

# 황산염 환원반응이 탈염소화, 메탄생성 및 황산염 환원 간 수소경쟁에 미치는 영향

이일수 · 배재호<sup>†</sup>

인하대학교 공과대학 환경토목공학부

(2005년 4월 22일 접수, 2005년 6월 20일 채택)

## Effect of Sulfate Reduction on the Hydrogen Competition among Dechlorination, Methane Production, and Sulfate Reduction

Il-Su Lee · Jae-Ho Bac<sup>†</sup>

School of Environmental and Civil Engineering, Inha University

**ABSTRACT** : Batch experiments were performed to evaluate the effect of sulfate reduction on methane production and reductive dechlorination, both compete for hydrogen with sulfate reduction. Dechlorination was inhibited by sulfate reduction at lower hydrogen concentration because their threshold values for hydrogen are similar (2 nM). Unlike methane production mainly inhibited transformation of cDCE to ethene, sulfate reduction inhibited the initial dechlorination step, PCE reduction into cDCE as well as cDCE dechlorination. The presence of sulfate eliminated methanogens as hydrogen competitor because of its high threshold value of 10 nM. When sulfate coexisted with PCE, dechlorination efficiency was not affected by the increase of seed concentration as both dechlorination and sulfate reduction were stimulated simultaneously by the increased seeding culture.

**Key Words** : Reductive Dechlorination, Sulfate Reduction, Hydrogen Competition, Hydrogen Threshold Value

**요약** : 황산염 환원 반응이 혐기성 조건 하에서 수소에 대하여 경쟁관계에 있는 메탄생성 및 환원성 탈염소화 반응에 미치는 영향을 평가하기 위한 회분식 실험을 수행하였다. 황산염 환원반응은 수소분압농도가 2 nM로 탈염소화 반응과 유사하여 낮은 수소 농도에서 탈염소화를 저해하였으며 메탄생성균이 cDCE의 탈염소화를 저해시키는 것과는 달리 PCE의 cDCE 변환 과정부터 탈염소화를 억제하였다. 또한 황산염은 메탄생성을 억제하여 메탄생성균이 수소경쟁에서 제외되었는 바, 이는 메탄생성의 수소분압농도(10 nM)가 상대적으로 높기 때문이다. 황산염이 존재하는 경우 탈염소화 효율은 식중 미생물의 농도에 큰 영향을 받지 않았는 바, 이는 식중 미생물 증가에 의해 탈염소화뿐만 아니라 황산염 환원반응도 동시에 촉진되었기 때문이다.

**주제어** : 환원성 탈염소화, 황산염 환원, 수소경쟁, 수소분압농도

### 1. 서론

Tetrachloroethene(PCE)와 trichloroethene(TCE) 등 염화 에테류 화합물은 산업용 용매로써 널리 이용되기 때문에 토양과 지하수의 주요 오염물질들이며,<sup>1)</sup> 발암성 물질로 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 따라서 PCE로 오염된 토양 및 지하수의 복원에 대한 관심이 증대되고 있다.

혐기성 조건에서 염화 에테류 화합물을 환원시켜 제거하는 환원성 탈염소화는 염소화 정도가 높은 염화 에테류 화합물들(e.g. PCE 등)의 중요한 생물학적 분해경로로 알려져 있으며,<sup>4,5)</sup> 현지 생물학적 복원을 위하여 광범위하게 연구되고 있다. 지금까지 염화 에테류 화합물의 환원성 탈염소화균 중 PCE로부터 에텐까지 완전하게 탈염소화 할 수 있는 미생물로는 strain 195<sup>6)</sup>만이 보고되었으며, 대부분은 PCE

와 TCE를 cDCE까지, cDCE와 VC를 에텐으로 탈염소화하는 두 부류로 나뉘어 보고되고 있다.<sup>7,8)</sup>

염화 에테류 화합물의 환원성 탈염소화를 위해서는 호기성 공동대사와는 달리 전자공여체와 환원조건만이 요구된다. 환원성 탈염소화 반응이외에도 자연계의 환원조건에서 발생될 수 있는 주요 반응들로는 메탄생성, 황산염 환원, 철 환원, 망간환원, 질산염 환원 등이 있으며 모든 환원 반응의 진행을 위하여 전자공여체를 필요로 한다. 따라서 이러한 반응들은 환원성 탈염소화 반응과 함께 전자공여체에 대하여 경쟁관계에 있으며, 탈염소화 반응의 효율에 큰 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어 메탄생성 반응의 수소분압농도(10 nM)는 환원성 탈염소화의 2 nM보다 높기 때문에 메탄생성 반응에 의한 탈염소화의 저해는 발효시 수소를 천천히 방출하는 유기물을 전자공여체로 이용하거나 반응 시스템의 수소농도를 낮게 유지함으로써 감소시킬 수 있다고 보고되어 있다.<sup>9)</sup>

황산염 환원과 환원성 탈염소화 반응은 유사한 수소분압

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: jhb@inha.ac.kr  
Tel: 032-860-7507

Fax: 032-867-9919

농도를 가지기 때문에 황산염의 존재는 환원성 탈염소화 효율에 큰 영향을 미칠 수 있다. Madsen and Aamand<sup>10)</sup>는 메탄생성 농화 배양액에서 황산염이 chlorophenol의 탈염소화를 심하게 저해한다고 보고하였으며, chlorobenzenes,<sup>11)</sup> chloroanilines,<sup>12)</sup> 그리고 기타 할로젠화 방향족 화합물들<sup>13)</sup>의 탈염소화도 황산염에 의해 억제된다고 알려져 있다. Cabrol 등<sup>2)</sup>은 황산염이 존재하는 경우 메탄생성 및 황산염 환원 혼합균주에 의한 PCE의 탈염소화가 저해되었음을 발견하였다. 최근의 토양 미생물에 의한 연구결과 lactate와 methanol이 기질로 사용된 경우, 황산염의 존재에 의해 PCE 탈염소화가 진행되지 않았음이 보고되었다. 이 등<sup>14)</sup>은 전자공여체로 벤조산염을 이용한 실험에서 2 mM의 황산염이 PCE의 탈염소화를 억제하는 원인이 전자공여체인 수소에 대한 경쟁에 의한 것이며, 충분한 전자공여체의 공급에 의해 경쟁의 영향이 감소한다고 보고하였다. 그러나 실험에 이용된 황산염의 농도는 지하수에서 일반적으로 존재하는 값보다 높아 그 결과를 현장에 적용하기에는 다소 무리가 있다. 따라서 황산염이 지하수에 존재하는 범위에서 전자공여체/수용체 전자당량 비(이하 공여체/수용체 비)에 따른 탈염소화 효율의 변화를 파악하기 위한 연구가 필요하다.

미생물량도 탈염소화 효율 및 속도에 영향을 미칠 수 있는 주요 인자중의 하나이다. 이와 배<sup>15)</sup>는 황산염이 존재하지 않는 경우 미생물 식종량이 많을수록 탈염소화를 위한 초기 지체기가 관찰되지 않았으며, 수소농도도 낮게 유지되어 탈염소화 효율은 증가하고 메탄생성량은 감소하였다고 보고하였다. 비록 황산염 환원균과 탈염소화균의 수소분해 농도는 유사하지만 반응속도 등이 다르기 때문에 황산염 존재시 미생물량 변화가 탈염소화에 미치는 영향은 황산염이 존재하지 않는 경우와는 다를 것으로 예측된다.

본 연구는 혐기성 조건에서 전자공여체인 수소에 대하여 경쟁관계에 있는 황산염 환원 반응이 환원성 탈염소화 및 메탄생성 반응에 미치는 영향을 평가하고, 미생물량 변화가 탈염소화 효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수행되었다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 회분식 실험

실험은 미국 Texas주 Victoria의 PCE로 오염된 현장의 대수층 물질을 접종한 탈염소화 완전혼합형 반응조(CSTR)의 미생물을 이용하여 수행하였다. CSTR의 운전조건은 이와 배<sup>15)</sup>에 의해 기술된 바와 같다.

PCE의 환원성 탈염소화에 미치는 황산염 환원의 영향을 평가하기 위하여 120 mL serum bottles를 이용하였으며, 그 방법은 이와 배<sup>15)</sup>가 사용한 방법과 유사하다. Serum bottles 내 초기 미생물 농도를 실험방법에 따라 5-15 mg/L로 유지하기 위하여 CSTR로부터 인출된 탈염소화 혼합 미생물을 media로 희석하여 전체부피가 60 mL이 되도록 식종한 후 80% N<sub>2</sub> 및 20% CO<sub>2</sub> 가스를 이용하여 혐기성 상태를 만들었다. 이때 purging을 통하여 CSTR에 잔류하였던 수

소, 에텐, 그리고 염화에텐 등이 제거되었다. 전자수용체인 PCE, 황산염과 전자공여체인 벤조산염은 필요한 경우 주사기를 이용하여 첨가하였다. 모든 용기는 혐기성 상태에서 24(±1)℃로 유지된 shaking incubator를 이용하여 100 rpm의 속도로 교반하였다. 각 회분식 실험은 복수의 serum bottles를 이용하여 수행하였다.

실험은 Case 1, 2 및 3으로 구분하여 수행하였으며, Case 1에서는 황산염 환원에 의한 수소의 소모가 탈염소화 및 메탄생성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 전자수용체인 PCE 및 황산염이 모두 부재하는 경우, 모두 존재하는 경우, 그리고 PCE와 황산염 중 하나의 전자수용체만 존재하는 경우의 네 가지 조건에서 실험을 수행하였다. PCE와 황산염이 모두 첨가되지 않은 경우를 제외한 공여체/수용체 비는 각각 1.0, 1.67, 그리고 0.63이었다. Case 2에서는 황산염 환원균(sulfate reducing bacteria, SRB)의 순응이 탈염소화 반응에 미치는 영향을 평가하기 위하여 SRB가 황산염 환원에 순응되기 전·후의 탈염소화 및 황산염 환원 결과를 비교하였다. 실험에 이용된 벤조산염 및 PCE와 황산염은 각각 26.7 μmol(160.2 μe<sup>-</sup> eq.), 10 μmol(80 μe<sup>-</sup> eq.), 12 μmol(96 μe<sup>-</sup> eq.)로 공여체/수용체 비는 0.91이었다. Case 3에서는 황산염이 PCE와 함께 존재하는 경우 미생물 식종 농도의 변화가 탈염소화 효율 및 속도에 미치는 영향을 살펴보았다. 26.7 μmol 벤조산염, 20 μmol PCE 및 12 μmol의 황산염이 이용되었던 예비실험에서 약 10-11 μmol의 황산염이 환원되었던 결과로부터 Case 3의 공여체/수용체 비는 0.63으로 조절하였다.

실험에 이용된 전자공여체와 수용체의 양을 Table 1에 요약하였으며, 벤조산염의 분해로부터 생성되는 아세트산염(3 mol acetate/mol benzoate)은 탈염소화에 이용되지 않는다고 가정하여 전자공여체/수용체 비를 산정할 때 고려하

Table 1. Mass of electron donor and acceptor in batch experiments

Case	VSS (mg/L)	e <sup>-</sup> donor		e <sup>-</sup> acceptor				donor/acceptor	anaerobic reaction	
		benzoate		PCE		sulfate				
		μmol	μe <sup>-</sup> eq.*	μmol	μe <sup>-</sup> eq.**	μmol	μe <sup>-</sup> eq.***			
Case 1	1	5	26.7	160.2	-	-	-	-	1)	
	2	5	26.7	160.2	20	160	-	1.00	1), 2)	
	3	5	26.7	160.2	-	-	12	96	3)	
	4	5	26.7	160.2	20	160	12	96	0.63	1), 2), 3)
Case 2	5	26.7	160.2	10	80	12	96	0.91	1), 2), 3)	
Case 3	1	5	26.7	160.2	20	160	12	96	0.63	1), 2), 3)
	2	10	26.7	160.2	20	160	12	96	0.63	1), 2), 3)
	3	15	26.7	160.2	20	160	12	96	0.63	1), 2), 3)

\* 6 μe<sup>-</sup> eq.(=3 μmol of H<sub>2</sub>) is produced from the fermentation of 1 μmol benzoate

\*\* 8 μe<sup>-</sup> eq. is required to dechlorinate 1 μmol of PCE completely to ethene

\*\*\* 8 μe<sup>-</sup> eq. is required to reduce 1 μmol of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to S<sup>2-</sup>

1) methanogenesis; 2) dechlorination; and 3) sulfate reduction

지 않았다. 예를 들어 20  $\mu\text{mol}$ 의 PCE와 0.2 mM의 황산염이 에텐과 sulfide로 완전히 환원되기 위해서는 각각 160  $\mu\text{e}^- \text{eq.}$  (8  $\mu\text{e}^- \text{eq.}/\mu\text{mol}$  of PCE  $\times$  20  $\mu\text{mol}$  of PCE)와 96  $\mu\text{e}^- \text{eq.}$  (0.2 mmol  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L} \times 0.06 \text{ L} \times 8 \text{ me}^- \text{eq.}/\text{mmol} \times 1,000 \mu\text{e}^- \text{eq.}/\text{me}^- \text{eq.}$ )의 전자당량이 요구되며, 이를 벤조산염으로 환산하면 각각 26.7  $\mu\text{mol}$ 과 16  $\mu\text{mol}$ 이다.

2.3. 분석방법

가스 시료는 각 serum bottles의 head space로부터 100-200  $\mu\text{L}$ 씩 채취하였으며, 메탄과 에텐을 포함한 염화 에텐류 화합물과 수소 농도를 측정하였다. 메탄 및 염화 에텐류 화합물, 수소, 벤조산염, 아세트산염, 그리고 황산염의 분석방법은 이와 배<sup>15)</sup>에 의해 제시된 바와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황산염 환원이 탈염소화에 미치는 영향 (Case 1)

황산염 환원에 의한 수소의 소모가 탈염소화 및 메탄생성에 미치는 영향을 파악하기 위한 Case 1 실험에서 시간에 따른 벤조산염 및 황산염의 농도, 탈염소화 효율, 그리고 메탄생성량의 변화는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 벤조산염 분해속도(Fig. 1(a))는 PCE 또는 황산염의 존재에 의해 다소 영향을 받았지만, 첨가된 벤조산염은 실험시작 후 16-26일 후에 모두 제거되었다. 아세트산염의 양은 벤조산염 제거량에 비례하여 증가하였으며, 모든 경우에 첨가된 벤조산염으로부터 이론적으로 생성될 수 있는 양과 일치하였다. 이로부터 아세트산염은 탈염소화 및 황산염 환원, 그리고 메탄생성 반응에 거의 이용되지 않았음을 알 수 있다.

황산염 환원은 실험초기 약 8일 정도의 지체기를 보였는데(Fig. 1(b)), 이는 혼합 미생물이 장기간 황산염에 노출되지 않았었기 때문에 순응을 위한 기간으로 판단된다. 순응기간 이후 황산염 환원은 빠르게 진행되어 약 20일 이내에 종료되었다. 황산염 환원은 황산염만 존재하는 Case 1-3에서 PCE와 황산염이 공존한 Case 1-4보다 약 5일 정도 빠르게 진행되어 PCE 탈염소화에 의해 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

탈염소화는 황산염 환원 반응에 의해 크게 감소되었다. 황산염이 존재하지 않은 Case 1-2의 경우 탈염소화 효율은 20일 경에 94%에 도달하였으며, 중간생성물인 TCE 및 cDCE는 측정되지 않고 VC 만이 잔류하였다. 20  $\mu\text{mol}$ 의 PCE를 모두 에텐으로 탈염소화 할 수 있는 양의 벤조산염이 첨가되었음에도 불구하고 VC가 일부 잔류한 것은 수소의 일부가 메탄생성 반응에 이용되었기 때문이다. 황산염이 존재하였던 Case 1-4에서는 황산염 환원이 시작된 8-10일 이후에 탈염소화 속도가 크게 감소하였고 최종 탈염소화 효율도 60% 이하로 감소하였다(Fig. 1(c)). 특히 황산염이 환원되는 동안 TCE의 cDCE로의 환원도 크게 억제되어 TCE가 10  $\mu\text{mol}$  이상으로 측정되었으며, 측정된 TCE는 황산염이 제거된 후 감소하였다(자료는 제시하지 않음). 벤조

산염 분해로부터 수소의 공급속도는 황산염 유무에 따라

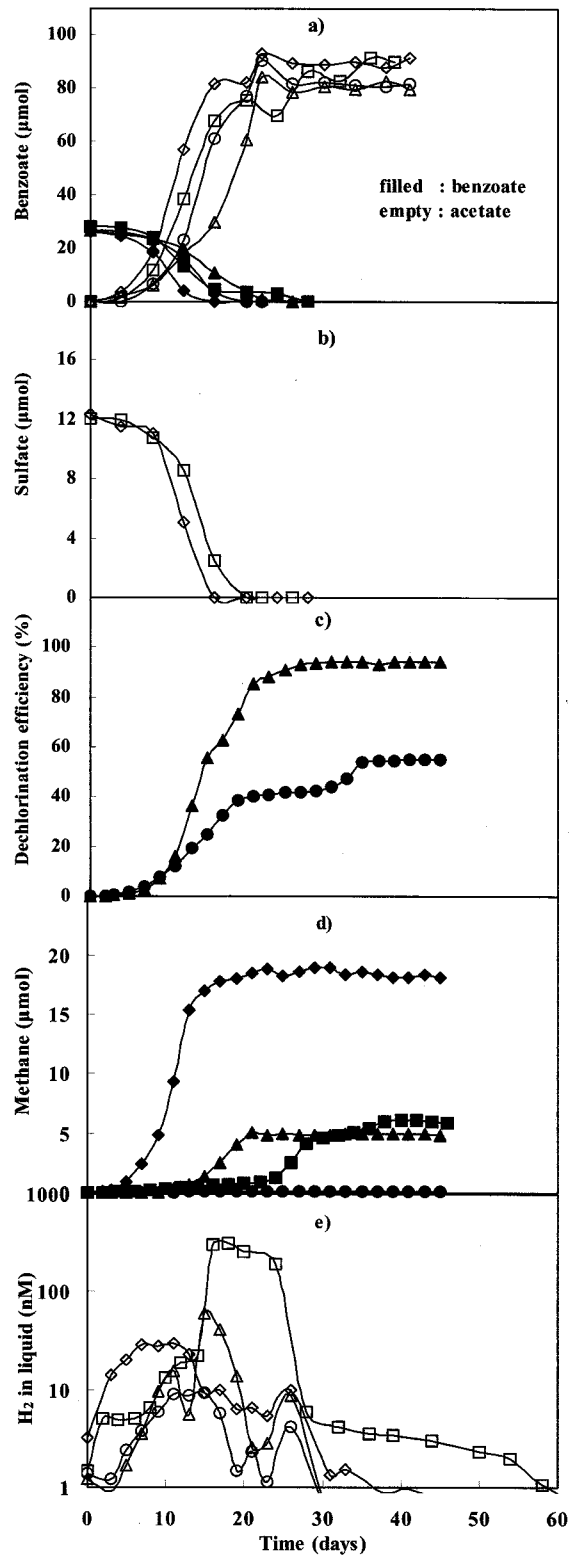


Fig. 1. Experimental result of Case 1: a) benzoate and acetate; b) sulfate reduction; c) dechlorination efficiency; d) methane production; and e) hydrogen concentration (log scale) in liquid. (diamond: Case 1-1; triangle: Case 1-2; square: Case 1-3; circle: Case 1-4).

큰 차이가 없었으므로 황산염 존재 시 탈염소화 속도 및 효율 저하의 원인은 벤조산염으로부터 생성된 수소가 황산염 환원 및 탈염소화에 경쟁적으로 사용되었기 때문이다. Case 1-4에서 황산염이 모두 제거된 20일 이후 TCE가 소멸되면서 cDCE와 VC가 증가하였는데, 이는 그동안 성장한 biomass의 decay시 발생한 전자 공여체가 탈염소화에 이용되었기 때문이다.

메탄생성 경향은 PCE와 황산염 유무에 따라 큰 차이가 있었다(Fig. 1(d)). PCE 및 황산염이 존재하지 않았던 경우 (Case 1-1) 실험 초기부터 수소농도가 메탄생성의 문턱농도인 10 nM 이상으로 유지되며 메탄생성이 활발하게 진행되었다. 실험종료 후 메탄으로 회수된 전자당량은 151  $\mu\text{e}^-$  eq. 이었으며, 이는 첨가된 벤조산염의 발효로부터 생성되는 수소의 전자당량인 158  $\mu\text{e}^-$  eq.(26.3  $\mu\text{mol}$  benzoate  $\times$  3  $\mu\text{mol}$  H<sub>2</sub>/ $\mu\text{mol}$  benzoate  $\times$  2  $\mu\text{e}^-$  eq./ $\mu\text{mol}$  H<sub>2</sub>)와 일치한다. 따라서, 메탄생성은 acetoclastic methanogenesis보다는 수소 환원에 기인함을 알 수 있다. PCE가 첨가되었던 Case 1-2에서 메탄생성은 PCE와 TCE가 모두 cDCE로 탈염소화된 후 진행되었다. 이는 두 종류의 탈염소화균 중 PCE 탈염소화균이 수소경쟁에서 제외되어 메탄으로 전달되는 전자분율이 증가하였기 때문이다.<sup>15)</sup> 한편, 전자수용체로 황산염만이 첨가된 Case 1-3에서는 황산염이 모두 제거되기 전까지는 수소농도가 5-6 nM로 유지되었고(Fig. 1(e)) 메탄생성이 억제되었으나, 첨가된 황산염이 모두 환원된 후 수소농도가 300 nM 이상으로 증가하고(16-28일) 메탄생성이 진행되었다. 이 경우 이용된 전자당량의 20% 정도만이 메탄생성에 이용되었고 80%는 황산염 제거에 이용되었다. PCE와 황산염이 모두 첨가된 경우에는 실험기간 동안 수소농도는 메탄생성을 위한 수소문턱농도(10 nM) 보다 낮게 유지되었고, 그 결과 메탄은 거의 생성되지 않았다.

Case 1의 각 경우에 대한 전자당량 수치를 Table 2에 나타내었다. 첨가된 전자당량에 대한 탈염소화, 메탄생성 및 황산염 환원에 의한 전자 회수율은 93-106%로 나타났다. 전자수용체로 PCE만 첨가된 Case 1-2와 황산염만 첨가된 Case 1-3에서 탈염소화 또는 황산염 환원으로 전달되는 전자당량은 각각 78% 및 67%로 후자의 경우가 10% 적었지만, 이는 첨가된 황산염이 모두 환원되었기 때문이다. 두 가지 전자수용체가 모두 첨가된 Case 1-4에서는 메탄이 거의 생성되지 않고 전자의 대부분이 탈염소화 및 황산염 환원에만 사용되었으며, 그 값은 각각 46% 및 54%로 오히려 황산염 환원에 다소 많은 양의 전자가 소모되었다. 따라서 황산염 환원균과 탈염소화균의 메탄균에 대한 수소 경쟁력은 큰 차이가 없다고 할 수 있다.

이상의 결과로부터 황산염 환원 반응은 메탄생성과 탈염소화 반응을 저해하며 특히 비교적 높은 수소문턱농도를 가지는 메탄생성 반응에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 황산염이 존재하는 경우 메탄생성 반응은 더 이상 PCE 탈염소화에 영향을 미칠 수 있는 주요 수소경쟁 반응으로 고려되지 않아도 될 것이다. 그러나 탈염소화와 황산염 환원 반응을 위한 수소문턱농도는 유사하기 때문에

Table 2. Electron equivalent balance in Case 1

	added $\mu\text{e}^-$ eq. as H <sub>2</sub>	recovered $\mu\text{e}^-$ eq. as H <sub>2</sub>				electron recovery (%)
		total	DHL <sup>1)</sup>	SR <sup>2)</sup>	methane <sup>3)</sup>	
Case 1-1	158	151	-	-	151 (100)	96
Case 1-2	160	170	132 (78)	-	37 (22)	106
Case 1-3	159	148	0	99 (67.3)	49 (32.7)	93
Case 1-4	170	180	83 (45.9)	97 (53.7)	0.8 (0.4)	106

( ) : fraction of electron eq. used for each reaction based on recovered electron equivalent, %

1) dechlorination; 2) sulfate reduction; 3) methane production; and 4) unit:  $\mu\text{mol}$

황산염 환원 반응에 의한 탈염소화 억제는 용이하지 않은 것으로 판단된다. 황산염 환원에 의한 전자 공여체 과다 주입 및 그에 따른 문제 발생은 앞으로 해결하여야 할 문제이다.

### 3.2. 황산염에 대한 순응이 탈염소화에 미치는 영향 (Case 2)

황산염 환원에 순응된 SRB에 의한 황산염 환원 반응이 탈염소화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 PCE와 황산염을 첨가하여 SRB를 순응시킨 후, PCE와 황산염을 다시 첨가하여 탈염소화 및 황산염 환원 경향의 변화를 살펴보았다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 황산염을 처음 첨가하였을 때, 탈염소화 효율은 86%이고 첨가된 19.3  $\mu\text{mol}$ 의 황산염 중 10.8  $\mu\text{mol}$ 만이 환원되었다. 탈염소화가 정지된 후, 황산염을 비롯한 전자공여체와 수용체를 다시 첨가하였을 때, 탈염소화 효율은 72%로 감소하였지만 첨가된 황산염은 모두 제거되었다. 또한 첫 번째 단계에서는 염화에텐 중 VC만이 잔류하였으나, 두 번째 단계에서는 탈염소화 효율 저하로 인하여 TCE도 축적되었다. 이러한 결과로부터 단일 PCE 탈염소화 혼합 미생물이 황산염 환원에 순응된다면, 황산염 환원이 탈염소화 반응보다 더 큰 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 예측된다.

### 3.3. 미생물량 변화가 탈염소화에 미치는 영향 (Case 3)

황산염이 존재하는 경우 미생물 식종 농도가 탈염소화 효율 및 속도 등에 미치는 영향을 평가한 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 벤조산염 분해는 예상된 바와 같이 식종 미생물 농도가 높았던 Case 3-3에서 가장 빠르게 진행되었다. 그러나 이는 벤조산염 분해를 위한 지체기의 감소에 의한 것으로, 지체기 이후 벤조산염의 분해속도는 식종 미생물 농도에 따라 큰 차이가 없었다. 따라서 미생물 농도가 높은 경우 지체기 감소로 반응 완료에 소요되는 시간은 단축되지만, 지체기 이후에는 탈염소화 및 황산염 환원 속도가 식종 미생물 농도에 상관없이 유사함을 예측할 수 있다.

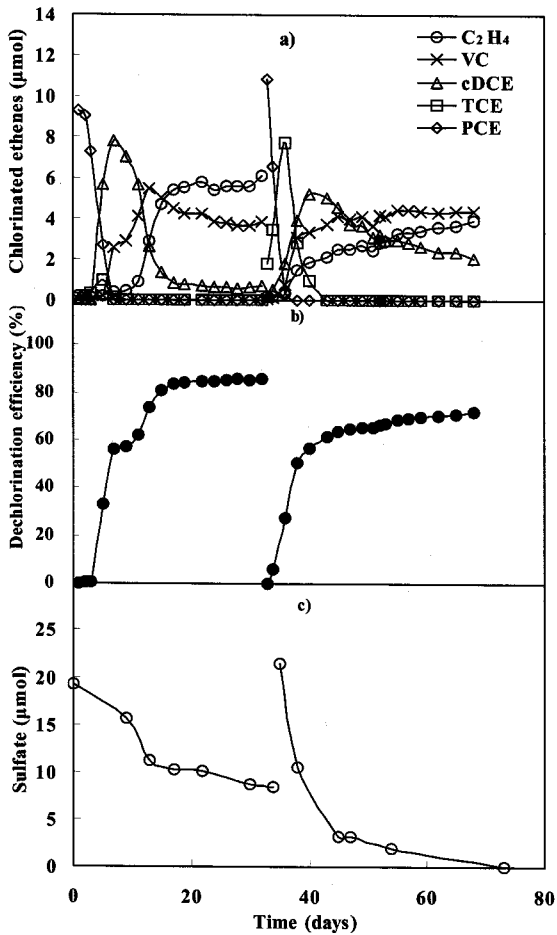


Fig. 2. Effects of the acclimation of anaerobic mixed culture to sulfate on dechlorination and sulfate reduction: a) dechlorination tendency; b) dechlorination efficiency; and c) sulfate reduction.

황산염 환원은 벤조산염 분해와 마찬가지로 미생물량이 많았던 Case 3-3에서 가장 빠르게 일어났지만, 그 속도는 다른 경우들과 거의 유사하였다. 제거된 황산염의 양은 Case 3-1, 3-2 및 3-3에서 각각 12.2, 11.3, 그리고 10 µmol로 큰 차이는 아니지만 식중 미생물 농도가 증가할수록 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

모든 식중 미생물 농도에서 메탄 생성량은 0.02-0.17 µmol로 매우 낮았다. 이는 전자공여체로 첨가된 벤조산염(26.7 µmol)이 20 µmol PCE와 0.2 mM 황산염을 모두 환원 제거 시키기에 충분하지 않았을 뿐만 아니라 황산염 환원에 의하여 메탄생성이 억제되었기 때문이다. 수소농도는 Case 3-1에서 메탄이 생성되었던 20일 전후의 22.8 nM을 제외하고는 모든 경우에서 메탄생성을 위한 문턱농도인 10 nM 이하로 유지되어 메탄생성이 억제된 것과 일치하는 결과를 보였다.

탈염소화는 식중 미생물 농도가 15 mg/L이었던 Case 3-3에서 식중 미생물 농도 증가에 따른 지체기의 감소로 인하여 가장 빨랐고 미생물 농도가 5 mg/L이었던 Case 3-1에서 가장 느렸다. 이는 다른 경우들에 비하여 황산염 환원에 더 많은 전자당량이 소모됨으로써 탈염소화가 방해

받았기 때문이다. 최종 탈염소화 효율은 56-59%로 큰 차이를 보이지 않았다. Case 3-3의 경우 벤조산염의 소모와 유사하게 탈염소화가 종료되었지만, Case 3-1과 3-2는 벤조산염이 완전히 소모된 후에도 탈염소화가 지속되었으며, 수소 고갈시 아세트산염이 PCE 및 TCE의 cDCE로의 탈염소화에 전자공여체로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.<sup>15)</sup>

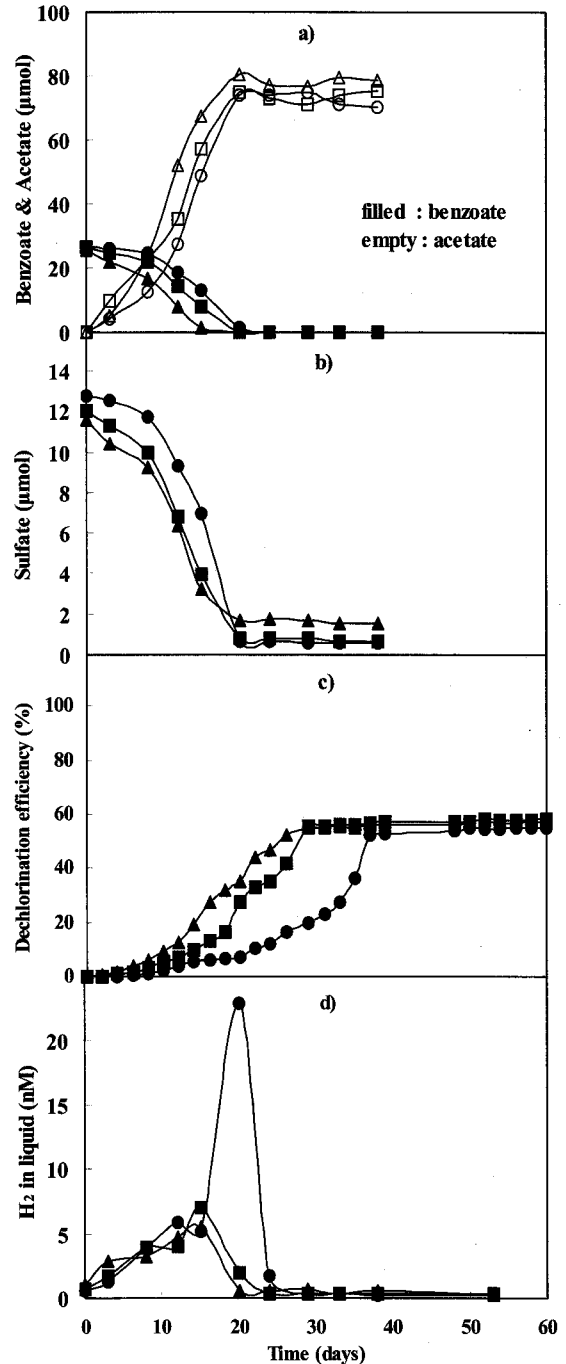


Fig. 3. Effects of seeding concentration on dechlorination, methane production, and sulfate reduction: a) benzoate and acetate; b) sulfate reduction; c) dechlorination efficiency; and d) hydrogen concentration. (circle: Case 3-1; square: Case 3-2; triangle: Case 3-3).

초기 식중 미생물 농도 변화가 탈염소화에 미치는 영향은 황산염의 존재 여부에 따라 다르게 나타났다. 이와 배<sup>15)</sup>는 이전의 실험에서 황산염이 존재하지 않은 경우 혼합 미생물의 양이 2배 증가되었을 때, 탈염소화가 빠르게 진행되고, 그 결과 수소농도가 낮게 유지됨으로써 탈염소화 효율은 6-7% 증가하였으며 메탄생성량은 감소하였다고 보고하였다. 반면, 황산염이 존재하는 경우 황산염 환원과 탈염소화 반응에 혼합 미생물 농도가 미치는 영향은 크지 않았다. 이는 탈염소화와 황산염 환원 반응의 수소문턱농도가 2 nM로 유사하기 때문에 탈염소화균과 SRB가 일정 비율로 존재하는 혼합미생물량의 증가는 탈염소화 반응에만 유리한 조건을 제공하지는 못하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 혼합 미생물을 이용한 탈염소화에서 황산염 환원에 의한 영향을 감소시키기 위하여 수소농도를 낮게 조절하는 것은 그 실효성이 없을 것이다.

#### 4. 결론

황산염 환원이 PCE의 탈염소화 및 메탄생성에 미치는 영향을 파악하기 위한 회분식 실험결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 황산염의 존재는 탈염소화 효율을 저하시켰는 바, 이는 황산염 환원과 탈염소화 두 반응이 전자공여체인 수소를 동시에 경쟁적으로 이용하기 때문이다. 한편, 황산염의 존재는 메탄생성은 강력하게 억제됨으로써 메탄생성은 주요 수소경쟁 반응에서 제외되었다.

2) 메탄생성 반응에 의한 탈염소화 반응에 대한 억제는 PCE 및 TCE가 cDCE로 환원된 후 수소농도의 증가와 함께 발생되지만, 황산염 환원에 의한 억제는 PCE 탈염소화 반응의 시작과 함께 발생하였다. 이 같은 결과는 메탄생성과 황산염 환원 반응의 수소문턱농도 차이에 기인하는 것으로, 메탄생성 반응보다 황산염 환원이 탈염소화에 미치는 영향이 더 큰 것을 알 수 있었다.

3) 황산염 환원균(SRB)의 수소에 대한 경쟁력은 탈염소화균과 큰 차이가 없었으며, SRB가 순응된 경우 탈염소화 속도 및 효율은 더욱 저하되었다.

4) 식중 미생물량의 증가는 탈염소화 효율에 큰 영향을 미치지 않았다. 이는 황산염 환원과 탈염소화 반응의 수소문턱농도가 유사하기 때문에 수소공급 속도를 증가시키면 두 반응속도 모두 동시에 증가하기 때문이다. 따라서 황산염이 염화 에텐류 화합물이 공존하는 경우 탈염소화 효율을 증가시키기 위해서는 탈염소화균의 선택적 증가가 필요하다.

#### 사사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었습니다.

#### 참고문헌

- Westrick, J. J., Mello, J. W., and Thomas, R. F. J., "Groundwater supply survey," *J.-Am. Water Works Assoc.*, **76**(5), 52~59(1984).
- Cabirol, N., Jacob, F., Perrier, J., Fouillet, B., and Chambon, P., "Interaction between methanogenic and sulfate-reducing microorganisms during dechlorination of a high concentration of tetrachloroethylene," *J. General Appl. Microbiol.*, **44**(4), 297~307(1998).
- Ndon, U. J., Randall, A. A., and Khouri, T. Z., "Reductive dechlorination of tetrachloroethylene by soil sulfate-reducing microbes under various electron donor conditions," *Environ. Monit. Assess.*, **60**(3), 329~336 (2000).
- Holliger, C., Schra, G., Stams, A. J. M., and Zehnder, A. J. B., "A Highly Purified Enrichment Culture Couples the Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene to Growth," *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**(9), 2991~2997 (1993).
- McCarty, P. L., "Breathing with Chlorinated Solvents," *Science*, **276**, 1521~1522(1997).
- Maymo-Gatell, X., Chien, Y., Gossett, J. M., and Zinder, S. H., "Isolation of a Novel Bacterium Capable of Reductively Dechlorinating Tetrachloroethene to Ethene," *Science*, **276**, 1568~1571(1997).
- Ballapragada, B. S., Stensel, H. D., Puhakka, J. A., and Ferguson, J. F., "Effect of Hydrogen on Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(6), 1728~1734(1997).
- Rosner, B. M., McCarty, P. L., and Spormann, A. M., "In Vitro Studies on Reductive Vinyl Chloride Dehalogenation by an Anaerobic Mixed Culture," *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**(11), 4139~4144(1997).
- Yang, Y. and McCarty, P. L., "Biomass, Oleate, and other Possible Substrates for Chloroethene Reductive Dehalogenation," *Bioremediation Journal*, **4**(2), 125~133(2000).
- Madsen, T. and Aamand, J., "Effects of sulfuroxy anions on degradation of pentachlorophenol by a methanogenic enrichment culture," *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**(9), 2453~2458(1991).
- Ramanand, K., Balba, M. T., and Duffy, J., "Anaerobic metabolism of chlorinated benzenes in soil under different redox potentials," In: *Proceedings of the Second International Symposium on In-Situ and On-Situ Bioremediation : Bioremediation of chlorinated and PAH compounds*, Lewis Publishers, Ann Arbor, MI., pp 428~435(1993).

12. Kuhn, E. P., Townsend, G. T., and Suflita, J. M., "Effect of sulfate and organic carbon supplements on reductive dehalogenation of chloroanilines in anaerobic aquifer slurries," *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**(9), 2630~2637(1990).
13. Haggblom, M. M., Knight, V. K., and Kerkhof, L. J., "Anaerobic decomposition of halogenated aromatic compounds," *Environ. Pollut.*, **107**(2), 199~207(2000).
14. 이일수, 배재호, Yang, Y., McCarty, P. L., "황산염이 염화에텐의 환원성 탈염소화에 미치는 영향," *대한환경공학회지*, **25**(11), 1456~1464(2003).
15. 이일수, 배재호, "벤조산염을 전자공여체로 이용한 PCE의 환원성 탈염소화 특성," *대한환경공학회지* (제출).