

정수처리에서 생물학적 망간처리

Biological Manganese Removal in Water Treatment

김범수 · 윤재경 · 안효원 · 김충환*

Kim, Berm-Soo · Yoon, Jaekyung · Ann, Hyo-Won · Kim, Chung-Hwan*

한국수자원공사 수자원연구원 상하수도연구소

(2005년 7월 27일 논문 접수; 2005년 12월 27일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Bio-filtration processes using honeycomb tubes (process 1) and aeration and manganese-sand filtration (process 2) were evaluated for the biological manganese removal efficiency. The concentration of manganese at effluent was stabilized after 20days operation in process 1. It was estimated the required time for attaching and growing microorganisms to honeycomb tubes. In long term of operation periods, manganese removal efficiency was dropped for the excessively attached biofilm and manganese dioxide to honeycomb tubes. It took several days for normal operation in process 2, after that manganese removal efficiency was increased to 98% and stabilized for 1.5 years.

Microorganisms in process 1 and 2 were isolated and cultured to characterize manganese-oxidizing bacteria. Among the four types of colony, light brown colony was turned blue color by leuco crystal violet spot test. *Stenotropomonas* genus, known as manganese-oxidizing bacteria, was identified by 16S rDNA partial sequencing analysis which was isolated in process 1 and 2.

For the biological treatment to remove manganese, these two considerations are important. One is to choose the proper media attaching manganese oxidant, another one is to define the cultural condition of isolated manganese-oxidizing bacteria.

Key words: bio-filtration, biological manganese removal, manganese-oxidizing bacteria, 16S rDNA partial sequencing

주제어: 생물여과, 생물학적 망간제거, 망간산화 박테리아, 16S rDNA 부분 염기서열 분석

1. 서론

망간은 수중에서 이온이나 콜로이드로 존재하고

현탁미립자에 흡착되어 있으며 습지에서는 수중의 휴민산 등 유기물에 결합상태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 최근 하천에서 많이 검출되는 것은 화학비료에 의한 산성화나 하천오염이 하나의 원인이지만 주

*Corresponding author Tel: 82-42-860-0382, FAX: +82-42-860-0399, E-Mail: chkim@kowaco.or.kr (Kim, C.H.)

로 지질에 기인한다. 수도에서 완전히 처리되지 않은 망간은 배·급수관에서 산화, 침착되어 유속의 변화 시 박리되어 후수문제를 발생시킨다.

망간의 처리법으로는 산화제를 이용한 산화처리법이 있으나 망간의 산화·환원전위가 높아 효과적인 처리를 기대하기는 어렵다. 기타 처리법으로는 산화망간이 코팅된 망간모래를 촉매로 이용한 접촉산화법과 망간산화미생물에 의한 처리법 등이 있다(한국수자원공사, 2004). 접촉산화법에 대해서는 고농도의 망간을 함유하는 강변여과수를 원수로 하여 망간모래 여과지를 이용한 파일럿실험을 통하여 그 효과를 발표한 바 있다(김충환 등, 2004).

생물처리는 종래의 완속모래여과의 생물처리원리와 같은 것으로서 담체표면에 부착·증식하는 유기물 분해균이나 질산화세균 등 호기성미생물의 대사작용에 의해 BOD 성분, 이취미물질, 암모니아성질소 등을 분해, 제거한다. 담체로서는 생물의 부착면적을 크게 하기 위하여 벌집모양의 플라스틱 허니컴튜브, 구형 혹은 파쇄형의 섬유나 광물 등의 생물담체를 사용한 접촉시간 수십분의 생물산화방식과 회전체에 미생물을 증식시켜 이용하는 회전원판법이 있다(日本水道淨水プロセス協會, 1996). 특히 기존의 정수처리에서는 원수의 암모니아성농도의 수십배 이상의 염소를 최초로 주입하여 정수공정내의 조류나 세균의 증식을 억제, 철, 망간의 산화를 실시하여 왔다. 그러나 이러한 전염소처리는 유해한 유기할로겐화합물의 생성량의 증대, 산화철 및 망간의 응집문제, 질산화반응에 의한 방해 등의 문제점이 있다. 이러한 단점에 비해 생물처리는 슬러지 발생량의 감소, 화학적인 첨가제의 불필요성, 높은 부하량 처리 등의 효과를 기대할 수 있다.

한편, 강변을 따라 대수층을 통과한 강변여과수는 물리적, 화학적 및 생물학적으로 자연 정화되어 있어, 수질오염이 진척되어 있는 하천의 중·하류와 같은 지역에서 수도원수로 취수하는 경우가 많다. 강변여과의 장점으로는 흡착에 의한 탁도 유발물질 제거, 균등한 수질의 여과수 확보, 병원성 미생물 제거, 생분해 가능한 유기물 분해 등으로 인해 안정적인 수원을 확보할 수 있다는 점이다(Kuehn, 2000). 반면, 단점으로는 토양에 존재하는 높은 농도의 철(Fe)과 망간(Mn)이 강변여과수중으로 녹아들어 여러 문제들

을 유발시킬 수 있는 점을 들 수 있다(Williams et al., 1986). 수중에서의 망간의 농도는 우리나라의 경우 먹는물 수질기준에 0.3mg/L로 규정하고 있으나, 미국수도협회(AWWA)에서는 0.01mg/L 이하로 유지하도록 제시하고 있으며, 일본의 경우 감시항목으로 0.01mg/L 이하로 규정하고 있다(Williams et al., 1986; 김, 1999).

미생물에 의한 망간산화는 주로 호기성미생물에 의해 진행되고 포화된 용존산소량을 필요로 하고 있으며, 망간은 주로 *Clonothrix*, *Leptothrix*와 같은 철미생물에 의해 제거할 수 있다(Sommerfeld, 1999). 특히 녹조류는 Mn^{2+} 제거 효과가 높고 원수의 Mn^{2+} 농도를 0.6mg/L까지 제거한 예도 보고되고 있다(Mouchet, 1996). 해외에서는 망간농도 0.2mg/L 전후의 원수를 특수한 망간제거세균에 의해 여과속도 840m/일로 제거하고 있는 예가 있지만 특수한 생물을 이용하는 것으로 보편성에 의문이 남는다(Mouchet, 1992). 허니컴 튜브나 회전원판을 이용해서 생물처리를 이용한 경우 용해성망간의 제거는 가능하나 그 제거율은 32~93%로 완전제거가 어렵다고 보고되고 있다(井上, 1994). 특히 강변여과수와 같은 고농도 망간의 함유가 우려되는 원수에 대한 미생물을 이용한 연구사례는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 고농도의 망간을 함유하는 강변여과수 원수에 대하여 정수공정으로 생물처리를 도입하기 위한 기초적인 단계로 허니컴튜브를 담체로 하는 허니컴튜브공정 및 폭기와 망간모래여과공정을 조합한 폭기-망간모래여과공정에서 미생물에 의한 망간의 처리효율 및 장기간 운전에 따른 안전성과 망간처리 미생물의 분리 및 동정에 대해 조사 연구하였다.

2. 연구방법

2.1. 처리공정 및 실험조건

2.1.1. 공정 1(허니컴튜브공정)

허니컴튜브공정은 담체 표면에 부착·증식된 미생물을 이용하여 원수의 용존망간을 제거하는 공정으로서, 실험플랜트 공정에서는 생물의 부착면적을 크게 하기 위해 벌집모양의 플라스틱 허니컴튜브를 담체로 사용하였다. 공정은 원수를 취수정으로부터 플랜트로 인입하여 원수탱크에 저장 후, 60% 정도 허니컴튜브

Table 1. 허니컴공정 실험장치의 사양(공정 1)

계획처리수량	10m ³ /일
조용량	0.4m ³ × 1조
조크기	W0.5m × L0.5m × H1.6m(× 1조)
수리학적체류시간	2시간(10m ³ /일) × 2조
여재접촉시간	70분(10m ³ /일)
충진율	60%
수량부하	50L/m ² · 일(10m ³ /일) × 2조
허니컴용적	0.25m ³ (표면적 100m ²) × 1조
허니컴크기	W0.5m × L0.5m × H1m(× 1조)
허니컴셀크기	20mm(변길이10mm, 육각형)
공기량	150L/분(× 1조)
처리형태	2단처리(분활전면폭기법)

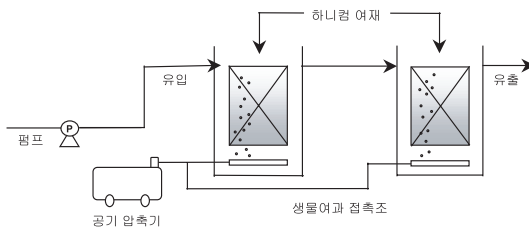


Fig. 1. 허니컴튜브공정의 허니컴 장치(공정 1).

가 충전된 첫 번째 생물여과조로 유입되게 하였다. 생물여과조는 총 2개의 여과조로 되어 있으며(Fig. 1), 원수가 여과조 상부로 유입되어 첫 번째 조에서 반응 후 유티되어 두 번째 조로 공급되게 되어 있다. 전체 허니컴튜브공정에서의 처리용량은 10m³/일, 수량부하는 20~50L/m² · 일, 수리학적 체류시간은 2~5시간이며, 생물여과조 공기폭기량은 150L/분이

다(Table 1).

2.1.2. 공정 2(폭기-망간모래여과공정)

공정 2는 C시 D정수장을 모델로 하여 공기폭기/망간모래여과/활성탄여과를 기본공정으로 설계되었다(Table 2). 망간모래여과조는 자연평형형 하향류여과방식으로 여과조면적 0.126m², 여층 높이 1.2m로 여재로는 유효경 1.0mm인 일본 원료주식회사 제품의 망간모래로 채웠으며 망간부착량은 0.72mg/g로서 일본수도협회규격 0.3mg/g 이상으로 양호하였다.

본 공정은 초기 공기폭기량 30L/분(폭기시간 22분, 공기유량/원수주입유량: 3)으로 조절하여 망간모래여과지에서 SV 4/시간으로 운전하였다. 활성탄여과지는 EBCT 13.4분으로 운전하였고, 활성탄 종류는 미국의 칼콘사제품으로 유효경 0.90mm, 균등계수 1.82이다.

2.2. 원수수질

파일롯플랜트 운전기간동안 망간 농도 범위는 0.70~2.80(평균값 1.65, 95%치 2.50)mg/L로 먹는물 수질기준 0.3mg/L보다 약 5~8배 정도 높게 유입되었다. 이러한 농도는 선진외국의 망간기준 0.05mg/L를 처리목표로 정한다면 95% 이상의 제거가 요구된다. 원수의 망간 유입특성은 9~10월경인 가을에 가장 높은 농도로 유입되었다.

수온 14.9~23.0(평균 19.4)°C로 하절기와 동절기의 수온의 차가 최대 약 9°C 정도로 하천수에 비해

Table 2. 망간모래 및 활성탄여과조 사양(공정 2)

구	분	시 설 개 요
망간모래여과조	형식	자연평형형 하향류 여과
	규격	D400mm(A = 0.126m ²), H = 1.2m
	여과속도(LV)	15m ³ /일 ÷ 0.126m ² = 114m/일
	EBCT	(0.126m ³ ÷ 1.2m) ÷ (15m ³ /일 × 1,440분/일) = 14.5분
	SV	(15m ³ /일 ÷ 24시간/일) ÷ (0.126m ² ÷ 1.2m) = 4.13/hr
	여과사	유효경 1.0mm, 균등계수 1.7 이하
	역세척방식	물 + 공기 역세척
활성탄여과조	형식	자연평형형 하향류 여과
	규격	D300mm(A = 0.07m ²), H = 2.0m
	여과속도(LV)	15m ³ /일 ÷ 0.07m ² = 214m/일
	EBCT	(0.07m ³ × 2.0m) ÷ (15m ³ /일 ÷ 1,440분/일) = 13.4분
	SV	(15m ³ /일 ÷ 24시간/일) ÷ (0.07m ² × 2.0m) = 4.5/hr
역세척방식	물역세척(0.6m ³ /분 · m ²)	

Table 3. 파일럿플랜트 원수의 수질

항 목	2003년				2004년			
	최대	최소	평균	95%치	최대	최소	평균	95%치
pH	6.96	6.29	6.55	6.80	7.08	6.32	6.65	6.89
수온(°C)	23.0	14.9	19.4	21.8	24.2	15.3	19.8	23.7
탁도(NTU)	0.76	0.03	0.17	0.27	0.39	0.10	0.16	0.23
전기전도도($\mu\text{s}/\text{cm}$)	298	231	261	281	317	259	289	309
DO(mg/L)	4.44	3.15	3.60	4.04	4.77	1.64	2.84	4.01

계절적인 영향을 적게 받으며, 또한 이러한 수온은 겨울철에도 미생물의 성장에 큰 영향을 미치지 않는 온도범위이다. 탁도는 연중 평균 0.2~0.3NTU 정도로 유입되어 먹는물 수질기준 0.5NTU보다 낮은 수준을 유지하였으며, 원수의 DO 농도는 1.64~4.77 mg/L 범위로 나타났다(Table 3).

2.3. 미생물의 배양 및 동정

2.3.1. 미생물 배양

공정 1, 2의 생존미생물 중 망간산화 미생물을 확인하기 위해 먼저, 공정 1의 허니컴여재 절편과 공정 2의 모래여과 칼럼의 모래를 채취한 후 PBS (Phosphate Buffered Saline)에 희석한 다음 피펫팅하여 여재에 부착되어 있는 미생물을 분리하고, 미생물이 분리된 상등액 100 μL 취하여 TSA(Tryptic Soy Agar) Plate에 도말하였다. TSA plate에는 미생물에 의한 산화망간을 유도하기 위해 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1g/L)가 포함된 plate를 만들어 사용하였다. 미생물을 도말한 다음 25°C incubator에서 3일간 배양하여 배양된 colony를 Wattman No. 1 여과지에 옮겨 Leuco crystal violet 발색시약으로 푸른색의 발색을 확인하였다.

2.3.2. 발색시약 및 동정

0.1% leuco crystal violet(LCV)을 0.1N의 perchloric acid에 용해시켜 5mL의 6M acetic acid-acetate 완충용액으로 희석하여 저장용액으로 사용하였다. 최종 pH는 4로 조정하였고, 만들어진 leuco crystal violet 용액은 빛에 민감하기 때문에 알루미늄 호일로 용기를 감싼 뒤 암실에 보관하였다.

고체배지로부터 분리된 여러 colony를 pick up하여 filter paper(No 1, Wattman)에 streak하여 LCV 시약

으로 염색하여 푸른색을 나타내는 colony를 망간산화 미생물로 판명하였다(Kessick, 1972). 망간산화미생물로 판명된 colony의 보다 정확한 동정을 위하여 16S rDNA partial sequencing 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공정 1(허니컴튜브공정)

3.1.1. 운전결과

2003. 3. 13부터 원수탱크로부터 염소가 없는 원수를 그대로 허니컴튜브조로 유입하여 처리하였으며, 공기폭기량 100~150L/분, 수리학적 체류시간 2~5시간의 조건에서 연속실험을 실시한 결과 Table 4에 나타난 바와 같이 원수의 평균 철의 농도가 0.05mg/L (0~0.27mg/L)에서 생산수는 0.05mg/L (0~0.27mg/L), 탁도는 원수가 평균 0.16NTU(0.03~0.76 NTU)이였을 때 생산수는 0.23NTU(0.08~1.41 NTU)로 생산수 탁도가 증가하였다. 망간은 원수 평균 1.80mg/L(0.70~2.80mg/L)에서 생산수는 0.24mg/L(0.02~1.50mg/L)로서 약 87% 제거되었다. 또한 일정기간 원수 및 생산수의 DO를 측정하였으며, 그 결과 원수 평균 3.11mg/L(1.64~4.77mg/L)에서 생산수는 5.10mg/L(3.80~7.25mg/L)로서 폭기에 의해 DO가 약 2mg/L 정도 상승하였다. pH는 폭기에 의해 7.2 이상을 유지하였다.

망간산화미생물은 높은 pH조건과 DO농도 4.0 mg/L 이상의 호기성조건에서 망간의 산화를 효과적으로 촉매하는 아래의 조건을 만족시켜 허니컴튜브공정에서 미생물의 망간산화조건은 충족되었다.

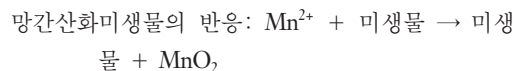


Table 4. 공정 1의 탁도, 철, 망간 및 pH의 처리수질

항목	탁도(NTU)		철(mg/L)		망간(mg/L)		pH		DO(mg/L)		
	원수	생산수	원수	생산수	원수	생산수	원수	생산수	원수	생산수	
2003년	최대	0.76	0.54	0.20	0.26	2.70	1.60	6.96	8.47	4.44	6.95
	최소	0.03	0.10	0.00	0.00	0.80	0.05	6.29	7.49	3.15	5.02
	평균	0.17	0.19	0.03	0.03	1.90	0.49	6.55	7.95	3.60	5.95
	95%치	0.27	0.30	0.07	0.07	2.37	1.50	6.80	8.17	4.04	6.57
2004년	최대	0.39	1.41	0.27	0.27	2.80	0.79	7.08	9.07	4.77	7.25
	최소	0.10	0.08	0.00	0.00	0.70	0.02	6.32	7.21	1.64	3.80
	평균	0.16	0.29	0.07	0.06	1.65	0.23	6.65	8.04	2.84	4.63
	95%치	0.23	0.62	0.17	0.16	2.50	0.55	6.89	8.21	4.01	6.14

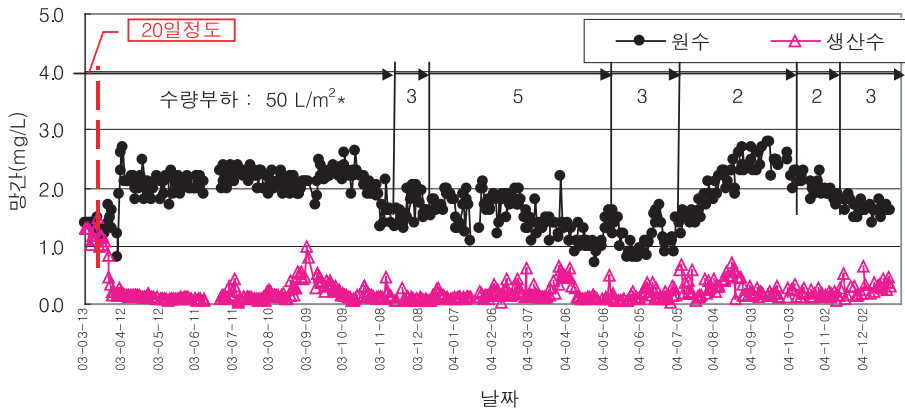


Fig. 2. 허니컴여분공정(공정 1)에서의 망간농도 경시 변화.

조건: 온도 > 10°C, pH 6.5 - 8.0, DO > 4.0mg/L,
NH⁺ < 0.1mg/L, Fe < 0.1mg/L

이와 같은 조건하에서 망간은 생물처리조의 정상 운전시 약 87%까지 제거되는 것으로 나타났다. 본 플랜트의 연속실험에 의하면 생물처리조에 충분한 DO 공급과 원수의 pH 및 수온 변동이 크지 않을 경우(플랜트 유입 원수의 평균 pH는 6.6이며, 평균 수온은 19.4°C임) 수리학적 체류시간 2~5시간의 운전 조건에서 약 80%이상의 망간 제거가 가능하며, Fig. 2와 같이 처리수 망간농도가 안정화되기까지 약 20일이 소요되는 것으로 나타났다. 이는 생물막여재에 미생물이 부착되는데 소요되는 기간으로 추측되며, 처리수의 망간농도는 수개월간 안정적인 처리효율로 평균 망간농도가 먹는물 수질기준 0.3mg/L를 만족하였다. 그러나 Fig. 2에서 보여지듯 같은 수량부하조건에서 장기간 운전시 처리수 망간농도가 일시적으로

높아지는 현상이 관찰되어, 허니컴여재로의 생물막과 산화망간의 과부적으로 인한 탈리작용에 의해 순간적으로 처리효율의 저하가 예상되었다. 이와 같은 탈리작용을 억제하고자 수량부하를 다양한 조건으로 변화시켜 운전하였으나, 수량부하가 감소하여 체류시간은 증가하나 오히려 빈부하로 인해 미생물증식이 감소되고 허니컴여재표면에서 탈리되어(생산수 탁도 증가) 망간제거효율이 감소하는 경우도 발생하였다. 전 구간에 걸쳐 생산수 망간농도가 매우 불안정적인 수질을 나타내어 허니컴여재를 이용한 망간산화시에는 단독공정으로 설계에 어려움이 있다는 것을 나타내었다.

3.1.2. 허니컴여재 표면분석

벌집모양의 허니컴여재의 재질은 흰색의 플라스틱으로 되어 있다. 2003. 3~11월까지 약 9개월 정도 운영한 결과 생물막여재 표면에 검은색의 고형물이

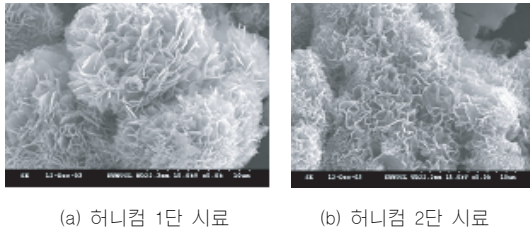


Fig. 3. 허니컴여재에 부착된 성분의 SEM 촬영모습.

부착되었다. 따라서 생물막여재에 부착된 고형물량을 측정하기 위해 총고형물량(TS, Total solids)을 측정하였으며, 동시에 휘발성고형물량(VS, Volatile solids)을 측정하여 시료의 유기물함량을 조사하였다. 그 결과 총고형물중 유기물함량(VS/TS)의 백분율은 생물막접촉층 1단의 여재가 13.9~26.9% 범위였으며, 2단 여재는 1.8~3.0% 범위로 나타나, 여재에 부착된 고형물 중 유기물함량은 매우 작은 것으로 나타났다. 따라서 생물막여재 표면에 부착된 고형물은 대부분 무기물로 추정되며, 강열감량 후 남은 시료에 대해 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometry) 분석결과 망간이 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 또한 동일시료에 대해 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석결과 산화망간이 여러겹의 꽃잎 모양을 나타내고 있는 것이 관찰되었다(Fig. 3).

3. 2. 공정 2(폭기-망간모래여과공정)

3.2.1. 운전결과

폭기-망간모래여과공정에서 연속실험을 실시한 결과를 Table 5에 나타내었다. 2003년에는 원수의 평균 철의 농도가 0.03mg/L(0~0.20mg/L)에서 생산수는

0.02mg/L(0~0.24mg/L)로서 약 33% 제거되었으며, 탁도는 원수가 평균 0.17NTU(0.03~0.76NTU)에서 생산수는 0.15NTU(0.06~0.77NTU)로서 약 12% 제거되었다. 망간은 원수 평균 1.90mg/L(0.80~2.70 mg/L)에서 생산수는 0.63mg/L(0.01~2.30mg/L)로서 약 67% 제거되었으며, 일정기간 원수 및 생산수의 DO 측정결과 원수 평균 3.60mg/L(3.15~4.44 mg/L)에서 생산수는 5.58mg/L(4.21~6.76mg/L)로서 폭기에 의해 DO가 상승한 것으로 나타났다.

또한 2004년 본 공정의 연속실험 결과 원수의 평균 철의 농도가 0.07mg/L(0~0.27mg/L)에서 생산수는 0.06mg/L(0~0.24mg/L)로서 약 14% 제거되었으며, 탁도는 원수가 평균 0.16NTU(0.10~0.39NTU)에서 생산수는 0.17NTU(0.07~0.56NTU)로서 거의 제거되지 않았다. 망간은 원수 평균 1.65mg/L(0.70~2.80mg/L)에서 생산수는 0.04mg/L(0~0.25mg/L)로서 약 98% 제거되었으며, 원수 및 생산수의 DO 측정결과 원수 평균 2.84mg/L(1.64~4.77mg/L)이었을 때 생산수는 3.24mg/L(1.13~5.71mg/L)이었다.

Fig. 4의 폭기-망간모래여과공정에서는 플랜트 운전조건 미흡으로 초기 정상가동시까지 시일이 소요되었으나 03년 5월 이후 정상 가동되었고, 03년 9월의 생산수 망간농도 상승은 배관공사로 인한 부하로 미생물의 충격에 의해 회복에 시간이 소요된 것이 원인이었다.

공정 2의 단위공정별 처리특성을 Table 6에 나타내었다. 공기폭기에 의한 망간의 제거율은 17.4%로 낮았으며 이는 원수의 pH가 6.61인데 반해 폭기에 의해서 7.22까지 상승하였으나, 공기에 의한 망간의 산화속도는 느리고 pH를 9 이상으로 해주어야 산화

Table 5. 공정 2의 탁도, 철, 망간 및 pH의 처리수질

항 목	탁도(NTU)		철(mg/L)		망간(mg/L)		pH		DO(mg/L)		
	원수	생산수	원수	생산수	원수	생산수	원수	생산수	원수	생산수	
2003년	최대	0.76	0.77	0.20	0.24	2.70	2.30	6.96	7.93	4.44	6.76
	최소	0.03	0.06	0.00	0.00	0.80	0.01	6.29	6.66	3.15	4.21
	평균	0.17	0.15	0.03	0.02	1.90	0.63	6.55	7.23	3.60	5.58
	95%치	0.27	0.24	0.07	0.07	2.37	1.61	6.80	7.74	4.04	6.29
2004년	최대	0.39	0.56	0.27	0.24	2.80	0.25	7.08	8.08	4.77	5.71
	최소	0.10	0.07	0.00	0.00	0.70	0.00	6.32	6.55	1.64	1.13
	평균	0.16	0.17	0.07	0.06	1.65	0.04	6.65	7.18	2.84	3.24
	95%치	0.23	0.35	0.17	0.14	2.50	0.06	6.89	7.75	4.01	5.02

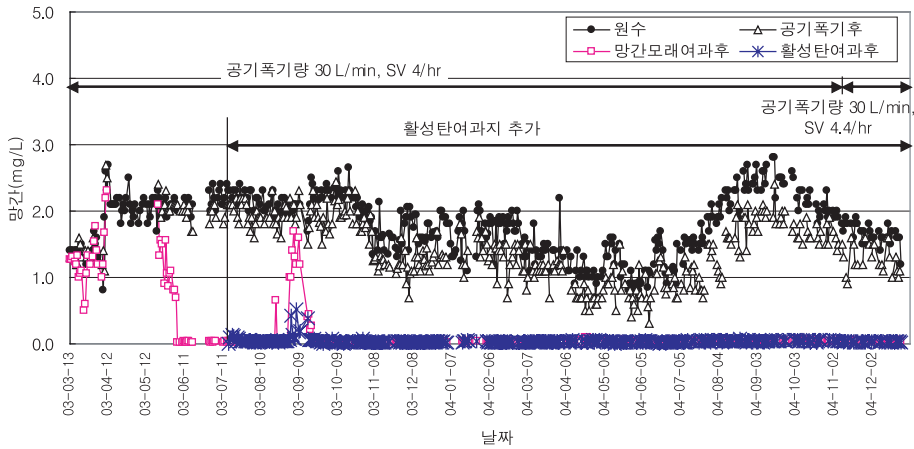


Fig. 4. 폭기-망간모래공정의 망간농도 경시변화.

Table 6. 공정 2의 단위공정별 평균 처리수질(운전기간: 2002. 11. 20~2004. 12, 공기폭기량 30L/min)

항 목	원 수	공기폭기후		망간모래여과후		활성탄여과후	
		농도	제거율(%)	농도	제거율(%)	농도	제거율(%)
탁도(NTU)	0.16	0.19	-	0.14(0.13)*	12.5(18.8)	0.16	0
철(mg/L)	0.05	0.05	0	0.04(0.05)	20.0(0)	0.05	0
망간(mg/L)	1.78	1.47	17.4	0.31(0.07)	82.6(96.1)	0.04	97.8
DO(mg/L)	3.11	5.23	-	4.68(4.68)	-	3.41	-
pH	6.61	7.22	-	7.32(7.36)	-	7.24	-

활성탄여과지 추가운전기간(2003. 7. 16~2004. 12)

(*): 활성탄여과지를 추가 설치하여 운전한 기간의 망간모래여과 유출수 수질 및 제거율

가 일어나는 점을 고려하면 공기폭기 단독공정에서는 pH의 추가 조절이 필요하다(한국수자원공사, 2004). 2003. 7. 16부터 망간모래여과 후 활성탄여과지를 추가로 설치하여 동일 유량을 통과시켰으며, 활성탄여과지를 추가하여 운전한 시기의 망간모래칼럼 유출수와 활성탄여과지 유출수의 수질은 망간의 평균 제거율이 각각 약 96%, 98%로 나타나 대부분의 망간이 망간모래칼럼에서 제거됨을 알 수 있었으며, 활성탄여과지 이후의 최종 유출수 평균 망간농도가 0.04 mg/L로서 동일 시기의 망간모래칼럼 유출수의 평균 망간농도 0.07mg/L보다 낮으며, 평균 제거율은 약 2% 정도 증가하였다.

본 공정에서 운전초기부터 망간이 제거된 것은 아니며, 정상가동 조건 하에서 연속실험 결과 약 20일 정도 경과하였을 때 망간이 약 90 % 이상 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 산화제로 공기를 주입하고 폭기에 의해 여과지유입 전 평균 DO 5.23

mg/L, 평균 pH 7.22로 망간의 이론적 산화조건의 pH 범위에서 절대호기성의 조건에서 망간산화에 관여하는 망간산화미생물의 존재 가능성이 시사되었다.

3.2.2. 망간모래표면분석

공정 2는 공기폭기 후 망간모래, 활성탄칼럼을 통과하는 공정으로 되어있다. 공정 2의 망간농도는 공기폭기 후 망간모래 칼럼만을 통과한 처리수의 망간농도가 0.05mg/L 이하였다. 단순히 공기폭기 만으로는 망간의 산화가 어려운 점을 감안하면 공정 2 모래칼럼내의 미생물의 존재가 예상되어 모래여과 칼럼내의 생물막 형성을 관찰하기 위하여 모래를 채취하여 SEM촬영을 하였다. 그 결과 미생물은 관찰되지 않았고 산화망간의 결정이 관찰되었다(Fig. 5). 모래표면은 활성탄 표면과 달리 미생물이 성장할 수 있는 공간이 제공되지 않아 모래사이의 공극에 존재하는 것으로 사료되어 미생물배양에 의해 망간산화 미생물을

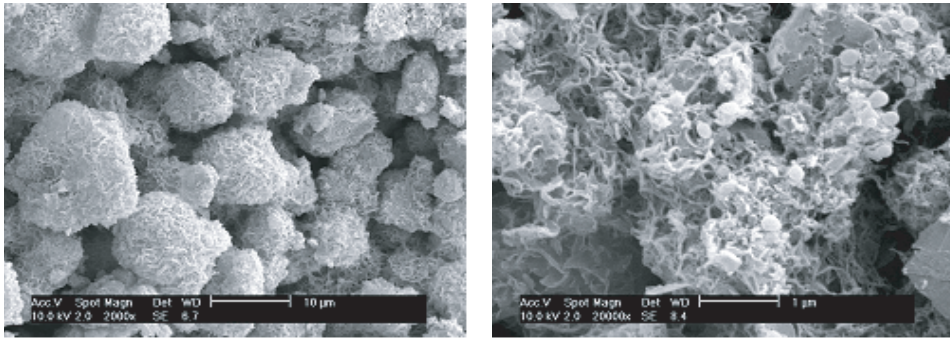


Fig. 5. 공정 2 모래표면의 산화망간 부착 모습.

Table 7. 운전 중인 망간모래여재(공정 2)의 물리적 특성비교

구 분	항 목	유효경(mm)	균등계수	평균경(50%)	여재비대비*	망간부착량**(mg/g)
운전초기	망간모래(제품)	1.02	1.37	1.31	-	0.72
운전 후 341일 경과	망간모래(상층)	1.01	1.35	1.30	1.04	15.6
	망간모래(중층)	0.97	1.37	1.27	1.02	12.7
	망간모래(하층)	-	-	-	-	2.0
운전 후 586일 경과	망간모래(상층)	1.05	1.41	1.38	1.05	25.83
	망간모래(중층)	1.01	1.38	1.32	1.01	19.61
	망간모래(하층)	1.03	1.34	1.32	1.01	11.55

여재비대비* = 시료여재평균경/모체여재평균경(50%)

: 고효율정수기술개발 ACT21, (재)수도기술연구센터, 2002.7, pp.78.

망간부착량**: 수도용망간모래시험방법(JWWA A103-1988)

3.3에서 확인하였다.

공정 2의 망간모래여재의 물리적특성을 측정하여 Table 7에 나타내었다. 유효경은 운전초기 1.02mm에서 운전 586일 경과후의 망간모래여과조의 상층부분이 약간 증가하였으며, 균등계수는 일분수도협회규격인 1.7 이하를 만족하였으며, 여재 비대비도 1.1이하로 상당히 양호한 판정결과를 나타내었다. 망간부착량은 운전초기에 0.72mg/g의 망간부착량을 나타내었으나 운전경과에 따라 망간부착량이 증가하여 상, 중, 하층의 순서로 높은 망간 부착량을 나타내었다.

3.3. 망간산화미생물의 확인

공정 1, 2의 미생물 중 망간산화 미생물을 확인하기 위해 공정 1의 허니컴여재 절편과 공정 2의 모래여과 칼럼의 모래를 채취하여 TSA(Tryptic Soy Agar) Plate에 3일간 배양한 결과, 배양된 colony 형태는 두 공정 모두 진노랑, 노랑, 연한 갈색, 흰색의 4종류의 형태를 보였으며, Leuco crystal violet 발색에서 연한

갈색의 colony가 푸른색의 발색을 보여 망간산화미생물의 존재를 확인하였다(Fig. 6, 7). 망간산화미생물의 단일 배양을 위해서 푸른색의 발색을 보인 colony를 선별하여 배양한 후 보다 정확한 동정을 위하여 16S rDNA partial sequencing 분석을 하여 rRNA 이차구조를 참고하여 alignment한 다음 %Similarity 값을 구하였다. 분석된 균주는 *Stenotrophomonas* 속에 속하는 세균으로 나타났으며, 1993년 Palleroni 등에 의해 *Xanthomonas maltophila*에서 현재의 *Stenotrophomonas* 속으로 새롭게 기재된 종으로 현재 5종이 존재하며 그중 *Stenotrophomonas maltophila*의 표준 균주와 가장 높은 유사도를 보였다. 일반적으로 철·망간의 산화/환원 미생물의 종류에는 *Leptotrix*, *Crenotrix*, *Hypomicrobium*, *Pedomicrobium*, *Leptospirillum*, *Stenotrophomonas* 및 *Pantoea*로 알려져 있어(Sommerfeld, 1999; Northup, 2003), Leuco crystal violet 발색시험과 16S rDNA partial sequence 분석결과와 종합하여 *Stenotrophomonas* 속의 일종으로 판단하였다. 추후 보다 정확한 동정을 위해

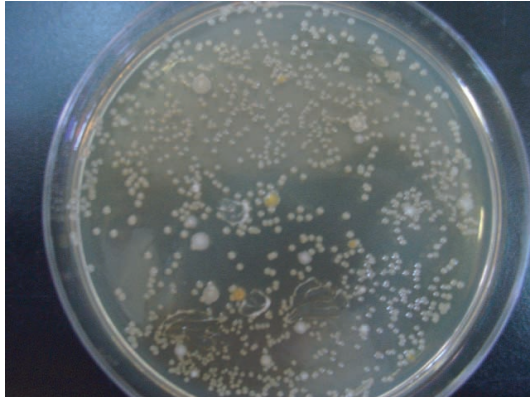


Fig. 6. 공정2 여재에서 분리된 colony.

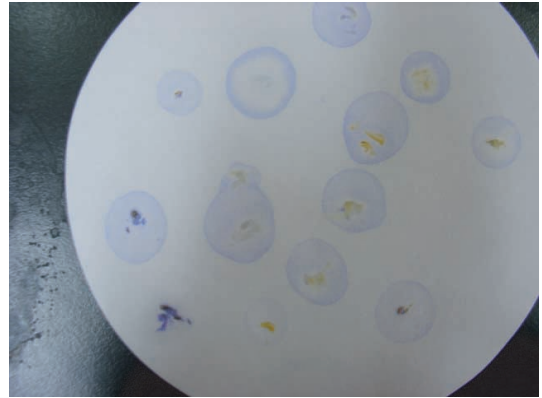


Fig. 7. Leuco crystal violet 발색실험.

서는 16S rDNA full sequencing 분석과 DNA-DNA hybridization 등 다른 분석법이 요구된다.

4. 결론

본 연구에서 망간의 미생물학적 처리를 위해 허니컴여재를 이용한 허니컴공정(공정 1)과 폭기-망간모래여과 공정(공정 2)을 운영한 결과, 허니컴공정에서는 정상운전시 약 87 %까지 제거되었고, 폭기-망간모래여과 공정에서는 98%의 제거율을 나타내었다. 허니컴공정은 망간의 처리수질이 먹는물 수질기준 0.3mg/L에는 만족하나 목표처리수질기준인 0.05 mg/L를 만족하지 못하였다. 한편 폭기/망간모래여과 공정에서는, 모래여재 사이의 공극이 미생물의 성장 공간을 제공하고 산화된 망간은 망간모래에 부착·제거되어 망간의 안정적인 처리결과를 나타내었다. 공정 1과 공정 2의 결과를 토대로 허니컴공정을 망간모래 전 단계에 두는 공정을 설계하면 망간모래여재사에 서식하는 미생물의 과다유출 등에 대비가능하며 또한 2 단처리에 의한 고농도 망간처리의 부하를 감소시킬 수 있는 대안공정이 되리라 사료된다.

또한 LCV 시약을 이용한 발색법과 16S rDNA의 염기서열분석을 통하여 망간산화에 관여하는 미생물을 분리 동정 가능하였다.

감사의 글

본 연구를 위하여 망간산화박테리아의 분리에 조

언과 도움을 주신 충북대 농화학과 정근욱 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. 김충환, 김한승, 김학철, 김범수, 안효원 (2004) 망간모래를 이용한 강변여과수의 망간제거, *한국물환경학회지*, **20**(4), pp. 409-414.
2. 한국수자원공사 (2004) 강변여과수 정수처리공정의 개발 (2차년도), 한국수자원공사 자체보고서.
3. 井上良樹 (1994) 池補給を目的とした地下水中の鐵・マンガ ン除去施設, *環境技術*, **23**(7), pp. 457-460.
4. 日本水道浄水プロセス協會 (1996) 生物接觸ろ過方式, 技術資料, 日本水道浄水プロセス協會發行.
5. Kessick, M.A. (1972) Spectrophotometric Determination of Oxidized Manganese with Leuco Crystal Violet, *Environ. Sci. and Technology*, **6**, pp. 642-644.
6. Mouchet, P. (1992) From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France, *Journal AWWA*, **84**(4), pp. 158-167.
7. Mouchet, P. (1996) Biological Filtration for Iron and Manganese Removal, *Proc. AWWA Water Quality Technol. Conf. No. 1995*, Pt. 2, pp. 2287-2305.
8. Northup, D. E. (2003) Diverse Microbial Communities Inhabiting Ferromanganese Deposits in Lechuguilla and Spider Caves, *Environ. Microbiol.*, **5**(11), pp. 1071-1086.
9. Palleroni, N.J., and Bradbury, J.F. (1993) *Stenotrophomonas*, a new bacterial genus for *Xanthomonas maltophilia*, *Int. J. Syst. Bacteriol.*, **43**, pp 606-609.
10. Sommerfeld, E.O. (1999) *Iron and Manganese Removal Handbook*, pp. 35-45, AWWA.