

미소전극 센서를 이용한 탈질 생물막내의 이온 농도측정

장 암 · 이쌍구 · 김성민 · 김인수

광주과학기술원 환경공학과 생물환경공학연구실

(2000년 6월 23일 접수, 2000년 8월 8일 채택)

Measurement of Ion Concentrations in Denitrifying Biofilm by Microelectro-sensor

Am Jang · Ssang G. Lee · S. M. Kim · In S. Kim

*Bio-Environmental Engineering Lab. (BEEL), Department of Environ. Science & Engineering,
Kwangju Institute of Science and Technology*

ABSTRACT

Microelectrode probe was made and applied to the biofilm in the biological treatment process as the state-of-art technology in order to actually measure the biofilm thickness, ionic concentration gradient, and material transport, etc. instead of classical theoretical approach. The working microelectrode, one of the main components of microelectrode probe, was easily contaminated and broken when determining the differences in the ionic concentrations through the measurement of biofilm's EMF (electromotive force). As a demonstration, two microelectrode probes were constructed in our lab for the measurement of the pH and NO_3^- concentration in denitrifying biofilm. The microelectrode probe through the inner biofilm (350 μm from the surface of biofilm) showed that the pH was increased from pH 8 in the bulk solution to pH 8.3, on the other hand, the NO_3^- concentration was decreased from 30 mg N/L in the bulk solution to 4 mg N/L.

Key Words : Denitrifying Biofilm, Microelectrode Probe, pH, NO_3^- , EMF(Electromotive Force)

요약문

생물학적 수처리공정의 생물막 (호기성 혹은 혐기성) 내의 생물막 두께 및 이온들의 농도구배 등에 대한 모델링을 위하여 종래에 이론적으로만 접근하던 방법 대신, 실제로 생물막을 이동하며 측정하여 분석하는 첨단 연구 방법인 미소전극탐침을 제작하여 적용하였다. 미소전극 센서장치에서 가장 중요한 요소 중에 하나인 working 미소전극탐침은 생물막내의 전위차(EMF, electromotive force)를 측정할 때 오염과 파손 등에 의해서 수명이 짧아지기 쉽기 때문에, 각각의 working 미소전극탐침의 제작방법에 대하여 논의하였으며, 제작된 pH와 NO_3^- 미소전극 탐침으로 탈질 미생물막 이온들의 농도를 막 깊이별로 측정하였다. 미소전극 센서장치에 의한 측정결과, 탈질 미생물막 내부에서의(생물막 표면에서 약 350 μm) pH는 8.3 정도로 벌크용액상(bulk solution)의 pH 8보다 약간 상승하였으며, NO_3^- 의 농도는 벌크용액상의 30 mg N/L 농도에서 최종 4 mg N/L 정도로 나타났다.

주제어 : 생물막, 미소전극탐침, pH, NO_3^- , 전위차

1. 서 론

국내의 하·폐수처리장에서 광범위하게 이용되고 있는 활성슬러지 공정과 같은 예는 예측되지 못한 유입수의 과부하로 인해 유출수질의 급격한 변화를 초래한다. 특히 난분해성 및 독성을질들의 유입으로 인한 시스템 성능의 저하가 일시적 혹은 장기적으로 발생되고 있으며, 이를 다시 정상상태로 복원하는데 상당한 시일이 소요되고 있는 실정이다. 또한 국내 하수처리장으로 유입되는 하수는 낮은 C/N비로 인해 영양염류 제거를 위한 고도처리 공정 도입시 운영이 어려운 상황이다. 따라서 이와 같은 활성슬러지 공정의 고효율을 위해 외부로부터 다양한 유기탄소원을 추가로 공급하는 방안,¹⁾ 공정을 변형하는 방안,^{2,3)} 고농도·고효율의 미생물 부착에 의한 생물막 공정⁴⁾ 등 현재 여러 가지 공정이 개발되고 있으나 각 공정에 대한 최적의 운전체계가 아직까지는 확립되어 있지 않은 상태이다. 하지만 생물막 공정은 성능과 효율의 우수성으로 최근에 많은 관심을 끌고 있으며, 특히 이를 공정은 초기운전시 담체표면에 생물막을 빠르게 형성시키고, 혐기·호기성 미생물의 적절한 두께와 목표 오염물(target compounds)을 분해할 수 있는 미생물을 고농도로 유지하는 것이 공정의 성능을 좌우할 수 있다. 하지만 현재 국내에서 연구 개발중인 생물막 공정들은 전체

공정의 설계에 중심적인 역할을 함에도 불구하고 생물막내에 요구되는 기질의 특성과 미생물의 특성 분석을 명확하게 규명하지 않고 종래의 생물막 처리성능 평가방법인 생물막 표면적당 기질제거율의 측정 결과에 의존하여 왔다.⁵⁾ 즉, 고효율 처리를 위한 기존 생물막의 동력학적인 연구에서는 생물막을 블랙박스(black box)처럼 단순화하여 수학적으로 모델링 하였으며, 이에 근거한 해석결과를 바탕으로 반응기의 유입수와 유출수의 조건변화만으로 처리효율을 높이려고 했다. 따라서 기존에 연구중인 생물막 공정들은 효율적인 자동화 시스템이나 정확한 공정 분석을 이루지 못하고 있는 실정이다. 그러므로 하·폐수처리장의 생물막 공정을 좀 더 고도·효율화하기 위해서는 특정성분(target component)을 짧은 시간 내에 간편하고 정확하게 온라인(on-line)으로 정량하는 것이 필요하다.

pH 전극에서 시작된 미소전극 센서장치(micro-electro-sensor)는 미소전극탐침(microelectrode)의 측정지름이 5~10 μm 에 불과하고 짧은 시간내에 특정성분을 측정할 수 있기 때문에 분석수단으로 의학과 생물학 분야 등에서도 매우 급속히 효과적으로 적용되고 있다.⁵⁾ 또한 최근에는 미소전극 센서장치의 다양한 화학물질 검출센서와 선택성이 높은 센싱재료 개발 등으로 다수의 환경분야의 연구자들에 의해서 미소전극 센서장치를 이용한 생물막내의 실

험결과들이 발표되고 있다.^{6~12)} 예를 들면, Horn 등¹³⁾과 Xia 등¹⁴⁾은 미소전극 센서장치를 이용하여 막 내부의 기질전환과 물질이동(mass transport)에 대한 실험계수를 보여주었으며, Bishop 등¹⁵⁾은 oxygen, sulfide, ammonium, pH, 산화·환원 전위차(redox potential)의 미소전극탐침 등을 이용해 생물막 내부의 기질농도 변화와 협기·호기성 막의 경계를 보여주고자 하였다. 하지만, 이러한 국제적인 연구경향에도 불구하고 국내에는 아직까지도 이에 대한 연구가 초보적인 수준에 있으며, 운영되고 있는 생물막 공정의 최적화를 위해서라도 이에 대한 기초적 연구가 절실히 필요할 것으로 사료된다. 현재까지 발표된 다수의 연구논문들은 미소전극 센서장치로 생물막 내의 기질 등의 프로파일을 측정하는 것을 주목적으로 하면서 그 용용범위를 확대시키고 있다. 그러므로, 본 연구에서는 미생물막을 이용한 시스템 적용시 공정 stage별 최적의 공정설계와 최적 모니터링 시스템의 구축에 기반이 되는 기초 데이터를 얻기 위해 기존에 개발된 미소전극 센서장치의 제조원리 및 방법 등에 대해 논의하며, 이를 미소전극 센서장치를 이용하여 막내의 탈질 반응 시 기질전환의 농도변화를 얻기 위해 인공적으로 만든 탈질 생물막내에서의 기질농도 프로파일을 도출하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 미소전극 센서장치

미생물막 내부로의 기질농도는 bulk상의 농도와 다르고 반응에 관계되는 미생물막내의 반응상수나 동력학적 계수의 산정이 어렵기 때문에 본 실험에서는 미소전극 센서장치를 이용하여 막내의 정확한 기질의 농도변화를 측정하고자 하였다. 생물막내의 기질 농도를 측정하기 위해 본 실험에 사용된 미소전극 센서장치는 working and reference microelectrode, anti-vibration table and faraday cage, power microsensor, motorized micromanipulator and controller, dual light guide and stereozoom microscope, data recording system

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. reference microelectrode | 2. working microelectrode |
| 3. biofilm | 4. micromanipulator |
| 5. faraday cage | 6. power microsensor |
| 7. data recording system | |

Fig. 1. Microelectro-sensor settings in faraday cage to measure EMF(electromotive force) in denitrifying biofilm.

등으로 구성되어 있다(Fig. 1).

특히 미소전극 센서장치에서 가장 중요한 요소 중에 하나인 working 미소전극탐침(microelectrode)은 생물막내의 전위차(EMF, electromotive force)를 측정할 때(Fig. 1) 오염과 파손 등에 의해서 수명이 짧아지기 쉽기 때문에, 기존의 다수 연구자들은 working 미소전극탐침을 직접 실험실에서 제작하여 실험에 사용하였다.^{6~12)} 따라서 본 연구에서도 생물막내의 선택성 이온(pH, NH₄⁺, NO₃⁻)과 용존 산소(DO, dissolved oxygen) 농도를 측정할 수 있는 working 미소전극탐침을 일부 제작하여 사용하였다. Fig. 2(a)에 나타난 working 미소전극탐침의 제작과정을 요약해보면, 이온선택성 미소전극탐침과 DO 미소전극탐침을 아래 세부적인 제조방법에 의해서 Fig. 2(b)와 같이 제작한 후 1차 검량선(pre-calibration)을 작성하여 검량선을 평가한 후에 적절한 미소전극탐침을 선택하고, 실험이 끝난 후에 2차 검량선(post-calibration)을 다시 작성하여, 1·2차 검량선의 평균을 최종 검량선으로 채택하였다.

이온선택성 미소전극탐침과 DO 미소전극탐침의 세부적인 제작과정은 다음과 같다. 이온선택성 미소전극탐침은 이온 교환액 막 용액과 전해질 용액을 교환하여 각종 이온선택성 미소전극탐침(pH, NH₄⁺, NO₃⁻)을 제작할 수 있다. 먼저 glass capillary tubing(borosilicate with filament, 외경: 1.2 mm, 내경: 0.69 mm, 길이: 15 cm, Warner Instrument Corp.)을 수평 puller(Sutter Instrument

Fig. 2. Flow chart to make working (oxygen and ion selective) microelectrode.

Co.)에 셋팅한 후 일정조건에서 잡아당긴다. 끊어진 tubing을 현미경으로 주시하면서 tubing의 선단(tip) 크기가 3~5 μm가 되도록 다시 자른 후에 tubing의 선단 부분이 소수성을 띠도록 하기 위해 시란용액(silanizing agent, N,N-dimethyltrimethylsilylamine)에 약 30초 동안 담근 후, 오븐(180°C, 24시간)에서 열을 가한다. 열을 가한 후 tubing에 전해질 용액(pH microelectrode: 50mM sodium phosphate 용액(pH 7)과 0.3 M KCl, NH₄⁺ microelectrode: 0.03 M NH₄Cl과 0.03 M KCl, NO₃⁻ microelectrode: 0.05 M KNO₃와 0.05 M KCl)으로 후충전(back-fill)시킨 후 카테일용액(ionophore I, Fluka)으로 선충전(front-fill)시킨다. 끝으로, 10% cellulose acetate 용액에 빠른 시간내에 접종시킨 후 BSA(bovine serum albumin)용액에서 경화시켜 tubing의 선단 부분에 교차-연결된 단백질(cross-linked protein) 박막을 입힌다. pH의 검량선은 pH 4, 5, 6, 7, 9, 10의 표준용액을 이용하였으며, ammonium과 nitrate는 10⁻¹~10⁻⁴ M 농도를 각각 제조하여 사용하였다.

DO 미소전극탐침의 반응기구는 아직 명확하게 규명되지 않았으나, 가장 흔하게 쓰이는 Clark type의 DO 미소전극탐침에서는 용존산소가 미소전극탐침의 membrane을 통과(diffusion)하여 백금전극(cathode)쪽으로 이동하면, 염소 이온으로부터 떨어져 나온 전자와 반응하여 물분자로 쉽게 환원되며

이때의 전류값(pic Amper)으로 농도를 계산할 수 있다는 것까지 밝혀져 있다. DO 미소전극탐침의 제작과정은 glass capillary tubing(borosilicate, 외경: 1.2 mm, 내경: 0.69 mm, 길이: 15 cm, Warner Instrument Corp.)을 수평 puller에 셋팅한 후 일정조건하에서 잡아당긴다. 끊어진 tubing을 현미경으로 주시하면서 tip 크기가 2~3 μm되게 자른다. 잘려진 tubing의 선단부에 약 10~100 μm 정도 공간적인 여유를 두고 합금(LMA-117, Small Parts, Miami, FL: 44.7% Bi, 22.6% Pb, 19.1% In, 8.3% Sn, 5.3% Cd)으로 채운다. 생물막 탐침시 막의 훼손을 막기 위하여 tubing 선단부를 beveller(Sutter Instrument Co., model: BV-10C)로 비스듬히 자르고 곱게 끌마무리를 한다. 끝으로, tubing의 선단부를 금으로 도금 처리한 후 전선을 연결한다. 제작된 DO 미소전극탐침이 극성을 갖도록 24시간 정도 polarization 시킨다. DO 미소전극탐침의 검량선 작성是为了 21±0.3°C 온도를 유지할 수 있는 water bath(Brinkmann Instruments, Inc., Model: Immersion thermostat E 100)에서 질소가스 100%와 공기를 사용하였으며 이 두 점의 검량선을 확인하기 위해 질소와 산소(50:50, v/v)의 혼합가스를 사용하였다.

2.2. 탈질 생물막 형성

미소전극 센서장치(microelectro-sensor)는 많은 생물막 공정에서 응용되어 사용될 수 있다. 본 실험에서는 탈질 미생물막에 미소전극 센서장치를 이용하여 탈질 미생물막 내의 깊이에 따른 기질의 농도 변화를 측정하고자 미생물의 최적 생식환경 조건하에서 미생물 막을 형성시켰다. 실험에 사용된 탈질 미생물막 형성을 위해서 도시 하수처리장의 2차 침전조의 잉여 슬러지를 이용하여 먼저 2일간 회분식(batch)으로 운전하다가 연속식(continuous)으로 전환하여 일정 농도의 인공폐수(탄소원으로 Glucose, TOC 70 mg C/L, 질소원으로 NaNO₃, 30 mg N/L)를 한 달간 feeding하여 미생물막을 부착시켰다. 또한 heating and cooling system을 이용하여 반응조 내의 온도를 30±1°C로 유지시켜 주었으며 pH 범위도 7.8~8.0이 되도록 조절하였고, bulk상

에 잔류 DO를 없애기 위해 질소가스를 회분식으로 운전할 때 불어넣어 주었다. 본 실험에 사용된 접촉 여재¹⁶⁾로는 직경이 40~45 mm이며 표면적이 1.0 m²/m 이상인 로프형 접촉재인 HYUSUNG BC^{PLUS}를 사용하였고, 인공폐수의 유입수와 유출수 용액의 분석방법은 Standard Methods¹⁷⁾에 준하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 선택성 이온과 DO 미소전극탐침

미소전극 센서장치로 선택성 이온을 측정하기 위해서는 분석대상이 되는 이온에 선택적으로 반응하는 working microelectrode와 reference microelectrode를 함께 시료속에 넣어 Nernst식을 기초로 한 양전극간의 전위차(EMF, electromotive force)를 측정하여 목적 이온농도를 측정할 수 있다. 이론적인 전위차는 다음 식 (1)로부터 구할 수 있다. 이온활량의 역수의 대수를 pX로 나타내면, 25°C에서 1 pX 변화할 때, 전위차는 1가 이온에서는 59.16 mV, 2가 이온에서는 29.58 mV, n가 이온에서는 59.16/n mV로 변화하게 된다.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log(a) \quad (1)$$

여기서, E: 시료의 전극과 비교전극간의 전위차(mV), E₀: 기준 전위차(mV) 전극의 구조 혹은 비교전극의 종류 및 구조에 의한 고유값, R: 기체상수 (1.987 cal/mole), T: 절대온도(K)(0°C = 273.15 K), n: 이온가수, F: Faraday 정수(96485 C), a: 이온활동도

하지만, 실제적인 결과에서는 이론적인 전위차보다 다소 낮게 측정되었다. 이는 실내온도 차이와 미소전극탐침의 제작과정에 따른 오차로 사료된다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이, 각 pH에 대한 전위차의 값이 10분 이상에서도 안정된 값을 보이며 한 농도에 대한 응답시간(response time)이 15초 이내로 나타나, pH 미소전극탐침이 생물막 내부로 이동하면서 결과를 얻을 수 있는 시간(생물막 두께와

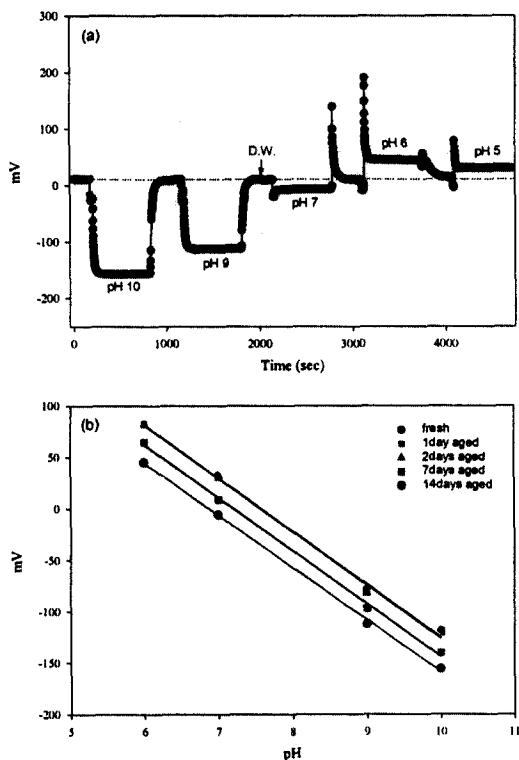


Fig. 3. Calibration curve of pH microelectrode; (a) EMF(mV) vs. time (seconds), (b) EMF (mV) vs. pH.

필요 data수에 따라 다르지만 10분 내외)동안에도 안정적으로 신뢰할 만한 결과가 나타날 것으로 생각된다. 또한 Fig. 3(b)에서 나타난 바와 같이, pH의 검량선은 처음 측정한 날로부터 7일이 지난 후에도 거의 드리프트(drift) 변화가 없이 안정적으로 나타났다. 이로써 외적인 충격이 없는 한 pH 미소전극 탐침의 수명이 선택성 이온 미소전극탐침 중 가장 길 것으로 사료된다. 또한 산성 영역인 pH 4와 pH 6 사이에서는 검량선의 기울기가 양의 값인 23.4(mV/pH)를 보였으며, 반대로 알카리성 부분인 pH 6과 pH 10 사이에서는 음의 값인 -51.5 (mV/pH)로 나타나 pH 6을 기준으로 2개의 기울기가 존재함을 알 수 있다. 본 실험에서는 탈질 미생물막이 pH 7.8 이상을 유지하고 있기 때문에 검량선의 기울기가 음인 것을 기준으로 하였다.

Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, nitrate의 미소전극 탐침도 한 농도에 대한 안정된 값이 10분 이상 지나도 일정한 전위값을 유지했으며 응답시간도 15초

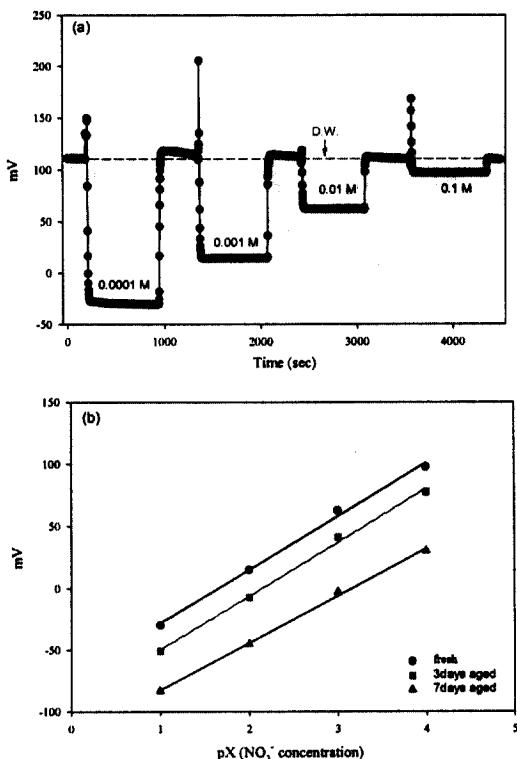


Fig. 4. Calibration curve of nitrate microelectrode: (a) EMF(mV) vs. time (seconds), (b) EMF (mV) vs. NO_3^- concentration).

이내로 나타났다. 또한 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이, 10^{-1} M에서 10^{-4} M 농도까지 상관관계($r^2 = 0.9985$)가 높은 선형직선을 나타내었다. 하지만, 처음 검량선을 작성한 날로부터 3일과 7일이 지난 후에 nitrate의 검량선 기울기는 거의 변함이 없었지만 검량선의 절편이 일정한 간격으로 낮아지면서 드리프트가 다소 변하였다. 하지만 1~2시간 정도 지난 후의 드리프트는 거의 변함이 없어 nitrate의 미소전극탐침도 생물막 내부에서 안정적인 결과를 나타낼 수 있으리라 생각된다.

pH와 nitrate의 미소전극탐침과 달리, Fig. 5(a)에서 나타난 ammonium의 미소전극탐침은 한 농도 값에 대해 15분 경과 후 전위값이 다소 상승하면서 시간이 경과할수록 계속적인 상승폭을 유지하였다. 또한 10^{-1} M에서 10^{-4} M 농도에 대한 검량선의 상관관계는 다른 미소전극탐침보다 다소 낮은 값(r^2

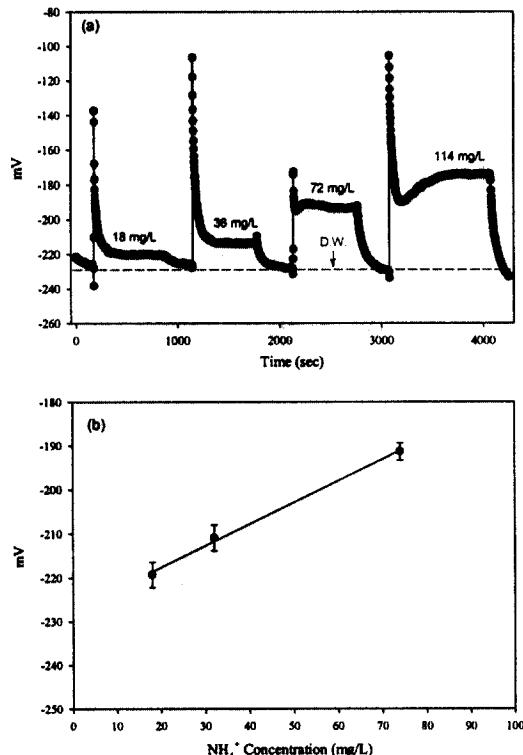


Fig. 5. Calibration curve of ammonium microelectrode: (a) EMF(mV) vs. time(seconds), (b) EMF(mV) vs. NH_4^+ concentration.

= 0.9688)을 보여주었으며 3일과 7일이 지난 드리프트가 처음 검량선을 작성한 날과 상당하게 다른 값을 나타냈으며 응답시간도 30초 이상으로 길게 늘어났다. 따라서 ammonium의 미소전극탐침은 수명이 짧기 때문에 실험할 때마다 수시로 제작해야 하며 실험이 끝나자마자 빠른 시간안에 재검량선을 작성해야 할 것으로 사료된다. 본 실험에서는 ammonium의 상관관계가 가장 좋은 10~100 ppm 사이의 농도에서 재측정한 결과를 보여주었다.

DO의 미소전극탐침은 보통 2점(N_2 100%, 공기)의 검량선을 기준으로 한다. Fig. 6에 나타난 바와 같이, 각 농도에 대한 DO 미소전극탐침의 응답시간은 5초 이내로 짧았으며, 장시간 동안 한 농도에 대한 결과도 안정적으로 유지됨으로써, 생물막 내부 이동시간에도 신뢰할 수 있는 결과값을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

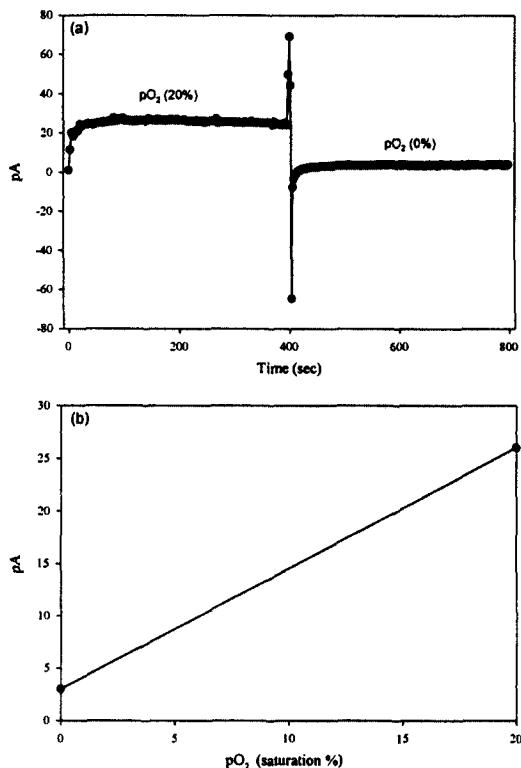


Fig. 6. Calibration curve of DO micro-electrode; (a) Amper(pA) vs. time (seconds), (b) Amper(pA) vs. oxygen concentration.

3.2. 탈질 생물막

미생물농도는 생물막 두께가 증가함에 따라 증가하게 되지만 과도한 생물막 두께의 성장은 막내의 기질농도를 상대적으로 감소시켜 물질전달 제한상태에 도달하게 된다.¹⁸⁾ 결과적으로, 막내에 존재하는 미생물의 성장이 억제됨으로써 활성도의 저하 및 생물막 입자의 전체밀도를 감소시켜 오히려 생물막 공정의 효율을 저하시키게 된다. 그러므로 생물막 공정에서 최적의 미생물막 두께유지는 필수적이다. 본 실험에서는 탈질생물막 형성시 벌크상의 용존산소를 없애기 위해 질소가스를 먼저 주입하고 계속적으로 NO_3^- 을 공급함으로써, 막 내부에 서식하는 미생물이 전자 수용체를 산소에서 자유에너지가 적은 NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} 으로 바꾸어¹⁹⁾ 막내부가 무산소 (anoxic) 상태가 될 것으로 사료되었다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이, bulk상에서 pH는 8을 유지하고

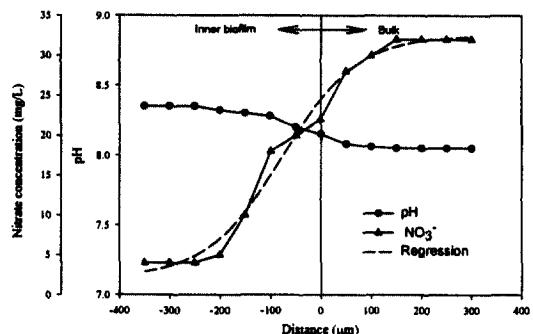


Fig. 7. Variation of pH and NO_3^- concentration in denitrifying biofilm.

있으나 약 100 μm 막 깊이에서는 pH 8.3 정도로 약간 상승하고 있어 탈질 미생물막에서 알카리도가 상승되고 있음을 알 수 있다. 또한 NO_3^- 의 농도는 초기 벌크의 농도 33 mg NO_3^-/L 에서 막 깊이 150 μm 에서 NO_3^- 의 농도가 급격하게 감소하고 300 μm 막 깊이 이상에서는 4 mg NO_3^-/L 농도로 일정하게 유지되었으며 벌크상의 DO는 거의 측정되지 않았다.

4. 결 론

본 실험에 사용된 pH와 nitrate 미소전극탐침은 장기간 측정시간에도 안정적인 결과값을 보여주었나 ammonium의 경우에는 시간경과에 따라 전위값이 다소 상승되거나 나타났으며 응답시간도 길게 들여졌다. 따라서 ammonium의 미소전극침의 검량선의 상관관계가 다른 미소전극침보다 낮게 나타났다. 또한 모든 미소전극침이 벌크상에서 생물막으로 이동할 때 미소전극탐침의 막부분이 오염되어 드리프트가 변할 수 있다. 그러므로 측정 후 바로 후검량선 (post-calibration)을 작성하여 전검량선 (pre-calibration)과 평균값으로 나타내야 오차를 줄일 수 있다. 미소전극침을 이용하여 탈질 미생물막의 nitrate의 농도를 측정한 결과 150 μm 막 깊이에서 급격하게 낮아져 300 μm 막 깊이 이상에서는 4 mg NO_3^-/L 농도로 일정하게 유지되었다.

본 실험에 사용된 미소전극 센서장치는 응용기술 범위에 따라 국내외 각종 실험에 응용될 수 있으리라 사료되며 또한, 빠른 실시간의 데이터 도출을 이

용해 수질모니터링과 제어장치의 기초자료로도 응용 및 활용이 가능할 것으로 기대된다. 하지만 아직까지는 실제 공정 적용시 공존이온 존재 등의 방해 효과로 인해 정량 측정의 어려움, 미소전극탐침의 짧은 수명, 그리고 실제 공정상에서 야기되는 다양한 문제점에 대한 연구 등이 부족하기 때문에, 계속적인 미소전극탐침의 개발 동향과 종류·원리 및 조성방법 등에 대한 심도깊은 연구와 방해효과에 대체할 수 있는 다양한 미소전극탐침의 개발 등이 필요할 것으로 사료된다.

사사

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금 및 두뇌한국(BK21) 프로그램의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- Yun, D. I., Lee, J. J., Kim, D. W., and Lee, K. Y., "The effect of external carbon sources on batch denitrification process," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **26**(2), 96~101(1998).
- Liu, J., Li, W., Wang, X., Liu, H., and Wang, B., "Removal of nitrogen from coal gasification wastewater by nitrosification and denitrosification," *Wat. Sci. Tech.*, **38**(1), 36~46(1998).
- Timberlake, D. L., Strand, S. E., and Williamson, K. J., "Combined aerobic heterotrophic oxidation, nitrification and denitrification in a permeable-support biofilm," *Wat. Res.*, **22**(12), 1513~1517 (1988).
- Helmer, C. and Kunst, S., "Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system," *Wat. Sci. Tech.*, **37**(4-5), 183~187(1998).
- Harada, H., "미소전극을 이용한 생물막 중의 유기물농도 측정방법 개발," *첨단환경기술*, 11, 24~31(1998).
- Kuenen, J. G., Jørgensen, B. B., and Revsbech, N. P., "Oxygen microprofiles of trickling filter biofilms," *Wat. Res.*, **20**(12), 1589~1598(1986).
- Cronenberg, C. C. H. and van den Heuvel, J. C., "Determination of glucose diffusion coefficients in biofilms with micro-electrodes," *Biosensors & Bioelectronics*, **6**, 255~262(1991).
- de Beer, D., Stoodley, P., Roe, F., and Lewandowski, Z., "Effects of biofilm structures on oxygen distribution and mass transport," *Biotech. & Bioeng.*, **43**, 1131~1138(1994).
- van Loosdrecht, M. C. M., Tijhuis, L., Wijdeeks, A. M. S., and Heijnen, J. J., "Population distribution in aerobic biofilms on small suspended particles," *Wat. Sci. Tech.*, **31**(1), 163~171(1995).
- Zhang, T. C. and Bishop, P. L., "Evaluation of substrate and pH effects in a nitrifying biofilm," *Water Environment Research*, **68**(7), 1107~1115(1996).
- Rasmussen, K. and Lewandowski, Z., "Microelectrode measurements of local mass transport rate in heterogeneous biofilms," *Biotech. & Bioeng.*, **59**(3), 302~309(1998).
- Yu, T. and Bishop, P. L., "Stratification of microbial metabolic processes and redox potential change in an aerobic biofilm studied using microelectrodes," *Wat. Sci. Tech.*, **37**(4-5), 195~198(1998).
- Horn, H. and Hempel, D. C., "Modeling mass transfer and substrate utilization in the boundary layer of biofilm systems," *Wat. Sci. Tech.*, **37**(4-5), 139~147(1998).

14. Xia, F., Beyenal, H. and Lewandowski, Z., "An electrochemical technique to measure local flow velocity in biofilms," *Wat. Res.*, **32**(12), 3631~3636(1998).
15. Bishop, P. L. and Yu, T., "A microelectrode study of redox potential change in biofilms," *Wat. Sci. Tech.*, **39**(7), 179~185(1999).
16. 장 암, 김홍석, 김인수, "혐기/호기 순산소 생물막공법에 의한 산업폐수의 유기물 및 TKN 제거 성능평가," *대한환경공학회지*, **22**(5), 837 ~847(2000).
17. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Edn., American Public Health Association, Washington, D.C., USA(1992).
18. 김창원, "공기부상형 유동상 생물막반응기에 의한 고도처리기술," *첨단환경기술*, **5**, 2~8 (1998).
19. 정재춘, "생물막의 미생물학적 측면," *대한환경공학회지*, **16**(5), 589~600(1994).