

질산화 슬러지에 의한 폐수 중의 내분비계 장애물질 제거

임경조 · 홍순호 · 정진석 · 유익근[†]

울산대학교 생명화학공학과
680-749 울산광역시 남구 대학로 102
(2009년 8월 6일 접수, 2009년 9월 2일 채택)

Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater by Nitrifying Sludge

Kyoung Jo Lim, Soon Ho Hong, Jin Suk Chung and Ik-Keun Yoo[†]

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, 102 Daehakro, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea
(Received 6 August 2009; accepted 2 September 2009)

요 약

폐수 방류수 중에 포함될 수 있는 내분비계 장애물질의 제거를 위해 생물학적 영양소 제거 공정에 존재하는 질산화 슬러지의 효용성을 탐색하여 보았다. 질산화 슬러지에 포함된 암모니아 산화균은 ammonia monooxygenase(AMO) 활성에 의해 암모니아 산화를 유발하는데, AMO의 기질 특이성이 낮아 암모니아 산화와 동시에 다양한 화합물이 공산화된다고 알려져 왔다. 본 연구에서는 이러한 공산화 활성이 내분비계 장애물질의 제거에 효과적인지 판단하기 위해, 질산화 슬러지, 유기물산화 슬러지, 멸균 슬러지를 각각 이용하여 3가지의 모델물질(bisphenol A(BPA), nonylphenol(NP), dibutyl phthalate(DBP))에 대한 제거 효율을 비교하였다. 질산화 슬러지에 의한 분해에서는 3가지 모델물질 모두, 배지 중에 질소원으로 아질산염보다 암모늄염을 이용했을 때의 초기 분해속도가 빠르게 나타나서 암모니아 산화 활성과 모델 물질의 분해가 관련이 있는 것으로 나타났다. 반면에 아질산염을 공급한 질산화슬러지에서 나 혹은 질산화 활성이 낮은 유기물산화 슬러지를 이용한 경우는 일정한 적응 시간이 지난 이후에 모델 물질들의 분해가 시작되었다. 이는 모델 물질을 탄소원으로 이용하는 균주의 성장 및 활성이 일정한 적응 시간 이후에 나타난 것으로 보인다. 모델 물질의 제거에 슬러지에 의한 물리적 흡착이 어느 정도 기여하는지 확인하기 위해서 멸균 슬러지를 이용한 흡착 제거를 시도하였다. 초기 투입량의 10~20% 내외가 흡착에 의해 상등액에서 제거되었는데, 이를 통해 폐수 슬러지를 이용한 BPA, NP, DBP의 제거에는 물리적 흡착보다는 생물학적 분해 기작이 더 중요한 것으로 보인다.

Abstract – The efficacy of nitrifying sludge existed in biological nutrient removal process was examined for possible removal of endocrine disrupting chemical(EDC) in the effluent of wastewater treatment plant. Some of ammonia oxidizing bacteria causes ammonia oxidation mediated by ammonia monooxygenase(AMO) activity, which has low substrate specificity resulting in cometabolic degradation of several chemicals. In this study, the removal of three model EDCs such as bisphenol A(BPA), nonylphenol(NP) and dibutyl phthalate(DBP) was studied in batch cultures using nitrifying sludge, BOD-oxidizing sludge with low nitrifying activity, and sterilized sludge. Nitrifying sludge showed higher initial removal rates in all batches of three EDCs when it was fed with ammonium as an energy source. The acclimation time was required for the removal of EDCs in batches using BOD-oxidizing sludge or nitrified nitrifying sludge. That retardation seemed to attribute to the slow growth of cells using the EDCs while ammonium-fed nitrifying sludge could degrade EDCs through simultaneous cooxidation with ammonia oxidation. Sterilized sludge was also tested under the same conditions in order to find the contribution of physical adsorption to the removal of EDCs. About 10~20% of initial EDCs dose was removed when using sterilized sludge. Thus the biological activity is likely to play major role for the degradation of BPA, NP, and DBP rather than the physical adsorption from wastewater.

Key words: Endocrine Disrupting Chemical, Nitrifying Sludge, Cooxidation, Wastewater

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ikyoo@ulsan.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

자연 수계에서의 환경오염을 유발하는 유해 화학물질의 배출, 분포 현황에 대한 모니터링 결과나 이들에 대한 분해 기작들이 많은 관심을 끌고 있다[1-4]. 독성 물질, 난분해성 물질(xenobiotics, recalcitrant)에 대해서는 환경미생물학적 측면에서 자연계에서의 분해 특성이 조사되거나 혹은 지하수, 토양 오염과 연관되어 활발하게 연구되어 왔으나, 폐하수 처리장과 같은 대량의 방류수 배출 시스템에서는 BOD/N/P 제거에 비해 관심 대상에서 소외되어 있었다. 그러나 최근에는 내분비계 장애물질(environmental disrupting chemicals, EDCs), 일명 '환경호르몬'으로 의심되는 물질의 배출, 분포 현황, 분해 특성 등에 대한 연구가 수질환경 분야에서 유기물, 영양소 제거, 고도 정수처리 등에 이어서 점차 주목을 받고 있다. 예를 들어 PVC 공정에서 가소제로 쓰이는 PAE(phthalate) 계통의 DBP(dibutyl phthalate), DOP(dioctyl phthalate), DEHP 등은 다양한 장소에서의 배출, 분포 현황이 보고된 바 있다[5]. 계면활성제로 사용되고 있는 NPnEO(nonylphenol polyethoxylate), OPnEO(octylphenol polyethoxylate) 등도 분해 산물인 nonylphenol (NP), octylphenol(OP)이 대표적인 EDC로 여겨지고 있고 많은 조사가 수행되고 있다[6]. 일례로 일본 동경지역의 하수처리장 방류수 배출수역에서는 강물에서 0.051~1.08 µg/L, 침적물에서 0.5~13 µg/g 정도의 비교적 높은 농도의 NP가 측정되었다[7].

이와 같이 EDC에 대한 관심이 증가하면서 방류수는 물론 다양한 자연 수계에서의 분포 및 분해 특성 등이 보고되고 있으며, 최근에는 폐수처리장 자체에서의 제거 효율도 검토되기 시작하였다. 폐수처리장에서의 오염물질 제거 기작에는 생물학적 분해 이외에도 물리화학적 흡착 역시 상당부분 기여를 하지만, 완전 무해화(mineralization)를 유도하기 위해서는 생물학적 분해 과정이 무엇보다 중요하다. EDC 중 일부 물질에 대해서 슬러지에 의한 생물학적 분해 특성이 발표되고 있는데, 예를 들어 PAE 류에 대한 호기성 및 혐기성 조건 하에서의 생분해 경로, APnEO(alkylphenol polyethoxylate)들의 중간 분해산물에 대해서 보고되고 있다[6-8]. 특히 이러한 생물학적 분해 연구 중에서도 단순 유기물 제거 공정에 비해 질소 제거능이 있는 BNR(biological nutrient removal) 공정에서 EDC 제거 효율이 매우 높았다는 보고들이 최근 주목되고 있다[2-5]. EDC를 포함한 다양한 미량 오염물질들(micropollutants)의 제거 효율이 BNR 공정에서 높게 나타났거나, ethinyl estradiol과 같은 에스트로젠 화합물이 질산화 활성이 높은 슬러지에 의해서만 분해가 관찰되었던 사례 등이 대표적이다[9-11]. 단일 종의 미생물과 관련해서는 질산화 슬러지에 포함된 *Nitrosomonas europaea*와 같은 암모니아 산화균들이 암모니아 산화와 동시에 다른 유기화합물들을 공산화(cometabolic degradation)한다고 알려져 있다[12,13]. 따라서 질산화 활성이 높은 슬러지에서의 EDC 분해 현상들은 위와 같은 공산화 활성과 관련이 있거나, 혹은 BNR 공정에서 유지되는 긴 슬러지 체류시간에 따라 EDC를 이용할 수 있는 종속 영양균의 활성 증가에 기인한 것으로 보인다. 본 연구에서는 기존에 많이 보고되고 있는 대표적인 EDC 물질 3가지로 BPA(Bisphenol-A), DBP(Dibutyl phthalate), NP(nonylphenol)를 각각 선정하여 이들의 분해에 슬러지의 질산화 활성이 어느 정도 기여할 수 있는지 기초실험을 수행해 보았다.

2. 재료 및 방법

2-1. 접종용 슬러지 배양

본 연구에서 수행한 실험은 모두 진탕 배양기에서 플라스크를 이용하여 회분식으로 진행되었으며, 플라스크에 초기 접종한 슬러지는 크게 유기물산화 슬러지, 질산화슬러지, 멸균슬러지의 3가지 형태로 구분된다. 유기물산화 슬러지는 하수처리장의 폭기조 슬러지를 그대로 접종한 것이며, 멸균슬러지는 고압 멸균기(autoclave)를 이용하여 폭기조 슬러지를 121 °C, 15분간 멸균 처리한 슬러지이다. 질산화 슬러지를 이용한 실험에서는 SBR(sequencing batch reactor)에 유기물산화 슬러지를 접종한 후 암모니아 합성폐수를 공급하면서 약 4달 이상 배양하여 질산화균이 우점화된 슬러지를 이용하였다. 이때 SBR 운전주기는 40분 폭기, 10분 침전, 10분 상등수 유출 및 합성폐수(1 liter) 공급으로 이루어졌으며, 반응조 유효 부피를 11 L로 유지하여 폐수의 수리학적 체류시간은 11시간으로 유지되었다. 실험에 이용하기 위한 슬러지는 모두 saline water로 두 번 세척 후 원심 분리하여 플라스크에 접종하였다.

공급된 암모니아 합성폐수는 황산암모늄을 에너지원으로 하고 yeast extract에 포함된 미량을 제외하고는 유기 탄소원을 포함하지 않았다. 따라서 질산화균이 자연스럽게 우점화될 수 있으며, SBR 내에서 점차 질산화 활성이 증가함에 따라 비례적으로 공급 폐수의 황산암모늄 농도를 300 mg N/L까지 증가시켰다. 구체적인 합성폐수의 조성은 다음과 같다. (NH₄)₂SO₄, 50~300 mg N/L; NaHCO₃(as CaCO₃) 7.1 mg/mg N; MgSO₄·7H₂O 50 mg/L; CaCl₂·2H₂O 50 mg/L; KH₂PO₄·H₂O 50 mg/L; FeSO₄·7H₂O 2 mg/L; MnSO₄·H₂O 1 mg/L; yeast extract 50 mg/L. SBR 반응조는 water jacket으로 둘러싸서 반응조의 온도를 25~30 °C에서 유지하였고, pH controller 및 중탄산나트륨(NaHCO₃)을 이용하여 pH를 7.5 내외로 제어하였다. 질산화 슬러지를 이용한 회분식 분해 실험에서는 슬러지 체류시간이 20~30일을 유지하는 범위에서 SBR에서 적정량의 슬러지를 인발하여 사용하였다.

2-2. 회분식 제거 실험

2-2-1. BPA 및 DBP 제거 실험

슬러지와 BPA가 접종된 플라스크를 진탕 배양기에서 유지하면서 시료를 샘플링하는 회분식 형태로 실험하였다. 1 L 플라스크 2~3 개를 배지 500 ml, 접종된 슬러지의 농도를 1,000 mgSS/L로 동일하게 맞춘 후 솜마개로 막고 150 rpm, 30 °C에서 진탕배양하면서, 일정 시간 간격으로 샘플링하여 각 플라스크에서의 분석치를 평균하여 실험값으로 했다. 배지는 질산화슬러지 배양에서 이용한 SBR 합성폐수에서 (NH₄)₂SO₄, yeast extract를 제외한 성분을 기본 무기질 배지로 하고, 실험 조건에 따라 별도의 질소원과 BPA를 첨가하였다. BPA는 아세톤에 5 g/L 농도로 녹인 stock 용액을 이용하여 배지 중에서 필요한 농도로 희석되도록 하였다.

유기물산화 슬러지를 이용한 실험에서는 플라스크에 기본 무기질 배지 및 슬러지를 접종한 후 BPA 및 5 mg/L의 (NH₄)₂SO₄를 질소원으로 첨가하고 실험을 진행하였다. 질산화 슬러지 실험에서는 플라스크를 두 그룹으로 구분하였는데, 각각의 그룹의 에너지원을 다르게 하여 각각(NH₄)₂SO₄ 또는 NaNO₂를 100 mgN/L 첨가하였다. NaNO₂를 첨가한 그룹은 암모니아산화 활성 없이 아질산산화 활성만 나타나게 되고, (NH₄)₂SO₄를 첨가한 그룹은 두 가지 산화 활성이 순차적으로 나타나게 된다. 실험 중에 NaNO₂를 첨가한 플라스

크에서는 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 첨가한 경우는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도를 주기적으로 측정하여 추가로 NaNO_2 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 농축액을 첨가하여 플라스크 내의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 또는 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도가 5~100 mgN/L 내외로 유지되도록 하였다. 멸균 슬러지 실험에서도 배지 조건 등의 다른 실험 조건은 유기물산화 슬러지 실험에서와 동일하게 하고 멸균 슬러지를 1,000 mgSS/L 농도로 접종하여 같은 요령으로 실험을 진행하였다. DBP 제거 실험에서도 마찬가지로 각각 3가지 종류의 슬러지를 이용하여, 위와 동일한 방법으로 실험하였다.

2-2-2. NP 제거 실험

250 ml 플라스크 30여개에 각각 50 ml의 기본 미네랄 배지를 넣고 슬러지 농도를 1,000 mgSS/L로 동일하게 맞춘 후 진탕 배양기에 넣고 실험을 시작하였다. 이후 샘플링 시간마다 3개의 플라스크를 꺼내서 플라스크 별로 슬러지액 전체에 대해서 아래와 같은 전처리 추출방법으로 추출, 분석하였고 이를 평균하여 실험값을 얻었다. 유기물산화 슬러지, 질산화 슬러지, 멸균 슬러지 각각에 대한 실험 방법 및 배지 조성은 NP 첨가를 제외하고는 BPA 제거 실험과 동일하게 실시하였다.

2-3. 추출에 의한 시료 전처리 방법

플라스크 배양액 중에서 BPA 추출은 고상추출법(SPE)에 의해 이루어졌다. 샘플링한 시료를 일단 진한 황산으로 pH 2에 맞춘 후 원심분리(5,050 g, 3분)하고 상등액을 SPE 추출 전까지 냉장 보관하였다. 각 시간별로 수집되어 보관된 상등액 5 ml마다 메탄올을 50 μl 비율로 첨가한 후 SPE(Solid Phase Extraction) 컬럼에 5 ml/min의 속도로 시료를 통과시켜 BPA가 흡착되도록 하였다. SPE 컬럼(Strata C18-E, 500 mg/3 ml, Phenomenex)은 사전에 메탄올 5 ml, 증류수 5 ml로 컨디셔닝하였으며 시료를 통과시킨 후 컬럼을 진공 건조하고, 5 ml의 아세톤으로 elution하여 BPA를 추출하였다. 시료 중의 BPA 농도가 낮은 경우는 SPE 컬럼에 통과시키는 시료의 양을 10~30 ml 범위에서 적절히 증가시켰으며 아세톤으로 elution한 다음에는 질소 환경 하에서 증발, 농축하였다.

NP, DBP는 액액 추출에 의해 플라스크 배양액으로부터 추출하였다. 샘플링한 시료를 CH_2Cl_2 와 1:1 부피비로 섞고 shaker에서 200 rpm으로 2시간 이상 교반하여 CH_2Cl_2 층에 추출된 시료를 분석하였다. 실험 조건에 따라서 NP, DBP의 농도가 낮은 경우 질소 환경 하에서 CH_2Cl_2 를 증발 농축시켜 분석하였다.

2-4. 시료의 정량 분석

$\text{NH}_4\text{-N}$ 의 분석은 Nesslerization 법에 근거한 Hach Program(Hach, USA)을 이용하였으며, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 이온크로마토그래피(Basic IC, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. DBP 분석은 GC-FID(Agilent 6890N, USA)를 이용하였으며 컬럼은 capillary column(HP-5, Agilent, USA)이었다. He를 Carrier gas로 이용하였고 온도 설정은 초기 5분간 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시작하여 16 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 275 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시켜 10분간 유지하였다. BPA, NP 분석은 HPLC-UV(YoungLin SP930D, UV 790D, Korea)를 이용하였으며, C_{18} column(Gemini 5u, 250 \times 4.6, Phenomenex, USA)을 이용하였다. HPLC 이동상으로는 BPA인 경우 acetonitrile과 초순수를 57:43 비율로, NP 분석에서는 methanol과 초순수를 90:10 비율로 혼합한 것을 1 ml/min, isocratic 조건으로 이용하였다. UV detector 파장은 BPA의 경우 280 nm, NP의 경우 274 nm에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질산화 슬러지의 배양

실험에 필요한 질산화 슬러지를 얻기 위해, 하수종말 처리장에서 수집된 슬러지를 합성 암모니아 폐수를 공급해가며 SBR 반응기를 이용하여 약 4개월 이상 배양하였다. Fig. 1은 배양된 질산화 슬러지와 원 슬러지를 비교한 것으로서, 암모니아 산화속도와 포도당 산화속도를 각각 비교해 보았다. 채취된 원 슬러지의 암모니아 산화활성은 1~2 mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{gSS}\cdot\text{h}$ 내외로 매우 낮았으나, 암모니아 합성폐수에 적응되어 SBR에서 4개월 이상 유지됐을 경우 약 20~25 mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{gSS}\cdot\text{h}$ 내외의 높은 암모니아 산화활성을 보였다. 반면에 탄소성 BOD 산화능력은 점차 감소하였는데, 원 슬러지의 포도당 산화속도 13 mg glucose/gSS \cdot h에 비하여 2~3 mg glucose/gSS \cdot h 내외까지 감소하는 결과를 보였다. 즉 암모니아 산화를 기준으로 한 질산화 성능은 원 슬러지에 비해 질산화 슬러지에서 약 20배 이상으로 증가하였으며 포도당 산화를 기준으로 한 CBOD 산화능력은 1/5로 감소하여, 통상적인 유기물산화 위주의 하수슬러지가 질산화균 우점 슬러지로 성공적으로 전환되었음을 알 수 있다. 질산화 슬러지의 성상에 있어서도 SBR 내에서 암모니아는 질산($\text{NO}_3\text{-N}$)까지 완전 질산화가 이루어지는 상태였으므로, 본 연구에서 사용된 질산화 슬러지는 암모니아 산화균과 아질산 산화균이 고루 분포된 상태로 집중되어 실험에 이용되었다.

3-2. 활성슬러지에 의한 DBP, BPA, NP의 분해특성 비교

위에서 배양된 질산화슬러지 및 원 하수슬러지를 이용하여 DBP의 초기 농도를 20 mg/L로 동일하게 첨가한 플라스크들을 Fig. 2와 같이 3가지 조건에서 배양하면서, 질산화슬러지 및 유기물산화 하수슬러지에 의한 DBP 제거 특성을 비교하였다. DBP는 PVC 제조과정의 가소제로 널리 이용되는 phthalic acid esters(PAEs) 계열의 대표 물질로서, DBP, DEP, DOP 등 PAE 계열의 물질들은 현재 내분비계 장애물질의 하나로 분류되고 있다. 기존 연구사례를 보면 폐수처리장의 활성 슬러지를 이용한 PAE 류 분해 실험에서 DEP, DBP의 분해는 약 3~8일 동안 90% 내외의 제거율을 보였고, DOP의 경우는 분해가 매우 느려 8일 동안 약 20%가 분해된다고 보고된 바도 있다[5]. 본 연구에서는 DBP를 모델 물질로 선정하였으며, 암모니아(NH_4)이 첨가된 질산화슬러지(N-sludge), 아질산(NO_2)이 첨가

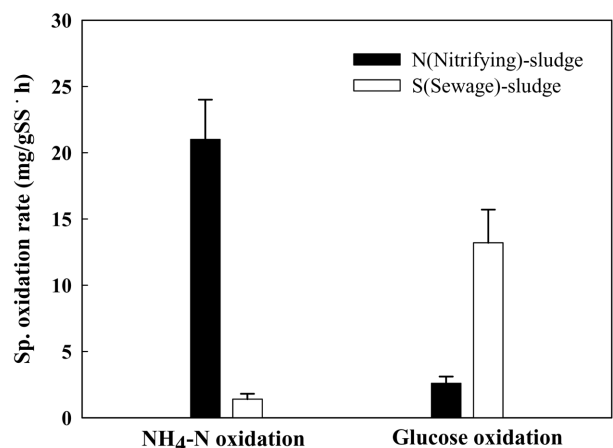


Fig. 1. Comparison of specific glucose/ammonium oxidation rate between sewage sludge and nitrifying sludge.

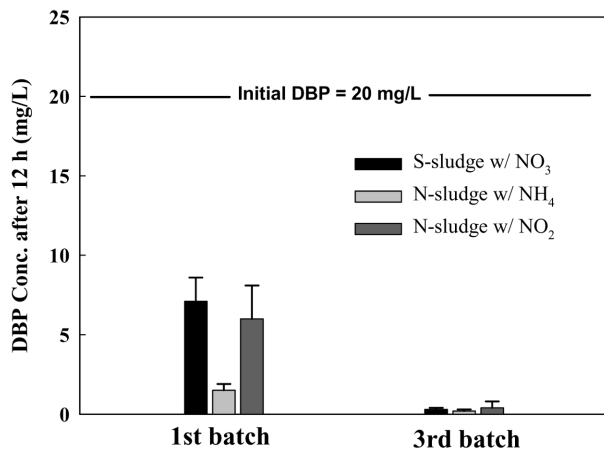


Fig. 2. Removal of dibutyl phthalate (DBP) for the dose of 20 mgDBP/L in the 1st and 3rd-batch treatment affected by different biological activity of sludge (sewage sludge fed with $\text{NO}_3\text{-N}$, nitrifying sludge fed with $\text{NH}_4\text{-N}$, nitrifying sludge fed with $\text{NO}_2\text{-N}$).

된 질산화슬러지(N-sludge), 질산(NO_3^-)이 첨가된 하수슬러지(S-sludge)가 배양되는 플라스크에서 12시간 후의 잔류 DBP 농도를 측정하여 제거 효율을 비교하였다. 질산화슬러지 플라스크에서 아질산이 첨가된 경우는 암모니아 산화균이 아닌 아질산 산화균만의 활성을 유도하기 위해서이며, 하수슬러지에의 질산 공급은 질산화균의 활성을 억제하면서 중속영양균에 필요한 질소원을 공급하기 위함이다. 따라서 각각의 플라스크는 질산화균(암모니아 산화균 + 아질산 산화균)을 포함한 전체 미생물의 성장이 유도되는 조건, 암모니아 산화균을 제외한 미생물의 성장이 유도되는 조건, 질산화균 전체를 제외한 미생물의 성장이 유도되는 조건이라고 하겠다. 첫 번째 회분식 실험의 경우 암모니움이 공급된 질산화 슬러지의 DBP 분해활성이 상대적으로 높았으며 다른 두 가지 조건에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 반면에 세 번째 회분식 결과에서는 모든 경우의 DBP 분해 활성에 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는 DBP에 적응되기 이전인 첫 번째 회분식 실험에서는 암모니아 산화균의 공산화 활성이 DBP 분해에 작용함을 뜻하며, 반면에 DBP 분해가 반복되면 모든 플라스크에서 DBP에 적응되는 미생물 군집의 형성으로 분해 활성이 나타난다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 같은 실험방법으로 수행한 100 mg/L의 BPA 제거 결과를 보여주고 있다. BPA는 gram negative 호기성 박테리아에 의해 분해된다는 사실이 이미 보고된 바 있어, 본 연구에서는 비교적 높은 농도의 BPA를 이용하여 BPA 분해에 질산화 슬러지의 공산화(co-oxidation) 활성이 어느 정도 기여할 수 있는지를 최대한 보고자 했다. 이 경우에도 역시 첫 번째 회분식 분해 실험에서는 암모니아 산화균의 활성이 BPA 분해에 기여하는 효과가 다른 두가지 조건에 비해 뚜렷한 차이를 보이고 있으며 반면에 세 번째 회분식 분해 실험에서는 거의 차이를 보이지 않아 BPA에 적응되는 미생물 군집이 형성되고 있다고 판단된다.

Fig. 4는 NP에 대한 분해 실험 결과이다. NP의 경우는 물에 대한 용해도가 10 mg/L 이하로서 매우 낮고 생분해도 역시 낮은 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서는 초기 농도 5 mg/L에 대한 분해 실험을 수행해 보았다. 농도가 낮아 절대값의 차이가 DBP, BPA 실험에 비해 작기는 하지만, 첫 번째 회분식 실험에서 암모니움의 첨가 여

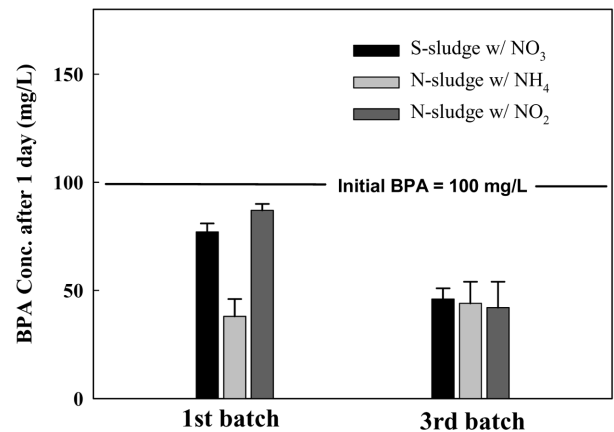


Fig. 3. Removal of bisphenol-A (BPA) for the dose of 100 mgBPA/L in the 1st and 3rd-batch treatment affected by different biological activity of sludge (sewage sludge fed with $\text{NO}_3\text{-N}$, nitrifying sludge fed with $\text{NH}_4\text{-N}$, nitrifying sludge fed with $\text{NO}_2\text{-N}$).

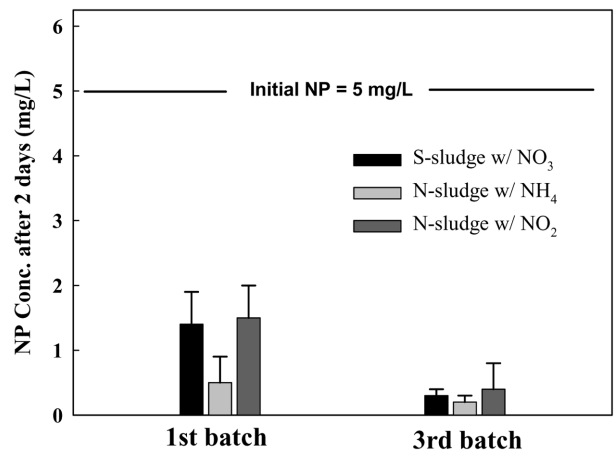


Fig. 4. Removal of Nonylphenol (NP) for the dose of 5 mgNP/L in the 1st and 3rd-batch treatment affected by different biological activity of sludge (sewage sludge fed with $\text{NO}_3\text{-N}$, nitrifying sludge fed with $\text{NH}_4\text{-N}$, nitrifying sludge fed with $\text{NO}_2\text{-N}$).

부에 따라 NP 분해 효율이 차이를 나타내어 NP 분해 역시 암모니아 산화균 혹은 질산화 혼합균(혼합 슬러지를 이용한 실험이므로 아질산 산화균의 활성도 가능할 수 있다)의 공산화 활성이 기여하고 있음을 알 수 있다. 세 번째 회분식 실험에서는 각 경우에서 큰 차이를 보이지 않는 점은 앞 실험과 유사하였다. NP는 nonylphenol polyethoxylate(NPnEO)가 미생물에 의해 분해된 대사산물 중의 하나로서 알려져 있다. NPnEO와 같은 APnEO(alkylphenol polyethoxylate)류 물질들은 산업적으로 널리 쓰이는 비이온성 계면활성제로서 지난 40여년 동안 이용되어 왔으며, 특히 NPnEO는 현재 사용되는 APnEO 중에서 80%를 차지하고 있는 가장 주요한 물질이다. 현재까지 NP는 NOnEO의 생분해 과정에서 발생하는 가장 안정한 형태의 대사산물로서 역시 환경호르몬으로 분류되고 있음에도 불구하고, 폐수처리장, 토양에서의 NP의 분해 연구는 매우 제한적으로 보고되고 있다. 본 연구에서의 NP 분해 실험은 Tanghe 등[14]의 기존 연구 결과와 비견되는 흥미로운 결과를 보여주고 있다. Tanghe 등[14]의 실험에서는 하수처리장의 슬러지를 이용하여 NP 분해 실험을

하였는데, 28 °C의 온도에서는 0.7 NP/gVSS·d의 속도로 NP가 제거되었으며 배지 중에 포함된 COD 성분을 0.25-0.33 gCOD/gVSS·d의 F/M 비에서 86-98% 내외로 NP와 동시에 제거하였다. 즉, 유기물 산화 균의 BOD 제거에 추가적으로 NP 분해가 일어났다고 생각할 수 있는데, 같은 연구에서 온도를 10-15 °C로 낮췄을 때는 NP의 제거율이 55% 내외로 감소되었다. 본 실험에서는 NP 제거 속도를 2일까지의 실험결과를 기준으로 계산해보면 약 1.7 NP/gVSS·d의 속도를 보였다. Ahel 등[6]의 보고에서도 폐수처리장의 SRT를 길게 유지할 때 APnEO 물질의 분해가 관찰된다고 하였는데, 폐수처리장에서 SRT를 길게 유지할 경우 성장속도가 느린 균들, 대표적으로 질산화 균의 성장을 유지시켜줄 수 있으므로 본 연구에서 질산화 균의 활성에 의한 NP 제거도 이와 비슷한 현상으로 판단된다.

3-3. 멸균슬러지에 의한 BPA 흡착 제거

앞에서 수행한 실험에서, BPA, NP, DBP의 제거를 생물학적 분해의 관점에서만 살펴보았지만 사실 슬러지 흡착에 의한 제거 효과를 무시할 수 없다. 이는 기존의 몇몇 연구에서도 보고되었지만, 소수성의 유기 화합물은 폐수처리장 슬러지에 일부 흡착될 수 있기 때문이다. 그러나 흡착된 물질이 생분해에 의해 추가적으로 분해되는지 혹은 일단 흡착된 후에는 오직 슬러지 wasting에 의해서만 제거되는지를 구분하는 것은 상당히 까다로운데, 이는 흡착된 물질의 종류에 따라 활성 슬러지에서 흡착과 생분해가 동시에 일어날 가능성이 크기 때문이다. 따라서 몇몇 연구자들은 이를 단순화하여 생분해 가능성을 없애는 방법으로 dead biomass를 이용한 흡착 실험을 수행하기도 했다. 그러나 이 방법 역시 live biomass와 dead biomass 사이에는 흡착/탈착 특성에 차이가 있을 수 있기 때문에 단점이 있을 수는 있다. 이 같은 관점에서 Wang 등[15]은 실제로 *Pseudomonas* 균주의 live biomass와 멸균된 dead biomass를 이용하여 DBP의 생흡착에 대한 비교 실험을 수행한 바 있다. 이때 멸균 슬러지와 생슬러지의 흡착능에 별다른 차이가 없었으며 측정되는 SS 농도 기준으로만 하면 오히려 멸균 슬러지의 흡착능이 더 높다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 멸균 슬러지를 이용하여 앞에서 실험했던 3가지 물질 중에서 BPA를 대상으로 흡착에 의해 어느 정도 제거되는지 보고자 했다. Fig. 5에서 보면 5일 동안의 배양 후에도 활성 질산화 슬러지에 비해 멸균 슬러지의 경우는 20% 미만이 제거되었는

데, 따라서 앞에서 생 슬러지에 의한 BPA, NP 제거 효과는 흡착이라기보다는 대부분 생물학적 분해에 의한 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 환경법 하에서는 그 위해성이 간과되고 있는 환경호르몬의 제거에 생물학적 폐수처리장에서의 질산화 슬러지가 어떤 역할을 할 수 있는지 가능성을 보고자 했다. 질산화 슬러지에 포함된 암모니아 산화균들은 기질 특이성이 낮아 다양한 화합물을 공산화할 수 있다고 알려져 왔으며, 이는 기존의 생물학적 폐수처리장을 BNR 시스템으로 유지할 경우 부가적인 장점을 제공할 수 있다. 이를 위해 질산화 슬러지와 유기물산화 슬러지와 비교, 멸균 슬러지에 의한 흡착 효과 등을 검토하였다. 대상 물질은 BPA, NP, DBP 등의 대표적인 알킬페놀, 프탈레이트 계열의 물질을 선정하였으며, 기본 무기질 배지에 암모니움을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대한 대조실험을 통해 BPA, NP, DBP의 분해에 질산화 슬러지 중에서도 암모니아 산화균의 활성이 기여한다는 것을 확인하였다. 암모니움을 첨가한 질산화슬러지 배양에 의한 초기 제거 효율이 높았고, 아질산이 첨가된 질산화 슬러지 혹은 유기물산화 하수슬러지를 이용한 조건에서는 일정 시간이 지난 후에야 같은 수준의 분해 효율을 나타냈다. 이는 DBP, BPA, NP를 탄소원으로 이용할 수 있는 미생물 군집이 뒤늦게 형성됨에 따른 결과인 것으로 판단된다. 또한 슬러지를 이용한 생분해 결과가, 물리적 흡착에 의한 제거 효과와 어느 정도 구분되는지 판단하기 위해 멸균 슬러지를 이용한 BPA 흡착 실험을 수행하였다. 이때 20% 미만의 양만 멸균 슬러지에 의해 흡착 제거되었으며, 따라서 활성슬러지를 이용한 실험에서는 대부분 생물학적 분해 기작에 의해 해당 물질이 제거된 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2008년 울산대학교 교내연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Körner, W., Bolz, U., Süßmuth, W., Hiller, G., Schuller, W., Hanf, V. and Hagenmaier, H., "Input/output Balance of Estrogenic Active Compounds in a Major Municipal Sewage Plant in Germany," *Chemosphere*, **40**, 1131-1142(2000).
2. Langford, K. and Lester, J. N., Birkett, J. W. and Lester, J. N., Fate and Behavior of Endocrine Disrupters in Wastewater Treatment Processes: Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes, Lewis Publishers, BocaRaton, Florida, 103-143(2003).
3. Clara, M., Strenn, B., Saracevic, E. and Kreuzinger, N., "Adsorption of Bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to Sewage Sludge," *Chemosphere*, **56**, 843-851(2004).
4. Paxeus, N., "Organic Pollutants in the Effluents of Large Wastewater Treatment Plants in Sweden," *Water Research*, **30**(5), 1115-1122(1996).
5. Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R. D., Adams, C. D. and Surampalli, R. Y., "Endocrine Disrupting Compounds Removal

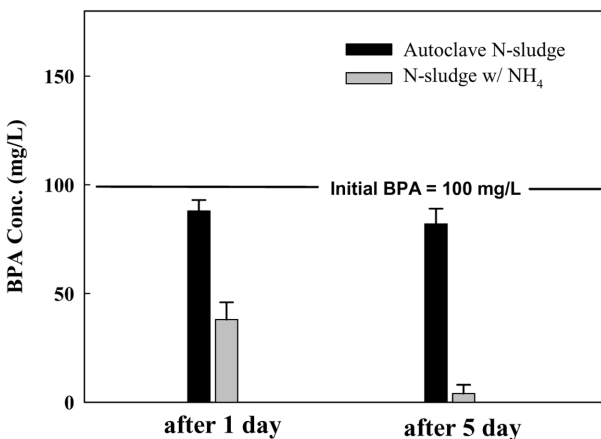


Fig. 5. Removal of bisphenol-A (BPA) for the dose of 100 mgBPA/L by nitrifying sludge and autoclaved sludge.

- from Wastewater, a New Challenge," *Process Biochem.*, **41**, 525-539(2006).
6. Ahel, M., Giger, W. and Koch, M., "Behavior of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment- Occurrence and Transformation in Sewage Treatment," *Water Research*, **28**, 1131-1142(1994).
 7. Isobe, T., Nishiyama, H. and Nakashima, A., "Distribution and Behavior of Nonylphenol, Octylphenol, and Nonylphenol Monoethoxylate in Tokyo Metropolitan Area: Their Association with Aquatic Particles and Sedimentary Distributions," *Environ. Sci. Tech.*, **35**(6), 1041-1049(2001).
 8. Wang, J., Lujun, C., Shi, H. and Qian, Y., "Microbial Degradation of Phthalic Acid Esters under Anaerobic Digestion of Sludge," *Chemosphere*, **41**, 1245-1248(2000).
 9. Vader, J. S., Ginkel, C. G., Sperling, F. M., Jong, J. D. and Boer, W., "Degradation of Ethinyl Estradiol by Nitrifying Activated Sludge," *Chemosphere*, **41**, 1239-1243(2000).
 10. Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. and Kroiss, H., "The Solids Retention time- A Suitable Design Parameter to Evaluate the Capacity of Wastewater Treatment Plants to Remove Micropollutants," *Water Research*, **39**, 97-106(2005).
 11. Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. and Kroiss, H., "Removal of Selected Pharmaceuticals, Fragrances and Endocrine Disrupting Compounds in a Membrane Bioreactor and Conventional Wastewater Treatment Plants," *Water Research*, **39**, 4797-4807(2005).
 12. Chang, S. W., Hyman, M. R. and Williamson, K. J., "Cooxidation of Naphthalene and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by the Nitrifying Bacterium, *Nitrosomonas europaea*," *Biodegradation*, **13**, 373-381(2002).
 13. Berthe-Corti, L. and Fetzner, S., "Bacterial Metabolism of N-alkanes and Ammonia under Oxic, Suboxic and Anoxic Conditions," *Acta Biotechnol.*, **22**, 299-336(2002).
 14. Tanghe, T., Devriese, G. and Verstraete, W., "Nonylphenol Degradation in Lab Scale Activated Sludge Units is Temperature Dependent," *Water Research*, **32**(10), 2889-2896(1998).
 15. Wang, X. and Grady C. P. L., "Comparison of Biosorption Isotherms for Di-n-butyl Phthalate by Live and Dead Bacteria," *Water Research*, **28**, 1247-1251(1994).