

호흡을 측정기를 이용한 제약폐수의 생물학적 활성 측정

이 영 락·이 기 용·임 지 훈·¹이 상 훈·¹문 흥 만·²심 상 준·*이 진 원
광운대학교 화학공학과, ¹대성산소(주) 초저온연구소, ²한국과학기술연구원
(접수 : 2001. 3. 15., 게재승인 : 2001. 4. 17.)

Measurement of Biological Activity in Pharmaceutical Wastewater by Using Respirometer

Lee Youngrak, Lee Giyong, Lim Jihun, Lee Sanghun¹, Moon Heungman¹, Sim Sangjun², and Lee Jinwon^{*}
Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University
¹Cryogenic Research Institute, Daesung Sanso Co. Ltd.
²Korea Institute of Science and Technology
(Received : 2001. 3. 15., Accepted : 2001. 4. 17.)

The biological activities of wastewater and sludge taken from the wastewater treatment process of Hyangnam pharmaceutical factories in Hwaseong, Kyeonggi-Do was measured using a respirometer. Oxygen uptake rate (OUR) was used as a tool for measuring biological activity. OUR was measured for varying amounts of sludge and organic chemicals in wastewater, and its toxicity was evaluated. Maximum OUR was observed as 61, 75, and 89 mg O₂/L/hr when sludge was added as 3, 5, and 10% of total volume, respectively. When the concentration of organic chemicals was changed to 1,486, 337, and 164 mg COD/L, maximum OUR was 53, 13, 8 mg O₂/L/hr, respectively. The toxicity test results showed that there seemed to be no observable toxic effect on microbes in pharmaceutical wastewater.

Key Words : respirometer, biological activity, oxygen uptake rate, pharmaceutical wastewater, toxicity

서 론

일반적으로 폐수를 처리하는 방법에는 물리학적 방법, 화학적 방법 그리고 생물학적 방법 등 여러 가지 방법들이 있으나 그 중에서도 2차 오염원의 발생이 적어 환경적으로 유리한 생물학적 처리방법이 가장 많이 활용되고 있다(1-2). 생물학적 처리방법 중 활성슬러지 공정(activated sludge process, ASP)은 폐수 속에 들어있는 유기물을 미생물의 호흡과 세포 합성 과정을 통해 제거하는 공정으로 비침강성 콜로이드 고형물을 응집 제거하고 유기물을 안정화시키는데 우수한 효과를 나타낸다(3).

활성슬러지 공정내 미생물의 농도와 활성에 영향을 미치는 중요한 인자들로는 용존산소 농도, 질소와 인 등의 영양염류 농도, 온도 및 pH 등 여러 가지 것들이 있으나 이 중에서도 미생물의 호흡에 관련된 인자들이 중요하게 여겨진다(4). 이러한 이유로 호기성 미생물을 이용하는 활성슬러지법은 반응

조내에서 용존산소 농도를 적당한 수준으로 유지시켜주는 것이 공정의 정상적인 운전에 있어서 가장 중요한 요인이라 할 수 있다. 또한 폭기조내에서 미생물의 증식과 호흡속도가 최대가 되기 위해서는 유기물과 산소농도가 생화학반응에 제한 요인으로 작용하지 않도록 유지되어야 하며, 이들 인자들의 측정을 통한 제어가 필요하다.

슬러지 상태를 측정하기 위해 현재까지 BOD₅와 COD 그리고 TOC 측정법 등이 널리 사용되었으나 측정에 장시간이 소요되고 미생물에 의한 생물학적 지표를 알려주기 어려운 점 등의 단점을 지니고 있다. 이러한 문제들을 개선하기 위해서는 모니터링이 쉽고 폭기조내의 생물학적 활성 또는 유기물이나 질소 산화물의 산화 속도를 반영할 수 있는 새로운 방법이 요구된다. 생물학적 폐수처리 공정에서 미생물의 증식과 호흡속도를 최대로 하여 기질 분해율을 높이기 위해서는 폭기조 내에 충분한 산소농도를 유지시켜주어야만 하는데, 공기로부터의 직접적인 산소 전달만으로는 한계가 있어 산소를 사용하여 용존산소 농도를 높이기도 한다. Nelson과 Williamson(7)은 DO 농도를 변화시켜 주면서 ATP 농도를 측정한 결과 DO 농도가 증가하면서 ATP 농도가 함께 증가함을 주장하였고, Henze 등(8)과 Sollfrank 등(9)은 OUR(oxygen uptake rate) 측정법이 미생물의 활성을 측정하는데 가장 적합한 방법이라고 보고하기도 하였다. 또한 여러 연구자들에

*Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 139-701, Korea
Tel +82-2-940-5172, Fax : +82-2-909-0701
E-mail : jwlee@daisy.kwangwoon.ac.kr

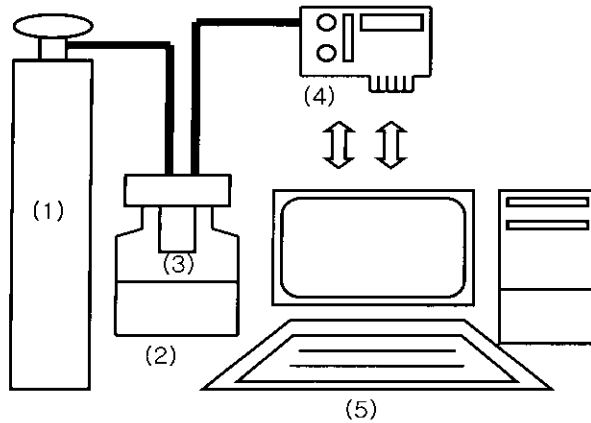


Figure 1. Schematic diagram of respirometer device. (1) oxygen tank, (2) reactor, (3) CO₂ trap device, (4) I/O interface, (5) computer

의해 활성슬러지 공정에서 호흡율이 생물학적 활성도를 반영하기 때문에 유용한 공정제어 인자로의 이용 가능성이 제기되고 있다(13-14). Holmberg 등은 호흡율이 생물학적으로 분해 가능한 기질 부하를 나타내는 유일하고 정확한 척도라고 하였으며(10), 활성슬러지 공정에서 OUR 측정을 통해 미생물 증식(biomass growth)과 기질 소모(substrate consumption)의 관계를 직접적으로 표현할 수 있음이 Spanjers 등에 의해 제기되었다(11). 즉 폭기조로 유입되는 생물학적 분해 가능한 물질의 농도가 높을수록, 폭기조내 미생물의 농도 및 활성(12)이 높을수록 높은 값을 나타낸다.

본 연구에서는 생물학적인 방법에 의한 제약폐수 처리 시 요구되는 활성슬러지조의 미생물 활성 및 유기물 부하의 변동에 따른 생물학적 산소요구량 측정을 통해 제약폐수의 처리 효율을 높일 수 있는 방안을 모색하고자 하였다.

실험장치 및 방법

실험장치 및 재료

호흡율을 측정하는 장비인 respirometer는 미생물이 유기물을 분해할 때 요구되는 산소의 양 또는 소모 속도를 측정하는 장비로서 미생물군이 오염원을 분해하는 능력을 나타내는 직접적인 지표를 나타낼 수 있다. 본 실험에 사용된 respirometer (Comput-OX Model OO-104, USA, Figure 1)는 미생물 반응조, 산소공급장치, 그리고 데이터 처리와 저장을 위한 컴퓨터 부분으로 이루어져 있다. Respirometer는 밀폐된 반응조에서 미생물의 호흡에 의해 산소가 소모되면 반응기 상부의 기상에 있던 산소가 용해되어 반응기 내부가 약간의 부압 상태가 되는데 일정한 부압이 되면 산소 공급 장치에서 산소가 공급되도록 되어 있다. 또한 미생물이 유기물을 분해하는 과정에서 생성되는 이산화탄소는 반응조내에 별도로 설치된 유리 튜브를 통과하면서 50%의 KOH와 접촉하여 제거된다. 실험에 사용된 시료와 미생물은 경기도 화성군에 위치한 공동 제약폐수 처리장의 원수와 슬러지를 사용하였으며, 슬러지는 사용하기 전에 미생물의 활성을 최대로 유지시켜 주기 위해 산기석을 이용하여 일정시간 폭기하였다. 반응조는 완전히 밀폐하였으며 실험 시 온도는 공동 제약폐수 처리장 원수조의 온도와 유사하게 27±1℃로 유지하였다.

미생물 접종량 변화에 따른 산소소모율 측정

미생물 접종량 변화에 따른 산소소모율을 측정하기 위해 3개의 미생물 반응조를 준비하였다. 각 반응조의 총 부피는 750 mL이고, 시료와 미생물을 포함한 반응부피는 500 mL였다. 시료와 미생물이 채워진 각각의 반응조를 respirometer의 각 커넥터에 연결하여 매 1시간마다 소모된 산소의 양을 기록하게 하였다. 반응은 더 이상의 산소소모가 일어나지 않을 때까지 진행시켰으며, 접종되는 미생물의 양은 시료의 3%, 5%, 그리고 10%(v/v%)로 하였다.

기질 농도 변화에 따른 산소소모율 측정

기질 농도 변화에 따른 산소소모율은 총 부피 750 mL인 3개의 반응조에 각기 농도가 다른 시료를 450 mL씩 채운 후, 1,500 mgMLSS/L의 슬러지 50 mL를 투입하여 반응부피가 500 mL가 되게 하였다. 시료와 슬러지가 채워진 각각의 반응조를 respirometer의 각 커넥터에 연결하여 매 1시간마다 소모되는 산소의 양을 기록하게 하여 산소소모가 일어나지 않을 때까지 진행시켰다. 각각의 기질 농도는 1,486, 337, 그리고 164 mgCOD/L였다.

독성도 평가

공동 제약 폐수 처리장으로 유입되는 폐수가 활성슬러지조의 미생물의 성장과 호흡 상태에 영향을 미치는지의 여부를 조사하기 위하여 독성도 평가를 실시하였다. 독성도 테스트는 총부피 750 mL의 반응조에 슬러지 30 mL(15,000 mgMLSS/L)를 첨가한 후 각기 다른양의 시료(0, 60, 120, 180, 240, 270 mL)에 희석수를 첨가하여 반응부피 300 mL가 되게 하였으며, 희석수로는 수돗물을 사용하였다. 총 반응 시간은 6시간으로 하였으며, 각각의 산소소모율의 최대값을 취하여 측정된 산소소모율(mgO₂/L/hr)을 미생물량(mixed liquor suspended solid, mg/L)으로 나누어 시료 농도(wastewater concentration percentage)에 따른 SOUR(specific oxygen uptake rate, mgO₂/gMLSS/hr)의 변화량으로 표시하였다.

분석방법

유기물의 농도는 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand, mgCOD/L)으로 표시하였으며, COD는 HACH사의 DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer와 COD reactor를 사용하여 측정하였다. 미생물량은 Standard Method(15)에 따라 부유 고형물 농도(Mixed Liquor Suspended Solid, MLSS)로 표시하였다.

연구 결과 및 고찰

미생물 접종량 변화에 따른 산소소모율 측정

산소소모율은 미생물이 기질을 분해하면서 소모하는 산소의 양을 가능해 볼 수 있는 척도로서 사용가능하며, 같은 농도의 기질에 대해 미생물량을 변화시켰을 때 소모되는 산소의 양으로써 표시할 수 있다. 미생물 접종량 변화에 따른 산소소모율은 유기물 농도가 같은 시료에 대해 미생물 농도가 각기 다른 3개의 반응조를 respirometer에 연결하여 매 1시간마다 소모되는 산소의 양을 표시하였다.

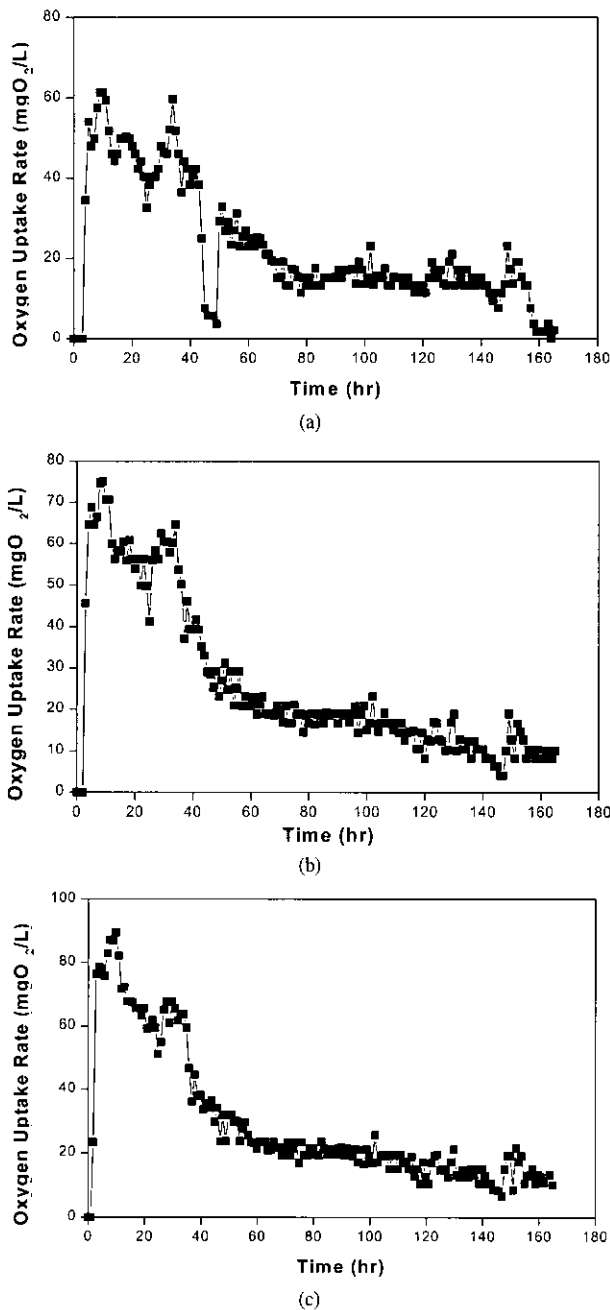


Figure 2. The change of oxygen uptake rate as inoculated with (a) 3% (b) 5% and (c) 10% microbes.

Figure 2(a)에 미생물이 3% 접종된 경우의 산소소모율을 표시하였는데, 반응 개시 후 9시간과 10시간이 지났을 때 최대 산소소모율을 보였다. 이때의 산소소모율은 61 mgO₂/hr으로 나타났으며, 최대 산소소모율을 보인 이후 지속적인 감소를 보이다가 반응 개시 후 28시간에서 36시간까지 산소소모율이 다시 증가하는 것으로 나타났다. 평균 산소소모율은 산소소모율이 지속적으로 떨어지기 시작하는 시점까지의 산소소모율의 평균으로 나타냈으며, 43 mgO₂/hr로 측정되었다. 미생물이 5% 접종된 경우의 산소소모율도 3% 접종된 경우와 유사한 경향을 보였다. 반응 개시 후 9시간이 지났을 때 75 mgO₂/hr의 산소소모율을 보여 최대를 나타냈다. 이

후 약간의 산소소모율 감소를 보였으나 반응 개시 후 37시간이 지나서 또 한번의 정점(peak)을 나타냈다. 평균 산소소모율은 37시간이 경과한 시점까지 나타냈으며 산소소모율은 55 mgO₂/L/hr였다. 이는 미생물을 3% 접종한 경우에 비해 12 mgO₂/L/hr가 높은 것이다. 미생물을 5% 접종한 경우의 산소소모율을 Figure 2(b)에 나타냈다. 미생물을 10% 접종한 경우는 앞의 두 경우에 비해 산소가 급격히 소모되었음을 확인할 수 있었다(Figure 2(c)). 최대 산소소모율(89 mgO₂/L/hr)을 보인 시점은 반응 개시 후 10시간 후로 3%와 5%의 경우와 비슷하였으나 산소가 지속적으로 감소하기 시작하는 시기는 반응 개시 후 31 시간 후로 약 4~6시간이 앞섰다. 이는 시료로 사용된 유기물이 미생물에 의해 급격히 소모되었기 때문으로 판단된다. 실제로 본 실험에 사용된 제약폐수의 초기 농도는 488 mgCOD/L 였으나 반응 종료 시점인 165시간 후의 최종 농도는 접종된 미생물량이 각각 3%, 5%, 10% 였을 때 197, 106, 그리고 110 mgCOD/L로 나타남을 통해 확인할 수 있었으며, 각각의 기질 제거율은 60, 78, 77%로 나타났다. 이를 통해 미생물의 접종 농도가 높아질수록 빠른 시간 내에 산소의 소모량이 증가함을 알 수 있었으나 기질 제거율에 있어서는 미생물이 5%와 10%를 접종했을 경우에 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 한편, 미생물이 3%와 5% 접종된 반응기의 경우, 10% 접종된 반응기와는 달리 산소소모율이 반응기가 respirometer에 연결된 후 각각 2시간과 1시간이 지난 다음 산소가 소모되기 시작하였는데, 이는 접종된 미생물이 밀폐된 반응기 내부의 산소를 이용하면서 반응기내 감압이 각각 2시간과 1시간 후에 이루어졌으리라 판단된다. 이들 결과를 종합해보면 산소소모율은 미생물량에 비례하나 기질 제거율은 일정량 이상의 미생물이 공급되었을 경우에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 미생물량에 따른 산소소모율 변화와 기질 제거율 측정을 통해 제약폐수를 경제적으로 처리할 수 있을 것으로 사료된다.

유기물 농도 변화에 따른 산소소모율 측정

유기물 농도 변화에 따른 산소소모율은 총 부피가 750 mL인 3개의 반응조에 각기 농도가 다른 시료를 채운 후 미생물을 접종하고 밀폐시켜 respirometer에 연결하였다. 소모되는 산소의 양은 매 1시간마다 표시되게 하였으며, 총 반응 시간은 121시간이었다. 또한 각각의 유기물 농도는 1,486, 337, 164 mgCOD/L 였으며, 접종되는 미생물량은 1,500 mgMLSS/L 였다. 유기물 농도가 1,486 mgCOD/L인 경우 반응 시작과 동시에 산소가 소모되기 시작하여 8시간이 지났을 때 최대 산소소모율을 보였으며, 이때의 산소소모율은 53 mgO₂/L/hr이었다. 그러나 최대 산소소모율을 보인 후 급격한 산소소모율의 감소를 나타내면서 약 20시간이 경과한 후 산소소모율은 일정하게 유지되었으며, 산소소모율의 급격한 감소가 시작되기 전의 평균 산소소모율은 42 mgO₂/L/hr이었다. 유기물 농도가 1,486 mgCOD/L 일 때의 산소소모율을 Figure 3(a)에 나타냈다. Figure 3(a)를 보면 반응 개시 후 약 45시간부터 62시간까지 급격한 산소소모율의 감소를 보이는데 이는 반응조 교반상의 문제로 파악되었다. Figure 3(b)는 유기물 부하가 337 mgCOD/L인 경우의 산소소모율을 보여준다. 최대 산소소모율은 반응 개시 후 7시간이 지났을 때 14 mgO₂/L/hr로

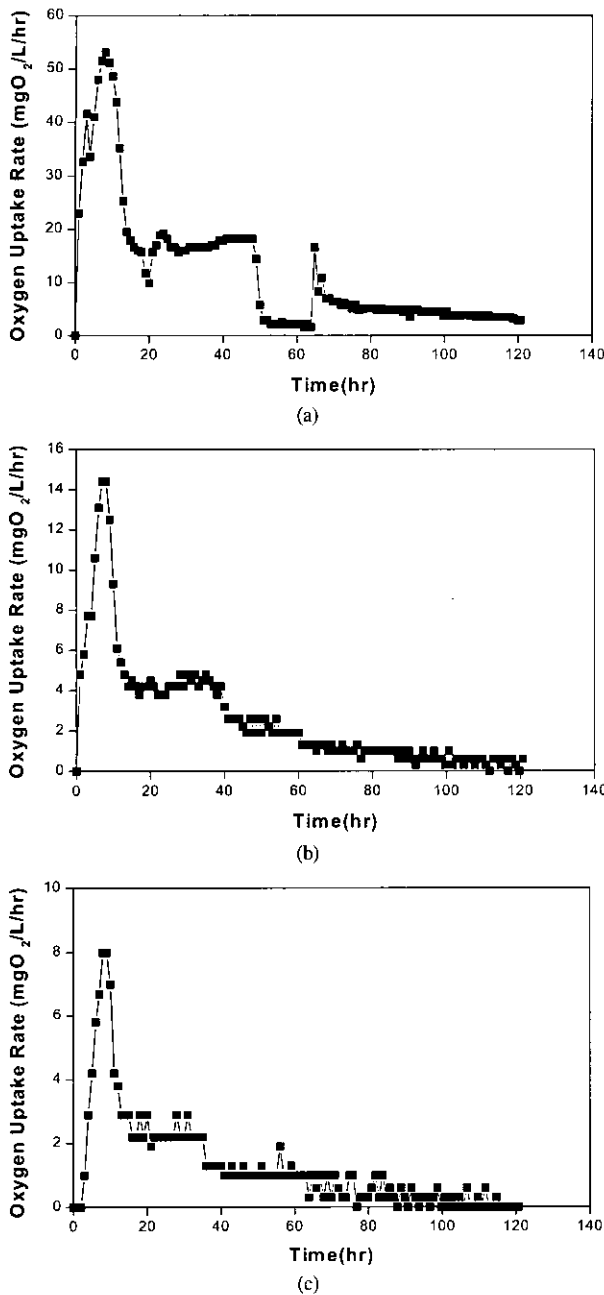


Figure 3. The change of oxygen uptake rate in case of (a) 1,486 mgCOD/L (b) 337 mgCOD/L and (c) 164 mgCOD/L as initial substrate.

나타났으며 최대 산소소모율을 보인 시점까지의 평균 산소소모율은 9 mgO₂/L/hr 이었다. 유기물 농도가 164 mgCOD/L인 경우(Figure 3(c))는 앞의 두 경우와 달리 반응 개시 후 1시간이 지나서 산소 소모가 일어나기 시작하였는데 이는 유기물의 농도가 너무 낮았기 때문으로 사료된다. 최대 산소소모율은 8 mgO₂/L/hr로 반응 개시 후 8시간이 지난 후에 측정되었으며, 이때까지의 평균 산소소모율은 4 mgO₂/L/hr이었다. 종합적으로 산소소모율은 유기물 농도에 비례하게 나타났으며, 초기 유기물 부하 1,486, 337, 그리고 164 mgCOD에 대해 반응 종결 후의 유기물 부하는 각각 322, 48, 32 mgCOD/L로 기질 제거율은 78, 85, 그리고 80%였다. 또한 최대산소소

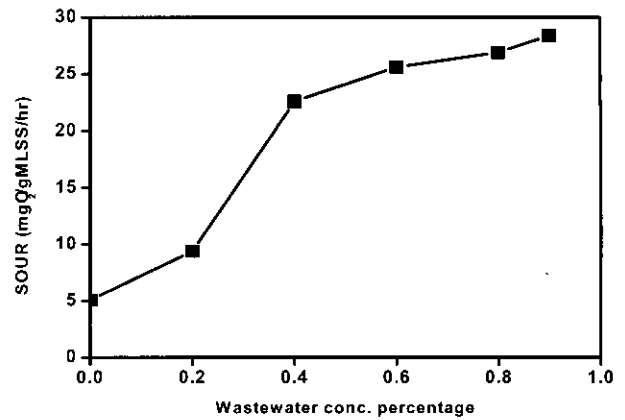


Figure 4. Toxicity test for pharmaceutical wastewater.

모율을 보인 시점이 각 유기물 부하에 대해 7~8시간으로 거의 유사하게 나타난 것으로 보아 미생물의 성장에 필요한 최소의 유기물이 존재한다면 미생물의 활성은 유기물 농도와 밀접한 관련이 없을 것으로 사료된다.

독성도 평가

독성도 평가는 총 부피가 750 mL인 6개의 반응조에 각각 양을 달리한 시료(v/v%)를 투여한 후 희석수를 사용하여 일정량으로 조절하였다. 여기에 같은 양의 미생물을 첨가, 밀폐한 후 respirometer에 연결하여 소모되는 산소의 양을 매 1시간마다 기록되게 하였다. Figure 4에 각각의 시료 분율에 따른 SOUR값을 나타내었는데, 시료의 양이 증가할수록 미생물의 활성이 증가하고 있다. 이를 통해 시료가 미생물에 독성을 나타내지 않는 것으로 파악되었다. 한편 시료 분율이 0.0과 0.2였을 경우 미생물의 활성이 낮게 나타났는데 이는 시료의 양이 상대적으로 적어 미생물이 기질 제한 상태인 것으로 판단되며, 전체적으로 시료의 양이 증가할수록 뚜렷한 활성의 저하가 나타나지 않는 것으로 보아 본 연구에 사용된 제약폐수가 미생물에 악영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 제약 폐수 처리 시 독성도 평가를 통해 미생물의 활성을 관찰함으로써 최적의 미생물 활성을 유지시킬 수 있으리라 사료된다.

요 약

경기도 화성군 향남제약 단지의 공동폐수처리장으로부터 원수와 슬러지를 채취한 후, 호흡율 측정기를 사용하여 생물학적 활성을 측정하였다. 생물학적 활성은 제약 폐수의 OUR(oxygen uptake rate)을 통하여 규명하고자 하였으며, 미생물 접종량과 유기물 농도 변화에 따른 산소소모율의 변화 그리고 독성도 평가를 실시하였다. 미생물을 3%, 5%, 그리고 10%(v/v%) 접종한 결과 최대 산소소모율은 각각 61, 75, 89 mgO₂/L/hr로 측정되었으며, 기질 농도를 1,486, 337, 그리고 164 mgCOD/L로 변화시켰을 때의 최대 산소소모율은 각각 53, 13, 8 mgO₂/L/hr로 나타났다. 또한 제약폐수의 독성도를 평가한 결과 미생물의 현저한 활성 저하가 나타나지 않는 것으로 보아 본 실험에 사용된 제약 폐수는 미생물에 독성을 나타내지 않는 것으로 파악되었다.

감 사

이 논문은 2000년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으므로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Rolf Eliassen, Paul H. King, and Ray K. Linsley (1991), Wastewater Engineering Treatment, Disposal, and Reuse, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc.
2. Kuo, J. F. (1997), Evaluation of Tertiary Filtration and Disinfection Systems for Upgrading High-purity Oxygen-activated Sludge Plant Effluent, *Water Environment Research*, **69**(1), 34-43.
3. Water Pollution Control Federation (1994), Aeration : A Wastewater Treatment Process, Virginia.
4. Vargas-Lopez, C. E., E. I. Stentiford, and D. D. Mara (1989), Discussion of: Evaluation of Oxygen Uptake Rate as an Activated Sludge Process Control Parameter, *J. of WPCF*, **61**(1), 99-102.
5. WPCF (1976), Operation of Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice No. 11, Washington, D. C.
6. APWA Research Foundation (1982), Comparison of Field Testing of DO Analyzers, American Public Works Association, Chicago, Illinois, U.S.A.
7. Nelson, P. O. and Williamson, K. J. (1981), Influence of Dissolved Oxygen on Activated Sludge Viability, *Jour. Water Poll. Control Fed.*, **53**(10), 1533-1540.
8. Henze, M., Grady, C.P.L. jr, Gujer, M., Marais, G.v.R., and Matsuo, T. (1987), Activated Sludge No. 1, IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1, IAWPRC, London.
9. Sollfrank, U. and Gujer, W. (1990), Simultaneous Determination of Oxygen Uptake Rate and Oxygen Transfer Coefficient in Activated Sludge Systems by an On-line Method, *Wat. Res.*, **24**, 725-732.
10. Holmberg, U., Olsson, G., and Andersson, B. (1989), Simultaneous DO Control and Respiration Estimation, *Wat. Sci. Technol.*, **21**, 1185-1195.
11. Spanjers H., Vanrolleghem P., Olsson G., and Dold P. (1996), Respiration in Control of The Activated Sludge Process, *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 117-226.
12. Knudson, M. K., Williamson, K. J., and Nelson, P.O. (1982), Influence of Dissolved Oxygen on Substrate Utilization Kinetics of Activated Sludge, *Jour. Water Poll. Control Fed.*, **54**(1), 52-59.
13. Andrews J. F., Bedient P. B., Pearson J. B. Jr., and Tomson M. B. (1984), On-line Estimation of Oxygen Uptake Rate for the Activated Sludge Process, Houston, Texas.
14. Milenko Ros, Ph. D. (1993), Respirometry of Activated Sludge, Technomic Publishing Company, INC.
15. Lenore S. Clescarl, Arnold E. Greenberg, and Andrew D. Eaton (1995), Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 20th ed., APHA, AWWA, WEF.