

침지식 여과조를 이용한 합성 폐수의 탈질화

오승용 · 조재윤 · 김인배

부경대학교 양식학과

Denitrification of Synthetic Wastewater in Submerged Biofilter

Sung-Yong Oh, Jae-Yoon Jo and In-Bae Kim

Department of Aquaculture, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Denitrification is one of the important processes of removing nitrate from in recirculating aquaculture systems. And this process is affected by many factors such as external organic carbon sources, hydraulic retention time (HRT), COD/NO₃⁻-N (C : N) ratio, etc. However, not many studies were done for the optimum conditions of denitrification in the recirculation system for aquaculture.

Therefore, this study was conducted to find out the optimum removal condition of NO₃⁻-N using submerged denitrification biofilter. The combinations of two external organic carbon sources (glucose and methanol), two HRT (4 and 8-hour) and four different C : N ratios (3, 4, 5, 6) were tested.

The removal efficiencies of NO₃⁻-N and total inorganic nitrogen (TIN) at 8-hour HRT were better than those at 4-hour's (P<0.05). The maximum removal efficiency of NO₃⁻-N by methanol (97.8%) was achieved at HRT and C : N ratio were 8-hour and 5.0 respectively while that by glucose (86.3%) was achieved when HRT and C : N ratio were 8-hour and 4.0 respectively. The efficiencies of methanol for the removal of NO₃⁻-N and TIN were always better than those of glucose (P<0.05). The maximum removal efficiencies of total inorganic nitrogen (TIN) were gained at C : N ratio of 5.0. The maximum removal efficiencies of TIN using methanol and glucose were 96.9% and 71.5% respectively.

Anaerobic condition which is necessary for denitrification process was not made until the 8-hour HRT and higher C : N ratio (5.0). Removal of NO₃⁻-N at 4-hour HRT and C : N ratio lower than 5.0 were inhibited by oxygen and/or low quantity of external organic carbon. Removal efficiencies of NO₃⁻-N were also inhibited by high C : N (6.0) ratio when HRT was 8-hour.

Key words : Denitrification, Anaerobic, Carbon source, Biofilter

서 론

순환 여과 양식 시설에 사용되는 생물 여과조의 대부분은 암모니아를 아질산염, 질산염으로 산화

시키는 호기성 생물 여과조가 널리 이용되고 있으며 (Colt and Armstrong, 1981), 이런 호기성 생물 여과조의 질산화에 의한 암모니아 제거의 단점은 양식 시설내에 고농도의 질산성 질소가 축적되는

본 연구는 부경대학교 해양산업개발연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

것으로 최고 400~500 mg NO₃⁻-N/ℓ의 농도가 보고되고 있다(Honda et al., 1993). 이런 고농도의 질산성 질소는 일부 담수 관상어의 산란을 억제하고 (Van Rijn, 1996), 잡종 striped bass의 경우 어류의 면역 반응이 떨어지고 병리학적 특색인 혈액학적, 생화학적 변화들을 유발하며 폐사율을 증가시킬 수 있다는 보고가 있다(Terry et al., 1996). 또한 부영양화의 원인뿐만 아니라 음용수는 methemoglobinemia를 일으키고 위장암을 유발(Taylor, 1975)하기 때문에 많은 나라에서 방출되는 배출수의 질산염 농도에 대한 엄격한 규제를 행하고 있다.

폐쇄식 양식 시설내에 축적되는 고농도의 질산성 질소는 부폐옥잠 등의 식물을 이용하거나 규칙적인 환수로 제거되어질 수 있지만(Terry et al., 1996), 생물학적 탈질화에 의한 방법은 사육수의 손실이나 수온의 변동없이 질산염을 제거할 수 있어 가장 효과적이다. 따라서 지금까지 순환 여과 양식 시설내의 생물학적 수질 관리가 질산화의 유도과 관리를 통한 암모니아 축적 예방에 주로 초점을 맞추었고 질산염 축적은 거의 관심을 두지 않았지만, 질산염의 축적이 어류의 정상적 생리에 영향을 미치고 성장을 늦추며 질병에 대한 감수성을 높인다는 보고와 함께 앞으로의 환경 규제는 양식수뿐만 아니라 배출수의 허용 오염 물질에 대한 더욱 엄격한 규제가 가해지기 때문에 양식에 있어 질산염 제거에 대한 관심이 증가할 것으로 생각된다.

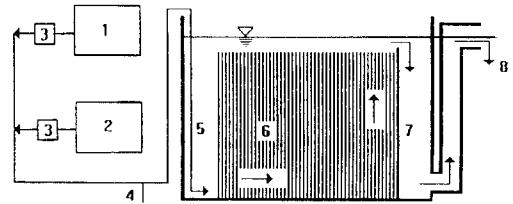
이에 본 실험은 대규모의 양어장에서 직접 이용할 수 있도록 하기 위하여 현 순환여과식 어류 양식 시설에 일반적으로 이용되고 있는 선라이트 곱판을 여과 재료로 한 침지식 여과조의 적정 탈질 조건을 구명하기 위해 외부 탄소원으로 메탄올과 글루코스를 사용하여 수리학적 체류 시간(hydraulic retention time, HRT)과 COD의 NO₃⁻-N 비율 변화에 따른 적정 탈질 조건을 알아보았다.

재료 및 방법

1. 실험 장치

탈질산화를 알아보기 위해 이용된 침지식 여

과조(Fig. 1)는 가로 0.7 m, 세로 0.9 m, 높이 0.6 m(용적 380 ℓ)의 직육면체로 제작하고 여과조 수량은 330 ℓ를 유지하였다. 여과조를 통과하여 흘러 나가는 물을 보충하기 위하여 여과조 옆에 350 ℓ 용적의 저류조를 따로 두었으며, 저류조에 히터를 설치하여 일정 수온(26°C)을 유지하였다. 여과조내로의 기질 주입은 모두 정량 펌프(千世 Feeder Model VX-14, Model AX 1-21)를 사용하여 HRT를 조절하였다. 여과 재료는 플라스틱으로 된 스카이라이트 곱판을 사용하였으며, 이 때 전체 표면적은 48.28 m²였다. 여과판의 끝이 직각을 이루도록 여과조에 채워 넣었고, 여과 매질의 효율적 이용을 위해 배출구 직전에 baffle을 설치하였다. 여과조 윗부분은 대기 중의 산소가 녹아 들어가는 것을 막기 위해 스티로폼판을 이용해 공기와 차단하였다.



1. Reservoir 2. Feed tank 3. Pump 4. Sampling port 5. Submerged filter chamber 6. Corrugated skylight plate 7. Baffle 8. Outflow

Fig. 1. Schematic diagram of submerged filter for the test of denitrification efficiencies.

2. 시료 조제

본 실험에 사용한 합성 폐수는 김(1995)에 의해 제시된 현장 자료를 토대로 하여 조제하였다. 유기 탄소원으로 글루코스와 곰팡용 메탄올(77.3%)을 이용하였고, 질산염원으로 질산나트륨(NaNO₃)을, 인산염원으로 제2인산나트륨(Na₂HPO₄)를 사용하였다. 합성 폐수는 변질을 막기 위해 하루에 두번 만들었으며, 기질 조제에 필요한 희석수는 지하수를 사용하였으며, 사용된 합성 폐수는 Table 1과 같다.

Table 1. Compositions of the synthetic wastewater used for the test of denitrification efficiencies

Compositions	Concentration (mg/l)
Glucose	as need
Methanol(77.3%)	as need
NaNO ₃ (NO ₃ ⁻ -N)	20.0
Na ₂ HPO ₄ (PO ₄ ⁻ -P)	4.5
MnSO ₄	2.0

3. 실험 방법

실험에 이용된 탈질 여과조는 침지식 여과조로 미생물막의 초기 형성을 위하여 부산광역시 수영하수 처리장의 폭기조 미생물을 65 mesh(m : 0.21 mm)체로 걸러 고형 찌꺼기를 제거한 후 합성 폐수에 일주일간 순치시키고 여과조에 16 l를 붓고 나머지는 지하수를 채워 330 l를 유지하였다. 이 때의 미생물 농도는 133 mg/l이었다. 미생물 부착은 연속적으로 합성 폐수를 주입하면서 물을 순환시켜 부착을 유도하여 75일 후 미생물 막이 선라이트판에 고르게 부착된 것을 관찰하였고, 매일 질산성 질소 농도를 측정하여 정상 상태를 추정하였다. 76일째 부터 외부 탄소원으로 글루코스와 메탄올을 사용하여 탄소원에 따라 HRT를 각각 4 시간과 8 시간으로, COD/NO₃⁻-N(C : N) 비율을 각각 3, 4, 5, 6으로 변화시켜 가면서 탈질 여과조 내의 질산성 질소와 아질산성 질소, 용존 산소와 pH 변화를 관찰하여 최적의 HRT와 C : N 비율을 구하였다. 실험 단계는 0.180~0.606 kg COD/m³/day, 0.057~0.126 kg NO₃⁻-N/m³/day의 부하 범위에서 단계적으로 증가시켜 실험을 실시하였다.

4. 분석 방법

시료는 매일 채취하였으며, 정상 상태에서 유입수와 유출수를 채취하여 NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, PO₄⁻³-P는 공정시험법에 의해 분석하였으며, 이들을 제외한 항목에 대한 수질 분석은 Standard Methods(APHA et al., 1989)에 의하여 수행하였다.

결 과

1. 유기 탄소원에 따른 질산성 질소 제거

1) 글루코스

유기 탄소원으로 글루코스를 이용하여 HRT와 C : N 비율 변화에 따른 질산성 질소 제거에 관한 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 유입수 중의 질산성 질소 농도가 18.87~20.89 mg/l로 거의 일정하게 유지하여 0.057~0.125 kg NO₃⁻-N/m³/day의 부하 범위에서 46.1~86.3%의 제거 효율을 보였다.

각각의 C : N 비율에 대해 HRT가 길어질수록 질산성 질소의 제거 효율은 높아져 4 시간보다는 8 시간의 제거효율이 높아(P<0.05) 최고 86.3%의 제거 효율을 보였다. C : N 비율 변화에 따른 질산성 질소 제거 효율은 HRT가 4 시간일 때 C : N 비율이 3, 4, 5로 높아질수록 46.1%, 56.1%, 57.9%로 높아져 C : N 비율이 4와 5일 때 모두 3보다 높은 제거 효율을 보였지만, 4와 5 사이에는 유의적인 차를 보이지 않았다. 8 시간에서는 C : N 비율이 4와 5일 때 제거 효율은 86.3%, 83.6%로 떨어졌지만 유의적인 차는 없었고 C : N 비율 3보다는 제거 효율이 높았다.

탈질화 동안 아질산성 질소 농도 증가로 전반적인 탈질 효율을 감소시키는 결과를 보여 총무기질소(total inorganic nitrogen, TIN)의 제거 효율은 떨어졌다. TIN 제거 효율은 HRT 4 시간에서 C : N 비율이 증가함에 따라 평균 25.6~43.9%, 8 시간에서 46.7~71.5%로 증가하는 것으로 나타나 8 시간의 제거 효율이 높았으며, 질산성 질소 제거 효율과는 달리 C : N 비율이 증가할수록 제거 효율이 높아지는 결과를 보여 HRT 4 시간에서는 4와 5일 때 3보다 높은 제거 효율을 보였지만 4와 5 사이에는 유의적인 차를 보이지 않았고 8 시간에서는 C : N 비율이 증가할수록 높은 제거 효율을 보였다.

Table 2. Results of NO₃⁻-N removal efficiencies in a submerged denitrification biofilter when glucose was used as an organic carbon source

HRT (hr)	Influent COD/NO ₃ ⁻ -N (ratio)	Nitrate loading rate (kg NO ₃ ⁻ -N/m ³ /day)	Influent			Effluent			Removal efficiency of NO ₃ ⁻ -N (%)*
			NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)	NO ₂ ⁻ -N (mg/ℓ)	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)	NO ₂ ⁻ -N (mg/ℓ)	pH	
4	3.0	0.120±0.006	19.96 ±1.20	0.63 ±0.12	8.0 ±0.2	10.76 ±0.58	4.56 ±0.26	8.1 ±0.1	46.1±2.8 ^d
	4.0	0.122±0.004	20.21 ±0.59	0.77 ±0.10	7.9 ±0.1	8.87 ±0.29	3.61 ±0.32	8.1 ±0.1	56.1±1.3 ^c
	5.0	0.125±0.006	20.89 ±1.03	0.54 ±0.22	7.8 ±0.1	8.83 ±1.61	3.23 ±0.46	8.0 ±0.1	57.9±6.0 ^c
8	3.0	0.057±0.002	18.87 ±0.65	0.57 ±0.29	7.6 ±0.1	4.55 ±0.58	5.78 ±1.08	7.8 ±0.1	75.9±2.4 ^b
	4.0	0.061±0.002	20.45 ±0.65	2.02 ±0.50	7.9 ±0.0	2.79 ±0.66	6.09 ±1.21	8.1 ±0.1	86.3±3.2 ^a
	5.0	0.059±0.002	19.80 ±0.77	2.84 ±0.45	7.8 ±0.1	3.25 ±1.19	3.21 ±0.63	8.0 ±0.1	83.6±5.6 ^a

*Values with different letters are significantly different(P<0.05)

Table 3. Results of NO₃⁻-N removal efficiencies in a submerged denitrification biofilter when methanol was used as an organic carbon source

HRT (hr)	Influent COD/NO ₃ ⁻ -N (ratio)	Nitrate loading rate (kg NO ₃ ⁻ -N/m ³ /day)	Influent			Effluent			Removal efficiency of NO ₃ ⁻ -N (%)*
			NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)	NO ₂ ⁻ -N (mg/ℓ)	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)	NO ₂ ⁻ -N (mg/ℓ)	pH	
4	3.0	0.124±0.006	20.70 ±0.97	0.94 ±0.10	8.1 ±0.1	7.40 ±1.09	2.32 ±0.34	8.2 ±0.1	64.2±5.3 ^c
	4.0	0.118±0.003	19.65 ±0.46	0.49 ±0.22	8.0 ±0.1	2.67 ±0.45	1.41 ±0.16	8.2 ±0.0	86.5±2.0 ^d
	5.0	0.126±0.005	21.00 ±0.85	0.18 ±0.03	7.9 ±0.2	3.22 ±0.48	0.55 ±0.15	8.1 ±0.1	84.6±2.3 ^d
8	3.0	0.058±0.002	19.51 ±0.83	1.97 ±0.21	7.9 ±0.1	1.74 ±0.15	4.18 ±0.56	8.1 ±0.1	91.1±1.0 ^c
	4.0	0.057±0.002	19.14 ±0.66	1.90 ±0.23	8.0 ±0.1	0.50 ±0.14	0.31 ±0.13	8.2 ±0.1	97.4±0.7 ^a
	5.0	0.062±0.003	20.61 ±1.11	1.22 ±0.09	8.0 ±0.1	0.46 ±0.17	0.22 ±0.05	8.2 ±0.1	97.8±0.8 ^a
	6.0	0.061±0.001	20.20 ±0.49	0.28 ±0.07	8.0 ±0.1	1.49 ±0.27	0.62 ±0.07	8.2 ±0.1	92.2±0.8 ^b

*Values with different letters are significantly different(P<0.05)

2) 메탄올

유기 탄소원으로 메탄올을 이용하여 HRT와 C : N 비율 변화에 따른 질산성 질소 제거에 관한 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. 유입수 중의 질산성 질소 농도를 19.14~21.00 mg/ℓ로 거의 일정하게 유지하여 0.057~0.126 kg NO₃⁻-N/m³/day의 부하 범위에서 64.2~97.8%의 제거 효율을 보였다.

클루코스의 경우와 마찬가지로 각각의 C : N

비율에 대해 HRT가 길어질수록 질산성 질소의 제거 효율은 높아져 4 시간보다는 8 시간의 제거 효율이 높아(P<0.05) 최고 97.8%의 제거 효율을 보였다. C : N 비율 변화에 따른 질산성 질소 제거 효율은 HRT가 4 시간일 때 C : N 비율이 3, 4, 5로 높아짐에 따라 64.2%, 86.5%, 84.6%의 제거 효율을 보여 C : N 비율이 4와 5일 때 모두 3보다 높은 제거 효율을 보였지만 4와 5 사이에는 유의적인 차를 보이지 않았다. 8

시간에서는 C : N 비율 5일 때 제거 효율이 97.8 %로 가장 높았으며, 6일 때에는 92.2%로 떨어지는 결과를 보여 최적 C : N 비율은 5로 나타났다. 8 시간에서도 C : N 비율 4와 5일 때 모두 3과 6보다 높은 제거 효율을 보였지만 4와 5 사이에는 유의적인 차를 보이지 않았다.

글루코스와 마찬가지로 탈질화로 인한 아질산성 질소 농도 증가는 TIN 제거 효율이 떨어지는 결과를 보였다. TIN 제거 효율은 HRT 4 시간에서 평균 55.0~82.1 %, 8 시간에서 72.5~96.9 %로 나타나 8 시간의 제거 효율이 높게 나타났으며, C : N 비율이 증가할수록 제거 효율이 높아지는 결과를 보여 HRT 4 시간과 8 시간 모두에서 C : N 비율 4와 5가 3과 6보다 높은 제거 효율을 보였지만 4와 5 사이에는 유의적인 차가 없었다.

2. 용존 산소 변화에 따른 질산성 질소 제거

글루코스를 이용한 경우 HRT가 길어질수록, 유기물 부하가 높아질수록 용존 산소 농도가 낮아지는 경향을 보였지만, HRT 4 시간일 때에는 유출수 용존 산소 농도가 1.6~1.7 mg/l로 탈질을 위한 무산소 상태를 유지할 수 없어 46.1~57.9 %의 낮은 질산성 질소 제거 효율을 보였다. HRT 8 시간에서는 유기물 부하가 높아질수록 용존 산소 농도가 떨어져 C : N 비율 5에서는 유출수 용존 산소 농도가 검출되지 않았고 이때 질산성 질소 제거 효율도 75.9~86.3%로 증가하였다.

메탄올의 경우도 마찬가지로 HRT가 길어질수록, 유기물 부하가 높아질수록 용존 산소 농도는 낮아져 HRT 4 시간에서의 유출수 용존 산소 농도는 0.4~0.5 mg/l를 나타내었다. 이 때 질산성 질소 제거 효율은 64.2~86.5 %를 보여, 글루코스를 이용한 HRT 8 시간에서의 질산성 질소 제거 효율과 비슷한 결과를 보였다. HRT 8 시간에서의 유출수 용존 산소 농도는 0.0~0.2 mg/l로 혐기적 조건에 가까워져 질산성 질소 제거 효율은 91.1~97.8%로 높은 제거 효율을 보였다.

3. 탈질화에 따른 pH 변화

글루코스와 메탄올을 이용한 탈질화에 따른 pH 변화를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 글루코스와 메탄올 모두 HRT와 C : N 비율 증가에 따라 질산성 질소 제거 효율은 증가하였으나, 유입수 pH와 유출수 pH 사이의 변화는 0.1~0.2 정도 높아지는 것으로 나타났다.

4. 글루코스와 메탄올의 질산성 질소 제거 효율 비교

HRT가 각각 4 시간과 8 시간일 때 유기 탄소원으로 글루코스와 메탄올을 이용하여 C : N 비율을 변화시켜 질산성 질소 및 TIN 제거 효율을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

C : N 비율 3, 4, 5에 대해 4 시간의 경우 글루코스의 질산성 질소 제거 효율은 46.1~57.9 %, TIN 제거 효율은 25.6~43.9%로 나타났으며, 메탄올의 질산성 질소 제거 효율은 64.2~86.5 %, TIN 제거 효율은 55.0~82.1%를 보였다. 8 시간의 경우 글루코스의 질산성 질소 제거 효율은 75.9~86.3 %, TIN 제거 효율은 46.7~71.5%로 나타났으며, 메탄올의 질산성 질소 제거 효율은 91.1~97.8 %, TIN 제거 효율은 72.5~

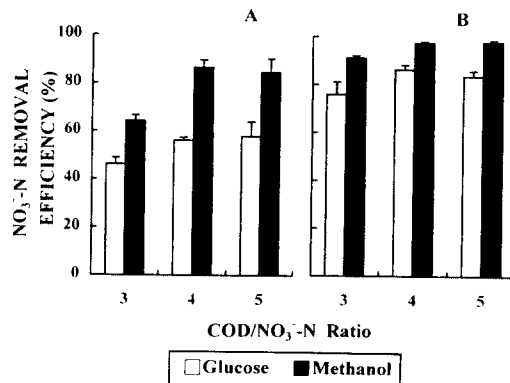


Fig. 2. Comparisons of NO₃⁻-N removal efficiencies in a submerged denitrification biofilter. Three different COD/NO₃⁻-N ratios, two different carbon sources and two different hydraulic retention time, 4(A) and 8(B) hours, were used.

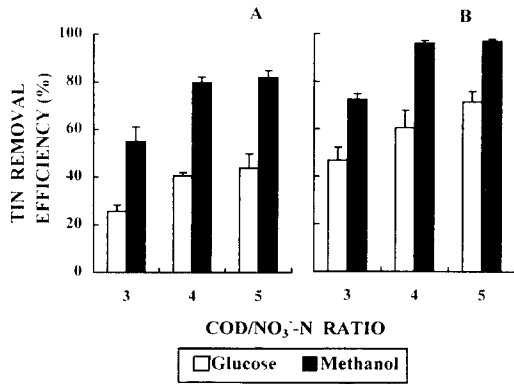


Fig. 3. Comparisons of total inorganic nitrogen (TIN) removal efficiencies in a submerged denitrification biofilter. Three different COD/NO₃⁻-N ratios, two different carbon sources and two different hydraulic retention time, 4(A) and 8(B) hours, were used.

96.9%를 보여 HRT 4 시간과 8 시간 모두 메탄올을 사용한 경우의 질산성 질소 및 TIN 제거 효율이 높았다.

고찰

1. HRT에 따른 질산성 질소 제거 효율

탈질 미생물에 의한 질산성 질소 제거를 위해서는 여과조 내에서 충분한 HRT를 유지해야만 한다. 글루코스 이용시 질산성 질소 제거 효율은 HRT 4 시간에서 최하 46.1%, 8 시간에서 최고 86.3%의 제거 효율을 보였다. 메탄올을 사용한 경우에도 HRT 4 시간에서 최하 64.2%, 8 시간에서 최고 97.8%의 제거 효율을 보여 HRT가 길어질수록 제거 효율이 높아지는 것으로 나타났다.

이(1993)는 유동층을 이용하여 HRT를 0.8, 1.1, 1.7과 3.4 시간으로 변화시켰을 때 질산성 질소 제거 효율은 24.2%, 33.3%, 31.4%, 63.2%를 보여 HRT가 길어질수록 제거 효율이 높아지는 것으로 나타나 본 실험 결과와 비슷한 경향을 보였다. 또한 Sison et al.(1995)은 입자상의 활성 탄소 column을 탈질 반응조로 사용하여 외부 탄소원으로 sucrose를 이용한 실험

에서 HRT를 20, 40, 60, 80분으로 변화시키며 총무기질소의 제거 효율을 조사한 결과 HRT가 20분인 경우에는 29%의 제거 효율을 보인 반면, 80분에는 91%의 높은 제거 효율을 보였다. 2상 유동층을 이용한 임(1996)의 실험에서도 유기탄소원으로 글루코스를 이용하여 HRT를 0.48, 0.74, 1.01 시간으로 변경하였을 때 질산성 질소 제거 효율을 조사한 결과, 42.9%, 82.5%, 98.4%의 제거 효율을 보여 HRT가 길어질수록 높은 질산성 질소 제거 효율을 보이는 본 실험 결과와 동일하였다. Green et al.(1994)도 유동층을 이용한 지하수의 탈질 실험에서 탄소원으로 에탄올을 사용하여 HRT 3~5분까지는 질산성 질소의 제거 효율을 97% 이상, 2분에서는 88% 이상, 1분에서는 제거 효율이 더 낮아지는 결과를 얻어 본 실험의 결과와 유사하였다.

2. C : N 비율에 따른 질산성 질소 제거 효율

질산화 과정을 통해 형성된 질산염을 탈질시키기 위해서는 충분한 탄소원을 사용할 수 있어야 한다. 즉 여과조 내로 들어가는 COD/N 비율이 충분히 높아야 한다(Isaacs and Henze, 1995). Hallin et al.(1996)는 유입수의 COD/N 비율이 너무 낮다면 질소 제거에 필요한 양을 만족시키기 위해 외부 탄소원을 사용할 수 있다고 하였다. Henze(1991)는 글루코스를 탄소원으로 이용한 경우 질소 제거를 위해 4.2 g COD/g N가 필요하다고 말하고, 실제 질산화와 탈질화 공법이 결합된 구조에서는 일부분의 COD가 산화되기 때문에 실제 COD에 대한 N의 요구량은 더 높아 5~10 g COD/g N이 일반적이라고 말하고 있다.

본 실험에서는 C : N 비율을 3, 4, 5로 증가 시킴에 따라 HRT 4 시간에서 글루코스의 경우, 질산성 질소 제거 효율은 46.1%, 56.1%, 57.9%를 보여 C : N 비율이 증가할수록 제거 효율이 높아지는 결과를 보였다. 메탄올의 경우는 각각 64.2%, 86.5%, 84.6%로 C : N 비율 5에서 제거 효율이 떨어졌으나 TIN으로 보면 각각 55.0%, 79.8%, 82.1%로 증가하는 결과를 보였다. 그리고

HRT 8 시간에서도 C:N 비율을 3, 4, 5로 증가시키기에 따라 글루코스의 질산성 질소 제거 효율은 각각 75.9%, 86.3%, 83.6%로 떨어졌지만 TIN으로 보면 각각 46.7%, 60.5%, 71.5%로 높아지는 경향을 보였다. 메탄올의 경우에도 91.1%, 97.4%, 97.8%로 C:N 비율이 증가할수록 제거 효율은 높아졌다.

Sison et al.(1996)은 입자상의 활성 탄소층을 이용하여 탄소원으로 sucrose를 주입하여 C:N 비율을 4.0, 5.3, 6.7로 증가시키기에 따라 탈질 효율이 67%, 89%, 97%로 올라간 결과는 본 실험의 메탄올을 이용한 HRT 8 시간의 결과와 비슷한 경향을 보였다. 2상 유동층과 외부 탄소원으로 글루코스를 이용한 임(1996)의 실험에서도 HRT 1 시간에서 C:N 비율을 1.4, 2.0 3.2로 증가시키기에 따라 질산성 질소 제거 효율은 18.0%, 48.1%, 98.4%를 보여 본 실험의 글루코스를 이용한 경우와 비슷한 경향이다. 그러나 본 실험 기간 동안 C:N 비율을 정확하게 원하는 비율로 지속적으로 유지할 수 없었다. 이것은 합성 폐수가 유입되는 동안 일어난 분해 작용과 유입 배관 내에서 일어난 탈질 작용으로 인한 것으로 임(1996)의 실험에서도 같은 현상이 일어났다.

Isaacs and Henze(1995)는 활성 슬러지 공법을 이용하여 외부 탄소원으로 acetate를 사용하였다. 탄소원 주입후 즉각적으로 탈질화가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 최대 탈질 효율은 첨가된 acetate의 양에 직접적으로 비례하였고 탈질화를 위한 COD/N는 3.5~4.5 g COD/g N의 범위였다. 하지만 COD가 소모되고 나면 탈질률이 떨어진다고 하였다. Ryhiner et al.(1994)는 침지식 여과조를 이용하여 여과 매질로서 선라이트판(Corrugated plastic sheets)과 탄소원으로 acetate를 사용하였다. 1 kg NO₃⁻-N/m²/day 부하까지는 acetate의 첨가량에 따라 탈질 효율이 증가하는 것으로 나타났으나 낮은 acetate 농도에서는 탈질 효율이 현저히 떨어지는 결과를 얻었다.

본 실험에서 메탄올을 사용하여 HRT 8 시

간에서 C:N 비율 5까지는 질산성 질소 제거 효율이 최고 97.8%로 높아지는 것으로 나타났지만 C:N 비율 6에서는 92.2%로 떨어지는 것으로 보아 탈질을 위한 최적 C:N 비율이 5인 것으로 생각되었다. Timmermans and Van Haute(1983)도 메탄올을 이용한 탈질 실험에서 C:N 비율을 3.1, 3.8, 5.1로 증가시키기에 따라 66.0%, 97.2%, 90.2%의 탈질 효율을 보여 최적 C:N 비율 이상에서는 오히려 탈질 효율이 떨어지는 결과를 보였다. 본 실험의 탈질을 위한 최적 C:N 비율은 Cooper et al.(1981)와 權(1987)이 말한 이상적인 C/N 비 3~5 범위 내에 있었다.

본 실험 기간 동안 질산성 질소의 제거 동안 아질산성 질소 농도의 증가로 인해 탈질 효율이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 탈질 과정 동안 아질산성 질소의 증가는 질산성 질소의 아질산성 질소로의 환원이 아질산성 질소가 질소 가스로의 환원보다 빠르기 때문에(Wilderer et al. 1987) 일어나는 것으로 본 실험에 있어 HRT 8 시간일 때 유기 탄소원 글루코스과 메탄올 모두에 있어 유출수의 아질산성 질소 농도가 질산성 질소 농도보다 높게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 글루코스 사용시 C:N 비율이 4.0일 때에는 유출수의 아질산성 질소 농도가 6.09 mg/ℓ로 질산성 질소 농도 보다 약 2.2배 정도 높게 나타났다.

Wilderer et al.(1987)에 따르면, 아질산성 질소 증가는 몇가지 기작에 따라 일어난다. 첫째가 어떤 환경 조건이 아질산 환원 효소의 합성을 억제하는 것으로 알려져 있는데, 산소의 존재하에서는 환원 효소의 합성과 그 활성이 완전히 저해된 보고가 있다(Krul and Veeningen, 1977). 그러나 일부 탈질 미생물들은 호기적 조건하에서도 질산염을 환원시킨 보고가 있다(Korner and Zumft, 1989). 본 실험에서도 HRT 4 시간일 때에 글루코스의 경우 유출수의 용존 산소 농도가 1.6~1.7 mg/ℓ로 호기적 상태 하에서 낮은 질산성 질소의 제거 효율 뿐만 아니라

아질산성 질소의 증가를 관찰할 수 있었다.

아질산성 질소 농도에 영향을 미치는 또 다른 요인으로는 탄소원의 선택에 따라 달라질 수 있다 (Lazarova et al., 1994). 본 실험에서는 탄소원으로 글루코스와 메탄올을 이용하여 HRT 4 시간과 8 시간 모두에서 글루코스의 경우가 높은 아질산성 질소 증가를 관찰할 수 있었다. 특히 글루코스의 경우에는 아질산성 질소 농도가 최고 6.09 mg/ℓ까지 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 글루코스를 탄소원으로 이용한 임(1996)도 아질산성 질소 농도가 최고 14.73 mg/ℓ까지 증가된 바 있다. McCarty et al.(1969)은 상업적으로 이용되고 있는 다섯가지 탄소원이 메탄올, 초산, 에탄올, 아세톤, 설탕을 이용한 실험에서 초산을 사용한 것이 가장 낮은 아질산성 질소 농도를 보였다고 보고하였다.

본 실험 중 HRT 8 시간에서 메탄올을 이용하여 C : N 비율 5에서 아질산성 질소 농도가 0.22 mg/ℓ였다가 C : N 비율 6에서 0.62 mg/ℓ로 증가한 것은 최적 C : N 비율 5 이상에서 제거되지 않은 높은 COD에 의한 것으로 추정되거나 정확한 것은 더 많은 연구가 필요하다.

본 탈질 실험 동안 최적 C : N 비율 5에서 유출수 아질산성 질소 농도는 0.22 mg/ℓ로 적절한 양식수로 Roberts(1978)가 권장하고 있는 0.1 mg/ℓ 이하로는 유지할 수 없었지만, Klontz et al.(1979)가 제시한 0.55 mg/ℓ 이하의 범위 내에 있었으며 김(1995)이 제시한 우리나라 순환 여과식 양식장내의 수질 특성 중 아질산성 질소 농도 0.46 mg/ℓ 보다는 낮게 검출되었다.

3. 용존 산소에 따른 질산성 질소 제거 효율

탈질 효율을 좌우하는 요인으로는 탈질 미생물, 이용 가능한 유기 물질의 양, 용존 산소 및 질산염과 아질산염 농도를 들 수 있다(Nakajima et al., 1984). 이 중 용존 산소의 농도에 따라 탈질 효율이 영향을 받을 수 있는데, 탈질하는 산소 농도가 매우 낮거나 검출할 수 없을 정도일 때 수소 수용체로서 질산염을 이용하는 세균을

이용해 질산성 질소를 N₂나 N₂O로 환원시키는 것이다.

본 실험에서는 사용된 유기 탄소원인 글루코스와 메탄올의 농도가 높아질수록, 그리고 HRT가 길어질수록 침지식 여과조내의 용존 산소는 감소하여 혐기적 상태를 이루었다. 그러나 HRT가 4 시간일 때 글루코스의 경우에는 유출수 용존 산소 농도가 1.6~1.7 mg/ℓ로 호기적 상태를 보였다. 이것은 침지식 여과조내의 미생물이 충분한 탈질 작용을 하기 위한 HRT가 너무 짧은 탓으로 생각되어진다.

탈질 반응조로 유동층을 이용한 Van Rijn and Rivera(1990)도 0.68 m³/m²/min 이상의 빠른 유속에서 유동층내의 전 부분에서 비교적 높은 농도의 산소를 측정하였다. 이(1993)도 탈질 시스템에 있어서는 순환 유량에 따라 용존 산소 증가의 우려 때문에 될수록 순환 유량이 없는 운영이 바람직하다고 말하며, Daigger et al.(1987) 역시 HRT가 길어질수록 혐기 상태를 보이는 구역이 넓어진다고 보고하고 있다.

Pseudomonas 속의 탈질 미생물을 이용한 경우, 용존 산소 0.2 mg/ℓ의 농도에서 탈질이 억제되었다는 보고가 있으며(Terai and Mori, 1975), 활성 슬러지 공법을 이용한 경우에도 동일한 결과를 얻었다(Dawson and Murphy, 1972). Nelson and Knowles(1978)은 0.13 mg/ℓ의 용존 산소 농도에서 탈질화가 멈추었다고 보고하였다.

질산성 질소를 질소 가스로 환원시키기 위한 보상 산소 농도는 6~63 μM로 보고되었으나(Focht and Chang, 1975), Voets et al.(1975)은 활성 슬러지 공법에서 탈질화가 호기적, 혐기적 조건 모두에서 발생하는 것으로 보고하였다. 용존 산소 농도가 5 mg/ℓ 이상의 호기적 조건에서도 탄소원으로 글루코스를 이용하여 탈질화가 일어난다고 보고하고 있다(Cavari and Phelps, 1977). 본 실험에서도 HRT가 4 시간인 경우에는 외부 탄소원으로 글루코스와 메탄올을 이용한 모든 경우에 있어 유입수와 배출수 모두 0.4 mg/ℓ

이상으로 완전한 혐기적 조건을 이루지 못하였지만 탈질을 관찰할 수 있었다.

Nakajima(1981)도 포화 산소 농도하에서 부착성 미생물에 의한 탈질화를 관찰하였는데, 탈질화가 부착된 기질의 혐기적인 미소 지역에서 발생하는 것으로 추측하였다. 즉 여과조내의 산소 농도가 미생물 군집내의 실제 산소 농도를 나타 내지는 않는다는 것이다. 0.3~1.5 mg/l의 호기적 상태의 활성 슬러지 공법에서도 탈질화가 관찰된 것(Rittman and Langeland, 1985)으로 보아 본 실험에서 유입수와 유출수의 용존 산소가 완전한 무산소 상태를 이루지 못하였지만 선라이트판에 붙은 미생물내의 혐기적인 미소 지역에서 탈질화가 일어난 것으로 생각되어진다.

용존 산소 농도는 탈질 효율에 영향을 미치게 되는데, Wheatland et al.(1959)은 0.2 mg/l의 용존 산소 농도에서의 탈질 효율은 0.0 mg/l 때의 탈질 효율의 절반이라고 보고하였으며, 해수에서도 비슷한 경향이 보고되었다(Focht and Chang, 1975). Wheatland et al.(1959)은 또한 용존 산소 농도를 2 mg/l로 증가시켰을 때에는 0.0 mg/l일 때의 탈질 효율의 10%라고 보고하였다. Terai et al.(1987)은 용존 산소 농도가 0.25 mg/l에서 탈질화가 시작되어 산소 농도가 감소할수록 탈질 효율이 증가하는 것으로 보고하였다. 본 실험에서도 HRT가 4 시간인 경우에 글루코스를 이용한 경우에는 유출수의 산소 농도가 1.6~1.7 mg/l로 높았지만 25.6%~43.9%의 TIN 제거 효율을 보였다. 그러나 산소 농도가 높을 수록 제거 효율은 떨어지는 것으로 나타났다. 글루코스 이용시에는 유출수의 산소 농도가 0.0 mg/l일 때의 효율은 1.6 mg/l일 때 효율의 2.8배 정도 높았고 메탄올의 경우에는 0.5 mg/l일 때 효율의 1.8배 높은 탈질 효율을 보였다.

4. pH 변화

질산화 미생물과는 대조적으로 탈질 효율은 pH의 영향을 별로 받지 않지만은 그 결과는 다양하다(Focht and Chang, 1975). pH 7~8

사이에는 탈질 효율에 영향을 미치지 않고 pH 8~9.5, 7~4.0 사이에서는 탈질 효율이 직선적으로 감소한다는 보고가 있지만(Bremner and Shaw, 1958), 탈질 미생물인 *Hyphomicrobrium* spp.의 최적 pH는 8.3인 것으로 보고되어 있다(Timmermans and Van Haute, 1983). 본 실험에서 유입수 pH는 7.6~8.0 범위로 탈질 효율에 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

탈질화에 의한 알칼리도 생성으로 pH는 일반적으로 올라가게 된다. 본 실험에서 유입수의 질산성 질소 농도가 20 mg/l일 때 탈질 효율에 관계 없이 0.2 정도의 pH 상승을 보였다. 그러나 임(1996)의 실험에서는 유입수 질산성 질소 농도가 20 mg/l일 때 탈질 효율에 따라 최고 1.5 정도의 상승을 보여 본 실험과 차이를 나타내었다. 이것은 본 실험에 이용된 유입수가 지하수였기 때문에 임(1996)의 실험보다는 유입수 자체의 pH가 높았기 때문으로 생각된다.

5. 유기 탄소원에 따른 질산성 질소 제거 효율

탈질 효율은 유기 탄소원의 성질에 의해 크게 영향을 받는데, 가장 쉽게 분해될 수 있는 형태가 가장 높은 탈질 효율을 얻을 수 있다. 초산이나 메탄올의 탈질 효율이 일반 폐수내의 탄소원을 이용한 것보다 3배 정도의 좋은 탈질 효율이 보고되어 있다(Henze, 1989). 초산, 메탄올, 글루코스를 외부 탄소원으로 이용한 실험에서 초산의 탈질 효율이 가장 좋고 메탄올, 글루코스순의 효율을 보였다(Tam et al., 1992). 대부분의 탈질 반응조의 외부 탄소원으로 쉽게 분해 될 수 있는 메탄올을 이용하고 있다(Narkis et al., 1979). 본 실험에서도 외부 탄소원으로 메탄올과 글루코스를 사용하여 메탄올이 글루코스보다 탈질 효율이 좋은 것으로 나타났다.

요 약

본 연구는 순환 여과식 어류 양식 시설에 일 반적으로 이용되고 있는 선라이트 골판을 여과

재료로 한 침지식 여과조의 적정 탈질 조건을 구명하기 위해 외부 탄소원으로 메탄올과 글루코스를 사용하여 수리학적 체류 시간(hydraulic retention time, HRT)과 COD에 대한 NO_3^- -N 비율 변화에 따른 적정 탈질 조건을 알아보았다. 질산성 질소와 총무기질소(TIN)의 제거 효율은 HRT 4 시간보다는 8 시간이 좋았으며, 글루코스보다는 메탄올을 이용한 것이 좋았다($P < 0.05$). 최대 질산성 질소 제거는 글루코스의 경우 HRT 8 시간과 C : N 비율 4일 때 86.3%였고, 메탄올은 HRT 8 시간과 C : N 비율 5일 때 97.8%, 6일 때 92.2%를 보여 C : N 비율 5가 가장 최적인 것으로 나타났다. 최대 총무기질소 제거 효율은 HRT 8 시간일 때 C : N 비율 5에서 글루코스는 71.5%, 메탄올은 96.9%을 보였다. 탈질화에 필수적인 혐기적 조건은 HRT 8 시간과 C : N 비율 5 이상이 되었을 때 이루어진 것으로 보아 적정 C : N 비율과 혐기적 조건이 이루어졌을 때 최적의 탈질 효율을 보이는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 부경대학교 해양산업개발연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의해 수행되었습니다. 또한 연구 장치 설치에 도움을 주신 부경대학교 양식공학실험실 김정빈, 박재현 군께 감사드리며 아울러 본 연구의 분석 등 많은 조언을 해주신 부경대학교 환경공학과 이병현 교수님과 위생공학실험실 임성일님 등 여러 실험실 조원들께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

APHA., AWWA and WPCF., 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th Ed.
 Bremner, J. M. and K. Shaw, 1958. "Denitrification in Soil II. Factors Affecting Denitrification." J. Agric. Sci., 51 : 39.

Cavari, B. Z. and G. Phelps, 1977. Denitrification in Lake Kinneret in the presence of oxygen. Freshwater Biol., 7 : 385-391.
 Colt, J. and D. Armstrong, 1981. Nitrogen toxicity to crustaceans, fish and mollusca. In Proceedings of the Bio-engineering Symposium for Fish Culture, ed. L. J. Allen and E. C. Kinney, Am. Fish. Soc. Bethesda, MD, p. 34-37.
 Cooper, P. F. and D. H. V. Wheeldon, 1981. "Complete treatment of sewage in a two-fluidized bed system." Biological Fluidized Bed Treatment of Wastewater, WRC, p. 121-144.
 Daigger, G. T., C. W. Randall, G. D. Waltrip, E. D. Roman and L. M. Morales, 1987. "Factors Affecting Biological Phosphorus Removal for the VIP process, a High-Rate University of Cape Town Process." in Biological Phosphate Removal Wastewaters. R. Ramadori, Editor. Oxford : Pergamon Press, p. 185-200.
 Dawson, R. N. and K. L. Murphy, 1972. "The Temperature Dependency of Biological Denitrification." Wat. Res., 6 : 71.
 Focht, D. D. and A. C. Chang, 1975. Nitrification and denitrification processes related to wastewater treatment. Adv. Appl. Microbiol., 19 : 153-186.
 Green, M., M. Shnitzer, S. Tarre and B. Bogdan, 1994. Fluidized bed reactor operation for groundwater denitrification. Wat. Sci. Tech., 29 : 509-515.
 Hallin, S., M. Rothman and M. Pell, 1996. Adaptation of Denitrification bacteria to Acetate and Methanol in Activated Sludge. Wat. Res., 30 : 1445-1450.
 Henze, M., 1989. Carbon sources for denitrification of wastewater. Seminar on Nutrients Removal from Municipal Wastewater. 4-6 September 1989. Tampere University, Tampere, Finland.
 Henze, M., 1991. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. Wat. Sci. Tech., 23 : 669-679.
 Honda, H., Y. Watanaba, K. Kikuchi, N. Iwata, S. Takeda, H. Uremoto, T. Furata and M. Kiyono, 1993. High density rearing of Japanese flounder, *Paralichthys olivaceus*, with

- a closed seawater recirculation system equipped with a denitrification unit. *Suisanzoshoku*, 41 : 19-26.
- Isaacs, S. H. and M. Henze, 1995. Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. *Wat. Res.*, 29 : 77-89.
- Klontz, G. W., P. C. Downey, and R. L. Focht, 1979. A good deal from egg sac to creel. A Manual For Trout and Salmon Production, Sterling H. Nelson and Sons Murray, Utah.
- Korner, H. and W. G. Zumft, 1989. Expression of denitrification enzymes in response to the dissolved oxygen level and respiratory substrate in continuous culture of *Pseudomonas stutzeri*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55 : 1670-1676.
- Krull, J. M. and R. Veenigen, 1977. The synthesis of the dissimilatory nitrate reductase under aerobic conditions in a number of denitrifying bacteria isolated from activated sludge and drinking water. *Wat. Res.*, 11 : 39-43.
- Lazarova, V., B. Capdeville and L. Nikolov, 1994. Influence of seeding conditions on nitrite accumulation in a denitrification fluidized bed reactors. *Wat. Res.*, 28 : 1189-1197.
- McCarty P. L., L. Beck and St. P. Amant, 1969. Biological denitrification of wastewater by addition of organic materials. 24th. Annual Purdue Industrial Waste Conference. Purdue University, Lafayette, Ind., p. 1271-1285.
- Nakajima, T., 1981. Denitrification in a polluted river. *Verh. Int. Verein Limnol.*, 21pp.
- Nakajima, M., T. Hayamizu and H. Nishimura, 1984. Effect of oxygen concentration on the rates of denitrification and denitrification in the sediments of an eutrophic Lake. *Wat. Res.*, 18 : 335-338.
- Narkis, N., M. Rebhun and C. Sheindorf, 1979. Denitrification at various carbon to nitrogen ratio. *Wat. Res.*, 13 : 93-98.
- Nelson, L. M. and R. Knowles, 1978. "Effect of Oxygen and Nitrate on Nitrogen Fixation and Denitrification by *Azospirillum brasiliense* Growth in Continuous Culture." *Can. J. Microbiol.*, 24 : 1395.
- Rittman, B. E. and W. E. Langeland, 1985. "Simultaneous Denitrification with Nitrification in Single-channel Oxidation Ditches." *J. Wat. Poll. Con. Fed.*, 57 : 300.
- Roberts, R. J., 1978. *Fish Pathology*. Balliere and Tindall, London.
- Ryhiner, G., K. Sørensen, B. Birou and H. Gros, 1994. Biofilm reactors configuration for advanced nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.*, 29 : 111-117.
- Sison, N. F., K. Hanaki and T. Matsuo, 1995. High loading denitrification by Biological activated carbon process. *Wat. Res.*, 29 : 2776-2779.
- Sison, N. F., K. Hanaki and T. Matsuo, 1996. Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon. *Wat. Res.*, 30 : 217-227.
- Tam, N. F. Y., Y. S. Wong and G. Leung, 1992. Significance of external carbon sources on simultaneous removal of nutrients from wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 26 : 1047-1055.
- Taylor, N., 1975. Medical aspect of nitrate in drinking water. *Wat. Treat. Exam.*, 24 : 194-205.
- Terai, H., M. Yoh and Y. Saijo, 1987. Denitrification activity and population growth of denitrifying bacteria in Lake Fukamiike. *Jap. J. Limnol. Rikusuizatsu*, 48 : 211-218.
- Terai, H. and T. Mori, 1975. "Studies on Phosphorylation Coupled with Denitrification and Aerobic Respiration in *Pseudomonas denitrificans*." *Bot. Mag.*, 38 : 231.
- Terry, C. H., A. S. Stephen and L. R. John, 1996. Nitrate Toxicity : A Potential Problem of Recirculating Systems. In : Proceedings from the Successes and Failures in Commercial Recirculating Aquaculture Conference. RENO, Virginia, p. 41-48.
- Timmermans, P. and A. Van Haute, 1983. Denitrification with methanol - Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium* sp. *Wat. Res.*, 17 : 1249-1255.
- Van Rijn, J. and G. Rivera, 1990. Aerobic

- and Anaerobic Biofiltration in an Aquaculture Unit. - Nitrite Accumulation as a Result of Nitrification and Denitrification. *Aquacultural Engineering*, 9 : 217-234.
- Van Rijn, J., 1996. The potential for integrated biological treatment systems in recirculating fish culture - A review. *Aquaculture*, 139 : 181-201.
- Voets, J. P., H. Vanstaen and W. Verstraeta, 1975. Removal of nitrogen from highly nitrogenous waste waters. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 47 : 394-398.
- Wheatland, A. B., M. J. Barnett and A. M. Bruce, 1959. "Some Observations on Denitrification in Rivers and Estuaries." *Inst. Sewage Purif. J. Proc.*, 149pp.
- Wilderer, P. A., W. L. Jones and U. Dau, 1987. Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite. *Wat. Res.*, 21 : 239-245.
- 권문선, 1987. 3단계 생물학적 유동층을 이용한 폐수의 질소 제거에 관한 연구. 전북대학교. 박사학위논문. 74pp.
- 김정숙, 1995. 생물막 공법을 이용한 양어장 수처리에 관한 연구. 부산수산대학교. 박사학위논문. 152pp.
- 이기완, 1993. 생물학적 유동층을 이용한 어류양식 순환수의 처리시스템의 개발. 한국수산학회. 26 : 380-391.
- 임성일, 1996. 유동층 공법을 이용한 양어장 순환수 처리. 부산수산대학교. 석사학위논문. 95pp.