온도는 25~30°C로 알려져 있지만, Koenig and Liu(2001)는 약 15°C의 온도에서도 약 66 mg/L · hr의 황탈질 속도를 관찰하였다. 본 연구에서 수온은 15°C 내외였고, 용존산소는 0.9~2.8 mg/L의 범위였다.

3.2.2. 관정형 반응벽체 정화효율

1, 2차 실험 공통적으로 관정형 반응벽체의 1, 2, 3열과 순차적인 반응이 진행될수록 질산염 농도가 저감되었다(Fig. 5). 그러나 1, 2차 실험 모두 최종적으로 0.37~0.44 mM이 제거되어, 상술한 황입자 부착 실험보다 낮은 정화 효율을 보였다. 1차 실험의 경우, 반응 전 질산염 평균 농도 181 mg/L(2.9 mM)이었던 인공오염 지하수는 1열 반응 후 177 mg/L(0.06 mM 제거), 2열 반응 후 164 mg/L(0.27 mM 제거), 3열 최종 반응 후 154 mg/L(0.44 mM 제거)로 저감되었다. 2차 실험의 경우, 반응 전 질산염 평균 농도 281 mg/L(4.5 mM)이었던 인공오염지하수는 1열 반응 후 280 mg/L(0.02 mM 제거), 2열 반응 후 264 mg/L(0.27 mM 제거), 3열 최종 반응 후 258 mg/L(0.37 mM 제거)로 저감되었다. 1차 실험의 정화 효율은 1열 반응 후 2%, 2열 반응 후 9%, 3열 반응 후 15%였고, 2차 실험의 정화 효율은 1열 반응 후 1%, 2열 반응 후 6%, 3열 반응 후 8%였다. 정화효율은 1차 실험이 2차 실험보다 높았으나, 제거된 질산염 몰 수는 유사하였다. 1, 2차 실험의 깊이별 정화 효율을 살펴보면, 1.0 m 깊이 구간에서는 1열 반응 후 ~1%, 2열 반응 후 5~7%, 3열 반응 후 7~15%였고, 1.5 m 깊이 구간에서는 1열 반응 후 < 1%, 2열 반응 후 4~7%, 3열 반응 후 5~11%였으며, 2.0 m 깊이 구간에서는 1열 반응 후 5~ 7%, 2열 반응 후 8~14%, 3열 반응 후 13~19%였다. 반면, 탈질 반응생성물인 황산염 농도는 1, 2차 실험 기간 동안

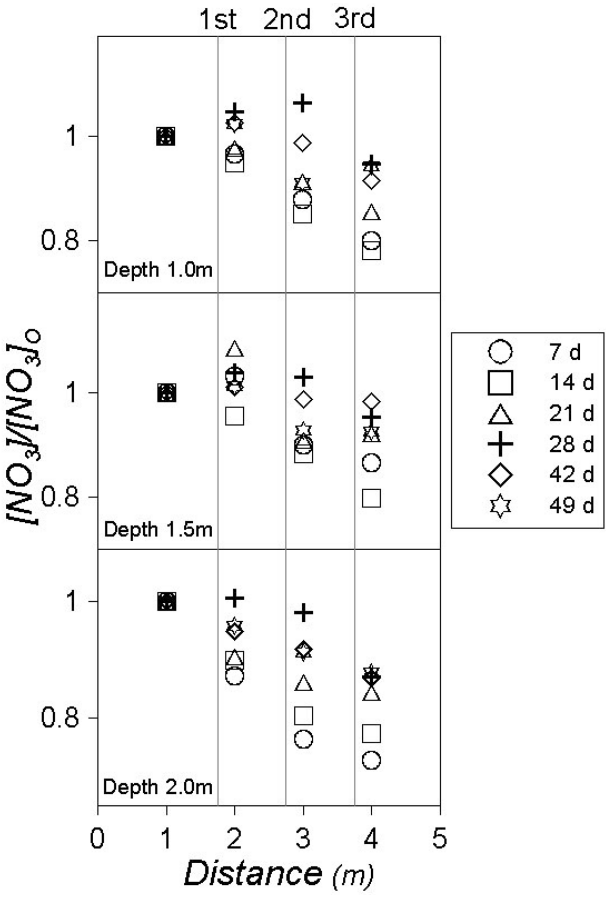

Fig. 5. Temporal and spatial variations of average nitrate concentrations with depth of 1.0, 1.5, and 2.0 m at monitoring wells 50 cm downstream of each barrier.

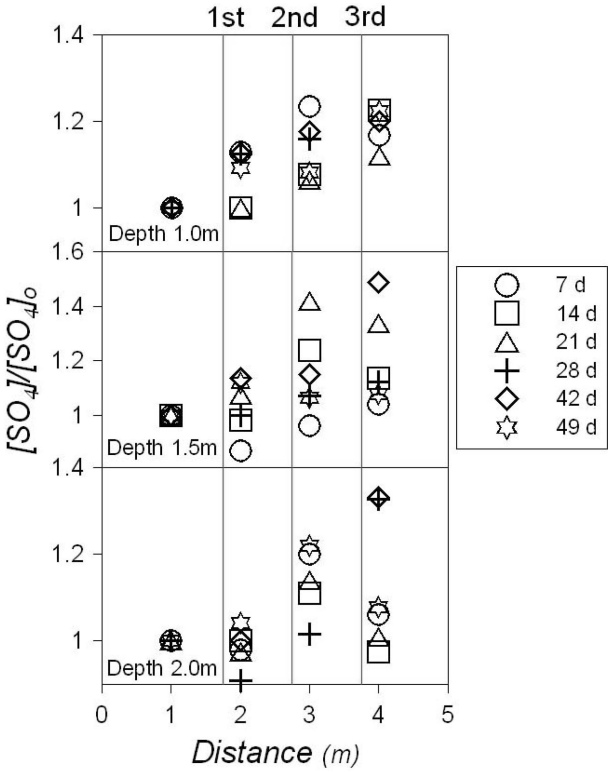

Fig. 6. Temporal and spatial variations of average sulfate concentrations with depth of 1.0, 1.5 and 2.0 m at monitoring wells 50 cm downstream of each barrier.

초기 농도 대비 1열 반응 후 평균 3~8%, 2열 반응 후 13~15%, 3열 반응 후 13~20% 순차적으로 증가되었다 (Fig. 6).

본 연구에서 낮은 정화효율이 발생된 원인은 몇 가지로 추정 가능하다. 첫째, 인공오염지하수가 3열의 관정형 반응벽체를 지나면서 탈질에 필요한 충분한 체제시간을 갖지 못하였기 때문으로 추정된다. *Thiobacillus denitrificans*의 황입자 부착을 실험 결과(Fig. 3)를 살펴보면, 초기 농도 375 mg/L(6.1 mM)인 1 톤의 질산염 오염수가, 80 kg의 황 입자에 부착된 *Thiobacillus denitrificans*에 의해 ~12%(0.7 mM 제거)의 정화효율에 도달하는 시간은 11일, ~24%(1.3 mM 제거)의 정화효율에 도달하는 시간은 18일이 소요된다. 그런데, 수리시험장의 인공오염지하수체가 3열의 관정형 반응벽체를 통과하는 소요시간은 7일 미만이다. 이는 *Thiobacillus denitrificans*에 의한 탈질이 10% 미만으로 발생할 시간일 뿐이어서, 최종적으로 0.37~0.44 mM의 낮은 정화효율을 보였을 가능성이 있다. 둘째, Lee et al.(2009)이 본 수리시험장에서 수행한 추적자 시험 결과를 살펴보면, 수리시험장의 사질 대수층은 종 방향의 이류가 매우 우세하고 횡방향의 이류는 미약하여, 관정형 반응벽체를 구성하는 개별 관정사이의 빈 공간을 ~35% 의 인공오염지하수가 관정형 반응벽체와 미반응하면서 배수조로 배출되었음을 보였다. 따라서, *Thiobacillus denitrificans*와 미처 반응하지 못한 인공오염지하수가 ~35% 내외로 존재함에 따라 정화효율이 낮았을 가능성이 있다. 셋째, 용존산소의 농도가 낮은 탈질의 원인일 수도 있다. 통성혐기성 미생물인 *Thiobacillus denitrificans*의 질산염 환원효소(Nitrate reductase)는 ~0.4 mg/L에서 생성되고, ~1.6 mg/L에서 활성이 가능하다(Maier, 2000). 수리시험장의 용존산소의 농도는 0.9~2.8 mg/L였다. 상대적으로 높은 용존산소 농도는 *Thiobacillus denitrificans*의 질산염 환원 효소의 활성 및 생성을 억제시킨다. 따라서, 상대적으로 높은 용존산소 농도가 탈질효율 저하의 또 다른 원인일 가능성이 있다.

4. 결 론

질산염 오염지하수 정화를 위하여, *Thiobacillus denitrificans*의 탈질능을 활용한 현장규모 관정형 반응벽체를 설계하고 현장적용성을 검토하였다. *Thiobacillus denitrificans*의 황입자 부착 실험에서, *Thiobacillus denitrificans*는 질산염을 60일 이 후 ~52%(2.8 mM 제거) 정화효율을 보이면서 황입자 표면에 성공적으로 부착·증식하였다. 그러나, 관정형 반응벽체 실험에서는 49일간 8~15%(0.37~0.44 mM 제거)의 상대적으로 낮은 정화효율을 보였다. 낮은 정화효율의 원인은 인공오염지하수에 대한 *Thiobacillus denitrificans*의 탈질 소요 시간 부족, 관정형 반응벽체의 개별 관정사이로 빠져나가는 인공오염지하수체, 그리고 상대적으로 높은 용존산소의 양 때문으로 추정된다. 보고에 의하면, 트렌치형 반응벽체(wall-type)를 이용한 소규모 파일럿(길이 × 너비 × 깊이 = 1.7 m × 0.3 m × 1.0 m) 독립영양성 황탈질 실험은 본 연구보다 우수한 정화효율을 보였는데(문희선 외, 2005), 이는 본 연구에 사용된 관정형 반응벽체(well-type)의 현장 시공 시 현장에서의 관정군의 열 개수, 관정군 내 관정 개수, 황입자 주입량 등을 결정할 때 많은 주의와 고유한 현장 조건이 반영되어야 함을 시사한다.

사 사

이 연구는 농림기술개발연구(과제번호 106108-3)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 서울대학교 공학연구소의 기술적 지원에도 감사드린다.

참 고 문 헌

문희선, 장선우, 남경필, 김재영, 2005, 강변여과수의 질산성 질소 제거를 위한 생물학적 반응벽체의 준파일럿 실험에 관한 연구, 대한환경공학회, **27**, 302-308.

신도연, 문희선, 김재영, 남경필, 2006, 질산성 질소 제거를 위한 독립영양 황탈질 칼럼에서의 미생물 적응에 관한 연구, 지하수토양환경, **11**(2), 38-44.

Claus, G., and Kutzner, H.J., 1985, Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans. Appl. Microbiol. Biot.*, **22**, 289-296.

Hashimoto, S., Furukawa, K., and Shioyoma, M., 1987, Autotrophic denitrification using elemental sulfur, *J. Fermen. Technol.*, **63**, 683-692.

Holt, J.G., Krieg, N.R., Sneath, P.H., Staley, J.T., and Williams, S.T., 1994, Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, ninth ed. Williams & Wilkins, Baltimore, p. 361.

Hoor, T.T., 1975, A new type of thiosulphate oxidizing, nitrate reducing microorganism: *Thiomicrospira denitrificans* sp. nov., *Neth. J. of Sea Res.*, **9**, 344-351.

Kelly, D.G. and Wood, A.P., 2000, Confirmation of *Thiobacillus denitrificans* as a species of the genus *Thiobacillus*, in the β-subclass of the *Proteobacteria*, with strain NCIMB 9548 as the type strain, *Int. J. Sys. Evol. Microbiol.*, **50**, 547-550.

Kim, E., and Bae, J., 2000, Alkalinity requirement and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur-utilizing autotrophic denitrification, *Water Sci. Techol.*, **42**, 233-238.

Koenig, A. and Liu, L.H., 1996, Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulfur, *Water Sci. Technol.*, **34**, 469-476.

Koenig, A., and Liu, L.H., 2001, Kinetic model of autotrophic denitrification in sulfur packed-bed reactors, *Water Res.*, **35**, 1969-1978.

Kruithof, J.C., van Bennekom, C.A., Dierx, H.A., Hijnen, W.A.M., van Paassen, J.A.M., and Schooners, J.C., 1988, Nitrate removal from groundwater by sulphur/limestone filtration, *Water Supply*, **6**, 207-217.

Lee, D., Lee, I., Choi, Y., and Bae, J., 2001, Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification, *Process Biochem.*, **36**, 1215-1224.

Lee, B.S., Kim, J.H., Lee, K.C., Kim, Y.B., Schwartz, F.W., Lee, E.S., Woo, N.C., and Lee, M.K., 2009, Efficacy of controlled-release $KMnO_4$ (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow-tank study, *Chemosphere*, **74**, 745-750.

Maier, R.M., 2000. Biogeochemical cycling. In: Pepper, I.L., Gerba, C.P. (Eds.), Environmental Microbiology, Academic Press, San Diego, CA, USA., 336-340.

Moon, H.S., Ahn, K.H., Lee, S., Nam, K., and Kim, J.Y,, 2004, Use of autotrophic sulfur-oxidizers to remove nitrate from bank filtrate in a permeable reactive barrier system, *Environ. Pollut.*, **129**, 499-507.

Moon, H.S., Shin, D.Y., Nam, K., and Kim, J.Y,, 2008, A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier, *Chemosphere* **73**, 723-728.

Oh, S.E., Kim, K.S., Choi, H.C., and Kim, J.S., 1999, Kinetics and physiology of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria. *Proceedings of the 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference-ASIAN WATERQWAL*, '99 **1**, 173-178.

Zhang, T.C., and Lampe, D.G., 1999, Sulfur:limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch expements, *Water Res.*, **33**, 599-608.

Zhang, T.C., and Shan, J., 1999, In situ septic tank effluent denitrification using a sulfur-limestone process, *Water Environ. Res.*, **71**, 1283-1291.