

## Poly- $\gamma$ -glutamic acid(PGA)를 이용한 폐수의 응집특성

### The Coagulation Characteristics of Wastewater Using Poly- $\gamma$ -glutamic Acid

권귀복<sup>1,\*</sup> · 김동하<sup>2</sup> · 강선홍<sup>1</sup> · 성문희<sup>3</sup> · 박청<sup>4</sup>

Kwi-bock Kwon<sup>1,\*</sup> · Dong-ha Kim<sup>2</sup> · Seon-Hong Kang<sup>1</sup> · Moon-Hee Sung<sup>3</sup> · Chung Park<sup>4</sup>

1 광운대학교 환경공학과

2 국민대학교 건설시스템공학부

3 국민대학교 자연과학대학

4 (주)바이오리더스

(2005년 4월 12일 논문 접수; 2005년 5월 25일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

Poly- $\gamma$ -glutamic acid ( $\gamma$ -PGA), which is extracted from fermented soybeans, is a high molecular weight, adhesive, and negatively charged (anionic) polymer. Recently,  $\gamma$ -PGA has gained attention due to its potential as polymer. The objectives of this study were to examine the applicability of  $\gamma$ -PGA as a coagulant and/or a coagulant aid, to evaluate the efficiency of  $\gamma$ -PGA for the removal of Organic and Ammonium substance in wastewater treatment. The effect of coagulation was evaluated for the removal of SS and organic matter using poly aluminum chloride (PACl) as well as newly developed  $\gamma$ -PGA. The maximum COD removal rate of 63% and the SS of 78% were occurred at the dosage of 50mg/L  $\gamma$ -PGA only.

The most effective removal for particulate and organic matter was occurred when both PACl and  $\gamma$ -PGA were applied at the rate of 20:1 (10mg/L PACl and 0.5mg/L  $\gamma$ -PGA). When mixed with PACl, only small portion of  $\gamma$ -PGA was enough to improve removal efficiencies of organic and particulate matter in wastewater. This result showed the positive potential of  $\gamma$ -PGA as a new coagulant materials for wastewater treatment.

**Key words:** Poly- $\gamma$ -glutamic acid, Coagulation, Wastewater

**주제어:** 폴리감마글루탐산, 응집, 하수

## 1. 서 론

우리나라는 경제성장과 함께 생활수준 향상으로 인한 수계의 오염도가 점점 심각해져가고 있는 실정이다. 이 때문에 생활하수의 효율적인 처리를 위해 많은 연구가 수행되었고 지속적으로 새로운 연구가 진행되고 있다. 특히 물리화학적 처리에 사용되는 제품의 요구가 커지면서 좀 더 안전하고 효율적인 수처리제의 개발에 대한 연구가 필요하다. 또한, 환경부담금이 높은 산업분야는 사업을 포기하거나 새로운 투자를 하지 않는 경향이 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서 효율적인 정채규제와 경제적인 폐수처리제 개발이 선행되어야 할 것으로 지적되고 있다 (Kwak, J. et al., 1994).

PGA(Poly-γ-glutamic acid)는 최근에 일본과 한국에서 개발된 신소재로서 식물(콩)을 발효시켜 생성된 수백만 달톤(Da)의 분자량을 가진 음이온성 유기고분자이다(Hong, J. et al., 2004).

일본에서는 낫또(納豆, fermented soybeans)에서 추출한 PGA를 가공한 신소재의 제품화가 이루어져 호소수의 정화에 사용하고 있으며 탁도 뿐 아니라 유기물까지도 효과적으로 제거시킬 수 있었다. 본 연구는 도시의 생활하수에 신소재 PGA를 투여하여 반응하

는 하수의 응집특성을 알아보고, 응집제 또는 응집보조제로서 PGA의 적용 가능성을 고찰하였다. PGA의 분자구조는 음성을 띄고 peptide bond와 carboxyl group으로 이루어져 있어 양이온 흡착과 가교제 역할을 할 것으로 사료된다(Shin et al., 2001; Tory, 1959). 이는 응집제와 같이 사용했을 경우 응집제에 의해 생성된 micro floc을 PGA 고분자 사슬의 각 부분에서 여러 개의 micro floc을 병합하는 가교역할을 할 수 있음을 나타낸다(Perez-Camero et al., 1999). 그러므로 Poly-γ-glutamic acid(PGA)는 단독 활용 뿐 아니라 응집보조제로 사용될 수 있을 것이다.

PGA는 환경에 무해한 친환경적 소재이기 때문에 기존의 응집제보다 안전하게 이용될 수 있고 응집제 또는 응집보조제로서 수처리과정에서 처리 효율을 향상시키는 데 크게 도움이 될 것이다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

실험에 사용한 시료는 S시 하수종말처리장의 유입원수를 직접 채취하여 저장기간 없이 곧바로 실험에 이용하였다. 이는 시료를 채취한 기간이 겨울이어서 낮은 온도로 인한 성장변화를 방지하기 위함이다. 대상 유입하수의 성상을 **Table 1**에 나타내었다.

PGA는 국내 기업인 Bio-leaders(주)에서 생산되고 있는 실험용 PGA-4000kDa 분말을 사용하였고 주응집제는 S화학에서 생산되는 액상의 PACl 원액을 실험에 적합하게 초순수로 희석하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

응집·침전 실험을 위해 6개의 임펠러가 있는 Jar-Tester(Shin Kwang Scientific. Co)를 사용하였고 pH는 Orion사의 pH meter를 사용하였다. 그 외의 모든 실험

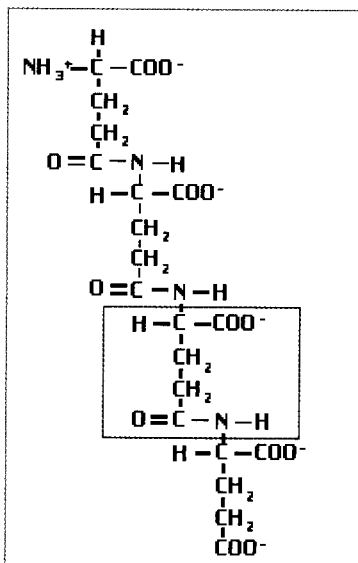


Fig. 1. Structure of Poly-γ-glutamic acid (PGA).

Table 1. Characteristics of Wastewater (Unit: mg/l)

Range	Concentration	Average
pH	7.4	7.3~7.5
NH4+	21.7	20.6~22.8
TP	1.7	1.4~2.0
TN	26	23~29
COD	239.5	180~299
SS	198	140~256

**Table 2.** Characteristics of PACI

Type	Specific gravity	Chemical composition
PACI	1.19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10~11%, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 3.5%

**Table 3.** Jar test experimental plan

Sample set	Coagulant	Coagulant aid
Set 1	PGA (25mg/L-400mg/L)	
Set 2	PACI (2, 5, 8, 10mg/L)	
Set 3	PACI (2, 5, 8, 10mg/L)	PGA 4000 (0.2, 0.5, 1mg/L)
Set 4	PACI (2, 5, 8, 10mg/L)	PGA배양액 (0.2, 0.5, 1mg/L)

험은 Standard method(APHA, 2000)에 따라 실행하였고 독일 Merck사의 분석 kit와 Spectrophotometer (NOVA 30 model)를 사용하여 실험 결과치에 대한 검증 실험을 하였다.

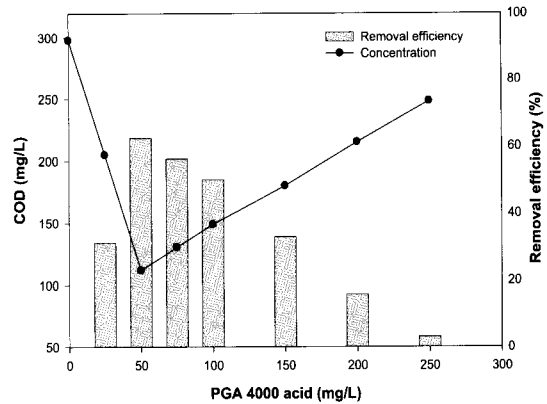
분석 항목으로는 COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, TN, TP, SS, pH, 탁도를 각각 측정하였으며 Jar test의 운전 조건으로 PACI 또는 PGA를 응집제로 주입하고 150rpm으로 2분간 급속교반 후 60rpm, 40rpm으로 각각 10분간 완속 교반하였다. 안정화는 30분으로 하여 플록이 자연 침전하도록 유도하였다. PGA를 응집 보조제로 사용할 경우 PACI 투입 후 1분이 지난 후에 투입하여 응집효과의 향상을 기대하였다.

### 3. 결과 및 고찰

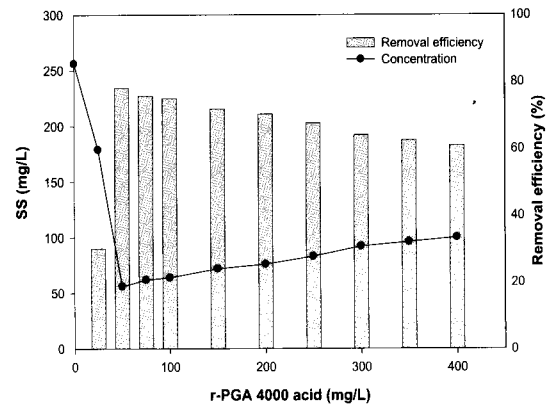
#### 3.1. Poly-γ-glutamic acid(PGA)를 이용한 하수의 응집 특성

PGA만을 사용하여 하수 유입수에 투입한 후 COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SS 등의 제거효과를 분석하였다. Fig. 2에서와 같이 PGA를 단독으로 50mg/L 투입하였을 때, COD에 대하여 최고 63%의 제거율을 얻을 수 있었다. 반면 PGA 투입량이 50mg/L 이상으로 증가함에 따라 상등액중의 COD의 농도는 점차 증가하였는데, 이는 PGA 자체가 지니고 있는 유기물 성분이 용해되어 상등액의 COD값이 높아진 것으로 보인다.

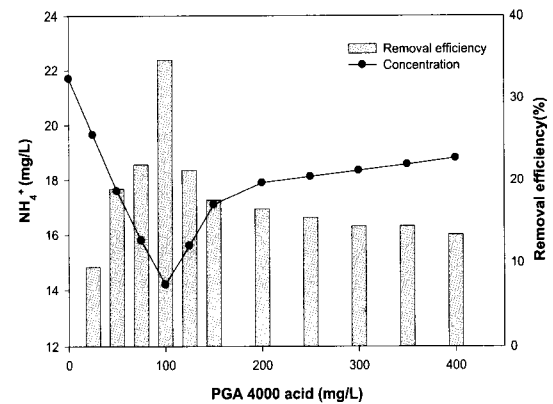
SS 역시 COD와 유사한 결과를 보였는데(Fig. 3),



**Fig. 2.** Concentration change and removal efficiency of COD.



**Fig. 3.** Concentration change and removal efficiency of SS.



**Fig. 4.** Concentration change and removal efficiency of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

PGA 50mg/L 투입시 78%의 SS 제거율을 얻을 수 있었다. 이는 SS 제거율에 있어서 PGA의 가능성이 높

음을 시사해 주고 있다.

Fig. 4에  $\text{NH}_4^+$ 의 처리 후 농도와 제거효율을 나타내고 있는데 100mg/L의 PGA 투여 시 35%의  $\text{NH}_4^+$ 의 제거가 이루어지고 있음을 보여주고 있다. 이는 PGA가 고분자내에  $\text{COO}^-$ 의 음전하를 띄기 때문에 양이온형태인  $\text{NH}_4^+$ 를 전기적으로 중화 및 침전시키기 때문인 것으로 판단된다(Zdybiewska, 1991).

### 3.2. 응집 보조제로서의 PGA의 특성

PGA를 PACl과 같이 사용하여 응집 보조제로 이용할 경우 PACl의 투여량 저감에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 즉 PACl 2mg/L, 5mg/L, 8mg/L, 10mg/L 주입시, 각각 0.2mg/L, 0.5mg/L, 1mg/L의 Poly- $\gamma$ -glutamic acid(PGA)를 응집 보조제로 주입하였다.

Fig. 5는 응집시 PGA가 미량 첨가되어도  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 감소됨을 보여주고 있다. PACl농도 2mg/L 및 PGA 0.5mg/L투여시  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 15.5mg/L까지 크게 감소하고 있다. 그러나 PGA 1mg/L를 첨가한 경우, 0.5mg/L과 비교하여 현격한 차이가 없음을 알 수 있다.

$\text{NH}_4^+$ 농도가 21.7mg/L인 유입 하수를 대상으로 PACl 10mg/L에 PGA 1mg/L를 첨가하여 반응 시켰을 경우 최대 32%의  $\text{NH}_4^+$ 농도감소가 일어남을 알 수 있다. 이는 PACl 10mg/L으로 단독 처리했을 때 17%의  $\text{NH}_4^+$ 제거효율보다 두 배가 뛰어남을 알 수 있다.

PACl 단독으로 5mg/L, 10mg/L 투여하였을 때 보다 0.5mg/L, 1mg/L PGA를 응집보조제로 첨가하였을 때, 탁도유발 물질 및 유기물제거에 있어서 보다 효과적이었다. 즉, 아주 적은 양의 PGA가 우수한 응집보조제의 역할을 수행하여 응집제 PACl의 침전효율을 높여준다는 것을 알 수 있다.

응집처리 후 상등액 중의 COD 값에 비해 SS의 농도가 낮은 것은 침전하지 않은 용존 유기물의 영향으로 보여진다.

경북 안동의 하수처리장에서 처리장 방류수에 대하여 PACl을 사용하여 탁도제거효과를 크게 향상시킨 사례가 있듯이 PACl만으로 80% 가까이 탁도 유발 물질의 제거가 가능하다(환경부, 2004). 그러나 여기에 0.5mg/L의 PGA를 첨가함으로써 최대 95%까지 탁도를 개선시킬 수 있다는 결과를 얻어내 PGA의

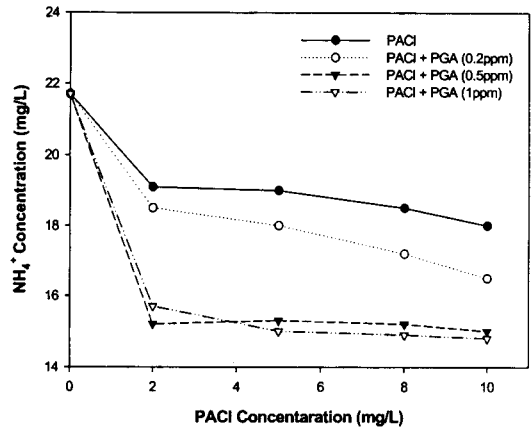


Fig. 5.  $\text{NH}_4^+$  concentration change with respect to PACl and PGA concentration.

응집보조제로서의 효과를 알 수 있었다(Fig. 6).

Fig. 7과 Fig. 8을 통해 시료중의 입자성 오염물질들이 대부분 침전되었음을 추론할 수 있다. 이는 시료 중의 입자성 유기물을 침전시킴으로 COD뿐만 아니라 탁도와 SS까지도 큰 폭으로 저감시키는 효과가 있음을 의미한다.

PACl의 농도에 따른 COD의 농도변화 그래프는 PGA의 양에 따라 큰 차이는 나타나지 않았지만 전체적으로 PGA 0.5mg/L 부근에서 변곡 point를 나타내는 것을 알 수 있었다.

PACl 10mg/L가 단독 투여된 시료에서 78%까지 COD 제거가 가능하였으며, PACl 10mg/L와 PGA 0.5mg/L를 1분 간격으로 나중에 투여한 경우 82%로 가장 효과적인 COD제거율을 볼 수 있었다. 이같은 결과는 PACl의 응집능력으로 수중의 입자성 유기물을 제거하는 것으로 추론할 수 있으며 PGA를 첨가함으로써 응집작용에 도움이 될 수 있는 가교 역할로서 PGA의 사용 가능성을 나타내는 것이다.

탁도와 COD의 저감율보다 SS의 저감율은 더욱 명확하게 나타난다. 이를 통해 채취한 유입하수 성상이 상당부분 고형물로 존재함을 알 수 있다. 즉 수중의 입자 성분들이 제거되면서 SS(suspended solid)의 감소를 초래하여 SS농도가 크게 감소하는 것으로 사료된다.

단, 10mg/L PACl과 0.5mg/L PGA를 같이 투여하였을 경우는 용존 유기물도 일부 제거된 것으로 생각된다.

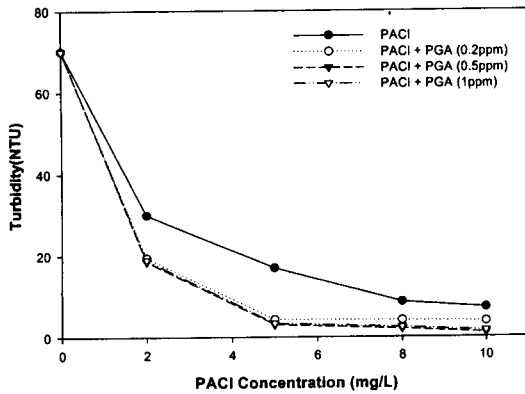


Fig. 6. NTU change with respect to PACI and PGA concentration.

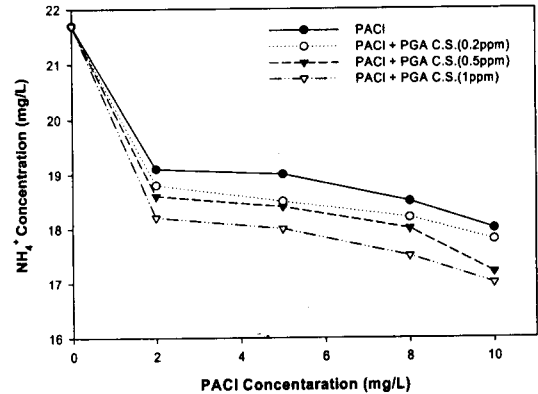


Fig. 9. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration change with respect to PACI and PGA C. S. concentration.

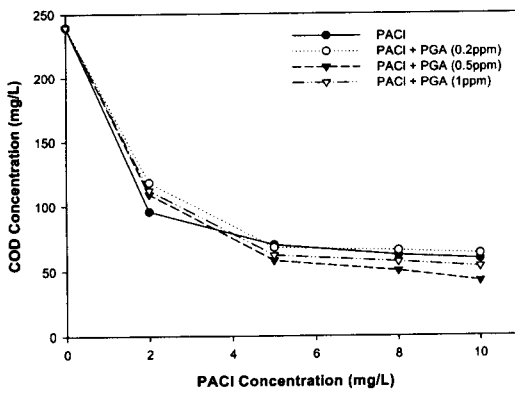


Fig. 7. COD concentration change with respect to PACI and PGA concentration.

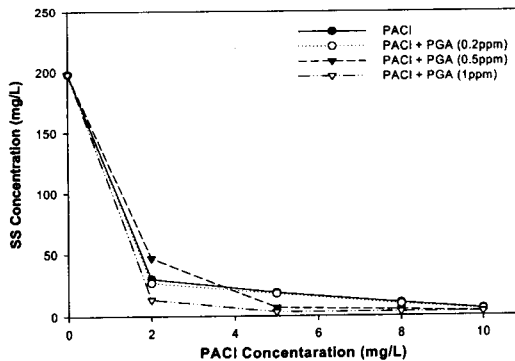


Fig. 8. SS concentration change with respect to PACI and PGA concentration.

PACI과 PGA는 모두 pH를 낮추는 경향이 있다. PGA이 산성을 띄기 때문에 더욱 그러한 추이를 보이

는 것이다. 그러나 PACI과 PGA의 투입량이 미량이기 때문에 pH의 변화는 크게 나타나지 않아 자연친화적인 소재로서 가능성을 보였다.

### 3.3. PGA 배양액의 응집 보조제로서의 특성

PGA제조 후 폐기되는 배양액 (Culture Solution, PGA C.S.)을 이용하여 응집보조제로서의 가능성을 알아보았다. Fig. 9와 같이 PGA 분말보다는 낮은 값이었지만 PGA 배양액의 농도가 높아질수록 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 제거율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

이 결과는 배양액을 가공하였을 때 보조 응집제로 사용할 수 있는 가능성을 나타낸다.

## 4. 결 론

1. 수처리분야의 신소재로서 PGA는 단독으로 최대 63%의 유기물 제거율과 78%의 SS제거율을 보여 응집제로서의 이용 가능성을 나타내었다. 투여량이 과량으로 늘어나게 되면 하수 중의 유기물 농도가 증가하였는데, 이 문제를 극복하는 것이 향후 PGA를 응집제로 활용하기 위해 보완해야 할 가장 중요한 부분이라 할 수 있다.

2. 상수원수의 소독과정에서 사용되는 염소가 소독 부산물을 발생시킬 수 있는데, PGA를 투여하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도를 최대 37%까지 낮추는 결과를 볼 수 있었다. 이는 소독처리시 염소의 사용을 저감시키는 대안으로서 그 가능성을 보여준다고 할 수 있다.

3. 보조응집제로서 PGA를 PACI과 함께 적용한 실

험을 통해 PACI만 단독으로 투여하였을 때보다 미량의 PGA를 응집 보조제로서 첨가하였을 때, 탁도유발 물질의 제거와 유기물제거에 더 효과적임을 알 수 있었다. 이 결과로 응집 보조제로서 PGA의 이용 가능성이 충분히 있음을 확인할 수 있었다.

4. PGA 배양액을 이용하였을 때  $\text{NH}_4^+$ 의 제거율이 다소 향상되었는데, 더 높은 제거효율을 얻기 위해서는 PGA 배양액을 가공하는 제반 기술에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

본 연구 자료를 토대로 우리나라의 강화되는 수질 기준과 수질특성 및 하수 처리현황을 고려한다면 PGA는 간단한 적용성, 낮은 시설투자비용 및 운전비용 등의 장점이 많으므로 우리나라 실정에 매우 높은 응용가능성이 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2005년도 국민대학교 우수연구센터 사업비를 지원받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

환경부 상하수도국 하수도과 (2004) 하수종말처리장 운전개

선방식 우수사례집, 환경부 홈페이지(<http://www.me.go.kr>).

APHA (American Public Health Association) (2000), Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, APHA.

Crozes, G., White, P., and Marshall, M. (1995) Its Effect on NOM Removal and Chemical Costs, *J. of AWWA.*, **87**(1), pp.78-89.

Hong, J. and Sohn, J. (2004) The Effect of Coagulation on Turbidity, Organic Matter, and Ammonia Removal Using Poly- $\gamma$ -glutamic Acid, *J. of KKN.*, **79**, pp.335-344.

Kwak, J. and Seok, J. (1994) A Study on Application of Chemical Treatment Process for Municipal Sewage Water Using Hi-PAX of Prepolymerized Coagulant, *J. of KWWA.*, **69**, pp. 104-119.

Perez-Camero, G. CongrPGAdo, F. Bou, J. Munoz-Guerra, S. (1999) Biosynthesis and Ultrasonic Degradation of Bacterial Poly- $\gamma$ -Glutamic Acid, *J. Biotechnol. Bioeng.*, **63**, pp. 110-115.

Shih, I., and Van, Y. (2001) The Production of Poly- $\gamma$ -Glutamic Acid from Microorganisms and Its Various Applications, *J. Bioresource Technology.*, **79**, pp. 207-225.

Tory, M. (1959) Studies on the Chemical Structure of Bacterial Glutamyl Polypeptides by Hydrazinolysis, *J. Biochem.*, **46**, pp. 189-200.

Zdybiewska, M.W. (1991) Removal of Ammonia Nitrogen by the Precipitation Method the Example of Some Selected Wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, **24**(7), pp. 229-234.