

Biodegradation of thiocyanate in a completely mixed aeration system

이상영*, 김지훈*, 황석환

포항공과대학교 환경공학부, * 포항공대 생명과학과

전화 (054) 279-8317, FAX (054) 279-8299

Introduction

Thiocyanate(SCN)는 그 고유한 특징으로 인하여 사진현상 인화, 제조제와 살충제 생산, 아크릴 섬유 생산, 황화요소의 제조, 금속 정제, 전기 도금과 같은 다양한 산업에 이용되고 있다. 또한 thiocyanate는 토양 멸균 및 부식 방지에도 사용되고 있다¹⁾. 환경에서 이러한 thiocyanate의 오염원은 다양하다. 석탄 견류, 대기 정화장치, 석탄 열분해 운전 중에 발생된 폐수에서 thiocyanate는 상당한 농도로 존재한다. 폭넓은 이용으로 인하여 thiocyanate는 공공하수처리 설비로 배출되고 있다.

이러한 thiocyanate에 만성적인 접촉(chronic absorption)은 현기증(Dizzi-ness), 피부 발진(Skin eruption), 구토(Vomiting), 멀미(Nau-sea) 등을 일으킬 수 있다. 또한 혈중에 150 mg SCN/L 이상 존재할 경우에는 위험하다고 보고되고 있다. 따라서 산업폐수에서 thiocyanate는 배출되기 전에 낮은 농도로 처리 되어야 한다²⁾.

Thiocyanate는 자가 영양 박테리아(예, *Thiobacilli*, *Pseudomonads*, and *Arthrobacter* spp.)가 질소, 황, 탄소원과 에너지원으로 이용할 수 있는 무기물질이다. Thiocyanate가 분해 되는 경로는 다음의 네 단계에 걸쳐 이루어진다.

- (1) Hydrolysis of thiocyanate : $\text{SCN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCNO} + \text{HS}^-$
- (2) Hydrolysis of cyanate : $\text{HCNO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$
- (3) Oxidation of sulfide : $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
- (4) Nitrification : $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- (5) Overall reaction : $\text{SCN}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$

본 연구에서는 종균시스템을 이용하여 접종한 batch 시스템에서 처리 대상인 thiocyanate의 분해와 미생물량의 변화에 대하여 관찰하고, 미생물 정량방법을 VSS(Volatile Suspended Solids) 농도와 DNA 농도를 측정하여 비교하고자 하였다. 또한

간접적인 방법인 OD(optical density)를 측정하여 변화양상을 살펴보고자 한다.

Materials and Methods

1) Materials

본 실험에 사용된 폐수는 합성폐수(기질로 이용)를 직접 제조하여 사용하였다. 합성 폐수의 성분은 다음 표와 같다.

(단위 : mg/L)

contents	KH ₂ PO ₄	CaCl ₂ ·2H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	FeSO ₄ ·7H ₂ O	MnSO ₄ ·H ₂ O	K ₂ HPO ₄	NaHCO ₃	KCl	KSCN
농도	820	10	100	10	10	2,440	2,000	14	167

참조: Hung and Pavlostathis (1997).

본 실험에 있어 반응물과 생성물의 변화를 알아보기 위하여 CODcr, SCN, Solids의 정량은 standard method³⁾에 의거하였으며, 이온의 측정은 Metrohm사의 Ion chromatography로 측정하였다. DNA 농도 측정을 위하여 DNA 추출 후 TURNER DESIGNS사의 TD-700 fluorometer를 이용하였다.

2) Methods

회분식(batch) 시스템을 이용하여 실시하였고, 초기 working volume 6L로 시작하였으며, 미생물 접종량은 무시하였다. 실험은 35°C, pH 8.5로 유지하였고, pH 조절을 위하여 1N의 NaOH와 H₂SO₄을 사용하였다.

본 실험에 미생물의 접종을 위하여 이용한 종균시스템은 하수종말처리장 폭기조 슬러지(MWT)를 접종하여 thiocyanate 분해를 최적화하기 위하여 3개월 이상 적응(acclimation)시켰으며, HRT(hydraulic retention time) 7.2 day로 연속운전(CSTR ; continuous stirred tank reactor)하였다. 접종은 종균시스템의 유출수를 4시간 동안 받아 원심분리하여 상등수는 버리고, flock을 합성폐수(substrate)로 재부유(resuspension)시켜 접종하였다. 이때 종균시스템의 미생물량은 6mg VSS/L 정도 였다.

Results and Discussion

본 실험의 시작 단계에서 thiocyanate의 농도는 940 mg SCN/L 정도 였고, 종균시스템에서 접종한 미생물량이 적었기 때문에 초기 일주일 동안에는 thiocyanate 농도의 변화가 거의 없었으며, 반응이 진행되기 시작하면 3-4일 내에 모든 thiocyanate가 분해되는 것을 알 수 있었다. 미생물 정량에 이용하는 VSS(volatible suspended solids) 농도

가 실제 미생물량을 나타내고 있는지 알아보고자 각 샘플링 시간에서 DNA를 추출하여 DNA 농도를 측정하였으며, VSS를 나타낸 그래프와 거의 일치하는 그래프 패턴을 보이고 있었다. DNA(ng/mL) 와 VSS(mg/L) 농도를 나타낸 그래프에서 초기 VSS농도의 변화가 거의 없는 단계에서 DNA 농도가 급격히 증가하고, 미생물의 사멸단계로 보이는 시기에 VSS 농도의 감소보다 더 큰 폭으로 DNA 농도가 감소하는 것을 보여주고 있다. 본 실험에서는 반응기 내부의 상태가 눈으로 보이는 밀도(OD ; optical density)와 VSS 농도와 어떤 관계가 있는지 알아보기 위하여 wavelength 600nm에서 OD를 측정하였으며, VSS 농도와 OD를 나타낸 그래프에서 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 따라서 OD를 측정하여 반응기 내부의 미생물량의 변화를 알아보는데 간접적으로 이용할 수 있다고 판단된다.

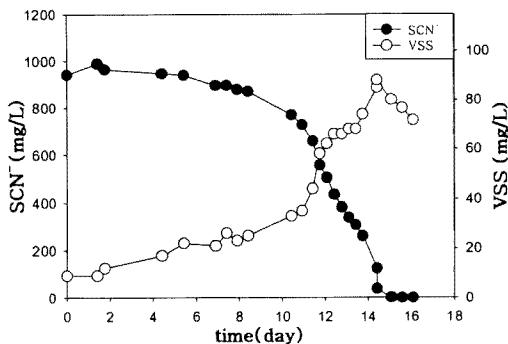


Fig. 1. Variations of SCN⁻ and VSS concentration during experimental period

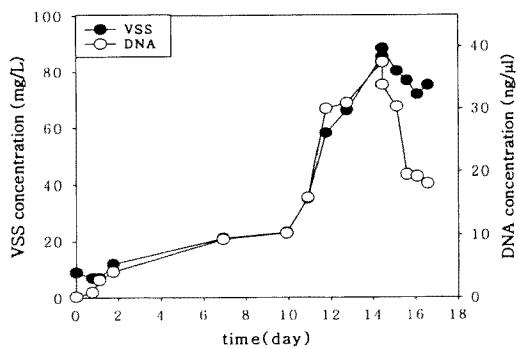


Fig. 2. Variations of VSS and DNA concentration during experimental period

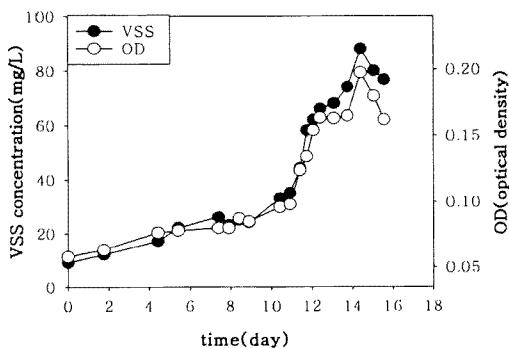


Fig. 3. Variations of VSS and OD

Conclusions

미생물에 독성 영향을 미치는 것으로 알려진 thiocyanate가 고농도로 존재할 때 생물학적 처리 방법에 의하여 처리가 가능하며, 이때 VSS 농도로 표현한 미생물량이 실제 미생물의 DNA 농도를 측정함으로써 나타낸 미생물량의 변화 양상이 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 미생물의 변화 양상을 파악하는 간접적인 방법으로 OD를 측정 하였으며, 이러한 간접적인 방법 역시 미생물의 농도 변화를 파악할 수 있음을 확인하였다.

References

1. Hung, C.-h. and S.G. Pavlostathis, *Aerobic biodegradation of thiocyanate*. Wat. Res., 1997. **31**(11): p. 2761-2770.
2. Kwon, H.K., *Biological treatment and degradation metabolism of cyanide compounds by microorganisms isolated from wastewater of coke oven plant*. 2002.
3. APHA-AWWA-WEF. "Standard methods for the examination of water and wastewater", 1999. 20th edition. Washington, D.C., American Public Health Association.
4. N. Shivaraman, P.K., R. A. Pandey, S. K. Chatterjee, K. R. Chowdhary and N. M. Parhad, *Microbial Degradation of thiocyanate, phenol and cyanide in a completely mixed aeration system*. Environmental Pollution, 1985. **39**: p. 141-150.
5. Paruchuri, Y.L., N. Shivaraman, and P. Kumaran, *Microbial transformation of thiocyanate*. Environmental Pollution, 1990. **68**: p. 15-28.