

하·폐수처리장의 미생물학적 트러블에 대한 진단기법

이 문 호 |

이호환환경컨설팅 대표이사

한국과학기술원 생물공학과 이학석사, 국립환경과학원 12년 근무
(’95~현재) 이호환환경컨설팅 대표
tel. 031-407-8001 | leehojamun@hanmail.net

원수에 질산화를 저해하는 물질이 포함되어 있는가? - 진단

연재

고도처리장의 질소제거는 대부분 생물학적 처리를 하고 있다. 생물학적 질소 제거에서 가장 중요한 반응은 질산화 반응인데 이 질산화 반응을 일으키는 질산화균은 매우 연약한 세균이다. BOD를 제거하는 세균(유기영양세균)에게는 전혀 영향을 주지 않는 농도라도 질산화세균에게는 영향을 줄 수 있기 때문에 질소제거시스템의 처리장에서는 원수의 저해성에 대해 면밀한 진단이 필요하게 된다. 비록 질산화균을 단번에 죽일 수 있는 독성이 아니더라도 질산화균의 활성을 저해하거나 증식 속도를 느리게 하는 정도의 독성이면 그 영향이 누적되어 어느 시점엔 방류수의 T-N이 갑자기 상승할 수 있다.

원수에 질산화를 저해하는 물질이 포함되어 있는지? 있다면 저해정도가 어느 정도인지 진단하는 방법은 없을까?

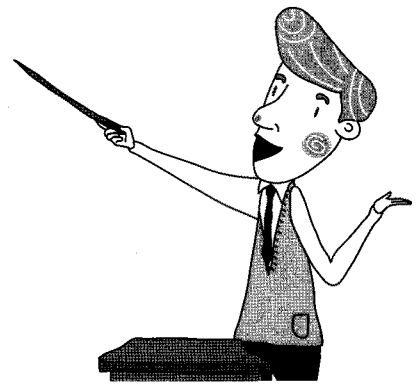
질산화를 저해하는 유기화합물의 저해농도를 보면 표-1과 같다. phenol은 5.6mg/L로 낮은 농도에서도 질산화를 저해한다. ethanol은 저해농도가 2,400mg/L로 저해성이 낮다.

〈 표-1. 질산화를 저해하는 유기화합물의 저해농도 〉

유 기 화 합 물	50% 저해농도 (mg/L)	유 기 화 합 물	50% 저해농도 (mg/L)
acetone	2,000	ethylenediamine	17
carbon disulfide	38	hexamethylene diamine	85
chloroform	18	aniline	1미만
ethanol	2,400	monoethanolamine	200미만
phenol	5.6		

* [자료] 'Manual Nitrogen Control' EPA/625/R-93/010, p94, 1993

표-2에는 활성슬러지에 영향을 주는 한계농도가 있다. 질산화균은 연약하다고 앞서 말했는데 표-1에서 질산화에 영향을 주는 phenol농도는 5.6mg/L인데 표-2에서 활성슬러지에 영향을 주는 phenol농도가 250mg/L이다. 이와같은 큰 차이에서 볼 수 있듯이 아주 낮은 농도에서도 질산화균은 저해를 받을 수 있음을 볼 수 있다.



〈 표-2. 유해물질이 활성슬러지에 영향을 미치는 한계농도 〉

유 해 물 질	한 계 농 도(mg/L)
산(acid)	pH 5
알칼리(alkali)	pH 9 ~ 9.5
황화물(S)	5 ~ 25
염화물(Cl)	5,000 ~ 6,000
철(Fe)	100
구리(Cu)	1
니켈(Ni)	1 ~ 6
아연(Zn)	5 ~ 13
크롬(Cr)	2 ~ 10
카드뮴(Cd)	1 ~ 5
시안화합물(CN)	1 ~ 1.6
formaldehyde(HCHO)	800
페놀(C ₆ H ₅ OH)	250
ABS	15
LAS	20
alkylsulfate	50

* 한계농도 : 활성슬러지법의 처리수에 영향이 나타나는 농도
 * 인용문헌 : 活性污泥法と維持管理, 櫻井敏郎外, 産業用水調査會, 1980, 68쪽

화학물질별로 조사된 표-1, 표-2의 저해농도를 참고로 하여 저해성 유무를 판단할 수도 있겠지만 이 판단은 부족한 점이 있다. 폐수 속에는 여러 가지 저해물질이 혼존해 있어 저해성이 더 상승될 수도 있기 때문이다. 뿐만 아니라 현장의 폭기조 환경조건은 실험실적 조건과 다를 수 있으므로 저해성의 판단에 혼란이 생길 수도 있을 것이다. 따라서 특히 높은 농도로 저해물질이 폐수에 포함되어 있을 때 표-1, 표-2의 자료를 참고로 활용할 수 있을 것이다.

1. 질산화속도 측정에 의한 진단

초기 질산화속도를 측정하여 폐수의 저해성을 평가할 수 있다. NH₃-N이 40mg/L 포함된 기초염류용액 440mL에 시험하고자 하는 폐수시료 50mL를 혼합한다 (10배 희석). 그리고 여기에 질산화활성이 있는 활성슬러지 10mL를 첨가하여 30℃에서 강하게 폭기한다. 그리고는 시간대별로(0, 1, 2, 3, 4시간) 시료를 채취하여 생성되는 NO₂-N과 NO₃-N을 분석한다.

이 때 첨가하는 활성슬러지의 질산화활성이 높으면 저해성을 더 정확하게 평가할 수 있다. 그리고 폐수시료가 강산, 강알칼리일 경우 질산화반응액의 pH가 중성에서

너무 벗어날 수 있으므로 이 때는 pH를 조정해주어야 한다. 시간대별로 채취한 시료의 NO₂-N, NO₃-N(질산화반응 생성물)을 분석하여 합산해야 하지만 초기반응에서 생성되는 NO₃-N은 농도가 미미할 경우가 많다. 이럴 경우에는 NO₂-N만 측정하여도 저해성을 평가하는데 큰 차이가 나지 않기도 한다.

질산화반응액(NH₃-N기초염류용액 440mL+ 폐수시료 50mL+ 활성슬러지 10mL)내에서 폐수시료는 10배 희석된다. 물론 희석을 더 적게하여 실험할 수도 있겠고 아예 폐수 자체로 실험할 수도 있을 것이다. 폐수를 그대로 반응액으로 할 때는 초기 NH₃-N을 조정해주어야 한다. 또 폐수시료내 NO₃-N 또는 NO₂-N이 높아도 질산화 속도에 영향을 주게 된다. 폐수시료내 BOD가 높을 때도 영향이 있는데 이 때는 특히 폭기를 강하게하여 질산화에 DO가 제한인자로 되지 않게 해주어야 한다.

〈 그림-1. 초기질산화속도 측정(시료 10배 희석) 〉

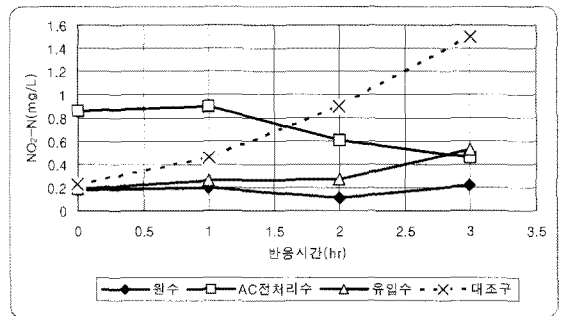
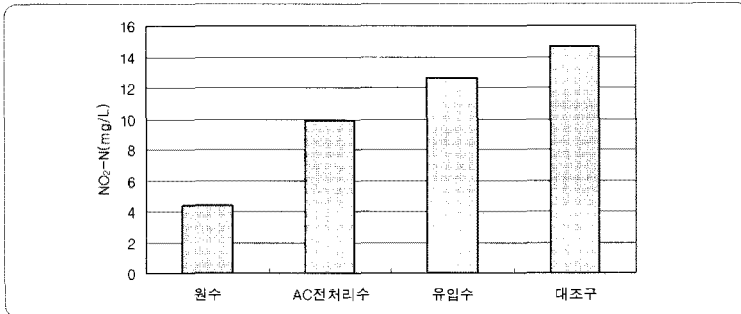


그림-1에서 보면 대조구(폐수 대신 증류수를 첨가한 것)에서는 질산화가 잘 일어나 NO₂-N이 거의 일정속도로 증가하고 있다. 반면 유입수는 반응 3시간째 NO₂-N이 약간 나타났지만 질산화가 아주 미미하다. 한편 원수와 AC전처리수(활성탄전처리수)는 반응 3시간까지 질산화가 거의 일어나지 않았다. 이처럼 질산화가 저해되는 경우 반응시간을 좀더 길게 실험할 필요가 있다. 그림-1의 반응시간을 24시간으로 했을 때 그림-2와 같은 결과가 나왔다. 생성되는 NO₂-N이 원수 < AC전처리수 < 유입수 순서로 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 유입수도 대조구보다는 NO₂-N이 적게 생성되었다. 이 그림으로 판단해보면 원수를 활성탄흡착 전처리를 거치고 침수조에서 다른 폐수와 혼합되어 어느정도 희석되어도 약간의 저해성이 남아있다고 볼 수 있다.

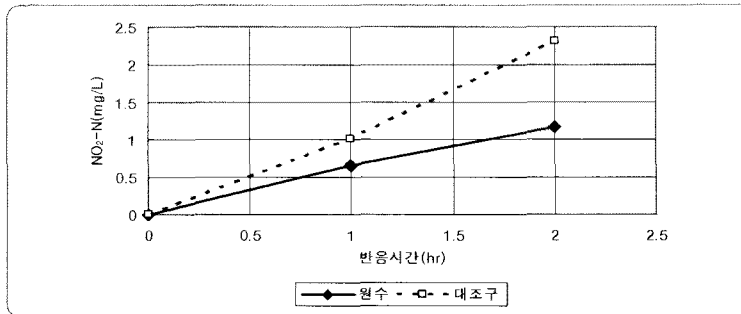
〈 그림-2. 24시간 반응후 생성된 NO₂-N농도(시료 10배 희석) 〉



시료를 희석하지 않고 시료에 질산화균(질산화활성이 있는 활성슬러지를 GF/C로 여과하여 여과지를 사용함)을 첨가하여 폭기시켜 질산화반응을 일으킨 피혁폐수의 예를 들어본다. 이 경우에는 폐수를 희석하지 않으므로 폐수의 특성이 질산화속도에 영향을 줄 수도 있다. 피혁폐수의 COD_{Cr}이 900mg/L, NH₃-N이 150mg/L, NO₂-N이 0.21mg/L, NO₃-N=0이다. 대조구도 초기 NH₃-N이 150mg/L되게 기초염류용액을 만들었다.

그림-3에서 대조구(기초염류용액 + 활성슬러지)보다 원수(피혁폐수 + 활성슬러지)의 질산화속도가 느리다. 초기 NH₃-N, pH는 대조구와 원수가 같게 하였지만 COD_{Cr}농도는 다르다.

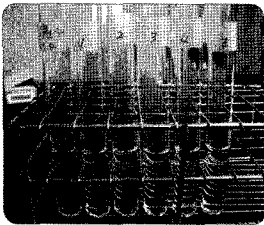
〈 그림-3. 초기질산화속도 비교(피혁폐수, 무희석 실험) 〉



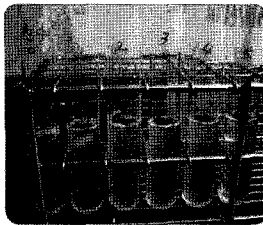
이와같이 무희석으로 실험을 해서 질산화에 영향을 주는지 여부를 실험했다고 하더라도 실제 현장의 폭기조에서 질산화에 영향이 있는지 어떤지 평가하기는 어려운 점도 있다. 폭기조에는 질산화균 등 많은 종류의 미생물이 존재하고 이들 미생물은 순응(acclimation)이라는 반응을 보이게 된다. 어떤 저해물질이 계속 폭기조에 유입되면 미생물은 이 저해물질에 순응하여 그 물질에 대한 저항성이 증가하게 된다. 그래서 표-1, 표-2에서와 같은 한계농도보다 훨씬 높은 농도에서도 아무런 저해없이 질산화가 일어날 수도 있게 된다. 뿐만 아니라 만약 저해물질이 폭기조에서 분해되어 저해성이 없어지는 물질이라면 상황이 완전히 달라진다. 이럴 경우 저해물질은 폭기조에 유입되자마자 아주 빠르게 희석되어 저해성이 약해질 수 있다.

사진-1과 사진-2를 비교해보면 2일 배양에서는 원수가 첨가된 모든 시험관에서(원수 0만 제외) 균이 증식되지 않았다. 그런데 17일 배양에서는 모든 시험관(10배 희석에서 2배 희석까지)에서 균이 증식되어 뿌영게 되었다. 이 결과는 원수함량이 높을 때 균의 증식속도가 느려 천천히 증식했다는 것이다. 이것은 저해성을 나타내는 화합물의 분해에 시간이 걸렸다고 볼 수도 있고 저해성을 나타내는 물질에 순응하는 시간이 필요했을 수도 있다.

〈 사진-1〉
세균증식시험(2일 배양)



〈 사진-2〉
세균증식시험(17일 배양)

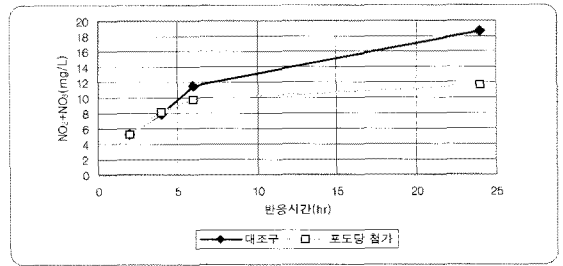


2. 시료의 BOD가 질산화속도에 미치는 영향

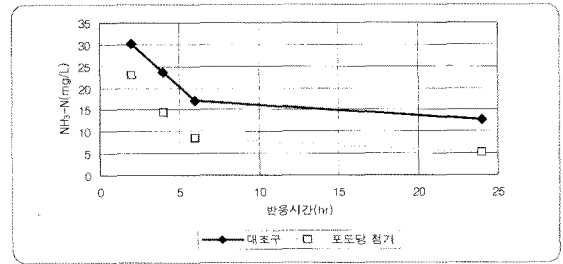
시료를 희석하지 않고 질산화속도를 측정할 때 시료속에 있는 BOD가 그 자체로는 독성이 없다 하더라도 질산화에 영향을 줄 수 있다.

그림-4에 질산화반응액에 BOD원으로 포도당을 100mg/L 첨가한 것과 포도당을 첨가하지 않은 것을 비교하였다. 반응액내 활성슬러지 농도를 2,100mg/L로 높게 했다. 초기(2, 4시간) 질산화속도는 포도당 첨가의 영향이 없었으나 6시간 후에는 포도당 첨가에서(NO_2-N+NO_3-N) 생성량이 적었다. 24시간 반응후에는 더 큰 차이가 났다. 그림-5에 반응액내 NH_3-N 을 그려보았다. 포도당을 첨가한 경우 반응 6시간 후 NH_3-N 이 8.6mg/L로 감소하였다. 이에 비해 포도당을 첨가하지 않은 대조구는 6시간 반응 후 NH_3-N 이 17mg/L였다. 이처럼 차이가 나는 것은 BOD가 소모되면서 NH_3-N 이 소비되었기 때문이라고 추측된다. 원인이 어디에 있는 질산화반응의 기질인 NH_3-N 농도가 포도당 첨가로 더 낮아져 질산화속도가 느려진 것으로 생각된다. 따라서 시료속에 BOD가 높는데 시료를 희석하지 않고 질산화속도를 측정할 때에는 BOD의 영향(기질농도의 영향)을 고려해야 한다.

〈 그림-4. 질산화에 미치는 BOD의 영향(포도당 100mg/L첨가)〉

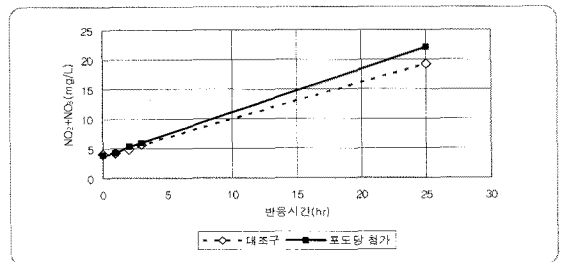


〈 그림-5. 질산화에 미치는 기질농도의 영향(포도당 100mg/L첨가)〉



그런데 시료를 희석해도 독성이 나타날 경우에는 균이 무희석을 고집할 필요는 없다. 그리고 질산화반응액내 활성슬러지농도도 높게 하지 않아도 평가가 될 수 있으면 반응액내 SS를 낮게 해주어 기질인 NH_3-N 의 농도변화가 크지 않게 할 수 있다. 어떤 방식이든 질산화에 영향을 줄 수 있는 환경조건(DO, 기질농도, 온도 등)을 최적으로 맞춰준 다음 질산화반응이 일어나게 하여 독성유무를 시험한다.

〈 그림-6. 질산화에 미치는 BOD의 영향(포도당 500mg/L첨가)〉



역시 BOD원으로 포도당을 500mg/L 첨가한 질산화반응 시험 결과를 그림-6에 나타냈다. 이 실험에서는 SS가 187mg/L로 활성슬러지 농도를 아주 낮게 했다. 25시간 반응 후 포도당첨가에서 잔존 NH_3-N 이 29mg/L였다. 따라서 기질농도가 제한인자로 된 것 같지 않다. 그래서 인지 포도당을 500mg/L 첨가하여도 질산화에 영향을

주지 않게 나타났다. 이처럼 시료를 희석(10배 이상)하고 활성슬러지 농도도 낮게 하여 질산화 반응을 시키면 시료내 BOD의 영향을 최소화 할 수 있을 것으로 본다.

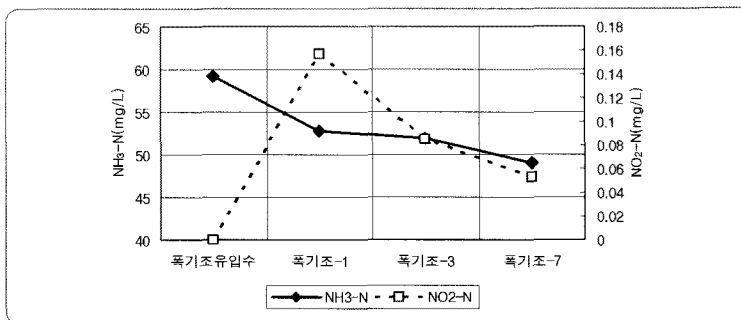
3. 반응액의 DO가 질산화속도에 미치는 영향

DO가 질산화속도에 영향을 미친다는 건 명백한 사실이다. 그런데 어느정도 DO이하가 실험실적 질산화실험에서 영향을 줄까? 1L 메스실린더에 반응액을 500mL 채우고 공기펌프(Air Pump, 수족관용) 최대로 공기를 불어 넣어 준다면 미세기포가 아니라도 DO가 제한인자로 되지는 않는 것으로 보인다. 그러나 BOD가 높은 시료를 희석하지 않고, 반응액내 활성슬러지 농도를 높게 해서 반응시킬 때 혹 DO가 제한인자로 될지는 알 수 없다. 참고로 현장에서 DO가 질산화에 미치는 영향을 예로 들어보고자 한다.

그림-7에서 폭기조-1의 DO는 5mg/L였고(강한 폭기), 폭기조-3, 폭기조-7의 DO는 0.5mg/L이하이다. $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 45mg/L이상으로 충분한데도 질산화가 아주 미미하다. 생성되는 $\text{NO}_2\text{-N}$ 도 폭기조-1보다 폭기조-3, 폭기조-7에서 더 낮다. 폭기조에서 탈질은 거의 일어나지 않았다.

따라서 DO가 질산화에 미치는 영향이 크므로 실험실에서는 DO가 제한인자로 되지 않도록 조건을 맞춰주어야 한다.

〈 그림-7. 질산화에 미치는 DO의 영향(폭기조-3, 폭기조-7의 $\text{DO}=0.5\text{mg/L}$) 〉



지금까지 살펴본 결과로 생각해보면 실험실에서 실험한 질산화반응속도의 측정결과로 실제 폭기조에서 질산화 저해가 일어날 것인가를 판단하는데 주의가 필요하다는 것을 느낀다. 복잡한 폭기조의 생태계를 실험실적 실험 하나로 진단하기에는 무리가 있다고 본다. 실험의 정확성을 계속 향상시켜 나가야하겠지만 완벽하지 않다고 실험실적 실험이 무소용이라 할 수는 없다. 실험실적 실험의 결과를 현장에 적용하여 혹 발생할 수 있는 트러블을 사전에 방지하는데 의미가 크다. 그래서 독성물질의 유입을 차단하기 위해서는 유입수의 독성유무 실험에서 짧은 시간내에 결과를 얻는 것이 매우 중요한 것이다. 위에 설명한 질산화반응 실험은 준비도 많고 갖춰줘야 할 조건도 많고 까다롭다. 그러므로 현장에서 10분 이내에 결과를 알고 싶을 때는 산소흡수

속도를 측정하는 방법이 더 소용될 것으로 생각한다. BOD제거균의 호흡에 영향을 주는 독성이라면 질산화균에도 독성을 나타낼 것이 분명하므로 산소흡수 속도도 훌륭한 지표로 활용할 수 있을 것이다.

< 그림-8. 독성유무 판정을 위한 산소흡수속도 측정(시료 2배 희석) >

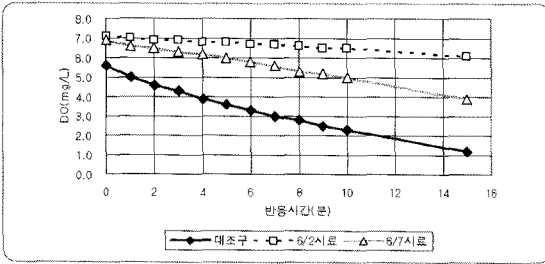


그림-8에서 시료 대신 증류수가 포함된 대조구는 산소 소모가 잘 일어나는데 비해 시료가 포함된(인산완충액

으로 2배 희석) 것은 DO가 천천히 떨어진다. DO감소 속도가 느릴수록 독성이 더 강하다고 판단할 수 있다. 이 산소흡수속도 측정은 10분 이내에 판정이 가능한 간단한 측정방법이다. 폭기조혼합액에 원수시료를 적당량 첨가하여 DO감소를 측정하면 된다. DO측정기만 있으면 실험이 용이한 방법이다.

그러나 이 방법에서도 초기DO가 너무 낮으면(2~3mg/L미만) 산소소비 속도가 DO에 제한을 받으므로 대조구와 원수시료의 차이를 판정하기 어려울 수도 있다. 만약 초기DO가 낮으면 폭기조 혼합액을 정치시켜 상등액을 따로 비이커에 담는다. 그리고 상등액을 폭기시켜 DO를 높인 다음 다시 슬러지를 혼합해 산소소비 속도를 측정하면 된다.

다음호에 계속 ...

2011 승용차 없는 날 기념, 사진 및 UCC공모전 안내

수도권대기환경청이 2011 승용차 없는 날(9.22)을 기념하여 환경사진·UCC 공모전을 개최합니다. 깨끗한 하늘과 맑은 대기의 소중함을 나눌 여러분들의 작품을 기다립니다.

| 제5회 하늘과 사람 사진공모전 |

- * 주제 : 더 푸른 하늘을 만드는 사람들
자전거와 사람 / 대중교통과 자연 / 하늘과 사람
- * 시상내역 : 총 41명(총 상금 900만원)
대 상(1명) : 환경부장관상 및 상금 200만원
금 상(2명) : 환경부장관상 및 상금 100만원
은 상(3명) : 수도권대기환경청장상 및 상금 50만원
동 상(5명) : 수도권대기환경청장상 및 상금 30만원
가 작(10명) : 수도권대기환경청장상 및 상금 10만원
입 선(20명) : 수도권대기환경청장상 및 상금 5만원

| 제2회 맑은 공기 UCC공모전 |

- * 주제 : 더 맑은 공기 만드는 나만의.비법
모두가 대중교통을 타게 만드는 비법
나만의 대기환경 개선 실천 아이디어
9.22 승용차 없는 날 알리는 비법
- * 시상내역 : 총 18명(총 상금 850만원)
최우수상(1명) : 환경부장관상 및 상금 200만원
우수상(2명) : 수도권대기환경청장상 및 상금 100만원
장려상(5명) : 수도권대기환경청장상 및 상금 50만원
입 상(8명) : 수도권대기환경청장상 및 상금 20만원
인기상(2명) : 상품권 20만원 상당

* 공모기간 : 2011년 7월 18일(월) ~ 8월 21일(일)

* 참가자격 : 연령, 지역제한 없음

* 응모방법 등 기타사항 : 수도권대기환경청 홈페이지(www.me.go.kr/mamo) 또는 블로그(<http://mamoblue.kr>) 참조