

혐기성소화의 물질분해 및 메탄생성에 대한 CO₂ 분압의 영향

이국의 · 김영철* · 서명교**

동의공업대학 화학공업과
*경성대학교 공과대학 건설 · 환경공학부
**동의공업대학 환경시스템공학과

Effects of PCO₂ on Methane Production Rate and Matter Degradation in Anaerobic Digestion

Kook Eui Lee, Young Chur Kim* and Myung Gyo Suh**

Dept. of Chemical Industry, Dongeui Institute of Technology

**Dept. of Civil & Environmental Engineering, Kyung-Sung University*

***Dept. of Environmental Systems Engineering, Dongeui Institute of Technology*

ABSTRACT

Effects of carbon dioxide partial pressure(PCO₂) on bacterial population, methane production rate and matter degradation in anaerobic digestion were investigated by using anaerobic chemostat type reactors at 35 ± 1°C, at the HRT of 7 days. At PCO₂ of 0.5 atm, the specific methane production rate and specific substrate removal rate reached the maximum rates. The methane production rates in the reactors fed by mixed substrate were 26% higher than those obtained under the controlled condition. The number of acetate consuming methanogenic bacteria enumerated by the MPN(most probable number) method, decreased when PCO₂ exceeded 0.7 atm. Hydrogen consuming methanogenic bacteria and homoacetogenic bacteria increased as PCO₂ increased from 0.1 to 0.6 atm, however, decreased slightly at PCO₂ above 0.7 atm. The number of hydrolytic bacteria, sulfate-reducing bacteria and H₂-producing acetogenic bacteria were not much influenced by the change of PCO₂. The potential methanogenic activity reached the maximum at PCO₂ 0.5 atm, however, decreased significantly when PCO₂ exceeded 0.7 atm. It was considered that the inhibition of specific methane production rate at PCO₂ above 0.7 atm would depend on free CO₂ concentration in solution.

Keywords : PCO₂, Methane production, Matter degradation, Bacterial number, Activity

I. 서 론

혐기성소화는 호기성소화와 비교해 세균의 증식속도가 느려 긴 체류시간을 필요로 하며, 그로인해 대용량의 반응조를 필요로 하고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 연구가 급속히 진전되어, 반응조내의 미생물의 체류시간을 길게 유지할 수 있는 UASB법, 유동상법, 혐기성접촉법 등이 개발되어 보급되고 있다. 지구환경 시대라고 일컬어지는 오늘, 에너지회수형인 혐기성소화법의 중요성이 점차 재인식되고 있고, 기질제거의 촉진, 높은 활성도를 유지하는 혐기성세균의 탐색과 이용, 산생성균이나 메탄생성세균 이외의 세균의 활동에 의해 혐기성소화의 처리효율을 증가시키려는 새로운 방법이 활발하게 진행되고 있는 실정이다.

최근, 혐기성소화조에서 생성된 메탄 및 CO₂를 가스 분리막을 이용하여 분리하고, CO₂ 가스는 다시 소화조

에 공급하는 방식에 의해 처리효율의 향상과 동시에 메탄생성량을 증가시킨 새로운 방법이 보고되고 있다^{1,4)}. 그러나, 하수슬러지나 축산폐기물과 같이 기질조성이 복잡한 유기성폐기물을 CO₂ 분압을 조절하여 처리 할 경우, 복잡한 유기물의 소화과정에 영향을 미치는 CO₂ 분압의 영향을 규명하기 위해, 각각의 유기물 성분의 소화과정을 파악해야 할 필요가 있다고 사료된다. 따라서, 본 연구는 하수슬러지의 유기물성분과 거의 같은 비율이 되도록 조절한 혼합기질을 이용하여 기질제거속도와 메탄 생성속도 및 혐기성세균군에 대한 CO₂ 분압의 영향과 높은 CO₂ 분압하에서 저해에 대하여 검토하였다.

II. 실험방법

1. 실험장치

실험에 사용한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치

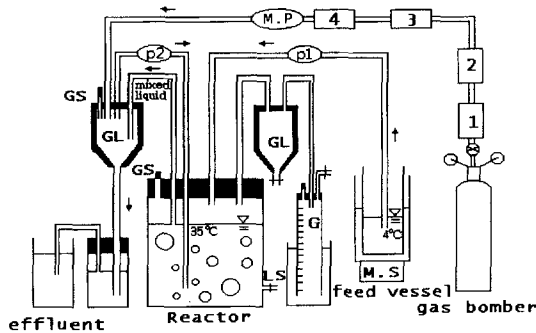


Fig. 1. Schematic diagram of the continuous fermentation system.

1: gas clean filter, 2: oxygen trap, 3: indicating oxygen column, 4: silicagel trap & feed gas sampling, GL: gas and liquid separator, M.P: micro pump, p1: substrate micro pump, GS: gas sampling port, LS: mixed liquid sampling port, G: gas collection system.

는 3의 유리용기로서, 유효용적이 2인 chemostat형 반응조이다. 기질은 극미량 정량펌프를 사용하여 연속적으로 공급하였으며, 생성된 소화가스 및 공급한 가스는 순환펌프를 이용하여 순환시킴으로서 기상부와 액상부간의 접촉이 원만히 되도록 하였고, 흡인력에 의해 연속적인 소화액의 유출이 가능하도록 제작하였다. 가스 시료채취구(G.S)는 여러 곳에 설치한 후, 각 시료채취구의 가스농도가 동일한 것을 확인한 후에 본 실험을 수행하였다. 또한, 본 실험을 수행하면서 주기적으로 각 가스채취구에서 가스농도를 확인하였다.

CO₂ 및 N₂ 가스의 공급은 회전식 미량정량펌프를 사용하여 연속적으로 공급하였으며, CO₂ 분압은 반응조내의 기상부를 기준으로 가스크로마토그래피의 측정결과에 의해 조절하였다. 공급하는 가스중의 불순물질과 미량의 산소를 제거하기 위해 가스 clean filter 및 산소제거칼럼을 설치하였고, 또한 산소검지칼럼을 설치해 가스 중의 산소의 유무를 확인했다. 발생한 가스는 물속에 녹지 않도록 산성의 포화식염수(H₂SO₄, 2%)에 의한 수상치환법을 이용하였고, 반응조내의 기압은 17기압이 되도록 유지하였다. 기질은 실온에서 변질되기 쉬우므로 냉각장치를 이용하여 기질 탱크내의 온도를 4±1°C로 유지하였다.

2. 유입기질 및 실험조건

반응조내의 온도는 35±1°C, HRT는 김등⁴⁾의 연구를 참고로 하여 7일로 설정하였다. 실험에 사용한 기질의 조성은 Table 1에 나타내었다. 각 반응조의 유입COD_{cr} 농도는 12000 mg/l로 설정하고, CO₂ 분압의 영향에

Table 1. composition of substrate(per liter)

Composition	Mixed substrate
Starch	6.0 g
Peptone	3.04 g
Yeast extract	3.04 g
KH ₂ PO ₄	0.4 g
K ₂ HPO ₄	0.4 g
NH ₄ Cl	3.0 g
MgSO ₄	0.4 g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.05 g
NaHCO ₃	3.0 g
Mineral solutiona	10 ml

a)Contains in milligrams per liter of distilled water: CoCl₂ · 6H₂O 120; AlK(SO₄)₂ 10; NaCl 1000; Na₂MoO₄ 10; FeCl₂ · 6H₂O 400; MnCl₂ · 4H₂O 100; CuSO₄ · 5H₂O 10; H₃BO₃ 10; NiCl₂ · 6H₂O 20.

대해 실험을 수행하였다. CO₂ 분압을 조절하지 않은 상태(이하 control조라 한다)는 0.37기압이었다. CO₂ 분압의 조절은 control조의 CO₂ 분압 보다 분압을 낮게 할 때는 질소가스를 공급하였으며, control조 보다 분압을 높게 할 때는 CO₂ 가스를 공급하여 각각의 CO₂ 분압을 조절하였다. 반응조내의 CO₂ 분압의 조절은 각 CO₂ 분압에서 ±2%이하가 되도록 유지하였다. 각 조건의 실험에 대해 정상상태에 도달한 것을 확인하기 위해 가스생성량 및 가스조성은 1일 1회, VFA(Volatile Fatty Acid), COD_{cr}, VSS 등은 1주일에 2~3회 측정을 하여 측정치가 안정되었을 때를 정상상태로 판정하고, 정상상태에서 6~7회 측정된 데이터의 평균값을 해석에 사용하였다.

3. 측정방법

가스 생성량은 가스수집 cylinder의 눈금의 변화를 측정해 그 체적을 표준상태(0°C, 1기압)에서 가스량으로 환산한 것이다. 가스조성(CH₄, CO₂, N₂)의 분석은 TCD gas chromatography(Shimadzu GC-14A, Column 충전제: Molecular sieve 5A, Column온도: 50°C, Detector온도: 150°C, Carrier gas: Ar)를 사용하였고, VFA농도는 상정액에 1N의 염산을 첨가하여 pH가 2이하가 되도록 조절한 후, FID gas chromatography(Shimadzu GC-8A, Column 충전제: 60/80Greensorb-T, Column온도: 160°C, Detector온도: 180°C, Carrier gas: He)에 의해 측정을 하였다. 균체의 탄소농도측정은 시료의 변질을 막기 위해 얼음을 충전한 용기에 넣어 초음파처리(Branson Sonifier, 20W, 3분)를 한 후, TOC분석기(TOC-5000, Shimadzu)에 의해 측정을 하였다. 각 수질항목은 혼합액을

14000 rpm에서 40분간 원심분리하여 그 상침액을 분석에 사용하였다. MLVSS, COD_{cr}는 Standard Method,⁵⁾ 탄수화물농도는 페놀·황산법⁶⁾에 의해, 단백질농도는 Lowery법,⁷⁾ DOC 및 IC는 TOC-5000에 의해 측정을 하였다.

4. 세균수의 측정방법

혐기성 상태의 조작은 Hungate 가스 주사법⁸⁾을 이용하였고, 분사가스는 350°C의 환원동칼럼에 의해 산소를 제거한 가스를 사용하였다. 각 세균군의 선택배지는 기존의 연구자들⁹⁾의 배지를 참고로 하였으며, 수소이용 메탄생성세균 및 Homoacetogenic 세균의 탄소원으로서 시험관의 기상부에 80% H₂+20% CO₂ 혼합가스를 1.5 atm, 1분간 주입하였다. 각 세균군의 측정배지는 5단계 5개씩 접종하고, 36°C에서 배양하였다. 산생성세균은 3주간 배양하고 세균의 증식에 의해 생성한 백색의 침전물이 있는 것을 양성으로 판정하였다. 단백질 및 전분 가수분해세균은 배지에 네슬러 시약을 첨가할 때 대사산물인 암모니아가 존재하므로서 갈색을 나타내는 것을 양성, 무색은 음성으로 판정하였다. 전분 가수분해세균의 측정에는 페놀-황산법을 이용하여 발색시키고, 옐로우색을 띄면 양성, 흑갈색은 음성으로 판정하였다. 또한, 황산염 환원세균은 시험관이 검은색을 나타내는 것에 의해 판정하였다. 프로피온산분해 acetogenic세균, 낙산분해 acetogenic세균, 초산이용 메탄생성세균 및 수소이용 메탄생성세균은 6주간 이상 배양하였고, 시험관 기상부에 메탄가스가 0.5%이상 존재하는 시험관을 양성으로 판정하였다.¹⁰⁻¹²⁾ homoacetogenic 세균은 6주간 이상 배양하였고, 생성된 초산농도로부터 판정하였다. 각 세균군의 세균수는 5-5-5법³⁾의 최확수표에 의해 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유출액의 성상 및 메탄생성속도의 변화

각 CO₂ 분압에 대한 유출액의 성상 및 메탄생성속도에 미치는 영향을 검토하기 위해, 각 조건에 대해서 1개월 이상의 운전을 계속하고, 메탄생성속도 및 유출액의 농도로부터 정상상태에 달한 것을 확인한 후, CO₂ 분압을 변화시켰다. 각 기질 조성 및 CO₂ 분압에 대한 pH, MLVSS농도 및 COD제거율을 Fig. 2~Fig. 4에 나타내었다. 각 CO₂ 분압에 대한 pH는 CO₂ 분압이 0.1~0.8기압에서 6.8~7.5를 보였다. 張 등¹³⁾은 혐기성 소화의 pH영향에 대해 검토하고, 반응조의 pH는 6.0~

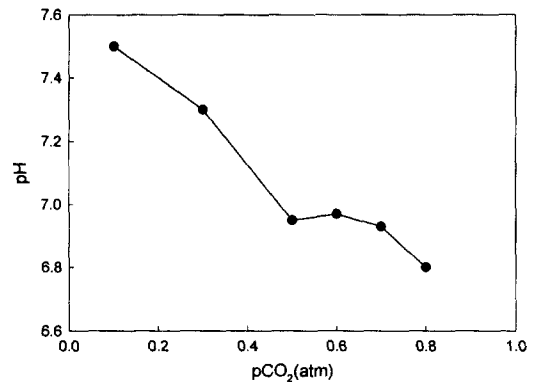


Fig. 2. Effect of pCO₂ on pH.

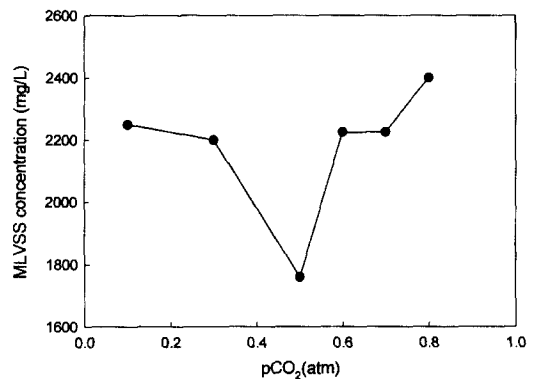


Fig. 3. Effect of pCO₂ on MLVSS concentration.

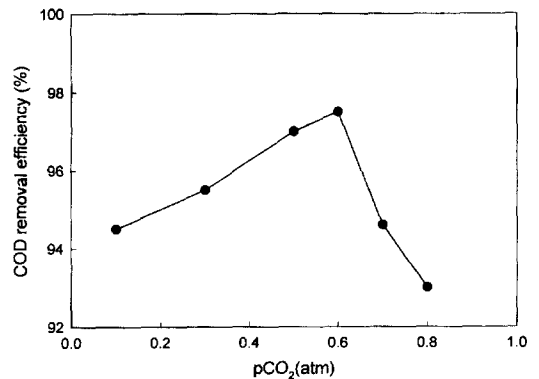


Fig. 4. Effect of pCO₂ on COD removal efficiency.

7.5에서 양호한 결과를 얻은 것을 보고하고 있으며, 또한 메탄생성상에 대한 최적 pH범위는 6.4~7.6이라는 결과로부터, 본 실험은 pH에 의한 저해는 없는 것으로 사료된다. MLVSS농도는 CO₂ 분압이 0.5~0.6기압에서 가장 낮은 농도를 보이고 있으며, 이 기압 보다 이하

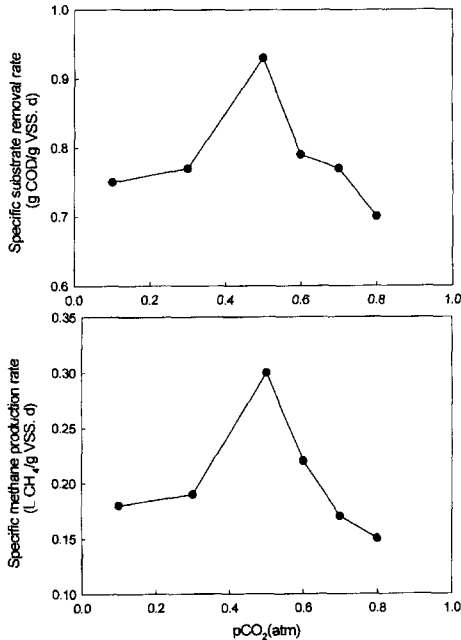


Fig. 5. Effect of pCO₂ on specific substrate removal rate and specific methane production rate.

및 이상의 기압에서는 높은 농도를 나타내고 있다. CO₂ 분압이 0.5~0.6기압 보다 이하 및 이상에서 MLVSS농도가 높은 농도를 나타내는 것에 대해 메탄생성속도, 활성도 및 세균수로부터 3-4절에서 다시 후술하기로 한다. Fig. 4의 COD제거율은 CO₂ 분압이 0.5~0.6기압에서 COD제거율은 최대를 보이고 있으며, CO₂ 분압을 조정하지 않은 반응조와 비교해 약 3~5% 정도 증가를 나타냈다. 또한, CO₂ 0.5기압 이하 및 이상에서 COD제거율은 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 5의 비기질제거속도 및 비메탄생성속도는 CO₂ 0.5~0.6기압에서 최대를 보이고 있으며, 이 기압보다 이하 및 이상의 기압에서는 낮은 값을 나타내고 있다. 또한, Tan과 Gill¹⁴⁾은 CO₂에 의한 저해는 효소 또는 기질제거속도에 저해의 영향을 나타낸다고 하였으며, 본 연구 결과에서도 CO₂ 분압이 0.7기압 이상의 높은 CO₂ 분압에서는 기질제거속도가 감소하는 것으로 보아 CO₂ 분압이 0.7기압 이상이 되면 기질제거속도는 저해를 나타내는 것을 알 수 있었다.

2. 세균군에 대한 CO₂ 분압의 영향

기질조성에 따른 CO₂ 분압에 대해 정상상태에서의 세균군의 분포를 Fig. 6에 나타내었다. 산생성세균의 세균수는 10⁸ MPN/ml~10⁹ MPN/ml로 CO₂ 분압에 의한

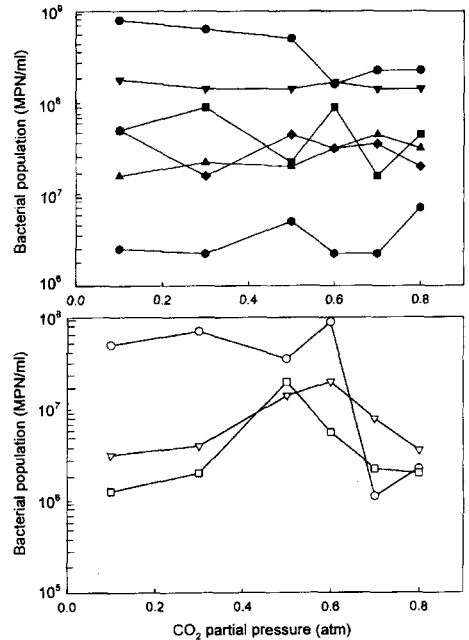


Fig. 6. The distribution of anaerobic bacteria for pCO₂.

영향은 거의 보이지 않고 있으며, 단백질 및 전분의 가수분해세균수와 황산염 환원세균수, 프로피온산 및 낙산분해성 acetogenic세균수도 CO₂ 분압에 의한 영향을 보이지 않고 있다. 落와 佐藤¹⁾은 혐기성소화의 CO₂ 분압에 대한 고찰에서 황산염 환원세균의 활성도는 CO₂ 분압의 증가에 따라 감소하였다고 보고하고 있다. 보통 혐기성소화의 유출액은 황산염 환원세균에 의해 생성된 H₂S와 Fe의 결합에 의해 검은색을 띄고 있지만, 본 연구에서는 CO₂ 0.5기압 보다 낮은 기압에서 소화조의 유출액은 검은색을 띄었지만, CO₂ 분압이 0.5기압 이상이 될 경우는 CO₂ 분압의 증가에 따라 소화조의 유출액이 검은색에서 점차 없어지는 현상을 나타내었다. 또한, CO₂ 0.5기압 이상에서 황산염 환원세균수의 감소는 보이지 않았지만, 소화조의 유출액이 검은색에서 점차 없어지는 현상을 나타내는 것으로 보아 황산염 환원세균의 활성도의 감소가 추측된다.

초산이용 메탄생성세균수는 CO₂ 0.6기압 이하에서는 10⁷~10⁸ MPN/ml로서 CO₂ 분압에 의한 영향이 크게 나타나지 않고 있으나, 이 이상의 기압에서는 CO₂ 분압의 저해에 기인해 세균수는 감소를 보이고 있다. CO₂ 분압이 0.1~0.6기압의 범위에서 homoacetogenic 세균수는 CO₂ 분압의 증가와 함께 10⁷ 정도의 증가를 나타내고 있으며, CO₂ 분압이 0.7기압 이상에서는 homoacetogenic 세균수는 다시 감소를 보이고 있다.

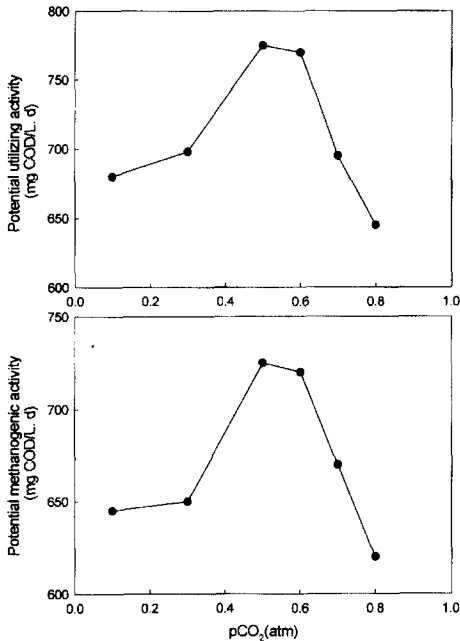


Fig. 7. Effects of pCO₂ on potential utilizing activity and potential methanogenic activity.

3. 물질대사 활성도에 대한 CO₂ 분압의 영향

최근에 물질분해와 대사생성물을 근거로 하여 각 세균군의 물질대사 활성도를 측정하는 것이 널리 이용되고 있으며, 혼합 미생물계에서도 의의가 있다고 사료된다. 따라서, 본 연구는 반응조내의 초산이용 메탄생성세균군의 물질 대사활성도에 대한 CO₂ 분압의 영향을 검토하기 위해, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

초산이용 메탄생성세균의 PUA(Potential Utilizing Activity) 및 PMA(Potential Methanogenic Activity)는

CO₂ 0.5기압까지는 CO₂ 분압의 증가에 수반하여 증가하고 있지만, CO₂ 0.6기압부터는 감소를 나타내고 있다. 또, CO₂는 효소에 저해 및 자극의 양쪽성을 가지고 반응속도에 영향¹⁵⁾을 미친다고 알려져 있는 바와 같이, 본 연구에서도 초산이용 메탄생성세균수는 CO₂ 0.1기압부터 0.6기압에서 거의 동일한 세균수를 나타내고 있지만, PUA 및 PMA는 CO₂ 0.5기압에서 가장 높은 활성도를 유지하고 있음을 볼 때, 최적의 CO₂ 분압인 0.5기압에서 활성도의 증가는 자극작용에 의한 것이라고 생각된다. 또한, CO₂ 0.7기압 이상에서 초산이용 메탄생성세균은 세균수 및 PMA등의 감소로부터 CO₂ 분압에 의한 저해영향을 받고 있음을 알 수 있다.

4. 활성이 낮은 균체의 증가

전술한 바와 같이, CO₂ 0.5~0.6기압 이하 및 이상에서 MLVSS는 높은 농도를 나타내고 있음에도 불구하고, 메탄생성속도 및 대사활성도는 낮게 나타내고 있다. 이와 같이 CO₂ 분압에 의한 MLVSS농도의 차이는 활성이 낮은 균체량에 의한 것으로 추측되며, Pirt¹⁶⁾는 증식속도가 적은 연속배양에서는 휴면 또는 휴지세포가 생성하여 활성이 낮은 균체를 구성한다고 보고하고 있다. 본 연구에서도 활성이 낮은 균체에 대한 추측을 세균수 및 활성도의 관계로부터 해석을 하였다. CO₂ 0.5기압 보다 낮은 분압에서 총세균수(CO₂ 0.1기압: 4.87×10¹¹ MPN/gVSS, CO₂ 0.5기압: 3.64×10¹¹ MPN/gVSS) 및 MLVSS농도는 CO₂ 0.5기압에 비해 더 높지만, 메탄생성속도와 활성도가 감소하고 있는 것으로부터, CO₂ 분압이 0.1~0.4기압에서는 활성이 낮은 균체의 축적으로 인해 MLVSS농도가 증가하였을 것으로 추측된다. 또한, CO₂ 0.7기압 이상에서는 활성도 및 초산이용 메탄생성세균수의 감소에도 불구하고, MLVSS

Table 2. Conversion of removal organic carbon to output methane and CO₂ under pCO₂ operating condition

pCO ₂ (atm)	Input IC conc. ⁽¹⁾ (mg C/L)	Output OR ^a conc. (mg C/L) ⁽²⁾		Methane conc. ⁽³⁾ (mg C/L)	Output TIC conc. (mg C/L)		Conversion IC ratio (%) ^b	Conversion CH ₄ ratio (%) ^c	Carbon recovery (%)
		Biomass	DOC		DIC	CO ₂ gas			
0.1	480	1660	490	1525	710	900	41.9(42.6)	56.5(57.4)	99
0.3	480	1620	480	1555	750	780	38.2(40.3)	56.5(59.7)	97
0.5	2080	1340	310	1960	710	2080	22.2(26.6)	61.3(73.4)	92
0.6	2750	1445	255	1740	750	2465	14.8(21.1)	55.2(78.9)	88
0.7	3700	1400	410	1430	755	4520	51.8(52.4)	47.0(47.6)	100
0.8	4600	1430	520	1400	860	5860	73.1(60.2)	48.3(39.8)	106

Input DOC(Carbohydrate) = 4800 mgC/L, Input DOC(Protein) = 5240 mgC/L, Input DOC(Mixed) = 4850 mgC/L, TIC = Total inorganic carbon(Liquid IC + gas phase CO₂), ^aOR = Organic carbon(Liquid DOC + biomass), DIC = Dissolved inorganic carbon, ^bConversion of removal DOC to output IC ratios:[output TIC-(1)]/[Input DOC-output OR conc.], ^cConversion of removal DOC to output methane ratios:[(3)]/[Input DOC-output OR conc.], Number in parentheses are percentage.

농도가 증가한 것은 CO₂ 분압의 저해로 인한 활성을 잃은 균체의 축적 및 내성에 기인한 것으로 생각된다.

5. 물질수지 및 메탄생성의 증가

Table 2는 각 기질조성에 대한 CO₂ 분압을 변화시킬 경우, 유기탄소에서 메탄 및 CO₂로의 전환비율 및 탄소회수율을 나타냈다. 유기탄소에서 메탄 및 무기탄소로 전환된 비율의 산출식은 Table 2에 상세히 나타내었으며, 유출액의 유기탄소(DOC + Biomass)는 각 기질조성의 CO₂ 분압이 0.5~0.6기압에서 가장 낮은 농도를 보이고 있다. 유기탄소에서 무기탄소로 전환된 비율은 CO₂ 0.5기압 이하에서는 50%로서 이론값과 거의 동일한 값을 보이고 있지만, CO₂ 분압이 0.7기압 이상일 경우는 무기탄소로 전환되는 비율이 점차 증가를 나타내고 있다. 또한, 팔호내의 숫자는 무기탄소 및 메탄으로 전환된 비율을 100%가 되도록 수정한 값이다.

Table 3은 control조와 비교하여 CO₂ 분압이 0.5기압에서 메탄은 증가를 나타내고 있다. 메탄 증가율의 산출은 Table 2을 근거로 하였으며, 또한, 메탄생성의 증가요인을 제거유기탄소의 증가와 소비된 CO₂로 나누어 산출하였다. 팔호내의 숫자는 메탄의 증가율을 나타내고 있다. CO₂ 0.5기압에서 control조와 비교하여 증가한 제거 유기탄소당 메탄 및 CO₂농도는 control조와 동일하다고 가정하였고, 소비된 CO₂농도에 의해 증가한 메탄은 釜과 野池⁴⁾의 식을 이용해 산출하였다.

메탄생성의 증가는 control조와 비교해 약 26%의 증가를 보이고 있다. 또한, CO₂ 0.5기압에서 메탄생성의 증가율을 보면, 제거유기탄소의 증가에 의한 비율은 17.3%를 나타내었고, 소비된 CO₂에 의해 증가한 메탄생성의 비율은 8.7%를 나타내었다.

소비된 CO₂에 의한 메탄생성의 증가는, 다음과 같은 요인에 의해 증가하였다고 사료된다. 본 연구의 CO₂ 0.5기압에서 수소이용메탄생성세균 및 homoacetogenic 세균의 증가는 반응조내의 수소생성을 자극했을 가능

성을 시사하고 있으며, 수소를 기질로 이용하는 세균군 중에 수소이용 메탄생성세균이나 homoacetogenic 세균을 제외한 세균군(예: 황산염 환원세균등)의 활성도를 억제함으로써 H₂/CO₂에 의한 메탄생성의 증가가 사료된다. 또한, CO₂로부터 탄수화물 및 유기산을 경유한 물질이 메탄으로의 전환과 CO₂의 일부는 혐기성세균의 세포막의 구성물질로 전환¹⁷⁾되므로, CO₂에서 세포막으로 전환된 탄소량에 해당하는 만큼, 유기탄소의 일부가 메탄을 생성하였다고 생각된다.

6. 높은 CO₂ 분압에서 저해영향

높은 CO₂ 분압에 대한 저해의 영향을 용액내의 탄산물질농도에 의해 해석을 하였고, 총 탄산농도는 각 조건에서 측정된 IC(Inorganic Carbon)농도를 총 탄산농도로 환산한(mgCO₂/l = IC농도×44/12) 값이다. 또한, 유리탄산농도 및 중탄산농도는 pH 및 총 탄산농도로부터 구하였으며,¹⁸⁾ 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모든 기질에 대해 CO₂ 0.6기압까지는 총 탄산농도에 대한 유리탄산농도 및 중탄산농도의 비율은 10~19%, 79~88%로 나타났으며, 이 이상의 분압에서 유리탄산농도는 점차 증가하여 830 mg/l 이상을 나타내었고, 이때 총 탄산농도에 유리탄산농도의 비율은 약 30%를 보였다.

한편, pH에 가까운 미생물의 세포질 내에서는 탄산농도는 거의 존재하지 않고, 중탄산농도 및 유리탄산농도는 84% 및 16%를 차지하며, 화학반응은 유리탄산이 중탄산보다 빠른 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 또한, Neil과 Douglas²⁰⁾는 미생물의 포자형성에 미치는 CO₂ 저해영향의 메커니즘을 밝히고, 높은 CO₂ 분압에서는 세포막 내로 이동한 과잉의 CO₂에 의해 세포막이 손상됨으로 인해 저해를 입는다고 보고하고 있다. 앞에서 고찰한 바와 같이, 본 연구는 CO₂ 분압에 따른 pH의 저해영향이 없음을 고려할 때, CO₂ 0.7기압 이상에서 메탄생성세균에 미치는 저해는 용액내의 유리탄산농도에 의해 해석이 가능할 것으로 추측된다. 또한 세포막내부는

Table 3. Conversion flow of carbon at pCO₂ 0.5atm

Removal organica matters		Consumd CO ₂ ^b			The conc. of CH ₄ at control (mg C/L)
CO ₂ ^c (mg C/L)	CH ₄ ^c (mg C/L)	Cell mass or other (mg C/L)	Conversion of ^d CO ₂ to CH ₄ (mg C/L)	Increment ^a of CH ₄ (mg C/L)	
181.4	268.7(17.3)	376.1	136.3(8.7)	405(26.0)	1555

^aValues were determined from the difference of values for control reactors and pCO₂ 0.5 atm using the data in Table 3-1. ^bConsumed CO₂ = [(Values for conversion of removal organic matters to CO₂ at pCO₂ 0.5 atm + Influent inorganic matters) - (Effluent inorganic matters)]. ^cThe percentage of CO₂ and CH₄ in each items were determined from control reactors. ^dValues for conversion of CO₂ to CH₄ = (Increment of CH₄ - Values for conversion of removal organic matters to CH₄). ^eCell mass or others = (Consumed CO₂ - Values for conversion of CO₂ to CH₄). ^fNumber in parentheses are percentage of increased CH₄.

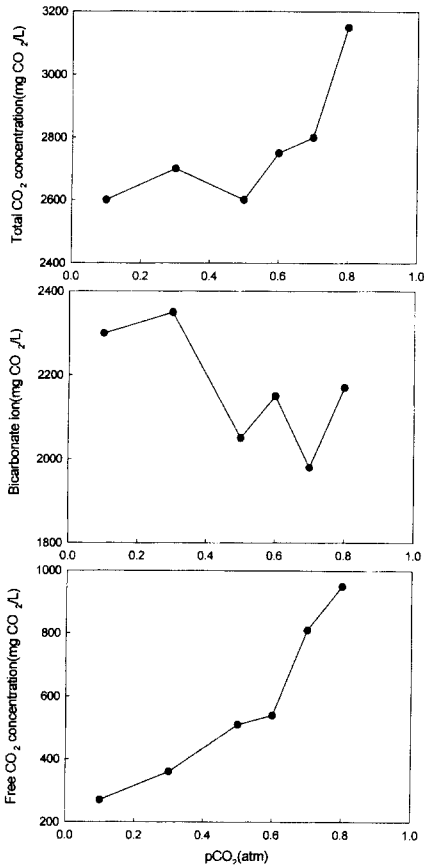


Fig. 8. Effects of pCO₂ on distribution of CO₂ concentration.

pH변화에 의해 내부의 효소활성이 파괴되고, 탈카르복실화 반응에 의해 생성된 CO₂는 유리탄산형태로 존재하기 때문에 feed back저해의 가능성이 있다고 알려져 있다.²¹⁾ 따라서, 유리탄산에 의한 저해는 세포막을 통과한 유리탄산이 미생물의 세포막 내부의 pH를 변화시키는 것에 의해 저해를 나타낸 것으로 사료된다. 또한, 세포막내에서 화학 반응성이 큰 유리탄산과 물이 반응해 중탄산과 H⁺을 생성하게되며, 생성된 H⁺에 의해 pH가 감소함으로 pH를 유지하기 위해 H⁺을 방출하는 과정에서 에너지소모가 일어날 것이다. 따라서, 본 연구의 CO₂ 0.7기압 이상에서는 이와 같은 에너지소모가 더욱 많아지므로 인해 메탄생성속도, 활성도 및 메탄생성 세균수에 저해의 영향을 나타내었다고 사료된다.

IV. 결 론

본 연구는 하수슬러지의 유기물성분과 거의 같은 비

율이 되도록 조절한 혼합기질을 이용하여 기질제거속도와 메탄생성속도 및 혐기성소화에 관여하는 세균군에 대한 CO₂ 분압의 영향과 높은 CO₂ 분압하에서 저해에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) Control반응조와 비교해 CO₂ 0.5기압일 경우, 메탄생성속도는 26%의 증가를 보였다.

(2) 가수분해세균수, 황산염 환원세균수 및 수소생성 acetogenic세균수는 CO₂ 분압에 따른 영향은 거의 없었으며, 수소이용 메탄생성세균수 및 homoacetogenic 세균수는 CO₂ 0.1~0.6기압에서 CO₂ 분압의 증가에 따라 증가를 나타내었다. 초산이용 메탄생성세균수는 CO₂ 0.7기압 이상에서 CO₂ 분압의 저해로 인해 상당히 감소를 나타내었다.

(3) 초산분해 활성도 및 메탄생성 활성도는 CO₂ 0.5기압에서 가장 높은 것으로 나타났다. 또한, 메탄생성속도, 활성도 및 세균군에 대한 CO₂의 저해는 용액내의 유리 CO₂농도에 의존하는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 논문은 1999년 동의공업대 교내 학술연구조성비에 의하여 지원된 연구결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 落 修一, 佐藤 和明: 下水汚泥の嫌氣性消化に及ぼす消化槽内氣相中の炭酸ガスの濃度の影響. 日本衛生工學研究論文集, 28, 21-28, 1992.
- 2) Kazuki Sato and Shuichi Ochi: Control of CO₂ gas concentration to increase methane gas production in anaerobic sewage sludge digestion. The 7th international symposium on anaerobic digestion, 5, 1992.
- 3) 市川茂樹, 金井晶邦: 炭酸の利用によるメタン醱酵に関する研究. 日本下水道協會誌, 19, 216, 62-67, 1982.
- 4) 金水哲, 野池達也: 嫌氣性消化に及ぼすCO₂分壓に関する研究. 日本水環境學會誌, 19(6), 491-500, 1996.
- 5) APHA, AWWA & WEF: Standard methods for the examination of water and wastewater. 15th ed., N.Y., 1987.
- 6) Herbert, D., Phipps, P. J. and Strange, R. E.: Chemical analysis of microbial cells. Academic press London and New York, 210, 1971.
- 7) 菅原潔, 副島正美: 蛋白質の定量法. 學會出版センター, 東京, 95, 1982.
- 8) K. Ohwaki and R. E. Hungate: Hydrogen utilization by clostridium in sewage sludge, *Applied and environmental Microbiology*, 33, 1270-1274, 1977.
- 9) 李玉友, 野池達也: 汚泥の嫌氣性消化における細菌群の

- 分布と物質分解特性- 生成菌と酢酸生成菌を中心として- 日本水質汚濁研究, **12**(12), 771-780, 1989.
- 10) M. Braun, Schoberth, S. and Gottshalk, G.: Enumeration of bacteria forming acetate from H₂ and CO₂ in anaerobic habitats, *Archives of Microbiology*, **120**, 201-204, 1979.
 - 11) Chartrain, M. and Zeikus, J. G.: Microbial ecophysical of whey biomethanation: Characterization of bacterial trophic population and species in continuous culture, *J. Appl. Environ. Microbio.*, **51**, 188-196, 1986.
 - 12) Tian Chang Zhang and Tatsuya Noike: Influence of retention time on reactor performance and bacterial trophic populations in anaerobic digestion process, *Water Research*, **28**, 27-30, 1994.
 - 13) 張祖恩, 野池達也, 松本順一郎: 嫌氣性消化のメタン生成相に及ぼすpHの影響, 日本土木學會論文報告集, **333**, 101-108, 1983.
 - 14) Tan, K. H. and Gill, C.O.: Physiological basis of CO₂ inhibition of a meat spoilage bacterium, *Pseudomonas fluorescens*, *Meat Science*, **7**, 9-17, 1982.
 - 15) Foster, J. W. and Davis, J. B.: Carbon dioxide inhibition of anaerobic fumarate formation in the mold *Rhizopus nigricans*, *Archives of Biochemistry*, **21**, 135-142, 1949.
 - 16) Pirt, S. J.: The energetics of microbes at slow growth rates: maintenance energies and dormant organisms, *J. Ferment. Technol.*, **65**, 173-177, 1987.
 - 17) Wise, D. L., Cooney, C. L. and Augenstein, D. C.: Biomentation: anaerobic fermentation of CO₂, H₂ and CO to methane, *Biotechnol. Bioeng.*, **20**, 1153-1172, 1978.
 - 18) 日本下水道協會: “下水試験方法”, 113, 1984.
 - 19) 井上様平, 泉井 桂, 田中 二: “二酸化炭素-化学, 生化学, 環境”, 東京化学同一, 102, 1994.
 - 20) Neil M. D. and Douglas B. K.: The inhibition by CO₂ of the growth and metabolism of microorganisms, *J. Appl. Bacteriol.*, **67**, 109-136, 1989.
 - 21) Wolfe, S. K.: Use of CO and CO₂ enriched atmospheres for meats, fish and produce, *Food Technol.*, **34**, 55-58, 1980.