

## 광산화시스템을 이용한 염색폐수의 유기물 처리효율 및 잔류미생물의 독성 평가

### Organic Removal Efficiency and Toxicity Evaluation of Persistent Microorganism from Dye Wastewater Treatment using a Photooxidation system

정 호 준\* 이 동 석\*\*  
Jung, Ho Jun Rhee, Dong Seok

#### Abstract

The removal efficiency of organic compounds and the toxicity evaluation of microorganism have been studied in dye wastewater treatment using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photooxidation system. Sample waters tested in this work were raw dye wastewater and dye wastewater treated in UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photooxidation system respectively. Total organic carbon(TOC) removal rate was 50% in UV/TiO<sub>2</sub> process and 80% in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. It has been investigated with colony counting agar method and paper disk method whether the type of treatment process has affected the microorganism growth. In the raw wastewater, more than four types of microorganisms have survived. But, little of microorganisms were alive at TOC removal rate of 50% in UV/TiO<sub>2</sub> system. In contrast to that, two types of microorganisms were found at TOC removal rate of 80% in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system.

키워드 : UV/TiO<sub>2</sub> 시스템, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템, 염색폐수, 제거효율, 독성평가  
Keywords : UV/TiO<sub>2</sub> System, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System, Dye Wastewater, Removal Efficiency, Toxicity Evaluation

#### 1. 서론

인구의 증가와 산업화 산업의 발달 및 경제 규모의 증대에 기인한 산업 구조의 다양화는 도시 하수 및 산업폐수의 발생량의 증가뿐만 아니라 처리해야할 오염물질도 다양화되는 문제를 초래하였다. 특히, 정밀화학공장이나 도금공장에서 발생하는 폐수의 유입으로 인하여 기존 처리장의 생물학적 분해활동을 저하시키며 이 폐수에 함유된 물질

은 미량으로 존재하면서 처리하지 않은 상태로 방류되어 환경오염 및 국민 보건을 위협하고 있어 사회문제로 대두되고 있다. 이러한 문제로 인하여 선진국에서는 BOD, COD의 규제와 아울러 독성유기물질(Toxic Priority Pollutant)의 개발인 방류수 기준을 정하고자 하는 추세를 나타내고 있다.[1],[2]

독성유기물질은 그 물질자체가 지니고 있는 독성으로 인하여 미생물의 활동을 억제시키며 또한 난분해성이므로 이를 관례적인 처리 기술에 의하여서는 제거하기가 용이하지 않다. 현재 미국을 비롯한 선진국이나 우리나라에서 연구되고 있는 난분해성 독성유기물질의 처리방안은 이 물질에 특

\* 강원대학교 지구·환경공학부 학부과정

\*\* 강원대학교 지구·환경공학부 교수, 이학박사  
(교신저자)

정하게 작용하는 균주를 개발하는 방법과 특정한 유기화합 물질을 대상으로 일반 미생물에 의한 처리공정을 개발하는 두 가지의 큰 줄기로 나눌 수가 있다. 그러나 상기한 두 처리방법을 비교하여 보면 특정한 분해균주를 사용하는 경우에는 그 균주가 활동할 수 있는 환경 조건의 조성(Acclimation) 여부에 따라 처리효율의 증감이 있을 수 있으며 특정한 유기화합물질을 대상으로 하여 생물학적인 처리를 하는 방법은 산업체에서 발생하는 폐수에 함유된 다양한 독성유기물질의 처리방법으로서의 적용에 국한성이 있을 수 있다.[3],[4]

또한 균주개발 및 처리공정 개발에 대한 막대한 투자비용 및 그 효율성을 감안한다면 난분해성 독성유기물질의 처리 방법으로는 적합하지 않을 수 있다. 이러한 관점에서 경제적이며 효율적인 독성유기물질을 전처리하여 미생물이 분해하기 용이한 물질로 변환시켜 생물학적인 처리방법에 적용시키는 공정이라 할 수 있다.[5] 일반적으로 알려진 독성 유기물질의 전처리 방법으로는 Stripping, Biodegradation, Sorption, Chemical Oxidation 및 이들 방법의 병용에 의한 완전처리 방법을 들 수가 있다.[6],[8]

염색공업은 우리나라의 대표적인 오염산업이며, 폐수배출량은 약 4.5%를 차지하고 있으나 오염부하량은 전체의 약 24%를 차지하고 있어 공공수역에 미치는 영향이 매우 크다고 할 수 있다. 염색폐수의 일반적인 특성을 살펴보면 우선 다양한 난분해성 유기물을 함유하고 있고, 색도와 알카리도, BOD 등이 매우 높다. 또한 하천에 방류될 경우에는 확산성이 높고 미생물에 의한 자연적 정화작용을 방해하므로 하천의 오염도를 증가시키고 생태계를 파괴시킬 우려가 있다.[2] 또한 *Salmonella*와 같은 미생물이 염색폐수 내에 존재하여 생물학적 폐수처리 시 방해요인이 되며 하천방류 시 자정작용에 저해요인으로 알려져 있다.(Fig. 1)[3]

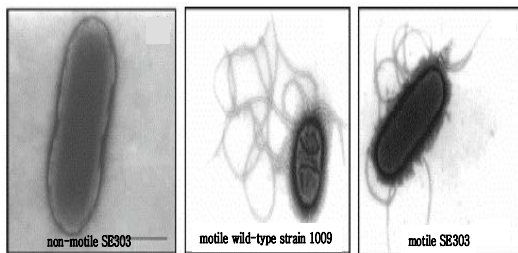


Fig. 1 Transmission electron microscopy of motile and non-motile of *Salmonella* in dye wastewater

염색폐수는 염료의 종류와 염색방법 및 시간에 따라 폐수의 양과 질이 크게 변화하므로 처리에 많은 어려움을 겪고 있으며, 계절, 유행, 소비자의

요구에 따라 섬유의 형태가 바뀌어 생산공정과 함께 발생폐수도 변하므로 발생폐수의 양과 특성을 표준화하기가 어려운 실정이다.[4]

본 연구에서는 난분해성 물질이 발생하는 염색폐수를 대상으로 광산화공정을 적용하여 처리효율을 평가하고 방류 시에 잔류하는 미생물의 특성을 파악하는 것이다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 대상 시료

본 연구에서 적용된 현장 염색폐수는 경기도 Y 시에 있는 D섬유업체를 대상으로 하였다. 이 업체는 하루 500ton 규모의 폐수가 발생하는 염색업체이다. 폐수처리는 화학적 응집과 생물학적 처리가 주된 공정으로 본 연구에 적용된 시료는 응집침전을 거친 폐수를 대상으로 시료를 채취하여 광산화 반응을 실시하였다(Fig. 2).

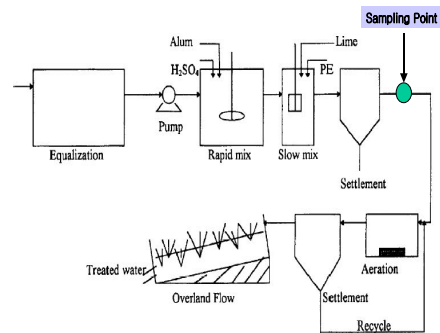


Fig. 2 Sampling point in dye wastewater of treatment system

Table 1. Characteristics of dye waste water

Characteristics	Maximum	minimum	Average
pH	6.77	4.25	5.87
Alkalinity	3,160	340	1,375
SS	336	43	102
TOC	830	160	330
COD	1,504	327	637
Turbidity (NTU)	84	31	42
Color	2,400	1,032	1,574
Conductivity (us)	1,244	362	653

NTU : Nephelometric Turbidity Unit

시료의 특징은 색도가 평균 1,574를 나타내고 COD와 TOC가 각각 637과 330ppm을 나타내었다 (Table 1). 특히 알카리도와 전기전도도가 각각 1,375ppm과 653 및 평균 1687과 673us로 높게 나타내어 폐수 내에 다양한 종류의 염들이 존하는 것으로 판단된다. SS와 탁도는 광분해시 UV의 투과도를 저하시켜 광분해 효율을 감소시키는 요인이 될 수 있을 것이다.

## 2.2 처리효율 평가방법

UV 처리장치는 20W의 mercury lamp(low pressure)를 자외선으로 사용하여 1개의 반응조를 거친 후 저장조로 가는 연속흐름방식으로 실행하였다. 반응조의 재질은 스테인레스틸로 제작했고, 교반을 통해  $TiO_2$ (100mg/L)와  $H_2O_2$ (50mM)의 분산을 유도했다(Fig. 3). 반응조의 체적은 0.5L이고, 유입속도는 800mL/min, 초기 2L의 시료를 제조하여 실험하였으며 10분 간격으로 시료를 채취하여 여과(membrane filter(0.45 $\mu$ m))후에 상층액을 분석하였다. pH는 pH meter(ORION 250-A)를 사용하여 시료 채취 후 5분 이내에 측정하였다. TOC는 UV/persulfate 산화방식(Dohrmann, Phoenix 8000)으로 측정하였고, 색도는 수질오염공정시험법을 이용하였다.

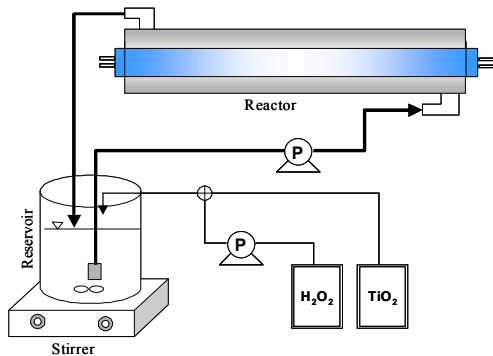


Fig. 3 Schematic diagram of UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

## 2.3 독성평가 방법

### 2.3.1 Colony counting agar method

염색폐수를 광산화 하였을 경우에 처리수에 미생물들의 생존여부를 파악하고자 영양성분이 들어있는 고체배지 (Nutrient agar)에 시료액을 분주시키고 배양하여 미생물의 증식을 관찰하였다. 실험에 사용된 시료는 처리되지 않은 원 폐수와 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 50%의 TOC가 제거된 시료와 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서 50%의 TOC가 제거된 시료를 사용하여 증식실험을 하였다.

## 2.3.2 Paper disk method

염색폐수가 미생물의 생장에 영향을 주는지를 관찰하기 위하여 시험균주인 *Salmonella enteritidis* KCCM No.12021 과 *E.coli* KCCM No.11234 미생물이 시료액에서 성장할 수 있는지를 파악하는 것이다.

실험방법은 제공된 시료액을 원액, 1/4, 1/2, 3/4으로 희석한 다음 희석 용액에 용액 확 산이 용이한 paper disk를 침지시켜 미리 시험균주를 도막해 놓은 agar plate에 놓고 배양시키는 것이다.[9]

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유기물 처리효율

본 실험에서  $TiO_2$ 와  $H_2O_2$ 의 농도는 다양한 실험을 통하여 최적조건을 각각 100ppm과 50mM로 선정하여 실험하였다. Fig. 4는 UV/ $TiO_2$ 와 UV/ $H_2O_2$  시스템에 초기 pH를 6 $\pm$ 0.5로 고정하고 반응 180분 동안의 변화를 관찰한 것이다. 반응 초기에 비하여 반응이 진행되면서 pH는 상승하는 것을 확인하였다. 상승속도는 UV/ $H_2O_2$  시스템의 경우가 더 빠르게 진행하여 반응 80분에 7.2까지 상승한 후에 6.7전후로 반응이 종결되었다. 이에 비하여 UV/ $TiO_2$  시스템은 UV/ $H_2O_2$  시스템보다 느리게 수소이온농도가 변화하였다. 이들 결과는 김등<sup>(10)</sup>의 연구결과와 일치한다. 광산화분해시 초기 pH가 알카리영역에서는 중성부근인 6-7사이로 이동하고 산성영역에서도 반응이 진행되며 알카리성영역에서와 같이 6-7부근으로 이동한다. 이는 반응 초기에 생성된 유기산에 의해 pH를 변화 시키며 반응속도와 밀접한 관계를 가지고 있다.

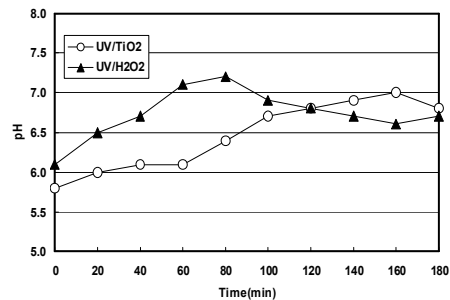


Fig. 4 Variation of initial pH with irradiation time (initial  $[TiO_2]$ :100ppm,  $[H_2O_2]$ :50mM)

Fig. 5는 UV/ $TiO_2$ 와 UV/ $H_2O_2$  시스템의 색도 제거효율을 나타낸 것이다. 색도의 경우 TOC에 비하여 높은 처리효율을 나타내고 있다. 일반적으로 색도의 제거효율은 광산화 및 오존처리에서 높은 효율을 보인다고 보고되고 있다.<sup>(11-13)</sup> 두 시스템

을 비교해 볼 경우 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이 UV/TiO<sub>2</sub>시스템에 비하여 더 높은 처리효율을 보인다. 이는 염색폐수의 처리효율을 평가한 기존의 문헌들의 보고 내용과 일치하는 것으로 균일촉매인 과산화수소가 불균일 촉매인 TiO<sub>2</sub>에 비하여 색도처리효율 면에서는 더 높은 효율을 보인다.[1],[4] 또한, 반응 속도 역시 초기 50분 이내에 색도의 처리효율이 이미 평행상태에 도달해 있는 것으로 보아 염색폐수의 광촉매산화에서 좋은 처리효율을 보인다고 판단된다.

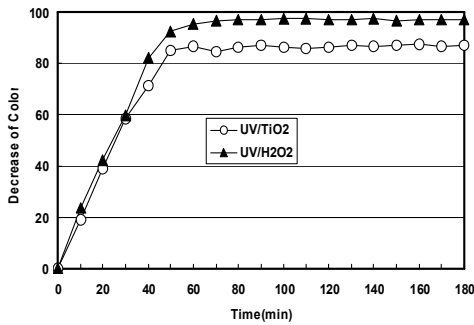


Fig. 5 Removal of Color with UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system (initial [TiO<sub>2</sub>]:100ppm, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:50mM pH:6.0 ± 0.5)

Fig. 6 UV/TiO<sub>2</sub>와 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템의 TOC 제거효율을 나타낸 것이다. 색도의 경우와는 다르게 두 시스템의 처리효율에 큰 차이를 보이고 있다. UV/TiO<sub>2</sub>시스템은 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에 비하여 낮은 처리효율로 50% 전후를 나타내고 있다. 또한, 반응이 종결되는 시간도 색도에 비하여 느리게 진행되어 반응 100분 이후에 나타난다. 색도의 경우의 폐수에 존재하는 고유한 발색단이 산화공정에 의하여 제거되어 색도가 감소하는 반면 TOC의 제거는 최종적으로 유기탄소가 CO<sub>2</sub>로 전환되는 차이로 인하여 서로 다른 처리특성을 보인다.[10],[15]

### 3.2 독성평가

Fig. 7은 원폐수에 대한 배지실험을 한 것으로 균주의 종류를 알 수는 없었지만 색으로 구분하여 최소 4 가지 이상의 균주가 생존하고 있음을 알 수 있다. Table 2는 관찰된 색에 대한 개체수를 나타낸 것이다. 관찰된 균주 중 가장 많은 분포를 보이고 있는 것은 red으로 8.8×10<sup>4</sup> Cell이 1ml 속에

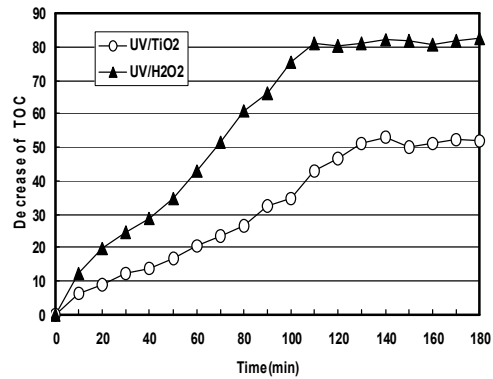


Fig. 6 Removal of TOC with UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system (initial [TiO<sub>2</sub>]:100ppm, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:50mM pH:6.0 ± 0.5)

존재한다. 그 다음으로 yellow, ivory, gold이 각각 4.9× 10<sup>4</sup>, 3.5× 10<sup>4</sup>, 1.3× 10<sup>4</sup> Cells/mL로 존재하였다.

Table 2. Cell number of microorganism of raw dye wastewater

Color	Cell number
Gold	1.3× 10 <sup>4</sup> Cells/mL
Yellow	4.9× 10 <sup>4</sup> Cells/mL
Red	8.8× 10 <sup>4</sup> Cells/mL
Ivory	3.5× 10 <sup>4</sup> Cells/mL

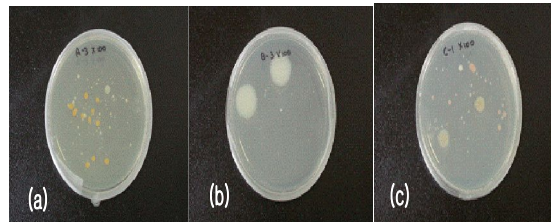


Fig. 7 Colony counting agar method (a) raw sample (b) UV/TiO<sub>2</sub> system (c) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

Fig. 8은 광촉매인 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 반응 후 50%의 TOC가 제거된 후의 시료에 대한 실험이다. 이 시료의 원폐수에 비하여 ivory(2.8×10<sup>4</sup> cells/mL)만이 존재하고 나머지 균주들은 사멸한 것으로 판단된다. 이는 광산화공정의 진행에 따라 강한 산화력에 원수에 존재하던 균주의 대부분은 사멸하고 아이보리 역시 초기 원수에 비해 적은 양만 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 9은 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 거친 염색폐수에 대하여 실험한 결과이다. 과산화수소가 첨가된 경우에는 2종의 균주가 관찰되었다. red(1.1× 10<sup>4</sup> cells/mL)와 ivory(4.8× 10<sup>4</sup> cells/mL)는 초기 원폐수에 비해 낮은 농도로 존재하여 산화력에 의한 yellow과 gold가 사멸된 것으로 판단된다. 처리효율 면에서는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템이 80%로 더 높게 나타났지만 산화공정에서 사멸되는 균주의 종류 및 균주의 수는 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에 비하여 생존율이 높게 나타났다.

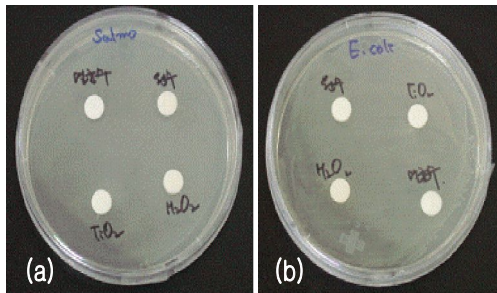


Fig. 8 Paper disk method

(a) *Salmonella. enteritidis* KCCM No.12021

(b) *E. coli* KCCM No.11234

Fig. 10은 시험 균주를 미리 도막해 놓은 agar plate에 원수, UV/TiO<sub>2</sub> 처리수, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리수에 대하여 Paper disk 시험을 통하여 *Salmonella. enteritidis* 미생물의 성장영향을 파악한 것이다. 이때 대조구로 멸균수를 사용하였다. paper disk 주변에 시험균주들이 자란 것으로 보아 *Salmonella. enteritidis* 미생물은 모든 시료용액에서 성장 억제 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 11는 *E. coli* KCCM No.11234의 성장 실험에 관한 것이다. 시험 균주를 미리 도막해 놓은 agar plate에 원수, TiO<sub>2</sub> 처리수, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리수에 대하여 Paper disk 시험하였다. 이때도 대조구로 멸균수를 사용하였다. paper disk 주변에 시험균주들이 자란 것으로 보아 *E. coli* 미생물은 두 처리 시스템에서 모두 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구를 통한 결론은 다음과 같다.

1. 초기 pH가 6 전후 이면 염색폐수가 광산화공정을 거치며 중성부근인 6-7사이로 이동하였다. 색도제거효율과 TOC제거효율은 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템이 UV/TiO<sub>2</sub>시스템에 비하여 더 높은 처리효율을 보인다. 색도제거효율은 두 시스템 모두 높은 처리효율을 보이는 반면 TOC제거효

율은 UV/TiO<sub>2</sub>시스템이 50%이고 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템이 80%를 나타내었다.

2. 원폐수에 대한 배지실험에서 최소 4 가지 이상의 균주가 생존하고 있으며 TOC가 50% 제거된 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서는 균주가 거의 사멸하였으나 TOC가 80% 제거된 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서는 2종의 균주가 관찰되어 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템의 균주 사멸율이 더 높게 나타났다. *Salmonella. enteritidis* 미생물의 성장영향과 *E. coli* 미생물은 UV/TiO<sub>2</sub>과 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템 모두에서 성장억제 영향을 받지 않았다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Buffle, J., *Complexation reactions in aquatic systems : An analytical approach*, John Wiley & Sons. Inc., United State, pp. 184-190, 1988.
- [2] Poter, J.J and Sinder, E.H., "Long-Term Biodegradability of Textile Chemicals", *JWPCF*, Vol. 48, No. 9, pp. 2198, 1979.
- [3] Hazma, A. and Hamoda, M.F., "Multiprocess Treatment of Textile Wastewater", *Waste Conf., Purdue Univ.*, Proceeding of 35th Ind., pp. 151-163, 1980.
- [4] Aieta, E. M., Reagon, K. M., Lang, J. S., Mc Reynolds, L., Kang, J. W., and Glaze, W. H., "Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE : Pilot scale evaluation," *Journal of AWWA*, Vol. 80, No. 5, pp. 64-75, 1988.
- [5] Herrmann, J. M., Guillard, C., and Pichat, P., "Heterogeneous photocatalysis : An emerging technology for water treatment", *Catal. Today*, Vol. 17, pp. 7-20, 1993.
- [6] Matthews, R. W., "Photooxidation of organic impurities in water using thin film of titanium dioxide", *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, pp. 3328-3333, 1996.
- [7] Koubek, E., "Photochemically induced oxidation of refractory organic with hydrogen peroxid" *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 14, pp. 348-350, 1975.
- [8] Ho, P. C., "Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide", *Environ.*

- Sci. Technol.*, Vol. 20, pp. 260-273, 1986.
- [9] Harold J. Benson, *Microbiological Applications-Laboratory Manual*, McGraw-Hill 7th ed, 1998.
- [10] 김종부, 이동석, “화학적 산화법에 의한 부식산의 분해 처리기술에 관한 연구(I)-광산화 공정을 통한 부식산의 분해특성 분석”, *분석과학*, Vol. 13, pp. 234~240, 2000.
- [11] Glaze, W. H., and Kang, J. W., “Chemical models of advanced oxidation processes” *Proceedings of a symposium on advanced oxidation processes, Toronto, Canada, June*, pp. 4-10, 1990.
- [12] Sundstorm D. W., Klei, H. E., Nalette, T. A., Reidy, D. J., and Weir, B. A., “Destruction of halogenated aliphatics by ultraviolet catalyzed oxidation with hydrogen peroxide” *Hazard. waste Hazard. Mat.*, Vol. 3, pp. 101-110, 1986.
- [13] Matthews, R. W., “Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide”, *J. Cata.*, Vol. 111, pp. 265-272, 1988.
- [14] Pelizzetti, E., “Photocatalytic degradation of atrazine and others triazine herbicides”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, pp. 1559-1565, 1990.
- [15] Wei, C., “Bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst in aqueous media : Toward a solar assisted water disinfection system”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, pp. 934-938, 1994.