

프로피온산의 혐기성 분해시 구리의 저해 효과

신항식, 이채영

한국과학기술원 토목공학과

Inhibitory Effects of Copper on the Anaerobic Degradation of Propionate

Hang-sik Shin and Chae-young Lee

Department of Civil Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

The effects of copper on the anaerobic degradation of propionate were studied using anaerobic batch reactors. The apparent inhibitory effects of copper on the anaerobic degradation of propionate could be observed from behaviors of intermediates, ultimate methane yield(UMY) and specific methanogenic activity(SMA). There was little inhibition at the concentration of 2.5 mg Cu²⁺/L. Beyond this concentration, the inhibitory effects increased with increasing dose of coppers. The 50% inhibition of UMY and SMA occurred at copper dosage of 33.8 and 24.1 mg Cu²⁺/gVSS, respectively. The inhibitory effect based on the UMY was gradually reduced with the operation time due probably to the acclimation of microorganisms and/or binding of the added copper by ligands (and possibly ion exchange sites) contained on the cell membrane and extracellular polymer matrix whereas it based on the SMA might exclude the this phenomena. Therefore, the methodology for interpretation of inhibition data based on the SMA was more accurated than the UMY.

There was no inhibitory effect in batch reactors supplemented with sulfate due to an antagonistic action of the sulfate reducing bacteria. Propionate degradation was initially retarded for copper inhibited samples but it gradually degraded afterward. Based on the mass removal considering take into account the propionate to acetate conversion, propionate degradation may appear more affected than acetate. This result revealed that the hydrogenotrophic methanogens were the most affected by copper.

Key Words : anaerobic digestion, copper, inhibitory effect, specific methanogenic activity, sulfate, ultimate methane yield, hydrogenotrophic methanogens

초 록

프로피온산의 혐기성 분해시 구리의 잠재적인 저해효과를 평가하기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 프로피온산의 혐기성 분해시 구리의 저해효과는 중간 생성물, 최종 메탄 수율 및 비메탄 활성도를 이용하여 평가하였다. 구리의 농도 2.5 mg Cu²⁺/l에서는 저해 현상이 거의 발생하지 않았으나, 농도 증가에 따라 저해효과가 점차 증가하는 경향을 보였다. 최종 메탄 발생량 및 비메탄 활성도를 이용하여 산정한 50% 저해농도는 각각 33.8 및 24.1 mg Cu²⁺/gVSS로 나타났다. 최종 메탄 수율을 이용하여 산정한 저해효과는 운전기간이 지속됨에 따라 미생물 적응 및 첨가한 구리의 용존성 리간드와 체외효소와 결합으로 인하여 점차 저감되는 현상이 나타났다. 초기 메탄 발생속도를 근거로 산정한 비메탄 활성도는 이와 같은 영향을 상대적으로 제외할 수 있으므로 중금속에 의한 저해효과를 보다 정확하게 산정할 수 있을 것으로 판단된다.

황산염을 첨가한 경우 황산염 환원 미생물의 길항작용으로 인하여 첨가한 구리가 환원된 황화물과 결합하여 구리에 의한 저해효과는 거의 없는 것으로 나타났다. 구리를 첨가한 경우 초기 프로피온산의 분해가 지연되었으나, 점차 분해되는 경향을 보였으며, 프로피온산의 초산으로의 전환을 고려시 프로피온산의 분해가 초산의 분해 보다 구리의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 고려시 구리에 의한 저해효과는 수소 이용 메탄균이 초산 이용 메탄균에 비해 보다 민감한 것으로 판단된다.

주제어 : 혐기성 공정, 중금속, 구리, 저해효과, 비메탄 활성도, 황산염, 최종 메탄 수율, 초산 이용 메탄균

1. 서 론

중금속은 다양한 효소의 sulphydryl group과 반응하여 효소의 작용을 불활성시킴으로서 미생물 성장 저해 또는 직접적으로 미생물을 사멸화시키는 것으로 알려져 있다(Mosey and Hughes, 1975). 다른 독성물질과 달리 중금속은 생물학적으로 분해가 불가능하며, 존재하는 환경의 물리적, 화학적 특성에 따라 독성 효과가 상이하다. 중금속의 독성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 speciation과 partitioning으로 알려져 있다(Hayes and Thesis, 1978). 미량으로 존재하는 경우 다른 이온과 같이 효소와 조효소의 작용을 활성화시키거나 과도한 양이 존재하는 경우 저해 또는 독성물질로 작용한다. 중금속의 경우 혐기성 상태에서는 황화물(크롬 제외),

탄산염 또는 수산화물 형태로 침전하거나 슬러지의 리간드에 결합하는 것으로 알려져 있다.

도시하수의 경우 다양한 발생원에서 배출되는 폐하수로 인해 중금속의 농도가 상당량 존재하는 것으로 알려져 있다(Davis and Jackson, 1975; Klein et al., 1974). 대부분의 도시하수처리시 중금속은 일차 또는 이차처리 공정에서 제거되며, Petrasek과 Kugelmann(1983)에 의하면 도시하수처리 공정의 슬러지의 경우 중금속의 농도가 10-30배 농축되는 것으로 알려져 있다. 고농도의 중금속을 함유한 슬러지의 경우 슬러지 안정화 공정의 실패 및 이용할 수 있는 공정이 제한적이게 된다. 혐기성 공정의 경우 일반적으로 중금속에 의해 효율 저감이 예상되는 주요한 공정이며, Barth 등(1965)에 의하면 이차처리 공정을 포함하는 도시하

수 처리장의 경우 유입 폐수내의 아연, 구리 및 니켈의 경우 각각 80, 75, 및 28%가 혐기성 공정에 유입되는 것으로 알려져 있다. Swanwick 등 (1969)은 혐기성 공정에 관한 광범위한 연구결과 부적절한 설계와 운전 다음으로 반응조의 문제 야기 및 고장의 주요한 원인으로 작용한다고 제시하고 있다. 특히, 구리와 아연은 주 원인이 되는 중금속으로 알려져 있어 이에 대한 영향 규명이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 혐기성 공정에서 중금속에 의한 잠재적인 저해효과를 평가하기 위하여 프로피온산에 적용된 입상슬러지를 이용하여 구리를 대상으로 회분식 실험을 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 회분식 실험

본 연구에서는 유기물의 혐기성 소화시 구리의 잠재적인 저해현상을 규명하기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 대상 기질로는 프로피온산을 이용하였으며, 동일 기질을 사용하여 운전된 UASB 반응조의 미생물을 채취하여 이용하였다. 사용된 미생물의 농도는 TSS와 VSS가 각각 34,735 및 22,

694 mg/l이며, VSS/TSS비는 약 65%였다. 대상 기질은 COD 기준으로 프로피온산을 2,000 mg/l로 조정하여 이용하였다. 특히, 혐기성 반응조내의 sulfidogenic 반응을 이용하여 중금속의 황화물 형태의 침전으로 인한 독성 저감 효과를 규명하기 위하여 황산염을 첨가한 실험을 동시에 수행하였다.

사용된 반응기는 유효용량 200ml 회분식 반응기를 이용하였다. 구리는 $CuCl_2$ (MW: 134.45)를 이용하였으며, 실험에 사용된 MSM(mineral salts medium)은 Shelton과 Tiedje(1984)의 방법을 수정하여 실험을 수행하였다. 배지내의 알칼리도 유지를 위해 $NaHCO_3$ 를 첨가하였으며, pH는 2N HCl과 6N NaOH를 이용하여 6.8로 고정하였다. 최종적으로 N_2 가스를 이용하여 purging 후 35°C로 고정된 rotary incubator에서 실험을 수행하였다.

2.2 분석방법

발생가스의 조성은 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 GC(gas chromatography, Gow Mac series 580)를 이용하였으며, 칼럼은 Porapak Q(80/100 mesh)를 충전제로 사용한 6ft×2mm(9.d) stainless steel

Table 1. Composition of anaerobic salts medium

Composition and concentration(per liter)	
Phosphate buffer (adjusted pH 7.0) 0.27g of KH_2PO_4 0.35g of K_2HPO_4	Trace metals 0.5 mg of $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.05 mg of H_3BO_3 0.05mg of $ZnCl_2$ 0.03 mg of $CuCl_2$
Mineral salts 0.53g of NH_4Cl 0.075g of $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.1 g of $MgCl_2 \cdot H_2O$ 0.02 g of $FeCl_2 \cdot 4H_2O$	0.01 mg of $Na_2MoO_4 \cdot 4H_2O$ 0.5 mg of $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.5 mg of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.05 mg of Na_2SeO_3

column을 사용하였다. Column, injector 및 detector의 온도는 각각 50, 80 및 90°C 이며, 헬륨(30ml/min)을 운반기체로 이용하였다.

VFA(volatil fatty acid)는 FID(flame ionization detector)가 장착된 GC(HP 5890 series II)를 이용하여 분석하였다. FFAP capillary column(50-m long, 0.2mm(i.d), 0.17m(film thickness)을 사용하였으며, oven, injector 및 detector 온도는 150, 230 및 250°C 이며, 질소를 운반기체로 이용하였다. 다른 분석항목은 Standard Methods에 준해 실험을 수행하였다(APHA-AWWA-WEF, 1992).

2.3 해석방법

구리 첨가에 따른 운전기간별 미생물의 SMA와 누적메탄 발생량 거동은 Han 등(1988) 이 제시한 일반화된 비선형 저해 모델식 (1)과 VFA (volatile fatty acid)분해 거동을 이용하여 평가하였다. 일반화된 비선형 저해 모델을 이용하여 평가된 저해효과는 Fig. 1에 제시된 것과 같이 지수 상

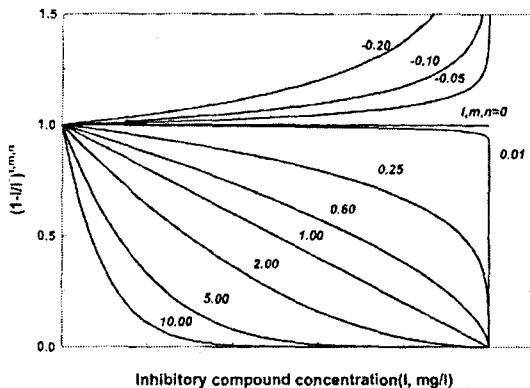


Fig. 1. Inhibitory characteristics of generalized non-linear inhibition model(for I, m, n)
 i) <0 : stimulation, ii) 0: non-inhibition,
 iii) 0<I,m,n,1 slightly inhibition,
 iv) 1: linear inhibition, v) >1 severely inhibition.

수에 따라 5가지 형태로 표현된다.

$$GNI = (1 - \frac{I}{I^*})^{l, m, n}$$

단, GNI(generalized nonlinear inhibition) = 일반화된 비선형 저해

I = 임의의 구리 농도(mg/l)

I* = 100% 저해를 미치는 구리 농도(mg/l)

l, m, n = 동력학적 상수

3. 실험결과 및 고찰

구리에 의한 저해효과를 규명하기 위하여 프로피온산을 기질로 이용하여 운전한 반응조에서 미생물을 채취하여 실험을 수행하였다. 구리의 농도는 반응조내 최종 농도가 각각 2.5, 5, 10, 20 및 40 mg/l가 되게 농축액을 첨가하여 실험을 수행하였다. 황산염 첨가에 따른 영향을 규명하기 위하여 프로피온산을 첨가한 경우 황산염에 의한 영향 즉, 혐기성 환원조건하에서 환원된 황화물을 중금속과 결합시킴으로서 중금속의 저해효과 저감과 효율적인 처리가능성을 평가하기 위하여 황산염 환원균 활성이 우수한 SO₄²⁻/COD 비 1:1에서 아울러 실험을 수행하였다.

구리의 경우 2.5mg/l까지는 control과 거의 유사한 거동을 보이고 있으나, 농도 5, 10, 20 및 40 mg/l로 증가할수록 저해효과가 점차 증가하는 양상을 보였다. 그리고 농도 10mg/l이상에서는 첨가한 입상슬러지의 검은색이 점차 황토색으로 변화되는 현상이 관찰되었다.

본 실험에서는 프로피온산을 기질로 이용한 연속 반응조에서 채취한 미생물을 이용함으로써 초기 지체기간은 거의 없는 것으로 나타났다. 특히, 구리의 농도가 40mg/l인 경우는 20mg/l이하에서와는 상이한 거동을 보였다. 즉, 20mg/l 이하에서는 운전기간이 10일 이상 되는 경우에는 저해효과가 상당

히 저감되어 control에 비해 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 40mg/l에서는 운전기간이 지속되어도 저해효과가 매우 큰 것으로 나타났다. 본 연구에서는 중금속의 환경적인 인자에 의해 야기될 수 있는 침전 등으로 인한 저해효과 저감을 최소화하기 위하여 control의 메탄 가스 발생량이 일정한 시기를 기준으로 저해효과를 평가하였다. 이 경우 농도가 2.5, 5, 10, 20 및 40mg/l에서 저해정도는 각각 99, 97, 92, 86 및 26%로 나타났다. 구리 첨가에 따라 비메탄 활성도 값은 각각의 농도에서 0.2368, 0.2321, 0.1850, 0.1719, 0.1216 및 0.048 mg-COD/g-VSS.d로 나타나 구리 첨가시 비메탄 활성도가 최대 메탄 발생량에 비해 보다 저해를 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 2에 제시된 것과 같이 황산염을 첨가한 경우에는 구리의 농도에 상관없이 저해정도가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 첨가된 황산염이 황산염 환원 미생물에 의해 황화물로 환원되어 첨가된 구리와 결합함으로써 구리에 의한 저해효과가 저감되었기 때문으로 판단된다. Mosey와 Hughes(1975)에 의하면 중금속에 의한 혐기성 공정의 저해는 중금속 이온이 한계 농도 이상으로 존재하는 경우에만 발생한다고 제시하고 있다. Ghosh(1972)에 의하면 어떤 중금속은 매우 낮은

농도로 존재하여도 미생물에 많은 저해효과를 끼치나, 중금속의 농도가 높은 경우에도 충분한 황화물이 존재하는 경우 이들 물질이 침전제(precipitant)로 작용하여 저해효과를 저감하는 것으로 제시하고 있다.

Lawrence와 McCarty(1965)에 의하면 구리, 니켈, 아연 및 철의 경우에 황산염을 첨가하는 경우 가스 발생량이 감소하나 혐기성 소화조의 성능에는 영향을 미치지 않는 것으로 제시하고 있다. 즉, 중금속이 존재하는 경우 일정량의 황산염의 첨가는 중금속에 의한 저해효과를 저감할 수 있으나, 황산염 환원균과 메탄균의 기질 경쟁으로 인하여 상대적으로 메탄 가스 발생량이 저감되는 현상이 나타난다. Fig. 2에서도 제시된 것처럼 황산염을 첨가한 경우에는 구리에 의한 영향은 미미하였으나 황산염 환원균의 기질 소모로 인하여 발생하는 메탄가스 발생량은 저감되었다.

Fig. 3은 구리 농도에 따른 최종 메탄 발생량의 실험치와 비선형 모델에 의한 예측치를 제시하고 있다. 구리에 의한 최종 메탄 발생량의 저해효과는 한계 농도 이하에서는 상대적으로 적었으나, 한계 농도 이상에서는 급격한 저해현상이 나타났다. 비선형 모델로 예측한 최종 메탄 발생량(UMY₀)은 0.302 mlCH₄/mgCOD로 이론치인 0.348mlCH₄/

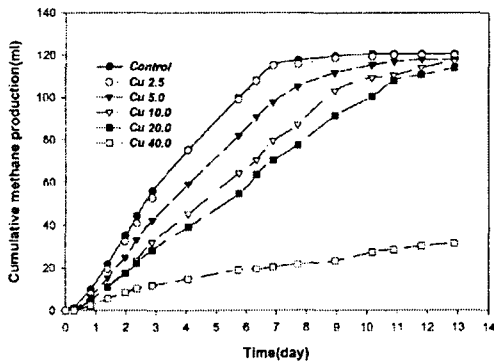


Fig. 2. Effect of copper on propionate utilizing microorganisms

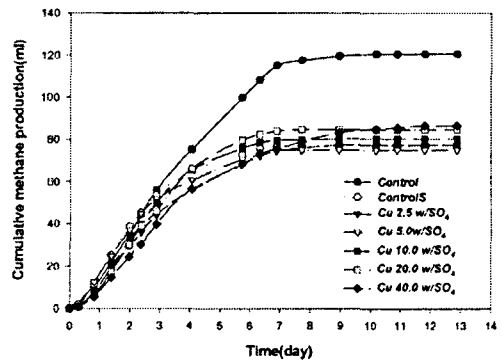


Fig. 3. Effect of sulfate addition on copper toxicity

mgCOD의 약 87%의 값을 나타내었다. 비선형 모델의 상수(m)와 50% 저해 농도는 각각 0.224와 38.3 mg/l로 나타났다. 중금속에 의한 저해효과는 일반적으로 미생물 단위 그래당 중금속의 농도로 평가하여야만 정확한 평가가 가능하다. Parkin과 Speece(1982)에 의하면 구리의 한계 및 저해 농도는 혐기성 반응조의 고품질 농도와 상관성이 있으며, 이와 같은 관계는 대부분의 생물학적 반응기에 적용된다. Hickey 등(1989)에 의하면 반응조의 고품질 함량을 증가시 중금속에 의한 영향을 저감할 수 있었으며, Lamb와 Tollefson(1973)의 경우 활성 슬러지에서 유사한 결과를 얻었다. 최종 메탄 발생량을 기준으로 평가시 50% 저해를 미치는 구리 농도는 33.8 mg Cu/gVSS로 나타났다. Hickey 등(1989)에 의하면 잉여 슬러지의 혐기성 소화시 50% 저해를 미치는 구리의 농도는 13.5mg Cu/gVS로 제시하고 있다. 본 연구에서 산정한 50% 저해농도가 Hickey 등(1989)이 제시한 농도에 비해 약 2.5배 정도 높은 값을 보이고 있다. 이는 본 연구의 운전기간이 상대적으로 길어 첨가된 구리와 미생물에 의해 생성되는 체외효소 등의 용존성 리간드와 결합하여 구리의 독성이 상대적으로 저감되었기 때문에 사료된다. 일반적으로 용존성 리간드와 수용상에서의 결합과 황화물은 독성효과를 저감하는 것으로 알려져 있다.

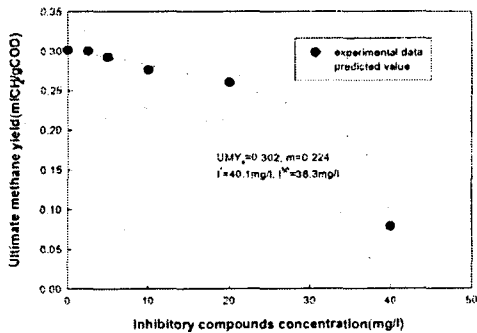


Fig. 4. Evaluation of UMY₀, m, and I¹ for the effect of the copper concentration on the ultimate methane yield

Fig. 4는 구리 농도 첨가에 따른 비메탄 활성도의 실험치와 예측치를 제시하고 있다. 구리에 의한 비메탄 활성도의 저해효과는 초기 메탄 발생 속도를 기준으로 산정하여 운전기간에 따른 미생물 적응 및 용존성 리간드와 결합에 의한 영향을 배제하였다. 구리 첨가량을 증가함에 따라 비메탄 활성도 값은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 비선형 모델로 예측한 비메탄 활성도(k₀), 상수(n) 및 50% 저해 농도는 각각 0.226, 1.347 및 24.1mg/l로 나타났다. Fig. 3과 4에서 산정한 비선형 모델의 상수 값을 Fig. 1을 이용하여 평가시 구리에 의한 저해효과는 최대 메탄 발생량 보다는 비메탄 활성도에 보다 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 초기 메탄 발생 속도를 이용함으로써 첨가한 구리의 독성 효과를 저감할 수 있는 미생물의 적응 또는 용존성 리간드와의 결합에 의한 영향을 최대한 배제하였기 때문으로 판단된다. 비메탄 활성도에 50% 저해를 미치는 구리의 농도는 Table 2에 제시되어 있는 것과 같이 21.2 mg Cu/gVSS로 초기 기질 분해 속도를 기준으로 산정한 Lin (1992)의 결과와 거의 유사한 값을 나타내고 있다. Lin (1992)에 의하면 구리는 카드뮴과 함께 혐기성 공정에 가장 저해효과가 큰 중금속이며, 납과 니켈은 상대적으로 영향이 가장 없는 중금속으로 제시하고 있다. Hickey 등(1989)에 연구결과도 구리의 경우

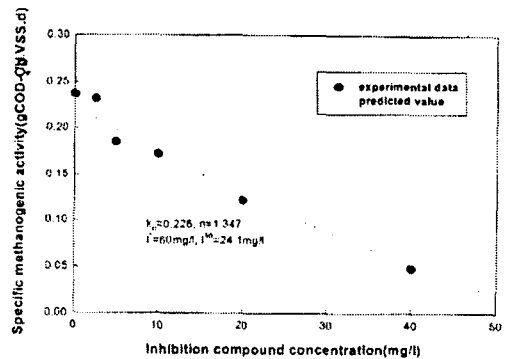


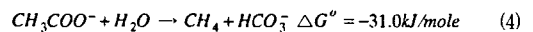
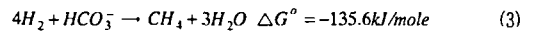
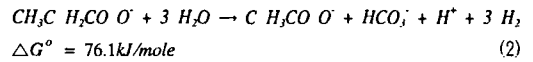
Fig. 5. Evaluation of k, n, and I¹ for the effect of the copper concentration on the anaerobic digestion of propionate

가 가장 혐기성 공정에 영향을 미치며, 이와 같은 결과는 다른 연구에서도 유사한 결과를 보이고 있다(Hayes and Thesis, 1978). Lin(1992)의 연구 결과에 의하면 낙산, 프로피온산 및 초산 분해시 저해를 미치는 구리의 농도는 각각 16.5, 17.0 및 18.0 mgCu/gVSS로 나타나고 있다.

Fig. 5는 구리 농도 첨가에 따른 VFA 거동을 제시하고 있다. 운전 4.1일에는 초산의 농도는 상대적으로 거의 일정하나 구리 농도 증가에 따라 프로피온산의 제거율이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 운전 6.9일의 경우에도 4.1일 경우와 유사한 경향을 보이고 있다. Control과 구리 2.5 mg/l를 첨가한 경우 프로피온산은 초산으로의 전환이 완전하게 이루어졌으나, 구리 농도가 5.0 mg/l 이상인 경우 일부 프로피온산만이 초산으로 전환되었다. 특히, 구리 농도 40 mg/l인 경우 메탄 가스 발생량은 급격하게 감소하였으나 초산과 프로피온산의 축적 현상은 심하게 나타나지 않았다.

Hickey 등(1989)은 구리 농도 75 mg/l에서는 상당한 메탄 발생량의 저해가 나타났으나 VFA 축적 현상은 발생하지 않았으며, Cu 농도 100과 150 mg/l에서는 VFA중 초산의 축적이 일부 발생하였다고 제시하고 있다. Lawrence와 McCarty(1965)에 의하면 중금속에 의한 저해는 메탄균뿐만 아니라 산생성균의 경우에도 거의 같은 정도의 저해를 받는다고 제시하고 있다. Lin (1992)의 연구결과에 의하면 구리에 의한 혐기성 공정의 저해는 큰 차이

는 없으나 낙산 분해균 > 프로피온산 분해균 > 초산 이용 메탄균의 순으로 발생하는 것으로 나타났다. 프로피온산의 경우 아래의 식 (2), (3) 및 (4)에 제시된 것 처럼 일련의 단계를 거쳐 최종적으로 메탄으로 전환된다(Thauer et al., 1977).



특히, 프로피온산의 메탄화는 유기물질의 메탄, 이산화탄소로의 생물학적 전환(bioconversion)에서 중요한 중간단계(intermediate)이다. 프로피온산의 분해는 프로피온산으로부터 초산(acetate), 수소(hydrogen) 및 이산화탄소(carbon dioxide)를 생성하는 obligate proton-reducing acetogens와 수소 및 초산 이용 메탄균의 존재가 필수적이다. 프로피온산 분해시 식 (2)와 같이 1몰의 초산이 생성되며, 이와 같은 양론식을 고려시 프로피온산의 분해가 초산의 분해에 비해 상대적으로 구리의 저해에 민감한 것으로 판단된다. 프로피온산의 초산으로의 전환은 수소 축적에 의해 저해를 받으며, 반응이 진행되기 위해서는 수소분압이 10⁻⁶-10⁻⁴atm (0.1-10.1 Pa) 이하로 유지되어야 한다

Table 2. Fifty percent toxicity thresholds for copper

Parameter	Copper					
	HPr		HAc	HPr	n-HBu	WAS
I ₅₀ (mgCu/gVSS)	33.3 ¹⁾	21.2 ²⁾	18.0	17.0	16.5	13.5 ³⁾
Reference	This study		Lin C-Y(1992)			Hickey et al.(1989)

1) estimated based on the ultimate methane production yield

2) estimated based on the specific methanogenic activity

3) mg Cu/gVS

10-4atm (0.1-10.1 Pa) 이하로 유지되어야 한다 (Harper et al., 1986). 이와 같은 반응은 식 (3)과 같이 수소 이용 메탄균에 의해 이산화탄소가 메탄으로 환원됨으로써 달성된다. 만일, 유기물질의 메탄화 과정에서 위의 반응이 저해를 받는 경우 프로피온산의 축적이 예상된다. 따라서, 구리에 의한 혐기성 공정의 저해는 상대적으로 초산 이용 메탄균에 비해 수소 이용 메탄균에 보다 영향이 큰 것으로 사료된다.

4. 결 론

1) 프로피온산의 혐기성 분해시 구리 농도를 2.5,

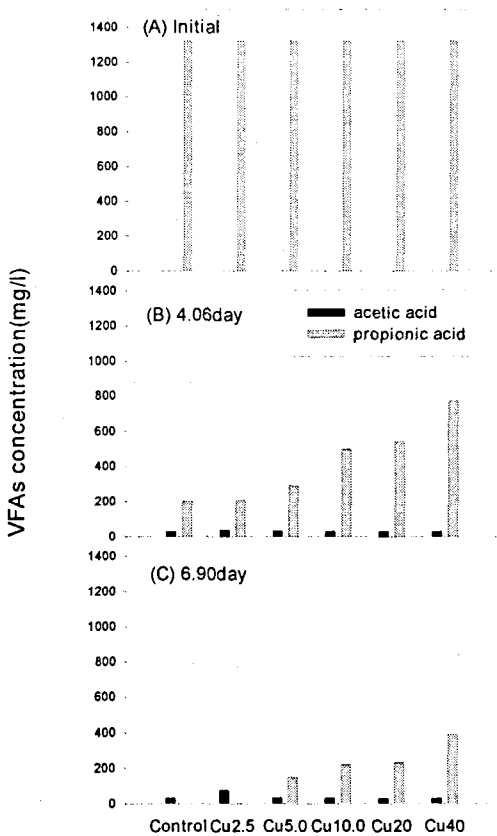


Fig. 5. Copper effect of volatile fatty acids in anaerobic degradation of propionate

5, 10, 20 및 40 mg/l를 첨가한 경우 최종 메탄 수율을 이용하여 산정한 상대적인 미생물 활성도는 각각 99, 97, 92, 86 및 26%로 나타났다.

2) 구리 첨가량을 증가함에 따라 비메탄 활성도 값은 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 비선형 모델로 예측한 비메탄 활성도(ko), 상수(n) 및 50% 저해 농도는 각각 0.226, 1.347 및 24.1mg/l로 나타났다

3) 비메탄 활성도의 경우 프로피온산의 혐기성 분해시 구리의 영향에 대한 영향이 상대적으로 최종 메탄 수율 보다 민감하게 나타나 중금속에 의한 저해효과를 보다 정확하게 산정할 수 있을 것으로 판단된다. 비메탄 활성도로 산정한 50% 저해를 미치는 구리의 농도는 21.1 mg Cu²⁺/gVSS로 나타났다.

4) 황산염의 첨가는 환원된 황화물과 구리의 침전으로 인해 독성을 저감할 수 있으나 황산염의 농도가 높은 경우 MPB와 SRB에 의한 기질 경쟁 또는 환원된 황화물에 의한 미생물의 저해가 예상된다.

5) 구리를 첨가한 경우 초기 프로피온산의 분해가 지연되었으나, 운전 기간 증가에 따라 분해율이 증가하였다. 프로피온산의 초산으로의 전환을 고려시 프로피온산의 분해가 초산의 분해 보다 구리의 영향을 많이 받는 것으로 나타나 구리에 의한 저해효과는 수소 이용 메탄균이 초산 이용 메탄균에 비해 보다 민감한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1997년 환경부 선도기술개발 사업(G7)의 일환으로 환경부와 (주) 삼성물산 건설기술연구소의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Barth E. F., English J. N., Salotto B., V., Jackson B. N., and Eitinger M. B. 1965. Field survey of four municipal wastewater treatment plants receiving metallic wastes, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 37: 1101-1117.
- Davis J. A. III, and Jackson J. 1975. Heavy metals in wastewater in three urban areas. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 47: 2292-2297.
- Ghosh, S. 1972. Anaerobic processes. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 44: 948-959.
- Han, K. H., and Levenspiel O. 1988. Extended monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition, *Biotechnol. Bioeng.* 32: 430-437.
- Haprer, S. R., and Pohland, F. G. 1986. Recent development in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment, *Biotechnol. Bioeng.* 28: 585-602.
- Hayes T. D., and Thesis T. L. 1978. The distribution of heavy metals in anaerobic digestion, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 50: 61-72.
- Hickey, R. F., Vanderwielen, J., and Switzenbaum, M. S. 1989. The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic digestion. *Wat. Res.* 23: 207-218.
- Klein L. A., Lang, M., Nash, N., and Krishcner, S. L. 1974. Sources of metals in New York City wastewater, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 46: 2653-2662.
- Lamb A., and Tollefson E. L. 1973. Toxic effects of cupric chromate and chromic ions on biological oxidation. *Wat. Res.* 7: 599-605.
- Lawrence A. W., and McCarty P. L. 1965. The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 37: 392-406
- Lin C-Y. 1992. Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion, *Wat. Res.* 26(3): 177-183.
- Mosey F. E., and Hughes D. A. 1975. The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestion, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 74: 18-39.
- Parkin G. F., and Speece R. E. 1982. Modeling toxicity in methane fermentation systems. *J. enviro. Engng. Div., Proc. Am. Soc. civ. Engrs.* 108: 277-281
- Petrasek A. C., and Kugelmann I. J. 1983. Metal removal and partitioning in conventional wastewater treatment plants, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 55: 1183-1190.
- Shelton, D. R., and Tiedje, J. M. 1984. General method for determining anaerobic biodegradation potential, *Appl. Environ. Microbiology*, 47(4): 850-857
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1992. 18th Ed. American. Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Swanwick, J. D., Shurben, D. G., and Jackson, S. 1969. A survey of the performance of sewage sludge digesters in

Great Britain. J. Wat. Pollut. Control Fed.,
68: 639-653.

Thauer, R. K., Jungermann, K., and
Decker, K. 1977. Energy conservation in
chemotrophic anaerobic bacteria. Ba-
teriology Rev., 41: 100