

혐기성 회분식 배양에서 양돈폐수의 NH₄-NitrogenO| 혐기성 미생물에 미치는 영향

김연옥*
선문대학교 미생물학과

The Influence of Ammonium-Nitrogen on Anaerobic Microorganisms in Swine Wastewater by Batch-Fermentation. Kim, Yoen-Ok*. Department of Microbiology, Sun Moon University, Asan City, Chung-Nam 337-840, Korea – This study presents the influence of ammonium-nitrogen on microorganisms in swine wastewater. For the anaerobic batch fermentation, two different methods were used. One is the dilution of wastewater with water. The other method is the elimination of ammonium-nitrogen from the wastewater. By addition of MgO into wastewater, non-soluble crystall was formed under alkaline condition as MgNH₄PO₄·6H₂O (MAP). The master culture was adapted in swine wastewater for more than 3 months, in water-dilution method, the dilution of wastewater with 25% water gave us the best result in efficiency of COD removal. Two hundred hours later MAP-treated wastewater showed the efficiency of the COD removal more than 80%. Under same condition obtained none MAP-treated wastewater about 50%. MAP treatment carried out the very effective anaerobic digestion with swine wastewater. The important result in this study is that the low ratio of C:N influenced on anaerobic microorganisms more than high concentration of ammonium nitrogen in swine wastewater. The struvite for the crystallforming has no toxic effect on methanogenic bacteria.

Key words: anaerobic digestion; NH₄-N removal; swine wastewater; anaerobic bacteria; magnesium ammonium phosphate

산업발전과 국민식생활 향상으로 축산물 소비가 급증하고 있는 추세이다. 따라서 축산농가에서는 가축 사육두수가 증가하여 전업규모의 성장추세를 보이고 있으며 축산 폐기물은 년간 45만톤으로 이 중 양돈폐수가 전체의 33%를 차지하고 있다[1].

양돈폐수의 특성은 고농도의 NH₄-N을 함유하며 미생물이 쉽게 분해할수 없는 유기물질의 함량이 높고 COD:BOD의 비율이 부적당하여 생물학적 폐수처리 과정에서 많은 난점을 가지고 있는 폐수 중 하나이다.

NH₄-N 농도는 사육방법과 축사관리에 따라 차이가 있으나 약 2500~4500 mg/l정도로서 저장조건에 따라 총 질소량의 50~75%는 암모니아와 암모니움상태로 용해되어있으며[19, 20], 폐수가 산성일 때는 암모니움 이온을 형성하고 알칼리성일때는 암모니아 가스상태로 혐기성 소화과정에서 중요한 역할을 하고 있는 미생물에 저해작용을 하게 된다. 3000 mg/l 이상의 고농도 NH₄-N은 독성을 나타내는 것으로 보고되고 있으며 일정농도를 초과할 경우 산생성균보다는 메탄생성균의 대사경로에 치명적인 영향을 미치게 되고 4200 mg/l를 초과할 경우 메탄생성균 뿐만 아니라 다른 혐기성 미생물들의 생장도

정지된다고 보고하고 있다[6, 17].

따라서 본 연구에서는 scrapper식으로 분리된 양돈뇨를 여러 비율로 회석하여 최적배지 조건을 알기위해 혐기성 회분식 배양을 시도하였으며 NH₄-N 농도와 화학적 산소요구량을 측정 비교하였다. 또한 고농도의 NH₄-N를 제거하기 위하여 magnesium을 첨가하여 난용성 염인 MgNH₄PO₄·6H₂O (MAP)를 형성시킨 후 침전 제거하였다[7]. 원폐수와 암모니움 질소를 제거한 폐수를 같은 조건에서 배양하여 NH₄-N가 혐기성 미생물에 미치는 영향과 MAP법으로 NH₄-N를 제거한 폐수의 처리도를 조사하였다.

실험재료 및 방법

Master Culture 배양과 접종 후 혐기성 미생물의 폐수 적응

양돈폐수의 혐기성 소화과정에서 이용되는 균주의 screening은 양돈축산농가에서 직접 채집하였으며 폐수에서의 적응을 위하여 원폐수와 회석수의 비율을 1:5로 한 후 배양을 시작하였으며 원폐수의 비율을 서서히 증가시켜 약 3개월 후부터는 master culture의 일정량의 유출과 동일한 양의 원폐수를 유입시켜 steady state와 비슷한 상태를 유지하였다. Feeding 시간은 현미경상으

*Corresponding author
Tel. 82-418-530-2272, Fax. 82-418-41-7425
E-mail: yokim@omega.sunmoon.ac.kr

로 관찰한 후 미생물상태에 따라서 진행하였다.

혐기성 회분식 실험과 실험장치

혐기성 회분식 소화공정실험을 위해 2000 ml의 투명한 유리병을 사용하였으며, 일정량의 시료와 master culture가 주입된 후 외부가스의 투입과 발생가스의 누출을 막기 위해 고무마개로 밀봉하였다. 고무마개에는 지름이 0.5~1.0 cm인 구멍이 두 개 있어 하나는 medium 투입과 sample를 채취할 수 있도록 긴 유리파펫트가 flask의 바닥까지 꽂혀있다. 또한 이곳은 접종전 혐기성 조건확립을 위한 N₂-flushing에 사용되며 다른 구멍은 발생가스의 유출에 사용된다.

380 ml의 양돈폐수를 flask에 넣고 질소로 flushing한 후 주사기를 이용하여 20 ml의 master culture를 anaerobic chamber에서 접종하였고 37°C의 shaking water incubator에서 120 rpm으로 배양하였다.

양돈폐수배지

배지로서의 적합성 및 NH₄-N가 메탄생성균에 미치는 독성과 영향에 관한 실험을 위해 양돈폐수를 Table 1에 나타낸 바와 같이 희석하여 일정량의 master culture를 접종한 후 37°C 항온조에서 혐기성 조건으로서 120 rpm으로 교반하면서 회분식 배양을 하였다.

시료는 접종 후 12시간 동안은 매 2시간마다 채취하였고 그후는 6시간 내지 12시간 간격으로 취하여 화학적 산소요구량, NH₄-N 농도와 pH를 측정하였다.

대상폐수의 화학적 분석

대상폐수는 충남 아산시 음봉면 월관리 세실농장에서 scrapper식으로 분과 뇨를 분리하여 저장탱크에서 일정기간 저장된 것을 채취하여 사용하였으며 4°C 냉장고에 보관 하면서 실험하였다. 폐수의 특성분석은 "standard methods for the examination of water and wastewater"에 따라 분석하였다[4].

균체에 의한 영향을 배제하기 위하여 모든 시료는 12,000 rpm에서 3분간 원심분리 후 상등액을 취하여 측정하였다.

Magnesium ammonium phosphate(MAP) 결정체 형성

Table 1. Dilution ratio of Swine wastewater and culture conditions

Sample No.	Wastewater [ml]	Dilution ratio [ml]	Master culture [ml]
1	80	200	20
2	120	200	20
3	280	100	20
4	380	0	20

MAP는 흰색의 마름모형의 결정체로서 암모니움화합물 결정체 중에서 물에 대한 용해도가 매우 낮으며 산성에서는 높은 용해도를 보이나 알칼리성용액에서는 불용성으로서 퇴비를 저장하는 곳 등에서 struvite를 형성하고 있다[10, 11, 15].

화학적 MAP의 형성반응식은 아래와 같다.



실험시료인 양돈폐수의 암모니움질소의 농도에 따라 MgO를 첨가하였으며 최적 반응물비는 N:Mg:P=1:1.2:1로 pH 7에서 30%의 암모니움질소를 제거하였고 pH 8에서 60%를 침전 제거하였다. NH₄-N 분석은 Nessler 시약을 이용한 화학적 분석과 이온전극 분석법을 사용하였다.

결과 및 고찰

희석된 폐수와 원폐수의 COD의 비교와 분석

양돈폐수의 효율적 처리와 최적 배양조건을 조사하기 위하여 원폐수와 물의 비율을 1:3(25%), 1:1(50%), 3:1(75%), 1:0(100%)이 되도록 희석하여 전체배양액 380 ml에 20 ml의 master culture를 접종한 후 혐기성 회분식 배양을 시도하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 접종 후 약 10시간 동안 COD의 증가를 볼수 있는데 이것은 fermentative bacteria의 exoenzyme에 의해 지방, 단백질, 탄수화물 등의 고분자 물질 분해에 의한 것으로 사료된다. 25%의 원액에 75%의 물로 희석된 폐수에서는 폐수의 소화가 활발히 진행되어 약 40시간이 경과한 후 60% 정도의 COD 제거율을 보이나 50에서 150시간 동안에는 유기물질의 분해가 매우 저조하여 원인규명에 대해 관심을 모으고 있다. 100% 원액의 경우 COD는 약 5 시간까지 상승하나 그이후 200시간 이상 계속 COD가 분

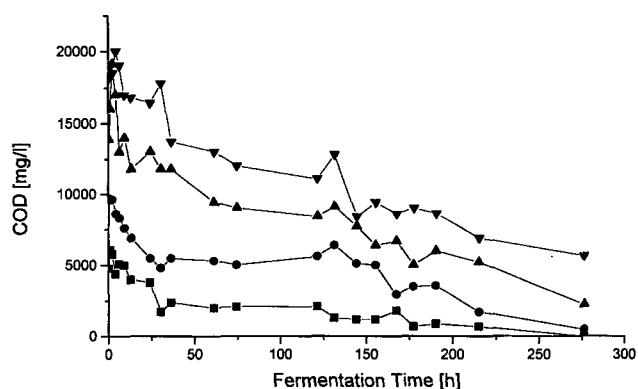


Fig. 1. The comparison of the COD concentration in differently diluted wastewater as a function of fermentation time. The rate of dilution of wastewater to water: B=1:3, C=1:1, D=3:1, E=1:0. —■— B, —●— C, —▲— D, —▼— E.

해되어 약 50%의 제거율을 나타내고 있다. 반면 폐수와 물을 3:1의 비율로 희석한 배양액에서는 COD가 꾸준히 제거되어 약 275시간 이후에 COD제거율이 1:1로 희석한 것과 거의 비슷하게 나타나고 있어 3:1로 희석한 폐수가 1:1로 희석한 폐수보다 유기물분해가 빠른 것을 알 수 있다. 현미경상으로는 3:1의 비율로 희석된 폐수의 메탄 발효균들의 활성이 200 시간이 지난 후에도 매우 활발하고 입상화상태가 양호한 것을 관찰 할 수 있었다.

이상의 결과로 원액에 3개월정도 적응시킨 master culture의 경우 75%의 원액과 25%의 물로 희석한 배양액이 적합함을 알 수 있다.

혐기성 회분식 소화과정에서 중요한 문제점으로서 폐수의 희석정도와 관계없이 일정한 배양시간이후부터 COD 제거율이 매우 저조하거나 정지상태를 나타내고 있다는 것과 COD가 완전히 제거되지 않는 점들은 양돈폐수의 혐기성 소화과정에서 규명해야 할 중요한 과제로 사료된다.

NH₄-Nitrogen을 제거한 양돈폐수의 COD 제거율

고농도로 폐수에 함유되어 있는 NH₄-N이 혐기성 미생물에 미치는 독성 및 생장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 폐수내의 NH₄-N을 MAP(MgNH₄PO₄·H₂O) 결정반응을 통해 침전 제거하였다. pH 7에서 30%의 NH₄-N을 제거한 폐수와 pH 8에서 60%의 NH₄-N을 제거한 폐수에 master culture를 접종한 후 혐기성 회분식 배양을 시도하였다.

Fig. 2에서는 60%의 NH₄-N을 제거시킨 폐수와 물의 비율을 3:1로 희석한 것과 같은 비율로 희석하였지만 NH₄-N을 제거하지 않은 폐수를 같은 조건에서 배양하여 COD 제거율을 비교하였다.

200시간 후 NH₄-N을 제거하지 않은 폐수에서는 약 50%의 COD 제거율을 보이나 60% NH₄-N을 제거한 폐

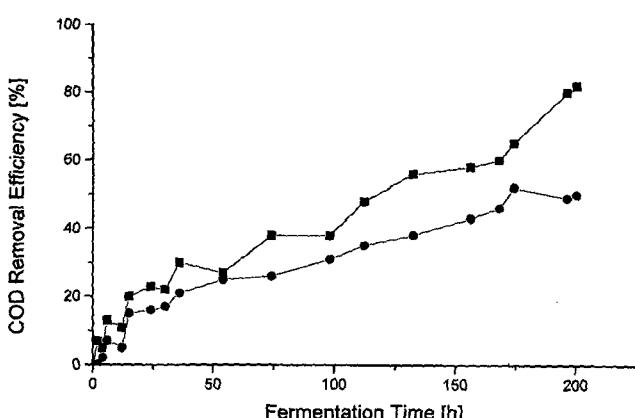


Fig. 2. The comparison of the efficiency of COD removal in NH₄-N eliminated wastewater to NH₄-N containing wastewater. B: 60% NH₄-N eliminated and diluted wastewater (3:1), C: diluted wastewater (3:1). ■ B, ● C, ▲ D, ◆ E.

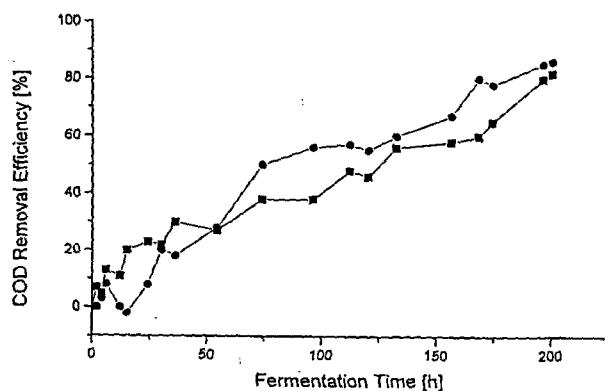


Fig. 3. The comparison of the efficiency of COD removal after 60% NH₄-N elimination.
B: diluted wastewater (3:1), C: none diluted wastewater.
■ B, ● C.

수는 COD 제거율이 약 80%를 나타내고 있어 NH₄-N 제거 후 유기물질의 분해가 매우 효율적임을 알수 있다. Fig. 3에서는 60% NH₄-N를 제거한 폐수에서 물과 희석한 폐수와 희석을 하지않은 폐수의 COD 제거율을 비교한 결과 Fig. 1의 결과와는 달리 NH₄-N을 제거한 폐수의 경우 100% 원액이 25%의 물로 희석시킨 폐수보다 효율적인 소화과정이 일어나고 있음을 알수 있어 양돈폐수에 고농도로 포함되어 있는 유기물질이 혐기성 소화에 저해인자가 아님을 암시하고 있다.

협기성 소화과정에서 NH₄-N의 농도의 변화

Fig. 4에서 보는바와 같이 혐기성 소화가 진행되고 있는 동안 배양액내의 NH₄-N의 농도는 배양시간과 관계없이 거의 일정한 농도를 유지하고 있다. 100% 원액의 경우 NH₄-N의 농도는 2300~2900 mg/l이며 배양시간에 따라 약간의 감소추세를 보이고 있으나 60% NH₄-N를 제거시킨 폐수에는 약 900~1100 mg/l가 측정되었으며

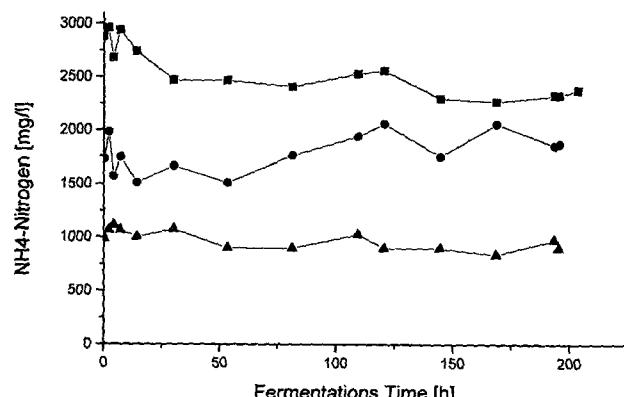


Fig. 4. The concentration of NH₄-N in wastewater.
B: NH₄-N containing wastewater, none diluted, C: 30% NH₄-N eliminated, none diluted, D: 60% NH₄-N eliminated, none diluted.
■ B, ● C, ▲ D, ◆ E.

측정상의 오차를 감안한다면 농도의 차가 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 또한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 30% 제거한 폐수는 1500~2000 mg/l로써 50시간의 배양시간이 경과된 후 약간 상승세를 보이고 있어 유기질 질소 분해에 의해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도가 증가됨을 추측할 수 있다. 위의 결과에 의하면 양돈폐수의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 혼기성 소화과정에서 거의 분해가 되지 않음을 확인할 수 있으며 다른 연구팀들도 이와 유사한 결과들을 발표하고 있다.

50000~80000 mg/l COD와 2500~3500 mg/l의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 함유한 양돈폐수에서 혼기성 처리 일단계에서는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 거의 제거가 되지 않았으며 유기질 질소의 분해로 상승하는 추세를 보였다는 보고와 345 mg/l의 BOD와 46 mg/l의 저농도인 $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 함유한 생활폐수에서 BOD가 85% 제거 될 때 $\text{NH}_4\text{-N}$ 는 28 mg/l가 잔여하고 있어 $\text{NH}_4\text{-N}$ 에 의한 환경오염문제와 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거를 위한 후처리의 절대적인 필요성에 대해 논하고 있다[12, 18, 19].

탄소와 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 비율이 유기물분해에 미치는 영향

고농도로 양돈뇨에 포함되어 있는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 뇌에 다양으로 포함되어 있는 요소가 저장과정 동안 호기성조건에서 분해되어 폐수내의 수소이온의 농도에 따라 암모니움이온상태 또는 암모니아가스 상태로 잔여하게 된다.

혼기성 소화과정에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 메탄발효균의 저해요소로 잘 알려져 있으며 이들의 영양요구량은 탄소와 질소의 비율이 16:1에서 25:1로 보고되고 있다[5, 14, 16].

Fig. 5에서는 25%의 폐수를 75% 물로 희석하여 희분식 배양을 시도하였으며 이때 COD 제거율과 C:N의 비율을 비교하였다. 접종후 약 50시간 동안 COD 제거율이 50% 이상을 나타내는 신속하고 효율적인 유기물 분해가 일어나고 있으나 이와는 반대로 50시간 이후부터 100시간 이상 제거율의 차이를 거의 볼 수 없다. C:N의 비율 역시 50시간 이후 부터는 큰 차이를 보이지 않고 있으며

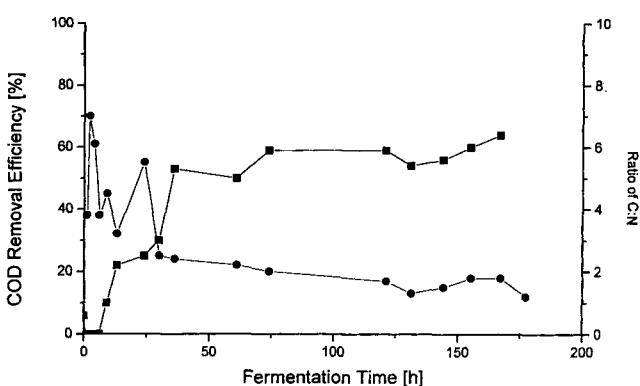


Fig. 5. The efficiency of COD removal with the ratio of C:N as a function of fermentation time.

B: the efficiency of COD removal of diluted wastewater (1:3), G: the ratio of C:N in diluted wastewater (1:3).

■ B, ● G.

50시간 이전에는 매우 불안정한 자료들이지만 7에서 3으로 저하되는 추세임을 알수있다. COD의 제거율이 거의 정지상태를 나타내고 있는 50시간 이후 부터는 C:N의 비율이 2 이하가 된다. 이 상태는 메탄발효균의 영양요구량 보다 8~12배나 $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 많이 포함하고 있고 이 비율은 미생물의 생장을 저해하기에 충분하다고 사료된다.

Fig. 6에서 보는바와 같이 동일한 배양조건에서 60%의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 제거한후 25%의 물과 희석한 폐수에서는 C:N의 비율이 18에서 5사이에 있으면 COD 제거가 Fig 5보다 훨씬 더 활발히 일어나고 있음을 알 수 있다.

이온화상태의 암모니움과 암모니아는 일정한 농도를 초과할 경우 독성물질로서 메탄발효균의 대사경로에 치명적인 저해인자로 알려져 있으며 0.7 kg/m³일 때부터 메탄생성량이 감소되며 1.8 kg/m³에서는 methanogenic bacteria에 독성을 나타내고 배양조건이 호전된 이후에도 메탄생성량이 증가되지 않으며[8], 3.3 kg/m³가 독성 농도의 한계라고 발표하고 있다[6].

일반폐수의 혼기성소화에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 질소원으로 중요하나 0.15 kg/m³에서 메탄생성이 완전히 중단되며[13] 고농도의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 에 적응되지 않은 methanogenic bacteria의 경우 0.08 kg/m³에서 저해가 됨다고 발표하고 있다[3, 8].

본 연구에서 측정한 Fig. 5의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도는 400~600 mg/l로써 독성인자로서 무관한 농도이이지만 50시간 이후 COD 제거율이 거의 정지상태이고 현미경상 관찰한 미생물의 활성 역시 매우 저조하였다(Fig. 5). 반면에 Fig. 6의 경우 900~1100 mg/l이므로 Lettinga와 Koster의 data로는 독성물질로 충분히 메탄발효균에 영향을 줄 수 있는 농도이지만 Fig. 6에서 보는바와 같이 COD 제거율에 아무런 영향을 주지 못함을 알 수 있다.

두 결과를 비교 분석하면 고농도의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 미생물 생육에 저해인자로 영향을 주는것 보다는 낮은 탄소와 질소의 비율이 훨씬 더 치명적인 영향을 주는 것으로 나

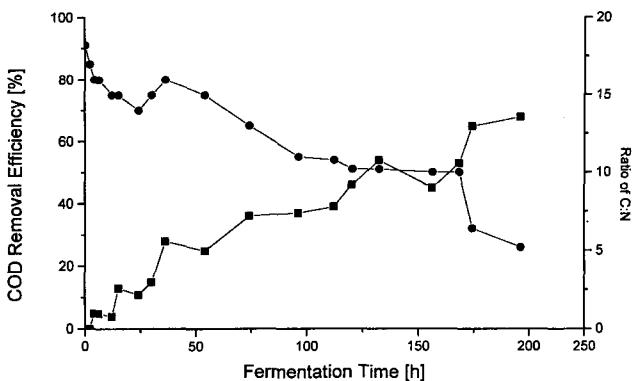


Fig. 6. The comparison of the efficiency of COD removal with the ratio of C:N.

B: 60% $\text{NH}_4\text{-N}$ eliminated and diluted wastewater (3:1), E: ratio of C:N. ■ B, ● E.

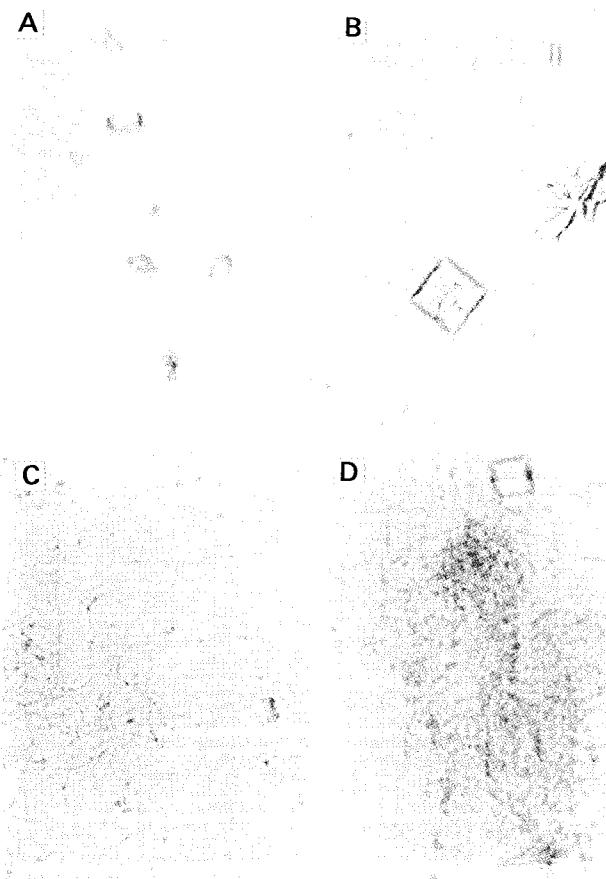


Fig. 7. The influence of MAP-crystall on anaerobic micro-organisms observed with microscopy.

A; crystals in 60% MAP-treated wastewater, before the fermentation. B; anaerobic bacteria after 2 hours fermentation, C; after 36 hours, D; after 100 hours. magnification 400x.

타나고 있다.

중요한 원인중 하나는 고농도의 COD를 함유한 폐수에서는 NH₄-N 역시 고농도일지라도 여러종류의 유기물질에 의해 중화작용이 있어 미생물에 크게 영향을 미치지 못할 것으로 사료되나 비록 NH₄-N가 저농도일지라도 COD량이 저농도 일때는 미생물의 생장에 큰 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있어 C:N의 비율이 중요한 저해 인자임을 알 수 있다. 양돈폐수의 경우 C:N의 비율이 2 이하일 때는 3개월이상 고농도의 NH₄-N에 적응시킨 메탄발효균이라도 독성현상을 일으키고 있음을 확인할 수 있어 생물학적 양돈폐수처리에서 COD가 완전히 제거되지 않는 원인을 설명할 수 있겠다.

MAP(MgNH₄PO₄·H₂O) 결정체가 메탄발효생성균에 미치는 영향

양돈폐수의 NH₄-N를 MAP 방법으로 60%를 침전 제거시킨 후 메탄발효균의 생장과정을 현미경상으로 조사

하였다. Fig. 7의 A에서 보는바와 같이 MAP의 결정체를 침전 제거시킨 후에도 폐수에 많은 MAP 결정체들이 잔여하고 있음을 알 수 있다. 이들 결정체의 존재가 균체에 미치는 영향을 조사하기 위해 시간의 경과에 따른 균의 상태를 조사하였다. Fig. 7의 B는 master culture를 접종한 후 2시간이 지난 상태이고 C에서는 36시간이 지난 후 균사를 이루면서 활발히 생장하는 methanothrix을 볼 수 있고 오른편에 MAP 결정체와 사진에서 작은점들로 나타나고 있는 작은 MAP 결정체를 볼 수 있다. D는 100시간 동안 배양한 균체들인데 methanothrix균 사이에 bacilli, sarcina 및 cocci형태의 균들이 군집되면서 입상화가 이루어지고 있다. 슬러지 입상화 과정에서는 균사를 이루고 있는 methanothrix의 역할이 중요함을 알 수 있다. 균체의 아래부위에 있는 MAP는 pH가 8.0-8.7인 배양조건에서 결정체가 불용해성임을 보이고 있으며 또한 magnesium의 첨가에 의해 형성된 이 결정체가 메탄발효균들에게 저해작용이 없음을 규명하고 있다.

현재 magnesium이 미생물에 끼치는 독성에 대해서는 알려진 것이 거의 없으나 Anderson 등의 보고에[2]의 하면 magnesium의 한계농도는 Na 8 g/l, K 12 g/l, Ca 8 g/l와 비슷할 것으로 추측하고 있으며 혐기성소화에서 Mn, Sn, Cd, Co 및 Ni과 같은 미량원소들의 농도가 초과되어 생장이 억제될 때 magnesium을 첨가하여 독성을 제거시킬 수 있다는 보고를 하고 있다[8].

따라서 양돈폐수에 고농도로 함유되어 메탄발효균에 저해작용을 할 뿐만 아니라 주자원 오염의 주범인 NH₄-N을 MAP결정방법으로 제거한 후 양돈폐수를 혐기성 소화공정을 통해 처리하는 것은 매우 효율적인 방법 중 하나로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 양돈폐수의 생물학적 처리의 난점 중 하나인 NH₄-N이 혐기성 미생물에 미치는 영향을 조사하기 위해 폐수를 여러가지 비율로 희석하여 혐기성 회분식 배양을 시도하였으며 COD 제거율과 NH₄-N의 농도를 측정 비교하였다. 또한 MgO를 첨가하여 폐수내의 NH₄-N를 MgNH₄PO₄·6H₂O의 결정체로 형성시킨 후 침전 제거하고 같은 조건에서 배양하였다.

3개월 이상 원폐수에서 적응된 master culture는 75%의 폐수와 25%의 희석수에서 빠른 COD 제거율을 보였으며, MAP법으로 NH₄-N를 60%제거한 폐수에서는 200시간 후 80%이상의 COD 제거율을 보였다. 같은 조건에서 NH₄-N를 함유하고 있는 폐수는 50%정도의 COD 제거율을 보여, MAP법으로 NH₄-N를 제거한 폐수의 혐기성소화가 월등함을 알 수 있다. 특히 중요한 결과는 NH₄-N 농도가 혐기성 미생물에 미치는 영향보다는

C:N의 비율이 2 이하 일때 치명적인 영향을 줌을 규명하였으며 MAP법에 의해 형성된 struvit는 혐기성 미생물에 독성 영향을 주지않음을 알수 있었다.

감사의 글

본 연구는 통상산업부의 대체에너지 지원기술개발사업에 의하여 수행된 연구의 일부로, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Anderson, G. K., T. Donnelly, and K. J. McKeown. 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. *Process Biochem.* 4: 28–32.
- De Baera, L. A., M. Devocht, P. Van Assche, and W. Verstraete. 1984. Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic association. *Water Res.* 18(5): 543–548.
- Greenberg, A. E. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th Ed., American Public Health Association Inc., New York.
- Hashimoto, A. G. 1981. Methane production and effluent quality from fermentation of beef cattle manure and molasses. *Biotech. Bioeng. Symp.* 11: 481–492.
- Hobson, P. N. and B. G. Shaw. 1976. Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicum*. *Water Res.* 10: 849–852.
- Kim, J. A., Y. O. Kim, H. C. Lee, and Y. S. Kim. 1997. Removal of the NH₄-N in the livestock via struvite formation-optimization of struvite formation and sedimentation condition. *Kor. J. Appl. Chem.* 1(1): 118–121.
- Koster, I. W. 1986. Characteristic of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 36: 445–455.
- Koster, I. W. and G. Lettinga. 1984. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. *Agric. Wastes* 9: 205–216.
- Kuttig, U. 1992. Mehrstufige Anaerobe Abwasserreinigung mit integrierter Auskristallisation von Ammonium, VDI Reihe 3; Verfahrenstechnik Nr. 275: 75–100, VDL Verlag.
- Lee, S. H. 1996 Utilization and fertilization of organic waste. *Journal of Environmental Hi-Technology* 11: 53–58.
- Lehmkuhl, J. 1990. Verfahren fuer die ammonium-elimination. WLB Wasser. *Luft und Boden* 11/12: 46–48.
- Marty, B. 1984. Microbiology of anaerobic digestion. In *Anaerobic Digestion of Sewage and Organic Agricultural Waste*, Elsevier Applied Science Publisher, London, New York.
- McCarty, P. L. and R. E. McKinney. 1961. Salt toxicity in anaerobic Digestion. *Journal WPCF* 33(4): 399–415.
- Sanders, F. A. and E. Bloodgood. 1965. The effect of nitrogen to carbon ratio on anaerobic decomposition. *Journal WPCF* 37(12): 1741–1752.
- Schilze-Retmer, R. 1987. Kritische gedanken zur denitrifizierung und alternativen. *Korespondenz Abwasser* 34(3): 218–222.
- Sievers, D. M. and D. E. Brune. 1978. Carbon/nitrogen ratio and anaerobic digestion of swine waste. *Transaction of the ASAE* 21(3): 537–549.
- Spott, G. D. and G. B. Patel. 1986. Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *Appl. Microbiol.* 7: 358–363.
- Thogersen, T. 1992. Betriebsergebnisse einer stripp-anlage zur getrennten behandlung von schlammwaessern einer kommunalen klaeranlage, In *Biologische Abwasserreinigung 2*, Kolloquium an der TU Berlin, pp. 15–30.
- Weiland, P. 1991. Vorfluerreife reinigung von schweineguelle-erstebetriebserfahrungen mit einer halbtechnischen anlage; Veroeffentlichungen des Institut fuer Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universitaet Hannover, Heft 80.
- Weiland, P. and H. Harmassen. 1992. Stickstoffeliminierung aus landschaftlichen abwaessern. In *Biologische Abwasserreinigung 2*, Kolloquium an der TU Berlin, 15–30.

(Received December 22, 1997)