

연속회분식 반응기에서 생물학적 인 제거에 대한 pH의 영향

전 체욱, 박 중문

포항공과대학교 환경공학부 환경연구소 환경생물공학연구실

전화 (0562) 279-5952, FAX (0562) 279-8299

Abstract

Enhanced biological phosphorus removal (EBPR) is not always successfully achieved by anaerobic/aerobic operation. It has been reported that the EBPR deterioration was caused by the outgrowth of glycogen-accumulating organisms (GAO) over polyphosphate-accumulating organisms (PAO). It was found that pH could be a tool which might induce the success of EBPR in a sequencing batch reactor (SBR) supplied with acetate. When the pH of anaerobic phase was controlled at 7.0, the operation resulted in failure of EBPR. However, when the pH of anaerobic phase increased up to 8.4, complete EBPR was achieved. We explained the mechanism of pH effect on the competition between GAO and PAO with experimental results and previously proposed biochemical models.

서 론

활성오니 공정에서 생물학적 인 제거를 이루기 위해서는 혐기성 단계와 호기성 단계의 교차적 반응이 요구되며, 혐기적 조건에서 인 제거 미생물들은 초산같은 단쇄 지방산을 세포내 저장물질인 polyhydroxy alkanolic acids (PHA)로 저장하고 이때 필요한 에너지로서 polyphosphate의 분해로부터 나오는 ATP와 glycogen의 분해로부터 나오는 환원력 (NAD(P)H₂)을 이용하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 따라서 혐기적 조건에서는 PHA 합성과 더불어 용액으로의 인 방출과 세포 내 glycogen의 감소 현상이 일어난다. 호기적 환경에서는 혐기적 조건에서 저장된 PHA를 산화시켜 발생하는 에너지를 이용하여 glycogen의 합성 및 용액내 인산염의 과량 섭취가 일어나 슬러지 제거를 통한 생물학적 인 제거를 이룰 수 있다. 이러한 생물학적 인 제거의 유도가 많은 논문에서 보고되어 왔으나,^{2, 3)} 이러한 생물학적 인 제거 유도가 언제나 성공적인 것은 아니었다.^{4, 5)} 혐기적/호기적 조건의 반복적 운전은 혐기적 조건에서 초산을 흡수하여 PHA로 저장하고 호기적 조건에서 저장된 PHA를 이용하여 에너지를 얻을 수 있는 종속영양 미생물이 증가하게 된다. 이러한 기능을 할 수 있는 미생물로는 PAO와 GAO가 존재하고 있음이 보고되었고 PAO 번성시에는 생물학적 인 제거가 일어나지만 GAO가 번성시에는 polyphosphate 분해 없이 탄소원 흡수가 가능해 생물학적 인 제거가 붕괴되는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 따라서 생물학

적인 제거의 성공은 PAO와 GAO의 경쟁 여부에 의해 결정될 수 있으며 본 연구에서는 이러한 GAO와 PAO의 경쟁에 pH가 매우 중요하며 이를 연속회분식 반응기 운전 결과와 기존의 생화학적 모델을 사용하여 설명하였다.

재료 및 방법

유효 용적이 4 리터인 연속회분식 반응기에 포항공과대학교 하수처리장에서 얻은 슬러지를 접종하여 운전을 시작하였다. 반응기 운전은 유입 (15 min.), 혐기적 반응 (2 hr), 호기적 반응 (4 hr 10 min.), 침전 (1 hr), 배출 (15 min.) 및 휴지 (20 min.)의 순서로 하여 8 시간의 운전 주기를 갖도록 하였으며, 수리학적 체류시간은 16 시간, 미생물 평균 체류시간은 10 일이 유지되도록 하였다. 탄소원으로 초산 나트륨을 리터 당 1.44 g 사용하여 제조하였고 영양 염류는 Smolders 등³⁾의 방법에 따라 제조하였다. 유입수의 COD, 인, 암모니아의 농도는 각각 600 mg/l, 15 mg/l PO_4^- -P, 40 mg/l NH_4^+ -N으로 하였다. 세포 내 glycogen 및 PHA의 함량은 반응기로부터 슬러지를 채취하여 몇 방울의 1 N H_2SO_4 수용액을 넣어 미생물 활동을 정지시킨 후 Watmann GF/C glass microfiber filter로 여과하고 동결 건조하여 분석하였다. 세포 내 PHA는 Jeon과 Park⁷⁾의 방법에 따라 정량 분석하였고, 세포 내 glycogen의 함유량을 분석하기 위하여 일정량의 동결 건조된 슬러지에 0.6 N HCl 수용액을 넣고 100°C에서 1 시간 중탕 가열한 후 반응시킨 시료를 상온으로 식혀 0.45 μ m 막으로 여과한 후 CarboPac PA1 컬럼과 Pulsed Amperometry 검출기가 부착된 HPLC (Dionex Co., USA)를 이용하여 정량 분석하였다. 용액 내 인산염, 질산염, TOC (total organic carbon)의 농도는 0.45 μ m 막으로 여과한 후 DX-120 이온 크로마토그래피 (Dionex Co., USA)와 TOC 분석기 (Shimadzu TOC-500, Japan)를 이용하였다. 반응기 용액 내의 초산 농도를 분석하기 위하여 일정량의 용액에 1 N 황산 용액을 가하여 pH를 2.0 이하로 조절한 후 부탄올을 이용하여 추출하여 DB-FFAP 컬럼 (길이 30 m, 내경 0.52 mm, 막 두께 1.0 μ m, Alltech Co., USA), FID 검출기, 오토 샘플러가 부착된 GC를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1는 탄소원으로 초산을 사용한 입출수의 인산염 농도와 연속 회분식 반응기의 혐기적 단계 말기와 호기적 단계 말기에 있어서 용액 내 인산염 농도의 장기간 변화를 보여주고 있다. 운전 초기에는 혐기적 반응 단계의 pH를 조절하지 않았으나 약 50 일부터 혐기적 반응 단계의 pH를 7.0으로 조절하였다. pH를 조절하지 않았을 때는 시간이 증가할수록 혐기적 단계의 인 방출과 호기적 단계의 인 흡수가 증가했으나 pH 조절 결과 오히려 시간이 경과할수록 혐기적 단계의 인 방출과 호기적 단계의 인 흡수 현상이 점점 사라짐을 보여 주었는데 (Fig. 1, phase 2), 이 경우에도

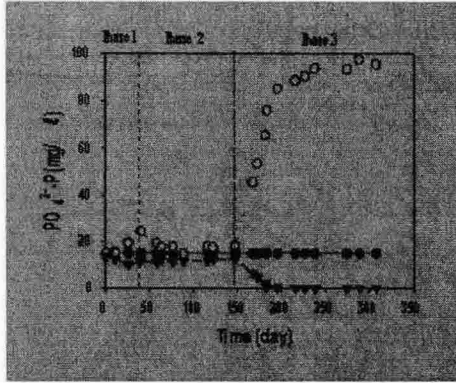


Fig. 1. Long-term profiles of phosphate concentration in a SBR operated continuously in three different pH conditions. Feed (●-), Anaerobic (▼-), Aerobic (○-).

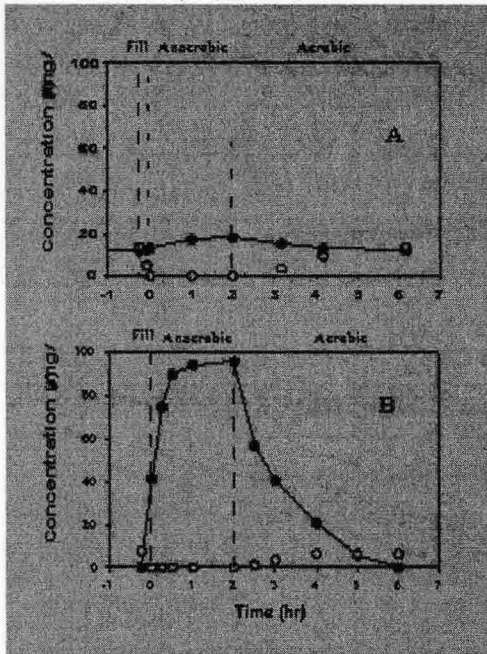


Fig. 2. Typical profiles of phosphate (●-) and nitrate (○-) during one cycle of SBR operation in phase 2 (A) and 3 (B).

알 수 있었다. Phase 2와 3에서의 여러 가지 탄소화합물의 변화를 분석한 결과 phase 2의 혐기적 단계에서 더 많은 glycogen의 소비되었기 때문에 탄소원의 흡수 및 저장시 polyphosphate의 분해가 필요성이 감소되었으리라 사료되었다 (결과 생략). Fig. 3처럼 pH가 7.0보다는 pH 8.4에서 혐기적 조건에서 acetate 흡수시 더 많은 ATP를 필요로 하게 된다.³⁾ 따라서 혐기적 단계의 pH가 높을때에는 NAD(P)H₂보다는 ATP가 상대적으로 많이 필요하게되므로 ATP (polyphosphate)를 더 많이 공급할 수 있는 PAO가 NAD(P)H₂ (glycogen)를 많은 공급할 수 있는 GAO보다 에너지의 이용 관점에서 경쟁에 유리해 생물학적 인 제거가 가능해졌을

혐기적 조건에서 초산의 PHA로의 저장은 빠르게 일어남을 보여주었다. 이처럼 혐기적 조건에서 인의 방출 없이 초산이 PHA로 합성될 수 있는 것은 초산을 흡수하여 PHA합성시 필요한 ATP와 환원력을 세포 내에 저장되었던 glycogen의 분해로부터 모두 얻을 수 있는 미생물인 GAO가 반응기내에서 과다 성장하였기 때문으로 판단되었다.⁵⁾ 이어져 일어나는 호기적 단계에서 세포 내 PHA의 분해와 glycogen의 합성은 일어났지만 인의 흡수는 거의 일어나지 않았다(Fig. 1, phase 2; Fig. 2).

약 150일 경과 후부터는 혐기적 조건의 pH를 조절하지 않았는데 혐기적 조건 기간 용액의 pH가 탈질과 초산의 흡수로 인하여 8.4까지 올라갔다. 그 결과 연속회분식 반응기내의 생물학적 인 제거 현상이 점차로 증가하였고 200일 경과 후에는 안정적인 완전한 생물학적 인 제거 현상 (~100%)이 유지되었다 (Fig. 1, phase 3). 이러한 생물학적 인 제거 현상의 증가는 혐기적 조건의 pH 증가로 인하여 GAO가 PAO로 대체되었기 때문으로 생각되었다⁶⁾. Fig. 2은 phase 2와 3의 기간에서 용액내 인산염과 질산염의 전형적인 농도 변화를 보여주고

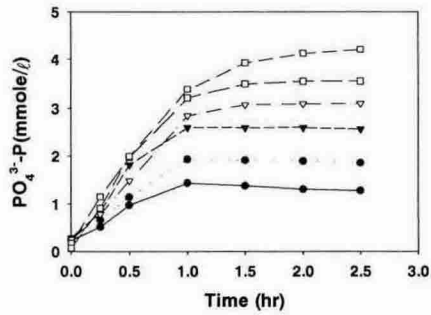


Fig. 3. Change of phosphate release according to pH. (Initial concentration of acetate was 4.25 mmole/l). pH 6.0 (●), pH 6.5 (○), pH 7.0 (▼), pH 7.5 (▽), pH 8.0 (■), pH 8.5 (□).

것으로 생각되었으며, 결국 pH가 생물학적인 제거 공정을 이루기 위한 중요 운전 변수중의 하나가 될 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나, GAO와 PAO는 대사적 특성이 거의 같기 때문에 pH의 증가가 실제로 PAO가 우점종으로 바뀐 것인지 아니면 단순히 대사적 유도만이 일어난 것인지 알 수 없었다.

참고문헌

1. Mino T., Arun V., Tsuzuki Y., and Matsuo T. "Effect of Phosphorus Accumulation on Acetate Metabolism in the Biological Phosphorus Removal" in *Advances in Water Pollution Control 4: Biological Phosphate Removal from Wastewaters*, Edited by Ramadori R., (1987), 27-38 Pergamon Press, Oxford, England.
2. Comeau Y., Hall K. J., Hancock R.E.W. and Oldham W.K. "Biochemical Model for Enhanced Biological Phosphorus Removal." (1986), *Water Res.* **20**:1511-1521.
3. Smolders G. J. F., van der Meij J., van Loosdrecht M. C. M. and Heijnen J. J. "Model of the Anaerobic Metabolism of the Biological Phosphorus Removal Process: Stoichiometry and pH Influence." (1994), *Biotechnol. Bioeng.* **43**:461-470.
4. Fukase T., Shibata M. and Miyaji Y. "The role of an Anaerobic Stage on Biological Phosphorus Removal." (1984), *Water Sci. Technol.* **17**:69-80.
5. Satoh H., Mino T. and Matsuo T. "Deterioration of Enhanced Biological Phosphorus Removal by the Dominance of Microorganisms without Polyphosphate Accumulation." (1994), *Water Sci. Tech.* **30**:203-211.
6. Liu W. -T., Nakamura K., Matsuo T. and Mino T. "Internal Energy-based Competition between Polyphosphate- and Glycogen-accumulating bacteria in Biological Phosphorus Removal Reactors-Effect of P/C Feeding Ratio." (1997), *Water Res.* **31**:1430-1438.
7. Jeon C. O. and Park J. M. "Enhanced Biological Phosphorus Removal in a Sequencing Batch Reactor Supplied with Glucose as a Sole Carbon Source." (2000), *Water Res.* **34**:2160-2170.