

***Rhodospirillum rubrum* N-1을 이용한 양돈폐수의 악취제거**

최 경 민, 김 증 승*

고려대학교 생물공학과, *이리농공전문대학 축산개발과

Deodorization of Swine Wastewater by *Rhodospirillum rubrum* N-1

Kyung-Min Choi, Jong-Seung Kim*

Department of Biotechnology, Korea University

*Department of Livestock Industry, Iri National College of Agriculture & Technology

ABSTRACT

Rhodospirillum rubrum N-1 was inoculated to manipulated swine wastewater of 20,000 mg/L as Biochemical Oxygen Demand (BOD) to study the effect of aeration on swine wastewater deodorization. Biological and physico-chemical parameters were determined at 1 day interval for 9 days. Removals of BOD, volatile fatty acids (VFAs), and phosphate were 54.6%, 87.0%, and 54.5%, respectively. No significant changes were observed in the concentrations of total nitrogen, total phosphorus, nitrate, nitrite, hydrogen sulfide, and mercaptane.

Key words : biochemical oxygen demand, volatile fatty acids, *Rhodospirillum rubrum* N-1, deodorization

초 록

고농도 유기폐수인 양돈 폐수에 광합성 미생물(*Rhodospirillum rubrum* N-1)을 접종하고 여기에 공기를 160 mL/min 주입함으로써 양돈분뇨의 악취제거 효과를 조사하였다. 7일 동안 1일 간격으로 이화학적 변화를 검토하였다. 검토 결과 Biochemical Oxygen Demand (BOD) 20,000 ppm인 양돈 폐수의 경우 호기적 조건과, *Rhodospirillum rubrum* N-1 접종한 경우 volatile fatty acids

(VFAs)의 제거율이 87.0%였으며, BOD제거율 54.6%, PO₄-P는 54.5%의 감소를 보였고, pH, NH₃ 등은 증가하는 경향을 나타내었다. T-N, T-P, NO₃-N, NO₂-N, H₂S, mercaptane 등은 별다른 증감율을 보이지 않고 일정하게 나타났다.

핵심용어 : *Rhodospirillum rubrum* N-1, 휘발성 저급지방산, 화학적 산소 요구량, 악취

1. 서 론

우리 나라 축산 산업의 사육 가구 수는 감소하는 반면 사육 두수가 증가하여 대규모 집단화 사육과 사육 시설의 지역 편중화로 인하여 심각한 환경 오염을 초래하고 있다(신항식 등, 1990). 최근 들어 가축 분뇨가 수질 오염 등 환경 오염원으로 지목되고 94년말 전국에서 사육되는 소, 돼지는 62만 축산 가구에서 약 890만 두로 하루에 발생하는 축산 폐수량은 1일 175,000톤으로 고농도 오염 부하량으로 높은 오염 기여도를 나타내고 있다(박완철, 1997). 더욱이 96년 7월 1일부터 방류수의 규제가 강화 조치 되면서 가축 사육 농가는 분뇨 처리 문제로 매우 어려운 처지에 놓이게 되었다. 그러나 이 법은 1998년부터 더욱 강화될 예정이여 축산 농가는 더욱 부담을 갖게 되었다(오인환, 1997). 그러나 지금까지 우리 나라는 법적 규제를 만족하는 어떤 처리 기술도 확립하지 못한 상태이며, 그나마 설치된 60% 미만의 가축 분뇨 처리 시설은 제 기능을 수행하지 못하고 영세 농가의 경제적 부담만 가중시켜 왔다(Lee *et al.*, 1982).

한편, 광합성 세균은 다른 미생물과는 달리 여러 조건에서 고농도의 유기물을 이용할 수 있어 고농도 유기성 폐수 처리에 이용이 가능할 뿐만 아니라, 생성된 슬러지는 사료 및 비료로서의 가치가 높아 사료, 토양개량제, 유기질 비료 등으로 재활용이 가능한 장점을 가지고 있어

(Hayashi *et al.*, 1982; Madian *et al.*, 1982; Sawada *et al.*, 1982) 최근 새로운 생물학적 폐수 처리 공법으로 주목을 받고 있다.

小林達治(1970)는 광합성 세균을 이용하여 biochemical oxygen demand (BOD) 10,000 ppm 이상의 고농도 유기성 폐수를 희석하지 않고 단시간 내에 처리함으로써 활성 오니법에 비해 처리 장치가 소형화 될 수 있고 부지, 건설비, 운전 경비 등이 크게 절감되었다고 보고하였으며, BOD 부하량의 변동에 따른 영향이 적고, 이용되는 미생물 군이 비교적 단순하므로 운전 관리가 용이하며 악취가 발생하지 않는 장점이 있다고 보고하였다(Kobayashi *et al.*, 1973; 小林達治, 1970; Kobayashi *et al.*, 1979). 또한 광합성 세균은 영양 요구성이 다른 미생물보다 단순하고 혐기, 호기 및 명, 암조건의 어떠한 환경에서도 산소의 확산 속도에 관계 없이 활발히 생육할 수 있으며(Schlegel *et al.*, 1976) 활발한 운동성을 가지고 있고 유기물의 섭취 속도가 높은 특성을 가지고 있다(Sawada *et al.*, 1977).

본 연구는 고농도 유기성 양돈 폐수의 처리를 위하여 광합성 미생물과 공기주입을 시도하여 양돈폐수내의 악취제거 효과를 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 사용균주 및 배지

양돈 폐수 처리에 이용할 균주는 부영양화된 하천, 호수, 논, 도랑 등의 습한 토양으로부터

분리 동정한 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주(Choi *et al.*, 1997)를 사용하였다. 배양 배지는 Lasscelles (1956) 기본 배지를 변형 (sodium acetate 1 g, sodium propionate 1 g, sodium butyrate 1 g, D, L-malic acid 2.7 g, KH₂PO₄ 0.5 g, MgSO₄ · 5H₂O 0.1 g, (NH₄)HPO₄ 0.8 g, CaCl₂ · 2H₂O 27 mg, nicotinic acid 1 mg, vitamin B-1 · HCl 1 mg, MnSO₄ · 5H₂O 1.2 mg, biotin 0.01 mg in 1 L of distilled water, pH (6.8)하여 사용하였다.

2.2 배양조건

30°C, 4,000 lux 명조건에서 3일간 혐기 배양한 배양액 1 mL를 sodium acetate 1 g, sodium propionate 1 g, sodium butyrate 1 g이 첨가된 Lascelles의 기본 배지 70 mL (100 mL vial)에 접종하여 동일한 조건에서 정지 배양하였다. 혐기성 조건에서 배양시 광원은 100 W 텅스텐 백열전구를 이용하여 조도를 조절하였다. 균체의 증식 속도는 660 nm (Beckman DU-68)에서 배양액의 흡광도를 측정하여 나타내었다.

2.3 실험장치

시료액을 10 L용 용기에 각각 5 L로 채운 후 공기 펌프를 사용하여 공기 주입량은 Lee 등 (1982)에 의한 160 mL/min으로 주입하였다. 시약병의 뚜껑은 실리콘 마개에 공기가 들어가고 나올 수 있도록 두 개의 구멍을 뚫었으며 공기가 끌고루 들어갈 수 있도록 주입기관 앞에 수조용 마개를 달아두었다. 실험시료의 처리량은 대조구의 경우는 시료 4.5 L에 균 배양배지 0.5 L를 넣어 총 5 L로 하였고, 처리구는 시료 4.5 L에 *Rhodospirillum rubrum* N-1 배양

액 (O.D=1.0/mL) 0.5 L를 넣어 총 5 L로 하였다.

2.4 Bacteriochlorophyll 함량 측정(14)

균체내 bacteriochlorophyll의 함량은 배양액 1 mL를 원심 분리하여 얻은 균체를 acetone 과 methanol을 7:2로 혼합한 용매 1 mL로 추출하고 시료의 흡광도를 흡광 분도계 (beckman DU-68)로 측정하여 조사하였다.

2.5 대상 폐수 및 유기물 분석

대상 폐수는 논산군 은진면의 돈사에서 배출되는 폐수를 채취하여 사용하였으며 4°C에 냉장 보관하면서 실험하였다. 폐수의 일반 성분과 유기물 농도의 측정은 배양액의 BOD는 균체에 의한 영향을 배제하기 위하여 10,000 rpm에서 10분간 원심분리를 행하여 고형물을 제거한 후 상등액을 취하여 온 "Standard Methods for the Examination of water and Wastewater (Greeberg *et al.*, 1992)"에 따라 분석하였으며 그 성상을 측정하였다.

2.6 유기산 분석

유기산의 분석은 Gas chromatography (Shimadzu GC-14A)를 사용하였다. 채취한 시료를 10,000 rpm에서 10분간 원심 분리한 후 상등액에 0.6 M의 oxalic acid를 첨가하여 최종 농도를 0.3 M로 조절하여 분석하였다. 검출기는 Flame ionization detector (FID)를 사용하였고 Cabopack B-DA 80/120 4% Carbowax 20 M을 충전한 지름 2.2 mm, 길이 2 m의 유리컬럼을 사용하였다. 주입 시료량은 1 µl이었으며 칼럼 온도는 175°C, 검출기 온도는 200°C 이었고 고순도 질소 가스를 25 mL/min의 속도로 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폐수내의 pH, BOD, VFA의 변화

광합성 미생물 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주를 이용한 양돈 폐수 처리시 pH, BOD, VFA의 변화를 관찰하였다. Fig. 1은 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주를 미첨가시(대조구)와 첨가시(처리구)의 pH 변화를 나타낸 결과로써 처리구에서 pH는 상승하고 대조구의 경우는 감소하거나 변화의 폭이 크지 않음을 나타내주고 있다. 그러나 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주의 첨가시 pH가 9.4 이상 올라가지

않은 것은 Lee 등(1982)이 발표한 공기주입이 유기물의 농도에 비해서 적었기 때문으로 사료된다.

한편, *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주를 이용한 양돈 폐수의 처리시 BOD와 VFA의 변화를 관찰하였다. 양돈폐수 시료에 있어서 저급 지방산의 물질조성은 Acetic acid (50%), Propionic acid (12%), Butric acid (0.1%), lactic acid 정도로 구성되어있다. 대조구와 처리구 사이 BOD와 VFA의 제거율을 Table 1에 나타내었다. BOD의 경우 *Rhodospirillum rubrum* N-1균주에 의하여 54.6%의 제거율을

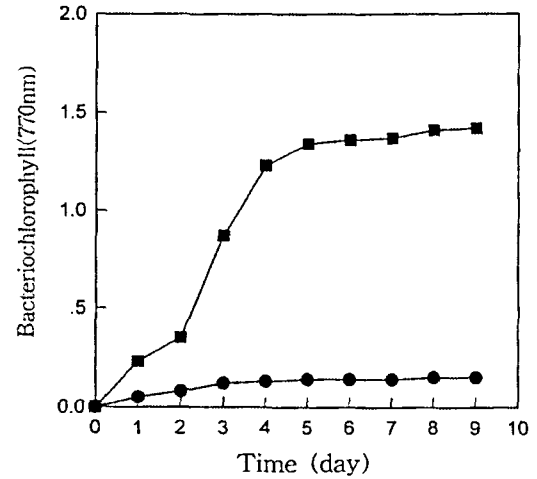
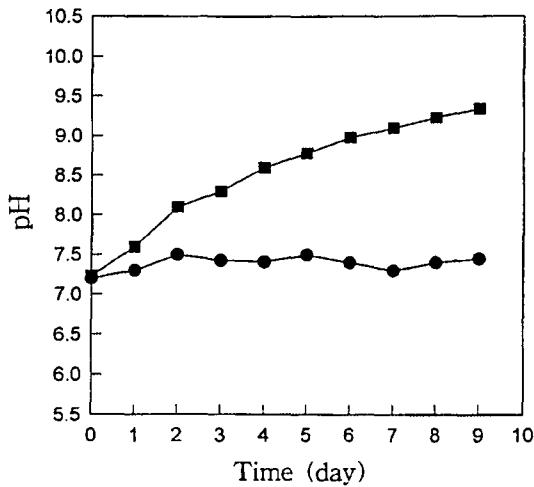


Fig. 1. Variation of pH for swine wastewater by *Rhodospirillum rubrum* N-1 (Air input 160 mL/min)
None : - ● -, added *Rhodospirillum rubrum* N-1 : - ■ -

Fig. 2. Variation of bacteriochlorophyll in swine wastewater by *Rhodospirillum rubrum* N-1 (Air input 160 mL/min).
None : - ● -, added *Rhodospirillum rubrum* N-1 : - ■ -

Table 1. Removal Rate of Biology Oxygen d & Volatile Fatty Acid in swine wastewater by *Rhodospirillum rubrum* N-1

Condition	BOD (ppm)			VFA (ppm)		
	1 day	7 days	Removal rate (%)	1 day	7 days	Removal rate (%)
Control	20,000	15,611	22.2	1,780	1,149	35.4
Added	20,000	9,077	54.6	1,780	231	87.0

보였으며, VFA의 제거율도 87%의 높은 제거율을 보였다. 이와 같이 양돈폐수내의 BOD와 VFA의 변화에 따른 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주의 변화를 bacteriochlorophyll 함량을 측정하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 대조구에서는 bacteriochlorophyll 함량의 증가가 보이지 않았고, 처리구에서는 bacteriochlorophyll 함량이 증가하는 것을 볼 수 있어 전보에서 보고한 것(Choi *et al.*, 1997)과 일치하는 것으로 보아 양돈 폐수내 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주의 증가를 알 수 있었다.

BOD 20,000 ppm이라는 고농도의 유기물질이 있을 때에 방치하여 둔다면 유기물질이 부패하게 된다. 유기물질이 부패하게 됨으로써 산의 생성을 유발하게 되며, 이로 인하여 유기물의 pH는 점차 낮아지게 된다. 유기물이 부패됨으로써 생성된 산은 대부분이 VFA인 것이다. 또한 pH가 낮아진다는 것은 혐기적인 상태로 전환이 된다는 것을 의미하고 이러한 혐기적 상태에서 증식이 잘되는 황산 환원 세균의 증대를 가져오게 된다. 황산 환원 세균은 최적의 활성 조건이 pH 5.6~8.0의 범위이다. 이러한 황산 환원 세균의 증식으로 인하여 이들이 탄소 에너지원으로써 VFA가 이용되게 됨으로써 혐기적 상태에서 생성된 VFA의 감소를 가져오며, 또한 탄소에너지원으로 이용하고서 생성되는 부산물으로써 황화수소(H₂S)를 발생하게 되는 것이다. 따라서 황산 환원 세균의 증식이 높아짐과 동시에 H₂S의 생성이 높아지게 되는 것이다. 이에 따라서 VFA의 감소를 가져오고 이러한 VFA의 감소는 BOD의 감소를 의미하게 되는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 1982). 그러나 본 연구의 경우 공기를 주입하고 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주를 첨가한 처리를 살펴보면 공기를 주입함으로써 pH가 증가하고 있다(Fig. 1). pH가 증가함에 따라서 기존의

VFA이외의 산의 발생이 억제되고 있으며 생성되었더라도 바로 생물학적 작용에 의하여 산화하게 된다. 이때 pH가 상승함으로써 인하여 황산 환원 세균의 활성이 활발히 이루어지지 않았다(date 미등재). 이러한 이유는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 처리구에서 *Rhodospirillum rubrum* N-1의 증가를 볼 수 있다. 폐수내에 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주가 우점종을 이루는 것으로 사료된다. 고농도의 유기성 폐기물인 양돈 폐수를 처리함에 있어서 H₂S라는 악취 물질을 제거하기 위하여는 공기를 주입함으로써 호기적 조건하에서 VFA분해를 빠르게 유도하여 H₂S 발생을 억제할 수 있어 악취를 제거할 수 있다고 사료된다.

3.2 질소와 인의 변화

양돈 폐수 안에서의 *Rhodospirillum rubrum* N-1을 이용하여 양돈 폐수안의 NH₄-N의 변화는 880 ppm에서 950 ppm까지 증가를

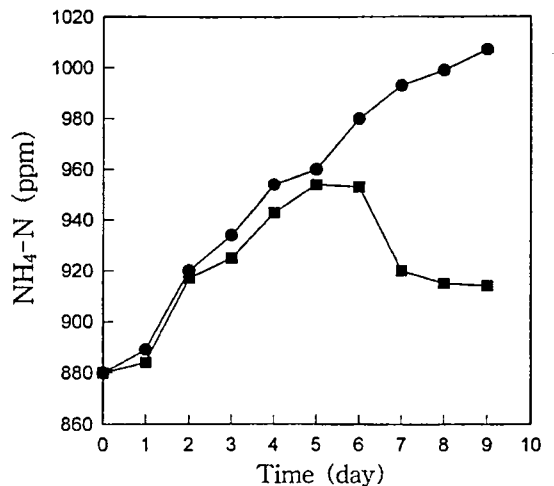


Fig. 3. Variation of NH₄-N for swine wastewater by *Rhodospirillum rubrum* N-1 (Air input 160 mL/min).
None : - ● -, added *Rhodospirillum rubrum* N-1 : - ■ -

보였다. 그러나 7일 이후에 915 ppm으로 감소하는 변화를 나타내었다(Fig. 3). 공기를 주입함에 불구하고 NH₄-N가 낮게 나오는 것은 질소의 무기화와 biomass의 증가와 관련한 생화학적인 작용에 기인한 것으로 사료된다. *Rhodospirillum rubrum* N-1의 미첨가 경우는 기간이 경과함에 따라서 880 ppm에서 1,007 ppm으로 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 점차적으로 상승하는 것은 유기태 질소의 무기화 과정으로 판단되며, 이 단계를 지나서야 NH₄-N의 탈기에 의한 제거가 가능함을 시사한다.

Gas 상의 물질은 그 변화의 폭이 대단히 크게 나타났는데 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 미생물의 미첨가, 호기적 처리의 경우 NH₃의 발생이 일어났으며 65 ppm에서 20 ppm으로 감소하였다. 미생물의 처리에서의 경우 65 ppm에서 15 ppm으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 처리구에서 7일 이후 NH₃의 양이 증가하는 것을 보였다. 대조구와 처리구의 NH₃의 생성을 살펴보면 일정 기간 동안 비슷한 경향을 보이고 있다. 그러나 7일 이후 급격한 발생을 보이고 있다(Fig. 4). 시간이 지남에 따라서 총 질소의 양은 점차 감소하는 경향을 나타내는데 실험 기간인 9일 동안에 점차적으로 약간의 감소를 보이고 있다. NH₃의 발생이 급격하게 상승했을 때의 NH₄-N의 변화를 살펴보면 NH₃가 발생이 되지 않은 7일 동안에는 NH₄-N이 계속하여 증가하는 경향을 보이다가 7일 이후 급격히 감소하는 변화를 보였다(Fig. 3). 이것은 NH₄-N이 NH₃로 기화되는 것으로 생각되며 이때의 pH는 9 이상을 나타내고 있다(Fig. 1). 따라서 pH가 상승을 하면서 NH₄-N이 감소를 하며, 이 NH₄-N이 NH₃로 전환되는 것으로 사료된다.

양돈 폐수내의 PO₄-P의 변화를 살펴보면

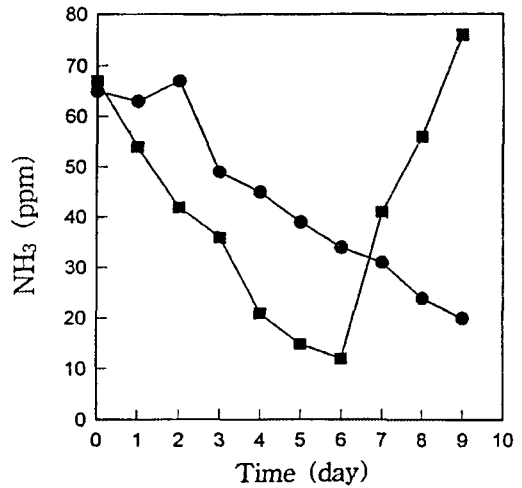


Fig. 4. Variation of ammonia gas in headspace (Air input 160 mL/min).

None : - ● -, added *Rhodospirillum rubrum* N-1 : - ■ -

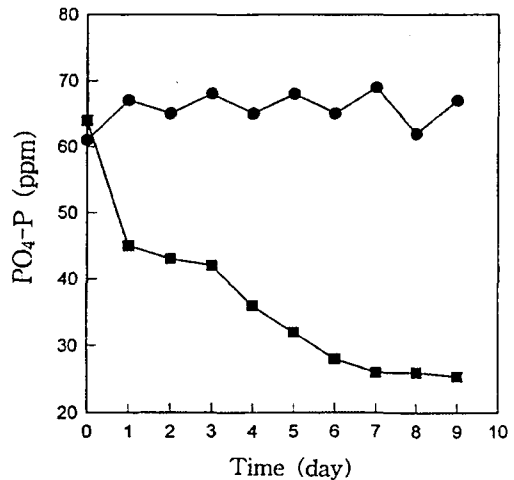


Fig. 5. Variation of PO₄-P for swine wastewater by *Rhodospirillum rubrum* N-1 (Air input 160 mL/min).

None : - ● -, added *Rhodospirillum rubrum* N-1 : - ■ -

(Fig. 5) 미생물의 미첨가시의 61 ppm에서 급격한 변화의 폭이 나타나지 않았으나, 처리구의

경우 64.8에서 23 ppm으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 양돈폐수내의 PO₄-P의 변화는 Kuba 등(1993)에 의하면 수용성 인은 공기주입시 생물학적 Uptake에 의해 인의 농도가 감소하며 비공기주입 즉, 혐기적인 상태에 있을 때에는 Release에 의해 인의 농도가 높아지는 현상이 일어난다고 주장하였다. 본 실험 결과도 Kuba 등(1993)이 주장한 내용과 일치한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 *Rhodospirillum rubrum* N-1 균주와 공기주입에 따른 양돈 폐수의 악취 발생 기전에 관한 이화학적 변화를 검토함으로써 악취 발생 억제를 위한 기초 자료로 삼고자 실행한 것이다. *Rhodospirillum rubrum* N-1과 공기 주입의 효과는 pH 상승과 함께 BOD제거, VFA제거, PO₄-P의 제거, NH₃의 탈기 제거 등의 효과를 기대할 수 있다. 고농도 양돈 폐수내 biomass의 증가와 악취 발생 제어를 유도하여 최대 분뇨의 자원화를 유도하기 위해서는 미생물과 최적의 공기주입량이 결정되어야 하며, 이는 향후 연구되어야 하는 과제이다.

참 고 문 헌

박완철(1997), "축산폐수의 합리적 처리방안", 월간 환경 21
 신항식, 구자공, 신현국, 정연구, 김종오(1990), "상수원 보호를 위한 축산분뇨의 적정관리 방안", 한국폐기물학회, 7, 45-52
 오인환(1997), "외국(유럽, 일본, 대만)과 우리나라의 축산분뇨에 대한 법적 규제 비교와 개선 방안", 제16회 전국양돈세미나. 환경보전과 효율적인 분뇨처리 방안. 2-26

小林達治(1970), "化學的生物", pp.8-6042.
 小林正泰(1978), "食品工業", pp.14-19.
 Choi, K.M., Yang, J.K., Ra, E.R., Bang, K.S. and Lee, S.T.(1997), "Isolation of *Rhodospirillum rubrum* N-1 and its characteristics for treatment of swine waste water", Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 25(2), pp.322-327.
 Hayashi, H., Nakano, M. and Morita, S. (1982), "Comparative studies of bacteriochlorophyll-protein complex from spectrally different types of *Rhodospirillum rubrum*", J. Biochem., 92, 1805.
 Greeberg. A.E. et al.(1992), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th Ed., American Public Health Association, New York.
 Kobayashi, M., Shimamoto, J.L. and Maki, T.(1979), "Treatment and reuse of industrial waste by phototrophic bacteria", Prog. Water Technol., 11, 249.
 Kobayashi, M. and Tchan, Y.T.(1973), "Treatment of industrial waste solution and production of useful by-products using a photosynthetic bacteria method", Water Res., 7, pp.1219-1224.
 Kuba, T., Smolders, M.C., Loosdrecht, V. and Heijnen, J.J.(1993), "Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor", Wat. Sci. Tech., Vol. 27, No. 5, pp.241-252.
 Lasscelles, J.(1956), "The synthesis of porphyrins and bacteriochlorophyll by cell suspensions of *Rhodospirillum rubrum*"

- spheroides*", Biochem. J., 62, pp.78-93.
- Lee, M.G. and Lee, W.I. (1982), "deodorization of swine waster by Aeration", J. Environmental Science Vol. 2, No. 1, pp.66-76
- Madian, M.T., Coxand, J.C. and Gest, H. (1982), "Photopigments in *R. capsulata* cells grown anaerobically in darkness", J. Baceteriol., 150, pp.1422-1429.
- Sawada, H., Parr, R. and Rogers, P.L. (1977), "Photosynthetic bacteria in waste treatment: Role of *Rhodopseudomonas capsulatus* with agriculture, Industrial effluents", J. Ferment. Technol., 55, pp.326-336.
- Sawada, H. and Rogers, P.L. (1977), "Photosynthetic bacteria in waste treatment : Pure culture studies with *Rhodopseudomonas capsulatus*", J. Ferment. Technol., 55, pp.297-310.
- Schlegel, H.G., Bameam, J. and Erich Goltze, K.G. (1976), Microbial Energy Conversion, Gottingen. p.443.