

무산소/호기생물막반응조와 MF막의 연속처리에 의한 퍼클로레이트와 질산염 제거 Sequential Anoxic/Aerobic Biofilm Reactors and MF Membrane System for the Removal of Perchlorate and Nitrate

최혁순[†]
Hyeoksun Choi[†]

원광대학교 토목환경공학과
Department of Civil and Environmental Engineering, Wonkwang University

(2013년 4월 3일 접수, 2013년 4월 22일 채택)

Abstract : This research was conducted to investigate whether sequential anoxic/aerobic biofilm reactors and microfiltration (MF) membrane system can be used as a direct treatment for the removal of perchlorate and nitrate in groundwater. The biofilm process consisted of an anoxic first stage to remove perchlorate and nitrate and aerobic second stage to remove remaining acetate used as a carbon source for dissimilatory reduction of perchlorate and nitrate. In final stage, hollow fiber MF membrane was used to remove turbidity. In this research, perchlorate was reduced from the influent concentration of 102 µg/L to below the IC detection level (5 µg/L) and nitrate was reduced from 61.8 mg/L (14 mg/L NO₃-N) to 4.4 mg/L (1 mg/L NO₃-N). Acetate used as a carbon source was consumed from 179 mg/L CH₃COO⁻ to 117 and 11 mg/L CH₃COO⁻ in effluents from anoxic and aerobic biofilm reactors, respectively. Turbidity was reduced from 3.0 NTU to 1.5, 0.3, and 0.2 NTU in effluents from anoxic/aerobic biofilm reactors and MF membrane, respectively. It is expected that the sequential anoxic/aerobic biofilm reactors and MF membrane system can efficiently remove perchlorate and nitrate in surface water or groundwater.

Key Words : Perchlorate, Nitrate, Anoxic/aerobic Biofilm Reactor, MF

요약 : 본 연구는 퍼클로레이트(ClO₄⁻)와 질산염(NO₃⁻)의 직접적인 처리방법으로 무산소/호기생물막반응조와 MF막에 의한 연속처리의 적용 가능성을 조사하였다. 생물막 처리공정은 첫 번째 단계로 퍼클로레이트와 질산염의 제거를 위해 무산소 생물막반응조를 이용하였고 두 번째 단계로 이화적 퍼클로레이트와 질산염 환원을 위해 사용된 잔류탄소원의 제거를 위해 호기생물막반응조가 도입되었다. 그리고 마지막 단계로 탁도제거를 위해 중공사형 MF막을 적용하였다. 본 연구에서 102 µg/L ClO₄⁻와 61.8 mg/L NO₃⁻ (14 mg/L NO₃-N)가 유입수로 주입되어 퍼클로레이트는 IC 검출농도 이하(5 µg/L ClO₄⁻)로 제거되었으며 질산염은 최종 처리수의 농도가 4.4 mg/L NO₃⁻ (1 mg/L NO₃-N)로 제거되었다. 탄소원으로 사용된 과잉의 179 mg/L 유입 CH₃COO⁻는 무산소생물막반응조의 유출수에서 117 mg/L, 호기생물막반응조의 유출수에서 11 mg/L로 감소하였다. 3 NTU의 유입 탁도는 무산소/호기생물막반응조의 유출수에서 1.5와 0.3 NTU였으며 최종 MF막의 유출수에서 0.2 NTU였다. 이 결과는 지표수와 지하수에 포함된 저농도 퍼클로레이트와 질산염 오염의 직접적인 처리방법으로 무산소/호기생물막반응조와 MF막의 연속처리가 적용될 수 있음을 의미하는 것으로 사료된다.

주제어 : 퍼클로레이트, 질산염, 무산소/호기생물막반응조, MF

1. 서론

퍼클로레이트(ClO₄⁻)는 분석기기의 발달로 인해 1990년대 초중반에 미국 서부지역의 지하수에서 검출되어 환경보건상 큰 관심을 받기 시작했다.¹⁾ 미사일, 로켓추진체의 산화제로 사용되는 과염소산염(NH₄ClO₄)에 의해 주로 발생하는 퍼클로레이트는 내분비계교란물질로 의심되고 있다.^{2,3)} 미국의 경우 연방규제농도는 정해져 있지 않으나, 캘리포니아를 포함한 8개주에서 약 6 µg/L의 자체 규제농도를 설정하고 있다.⁴⁾ 국내의 경우, 2005년 낙동강 수계에서 저농도의 퍼클로레이트가 검출되어 사회적 주목을 받았으며 이로 인해 경상북도와 대구광역시에는 6 µg/L의 가이드라인을 설정하고 있다.⁵⁾ 퍼클로레이트는 물에 대한 용해성이 매우 높고 다른 물질과의 반응성이 매우 낮은 특성으로 인해 기존의 일반적인 정수처리공정으로 제거하기가 어렵다.²⁾ 그래서 막분리,

이온교환법, 생물학적 처리와 같은 고도처리공정에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 물리화학적 처리(이온교환법, 막분리)는 적용성과 제거효율은 우수하나 농축된 퍼클로레이트 함유 부산물이 발생되어 별도의 후속처리 시설이 필요한 단점을 가지고 있다.^{6,7)} 반면 퍼클로레이트의 생물학적 처리는 중간생성물 없이 최종적으로 인체에 무해한 염소이온으로 분해되므로 친환경적인 처리방법으로 각광받고 있다.

대부분의 퍼클로레이트 환원미생물은 임의성 종속미생물(facultative heterotrophic bacteria)로 알려져 있으며 퍼클로레이트는 전자수용체(e⁻ acceptor)로서 작용하는 것으로 알려져 있다.^{8,9)} 탈질미생물의 일부 종들이 이화적 환원효소(dissimilatory reductase)를 이용하여 퍼클로레이트를 환원시키며 또한 특화된 퍼클로레이트 환원효소(perchlorate reductase)에 의해 퍼클로레이트를 환원시킬 수 있는 것으로 보고되었다.^{9,10)}

[†] Corresponding author E-mail: choihs@wonkwang.ac.kr Tel: 063-850-6713 Fax: 063-850-6792

생물학적 퍼클로레이트 처리를 위한 제한요소는 1)오염된 지하수내의 퍼클로레이트 농도가 주로 1 mg/L 이하로 매우 낮고 탄소원으로 이용 가능한 유기물질의 농도가 매우 낮아 반응조내 퍼클로레이트 환원미생물의 확보가 어려우며 2)지하수나 지표수에는 생물학적 퍼클로레이트 환원의 방해물질인 질산염(NO₃⁻)이 주로 공존하며 그 농도가 퍼클로레이트 오염 농도에 비해 굉장히 높은 것으로 알려져 있다. 앞에서 언급한 생물학적 처리의 첫 번째 제한 요소로 인해 반응을 통해 반응조내 바이오매스를 유지하는 부유성미생물공정(활성슬러지)보다는 반응조내 높은 바이오매스를 유지할 수 있는 생물막공법이 공학적인 측면에서 선호되어 이용되고 있다.^{11,12)} 고정생물막공법은 단일방향흐름으로 유입구에 미생물의 과다증식으로 인한 막힘현상이 일어나며 이로 인해 단회로현상이 발생하므로 주기적인 역세척이 필요하다. 유동상생물막공법은 높은 유속의 반응을 이용하여 담체의 회전을 통해 반응조 내부의 완전혼합상태를 이루지만 과도한 회전으로 인한 담체간의 충돌로 부착생물막의 탈리현상을 초래할 수 있고 충격부하가 생길 경우 운전이 용이하지 않은 단점이 있다. 본 연구자의 선행연구는 유입조건이 8시간 EBCT (Empty Bed Contact Time)에서 3시간 EBCT로 증가하였을 때 내부반응을 지닌 고정생물막반응조가 단순 고정생물막반응조에 비해 더 빨리 새로운 조건에 적응하며 내부반응(내부반응 : 유입 = 20 : 1)은 고정생물막반응조의 내부흐름상태를 완전 혼합상태로 유사하게 만들어 퍼클로레이트 환원미생물이 반응조 전체에 고르게 분포함을 보고하였다.¹³⁾

중속미생물(heterotrophic bacteria)을 이용한 퍼클로레이트와 질산염의 생물학적 처리의 경우는 지하수나 지표수에 포함된 생물분해 가능한 유기물의 농도가 낮기 때문에 충분한 외부탄소원의 주입이 불가피하며 경제성을 위해 외부탄소원의 최적화에 대한 연구가 필요하다. 그리고 최종처리수에 포함된 잔류탄소원은 하천의 오염물질로 작용할 것이므로 방류전 최종처리수에 포함된 탄소원 제거가 요구된다.

이에 본 연구는 저농도로 존재하는 퍼클로레이트와 질산염의 직접적인 처리방법으로서 무산소/호기생물막반응조와 MF막을 이용한 연속처리공정을 운전하여 첫 번째 단계에서는 무산소생물막반응조를 통해 퍼클로레이트와 질산염의 동시제거를 이루며 두 번째 단계에서는 호기생물막반응조를 통해 전단계의 처리수에 포함된 잔류탄소원을 제거하고 마지막 단계로 MF막을 이용하여 안정적인 수질(탁도)을 얻을 수 있는 지에 대한 적용 가능성을 알아보고자 수행되었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치

실험실 규모의 2대의 생물막반응조(무산소-호기)와 MF막이 연속적으로 운전되었다(Fig. 1). 첫 번째 처리단계의 고정생물막반응조는 무산소 조건에서 운전되었으며 후속처리공

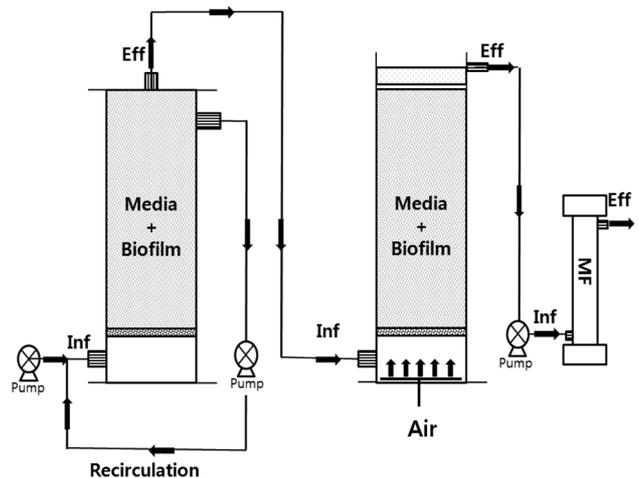


Fig. 1. Schematic diagram of bench-scale anoxic/aerobic biofilm reactors and MF membrane: anoxic biofilm reactor (left), aerobic biofilm reactor (middle), MF membrane (right).

Table 1. Experimental system parameters in biofilm reactors

Empty bed reactor volume	2 L
EBCT	8 hr
Biofilm reactor w/ internal recirculation Influent : recirculation	1 : 20
Media characteristics (plastic rings)	
- Diameter	1.6 cm
- Surface area	361 m ² /m ³
- Specific gravity	0.9
- Void space	88%

정은 호기성 조건에서 고정생물막이 운전되었다. 최종적 처리단계로 가압형 중공사막(MF, pore 크기 : 0.1 μm)이 이용되었다. 생물막반응조의 규격은 높이 40 cm, 내부직경 8 cm, 내부용량 2 L이며 재질은 투명 원통형 아크릴로 제작하였다. 생물막반응조의 내부는 생물막의 부착성장을 위해 직경 1.6 cm, 비표면적 361 m²/m³, 비중 0.9, 공극률 88%인 원기둥 형태의 부유성 폴리프로필렌 재질의 담체로 충전되었다(Table 1). 첫 번째 무산소생물막반응조의 상판플랜지는 고무오링을 부착한 뒤 볼트와 너트를 이용하여 외부 산소유입을 최대한 차단하여 반응조 내부를 무산소 상태로 유지하였다. 두 번째 호기생물막반응조는 반응조 하단부에 원형의 산기기를 부착하여 산소를 공급하였으며 상단부는 대기에 노출되게 제작되었다. 고정생물막반응조의 운전조건과 충전된 담체의 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

연구에 이용된 퍼클로레이트 환원미생물은 도시하수처리장의 활성슬러지를 채취하여 연속회분식반응조(SBR)에서 약 2개월간 퍼클로레이트만을 전자수용체로 사용하여 순응시킨 후 무산소생물막반응조에 접종되었다. 접종된 부유성 퍼클로레이트 환원미생물은 별도의 먹이를 주지 않은 채 약

Table 2. Synthetic media components for perchlorate and nitrate reducing study

Component	Unit	Concentration	
		ClO ₄ ⁻ experiment	ClO ₄ ⁻ & NO ₃ ⁻ experiment
ClO ₄ ⁻	μg/L	491, 105	102
NO ₃ ⁻	mg/L	0	62
CH ₃ COO ⁻	mg/L	43~45	179
(NH ₄) ₂ SO ₄	mg/L	11.3	0
K ₂ HPO ₄	mg/L	3.4	12.6
NaHCO ₃	mg/L	168	168
MgSO ₄ · 7H ₂ O	mg/L	51.3	51.3
CaSO ₄ · 2H ₂ O	mg/L	43.0	43.0
FeSO ₄ · 7H ₂ O	mg/L	2.5	2.5

48시간 동안 반응조에 순환시켜 미생물과 담체와의 부착을 용이하게 하였다. 그리고 반응조의 운전이 시작되기 전에 담체에 부착되지 않은 미생물은 모두 반응조 외부로 배출시켰다. 호기성생물막반응조는 도시하수처리장의 활성슬러지 미생물을 접종하였다.

본 연구에 이용된 생물막반응조들은 모두 상향흐름으로 운전되었다. 무산소생물막반응조는 컬럼내부를 완전혼합상태에 가깝게 만들기 위해 내부반송을 적용하였다. 내부반송비는 반송유량 : 유입수유량이 20 : 1의 비로 운전하였다. 유입유량은 6 L/day (EBCT 8시간)이며 내부반송부하는 120 L/day이었다.

본 연구에 사용된 합성유입수의 성상을 Table 2에 나타내었다. 유입수는 NaClO₄·H₂O와 CH₃COONa가 증류수에 혼합되어 496과 105 μg/L의 퍼클로레이트(ClO₄⁻)와 43과 45 mg/L 아세테이트(CH₃COO⁻)를 포함하도록 합성되어졌다. 질소와 인은 C : N : P가 100 : 12 : 3이 되도록 주입하였다. 유입수의 알칼리도는 100 mg/L as CaCO₃, 미량영양소로서 51.3 mg/L MgSO₄·7H₂O, 43.0 mg/L CaSO₄·2H₂O, 2.5 mg/L FeSO₄·7H₂O가 유입수에 포함되었다. 퍼클로레이트와 질산염의 동시제거 실험을 위해 102 μg/L ClO₄⁻와 61.8 mg/L NO₃⁻ (14 mg/L NO₃-N)가 이용되었다. 일반적으로 탈질미생물에 필요한 C : N 질량비가 약 2 : 1로 알려져 있으나¹⁴⁾ 본 연구에서는 이보다 높은 C : N 질량비(5.2 : 1)를 적용하여 탄소원으로 179 mg/L CH₃COO⁻가 영양소들과 함께 주입되었다. 유입저장탱크에서 미생물의 성장을 막기 위해 탄소원과 다른 영양소들을 분리한 2개의 유입저장탱크를 이용하였다. 그리고 유입수는 펌프(Cole-Parmer, Masterflex L/S)에 의해 생물막반응조로 정량 주입되었다.

2.3. 분석방법

음이온물질(ClO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻)은 이온크로마토그래피(Dionex, ICS 1100)를 이용하여 분석하였다. IC 분석에 앞서 합성유입수와 2개의 연속 생물막반응조와 MF막에서 배출되는 모든 액체 시료는 GF/C 여지로 여과하였다. 퍼클로

레이트(ClO₄⁻)는 AS16 분석컬럼, 50 mM NaOH eluent, 1,000 μL 샘플루프를 이용하였다. 질산염(NO₃⁻)과 아세테이트(CH₃COO⁻)는 AS9-HC 분석컬럼, 9 mM Na₂CO₃ eluent, 25 μL 샘플루프를 이용하였다. 퍼클로레이트의 경우 IC 분석기기 검출한계는 5 μg/L였다. 처리수의 탁도는 탁도계(Hach, 2100 N Turbidimeter)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무산소/호기생물막반응조를 이용한 퍼클로레이트의 제거

퍼클로레이트로 오염된 지하수의 경우 퍼클로레이트 오염 정도가 주로 1,000 μg/L 이하의 미량으로 존재하는 것으로 보고되므로¹⁾ 본 실험에서 합성유입수의 퍼클로레이트 농도를 496과 105 μg/L로 설정하였다. 그리고 496 μg/L와 105 μg/L의 퍼클로레이트를 제거하기 위해서 8시간의 EBCT를 가진 무산소/호기생물막반응조가 운전되었다. 1단계 무산소생물막반응조에 존재하는 퍼클로레이트 제거(환원)미생물의 성장을 위해 충분한 양의 탄소원으로 44.3 mg/L과 45.1 mg/L의 아세테이트가 영양소들과 함께 주입되었다. 연속 후속공정인 2단계 호기생물막반응조에서는 1단계의 처리수에 포함된 잔류탄소원의 제거가 이루어지는지 조사되었다.

Fig. 2는 유입 퍼클로레이트가 496 μg/L로 주입될 때 각 단계의 생물막반응조에서 배출되는 처리수의 퍼클로레이트 농도변화를 나타내고 Fig. 3은 유입 퍼클로레이트 농도를 105 μg/L로 감소시켜 주입하였을 때 생물막반응조의 단계별 배출수의 퍼클로레이트 농도변화를 나타낸다. 496 μg/L의 유입 퍼클로레이트는 무산소생물막반응조에서 98.6%가 제거되어 7 μg/L ClO₄⁻로 배출되었으며 연속 후속공정인 호기생물막반응조의 최종 처리수에서는 분석기기 검출농도(5 μg/L ClO₄⁻) 이하로 완전히 제거되었다. 무산소생물막반응

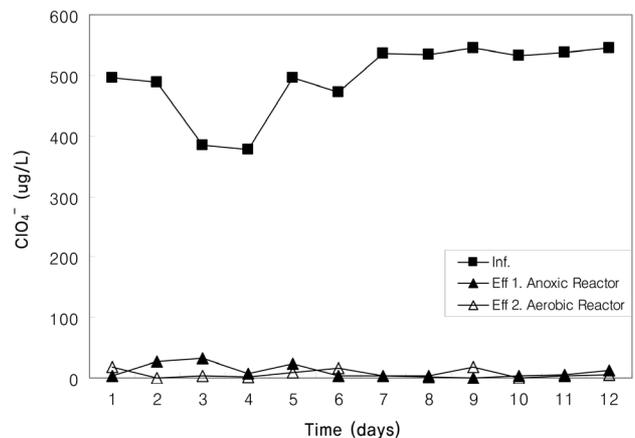


Fig. 2. ClO₄⁻ concentration profile in anoxic/aerobic biofilm reactors at 496 μg/L ClO₄⁻ influent (Eff 1: effluent from anoxic biofilm reactor, Eff 2: effluent from aerobic biofilm reactor).

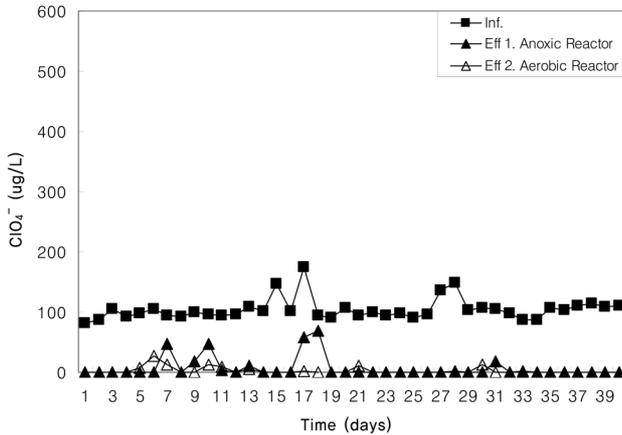


Fig. 3. ClO_4^- concentration profile in anoxic/aerobic biofilm reactors at $105 \mu\text{g/L}$ ClO_4^- influent (Eff 1: effluent from anoxic biofilm reactor, Eff 2: effluent from aerobic biofilm reactor).

조내 퍼클로레이트 환원미생물의 성장을 위해 과잉 주입된 44.3 mg/L CH_3COO^- (탄소원)는 1단계 무산소생물막반응조의 처리수에서 6.8 mg/L 였고 후속 2단계 호기생물막반응조를 거친 최종 처리수에서 1.4 mg/L 로 검출되었다. $105 \mu\text{g/L}$ ClO_4^- 의 매우 낮은 유입 퍼클로레이트 농도 조건에서 수행된 실험에서 1단계 무산소생물막반응조의 처리수에서 퍼클로레이트는 분석기기 검출농도 이하로 완전히 제거되었다. 그리고, 퍼클로레이트 환원미생물의 성장을 위해 탄소원으로 과잉주입된 45.1 mg/L CH_3COO^- 는 1단계 무산소생물막반응조의 처리수에서 2.0 mg/L , 2단계 호기생물막반응조의 최종처리수에서 1.0 mg/L 로 나타났다. 아세테이트를 이용한 퍼클로레이트의 생분해는 세포수율을 무시하고 화학양론식에 의해 계산하면 $0.6 \text{ g-CH}_3\text{COO}^-/\text{g-ClO}_4^-$ 이지만 본 연구에서 소비된 아세테이트양은 이를 훨씬 초과하는 것으로 나타났다. 이는 유입수의 용존산소가 무산소생물막반응조로 유입되었으며 20:1의 내부반응과 유입펌프를 통해 외부의 산소가 생물막반응조 내부로 유입되었을 가능성이 있는 것으로 판단된다.¹³⁾

3.2. 무산소/호기생물막반응조와 MF막의 연속처리에 의한 퍼클로레이트와 질산염의 제거

퍼클로레이트로 오염된 지표수 또는 지하수는 흔히 질산염이 함께 발견되며 퍼클로레이트 환원미생물의 활동을 방해하는 것으로 알려져 있다.^{2,3)} 그리고 질산염은 퍼클로레이트에 비해 매우 높은 농도로 존재하기 때문에 생물학적 퍼클로레이트 제거에 영향을 미치는 가장 큰 저해요소로 알려져 있다.^{11,16)} Fig. 4-6은 $102 \mu\text{g/L}$ 유입 ClO_4^- 와 이에 비해 매우 높은 농도인 61.8 mg/L NO_3^- (14 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$)가 공존하는 오염수를 무산소/호기생물막반응조와 MF막의 연속처리공정에 유입시켜 처리하였을 때 각 단계별 처리수에서 퍼클로레이트와 질산염, 아세테이트, 탁도의 농도변화를 나타낸다. Table 3은 각 단계별 처리수에 포함된 퍼클로레이트, 질산염, 아세테이트, 탁도의 평균농도를 나타낸다.

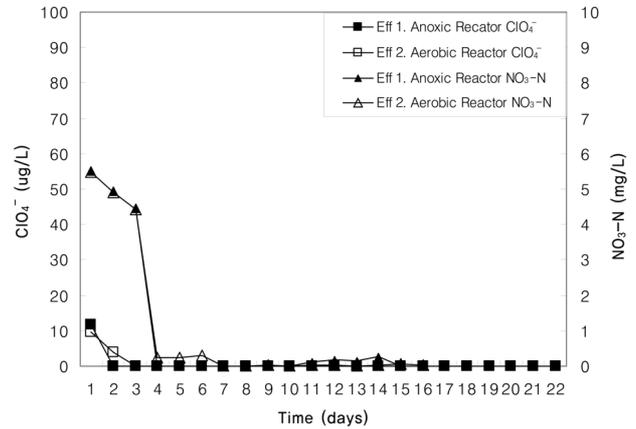


Fig. 4. ClO_4^- and NO_3^- concentrations profiles in anoxic/aerobic biofilm reactors and MF membrane at $102 \mu\text{g/L}$ ClO_4^- and 14 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ (61.8 mg/L NO_3^-) influent (Eff 1: effluent from anoxic biofilm reactor, Eff 2: effluent from aerobic biofilm reactor).

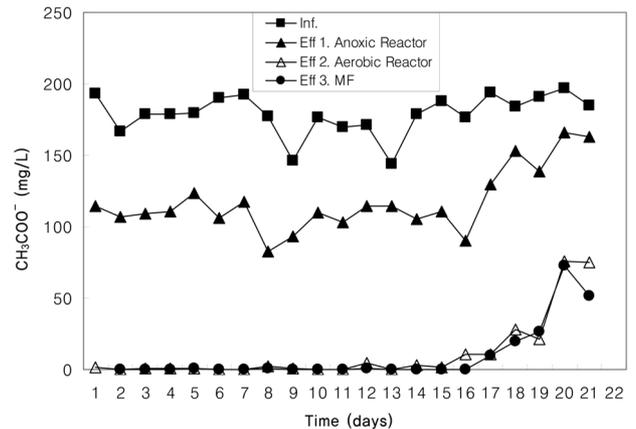


Fig. 5. CH_3COO^- concentration profile in anoxic/aerobic biofilm reactors and MF membrane at $102 \mu\text{g/L}$ ClO_4^- and 14 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ (61.8 mg/L NO_3^-) influent (Eff 1: effluent from anoxic biofilm reactor, Eff 2: effluent from aerobic biofilm reactor, Eff 3: effluent from MF membrane).

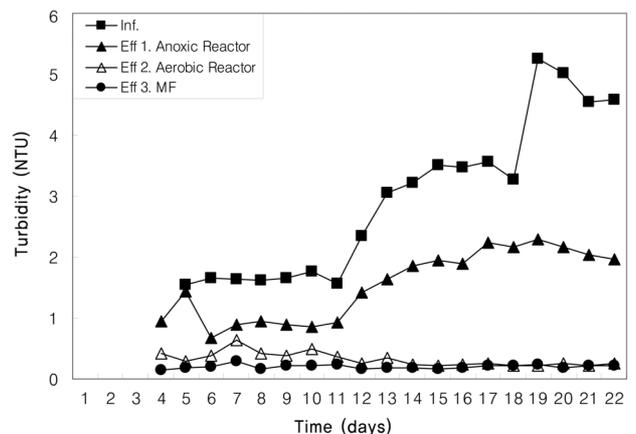


Fig. 6. Turbidity profile in anoxic/aerobic biofilm reactors and MF membrane at $102 \mu\text{g/L}$ ClO_4^- and 14 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ (61.8 mg/L NO_3^-) influent (Eff 1: effluent from anoxic biofilm reactor, Eff 2: effluent from aerobic biofilm reactor, Eff 3: effluent from MF membrane).

Table 3. Water quality parameters measured at perchlorate and nitrate reduction study

	ClO ₄ ⁻ (µg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	CH ₃ COO ⁻ (mg/L)	Turbidity (NTU)
Influent	102	14	179	3.0
Effluent of anoxic biofilm reactor	B,D,L*	1	117	1.5
Effluent of aerobic biofilm reactor	B,D,L*	1	11	0.3
Effluent of MF	B,D,L*	1	9	0.2

B,D,L*: Below detection level

Table 3에서 보듯이 102 µg/L 유입 ClO₄⁻는 첫 처리단계인 무산소생물막반응조에서 모두 제거되었으며 함께 유입된 61.8 mg/L NO₃⁻ (14 mg/L NO₃-N)는 최종처리수에서 4.4 mg/L NO₃⁻ (1 mg/L NO₃-N)로 92.9%의 제거율을 보여 수질기준(10 mg/L NO₃-N)을 충분히 만족하는 것으로 나타났다. Fig. 4는 고정생물막반응조의 퍼클로레이트 환원미생물이 수개월 동안 퍼클로레이트만을 유일한 전자수용체로 이용하여 순응되어 왔으나 질산염이 주입된 후 새로운 조건에 빠르게 적응하여 퍼클로레이트와 질산염을 동시에 제거함을 보여준다. 생물막반응조를 이용한 다른 연구자들의 연구결과에서도 퍼클로레이트와 질산염의 동시제거가 가능한 것으로 보고되었다.^{16,17)} 퍼클로레이트와 질산염 환원미생물의 성장을 위해 과잉 주입된 179 mg/L CH₃COO⁻는 첫 처리단계인 무산소생물막반응조의 처리수에서 117.2 mg/L CH₃COO⁻로 나타나 호기생물막반응조는 평균 90.3%의 아세테이트 제거율을 보였다(Table 3). 하지만 실험이 진행되어 15일 지난 이후부터 아세테이트의 제거율이 감소되는 경향을 보였다(Fig. 5). 호기생물막반응조내 처리수에서 비교적 높은 농도의 아세테이트가 잔류하게 된 것은 호기성생물막반응조에 유입되는 무산소생물막반응조내 처리수의 잔류 아세테이트 농도에 비해 호기생물막반응조내 호기성미생물이 성장할 수 있는 영양소들이 부족하였기 때문으로 추정된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 장기적인 생물막반응조 운전을 통해 퍼클로레이트와 질산염의 생물학적 환원에 필요한 최적의 탄소주입량에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다. Table 3과 Fig. 6에서 보듯이 3.0 NTU의 유입수 탁도가 무산소생물막반응조의 처리수에서 1.5 NTU, 호기성생물막반응조의 처리수에서 0.3 NTU, 최종처리수에서 0.2 NTU로 감소하여 나타났다. 이는 지하수나 지표수에 포함된 퍼클로레이트와 같은 저농도 오염원을 대상으로 한 직접적인 처리공법으로 생물막반응조를 적용할 경우 미생물의 탈리에 의한 탁도유발은 크게 우려할 사항이 아닌 것으로 추정되며, 부착미생물의 탈리가 발생하더라도 최종 처리단계인 MF막에 의해 안정적인 탁도를 유지할 수 있음을 나타낸다. 그리고, 최종처리수내 병원성 미생물에 대한 우려는 최종처리단계에 소독공정을 추가 도입한다면 충분히 안정적인 제어가 가능할 것이다.

4. 결론

저농도로 존재하는 퍼클로레이트와 질산염의 직접적인 처리방법으로서 무산소/호기생물막반응조/MF막을 연속 운전하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 충분한 탄소원(44.3과 45.1 mg/L CH₃COO⁻)과 함께 유입된 496과 105 µg/L의 ClO₄⁻는 무산소/호기생물막반응조에 의해 최종처리수의 퍼클로레이트(ClO₄⁻)는 7 µg/L와 분석기기 감도(5 µg/L) 이하로 각각 나타났다. 아울러 무산소생물막반응조의 처리수에 포함된 아세테이트(CH₃COO⁻)의 평균농도는 6.8과 2.0 mg/L였으며 2단계의 호기생물막반응조를 통과한 최종처리수의 아세테이트 평균 농도는 1.4와 1.0 mg/L로 나타났다.

2) 102 µg/L ClO₄⁻와 61.8 mg/L NO₃⁻ (14 mg/L NO₃-N)가 동시에 유입되는 무산소/호기생물막반응조와 MF막 연속 처리공정을 운전한 결과 최종처리수에서 퍼클로레이트는 완전히 제거되었으며 질산염은 4.4 mg/L NO₃⁻ (1 mg/L NO₃-N)으로 92.9%의 제거율을 보였다. 179mg/L의 유입 CH₃COO⁻는 무산소생물막반응조의 처리수에서 117.2 mg/L, 호기생물막반응조 처리수에서 11.4 mg/L, MF막을 통과한 최종처리수에서 9.2 mg/L였다. 유입수의 탁도는 3.0 NTU였고 무산소생물막처리수에서 1.5 NTU, 호기생물막처리수에서 0.3 NTU, 그리고 MF막을 통과한 최종처리수에서 0.2 NTU였다.

3) 무산소/호기생물막반응조와 MF막을 이용한 연속 처리공정에 의해 퍼클로레이트와 질산염의 동시제거가 가능하였으며 최종처리수에서 0.2 NTU의 낮은 탁도를 유지할 수 있었다. 연속처리공정의 호기생물막반응조에서 성장을 위해 과잉주입된 아세테이트(탄소원)의 잔류아세테이트가 90% 이상 제거되었다.

4) 결과적으로, 지하수에 포함된 저농도의 퍼클로레이트와 질산염 오염의 직접적인 처리방법으로서 무산소/호기생물막반응조와 MF막의 연속처리공정의 적용 가능성을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 얻어진 정보는 지하수에 미량으로 포함된 다른 생물분해 가능한 오염물질들의 처리공정 설계에도 활용될 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2011-0013359).

KSEE

참고문헌

- Gullick, R. W., Lechevallier, M. W. and Barhorst, T., "Occurrence of perchlorate in drinking water sources," *J. Am.*

- Water Works Assn.*, **93**(1), 66~77(2001).
2. Urbansky, E. T., "Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation," *Biorem. J.*, **2**(2), 81~95(1998).
 3. Urbansky, E. T. and Schock, M. R., "Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water," *J. Environ. Manage.*, **56**(2), 79~95(1999).
 4. U.S. Environmental Protection Agency, Technical fact sheet-perchlorate, EPA 505-F-11-003, http://www.epa.gov/fedfac/pdf/technical_fact_sheet_perchlorate.pdf, May(2012).
 5. Ministry of Environment, Guideline for perchlorate reduction in Nakdong River, http://www.me.go.kr/web/286/me/common/board/detail.do?boardId=notice_02&decorator=me&idx=149317, September(2006).
 6. Tripp, A. R. and Clifford, D. A., "Ion exchange for the remediation of perchlorate-contaminated drinking water," *J. Am. Water Works Assoc.*, **98**(4), 105~114(2006).
 7. Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., Her, N. and Pellegrino, J., "Transport of perchlorate through NF and UF membranes," *Desalination*, **147**(1-3), 11~17(2002).
 8. Coates, J. D., Michaelidou, U., Bruce, R. A., O'connor, S. M., Crespi, J. N. and Achenbach, L. A., "Ubiquity and diversity of dissimilatory (per)chlorate reducing bacteria," *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(12), 5234~5241(1999).
 9. Logan, B. E., "A review of chlorate- and perchlorate-respiring microorganisms," *Biorem. J.*, **2**(2), 69~79(1998).
 10. Rikken, G. G., Kroon, A. G. M., and van Ginkel, C. G., "Transformation of (per)chlorate into chloride by a newly isolated bacterium: reduction and dismutation," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45**(3), 420~426(1996).
 11. Paul, B. H., "Perchlorate biodegradation for water treatment," *Environ. Sci. Technol.* **39**(11), 239A~247A(2005).
 12. Min, B., Evans, P. J., Chu, A. K. and Logan, B. E., "Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors," *Water Res.*, **38**(1), 47~60(2004).
 13. Choi, H. and Silverstein, J., "Effluent recirculation to improve perchlorate reduction in a fixed biofilm reactor," *Biotechnol. Bioeng.*, **98**(1), 132-140(2007).
 14. Oh, J. and Silverstein, J., "Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification," *J. Environ. Eng.*, **125**(3), 234~242(1999).
 15. Herman, D. C. and Frankenberger, J. W. T., "Bacterial reduction of perchlorate and nitrate in water," *J. Environ. Qual.*, **28**(3), 1018~1024(1999)
 16. Choi, H. and Silverstein, J., "Inhibition of perchlorate reduction by nitrate in a fixed biofilm reactor," *J. Hazard. Mater.*, **159**(2-3), 440~445(2008)