

重金屬이 水生히야신스(부레옥잠)를 利用한 下水處理 工程에 미치는 影響

鄭宰旭·柳弘一·柳在根

國立環境研究院

Effects of Heavy Metals on the Sewage Treatment Process by Water Hyacinth

Chung Jae-Wook, Ryu Hong-Il, Ryu Jae-Keun

National Institute of Environmental Research

Abstract

The objective of the this study was to evaluate the effects of heavy metals on the sewage treatment process designed to remove organic material and nutrients using Water- hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Batch experiments were carried out using domestic sewage spiked with different level of heavy metal mixtures (Cd, Pb and Cu).

The specific growth rates of Water- hyacinth ranged from 0.0008 to 0.0015 1/day(operated at water temperatures of 22~30℃) and increased as the concentration of heavy metals decreased. The test result showed that the permissible maximum concentrations Cd, Pb and Cu for the growth of Water- hyacinth were 0.5, 1, and 6 mg/ℓ respectively. Under these maximum permissible heavy metal loads, removal rate of organic material, nitrogen and phosphorus were 85%, 75% and 75%, respectively, during 40days of the test period.

I. 서 론

수생식물(water plants, aquatic plants, hydrophytes)은 통상 수초라고 칭하며, 일반

적으로 관속이 있는 고등식물로서 수중에서 생육하는 식물을 말한다. 수처리공정에 이용되는 일반적인 식물로서는 부들(cattail), 애기부들(bulrush), 갈대(reed), 사초(sedge), 개

구리밥(duckweed), 생이가래(salvinia natans), 부레옥잠(Water-hyacinth) 등이 있다. 이런 각종 수초중, 특히 부레옥잠은 다른 수초보다 근경구조가 아주 발달해 있으므로 유기물질 분해를 위한 박테리아균이 대량 부착할 수 있는 여재로서 아주 우수하다. 충분히 성장한 식물뿌리는 부유고형물질의 여과 및 흡착을 용이하게 여재로 제공되기도 하며, 뿌리를 통하여 산소가 호기성 부착미생물에 공급되기도 하는 등 구조적, 기능적 특성에 따라 오염물질을 영양원으로 하여 빠른 성장을 하는 특징이 있다. 따라서 오염물의 제거 효율이 높고 비교적 관리도 어렵지 않으므로 수처리용 수생식물로 많이 이용되고 있다. 그러나 한 냉 조건에서 뿌리 끝이 얼게 되면 식물전체가 죽게 되므로 우리나라와 같이 사계절의 변화가 뚜렷한 지역에서는 온도 유지가 필수적이다(Fig 1).

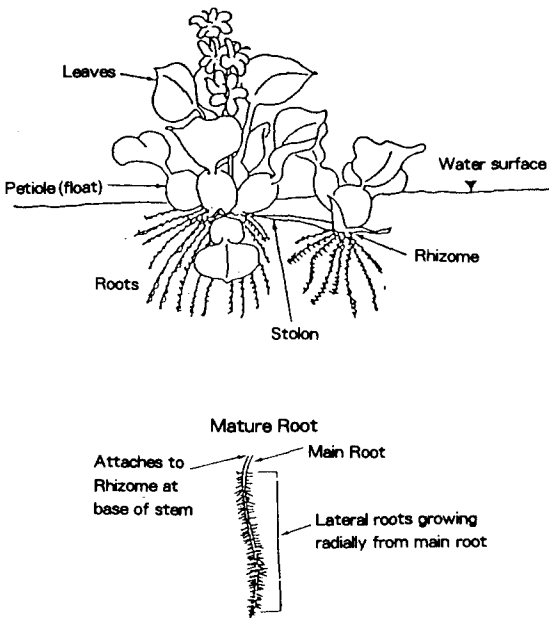


Fig. 1. Schematic of typical water hyacinth plant.

본 연구는 부레옥잠에 의한 유기물, N, P, 중금속 등 각각의 처리효율에 관한 기존의 연구를 바탕으로 하여 부레옥잠의 생리적 특성을 이용한 수처리공정에, 중금속 존재가 유기물, N, P의 처리효율에 어느 정도의 영향이 미치는가를 평가하는데 연구의 그 목적이 있으며, 특히 우리나라의 하수종말처리장에는 생활하수와 공단폐수가 동시에 유입되는 사례가 많으므로 본 연구결과가 실제 수처리 과정에 도움이 될 수 있을 것으로 판단된다.

II. 실험 방법

수생식물인 부레옥잠을 이용하여 하수중의 유기물 N 및 P를 제거하고자 할 때 중금속의 존재가(Cd, Pb, Cu 등이 혼합하여 존재 할 때) 하수처리 효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 경기도 양평군 양수리의 생활 하수에 중금속을 첨가하여 batch type으로 실험을 수행하였다. 부레옥잠의 성장에 알맞은 여름철에 약 40일간 실험하였으며 수온은 22~30℃였다.

부레옥잠 성장용 수조는 100ℓ 용량의 플라 스틱 원통형이었으며 표면적은 0.17㎡ 이다(Fig. 2). 이 수조에 하수 90ℓ 채우고 성장단계에 있는 20~30cm 크기의 부레옥잠을 이식시켜 배양하였다. 3개의 수조를(W1, W2, W3) 설치하여 중금속을 Table 1과 같이 주입 하였다.

시료의 채취 및 분석은 매일 실시하였고, 분석 방법은 수질오염공정시험법(수질편)과 Standard Methods를 따랐으며 중금속은 ICP (Inductively Coupled Plasma)를 이용하였다.

Table 1. Spike of heavy metal concentrations and water hyacinth weight.

Item	W1	W2	W3	Remarks
Cd, mg/ℓ	1	0.5	0.1	
Pb, mg/ℓ	10	3	1	
Cu, mg/ℓ	15	6	3	
Water hyacinth-weight(g)	172.8	171.6	169.1	wet weight

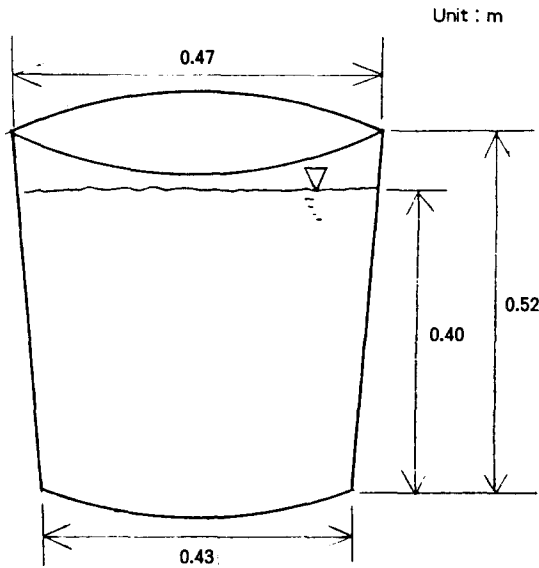


Fig. 2. Schematic drawing of the experimental water bath.

III. 결과 및 고찰

본 실험은 수온 22~30℃로 부레옥잠이 성장하는데 적절한 온도였으며(Fig. 3), 채수와 시료의 분석은 매일 동일한 시각에 하였다. 중금속의 농도는 배출허용기준치를 최소로 하여 단계별로 높여서 3개수조로 하였다. 이때 사용한 중금속은 금속 Cd, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 그리고 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 등을 stock solution하여 사용 했으며, $CuSO_4$ 사용으로 조류는 발생되

지 않았으며, 초기 pH도 6이하가 되기도 했다. 부레옥잠은 1kg/m²씩 이식하여 재배했으며 결과를 정리하면 다음과 같다(Table 2, 3, 4).

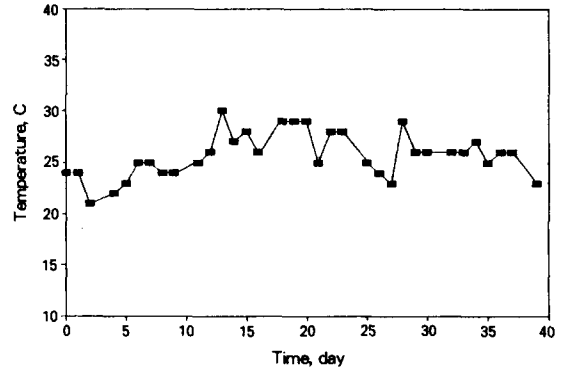


Fig. 3. Variation of water temperatures in experimental during.

Table 2. Experimental results of water bath W1.

Item	Concentration, mg/ℓ		
	Initial	13day (removal, %)	39day (removal, %)
Cd	1	0.80(20)	0.77(23)
Pb	10	8.38(16)	7.38(26)
Cu	15	12.74(15)	11.55(23)
COD _{Mn}	50.19	24.50(51)	13.85(72)
TN	28.17	20.21(28)	13.25(53)
NH ₃ -N	17.61	13.23(25)	9.78(44)
TP	0.91	0.62(32)	0.42(54)
PO ₄ -P	0.51	0.36(29)	0.22(57)
pH	6	6.5	6.4
DO	3	8.5	8.7
TB	17	20	16
EC, mS/cm	0.363	0.423	0.546

1. 식물체 생장률

부레옥잠의 비생장률을 나타내는 방법은 무게비로 계산하는 것과 부레옥잠 개체수로 나타낼 수 있다. 습중량으로 계산하여 나타낸 값은 Table 5로 정리 했으며 그래프는 Fig. 4와 같다. 이를 비교해 보면 W3가 W1이나 W2에 비해 생장률이 높음을 알 수 있다. 대체

적으로 중금속의 농도가 낮을수록 생장률이 높아진다. 최종 부레옥잠의 습중량은 W1, W2와 W3가 각각 168.4, 207.8과 289.3g 이었다.

Table 3. Experimental results of water bath W2.

Item	Concentration, mg/ℓ		
	Initial	13day (removal, %)	39day (removal, %)
Cd	0.5	0.38(24)	0.28(44)
Pb	3	2.48(17)	2.10(30)
Cu	6	3.89(35)	3.12(48)
COD _{Mn}	50.19	29.22(45)	15.25(71)
SS	19.3	14.8 (23)	9.5(51)
TN	31.55	21.11(33)	12.94(59)
NH ₃ - N	17.65	11.56(35)	6.86(61)
TP	1.38	0.71(49)	0.54(61)
PO ₄ - P	0.67	0.46(31)	0.32(52)
pH	6	6.5	7.4
DO	3	8.5	8.6
TB	17	20	13
EC, mS/cm	0.363	0.423	0.466

Table 4. Experimental results of water bath W3.

Item	Concentration, mg/ℓ		
	Initial	13day (removal, %)	39day (removal, %)
Cd	0.1	0.07(30)	0.05(50)
Pb	1	0.77(23)	0.51(49)
Cu	3	1.88(37)	1.56(48)
COD _{Mn}	50.91	21.92(57)	7.07(86)
SS	25.2	21.0 (17)	8.6(66)
TN	28.59	14.72(49)	6.51(77)
NH ₃ - N	17.76	9.87(44)	1.97(89)
TP	1.82	1.03(43)	0.46(75)
PO ₄ - P	0.99	0.76(23)	0.23(77)
pH	6	7.5	8.4
DO	3.2	8.2	9.7
TB	17	12	15
EC, mS/cm	0.401	0.342	0.348

Table 5. Water hyacinth specific growth rates.

Item	W1	W2	W3
Water hyacinth weight, kg/m ²	1.19	1.24	1.32
Specific growth rates, day ⁻¹	0.0008	0.0010	0.0015

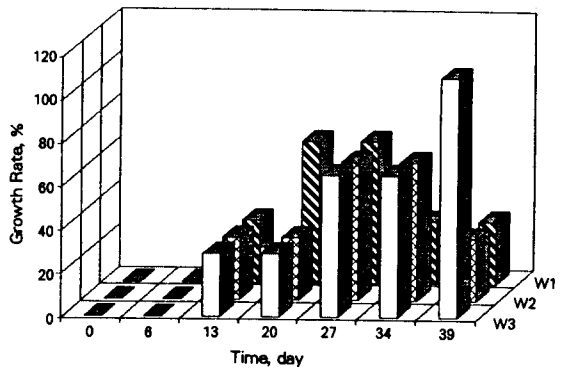


Fig. 4. Water hyacinth growth at water baths.

2. 유기물 제거

Fig. 5는 수조별 유기물의 제거효율을 나타낸 것인데 초기 유기물 제거는 매우 빠른 속도로 진행되다가 시간이 경과할수록 더디게 진행된다. W1, W2의 경우 20일 이후부터는 효율이 거의 없어서 39일째는 70% 정도가 되며, W3는 85% 정도가 제거되어 중금속의 농도가 낮을수록 잘되고 제거효율이 높음을 알 수 있다. Kawai, HC(1987)의한 부레옥잠의 화학적 조성의 비나, O'Brien(1980)이 연구한 하수처리시스템에서 자란 부레옥잠의 C, N 및 P의 농도비를 보게 되면 약 70:5:1 정도된 것으로 나타났다. 본 실험에서의 하수 조성비는 25:15:1의 비율이 되어, 상대적으로 유기물양이 적어서 최적의 성장조건이 되지 못함을 알 수 있다. 그럼에도 W3의 경우 13일후에는 COD 농도가 22mg/ℓ 이하로 떨어져 높은 효율을 나타내고 있다. 부레옥잠의 단

위 습중량당 최종 유기물 제거량은 W1, W2와 W3가 각각 19.057, 19.229와 19.028g COD /g으로 거의 같음을 알 수 있다. 이로써 중금속 농도와 유기물 흡수량은 별관계가 없는 것으로 판단된다.

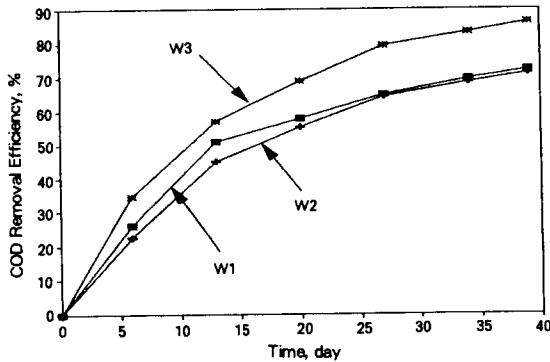


Fig. 5. Organic material removal efficiency at water baths.

3. 질소 제거

각각 중금속의 농도에 따른 질소 제거율을 보면, 중금속의 농도가 높으면 제거율은 낮고 중금속 농도가 낮으면 제거율이 높은 일반적인 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 총질소에 대한 제거율이며, Fig. 7은 NH₃-N의 제거율을 나타낸 것인데 부레옥잠이 질산화 과정에서 NH₄⁺ 형태로 잘 흡수함을 알 수 있다. 부레옥잠의 단위 습중량당 최종 총질소의 제거량은 W1, W2와 W3가 각각 9.424, 10.539와 9.575g TN/g으로 거의 같음을 알 수 있다. 이로써 중금속농도와 총질소의 흡수량은 별관계가 없는 것으로 판단된다. 부레옥잠의 단위 습중량당 최종 암모니아성 질소의 제거량은 W1, W2와 W3가 각각 5.544, 6.020과 6.415g NH₃-N/g으로 중금속 농도가 낮을수록 암모니아성 질소의 흡수량은 많아짐을 알 수 있다.

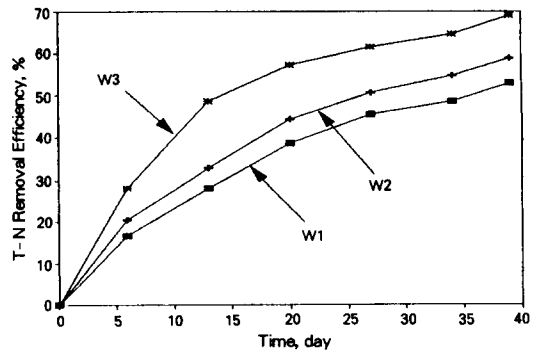


Fig. 6. Total Nitrogen removal efficiency at water baths.

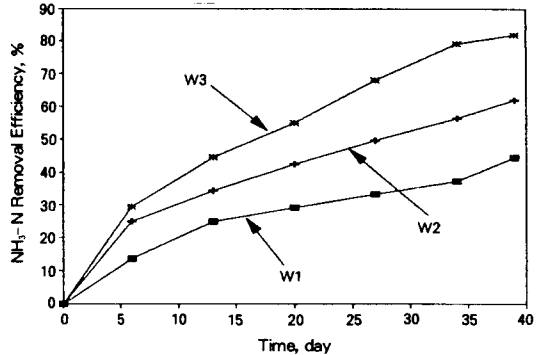


Fig. 7. NH₃-N removal efficiency at water baths.

4. 인 제거

각각 중금속의 농도에 따른 인 제거율을 보면, 중금속의 농도가 높으면 제거율은 낮고, 중금속 농도가 낮으면 제거율의 높은 일반적인 경향을 나타내었다.

Fig. 8은 총인에 대한 제거율이며, Fig. 9는 ortho-P의 제거효율을 나타낸 것이다. 부레옥잠의 최대 인 흡수는 하수내의 N, P의 비가 약 5:1 정도 되는 것에 비하여, 본 실험에서의 비는 25:1로 인의 양이 적어서 부레옥잠의 성장이 최적의 조건이 아님을 알 수 있고, 부레옥잠의 단위 중량당 인제거 속도는 처리조의 인농도가 높을수록 증가하는 경향을 나

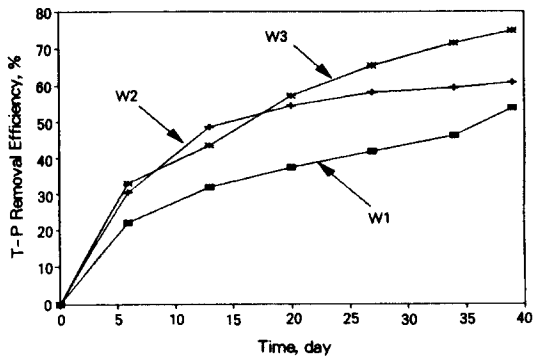


Fig. 8. Total Phosphorus removal efficiency at water baths.

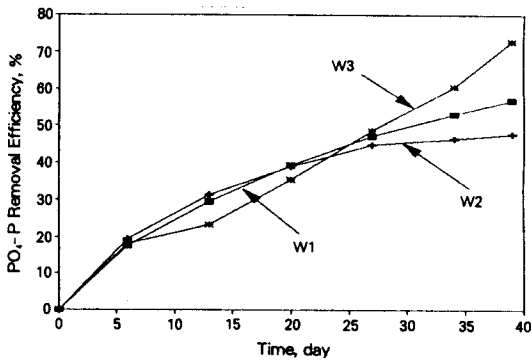


Fig. 9. PO₄-P removal efficiency at water baths.

타내고 있다. 부레옥잠의 단위 습중량당 최종 총인의 제거량은 W1, W2와 W3가 각각 0.306, 0.467과 0.367g TP/g TP/g으로 W1의 흡수량이 적음을 알 수 있으며 이는 중금속의 농도가 높을수록 낮게 나타 났다.

또한, 부레옥잠의 단위 습중량당 최종 인산염 인의 제거량은 W1, W2와 W3가 각각 0.175, 0.207과 0.340g PO₄-P/g으로 중금속 농도가 낮을수록 인산성 인의 흡수량은 많아 짐을 알 수 있다.

5. 중금속 제거

수생식물에 중금속이 어느 한계치 이상이면 독성으로 작용하는데, 본 실험에서는 세 종류의

중금속이 동시에 존재할 때 최대허용한계농도가 어느 정도인가를 알아보기 위하여 먼저 중금속 각각의 흡수율을 보았다. 그 결과 중금속 흡수율이 최대 50%를 넘지 않음을 알 수 있었다. Cd의 경우 0.5mg/l 이상의 값, Pb의 경우 1mg/l 이상의 값, Cu의 경우 6mg/l 이상의 값에서 각 중금속의 제거효율이 급격히 감소하였다(Fig. 10, 11, 12). 제거효율의 감소는 결과적으로 부레옥잠의 성장에 저해를 초래하는 것으로 판단하여 이 농도들을 독성이 미치지 않는 최대허용한계농도로 보았다. 이것은 G. Blake et al.(1987)의한 연구결과 Cd에 의한 독성의 영향은 1mg/l 부터 나타났으며 0.5mg/l에서는 정상적으로 부레옥잠으로 성장한 결과를 얻은 것을 참조하였다. 실험과정에 있어서 부레옥잠을 이식한 초기에는 거의 모든 잎이 옆으로 누어 부수성의 옆병이 물속으로 잠수하는 경향을 보였고, 일주일 정도 지난 후 W3 수조의 부레옥잠은 적응하여 정상적으로 성장함을 볼 수 있었으며, 20일부터는 조류 번식도 관찰할 수 있었다. 그러나 W1수조의 부레옥잠의 옆병이 잠수와 더불어 잎의 백화현상을 일주일 후부터 볼 수 있었으며 중금속이 독성으로 작용하여 죽게 됨을 관찰할

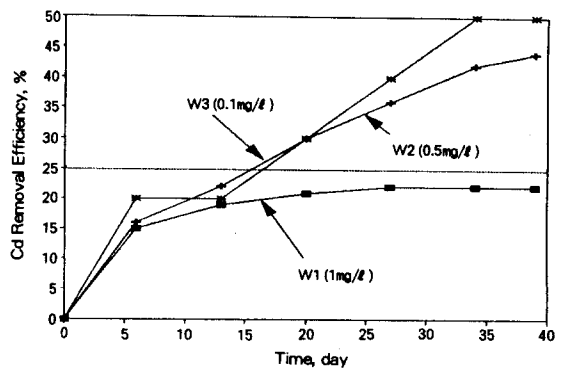


Fig. 10. Cadimium removal efficiency at water baths.

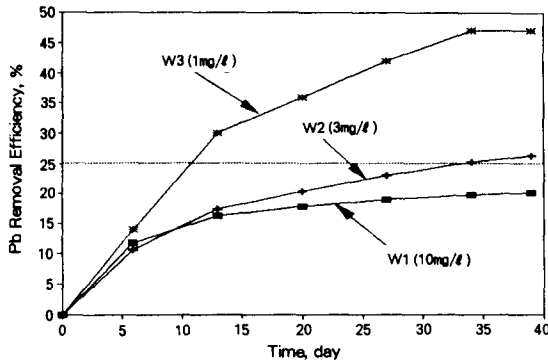


Fig. 11. Lead removal efficiency at water baths.

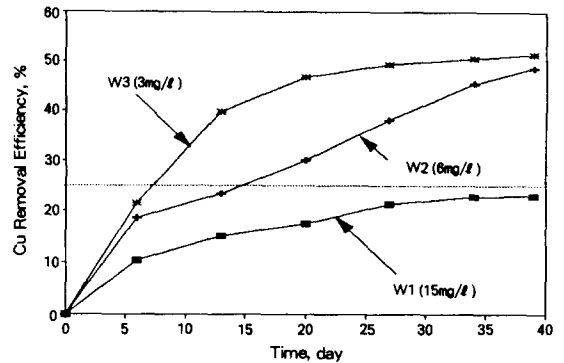


Fig. 12. Copper removal efficiency at water baths.

금속이 독성으로 작용하여 죽게 됨을 관찰할 수 있었다. 이는 중금속이 뿌리에 흡착되어 영양분 흡수가 제대로 되지 않으므로 부레옥잠의 성장이 멈추게 된 것이다. 부레옥잠의 단위 습중량에 대한 중금속 흡착량은 다음 Table 6으로 정리하였다.

Table 6. Heavy metals adsorption volume by water hyacinth.

Heavy metals	Water baths	Adsorption volume, g heavy metal/g
Cd	W1	0.263
	W2	0.150
	W3	0.030
Pb	W1	2.586
	W2	0.784
	W3	0.289
Cu	W1	3.974
	W2	1.866
	W3	0.895

6. 물질별 제거 예측치

W3 수조실험에 의하여 중금속농도에 따른 각 물질이 제거되는 예측식을 다중 회기분석한 결과는 다음과 같으며, 각 항목별 계수를 Table 7에 나타내었다. 이 식에 의하여 W3에 spike 된 중금속 농도 이하의 범위에 각 항목의 계수를 넣어서 계산하면 40일후 그 항목의 농도를 예측 할 수 있다.

$$C = a C_{Cd} + b C_{Pb} + c C_{Cu} + K, \text{ mg/l}$$

단, C: 물질의 농도, mg/l

C_{Cd} : Cd의 농도, mg/l

C_{Pb} : Pb의 농도, mg/l

C_{Cu} : Cu의 농도, mg/l

a, b, c, K: 계수 및 상수

Table 7. Constants of equation with

$$C = a C_{Cd} + b C_{Pb} + c C_{Cu} + K, \text{ mg/l}$$

Item	a	b	c	K	r*
COD	226.831	5.890	19.246	-35.077	0.9996
TN	67.544	-2.277	10.871	-8.550	0.9989
NH ₃ -N	135.492	12.552	0.968	-11.301	0.9995
TP	16.533	-1.122	0.676	-0.736	0.9996
PO ₄ -P	9.991	1.378	-0.321	-0.422	0.9887

r* : 상관관계

7. 하수처리장에 대한 부레옥잠 공법의 적용 예

하수처리장에서의 유기물, N 및 P를 전적으로 부레옥잠을 이용하여 제거할 경우 Fig. 13의 (a)로 공정도를 나타낼 수 있고 이 방법은 중금속까지 일시에 제거할 수 있으며, 하수처리장의 부대시설로 이용할 경우 Fig. 13의 (b)로 공정도를 나타낼 수 있다.

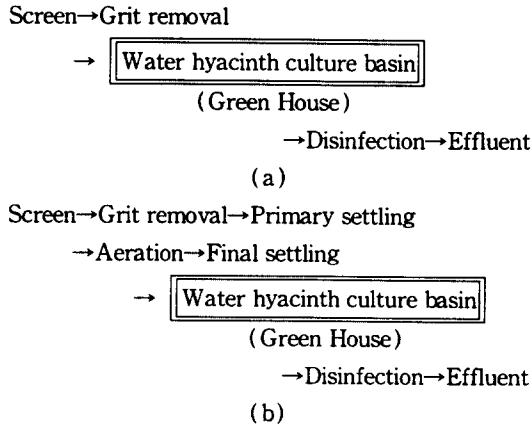


Fig. 13. Sewage treatment process by water hyacinth.

폐수중의 질소나 인을 경제적으로 제거하는 기법을 확립하는 것은 부영양화의 방지를 위하여 긴급한 과제이다. 질소와 인도 미생물생장에 있어서 필수 영양물질이므로 생물학적인 처리에서도 어느 정도 제거된다. 그러나 이러한 생물학적인 처리에서의 제한물질은 일반적으로 BOD인 경우가 많으므로 질소와 인은 일부밖에 이용되지 않고 처리수 중에 잔존한다. 하수처리장에서 질소 제거율은 30~60%이고, 처리수중에 전체 질소농도는 10~30mg/l이다. 한편, 인 제거율은 40% 정도이며, 총인으로서 2~5mg/l 정도 함유되어 있는 경우가 많다. 이 정도의 농도로 유입되는 하수를 부레옥잠 재배조에서 유입농도와 유입량에 따라 체류시간을 달리하여 'zero discharge'에 가깝게 처리하여 소독후 방류시킨다.

8. 회수한 부레옥잠의 처리방법

처리방법에 따라 2개월 또는 계절에 한번씩 회수한 부레옥잠의 신선물은 함수율로 90~95%로 높고 중량에 비하여 비교적 부피가 크다는 결점이 있다. 중금속을 함유한 부레옥잠

은 효율적인 이용으로 퇴비화하는 방법보다는 매립이나 소각처분을 생각할 수 있다.

(1) 소각처분

95%의 함수율이 있는 생부레옥잠을 소각한 경우 연료비등의 경제성과 소각장소 등의 문제를 일으키며 현실적으로 어려운 방법이라고 생각한다.

(2) 매립처분

부레옥잠을 토양에 매립하는 경우 그 유기물이 어느 정도 분해되는가가 문제이다. 매립의 깊이는 중층이나 하층에 매립하는 방법이 단기간에 안정된다고 판단된다. 또한, 토양의 온도가 20~30℃ 되는 높은 여름에 매립하면 식물체의 유기물 분해는 순조로이 진행된다.

(3) 효율이용

부레옥잠, 계분, 쌀겨 등을 혼합하여 퇴비로 이용한다.

9. 향후 연구과제

(1) 대상 중금속 종류를 늘리고 농도도 세분화하여 처리효율에 미치는 영향에 대한 검토가 필요하다.

(2) 주기적으로 회수한 부레옥잠을 사후처리에 대하여 재이용에 관한 연구가 요구된다.

(3) 수온 변화에 따른 처리효율의 비교 연구가 필요하다.

IV. 결 론

수생식물인 부레옥잠을 이용한 하수처리 공정에서 중금속이 유기물, N 및 P의 제거효율

에 미치는 영향을 평가하기 위하여 생활하수에 중금속(Cd, Pb, Cu 등 3물질)을 첨가하여 중금속농도를 변화시킨 batch실험을 40일간 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 수온을 22~30℃로 유지하면서 하수처리를 한 결과 부레옥잠의 비생장속도는 0.0008~0.0015day⁻¹이며, 중금속농도가 낮을수록 비생장속도가 높게 나타났다.

2) 하수중의 중금속의 허용 한계치는 중금속 제거율과 부레옥잠 성장률을 근거로 Cd, Pb과 Cu가 각각 0.5, 1 과 6mg/l 정도가 될 것으로 판단된다.

3) 중금속의 허용농도 내에서 40일 동안 하수를 처리할 경우 유기물은 85%, N은 75%와 P은 75% 이상의 제거효율을 보일 것으로 예측된다.

4) 중금속농도에 따른 각 물질이 제거되는 예측식을 다중 회귀분석 하여 얻은 결과는 다음과 같다(Constants는 Table 7 참조).

$$C = a C_{Cd} + b C_{Pb} + c C_{Cu} + K, \text{ mg/l}$$

단, C: 물질의 농도, mg/l

C_{Cd}: Cd의 농도, mg/l

C_{Pb}: Pb의 농도, mg/l

C_{Cu}: Cu의 농도, mg/l

a, b, c, K: 계수 및 상수

참고문헌

1. 科學技術處 (1992): 湖沼灣入部에서의 藻類 大増殖 制御技術開發 (Ⅱ,Ⅲ)
2. 産業技術研究院 (1993): 産業廢水處理 核心技术 및 應用實務
3. 韓國建設技術研究院 (1990): P/L(生物學的 磷, 窒素除去法) 프로세서 開發에 관한 研究(Ⅲ)
4. 科學技術處 (1993): 湖沼灣入部에서의 藻類 大増殖 制御技術開發(Ⅲ)
5. 湖沼水質研究所 (1992): 수생식물(부레옥잠)을 利用한 水質淨化技術 資料集(Ⅰ)
6. 都留信也 編著, 金甲守 外 1人 譯(1985): 環境微生物學, 祿苑 出版社
7. 환 경 처 (1991. 12): 수질오염공정시험법
8. U.S. E.P.A. (1988): Process Design Manual for Constructed Wetlands & Floating Aquatic Plant System for Municipal Wastewater Treatment
9. S.C. Reed et al. (1983): Natural system for Waste Management and Treatment, McGraw-Hill Book Company
10. Reedy, K.R. & D.C. Sutton (1984, 1985): Water-hyacinths for Water Quality Improvement & Biomass Production, *Journal of Environmental Quality*
11. Metcalf & Eddy(1991, 1993): Wastewater Engineering, McGraw-Hill Book Company
12. A Scott Weber, George Tchobanoglous (1988): Prediction of Nitrification in Water-hyacinth Treatment Systems, *Journal EPCF*
13. Edited by Joachim Tourbier & Robert W. Pierson, Jr. (1976): Biological Control of Water Pollution, Uni. of PENNSYLVANIA PRESS
14. APHA (1992): Standard Method for The Examination of Water and Waste-

- water, 18th Edition
15. 作物分析法委員会 編 (1974): 栽培植物分析測定法, 東京 養賢堂
16. 後藤 武・入江 敏勝 (1989): 植物における重金属の動態(I), Japan J. Linnol. 50, 4. pp.321-331