

## 염화에텐의 환원성 탈염소화 모델을 이용한 수소 경쟁에 대한 평가

이일수<sup>1</sup>, 배재호<sup>1</sup>, Y. Yang<sup>2</sup>, P. L. McCarty<sup>2</sup>

<sup>1</sup>인하대학교 공과대학 환경공학과

<sup>2</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University, Stanford, USA

e-mail : jhb@inha.ac.kr

### 요약문

A numerical model that describes the reductive dechlorination of tetrachloroethene(PCE) to ethene via cis-dichloroethene(cDCE) was developed. The model included two separated dehalogenator groups : one for PCE transformation to cDCE via TCE and the other for cDCE dehalogenation to ethene via VC, competitive inhibition between different chloroethene electron acceptors, and competition for H<sub>2</sub> between dechlorination and methanogens. Model simulations suggest first, that PCE dechlorinators are better competitive with methanogens than cDCE dechlorinators. Second, not only the initial relative population size of dehalogenators and H<sub>2</sub>-utilizing methanogens but also electron donor delivery strategies used greatly affects the degree of dehalogenation. As a result, all of factors in the above must be considered in order to achieve economical and successful bioremediation of contaminated soil and groundwater with chlorinated solvents.

**key word** : reductive dechlorination, competitive inhibition, chloroethene, bioremediation

### 1. 서론

경제적이고 환경 친화적으로 염소계 유기용매를 처리하는 방법의 하나가 생물학적 처리이다. 이와 같은 생물학적 처리 메카니즘은 호기성 공동대사, 호기 또는 혐기조건에서 염화에텐의 전자공여체로의 이용, 혐기조건에서의 전자수용체로의 이용, 즉 환원성 탈염소화 등을 포함한다<sup>1)</sup>.

환원성 탈염소화 과정에서는 전자공여체 또는 기질로부터 전자가 염화에텐에 전달되고 그 결과 화합물의 염소이온이 수소로 대체된다<sup>2)</sup>. Tetrachloroethene(perchloroethene, PCE) 등과 같이 보다 산화된 형태의 염화에텐의 경우 호기성 공동대사로 제거되기 어렵기 때문에 환원성 탈염소화는 매우 중요한 과정이다<sup>3)</sup>. 환원성 탈염소화에서는 반응을 위해 산소의 주입이 필요 없으며, 반응의 탈염소화 중간생성물질을 에텐 등 무독성의 최종생성물로 전환할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 환원성 탈염소화를 위해서는 전자공여체인 수소를 공급해 주어야 하며, 공존하는 메탄생성균, 황산염 환원균 등 다른 수소이용 미생물들과의 수소에 대한 경쟁 또한 발생할 수 있어 필요 이상의 전자공여체가 소요될 수 있다. 이러한 사실은 환원성 탈염소화를 이용한 복원의 경제성을 악화시킬 우려가 있다.

따라서 본 연구에서는 환원성 탈염소화 과정 중에 전자공여체인 수소에 대한 환원성 탈염소화균과 메탄생성균 및 다른 수소이용 미생물간의 수소에 대한 경쟁이 포함된 모델을 이용하여 첨가된 전자공여체의 환원성 탈염소화로의 효과적인 전달에 영향을 미치는 인자들을 검토하였다.

## 2. 본론

실험은 PCE와 cDCE의 환원성 탈염소화를 위한 전자공여체로 글루코스와 SGFP(soluble glucose fermentation products), 그리고 biomass를 이용하여 수행되었으며, 개발된 모델은 실험결과를 이용하여 보정되었다. 마지막으로 개발된 모델을 이용하여 효과적인 탈염소화를 위한 여러 방법들을 평가하였다.

### (1) 회분식 실험

120 mL 용량의 serum bottles가 회분식 실험에 이용되었으며, 혼합가스(80% N<sub>2</sub>, 20% CO<sub>2</sub>)를 이용하여 조성된 혐기성 상태에서 60 mL의 탈염소화 배양균<sup>4)</sup>을 첨가하였다. 전자수용체로는 PCE(20 umol)와 cDCE(30 umol)가 이용되었으며, 전자공여체로는 글루코스, SGFP, 그리고 글루코스의 발효로부터 생성된 biomass를 이용하였다. 전자공여체는 각 serum bottle에 1.92 mg의 COD 당량, 즉 120 umol의 수소 당량 만큼 주입된다.

### (2) 모델의 개발 및 모사

글루코스를 전자공여체로 이용한 PCE의 에텐으로의 환원성 탈염소화에 대한 모델은 PCE가 에텐으로 전환될 때 두 가지의 탈할로겐화 미생물들이 관여한다는 것, 염화에텐 전자수용체들간에 경쟁적인 억제, 탈할로겐화 미생물들과 메탄생성균들 사이에 H<sub>2</sub>에 대한 경쟁, 그리고 각 염화에텐들에 관한 환원성 탈염소화 동역학을 포함하고 있다.

본 연구에서 개발된 모델은 Haston(1999)<sup>5)</sup>에 의해 개발된 모델에 기초를 두고 있으며, cDCE의 에텐으로의 탈할로겐화에 대해서는 다음이 표현할 수 있다.

$$-\frac{dS_i}{dt} = \left[ \frac{q_{max} X S_i}{S_i + K_i \left(1 + \frac{S_j}{K_j}\right)} \right] \left[ \frac{S_H - S_H^*}{(S_H - S_H^*) + K_H} \right]$$

여기서, 첨자 *i*와 *j*는 각각 cDCE와 VC를 나타낸다. S<sub>i</sub>와 S<sub>j</sub>는 오염물질 즉, cDCE와 VC의 수용액상의 농도, S<sub>H</sub>는 H<sub>2</sub>의 농도, S<sub>H</sub><sup>\*</sup>는 H<sub>2</sub>의 문턱농도, q<sub>max</sub>는 탈염소화 미생물 단위 질량당 cDCE의 최대 비 탈염화 속도, X는 탈염소화 미생물의 농도, K<sub>i</sub>는 VC에 대한 경쟁적 억제상수, 그리고 K<sub>H</sub>는 H<sub>2</sub>의 반속도 상수이다. 같은 식이 VC의 탈염소화에 이용될 수 있으며, 이때에는 VC와 cDCE는 각각 *i*와 *j*가 된다. PCE와 TCE에 대해서도 같은 방법으로 적용할 수 있다.

본 연구에서는 전자공여체로써 acetate의 이용 가능성이 고려되지 않았다. 모델에 이용된 탈할로겐화 및 비탈할로겐화 미생물에 대한 동역학 상수는 table 1과 같다.

**Table 1. Kinetic coefficients for dehalogenators used for the simulations**

cultures	q <sub>max</sub> (mol H <sub>2</sub> /g cell-day)	ref.	Y (g cell/mol H <sub>2</sub> for energy)	ref.	K <sub>s</sub> (uM)	ref.
PCE	0.245	4)	6.12	5)	0.2	6)
TCE	0.245	4)	6.12	5)	0.05	
cDCE	0.034	4)	6.12	5)	3.3	6)
VC	0.034	4)	6.12	5)	2.6	6)
methanogens	480*	4)	0.00143	4)	0.5	4)
ethanol utilizers	262.5*	4)	0.00198	4)	17	4)
butyrate utilizers	58.8*	4)	0.0028	4)	34.3	4)
glucose utilizers	225*	5)	0.0176	5)	110	5)

\* q<sub>max</sub>는 온도보정을 위하여 보고된 값의 1/2로 감소시켜 적용함; 보고된 값은 35°C 기준이고 본 연구는 실온에서 수행되었음

(3) 결과

Fig. 1에 나타난 바와 같이 PCE와 cDCE의 실험결과와 모델 예측결과와 잘 일치하였다. 전자공여체로 글루코스와 SGFP를 이용한 경우는 매우 유사한 결과를 보이고 있으며, biomass를 이용한 경우는 위의 두 전자공여체를 이용한 경우보다 느리지만 최종적인 탈염소화 효율은 높았다. 이는 biomass로부터 공급된 수소가 탈할로젠화에 효율적으로 사용되었음을 나타내는 것으로, 메탄 생성량이 적었던 것과 일치한다. 메탄생성에 대해서 PCE의 경우 글루코스와 SGFP에 대한 실제 메탄생성이 모델 결과보다 높게 나타났는데 이는 반응 초기에 모델 예측결과보다 많은 수소가 발생하였기 때문으로 판단된다. 특히, 실험초기를 제외한 기간의 수소농도가 메탄생성균의 문턱농도인 11 nM이하로 유지되면서 더 이상 메탄생성이 발생하지 않았다는 것과 일치한다. 한편, cDCE의 경우 일반적으로 PCE의 경우보다 높은 메탄생성량이 예측되었는데, 이것은 PCE와는 달리 cDCE의 탈염소화에는 한 종류의 미생물이 관여하여 수소에 대해 메탄생성균과 경쟁하기 때문인 것으로 보여지며, 수소농도가 11 nM이하 임에도 불구하고 시간에 따라 메탄생성량이 증가한 글루코스 이용의 경우는 아마도 acetoclastic methanogenesis가 발생한 것으로 판단된다.

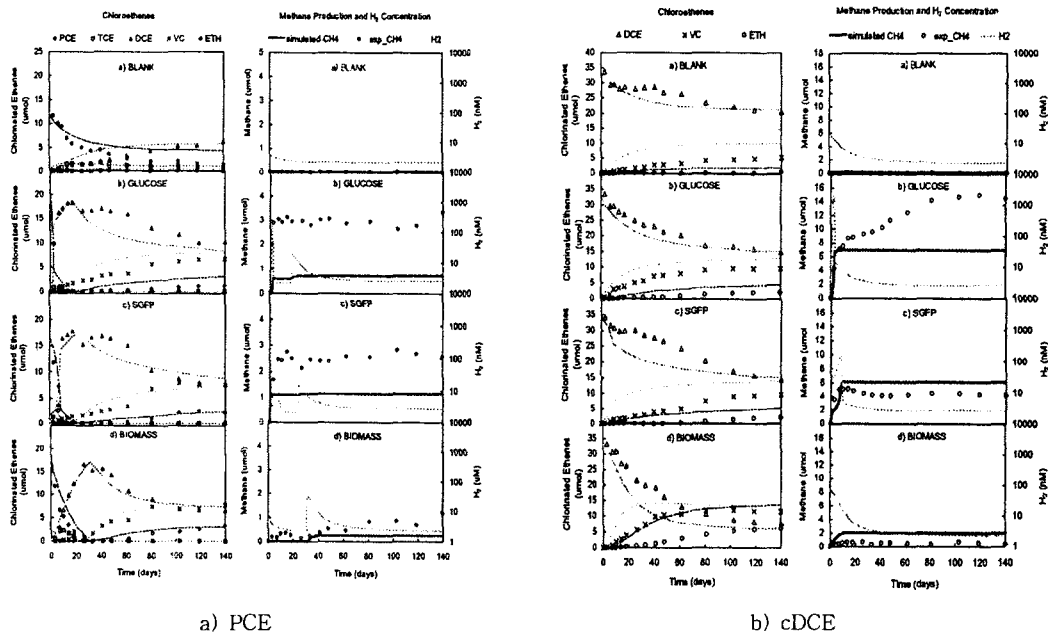


Fig. 1 Comparisons between simulated and experimental results for reductive dehalogenation of a) PCE and b) cDCE

개발된 모델을 이용하여 전자공여체로 글루코스를 이용할 경우 탈염소화에 영향을 주는 인자들을 평가해 보았다. 먼저 탈염소화 미생물과 수소-이용 메탄생성균의 존재비가 탈염소화에 미치는 영향을 fig. 2에 나타내었다. 탈염소화 미생물의 상대적인 비가 낮을 때, 메탄생성은 증가하며 탈염소화의 정도는 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 초기 미생물 분포가 탈염소화 결과에 큰 영향을 미친다는 것을 보여준다.

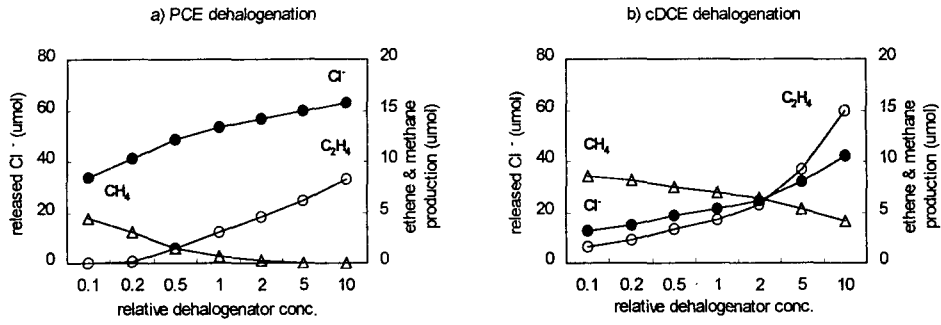


Fig. 2 Simulated dehalogenation from glucose with various ratios of dehalogenation biomass to H<sub>2</sub>-utilizing methanogen biomass : a) PCE and b) cDCE

다음으로, 전자공여체의 양과 공급하는 방법이 탈염소화에 미치는 영향을 검토하기 위한 모사가 수행되었다. Fig. 3에서는 전자공여체의 양을 변화시키며, 탈염소화를 예측하였다. 메탄생성과 탈염소화가 첨가한 글루코스의 양이 증가할수록 PCE와 cDCE 모두에서 증가함을 볼 수 있다. 그러나 PCE의 경우 5배, cDCE의 경우 10배 이상으로 첨가된 글루코스는 완전한 탈염소화에 도달하는 시간을 단축할 수 있지만, 상대적으로 다량의 메탄이 생성되었다.

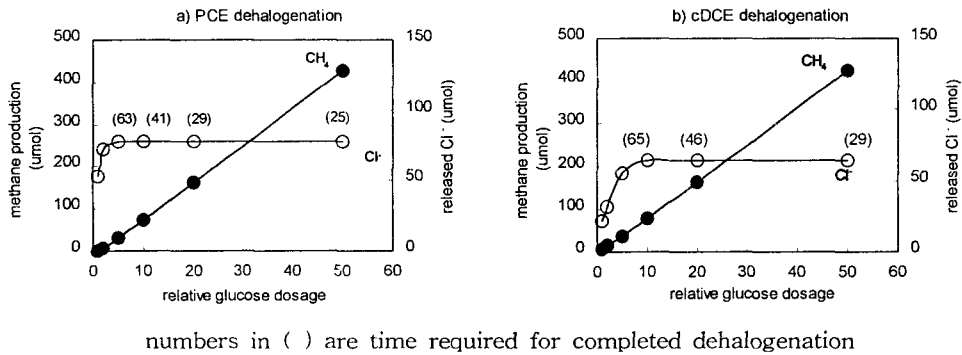


Fig. 3. Simulated dehalogenation and methane production with increase in initial glucose dosage : a) PCE and b) cDCE

Fig. 4와 5은 각각 같은 양의 글루코스를 140일 동안 1, 2, 5, 그리고 10회에 걸쳐 등간격으로 주입한 결과와 글루코스 주입 간격을 2, 5, 10, 그리고 14일로 유지하고 10회에 걸쳐 첨가한 경우에 대한 모사결과이다. 여기서 글루코스는 실험에 이용된 양의 두 배를 이용하였으며, 첨가횟수에 따라 균등하게 나누어 주입하였다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 같은 양의 전자공여체를 전체 모사기간동안 균등한 기간동안 나누어 첨가하는 경우 탈염소화가 효과적으로 일어났으며, 결과적으로 메탄생성량이 감소하였다. 이러한 효과는 PCE 보다 cDCE의 탈염소화에서 두드러졌다. cDCE의 경우 실험에 이용된 글루코스의 2배를 14일 간격으로 분할하여 10회 첨가한 경우 약 95%의 cDCE가 에텐으로 전환되었다. 그러나 같은 양을 분할없이 1회에 첨가한 경우에는 fig. 3에서 보는 바와 같이 같은 탈염소화 효율을 얻기 위해서 10배의 전자공여체를 첨가해야만 한다.

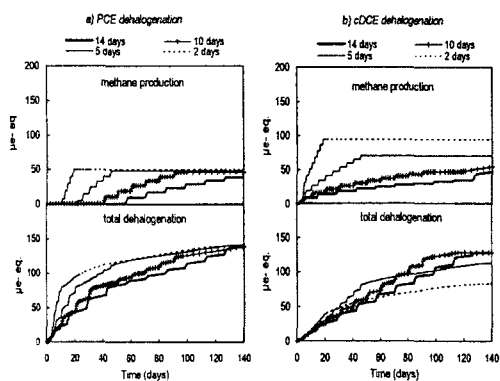


Fig. 4 Simulated dehalogenation with periodic additions of glucose at equal time intervals

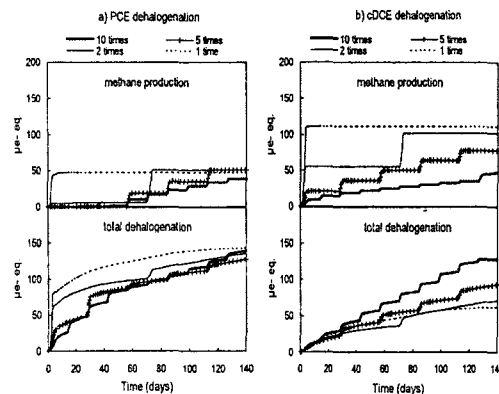


Fig. 5 Simulation dehalogenation with 10 periodic additions of glucose with various time intervals between additions

또한 전자공여체 분할첨가 간격이 탈염소화에 미치는 영향을 평가하기 위해 분할첨가 간격을 2, 5, 10, 그리고 14일로 변화시킨 결과는 fig. 5에 나타내었다. cDCE의 경우 10일 간격에서 약 90일 이내에 95%의 탈염소화가 예측되어 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 반면에 PCE의 경우에는 짧은 분할첨가 간격에서 보다 빠른 탈염소화가 예측되어 cDCE 탈염소화와는 다른 결과를 보였다.

### 3. 결론

- 1) PCE의 에텐으로의 환원성 탈염소화에 대한 모델의 결과는 전자공여체로 글루코스, SGFP, 그리고 biomass를 이용한 실험결과와 잘 일치하였다.
- 2) 탈염소화 미생물의 상대적인 존재비가 작을 때, 탈염소화는 감소하고 메탄생성량은 증가하여, 현장 복원시 탈염소화 미생물 양이 탈염소화 효율에 미치는 영향을 파악할 수 있었다.
- 3) 전자공여체의 양과 첨가방법들은 전체 처리효율에 큰 영향을 미칠 수 있으며, 이러한 영향인자에 대한 결정은 첨가된 전자공여체를 탈염소화에 효과적으로 전달할 수 있고, 메탄생성과 미생물의 과도성장에 의한 막힘현상을 감소시킬 수 있을 것이다.

### 4. 참고문헌

- 1) Bradley, P. M., Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems, *Hydrogeology Journal*, 8, 104-111 (2000).
- 2) Ferguson, J. F. and Pietari, J. M. H., Anaerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents, *Environmental Pollution*, 107, 209-215 (2000).
- 3) McCarty, P. L., Breathing with Chlorinated Solvents, *Science*, 276(5318), 1521-1522 (1997).
- 4) Yang, Y. and McCarty, P. L., Biomass, Oleate and other possible substrates for chloroethene reductive dehalogenation, *Bioremediation*, 4(2), 125-133 (2000).
- 5) Haston, Z. C., Factors affecting growth and utilization in the anaerobic dehalogenation of chlorinated ethenes, Ph. D. thesis, Stanford University (1999).
- 6) Fennell, D. E. and Gossett, J. M., Modeling the Production of and Competition for Hydrogen in a Dechlorinated Culture, *Environ. Sci. Technol.*, 32(16), 2450-2460 (1998).
- 7) Haston, Z. C. and McCarty, P. L., Chlorinated Ethene Half-Velocity Coefficients(Ks) for Reductive Dehalogenation, *Environ. Sci. Technol.*, 33(2), 223-226 (1999).