

제약 폐수의 생물학적 동력학 계수 측정

이 영 략 · 최 광 근 · † 이 진 원

서강대학교 화공생명공학부

(접수 : 2005. 7. 6., 게재승인 : 2006. 1. 18.)

Determination of Biological Kinetic Parameters for Pharmaceutical Wastewater

Youngrak Lee, Kwangkeun Choi, and Jinwon Lee†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-741, Korea

(Received : 2005. 7. 6., Accepted : 2006. 1. 18.)

The aim of this research is to estimate the values of biological kinetic parameters of pharmaceutical wastewater for understanding biochemical properties. Maximum specific growth rate (μ_m), yield coefficient (Y), and half-velocity coefficient (KS) were determined using oxygen uptake rate (OUR), and the results were 10.49/day (0.437/hr), 0.655, and 38.89 mg/L, respectively. Measured μ_{max} by nonlinear regression of Monod equation was 10.63/day (or 0.443/hr), and this value was similar with above result. These parameters may be used to increase efficiency of pharmaceutical wastewater treatment and to determine amount of oxygen needed to removal BOD and dissolved oxygen in activated sludge process.

Key words : Biological kinetic parameters, oxygen uptake rate, pharmaceutical wastewater

서 론

현대사회에서는 의학과 제약의 발달로 인해 많은 질병들로부터 인명을 구하고 예방할 수 있게 되었다. 그러나 여러 유기물과 무기물의 혼합 및 화학을 통해 제조되는 의약품은 제조 공정을 거치면서 잔여물들이 배출되게 된다. 이러한 제약 공정에서 나온 배출물들을 처리하기 위해 여러 방법들이 사용되고 있지만 그 중 2차 오염 발생의 우려가 없는 생물학적 공정이 선호되고 있다. 생물학적 공정에서는 공정 처리의 핵심인 미생물의 생화학적 활동 및 특성 파악이 중요하다. 일반적으로 어떤 미생물의 생화학적 활동 및 특성을 나타낼 수 있는 지표는 여러 가지가 있을 수 있으나 가장 잘 나타낼 수 있는 지표는 생물학적 동력학 계수 (biological kinetic parameters)이다. 이를 추정하는 방법 중에서도 단위 시간 동안 미생물에 의해 소비된 산소량을 기초로 하는 산소소모율 (oxygen uptake rate, OUR)을 이용한 생물학적 동력학 계수 추정법이 실험의 정확성과 용이함 때문에 많이 사용되고 있다. 그러나 미생물

의 최대 비성장률 (maximum specific growth rate)을 추정할 때 활성 미생물 농도의 정확한 측정이 매우 어렵고(1-4) 활성슬러지에 매우 다양한 미생물이 섞여 있는 등의 문제점이 제기되고 있다. 또한 미생물의 분해 능력과 성장은 생물학적 동력학 계수로 잘 설명될 수 있으므로 환경인자와 생물학적 동력학 계수와의 관련성에 대한 연구가 오래 전부터 진행되고 있다. Henze 등(5)과 Sollfrank 등(6)은 OUR 측정법이 정확도가 매우 높기 때문에 동력학적 계수 추정에 적합한 방법이라고 보고하였으며, Ekama 등(7)은 OUR을 이용하여 종속영양미생물의 최대 비성장률을 구하는 방법을 연구하였다. 그러나 생물학적 동력학 계수는 환경이나 폐수처리장의 특성에 따라 각기 다른 값들을 갖기 때문에 일반적으로 적용하기 어려운 문제가 있다. 특히 의 약품을 생산하고 배출되는 제약 폐수 중에는 매우 다양한 유기물과 난분해성 물질들이 포함되어 있기 때문에 제약 폐수를 효율적으로 처리하기 위해서는 활성슬러지공정 내 미생물의 특성 파악이 절실히 요구된다. 이와 관련하여 이 등 (8)은 제약 폐수를 대상으로 미생물 농도와 유기물 농도에 따른 산소소모율 변화를 측정하였으며, Samuel 등(9)은 화학응집제로 전처리한 제약 폐수 활성슬러지 공정 인자 (factors)에 관한 연구를 하였다.

본 연구에서는 경기도에 위치한 공동 제약 폐수 처리장 활성슬러지조의 폐수와 슬러지를 통해 제약 폐수 내 미생물의 생물학적 동력학 계수인 최대 비성장률 (μ_{max}), 생산

† Corresponding Author : Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

Tel : +82-2-705-8919, Fax : +82-2-702-7926

E-mail : jinwonlee@sogang.ac.kr

계수 (Y) 및 반속도 상수 (K_s)를 결정하여 제약 폐수 내 미생물의 생화학적 활동 및 특성 파악의 이해를 높이고자 하였다.

재료 및 방법

반응기 및 미생물

실험에 사용된 반응기는 전체 부피가 5 L인 반응기를 사용하였으며, 반응 부피는 3 L로 고정하였다. 실험에 사용된 원수와 슬러지는 경기도 화성시에 위치한 공동 제약 폐수 처리장에서 채취하였으며, 슬러지는 사용하기 전에 미생물의 활성을 최대로 유지시켜 주기 위해 산기석을 사용하여 일정시간 폭기시켜 주었다. 실험시 온도는 제약폐수 처리장 원수조의 온도와 유사하게 27 ± 1°C로 유지하였다. 실험에 사용된 모든 시료는 살균기를 사용하여 121°C에서 15분 동안 살균한 후 사용하였다.

미생물의 최대 비성장율 (μ_{max})과 생산계수 (Y) 측정

미생물의 최대 비성장율과 생산계수 측정은 같은 반응조에서 동시에 실험을 진행하였다. 시료의 초기 COD는 210 mg/L이었고, 실험은 280분 동안 실시하였다. 실험이 진행되는 동안의 DO 변화량을 기록하였고 반응 종결 후 DO 변화량을 산소소모율 (mgO₂/L/hr) 값으로 전환하여 데이터로 활용하였다. 미생물이 투입된 직후를 초기시간 0으로 하였으며, 각각 10분과 30분마다 DO와 COD를 측정하였다.

미생물의 반속도상수 (K_s) 측정

반속도상수는 기질 농도가 다른 4개의 시료 (52, 100, 185, 273 mgCOD/L)에 대해 각각의 산소소모율을 측정함으로써 결정하였다. 총 반응 부피는 3 L이었고, 초기 미생물 주입 농도는 100 mgVSS/L로 일정하게 유지시켰다.

최대 비성장율과 생산계수 측정 실험에서와 마찬가지로 DO의 변화를 매 10분마다 기록하여 반응 종결 후 OUR 값으로 전환하여 데이터로 활용하였다. 반응은 최소 30분 (52 mgCOD/L)에서 최대 190분 (273 mgCOD/L)까지 진행하였다.

분석방법

COD는 HACH 사의 DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer와 COD reactor를 사용하여 측정하였고, DO는 한국 발효기(주)의 KF-Series DO probe로 측정하였다. 미생물량은 Standard Method(11)에 따라 부유 고형물 농도 (Mixed Liquor Suspended Solid, MLSS)로 측정하였다.

결과 및 고찰

최대 비성장율 결정

미생물의 최대 비성장율은 최대 기질이용율 (the maximum readily biodegradable substrate utilization rate, K_{ms})과 미생물의

생산계수 (yield coefficient, Y)에 비례하며 (12), 최대 기질이용율은 회분식 실험의 초기 최대 OUR값 (OUR_m)과 관련되어 각각 다음과 같이 표현할 수 있다(7).

$$\mu_{max} = K_{ms} \times Y \text{ (mgAVSS/mgAVSS/d)} \tag{1}$$

$$K_{ms} = 1/(1-f_{cv}Y) \times OUR_m \times 24 \times (V_{ww}+V_{ml})/(f_{av}X_vV_{ml}) \tag{2}$$

여기서, f_{cv}: COD/VSS ratio of sludge
 f_{av}: the active fraction of the MLVSS
 24 : hours a day
 V_{ww} : volume of wastewater (L)
 V_{ml} : volume of mixed liquor (L)
 X_v : MLVSS concentration of biomass in batch test

여기서 기질 농도를 달리한 여러 개의 반응조의 COD와 VSS 농도를 측정하여 각각의 기질 농도에서의 비성장율 (specific growth rate, μ) 추정을 통해 최대 OUR 값을 구한다(12). 즉 각 기질농도에서의 시간 변화에 따른 ln X의 증가량을 구하고 기질농도와 그 때의 비성장율을 도식한 후 Monod 식을 이용하여 비선형회귀분석 (nonlinear regression) 을 하면 μ_{max}를 얻을 수 있다 (13).

식(2)을 사용하기 위해서는 생산계수 값과 f_{cv}, f_{av}, OUR_m, X_v 등을 알아야 하는데, 이와 관련된 인자들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Factors for measurement of maximum specific growth rate (μ_{max})

Factors	Value
OUR _m	0.96 mgO ₂ /L/hr
f _{cv}	1.48 mgCOD/mgVSS
f _{av}	0.44
X _v	1,500 mgVSS/L
Y	0.655
V _{ww}	3 L
V _{ml}	0.23 L

여기서 OUR_m 값은 Fig. 1에서 OUR 값이 급격히 떨어지기 전의 최대 OUR 값을 취하였다.

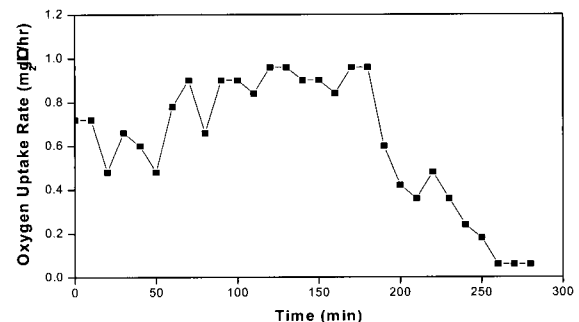


Figure 1. Change of OUR for determination of maximum specific growth rate.

f_{cv} 와 f_{av} 값은 미생물의 최대비성장율이 최대 OUR값과 슬러지의 active fraction (f_{av})에 비례한다는 가설을 세우고 최대 OUR값과 슬러지의 active fraction을 실험적으로 구한 Ekama 등(7)의 값을 사용하였다. 이 값들을 식(2)에 대입하여 최대 기질이용율을 구한 후 이를 식(1)에 대입하여 구한 최대 비성장율은 10.49/day (0.437/hr)이었다. 한편 합성 폐수를 사용한 정 등(11)의 연구에서는 3.79/day (0.158/hr)의 값을 얻었는데, 이와 비교하였을 때 제약 폐수 내 미생물의 성장이 상대적으로 빠르게 진행되는 것으로 판단된다.

생산계수 (Y) 결정

미생물의 생산계수는 미생물 농도 변화량을 기질 농도 변화량으로 나누어서 얻게 되며, 다음과 같이 표현한다.

$$Y = \Delta X / \Delta COD_t \tag{3}$$

또한 미생물의 대사 (metabolism) 작용에 의해 제거된 COD는 새로운 세포의 합성과 산소이용율로 측정될 수 있는 호흡 작용에 사용 될 수 있으므로(11), t시간 후 미생물에 의해 제거된 COD는 t 시간 동안 소비된 누적 산소량과 t 시간 후 증가된 미생물 농도의 합과 같다. 양변을 ΔCOD_t 로 나눈 뒤 식(3)과 함께 정리하면 생산계수를 얻을 수 있다.

$$Y = 1 - \Delta O_2 / \Delta COD_t \tag{4}$$

또한 식(3)의 ΔX 는 새로운 세포 합성에 소비된 COD 농도 (ΔCOD_{cells})를 나타내기 때문에 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$\Delta COD = \text{Oxygen Uptake} + \Delta COD_{cells} \tag{5}$$

ΔCOD_{cells} 는 새로 생성된 세포의 양 (ΔX)과 단위 미생물 당 단위 COD로 표현 할 수 있으므로 다음과 같은 관계가 성립하며, Porge 등(14)은 일반 활성슬러지에서 O_x (the unit COD/the cell mass) 값은 1.42 mgCOD/mgX를 갖는다고 보고하였다.

$$\Delta COD_{cells} = \Delta X \times O_x \tag{6}$$

또한 미생물 농도는 다음과 같이 표현할 수 있으며, 이 식을 이용하여 누적산소소모량 (AOU; accumulated oxygen uptake)을 미생물 농도로 변환한다(11).

$$X_t = X_0 + O_2 \text{ Uptake} / (1/Y - O_x) \tag{7}$$

그러므로 산소이용율만 알면 미생물의 비성장률 (μ)이나 반속도상수 (K_s) 결정시 일정시간 경과 후의 미생물 농도를 예측할 수 있으며, 이 식을 사용하기 위해서는 미생물 생산계수와 단위 미생물 당 단위 COD, 그리고 O_x 를 알아야만 한다.

식(4)를 이용하여 생산계수를 결정하기 위해서는 초기 기질 농도 (COD_i)와 나중 기질 농도 (COD_t), 그리고 누적 산소소모량 값이 요구된다. Fig. 2를 보면 기질 농도가 240분이 지난 후 일정하게 유지됨을 알 수 있는데, 초기 기질 농도는 210 mgCOD/L이고 240분이 지난 후 기질 농도는 159 mgCOD/L이다. 이는 각각 초기 기질 농도와 나중 기질 농도 값이 된다. 따라서 ΔCOD 는 51 mgCOD/L가 되고, 240분이 지났을 때의 누적산소소모량은 17.58 mgO₂/L 이므로 생산계수는 식(7)에 의해 0.655가 된다.

한편, 정 등(11)이 구한 생산계수는 0.53이었으며, 화학응집제로 제약 폐수를 전처리하여 Samuel 등(9)이 구한 값은 0.481이었다. 이를 본 연구의 결과와 비교하였을 때 본 연구에 사용한 제약 폐수에서 얻은 생산계수 값이 다소 높음을 알 수 있었다.

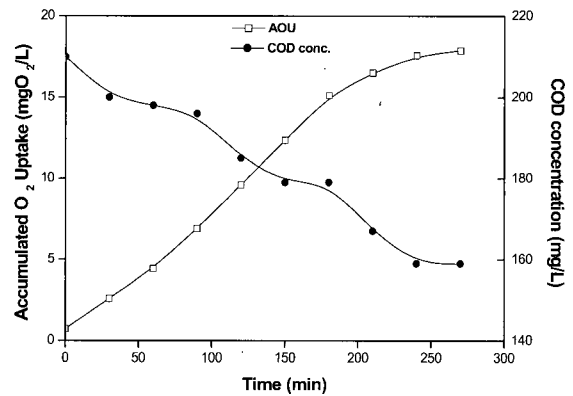


Figure 2. Determination of yield coefficient.

반속도상수 (K_s) 결정

반속도상수를 구하기 위해서는 각 기질 농도에서의 비성장률 (specific growth rate, μ)을 구해야만 하는데, 이는 기질 농도와 미생물 농도를 표시하여 기울기를 구하면 된다. 반속도상수 (K_s)는 미생물 최대 비성장률 (maximum specific growth rate, μ_{max})의 1/2일 때의 기질 농도를 나타내므로, 각 기질농도에서의 시간변화에 따른 $\ln X$ 의 증가량을 구한 후 기질농도와 그 때의 비성장율을 plot한 후 Monod 식을 비선형회귀분석하면 얻을 수 있다.

Fig. 3과 4에 기질 농도에 따른 누적산소소모량과 기질 농도에 따른 미생물 농도를 도식화하였다. 한편 시간에 따른 미생물 농도 변화량을 각각의 기질 농도에 따른 미생물 성장 데이터로 전환한 결과 기질 농도가 273 mgCOD/L 일 때의 기질 농도에 대한 미생물 성장식은 $Y=0.00724X + 4.66328(R^2=0.91)$ 이었다(Fig. 5). 같은 방법으로 다른 기질 농도 (52, 100, 185 mgCOD/L)에 대한 성장 데이터로 전환한 결과 각각 $Y=0.00533X+4.62422(R^2=0.92)$, $Y=0.00589X + 4.65614(R^2=0.90)$, $Y=0.00691X+4.66306(R^2=0.91)$ 로 나타났다. 미생물 농도는 식(7)을 이용하여 누적산소소모량을 통해 산출할 수 있다.

Fig. 6에 Monod 식을 이용한 미생물 성장 곡선을 도식화 하였는데, 반속도상수는 38.89 mg/L로 나타났다. 이는 정 등(11)이 구한 반속도상수 값 16.85 mg/L에 비해 약 2배가 높지만, Samuel 등(9)의 측정값 1,956.8 mg/L에는 1/50에 불과하다. 이는 본 연구와 정 등의 연구에서의 COD에 비해 Raj 등의 연구에서의 COD 값이 현저히 높았기 때문이며, 이로 인해 반속도상수 값의 현격한 차이가 나타난 것으로 판단된다. Table 2에 본 연구 결과와 정 등 그리고 Raj 등이 구한 생물학적 동력학 계수를 비교하였다. 한편 Fig. 6을 사용하여 μ_{max} 값을 구할 수도 있는데 구해진 값은 10.63/day (0.443/hr)로 식(1)을 이용하여 구한 μ_{max} 값 (10.49/day 또는 0.437/hr)과 유사함을 알 수 있었다.

Table 2. Value of biological kinetic parameters compared with references

	This paper	Jung <i>et al.</i> (12)	Raj <i>et al.</i> (10)*
initial COD (mgCOD/L)	273	105	8,480 ± 414.73
maximum specific growth rate, μ_m (day ⁻¹)	10.49	3.79	18.48 ± 0.72
yield coefficient, Y	0.655	0.53	0.481 ± 0.07
half-velocity coefficient, K_s (mg/L)	38.89	16.85	1,596.8 ± 87.4

* The value is a mean of five values.

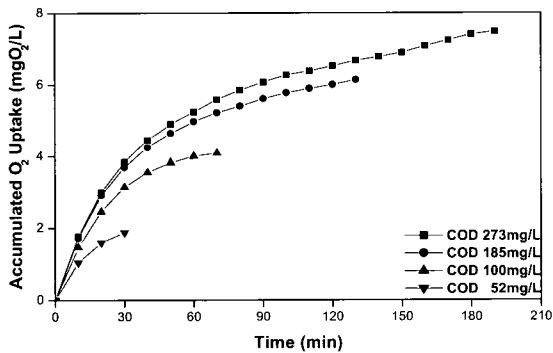


Figure 3. AOU for various substrate concentrations.

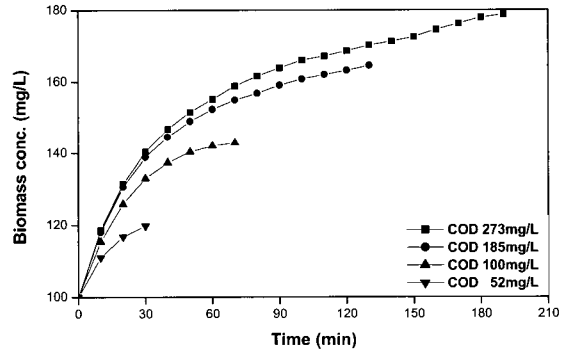


Figure 4. Concentration of biomass for various substrate concentrations.

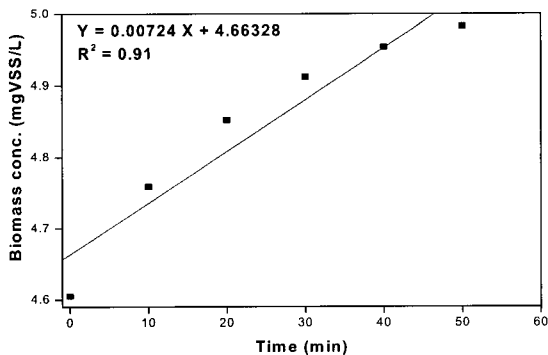


Figure 5. Specific growth rate (μ) of biomass in substrate concentration (273 mgCOD/L).

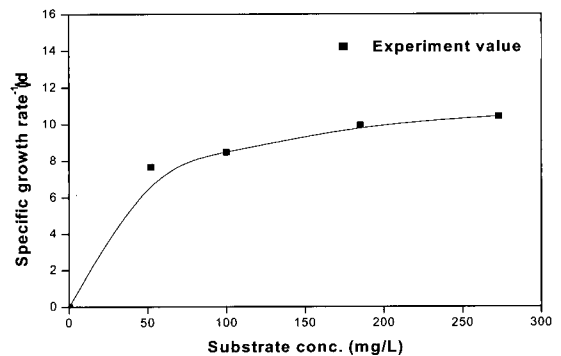


Figure 6. Growth curve of biomass by Monod equation.

요 약

본 연구는 다양한 유기물과 난분해성 물질들이 포함되어 있는 제약 폐수 내 미생물의 생화학적 특성을 이해하고자 생물학적 동력학 계수를 측정 하고자하였다. 생물학적 동력학 계수는 최대 비성장율과 수율계수, 그리고 반속도상수를 측정하였는데, 각각 10.49/day (0.437/hr), 0.655 그리고 38.89 mg/L로 나타났다. Monod 식의 비선형회귀분석으로 구한 μ_{max} 값 또한 10.63/day (0.443/hr)로 측정되어 두 가지 경우에서 구한 값이 유사함을 알 수 있었다. 이러한 생물학적 동력학 계수를 제약 폐수 처리의 활성슬러지 공정의 산소요구량 및 용존 산소 농도 연구와 병행한다면 제약 폐수의 처리 효율 증진 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2005년도 서강대학교 교내연구비 지원에 의해 연구되었으므로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Kappler, J. and W. Gujer (1992), Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater of activated sludge modelling, *Wat. Sci. Tech.* **25**, 125-139.
2. Green, M. and G. Shelef (1981), Sludge viability in a biological reactor, *Wat. Res.* **15**, 953-959.
3. Speitel Jr., G. E. and F. A. DiGiano (1988), Determination of microbial kinetic coefficients through measurement of initial rates by radiochemical techniques, *Wat. Res.* **22**, 829-835.
4. Jorgensen, P. E., T. Eriksen, and B. K. Jensen (1992), Estimation of viable biomass in wastewater and activated sludge by determination of ATP, oxygen utilization rate and FDA hydrolysis, *Wat. Res.* 1495-1501.
5. Henze, M., C. P. L. Grady, M. Gujer, G. V. R. Marais, and T. Matsuo (1987), Activated Sludge No. 1, IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1, IAWPRC, London.
6. Sollfrank, U. and W. Gujer (1990), Simultaneous determination of oxygen uptake rate and oxygen transfer coefficient in activated sludge systems by an on-line method, *Wat. Res.* **24**, 725-732.
7. Ekama, G. A., P. L. Dold, and G. V. R. Marais (1986), Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in a activated sludge systems, *Wat. Sci. Tech.* **18**, 91-114.
8. Lee, Y. R., G. Y. Lee, J. H. Lim, S. H. Lee, H. M. Moon, S. J. Sim, and J. W. Lee (2001), Measurement of Biological Activity in Pharmaceutical Wastewater by Using Respirometer, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **16**, 183-187.
9. Samuel, D., R. Suman, and Anjaneyulu Y. (2005), Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment, *Process biochemistry* **40**, 165-175.
10. Lenore, S. C., E. G. Arnold, and D. E. Andrew (1995), Standard Methods for the examination of water and wastewater 20th ed., APHA, AWWA, WEF.
11. Choung, Y. K., H. S. Kim, and S. I. Yoo (2000), The estimation of Bio-kinetic parameters using respirometric analysis, *J. KSEE* **22**, 11-19.
12. Alan, F. R. and F. G. Anthony (1992), Design and operation of activated sludge processes using respirometry, *Lewis Publishers*, 77-96.
13. Shuler, M. L. and F. Kargi (1992), Bioprocess Engineering, *PTR Prentice-Hall, Inc.*, 148-194.
14. Porge, N., L. Jascewicz, and S. Hoover (1956), Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes, *Reinhold*, NewYork, 25-48.