

해수중 유기물 분해와 영양염 재생의 특성에 관한 연구

송교욱 · 박청길
부산수산대학교 환경공학과

A Study on the Decomposition of Organic Matter and Regeneration of Nutrient in Seawater

Kyo-Ouk SONG and Chung-Kil PARK

*Department of Environmental Science and Engineering, National Fisheries University of Pusan
Pusan 608-737, Korea*

This study was conducted to determine the decomposition rate constants of organic matter and to evaluate the process of regeneration of inorganic nutrients in coastal and open seawater. The mixture solution of glucose and glutamic acid, and night soil were used as the test organic matter. Oxygen uptake of test solution was observed every day for 5 days for evaluation of decomposition rate constants, and nutrient contents were analyzed every day for 40 days.

The decomposition rate constants have been determined by Thomas slope method and compared with the values of each waters. The values of rate constants for open seawater and coastal water containing the mixture of glucose and glutamic acid were 0.23/day and 0.21/day, and those containing night soil 0.23/day and 0.20/day, respectively. The difference of decomposition rate constants between test materials was not found and the values for each seawater was equal to each other.

The nitrification process took place after 22 days for open seawater when night soil was added to the waters.

서 론

산업발달로 인한 인구의 도시집중 현상으로 생활수중에 함유된 유기오염물은 날로 증가하고 있어 도시주변 하천이나 해역의 수질은 악화되고 있는 실정이다. 가정에 설치된 분뇨정화조는 그 처리효율이 낮기때문에 미처리된 분뇨정화조의 유출수가 하천이나 해역으로 방류됨으로서 수질오염을 가속화시키고 있다.

하천이나 연안, 외양과 같은 수역에서는 미생물의 신진대사 활동결과 초래되는 유기물의 분해와 영양염의 재생이 거듭되면서 물질순환이 계속되고 있다. 이러한 수역에서는 그 자체의 유기물을 뿐만 아니라 외부로 부터 유입된 유기물의 대부분은 세균

이나 효모, 사상균등의 대사활동을 통해 분해가 일어나며 유기물 분해에 따른 무기영양염이 재생되면서(才野敏郎, 1985; Sorokin, 1978; Friligos, 1986) 생태계의 균형을 이루고 있다. 미처리된 다량의 유기물과 영양염이 수역으로 유입될 경우 무기영양염의 증가로 하천이나 연안역은 부영양화 현상(金, 1983; Ryther and Dunstan, 1971; 崔, 1985)이 촉진될 것이다.

분뇨 정화조 유출수가 하천이나 연안, 외양에 유입되었을 때 각 수역의 유기물 오염부하 감당능력과 수질에 미치는 영향을 예측하는 수질관리 모델링을 하기 위해서는 수역별 유기물 분해속도상수와 영양염 재생과 같은 기본과정과 그 매개변수를 알아야 한다.

유기물 분해에 대한 연구로는 용존유기물의 분해(Ogura, 1975), 키틴질의 분해(Hood and Meyers, 1977), 입자상 유기물의 분해(Yoshida et al, 1983), 광합성 유기물의 분해(Ishikawa and Nishimura, 1983) 등이 있고 영양염 재생에 관한 연구는 식물성 부유생물 분해에 따른 영양염 재생(Fukami et al, 1985; Grill, 1964) 등이 있으며 우리나라에서도 전국하천 수계별 분해속도상수에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 우리나라의 주변연안 해역이나 외양에서의 일반 유기물이나 분뇨의 분해속도 상수와 영양염 재생에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 외양해수와 연안해수에 생분해성 유기물을 투입하였을 때 수역별 유기물 분해 속도 상수를 조사하고 유기물 분해에 따른 무기영양염의 생화학적 거동, 특히 무기질소 화합물의 질산화 과정을 조사하여 각 수역별 자정능력과 기초 생산력을 평가하는 수질관리 모델링을 위한 기본 매개변수를 조사하는데 그 목적이 있다.

재료 및 방법

1. 해수중 유기물 분해실험

유기물 분해실험에 사용된 해수로는 동해남부 해역의 외양표층수와 해운대 부근 연안수를 사용했다. 여기에 투입된 유기물은 glucose와 glutamic acid 혼합액인 순수유기물과 수거분뇨를 각각 사용하였다. 순수유기물은 glucose와 glutamic acid를 각각 150mg/l로 조제하여 혼합한 후 각 해역의 용존 산소 소모를 고려하여 혼합용액의 이론적 산소요구량이 3.4mg/l가 되도록 회석하여 사용하였다. 분뇨는 부산시 용호동 분뇨처리장의 저류조 분뇨를 BOD가 2mg/l 되도록 회석하여 사용하였다. 이를 유기물을 회석한 실험용액을 2벌씩 BOD병을 이용하여 분주한 후 항온부란기(20°C)에 배양하면서 매일의 산소소모량을 측정하여 유기물 분해속도 상수를 구하였다.

분해속도 상수는 Thomas slope method로 산출하였다.

2. 영양염 재생실험

해수에 BOD가 약 16,000mg/l인 분뇨를 BOD가 2mg/l 정도 되도록 회석하여 주입한 후 BOD병에 분주하여 항온부란기(20°C)에 약 40일간 배양하면서 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소 그리고 인산인을 분석하여 재생되는 영양염의 양과 변화과

정을 조사하였다.

3. 수질분석 실험방법

Standard method(APHA, AWWA, APCF, 1985)에 준하여 다음과 같이 각 항목을 실험하였다.

- (1) 수온: 봉상 온도계로 현장측정(°C)
- (2) 염분: Inductive Salinometer(Tsurumi E-1)로 측정
- (3) 용존산소: 윙클러 아지드화 나트륨 변법에 의해 측정
- (4) 암모니아질소(NH₄⁺-N): phenate method에 의한 비색정량
- (5) 아질산질소(NO₂⁻-N): sulfanilamide-NED 법에 의한 비색정량
- (6) 질산질소(NO₃⁻-N): cadmium reduction method에 의한 비색정량
- (7) 총무기질소(TIN): 암모니아질소(NH₄⁺-N), 아질산질소(NO₂⁻-N), 질산질소(NO₃⁻-N)의 합량으로 계산
- (8) 인산인(PO₄³⁻-P, DIP): ascorbic acid method에 의한 비색정량

결과 및 고찰

1. 해역별 유기물 분해속도상수

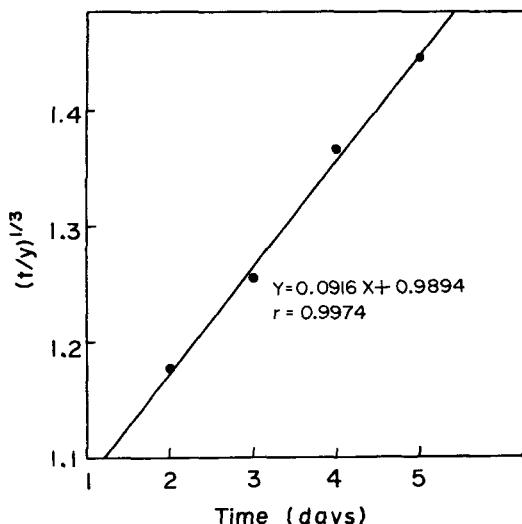
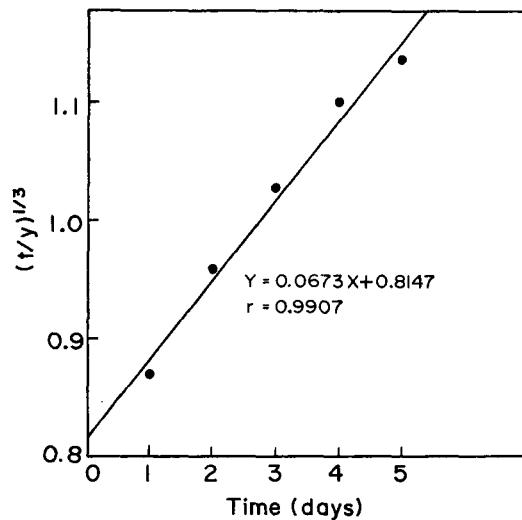
외양의 표층수, 연안해수에 각각 glucose와 glutamic acid 혼합액을 실험방법에 따라 첨가한 후 20°C 항온부란기에서 배양하면서 매일의 산소소모량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 5일 동안의 산소소모량은 외양수가 1.66mg/l 연안수가 3.43mg/l로 연안수가 외양수에 비해 산소소모량이 많았다. 이는 Table 2의 각 해역별 수질에서 나타난 바와 같이 본래의 수질이 연안수의 생화학적 산소요구량(BOD)이 1.35mg/l로 외양수의 0.20mg/l보다 높아 연안수 자체에 존재하는 유기물의 분해에 의한 것이라 생각된다. 이 실험결과로 부터 분해속도상수를 구하기 위하여 Thomas slope method로 나타낸 것은 Fig. 1, 2와 같으며 이로부터 산출한 a, b, Lo,

Table 1. Oxygen uptake of a mixture of glucose and glutamic acid in each waters. (mg/l)

Water type	1 day	2 day	3 day	4 day	5 day
Open sea water	0.46	1.23	1.52	1.57	1.66
Coastal water	1.53	2.28	2.78	3.02	3.43

Table 2. General characteristics of receiving waters

Water type	BOD (mg/l)	$\text{NH}_4^+ \sim \text{N}$	$\text{NO}_2^- \sim \text{N}$	$\text{NO}_3^- \sim \text{N}$	TIN	$\text{PO}_4^{3-} \sim \text{P}$	Salinity (%)
Open sea water	0.20	0.009	0.000	0.017	0.026	0.004	34.18
Coastal water	1.35	0.013	0.003	0.070	0.086	0.004	32.33

Fig. 1. The plot of $(t/y)^{1/3}$ versus time to determine k' and Lo for open seawater added a mixture of glucose and glutamic acid.Fig. 2. The plot of $(t/y)^{1/3}$ versus time to determine k' and Lo for coastal water added a mixture of glucose and glutamic acid.

K' 값은 Table 3과 같다.

분해속도상수 K' 값은 외양수 0.23/day, 연안수 0.21/day로 이들 값은 Ishikawa와 Nishimura(1983)의 광합성유기물 분해속도상수 0.132~0.434/day, Ogura(1975)의 용존유기물 초기 분해속도상수 0.045~0.25/day, 그리고 Yoshida(1983) 등의 임자 상물질의 초기 분해속도상수 0.19~0.38/day와 비슷한 값이 있고 Standard Method(1975)에서 glucose와 glutamic acid 혼합액을 사용해서 구한 분해속도상수 0.16~0.19/day 범위보다 다소 높은 값을 나타내고 있다.

2. 분뇨를 이용한 유기물 분해속도상수

분뇨를 투입한 외양표충수, 연안해수의 각 해역 별 5일 동안의 산소소모량과 그 변화곡선은 Table 4와 같이 5일간 산소소모량이 외양수가 2.27mg/l, 연안수가 2.71mg/l로 외양수와 연안수가 비슷하였다.

이 실험결과로 부터 분해속도상수를 구하기 위하여 Thomas slope method로 나타낸 것은 Fig. 3,

4와 같으며 이로부터 산출한 a , b , Lo , K' 값은 Table 5와 같다. 분해속도상수 K' 값은 외양수 0.23/day, 연안수 0.20/day으로 glucose와 glutamic acid 혼합액을 이용한 분해속도상수와 비교해 보면 거의 유사한 값을 나타내고 있었다. 이러한 결과는 Benfield와 Randall(1980)이 조사한 일반 가정하수의 분해속도상수 0.152~0.168/day값과 비교하면 외양수와 연안수의 경우는 이 보다 높은 값을 나타내었다.

Table 3. Decomposition rate constants of each waters in which a mixture of glucose and glutamic acid is added

Water type	a	b	Lo (mg/l)	W.T. ($^\circ\text{C}$)	K' (day^{-1})
Open sea water	0.9894	0.0916	2.03	19.00	0.23
Coastal water	0.8147	0.0673	3.73	19.43	0.21

Table 4. Oxygen uptake of each waters in which night soil is added
(mg/l)

Water type	1 day	2 day	3 day	4 day	5 day
Open sea water	1.25	1.29	1.61	2.00	2.27
Coastal water	1.22	1.63	1.99	2.31	2.71

Table 5. Decomposition rate constants of each waters in which night soil is added

Water type	a	b	Lo (mg/l)	W.T. (°C)	K' (day ⁻¹)
Open sea water	0.9210	0.0848	2.32	19.00	0.23
Coastal water	0.9027	0.0711	2.81	19.43	0.20

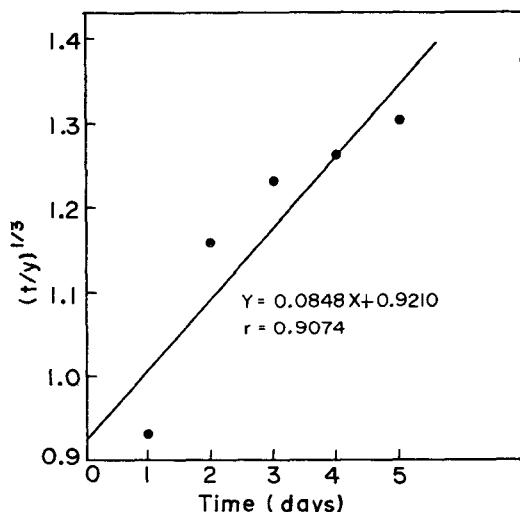


Fig. 3. The plot of $(t/y)^{1/3}$ versus time to determine k' and Lo for open seawater added night soil.

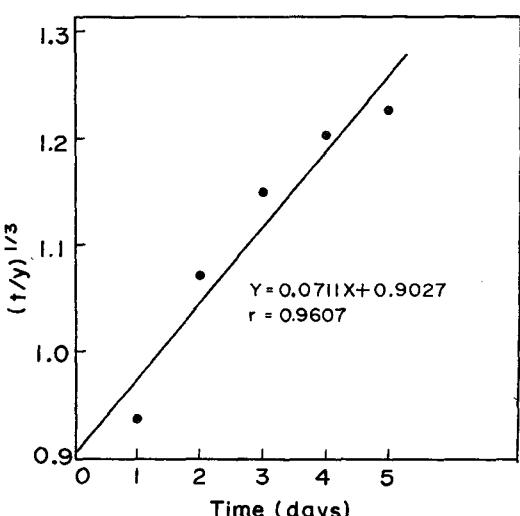


Fig. 4. The plot of $(t/y)^{1/3}$ versus time to determine k' and Lo for coastal water added night soil.

Table 6은 연안수, 외양수에 유기물로 사용된 분뇨의 성상을 나타낸 것으로 BOD는 약 16,000mg/l였으며 질산질소를 제외한 나머지 성분들은 李(1985) 등이 보고한 수거 분뇨의 경우보다 낮은 농도를 보였는데 이는 비교적 소화 및 질산화가 진행된 시료임을 알 수 있다.

Table 6. General characteristics of night soil

Item	Collected* night soil	Septic Tank* sludge	Test night soil
BOD	22,080	6,530	15,939
NH ₄ ⁺ -N	3,840	870	470
NO ₂ ⁻ -N			28
NO ₃ ⁻ -N	243	153	208
PO ₄ ³⁻ -P	650	153	187

* from Reference(李, 1985)

3. 무기영양염의 거동

(1) 질소의 거동

외양수에 분뇨를 투입한 후 시간에 따른 무기질소 및 용존산소, 인산인의 농도를 44일동안 측정한 결과는 Table 7과 같고 무기질소의 농도변화는 Fig. 5와 같다. 용존산소는 6.88mg/l에서 3.30mg/l로 감소하였고 이때 암모니아질소는 4.91μg-at/l에서 0.91μg-at/l로, 아질산질소는 0.28μg-at/l에서 32일경 0.54μg-at/l의 최고농도를 보이면서 다시 0.01μg-at/l로 감소하였으며, 질산질소는 3.05μg-at/l에서 7.05μg-at/l로 증가하였다. 질산화 과정은 암모니아질소가 감소하고 아질산질소의 증가가 시작되는 약 22일 이후부터 진행되었다.

분뇨를 투입한 외양수의 시간에 따른 산소소모의 변화곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 보면 외양수의 경우 22일경에 미약하지만 2단계의 질산화에 의한 산소소모가 나타남을 볼 수 있다. 질산화에 의한 산소소모에서 1mg/l의 암모니아질소가

1mg/l 의 질산질소로 변환될 때 이론적으로 소모되는 산소요구량은 4.57mg/l 으로 $1\mu\text{g-at/l}$ 의 질산질소가 생성될 때 약 0.06mg/l 의 산소가 소모된다.

외양수의 경우 약 22일 이후부터 질산화에 의한 산소소모가 일어나 그 양은 0.38mg/l 로 Table 7과 Fig. 5에서 나타난 질산화 과정에서 22일 이후부터 실험기간동안 $4.7\mu\text{g-at/l}$ 의 질산질소 증기량에 대한 이론적 산소소모량이 0.28mg/l 이기 때문에 22일 이후의 산소소모는 거의 질산화에 의한 것으로 볼 수 있다.

(2) 인산인의 거동

분뇨를 투입한 외양수의 시간에 따른 농도를 측정한 결과는 Table 7과 같고 이때의 인산인의 농도변화는 Fig. 7과 같다. 실험기간 동안 인산인은 최초 $0.86\mu\text{g-at/l}$ 에서 44일 후에 $1.38\mu\text{g-at/l}$ 로 증가하는 현상을 보이고 있다.

Table 7. The concentration of nutrients and DO for open seawater in which night soil is added

Day	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ ($\mu\text{g-at/l}$)	$\text{NO}_2^- \text{-N}$	$\text{NO}_3^- \text{-N}$	TIN	$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$	DO (mg/l)
0	4.97	0.28	3.05	8.30	0.86	6.68
1	4.95	0.25	2.91	8.11	0.93	5.43
2	4.16	0.28	2.78	7.22	0.82	5.39
3	4.53	0.28	3.12	7.93	0.98	5.07
4	4.48	0.28	2.30	7.06	1.03	4.68
5	4.67	0.28	3.23	8.18	1.02	4.41
6	5.85	0.28	2.79	8.92	0.90	4.26
7	5.14	0.21	3.00	8.35	0.94	4.12
8	-	0.23	-	-	1.02	4.00
9	4.66	0.13	3.38	8.17	1.20	3.95
10	4.93	0.27	2.81	8.01	1.10	3.90
12	3.58	0.23	3.08	6.89	1.31	3.90
14	4.28	0.21	3.11	7.60	1.29	3.88
16	-	-	-	-	-	-
18	2.85	-	-	-	1.25	3.76
20	4.02	0.33	2.84	7.19	1.22	-
22	-	-	-	-	-	3.68
24	2.70	0.38	4.84	7.92	1.13	-
26	3.33	0.41	4.62	8.36	1.24	3.56
28	3.97	0.44	4.71	9.12	-	3.50
30	-	0.47	4.52	-	-	3.42
32	2.74	0.54	4.98	8.26	-	3.40
34	-	0.49	5.74	-	1.37	-
36	-	-	-	-	-	-
38	1.35	0.34	7.46	9.15	-	-
40	0.91	0.10	7.41	8.42	1.38	3.30
42	-	0.12	-	-	-	-
44	1.88	0.01	7.50	9.39	-	-

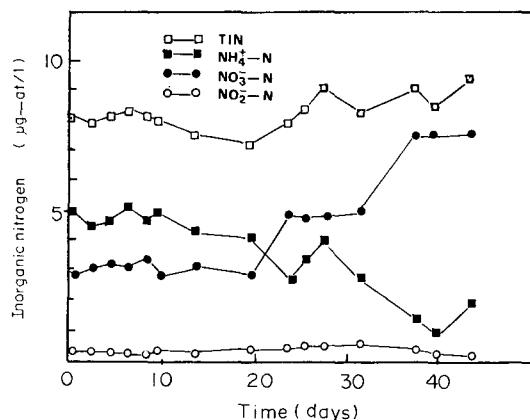


Fig. 5. The changes of ammonia, nitrite, nitrate and total inorganic nitrogen during the incubation at 20°C , dark for open seawater added night soil.

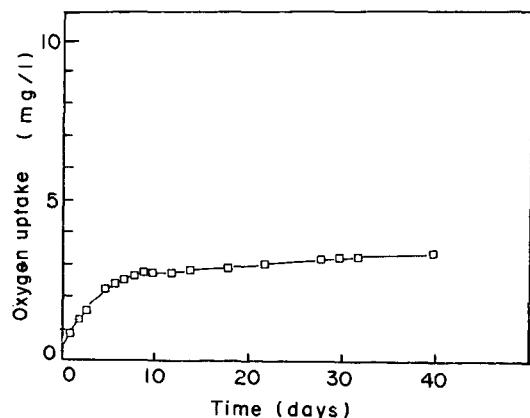


Fig. 6. The plot of oxygen uptake for open seawater added night soil.

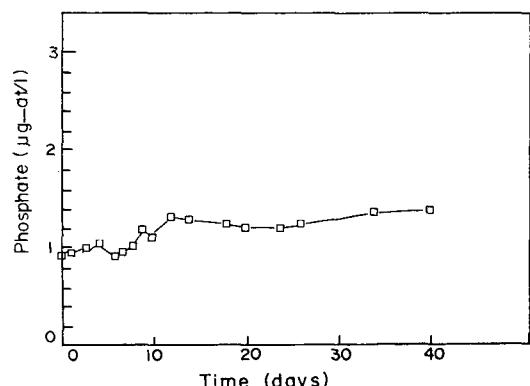


Fig. 7. The changes of phosphate during the incubation at 20°C , dark for open seawater added night soil.

결 론

해역별 유기물 분해속도상수와 유기물 분해에 의한 영양염 재생 및 질산화 과정을 고찰하기 위해 동해남부 해역의 외양표층수와 해운대 부근의 연안수를 대상으로 glucose와 glutamic acid의 혼합액과 수거분뇨를 사용하여 목적농도 투입에 따른 각 해역수에 있어서의 분해속도와 질소변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

1. glucose와 glutamic acid의 혼합액을 사용했을 때 분해속도상수는 연안수 0.21/d, 외양수 0.23/d로 연안수와 외양수의 분해속도상수가 비슷하였다.
2. 수거분뇨를 사용했을 때 분해속도상수는 연안수 및 외양수의 경우 각각 0.20/d, 0.23/d로 glucose와 glutamic acid의 혼합액을 사용했을 때와 거의 같은 값을 보였다.
3. 분뇨를 투입했을 때의 질산화 과정을 보면 외양수에 있어 22일경 이후부터 질산화 과정이 일어남이 밝혀졌다.

参考文献

- 김선희. 1983. 潟湖의 부영양화 水準豫測 및 管理對策에 관한 研究. 서울대학교 대학원 환경계 층학과 석사학위 논문.
- 이병현. 1985. 分뇨의 農地注入에 관한 研究. 고려 대학교 대학원 토목공학과 박사학위논문.
- 才野敏郎. 1985. 河口・沿岸海域における栄養鹽類の動態. 沿岸海洋研究メート, 23, 83~102.
- 崔永贊. 1985. 洛東江 下流域 부영양화 현상에 대한 研究. 부산수산대학교 대학원 환경공학과 석사학위논문.
- APHA, AWWA, APCF. 1975. Standard methods for the examination of water and wastewater, 14th ed, 548.
- APHA, AWWA, APCF. 1985. Standard methods for the examination of water and wastewater. 16th ed.
- Benefield, L. D. and C. W. Randall. 1980. Biological process design for wastewater. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N. J., 69.
- Friligos, N. 1986. Nutrient cycling and a stoichiometric model in Epidavros, a deep Basin in the Aegean Sea. Mar. Ecol., 7, 43~57.
- Fukami, K., U. Simidu and N. Taga. 1985. Microbial decomposition of Phyto-and Zooplankton in seawater. Mar. Ecol. Pro. Ser., 21, 1~5.
- Grill, E. V. 1964. Nutrient regeneration from phytoplankton decomposing in seawater. Jurnal of Marine Research, 22, 51~67.
- Hood, M. A. and S. P. Meyers. 1977. Rate of chitin degradation in an estuarine environment. Journal of the Oceanographical Society of Japan, 33, 328~334.
- Ishikawa, M. and H. Nishimura. 1983. A new method of evaluating the mineralization of particulate and dissolved photoassimilated organic matter. Jurnal of the Oceanographical Society of Japan, 39, 29~42.
- Ogura, N. 1975. Futher studies on decomposition of dissolved organic matter in coastal seawater. Mar. Biol., 31, 101~111.
- Ryther, J. H. and W. H. Dunstan. 1971. Nitrogen, Phosphorus, and Eutrophication in the coastal marine Environment. Science, 171, 1008~1013.
- Sorokin, Y. I. 1978. Decomposition of organic matter and nutrient regeneration. Mar. Ecol., 4, 501~616.
- Yoshida, H., Y. Morita and S. Fukase. 1983. ^{14}C -標識珪藻(*Skeletonema costatum*)を用いての粒状有機物の分解過程について, 北大水産彙報, 34, 148~167.

1991년 9월 8일 접수

1991년 9월 18일 수리