

호흡율 측정에 의한 활성슬러지의 중금속 생물독성평가

Biological Toxicity Evaluation of Heavy Metal using Oxygen Uptake Rate on Activated Sludge Process

안우정^{1,*} · 백승규²

Ahn, Woo Jung^{1,*} · Baek, Seung-Kyu²

1 (주)삼안

2 (주)드림바이오스

(2006년 11월 17일 논문 접수; 2007년 6월 12일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Toxicity evaluations using oxygen uptake rate (OUR) on activated sludge process were investigated. On toxicity evaluations of heavy metals, all toxicants in experiments decreased OUR with respect to the concentrations of the toxicants, while high toxicities with cyanide and mercury were observed respectively. On toxicity evaluations of composite heavy metals, composite toxicities had similar results as to the total sum of each toxicants that presents accurate toxicity evaluation using OUR. From these results, it is concluded that activated sludge is effective indicator for toxicity evaluation on wastewater of biological treatment plants.

Key words: Oxygen Uptake rate, toxicity, activated sludge

주제어: 호흡율, 독성, 활성슬러지

1. 서 론

호흡율이란 단위시간, 단위 부피당 사용되는 산소 소모량이라고 정의되며, 순수 미생물의 호흡율은 그 미생물의 생리적 상태에 따라 세포유지를 위해 비교적 일정한 내생호흡율과 기질을 분해하기 위해 기질 농도에 따라 변하는 실제호흡율이 합해져서 미생물 세포당 호흡율 즉, 비호흡율로 나타낸다. 호흡율은 미생물에 의하여 기질이 산화되면서 에너지는 탈수소

효소로 구성된 전자전달시스템(electron transport system)을 통하여 ATP(adenosine triphosphate)로 전달되는 데 이 과정에서 산소가 최종전자수용체로 이용되는 소모율이다.

그러므로 산소섭취율(호흡율)은 박테리아가 정상상태로서 건강하고 활동적인 가를 평가하는 데 유용한 파라미터가 된다.

박테리아의 호흡율은 활성슬러지 공정의 활성도를 직접적으로 측정하는 것으로서 억제인자의 존재에 급속히 반응한다. 그러므로 활성슬러지의 호흡율 측정

*Corresponding author Tel: +82-2-509-4689 Fax: +82-2-509-4981, E-mail: wjahn2002@empal.com (Ahn, W.J.)

은 매우 빠르고 간편한 생물학적 조기경보시스템으로서의 잇점을 갖고 있다(King and Dutka, 1986; Temmink et al., 1993).

Clarke(1977) 등에 의하면, 용존산소(DO)와 호흡율(respiration rate)은 급속하고 민감한 반응을 보이고 상대적으로 간편한 분석법의 주요한 파라미터로서 생물학적 시스템을 연속적으로 감시하고 활동도를 명확히 나타내주는 인자이다.

그들의 연구에 의하면, 용존산소/호흡율은 MLVSS, COD, TOC, ATP, BOD, cell count, cell 구성 측정 등의 인자들과 비교하였을 때 매우 우수한 특징을 보였다.

따라서 일정한 Biomass 농도에서 활성슬러지의 최대호흡율은 일정한 값을 유지하나, 슬러지 체류시간이 바뀌거나 독성물질의 유입등으로 활성슬러지의 생리적 상태가 변화되면 최대호흡율이 변동될 수 있다. 그러므로 활성슬러지 공정의 최대호흡율을 연속적으로 측정할 수 있다면, 이 호흡율의 변화를 고찰해서 독성물질의 유입유무 및 활성슬러지의 활성도에 미치는 영향을 알 수 있을 것이다.

Haas는 유입유량의 변동과 유입폐수의 성상 변화로 인한 부하율의 변동 및 독성물질의 유무를 OUR (Oxygen uptake rate)로 감지해 낼 수 있음을 지적하였다. 그리고 OUR을 이용한 F/M비 제어방법을 제안하였다(Haas N., 1979).

Pagga와 Gunther는 용기내 용존산소의 감소율을 측정하여 계산한 OUR을 이용하여 폐수처리장 유입수 내의 독성물질 유무를 감지하였다(Pagga U., et al., 1981). 그들은 OUR의 변화를 모니터링 함으로써 유입수내 독성물질이 활성슬러지에 영향을 주어 유출수 수질을 악화시키는 것을 보였다.

Sekoulov와 Heinrich는 OUR을 슬러지 활동도의 지표로 활용할 수 있을 뿐만 아니라 충격부하나 독성물질의 유입방지 및 부하율을 일정하게 유지할 수 있는 공정 제어변수로도 사용할 수 있음을 실험을 통하여 제안하였다(Sekoulov I., et al., 1981).

따라서 폐수 유입지점에 반응미생물과 유입수의 일정한 혼합을 통한 산소 소모율(OUR, SOUR)을 측정하는 장비가 필수적이고, 독성물질이 유입될 경우 이를 사전에 감지 BY-PASS나 희석 등의 방법으로 독성물질이 생물반응조에 미치는 영향을 최소화 시켜야

한다. 본 연구에서는 폐수의 생물학적 처리공정에서 호흡율을 이용한 독성물질의 독성평가를 통해 호흡율을 이용한 독성도 평가방법의 효율성 및 독성물질의 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

독성도 평가를 위한 호흡율의 측정은 DreamBios사의 Toxi-meter를 사용하였다. 측정방법은 1L의 Bottle에 폐수원수와 활성슬러지를 3:1의 비율로 혼합하여 폭기시켜 DO농도를 6mg/L 이상으로 높인후 폭기를 중지시킨다. 바로 외부와의 접촉을 차단시키고 교반을 하면서 소모되는 산소량을 3분간 측정하였다. 측정장치의 구성도를 Fig. 1.1에 나타내었다.

대상폐수는 A시 공단 폐수종말처리장의 유입원수와 반응슬러지를 이용하였다. 대상폐수의 성상은 Table 1.1과 같다.

3. 실험결과

독성물질 주입전후의 산소농도의 차이로 독성도 (Toxicity Degree)를 계산할 수 있으며, 독성도 계산

Table 1.1. Characteristics of Raw Wastewater

Items	Concentration(mg/L)
BOD	150
CODmn	105
SS	82
TN	55
TP	1.8

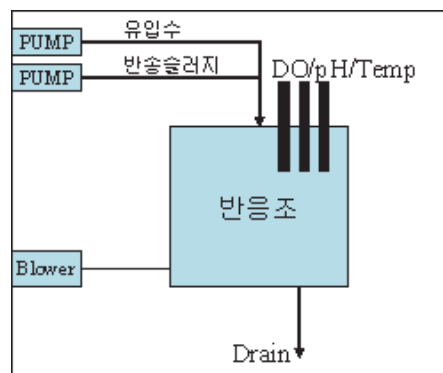


Fig. 1.1. 측정장치의 구성도.

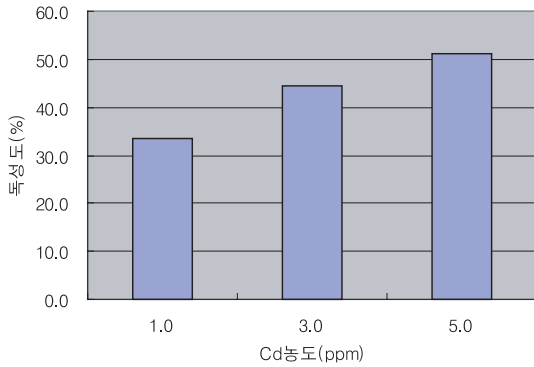


Fig. 3.1. 카드뮴 함유 폐수의 농도별 독성도 변화.

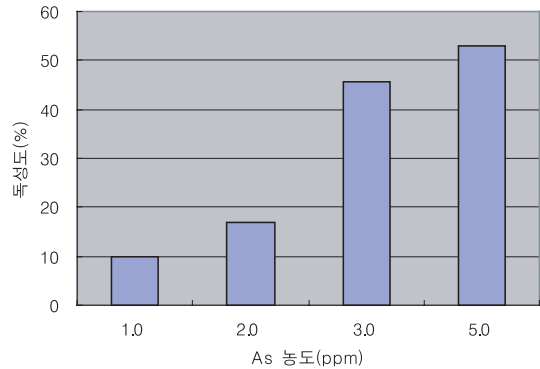


Fig. 3.3. 비소 함유 폐수의 농도별 독성도 변화.

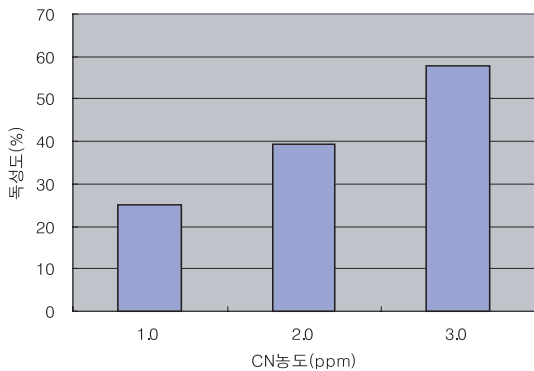


Fig. 3.2. 시안 함유 폐수의 농도별 독성도 변화.

식은 아래와 같다.

$$\text{독성도} = (\text{OUR}_{\text{normal}} - \text{OUR}_{\text{toxic}}) \times 100 / \text{OUR}_{\text{normal}}$$

OUR_{normal}: 독성물질 주입전 정상적인 OUR

OUR_{toxic}: 독성물질 함유 폐수의 OUR

① 카드뮴

150ppm의 폐수에 카드뮴을 1.0, 3.0, 5.0ppm이 되도록 제조한 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도는 Fig. 3.1과 같다. 카드뮴 함유 폐수를 주입하였을 때 모든 농도에서 호흡율이 감소하였으며, 카드뮴 1.0ppm 주입 후에는 호흡율이 58.4 mg/hr/L에서 38.9mg/hr/L으로 33.4% 감소되었으며 3.0ppm에서는 32.5mg/hr/L으로 44.3%, 5.0ppm에서는 28.6mg/hr/L으로 51.0%의 독성도를 나타내었다.

② 시안

폐수에 시안을 1.0, 2.0, 3.0ppm이 되도록 제조한 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도는 Fig. 3.2과 같다. 시안 1ppm 주입 후에는 호흡율이 58.4mg/hr/L에서 43.7mg/hr/L으로 25.2% 감소되었으며 2.0ppm에서는 35.4mg/hr/L으로 39.4%, 3.0ppm에서는 24.6mg/hr/L으로 57.9%의 상대적으로 높은 독성도를 나타내었다.

③ 비소

비소를 1.0, 2.0, 3.0, 5.0ppm이 되도록 제조한 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도는 Fig. 3.3과 같다. 비소 1ppm 주입 후에는 호흡율이 58.4mg/hr/L에서 52.6mg/hr/L으로 9.9% 감소되었으며 2.0ppm에서는 48.6mg/hr/L으로 16.8%, 3.0ppm에서는 31.7mg/hr/L으로 45.7%의 독성도를 나타내었다. 5.0ppm에서는 27.4mg/hr/L으로 53.1%의 높은 독성도를 나타내었다.

④ 납

150ppm의 폐수에 납을 1.0, 5.0, 10.0ppm이 되도록 제조한 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도는 Fig. 3.4과 같다. 납 함유 폐수를 주입하였을 때 1.0, 5.0, 10.0ppm의 농도에서 호흡율이 감소하였으며, 납 1ppm 주입 후에는 호흡율이 58.4mg/hr/L에서 55.7mg/hr/L으로 4.6% 감소되어 실제적인 독성은 없는 것으로 평가되었으나 5.0ppm에서는 52.2mg/hr/L으로 10.6%의 독성이 나타나기 시작하였으며, 10.0ppm에서는 30.7mg/hr/L으로

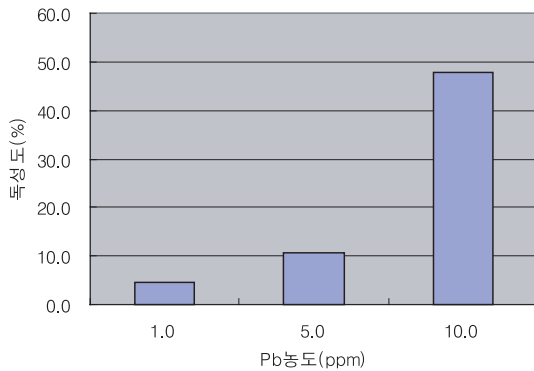


Fig. 3.4. 납 함유 폐수의 농도별 독성도 변화.

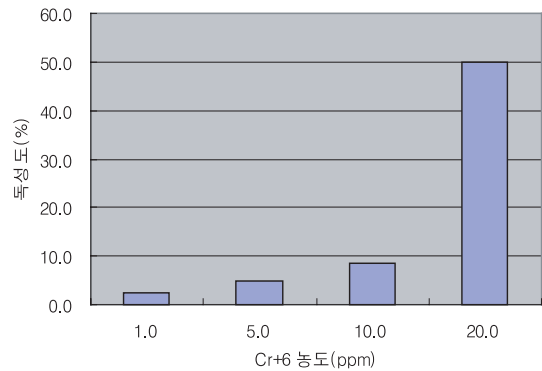


Fig. 3.6. 6가크롬 함유 폐수의 농도별 독성도 변화.

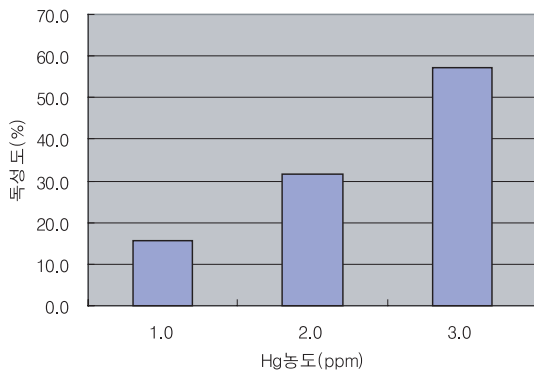


Fig. 3.5. 수은 함유 폐수의 농도별 독성도 변화.

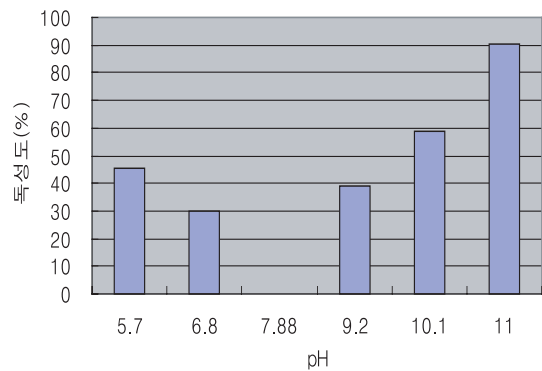


Fig. 3.7. pH 변화에 따른 독성도 변화.

47.8%의 독성도를 나타내었다.

⑤ 수은

수은을 1.0, 2.0, 3.0ppm이 되도록 제조한 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도는 Fig. 3.5과 같다. 수은 1ppm 주입 후에는 호흡율값이 58.4mg/hr/L에서 49.2mg/hr/L으로 15.8% 감소되었으며 2.0ppm에서는 39.9mg/hr/L으로 31.7%, 3.0ppm에서는 25.0mg/hr/L으로 57.2%의 높은 독성도를 나타내었다.

⑥ 6가크롬

150ppm의 폐수에 비소를 1.0, 5.0, 10.0, 20.0ppm이 되도록 제조한 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도는 Fig. 3.6과 같다. 6가크롬 함유 폐수를 주입하였을 때 1.0, 5.0, 10.0, 20.0ppm의 농도에서 호흡율이 감소하였으며, 6가크롬 1ppm 주입

후에는 호흡율값이 58.4mg/hr/L에서 57.0mg/hr/L으로 2.4%, 5.0ppm에서는 55.5mg/hr/L으로 5.0%, 감소되어 실제적인 독성은 나타나지 않은 것으로 평가되었으며 10.0ppm에서는 53.5mg/hr/L으로 8.4%의 독성도를 나타내었다. 20.0ppm에서는 29.2mg/hr/L으로 50.0%의 높은 독성도를 나타내었다.

⑦ pH

실험대상 원폐수의 pH는 7.88이었으며 이때의 OUR은 93.2mg/hr/L을 나타내었다. PH의 변화로 인한 독성을 평가하기 위해서 pH를 5.7~11.0의 범위에서 독성을 평가하였으며 pH 6.8에서는 호흡율이 65.2mg/hr/L로 30.0%의 독성을 나타내었으며, pH 5.7에서는 50.6mg/hr/L으로 45.7%, pH 9.2에서는 57.0mg/hr/L의 호흡율로 38.8%, pH 10.1에서는 38.5mg/hr/L로 58.7%의 독성을 나타내었으며 pH 11에서는 9.1mg/hr/L로 90.2%의 독성을 나타내었다.

Table 3.1. Comparison of EC50 of Toxicants

Toxicants	EC50(mg/L)
Cd	5.0
CN	2.6
As	4.8
Pb	10.1
Hg	2.7
Cr6+	20.0

이 실험에서의 pH의 독성을 볼 때, pH가 감소될 때 보다 증가될 때 다소 높은 독성을 보였다. pH 변화에 따른 호흡율의 변화를 Fig. 3.7에 나타내었다.

실험결과를 바탕으로 EC₅₀을 계산하면, Table 3.1과 같다. 이 결과치는 3분간 접촉시의 결과이며, 그 농도는 기질과 미생물종의 군집에 따라 달라질 것이다. 이혜진등(2003)의 연구에 따르면 물벼룩을 이용한 중금속독성은 Hg > Cu > Cr > Cd > As > Pb 순으로 나타나 지표생물에 따른 독성결과가 다르게 나타남을 알 수 있다. 그러므로 독성도의 평가는 지표생물에 따라 그 결과가 다르게 도출되는 바, 지표생물의 선정은 적용시설의 특성에 따라 결정되어야 하며, 하폐수처리장에서 생물반응조의 유지관리를 위한 독성 평가의 경우, 활성슬러지를 지표생물로 사용하는 것이 가장 효과적인 것으로 판단된다.

(2) 혼합 항목에 대한 생물독성감시장치의 감지 특성 평가

① 수은과 6가크롬의 혼합 독성 평가

대상 폐수에 수은과 6가크롬을 각각 1ppm 첨가한 후 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도와 각각의 항목의 독성도를 합한 결과는 Fig. 3.8과 같다. 수은과 6가 크롬은 단일항목 독성실험에서는 1ppm의 독성평가에서 각각 15.8%, 2.4%였으며 혼합독성평가에서는 17.8%로 단일독성치를 합한 수치와 근사한 수치를 나타냈다. 이것은 각각의 항목이 독립적인 경로로 독성을 나타내거나, 각 항목에 대해서 영향을 미치는 미생물종들의 차이로 해석할 수 있다. 또한 생물독성감시장치를 이용하여 독성을 관리할 경우 같은 항목에 대한 재현성이 우수한 것으로 판단된다.

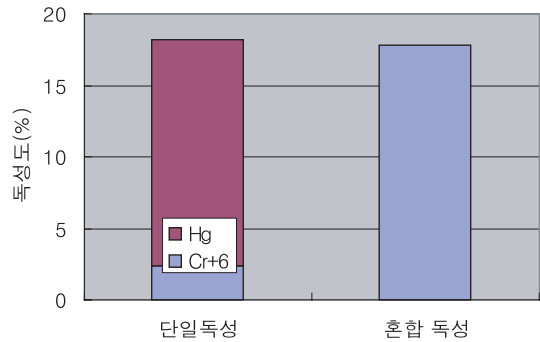


Fig. 3.8. 수은과 6가크롬의 단일 및 혼합독성 평가.

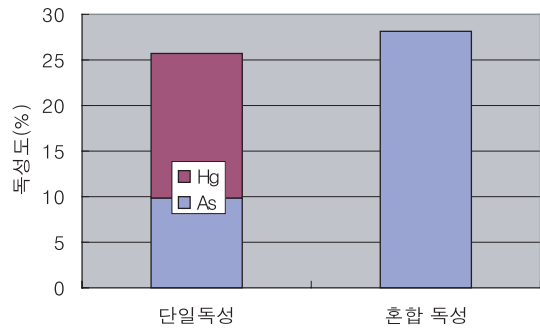


Fig. 3.9. 수은과 비소의 단일 및 혼합독성 평가.

② 수은과 비소의 혼합 독성 평가

BOD 150ppm의 폐수에 수은과 비소를 각각 1 ppm 첨가한 후 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도와 각각의 항목의 독성도를 합한 결과는 Fig. 3.9와 같다. 수은과 비소는 단일항목 독성 실험에서는 1ppm의 독성평가에서 각각 15.8%, 9.9%였으며 혼합독성평가에서는 28.2%로 혼합독성의 값이 단일독성치를 합한 수치와 9.7% 높은 수치를 나타냈다. 이 또한 각각의 항목이 독립적인 경로로 독성을 나타내거나, 각 항목에 대해서 영향을 미치는 미생물종들의 차이로 해석되며 혼합에 의한 시너지 효과는 상대적으로 적은 것으로 판단된다.

③ 수은과 납의 혼합 독성 평가

150ppm의 폐수에 수은과 납을 각각 1ppm 첨가한 후 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도와 각각의 항목의 독성도를 합한 결과는 Fig. 3.10과 같다. 수은과 비소는 단일항목 독성실험에서는 1ppm의 독성평가에서 각각 15.8%, 4.6%였으며 혼

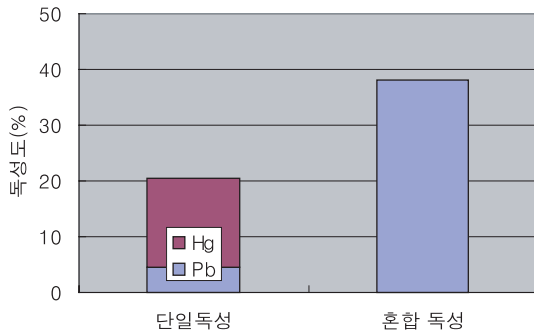


Fig. 3.10. 수은과 납의 단일 및 혼합독성 평가.

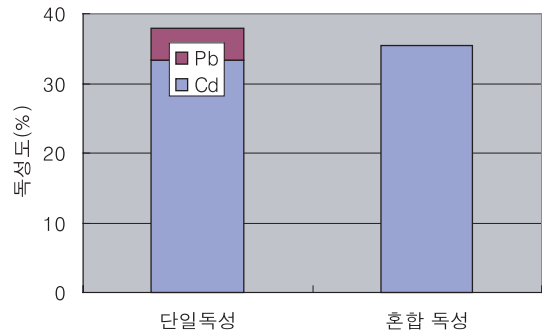


Fig. 3.12. 시안과 6가크롬의 단일 및 혼합독성 평가.

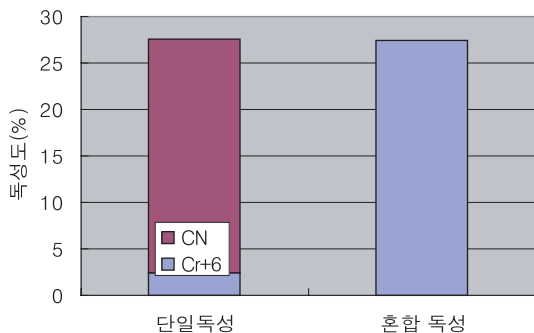


Fig. 3.11. 시안과 6가크롬의 단일 및 혼합독성 평가.

합독성평가에서는 38.2%로 혼합독성의 값이 단일독성치를 합한 수치와 약 두 배 높은 수치를 나타내어 혼합시에 활성미생물의 활성에 심각한 피해를 입히는 것으로 나타났다. 이 결과는 수은과 납의 경우 독성을 미치는 경로가 같거나, 각 항목에 대해서 영향을 미치는 미생물종들의 유사한 것으로 해석될 수 있으나 이에 대해서는 더 구체적인 연구가 필요하다.

④ 시안과 6가크롬의 혼합 독성 평가

150ppm의 폐수에 시안과 6가크롬을 각각 1ppm 첨가한 후 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도와 각각의 항목의 독성도를 합한 결과는 Fig. 3.11과 같다. 시안과 6가크롬은 단일항목 독성실험에서는 1ppm의 독성평가에서 각각 25.2%, 2.4%였으며 혼합독성평가에서는 27.5%로 혼합독성의 값이 단일독성치를 합한 수치와 거의 같은 수치를 나타냈다. 이 또한 각각 항목이 독립적인 경로로 독성을 나타내거나, 각 항목에 대해서 영향을 미치는 미생물종들의 차이로 해석되며 혼합에 의한 시너지 효과는 적은 것

으로 판단된다.

⑤ 납과 카드뮴의 혼합 독성 평가

150ppm의 폐수에 납과 카드뮴을 각각 1ppm이 첨가한 후 시료를 생물독성감시장치에 주입하였을 때의 독성도와 각각의 항목의 독성도를 합한 결과는 Fig. 3.12와 같다. 납과 카드뮴은 단일항목 독성실험에서는 1ppm의 독성평가에서 각각 4.6%, 33.4%였으며 혼합독성평가에서는 35.4%로 혼합독성의 값이 단일독성치를 합한 수치와 거의 같은 수치를 나타냈다. 이 또한 각각의 항목이 독립적인 경로로 독성을 나타내거나, 각 항목에 대해서 영향을 미치는 미생물종들의 차이로 해석되며 혼합에 의한 시너지 효과는 적은 것으로 판단된다.

4. 결 과

호흡율을 이용하여 활성슬러지공정에서의 중금속과 유기화합물의 독성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중금속의 경우 농도에 따른 호흡율의 저하가 확연히 나타났으며 CN > Hg > As > Cd > Pb > Cr⁶⁺ 순으로 독성도가 높았다.
2. 중금속의 혼합독성 측정시 각각의 독성도를 합한 수치와 유사한 값을 얻었으며 호흡율을 통한 독성도의 평가시 재현성이 유효한 것으로 사료되었다.
3. 독성도의 평가시 지표생물의 선정은 적용시설의 특성에 따라 결정되어야 하며, 하 폐수처리장에서 생물반응조의 유지관리를 위한 독성평가의 경우,

활성 슬러지를 지표생물로 사용하는 것이 효과적인 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 이혜진등 (2003) 생물경보장치를 이용한 중금속 생태독성연구. 추계 학술발표집, 대한상하수도학회 및 한국물환경학회
2. Haas N.C. (1979) Oxygen uptake rate as an activated sludge control parameter. *J. Water Poll. Cont. Fed.*, **51**, p. 938.
3. Pagga U. and Gunthner W. (1981) The BASF toximeter - a helpful instrument to control and monitor biological wastewater treatment plants. *Water Sci. Tech.*, **13**, p. 233.
4. Sekoulov I. and Heinrich D. (1981) The continuous oxygen uptake rate measurement and its applicability as an activated sludge control parameter. *Water Sci. Tech. (G.B.)*, **13**, p. 205.
5. Clarke A.N., Eckenfelder W.W.Jr. and Roth J.A. (1977) The development of an influent monitor for biological treatmentsystems, *Prog. Wat. Tech.*, **9**(5/6), pp. 103-107.
6. Temmink H, P. Vanrolleghem, A. Klapwijk and W. Verstraete, (1993) Biological early warning systems for toxicity basedon activated sludge respirometry, *Wat. Sci. Tech.*, **28**(11/12), pp. 415-425.
7. King E.F. and B.J. Dutka (1986) Respirometric techniques, In: Toxicity testing using microorganisms, Vol. 1, Eds.Bitton G. and Dutka B.J., CRC Press, Florida, USA, pp. 75-112.