

## 호기성 분해, 혐기성 분해 및 독성을 고려한 생분해도 지표 개발

### Biodegradability Index Development Based on Aerobic Biodegradation, Anaerobic Biodegradation, and Toxicity Test

유규선<sup>1\*</sup> · 신항식<sup>2</sup>

Yoo, Kyuseon<sup>1\*</sup> · Shin, Hang-Sik<sup>2</sup>

1 전주대학교 토목환경공학과, 2 KAIST 건설환경공학과

(2010년 9월 13일 접수 ; 2010년 10월 8일 수정 ; 2010년 10월 12일 채택)

#### Abstract

More than 8 millions of chemical have been used for human activities and lots of chemicals can not be degraded by microbial activities in this world. To show the biodegradability of a chemical, biodegradability index (B.I.) is suggested using aerobic biodegradability by BOD<sub>5</sub>/COD, anaerobic biodegradability by methane potential (M.P.) and toxicity by the luminiscent bacteria. In this study, PVA (polyvinyl alcohol), HEC (hydroxy ethyl cellulose), 2,4,6-TCP (tri-chloro phenol) and 2,4-DCP (di-chloro phenol) are used for test chemicals. Though they show little toxicity, PAV and HEC have low B.I. because they are polymers having high molecular weight. That means that there are no bacteria that has enzyme to degrade polymer molecules. Also, anaerobic treatment is suggested better than aerobic treatment from B.I. 2,4,6-TCP and 2,4-DCP show high toxicity and have low B.I. Their low biodegradabilities seem to be originated from their toxicities. If B.I. is used in wastewater treatment, better treatment process can be suggested and finally it can lead our society to make more environment-friendly chemicals.

**Key words** : Biodegradability index, Aerobic biodegradation, Anaerobic biodegradation, Toxicity, PVA, HEC, 2,4,6-TCP, 2,4-DCP

**주제어** : 생분해도 지표, 호기성 분해, 혐기성 분해, 독성, PVA, HEC, 2,4,6-TCP, 2,4-DCP

#### 1. 서론

약 8백만 가지의 화학물질이 인간의 활동에 사용되고 있으며 이 가운데 약 6만 종 정도가 독성물질로 알려져 있으며 매주 6천 종 정도의 화학물질이 새로이 발명되는 것으로 알려져 있다 (Maugh, 1978). 최근 미국의 경우, 화학물질의 제조가 1992년을 기준으로 약 3.8% 감소한 것으로 나타나고 있어 고무적이라고 할 수 있으나 (ACS, 2002), 기존에

만들어진 화학물질의 처리 등 많은 문제를 안고 있다. 자연적으로 존재하는 화학물질의 경우, 수만년 동안 이 땅에 존재하였으므로 이들을 분해할 수 있는 미생물이 존재하지만, 새로이 지구상에 나타난 물질의 경우, 전지구적인 연대에 비하면 매우 짧은 시간 존재하였으므로 이들을 분해하는 기작이 발현되지 않아 환경에 축적된다 (Grady, 1985). 이런 수백만종의 화학물질들을 처리하기 위한 노력이 계속되고 있는 과정에 있다고 하겠다.

\* Corresponding author Tel:+82-63-220-2579, Fax:+82-63-220-2056, E-mail: k-yoo@jj.ac.kr(Yoo, K.)

인공적으로 만들어진 화학물질에 대해 자연에서 분해될 수 있을 것인가에 대한 판단의 근거로 생분해도를 이용하게 된다. 생분해도는 Water Environment Federation (WEF)와 A.T.Bull에 의해 정의되었다. WEF (1967)는 생분해를 두가지로 나누어 정의하였다. 첫째는 일차적인 생분해 (primary biodegradation)라 하여 특정 물질로서의 정체성을 변화시킬 수 있을 정도의 변화를 일으키는 과정으로 정의하였다. 두번째는 최종적인 생분해 (ultimate biodegradation)라고 하여 최종무기물로의 전환을 의미한다. 이 정의는 A.T.Bull (1980)에 의해 좀더 세부적으로 규정되었는데, 첫째가 생분해성 (biodegradable)이라 하여 유기물의 생물학적인 전환을 의미한다. 둘째는 저항성 (persistant)이라고 하여 특별한 조건에서 생분해가 되지 않는 화학물질을 정의하였다. 셋째는 난분해성 (recalcitrant)라고 하여 화학물질의 타고난 저항성을 의미한다. 그러나 안타깝게도 아직까지 생분해도에 대한 정의가 뚜렷하게 정립되지 않고 그것을 측정하거나 나타내는 방법도 정립되어 있지 않다고 하겠다.

지금까지 생분해도를 나타내는 방법은 호기성 생분해도, 혐기성 생분해도로 나누어 따로 표현되었다고 할 수 있다. 호기성 생분해도의 경우 BOD<sub>5</sub>와 COD의 비 혹은 BOD<sub>5</sub>와 ThOD의 비율로 표현할 수 있다 (Medley and Stover, 1983; Eckenfelder and Grau, 1992). 혐기성 생분해도와 독성에 대해서도 많은 연구가 이루어졌다 (Wang, 1990; Wang et al., 1989, Fang and Chan, 1997; Jin and Bhattacharya, 1997). 혐기성 생분해도는 BMP (Biochemical methane potential) 실험을 통해 표현하고 있다 (Owen et al., 1979).

독성은 오염물질이 생태계의 구조와 기능에 악영향을 주는 것이라고 정의할 수 있으며 (Landis and Yu, 1995), 환경공학적 측면에서 물고기, 물벼룩, 조류나 무척추동물을 이용하여 독성 실험을 하게 된다. 독성실험을 짧은 시간내에 정확하게 하기 위하여 발광 미생물을 이용하는 방법도 개발되어 이용되고 있다 (Hasting, 1978).

본 연구에서는 분해가 어려운 고분자물질로서 PVA (Polyvinyl alcohol)과 HEC (Hydroxy ethyl cellulose), 그리고 염소계 페놀류로서 2,4,6-TCP (Tri-chloro phenol)와 2,4-DCP (Di-chloro phenol)에 대해 호기성 생분해도, 혐기성 생분해도, 독성을 측정하고 이를 종합하여 생분해도를 나타낼 수 있도록 지표를 고안하여 제시하였다. 개발된 생분해도 지표를 실제 적용하여 생분해도의 향상 혹은 감소를 평가하고자, 오존을 이용하여 위의 화학물질을 처리하고 그 이후 생분해도를 비교하였다.

## 2. 연구 재료 및 방법

### 2.1 오존처리

오존은 순산소를 무성방전법(외부전압 10kV)을 이용하여 제조 되었으며 유효부피 1L의 원통형 반응기에 주입하였다 (유규선과 신항식, 2002). 오존의 주입률은 10 mg O<sub>3</sub>/min (=0.21 mmolO<sub>3</sub>/min)이었다. 오존 농도는 요오드법을 이용하여 측정하였다 (APHA et al., 1985).

### 2.2 분석방법

#### -BMP 실험

1L의 medium bottle을 이용하여 실시하였고 식종 슬러지는 D 하수처리장의 혐기성 소화슬러지를 사용하였다. 총 유효부피를 600mL로 하고 이 가운데 약 20%를 식종슬러지로 채우고 Shelton과 Tiedje (1984)의 방법에 따라 무기영양소를 구성하여 공급하였다. 질소 퍼징 후 35°C에서 배양하며 발생하는 가스량과 조성을 GowMac 크로마토그래피로 분석하였다. 메탄발생율(Methane potential)로 생분해도를 평가하는데 메탄발생율은 이론적인 메탄발생량에 대한 실제 발생한 메탄량의 비로 나타낸다.

#### -독성실험

자체 발광미생물인 *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177을 이용하는 LumisTox<sup>®</sup>라는 측정기기를 이용하여 주입 전후의 발광량을 측정하여 독성을 평가하였다. 독성을 나타내는 지표는 GL(Giftigkeit im Leuchtbakterientest =toxicity in the luminescent bacteria test)로 나타나는 데 이는 대상 미생물인 *Vibrio fischeri*의 발광도에 20% 이하의 영향을 미치도록 하기 위한 원수에 대한 희석배율을 나타낸다 (Dr. Lange Corp, 1994).

#### -기타 측정 방법

COD와 BOD는 Standard methods (APHA et al., 1992)에 준하여 측정을 하였다. PVA는 32mL 시료를 4% boric acid와 요오드 용액과 혼합 후 흡광도를 측정하였다 (690 nm) (Finley, 1961). HEC는 10mL의 anthron 시약을 20 mL의 시료와 혼합하여 625 nm에서 흡광도를 측정하였다 (유규선 등, 2003). 2,4,6-TCP와 2,4-DCP는 Hewlett Packard사의 5890 GC를 이용하여 분석하였으며 모든 운전 조건은 유규선과 신항식 (2002)를 이용하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

#### 3.1 오존 처리에 의한 호기성 생분해도, 혐기성 생분해도 및 독성의 변화 추이

전체적인 실험 결과는 **Table 1**에 나타내었다. 2,4,6-TCP의 경우, 초기 농도 236.0 mg/L이었으나 pH 6과 9에서 오존처리 하였을 경우 그 농도가 각각 119.7 mg/L와 101.9 mg/L로 감소하였다. 반면 BOD<sub>5</sub>/COD의 비는 처리 전 0에서 pH 6과 9에서 오존처리 하였을 경우 각각 0.100과 0.490로 증가하였다. 혐기성 생분해도를 나타내는 메탄 발생율 (methane potential)은 처리하기 전 0.372이었던 것이 pH 6과 9에서 오존처리 하였을 경우 0.609와 0.503으로 증가하였다. LumixTox<sup>®</sup>에 의한 독성은 G.L. 값으로 나타나는데, 처리전 160이었던 것이 처리 후 80으로 감소하였다. 2,4-DCP의 경우도 비슷한 결과를 나타내었으며 독성에 있어서 처리전 360의 G.L.값을 가졌으나 오존 처리 후 160으로 감소하였다.

고분자 물질인 PVA의 경우, 최초 농도 518.6 mg/L이었던 것이 pH 6과 9에서 오존처리 하였을 경우 각각 370.3 mg/L과 267.0 mg/L으로 감소하였으며 BOD<sub>5</sub>/COD의 비도 0에서 각각 0.012와 0.050으로 증가하였다. 혐기성 생분해도를 나타내는 메탄 발생율도 최초 0.092에서 0.139와 0.186으로 증가한 반면 독성을 나타내는 G.L.값은 20으로 오존처리 전후에 변화가 없었다.

HEC의 경우도 비슷한 양상을 나타내었는데 최초 농도 500.0 mg/L이었던 것이 pH 6과 9에서 오존처리 하였을

경우 각각 412.2 mg/L과 263.3 mg/L로 감소하였고 BOD<sub>5</sub>/COD의 비는 0에서 0.017과 0.114로 증가하였다. 혐기성 생분해도를 나타내는 메탄발생율도 최초 0.118에서 pH 9에서 오존처리하였을 경우에 0.198로 증가하였으나 pH 6에서 오존처리한 경우 약간 감소하여 0.111을 나타내었다. 고분자 물질이기 때문에 미생물에 대한 독성은 거의 없으며 오존처리에 의해 변하지 않았다 (G.L. 값=20).

#### 3.2 생분해도 지표 (Biodegradability Index)

난분해성을 유발하는 원인으로 미생물의 적응 기간이 짧아 어떤 화학물질을 분해할 수 있는 효소를 갖지 못하는 경우와 그 화학물질이 가지고 있는 독성에 의한 경우로 대별할 수 있다. 한 화학물질에 대해 환경공학적으로 의미 있는 생분해도 지표를 개발하는 것은 매우 유용할 것으로 판단된다. 호기성 생분해도와 혐기성 생분해도 및 독성을 고려한 생분해도 지표를 아래 식 (1)과 같이 제시하였다.

$$B.I. = \sqrt{(BOD_5/COD)^2 + (M.P.)^2 + (2/G.L.)^2}$$

----- (1)

여기서, M.P.=methane potential

G.L.=Giftigkeit im Leuchtbakterientest

B.I.는 **Fig. 1**에서 보는 바와 같이 3차원 좌표축에서 원점으로부터 떨어진 거리를 나타내게 되는데 생분해도가 높을 수록 큰 값을 갖게 된다. 식 (1)에서 2/G.L.로 독성이 나타

**Table 1.** 대상물질에 대한 호기성 생분해도, 혐기성 생분해도 및 독성 실험 결과

Compounds	Concentration (mg/L)	BOD <sub>5</sub> /COD	Methane potential	G.L. Value	Reference	
Untreated	2,4,6-TCP	236.0	0	0.372	160	유규선과 신항식 (2002)
	2,4-DCP	230.0	0	0.041	360	
	PVA	518.6	0	0.092 <sup>a</sup>	20	
	HEC	500.0	0	0.118 <sup>a</sup>	20	
Ozonated at pH=6	2,4,6-TCP	119.69	0.100	0.609	80	유규선과 신항식 (2002)
	2,4-DCP	69.0	0.260	0.296	160	
	PVA	370.3	0.012	0.139 <sup>a</sup>	20	
	HEC	412.2	0.017	0.111 <sup>a</sup>	20	
Ozonated at pH=9	2,4,6-TCP	101.90	0.490	0.503	80	유규선과 신항식 (2002)
	2,4-DCP	40.25	0.450	0.072	160	
	PVA	267.0	0.050	0.186 <sup>a</sup>	20	
	HEC	263.3	0.114	0.198 <sup>a</sup>	20	

(a) This study

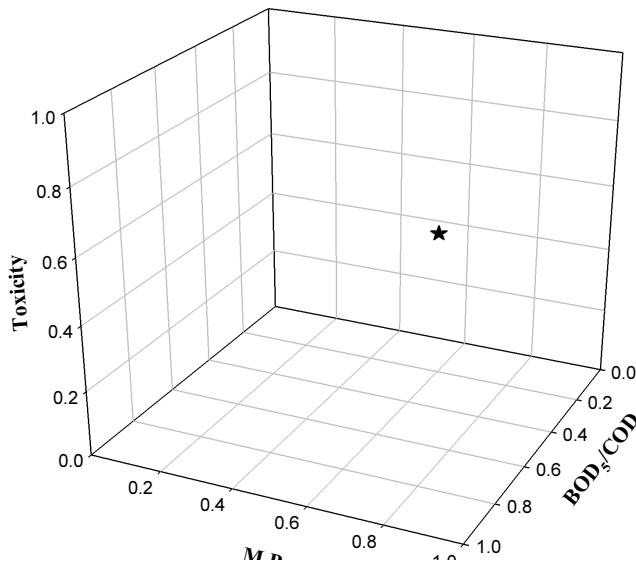


Fig. 1. 생분해도 지표(B.I.)의 개념

난 것은 최초 실험할 때 시료에 미생물과 영양염류를 동량 주입함으로써 이미 2배의 희석이 되기 때문이다.

이 지표를 이용하여 위의 실험 결과에 대한 B.I.를 구하면 Table 2와 같이 나타낼 수 있다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 2,4,6-TCP의 생분해도 지표는 0.377에서 오존 처리가 진행됨에 따라 pH 9에서 처리했을 때 0.802까지 상승함을 알 수 있다. 반면 2,4-DCP는 처리 전에도 매우 낮은 생분해도 지표(0.041)를 나타냈으나 오존 처리했을 경우에 0.456으로 상승하였다. PVA나 HEC의 경우, 오존처리 전에 각각 0.136과 0.155의 생분해도 지표를 나타냈으나 pH 9에서 오존처리 후에는 각각 0.217과 0.249로 증가하였다. 이는 오존처리에 의해 생분해도가 각각 약 59.6%와 60.6% 상승한 것이다. 그러나 여전히 절대적으로 낮은 값을 보이고 있는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 제시하는 B.I.를 생분해능을 나타내는 지표로 사용할 경우, 생분해도가 낮은 이유를 대략적으로 파악할 수 있다. PVA나 HEC는 독성이 낮은 것으로 제시되므로 그들의 낮은 생분해도는 분자량이 매우 크기 때문인 것을 알 수 있으며 M.P.와 BOD<sub>5</sub>/COD 비를 비교할 때 호기성 처리 보다는 혐기성 처리가 더 효과적일 수 있음을 제시할 수 있다.

최초의 생분해도 지표는 1975년 Metcalf 등에 의해 제시되었는데 이때 제시된 B.I.는 비극성 분해 산물에 대한 극성

Table 2. 대상 물질에 대한 B.I. 값의 비교

Compounds		B.I.
Untreated	2,4,6-TCP	0.377
	2,4-DCP	0.041
	PVA	0.136
	HEC	0.155
Ozonated at pH=6	2,4,6-TCP	0.651
	2,4-DCP	0.394
	PVA	0.172
	HEC	0.150
Ozonated at pH=9	2,4,6-TCP	0.802
	2,4-DCP	0.456
	PVA	0.217
	HEC	0.249

분해 산물의 비로 나타내었다. 이는 분해 산물을 모두 파악해야 하는 어려움이 있어 실제 현장에서 사용하기 매우 어려운 측면이 있었다. 또한 환경공학적으로 어떤 처리공법이 보다 효과적인지, 난분해성의 경우 그 원인이 무엇인지에 대한 정보를 전혀 줄 수 없다는 한계를 가지고 있다고 할 수 있다. 본 연구에서 제시하는 지표는 위와 같은 단점들 어느 정도 극복할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

인간 생활을 풍요롭고 편안하게 유지할 수 있도록 기여하는 여러 화학물질이 수질을 비롯한 여러 환경에는 반대의 영향을 미칠 수 있다. 수질오염을 방지하기 위한 방안으로 생물학적 방법이 이용되는데 각 화합물에 대한 생분해도가 어느 정도인지, 여러 처리방법 가운데 어느 것이 적합한지 파악하기 어려운 것이 사실이다.

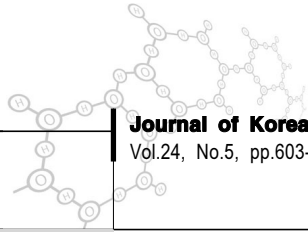
본 연구에서는 화학물질에 대해 생분해도를 규정할 수 있는 세가지 측면, 즉 호기성 생분해도, 혐기성 생분해도, 그리고 독성을 각각 BOD<sub>5</sub>/COD, M.P.와 G.L.로 평가하였다. 이를 바탕으로 종합적인 생분해도 지표 (Biodegradability Index)를 제시하였다.

2,4,6-TCP, 2,4-DCP, PVA, HEC에 대하여 오존처리 전후의 생분해도를 평가한 결과, 처리전에는 B.I.가 각각 0.377, 0.041, 0.136, 0.155이었으나 pH9에서 오존처리한 후에는 각각 0.802, 0.456, 0.217, 0.249로 증가하였다. 생분해도 지표로부터, PVA와 HEC는 독성에 의해 생분해도가 낮은 것이 아니라 분자량이 크기 때문인 것으로 나타났다으며 호기성 처리보다는 혐기성 처리가 보다 효과적일 것으로 판단된다.

생분해도 지표(B.I.)를 적극적으로 이용하면 새로 개발되는 화학약품에 대해 생분해도를 평가하여 보다 친환경적인 제품 개발을 유도하고 사용을 장려할 수 있을 것으로 예상된다.

#### References

- 유규선, 신항식 (2002) 2,4,6-TCP와 2,4-DCP의 생물학적 분해에 미치는 오존 처리의 영향. 대한환경공학회지. 24 (2). 321-328.
- 유규선, 신항식, 권중천 (2003) PVA와 HEC를 함유한 EPS (Expandable polystyrene) 폐수의 무산호-호기 공정에 의한 처리. 대한환경공학회지. 25(4). 460-464.
- ACS (2002) Production: Down but not out. Chem. & Eng. News. June 24, pp. 60-65.
- APHA, AWWA, and WEF (1985) Standard methods for the examination of water and wastewater. 16th Ed., Amer. Public Health Assoc., Washington, D.C.
- APHA, AWWA, and WEF (1992) Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th Ed., Amer. Public Health Assoc., Washington, D.C.
- Bull, A. T. (1980) Contemporary Microbial Ecology, D. C. Ellwood, J. N. Fledger, M. J. Lathane, J. M. Lynch and J. H. Slater Eds. Academic Press, London.
- Dr. Lange Corp., (1994) LUMISTox: Operating manual. Dusseldorf, Germany.
- Eckenfelder, W.W., and Grau, P. (1992) Water quality management library Vol.1: Activated sludge process design and control theory and practice. Technomic: Lancaster, PA.
- Fang, H.H.P., and Chan, C.C. (1997) Toxicity of phenol towards anaerobic biogranules. *Water Res.*, 31, 2229.
- Finley, J. H., (1961) Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings, *Anal. Chem.*, 33(13), 1925.
- Grady, C. P. L. (1985) Biodegradation: Its measurement and microbiological basis. *Biotechnol. Bioeng.*, 27, 660.
- Hasting, C.W. (1978) The chemistry and biology of bacterial light emission. *Photochem. Photobiol.*, 27, 397.
- Jin, P., and Bhattacharya, S.K. (1997) Toxicity and biodegradation of chlorophenols in anaerobic propionate enrichment culture. *Water Environ. Res.*, 69, 938.
- Landis, W.G. and Yu, M.H. (1995) Introduction to environmental toxicology. CRC Press, USA.
- Maugh, T.H. II. (1978) Chemicals: How many are there? *Science*, 199, 162.
- Medley, D.R., and Stover, E.L. (1983) Effects of ozone on the biodegradability of biorefractory pollutants. *J. Water Poll. Control Fed.*, 55(5), 489.
- Metcalf, R.L., Sanborn, J.R., Lu, P.Y., and Nye, D. (1975) Laboratory model ecosystem studies of the degradation and fate of radiolabeled tri-, tetra-, and pentachlorobiphenyl compared with DDE. *Archives of Environ. Contamination and Toxicology*, 3, 151.
- Owen, W.F., Stuckey, J.B., Young, L.Y., and McCarty, P.L. (1979) Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.*, 13, 485.
- Shelton, D. R., and Tiedje, J. M. (1984) General method for determining anaerobic biodegradation potential, *Appl. Environ. Microbiol.*, 47(4), 850.
- Shin, H.S., and Yoo, K. (1999) Evaluation of biodegradability and degradation mechanism of polyvinylalcohol and hydroxyethylcellulose before and after ozonation. *J. of the Chinese Institute of Environ. Engineering*. 9(1). 23-28.



- Wang, Y.T., Pai, P.C., and Latchaw, J.L. (1989) Effects of preozonation on the methanogenic toxicity of 2,5-dichlorophenol. *J. WPCF*, 61(5), 320.
- Wang, Y.T. (1990) Methanogenic degradation of ozonation products of biorefractory or toxic aromatic compounds. *Water Res.*, 24(2), 185.
- Water Pollution Control Federation Subcommittee on Biodegradability. (1967) *J. Water Poll. Control Fed.*, 39, 1232.