

생물벽체를 이용한 지하수내 PCE의 환원성 탈염소화시 전자공여체의 영향: 회분식 실험

황보 현욱¹ · 신원식^{2*} · 김영훈³ · 송동익¹

¹경북대학교 화학공학과, ²경북대학교 환경공학과, ³안동대학교 환경공학과

Effect of Electron Donor on the Reductive Dechlorination of PCE in Groundwater Using Biobarrier: Batch Experiment

Hyunwook Hwangbo¹ · Won Sik Shin^{2*} · Young-Hun Kim³ · Dong-Ik Song¹

¹Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

²Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

³Department of Environmental Engineering, Andong National University

ABSTRACT

The applicability of biobarrier or *in situ* microbial filter technology for the remediation of groundwater contaminated with chlorinated solvent was investigated through batch microcosm study. The efficiency and rates of reductive dechlorination of tetrachloroethylene (PCE) are known to be highly dependent on hydrogen concentration. In this study, the effect of electron donors on the reductive dechlorination of PCE was investigated using vermicompost (or worm casting) and peat as a biobarrier medium. The effect of organic acids (lactate, butyrate and benzoate), yeast extract and vitamin B₁₂ on the reductive dechlorination was investigated. In the absence of biobarrier medium (adsorbent), addition of electron donors stimulated the dechlorination rate of PCE compared to the control experiment (i.e., no electron donor added). Among the treatments, addition of lactate or lactate/benzoate as hydrogen donor exhibited the highest dechlorination rate ($k_1 = 0.0260\sim 0.0266 \text{ day}^{-1}$). In case of using vermicompost as a biobarrier medium, amendment of lactate/benzoate exhibited the highest dechlorination rate following with a pseudo-first-order degradation rate constant of $k_1 = 0.0849 \text{ day}^{-1}$. In contrast, when Pahokee peat was used as a biobarrier medium, either butyrate or lactate addition exhibited the highest dechlorination rate with k_1 values of 0.1092 and 0.1067 day^{-1} , respectively. The results of this study showed the potential applicability of *in situ* biobarrier technology using vermicompost or peat as a barrier material for the remediation of groundwater contaminated with chlorinated solvent.

Key words : Biobarrier, Reductive dechlorination, Electron donor, Organic acid, Peat, Vermicompost

요 약 문

생물벽체(biobarrier) 또는 원위치 미생물 필터(*in situ* microbial filter) 기술을 이용한 염소계 유기용매로 오염된 지하수의 복원 가능성을 회분식 실험을 통하여 살펴보았다. PCE의 환원성 탈염소화의 효율과 속도는 수소 농도에 의존하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 분변토와 토탄을 생물벽체로 이용한 PCE의 환원성 탈염소화시 전자공여체의 영향을 살펴보았다. 유기산(lactate, butyrate benzoate)과 yeast extract, 비타민 B₁₂가 PCE의 환원성 탈염소화에 미치는 영향을 조사하였다. 생물벽체 담체 비존재시, 전자공여체를 투여하지 않은 control 실험에 비해, 전자공여체의 첨가는 PCE의 탈염소화 속도를 촉진하였다. 전자공여체를 투여한 실험 중에서 lactate 또는 lactate/benzoate를 수소 공여체(hydrogen donor)로 첨가된 경우, 탈염소화 속도가 가장 빨랐다($k_1 = 0.0260\sim 0.0266 \text{ day}^{-1}$). 분변토를 생물벽체로 사용한 경우, lactate/benzoate 첨가시 탈염소화 속도가 가장 빨랐으며, 길보기 1차 분해속도상수(k_1)는 0.0849

*Corresponding author : wshin@mail.knu.ac.kr

원고접수일 : 2005. 8. 10 게재승인일 : 2006. 4. 5

질의 및 토의 : 2006. 6. 30 까지

day⁻¹였다. 반면, Pahokee peat을 생물벽체로 사용하였을 경우, butyrate 또는 lactate의 첨가시 탈염소화 속도가 가장 빨랐으며 k_1 값은 각각 0.1092, 0.1067 day⁻¹로 나타났다. 본 연구결과로부터 분변토 또는 토탄을 원위치 생물벽체로 사용하여 염소계 유기용매로 오염된 지하수 처리의 잠재적인 응용 가능성을 알 수 있었다.

주제어 : 생물벽체, 환원성 탈염소화, 전자공여체, 유기산, 토탄, 분변토

1. 서 론

산업화와 더불어 유기용매의 사용이 증대되면서 그에 따른 토양 및 지하수의 오염은 매우 심각한 실정이다. 특히 염소계 유기용매는 대부분 발암성이므로 그 피해가 더욱 심각하다. 그 중에서 tetrachloroethylene(PCE)는 현재 전자기관 세척시 용매로 사용되며, 또한 세탁소에서 dry cleaning의 원료로 사용되고 있어 토양과 지하수의 심각한 오염원이 되고 있다. 그리고 PCE는 밀도가 물보다 커 지하수 아래에 가라앉아 지하암반에 흡착된 후 서서히 흘러 나와 장기간에 걸쳐 환경 오염원으로 작용하고 있다. 따라서 기존의 pump and treat와 같은 방법으로는 이들 오염원을 제거하기가 어려우며 실정이며, 오염원의 분포와 특성, 이동경로를 파악하여 오염원의 효율적인 처리를 위한 노력이 필요하다.

현재까지 지하수 내에 분포되어 있는 유기오염물질에 의한 오염문제를 해결하기 위하여 다양한 방법들이 제시되어 왔으며, 그 일환으로 오염현장에서의 복원에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그 중 흡착제를 사용한 복원은 오염원의 이동을 억제할 수는 있으나 오염원의 완전한 제거는 불가능한 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 최근에는 오염원의 흡·탈착 현상을 이용한 생물학적 처리에 연구가 이루어지고 있다. 예를 들어 Isalou 등(1998)은 혐기성 미생물을 첨가한 모래 칼럼에서 연속흐름 조건에서의 고농도 PCE의 분해에 대해 연구하였다. 메탄올을 전자공여체로 사용한 경우 환원성 탈염소화에 의한 PCE의 분해가 원활하게 이루어진다고 보고하였다.

투수성 반응생물벽체(permeable reactive biobarrier, 이하 생물벽체) 또는 원위치 미생물필터(*in situ* microbial filter)는 경제적 복원공법의 하나로 인식받고 있다. 기본적인 개념은 오염된 지하수가 이 투수성의 생물벽체 또는 미생물필터를 통과함에 따라 부착된 미생물에 의해 오염물질을 분해하는 것이다. 이러한 생물벽체에 의한 오염된 지하수의 생물학적인 복원에 대한 기본적인 설계는 흡착과 생분해 속도의 증가에 의존한다. 이러한 보다 적극적인 개념의 복원 기술은 기존의 pump & treat 또는 air sparging과 같은 공법에 비해 유지비용이 적고 원위치처리

(*in situ* treatment)가 가능하며, 설치비용이 적은 등 많은 장점을 가지고 있어 최근 이 기술에 대한 관심이 증대되고 있다. 염소계 유기용매로 오염된 대수층(aquifer) 및 지하수 오염의 복원을 위한 생물벽체(Yerushalmi et al., 1999; Kao and Lei, 2000; Kao et al., 2001) 또는 원위치 미생물 필터(Warath et al., 1999; Taylor et al., 1993)에 대한 연구는 최근에 이르러서야 이루어지고 있다. Yerushalmi 등(1999)은 입자상의 peat moss를 생물벽체로 이용하여 기술린과 BTEX로 오염된 지하수 처리에 대한 연구를 수행하였다. 산소공급이 제한된 상태에서 99% 이상의 기술린을 제거할 수 있었다. Kao and Lei(2000)는 토탄을 생물벽체를 이용한 PCE/TCE로 오염된 대수층의 복원에 관한 연구를 수행하였다. Microcosm 실험에서는 퇴적물 또는 활성 슬러지를 첨가하여 호기성과 혐기성 조건에서 실험을 수행하였다. 토탄으로부터 용출되는 유기물질이 1차 기질(primary substrate)로 작용하여 PCE/TCE의 분해를 환원성 탈염소화를 촉진시키므로 토탄은 생물벽체로서 활용가능성이 있는 것으로 보고하였다. Kao et al. (2001)은 토탄을 생물벽체로 이용한 PCE로 오염된 지하수의 복원을 위해 칼럼실험을 수행하였다. 토양 칼럼과 토탄 칼럼으로 구성된 장기적인 칼럼실험에서 PCE의 98% 이상을 제거할 수 있었으며, PCE의 분해 부산물(TCE, cis-DCE, VC, ethylene, ethane)의 형성을 확인할 수 있었다. 토탄으로부터 장기간에 걸쳐 지속적으로 용출되는 유기물질이 1차 기질 또는 전자공여체로 작용하여 환원성 탈염소화를 촉진하므로 토탄은 생물벽체로서 활용가능성이 있는 것으로 보고하였다. Lendvay 등(2003)은 생물벽체를 이용한 PCE로 오염된 대수층(aquifer)의 복원에 있어 bioaugmentation 또는 biostimulation의 영향을 살펴보았다. PCE의 환원성 탈염소화 균주인 *Dehalococcoides*를 첨가한 bioaugmentation의 경우 흡착 또는 용해된 상태의 PCE가 6주내에 ethene으로 완전히 전환됨을 보였다. Lactate와 영양물질을 첨가한 biostimulation의 경우 3개월간의 지연기간(lag period) 이후에 *Dehalococcoides*의 균주 수가 증가하였으며, 이후 빠른 탈염소화 속도를 보였다. 이 결과는 생물벽체 공법에 bioaugmentation 또는 biostimulation을 추가하여 오염 대수층의 성공적인 복원이 가능함을 보여주고 있다.

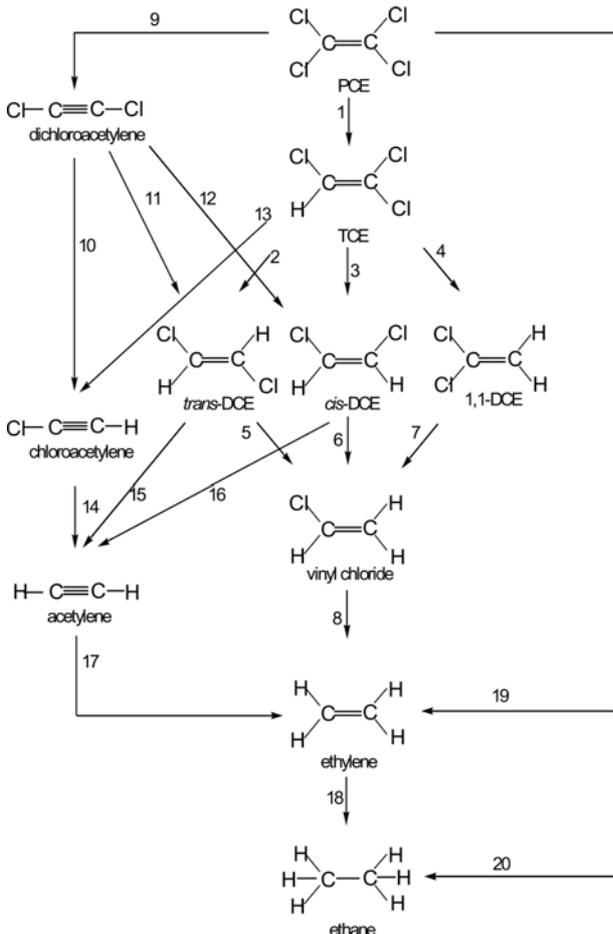


Fig. 1. Proposed pathways for the reductive dechlorination of chloroethenes (Adopted from Kim et al., 2003).

Taylor 등(1993)은 TCE 분해균주를 첨가한 원위치 미생물 필터를 이용하여 저농도의 TCE로 오염된 지하수 지하수의 원위치 처리가 가능함을 보여주었다. Warith 등(1999)은 원위치 미생물 필터(*in situ* microbial filter)를 이용하여 나프탈렌으로 오염된 지하수의 복원에 대해 연구하였다. 이들은 모래를 담체로 사용하고 미생물을 첨가한 미생물 필터를 사용하여 오염된 지하수의 원위치 처리가 가능함을 보여주었다.

Lorah와 Voytek (2004)은 습지토양에서의 1,1,2,2-tetrachloroethane(1,1,2,2-TeCA)와 1,1,2-trichloro-ethane(1,1,2-TCA)의 생분해 경로를 평가하기 위한 microcosm 실험에서 1,1,2-TeCA의 초기 생분해 결과 hydrogenolysis에 의한 1,1,2-TCA의 생성과 1,1,2-TCA의 1,2-DCE로의 환원성 탈염소화가 동시에 일어난다고 하였다. 1,1,2-TCA의 환원성 탈염소화는 철환원(iron reduction)과 메탄화(methanogenesis)가 동시에 작용할 경우 메탄화 단독일때

보다 VC 생성이 두배 이상 빠르다고 하였다.

최근 수년간 염소계 유기용매의 환원성 탈염소화에 의한 제거에 관한 많은 연구가 이루어졌다. Fig. 1은 PCE의 화학적 및 생물학적 환원성 탈염소화 과정을 나타낸 그림이다(Kim et al., 2003). Burris 등(1996)은 비타민 B₁₂를 촉매로 사용한 TCE와 PCE의 환원성 탈염소화에 관한 연구를 행하였다. Woods 등(1999)은 비타민 B₁₂를 촉매로 사용하여 난분해성인 PCB의 효율적인 탈염소화를 얻을 수 있었다. Schollhorn 등(1997)은 methanol, ethanol, formate, lactate, acetate를 전자공여체로 사용한 혐기성 슬러지 내에서의 TCE의 환원성 탈염소화에 대해 연구하였으며 lactate와 methanol을 수소공여체로 함께 사용했을 경우 활발한 분해가 이루어짐을 보였다. Smatlak 등(1997)은 PCE의 분해에 있어 환원성 탈염소화와 메탄화 반응이 H₂를 전자공여체로 이용하기 위해 경쟁하므로 H₂ 농도를 조절하여 효율적인 탈염소화를 얻을 수 있다고 보고하였다. Ballapragada 등(1997)은 PCE, TCE, cis-DCE, VC 등의 탈염소화에 있어 H₂, propionate, lactate가 효율적인 전자공여체임을 확인하고 이들의 탈염소화 속도는 Michaelis-Menten 반응식을 따름을 규명하였다.

생물벽체 또는 원위치 미생물 필터를 이용한 오염된 대수층 또는 지하수의 생물학적 복원은 경제성이 있는 복원 기술로 여겨지나, 현재 국내에서는 이에 대한 연구가 부족한 실정이다. 특히, 토탄이나 분변토를 담체로 이용한 생물벽체에 대한 연구는 이루어지지 않고 있다. 토탄이나 분변토는 오염물질의 흡착능력이 뛰어나고 저가의 수소원소를 다량 포함하고 있어 혐기성 조건하에 환원성 탈염소에 의한 염소계 유기용매의 처리에 있어 전자공여체를 제공할 수 있으므로 생물벽체 또는 원위치 미생물 필터로서의 활용이 가능할 것으로 보여 진다.

토탄(peat)은 이끼류, 갈대, 식물, 수목질 등이 완전히 분해되지 않고 퇴적해서 생긴 토양이다. 죽은 식물은 분지에 퇴적하면 썩어서 없어지나 물의 존재 하에 있게 되면 산소의 부족으로 미생물에 의한 생화학적 분해가 이루어지지 않고 축적이 진행된다. 이러한 환경조건에서 형성된 토탄은 지중에 묻힌 지 오래되지 않은 것이며 다습하고 강산성을 띠게 된다. 또한 리그린, 셀룰로오스, 펠릭산, 휴믹산을 함유하고 있다. 분변토(vermicompost)는 지렁이가 농업, 도시, 및 산업 폐기물을 먹이로 섭취하고 그들을 배설함으로써, 토양과 유기물질의 혼합물로 구성되는 특별한 형태를 가지는 토양이다. 이것은 양이온 교환능력과 수분 보유능력이 크고 분자량이 큰 부식화 된 유기물질을 함유하고 있어 식물의 발아, 성장을 촉진할 수 있으며, 효

소적으로 활성을 가진 휴믹 물질을 함유하고 있어 뛰어난 토양개량 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 분변토는 그 크기가 작으면서 단립구조로 되어 있어 공극률이 크고 보습, 보수성과 통기성을 원활히 유지시켜 주는 특성을 가지고 있다. 토탄과 분변토는 가격이 매우 저렴하며 소수성 유기화합물에 대한 흡착능이 큰 것으로 알려져 있으므로 생물벽체의 담체로서 활용가능성이 매우 크다.

기존의 연구사례에서 알 수 있듯이 환원성 탈염소화에 의한 오염물질의 분해 효율 및 속도는 전자공여체로 작용하는 수소농도에 의존함을 알 수 있다. 수소농도가 높을 경우 탈염소화를 촉진하며 효율적인 분해가 가능한 반면 수소농도가 낮을 경우 탈염소화의 효율은 떨어진다. 토탄은 유기탄소 함량이 크므로 오염물질을 흡착할 수 있는 능력이 뛰어나며, 탄소가 풍부하여 미생물들이 에너지원으로 이용할 수 있으며, 쉽게 구할 수 있고 가격이 저렴하며, 또한 토탄내 H₂ 농도가 큰 장점이 있다. 이와 같은 장점을 이용할 경우 경제성과 경쟁력이 있는 생물학적 복원이 가능할 것으로 보여진다.

본 연구에서는 생물벽체를 이용하여 염소계 유기용매로 오염된 대수층 및 지하수를 효율적으로 처리하기 위한 기초연구로서 분변토와 토탄을 담체로 사용하여 담체내 PCE의 흡·탈착 거동 특성을 규명하고, 환원성 탈염소화에 의한 생분해시 최적조건(흡착제, 유기산의 종류 등)을 microcosm 실험을 통하여 결정하고자 하였다. 토탄과 분변토 등의 흡착제를 담체로 사용한 PCE의 환원성 탈염소화 실험을 통하여 생물벽체를 이용한 염소계 유기용매로 오염된 지하수의 원위치 복원(*in situ* remediation)에의 응용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 흡·탈착 및 생분해 모델

2.1. 흡착 및 탈착 동역학 모델

흡착 및 탈착 동역학(kinetics)은 1영역 물질전달 모델(one-site mass transfer model, OSMTM)로 나타낼 수 있다. OSMTM은 다음과 같다 (Nzungung et al., 1997).

$$\text{흡착의 경우: } \frac{C(t)}{C_0} = \frac{C_e}{C_0} + \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \exp\left[\left(-\frac{C_0}{C_e} k_s\right) t\right] \quad (1)$$

$$\text{탈착의 경우: } \frac{q(t)}{q_0} = \frac{q_e}{q_0} + \left(1 - \frac{q_e}{q_0}\right) \exp\left[\left(-\frac{q_0}{q_e} k_d\right) t\right] \quad (2)$$

여기서 $C(t)$ 는 시간에 따른 수용액상 농도(mg/L), $q(t)$ 는 고체상의 농도(mg/g), C_0 와 q_0 는 수용액상과 고체상의 초

기농도, C_e (mg/L)와 q_e (mg/g)는 수용액상과 고체상의 평형농도(equilibration concentration), k_s (day⁻¹)와 k_d (day⁻¹)는 흡착 또는 탈착 물질전달계수(mass transfer coefficient)를 각각 나타낸다.

흡/탈착 평형용량에 근거한 겉보기 2차모델(pseudo-second-order model, PSOM)은 다음과 같다(Ho and McKay, 2000; Shawabkeh and Tutunji, 2003).

흡착의 경우:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_{2,s}(q_e - q(t))^2 \quad \text{with } q = 0 \text{ at } t = 0 \quad (3)$$

여기서 $k_{2,s}$ 는 겉보기 2차 흡착속도상수(pseudo-second-order sorption rate constant, g/mg/day)이다. 위의 식 (3)을 적분하면,

$$q(t) = \frac{t}{1/(k_{2,s}q_e^2) + t/q_e} \quad \text{with } q = 0 \text{ at } t = 0 \quad (4)$$

물질수지식, $W(q - q_0) = V(C_0 - C)$ 를 사용하면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{1}{C_0} \cdot \frac{(W/V) \cdot t}{1/(k_{2,s}q_e^2) + t/q_e} \quad (5)$$

여기서 W 와 V 는 흡착제 무게(g)와 흡착질의 부피(L)를 각각 나타낸다. q_e 와 k_2 값은 식 (5)의 곡선맞춤으로부터 얻을 수 있다.

탈착의 경우:

$$-\frac{dq(t)}{dt} = k_{2,d}(q(t) - q_e)^2 \quad \text{with } q = q_0 \text{ at } t = 0 \quad (6)$$

여기서 $k_{2,d}$ 는 겉보기 2차 탈착속도상수(pseudo-second-order desorption rate constant, g/mg/day)이다.

식 (6)을 적분하면, 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{q(t)}{q_0} = \frac{1 + k_{2,d}(q_e - q_0^2/q_0)t}{1 + k_{2,d}(q_0 - q_e)t} \quad (7)$$

시간에 따른 흡착 및 탈착을 빠른 부분과 느린 부분으로 나누어 다음과 같은 2영역 1차 동역학 모델(two compartment first-order kinetic model, TCFOKM)로 표현할 수 있다(Cornellison et al., 1997a; 1997b; Opdyke and Loehr, 1999).

$$\text{흡착의 경우: } \frac{C(t)}{C_0} = f_{1,s}e^{-k_{1,s}t} + (1 - f_{1,s})e^{-k_{2,s}t} \quad (8)$$

$$\text{탈착의 경우: } \frac{q(t)}{q_0} = f_{1,d} e^{-k_{1,d}t} + (1-f_{1,d})e^{-k_{2,d}t} \quad (9)$$

여기서 $f_{1,s}$ (또는 $f_{1,d}$)와 $f_{2,s}$ (또는 $f_{2,d}$)는 각각 빠른 흡착(또는 탈착) 부분과 느린 흡착(또는 탈착) 부분의 분율을 나타내며, $k_{1,s}$ (또는 $k_{1,d}$)와 $k_{2,s}$ (또는 $k_{2,d}$)는 각 부분에서의 1차 흡착(또는 탈착) 속도 상수(day^{-1})를 각각 나타낸다.

각 흡탈착 동역학 모델의 매개변수들은 TableCurve 2D(Version 5.0, SPSS, Inc.)를 사용하여 곡선맞춤으로부터 얻었다.

2.2. 선형흡착 및 탈착 등온선

농도가 낮은 용액에서의 흡착은 선형등온식(linear isotherm)을 따르며, 일반적으로 Henry 법칙으로 나타낼 수 있다. 선형등온식은 다음과 같다.

$$q = K_p C \quad (10)$$

여기서 q 와 C 는 각각 고체상에서의 용질의 농도(mg/g)와 수용액상에서의 용질의 농도(mg/L)를 나타내며, K_p 는 선형 분배계수(L/g)를 나타낸다.

2.3. 1차 생분해 모델(first-order biodegradation model)

전형적인 1차 생분해 모델(first-order biodegradation model)은 다음과 같다 (Kassenga et al., 2003).

$$C(t) = C_0 e^{-k_1 t} \quad (11)$$

여기서 $C(t)$ 는 시간에 따른 용질의 농도이고, C_0 는 용질의 초기농도이다. k_1 은 1차 생분해 속도상수(day^{-1})를 나타낸다.

3. 실험재료 및 방법

3.1. 실험재료

본 실험에서 생물벽체의 충진물질로는 Pahokee peat (IHSS, St. Paul, MN, USA), Canadian peat(Acadian Peat Moss, Ltd., New Brunswick, Canada), peat moss(Farad, Agawam, MA, USA)와 분변토(wormcasting 또는 vermicompost)를 사용하였고, 흡착질로는 tetrachloroethylene (PCE, Sigma, >99.9% HPLC grade)를 사용하였다. Table 1에 PCE의 물리화학적 성질을 요약하였으며 Table 2에 흡착제의 원소분석 결과를 나타내었다. 모든 흡착 및 탈착 실험 시에 사용한 전해질 용액은 1 mM CaCl_2 , 0.5 mM $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 mg/L NaN_3 를 증류수에 용해시켜 제조하였으며, 생분해 실험에서는 전자공여체로 lactic

Table 1. Physicochemical properties of PCE

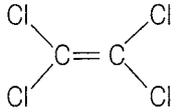
MW	Solubility (mg/L)	log K_{ow}	Molecular structure
165.83	150	2.88	

Table 2. Elemental analysis of sorbents used

	Pahokee peat	Vermicom post	Canadian Peat	Peat moss
Nitrogen (wt %)	3.13	1.0	7.61	0.49
Organic Carbon (wt %)	45.7	13.7	46.7	45.5
Molar C/N ratio	17.03	15.98	7.16	109.3

acid(Sigma, 98%), butyric acid(Sigma, 99%), benzoic acid(Sigma, 100.3%)를 사용하였다. 분변토와 토탄은 가벼운 입자의 부유로 인해 실험의 재현성이 떨어져 증류수와 혼합하여 부유물질을 제거한 뒤 60°C에서 48시간 동안 건조하였다. 이를 표준체(#70, 212 μM)로 거른 다음 상온에서 보관하여 사용하였다.

3.2. PCE의 흡착 및 탈착 kinetics

PCE의 흡착 속도 실험에는 Pahokee peat, vermicompost, Canadian peat, peat moss를 흡착체로 사용하였다. Canadian peat과 peat moss는 입자가 가벼워 원심분리가 제대로 이루어지지 않아 탈착 속도 실험은 Pahokee peat과 vermicompost에 대해서만 행하였다. 흡착제는 각각 0.5 g을 사용하였으며, 흡착 속도 실험에서의 흡착질의 초기농도는 흡착체에 따라 달리 사용하였다. 탈착 속도 실험에서는 PCE 30 ppm을 초기농도로 사용하여 7일간 흡착시킨 후 탈착을 행하였다. PCE를 메탄올에 녹여서 10,000 mg/L의 stock 용액을 만든 후 전해질 용액(1 mM CaCl_2 , 0.5 mM $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 mg/L NaN_3)과 섞어서 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. 생분해를 억제하기 위한 microbial inhibitor로서 200 mg/L의 NaN_3 를 첨가하였다. PCE 수용액 제조시 사용된 메탄올의 양은 0.1%(v/v) 미만이므로 공용매(co-solvent)에 의한 영향은 미미한 것으로 가정하였다. 또한 control 실험결과, vial에 흡착된 PCE의 양은 무시할 수 있는 정도였다. 실험에는 40 mL의 amber vial(Wheaton Co.)을 사용하였으며, 마개로는 Teflon lined silicon septum이 있는 aluminum crimp cap을 사용하였다. 휘발에 의한 손실을 방지하기 위하여 head space를 최소화하여 제조된 PCE 용액을 채운 뒤 20°C, 150 rpm에서 흡착 실험을 행하였다. 7일

동안 일정한 시간대 별로 시료를 채취하여, 2000 rpm에서 20분간 원심 분리한 후에 상등액 0.5 mL를 취해 0.3 mL의 헥산으로 추출하였다. GC-ECD(Hewlett Packard, Model 4890)를 사용하여 헥산층을 분석함으로써 PCE 농도를 측정하였다. 탈착속도 실험은 7일 동안의 흡착 후 원심 분리시켜 상등액을 약 95% 제거한 다음, 전해질 용액을 첨가하여 흡착속도 실험과 동일한 방법으로 행하였다.

3.3. PCE의 흡착 및 탈착 등온선

PCE를 메탄올에 녹여 10,000 mg/L의 stock 용액을 만든 후 전해질 용액과 섞어서 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. PCE 용액의 초기농도는 10~100 mg/L로 제조하였다. 0.5 g의 각 흡착제를 40 mL amber vial에 넣고, 휘발에 의한 손실을 방지하기 위하여 head space를 가능한 최소화하여 각각의 용액을 채운 뒤 20°C, 150 rpm에서 7일간 흡착시켰다. 2,000 rpm에서 20분간 원심분리한 후에 상등액 0.5 mL를 취해 0.3 mL의 헥산으로 추출하였다. GC-ECD를 사용하여 헥산층을 분석함으로써 수용액상의 평형농도를 결정하였으며, 고체상에 흡착된 각 용질의 농도는 물질수지로부터 계산하였다. 흡착실험 후 원심분리된 상등액을 약 95% 제거한 후, head space를 최소화하면서 전해질 용액을 첨가한 후 흡착실험과 동일한 조건에서 탈착실험을 행하였다. 탈착시 각 용질의 초기농도는 무게측정에 의해 계산하였다. 연속탈착은 흡착제로 Pahokee peat을 사용한 실험에서 탈착 평형농도 약 15 ppm인 점에서 시작하여 연속 탈착실험을 행하였다.

3.4. Microcosm 실험

3.4.1. 배지 및 미생물 배양

본 실험에서 사용한 환원성 탈염소화 미생물은 ○○시 ○○하수종말처리장에서 채취한 혐기성 소화 슬러지를 이용하여 배양하였다. 혐기성 소화 슬러지를 배지와 혼합한

다음, PCE를 유일한 탄소원(sole carbon source)으로 공급하여 배양하였다.

배지는 Carr과 Hughes(1998)을 참고하여 400 mg/L NH₄Cl, 400 mg/L KCl, 400 mg/L MgCl₂ · 6H₂O, 80 mg/L (NH₄)₂HPO₄, 25 mg/L CaCl₂ · 2H₂O, 10 mg/L (NaPO₃)₁₃, 2.5 mg/L KI, 0.5 mg/L CoCl₂ · 6H₂O, 0.5 mg/L MnCl₂ · 4H₂O, 0.5 mg/L NH₄VO₃, 0.5 mg/L ZnCl₂, 0.5 mg/L Na₂MoO₄ · 2H₂O, 0.5 mg/L H₃BO₃, 0.5 mg/L NiCl₂ · 6H₂O, 200 mg/L yeast extract를 증류수에 녹여 제조하였다. 모든 시약은 ACS 급을 사용하였다. 배지를 혐기성 상태로 유지하기 위하여 300 mg/L Na₂S · 9H₂O와 40 mg/L FeCl₂ · 4H₂O를 첨가하였으며, redox indicator로서 1 mg/L resazurin(Aldrich Chemical Co.)를 첨가하였으며, 121°C에서 15분간 멸균하여 사용하였다.

3.4.2. 회분식 환원성 탈염소화 실험

혐기성 조건을 유지하기 위해 모든 실험은 glove bag (Cole-Parmer, USA)내에서 수행하였으며, microcosm은 Hungate 방법(Hungate, 1969)을 이용하여 준비하였다. 본 실험에서는 160 mL의 crimp-top serum bottle(Wheaton Co.)을 사용하였으며, 유리용기에의 흡착에 의한 손실을 최소화하기 위해 Teflon-faced silicon septum을 사용하였다. 본 실험에서는 electron donors, yeast extract, vitamin B₁₂의 영향을 살펴보았다(Table 3 참조).

Glove bag 내에 모든 시료와 장치를 넣은 후에 O₂-free N₂ gas로 여러 번 flushing한 다음, 혐기성 조건의 유지를 확인하기 위하여 0.5 mg/L resazurin를 첨가하였다. Serum bottle에 각각의 treatment(Table 3 참조) 별로 모든 시료와 배지를 넣은 다음 Hungate 방법(Hungate, 1969)을 행하였다. 이후 Teflon-faced silicon septum으로 마개를 막은 다음 aluminum crimp cap으로 밀봉하였다. Treatment A의 killed control 실험은 HgCl₂ 250 mg/L,

Table 3. Experimental protocol for anaerobic reductive degradation of PCE in batch study

Treatment	Electron donor	Yeast extract	Vitamin B ₁₂
A	None (abiotic killed control)	-	-
B	None (biotic control)	-	-
C	None	20 mg/L	0.05 mg/L
D	Lactate (3 mM)	-	-
E	Lactate (3 mM)	20 mg/L	-
F	Lactate (3 mM)	-	0.05 mg/L
G	Lactate (3 mM)	20 mg/L	0.05 mg/L
H	Butyrate (3 mM)	20 mg/L	0.05 mg/L
I	Lactate/Benzoate (1.5 mM each)	20 mg/L	0.05 mg/L

NaN₃ 500 mg/L를 첨가하여 행하였다. PCE의 초기농도는 10 ppm으로 하였으며, PCE를 유일한 탄소원으로 공급하여 배양한 슬러지 20 mL를 첨가하여 총 액체부피를 120 mL로 하였다. PCE와 TCE의 분석은 GC 분석용 2 mL vial에 헥산 0.3 mL과 시료 0.5 mL을 섞어 추출한 다음 헥산 층을 채취하여 GC-ECD(Hewlett Packard, Model 4890)로 분석하였으며, *cis*-DCE는 헥산 대신 펜탄으로 추출하여 GC-FID(Hewlett Packard, Model 6890)로 분석하였다.

흡착제를 첨가한 실험은 앞서 수행한 culture 실험에서의 결과를 토대로 하여 전자공여체의 영향만을 살펴보았다. Yeast extract(20 mg/L), vitamin B₁₂(0.05 mg/L)를 모든 treatment에 넣었고 흡착제로는 토탄과 분변토를 각각 1.5 g 첨가하였으며, 이외에는 culture 실험과 동일한 조건을 유지하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. PCE의 흡착 및 탈착 kinetics

흡착/탈착 평형 실험에 앞서 평형 도달 시간(equilibration time)을 결정하기 위하여 여러 흡착제에 대한 PCE의 흡착 및 탈착속도 실험을 행하였다. 흡착제로는 Pahokee peat, vermicompost, Canadian peat, peat moss를 사용하였으며 용질의 초기농도는 각각 37, 30, 9.4, 9.6 ppm을 사용하였다. Fig. 2a에는 각 토양에 대한 PCE의 흡착속도 실험결과를 OSMTM, PSOM과 TCFOKM으로 곡선 맞춤(curve-fitting)한 결과를 함께 나타내었으며 Table 4-6에는 곡선 맞춤으로부터 얻은 각 모델의 매개변수를 나타내었다.

Fig. 2a와 Table 4에서 알 수 있듯이 OSMTM의 흡착 물질전달계수(k_s)는 Canadian peat(= 1.744 d⁻¹) > Peat moss (= 1.661 d⁻¹) > vermicompost(= 0.951 d⁻¹) > Pahokee peat (= 0.764 d⁻¹)의 순으로 나타났으며, 흡착 평형도달시간은

약 2.0-5.6일로 나타났다. 흡착속도 실험결과를 PSOM으로 곡선 맞춤한 결과(Table 5), 걸보기 2차 흡착속도상수(k_2)는 vermicompost(= 1.773 g/mg/day) > Pahokee peat(= 1.352 g/mg/day) > Peat moss(= 0.399 g/mg/day) > Canadian peat

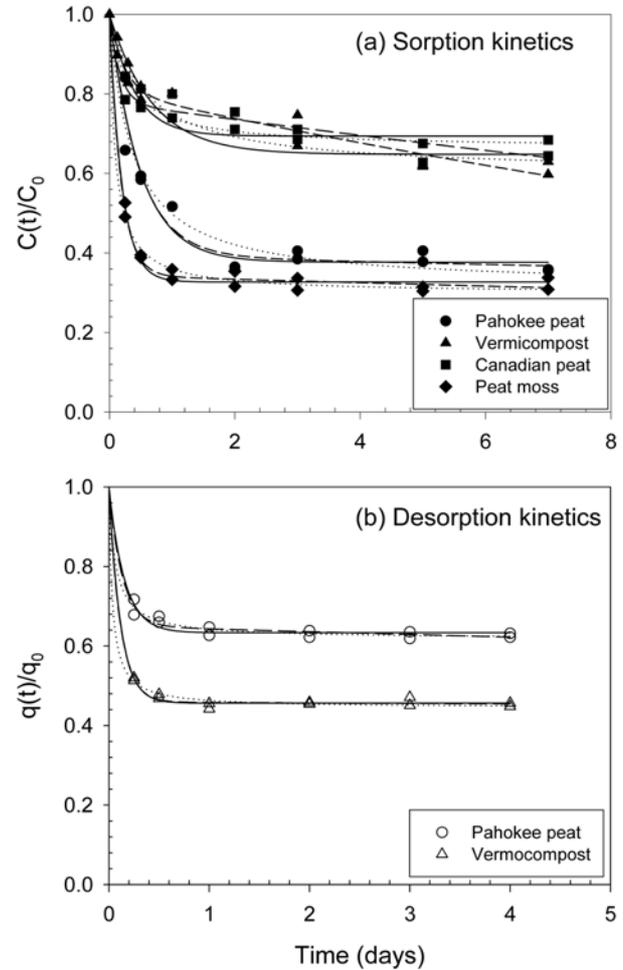


Fig. 2. (a) sorption and (b) desorption kinetics of PCE in several sorbents. Solid line = OSMTM, short dashed line = TCFOKM and dotted line = PSOM for sorption and desorption kinetics, respectively.

Table 4. OSMTM parameters for sorption and desorption of PCE in natural geosorbents

Sorption	Geosorbent	C _e	k _s (day ⁻¹)	Equilibration time (day)*	R ²
	Pahokee peat	13.94 ± 0.633	0.764 ± 0.110	4.2	0.912
	Vermicompost	19.44 ± 0.566	0.951 ± 0.198	5.6	0.891
	Canadian peat	6.525 ± 0.149	1.744 ± 0.422	3.6	0.550
	Peat moss	3.139 ± 0.057	1.661 ± 0.108	2.0	0.929
Desorption	Geosorbent	q _e	k _d (day ⁻¹)	Equilibration time (day)*	R ²
	Pahokee peat	0.904 ± 0.008	4.114 ± 0.432	1.4	0.744
	Vermicompost	0.411 ± 0.003	3.936 ± 0.215	1.1	0.882

*The time when C(t)/C₀ or q(t)/q₀ does not change over time.

Table 5. PSOM parameters for sorption and desorption of PCE in natural geosorbents

Process	Geosorbent	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/day)	R^2
Sorption	Pahokee peat	2.028 ± 0.079	1.352 ± 0.297	0.896
	Vermicompost	0.958 ± 0.053	1.773 ± 0.458	0.931
	Canadian peat	12.44 ± 0.637	0.278 ± 0.085	0.727
	Peat moss	26.44 ± 0.399	0.399 ± 0.046	0.921
Desorption	Pahokee peat	1.304 ± 0.012	18.72 ± 3.193	0.845
	Vermicompost	0.924 ± 0.010	25.87 ± 4.316	0.825

Table 6. TCFOKM parameters for sorption and desorption of PCE in natural geosorbents

Process	Geosorbent	Fast compartment		Slow compartment		R^2
		f_1	k_1 (day ⁻¹)	$f_2 = 1 - f_1$	k_2 (day ⁻¹)	
Sorption	Pahokee peat	0.607 ± 0.046	2.114 ± 0.353	0.393 ± 0.046	0.010 ± 0.025	0.914
	Vermicompost	0.195 ± 0.029	4.213 ± 1.468	0.805 ± 0.029	0.044 ± 0.008	0.957
	Canadian peat	0.222 ± 0.020	6.147 ± 2.345	0.778 ± 0.020	0.028 ± 0.007	0.792
	Peat moss	0.657 ± 0.011	5.398 ± 0.351	0.343 ± 0.011	0.013 ± 0.008	0.943
Desorption	Pahokee peat	0.350 ± 0.011	7.520 ± 1.057	0.650 ± 0.011	0.011 ± 0.006	0.801
	Vermicompost	0.541 ± 0.007	8.768 ± 0.592	0.459 ± 0.007	0.002 ± 0.001	0.884

(= 0.278 g/mg/day)의 순으로 나타났다.

흡착속도 실험결과를 TCFOKM으로 곡선 맞춤한 결과 (Table 6), 빠른 흡착부분(fast sorbing fraction)의 분율인 f_1 은 peat moss(= 0.657) > Pahokee peat(= 0.607) >> Canadian peat(= 0.222) > vermicompost(= 0.195)의 순으로 나타났고, 빠른 흡착부분에서의 1차 흡착 속도상수(first order sorption rate constant)인 k_1 은 Canadian peat(= 6.15 d⁻¹) > peat moss(= 5.40 d⁻¹) > vermicompost(= 4.21 d⁻¹) > Pahokee peat(= 2.11 d⁻¹)의 순으로 나타났다. 반면 느린 흡착부분(slow sorbing fraction)에서의 1차 흡착 속도 상수(k_2)는 느린 흡착부분의 분율인 f_2 가 클수록 큰 것으로 나타났다. 느린 흡착부분의 1차 흡착 속도상수(k_2)의 정밀도(precision)는 실험 시간이 $1/k_2$ (≈ 100일) 일 때 유용하다고 할 수 있다(Opydyke와 Loehr, 1999). 그러나 대부분의 빠른 흡착부분에서는 흡착이 수일내에 이루어지므로 100일에 걸친 흡착 kinetic 실험은 비현실적이다. 그러므로 본 실험에서의 k_2 값의 정확성은 떨어지나, order of magnitude estimate로서 느린 흡착부분에서의 흡착 기간을 설명하는데 활용할 수 있다. 그러나 k_1 값의 정확도는 빠른 흡착부분의 시간대가 1일 미만($1/k_1 = 0.16-0.63$ 일) 이므로 유용하게 사용될 수 있다.

Fig. 2b은 각 흡착제에 대한 PCE의 탈착속도 실험결과와 OSMTM, PSOM과 TCFOKM로 곡선 맞춤한 결과를 함께 나타내었으며, Table 4-6에는 곡선 맞춤으로부터 얻

은 매개변수를 각각 나타내었다. Fig. 2b와 Table 4에서 알 수 있듯이 OSMTM의 탈착 물질전달계수(k_d)는 Pahokee peat(= 4.114 d⁻¹) > vermicompost(= 3.936 d⁻¹)의 순으로 나타났는데 이는 흡착 물질전달계수(k_d)의 역순이었다. 탈착 평형도달시간은 약 1.1-1.4일로 나타났다. PSOM 분석결과 겉보기 2차 탈착속도 상수(pseudo-second-order desorption rate constant, k_2)는 vermicompost(= 25.87 g/mg/day) > Pahokee peat(= 18.72 g/mg/day)의 순으로 나타났는데 이는 OSMTM의 탈착 물질전달계수(k_d) 값과는 상반된 결과이다.

TCFOKM 분석결과(Table 6), 빠른 탈착부분(fast desorbing fraction)의 분율인 f_1 은 vermicompost(= 0.541)가 Pahokee peat(= 0.350) 보다 크게 나타났으며 느린 탈착부분(slow desorbing fraction)의 분율인 f_2 는 반대의 경향을 나타내었다. 빠른 탈착부분의 1차 탈착속도상수(first order desorption rate constant) k_1 도 vermicompost(= 8.768 d⁻¹)가 Pahokee peat(= 7.520 d⁻¹) 보다 크게 나타났으며 느린 탈착부분의 1차 탈착속도상수인 k_2 는 반대의 경향을 나타내었다. 탈착의 경우 토양 내 유기탄소함량(organic carbon content)이 적은 vermicompost는 흡착력이 약해서 빠르게 탈착되는 부분이 상대적으로 큰 것으로 판단되며, 반면 토양내 유기탄소함량(organic carbon content)이 상대적으로 많은 Pahokee peat의 경우에는 토양 유기성분과의 흡착 친화력이 강하므로 탈착이 느리게 일어나므로 상

대적으로 느린 탈착 부분이 큰 것으로 사료된다.

Opdyke와 Loehr(1999)는 느린 탈착부분의 1차 탈착속도상수(k_2)의 정확도(precision)는 실험 시간이 $1/k_2$ 근처일 때 유용하다고 하였다. 이는 신뢰할 만한 k_2 값의 예측을 위해서는 탈착 kinetic 실험이 약 100일 이상 수행되어야 함을 의미한다. 그러나 본 연구결과 대부분의 빠른 탈착부분에서의 탈착은 1일 이내에 이루어지므로 100일 이상의 탈착 kinetic 실험은 실용적이지 못하다. 그러므로 본 실험에서의 k_2 값의 정확성은 떨어지나 단지 order of magnitude estimate로서 느린 탈착부분에서의 탈착 기간을 설명하는데 활용할 수 있다. 반면 빠른 탈착부분의 1차 탈착속도상수 k_1 값의 정확도는 빠른 탈착부분의 시간대가 1일 미만($1/k_1 = 0.1$ 일) 이므로 유용하게 사용될 수 있다. 즉, 빠른 탈착부분의 분율과 1차 탈착속도상수는 오염물질의 신속한 이동(transport) 또는 생분해에 직접적인 관련이 있으므로, 탈착 kinetic 실험결과는 생물벽체의 설계인자로서 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

4.2. PCE의 흡착 및 탈착 등온선

흡착속도 실험결과로부터 모든 흡착 및 탈착실험은 겉보기 평형시간(apparent sorption equilibration time)을 7일로 하였으며, 흡착제로는 Pahokee peat과 vermicompost를 사용하였다. Fig. 3a와 3b는 각각의 토양에 대해 흡착 및 탈착실험 결과와 선형등온선(linear isotherm)을 함께 나타낸 것이며, 선형분배계수(K_p)는 Table 6에 나타내었다. 흡착/탈착 모두 선형분배계수는 Pahokee peat이 vermicompost 보다 다소 크게 나타났는데 이는 유기탄소 함량(organic carbon content)의 차이에 기인한다(Table 2 참조). Grathwohl(1990)과 Xing 등(1994)은 (N+O)/C를 “polarity index”로 정의하고, 높은 유기물질 함량이 매우 큰 토양에서는 부패하거나 깊은 곳에 위치할수록 극성이 감소한다고 하였다. 일반적으로 유기탄소 함량이 증가할수록 토양에 대한 흡착친화력은 증가하는 것으로 나타나지만, PCE의 경우 “polarity index”도 흡착친화력에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Grathwohl, 1990; Brusseau, 1991; Brusseau and Rao, 1991; Stuer-Lauridsen and Pederson, 1997; Binger et al., 1999; Schaefer et al., 2000; Li and Werth, 2001; 2004). PCE의 흡착은 유기성분 함량과 “polarity index”에 의해 복합적으로 결정되며, 토양내의 극성을 띠는 유기물질과 부분적인 극성을 가진 PCE의 상호작용이 흡착친화력에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Pahokee peat에서의 연속탈착 실험한 결과로 단일탈착에서의 높은 농도에서 시작하여 연속탈착을 행하

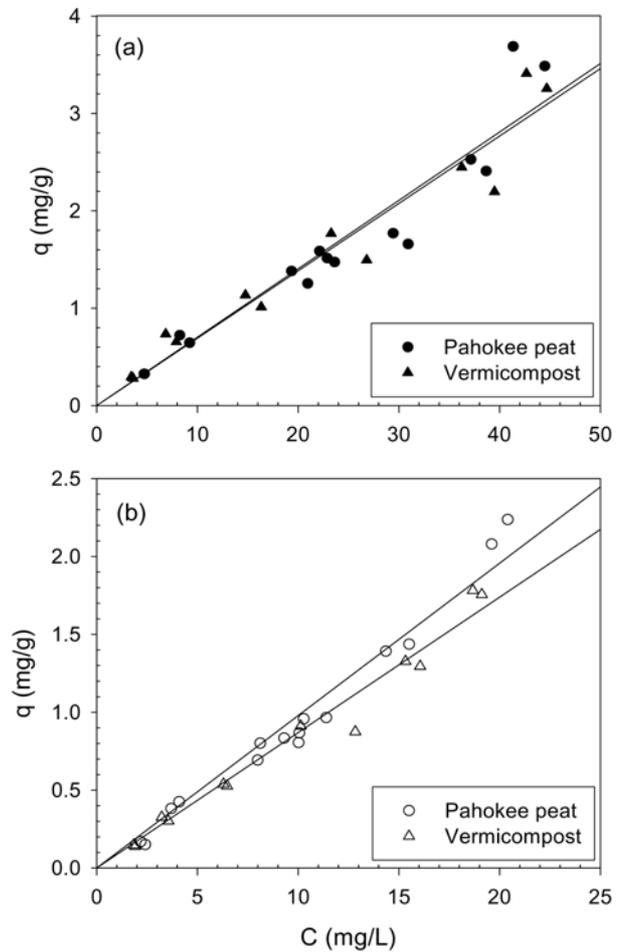


Fig. 3. (a) sorption and (b) desorption isotherms of PCE on Pahokee peat and vermicompost. Solid lines represent linear model.

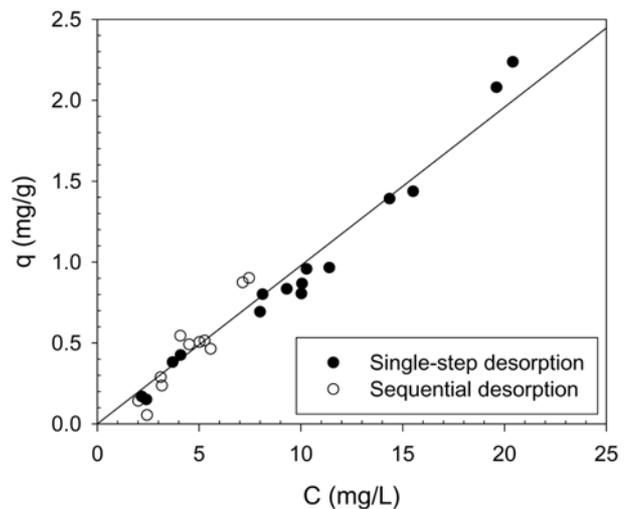


Fig. 4. Comparison of single-step and sequential desorption isotherm of PCE in Pahokee peat.

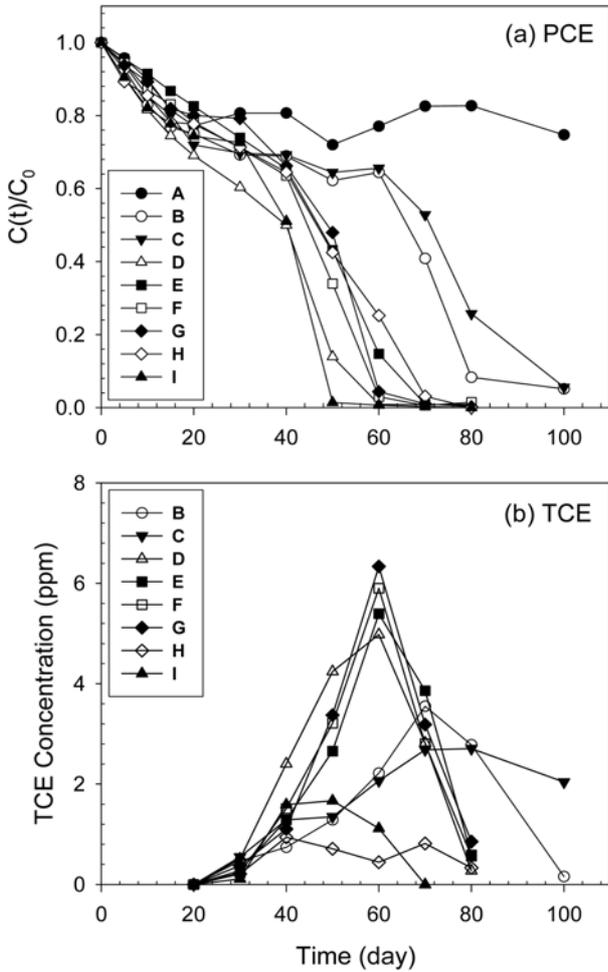


Fig. 5. Reductive dechlorination of (a) PCE spiked and (b) TCE produced from PCE dechlorination (batch study).

였다. 그림에서 알 수 있듯이 단일탈착과 연속탈착 사이에 큰 차이는 없는 것으로 나타났으며, 탈착저항성은 미미한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 본 실험에서 사용된 유기탄소 함량이 많은 흡착제를 생물벽체의 담체로 사용한다면, 지하수내 유기오염물질의 *in situ* containment가 가능하며, 흡착된 유기오염물질은 장기간에 걸쳐 서서히 용출(slowly releasing)되므로 미생물이 분해할 수 있는 충분한 체류시간을 제공할 수 있으므로 생물벽체의 담체로서 적절함을 의미한다.

4.3. PCE의 환원성 탈염소화

4.3.1. 흡착제 비존재 시 PCE의 환원성 탈염소화

Fig. 5는 Table 2에 나타난 각각의 treatment에 따른 전자공여체, yeast extract, vitamin B₁₂의 영향을 나타낸 것이다. Fig. 5a는 시간에 따른 PCE의 분해정도를, Fig. 5b는 PCE의 환원성 탈염소화 의한 TCE의 생성과 분해를 나타내는 것이다. Fig. 5a에서 biological inhibitor인 HgCl₂(250 mg/L)와 NaN₃(500 mg/L)을 첨가한 treatment A(abiotic, killed control)의 경우 시간이 경과함에 따라 PCE 농도가 초기 농도의 약 80% 정도(C(t)/C₀ ≈ 0.8)로 감소하는 것으로 나타났다. Treatment A에는 HgCl₂와 NaN₃의 첨가에 의해 환원성 탈염소화가 억제되었으므로, 투입된 PCE의 20% 정도의 감소는 주로 head space로의 휘발에 의한 손실에 기인한다. Treatment B-I에서의 PCE 농도는 treatment A에서의 PCE의 농도 이하로 지속적으로 감소하는 것으로 나타나 PCE의 환원성 탈염소화가 진행됨을 알 수 있다. Fig. 5와 Table 8에서 알 수 있듯이 PCE 분해속도는 lactate(treatment D) ≈ lactate/benzoate (treatment I) > lactate/vitamin B₁₂(treatment F) > lactate/yeast extract/vitamin B₁₂(treatment G) > lactate/yeast extract (treatment E) > butyrate/yeast extract/vitamin B₁₂(treatment H) > biotic control(treatment B) > yeast extract/vitamin B₁₂ (treatment C)의 순으로 나타났다. 전자공여체를 넣지 않은 treatment B와 C에서는 PCE의 분해속도가 현저히 늦어지는 것을 볼 수 있으며, 이로부터 전자공여체 투여가 PCE의 환원성 탈염소화를 촉진함을 알 수 있었다. Treatment D-H의 결과로부터 투여된 전자공여체의 종류에 따라 PCE의 환원성 탈염소화 속도에 차이는 있으나, 장기간(80일)을 두고 볼 때 treatment D-H 모두에서 PCE가 완전히 제거됨을 알 수 있다. Fig. 5b는 PCE의 환원성 탈염소화에 의해 생성된 주요 부산물(byproduct)인 TCE의 농도 변화를 나타낸 것이다. 전자공여체를 투여한 모든 treatment에서 약 20일 이후부터 TCE가 형성되기 시작하였으며, lactate/benzoate(treatment I)가 투여된 경우, 형성된 TCE가 가장 빨리 소멸되었다. 전자공여체를 투여하지 않은 treatment B와 C에서의 TCE의 생성과 소멸은 상대적으로 느리게 나타났는데 이는 Fig. 5a의 PCE의 감

Table 7. Linear sorption and desorption parameters for PCE on Pahokee peat and vermicompost

	Sorption		Desorption	
	K _p (L/g)	R ²	K _p (L/g)	R ²
Geosorbent				
Pahokee peat	0.0703 ± 0.0259	0.9634	0.0979 ± 0.0371	0.9735
Vermicompost	0.0692 ± 0.0282	0.9516	0.0870 ± 0.0368	0.9764

Table 8. First-order degradation rate constants for PCE without presence of sorbents

Treatment	Electron donor	k_1 (day ⁻¹)	R ²
A	None (abiotic, killed control)	—	—
B	None (control, none added)	—	—
C	None, Yeast extract/Vitamin B ₁₂	0.0121 ± 0.0015	0.831
D	Lactate	0.0266 ± 0.0035	0.896
E	Lactate/Yeast extract	0.0191 ± 0.0032	0.829
F	Lactate/Vitamin B ₁₂	0.0214 ± 0.0036	0.837
G	Lactate/Yeast extract/Vitamin B ₁₂	0.0195 ± 0.0037	0.797
H	Butyrate/Yeast extract/Vitamin B ₁₂	0.0194 ± 0.0027	0.859
I	Lactate/Benzoate/Yeast extract/Vitamin B ₁₂	0.0260 ± 0.0047	0.833

소 경향과 일치한다.

Fennell과 Gossett(1997)의 결과에 의하면 butyrate, ethanol, lactate, propionate를 전자공여체로 사용하였을 때 lactate와 ethanol을 사용한 경우에서 수용액상의 수소 농도가 보다 높게 유지되어 PCE의 분해가 빠른 반면, butyrate와 propionate의 경우 수소 농도가 낮아 상대적으로 느리게 분해되었다. 그러나 긴 시간을 두고 실험하였을 때는 전자공여체의 종류에 따른 큰 차이 없이 모두 분해가 잘 이루어진다고 보고하였다. Yang과 McCarty (1998)는 *cis*-DCE의 회분식 탈염소화 실험에서 propionate를 전자공여체로 사용한 경우 benzoate를 사용한 경우 보다 ethene이 3배 이상 생성되었으며, methane 생성에 있어서는 benzoate를 사용한 경우 propionate 보다 3배 이상 많이 생성되는 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 전자공여체로 lactate 또는 lactate/benzoate의 조합을 투여한 경우, PCE의 분해가 가장 빠르게 나타나, 선행연구결과와 일치된 결과를 얻을 수 있었다. Burris 등(1996)과 Zou 등(2000)은 vitamin B₁₂에 의해서도 PCE, TCE, PCB의 생물학적 환원성 탈염소화가 촉진됨을 보였다. 그러나 본 연구결과에서는 yeast extract와 vitamin B₁₂는 PCE의 분해에 큰 영향은 미치지 않는 것으로 나타났다. 전자공여체를 첨가한 모든 실험에서 PCE 분해속도의 차이는 있으나, 전체적으로 환원성 탈염소화가 촉진됨을 알 수 있었다.

4.3.2. 흡착제 존재시 PCE의 환원성 탈염소화

Biobarrier의 담체로 사용되는 흡착제의 존재가 PCE의 환원성 탈염소화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 흡착제로 분변토와 토탄을 사용하였다. 이 실험에서는 전술한 culture 실험 결과에서 yeast extract와 vitamin B₁₂는 PCE의 생분해 속도에 큰 영향을 미치지 않았으므로, 흡착제 존재시 PCE의 환원성 탈염소화 실험에서는 yeast

extract와 vitamin B₁₂를 투여하지 않고 전자공여체의 영향만을 살펴보았다(Table 8 참조). Control 실험은 NaN₃와 HgCl₂를 첨가하여 생분해를 억제한 상태에서의 흡착제의 영향을 살펴본 것이다. Figs. 6a와 7a에서 알 수 있듯이 control 실험결과, vermicompost와 Pahokee peat의 존재시 수용액상의 PCE의 농도는 각각 초기 투여농도의 30%(C(t)/C₀ ≈ 0.3), 27%(C(t)/C₀ ≈ 0.27) 수준으로 감소하였다. Vermicompost에 비해 Pahokee peat에서의 수용액상의 PCE의 농도가 다소 낮은 것은 흡착에 의한 것으로 Table 6에 나타난 바와 같이 Pahokee peat의 선형 분배계수(= 0.0703 L/g)가 vermicompost의 선형 분배계수(= 0.0692 L/g) 보다 다소 크기 때문이다. 이를 Fig. 5a의 treatment A(abiotic, killed control)의 결과(C(t)/C₀ ≈ 0.8)와 비교하여 볼 때, 수용액상의 PCE의 농도 감소에는 휘발에 의한 손실(≈ 20%) 보다 흡착(≈ 50%)이 훨씬 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. Fig. 6에서 PCE의 생분해에 의해 생성된 TCE와 *cis*-DCE의 농도는 투입된 PCE의 농도(10 ppm) 보다 적게 나타났는데 이는 head space에 기인한 휘발에 의한 손실, 미생물 체세포에 의한 축적 및 TCE, *cis*-DCE 이외의 부산물로의 전환 등에 의한 것으로 사료된다.

Figs. 6과 7은 흡착제로서 vermicompost와 Pahokee peat의 존재시 PCE의 환원성 탈염소화에 있어 전자공여체의 영향을 각각 나타낸 것이다. Table 8에는 Figs. 6과 7의 환원성 탈염소화 실험결과를 1차 생분해 속도식(Eq. (4))으로 곡선맞춤하여 얻은 매개변수를 나타내었다. 흡착제로 vermicompost를 사용한 경우(Fig. 6), lactate/benzoate와 butyrate를 첨가한 treatment에서 PCE의 분해속도가 가장 빨랐으며, 그 다음으로 lactate, benzoate 첨가의 순으로 나타났다. 흡착제로 Pahokee peat을 사용한 경우(Fig. 7), butyrate와 lactate를 첨가한 treatment에서 PCE의 분해 속도가 가장 빠르게 나타났으며, 그 다음으로

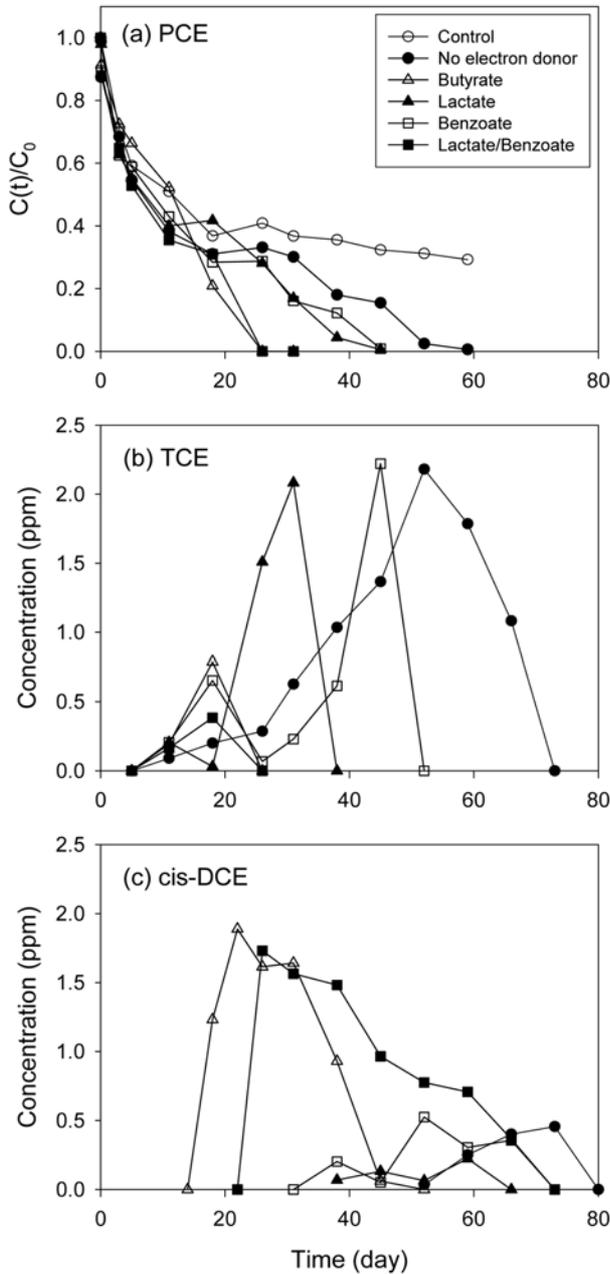


Fig. 6. Reductive dechlorination of (a) PCE spiked, (b) TCE produced from dechlorination of PCE and (c) *cis*-DCE produced from dechlorination of TCE using vermicompost as a biobarrier medium (batch study).

benzoate, lactate/benzoate의 순으로 나타났다. 흡착제 존재시의 microcosm 실험에서도 전자공여체를 첨가하지 않은 treatment에서는 PCE의 생분해 속도가 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있어 전자공여체가 PCE의 분해속도 증가에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. Table 8과 9를 비교하여 볼 때 흡착제의 존재는 PCE의 환원성 탈염소화

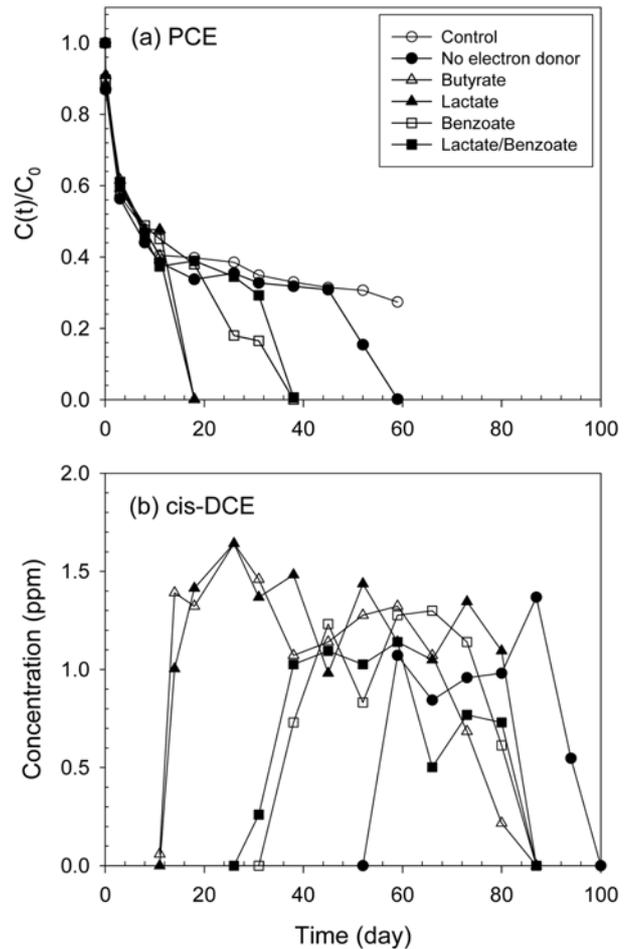


Fig. 7. Reductive dechlorination of (a) PCE and (b) *cis*-DCE produced from dechlorination of TCE using Pahokee peat as a biobarrier medium (batch study).

를 현저하게 촉진시키는 효과가 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 PCE의 흡착/탈착 기작, 탈착 속도, 미생물의 종류, 흡착제로부터의 electron donor의 용출 등 매우 복잡한 현상에 기인하는 것으로 판단된다. 이를 규명하기 위해서는 탈착-생분해 연계 모델(Guerin and Boyd, 1992)등을 이용한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Figs. 6과 7의 PCE의 분해결과를 비교하여 볼 때 (Table 8 참조), 전자공여체로 butyrate, lactate, benzoate를 투여하였을때 1차 생분해 속도상수(k_1)는 Pahokee peat 존재시 0.067-0.109 day⁻¹로 vermicompost 존재시의 속도상수 0.062-0.074 day⁻¹ 보다 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 PCE의 1차 생분해 속도 결과는 Table 4의 OSMTM 탈착속도 해석과 Table 6의 TCFOKM 탈착속도 해석과 비교하여 설명할 수 있다. Table 4에서 OSMTM 분석결과 탈착 물질전달계수(k_d)는 Pahokee peat(= 4.114

Table 9. First-order degradation rate constants for PCE under presence of sorbents

Sorbent	Electron donor	k_1 (day ⁻¹)	R ²
Vermicompost	Control, No electron donor	0.0490 ± 0.0064	0.851
	Butyrate	0.0739 ± 0.0100	0.942
	Lactate	0.0687 ± 0.0100	0.883
	Benzoate	0.0620 ± 0.0057	0.951
	Lactate/Benzoate	0.0849 ± 0.0110	0.942
Pahokee peat	Control, No electron donor	–	–
	Butyrate	0.1092 ± 0.0200	0.914
	Lactate	0.1067 ± 0.0250	0.850
	Benzoate	0.0673 ± 0.0198	0.885
	Lactate/Benzoate	0.0556 ± 0.0110	0.712

d⁻¹)이 vermicompost(= 3.936 d⁻¹) 보다 크게 나타났는데 이는 PCE의 환원성 탈염소화 속도 결과와 일치하고 있다. Table 5의 TCFOKM의 탈착속도 결과에서 빠른 탈착부분(fast desorbing fraction)의 분율인 f_1 과 1차 탈착속도상수인 k_1 이 vermicompost가 Pahokee peat 보다 크게 나타났으며, 느린 탈착부분(slow desorbing fraction)의 분율인 f_2 와 1차 탈착 속도상수인 k_2 는 Pahokee peat이 vermicompost 보다 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 경향을 종합하여 보면, 흡착된 PCE의 1차 생분해 속도상수는 OSMTM의 탈착 물질전달계수 또는 TCFOKM의 느린 탈착부분의 1차 탈착속도 상수와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 그러나 Table 8의 1차 생분해 속도상수는 0.05-0.11 day⁻¹ 정도로서 Table 5의 느린 탈착부분의 1차 탈착속도 상수는 0.002-0.01 day⁻¹ 보다 더 큼을 알 수 있다. 따라서 향후 환원성 탈염소화 속도와 탈착속도와의 상관관계에 대해서는 추가 연구가 필요하다.

이러한 연구결과를 종합적 판단할 때, 생물벽체에 의해 원위치 고정화(*in situ* containment)된 오염물질이 서서히 탈착된다면 미생물에 의해 충분히 제거될 수 있음을 시사한다. 이와 같이 생물벽체의 흡착 용량(sorption capacity)과 탈착속도는 생물벽체의 설계와 운전이 있어 기초 설계 인자로서 활용될 수 있을 것이다.

Smatlak et al. (1996)은 환원성 탈염소화 있어서 수소를 서서히 방출하는 butyrate와 같은 전자공여체가 PCE의 완전한 분해를 위해서는 더 적합하다고 하였다. 그러나 House(2002)는 습지토양에 lactate, butyrate, benzoate와 같은 전자공여체를 첨가하여 1,1,2,2-TeCA가 ethene으로 완전히 분해됨을 보였으나, 전자공여체를 첨가하지 않은 실험에서도 ethene으로의 분해가 잘 이루어진 것으로 보고하고 있다. Fig 7a에서 전자공여체를 첨가하지 않은 control 실험에서도 환원성 탈염소화가 진행됨을 알 수 있

는데 이는 Pahokee peat 또는 vermicompost내에 존재하는 유기물질의 fermentation에 의해 유기산이 형성되어 환원성 탈염소화에 필요한 수소 공여체(H₂ donor)의 역할을 하기 때문으로 사료된다(Lorah and Olsen, 1999, Lorah et al., 2001, Lorah and Voytek, 2004, Pardue et al., 2000, Kassenga and Pardue, 2003, Kassenga et al., 2004).

Figs. 6(a), 6(b)와 7(b)는 PCE의 환원성 탈염소화 과정에서 생성되는 부산물인 TCE와 *cis*-DCE의 생성과 분해를 나타낸 것이다. DCE의 경우 1,1-DCE, *trans*-DCE는 검출되지 않았으며 *cis*-DCE만 검출되었다. 이는 *cis*-DCE가 TCE의 생물학적 환원성 탈염소화의 주요 부산물이기 때문이다(Fig. 1 참조). 흡착제로 vermicompost를 사용한 실험에서는 PCE가 분해되어 TCE를 거쳐 *cis*-DCE를 형성하였지만, Pahokee peat을 사용한 실험에서는 TCE가 검출되지 않고 *cis*-DCE가 검출되었는데 이는 TCE의 *cis*-DCE로의 전환이 매우 빠르기 때문으로 판단된다.

흡착제 존재유무시의 실험결과를 비교해 볼 때 흡착제의 첨가가 PCE의 분해 속도를 증가시키는 것으로 나타났으며, 전자공여체에 의한 환원성 탈염소화의 촉진 효과도 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 가격이 매우 저렴하고 흡착능이 뛰어나며 생분해가 가능한 분변토 또는 토탄을 담체로 사용하고 lactate/benzoate와 같은 전자공여체를 첨가해 준다면 생물벽체(biobarrier)로서의 적용 가능성이 큰 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 biobarrier를 이용한 PCE로 오염된 지하수의 환원성 탈염소화시 H₂ 공여체의 영향을 살펴보기 위

한 기초 연구로서 여러 흡착제에 대한 PCE의 흡착 및 탈착 거동을 규명하고, 환원성 탈염소화의 최적조건(흡착제, 유기산의 종류 등)을 microcosm 실험을 통하여 결정하였다. 본 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 흡착 kinetics 실험결과 빠른 흡착부분(fast sorbing fraction)의 분율(f_1)은 peat moss > Pahokee peat > vermicompost > Canadian peat의 순으로 나타났고, 1차 흡착 속도상수(first-order sorption rate constant)인 k_1 은 Canadian peat > peat moss > vermicompost > Pahokee peat의 순으로 나타났다. 느린 흡착부분(slow sorbing fraction)의 분율(f_2)이 큰 토양일수록 느린 흡착부분의 1차 흡착 속도상수(k_2)는 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 탈착 kinetics 실험에서 빠른 탈착부분(fast desorbing fraction)의 분율인 f_1 은 vermicompost가 Pahokee peat보다 크게 나타났으며 느린 탈착부분(slow desorbing fraction)의 분율인 f_2 는 반대의 경향을 나타내었다. 빠른 탈착부분의 1차 탈착 속도상수인 k_1 도 vermicompost가 Pahokee peat보다 크게 나타났으며, 느린 탈착부분의 1차 탈착 속도상수인 k_2 는 반대의 경향을 나타내었다. Pahokee peat과 vermicompost에 대한 PCE의 흡/탈착 실험결과, 흡착/탈착 모두 선형분배계수는 Pahokee peat이 vermicompost 보다 다소 크게 나타났는데 이는 유기탄소 함량(organic carbon content)의 차이 때문이다. Pahokee peat에서의 연속탈착 실험한 결과는 단일탈착과 연속탈착 사이에 큰 차이가 없음을 보여주었다. 이러한 결과는 본 실험에서 사용된 유기탄소 함량이 많은 흡착제를 생물벽체의 담체로 사용한다면, 지하수내 유기오염물질의 *in situ* containmen가 가능하며, 흡착된 유기오염물질은 장기간에 걸쳐 서서히 용출(slowly releasing)되어 미생물이 분해할 수 있는 충분한 체류시간을 제공할 수 있으므로 생물벽체의 담체로서 적절함을 의미한다.

2) Culture 실험에서 전자공여체, yeast extract, vitamin B₁₂의 첨가의 영향을 살펴본 결과, PCE의 분해속도는 lactate(treatment D) ≈ lactate/benzoate(treatment I) > lactate/vitamin B₁₂(treatment F) > lactate/yeast extract/vitamin B₁₂(treatment G) > lactate/yeast extract(treatment E) > butyrate/yeast extract/vitamin B₁₂(treatment H) > biotic control(treatment B) > yeast extract/vitamin B₁₂(treatment C)의 순으로 나타났다. 전자공여체를 첨가하지 않은 treatment B와 C에서는 PCE의 분해속도가 현저히 늦어지는 것으로 나타났다. 촉매로 사용된 yeast extract와 vitamin B₁₂는 PCE의 분해에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이 결과로부터 전자공여체에 의한 환원성 탈염소화 촉진

효과를 알 수 있었다.

3) 흡착제로 vermicompost를 사용한 실험에서 PCE의 탈염소화 속도는 butyrate 또는 lactate/benzoate를 첨가한 경우 가장 빠르게 나타났으며, 그 다음으로 lactate, benzoate의 순으로 나타났다. 흡착제로 Pahokee peat을 사용한 실험에서 PCE의 분해 속도는 butyrate와 lactate를 첨가한 경우 가장 빠르게 나타났으며, 그 다음으로 benzoate, lactate/benzoate의 순으로 나타났다. 흡착제 존재 하에서도 H₂ 공여체를 첨가하지 않은 경우 환원성 탈염소화 속도가 현저히 떨어지는 것으로 나타났다. 이로 부터 H₂ 공여체가 PCE의 환원성 탈염소화 증가에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

4) 흡착제 존재시 전자공여체로 butyrate, lactate, benzoate를 투여하였을 때 1차 생분해 속도상수(k_1)는 Pahokee peat 존재시 0.067-0.109 day⁻¹로 vermicompost 존재시의 속도상수 0.062-0.074 day⁻¹ 보다 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 PCE의 1차 생분해 속도 결과를 탈착 kinetics와 비교해 볼 때, 흡착된 PCE의 1차 생분해 속도상수는 OSMTM의 탈착 물질전달계수 또는 TCFOKM의 느린 탈착부분의 1차 탈착속도 상수와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 그러나 환원성 탈염소화 속도와 탈착속도와의 상관관계에 규명하기 위해서는 좀더 구체적인 연구가 필요하다.

5) 흡착제 존재유무시의 PCE의 환원성 탈염소화를 비교하여 볼 때, 흡착제 존재시 환원성 탈염소화 속도가 증가됨을 알 수 있었다. 이 결과로부터 가격이 매우 저렴하고 흡착능이 뛰어나며 생분해가 가능한 토탄 또는 분변토와 같은 흡착제를 생물벽체의 담체로 사용하고 전자공여체를 투여해준다면, 염소계 유기용매(chlorinated solvent)로 오염된 지하수의 원위치 또는 지중처리(*in situ* treatment)가 가능함을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단의 지역우수연구자 지원사업(Grant No. R02-2000-00355)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Ballapragada, B.S., Stensel, H.D., Puhakka, J.A., and Ferguson, J.F., 1997, Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(6), 1728-1734.

- Binger, C.A., Martin, J.P., Allen-King, R.M., Fowler, M., 1999, Variability of chlorinated-solvent sorption associated with oxidative weathering of kerogen *J. Contam. Hydrol.*, **40**, 137-158.
- Brusseau, M.L. and Rao, P.S.C., 1991, Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds, *Environ Sci Technol.*, **25**, 1501-1506.
- Brusseau, M.L., 1991, Cooperative sorption of organic chemicals in systems composed of organic carbon aquifer materials, *Environ Sci Technol.*, **25**, 1747-1752.
- Burriss, D.R., Delcomyn, C.A., Smith, M.H., and Roberts, A.L., 1996, Reductive dechlorination of tetrachloroethene and trichloroethylene catalyzed by vitamin B₁₂ in homogenous and heterogenous systems, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(10), 3047-3052.
- Carr, C.S. and Hughes, J.B., 1998, Enrichment of high-rate PCE dechlorination and comparative study of lactate, methanol, and hydrogen as electron donors to sustain activity, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1817-1824.
- Cornellison, G., Hassell, K.A., van Noorst, P.C.M., Kraaij, R., van Erkeren, P.J., Dijkema, C., de Jager, P.A., and Govers, H.A.J., 1997a, Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: Relations with sorbent and sorbate characteristics, *Environ. Pollut.*, **108**, 69-80.
- Cornellison, G., Rigterink, H., Vrind, B.A., ten Hulscher, D.Th.E.M., Ferdinany, M.M.A., and van Noorst, P.C.M., 1997b, Two-stage desorption kinetics and *in situ* partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminant sediment, *Chemosphere*, **35**(10), 2405-2416.
- Fennell, D.E. and Gossett, S.H., 1997, Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(3), 918-926.
- Grathwohl, P., 1990, Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations, *Environ. Sci. Technol.*, **24**(11), 1687-1693.
- Guerin, W.F. and Boyd, S.A., 1992, Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species, *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 1142-1152.
- Ho, Y. and McKay, G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum peat moss, *Water Res.*, **34**(3), 735-742.
- House, J.S., 2002, Enhanced bioremediation of 1,1,2,2-tetrachloroethane in wetland soils, M.S. Thesis, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, USA.
- Hungate, R.E., 1969, A roll tube method for cultivation of strict anaerobes, In: *Methods in Microbiology*, Vol. 3b, Norris, J.R. and Robbins, D.W.(ed.), Academic Press, New York.
- Isalou, M., Sleep, B.E., and Liss, S.N., 1998, Biodegradation of high concentrations of tetrachloroethene in a continuous flow column system, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(22), 3579-3585.
- Kao, C.M. and Lei, S.E., 2000, Using a peat biobarrier to remediate PCE/TCE contaminated aquifers, *Water. Res.*, **34**(3), 835-845.
- Kao, C.M., Chen, S.C., and Liu, J.K., 2001, Development of biobarrier for the remediation of PCE-contaminated aquifer, *Chemosphere*, **43**, 1071-1078.
- Kassenga, G.R., Pardue, J.H., Blair, S., and Ferraro, T., 2003, Treatment of chlorinated volatile organic compounds in upflow wetland mesocosms, *Ecol. Eng.*, **19**, 305-353.
- Kassenga, G.R., Pardue, J.H., Moe, W.M., and Bowman, K.S., 2004, Hydrogen thresholds as indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands, *Environ Sci. Technol.* **38**, 1024-1030.
- Kim, Y-H. and Carraway, E.R., 2003, Dechlorination of chlorinated ethenes and acetylenes by palladized iron, *Environ. Technol.*, **24**, 809-819.
- Lendvay, J.M., Loffler, F.E., Dollhopf, M., Aiello, M.R., Daniels, G., Fathepure, B.Z., Gebhard, M., Heine, R., Helton, R., Shi, J., Krajmalnik-Brown, R., Major, C.L., Barcelona, M.J., Petrovskis, E., Hickey, R., Tiedje, J.M., and Adriaens, P., 2003, Bioreactive barriers: A comparison of bioaugmentation and biostimulation for chlorinated solvent remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1422-1431.
- Li, J. and Werth, C.J., 2001, Evaluating competitive sorption mechanism of volatile organic compounds in soils and sediments using polymers and zeolites, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 569-574.
- Li, J. and Werth, C.J., 2004, Slow desorption mechanism of volatile organic chemical mixtures in soil and sediment micropores, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 440-448.
- Lorah, M.M. and Olsen, L.D., 1999, Degradation of 1,1,2,2-tetrachloroethane in a freshwater tidal wetland: field and laboratory evidence, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 227-234.
- Lorah, M.M. and Voytek, M.A., 2004, Degradation of 1,1,2,2-tetrachloroethane and accumulation of vinyl chloride in wetland sediment microcosms and *in situ* porewater, *J. Contam. Hydrol.*, **70**, 117-145.
- Lorah, M.M., Olsen, L.D., Capone, D.G., and Baker, J.E., 2001, Biodegradation of trichloroethylene and its anaerobic daughter products in freshwater wetland sediments, *Bioremediation J.*, **5**, 101-118.
- Nzengung, V.A., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R.E., and Voudrias, E.A., 1997, Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1470-1475.
- Opdyke, D.R. and Loehr, R.C., 1999, Determination of chemical release rates from soil: Experimental design, *Environ. Sci.*

Technol., **33**, 1193-1199.

Pardue, J.H., Kassenga, G.R., and Shin, W.S., 2000, Design approaches for chlorinated VOC treatment wetlands, In: Means, J.L. and Hinchee, R.E. (eds.). *Wetlands and Remediation*, An International Conference, Battelle Press, p. 301-308.

Schaefer, C.E. Schuth, C., Werth, C.J., and Reinhard, M., 2000, Binary desorption isotherm of TCE and PCE from silica gel and natural solids, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4341-4347.

Schollhorn, A., Savary, C., Stucki, G., and Hanselmann, K.W., 1997, Comparison of different substrates for the fast reductive dechlorination of trichloroethene under groundwater conditions, *Water Res.*, **31**, 1275-1282.

Shawabkeh, R.A. and Tutunji, M.F., 2003, Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, *Appl. Clay Sci.*, **24**(1-2), 111-120.

Smatlak, C.R., Gossett, J.M., and Zinder, S.H., 1996, Comparative kinetics of hydrogen utilization for reductive dechlorination of tetrachloroethene and methanogenesis in an anaerobic enrichment culture, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2850-2858.

Smatlak, C.R., Gossett, J.M., and Zinder, S.H., 1997, Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethylene, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 918-926.

Stuer-Lauridsen, F. and Pederson, F., 1997, On the influence of the polarity index of organic matter in predicting environmental sorption of chemicals, *Chemosphere*, **35**(4), 761-773.

Taylor, R.T., Hanna, M.L., Shah, N.N., Shonnard, D.R., Duba, A.G., Durham, W.B., Jackson, K.J., Knapp, R.B., Wijesinghe, A.M., Knezovich, J.P., and Jovanovich, M.C., 1993, In situ bioremediation of trichloroethylene-contaminated water by a resting-cell methanotropic microbial filter, *Hydrological Sci. J.*, **38**, 323-342.

Warith, M.L., Fernandes, L., and Gaudet, N., 1999, Design of *in-situ* microbial filter for the remediation of naphthalene, *Waste Manage.*, **19**, 9-25.

Wood, S., Trobaugh, D.J., and Carter, K.J., 1999, Polychlorinated biphenyl reductive dechlorination by vitamin B₁₂: Thermodynamics and regioselectivity, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 857-863.

Xing, B., McGill, W.B., and Dudas, M.J., 1994, Cross correlation of polarity curves to predict partition coefficients of non-ionic contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1929-1933.

Yang, Y. and McCarty, P.L., 1998, Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3591-3597.

Yerushalmi, L., Manuel, M.F., and Guiot, S.R., 1999, Biodegradation of gasoline and BTEX in a microaerophilic biobarrier, *Biodegradation*, **10**, 341-352.

Zou, S., Stensel, H.D., and Ferguson, J.F., 2000, Carbon tetrachloride degradation: effect of microbial growth substrate and vitamin B₁₂ content, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1751-1757.