

河川 感潮域에서의 窒素變換에 있어서 鹽分의 影響

金 元 圭

日本 九州大學 工學部 招請 研究員
(1993년 8월 27일 접수)

Effect of Chlorides on Nitrification Process in a Tidal Section of the River

Won-Kyu Kim

Invited researcher, Faculty of Engineering, Kyusyu University, JAPAN
(Manuscript received 27 August 1993)

Abstrct

Laboratory batch experiments were conducted, using suspended solids and sediments taken from a tidal section of the Rokkaku river, to study the effect of salinity on nitrification and to estimate kinetic parameters of it. Experimental results indicated much more inhibition of $\text{NO}_2\text{-N}$ oxidation by chlorides than that of $\text{NH}_4\text{-N}$ oxidation. Nitrifying bacteria in sediments were less sensitive to chlorides than those in SS. The change of nitrogen concentration with time was clearly explained with the Monod growth model and the kinetic parameters were obtained by the curve fitting method.

Key Words : nitrification, monod growth model, suspended solids, sediments, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, oxidation, chlorides, nitrifying bacteria.

1. 序 論

하천 감조역에 있어서 자연정화기능을 평가하기 위해서는 감조역에 있어서 물질순환기구를 밝힐 필요가 있다. 그러나, 하천 감조부는 潮汐作用에 의해 수질이 주기적으로 변하고, 河川水와 海水가 혼합됨과 동시에 보통 하천에 비해서 상대적으로 긴 체류시간을 갖는 水域이기 때문에 물질순환과정이 꽤 복잡하다. 여기서, 질소의 측면에서 보면 유역의 시가지, 전답, 하수와 분뇨처리 시설로 부터 하천에 유입되는 암모니아성 질소($\text{NH}_4\text{-N}$), 아질산성 질소($\text{NO}_2\text{-N}$)는 영양염 또는 산소소비 물질로서, 또 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 영

양염으로서 수질오염에 많은 영향을 미치고 있다. 따라서, 감조역에 있어서 질소의 거동을 파악하는 것은 수질환경보전 및 수질오염제어에 있어서 대단히 중요하다고 할 수 있다.

하천 감조역에 있어서 질소변환과정에는 上流로부터 유입하여 온 암모니아성 질소와 아질산성 질소가 河道內 부유물질(suspended solids)과 底泥에 부착하는 산화 박테리아에 의해 아질산성 질소 및 질산성 질소로 변환되는 窒化過程, 底泥中의 嫌氣部에 있어서 脱窒過程이 있다. 또, 감조부에는 1일 2회의 潮汐作用과, 약 2주일을 주기로 하는 潮相의 변화(大潮, 小潮)에 따라 염분도가 공간적·시간적으로 변화하고, 그 변화가 窒化過程에

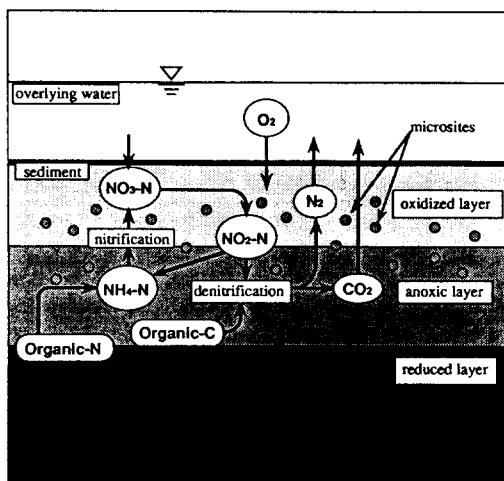


Fig. 1. Conception of circle in inorganic nitrogen.

미치는 영향이 상당할 것으로 생각된다. 그러므로, 하천 감조부에 있어서 질소변환과정을定量적으로 파악하기 위해서는 반응에 관계하는 박테리아량을 파악하고, 각 반응계수를 구하는 것이 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 실제 감조하천을 대상으로 한 현지관측 결과를 참고로 하고, 실내 실험과 모델해석을 통하여 질소변환과정에 있어서 염분이 미치는 영향을 밝히고자 한다.

2. 窒化·脱窒反应의 特性

용존산소(DO)를 소비하여 암모니아성 질소($\text{NH}_4\text{-N}$)는 암모니아 산화 박테리아(nitrosomon-

as)에 의해 아질산성 질소($\text{NO}_2\text{-N}$)로, 아질산성 질소는 아질산 산화 박테리아(nitrobacter)에 의해 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)로 변하는 과정이 窒化過程(nitrification process)이다. 그리고 이러한 아질산성 질소와 질산성 질소를 경유하여 嫌氣部에서 N_2O 또는 N_2 로 환원되는 과정이 脱窒過程(denitrification process)이다. 이러한 질소변환이 하천 감조역에서 생기는 순환과정을 Fig.1에 나타 내었다. 하천 감조역에 있어서 窒化反應은 통상 底泥 표면부근에 존재하는 窒化 박테리아에 의해서 뿐만 아니라 SS농도가 높은 경우에는 水中에 부유하는 입자(SS)에 부착하는 박테리아에 의해서도 생긴다. 따라서, SS와 底泥에 있어서 窒化 박테리아량을 추정할 필요가 있다.

그리고, 감조하천인 日本의 九州地方에 위치하고 있는 六角川에서 실제로 측정한 결과를 염화물 이온농도와 各態 질소농도의 관계를 Fig.2에 나타 내었다.(二渡,金元圭等) 그림에서 알 수 있듯이 암모니아성 질소는 염화물 이온농도와 큰 관련이 없어 보이지만, 窒化가 진행 될수록 염화물 이온농도에 많은 관련성이 있어 보인다. 아질산성 질소농도는 하류측에서 염화물 이온농도와 큰 관련성이 없어 보이나 상류로 감에 따라 염화물 이온농도와 많은 관련성을 갖고 있다. 즉, 염화물 이온농도가 0.35kg/m^3 일 때 最大値를 나타내고, 염화물 이온농도가 상승하면 다시 저하하는 경향을 보이고 있다. 그러나, 窒化가 더욱 진행된 질산성 질소농도는 전 영역에서 염화물 이온농도

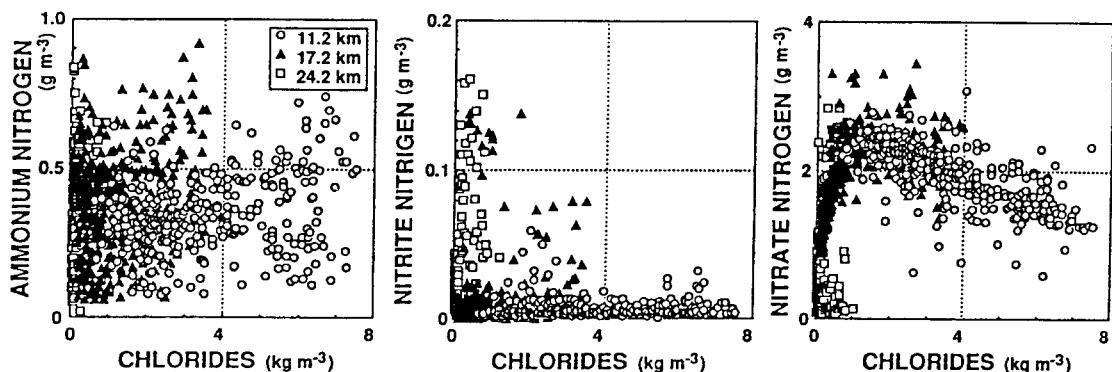


Fig. 2. Relationship between inorganic nitrogens and chlorides (distance from the river mouth).

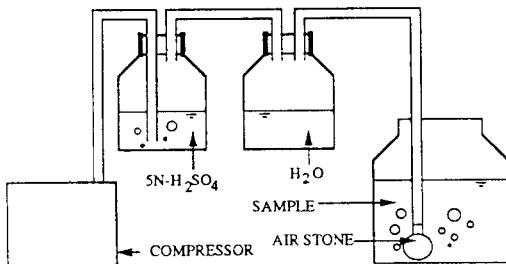


Fig. 3. Experimental apparatus.

와 많은 관련성을 보이고 있다. 즉, 염화물 이온농도가 1.2kg/m^3 일 때 최대농도를 나타내고, 염화물 이온농도가 증가하면 역시 다시 저하하는 경향을 나타내고 있다. 따라서, 하천 감조역에 있어서 壓化過程을 定量的으로 파악하기 위해서는 壓化反應에 있어서 염화물 이온농도의 영향을 밝힐 필요가 있다.

그리므로, 본 연구에서는 壓化反應過程에 있어서 염화물 이온농도의 영향을 규명하고, 이러한 결과를 바탕으로 하여 壓化過程을 動力學的으로 해석하여 SS와 底泥에 있어서 壓化 박테리아량을 추정하고, 壓化反應에서의 諸係數를 결정하였으며, 이것들과 염화물 이온농도와의 관계도 구하였다.

3. 室內實驗

3.1 實驗裝置 및 實驗方法

SS 및 底泥에 있어서 壓化反應에 대한 염분의 영향을 밝히기 위해 다음과 같은 壓化實驗을 SS와 底泥에 대해 각각 실행하였다. 본 연구에서 사용한 시료들은 日本 九州地方에 위치하고 있는 六角川의 하구로 부터 20.6km에서 채취한 SS와 底泥이다. SS는 채수한 하천수중에 포함되어 있는 일정농도의 SS이다. 底泥는 酸化層인 上部 1cm를 사용하였다. 실험장치는 Fig.3에 나타내 있으며, 사용된 혼합액과 기질의 내용은 Table.1과 같다. 爆氣에 의한 오염을 방지하기 위해 공기를 5규정(5N)의 硫酸에 통과 시켰고, 이 硫酸이 시료내로 들어가지 않도록 중류수의 Trap을 설치하였다. SS 농도가 높은 경우에는 爆氣만으로 충

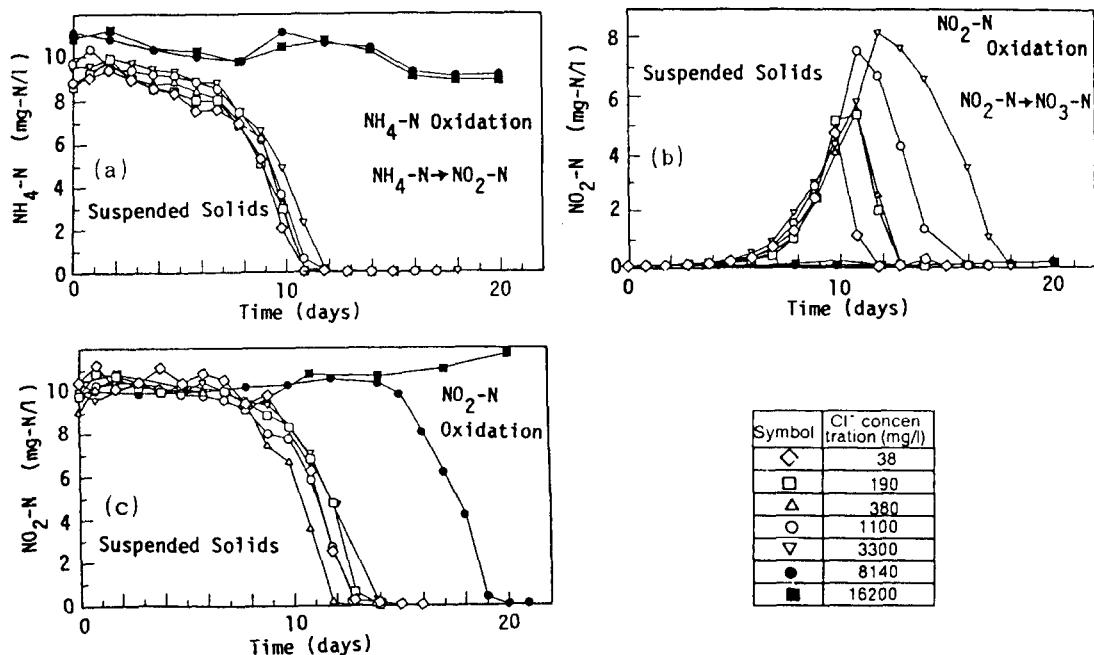
분히 혼합되지 않을 것이기 때문에 용기내에 별도의 프로펠라를 설치하여 혼합 시켰다. 底泥中の 壓化作用에 대한 실험에서는 교란되지 않은 상태의 底泥를 그대로 실험에 사용하였다. 염화암모니움(NH_4Cl)과 아질산나트륨(NaNO_2)의 용해액을 첨가하여 암모니아성 질소와 아질산성 질소의 초기농도를 10mg/l 에 맞추었다. 배양은 20°C 의 온도에서 20일간 어두운 곳에서 실시하고, 이 때 배양병으로부터 시간별로 採水하여 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소의 농도를 측정하였다. 그리고 실험중에는 爆氣를 계속 실시하여 溶存酸素를 포화상태로 하였다. SS에 대한 실험도 같은 방법으로 하였다.

Table 1. Substrate and Media composition.

Substrate	NH_4Cl	10mg-N l^{-1}
Media	NaNO_3	
	K_2PO_4	21.75mg
	KH_2PO_4	8.5mg
	Na_2HPO_4	44.6mg
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22.5mg
	CaCl_2	27.5mg
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.25mg
	Trap water	1.0 liter

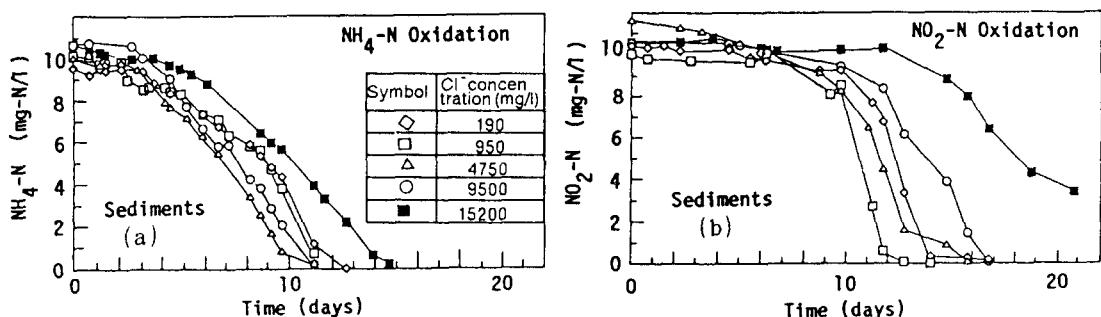
3.2 實驗結果 및 考察

SS에 의한 壓化實驗에 있어서, 암모니아성 질소의 초기농도를 10mg/l 로 했을 때, 암모니아성 질소농도, 아질산성 질소농도의 시간에 따른 변화를 Fig.4(a)(b)에 나타내었다. 암모니아성 질소로부터 아질산성 질소로의 壓化過程에서는 염화물 이온농도가 3300mg/l 보다 낮은 경우에는 염화물 이온의 영향이 거의 없이 壓化가 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 암모니아성 질소로부터의 산화과정에서는 염화물 이온농도가 3300mg/l 이하에서는 壓化速度의 차이가 거의 없다. 그리고, 염화물 이온농도가 8140mg/l 보다 높은 경우에는 염화물 이온의 영향이 보인다. 결국, 염화물 이온농도가 높아짐에 따라 암모니아성 질소로부터 아질산성 질소로, 아질산성 질소로부터 질산성 질소로의 변환이 억제되고 있다. 그리고, Fig.4(c)

Fig. 4. Temporal changes of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ concentration in SS.

에는 초기에 아질산성 질소농도를 10mg/l로 한 경우에 농도의 시간에 따른 변화를 나타낸다. 여기서도 앞에서와 같이 염화물 이온농도가 3300mg/l 이하의 경우에는 염화물 이온농도의 영향을 거의 받지 않고 硝化가 진행되고 있다. 염화물 이온농도가 8140mg/l의 경우에는 꽤 천천히 硝化가 진행되고 있고, 16200mg/l의 경우에는 20일간에 硝化반응은 거의 생기지 않고 있다. 이상으로 부터, 암모니아성 질소로부터 아질산성 질소 및 아질산성 질소로부터 질산성 질소로의 硝化過程에 있어서 염화물 이온농도가 큰

8140mg/l 이상의 경우에는 硝化反應이 억제되는 효과가 큰 것으로 보여진다. 이것으로 부터 하구로 부터 上流에 있는 淡水에서는 硝化 박테리아가 많이 존재하고, 河口에 가까운 海水에서는 작게 존재 한다는 것을 의미한다. 그리고, Fig.5에는 底泥에서의 실험결과를 나타내었다. (a)에서 보면 암모니아성 질소로부터 아질산성 질소로의 硝化반응은 염화물 이온농도의 영향을 작게 받는 것으로 보여지지만, (b)에서 보면 아질산성 질소로부터 질산성 질소로의 硝化반응에 있어서는 염화물 이온농도의 영향이 꽤 큰 것으로 보여진다. 그

Fig. 5. Temporal changes of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ concentration in sediments.

러나 이러한 결과들은 SS에서의 실험결과에 비해 염화물 이온농도의 영향이 작은 것을 나타내고 있고, 底泥中에서 窒化反應은 SS에 비해 염화물 이온농도의 변화에 대해 민감하지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 潮汐作用에 의한 감조역 水塊의 이동과 함께 SS는 이동하기 때문에 영향을 받는 염화물 이온농도의 범위가 좁게 되고 있지만, 底泥는 거의 이동하지 않기 때문에 SS에 비해 넓은 범위의 염화물 이온농도에 영향을 받는 것으로 생각된다.

4. 窒化 박테리아 濃度의 推定

古米(1990)등은 反復回分實驗에 의한 메탄 생성균의 활성 박테리아량의 추정법을 제안하고 있다. 본 연구에서는 SS 및 底泥에 있어서 窒化 박테리아량은 같은 방법을 이용하여 추정하고, Monod식에서의 動力學的 파라메터인 最大比增殖速度와 飽和定數를 구하였다. 그리고 이것들과 염화물 이온농도와의 관계도 구하였다. 窒化 박테리아의 增殖은 死滅을 무시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다(安全工學協會編, 1982).

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{C}{K_s + C} X \quad (1)$$

$$X = Y(C_0 - C) + X_0 \quad (2)$$

여기서, X 는 박테리아 농도, X_0 는 초기 박테리아 농도, C 는 基質濃度, C_0 는 초기 基質濃度, μ_{\max} 는 最大比增殖速度, K_s 는 飽和定數, Y 는 增殖收率, t 는 반응시간이다.

식(1)과 (2)로 부터 다음의 해가 얻어진다 (Knowls et al, 1965).

$$\begin{aligned} \mu_{\max} t &= \frac{1}{P} \left\{ K_s \frac{\ln C_0}{C} + (P + K_s) \ln \left(\frac{P - C}{P - C_0} \right) \right\} \\ P &= C_0 + \frac{X_0}{Y} \end{aligned} \quad (3)$$

식(3)을 무차원화 하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \mu_{\max} t &= \frac{1}{1 + \bar{X}_0} \left\{ -\bar{K}_s \ln \bar{C} + (1 + \bar{X}_0 + \bar{K}_s) \right. \\ &\quad \left. \ln \left(\frac{1 + \bar{X}_0 - \bar{C}}{\bar{X}_0} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\bar{K}_s = K_s / C_0, \bar{X}_0 = (Y C_0), \bar{C} = C / C_0$$

여기서, $\bar{K}_s \ll 1$, $\bar{X}_0 \ll 1$, $\bar{C} \approx 1$ 로 가정하면, 식(4)는 다음과 같이 된다.

$$\mu_{\max} t = \ln \left(\frac{1 + \bar{X}_0 - \bar{C}}{\bar{X}_0} \right) \quad (5)$$

이와 같이 基質濃度와 반응시간의 관계는 식(5)와 같이 나타낼 수가 있다. 따라서 같은 초기 농도에서 回分實驗을 반복하고, 그 1회째와 2회째의 回分實驗에서 最大比增殖速度가 일정하다고 하면 그 반응시간비는 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\ln \left(\frac{1 + \bar{X}_1 - \bar{C}}{\bar{X}_1} \right)}{\ln \left(\frac{1 + \bar{X}_2 - \bar{C}}{\bar{X}_2} \right)} \quad (6)$$

$$\bar{X}_2 = \bar{X}_1 + \Delta \bar{X}$$

여기서, $\Delta \bar{X}$ 는 무차원화한 박테리아의 增殖量이고, t_1 , t_2 는 각각의 回分實驗에 있어서 어떤 基質濃度에 도달하는 데에 요구되는 시간이다. 回分實驗에 있어서 초기 박테리아량은 가정에 모순이 없을 정도로 매우 작으며, 初期 基質濃度는 충분히 클 것으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 窒化 박테리아량을 추정하기 위해 上潮時에 하구로 부터 11.2km 상류지점에서, 下潮時에 17.2km 상류에서 SS를 포함한 河川水를 採水하고, 下潮時에 하구로 부터 4.0km, 20.2km, 27.2km 상류지점에서 底泥를 採取하여 SS와 底泥에 대한 窒化 實驗을 실시하였다. 여기서의 實驗은 앞에서 나타낸 實驗과 같은 방법으로 실시하였다. 암모니아성

Table 2. Estimated concentration of ammonium and nitrite oxidation bacteria.

sample	sampling		Cl-concen-tration	SS concen-tration	ammonium \Rightarrow nitrite				nitrite \Rightarrow nitrate			
	time	point* (km)			reaction time		estimated concentration (mg/kg)	reaction time		estimated concentration (mg/kg)		
		t ₁ (hr)	t ₂ (hr)	t ₁ (hr)				t ₂ (hr)				
SS	ebb tide	17.2	950	3250	168.2	48.8	62	165.9	18.2	1.7		
	flood tide	11.2	4830	2150	143.2	47.7	103	209.1	18.2	1.1		
sediments	ebb tide	27.2	190	2010	81.8	27.3	52	161.4	37.5	7.7		
			950		70.5	26.1	68	171.6	31.8	4.6		
		20.6	190	1840	73.9	18.2	43	176.1	29.5	5.7		
			950		55.7	15.9	40	168.2	25.0	4.0		
		4.0	4830	2290	45.5	21.6	134	147.7	47.7	23.5		
			9650		89.8	36.4	94	204.5	52.3	11.4		
			15400		140.9	54.5	97	325.0	-	-		

* : distance from the river mouth

질소 또는 아질산성 질소의 초기농도가 10mg/l로 되도록 하여 각각 염화암모니움과 아질산나트륨을 첨가하여 실험을 개시하고, 그것들의 농도가 거의 0이 된 시점에서 다시 염화암모니움과 아질산나트륨을 첨가하였다. 여기서 t₁ 및 t₂를 각각 초기농도 또는 재첨가시 농도의 1/2로 될 때 까지의 반응시간비를 구하고, 그것을 식(6)에 대입하여 底泥와 부유물질에서의 硝化 박테리아농도를 추정하였다. 그 결과는 Table 2에 나타낸 것과 같다. 底泥에서의 아질산성 질소 산화 박테리아량은 암모니아성 질소 산화 박테리아량 보다 1 order 정도 낮다. 그리고 下流의 底泥中에 있어서 산화 박테리아량은 다른 지점에서의 것 보다 2배 정도 높다. SS에서도 같은 경향이 나타난다. 이것은 下流의 河床으로부터 浮上한 SS의 농도가 높기 때문으로 생각된다. SS에서의 암모니아성 질소 산화 박테리아량도 底泥中에서의 것과 같은 경향을 나타낸다. 그리고, Monod식의 動力學的 파라메터인 最大比增殖速度와 饱和定數를 추정하였다. 즉, 추정된 박테리아량과 연속실험에 의한 아질산성 질소농도의 변화를 이용하여 식(4)에서 最小自乘法과 Curve-fitting법으로 구하였다. 그 결과를 Table 3에 나타 내었다. 암모니아성 질소 산화 박

테리아의 最大比增殖速度는 0.015/hr로 부터 0.029/hr 까지 분포하고, 염화물 이온농도가 8140(mg/l) 보다 높은 경우에는 最大比增殖速度가 현저히 감소하고 있다. 아질산성 질소 산화 박테리아의 最大比增殖速度는 0.015/hr로 부터 0.025/hr 까지 분포하였다. 그리고 이러한 파라메터와 염화물 이온농도와의 관계를 염화물 이온농도의 함수로서 구해 보았으며, 그 결과는 Table 4와 같다.

Table 3. Kinetic parameters.

Cl-concentration	Suspended Solids			Sediments		
	NH ₄ -N μ max	NO ₂ -N K _s	Cl-concentration	NH ₄ -N μ max	NO ₂ -N K _s	
mg/l	1/hr	mg/l	1/hr	mg/l	mg/l	1/hr
38	0.029	1.7	0.025	1.0	-	0
190	0.029	2.0	0.024	1.0	190	0.015
380	0.029	0.8	0.025	0.6	950	0.016
1100	0.025	1.0	0.025	1.2	-	-
3300	0.025	1.2	0.023	1.2	4750	0.020
8140	-	-	0.015	0.5	9500	0.018
16200	-	-	-	-	15200	0.016

Table 4. Kinetic parameters as the functions of chlorides in SS and sediments

	Chlorides (kg/m ³)	ammonium oxidation		nitrite oxidation	
		μ_{\max} (1/day)	K _s (mg/l)	μ_{\max} (1/day)	K _s (mg/l)
SS	C _{Cl} ≤ 0.15	0.7	1.7	1.7	1.0
	0.15 < C _{Cl} ≤ 0.36	0.6+0.1(0.36-C _{Cl})/0.21	2.0-0.3(0.36-C _{Cl})/0.21	0.57+0.03(0.36-C _{Cl})/0.21	1.0
	0.36 < C _{Cl} ≤ 1.1	0.6	0.8+1.2(1.1-C _{Cl})/0.74	0.6-1.2(1.1-C _{Cl})/0.74	1.2+0.2(1.1-C _{Cl})/0.74
	1.1 < C _{Cl} ≤ 3.3	0.6	1.0-0.2(3.3-C _{Cl})/2.2	0.56+0.04(3.3-C _{Cl})/2.2	1.2
	3.3 < C _{Cl} ≤ 9.0	0.6(9.0-C _{Cl})/5.7	1.2+0.2(9.0-C _{Cl})/5.7	0.35+0.21(9.0-C _{Cl})/5.7	0.5+0.7(9.0-C _{Cl})/5.7
	9.0 < C _{Cl} ≤ 16.0	0	-	0.35(0.36-C _{Cl})/7.6	0.5
	16.0 < C _{Cl}	0	-	0	-
sediments	Chlorides (kg/m ³)	ammonium oxidation		nitrite oxidation	
		μ_{\max} (1/day)	K _s (mg/l)	μ_{\max} (1/day)	K _s (mg/l)
	C _{Cl} ≤ 0.19	0.36	0.8	0.55	0.6
	0.19 < C _{Cl} ≤ 0.95	0.38-0.02(0.95-C _{Cl})/0.76	0.9-0.1(0.95-C _{Cl})/0.76	0.6-0.05(0.95-C _{Cl})/0.76	0.3+0.3(0.95-C _{Cl})/0.76
	0.95 < C _{Cl} ≤ 4.75	0.48-0.1(4.75-C _{Cl})/3.8	1.4-0.5(4.75-C _{Cl})/3.8	0.58+0.02(4.75-C _{Cl})/3.8	0.6-0.2(4.75-C _{Cl})/3.8
	4.75 < C _{Cl} ≤ 9.5	0.43+0.05(9.5-C _{Cl})/4.75	0.7+0.05(9.5-C _{Cl})/4.75	0.56+0.05(9.5-C _{Cl})/4.75	1.4-0.8(9.5-C _{Cl})/4.75
	9.5 < C _{Cl} ≤ 15.2	0.38+0.05(15.2-C _{Cl})/4.3	2.5-1.8(15.2-C _{Cl})/4.3	0.41+0.12(15.2-C _{Cl})/4.37	1.1+0.3(15.2-C _{Cl})/4.3
	15.2 < C _{Cl}	0	-	0	-

5. 結 論

參考文獻

본 연구에서 얻은 결론을 다음과 같이 요약할 수가 있었다.

- (1) 아질산 산화 박테리아는 암모니아 산화 박테리아 보다 염화물 이온농도에 더 민감하다.
- (2) 底泥에서 산화 박테리아는 SS에서의 그것 보다 염화물 이온농도에 더 큰 적응성을 가진다.
- (3) 窒化過程이 Monod增殖모델로서 명확히 설명될 수 있었다.
- (4) Monod增殖모델의 動力學的 파라메터들은 염화물 이온농도의 함수로서 구할 수 있어 차후에 窒化過程의 定量的 평가연구에 상당한 도움이 될 수 있으리라 생각된다.

Knowls, G., Downing, A.L. and Barret, M. J., 1965, Determination of kinetics for nitrifying bacteria in mixed culture, with aid of an electronic computer, J. Gen. Microbiol., vol.38, pp.263-278.

二渡了, 金元圭, 楠田哲也, 古米弘明, 強混合河川感潮部硝化脫窒過程, 日本土木學會論文集(投稿中).

古米弘明, 久場隆廣, 楠田哲也, 1990, 嫌氣性混合培養系酉酸利用生成菌活性菌體量의 推定法應用, 衛生工學論文集, 第26卷, pp.85-93
安全工學協會編, 1982, 安全工學講座8 : 水質汚濁·土壤汚染, p.188.