Journal of the Korean Society of Water and Wastewater
Vol. 21, No. 3, pp. 295-303, 2007

상하수도학회지, 논문
21권 3호, pp. 295-303, 2007

호흡률법에 의한 하수의 질산화성 질소화합물 추정

Estimation of Nitrifiable Nitrogen Compounds in Municipal Wastewater by Respirometry

김 동 한*

Kim, Dong Han*

서원대학교 환경건설정보학과

(2007년 2월 1일 논문 접수; 2007년 6월 12일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Nitrogen compounds in municipal wastewater can be divided into biodegradable and nonbiodegradable fractions with biodegradability. Biodegradable nitrogen compounds can be removed through biological nitrification and denitrification processes, and nonbiodegradable nitrogen compounds affect the effluent quality of biological nutrient removal processes. The amount of nitrifiable nitrogen compounds, which are the sum of ammonia and biodegradable organic nitrogen, has been estimated by respirometry. Respirometry shows good estimation of the concentration of nitrifiable nitrogen when a synthetic sample of ammonium chloride is dosed. The estimated concentration of nitrifiable nitrogen compounds in municipal wastewater is close to ammonia concentration in municipal wastewater, but it is lower than that for the synthetic sample. If nitrogen assimilated into cell synthesis of nitrifiers and heterotrophs is considered, the total amounts of nitrifiable nitrogen compounds, which are nitrified and assimilated, could be more accurately estimated. The concentration of nitrifiable nitrogen compounds, which are biodegradable, is about 31 mg N/l, and this is 119% of ammonia and 94% of total nitrogen. Ammonia, nitrate, biodegradable organic nitrogen, and nonbiodegradable nitrogen are about 79%, 1%, 15%, and 5% of the total nitrogen in municipal wastewater, respectively.

Key words: nitrifiable nitrogen, nitrogen biodegradability, nonbiodegradable nitrogen, respirometry
주제어: 질산화성 질소, 질소 생분해 특성, 생물학적 난분해성 질소, 호흡률법

*Corresponding author Tel: +82-43-299-8721, FAX: +82-43-299-8720, E-mail: kdh@seowon.ac.kr (Kim, D.H.)

1. 서 론

주로 단백질, 요소 등을 포함한 배설물이 유입되어 하수중에 존재하는 질소화합물은 수계의 부영양화를 제어하기 위하여 생물학적 영양염류제거 공정에서 처리대상이 되는 물질이다. 수질환경적인 측면에서 수중 질소화합물의 총량은 용존 질소가스를 제외한 유기질소, 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소의 합인 총질소로 나타내고 있다. 하수중 대부분의 질소화합물은 암모니아성 질소와 유기질소이며 일반적으로 암모니아성 질소가 유기질소보다 많은 부분을 차지하고 있다. 이와 같은 질소화합물은 존재형태에 따라 용존 및 입자상으로 구분할 수 있으며, 생분해 특성(Biodegradability)에 따라서는 생물학적으로 분해 가능한 성분과 생물학적 난분해성 성분으로 구분할 수 있다(EPA, 1993; Grady et al., 1999).

하수중 암모니아성 질소 및 생물학적으로 분해가 능한 유기질소는 생물학적 영양염류제거 공정에서 질산화될 수 있는 질산화성(Nitrifiable) 질소화합물이다. 질소제거를 위한 고도처리의 주종을 이루고 있는 생물학적 질산화 및 탈질공정의 제거대상인 질산화성 질소화합물의 평가는 공정의 설계 및 운전에 기본적인 요소중의 하나이다. 공정의 효율적인 운전과 제어를 위하여 질소화합물을 신속하게 분석하는 방법으로 전극, FIA(Flow Injection Analysis) 시스템 등이 사용되나, 일부 화합물만 측정할 수 있거나 비용이 고가이다. 또한 질소화합물의 생분해 특성을 파악하기는 곤란하다.

호흡률법(Respirometry)은 미생물이 호흡대사 과정에서 산소를 이용하는 속도, 즉 호흡률(Respiration Rate)을 측정하는 방법으로 생물학적 공정의 반응조 내 미생물의 활성도를 평가하는 지표로 이용되어 왔다. 최근 국내외적으로 공정의 설계 및 운전에 많이 활용되고 있는 ASM(Activated Sludge Model) 모형(Henze et al., 2000)은 기본적으로 하수의 생분해 특성을 고려하여 구성되어 있다. 호흡률법은 이들 모형에서 구현된 생분해 특성을 반영할 수 있어 수질성분 및 미생물의 동력학적 계수 추정에 많이 이용되고 있다(Ekama et al., 1986; Kappeler and Gujer, 1992; Spanjers and Vanrolleghem, 1995; Wentzel et al., 1995; Benes et al., 2002; Vollertsen and Hvitved-Jacobsen, 2002; 최 등, 2003; 김 등, 2004a). 또한 질산화공정에 대한 모니터링 및 운전에도 다양하게 활용되고 있다(Drtil et al., 1993; Kong et al., 1996; Surmacz-Gorska et al., 1996; Langergraber et al., 2003; Vanrolleghem and Lee, 2003). 따라서 본 연구에서는 실제 생물학적 영양염류제거 공정에서의 생분해 특성을 파악할 수 있는 장점을 가지고 있는 호흡률법을 이용하여 공정의 설계 및 운전에 활용할 수 있도록 하수중 질산화될 수 있는 질소화합물의 총량인 질산화성 질소화합물을 추정하고 그 생분해 특성을 고찰하고자 한다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용한 하수는 도시 생활하수를 대상으로 하였다. 청주시의 비교적 넓은 배제구역을 갖는 합류식관거에서 차집관거로 유입되는 토구에서 채취하였으며, 유량 및 수질을 고려할 때 도시 생활하수의 대표성을 가질 수 있는 것으로 판단되고 신속히 실험실로 운반할 수 있는 지점을 선택하였다. 호흡률 측정시 생분해 특성의 변화를 최소화하기 위하여 하수를 채취 즉시 운반하여 실험을 실시하였다.

호흡률 측정에 이용한 슬러지는 실험실 규모로 운전한 연속회분식반응조공정 및 활성슬러지공정에서 채취하였다. 연속회분식반응조공정은 7L 규모로 8h를 한 주기로 하여 HRT는 16h, SRT는 20d로 운전하였다. 활성슬러지공정은 7L 규모로 HRT는 6h, SRT는 10d로 운전하였다. 두 공정 모두 유입수는 질산화성 질소화합물 추정실험에 사용한 하수와 동일한 지점에서의 하수로 운전하였다. 슬러지를 연속회분식반응조공정은 주기내 폭기기말에서 그리고 활성슬러지공정은 폭기조에서 채취하였다. 적절한 슬러지농도(대략 1,500~2,000㎎MLVSS/L 정도)가 되도록 활성슬러지는 약 1.5배 농축하였다. 슬러지의 내생호흡상태를 도모하기 위하여 알칼리도로 $NaHCO_3$를 150㎎/L 정도가 되도록 주입하고 2시간 동안 폭기를 하였다. 슬러지를 내생호흡상태에 가깝게 유지한 후 호흡률 측정에 적합한 F/M비와 슬러지 농도를 고려하여 하수와 슬러지의 혼합비가 약 1:1~1.5:1의 비율이 되도록 하수를 주입하고 호흡률을 측정하였다(김

상하수도학회지, 논문
21권 3호, pp. 295-303, 2007

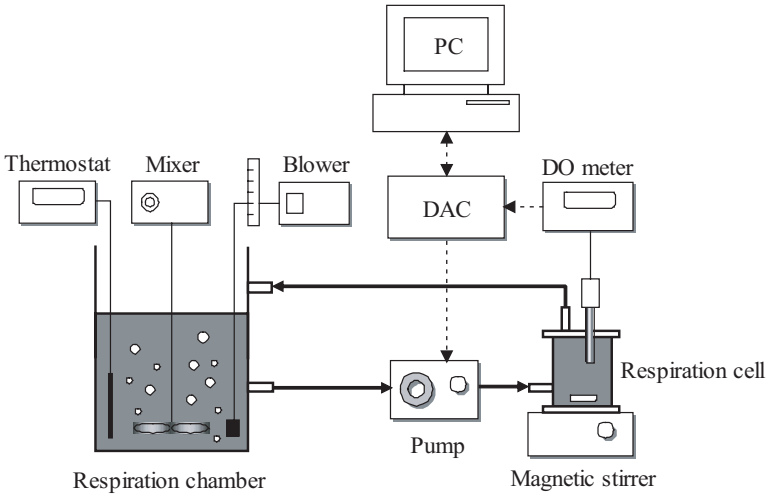

Fig. 1. Schematic diagram of a respirometer.

등, 2004a).

하수의 질산화성 질소화합물을 추정하기 위하여 호흡률을 측정할 수 있는 호흡률계(Respirometer)를 **Fig. 1**과 같이 제작하였다. 호흡반응조(Respiration Chamber)는 원통형 아크릴을 이용하여 유효용적 2L로 제작하였으며, 주입된 하수와 슬러지를 혼합 및 폭기하였다. 온도조절장치를 이용하여 20°C로 유지하였으며, 실온의 상승으로 20°C 이상 유지된 경우는 실온 그대로 유지하였다. 호흡셀(Respiration Cell)은 원통형 아크릴을 이용하여 대기와 차단되도록 밀폐된 구조의 유효용적 100㎖로 제작하였으며, DO센서를 설치하고 자기교반기로 혼합하였다. 호흡반응조의 혼합액을 펌프를 이용하여 250㎖/min의 유량으로 호흡셀로 유입한 후 펌프의 가동을 정지한 상태에서 DO를 측정하였다. 펌프의 가동 및 정지는 3~5분 주기로 반복하였다.

호흡률은 펌프가 정지한 후 DO가 선형으로 감소하는 시기의 자료를 이용하여 계산하였다. 호흡셀이 대기와 차단되어 밀폐된 구조이기 때문에 수표면에서의 재폭기는 발생하지 않으며 따라서 호흡률(r)은 식 (1)과 같이 DO의 감소율로 구할 수 있다. DO의 계측 및 펌프의 작동은 DAC(Data Acquisition and Control)시스템을 통해 컴퓨터로 제어되었다. DAC 시스템은 계측자료의 정밀도를 향상시키고 제어의 안정성을 확보하기 위해 신호의 절연, 증폭, A/D (Analog/Digital) 및 D/A(Digital/Analog)변환, 필터링이 되도록 구성하였다.

$$r = -\frac{dDO}{dt} \tag{1}$$

실험과정중 하수, 슬러지, 호흡반응조에서 시료를 채취하여 SS, TCOD, SCOD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, TN, MLSS, MLVSS 등의 항목을 분석하였으며, 모든 용존(Soluble) 시료는 총(Total) 시료를 0.45㎛ 막여과지로 여과하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 호흡률법에 의한 질산화성 질소화합물 추정

생물학적 질산화반응에서 호흡률(r_A), 질산화성 질소화합물(S_N), 질산화 미생물(X_A)의 관계는 **Fig. 2**와 같다. 호기성 독립영양미생물인 질산화 미생물이 에너지를 얻기 위하여 질산화성 질소화합물을 기질로 이용한 대사과정에서 최종전자수용체로 산소가 이용된다. 질산화에 의한 호흡률은 식 (2)와 같이 질산화성 질소화합물의 분해에 따른 질산화 미생물의 성장속도에 비례한다. 따라서 식 (3)과 같이 질산화반응에서 소모된 총산소량으로부터 질산화성 질소화합물을 추정할 수 있다. Y_A는 질산화 미생물의 수율(Yield)이고, μ_A는 비성장률이다.

질산화성 질소화합물 추정시 본 연구에서는 Y_A로 ASM 모형 등에서 질산화반응에 일반적으로 사용되

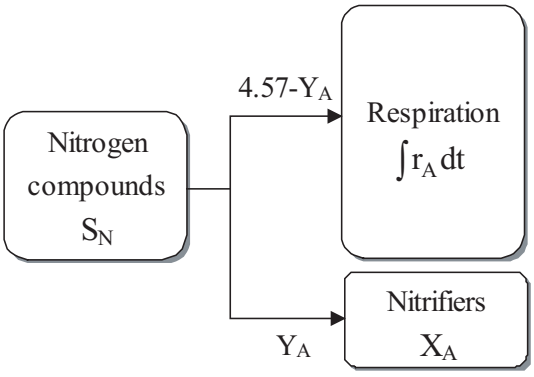

Fig. 2. Relationship of respiration rate, nitrifiers growth, and nitrifiable nitrogen utilization in biological nitrification.

고 있는 0.24㎎COD(biomass)/㎎N(Henze et al., 2000)을 사용하였으며, 따라서 질산화시 산소소모량 (4.57-Y_A)는 4.33㎎O_2/㎎N이 된다.

$$r_A = \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \mu_A X_A \tag{2}$$

$$S_N = \frac{\int r_A dt}{4.57 - Y_A} \tag{3}$$

호흡률법에 의하여 질산화성 질소화합물을 추정하기 위해 연속회분식반응조공정의 슬러지에 6.0㎎N/L가 되도록 NH_4Cl 용액을 주입한 후 호흡률을 측정한 결과는 **Fig. 3**과 같다. 미생물의 호흡률이 초기에는 r_1의 내생호흡률로서 15㎎O_2/L·h 정도로 작게 유지되었다. NH_4Cl 주입과 동시에 호흡률이 약 69㎎O_2/L·h로 급격히 증가하여 r_2 정도의 호흡률로 유지되었다. 이 기간의 호흡률은 질산화 및 내생분해에 의한 호흡률로 질산화성 질소화합물이 충분히 존재하는 동안 질산화 미생물이 최대비성장률로 성장하고 호흡률도 최대질산화호흡률로 유지되었다. 질산화로 질산화성 질소화합물이 대부분 산화되어 고갈되면서 호흡률이 약 14㎎O_2/L·h로 급격히 감소하여 r_3의 내생호흡률로 유지되었다.

질산화에 의한 호흡률은 ($r_2 - r_3$)의 호흡률이며, **Fig. 3**에 음영으로 표시된 면적이 질산화시 소모된 총 산소량이다. 이 면적을 기준으로 식 (3)에 의하여 질산화성 질소화합물을 추정할 수 있다. 본 실험결과 질산화성 질소화합물은 5.7㎎N/L로 추정되었으며, 인공시료인 NH_4Cl 주입량의 95%이었다. 따라서 호흡률법에 의하여 질산화성 질소화합물을 효과적으로 거의 정확하게 추정할 수 있었다.

3.2. 하수의 질산화성 질소화합물 추정

하수의 질산화성 질소화합물을 추정하기 위하여 연속회분식반응조공정의 슬러지 300㎖에 하수 450㎖를 주입하여 호흡률을 측정한 결과는 **Fig. 4**와 같다. 하수를 주입한 경우는 하수에 포함된 다양한 기질의 생분해 특성에 따라서 NH_4Cl을 주입한 **Fig. 3**과는 다른 호흡률 경향을 나타내었다. 종속영양 및 독립영양미생물에 의한 유기물 분해, 질산화, 그리고 내생분해에 따른 호흡률이 유발되었다. 유기물은 생분해 특성에 따라 쉽게 생분해되는 유기물(Readily Biodegradable Organics, S_S)과 서서히 생분해되는 유기물(Slowly Biodegradable Organics, X_S)의 이원화된

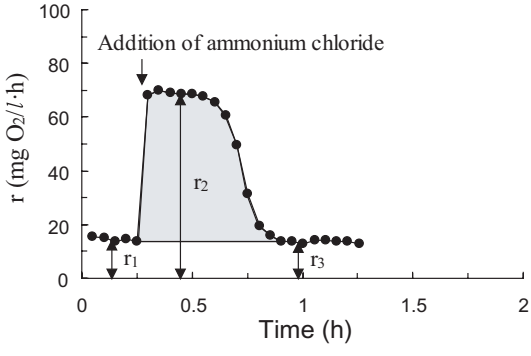

Fig. 3. Respiration rate for the estimation of nitrifiable nitrogen compounds.

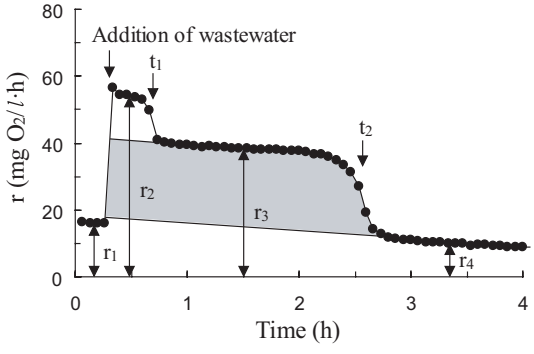

Fig. 4. Respiration rate for the estimation of nitrifiable nitrogen compounds in municipal wastewater.

상하수도학회지, 논문
21권 3호, pp. 295-303, 2007

기질로 보다 세분화할 수 있다. S_S는 비교적 간단한 구조의 유기물로서 미생물이 기질로 바로 이용할 수 있으며, X_S는 가수분해를 통해 S_S로 분해된 후 이용되는 유기물이다(Ekama et al., 1986). 따라서 호흡률에 미치는 영향도 상이하였다.

초기에는 r_1의 내생호흡률로 유지되었다. 하수를 주입한 후 호흡률이 급격히 상승한 후 r_2 정도의 호흡률이 유지되었으며 이 호흡률은 S_S, 질산화, X_S, 내생분해에 의하여 유발되는 호흡률이다. S_S가 충분히 존재하는 동안은 최대호흡률로 유지되다 S_S가 분해되어 고갈되면서 호흡률이 t_1에서 급감하였다. 이후 r_3 정도의 호흡률이 유지되었는데 이는 질산화, X_S, 내생분해에 의한 호흡률이다. 질산화성 질소화합물이 충분히 존재하는 동안은 최대질산화호흡률이 유지되다 대부분의 질산화성 질소화합물이 산화되어 고갈되면서 t_2에 호흡률이 또다시 급격히 감소하였다. 이후에는 X_S 및 내생분해에 의한 r_4 정도의 호흡률로 유지되었다. 따라서 질산화성 질소화합물의 질산화에 의한 호흡률은 $(r_3 - r_4)$의 호흡률이며, 질산화에 의하여 호흡률이 유발되는 기간에 대하여 **Fig. 4**에 음영으로 표시한 것과 같이 면적을 구하면 질산화성 질소화합물의 질산화에 소모된 총산소량이 구해진다.

면적계산시 r_3의 호흡률을 나타내는 기간의 호흡률을 대상으로 회귀분석을 실시하여 동일한 경향으로 S_S에 의한 호흡률이 나타나는 기간에도 적용하였으며, 질산화호흡률이 급감한 후 비교적 일정한 호흡률이 나타나는 시점의 호흡률을 기준으로 하여 앞서 회귀분석의 기울기를 동일하게 적용하였다. 이 면적을 식 (3)에 대입하면 호흡반응조의 질산화성 질소화합물을 구할 수 있고, 하수와 슬러지의 혼합에 따른 희석률을 고려하면 하수의 질산화성 질소화합물을 추정할 수 있다. 본 실험결과 하수의 질산화성 질소화합물은 21㎎N/L로 추정되었으며 하수중 NH_4^+의 89%, TN의 71%에 해당되었다. 따라서 질산화성 질소화합물은 하수의 NH_4^+와 거의 유사하였다.

하수의 질산화성 질소화합물을 연속회분식반응조 및 활성슬러지공정의 슬러지를 이용하여 위와 같이 호흡률법에 의해 추정한 결과는 **Table 1**과 같다. 질산화성 질소화합물은 18~31㎎N/L로 평균 23㎎N/L이었으며 하수중 NH_4^+의 88%, TN의 69%에 해당되었다. 따라서 질산화성 질소화합물은 하수의 NH_4^+와 거의 유사하게 나타났으며, 호흡률법을 통하여 하수의 질산화성 질소화합물을 비교적 정확하게 추정할 수 있었다.

Table 1. Nitrifiable nitrogen compounds in municipal wastewater

Parameter	Value	
	Range	Average
S_N (㎎ N/L)	18-31	23
NH_4^+ (㎎ N/L)	21-36	26
TN (㎎ N/L)	27-45	33
S_N/NH_4^+ (%)	78-94	88
S_N/TN (%)	57-77	69

3.3. 세포합성을 고려한 질산화성 질소화합물 추정

인공시료인 NH_4Cl을 주입한 경우는 호흡률법에 의하여 추정한 질산화성 질소화합물이 주입한 기질의 95%로 거의 정확하게 추정되었다. 그러나 하수를 주입하여 질산화성 질소화합물을 추정한 경우는 하수중 NH_4^+의 88%, TN의 69%로 하수의 NH_4^+와 거의 유사하게 나타나 비교적 정확하게 추정할 수는 있었으나, NH_4Cl만 주입한 경우에 비해 질소화합물의 총량과 비교할 때 다소 적게 나타났다. 이는 질소화합물이 질산화를 통해 산화될 뿐만 아니라 미생물의 성장과정에서 세포합성에 이용되기 때문으로 사료된다. 즉 식 (3)을 이용하여 추정한 것은 정확하게는 질산화된(Nitrified) 질소화합물이다. 따라서 질산화성 질소화합물을 보다 정확하게 추정하기 위해서는 세포합성에 이용된 질소를 고려하여야 한다.

NH_4Cl만 기질로 주입한 **Fig. 3**과 같은 경우는 질소화합물이 질산화시 질산화 미생물의 세포합성에 이용된다. 성장한 질산화 미생물(X_A)과 세포내 질소비(i_N)를 고려하면 세포합성에 이용된 질소($i_N X_A$)는 식 (4)와 같다. 따라서 식 (3)에 식 (4)를 추가하면 세포합성을 고려한 질산화성 질소화합물을 식 (5)와 같이 추정할 수 있다. i_N은 0.07㎎N/㎎COD(biomass)를 사용하였다(Henze et al., 2000).

$$i_N X_A = i_N Y_A \frac{\int r_A dt}{4.57 - Y_A} \tag{4}$$

$$S_N = \frac{\int r_A dt}{4.57 - Y_A}(1 + i_N Y_A) \quad (5)$$

세포합성을 고려하여 질산화성 질소화합물을 추정한 결과는 5.8㎎N/L로, NH_4Cl 주입량의 97%에 해당되었다. NH_4Cl만 주입한 경우는 Y_A가 작아 질산화 미생물의 성장이 많지 않고 세포합성에 이용된 질소도 많지 않았다. 따라서 세포합성을 고려하여도 그 변화가 크지는 않았지만, 질산화성 질소화합물을 보다 정확하게 추정할 수 있었다.

하수를 주입한 **Fig. 4**와 같은 경우는 질소화합물이 질산화 미생물의 세포합성에만 이용되는 것이 아니라 유기물을 기질로 이용한 종속영양미생물의 성장에도 이용된다. 유기물을 기질(S_S)로 이용한 종속영양미생물(X_H)의 성장에 따른 호흡률(r_H)은 식 (6)과 같고, 유기물 분해시 소모된 총산소량에 기초하여 유기물을 식 (7)과 같이 추정할 수 있다. Y_H는 종속영양미생물의 수율이고, μ_H는 비성장률이다.

$$r_H = \frac{1 - Y_H}{Y_H}\mu_H X_H \quad (6)$$

$$S_S = \frac{\int r_H dt}{1 - Y_H} \quad (7)$$

유기물을 기질로 이용하여 성장한 종속영양미생물과 세포내 질소비를 고려하면 종속영양미생물의 세포합성에 이용된 질소($i_N X_H$)는 식 (8)과 같다. 따라서 종속영양미생물 및 독립영양미생물의 성장에 따른 세포합성을 함께 고려하여, 식 (3)에 식 (4)와 식 (8)을 추가하면 하수의 질산화성 질소화합물을 식 (9)와 같이 추정할 수 있다. 본 연구에서는 Y_H로 0.67㎎COD(biomass)/㎎COD(Henze et al., 2000)를 사용하였다.

$$i_N X_H = i_N Y_H \frac{\int r_H dt}{1 - Y_H} \quad (8)$$

$$S_N = \frac{\int r_A dt}{4.57 - Y_A}(1 + i_N Y_A) + i_N Y_H \frac{\int r_H dt}{1 - Y_H} \quad (9)$$

식 (9)를 이용하여 하수의 질산화성 질소화합물을 추정하기 위해서는 호흡률을 이용하여 종속영양미생물의 성장에 따라 분해된 유기물을 식 (7)과 같이 추정하는 것이 필요하다. 유기물은 생분해 특성에 따라 쉽게 생분해되는 S_S와 서서히 생분해되는 X_S로 구분할 수 있으며, 두 기질에 기인하여 종속영양미생물이 성장하기 때문에 세포합성에 이용된 질소를 구하기 위해서는 S_S와 X_S를 함께 고려하여야 한다. S_S는 미생물에 의해 빠르게 섭취되어 바로 이용되므로 S_S에 의한 호흡률의 변화는 뚜렷하다. 반면 X_S는 가수분해되어 S_S로 전환된 후 미생물에 의해 이용되기 때문에 분해속도도 느리고 호흡률의 변화도 작다. X_S도 최종적으로는 S_S로 전환되어 미생물에 의해 이용되기 때문에 그 양은 식 (7)로 동일하게 구할 수 있다.

Fig. 5는 **Fig. 4**와 동일한 실험결과를 긴 시간 동안의 자료를 대상으로 제시한 것이다. S_S 및 S_N의 질산화에 의해서는 최대호흡률이 유지되는 기간과 기질의 고갈에 따른 호흡률의 급격한 감소 등 뚜렷한 호흡률의 변화를 나타내어 이전과 같이 호흡률에 기초한 총산소량을 구해 기질의 양을 추정하는 것이 용이하다. 그러나 X_S의 분해에 따른 호흡률은 그 변화가 작아 S_S나 S_N과 같이 용이하지는 않다. 질산화성 질소화합물이 대부분 질산화되어 호흡률이 급감한 후 X_S 및 내생분해에 따라 지속적으로 호흡률이 서서히 감소하였다. 또한 긴 시간 동안의 변화를 기준으로 살펴보면 최대질산화호흡률이 유지되는 기간에도 호흡률이 서서히 감소하였다. 최대질산화호흡률이 유지되는 기간에 질산화 미생물의 성장은 많지 않아 거의 일정하다고 보면 이와 같이 서서히 최대질산화호흡률이 감소하는 것은 X_S의 분해에 따른 것으로 사료된다. X_S가 거의 분해되는 시점은 약 6.2h 정도로 판단되며, 이후에는 내생호흡률로서 이전보다 더 완만한 호흡률의 감소를 나타내었다. 내생호흡률이 나타나는 기간의 호흡률을 기준으로 회귀분석을 하여 S_S, S_N, X_S에 의한 호흡률이 나타나는 기간 동안의 내생호흡률로 산정하였고, **Fig. 5**와 같이 총호흡률에서 S_S, S_N, 내생분해에 의한 호흡률을 제외한 호흡률을 기준으로 X_S를 구하였다. 하수와 슬러지의 혼합에 따른 희석률을 고려하여 추정한 결과 S_S는 26㎎COD/L, X_S는 114㎎COD/L이었다. 따라서 질산화 미생물 및 종속영양미생물의 세포합성을 동시에 고려하여 하수의 질산화성 질소화합물을 추정한 결과는 28㎎N/L로 하

상하수도학회지, 논문
21권 3호, pp. 295-303, 2007

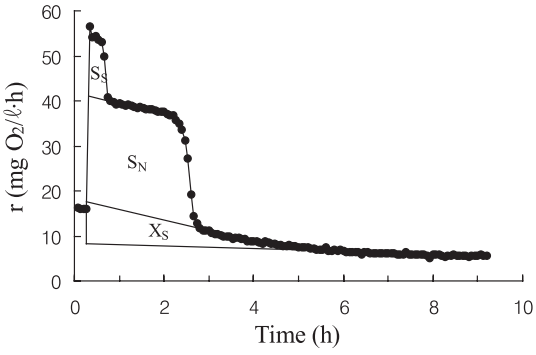

Fig. 5. Respiration rate by sequencing batch reactor sludge for the estimation of nitrifiable nitrogen compounds in municipal wastewater.

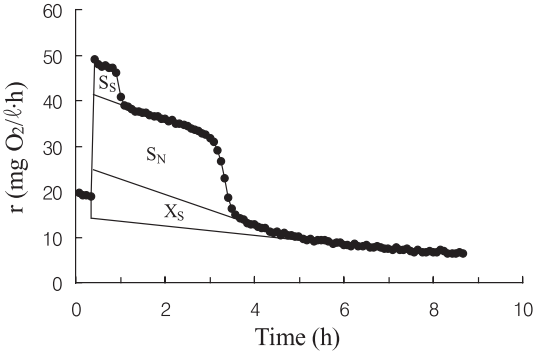

Fig. 6. Respiration rate by activated sludge for the estimation of nitrifiable nitrogen compounds in municipal wastewater.

수중 NH_4^+의 118%, TN의 94%에 해당되었다. 세포합성을 고려한 경우는 하수의 질산화성 질소화합물이 NH_4^+보다 오히려 많았고 이는 질산화 및 세포합성에 NH_4^+ 이외에 생물학적으로 분해가능한 유기질소가 이용되었다는 것을 의미한다. 또한 하수의 총질소중 94%가 질산화성 질소화합물이었다.

Fig. 6은 하수의 질산화성 질소화합물을 추정하기 위하여 활성슬러지를 이용하여 슬러지 500㎖에 하수 500㎖를 주입한 후 호흡률을 측정한 결과이다. S_S, S_N, X_S, 내생분해에 의한 호흡률의 전반적인 경향은 비슷하나, 연속회분식반응조공정의 슬러지보다 최대 질산화호흡률이 다소 낮았고 S_N이 대부분 질산화되어 질산화호흡률이 급격히 감소하는 시간도 증가하였다. 하수와 슬러지의 혼합에 따른 희석률을 고려하여 추정한 결과 S_S는 29㎎COD/L, X_S는 143㎎COD/L이었다. 따라서 질산화 미생물 및 종속영양미생물의

Table 2. Nitrifiable nitrogen compounds including nitrogen used for cell assimilation in municipal wastewater

Parameter	Value	
	Range	Average
S_N (㎎ N/L)	25-41	31
S_N/NH_4^+ (%)	113-124	119
S_N/TN (%)	86-98	94

Table 3. Nitrogen fractions in municipal wastewater

Nitrogen compound	Fraction
Ammonia	79%
Nitrate	1%
Organic nitrogen	
Biodegradable	15%
Nonbiodegradable	5%

세포합성을 동시에 고려하여 추정한 결과 하수의 질산화성 질소화합물은 30㎎N/L로 하수중 NH_4^+의 116%, TN의 89%에 해당되었다. 즉 하수의 총질소중 89%가 질산화성 질소화합물이었다.

3.4. 질소화합물의 생분해 특성

하수의 질산화성 질소화합물을 연속회분식반응조 및 활성슬러지공정의 슬러지를 이용하여 질산화 미생물 및 종속영양미생물의 세포합성을 고려한 호흡률법에 의해 추정한 결과는 **Table 2**와 같다. 질산화성 질소화합물은 25~41㎎N/L로 평균 31㎎N/L이었으며, 하수중 NH_4^+의 119%, TN의 94%에 해당되었다. 그러므로 세포합성을 고려한 경우 하수의 질산화성 질소화합물의 총량을 보다 정확하게 추정할 수 있었다. 질산화성 질소화합물은 NH_4^+보다 19% 정도 많았으며, 이는 NH_4^+ 이외에 생물학적으로 분해가능한 유기질소가 질산화 및 세포합성에 함께 이용되었기 때문으로 사료된다.

하수중 질소화합물의 생분해 특성은 **Table 3**과 같이 총질소중 NH_4^+는 79%, 생물학적으로 분해가능한 유기질소는 15%로 총질소의 94%가 질산화성 질소화합물로서 생물학적으로 분해가능한 질소화합물이었다. 또한 생물학적으로 분해가능한 유기질소도 S_S:X_S의 비율인 약 1:4.5(김 등, 2004b)를 적용하면 보다 세분화하여 총질소중 쉽게 생분해되는 유기질소는 3%, 서서히 생분해되는 유기질소는 12%로 추정된

다. 생물학적 난분해성 질소화합물은 생물학적 질소 제거공정의 처리효율에 영향을 주는 요소로서 하수의 총질소중 2~13%(Henze, 1992; Grady et al., 1999; Henze et al., 2000) 정도로 추정되고 있다. 실험결과 하수중 질산염이 1% 정도는 존재하였으며, 따라서 본 연구결과 생물학적 난분해성 질소화합물은 총질소의 5%로 분석되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 호흡률법에 의하여 하수의 질산화성 질소화합물을 추정하고 그 생분해 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 인공시료인 NH_4Cl을 주입하고 호흡률법에 의하여 질산화성 질소화합물을 추정한 결과 효과적으로 거의 정확하게 추정할 수 있었다. 세포합성을 고려한 경우 질산화 미생물의 성장만은 많지 않아 그 차이가 작았지만 보다 정확하게 추정할 수 있었다.

2. 하수의 질산화성 질소화합물은 평균 23㎎N/L로 하수중 NH_4^+의 88%, TN의 69%이었다. 질산화성 질소화합물은 NH_4^+와 유사하여 비교적 정확하게 추정할 수 있었으나, 인공시료에 비해 추정한 질산화성 질소화합물의 총량이 다소 적었다.

3. 질산화 미생물 및 종속영양미생물의 세포합성을 고려하여 하수의 질산화성 질소화합물을 추정한 결과는 평균 31㎎N/L로 하수중 NH_4^+의 119%, TN의 94%이었다. 따라서 NH_4^+ 이외에 생물학적으로 분해가능한 유기질소를 포함하여 질산화 및 세포합성에 이용된 하수의 질산화성 질소화합물의 총량을 보다 정확하게 추정할 수 있었다.

4. 총질소중 NH_4^+는 79%, 생물학적으로 분해가능한 유기질소는 15%로 94%가 생물학적으로 분해가능한 질소화합물이었다. 쉽게 생분해되는 유기질소는 3%, 서서히 생분해되는 유기질소는 12%로 추정되었다. 또한 질산염은 1%이었고 생물학적 난분해성 질소화합물은 5%로 분석되었다.

참고문헌

1. 김동한, 김희준, 정태학 (2004a) 호흡률법에 의한 하수의 생분해 특성 평가: I. 호흡률법, *상하수도학회지*, **18**(1), pp. 29-36.
2. 김동한, 김규동, 정태학 (2004b) 호흡률법에 의한 하수의 생분해 특성 평가: II. 활성미생물 및 NUR, *상하수도학회지*, **18**(2), pp. 113-120.
3. 최영균, 김규동, 김희준, 김윤중, 정태학 (2003) 미생물 호흡률 분석에 의한 하수의 유기물 분류, *상하수도학회지*, **17**(4), pp. 503-509.
4. Benes, O., Spanjers, H. and Holba, M. (2002) Respirometry Techniques and Activated Sludge Models, *Wat. Sci. Tech.*, **46**(4-5), pp. 1-6.
5 Drtil, M., Németh, P. and Bodík, I. (1993) Kinetic Constants of Nitrification, *Wat. Res.*, **27**(1), pp. 35-39.
6. Ekama, G.A., Dold, P.L. and Marais, G.v.R. (1986) Procedures for Determining Influent COD Fractions and the Maximum Specific Growth Rate of Heterotrophs in Activated Sludge Systems, *Wat. Sci. Tech.*, **18**(6), pp. 91-114.
7. EPA (1993) *Manual Nitrogen Control*. U.S. EPA, Washington, DC.
8. Grady, C.P.L. Jr., Daigger, G.T. and Lim, H.C. (1999) *Biological Wastewater Treatment*. Marcel Dekker, Inc., New York.
9. Henze, M. (1992) Characterization of Wastewater for Modelling of Activated Sludge Processes, *Wat. Sci. Tech.*, **25**(6), pp. 1-15.
10. Henze, M., Gujer, W., Mino, T. and van Loosdrecht, M. (2000) *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. Scientific and Technical Report No. 9, IWA Publishing, London.
11. Kappeler, J. and Gujer, W. (1992) Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass under Aerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling, *Wat. Sci. Tech.*, **25**(6), pp. 125-139.
12. Kong, Z., Vanrolleghem, P., Willems, P. and Verstraete, W. (1996) Simultaneous Determination of Inhibition Kinetics of Carbon Oxidation and Nitrification with a Respirometer, *Wat. Res.*, **30**(4), pp. 825-836.
13. Langergraber, G., Wuchty, M., Fleischmann, N. and Lechner, M. (2003) Rapid Automated Detection of Nitrification Kinetics Using Respirometry, *Wat. Sci. Tech.*, **47**(2), pp. 149-155.
14. Spanjers, H. and Vanrolleghem, P. (1995) Respirometry as a Tool for Rapid Characterization of Wastewater and Activated Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, **31**(2), pp. 105-114.
15. Surmacz-Gorska, J., Gernaey, K., Demuynck, C., Vanrolleghem, P. and Verstraete, W. (1996) Nitrification Monitoring in Activated Sludge by Oxygen Uptake Rate (OUR) Measurements, *Wat. Res.*, **30**(5), pp. 1228-1236.

16. Vanrolleghem, P.A. and Lee, D.S. (2003) On-Line Monitoring Equipment for Wastewater Treatment Processes: State of the Art, *Wat. Sci. Tech.*, **47**(2), pp. 1-34.
17. Vollertsen, J. and Hvitved-Jacobsen, T. (2002) Biodegradability of Wastewater - A Method for COD-Fractionation, *Wat. Sci. Tech.*, **45**(3), pp. 25-34.
18. Wentzel, M.C., Mbewe, A. and Ekama, G.A. (1995) Batch Test for Measurement of Readily Biodegradable COD and Active Organism Concentrations in Municipal Waste Waters, *Water SA*, **21**(2), pp. 117-124.