

염색폐수의 혐기·호기처리공정 개발

(6)

■ 국립환경연구원

제1절 서론

염색 공단 폐수 중에는 각종 색소 화합물과 함께 조염제 내지는 사이징제로 사용된 PVA가 다량 함유되어 있으며, PVA는 기타 제지공업의 코팅제, 접착제, 중합촉진제, 플라스틱 산업의 주형 합성제, PVA섬유 제조 등 각 방면에 PVA가 널리 이용되고 있다(Suzuki 등, 1973(a); Suzuki 등, 1977). 그러나, PVA와 같은 석유를 원료로 하는 합성 고분자 화합물은 천연 고분자 화합물과는 달리 자연계의 물질 순환계로 쉽게 유입되지 않기 때문에 매우 어렵다. 뿐만 아니라, PVA는 수용성인 동시에 생분해되기가 어려운 화합물이기 때문에 경우에 따라서는 하천 및 토양오염의 주요 원인 물질이 될 수가 있다.

더욱이 하절기의 염색 폐수는 수온이 40°C 이상으로 상승되어 이로 인해 폭기조의 산소 결핍 상태를 유발, 슬러지 미생물의 처리 활성이 현저히 저하됨과 동시에 원생생물의 생활 환경도 극히 불리하게 된다고 한다. 따라서 종래는 Floc 형성 불량 등으로 말미암아 폐수처리 효율의 심각한 저하를 초래하는 등 산업폐수 중에서도 염색 폐수는 여러 가지 많은 문

제점을 가지고 있는, 처리가 가장 어려운 폐수 중의 하나인 것으로 보고되고 있다(Suzuki 등, 1973(a); Suzuki 등, 1977). 그러므로 하절기 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 효율이 극히 우수한 새로운 처리 기술의 개발, 확립은 우리나라 수자원 보전을 위한 중요한 과제 중의 하나라고 생각된다.

폐수 중에 함유된 PVA 제거 방법에 대한 연구로는 주로 생물학적인 처리법을 중심으로 해서 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. 지금까지 연구된 것을 보면 PVA 분해균주의 광범위한 검색 내지는 분리 균주의 특성 조사(Suzuki 등, 1973; 정 등, 1992; Teranishi 등, 1974; 강, 1990). Pseudomonas 또는 Xanthomonas 속으로 알려진 대다수 분해 균주에 의한 PVA 분해 특성 규명(Suzuki 등, 1973(a); Suzuki 등, 1977; Herrmann 등, 1927; Suzuki 등, 1973(b)), 공생에 의한 PVA 분해 제거(Sakazana 등, 1984; Sakazawa 등, 1981; Masayuki 등, 1985), 분리 균주에 의한 PVA 분해 기구 규명(Suzuki, 1978; Watanabe 등, 1975; Sakai 등, 1986; Kuwahara 등, 1988), PVA 생분해와 관련된 효소의 분리정제 및 정제 효소의 특성 규명 내지는 실제 활성 오니

법에 의한 PVA 함유 폐수 처리조건 확립 등 PVA의 생물학적 처리와 관련된 많은 연구가 보고되고 있다(Suzuki 등, 1975; Masayuki 등, 1985; Suzuki, 1978; Watanabe 등, 1975; Staudinger 등, 1927; Suzuki, 1976; Watanabe 등, 1976; Watanabe 등, 1977). 한편, 현재까지 보고되고 있는 대부분의 PVA 분해 균주는 30°C 전후에서 최대의 활성을 보이지만 40°C 이상의 온도에서는 현저한 활성저하를 나타내는 것으로 보고되고 있다(Suzuki 등, 1973(a); Suzuki 등, 1977; Suzuki 등, 1973(b); Kuwahara 등, 1988; Shimao 등, 1985). 그러므로 특히 하절기 폐수처리를 효과적으로 담당할 수 있는 고온성 분해 미생물의 확보, 미생물 자원의 분자 생물학적 내지는 유전공학적 기술을 동원한 처리 활성 증진과 아울러 개발된 고활성 우수 균주를 실제 폐수처리 시스템에 효과적으로 적용하기 위한 체계적인 연구가 절대적으로 필요하다고 본다.

본 연구에서는 2차년도에 효율적으로 PVA를 분해 이용할 수 있는 우수 공생균인 KMG1과 KMG5를 분리하고, 각각 *Pasteruella hemolytica*와 *Pseudomonas* sp. 로 동정하였다(이, 1994). 또한 상기 두

공생균주 중에서 37°C 이상의 배양 온도에서 현저한 생육저해를 받는 것으로 확인된 실제 PVA 분해균주인 KMG5 균주의 고온성 변이주 KMG6 분리에 성공하여 40°C의 배양온도에서 KMG1과 공생하면서 인공 합성 배지 중의 PVA를 효과적으로 분해함을 확인하였다.

본 연구에서는 상기 고온성 PVA 분해 공생 변이주 KMG1과 KMG6를 실제 하절기의 염색 공단 폐수 처리 시스템에 효과적으로 적용하기 위한 기초 연구로서 40°C의 폐수에서의 배양 조건을 체계적으로 조사 분석해 보았다.

제2절 재료 및 방법

1. 반응기 설계

본 연구에서 이용한 반응기는 국립 환경 연구원에서 설계 제작

한 반응기로 혐기조, 폭기조 및 침전조로 구성되어 있었으나, PVA 분해 균주의 처리 효율을 증진하기 위하여 폭기조 하나를 추가로 설치하였다(그림 3-1 참조).

2. 반응기 운전 조건

소형 히터를 이용하여 각 반응기의 온도를 40°C로 유지시키면서 약 2주 동안 운전하여 혐기조에서 혐기성 미생물의 자기 고정화를 유도하였다. 혐기성 미생물의 자기 고정화가 끝난 다음 유입 폐수량을 적절히 조절하여 혐기조와 호기조의 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time)을 다양하게 하였으며, 폭기조 내의 DO는 2-3mg/L가 되도록 폭기량을 조절하였다.

3. 사용균주, 폐수 및 시약

본 연구에서 사용한 PVA 분해

균주는 전년도 연구에서 분리 개발한 *Pasteruella hemolytica* KMG1과 *Pseudomonas sp.* KMG6 변이주였다.

또한 본 연구에 사용한 원폐수는 경기도 고양군 소재 경기섬유 주식회사 폐수였다. 이 회사는 면 내지는 합성섬유의 염색과 나염 공정을 모두 가동하고 있어서 일반적인 종합 염색 단지 폐수와 그 특성이 유사한 것으로 판단된다.

PVA 기질은 중합도 1500의 Shinyo사 제품을 사용하였으나, 비교 분석이 필요한 경우는 Katayama사의 중합도 500과 2000의 공업용 PVA 그리고 중합도 30,000의 Sigma사 제품도 사용하였다. 기타 본 연구에 사용한 일반 시약은 시판 일급 이상의 분석용 시약이었다.

4. 사용 배지, 배양 조건 및 세포 증식의 측정

플라스크 실험의 경우 사용 배지는 실제 공장 폐수와 Suzuki (1976) 등이 이용한 표 3-1과 같은 조성을 가진 합성 배지를 적절히 혼합하여 사용하였고 특별한 경우를 제외하고는 0.5% PVA, 20%의 점종 크기로 40°C에서 약 200 strokes/min의 속도로 진탕 배양하였다. 미생물 생육도는 660nm에서의 흡광도를 측정, 표시하였으며, 반응기를 이용한 실험의 경우는 PVA agar 혹은 nutrient agar를 이용한 일반 생균수 측정법을 이용하였다.

5. PVA 분석

시료 중의 PVA 정량은 boric acid 존재 하에서 PVA와 iodine 용액이 반응, 녹색의 반응 산물이 정

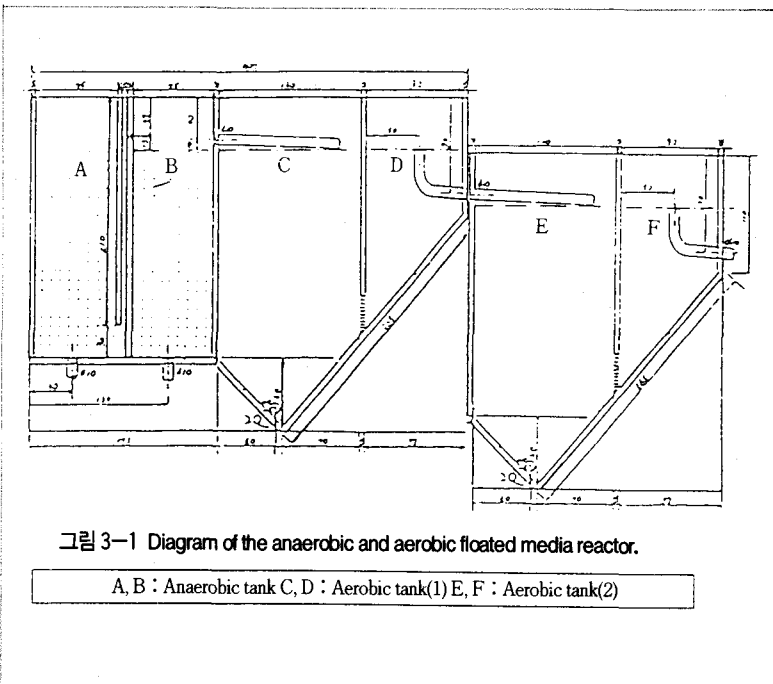


그림 3-1 Diagram of the anaerobic and aerobic floated media reactor.

A, B : Anaerobic tank C, D : Aerobic tank(1) E, F : Aerobic tank(2)

량적으로 생성되는 반응 원리를 이용한 Finley(1961)의 방법에 따라 정량하였다. 즉, 일정량의 시료를 4°C에서 12,000rpm으로 20분간 원심분리한 후 상층액을 적절히 희석해서 준비한 시료 32mL에 15mL의 4% boric acid 용액을 잘 혼합하면서 첨가한 후, 3mL iodine 용액을 추가하여 전체 반응액이 50mL이 되게 하였다. 상기 반응 혼합액을 25°C에서 20분간 진탕 반응시킨 다음, 690nm에서 흡광도를 측정하고 별도로 작성한 표준곡선을 이용하여 시료 중의 PVA량을 환산하였다.

표 3-1 Composition of the Suzuki's medium for the isolation of PVA degrading bacterial strains.

Ingredient	content
PVA	5.0g / l
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0g / l
KH ₂ PO ₄	1.0g / l
K ₂ HPO ₄	8.0g / l
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.2g / l
NaCl	0.1g / l
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.02g / l
FeSO ₄	0.01g / l
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.5mg / l
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0.5mg / l
MnSO ₄	0.5mg / l
Vitamin mixture*	1.0ml / l

pH was adjusted to 7.5

* Vitamin mixture contained Capantothene 400mg; inositol 200mg; niacin 400mg; paminobenzoate 200mg; pyridoxine 400mg; thiamine 400mg; biotin 2mg; and vitamin B₁₂ 0.5mg in 1 liter of distilled water.

6. 화학적 산소 요구량(COD_{Mn}) 측정

COD(화학적 산소 요구량) 측정은 수질 오염 공정 시험법(환경처, 1991)에 따라 실시하였다. 즉, 균

체를 제거한 시료를 적절히 희석하여 준비한 시료 일정량에 33% H₂SO₄ 용액 10mL을 첨가하여 산성으로 하고 0.025N KMnO₄ 용액 10mL을 추가한 후 30분간 가열 반응시켰다. 반응이 끝난 후 0.025N Na₂C₂O₄ 10mL을 추가하고 잔여 Na₂C₂O₄를 0.025 KMnO₄ 용액으로 역적정하여 소모된 산소량을 다음 식에 따라 산출하여 COD_{Mn} 값을 나타내었다.

$$\text{COD}_{\text{Mn}}(\text{mg} / \ell) = (B - A) \times F \times (1000 / V) \times 0.2$$

A : 바탕 시험 적정에 소비된 0.025N KMnO₄

B : 본 시험 적정에 소비된 0.025N KMnO₄

F : 0.025N KMnO₄ 용액의 역가 (Factor)

V : 시료의 양(mL)

7. 색도 측정

색도 측정은 수질 오염 공정 시험법(환경처, 1991)에 따라 실시하였다. 즉, 부유물질을 제거한 시료를 검액으로 사용한다. 총장 10mm 흡수셀을 검액으로 2회 씻어 준 다음 검액을 채우고 흡수셀을 깨끗이 닦은 후, 물을 바탕 시험액으로 사용하여 10분할법의 선정과장 표의 각 과장에서 검액의 투과율(%)을 측정한다. 별도로 색도 표준액 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 및 50.0mL을 각각 취하여 100mL 용량 플라스크에 넣고 물을 추가하여 총량이 정확히 100mL 되게끔 하여 검액과 같은 방법으로 흡수셀에 옮기고 물을 바탕 시험액으로 하여 10분할법의 선정과장표의 각 과장(nm)에서 각각의 농도별

색도 표준액의 투과율(%)을 다음 식에 의거하여 색도를 산출한다.

$$\text{색도} = \frac{(F_n)(DE)}{b}$$

F_n : 보정인자

DE : 각각의 계산된 DE값

b : 흡수셀의 총장(cm)

제 3 절 결과 및 고찰

1. 폐수의 성분

본 실험에 사용한 폐수의 일반 성분을 분석하였던 바 표 3-2에서 보는 바와 같이 PVA : 300ppm, COD : 307ppm, 총질소 : 0.03ppm 및 총인 : 6ppm 이었으며, pH는 12로 매우 강한 알칼리성을 나타내었다.

표 3-2 General composition of the wastewater used for this work.

Component	Content(ppm)
COD	307
PVA	300
T-N	0.03
T-P	6

2. 폐수 혼합 비율에 따른 PVA 분해율

2차년도 연구에서 분리하여 균주 특성을 조사한 바 있는 고온성 PVA 분해 공생균주인 *Pasteurella hemolytica* KMG1과 *Pseudomonas* sp. KMG6균은 예비 실험 결과 폐수 중에서는 거의 완전한 생육 저해 현상을 보였으며, PVA 분해 활성도 역시 전혀 측정되지 않았다.

따라서 상기 PVA 분해 균주를 폐수와 합성배지를 70 : 30 비율로 혼합한 배지 중에서 6차례의 계대

배양을 하면서 장기간 순화시켜 폐수에 적응력이 월등히 증대된 변이주 KMG1-1과 KMG6-1을 분리하였다.

다음, KMG1-1과 KMG6-1 변이주를 폐수와 합성 배지의 혼합 비율을 달리하고 0.05%의 PVA, 그리고 질소원으로 0.1%의 ammonium sulfate를 첨가한 혼합배지에 접종, 배양하여 폐수 혼합 비율이 PVA 분해율과 COD 제거율에 미치는 영향을 조사해 보았다. 표 3-3의 결과와 같이 KMG1-1과 KMG6-1의 변이주는 원주에 비해 폐수에 대한 적응력이 훨씬 높음을 볼 수 있고, PVA 분해율과 COD 제거율도 현저히 높은 수치를 나타내었다. 그럼에도 불구하고 100% 폐수 중에서는 균체 생육의 현저한 저해 현상이 크게 개선되지 못했다. 동시에 PVA 분해율도 여전히 극히 미미했다. 이와 같은 결과로 볼 때 폐수 중에는 PVA 분해균의 성장을 크게 저해하는 어떤 독성 물질이 존재함을 추측할 수 있었으며 따라서 어떤 형태의 전처리가 있어야 될 것으로 판단되었다.

표 3-3 Effect of the wastewater percentage in the synthetic medium on the removal of COD and PVA

Bacterial strains	Wastewater(%)					
	50	75	100	50	75	100
	PVA degradation(%)			COD(ppm)		
KMG1, KMG6	85	17	1	780	1300	1350
KMG1-1, KMG6-1	91	89	23	690	700	1290

Cultivation was carried out at 40°C for 14 days with reciprocal shaking in the medium containing various proportions of the wastewater and 5g / l PVA

3. 플라스크 실험을 통한 PVA 분해 최적 배양 조건

가. 배양 온도의 영향

폐수 75%의 50mL의 혼합 배지에서 KMG1-1과 KMG6-1 공생 PVA 분해 균주를 배양 온도를 달리하여 배양하면서 PVA 분해에 미치는 배양 온도의 영향을 조사해 보았다. 그림 3-2와 같이 37°C의 배양 온도에서는 40°C의 경우보다 PVA 분해 속도가 약간 빠른 경향을 보였으나, 14일간 배양했을 때의 최종 분해율은 거의 같았다. 그러므로 실제 염색 공장의 하절기 폐수는 수온이 40°C 이상으로 상승, 슬러지 미생물의 처리 효과의 심각한 저하를 초래, 실제 폐수 처리에 문제점을 야기시키고 있으나, 본 분해균은 실제 하절기 폐수 처리 시스템에도 효과적으로 적용시킬 수 있을 것이라는 결론을 얻을 수 있었다.

나. pH의 영향

75% 폐수에서 배양 초기의 pH를 변화시켜 PVA 분해에 미치는 배양액 중의 수소이온 농도의 영향을 조사하여 그림 3-3의 결과를 얻었다. PVA 분해율이 약알칼리성 pH(7~8) 조건에서 가장 높은 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 합성배지를 이용해서 얻은 PVA 분해 최적 pH값과 일치되는 경향이다. (이, 1994).

다. PVA 농도의 영향

PVA 첨가 농도를 달리한 혼합 폐수배지에서 분해균을 배양시 PVA 분해율에 미치는 효과를 조사한 결과 표 3-4와 같다. PVA 농도가 0.75%까지는 90% 정도 분해되었으나 1%의 농도에서는 PVA 분해 이용률이 오히려 저하

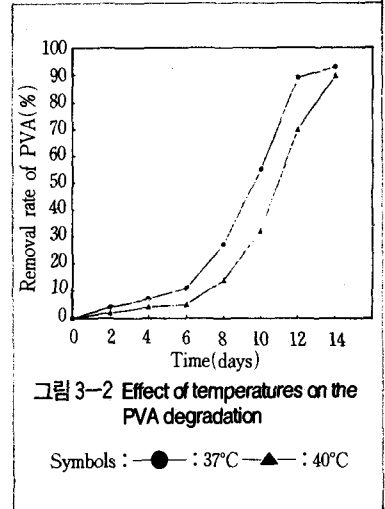


그림 3-2 Effect of temperatures on the PVA degradation

Symbols : ● : 37°C ▲ : 40°C

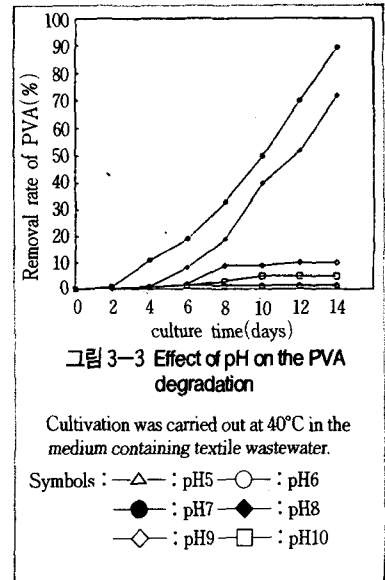


그림 3-3 Effect of pH on the PVA degradation

Cultivation was carried out at 40°C in the medium containing textile wastewater.

Symbols : △ : pH5 ○ : pH6
● : pH7 ◆ : pH8
◇ : pH9 □ : pH10

되었다. 이와 같은 균체 증식과 더불어 PVA 분해 활성 저해 물질 생성이 원인중의 하나가 아닌가 추측된다. 그러나, 실제 공장 폐수 중의 PVA 농도는 10%에 훨씬 못 미칠 것으로 판단되기 때문에 이와 같은 저해 현상은 현재로서는 크게 문제가 되지 않는다고 생각한다.

라. PVA 중합도의 영향

지금까지 탄소원으로 사용했던

표 3-4 Effect of PVA concentration on the PVA degradation

PVA concentration (g/l)	PVA degradation (%)
2.5	92
5.0	93
7.0	90
10.0	79

중합도 1500의 PVA 이외에 500, 2000, 30000의 중합도를 가진 각종 PVA를 탄소원으로 사용, 0.5% 농도로 첨가했을 때 PVA 중합도 차이에 따른 PVA 분해 이용률을 조사 분석해 보았다. 표 3-5와 같이 본 PVA 분해균은 중합도에 관계없이 모든 종류의 PVA를 효과적으로 분해 이용하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 특성은 각종의 PVA가 함유된 실제 공장 폐수 처리에 크게 도움이 될 수 있을 것

표 3-5 Effect of polymerization degree of PVA on PVA degradation in the medium containing textile wastewater.

Polymerization degree	PVA degradation (%)
500	95
1500	94
2000	92
30000	94

Cultivation was carried out at 40°C for 14 days.

으로 믿는다.

마. 질소원의 영향

75% 혼합 폐수에서 질소원으로 첨가했던 0.1%의 ammonium sulfate 대신 다른 유기 및 무기 질소원을 각각 0.2% 농도로 첨가하여 PVA 분해율을 조사하여 그림 3-4와 같은 결과를 얻었다. 가장 효과적인 질소원은 yeast extract였으며, 무기 질소원 중에서는 ammonium sulfate였다. 그러나 실제 폐

환경관리인. 1996. 2

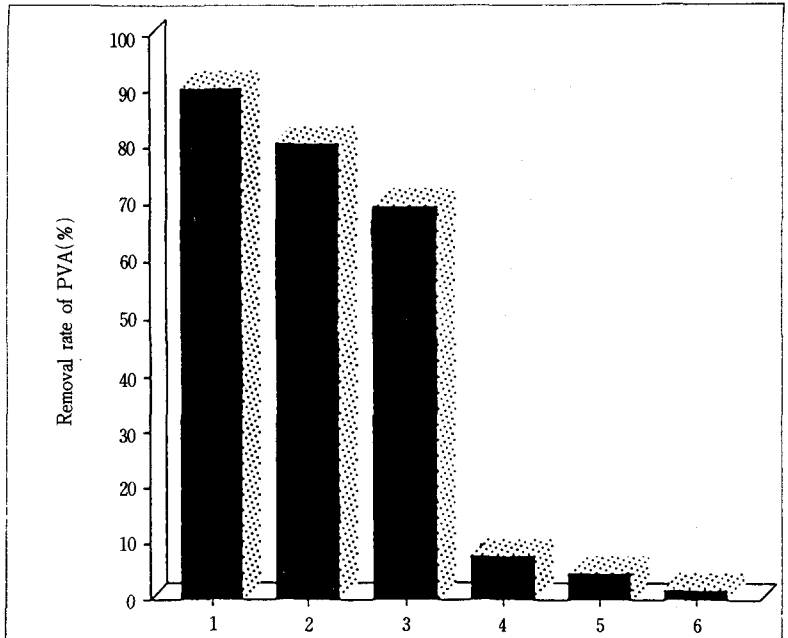


그림 3-4 Effect of various nitrogen sources on the PVA degradation

Cultivation was carried out at 40°C for 10 days in the medium containing textile wastewater.

1. Yeast extract 2. Corn Steep Liquor 3. Ammonium sulfate
4. Peptone 5. Urea 6. None

수 처리 시스템에서는 운영비의 증가 요인이 될 수 있는 yeast extract를 실제 폐수 처리에 이용할 수

없다고 본다. 따라서 ammonium sulfate가 실제 이용 가능한 가장 좋은 질소원이라고 생각된다.

바. 인산염 농도의 영향

혼합배지 중의 인산염 농도가 PVA 분해율에 미치는 효과를 조사하여 그림 3-5와 같은 결과를 얻었다. 배지 중의 인산염 농도는 완충액 성분으로 첨가하는 potassium phosphate의 농도를 달리하여 조절하였다. 25mM 농도에서 가장 높은 PVA 분해율을 보였으며, 최적 농도 이상의 인산염의 첨가는 오히려 PVA 분해율의 저하를 나타내었다.

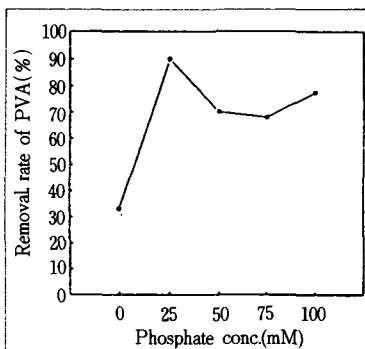


그림 3-5 Effect of phosphate concentrations on the PVA degradation

Cultivation was carried out at 40°C for 14 days in the medium containing textile wastewater.

Symbols : —●— : Removal rate of PVA