

Respirometer를 이용한 양돈폐수 질산화 미생물의 동역학 상수 결정

김태경, 김동진*
한림대학교 환경시스템공학과
(dongjin@hallym.ac.kr*)

Determination of kinetic constants of nitrifying bacteria in piggery wastewater by respirometer

Tae-Kyung Kim, Dong-Jin Kim*
Department of Environmental Systems Engineering Hallym University
(dongjin@hallym.ac.kr*)

서론

본 연구는 유동상 생물막 반응기를 이용한 양돈폐수처리 시스템을 모니터링하는 한 방법으로서 반응기내의 질산화 미생물의 동역학 상수를 알아보기 위한 것이다. 미생물의 U_{max} , k_s 값은 기질 조건에 따라 변하는 값이기 때문에 암모니아 산화균과 아질산 산화균의 U_{max} , k_s 값을 모니터링 함으로서 질소제거를 위한 폐수처리시스템의 최적의 운전 조건을 도출할 수 있다. 이번 실험에서 최대 유입부하인 $0.6 \text{ NH}_4^+-\text{N kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 일 때 $U_{max,ns}$ 는 0.0041 h^{-1} 이었다. Free ammonia의 영향을 받는 아질산 산화균의 경우 free ammonia가 0 mg/L 일때는 0.0092 와 0.0073 h^{-1} 의 결과를 보였다.

이론

양돈폐수는 발생량에 비해 오염부하량이 매우 높아 그 처리가 중요시된다. 또한 낮은 C/N 비로 인하여 질소처리에 많은 어려움이 따른다. 질산화 미생물의 동역학 상수를 아는 것은 이러한 폐수처리에 있어 공정설계 및 폐수처리 시스템 모니터링에 중요하다. Respirometry는 미생물의 호흡을 측정과 그의 해석으로 이루어진다. 호흡율은 시간당 부피당 미생물이 소모한 산소량으로 정의되며 이는 폐수처리 공정에서 모델링이나 공정의 조절에 쓰여 왔다. 이번 실험에서 사용된 respirometer는 static gas, static liquid 형태로 순산소를 이용하여 짧은 시간동안 다량의 산소를 용존시킨 후 반응조를 완전히 밀폐시킨 상태에서 실험하였다. Respirometry는 부차적으로 수행되는 기질 분석의 성가심을 없애 주고 연속, 자동적으로 데이터를 수집할 수 있는 특징이 있다. 이러한 방법의 발달로 미생물이 생물 반응기에서 채취되자마자 즉각적이고 빠른 실험의 수행이 가능하게 되었고 미생물의 생리적 활성의 변화를 막을 수 있게 되었다(Ellis et al., 1996). 미생물의 동역학 상수는 반응기의 특정 조건에서의 미생물 활성을 대변할 수 있는 extant kinetic 개념을 바탕으로 낮은 S_0/X_0 에서 이루어 졌고 Chandran & Smets가 발표한 모델식을 이용하여 질산화 미생물의 동역학 계수를 구하였다(Chandran & Smets, 1999; 2000). 실험결과 이 모델은 본 실험에서의 기질 분해 양상을 잘 묘사할 수 있었다.

아질산 산화균이 저해된 상태의 암모니아 산화균의 질산화 모델은 식 (1)과 같고

$$\frac{dS_{nh}}{dt} = - \frac{(1 + (0.3f_{s,ns}))}{f_{s,ns}} u_{\max,ns} \frac{X_{ns}S_{nh}}{K_{s,ns} + S_{nh}} \quad (1)$$

S_{nh} : NH_4^+-N concentration (mg NOD L^{-1})

$U_{\max,ns}$: maximum specific growth rate of NH_4^+-N oxidizer (h^{-1})

$k_{s,ns}$: half-saturation coefficient of NH_4^+-N oxidizer (mg NOD L^{-1})

$f_{s,ns}$: biomass yield coefficient for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidation
(mg Xns COD/mg $\text{NH}_4^+\text{-NOD}$ oxidized)

아질산 산화균의 기질 소모 모델은 식 (2)와 같다.

$$\frac{dS_{no2}}{dt} = - \frac{u_{\max, nb}}{f_{s, nb}} \frac{X_{nb} S_{no2}}{K_{s, nb} + S_{no2}} \quad (2)$$

S_{no2} : $\text{NO}_2^-\text{-N}$ concentration (mg NOD L^{-1})

$U_{\max, nb}$: maximum specific growth rate of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer (h^{-1})

$k_{s, nb}$: half-saturation coefficient of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer (mg NOD L^{-1})

$f_{s, nb}$: biomass yield coefficient for $\text{NO}_2^-\text{-N}$ to $\text{NO}_3^-\text{-N}$ oxidation
(mg Xns COD/mg $\text{NO}_2^-\text{-NOD}$ oxidized)

Respirometer 실험 데이터를 가지고 식(1)과 (2)를 이용하여 질산화 미생물의 U_{\max} 와 k_s 를 구하였고 미생물량은 식(3)과 (4)를 이용하여 COD로 환산하여 나타내었다.

$$X_{ns}(\text{COD}) = t\text{COD} \frac{f_{s, ns}}{f_{s, ns} + \frac{f_{s, nb}}{3}} \quad (3)$$

$$X_{nb}(\text{COD}) = t\text{COD} \frac{\frac{f_{s, nb}}{3}}{f_{s, ns} + \frac{f_{s, nb}}{3}} \quad (4)$$

X_{ns} , X_{nb} : concentrations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer (mg COD L^{-1})

미생물 생산계수인 $f_{s, ns}$ 와 $f_{s, nb}$ 는 이번 실험에서 구할 수 없었고 문헌 값인 0.084 mg X_{ns} COD/mg $\text{NH}_4^+\text{-NOD}$, 0.1 mg X_{nb} COD/mg $\text{NO}_2^-\text{-NOD}$ 를 이용하였다. (Chandran & Smets, 1999; 2000).

실험

본 연구에서는 고농도 양돈폐수의 질산화를 목적으로 유동상 생물막 반응기를 이용하여 실험하였다. 반응기의 재질은 아크릴소재의 원형관으로 유효부피는 5 L이고 air pump를 이용하여 폭기시켜 주었다. 유동상 생물막 반응기의 유입수는 양돈장의 유기물 처리 과정을 거친 처리수를 사용하였다. 미생물의 동역학 상수의 결정은 외부로부터 완전 밀폐된 respirometer를 이용하였다. Respirometer의 개략도는 Fig. 1과 같다. Respirometer의 부피는 715 ml이며 내부의 완전혼합과 빠른 미생물의 활성을 유도하기 위해 내부에 stirrer가 회전하고 있다. 일정한 온도를 유지하기 위해 jacket을 이중으로 만든 후 그 내부로 water bath와 수중펌프를 이용하여 일정한 온도의 물을 순환시켜주어 온도를 25°C로 유지시켰다. DO meter는 ISTEK(모델 235D)이 사용되었다. 이렇게 측정된 DO는 실시간으로 컴퓨터로 전송된 후 Excel에 저장되었다. 암모니아 산화균과 아질산 산화균의 활성을 측정하기 위해서는 먼저 영양염류를 제외한 어떤 기질도 포함되어 있지 않은 인공배지에 미생물량을 접종시킨 후 순산소로 배지를 폭기시켜 산소농도 약 15 ppm 정도까지 만든 후 respirometer를 외부와 완전 차단되게끔 밀폐시킨다. 이후 고농도의 아질산 기질(15,000 ppm)을 0.25 ml 주입 후 관찰되는 산소소모곡선으로 아질산 산화균의 활성을 알아본다. 암모니아 산화균의 활성을 알아보기 위해 아질산 산화균의 활성을 저해하는 방법으로 고농도의 sodium azide(70,000 uM)를 0.25 ml 주입하여 24 uM로 만들어 주었다. 아

질산 산화균의 활성을 저해한 후 고농도의 암모니아 기질(4,000 ppm)을 0.25 ml 주입 후 관찰되는 산소소모곡선으로 암모니아 산화균의 활성을 알아보았다(Ginestet et al., 1998).

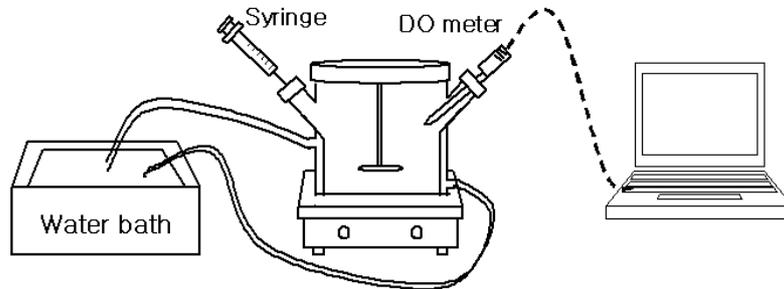


Figure 1. Schematics of respirometer for the measurement of kinetic constants of nitrifying bacteria in piggery wastewater.

결과 및 고찰

양돈폐수의 질산화를 연구하기 위해 양돈장의 유기물 처리 과정을 거친 처리수를 본 실험의 유입수로 사용하였다. 유입수의 질소성분은 대부분이 암모니아성 질소의 형태로 존재하였다. 반응기로 유입되는 암모니아성 질소부하와 유출수중의 질소성분을 Fig. 2에 나타내었다. 약 150일까지는 아질산성 질소의 축적을 보이지 않고 질산성 질소까지의 완전 질산화가 진행되었지만 150일 이후부터 유입 암모니아 부하가 약 $0.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 이상으로 증가할 때 free ammonia가 $2 \sim 15 \text{ mg/L}$ 로 증가하고 아질산성 질소가 축적되는 경향을 보였다. 아질산성 질소의 축적이 일어나지 않을 때(A, C)와 축적이 일어났을 때(B)의 조건을 Table 1에 나타내었다.

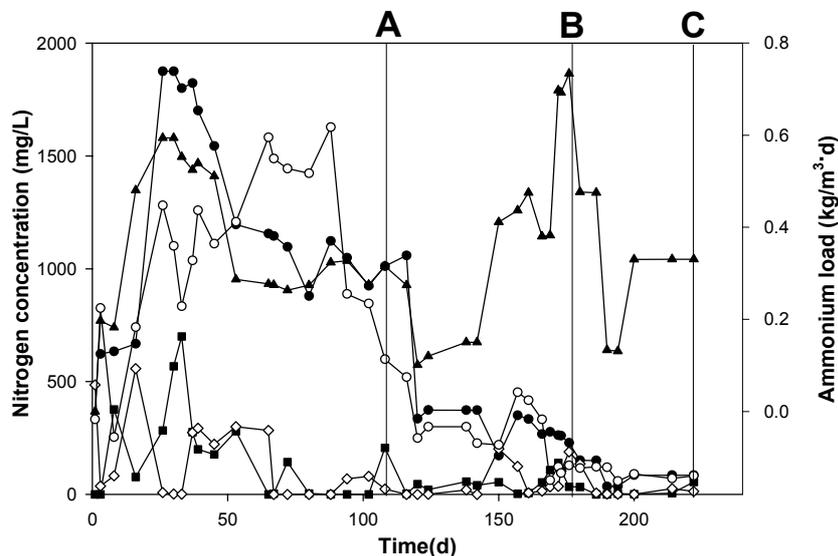


Figure 2. Time courses of nitrification characteristics in biofilm airlift reactor for piggery wastewater treatment. A, B and C were the sampling points for the measurement of nitrifying kinetic constants. (● : NH₄⁺-N of influent, ▲ : NH₄⁺-N loading rate, component of effluent (■ : NH₄⁺-N, ◇ : NO₂⁻-N, ○ : NO₃⁻-N))

B에서 암모니아 부하가 0.3에서 $0.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 증가하였다. 암모니아 부하가 증가함에 따라 암모니아 산화균의 $U_{\text{max,ns}}$ 값도 0.0028에서 0.0041 h⁻¹로 증가하였다. B에서 free

ammonia 가 10.5 mg/L로 증가하고 이러한 결과는 아질산 산화균의 활성을 저해하기에 충분하였다. Free ammonia에 의해 활성에 저해를 받은 아질산 산화균으로 인해 암모니아 산화균에 의해 산화된 아질산성 질소가 질산성 질소로 모두 산화되지 못하고 유출수 중의 아질산을 축적시켰고 아질산 축적비가 0.5 정도로 이루어졌다. 아질산 산화균의 활성 변화는 respirometer 실험으로 확인되는데 A구간에서 아질산 산화균의 $U_{\max,ns}$ 는 0.0092 h^{-1} 이고, B에서는 0.0040 h^{-1} 이다. B구간의 아질산 산화균의 $U_{\max,nb}$ 값이 A보다 약 1/2 정도로 감소하였다.

Table 1. Experimental condition of each phase of biofilm airlift suspension reactor

	A	B	C
Time(d)	115	180	231
Ammonium concentration of influent	1011	201	85
Ammonium load ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$)	0.3	0.6	0.3
Free ammonia (mg/L)	0	10.5	0
Nitrite ratio ($\text{NO}_2^-/(\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$)	0	0.5	0
$U_{\max,ns}(\text{h}^{-1})$	0.0028	0.0041	0.0027
$k_{s,ns}(\text{mg NOD/L})$	0.4464	0.7212	0.3588
R^2	0.9775	0.9101	0.9993
$U_{\max,nb}(\text{h}^{-1})$	0.0092	0.0040	0.0073
$k_{s,nb}(\text{mg NOD/L})$	2.482	0.6434	0.5135
R^2	0.9671	0.9556	0.8633

C에서는 암모니아 부하가 $0.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 다시 감소하였고 free ammonia 농도도 0 mg/L를 유지하였기 때문에 아질산 축적은 일어나지 않았다. 이때의 암모니아 산화균은 줄어든 유입 암모니아 부하로 인하여 활성이 감소하여 B에서 0.0041 h^{-1} 에서 0.0027 h^{-1} 로 $U_{\max,ns}$ 가 감소하였다. 반면 아질산 산화균의 경우는 유입 암모니아 부하가 줄어들면서 free ammonia가 0 mg/L로 감소하면서 아질산 산화균에게 저해를 미치지 못하였다. 때문에 감소되었던 아질산 산화균의 $U_{\max,nb}$ 값이 0.0040 h^{-1} 에서 0.0073 h^{-1} 로 증가하였다. Extant kinetic 개념의 미생물 동역학 상수는 폐수의 특성이나 폐수처리 시스템의 운전상황에 따라 변하는 값으로 Brouwer(1998)에 의해 연구된 $U_{\max,ns} = 0.00049 \sim 0.00114 \text{ h}^{-1}$, $U_{\max,nb} = 0.00015 \sim 0.0003 \text{ h}^{-1}$ 과 Gee(1990)에 의해 연구된 $U_{\max,ns} = 0.015$, $U_{\max,nb} = 0.017 \text{ h}^{-1}$ 등이 보고된 바 있다. 양돈폐수의 질산화 미생물을 연구한 이번 실험에서 $U_{\max,ns}$ 와 $U_{\max,nb}$ 는 비교적 낮은 값을 알 수 있다.

참고문헌

- Chandran, K. and Smets, B.F. "Applicability of two-step models in estimating nitrification kinetics from batch respirograms under different relative dynamics of ammonia and nitrite oxidation", Biotechnol. Bioeng, 70(1):54-65, 2000.
- Chandran, K. and Smets, B.F. "Single-step nitrification models erroneously describe batch ammonia oxidation profiles when nitrite oxidation becomes rate limiting", Biotechnol. Bioeng, 68(4):396-406, 1999.
- Ginestet, P., Audic, J.M., Urbain, V. and Block, J.C. "Estimation of nitrifying bacterial activities by measuring oxygen uptake in the metabolic inhibitors allythiourea and azide", Appl. Environ. Microbiol., 2266-2268, 1998.
- Ellis, T.G., Barbeau, D.S., Smets, B.F. and Grady, C.P.L., "Respirometric technique for determination of extant kinetic parameters describing biodegradation", Water Environ. Res., 68: 917-926, 1996.