

Citrobacter Amalonaticus Strain JB101에 의한 과염소산염과 질산염의 환원 : Kinetics 및 MBR을 이용한 처리 가능성

홍재화 · 장명수 · 이일수 · 배재호[†]

인하대학교 공과대학 환경토목공학부

(2005년 8월 5일 접수, 2005년 12월 20일 채택)

Reduction of Perchlorate and Nitrate by *Citrobacter Amalonaticus* Strain JB101: Kinetics and the Applicability of MBR

Jae-Wha Hong · Myung-Su Jang · Il-Su Lee · Jae-Ho Bae[†]

School of Environmental and Civil Engineering, Inha University

ABSTRACT : This study was performed to evaluate the characteristics of the competition between two electron acceptors, perchlorate and nitrate, with *Citrobacter amalonaticus* strain JB101. In addition, the applicability of membrane bioreactor (MBR) for perchlorate removal was evaluated. The maximum growth rate of strain JB101 on perchlorate and nitrate are 0.27 and 0.58 hr⁻¹, and maximum substrate utilization rates were 35.1 mg ClO₄⁻/g protein-day and 45.6 mg NO₃⁻/g protein-day, respectively. Nitrate was a competitive inhibitor for perchlorate, and strain JB101 prefer nitrate to perchlorate as electron acceptor. Complete removal of perchlorate could be achieved up to the surface loading rate of 4.6 g ClO₄⁻/m²-day with the MBR fed with 20 mg ClO₄⁻/L(HCMBR). When 5 mg/L of nitrate was added to the same influent, perchlorate removal efficiency decreased to 96.5%, while nitrate was completely removed. For the MBR fed with 0.7 mg/L of perchlorate (LCMBR), the maximum perchlorate removal efficiency was 100% up to the loading rate of 0.23 g ClO₄⁻/m²-day. Membrane fouling was found to be a problem at high loading rate for both MBRs. The acetate consumption ratio per perchlorate was 13.7~51.7 e⁻ eq./e⁻ eq. in LCMBR, while the value was 2.5~3.6 e⁻ eq./e⁻ eq. in HCMBR. This difference could be related to the acetate consumption with oxygen as electron acceptor. Therefore, the amount of acetate addition must be determined considering the concentrations of other electron acceptors in the influent.

Key Words : Perchlorate, Nitrate, Membrane Bioreactor, Competitive Inhibitor, Acetate Consumption Ratio

요약 : *Citrobacter amalonaticus* strain JB101을 이용하여 과염소산염과 질산염이 동시에 존재할 때 두 전자수용체 간의 경쟁특성을 파악하고, MBR(membrane bioreactor)을 이용한 과염소산염 처리 가능성을 검토하였다. 과염소산 및 질산염에 대한 strain JB101의 비성장속도는 각각 0.27 및 0.58 hr⁻¹, 최대기질이용속도는 각각 35.1 mg ClO₄⁻/g protein-day 및 45.6 mg NO₃⁻/g protein-day이었다. 질산염은 과염소산염에 대한 경쟁적 저해제이었으며, strain JB101은 과염소산보다는 질산염을 전자수용체로 선호하였다. 유입 과염소산염 농도가 20 mg/L이었던 HCMBR에서는 막 면적당 부하 4.6 g ClO₄⁻/m²-day까지 과염소산염의 제거효율이 100%이었으나, 질산염 5 mg/L를 첨가하자 질산염은 완전히 제거되었으나 과염소산염 제거효율이 96.5%로 감소하였다. 유입 과염소산염 농도가 0.7 mg/L이었던 LCMBR에서는 부하 0.23 g ClO₄⁻/m²-day까지 과염소산염의 제거효율이 100%이었다. 두 MBR 모두 높은 부하에서는 막의 막힘현상이 문제로 제기되었다. 과염소산염에 대한 아세트산염 소모비는 LCMBR의 경우 13.7~51.7로 HCMBR의 2.5~3.6보다 높았으며, 이는 아세트산염이 산소를 전자수용체로 이용하여 소모되었기 때문이다. 따라서 전자공여체 첨가량은 유입수에 포함된 다른 전자수용체의 농도를 고려하여 결정하여야 한다.

주제어 : 과염소산염, 질산염, 막 생물반응기, 경쟁적 저해제, 아세트산염 소모비

1. 서론

과염소산염은 염소 산화물의 일종으로 자연적으로 발생하기도 하지만¹⁾ 나트륨, 칼륨 또는 암모늄염의 형태로 생산되어 제지·펄프 산업,²⁾ 제초제 및 살충제,³⁾ 로켓 추진제⁴⁾로

사용되고 있다. 과염소산염은 높은 용해도 및 안정성으로 인하여 오염이 광범위하게 발생하며, 대부분의 경우 질산염과 동시에 존재하는 경우가 많다. 과염소산염은 인체에서 갑상선에 의한 호르몬 생산을 방해하며, 6 mg ClO₄⁻/kg body weight-day를 섭취할 경우 골수에 치명적인 장애를 유발할 수 있다.⁵⁾ 이 같은 유해성 때문에 미국 캘리포니아 Department of Health Services는 과염소산염의 잠정적 규제치를 32 µg/L에서 4 µg/L로 개정하였다.¹⁾

과염소산염의 처리에는 전기분해 및 이온 교환과 같은 물

[†] Corresponding author
E-mail: jhb@inha.ac.kr
Tel: 032-860-7507

Fax: 032-867-9919

리·화학적 처리가 사용되어 왔으나 최근에는 생물학적 환원을 통한 처리도 연구되고 있다.^{2,6)} 과염소산염은 미생물에 의해 $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$ 의 경로를 거쳐 환원되며, 속도 제한 단계는 과염소산염이 염소산염으로 환원되는 단계이다. 또한 미생물의 에너지 획득이 없는 아염소산염의 환원속도는 과염소산염에서 염소산염으로의 환원속도보다 약 1000배 정도 빠르다고 보고되었다.³⁾

과염소산염 환원 미생물(perchlorate-reducing bacteria: PRB)은 임의성 혐기성 미생물로서 O_2 와 질산염도 전자수용체로 사용할 있다.⁷⁾ 전자공여체로는 아세트산염, 메탄올 및 에탄올,⁸⁾ yeast extract, cheese whey⁹⁾ 등 유기물뿐만 아니라 Fe(II) 및 H_2 의 사용 가능성도 확인되었다.¹⁰⁾ 현재까지 보고된 PRB는 *Vibrio dechloraticans* Cuznesove B-1168, *Wolinella succinogenes* HAP-1, isolates GR-1, perclace, CKB,⁶⁾ *Ideonella dechloratans*²⁾ 등이 있다.

대부분의 PRB는 질산염을 과염소산염보다 우선적으로 사용하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 아세트산염을 산화 과정에서 전자수용체로 과염소산염을 이용하는 경우 표준자유에너지 ($\Delta G^0 = -966 \text{ kJ/mol acetate}$)는 질산염의 경우($\Delta G^0 = -792 \text{ kJ/mol acetate}$)는 물론 산소의 경우($\Delta G^0 = -844 \text{ kJ/mol acetate}$)⁵⁾보다 크다. 그러나 대부분의 PRB는 과염소산염을 아염소산염으로 환원하는 과정에서만 에너지를 획득하므로 생물학적 환원에 의한 에너지($\Delta G^0 = -801 \text{ kJ/mol acetate}$)는 질산염 환원의 경우와 유사하게 된다.¹¹⁾ 그러나 이런 유사한 에너지 생성에도 불구하고 대부분의 PRB는 질산염과 과염소산염 환원에 동일한 효소를 이용하며, 질산염을 선호한다고 보고되었다.^{12~14)}

생물학적 과염소산염 처리성은 몇몇 연구자에 의해 연구되었다. Kim과 Logan³⁾은 EBCT(empty bed contact time)가 각각 31분 및 90분인 모래 및 입상활성탄 충전 반응조에서 50 mg/L의 과염소산염을 완전히 제거하였다. 이때 과염소산염 mol당 아세트산염의 소모량은 4.9 mol이었다. Wallace 등¹⁵⁾은 1,500 및 500 mg/L의 과염소산염을 포함하는 원수를 규모도 충전 반응조에 상향류로 연속 주입한 결과 HRT 1.17 및 0.46 hr에서 제거율은 95% 이상이었다고 보고하였다. Logan과 LaPoint¹³⁾는 glass bead 충전반응조에 전자공여체로 H_2 의 이용가능성을 검토하였으며, 질산염 존재시 과염소산염의 환원 속도가 감소함을 보고하였다.

본 연구에서는 인천 승기 하수종말처리장 폭기조로부터 분리배양한 *Citrobacter amalonaticus* strain JB101을 이용하여 과염소산염과 질산염이 동시에 존재할 때 두 전자 수용체 간의 경쟁 특성을 파악하기 위한 회분식 및 연속식 실험을 수행하였다. 또한 과염소산염 처리에 MBR(membrane bioreactor)의 적용성을 파악하기 위하여 부하별 처리 효율과 전자수용체로 작용하는 O_2 의 영향을 고려한 전자공여체의 주입량을 파악하였다.

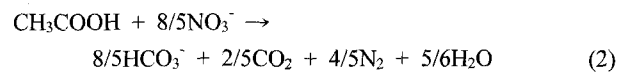
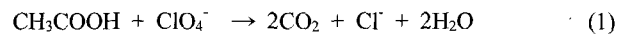
2. 실험장치 및 방법

2.1. *C. amalonaticus* strain JB101의 생물학적 특성

C. amalonaticus strain JB101의 특성은 Nirmala and Bae¹⁶⁾에 의해 보고되어 있다. Strain JB101은 길이 1.0~2.5 μm 의 운동성의 그람 음성 간균으로 16S rDNA 염기 서열구조의 99.8% 이상이 *Citrobacter amalonaticus*와 일치하였다. 대표적인 PRB인 *Dechloromonas* 또는 *Dechlorosoma*는 *Proteobacteria*의 β -subclass에 속하지만 strain JB101은 γ -class에 속한다. Strain JB101은 혐기성 조건과 호기성 조건에서 과염소산염은 물론 O_2 를 이용하여 아세트산염을 산화시킬 수 있으며, 과염소산염을 염화물과 O_2 로 완전하게 환원시켰으며, 최적 pH 및 온도는 각각 pH 6.0~8.5 및 25°C이었다.

2.2. 동역학 상수 및 과염소산염과 질산염간의 경쟁

아세트산염을 이용한 과염소산염 및 질산염 환원의 에너지 반응은 다음 식과 같다.



위 식에 의하면 과염소산 및 질산염 환원시키는데 필요한 이론적인 아세트산염의 양은 각각 몰 비로 1 및 5/8, 또는 무게비로 두 전자공여체 모두 0.6이다.

동역학 상수를 산정하기 위하여 3기의 CSTR(continuous stirred tank reactor)을 35°C에서 각각 HRT 2, 2.5, 3 hr로 운전하였다. 실험은 전자공여체인 아세트산염을 200 mg/L, 전자수용체인 과염소산염 및 질산염 농도는 각각 100 mg/L로 조절하여 전자수용체가 성장의 제한인자가 되도록 하였다. 유입수는 MS-1 medium⁶⁾을 사용하였으며, 실험기간동안 N_2 가스를 연속 주입하여 산소에 의한 아세트산염의 소모를 억제하였다.

과염소산과 질산염의 경쟁파악을 위한 회분식 실험은 1,000 $\text{ClO}_4^- \text{ mg/L}$ 에서 배양된 pure culture(초기 $\text{OD}_{600} : 0.54$) 용액 5 mL를 MS-1 medium 100 mL가 들어있는 serum bottle에 주입하여 수행하였다. 과염소산염과 질산염 초기 농도는 모두 100 mg/L로 동일하였으며, 아세트산염은 과염소산염과 질산염을 완전히 환원시키기 위해 필요한 양보다 많은 400 mg/L를 주입하였다. 과염소산염과 질산염이 모두 제거된 후 총 3회에 걸쳐 과염소산염, 질산염 및 아세트산염을 재주입하여 이들 전자수용체들의 제거 속도를 비교하였다. 모든 회분식 실험은 혐기성 상태를 유지하기 위하여 N_2 가스로 탈기시킨 후 35°C 배양기에서 150 rpm으로 혼합시키면서 수행하였다.

과염소산과 질산염의 경쟁파악을 위한 연속식 실험은 유량 8 L/day, HRT 3 hr인 CSTR을 이용하여 Phase I, II 및 III로 구분하여 수행하였다. Phase I에서는 과염소산염과 질산염(각각 100 mg/L)이 환원되는데 필요한 충분한 양의 전자공여체(아세트산염 300 mg/L)를 공급한 반면, Phase II에서는 아세트산염을 100 mg/L 주입하여 전자공여체가 제한인자로 작용하도록 하였다. Phase III에서는 이론적인 아세트산염 필요

량인 120 mg/L보다 다소 많은 150 mg/L를 주입하였다.

2.3. MBR 운전

C. strain JB101을 이용한 생물학적 처리의 적용성을 파악하기 위한 MBR은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 polyethylene 재질의 hollow fiber module을 사용하였으며, module의 유효막 면적과 평균 pore size는 각각 0.16 m² 및 0.1 μm이다. 반응조 크기는 가로 26.5 cm, 세로 1.5 cm, 높이 27 cm이며, 운전 부피는 0.75 L로 하였다. 내부의 biomass에 의한 막의 fouling을 빠른 순환 속도로 제어하기 위하여 port 1로부터 반응조 순환수를 magnetic pump(IWAKI Co., LTD. Tokyo, Japan)를 이용하여 순환시켰으며, 반응조 하단의 T자관에 연결된 분배기는 유입수와 순환수가 함께 상향류로 유입되어 membrane 표면에 진동을 줌으로써 좀더 효과적으로 clogging을 제어할 수 있도록 하였다. 또한 반응조 상단의 port 2에서는 유입유량과 동일한 처리수가 유출될 수 있도록 하였다.

실험은 유입 농도를 기준으로 HCMBR(high concentration membrane bioreactor)과 LCMBR(low concentration membrane bioreactor)로 구분하여 수행하였다. HCMBR 및 LCMBR에서 과염소산염 농도는 각각 20 및 0.7 mg/L이었으며, 이는 미국 Texas 및 California의 오염현장에서 측정된 농도와 유사한 값이다.³⁾ 두 반응조는 모두 과염소산만 첨가된 경우 및 과염소산과 5 mg/L의 질산염이 공존하는 경우로 나누어 유량 증가에 따른 부하변화와 제거율과의 관계를 파악하였다. 전자공여체인 아세트산염은 두 전자수용체를 모두 제거하기에 충분한 양인 30~80 및 10~50 mg/L로 주입하였다.

2.4. 분석 방법

분석 방법은 Standard Methods¹⁷⁾를 기초하였다. 총 단백질은 Biuret method¹⁸⁾를 사용하였다. 과염소산염, 질산염 및 아세트산염은 IonPac AS11 column(4×250 mm)과 AG11 guard column(4×50 m)가 장착된 Ion Chromatography(DX-500, DIONEX Corp., Sunnyvale, CA)를 이용하여 측정하였다. 각 물질의 분석을 위한 eluant로는 각각 35 mM NaOH(과염소산염)와 0.3 mM NaOH(질산염과 아세트산염)가 사용되었으며, 과염소산염과 질산염의 검출한계는 각각 4 및 50 μg/L이었다.

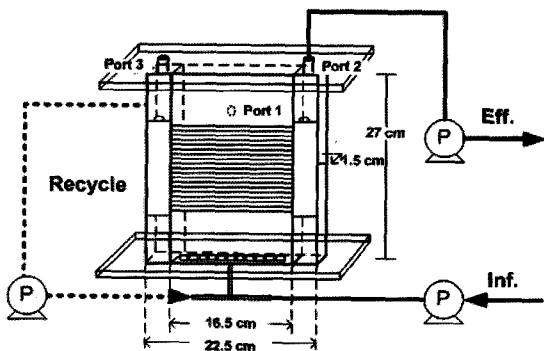


Fig. 1. Schematic diagram of the MBR.

3. 결과 및 토의

3.1. 동역학 상수 및 과염소산염과 질산염간의 경쟁

3.1.1. 동역학 상수

동역학 상수는 CSTR을 이용하여 전자수용체인 과염소산염과 질산염이 각각 제한인자로 작용하는 경우에 대하여 수행하였다. 상수는 정상상태에서 10회 이상 측정된 평균값을 다음 수식¹⁹⁾에 대입하여 계산하였다.

$$\frac{X \cdot \theta}{S_0 - S} = \frac{1}{S} \cdot \frac{K_s}{q} + \frac{1}{q} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\theta} = \frac{(S_0 - S)}{X \cdot \theta} \cdot Y - b \quad (4)$$

여기서 X = 활성 바이오매스의 농도(mg protein/L)

θ = 체류시간(day)

S⁰, S = 유입 및 유출 속도제한 기질 농도(mg/L)

K_s = 반속도상수(mg/L)

q = 최대기질 이용속도(mg S/g protein-day)

b = 내생분해계수(day⁻¹)

Y = 미생물 수율(g protein/g S)

비성장속도 μ는 Y와 q의 곱으로부터 산정하였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 과염소산염이 제한 인자로 작용한 경우 strain JB101의 과염소산염에 대한 반속도상수 K_s 값 0.59 mg ClO₄/L는 비교대상인 strain KJ²⁰⁾의 33 mg/L에 비해 매우 낮았으나 최대기질 이용속도 q 값은 35.1 mg ClO₄/mg protein-day로 strain KJ²⁰⁾에 비해 약 27배 크게 나타났다. Strain JB101의 낮은 K_s 및 높은 q 값은 strain KJ에 비해 과염소산염을 보다 빠른 속도에서 낮은 농도로 처리할 수 있는 가능성을 의미한다. 미생물 수율 Y는 0.18 mg protein/mg ClO₄이었으며, 비성장속도 μ는 0.27/hr, 그리고 내생분해계수 b는 0.27/day이었다.

질산염에 대한 K_s 값은 0.079 mg NO₃-N/L로 과염소산염에 대한 값의 약 1/10 수준이므로 strain JB101이 과염소산염 보다 질산염을 보다 낮은 농도로 제거할 수 있음을 알 수 있다. q 값은 45.6 mg NO₃/mg protein-day, Y값도 0.3 mg protein/mg NO₃로 과염소산에 대한 값보다 다소 높았다. 그 결과 질산염-이용 비성장속도 μ는 0.58/hr로 과염소산염-이용 경우의 약 2배이었다. 이 같은 동역학 상수 μ의 차이로부터 strain JB101은 과염소산염보다 질산염을 사용하는 경우에 빠르게

Table 1. Kinetic coefficients of strain JB101

	Perchlorate limiting condition	Acetate limiting condition
K _s	0.59 mg ClO ₄ /L	0.079 mg NO ₃ /L
q	35.1 mg ClO ₄ /mg protein-day	45.6 mg NO ₃ /mg protein-day
Y	0.18 mg protein/mg ClO ₄	0.3 mg protein/mg NO ₃
b	0.27/day	0.078/day
μ	0.27/hr	0.58/hr

성장할 수 있으며, 따라서 질산염이 전자공여체에 대한 경쟁에서 과염소산염보다 우위에 있음을 예상할 수 있다.

3.1.2. 과염소산과 질산염의 경쟁특성

과염소산염과 질산염이 공존하는 경우 strain JB101에 의한 전자수용체 경쟁 특성을 파악하기 위한 회분식 실험 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 실험 초기에 약 5 hr 정도의 지체기를 거친 다음 과염소산염은 5 hr 이내에 완전히 제거되었으며, 질산염 환원은 그 이후에 시작되었다. 그러나 과염소산염과 질산염이 모두 제거된 후 첫 번째 재주입하였을 때(25 hr)에는 실험 초기와는 다르게 질산염과 과염소산염이 거의 동시에 제거되었다. 과염소산염과 질산염을 두 번째 및 세 번째 재주입한 경우 제거속도가 높아진 것은 biomass 축적에 기인한다. 세 번째 재주입시에는 질산염의 제거속도가 과염소산염의 경우에 비해 약 2배 정도 높았다. 실험초기에 과염소산염이 질산염에 비해 먼저 제거된 것은 고농도 과염소산염으로 순응된 strain JB101을 사용하였기 때문에 질산염에 순응하기 위한 기간이 필요하였기 때문인 것으로 판단된다. 순응 이후에 질산염 제거속도가 높아진 것은 strain JB101이 과염소산염 보다 질산염을 선호함을 의미한다.

CSTR을 이용한 과염소산염과 질산염간의 환원 경쟁의 특성은 Fig. 3에 나타난 바와 같다. 100 mg/L의 과염소산염과 질산염이 환원되는데 충분한 양의 전자공여체가 공급된 Phase-I에서는 과염소산염과 질산염이 대부분 제거되어 질산염이 과염소산염의 환원을 저해하지 않았다. 그러나 전자공여체인 아세트산염이 두 전자 수용체를 모두 환원시키기에 충분하지 않았던 Phase-II의 경우 초기 기간을 제외하면 질산염은 90% 이상 제거되었으나 과염소산염은 대부분 잔류하였다. 이후 아세트산염 농도를 150 mg/L로 증가시킨 Phase-III에서 과염소산염의 제거효율은 약 50%로 증가하였다. 이로부터 strain JB101은 질산염을 과염소산염보다 선호하며, 질산염은 과염소산염 환원의 저해제로 작용함을 확인할 수 있었다. 또한 Phase-III에서 주입된 아세트산염 농도 150 mg/L는 양론적으로 과염소산염 및 질산염 모두를 환원시키기에 충분한 양이었지만 과염소산염이 잔류한 것은 양론비 이상의 전자공여체가 요구됨을 의미한다. 과염소산염 제거를 위한 전자공여체의 공급량에 대해서는 3.2.3에 자세히 토의되어 있다.

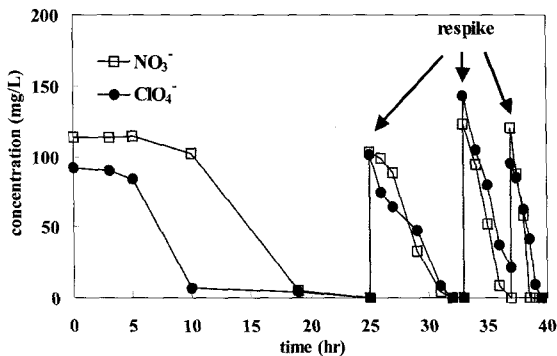


Fig. 2. Reduction of nitrate and perchlorate by strain JB101 in batch experiment.

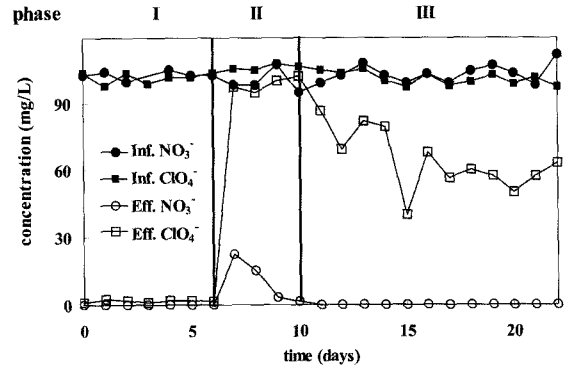


Fig. 3. Reduction of nitrate and perchlorate in a CSTR at three different donor conditions.

질산염에 의한 과염소산염 환원 저해는 여러 연구자들에 의해 제시되었다. Bendict 등²¹⁾은 *Citrobacter*를 이용한 LNS brine (질산염, 황산염, 과염소산염 농도는 각각 250, 2,500, 100 mg/L) 처리과정에서 과염소산염 환원이 질산염보다 느리게 진행된다고 보고하였다. Romanenko²²⁾와 Jianlin¹³⁾은 질산염 환원 효소는 과염소산염 환원을 촉진시키는 공동 효소로서 작용한다고 보고하였으며, Rittmann 등²³⁾은 탈질 박테리아의 질산염 환원 효소가 세포성장에 대해 에너지 획득 없이 과염소산염과 염소산염을 환원시킬 수 있다고 보고하였다. Logan¹³⁾ 등은 독립영양 미생물을 이용한 충전상 반응조에서 과염소산염만 존재하는 유입수가 유입되는 경우 과염소산염 제거효율은 평균 30%이었으나, 질산염이 함께 유입되는 경우 과염소산염 제거율이 약 15%로 감소하였다고 보고하였다. 또한 Herman 등¹⁴⁾도 과염소산염만 0.089 mg/L 존재하는 경우 과염소산염이 완전히 환원되는데 필요한 시간은 24 hr 이내이었으나, 질산염이 62 mg/L 첨가되었을 때 과염소산염이 완전히 환원되는데 필요한 시간은 2배로 증가하여 질산염이 과염소산염 환원에 영향을 미친다고 보고하였다.

3.2. MBR의 적용성 평가

3.2.1. 고농도 과염소산염 함유 폐수 처리

Fig. 4에는 유입 과염소산염 농도가 20 mg/L인 HCMBR에서 막 면적당 부하에 따른 과염소산염 제거율과 제거효율간의 관계를 나타내었다. 과염소산염만 첨가된 경우 유입부하 4.6 g ClO₄/m²-day(HRT 30 min)까지 과염소산염은 검출한계 이하로 제거되었다. 더 짧은 HRT에서는 부하증가에 따른 반응기 내 미생물 및 용해성 미생물 대사산물(soluble microbial products, SMP) 등의 축적으로 인한 막힘 현상으로 인하여 membrane의 한계 flux에 도달하여 그 이상의 부하에서 제거효율은 파악할 수 없었다. 그러나 MBR을 scale-up하여 현장에 적용할 때, 막세척 공정 등을 도입하여 막힘 현상을 방지하면 본 연구에서 검토한 부하보다 높은 부하에서 과염소산염의 처리가 가능할 것이다.

과염소산염과 더불어 질산염 5 mg/L이 추가된 경우 각 단계별 막 면적당 과염소산염 부하는 0.5, 2.6 및 5.1 g ClO₄/m²-day이었으며, 이에 상응하는 질산염 부하는 각각 0.11,

0.53 및 1.04 g NO₃/m²-day이었다. 막 면적당 부하 2.6 g ClO₄/m²-day까지는 과염소산염과 질산염 모두 검출한계 이하로 제거되었다. 부하 5.1 g ClO₄/m²-day에서도 질산염은 검출한계 이하로 제거되었으나, 과염소산염의 평균 농도는 0.79 mg/L로 제거효율은 96.5%로 감소하였다. 반면 전자당량으로 나타낸 막 면적당 전자수용체의 제거효율은 질산염이 존재하는 경우에 0.44 e⁻ eq/m²-day로 과염소산염만 존재하는 경우의 0.37 e⁻ eq/m²-day보다 다소 높았다. 그러나 질산염은 과염소산염보다 미생물에 의해 선호되기 때문에 규제기준이 낮은 과염소산염을 처리하기 위해서는 질산염에 의한 처리효율 저하를 충분히 고려하여야 한다.

3.2.2. 저농도 과염소산염 함유 폐수 처리

유입 과염소산염 농도가 0.7 mg/L인 LCMBR의 막 면적당 부하에 따른 과염소산염 제거율과 제거효율의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 과염소산염만 첨가된 경우 유입부하 0.23 g ClO₄/m²-day에서 과염소산염은 검출한계 이하로 제거되었으나 HCMBR의 경우와 마찬가지로 그 이상의 부하(HRT 20 min 이하)에서는 막의 막힘 때문에 제거효율을 파악할 수 없었다. 과염소산염과 더불어 질산염 5 mg/L이 첨가하였을 때 과염소산염 부하 0.16 g ClO₄/m²-day(질산염 부하는 1.06 g NO₃/m²-day)까지 과염소산염 및 질산염 모두 검출한계 이하로 제거되었으나, 그 이상의 부하에서는 membrane fouling 현상이 발생하였다. 저농도 과염소산염의 경우에도 막의 막힘 현상이 가장 큰 운영상의 문제임을 알 수 있었다.

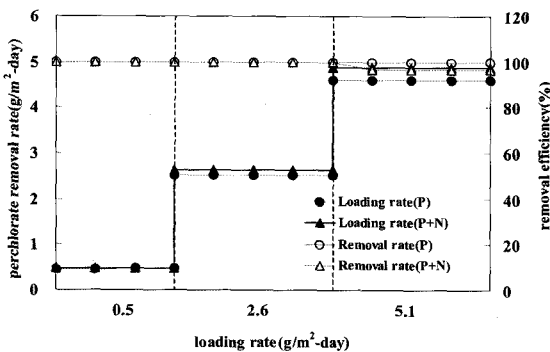


Fig. 4. Removal rate and removal efficiency of perchlorate at various loading rates in HCMBR.

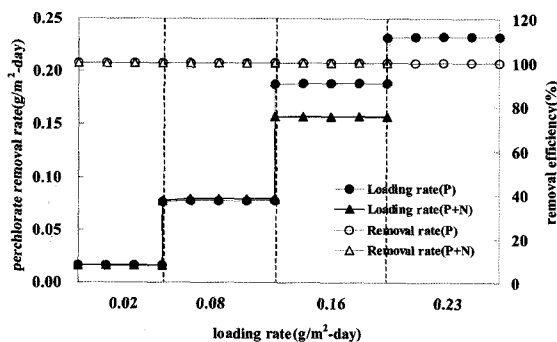


Fig. 5. Removal rate and removal efficiency of perchlorate at various loading rates in LCMBR.

Table 2. Acetate consumption ratio for HCMBR and LCMBR without considering DO

Loading rate (g ClO ₄ /m ² -d)	HCMBR		Loading rate (g ClO ₄ /m ² -d)	LCMBR	
	ClO ₄ only	ClO ₄ +NO ₃		ClO ₄ only	ClO ₄ +NO ₃
0.5	2.5	2.8	0.02	13.7	9.2
2.6	3.6	3.3	0.08	41.4	10.2
5.1	3.5	3.1	0.16	43.2	10.3
			0.23	51.7	10.7

3.2.3. 전자수용체에 대한 아세트산염 소모비

아세트산염(전자공여체) 첨가량이 적으면 과염소산염이 완전하게 제거되지 않지만 많은 경우 잔류 아세트산염은 유기오염물질로 작용하여 후처리를 필요로 하며 처리비용도 증가시킨다. 따라서 적정 아세트산염 첨가량을 산정하는 것은 중요하다. HCMBR과 LCMBR에 대한 전자공여체인 아세트산염 소모량 대 환원되는 전자수용체의 비는 Table 2에 나타낸 바와 같다. 전자공여체/전자수용체 비(이하 전자당량비)는 전자당량(e⁻ eq.)을 기준으로 계산하였다. 전자공여체 및 수용체의 소모량은 유입수와 유출수의 농도 차이로부터 계산하였다. 과염소산염 농도가 20 mg/L인 HCMBR에서 과염소산염만 존재하는 경우 전자당량비가 2.5~3.6(평균 3.2)이었으며, 질산염과 공존하는 경우는 2.8~3.3(평균 3.1)이었다. 과염소산염 농도가 0.7 mg/L인 LCMBR에서는 과염소산염만 존재 시 전자당량비가 13.7~51.7이었으며, 질산염과 공존하는 경우는 9.7~10.7이었다. HCMBR 및 LCMBR에서 모두 전자당량비는 이론값인 1보다 높았으며, 특히 저농도의 과염소산염만 존재하는 경우 이론값과의 차이가 매우 크게 나타났다.

이론적 전자당량비와 실제 소모비의 차이는 다른 연구자에 의해서도 보고되었다. Kim과 Logan⁶⁾은 strain KJ를 이용한 유동상 반응조 실험에서 전자당량비가 순수 균주의 경우 6.6±2.0이며, 혼합균주의 경우 2.9±0.9라고 보고하였다. 본 실험에서 HCMBR에서 값은 Kim과 Logan⁶⁾의 순수균주 값의 약 50%이며, 혼합균주의 경우와 유사하였다. 반면 본 실험의 LCMBR에서 과염소산염만 존재하는 경우 최대 전자당량비는 HCMBR과 Kim과 Logan 혼합균주에 대한 값의 약 16배이었다. 전자당량비가 이론값보다 높은 것은 과염소산염 및 질산염 이외에도 산소가 전자수용체로 작용하였기 때문이다. Strain JB 101은 전자수용체로서 O₂를 이용할 수 있으므로¹⁶⁾ 유입수에 포함된 DO 및 대기 중으로부터 유입되는 O₂를 아세트산염의 산화에 이용한 결과 전자당량비가 높아진 것이다. 특히 LCMBR에서 전자당량비가 높은 것은 유입수의 과염소산염 농도(0.7 mg/L)에 비해 DO가 8.75 mg/L로 높기 때문에 첨가된 아세트산염의 상당부분이 산소에 의해 소모되었기 때문이다. 또한 LCMBR에서 질산염이 공존하는 경우 전자당량비가 과염소산만 존재하는 경우보다 낮은 것은 DO에 의한 아세트산염의 소모분율이 질산염의 존재로 인해 낮아졌기 때문이다.

산소의 이용이 전자당량비에 미친 영향을 파악하기 위하여 DO를 최대한 배제한 상태에서 유입수를 제조하여 반응조에 주입하여 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Table 3에 제

Table 3. Acetate consumption ratio for HCMBR and LCMBR considering DO

Loading rate (g ClO ₄ /m ² -d)	HCMBR	Loading rate (g ClO ₄ /m ² -d)	LCMBR
	ClO ₄ only		ClO ₄ only
0.5	1.4	0.02	3.5
2.6	1.4	0.08	6.4
5.1	1.6	0.16	6.7

시하였다. HCMBR과 LCMBR 유입수에 존재하는 DO는 유입수 수조를 N₂ 가스를 연속적으로 탈기시키며 배제하였다. HCMBR의 경우는 DO를 제거하자 전자당량비가 2.5~3.6에서 감소하여 이론적인 소모비 1에 근접한 1.4~1.6을 나타내었다. LCMBR의 경우 DO를 배제하자 전자당량비가 13.7~51.7에서 3.5~6.7로 감소하기는 하였지만 이론적인 값 1보다는 높았다. 이는 유입수에서 DO가 탈기에 의해 완전히 배제되지 못하고 약 1.8~2.16 mg/L의 DO가 잔류하여 아세트산염을 소모하였기 때문이다. 이상의 결과로부터 유입수에 존재하는 DO가 아세트산염 소모량을 증가시키는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 전자공여체 첨가량 결정시에는 DO와 같은 타 전자수용체의 존재량을 고려하여 결정하여야 한다.

4. 결론

Citrobacter amalonicus strain JB 101을 이용하여 과염소산염과 질산염이 동시에 존재할 때 두 전자수용체 간의 경쟁 특성 및 MBR의 적용 가능성을 평가하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 과염소산염과 질산염을 전자수용체로 아세트산을 전자공여체로 이용한 실험에서 미생물 수율은 각각 0.18 mg protein/mg ClO₄ 및 0.3 mg protein/mg NO₃이었다. 또한 전자수용체의 최대이용속도는 35.09 mg ClO₄/mg protein-day 및 46.51 mg NO₃/mg protein-day이었으며, Ks는 0.586 mg ClO₄/L 및 0.079 mg NO₃/L이었다.
- 2) 질산염과 과염소산염은 경쟁적 저해 관계에 있으며, 두 전자수용체가 공존하는 경우 질산염이 선호되었고 제거속도도 높았다.
- 3) 유입 과염소산염 농도가 20 mg/L이었던 HCMBR에서 막 면적부하 4.6 g ClO₄/m²-day까지 과염소산염 제거효율이 모두 100%이었으며, 질산염이 5 mg/L 첨가된 경우 과염소산염의 제거효율은 96.5%로 감소하였다. 유입 과염소산염 농도가 0.7 mg/L이었던 LCMBR에서도 막 면적부하 0.23 g ClO₄/m²-day까지 과염소산염의 제거효율이 모두 100%이었다. 두 MBR에서 모두 막의 막힘현상은 운영에 있어 가장 큰 문제로 파악되었으며, 실제 적용시 막의 세정 등을 통해 막힘현상을 제어하면 보다 높은 부하에서 처리가 가능할 것이다.
- 4) 과염소산염과 DO가 동시에 존재하는 경우 HCMBR 및 LCMBR에서 전자당량으로 계산한 아세트산염 대 과염소산염

소모비(전자 당량비)는 각각 2.5~3.6 및 13.7~51.7이었으나 유입수 DO의 대부분을 제거한 경우에는 그 값이 각각 1.4~1.6 및 3.5~6.7로 이론값 1에 근접하였다. 따라서 오염된 지하수에 포함된 과염소산염을 제거할 때 전자공여체의 주입량은 유입수에 존재하는 DO 등 다른 전자수용체의 양을 고려하여 결정하여야 한다.

사 사

본 연구는 2004년도 인하대학교의 지원에 의해 연구되었음 (INHA-31565).

참고문헌

1. Logan, B. E., Wu, J., and Unz, R. F., "Biological perchlorate reduction in high-salinity solution," *Water Res.*, **35**(12), 3034~3038(2001).
2. Michaelidou, U., Achenbach, L. A., and Coates, J. D., "Isolation and characterization of two novel (per)chlorate-reducing bacteria from swine waste lagoons," in Proceedings of the 218th National Meeting of the American Chemical Society as Part of the Environmental Division Symposium: Perchlorate in the Environment, the American Chemical Society, Louisiana, pp. 171~182(1999).
3. Kim, K. J. and Logan, B. E., "Fixed-bed bioreactor treating perchlorate contaminated waters," *Environ. Eng. Sci.*, **17**(5), 257~265(2000).
4. 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).
5. Coates, J. D., Michaelidou, U., O'Connor, S. M., Bruce, R. A., and Achenbach, L. A., "The diverse microbiology of (per)chlorate reduction," in Proceedings of the 218th National Meeting of the American Chemical Society as Part of the Environmental Division Symposium: Perchlorate in the Environment, the American Chemical Society, Louisiana, pp. 183~195(1999).
6. Kim, K. J. and Logan, B. E., "Microbial reduction of perchlorate in pure and mixed culture packed-bed bioreactors," *Water Res.*, **35**(13), 3071~3076(2001).
7. Romanceko, V. L., Korenkov, V. N., and Kuznetsov, S. I., "Bacterial decomposition of ammonium perchlorate," *Mikrobiologiya*, **45**, 204~209(1976).
8. Greene, M. and Pitre, M. P., "Treatment of Groundwater Containing Perchlorate Using Biological Fluidized Bed Reactors with GAC or Sand Media," *Perchlorate in the Environment*, E.T. Urbansky(Ed), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 241~257(2000).

9. Coppola, E. N., "ARA perchlorate treatment experience," in Proceedings of the 5th Annual Joint Services Pollution Prevention & Hazardous Waste Management Conference & Exhibition, Air Force Research Laboratory, San Antonio, pp. 107~124(2000).
10. Bruce, R. A., Achenbach, L. A., and Coates, J. D., "Reduction of (per)chlorate by a novel organism isolated from paper mill waste," *Environ. Microbiol.*, **1**(4), 319~329(1999).
11. Rikken, G. B., Kroon, A. G., and van Ginkel, C. G., "Transformation of (per)chlorate into chloride by a newly isolated bacterium, reduction and dismutation," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45**, 420~426(1996).
12. Xu, J., Trimble, J. J., Steinberg, L., and Logan, B. E., "Chlorate and nitrate reduction pathways are separately induced in the perchlorate-respiring bacterium *Dechlorosoma* sp. KJ and the chlorate-respiring bacterium *Pseudomonas* sp. PDA," *Water Res.*, **38**, 673~680(2004).
13. Logan, B. E. and LaPoint, D., "Treatment of perchlorate and nitrate contaminated groundwater in an autotrophic, gas phase, packed-bed bioreactor," *Water Res.*, **36**, 3647~3653(2002).
14. Herman, D. C. and William, T. F., "Bacterial reduction of perchlorate and nitrate in water," *J. Environ. Qual.*, **28**(3), 1018~1024(1999).
15. Wallace, W., Beshear, S., Williams, D., Hospadarw, S., and Owens, M., "Perchlorate reduction by a mixed culture in an up-flow anaerobic fixed bed reactor," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **20**, 126~131(1998).
16. Bardiya, N. and Bae, J. H., "Role of *Citrobacter amalonaticus* and *Citrobacter farmari* in dissimilatory perchlorate reduction," *Journal of Basic Microbiology*, **44**, 88~97(2004).
17. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., New York(1998).
18. Itzhaki, R. F. and Gill, D., "A micro-biuret method for estimating proteins," *Anal. Biochem.*, **9**, 401~410(1964).
19. Tchobanoglous, G. and Burton, F. L., Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill, New York, pp. 1275~1279(1991).
20. Logan, B. E., Zhang, H., Mulvaney, P., Milner, M. G., Head, I. M., and UNZ, R. F., "Kinetics of perchlorate- and chlorate-respiring bacteria," *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**(6), 2499~2506(2001).
21. Benedict, C. O., Giblin, T., and Frankenberger, W. T., "Reduction of perchlorate and nitrate by salt tolerant bacteria," *Environ. Pollut.*, **118**(3), 357~363(2001).
22. Romanceko, V. L., Korenkov, V. N., and Kuznetsov, S. I., "Bacterial decomposition of ammonium perchlorate," *Mikrobiologiya*, **45**, 204~209(1976).
23. Nerenberg, R., Rittmann, B. E., and Najm, I., "Perchlorate reduction in a hydrogen-based membrane-biofilm reactor," *J. AWWA*, **94**(11), 103~113(2002).