



고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산의 혐기성 분해시 오염물질 및 미생물 거동

이채영[†], 김대성, 안원식, 신항식*

수원대학교 토목공학과, 한국과학기술원 건설 및 환경공학과*

(2006년 9월 6일 접수, 2006년 9월 15일 채택)

Behaviors of Pollutants and Microorganisms in an Anaerobic Digestion of Propionate Containing High Ammonia Nitrogen Level

Chae-Young, Lee[†], Dae-Sung, Kim, Won-Sik, Ahn, Hang-Sik, Shin*

Department of Civil Engineering, The University of Suwon, Department of Civil and Environmental Engineering, KAIST*

ABSTRACT

Behaviors of simple organic compound and granular sludge in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating propionate at high ammonia nitrogen levels were investigated for 12 months. The UASB reactor achieved about 80% removal of chemical oxygen demand (COD) at ammonia nitrogen concentration up to 6000 mg-N/L. At higher concentration of ammonia nitrogen, the propionate in the effluent increased whereas the acetate was very low. At ammonia nitrogen concentration of 8000 mg-N/L, the volatile suspended solids (VSS) increased sharply due probably to the decrease of the content of extracellular polymer (ECP) although methane production was very low. The specific methanogenic activity (SMA) using formate, acetate, and propionate as substrate to granules decreased as ammonia nitrogen concentration increased. The ammonia nitrogen concentration I^{50} , causing 50% inhibition of SMA were 2666, 4778 and 5572 mg-N/L, respectively. The kinetic coefficients of ammonia inhibition using formate, acetate, and propionate as substrate were 3.279, 0.999 and 0.609, respectively. The SMA using formate was severely affected by ammonia nitrogen than those using acetate and propionate. This result indicated that the hydrogenotrophic methanogens was most affected by ammonia nitrogen. Granules were mainly composed of microcolonies of *methanotrix*-like bacteria resembling bamboo-shape, and several other microcolonies including propionate degrader with juxtapositioned syntrophic associations between the hydrogen-producing acetogens and hydrogen-consuming methanogens.

[†]Corresponding author (chaeyoung@suwon.ac.kr)

Keywords: ammonia nitrogen, granular sludge, *methanothrix*-like bacteria, specific methanogenic activity, UASB

초 록

고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산의 처리시 유기물과 입상슬러지의 거동을 평가하기 위하여 12개월간 상향류 혐기성 슬러지 블랭킷 (UASB) 반응조를 운전하였다. UASB 반응조의 경우 암모니아성 질소 농도 6000mg-N/L까지는 80%의 COD 제거가 가능하였다. 암모니아성 질소 농도를 고농도로 유지하는 경우 유출수의 프로피온산의 농도는 증가하였으나 초산 농도는 상대적으로 매우 낮게 유지되었다. 암모니아성 질소 농도 8000mg-N/L에서는 낮은 메탄 발생량에도 불구하고 유출수의 휘발성 현탁 고형물 농도가 증가하였으며, 이는 입상슬러지의 체외고분자 물질의 감소에 기인하는 것으로 판단된다. 개미산, 초산 및 프로피온산을 기질로 이용한 비메탄 활성도는 암모니아성 질소 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 일반화된 비선형 모델을 이용하여 산정한 동력학적 상수값은 개미산, 초산 및 프로피온산을 기질로 사용한 경우 각각 3.279, 0.999 및 0.609로 나타났다. 비메탄 활성도에 50% 저해를 미치는 암모니아성 질소 농도는 개미산, 초산 및 프로피온산을 기질로 이용한 경우 각각 2666, 4778 및 5572mg-N/L로 나타나 수소 이용 메탄균의 저해가 가장 큰 것으로 나타났다. 입상슬러지는 대나무 모양(bamboo-shape form)의 *methanothrix* 형태의 미생물이 주종을 이루고 있으며, hydrogen-producing acetogens와 hydrogen-consuming methanogens이 존재하는 것으로 나타났다.

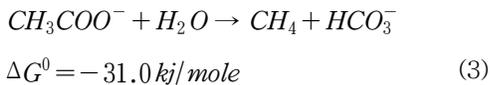
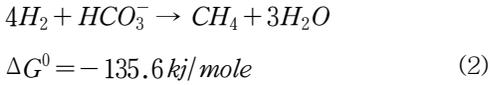
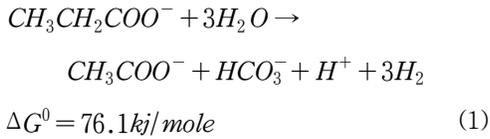
핵심용어 : 암모니아성 질소, 입상슬러지, *methanothrix* 형태 미생물, 비메탄활성도, 상향류 혐기성 슬러지 블랭킷

1. 서론

혐기성 공정을 이용한 유기물의 분해는 다양한 미생물군의 복잡한 상호작용에 의해 이루어진다. 유기물이 메탄과 이산화탄소로 완전히 전환되기 위해서는 적어도 i) 가수분해세균 (hydrolytic fermentative bacteria), ii) syntrophic acetogenic bacteria, iii) 메탄생성균 (methanogenic bacteria) 등의 미생물군이 필요하다. 첫번째 가수분해 단계의 경우 미생물에 의해 분비되는 체외효소 (extracellular enzyme)에 의해 복잡한 고분자물질이 유기산 (organic acid)과 수소 가스 등과 같은 저분자 물질로 전환된다. 이들 물질은 obligately syntrophic proton-reducing acetogenic bacteria에 의해 초산으로 전환된다. 이들 미생물은 수소에 의해 물질대사가 저해됨으로 메탄

균과 같은 수소 이용 미생물과 공존하게 된다. 즉, 높은 수소분압에서는 syntrophic acetogenic bacteria의 산화조효소 (oxidized coenzyme)의 cytoplasmic pool이 재생되지 않으므로 성장과 대사과정을 위해 interspecies H₂ transfer라고 알려진 대사과정을 통해 syntrophic acetogen에서 수소 이용 메탄균으로서 전자전달이 이루어진다¹⁾.

특히, 프로피온산의 메탄화는 유기물이 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. 각각의 미생물군의 반응식은 다음과 같이 표현된다^{2, 3)}.



반응식 (1)은 수소 축적에 의해 저해를 받으며, 안정적인 반응의 진행을 위해서는 수소분압이 10^{-6} – 10^{-4} atm (0.1–10.1 Pa) 이하로 유지되어야 한다⁴⁾. 이와 같은 반응은 수소 이용 메탄균에 의해 이산화탄소가 메탄으로 환원됨으로써 달성된다. 만일, 유기물이 메탄화 과정에서 위의 반응이 저해를 받는 경우 프로피온산의 축적이 예상된다.

암모니아 질소는 단백질 함유 폐수 및 다양한 산업폐수의 혐기성 처리시 저해물질로 알려져 있다. McCarty (1964)에 의하면 암모니아성 질소 농도 3000 mg-N/L 이상에서는 pH에 상관없이 혐기성 공정에 저해를 주는 것으로 알려져 있다⁵⁾. Hobson과 Shaw (1976)는 분뇨에서 분리한 *Methanobacterium formicicum*을 이용한 암모니아 저해 실험시 암모니아성 질소 농도 3000 mg-N/L에서 완전한 저해를 받는 것으로 보고하고 있다⁶⁾. van Velsen (1979)은 암모니아성 질소의 저해는 미생물의 저해물질에 대한 적응 유무에 좌우되며⁷⁾, Bhattacharya 등(1989)에 의하면 최대 허용 유리 암모니아성 농도 (unionized ammonia concentration)는 55 ± 11 mg-N/L로 알려져 있다⁸⁾. 이들 연구 결과 초산 이용 메탄균이 암모니아성 질소에 보다 민감한 것으로 보고되고 있다. 다양한 연구결과에 의하면 중온 혐기성 소화시 저해를 미치는 유리 암모니아성 질소의 경우 pH 7.5에서 80–150 mg-N/L로 보고되고 있다⁹⁾. Heinrichs 등(1989)의 경우도 초산 이용 메탄균이 암모니아성 질소에 대해 가장 민감한 미생물

로 제시하고 있으며, 황산염 첨가시 sulfidogenic 반응에 의해 저해효과가 저감되는 것으로 보고하고 있다¹¹⁾. Angelidaki와 Ahring (1993)에 의하면 적용된 초산 이용 메탄균은 유리 암모니아성 질소 농도 700 mg-N/L까지 저해가 없으나¹²⁾, 적용되지 않은 경우 낮은 유리 암모니아성 질소에서도 초기 저해를 받는 것으로 알려져 있다^{10, 13)}. 반면, Wiegant 등(1986)은 암모니아에 의한 저해효과는 수소 이용 메탄균에 저해를 주로 미치는 것으로 제시하고 있다¹⁴⁾.

다양한 연구자들에 의해 혐기성 공정에서 암모니아성 질소의 저해효과에 대한 연구가 수행되어 왔으나, 대부분의 연구가 회분식 실험과 분뇨에 한정되어 연속 운전시 예상되는 운전상의 문제점을 정확히 평가하기 어려운 실정이다. 또한 암모니아성 질소에 대한 저해기작과 영향을 받는 미생물 결과도 상이하며, 연속 운전의 경우에도 대부분 초산, 포도당 또는 분뇨를 기질로 이용하였을 뿐만 아니라 미생물의 활성도와 고형물의 거동 평가가 이루어지지 않아 공정의 안정성에 대한 정확한 평가에 많은 어려움을 내포하고 있다.

최근에는 혐기성 공정에 대한 이해증진과 관련 미생물에 대한 활발한 연구로 인해 고농도의 미생물을 보유할 수 있는 상향류 혐기성 슬러지 블랭킷 반응조 (UASB)와 같은 고율 혐기성 공정의 사용이 활발하게 이루어지고 있다. 특히, UASB와 같은 자기고정화 미생물인 입상슬러지를 이용하는 경우 높은 침강성과 긴 미생물 체류시간 등으로 인해 기존의 혐기성 공정에 비해 짧은 체류시간에도 불구하고 높은 유기물 제거가 가능하며 저해물질에 대한 영향도 상대적으로 적다. 그러므로 본 연구에서는 UASB 반응조의 연속 운전을 통해 고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산의 혐기성 처리시 오염물질 및 미생물 거동을 평가하여 운전조건에 따른 유기물 제거효율과 공정의 안정성을 평가하고자 한다. 또한 미생물 활성도와 체외효소 농도 변화에 따른 유출수 고형물 거동 등의 조사를 통해 UASB 공정의 고농도 암모니아성 질소를 함유한 유기물에 대한 처리성 평가를 수행하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 반응조 운전

고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산의 혐기성 처리시 유기물과 입상슬러지의 거동 평가를 위해 유효용량 2.1L의 UASB를 이용하여 37°C에서 운전하였다. 초기 운전시 C 공장에서 채취한 입상슬러지를 식종슬러지로 이용하였으며, 수리학적 체류시간 2.3일 및 유기물 부하 0.7kg COD/m³.d에서 운전하였으며, 점차 유기물 부하 및 암모니아성 질소 농도를 단계적으로 증가하였다.

2.2 배지

실험에 사용된 배지는 [Table 1]에 제시된 MSM(mineral salts medium)을 이용하였다. 초기 암모니아성 질소 농도는 [Table 1]에 제시된 농도와 동일하며, 반응조의 운전상태에 따라 NH₄Cl를 이용하여 단계적으로 증가하여 실험을 수행하였다.

2.3 회분식 실험

미생물의 메탄 활성도를 평가하는 SMA(specific methanogenic activity) 실험은 Shelton과 Tiedje (1984)가 제시한 방법을 수정하여 이용하였다¹⁵⁾. SMA 실험에서는 120ml serum bottles를 이용하였으며, 사용한 MSM은 [Table 1]에 제시된 연속 운전에서 사용한 것과 동일하게 이용하였다. 배지내의 알카리도 유지를 위해 NaHCO₃를 첨가하였으며, pH는 2N HCl과

6N NaOH를 이용하여 6.8-7.2로 고정하였다. 최종적으로 N₂ 가스를 이용하여 purging 후 37°C로 고정된 rotary incubator에서 실험을 수행하였다.

2.4 분석방법

가스 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(i.d) stainless steel column을 사용하였다. Column, injector 및 detector의 온도는 각각 50, 80 및 90°C이며, 헬륨(30ml/min)을 운반기체로 이용하였다.

VFAs(volatile fatty acids)는 FID(flame ionization detector)가 장착된 GC(HP 5890 series II)를 이용하여 분석하였다. FFAP capillary column(50m long, 0.2mm(i.d), 0.17m(film thickness))을 사용하였으며, oven, injector 및 detector 온도는 150, 230 및 250°C이며, 질소를 운반기체로 이용하였다. 입상슬러지의 특성과 미세구조 평가는 전자 주사 현미경, 광학현미경 및 형광 현미경을 이용하였다. 입상슬러리의 ECP (extracellular polymers)는 열적 추출 방법을 이용하였으며, ECP의 탄수화물과 단백질 분석은 Debois 등(1956)이 제시한 phenol/sulfuric acid 방법¹⁶⁾과 Smith 등(1985)이 제시한 bichinonic acid 방법¹⁷⁾을 이용하였다. 다른 분석항목은 Standard Methods에 준해 실험을 수행하였다¹⁸⁾.

[Table 1] Composition of Anaerobic Mineral Salts Medium

Composition and concentration (per liter)	
Phosphate buffer (adjusted pH 7.0) 0.27g of KH ₂ PO ₄ 0.35g of K ₂ HPO ₄	Trace Metals 0.5 mg of MnCl ₂ · 4H ₂ O 0.05 mg of H ₃ BO ₃ 0.05 mg of ZnCl ₂ 0.03 mg of CuCl ₂
Mineral Salts 0.53g of NH ₄ Cl 0.075g of CaCl ₂ · 2H ₂ O 0.1g of MgCl ₂ · H ₂ O 0.02g of FeCl ₂ · 4H ₂ O	0.01 mg of Na ₂ MoO ₄ · 4H ₂ O 0.5 mg of CoCl ₂ · 6H ₂ O 0.05 mg of NiCl ₂ · 6H ₂ O 0.05 mg of Na ₂ SeO ₃

2.5 해석방법

암모니아성 질소 첨가에 따른 운전기간별 미생물의 SMA 거동은 Han 등(1988)이 제시한 일반화된 비선형 저해 모델식 (4)를 이용하여 평가하였다¹⁹⁾. 일반화된 비선형 저해 모델을 이용하여 평가된 저해효과는 [Fig. 1]에 제시된 것과 같이 지수 상수에 따라 5가지 형태로 표현된다.

$$GNI = \left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^{l, m, n} \quad (4)$$

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

I = 임의의 암모니아성 질소 농도 (mg/L)

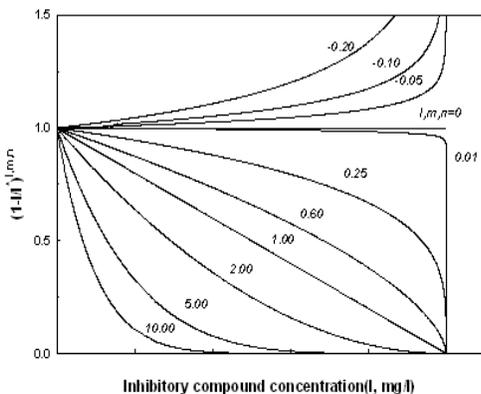
I^* = 100% 저해를 미치는 암모니아성 질소 농도 (mg/L)

l, m, n = 동력학적 상수

3. 결과 및 고찰

3.1 COD 제거율

[Fig. 2]는 고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산의 UASB 반응조의 처리도를 제시하고



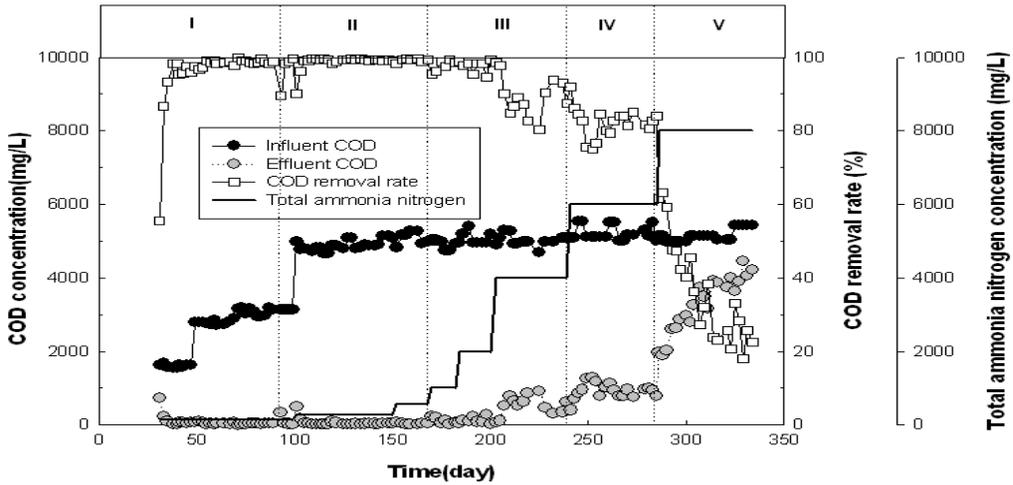
[Fig. 1] Inhibitory characteristics of generalized non-linear inhibition model (for l, m, n)

- i) < 0: stimulation,
- ii) 0: non-inhibition,
- iii) $0 < l, m, n < 1$ slightly inhibition,
- iv) 1: linear inhibition,
- v) > 1 severely inhibition.

있다. COD 제거율은 단계 II의 암모니아성 질소 농도 2000mg-N/L 까지 95-99%를 나타내고 있다. 특히, 이 기간 동안은 초산과 프로피온산이 유출수에 거의 검출되지 않았다. 암모니아성 질소 농도를 4000mg-N/L로 증가시 COD 제거율은 77% 까지 감소하였으나, 미생물이 적응함에 따라 COD 제거율은 점차 증가하는 경향을 보였다. 단계 III에서 암모니아성 질소 농도를 6000mg-N/L로 증가시 COD 제거율이 일시적으로 감소하였으나, 점차 향상되어 약 80%의 제거율을 보였다. 본 연구에서 유리 암모니아의 한계 농도는 489mg-N/L로 나타났으며, 미생물이 암모니아성 질소에 충분히 적응되는 경우 유리 암모니아성 질소 농도 769mg-N/L까지 안정적인 프로피온산의 처리가 가능한 것으로 나타났다. 단계 IV에서 암모니아 질소 농도를 8000mg-N/L로 증가시 COD 제거율은 급격하게 감소하였으며 약 20%의 값을 보였다. 이 기간 동안 유출수의 초산 농도는 200mg/L 이하를 유지하였으나 프로피온산의 농도는 점차 증가하여 3000mg/L를 나타내었다.

프로피온산의 혐기성 분해시 식(1)에 제시된 것과 같이 1mole의 초산과 3mole의 수소가 생성된다. 프로피온산의 초산으로의 전환은 식(1)에 제시된 자유에너지의 변화에서도 알 수 있듯이 열역학적으로 자발적인 반응을 유지하기가 어렵다. 즉, 수소 이용균에 의해 수소의 분압이 상대적으로 낮게 유지되는 경우에 분해가 가능한 것으로 알려져 있다. 초산은 초산 이용 메탄균에 의해 식(2)에 제시된 것과 같이 최종적으로 메탄을 형성한다²⁾. 수소와 관련해서는 초산을 합성하는 hydrogenotrophic acetogenesis^{14, 20)}와 식(3)에 제시된 것과 같이 CO₂와 H₂로 부터 메탄을 형성하는 열역학적으로 보다 유리한 환원적 메탄 형성과정 2가지 반응이 일어난다³⁾. 그러므로 수소 이용 메탄균이 암모니아성 질소에 대해 상대적으로 민감하며, 이와 같은 저해는 프로피온산의 축적을 야기하여 최종적으로 초산 이용 메탄균에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fukuzaki 등(1990)은 프로피온산과 초산에 의한 프로피온산 분해에 대한 저해는 주로 해리되지 않은 이들 물질의 형태에 영향을 받는다고 제시하



[Fig. 2] Performance of UASB reactor treating propionate with high ammonia nitrogen level.

고 있다²¹⁾. 암모니아성 질소 농도 6000mg-N/L까지는 유출수의 낮은 VFAs 농도와 pH가 7-8을 유지하여 이에 의한 영향은 상대적으로 적을 것으로 사료된다. 그러나 암모니아성 질소 농도가 8000mg-N/L에서는 높은 염으로 인한 세포내의 삼투압과 해리되지 않은 VFAs의 세포내부로의 유입이 촉진되어 전자를 제외한 음이온 배제로 내부 pH의 저감으로 인한 저해가 작용하여 COD 제거율이 급격하게 감소된 것으로 사료된다. 암모니아성 질소 농도 8000mg-N/L에서는 COD 제거율이 급격하게 감소 후 일정한 제거율을 보이는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 유리 암모니아, VFAs 및 pH의 상호작용에 의해 반응조가 낮은 메탄 수율을 나타내지만 일정한 처리효율을 보이는 저해 정상 상태 (inhibited steady state)를 유지하는 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 고농도 암모니아성 질소를 함유한 기질의 혐기성 처리시 일부 연구자들에 의해 관찰되었다^{12, 22)}.

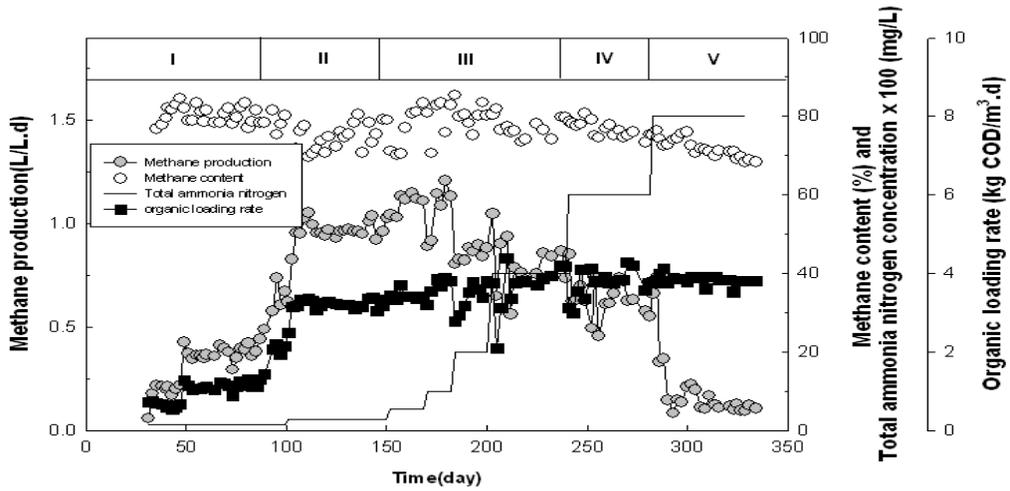
3.2 메탄발생량

[Fig. 3]에 제시되어 있듯이 1000mg-N/L의 암모니아성 질소까지는 유기물 부하 증가에 따라 메탄 발생량은 증가하는 경향을 보였다. 그러나 유

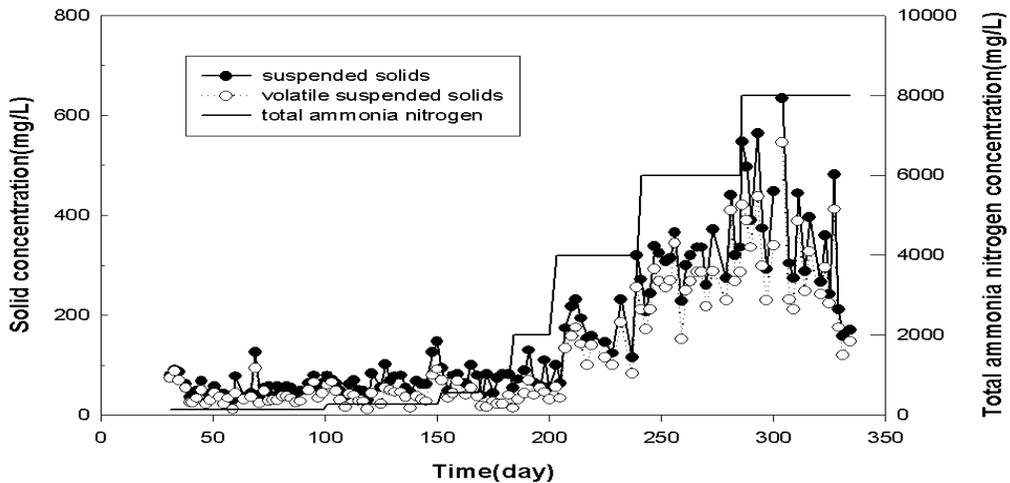
입수의 암모니아 농도를 단계 II의 2000mg-N/L로 증가시 [Fig. 2]에 제시된 것 처럼 유기물은 상대적으로 안정적으로 처리되었으나 메탄 가스 발생량은 감소하는 경향을 보였다. 유입수 암모니아 농도를 점차적으로 증가시 메탄 가스 발생량은 점차 감소하였으며, 단계 IV의 8000mg-N/L에서는 메탄 발생량의 급격한 감소가 나타났다. 특히, 이 기간 동안은 COD 제거율과 유출수 VFAs 농도의 급격한 감소와 증가가 이루어졌으나, 발생가스의 메탄 함량 변화는 상대적으로 적은 것으로 나타났다.

3.3 유출수의 고형물 함량

[Fig. 4]제시되어 있듯이 유출수의 휘발성 현탁 고형물 농도는 입상슬러지의 높은 침전능으로 인해 단계 II의 암모니아 질소 농도 2000mg-N/L까지는 상대적으로 매우 낮은 값을 나타내었다. 그러나 암모니아 질소 농도를 단계적으로 증가시 유출수의 휘발성 현탁 고형물 농도는 점차 증가하는 경향을 보였다. 특히, 단계 IV의 암모니아 질소 농도 8000mg-N/L에서는 낮은 메탄 가스 발생량으로 인해 상향유속이 상대적으로 낮음에도 불구하고 유출수의 휘발성 현탁 고형물 농도가 급격히 증가하였다. 이는 [Fig. 5]에 제시되어 있듯이 입상



[Fig.3] Methane production and content with operation time.

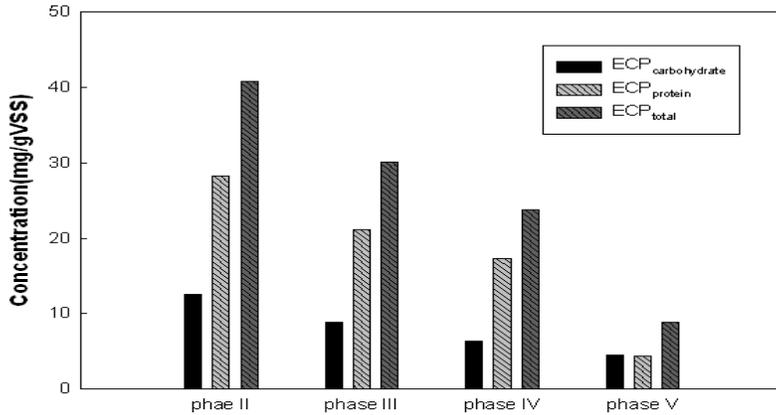


[Fig.4] Solid concentration in effluent with operation time.

슬러지의 ECP 감소로 인하여 표면에 존재하는 수소 이용 메탄균의 유출에 기인하는 것으로 판단된다. 미생물 관찰 결과 휘발성 현탁 고형물 성분은 매우 미세한 입자들이 관찰되었으나 입상슬러지의 깨짐(disintegration) 현상은 상대적으로 미미하였다. 다양한 연구자들에 의하면 폐수 조성 및 반응조의 수리학적 특성은 입상슬러지 형성과 안정화에 매우 중요한 영향을 미치는 것으로 보고하고

있다^{23, 24)}.

UASB 반응조를 이용한 산업폐수 처리시 입상슬러지의 깨짐 현상은 미생물 활성저감과 유실(wash-out) 현상을 야기하는 것으로 알려져 있다. Sayed 등(1984, 1987)은 도축장폐수 처리시 입상슬러지가 형성되지 않으며, 입상슬러지를 식중슬러지로 이용한 경우에도 깨짐 현상이 발생하지 않은 것으로 보고하고 있다^{25, 26)}. VFAs 혼합액

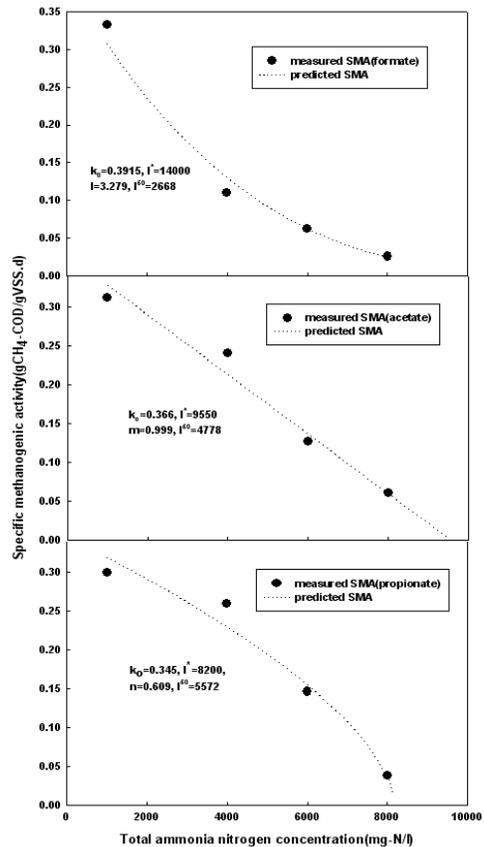


[Fig. 5] Extracellular polymer concentration at various operating conditions.

또는 자당을 기질로 이용시 고농도 암모니아성 질소 (1000mg NH₄-N/L) 존재시 슬러지의 입상화가 이루어지지 않는 것으로 알려져 있다^{27, 28)}. 또한, 고농도의 암모니아성 질소 (TKN >1100 mg/L)를 함유한 열적 슬러지 개량액 처리시의 경우에도 슬러지 입상화가 이루어지지 않는 것으로 알려져 있다²⁹⁾.

3.4 미생물 활성

[Fig. 6]은 고농도 암모니아를 함유한 프로피온산의 혐기성 처리시 입상슬러지의 SMA의 실험값과 비선형 모델을 이용한 예측값을 제시하고 있다. SMA 측정시 기질은 개미산, 초산 및 프로피온산을 각각 이용하였다. SMA는 유기물 부하 증가와 미생물이 기질에 적응함에 따라 증가하였으나 일정 농도 이상의 암모니아 첨가시 SMA는 감소하는 경향을 보였다. 특히, 개미산을 기질로 이용한 SMA 값의 감소폭이 가장 크게 나타났다. 기질을 프로피온산 또는 낙산 등을 이용하는 경우 중간 생성물의 안정적인 분해를 위해서는 CO₂ 환원 메탄균의 활성이 매우 중요하다. 혐기성 반응에서 생성되는 중간물의 경우 수소 이용 메탄균에 의해 반응조내의 수소 분압을 낮게 유지함으로써 지속적인 수소 생성을 가능하게 하는 interspecies H₂ transfer(IHT) 기작을 통해 제

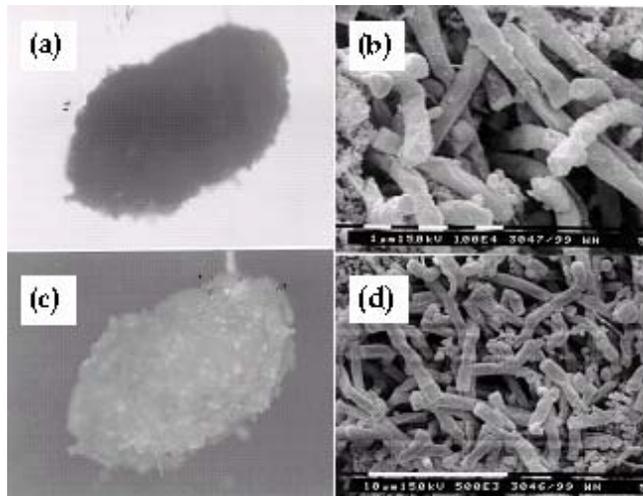


[Fig. 6] Experimental and predicted specific methanogenic activity at various operating conditions.

거된다. 대부분의 수소 생성 메탄균은 전자수용체로서 H_2/CO_2 뿐만 아니라 개미산도 이용하며 CO_2 를 환원시켜 최종적으로 메탄을 생성시킨다. 비선형 모델식을 이용하여 개미산, 초산 및 프로피온산을 기질로 이용한 각 단계에서의 암모니아 농도에 대한 SMA 저해에 대한 동력학적 상수 값과 50% 저해농도는 각각 3.279, 0.999, 0.609와 2666, 4778 및 5572mg-N/L로 나타났다. [Fig. 1]에 제시한 비선형 모델의 저해특성에서도 알 수 있듯이 암모니아성 질소에 의해서는 혐기성 미생물의 저해효과는 수소 이용 메탄균에 가장 민감한 영향을 미치며, 최종적으로 초산 이용 메탄균에 저해를 미치는 것으로 판단된다. 단계 IV의 암모니아성 질소 농도 8000mg-N/L에서는 [Fig. 7]에 제시된 광학 및 형광현미경의 사진에서 알 수 있듯이 낮은 epi-fluorescence를 나타내고 있다. 특히, 위의 농도에서는 각각의 기질로 이용하여 측정된 SMA 값이 모두 0.05 $gCH_4-COD/gVSS.d$ 이하의 낮은 값을 보여 상당

한 저해를 받고 있는 것으로 나타났다.

고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산을 처리한 입상슬러지는 자당을 처리한 입상슬러지³⁰⁾와는 달리 굉장히 밀한 구조를 나타내었으며, layered-structure는 관찰되지 않았다. 전자주사현미경 관찰 결과 [Fig. 7]에 제시되어 있듯이 입상슬러지는 대나무 모양(bamboo-shape form)의 methanotrix 형태의 미생물이 주종을 이루고 있으며, hydrogen-producing acetogens와 hydrogen-consuming methanogens이 존재하는 것으로 사료된다. 그러므로 저해를 미치는 한계 농도 이하에서는 미생물 사이의 juxtapositioned syntrophic 관계를 통해 프로피온산의 분해가 효율적으로 이루어진다. 그러나 고농도의 암모니아성 질소 존재시 수소 이용 메탄균의 활성 감소와 낮은 epi-fluorescence로 알 수 있듯이 syntrophic 반응에 저해를 미쳐 프로피온산의 분해를 저해하는 것으로 판단된다.



[Fig. 7] Historical analysis of microstructure and scanning electron micrograph of granules treating propionate with high concentration of ammonia nitrogen level.

- (a) phase contrast micrograph of granule
- (b) epi-fluorescent excitation micrograph of granule
- (c) scanning electron micrograph of granule($\times 10000$)
- (d) scanning electron micrograph of granule($\times 5000$).

4. 결론

1. UASB 반응조를 이용한 고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산의 처리는 효과적이며, 암모니아성 질소 농도 6000mg-N/L 까지 80%의 COD 제거가 가능하였다.
2. 암모니아 질소 농도 8000 mg-N/L에서 COD 제거율은 급격하게 감소하였으며, 이 기간 동안 유출수의 프로피온산의 농도는 점차 증가하고 상대적으로 초산의 농도는 낮게 유지되어 암모니아성 질소에 의한 혐기성 미생물의 저해는 수소 이용 메탄균이 초산 이용 메탄균에 비해 민감한 것으로 판단된다.
3. 암모니아성 질소 농도 8000 mg-N/L에서 유출수의 휘발성 헥탄 고형물 농도는 급격하게 증가하였다. 이와 같은 현상은 메탄 발생량의 저감으로 인해 상향유속은 매우 낮게 유지되었으나 입상슬러지의 ECP 감소로 인하여 표면에 존재하는 수소 이용 메탄균의 유출에 기인하는 것으로 판단된다.
4. 고농도 암모니아성 질소를 함유한 프로피온산의 혐기성 처리시 입상슬러지의 SMA의 실험 및 비선형 모델을 이용한 저해도 평가시 개미산을 기질로 이용한 SMA 값의 감소폭이 가장 크게 나타났다. 개미산, 초산 및 프로피온산을 기질로 이용한 각 단계에서의 암모니아 농도에 대한 SMA 저해에 대한 동력학적 상수 값과 50% 저해농도는 각각 3.279, 0.999, 0.609 와 2666, 4778 및 5572mg-N/L로 나타나 수소 이용 메탄균의 저해도가 가장 민감한 것으로 나타났다.
5. 입상슬러지는 주로 입상슬러지는 대나무 모양 (bamboo-shape form)의 methanotrix 형태의 미생물이 주종을 이루고 있으며, hydrogen-producing acetogens와 hydrogen-consuming methanogens이 존재하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Wolin, M. J. "Interaction between H₂-producing and methane-producing species,. In H. G. Schlegel, G. Gottschalk, and N. Pfennig (ed.), Symposium on microbial production and utilization of gases. E. Goltz, Göttingen, Federal Republic of Germany pp. 141~150 (1975).
2. Thauer, R. K., Jungermann, K., and Decker, K. "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria", *Bacteriol. Rev.*, 41(1), pp. 100~180 (1977).
3. Boone, D. R., and Bryant, M. P. "Propionate-degrading bacterium, syntrophobacter wolinii sp. nov., from methanogenic ecosystems", *Appl. Environ. Microbiol.*, 40(3), pp. 626~632 (1980).
4. Haprer, S. R., and Pohland, F. G. "Recent development in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment", *Biotechnol. Bioeng.*, 28, pp. 585~602 (1986).
5. McCarty, P. I. "Anaerobic waste treatment fundamentals III", *Publ. Works*, 95, pp. 91~94 (1964).
6. Hobson P. N., and Shaw, B. G. "Inhibition of methane production by Methanobacterium formicum", *Wat. Res.*, 10, pp. 849~852 (1976).
7. van Velsen A. F. M. "Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations", *Wat. Res.*, 13(10), pp. 995~999 (1979).
8. Bhattacharya, S. K., and Parkin, G. F. "The effect of ammonia on methane fermentation processes", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 61(1), pp. 55~59 (1989).

9. Koster, I. W., Lettinga, G. "The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge", *Agric. Wastes*, 9, pp. 205~216 (1984).
10. Braun, R., Huber, P., and Meyrath, J. "Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion", *Biotechnol. Lett.*, 3(4), pp. 159~164 (1981).
11. Heinrichs, D. M., Poggi-Varaldo, H. M., and Oleszkiewicz, J. A. "Effect of ammonia on anaerobic digestion of simple organic substrates", *J. ASCE*, 116(4), pp. 698~710 (1990).
12. Angelidaki, I., and Ahring B. K. "Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 38, pp. 560~564 (1993).
13. De Baere L. A., Devocht, M., and van Assche, P. "Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations", *Wat. Res.*, 18(5), pp. 543~548 (1984).
14. Wiegant, W. M., and Zeeman, G. "The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock waste", *Agric. Wastes*, 16(4), pp. 243~253 (1986).
15. Shelton, D. R., and Tiedje, J. M. "General method for determining anaerobic biodegradation potential", *Appl. Environ. Microbiology*, 47(4), pp. 850~857 (1984).
16. Debois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F. "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analyst. Chem.*, 28, pp. 350~356 (1956).
17. Smith, P. K., Krohn, R. I., Hermanson, G. T., Mallia, A. K., Gartner, F. H., Provenzano, M. D., Fujimoto, E. K., Goeke, N. M., Olson, B. J., and Klenk, D. C. "Measurement of protein using bicinchoninic acid", *Anal. Biochem.*, 150, pp. 76~85 (1985).
18. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA (1992).
19. Han, K. H and Levenspiel O. "Extended monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition", *Biotechnol. Bioeng.*, 32, pp. 430~437 (1988).
20. Mackie, R. I., and Bryant, M. P. "Metabolic activity of fatty acid-oxidizing bacteria and the contribution of acetate, propionate, butyrate, and CO₂ to methanogenesis in cattle waste at 40°C and 60°C", *Appl. Environ. Microbiol.*, 41(6), pp. 1363~1373 (1981).
21. Fukuzaki, S. Nishio, N., Shobayashi, M., and Nagai, S. "Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate, and propionate", *Appl. Environ. Microbiol.*, 56(3), pp. 719~723 (1990).
22. Angelidaki, I., Ellegaard, L., and Ahring B. K. "A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition", *Biotechnol. Bioengng.*, 42(2), pp.

- 159~166 (1993).
23. Lettinga, G., de Zeeuw, W., Wiegant, W., and Hulshoff Pol, L. W. "High-rate anaerobic granular sludge UASB reactors for wastewater treatment", In Bioenvironmental System 1(Edited by Wise D. L.), CRC Press, Boca Raton, Fla pp. 132~159 (1987).
 24. de Zeeuw, W. "Granular sludge in UASB reactors", In Granular Anaerobic Sludge Microbiology and Technology, Proceeding of the GASMAT-Workshop (Edited by Lettinga G., Zehnder A. J. B., Grotenhuis, J. T. C., and Hulshoff Pol L. W.), pp. 131~145 (1988).
 25. Sayed, S., de Zeeuw, W., and Lettinga, G. "Anaerobic treatment of slaughterhouse waste using a flocculent sludge UASB reactor", Agric. Wastes, 11, pp. 197~226 (1984).
 26. Sayed, S., van Camoen, L., and Lettinga, G. "Anaerobic treatment of slaughterhouse using a granular sludge UASB reactor", Biol. Waste, 21, pp. 11~28 (1987).
 27. Harada, H., Endo, G., Tohya, Y., and Momonoi, K. "High rate performance and its related characteristics of granulated sludges in UASB reactors treating various wastewaters", Proc. 5th IAWPRC Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, pp. 1011~1019 (1988).
 28. Hulshoff Pol, L. W. "The phenomenon of granulation of anaerobic sludge", Ph.D. Thesis, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands (1989).
 29. Crawford, G. V., and Teletzke, G. H. "Performance of a hybrid anaerobic process", Proc. 41st industrial waste conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, pp. 196~208 (1986).
 30. MacLeod, F. A., Guiot, S. R., and Costerton, J. W. "Layered structure of bacterial aggregates produced in an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor", Appl. Environ. Microbiol., 56(6), pp. 1598~1607 (1990). 