

## 기 말 고 사

## (각 문제 20점씩)

1. Benzene과 TCE의 분해가 해당 물질을 구성하고 있는 탄소원자의 원자가 (valence)에 의해 결정된다면, 그 원리에 대해 최종분해산물과 비교하여 설명하시오.

Sol> 일반적으로 유기오염물질의 분해는 그 물질을 구성하고 있는 탄소원자의 원자가에 의해서 결정된다. 예를 들어, 산화된 상태의 탄소는 환원을 통하여 분해가 되며 환원된 상태의 탄소는 산화과정을 통하여 분해가 된다. 예를 들면 아래와 같다.

1) Benzene

분자식은  $C_6H_6$ 로  $-1$ 가로 환원된 상태. 산화에 의해 분해. Benzene의 최종분해산물은  $CO_2$ 와  $H_2O$ 이다.  $CO_2$ 의 원자가는  $+4$ 이므로 산화된 것이다.

2) TCE

분자식은  $C_2HCl_3$ 로  $+1$ 가로 산화된 상태. 환원에 의해 분해, TCE의 최종분해산물은  $C_2H_4$ 이다.  $C_2H_4$ 의 원자가는  $-2$ 이므로 환원된 것이다.

2. Cometabolism을 TCE의 호기적 분해과정을 예로 들어 설명하시오.

Sol>

미생물이 오염물질은 분해하는 과정에서 미생물의 성장과는 아무런 관련이 없이 분해가 일어나는 것이다. 어떤 물질을 분해하는 효소의 기질특이성이 낮아 주위에 있는 유사한 구조의 다른 물질의 분해에도 같은 효소가 관여하는 것이다. 그러나 미생물은 이러한 과정을 통해서 에너지를 얻지 못한다. 예를 들어, TCE의 경우 MMO(Methane Monooxygenase)에 의해 분해. MMO는  $CH_4$ 를 분해하는 효소.  $CH_4$ 와 TCE의 구조가 비슷하고 MMO의 기질 특이성이 낮아 TCE를 분해하게 되는 것. MMO는  $CH_4$ 를 분해하기 위해 분비되었지만 TCE가 있었기 때문에 TCE를 분해하고 TCE는 MMO의 C-source가 될 수 없기 때문에 population의 증가는 없다. TCE는 MMO에 의해 분해 되어 TCE-epoxide가 되며, 이 것은 분해가 잘 되어 자연상태에서 발견이 잘 되지 않는다.

3. Aquifer를 통과하는 지하수의 겉보기 평균속도와 aquifer 내에서의 실제속도의 차이에 대해서 설명하시오.

Sol>

1. 겉보기 평균속도

- Darcy velocity를 따른다. 모든 pathway를 고려하여 평균 낸 값. 눈에 보이지 않는 공극을 통한 pathway까지 모두 포함하는 macroscale.

-  $\frac{Q}{A} = v_d = k \frac{dh}{dl}$  k: Hydraulic conductivity.

2. Aquifer 내에서의 실제속도

- Seepage velocity: Darcy velocity를 공극률로 나눈 값으로 항상  $v_d$ 보다 큰 값. 자연 상태의  $n$ 은 0.3~0.4이므로 거의 3~4배의 값이다.
- $v_p = \frac{v_d}{n}$   $n$ : Porosity  
 $n_e$ 는 유효 공극률로 물이 흐르지 않는 부분은 제외한 값  
 $n_e = \lambda n$  ( $n$ 보다 항상 작은 값)  $v_p = \frac{v_d}{n_e}$ 로 나타낼 수 있다 ( $\lambda$ 는 effective porosity factor로서 실험값. 일반적으로 sand, gravel은 1, clay는 0.01-0.5).

4. Hydraulic conductivity, intrinsic permeability, transmissivity에 대해서 간단히 비교 설명하시오 (각각의 단위에 대한 설명 포함).

Sol>

1. Hydraulic conductivity
  - aquifer에서 물의 이동능력을 나타내는 값
  - $k = k_{intrinsic} \cdot \frac{\rho \cdot g}{\mu}$  [L/T]
  - medium의 특성( $k_{intrinsic}$ )과 fluid의 특성( $\rho$ :fluid density, fluid의 특성을 나타냄.)을 모두 반영한 값.
2. Intrinsic permeability ( $k_{intrinsic}$ )
  - medium의 특성만 반영. fluid의 특성과는 무관하다.
  - [ $L^2$ ]
3. Transmissivity
  - transmissivity= $k$ \*포화된 aquifer의 두께 [ $L^2/T$ ]

5. 다공성매질을 흐르는 오염물질을 포함하는 유체의 이동모델에 대해 설명하고, advection, dispersion, retardation, reaction의 존재 유무에 따른 오염물질의 이동성 변화를 나타내는 파과곡선 (breakthrough curve)을 그려보시오.

Sol>

▶ ADRE ( Advection-Dispersion-Reaction Equation)

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{k}{R} C$$

D: Dispersion coefficient

R: Retardation factor,  $1 + \frac{\rho_B}{n} k_d$ , porosity와 흡착에 의한 velocity 차이를 나타냄

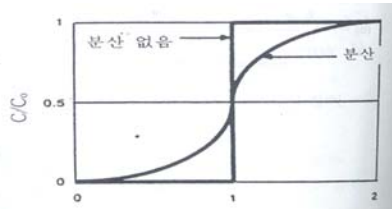
v: velocity

k: first-order reaction constant

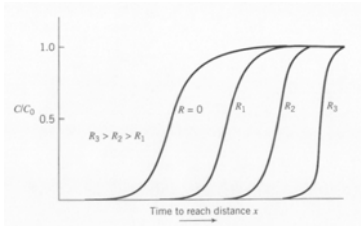
왼쪽부터 순서대로 dispersion, advection, transformation-reaction term

- 이상적으로는 advection에 의해 이동하지만 실제로는 다양한 곡선경로를 따라 이동

하므로 dispersion까지 고려해야 한다. 파과곡선은 다음과 같다.



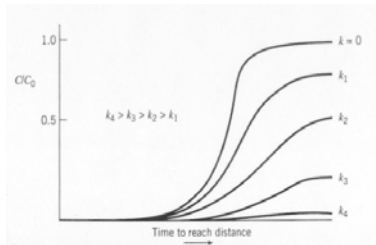
- Retardation을 고려하면 다음과 같다.



$$R_3 > R_2 > R_1$$

Retardation에 의해  $t_0$ 가 점점 늦게 나타난다.

- Reaction을 고려하면  $C/C_0$ 는 1에 도달할 수 없게 된다.



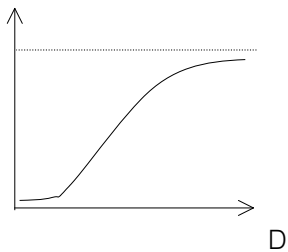
$$k_3 > k_2 > k_1$$

6. 급성독성 (acute toxicity) 및 만성독성 (chronic toxicity)의 반응용량곡선 (dose-response curve)에 대해 설명하고, RfD (reference dose)와 CPF (cancer potency factor)의 도출과정에 대해서도 간단히 설명하시오.

Sol>

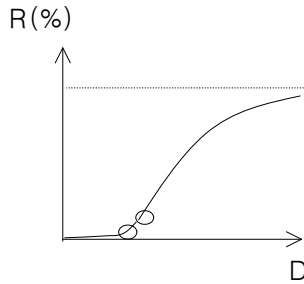
1. Acute toxicity D-R curve

R(%)



- 일반적으로 Response가 0 또는 100에 도달하지는 않음
- 일정구간 linear (16%~80%)
- Response가 50%일 때의 Dose를 LD50(mortality인 경우)으로 표시하며, response의 종류에 따라서 ED50, EC50 등으로 나타냄

2. Chronic toxicity D-R curve



- LO(A)EL: 반응이 일어나는 가장 작은 값을 가지는 지점.  
Low observed (adverse) effect level
- NO(A)EL: 반응이 일어나기 직전의 지점.  
No observed (adverse)effect level

3. RfD: Reference Dose. Non carcinogen. Chronic toxicity D-R curve를 이용.  
(mg/kg-day)

$$RfD = \frac{NO(A)EL}{safety\ factor}$$

- : 10 for variation among individuals
- 10 for extrapolation from animals to humans
- 1-10 for professional judgement ("modifying factor")

4. CPF (cancer potency factor): Carcinogen. Acute toxicity D-R curve 이용.  
단위: (mg/kg-day)<sup>-1</sup>

D-R curve 중 낮은 농도에서의 SF(Slope Factor)  
commonly acceptable risk: 1\*10<sup>-6</sup>

7. Risk와 hazard의 차이점과 Risk assessment 과정에 대해 서술하시오.

Sol>

1. Hazard: intrinsic, 오염물질 자체(본질적인)의 독성•유해성  
Risk: Hazard\*(exposure, probability, availability)  
ex)충은 Hazard 하지만 자물쇠에 잠겨 있고 금고에 보관되어 있다면 Risk는 작다.
2. Risk assessment
  - Hazard assessment: 문헌•현장조사를 통해 site 내의 chemical에 대해 알아보는 것.
  - Toxicity assessment: D-R curve를 이용해 acute, chronic toxicity, RfD, CPF 알아 내는 과정. 발암물질 여부도 함께. 주로 US EPA의 IRIS database 이용
  - Exposure assessment: Pathway analysis, Site-specific analysis, 휘발•분해•희석 여부 등을 고려하여 수용체에게 직접적으로 전달되는 오염물질의 농도를 예측하고, 전달되는 경로(노출경로)를 결정하는 과정. 실질적으로 가장 중요한 단계임.
  - Risk characterization: 수집된 정보를 바탕으로 실제 risk를 계산하는 과정
    - a. non-carcinogens

$$HI = \frac{I}{RfD} \quad I: \text{mean exposure concentration}$$

이 값이 1보다 작거나 같으면 해가 없고 1보다 크면 해가 있다.

b. carcinogens

$$Risk = I \times SF(CPF)$$

이 값이  $1 \times 10^{-6}$ 이하이면 해가 없고 이상이면 있다고 판단.

### 8. saturation kinetics에 대해 간단히 설명하시오.

Sol>

Saturation kinetics

- enzyme 반응 설명. Langmuir isotherm과 비슷

$$- V = V_{\max} \frac{C}{C + k_m}$$

V: rate of transformation (mg/L-h)

$V_{\max}$ : maximum rate of transformation (mg/L-h)

C: contaminant concentration (mg/L)

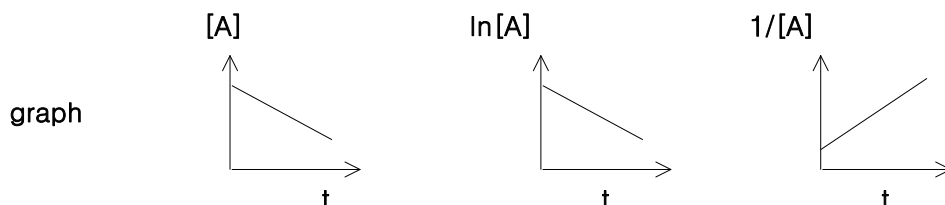
$k_m$ : half-saturation constant (mg/L)

-  $k_m$ 은 친화력과 관련이 있다.  $k_m$ 이 낮을수록 효소-기질, 표면-기질 간의 친화력이 커서 반응이 빠르게 일어난다.

### 9. 시간에 따른 반응물질 (i.e., 오염물질)의 농도변화를 zero, first, second-order reaction에 대해서 각각 linear plot으로 간략히 나타내시오.

Sol>

Reaction Order	Differential Rate Law	Integrated Rate Law	Linear Plot	Slope of Linear Plot
zero	$-d[A]/dt = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A]$ vs $t$	$-k$
first	$-d[A]/dt = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln[A]$ vs $t$	$-k$
second	$-d[A]/dt = k[A]^2$	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$	$1/[A]$ vs $t$	$k$



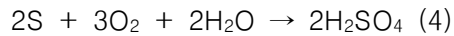
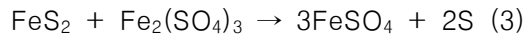
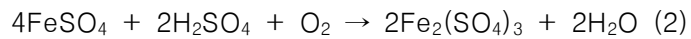
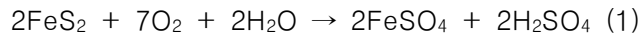
### 10. 폐광산의 산성광산배수 (acid mine drainage)의 생성과정에 대해 설명하시오.

Sol>

황화물을 포함하고 있는 광산 폐기물은 산성광산배수를 형성할 수 있다. 산소와 물에 노출

되면 산화작용으로 주변의 자연수의 pH를 낮추게 되며, Al, Mn, Zn, Cd, Pb 등 중금속을 용출시켜 중금속으로 오염된 광산 배수가 발생하며, 황 혹은 철을 이용할수 있는 박테리아 (Thiobacillus) 등도 산성광산배수를 생성시키는 요인으로 작용한다.

- 생성과정



위의 반응 중 (1), (2), (4)는 미생물이 관여하는 반응이고 (3), (5)는 순수 무기적인 반응이다. 황철석의 산화에는 황을 산화시키는 것과 철을 산화시키는 미생물들이 모두 기여할 수 있다.

*Thiobacillus ferrooxidans*: 황과 철을 모두 산화시킬 수 있을 뿐만 아니라 비교적 다른 미생물들에 비해 번식력이 강해 광산 배수의 산성화에 가장 크게 기여하는 것으로 알려져 있다.