大韓環境工學會誌 · 논문 · pp. 302~308. 2005.

강변여과수의 질산성질소 제거를 위한 생물학적 반응벽체의 준파일럿 실험에 관한 연구

문희선 · 장선우* · 남경필 · 김재영†

서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부 · *한국과학기술기획평가원

(2004년 12월 8일 접수, 2005년 2월 24일 채택)

A Semi-Pilot Test of Bio-barrier for the Removal of Nitrate in Bank Filtrate

Hee Sun Moon · Sun Woo Chang* · Kyoungphile Nam · Jae Young Kim†

School of Civil, Urban, and Geosystem Engineering, College of Engineering, Seoul National University
**Korea Institute of Science and Technology Evaluation and Planning*

ABSTRACT : Nitrate is one of common contaminants frequently found in the bank filtrate. Biological autotrophic denitrification into permeable reactive barrier(PRB) system to reduce nitrate concentration in bank filtrate was implanted. The objectives of research are to investigate effect of inoculation, to evaluate alternative alkalinity sources, and to determine effect of hydraulic characteristics, such as retention time, flow rate on the performance of semi-pilot PRB system. Semi-pilot scale biological PRB system was installed using elemental sulfur and limestone/oyster shell as reactive materials near Nakdong River in Kyoungnam province, Korea. Nitrate concentration in bank filtrate was reduced by indigenous microorganisms in oyster shell as well as by inoculating microorganisms isolated from the sludge of an anaerobic digester in a wastewater treatment plant. Oyster shell as well as limestone can be used as an alkalinity source. However, oyster shell resulted in suspended solids of effluent. As the flow rate in the system increased from 66 to 132 mL/min and accordingly the residence time decreased from 15 to 7.5 hours, nitrate concentration in effluent increased and nitrate removal efficiencies decreased from 75 to 58% at the fixed thickness of 80 cm of PRB.

Key Words : *Bank Filtrate, Nitrate, Autotrophic Denitrification, Biological Reactive Barrier, Thiobacillus denitrificans*

요약 : 질산성 질소는 강변여과수에서 가장 흔히 발견되는 오염물질 중의 하나이다. 본 연구에서는 황을 이용한 독립영양탈질 공정을 강변여과수의 질산성 질소제거를 위한 반응벽체 기법에 도입하였다. 본 연구의 목적은 현장에서의 실제 강변여과수를 이용한 준 파일럿 실험을 통해 반응벽체 시스템에서 미생물 접종의 영향과 대체 알칼리도 공급원으로서 굴패각의 영향을 알아보고, 유량변화 및 체류시간 변화에 따른 질산성 질소 제거효율을 평가하는 것이다. 황과 석회석 또는 굴패각으로 구성된 준 파일럿 규모의 투수성 반응벽체(PRB) 6기를 경남 낙동강 유역 강변여과수 취수 현장에 설치하여 운전한 결과, 하수처리장의 혐기 소화 슬러지로부터 분리배양된 황탈질미생물 콘소시움 뿐만 아니라 굴패각의 자생미생물의 활성에 의해서 강변여과수의 질산성 질소가 제거됨을 확인하였고, 석회석뿐만 아니라 굴패각도 시스템의 pH 조절을 위한 알칼리도 공급원으로 이용될 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 알칼리도 공급원으로서 굴패각의 이용은 높은 황산이온의 농도와 고형물의 농도를 야기하였다. 80 cm의 반응벽체 두께에서, 유량을 66에서 132 mL/min까지 증가시킴으로써 체류시간을 15에서 7.5시간으로 감소시킴에 따라 질산성 질소 제거효율은 75에서 58%로 감소하였다.

주제어 : 강변여과수, 질산성 질소, 독립영양탈질, 생물학적 반응벽체, *Thiobacillus denitrificans*

1. 서 론

중 · 상류에 대도시와 공단을 끼고 있는 낙동강의 경우, 하천수질 개선을 위한 지속적인 노력에도 불구하고 상수원으로서의 수질은 아직도 만족할 만한 수준이 되지 못하고 있다. 특히, 이 지역은 집약적인 농업활동으로 인한 비료사용의 증가로 상수원수 오염이 가중되고 있어 하류지역 하천의 오염은 불가피한 실정이다. 따라서, 최근에는 안정적인 상수원수 확보와 수질개선의 방안으로 유럽의 라인강이나 다뉴브강을 포함한 여러지역에서 오랫동안 성공적으로 사용되어온 강변여과법이 활발히 논의되고 있다.[1~3] 강변여과법은 강으로부터 일정한 거리를 두고 양수정을 설치하여 강변에 발달한 충적 대수층에서 완속으로 걸러진 강물과 자연지하수의 혼합수를 취수하는 방법으로 우리나라에서도 가평군, 창원시, 함안군 등에서 실용적인 규모로 개발이 이루어진 바 있다.[4] 이러한 강변여과수는 일반적으로 지표수에 비하여 수질이 양호한 편이기는 하나, 배후지역에서의 과다한 시비, 축산폐수의 유입 등은 질소화합물의 오염을 유발할 수 있다. 특히, 질소화합물들 중 청색증(methemoglobinemia)이나 다른 건강장해를 유발하는 것으로 알려진 질산성 질소 오염에 대한 주의가 필요하다.[5,6]

† Corresponding author
E-mail: jaekim@snu.ac.kr
Tel: 02-880-8364 Fax: 02-889-0032

실제로 낙동강의 한 지역을 조사한 바에 의하면, 하천수의 질산성 질소의 농도는 약 4 mg-N/L인데 반하여, 강변여과수의 질산성 질소는 약 16 mg-N/L인 것으로 보고되었다.[6]

질산성 질소는 이와 같은 인체에 대한 독성으로 우리나라의 음용수 수질 기준에서도 그 허용치를 10 mg-N/L로 제한하고 있다.[7] 지하수의 질산성 질소를 제거하기 위한 방법으로는 이온교환법, 역삼투압법, 전기투석법 등의 물리화학적 방법과 생물학적 탈질 방법 등이 있다. 이온교환법은 정기적인 재생이 필요하며, 역삼투압법은 질산성 질소 제거효율이 낮고, 에너지가 많이 소요된다. 생물학적 탈질 방법의 하나인 종속영양탈질공정은 많은 운전비용과 외부 탄소원을 필요로 하여, 외부 탄소원이 부족한 지하수 및 강변여과수의 처리에는 한계가 있다.[8,9] 반면에 본 연구에서 이용하고자 하는 황을 이용한 독립영양탈질공정은 외부 탄소원의 공급없이 *Thiobacillus denitrificans* 등과 같은 독립영양미생물에 의해 여러 가지 황화합물(S^{2-}, S^{-}, S, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-})을 SO_4^{2-}로 산화시키면서 동시에 NO_3^{-}를 N_2 가스형태로 전환하여 질소를 제거할 수 있는 공정으로 최근 들어 국내외에서 하, 폐수처리 및 지하수 처리를 위한 방법으로 실험실 규모에서 많은 연구가 진행되고 있다.[10~20]

반응벽체 공법(Permeable Reactive Barrier, PRB)은 오염대가 존재하는 대수층에 설치하여 지하수 오염대의 수리학적 흐름을 이용, 반응물질과 오염물질의 화학적 또는 생물학적 반응을 유도하여 오염물을 제거하는 방법이다. 특히, 단시일 내에 오염정화가 용이하지 않고, 지속적인 지하수 오염이 예상되는 경우 지하수 흐름의 변경 없이 정화가 가능한 원위치 처리 방법으로 근래에 미국 및 캐나다를 중심으로 한 나라들에서 활발한 연구가 진행되고 있는 공법이다. 또한 오염물질의 발생원이 명확하지 않아도 오염물질의 처리가 가능하며, 2차오염의 우려가 적은 등 다양한 장점이 있다.[21]

현재 국내에서는 지하수원의 이용증가로 인하여 오염 지하수 복원공법에 대한 연구가 많이 진행되고 있으나, 질산성 질소 제거를 위한 반응벽체 공법의 경우에는 물리화학적 방법을 이용한 질산성 질소 제거에 관한 실험실 규모만의 연구가 진행되고 있다.[22,23] 본 연구에서는 이와 같은 반응벽체공법에 앞서 언급한 독립영양탈질 공정을 도입하여, 질산성 질소로 오염된 강변여과수를 처리하고자 하였다. 질산성 질소 처리를 위한 반응벽체 기법에 독립영양탈질공정의 이용은 본 연구자들에 의해 이미 실험실 규모의 실험을 통해 연구가 진행되었으며, 그 적용 가능성을 입증한 바 있다.[20,23~28]

본 연구는 실험실에서 소규모 컬럼을 이용하여 실험한 기존의 연구와 달리 큰 규모의 수평형 실험 장치와 강변여과수 취수 현장에서 직접 취수한 질산성 질소로 오염된 강변여과수를 사용한 준파일럿 실험을 실시함으로써, 질산성 질소로 오염된 강변여과수의 현장처리 수단으로서 생물학적 반응벽체 공법의 현장 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 황탈질 미생물 분리

본 연구에서 이용한 황탈질 미생물 콘소시움은 과천하수처리장의 혐기 소화조에서 채취한 혐기소화 슬러지로부터 분리하였다. 하수처리장의 혐기소화슬러지로부터 독립영양탈질반응을 일으키는 황탈질미생물을 분리하기 위해 CO_2와 H_2가스로 충전된 혐기 배양기에서 아래의 무기염 배지에 슬러지를 10%(v/v)로 접종한 배양액을 7일간 배양하였다. 무기염배지는 2 g/L KNO_3, 5 g/L $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 2 g/L KH_2PO_4, 1 g/L $NaHCO_3$, 0.5 g/L NH_4Cl, 0.5 g/L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.02 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$로 구성되었다. 7일 배양 후에 혐기배양기를 해체하였으며, 이때는 반응기내에서 일어난 혐기반응으로 인해 약간의 황화수소가스 냄새가 감지되었다. 7일간 배양 한 후에 S^0가 황 공급원으로 포함된 새로운 무기염배지로 10회 옮기면서 배양 분리하였다. 이 배양액을 약 60 mg-N/L의 질산성 질소가 포함된 새로운 배지에 다시 10%(v/v)접종하여 질소가스가 충전된 반응조에서 10회 이상 계대 배양한 후, 황탈질미생물 콘소시움을 본 연구에 이용하였다.

2.2. 실험장치

실제 강변여과수를 이용한 준파일럿 실험 반응조 6기를 경상남도 함안군 칠서면 용성리 낙동강 본류 우안 고수 부지(이룡지구)에 설치하였으며, 실험장치의 개요는 아래의 Fig. 1과 같다. 전체 반응조의 크기는 170×30×100 cm의 직육면체 형태의 PVC 재질이며, 반응조 양쪽에는 72 L 부피의 유입수와 유출수 저장조를 두었다. 또한 유입부분과 유출부분에는 흐름의 고른 분포를 위해 약 15 cm의 자갈층을 두었으며, 자갈층을 지지하기 위해 철망을 설치하였다. 황과 알칼리도 공급물질로서 석회석 또는 굴패각으로 구성된 반응물질을 3 : 1의 혼합비로 골고루 혼합한 후에 반응조의 중간부분에 80 cm의 반응물질 충전 길이가 되도록 충전하였다. 혐기적인 조건을 유도하기 위해 반응물질을 충전한 후, 윗부분에 부직포와 20 cm 두께의 모래층을 설치하였다. 강변여과수의 유입은 저장탱크로부터 유량조절펌프를 이용하여 유입하였으며, 강변여과수의 유입 유량은 유량변화조건을 제외하고는 모두 66 mL/min(침투속도 1 m/day)가 되도록 일정하게 유지하였다.

한편, 반응물질로 이용된 입자상 황은 직경 3~10 mm, 알칼리도 공급물질로서의 석회석은 2~13 mm 입경 크기를 이용하였으며, 굴패각은 경남 통영의 굴어장에서 얻은 굴패각을 분쇄하여, 실험실내에서 5~10 mm 입경 크기를 갖도록 체로 분리하였다.

아래의 Table 1은 실제 강변여과수를 이용한 준파일럿 실험을 위한 6개 reactor의 운전 조건을 나타낸 것이다. 본 연구에서는 독립영양 탈질공정에 미치는 대체 알칼리도 공급원의 영향을 살펴보기 위해 반응조 2기에 석회석 대신 굴패각을 첨가하였으며, 미생물 접종효과를 관찰하기 위해

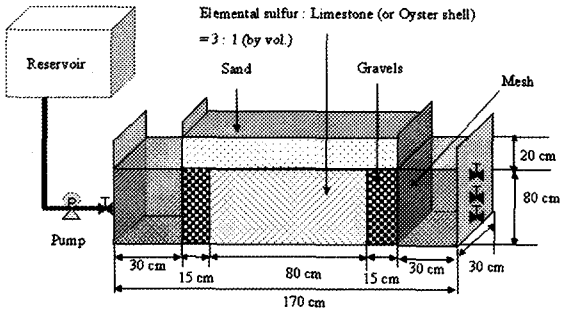

Fig. 1. A schematic of the semi-pilot test reactor.

Table 1. Semi-pilot test experimental conditions

Pilot No.	Reactive materials (volume ratio) Sulfur source	Alkalinity source	Flow rate* (mL/min)	Inoculation	Remark
R1	S^0 (3)	Oyster shell(1)	66	Yes	Effect of oyster shell and inoculation
R2	S^0 (3)	Oyster shell(1)	66	No	Effect of oyster shell
R3	S^0 (3)	Limestone(1)	66	No	Control
R4	S^0 (3)	Limestone(1)	66	Yes	Effect of inoculation
R5	S^0 (3)	Limestone(1)	100	Yes	Effect of flow rate
R6	S^0 (3)	Limestone(1)	132	Yes	Effect of flow rate

*66 mL/min of flow rate is equivalent to 1 m/day of seepage velocity.

대조군을 제외한 반응조 4기에 혐기소화 슬러지로부터 분리한 황탈질 미생물을 각각 5 L씩 대량 배양하여 접종하였다. 한편, 유량 변화의 영향을 조사하기 위해서 석회석이 충전된 반응기 3기의 유량을 각각 66, 100, 132 mL/min(침투속도로는 각각 0.069, 0.105, 0.138 cm/min에 해당)으로 달리하여 유입하였다.

2.3. 분석 방법

반응조를 운전하는 동안 유입수 및 유출수의 시료를 채취하여 0.45-㎛ 필터로 여과한 후에, 질산성 질소, 아질산성 질소, 황산이온 농도를 Ion Chromatography(Dionex DX500)를 이용하여 분석하였으며, pH와 DO 농도 및 증발잔류물 농도를 공정시험방법에 의해 측정하였다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1. 황탈질 미생물의 분리 및 배양

Fig. 2는 10회 계대 배양 후 60 mg-N/L의 초기 질산성 질소 존재 하에서 황탈질 미생물의 질산성 질소 제거능과 황산화능을 회분식 실험을 통해 관찰한 것이다. 배양 7일 경과 후, 초기 유입 농도가 약 60 mg-N/L였던 질산성 질소는 4 mg-N/L로 감소되어 약 93%의 질산성 질소가 제거되었음을 알 수 있었다. 또, S0를 황공급원으로 이용한 황산화 활성으로 인해 생성된 황산이온의 농도는 배양 6일까지는 130 mg-S/L 이상까지 지속적으로 증가하다가 배양 7일째에는 103 mg-S/L로 다소 감소한 것을 알 수 있었다. 전자수용체의 에너지 효율상 질산성질소가 모두 소모된 후에 황산이온이 이용되는 것은 사실이다. 그러나, 본 연구에서 분리한 황탈질미생물 콘소시움은 단일 미생물종이 아닌 혼합미생물로 구성되어 있어, 질산성질소가 거의 고갈되면서 환원환경으로 바뀌고 이에 따라 황산이온을 전자수용체로 이용할 수 있는 미생물의 활성이 두드러지게 나타난 것으로 사료되며, 이는 배양 후에 발생하는 황화수소가스의 냄새로 확인할 수 있었다.

이와 같은 방법으로 분리된 황탈질미생물 콘소시움의 질소제거능 및 황산화활성을 근거로 미생물은 7일에서 10일마다 새로운 배지로 옮겨졌으며, 황탈질능이 확인된 미생물 콘소시움은 대량으로 배양되어 준파일럿 현장실험에 이용하였다.

3.2. 준파일럿 실험을 통한 강변여과수의 질산성 질소 제거

3.2.1. 미생물 접종의 영향

실험의 운전은 약 110일 가량 운전하였으며, 설치 초기에는 약 2주일 간 높은 유량으로 강변여과수를 유입하여 반응벽체 매질내의 다른 용출 물질이 용출되어 배출되도록 하였다 (Fig. 3). 2주일 후에는 다시 유량을 계획한대로 반응기 실험조건에 맞추고 미생물 접종 없이 운전하였다. 운전 후 약 30일이 경과한 후에 앞서 설명한 황탈질 미생물 콘소시움 5 L를 반응조의 유입부분으로 유입시킨 후 유출부의 시료채취 밸브를 막고 약 3주간 반응조 내에서 황탈질 미생물이 생장 및 부착할 수 있도록 유도하였다. 반응조를 운전한 후 약 50일이 경과된 후, Table 1에 제시한 실험조건과 동일하게 운전되었다.

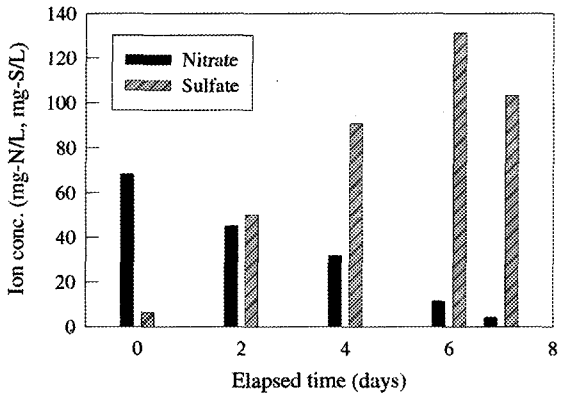

Fig. 2. Activity of nitrate reduction and sulfate oxidation of microorganism consortium including *Thiobacillus denitrificans*.

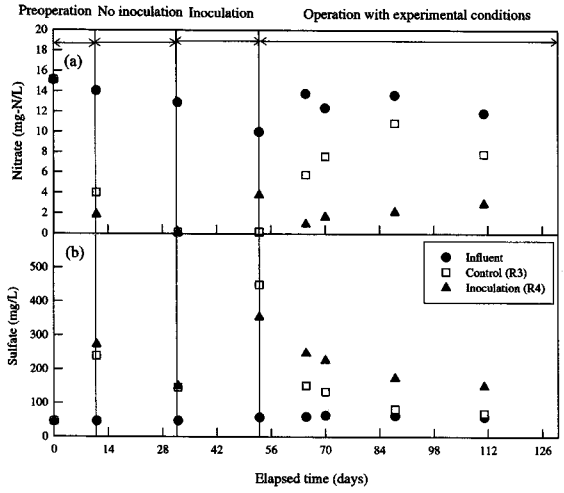

Fig. 3. Effect of inoculation in semi-pilot PRB using autotrophic denitrification: (a) nitrate reduction, (b) sulfate production.

유입되는 강변여과수 내 질산성 질소농도는 대략 10~15 mg-N/L였고, 황산이온 농도는 약 45 mg/L였으며, pH는 6.5~6.9를 나타내었다. Fig. 4는 유입수와 유출수의 질산성 질소 농도와 황산이온 농도 변화를 나타내고 있다. 실험조건에 따라 6개의 반응조가 운전되기 시작한 시점으로부터 2주일 후에 유출수의 질산성 질소농도를 분석한 결과, 미생물이 접종되지 않은 대조군(R3)의 경우는 약 6 mg-N/L의 질산성 질소농도가 유출수에서 검출되었으며, 석회석이 알칼리도 공급원으로 충전된 반응조 중 슬러지 미생물을 접종한 반응조(R4)에서는 1 mg-N/L 미만의 질산성 질소가 검출되었다. 또한, 운전이 진행되는 동안, 미생물이 접종되지 않은 반응조에서는 최대 10 mg-N/L까지 질산성 질소가 검출되었으며, 미생물을 접종한 반응조는 평균 4 mg-N/L의 질산성 질소가 검출되었다 (Fig. 3(a)). 한편, S^0를 황 공급원으로 이용한 독립영양탈질반응의 화학양론식은 아래의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.[29]

$$55S + 20CO_2 + 50NO_3^- + 38H_2O + 4NH_4^+ \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 25N_2 + 55SO_4^{2-} + 64H^+ \quad (1)$$

황탈질반응에 의해 생성된 황산이온 농도는, 미생물이 접종되지 않은 반응조에서는 유입수의 황산이온 농도 범위의 황산이온이 검출되어 황탈질반응이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었고, 미생물이 접종된 반응조에서는 약 150~200 mg/L의 황산이온이 검출되어 황탈질반응이 일어나고 있음을 알 수 있었다 (Fig. 3(b)).

3.2.2. 대체 알칼리도 공급원으로서의 굴패각의 영향

황을 이용한 독립영양탈질반응의 화학양론식에서 알 수 있듯이, 독립영양탈질반응은 알칼리도를 소모하는 반응이다. 따라서, 독립영양탈질반응을 유도하고 시스템의 pH를 유지하기 위해서는 알칼리도가 지속적으로 공급되어야한다. 이러한 알칼리도 공급물질로 본 연구에서는 반응조 2기(R1과 R2)에 석회석 대신 굴패각을 충전하였다.

운전 112일까지의 결과로부터, 석회석이 알칼리도 공급원으로 이용되고 미생물을 접종한 반응조(R4)와 비교하여 굴패각을 충전한 반응조의 경우(R1과 R2)는 슬러지로부터 분리한 미생물의 접종여부와 관계없이 유입된 질산성 질소농도의 대부분이 제거되는 것으로 나타나 굴패각을 충전한 반응조가 석회석을 충전한 반응조에 비해 효과적인 질산성 질소 제거 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다 (Fig. 4(a)). 변정섭 등,[10] 최종민 등[13]과 장선우[27]의 연구자들도 알칼리도 공급원으로서 패각의 적용에 대해 실험실 규모의 칼럼에서 연구한 바 있으며, 넓은 표면적으로 인해 석회석보다 알칼리도 공급능력이 더 우수한 것으로 보고하였다.

또한 운전 초기에는 굴패각으로 충전한 반응조에서는 다양한 미생물종에 의한 황산화 활성으로 인하여 인위적인 황탈질 미생물의 접종 없이도 350 mg/L의 높은 황산이온 농도를 나타냈다. 시간이 경과함에 따라 황산이온농도는 약 250~300 mg/L로 나타났으며, 석회석으로 충전된 반응조에 비해 다소 높은 것으로 나타났다 (Fig. 4(b)). 이와 같이 굴패각을 충전한 반응조에서 상대적으로 많은 농도의 황산이온이 검출된 것은 첨가된 굴패각에 부착되어있던 여러 미생물 군집 중 강변여과수내의 용존 산소를 전자수용체로 이용할 수 있는 *Thiobacillus thioxidans* 등과 같은 호기적 황산화 미생물의 활성으로 인해 석회석이 충전된 반응조에 비해 높은 농도를 나타낸 것으로 사료된다. 이러한 호기적 미생물의 존재로 용존산소가 모두 소모되어 황탈질반응이 효과적으로 일어날 수 있는 혐기조건을 유도하였을 것으로 사료된다.[16] 시간의 경과에 따른 황산이온의 감소는 생성된 황산이온이 혐기조건하에서 황화수소 등의 형태로 환원되었기 때문이며, 운전시에 감지된 황화수소가스의 냄새가 이를 뒷받침하였다.[20]

한편, 반응조의 pH는 황탈질반응에 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자이다. 일반적으로 알려져 있는 탈질반응의 최적 pH는 7.5~8.0으로 알려져 있으며,[30] pH 6~8 범위에서 황탈질 반응이 관찰되는 것으로 알려져 있다.[31] 따라서, 본 연구에서도 6개의 반응벽체 반응조로 유입된 강변여과수의 pH는 약 6.5~6.9 정도였으며, 황과 석회석 및 굴패각으로 충전된 반응벽체를 통과한 후의 유출수의 pH는 6개 반응조 모두 약 8 정도를 나타내었다 (Table 2). 이러한 결과는 반응벽체의 반응물질로 첨가된 석회석이나 굴패각이 모두 훌륭한 알칼리도 공급원으로서의 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

그러나, 시간의 변화에 따른 유입 강변여과수와 반응벽체를 통과한 유출수의 증발 잔류물 농도 변화를 측정한 결과 (Table 2), 유입강변여과수의 증발 잔류물 농도는 약 300 mg/L였으며, 석회석을 충전한 반응조의 유출수 중 잔류 고형물 농도는 약 400 mg/L로 측정되었다. 반면, 굴패각을 충전한 반응조의 유출수에서는 반응이 안정화 단계에 들어간 후에도 잔류고형물 농도가 약 600~650 mg/L가 측정되

었다. 이러한 결과는 반응조의 유출수에서 육안으로 확인될 만큼 상당한 양의 부유 물질들이 관찰되었는데, 굴패각으로부터 지속적으로 용출되는 칼슘성분 물질과 황탈질 반응에 의해서 생성되는 황산이온과의 침전물에서 기인한 것으로 사료된다. 일반적으로 먹는 물 기준에서 정하고 있는 잔류 고형물 농도 기준치가 500 mg/L인 것을 고려한다면, 알칼리 공급원으로 굴패각을 첨가하는 경우에는 잔류 고형물 농도에 대한 고려가 필요하다.

3.2.3. 유량 변화의 영향

반응벽체 내에서 강변여과수의 유속은 질산성 질소와 황 입자에 부착하여 생장하는 독립영양미생물의 황탈질 반응에 필요한 체류시간에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 반응벽체로 유입되는 유량 영향을 알아보기 위해 유입 유량을 66, 100, 132 mL/min(R4, R5, R6)로 달리하여 운전하였다.

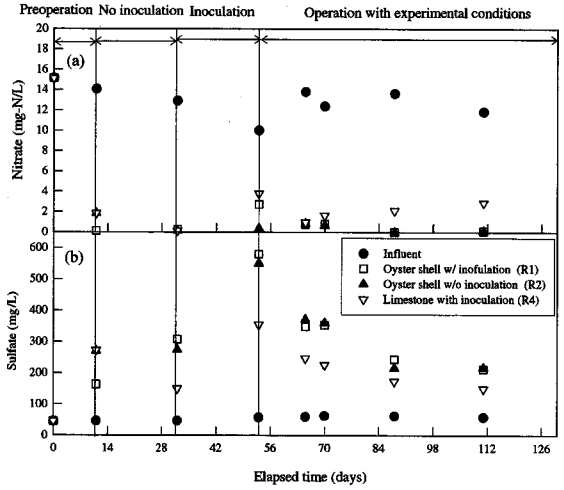

Fig. 4. Effect of oyster shell as an alkalinity source in semi-pilot PRB using autotrophic denitrification: (a) nitrate reduction, (b) sulfate production.

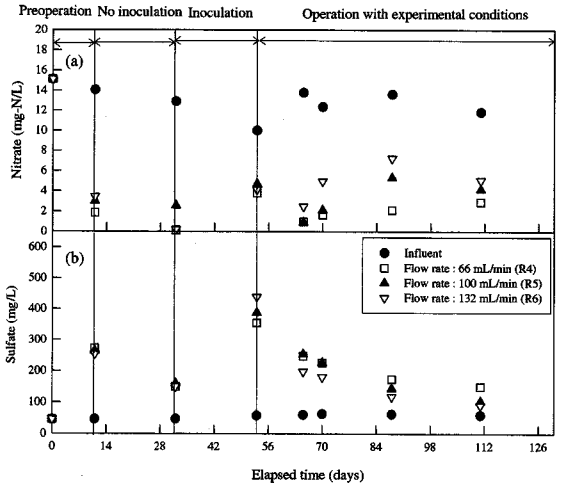

Fig. 5. Effect of flow rate in semi-pilot PRB using autotrophic denitrification: (a) nitrate reduction, (b) sulfate production.

Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이, 88일째의 질산성 질소의 농도는 유량이 66, 100, 132 mL/min (R4, R5, R6)일 때, 각각 2, 5, 7 mg-N/L로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 생성된 황산이온의 농도도 질산성 질소의 제거 경향과 일치하는 것을 알 수 있었다 (Fig. 5(b)).

이러한 결과로부터 유량의 변화에 따른 영향은 유량을 증가시킬수록 반응벽체 내에서의 체류시간의 단축으로 인하여 질산성 질소 제거율이 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한, Fig 5(a)에서 볼 수 있듯이 시간의 경과에 따라 굴패각 충전 반응조를 제외한 반응조에서 유출수 질산성 질소 농도가 다소 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 운전 50일(10월 중순) 경과 후부터 가을에서 겨울철로 접어들어 외부의 낮아진 온도가 황탈질 반응에 영향을 미친 것으로 사료된다 (Table 2). 일반적으로 *Thiobacilus denitrificans*의 최적 생장 온도는 25~30℃로 알려져 있다.[31] 그러나, Koenig and Liu[31]는 약 15℃의 온도에서도 약 15 mg-N/L · hr의 황탈질 속도를 관찰하였다. Table 3에서 알 수 있듯이, 운전 88일과 112일째에 유입 강변여과수의 온도는 8.0~8.5℃로 중온성 미생물의 정상적인 활성을 위해서는 낮은 온도임을 알 수 있었다. 유입 강변여과수의 DO농도는 5.95~6.80 mg/L이었으며, 굴패각을 충전한 반응조를 통과한 유출수의 DO농도는 0.7~0.9 mg/L로 매우 낮으며, 이러한 측정결과는 앞선 질산성 질소 농도의 결과와도 상응하는 결과이다. 즉, 지상에 설치된 반응벽체 반응조는 형태상 외부 기온의 영향을 쉽게 받기 때문에 나타난 결과이다. 또한 이러한 수온의 저하로 인한 상대적인 용존 산소 농도의 증가도 황탈질 효율을 저하시켰을 것으로 사료된다. 반면에, 굴패각을 충전한 반응조에서는 굴패각에 부착되어있는 *Thiobacillus thiooxidans* 등의 다양한 호기적 미생물 종이 용존산소를 소모함으로써, 유입되는 강변여과수 내의 용존산소와 낮은 온도의 영향을 덜 받은 것으로 생각된다.[14] 그러나, 실제로 이러한 반응벽체 공정이 현장에 원위치 방법으로 직접 설치된다면, 연평균 강변여과수의 수온이 약 15℃ 전후인 것을 감안할 때 독립영양 탈질공정에는 큰 무리는 없을 것이다.[4]

Table 2. pH, temperature, DO and solid concentration of influent and effluent bank filtrate at 88 and 112 days operation

	Elapsed time : 88 days				Elapsed time : 112 days			
Pilot plant No.	pH	Temp. (℃)	DO (mg/L)	Solid conc. (mg/L)	pH	Temp. (℃)	DO (mg/L)	Solid conc. (mg/L)
Influent	6.88	8.5	5.95	275	6.70	8.5	6.80	277
R1	6.84	8.5	0.89	562	8.60	8.0	0.70	567
R2	6.95	8.5	0.90	610	8.80	8.0	0.76	650
R3	7.04	8.5	5.65	335	7.90	8.0	5.80	356
R4	7.01	8.5	3.54	400	8.00	8.0	4.45	437
R5	6.91	8.5	4.30	403	7.80	8.0	4.53	388
R6	6.83	8.5	4.74	369	7.80	8.0	5.70	368

4. 결 론

본 연구에서 수행된 준파일럿 규모의 연구는 황을 이용한 독립영양탈질반응이 낙동강 유역의 강변여과수에서 질산성 질소를 제거하는 데 현장 적용함에 있어 무리가 없음을 시사하였다. 본 연구 결과를 통해 석회석 뿐만 아니라 굴패각도 반응벽체공법에서 독립영양탈질반응에 요구되는 알칼리도를 충분히 공급할 수 있음을 보여 주었고, 굴패각에 함께 존재하는 자생미생물은 전체적인 탈질효율을 증가시키는 것으로 나타났다. 그러나, 굴패각의 이용은 유출수의 황산이온 농도와 증발 잔류물 농도를 높일 수 있으므로 조심스럽게 고려되어야 한다. 또한, 충분한 체류시간을 확보하기 위해서는 반응매질의 종류에 따라 유량에 상응하는 적절한 반응벽체의 두께가 결정되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 한국과학기술연구원의 금수강산21과 교육부의 BK21의 지원을 받아 수행되었습니다. 본 연구의 원활한 진행을 위해 행정지원 등 많은 도움을 주신 현 김영진 면장님(함안군 칠원면사무소)을 포함한 경상남도 함안군 관계자들께 감사드립니다. 서울대학교 공과대학 공학연구소에도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 박영규, 김승현, 공종복, "이룡지구 강둑여과에서 지하수의 흐름 연구: 모델매개변수의 결정 및 자연지하수 흐름도 해석," 대한환경공학회지, **21**(10), 1825～1836(1999).
2. 김승현, 정장식, 박영규, "강둑여과에서 유기오염물의 이동지연효과 연구," 대한환경공학회지, **22**(9), 1693～1705(2000).
3. 공인철, 최은영, 이영득, 김찬섭, 김승현, "강둑여과지(이룡지구)토양 및 지하수의 잔류 농약 조사 및 모델농약 생분해특성 연구," 대한환경공학회지, **23**(1), 1～11(2001).
4. 환경부, 경상남도 이룡지구 강변여과수 시범개발 조사사업보고서(1998).
5. 김승현, 권종대, 박영규, "강둑여과지 주변의 논에서 지하수 함양율과 질소 용탈율 산정 연구," 대한환경공학회지, **21**(6), 1157～1170(1999).
6. 공인철, 배진희, 안호준, 권오억, 김승현, 이철희, 박영규, "강둑여과지 주변의 밭에 살포된 무기질소의 거동 연구," 한국토양환경학회지, **3**(1), 11～20(1998).
7. 환경부, 환경기본통계편람(2000).
8. (주)환경관리연구소, "지하수의 질산성 질소 오염 대책기술," 월간 첨단환경기술, **6**(12), 30～36(1998).
9. 김재영, 박준범, 문희선, 문세흠, "지하수내 질산성질소의 처리 방안," 한국수자원학회지, **34**(5), 112～119(2001).
10. 변정섭, 범봉수, 조광명, "황-이용 독립영양 탈질에서의 패각을 이용한 알칼리도 공급," 대한환경공학회지, **22**(10), 1777～1787(2000).
11. 오상은, 채규정, 김인수, "미생물호흡측정기를 이용한 독립영양 황산화 탈질 미생물의 탈질 특성 분석 연구," 대한환경공학회지, **22**(9), 1651～1659(2000).
12. 이동욱, 박재홍, 배재호, "황-이용 독립영양 탈질시 알칼리도 저감을 위한 종속영양 탈질의 이용방안," 대한환경공학회지, **22**(11), 1995～2005(2000).
13. 최종민, 배민수, 조광명, "질소부하가 황-패각 충전상 반응조에서의 독립영양탈질에 미치는 영향," 대한환경공학회지, **23**(5), 821～830(2001).
14. Koenig, A. and Liu, L. H,. "Autotrophic denitrification of land fill leachate using elemental sulfur," *Water Sci. Technol.*, **34**(5-6), 469～476(1996).
15. Flere, J. M. and Zhang, T. C., "Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification process," *J. Environ. Eng.*, **125**(8), 721～729(1999).
16. Zhang, T. C. and Lampe, D. G., "Sulfur:limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate contaminated water: batch experiments," *Water. Res.*, **33**(3), 599～608(1999).
17. Lee, D. -U., Lee, I. -S., Choi, Y. -D., and Bae, J. -H., "Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification," *Process Biochem.*, **36**(12), 1215～1224(2001).
18. Liu, L. H. and Koenig, A., "Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: Batch experiments," *Process Biochem.*, **37**(8), 885～893(2002).
19. Soares, M. I. M., "Denitrification of groundwater with elemental sulfur," *Water Res.*, **36**(5), 1392～1395(2002).
20. Moon, H. S., Ahn, K.- H, Lee, S., Nam, K., Kim, J. Y,. "Use of autotrophic sulfur-oxidizers to remove nitrate from bank filtrate in a permeable reactive barrier system," *Environ. Pollt.*, **129**(3), 499～507(2004).
21. U.S. EPA., Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, EPA/600/R-98/125(1998).
22. 박규홍, 이동호, "SMZ를 이용한 칼럼반응조 내 질산성 질소의 제거," 한국지하수토양환경학회지, **8**(2), 55～61(2003).
23. 문희선, 남경필, 김재영, "황을 이용한 강변여과수의 독립영양탈질," 2000년도 추계학술대회 발표논문집, 한국지하수토양환경학회, 포항, pp. 209～212(2000).
24. 문희선, 남경필, 김재영, "황입자를 이용한 강변여과수의 질산성질소 제거," 2000년도 학술발표회 논문집(III), 대한토목학회, 용평, pp. 947～950(2000).
25. 문희선, 남경필, 김재영, 안규홍, 이석헌, "생물학적 PRB를 이용한 강변여과수의 질산성질소 제거 특성에 관한

연구: Column test를 중심으로," 2002년도 학술발표회 논문집, 대한토목학회, 부산, CD-Rom(2002).

26. 문희선, 장선우, 남경필, 김재영, "지하수내 질산성 질소 제거를 위한 생물학적 반응벽체 운전에 미치는 환경인자 및 설계 인자의 영향," 2003년도 학술발표회논문집, 대한토목학회, 대구, CD-Rom(2003).
27. 장선우, "황을 이용한 독립영양탈질에 미치는 환경인자와 중금속 및 염소계 유기화합물의 영향," 석사학위논문, 서울대학교(2003).
28. Moon, H. S., Chang, S. W., Nam, K., and Kim, J. Y., "Effect of TCE and heavy metals on the performance of biological reactive barrier system using autotrophic denitrification," *in Proceedings of the 9th International Symposium In Situ and On-Site Bioremediation*, Battelle, Monterey, California, U.S., CD-Rom(2004).
29. Batchelor, B. and Lawrence, A. W., "Autotrophic denitrification using elemental sulfur," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **50**(8), 1986~2001(1978).
30. Claus, G. and Kutzner, H. J., "Autotrophic denitrification by Thiobacillus denitrificans," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**(4), 289~296(1985).
31. Koenig, A. and Liu, L .H., "Microbial aspects of autotrophic denitrification of wastewaters," In: Matsuo, T., Hanaki, K., Takizawa, S., and Satoh, H. (Eds.), *Advances in Water and Wastewater Treatment Technology*, Elsevier, The Netherlands, pp. 217~226(2001).