

ORIGINAL ARTICLE

부티르산 혐기성 소화에 대한 암모니아 저해영향과 자철석가루 투입을 통한 개선 효과 조사

정성윤 · 김민재 · 이준엽^{1)*}

부경대학교 지구환경시스템과학부(환경공학전공), ¹⁾부경대학교 환경공학과

Ammonia Inhibition on Anaerobic Digestion of Butyric Acid and Improvement Effect by Magnetite Particles

Sungyun Jung, Minjae Kim, Joonyeob Lee^{1)*}

Division of Earth Environmental System Science (Major of Environmental Engineering), Pukyong National University, Busan 48513, Korea

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea*

Abstract

In this study, the inhibition of ammonia on anaerobic digestion of butyric acid was evaluated and the potential alleviating effects of such ammonia inhibition by the addition of magnetite particles were investigated. Independent anaerobic batch tests fed with butyric acid as a sole organic source were conducted in twenty 60-mL glass bottles with 10 different treatment conditions, comprising ammonia: 0.5, 2.0, 4.0, 6.0, and 7.0 g total ammonia nitrogen (TAN)/L and magnetite particles: 0 mM and 20 mM. The increase in ammonia concentration did not cause significant inhibition on methane yield; however, a significant inhibition on lag time and specific methane production rate was observed. The IC₅₀ in the control treatments (without magnetite addition) was estimated as 6.2654 g TAN/L. A similar inhibition trend was observed in magnetite-added treatments; however, the inhibition effect by ammonia was significantly alleviated in lag time and specific methane production rate when compared to those in the control treatments. The lag time was shortened by 1.6–46.3%, specific methane production rate was improved by 6.0–69.0%. In the magnetite-added treatments, IC₅₀ was estimated as 8.5361 g TAN/L. This study successfully demonstrated the potential of magnetite particles as an enhancer in anaerobic digestion of butyric acid under conditions of ammonia stress.

Key words : Anaerobic digestion, Butyric acid, Magnetite particles, Ammonia inhibition, Specific methane production rate

1. 서론

혐기성 소화는 유기성 폐수 및 폐기물 처리에 적용되는 대표적인 환경생물공정 중 하나로, 유기물질 처리 목적으로 적용되는 다른 공정기술인 호기성 소화와 비해

슬러지 생성량이 적고 폭기가 불필요하여 운영 비용이 적게 들며, 최종 산물로 에너지원으로 활용 가능한 바이오가스를 생산할 수 있다는 장점이 있다(Speece et al., 1996). 이런 장점들로 혐기성 소화 기술은 전 세계적으로 다양한 유기성 폐수 및 폐기물 처리에 적용되고 있으며,

Received 21 December, 2021; Revised 30 January, 2022;

Accepted 4 February, 2022

*Corresponding author: Joonyeob Lee, Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea
Phone : +82-51-629-6525
E-mail : Leejy@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공정 효율 개선 기술, 최적 공정 운영기술 등 다양한 유관 분야의 원천기술 연구부터 실규모 산업화 연구까지 폭넓게 연구가 수행되고 있다(Li et al., 2017). 국내의 경우, 음식물류폐기물, 하수슬러지, 가축분뇨 등 고농도 단백질 함유 유기성 폐수 및 폐기물의 처리를 위한 실규모 혐기성 소화시설들이 건설되어 운영되고 있다. 2020년 기준 110개소에서 연간 약 19,519천 톤의 유기성 폐기물 및 폐수를 처리하며, 362,326천 m³의 바이오가스 생산 중이다(MOE, 2021).

혐기성 소화공정은 혐기성 미생물에 의해 고분자의 유기성 물질이 휘발성 유기산으로 분해 후 메탄, 이산화탄소 및 부산물로 전환되는 생화학적 반응으로, 전체 혐기성 소화공정의 안정성 및 효율을 달성하기 위해서는 유기산 생성반응과 유기산 이용 메탄생성반응의 균형유지가 중요하다(Ahring et al., 1995). 휘발성 유기산 중 부티르산(C₃H₇COOH)은 탄소원자 4개의 휘발성 유기산으로 메탄생성균의 직접 기질인 아세트산으로 분해될 수 있는 혐기성 소화 반응의 주요 중간물질로 소화공정의 안정적 운영을 위해 효과적인 분해가 필수적으로 요구된다.

고농도 단백질을 함유한 유기성 폐수 및 폐기물의 혐기성 소화공정에서는 단백질이 분해되며 생성되는 암모니아로 인해 소화조 내 암모니아 축적은 필연적으로 일어나며, 유입 성상 변동에 따라 그 농도가 변하며 암모니아 저해에 취약한 것으로 알려진 부티르산을 포함한 유기산 분해 및 메탄생성 미생물들에게 저해영향을 줄 수 있다(Chen et al., 2008). 이로 인해 유기산 생성반응과 유기산 이용 메탄생성 반응의 불균형이 초래되어 소화조 내 유기산 축적이 발생할 수 있으며 이는 혐기성 소화공정의 공정효율 감소와 불안정화에 기인한 낮은 가동률을 유발할 수 있다(Lee et al., 2016). 따라서 이런 고농도 단백질 함유 유기성 폐수 및 폐기물의 혐기성 소화공정의 안정적인 운영을 위해서는 암모니아 저해조건에서 축적된 부티르산을 분해하고 메탄으로 전환시키는 반응을 획기적으로 개선 가능한 방안의 발굴이 필요하다.

자철석(Fe₃O₄, magnetite)은 전도성 물질로 미생물 중간 전자전달속도를 개선시키는 매개체의 역할을 하여 아세트산 및 프로피온산과 같은 유기산의 메탄생성 분해 반응 개선에 기여하는 것으로 보고되고 있다(Lee et al., 2019). 다만 다양한 암모니아 농도조건에서의 부티르산

혐기성 소화공정에서의 개선영향에 관한 연구는 제한적으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 실험실 규모 회분식 실험을 통해 부티르산 혐기성 소화에 대해 암모니아 농도에 따른 저해영향을 평가하고, 자철석가루 투입에 따른 저해 개선 효과 조사 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 장치

본 연구에서는 음식물쓰레기와 하수찌꺼기를 통합처리하는 실규모 혐기성 소화조의 시료를 채취하여 회분식 실험의 접종원으로 활용하기 전 시료 내 잔류 생분해성 유기물질을 최대한 제거해주기 위해 37°C의 혐기성 조건에서 약 2주간 회분식 배양 후 접종원으로 활용하였다. 해당 접종원의 Volatile Suspended Solids (VSS) 농도는 12 g/L였다. 투입 기질인 부티르산 합성폐수는 부티르산을 단독 유기물질로 하여 혐기성 소화 실험에서 대표적으로 많이 활용되는 혐기성 배지인 Angelidaki 배지를 기초로 기존 문헌을 참고하여 준비하였다(Angelidaki et al., 2009; Le et al., 2021). 1 L의 6 g Chemical Oxygen Demand (COD)/L의 부티르산 합성폐수를 제조하기 위해 4.1 g sodium butyrate (Sigma-Aldrich, 미국)를 투입해주고, 나머지 영양물질(미량원소 등) 및 비타민은 기존 문헌에 따라 동일 양을 준비하여 투입해 주었다(Le et al., 2021). 회분식 실험에 적용한 자철석가루는 50 ~ 100 nm 입자크기의 iron (II, III) oxide nanoparticle (Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 각 회분식 실험의 암모니아 농도조건은 NH₄Cl (Sigma-Aldrich)을 적정량 투입하여 맞추어 주었다. 혐기성 반응기는 60 mL 실험용 유리병(LKLAB, 한국)을 사용하였으며 butyl rubber septum (Wheaton, 미국)과 aluminum seal (Wheaton)을 사용하여 밀봉하였다. 실험에 사용한 탈이온수는 Direct-Q 정수시스템(Millipore, 미국)을 사용하여 확보하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서는 부티르산 혐기성 소화에 대해 암모니아 농도에 따른 저해영향을 평가하고, 자철석가루 투입에 따른 저해 개선 효과를 조사하고자 하였다. 이를 위해 총 10가지 조건에서 20개의 혐기성 반응기(총 체적: 60 mL, 유효체적: 40 mL)를 활용하여 독립적인 회분식

실험을 수행하였으며, 각 조건은 2반복 실험을 수행하였다(Table 1). 암모니아 농도는 메탄생성 반응에 대한 비저해 농도로 알려진 0.5 g TAN/L를 포함하여(Chen et al., 2008; de Baere et al., 1984), 2, 4, 6, 7 g TAN/L로 설정하여 적용하였으며, 자철석가루 투입 농도는 최적 투입량으로 보고되고 있는 20 mM로 설정하여 적용하였다(Yang et al., 2015). 회분식 혐기성 소화 실험에 일반적으로 적용되는 기질 농도인 3 g COD/L를 맞추어 주기 위해 각 반응기에 앞서 준비된 부티르산 합성폐수를 20 mL씩 투입해주었다(Lee et al., 2019). 접종원 농도는 3 g VSS/L를 적용하여 회분식 혐기성 소화 실험에 일반적으로 적용되는 기질/접종원 비율인 1을 맞추어주었다(Angelidaki et al., 2009). 이를 위해 각 반응기에 앞서 준비된 접종원을 10 mL씩 투입해주었으며 반응기 내용액의 pH를 3 N NaOH를 투입하여 7.5로 맞추어 준 후 적정량의 탈이온수를 투입해주어 총 40 mL의 유효체적으로 맞추어주었다. Butyl rubber septum과 aluminum seal을 적용하여 반응기를 밀봉한 후 질소/이산화탄소 혼합가스(N₂:CO₂, v/v)를 사용하여 각 반응기 내 잔류 공기를 제거해주었다. 회분식 실험은 shaking incubator를 활용하여 37°C, 120 rpm의 조건에서 수행하였다.

Table 1. Experimental design

Treatment	Ammonia (g TAN/L)	Magnetite particle (mmol/L)
C0.5	0.5	0
C2	2.0	0
C4	4.0	0
C6	6.0	0
C7	7.0	0
M0.5	0.5	20
M2	2.0	20
M4	4.0	20
M6	6.0	20
M7	7.0	20

각 반응기의 바이오가스 생산량은 30 mL 유리 주사기를 사용하여 정기적으로(1 ~ 3일에 한 번씩) 측정하였

다. 바이오가스의 메탄함량은 thermal conductivity detector가 설치된 gas chromatography (Agilent)를 사용하여 측정하였다. 시료의 pH, COD 및 VSS는 Standard Methods법을 참고하여 분석하였다(APHA-AWWA-WEF, 2005).

각 회분식 실험의 시간에 따른 누적 메탄생산량 결과를 다음과 같은 modified Gompertz model에 적용하여 메탄생성 반응의 lag time과 메탄생산속도를 추정하였다(Zwietering et al., 1990).

$$M_{CH_4}(t) = P_{CH_4} \times \exp\left(-\exp\left(\frac{SMPR \times e}{P_{CH_4}} \times (\lambda - t) + 1\right)\right) \quad (1)$$

여기서, $M_{CH_4}(t)$ 는 시간에 따른 누적 메탄생산량, P_{CH_4} 는 최종 메탄 수율, $SMPR$ 은 비메탄생산속도 (specific methane production rate), e 는 2.71828, λ 는 메탄생성 지연시간(lag time), t 는 반응 시간이다.

암모니아 농도와 비메탄생산속도의 관계는 다음과 같은 3-parameter logistic model을 활용하여 평가하였으며, 이를 활용하여 IC₅₀값을 추정하였다.

$$SMPR = Max \times \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{I}{IC_{50}}\right)^h}\right) \quad (2)$$

여기서, I 는 암모니아의 농도, IC_{50} (half-maximal inhibitory concentration)는 비메탄생산속도를 50% 감소시키는 암모니아 농도, h 는 hill slope로 중간점에서의 기울기를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부티르산 혐기성 소화에 대한 암모니아의 영향

본 연구에서는 부티르산 혐기성 소화에 대한 암모니아의 저해영향을 회분식 혐기성 소화 실험의 메탄수율, 메탄생성 지연시간과 메탄생산속도 관점에서 평가하였다(Fig. 1). 메탄수율은 평균적으로 370.2 ± 11.2 mL CH₄/g COD값을 나타내어 37°C에서의 이론적 메탄수율

값인 397 mL CH₄/g COD의 약 93%인 것으로 나타났다. 일반적으로 혐기성 소화의 경우 기질 유기물에서 혐기성 미생물로 전환되는 유기물의 비율이 5 ~ 10% 가량을 고려하면, 메탄수를 관점에서는 암모니아 농도의 증가에 따른 유의미한 저해영향은 없는 것으로 평가된다 (Gavala et al., 2003).

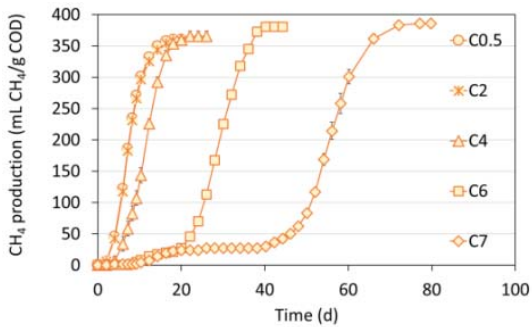


Fig. 1. Methane production of butyrate-fed anaerobic batch tests without magnetite addition (C) in different ammonia concentrations.

반면 메탄생성 지연시간과 비메탄생산속도에는 암모니아 농도가 증가함에 따라 유의미한 저해영향을 미치는 것으로 확인되었다(Fig. 2). 비저해조건으로 알려진 C0.5의 결과와 비교해볼 때, C2의 경우 지연시간에는 유의미한 차이가 없고 비메탄생산속도는 2% 수준으로 미비하게 감소한 것으로 나타났다. 반면 C4, C6, C7과 같

이 암모니아 농도가 4 g TAN/L 이상 조건에서는 암모니아 농도에 따라 지연시간이 상대적으로 1.8 ~ 12.5배 길어지고, 비메탄생산속도가 21 ~ 62% 가량 감소하는 것으로 확인되었다(Table 2).

Table 2. Lag time and specific methane production rate of the C treatments estimated by the modified Gompertz model

Treatment	Lag time* (d)	SMPR* (mL CH ₄ /g VSS/d)
C0.5	3.6 ± 0.1	52.4 ± 0.1
C2	3.6 ± 0.1	51.4 ± 1.5
C4	6.4 ± 0.5	41.3 ± 1.5
C6	22.1 ± 0.1	30.2 ± 0.7
C7	45.1 ± 0.6	20.0 ± 2.2

*Lag time and SMPR were written in average ± standard deviation.

Exponential model을 활용한 회귀분석을 통해 암모니아 농도가 증가함에 따라 메탄생성 지연시간은 기하급수적으로 증가하는 것으로 확인되었으며($r^2 = 0.9998$; Fig. 2a), 다음 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\lambda = 3.3147 + 0.1331 \times \exp(0.8217x) \quad (3)$$

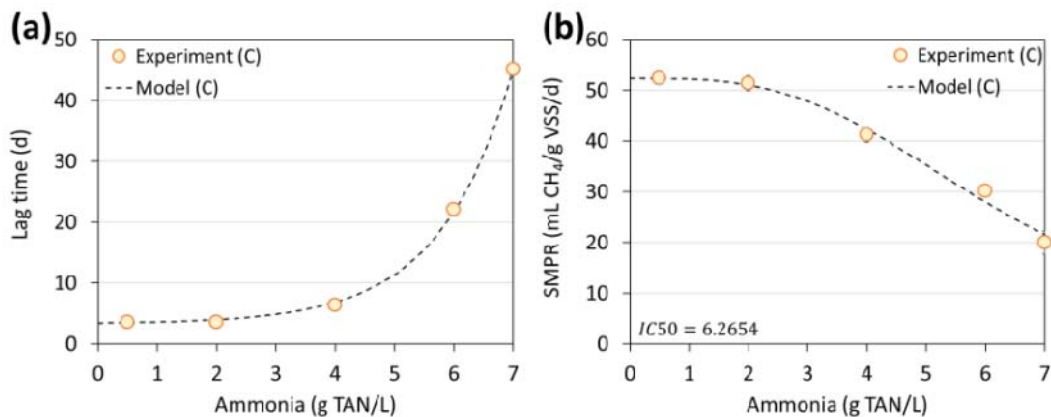


Fig. 2. Lag time (a) and specific methane production rate (SMPR) (b) of butyrate-fed anaerobic batch tests without magnetite addition in different ammonia concentrations.

3-parameter logistic model을 활용한 회귀분석을 통해 암모니아 농도와 비메탄생산속도 간의 관계를 성공적으로 수식화하였으며, 식 (4)와 같이 표현할 수 있다($r^2 = 0.9965$; Fig. 2b).

$$SMPR = 52.3585 \times \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{I}{6.2654} \right)^{3.204}} \right) \quad (4)$$

또한 식 (4)를 통해, 부티르산 분해 메탄생산속도에 대한 암모니아의 IC_{50} 는 6.2654 g TAN/L인 것으로 판별되었으며, 이는 문헌에 보고되고 있는 아세트산이용 메탄생성균의 IC_{50} 인 6.4 g TAN/L와 유사한 것으로 나타났다(Lee et al., 2019).

3.2. 자철석가루 투입에 따른 부티르산 혐기성 소화에 대한 암모니아의 영향

본 연구에서는 20 mM의 자철석가루 투입을 통해 부티르산 혐기성 소화에 대한 암모니아의 저해영향을 회분식 혐기성 소화 실험을 통해 평가하였다(Fig. 3). 메탄수율은 평균적으로 364.0 ± 11.1 mL CH_4 /g COD값을 나타내어 이론적 메탄수율값의 약 92% 수준인 것으로 확인되었다. 이 결과를 통해 부티르산 혐기성 소화 메탄수율에 대해서는 자철석 투입과 암모니아 농도 조건 차이에 따른 유의미한 영향은 없는 것으로 평가된다.

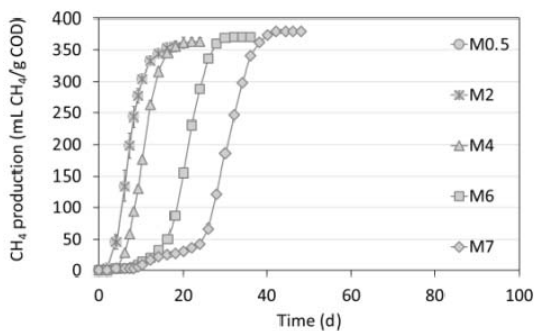


Fig. 3. Methane production of butyrate-fed anaerobic batch tests with magnetite addition (M) in different ammonia concentrations.

자철석가루 투입 조건의 경우에도 암모니아 농도가

증가함에 따라 메탄생성 지연시간과 비메탄생산속도에 대한 유의미한 저해영향이 확인되었다(Fig. 4). 앞선 자철석가루 미투입 조건 결과와 유사하게 M2조건에서는 M0.5조건과 비교하여 미비한 저해영향(지연시간 4% 증가, 비메탄생산속도 3% 감소)만 관측되었다. 반면 M4, M6, M7과 같이 암모니아 농도가 4 g TAN/L 이상 조건에서는 암모니아 농도에 따라 지연시간이 상대적으로 1.8 ~ 6.7배 길어지고, 비메탄생산속도가 17 ~ 40% 가량 감소하는 것으로 확인되었다(Table 3).

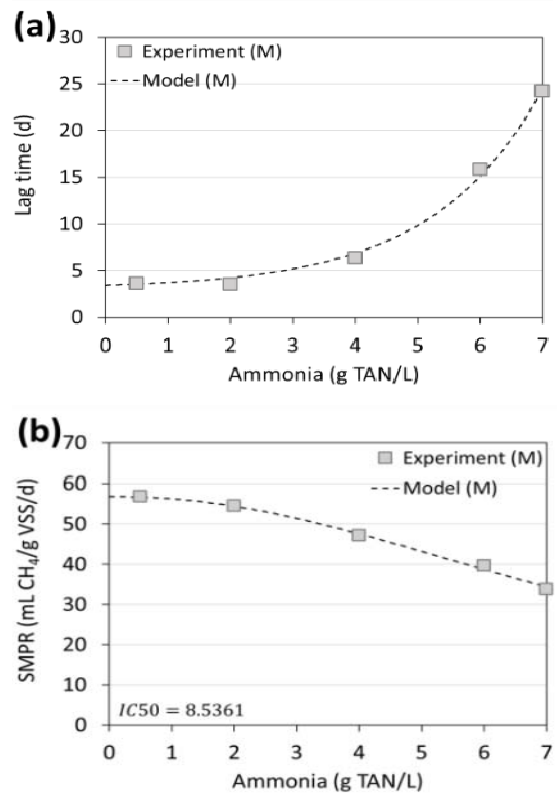


Fig. 4. Lag time (a) and specific methane production rate (SMPR) (b) of butyrate-fed anaerobic batch tests with magnetite addition in different ammonia concentrations.

메탄생성 지연시간은 암모니아 농도가 증가함에 따라 기하급수적으로 증가하는 것으로 확인되었으며($r^2 = 0.9983$; Fig. 4a), 이의 관계는 회귀분석을 통해 다음과 같은 식 (5)으로 표현할 수 있다.

Table 3. Lag time and specific methane production rate of the M treatments estimated by the modified Gompertz model

Treatment	Lag time* (d)	SMPR* (mL CH ₄ /g VSS/d)
M0.5	3.6 ± 0.0	56.7 ± 0.8
M2	3.5 ± 0.4	54.5 ± 0.8
M4	6.3 ± 0.1	47.1 ± 0.6
M6	15.8 ± 0.0	39.6 ± 0.9
M7	24.2 ± 0.2	33.8 ± 0.2

*Lag time and SMPR were written in average ± standard deviation.

$$\lambda = 2.9906 + 0.3947 \times \exp(0.5708x) \quad (5)$$

또한 암모니아 농도와 비메탄생산속도 간의 관계는 3-parameter logistic model을 활용한 회귀분석을 통해 성공적으로 수식화하였으며, 식 (6)과 같이 표현할 수 있다($r^2 = 0.9989$; Fig. 4b).

$$SMPR = 56.7820 \times \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{I}{8.5361} \right)^{2.1646}} \right) \quad (6)$$

자철석가루 투입 시 부티르산 분해 메탄생산속도에 대한 암모니아의 IC₅₀는 8.5361 g TAN/L인 것으로 판

별되었다. 이 값은 본 연구에서 판별된 자철석가루 미투입 조건의 IC₅₀값인 6.2654 g TAN/L 대비 36% (2.2707 g TAN/L) 가량 높은 값으로 이는 자철석가루 투입으로 부티르산 분해 메탄생성에 대한 암모니아 저해 영향이 유의미하게 상쇄되었음을 의미한다.

Fig. 5는 20 mM의 자철석가루 미투입, 투입 조건에서 암모니아 농도에 따른 메탄생성 지연시간과 비메탄생산속도를 비교한 그림이다. 메탄생성 지연시간의 경우 암모니아 비저해조건인 0.5 g TAN/L에서는 자철석가루 투입 유무에 따른 유의미한 차이가 없는 것으로 확인되었다(Fig. 5a). 반면 상대적으로 높은 암모니아 저해조건인 6 g TAN/L과 7 g TAN/L에서는 자철석가루 투입한 경우 지연시간이 상대적으로 28.5 ~ 46.3% 가량 단축된 것으로 확인되었다. 비메탄생산속도 관점에서는 모든 암모니아 농도조건에서 유의미한 개선영향이 관측되었다(Fig. 5b). 암모니아 농도가 상대적으로 낮은 0.5 g TAN/L, 2 g TAN/L에서도 6.0 ~ 8.0%의 개선영향이 확인되었으며, 특히 상대적으로 높은 암모니아 저해조건인 6 g TAN/L과 7 g TAN/L에서는 비메탄생산속도가 31.1 ~ 69.0% 가량 개선된 것으로 확인되었다. Exponential model 기반 암모니아 농도에 따른 지연시간 추정값과 3-parameter logistic model 기반 암모니아 농도에 따른 비메탄생산속도 추정값의 경향 또한 실험값과 유사하게 암모니아 농도가 증가하여 저해영향이 강해질수록 자철석가루 투입에 의한 메탄생산에 대한 상대적인 개선효과(지연시간 단축 및 비메탄생산속도 증가)가

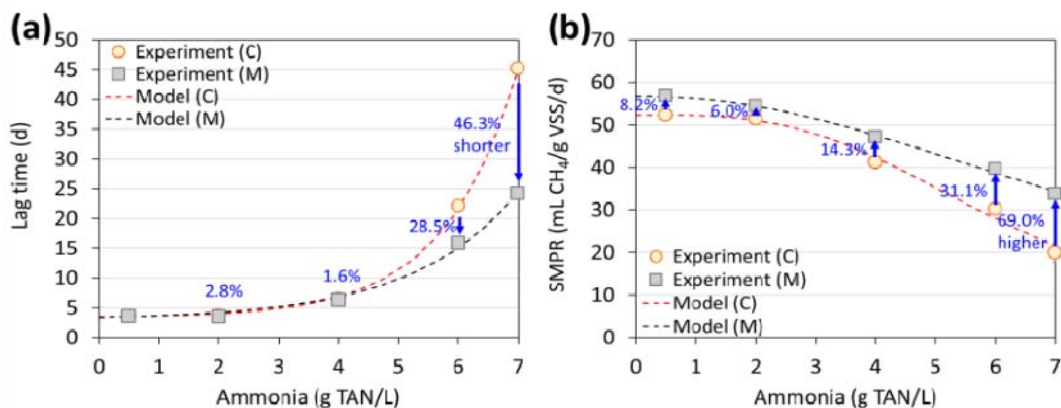


Fig. 5. Comparison of C treatments (without magnetite addition) and M treatments (with magnetite addition): (a) lag time, (b) specific methane production rate in different ammonia concentrations.

증가하는 추세를 나타냈다.

본 연구와 같이 고농도의 암모니아가 존재하는 혐기성 소화 환경의 경우, 혐기성 미생물에 대한 암모니아의 저해 기작으로는 무극성인 고농도의 유리 암모니아가 미생물 세포 내로 확산을 통해 능동적으로 통과하여 미생물 내 효소 시스템을 직접 교란시키거나 pH 변화 및 양성자 불균형을 유발하며 혐기성 미생물의 생장 및 대사 활성을 저해시키는 것 등으로 보고되고 있다(Sprott and Patel, 1986). 세포 내 pH를 적정 수준으로 유지하기 위해서는 K^+ 또는 Na^+ 펌프를 활성화하여 양성자 균형을 맞추어야 하고 이를 위해서는 추가적인 에너지 소비가 필수적이다. 자철석가루는 유기산을 분해하는 혐기성 세균과 메탄을 생산하는 혐기성 고세균 간의 중간 직접 전자전달의 매개체 역할을 하여 기존의 수소/개미산을 전자전달 매개체로 활용한 메탄생성 반응보다 더욱 효율적으로 전자전달을 가능케 하는 것으로 보고되고 있다(Xu et al., 2019). 이런 사실들을 종합해 볼 때, 한 가지 가설로서 자철석가루 투입으로 개선된 전자전달효율이 암모니아 저해로 인한 미생물 내 에너지 부족 문제를 어느 정도 완화시켜주어 본 연구의 실험결과처럼 자철석가루 투입에 따른 암모니아 저해조건에서의 부티르산 분해 메탄생성 반응의 개선영향이 도출된 것으로 해석할 여지가 있으나 관련해서는 추후 추가적인 실험적 검증이 필요할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 실험실 규모 회분식 혐기성 소화 반응기 실험을 통해 부티르산 혐기성 소화에 대해 다양한 암모니아 농도(0.5 ~ 7.0 g TAN/L)에 따른 저해영향을 평가하고, 자철석가루 투입에 따른 저해 개선 효과를 조사하여, 자철석가루의 혐기성 소화공정 불안정 상황에서의 개선제로서의 활용 가능성을 검증하고자 하였다. 본 연구의 주요 결과는 다음과 같다.

1) 암모니아 농도가 증가함에 따라 부티르산 혐기성 소화의 메탄생성 지연시간과 비메탄생성속도 관점에서 유의미한 저해영향이 관측되었다. 암모니아 농도가 4 g TAN/L 이상 조건에서는 암모니아 농도에 따라 지연시간이 상대적으로 1.8 ~ 12.5배 길어지고, 비메탄생성속도가 21 ~ 62% 가량 감소하는 것으로 확인되었다.

3-parameter logistic model을 기반으로 부티르산 분해 메탄생성속도에 대한 암모니아 농도의 영향을 성공적으로 수식화하였으며, 메탄생성 반응에 대한 암모니아의 IC_{50} 는 6.2654 g TAN/L로 판별되었다.

2) 자철석가루 투입 조건의 경우에도 암모니아 농도가 증가함에 따라 메탄생성 지연시간과 비메탄생성속도에 대한 유의미한 저해영향이 확인되었다. 3-parameter logistic model을 기반으로 부티르산 분해 메탄생성속도에 대한 암모니아 농도의 영향을 성공적으로 수식화하였으며, 자철석 투입 조건에서의 메탄생성 반응에 대한 암모니아의 IC_{50} 는 8.5361 g TAN/L로 판별되었다. 자철석 투입 조건에서 IC_{50} 가 높게 판별된 결과는 자철석가루 투입으로 부티르산 분해 메탄생성에 대한 암모니아 저해영향이 유의미하게 상쇄되었음을 의미한다.

3) 특히 비메탄생성속도 관점에서는 자철석가루를 투입한 조건의 경우 미투입 조건과 비교해보았을 시 실험을 수행한 모든 암모니아 농도조건에서 유의미한 개선영향이 관측되었다. 0.5 g TAN/L, 2 g TAN/L 조건에서는 6.0 ~ 8.0%의 개선영향이 확인되었으며, 6 g TAN/L과 7 g TAN/L 조건에서는 31.1 ~ 69.0% 가량 개선된 것으로 확인되었다. 3-parameter logistic model 기반 암모니아 농도에 따른 비메탄생성속도 추정값의 경향 또한 실험값과 유사하게 암모니아 농도가 증가하여 저해영향이 강해질수록 자철석가루 투입에 의한 메탄생산에 대한 상대적인 개선효과가 증가하는 추세를 나타냈다.

본 연구를 통해 고농도 단백질 함유한 유기성폐수 및 폐기물 처리 혐기성 소화조의 공정 불안정 상황의 대응 방안으로써 자철석가루 투입전략의 잠재적 효능을 검증하였으며, 본 연구결과는 추후 소화조 회복전략 연구의 기초자료로 활용 가능할 것이다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2020년)에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

- Ahring, B. K., Sandberg, M., Angelidaki, I., 1995, Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43,

- 559-565.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J. B., 2009, Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays, *Water Sci. Technol.*, 59, 927-934.
- APHA-AWWA-WEF, 2005, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S., 2008, Inhibition of anaerobic digestion process: a review, *Bioresour. Technol.*, 99, 4044-4064.
- de Baere, L. A., Devocht, M., Van Assche, P., Verstraete, W., 1984, Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations, *Water Res.*, 18, 543-548.
- Gavala, H. N., Angelidaki, I., Ahring, B. K., 2003, Kinetics and modeling of anaerobic digestion process, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 81, 57-93.
- Le, T. T. N., Lee, J., 2021, Effect of ammonia load on microbial communities in mesophilic anaerobic digestion of propionic acid, *J. Environ. Sci. Int.*, 30, 1093-1100.
- Lee, J., Han, G., Shin, S. G., Koo, T., Cho, K., Kim, W., Hwang, S., 2016, Seasonal monitoring of bacteria and archaea in a full-scale thermophilic anaerobic digester treating food waste-recycling wastewater: Correlations between microbial community characteristics and process variables, *Chem. Eng. J.*, 300, 291-299.
- Lee, J., Koo, T., Yulisa, A., Hwang, S., 2019, Magnetite as an enhancer in methanogenic degradation of volatile fatty acids under ammonia-stressed condition, *J. Environ. Manage.*, 241, 418-426.
- Li, L., Peng, X., Wang, X., Wu, D., 2017, Anaerobic digestion of food waste: a review focusing on process stability, *Bioresour. Technol.*, 248, 20-28.
- MOE, 2021, 2020 Present status of organic waste biogasification facilities, Ministry of Environment, Korea.
- Speece, R. E., 1996, *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*, Archae Press.
- Sprott, G. D., Patel, G. B., 1986, Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria, *Syst. Appl. Microbiol.*, 7, 358-363.
- Xu, H., Chang, J., Wang, H., Liu, Y., Zhang, X., Liang, P., Huang, X., 2019, Enhancing direct interspecies electron transfer in syntrophic-methanogenic associations with (semi)conductive iron oxides: effects and mechanisms, *Sci. Total Environ.*, 695, 133876.
- Yang, Z., Xu, X., Guo, R., Fan, X., Zhao, X., 2015, Accelerated methanogenesis from effluents of hydrogen-producing stage in anaerobic digestion by mixed cultures enriched with acetate and nano-sized magnetite particles, *Bioresour. Technol.*, 190, 132-139.
- Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M., van 't Riet, K., 1990, Modeling of the bacterial growth curve, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 1875-81.

-
- Graduate student. Sung-Yun Jung
Division of Earth Environmental System Science (Major of Environmental Engineering), Pukyong National University
jsy1515@naver.com
 - Graduate student. Min-Jae Kim
Division of Earth Environmental System Science (Major of Environmental Engineering), Pukyong National University
mj6232004@naver.com
 - Professor. Joon-Yeob Lee
Department of Environmental Engineering, Pukyong National University
Leejy@pknu.ac.kr