

## 주방폐기물의 혐기성분해에 대한 나트륨이온의 영향: 저해 특성평가, 저해모델

신항식, 송영채, 백병천\*

한국과학기술원 토목공학과 환경공학연구실

\* 국립여수수산대학교 환경공학과

## Effect of Sodium ion on the Anaerobic Degradation of Food Waste : Quantitative Evaluation, Inhibition Model

Hang-Sik Shin, Young-Chae Song, Byeong-Cheon Paik\*

Environ. Technol. Res. Lab., Dept. of Civil Engineering, 373-1,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

\* Assistance Professor, Dept. of Environ. Engin.,  
Yosu National Fisheries University, Yosu, Chonnam 550-749, Korea

### ABSTRACT

The inhibitory effect of sodium ion on the anaerobic degradation of food waste was studied by an anaerobic batch toxicity assay and inhibition model. The anaerobic degradation activity of food waste spiked with over 2g Na<sup>+</sup>/L of sodium ion was severely inhibited at the initial stage of the exposure. The inhibition response of anaerobic microorganisms on the sodium ion estimated from the methane production was differed according to the concentration of sodium ion. The relative acclimation time(RAT) and methanation rate(RMR), defined as the ratios of initial lag time and maximum methane production rate of the sample spiked with sodium ion to the control, respectively, were used to evaluate the acclimation and inhibitory effects quantitatively on the anaerobic microorganisms. When sodium ion was increased from 2g Na<sup>+</sup>/L to 20g Na<sup>+</sup>/L, the RAT was exponentially increased from 18.9 to 90, but the RMR was linearly decreased from 0.97 to 0.02. The effects of sodium ion for the maximum methanation rate, first order kinetic constant and ultimate methane production were well evaluated by a generalized nonlinear expression model. it could be described by the uncompetitive inhibition mode. The sodium

ion concentration causing 50% inhibition of methanation activity was about 11g Na<sup>+</sup>/L, and the critical sodium ion beyond to complete inhibition was 20 to 21g Na<sup>+</sup>/L. The presented results could be used to obtain the design or operation parameters of the anaerobic process treating food waste of high salt.

### 초 록

주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 나트륨이온의 저해특성을 정량적으로 평가하기 위한 연구가 0~20g Na<sup>+</sup>/L의 나트륨이온 농도에서 600mL 반응조를 이용한 저해효과실험을 통하여 수행되었다. 2g Na<sup>+</sup>/L 이상의 나트륨이온에 노출된 혐기성미생물은 노출초기에 심각한 저해를 받는 것으로 평가되었으나, 혐기성미생물은 나트륨이온의 농도가 증가함에 따라 서로 다른 순응 및 저해 특성을 가지는 것으로 평가되었다. 나트륨이온에 의한 순응 및 저해효과를 정량적으로 평가하기 위한 방법으로 나트륨이온이 주입되지 않은 control에 대한 대상시료의 초기순응시간 및 최대메탄발생율의 비를 각각 상대적메탄화율 및 상대적순응시간으로 정의하였다. 나트륨이온이 2g Na<sup>+</sup>/L에서 20g Na<sup>+</sup>/L까지 증가함에 따라 상대적순응시간은 약 19에서 90까지 지수적으로 급속히 증가하였으나, 상대적메탄화율은 0.97에서 0.02까지 선형적인 감소현상을 보였다. 주방폐기물의 혐기성분해 반응에서 최대메탄발생율, 1차반응속도 상수, 최종메탄발생량 등에 대한 나트륨이온의 영향은 일반화된 비선형 저해영향인자식에 의해 효과적으로 평가할 수 있었으며, 이와 같은 나트륨이온의 저해효과는 비경쟁저해모델에 의해서 가장 잘 설명가능한 것으로 밝혀졌다. 혐기성반응의 활성이 완전히 저해되는 나트륨이온의 농도는 사용한 모델에 의해서 약 20~21g Na<sup>+</sup>/L로 평가되었으며, 약 11g Na<sup>+</sup>/L의 나트륨이온에서 메탄화율이 50% 저해효과를 보이는 것으로 평가되었다. 본 연구결과는 높은 농도의 나트륨이온을 함유한 주방폐기물의 메탄발효공정의 설계 및 운전 인자의 결정에 유용하게 사용가능할 것으로 사료된다.

핵심어: 주방폐기물, 혐기성분해, 나트륨이온, 정량적 평가, 저해모델

### 1. 서 론

우리나라에서 발생하는 종이류, 나무류 및 음식찌꺼기 등의 유기성 생활폐기물은 연간 약 139만톤에 달하고 있으며, 부패성이 강한 음식물과 채소류 등의 주방폐기물은 유기성 생활폐기물의 약 60%를 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 주방폐기물의 처리, 처분 기술에 대한 연구는 유기성폐기물의 효율적인 관리 측면에서 중요한 의미를 가진다. 메탄발효와 호기성 퇴비화 공정이 결합된 형태의 혐기성퇴비화 기술은 유기성 폐기물을 안정화/감량화 시키고,

대체에너지원으로 이용가능한 메탄가스를 부산물로 얻을 수 있을 뿐만 아니라 메탄발효 잔재물은 호기성퇴비화 등의 기술을 활용하여 토지개량재 혹은 복토재로의 전환이 가능하기 때문에 가장 경쟁력 있는 유기성폐기물의 처리기술 중의 하나로 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나, 우리나라에서 발생하는 주방폐기물은 식습관 및 주방에서의 수집방법에 따라 약 2,000~3,000mg/L의 높은 농도의 염분을 함유하고 있는 것으로 추정되고 있다. 혐기성처리시 대부분의 경우에 있어서 경제적인 이유 등으로 별도의 수분 공급이 최소화되는 건발효공법이 우선적으로 고려되기 때문에 나트륨이온이 고농도로 축적될 수 있어 혐

기성분해 반응의 중요한 저해물질로 사려된다.<sup>3)</sup> 혐기성폐수처리시 나트륨이온을 포함한 고농도 염의 영향에 대한 연구는 최근 20~30여년 사이에 여러 연구자들에 의해 진행이 되었으며, 염분은 반응의 저해기작과 관련된 중요한 물질로 평가되었다.<sup>4)</sup> 나트륨이온은 일반적으로 미생물의 생장에 중요한 필수성분으로 알려지고 있으며, Kugelman & Chin 등(1971)은 *acetoclastic methanogens*에 대한 최적나트륨농도는 230mg/L 라고 보고한 바 있다.<sup>5)</sup> 혐기성소화조에서 나트륨이온의 허용농도에 대한 연구에서는 6000~8600mg/L 또는 그 이상의 나트륨 농도에서 메탄균은 약 50%의 저해효과를 보이는 것으로 보고하고 있으나,<sup>4)</sup> Capone 등(1983)은 해저퇴적물 등에서 발견되는 일부 메탄균의 경우는 14,000mg/L의 나트륨 농도에서도 여전히 높은 활성을 가지는 것으로 보고하였다.<sup>7)</sup> 이와 같이 혐기성분해 반응에 대한 나트륨이온의 저해효과는 문헌에 따라 큰차이를 보이고 있는데 이 것은 여러가지 다른 양이온들 사이의 상호작용에 의해서 발생하는 상승작용이나 상쇄효과 또는 나트륨이온에 대하여 미생물 종들 사이에서 발생하는 상대적인 민감도 그리고 실험방법의 차이 등에 기인 하는 것으로 여겨진다.<sup>4, 6, 8, 9)</sup> 주방폐기물은 곡류, 채소류, 육류 등의 복잡한 고분자 물질들로 구성되어 있으며, 혐기성분해 반응은 여러가지 혐기성미생물들에 의해서 진행되는 일련의 복잡한 반응으로 알려지고 있다.<sup>10, 11)</sup> 반면, 나트륨이온의 저해효과에 대한 기존의 연구들이 대부분 몇가지 저급 유기산과 같은 단순기질을 이용한 연구에 집중되었기 때문에 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 나트륨이온의 저해효과를 정량적으로 정확하게 평가하는 데는 어려움이 많다.<sup>4, 8)</sup>

따라서, 본 연구에서는 혐기성회분식독성실험을 통하여 주방폐기물의 혐기성 분해 반응에

서 나트륨이온에 대한 혐기성미생물의 순응 및 저해효과를 정량적으로 평가하고, 나트륨이온의 농도에 따른 최종메탄발생량, 반응속도상수, 최대메탄발생율 등의 저해효과에 대한 저해모델식을 제시함으로써 메탄발효공정의 설계 및 효율적인 운전의 결정에 유용한 정보를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 기질의 특성

주방폐기물의 주요 구성성분인 곡물류, 채소류, 육류를 각각 성분별로 채취한 뒤 동결건조시키고 2mm 이하의 크기로 분쇄하였으며, 0°C에서 냉동보관하였다. 냉동보관된 시료는 회분식 실험을 위하여 대규모식당에서 발생하는 주방폐기물의 일반적인 건조중량 구성성분비(곡물류 : 채소류 : 육류 = 0.39 : 0.21 : 0.40)에 근거하여 합성되었다. 이때 합성시료의 특성은 건조시료 중량을 기준으로 하였을 때 VS/TS의 비는 0.88이었고, 유기물(volatil solid) 1g에 대한 g COD의 비는 약 1.2이였다.

### 2.2 실험방법

본 연구에서는 나트륨이온에 의한 주방폐기물의 혐기성분해 반응의 저해효과를 효과적으로 평가하기 위하여 신 등(1994)이 주방폐기물의 혐기성생분해도 실험에 사용하였던 것과 같은 형태를 가지는 600mL 용량의 회분식 반응조를 사용하였다.<sup>12)</sup> 반응조 상단은 혐기성 상태를 유지시키면서 발생가스량 및 성분을 측정하기 위하여 실리콘 마개로 밀봉하였다. 회분식 반응조가 준비되면 질소가스로 약 5분간 공기를 세척시킨 뒤 신 등(1994)이 보고한 실험 순서에 준하여 주방폐기물 시료와 식종슬러지, 혐기성배

6 신허식, 송영채, 백병천

지를 투입하였다.<sup>12)</sup> 이때 각 반응조에 나트륨이온을 기준으로 염화나트륨을 2g, 6g, 10g, 15g, 20g Na<sup>+</sup>/L이 되도록 주입하였으며, 주방폐기물 시료만을 주입한 반응조는 control로 사용하였다. 대상 시료는 각 반응조에 VS(volatile solid)를 기준으로 2,000mg/L이 되도록 주입하였으며, 혐기성 배지는 Shelton 등(1984)이 혐기성 생분해도 측정법에 사용하였던 것과 같이 제조하였다.<sup>13)</sup> 식종슬러지는 대전하수종말처리장 혐기성 소화조의 유출수를 농축시킨 것으로서 VSS 43,000mg/L, pH 6.9였으며, 배양초기에 유기물 분해에 대한 미생물 제한요소를 최소화시키기 위하여 회분식 반응조 유효용량의 약 25%를 주입하였다. 모든 준비가 끝난 반응조에 1.26g의 중탄산나트륨을 주입하여 알칼리도를 제공하였으며, 10N의 HCl과 NaOH를 이용하여 초기 pH를 약알칼리(pH 7.2~7.5)로 조정한 뒤 밀봉하여 35°C의 어두운 진탕배양기에서 80rpm으로 교반 배양하였다. 식종슬러지에서 발생하는 메탄가스량을 보정하기 위하여 혐기성 배지와 식종슬러지만 주입한 공시체료를 시료와 동일한 조건으로 배양하였다.

2. 3 분석 및 계산방법

가스 발생량은 회분식 반응조의 실리콘 마개에 장착된 고무관에 간헐적으로 주사기를 삽입시킨 뒤 대기압과 평행이 될 때의 값으로 산정하였으며, 발생 가스의 누출(leak)을 최소화시키기 위하여 반응조 상단부의 바이오가스 압력이 2기압이 넘지 않도록 주의하여 측정시간 간격을 조정하였다. 발생한 바이오가스의 메탄 및 이산화탄소 함량은 신 등(1994)이 보고한 것과 같은 방법으로 TCD 검출기가 장착된 GC(Gaw-Mac., 6ft x 2mm i.d., stainless steel column, porapak Q, 80/100mesh, col. 50°C, inj. 80°C, det. 90°C)를 이용하여 분석하였

며, 메탄가스 발생량은 식(1)의 물질 수지식을 이용하여 발생한 바이오가스 시료의 대상채취시간 전에 반응조 상단부에 존재한 메탄 및 이산화탄소의 양을 보정하였다.<sup>12)</sup>

$$V_{CH_4} = M_1(V_1 + V_0) - M_0V_0 \dots\dots\dots (1)$$

여기서,  $V_{CH_4}$  = produced methane volume(mL/time)

$M_1$  = methane content(%) at the sampling time

$M_0$  = methane content(%) at previous sampling time

$V_1$  = biogas volume measured by sryinge(mL)

$V_0$  = gas phase volume of the reactor (mL)

식(1)에 의해서 계산된 메탄발생량은 식(2)를 이용하여 0°C, 1 기압의 표준상태로 전환시킨 뒤 공시체료(blank)에서 발생한 메탄가스의 양을 보정하여 누적메탄가스 발생량으로 나타내었다

$$V_{CH_4}[STPL/gVS] = V_{CH_4}(at\ 35^\circ C) \times \frac{273 \times (760 - 42.2)}{(273 + 35) \times 760} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 42.2는 35°C에서의 포화수증기압(mmHg)이다.

2. 4 동력학적 해석 방법

회분식반응조에서 주방폐기물의 혐기성분해에 대한 나트륨이온의 저해효과를 평가하기 위하여 지체 지수곡선 형태의 누적메탄발생량을 메탄발생율이 최대인 점을 기준으로 구분하여 동력학적으로 해석하는 방법이 이용되었다. 회분식반

응조의 운전시작 후 메탄발생율이 최대 값까지 증가하는데 필요한 시간을 미생물이 새로운 환경에 순응하기 위해서 필요한 초기지체기로 평가하였으며, 초기지체기 이후의 주방폐기물의 혐기성분해 기작을 기질의 이용율이 반응의 제한요소로 가정함으로써 혐기성분해 동력학을 1차반응식으로 나타냈다.<sup>12,13)</sup> 따라서, 메탄발생율이 최대인 점 이후의 누적메탄발생량의 곡선은 식(3)에서 보는 바와 같이 운전시간 축에 대해 지체기( $t_d$ ) 만큼 평행이동시킨 형태로 나타내고 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 최종메탄발생량( $B_0$ ), 1차 반응속도상수( $k$ ), 그리고 지체기( $t_d$ )를 혐기성 회분식실험으로부터 얻은 실험적 누적메탄발생량을 비선형회귀분석법을 이용하여 식(3)에 최적화시킴으로서 계산하였다.

$$B = B_0(1 - e^{-k(t+t_d)}) \dots\dots\dots(3)$$

여기서, Bcumulative methane production(mL CH<sub>4</sub>/g VS)

B<sub>0</sub>: ultimate methane production (mL CH<sub>4</sub>/g VS)

k: first order kinetic constant(day<sup>-1</sup>)

t<sub>d</sub>: lag time (day)

나트륨이온에 대한 주방폐기물의 혐기성분해 반응의 순응 및 저해효과를 정량적으로 평가하기 위하여 저해물질이 주입되지 않은 control의 순응시간에 대한 대상시료에서의 순응시간 비를 식(4)와 같이 상대적 순응시간(RAT, Relative Acclimation Time)으로 그리고 각각에 대한 최대메탄발생율의 비를 식(5)와 같이 상대적메탄화율(RMR, Relative Methanation Rate)로 정의하였다.

$$RAT = \frac{LT_s}{LT_c} \dots\dots\dots(4)$$

여기서, LT<sub>c</sub>, LT<sub>s</sub>= initial lag time of control and sample(d)

$$RMR = \frac{MR_s}{MR_c} \dots\dots\dots(5)$$

여기서, MR<sub>c</sub>, MR<sub>s</sub>=maximum methane production rate of control and sample (mL CH<sub>4</sub>/gVS/d)

2. 5 나트륨이온에 대한 저해모델 (Kinetic models for sodium inhibition)

유기물의 혐기성분해 동력학을 Monod식 형태로 나타냈을 때 저해물질에 의한 저해효과는 일반적으로 반응속도상수 및 최대기질이용율의 함수로 나타낸다.<sup>15, 16)</sup> 본 연구에서는 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 동력학을 1차반응식으로 나타내고, 나트륨이온에 의한 저해효과를 평가하기 위하여 최대메탄발생율이 최대기질 이용율에 비례한다고 가정하였다. 나트륨이온에 대한 저해효과는 Han & Levenspiel(1988)이 제시한 일반화된 비선형저해영향인자식(generalized non-linear inhibition term)을 식(6)에서와 같이 최대메탄발생율의 함수로 나타냈다.<sup>15)</sup>

$$\left(\frac{dB}{dt}\right)^*_{max} / \left(\frac{dB}{dt}\right)_{max} = \left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^n \dots\dots\dots(6)$$

여기서,

(dB/dt)\*<sub>max</sub> : maximum methane production rate for sodium ion spiked sample(mL CH<sub>4</sub>/d)

(dB/dt)<sub>max</sub> : maximum methane production rate for the control(mLCH<sub>4</sub>/d)

I, I\* : sodium ion concentration of sample and inhibition coefficient (gNa<sup>+</sup>/L)

n : constant used to incorporate the exponential effect of sodium ion

회분식반응조에서 진행되는 주방폐기물의 혐기성분해 반응에서 신 등(1994)은 유기물의 혐기성분해 동력학을 1차반응으로 가정하여 해석할 때 최대메탄발생율은 최종메탄발생량과 1차반응속도상수의 곱으로 나타낼 수 있다고 보고하였다.<sup>12)</sup> 따라서, 나트륨이온에 대한 저해효과는 1차반응속도상수(k) 및 최종메탄발생량(B<sub>0</sub>)에 대해서 최대메탄발생율에 대한 저해모델식과 유사한 형태의 비선형저해영향인자식을 이용하여 식(7) 및 식(8)과 같이 나타냈다.

$$\frac{k^*}{k_0} = \left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^m \dots\dots\dots (7)$$

여기서,  
k\*, k<sub>0</sub> : first order kinetic constant (d<sup>-1</sup>) of sample and control

m : constant used to incorporate the exponential effect of sodium ion

$$\frac{B_0^*}{B_0} = \left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^p \dots\dots\dots (8)$$

여기서,  
B<sub>0</sub>, B<sub>0</sub>\* : ultimate methane yield for control and sodium spiked sample (mL CH<sub>4</sub>/gVS)

p : constant used to incorporate the exponential effect of sodium ion, (n-m)

저해상수(I\*)와 지수계수 n, m, p는 여러가

지 나트륨농도에 대하여 회분식 반응조에서 측정된 누적메탄발생량 곡선을 동력학적으로 해석하여 얻어진 최대메탄발생율((dB/dt)<sub>max</sub>), 1차반응속도상수(k), 그리고 최종메탄발생량(B<sub>0</sub>)을 식(6), 식(7) 및 식(8)에 비선형회귀분석(nonlinear regression)의 방법으로 최적화(curve fitting)시킴으로서 계산하였다.

### 3. 결 과

#### 3. 1 메탄생성반응에 대한 영향

주방폐기물의 혐기성분해에 대한 나트륨이온의 영향을 평가하기 위하여 2~20g Na<sup>+</sup>/L의 나트륨이온 농도범위에서 약 60일간 회분식 저해실험을 수행하였다. 전체 실험기간동안 측정된 pH는 모든 반응조에서 7.15에서 7.50 사이의 값을 유지하였으며, Fig.1은 회분식 반응조에서는 시간에 따른 누적메탄발생량에 대한 나트륨이온의 저해효과를 보여주고 있다. 나트륨이온을 주입하지 않은 control에서는 12시간이내의 짧은 시간 후에 누적메탄발생량은 지수적으로 증가하였으며, 10일 이내에 최종메탄발생량

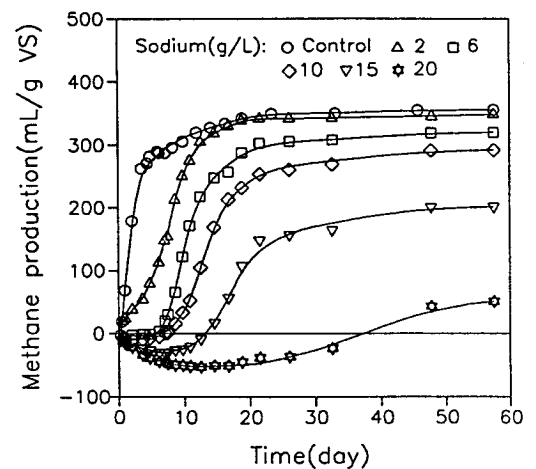


Fig. 1. Cumulative methane production of food waste according to various sodium ion concentration.

의 90%이상이 발생하였다. 그러나, 나트륨 농도가 20g Na<sup>+</sup>/L까지 증가함에 따라 누적메탄발생량의 곡선은 초기지체기를 가지는 지수곡선의 형태를 보였다.

Table 1. 은 누적메탄발생량에 대한 실측결과를 식(3)에 대해 비선형회귀분석법을 이용하여 동력학적으로 해석하여 얻어진 결과이다. 나트륨이온의 농도가 2g Na<sup>+</sup>/L에서 20g Na<sup>+</sup>/L까지 증가하였을 때 나트륨이온의 농도에 따라 최종메탄수율과 최대메탄발생율의 감소현상으로 나타난 저해효과는 점차 증가하였다. 10g Na<sup>+</sup>/L 이상의 나트륨농도에서는 blank의 메탄발생량을 보정한 순메탄발생량이 초기지체기 동안에 음의 값을 보였으며, 15g Na<sup>+</sup>/L이상의 나트륨농도에서는 순메탄발생량이 양의 값으로 회복되는데 상당한 시간을 요하고 있었다. 메탄발생율이 최대 값까지 증가하는데 필요한 시간으로 평가된 초기지체기는 control에서는 0.45일로 작은 값을 보였으나 나트륨이온 2g Na<sup>+</sup>/L일 때 8.52일이었으며, 나트륨이온 농도가 20g Na<sup>+</sup>/L에서는 약 40.2일까지 증가하였다.

Fig. 2는 주방폐기물의 혐기성분해에 대한 나트륨이온의 순응 및 저해효과를 정량적으로 평가하기 위하여 정의한 상대적순응기(RAT)와 상대적메탄화율(RMR)의 나트륨이온의 농도에 따른 변화를 보여주고 있다. 나트륨 농도가 2g Na<sup>+</sup>/L일 때 식(4) 및 식(5)를 이용한 상대적순응기와 상대적메탄화율은 각각 18.9, 0.97이었다. 나트륨 이온의 농도가 20g Na<sup>+</sup>/L까지

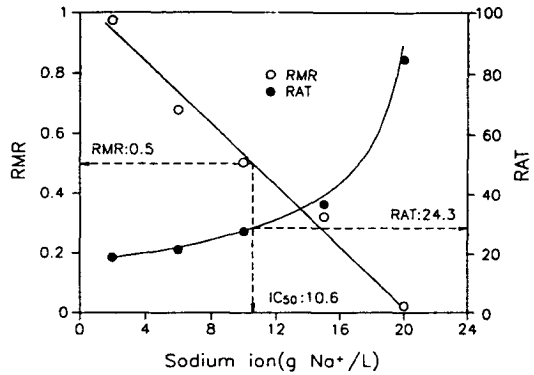


Fig. 2. Effect of sodium ion for acclimation and inhibition in the anaerobic degradation of food waste.

점차 증가함에 따라 상대적순응기는 지수적으로 급속히 증가하여 약 90에 달하였으나, 상대적메탄화율(RMR)은 나트륨이온에 따라 선형적인 감소현상을 보였다. 나트륨농도에 의한 주방폐기물의 혐기성분해반응에 의한 메탄화율이 50% 감소하는 RMR 0.5(=IC<sub>50</sub>)는 이 곡선으로부터 약 10.6g Na<sup>+</sup>/L로 평가되었으며, RMR 0.5에서 혐기성미생물의 RAT는 24.3으로서 순응시간은 약 11일로 평가되었다.

### 3. 2 나트륨이온에 대한 저해모델

회분식 생분해도 실험으로부터 Table 1과 같이 계산된 주방폐기물의 최대메탄발생율을 비선형회귀분석법을 이용하여 식(6)의 비선형저해모델식에 최적화 시킴으로서 얻어진 나트륨이온의 저해효과는 Fig. 3과 같으며, 모델식에 의해 예측된 곡선이 실측결과에 비교적 잘 부합하고 있

Table 1. Inhibitory effect of sodiumion on the methane production.

Sodium ion(g Na <sup>+</sup> /L)	Control	2	6	10	15	20
B <sub>0</sub> (mL/g VS)	357	342	308	276	178	62.5
k(day <sup>-1</sup> )	0.318	0.311	0.240	0.198	0.197	0.04
(dB/dt) <sub>max</sub> (mL/g VS.d)	109	106	74	55	35	2.5
t <sub>d</sub> (day)	0.45	8.52	9.65	12.36	16.53	40.21

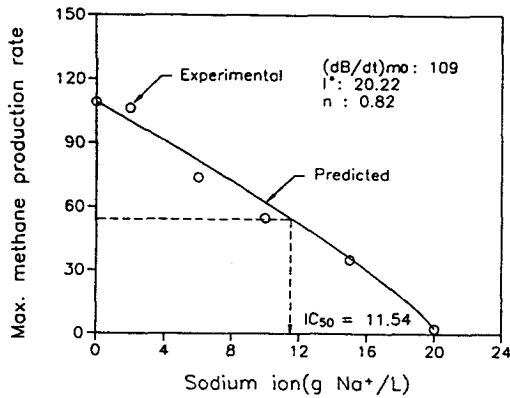


Fig. 3. Effect of sodium ion concentration on the maximum methanation rate.

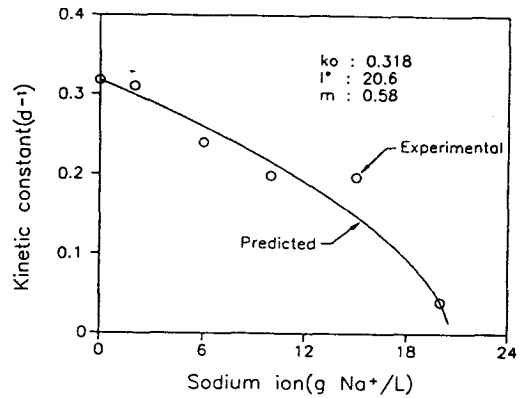


Fig. 4. Effect of sodium ion concentration on the first order kinetic constant.

음을 알 수 있다. 이때 메탄생성반응에 대한 모든 활성이 멈추는 나트륨이온의 농도로 평가되는 저해상수( $I^*$ )는 Table 2에서 보는 바와 같이 20.22( $\text{CH}_4/\text{g VS/d}$ )였으며, 저해지수계수( $n$ )는 0.82로서 최대메탄발생율에 대한 나트륨이온의 저해효과가 나트륨이온의 농도에 따라 비교적 선형에 가깝게 증가하는 현상을 보였다.

Fig. 4는 1차반응속도상수에 대한 나트륨이온의 농도의 영향을 보여주는 그림으로서 시간에 따른 누적메탄발생량을 동력학적으로 해석하여 얻어진 Table 1의 결과를 식(7)의 비선형저해 영향인자식에 최적화(curve fitting)시켜 예측된 곡선이다. 이 곡선에서 보면 1차반응속도상수( $k_0$ )는 control의 0.32에서 저해상수( $I^*$ ) 값인 20.6까지 나트륨이온의 농도에 따라 점차적

으로 감소하였으며, 저해지수계수( $m$ )는 0.58로서 1차 반응속도상수에 대한 저해효과는 나트륨이온 농도의 증가에 따라 더욱더 커지는 것으로 평가되었다. (Table 2)

Fig. 5는 최종메탄발생량에 대한 저해영향인자식인 식(8)에 대하여 누적메탄발생량을 동력학적으로 해석하여 구한 Table 1의 결과를 최적화한 곡선을 보여주고 있다. 최종메탄발생량에 대한 저해효과는 최대메탄발생율 또는 1차반응속도상수의 경우와는 달리 저해상수 부근의 높은 나트륨이온농도에서 비선형적으로 급속하게 증가하는 현상을 보였다. 이때, 평가된 저해상수( $I^*$ ) 및 저해지수계수( $p$ )는 각각 20.1 및 0.28이었다.

Table 2. Summary of inhibition coefficient of sodium ion for food waste by anaerobic degradation.

Parameter	Constant	Inhibition coefficient( $I^*$ )	Exponential Coefficient( $n, m, p$ )
Maximum methane production rate		20.22	0.82
Kinetic constant		20.6	0.58
Ultimate methane yield		20.1	0.28



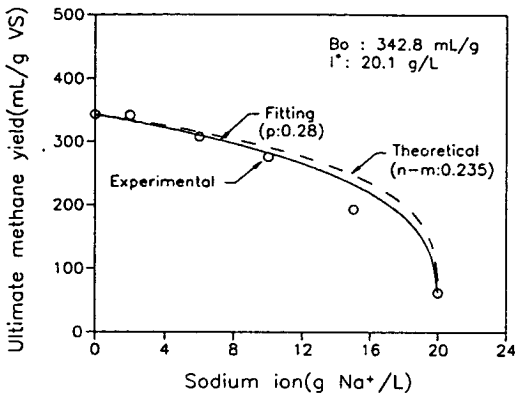


Fig. 5. Effect of sodium ion concentration on ultimate methane yield

#### 4. 고찰 및 결론

##### 4.1 메탄생성반응에 대한 저해효과

메탄발생량에 대한 저해효과: 전체 실험기간 동안 측정된 pH는 모든 반응조에서 7.15에서 7.5 사이의 값을 유지하였으며, 나트륨이온이 주입되지 않은 control 반응조의 경우 누적메탄 발생량이 12hr 이내의 짧은 순응기 후에 지속적으로 발생하기 시작하였다. 이때 나트륨이온이 주입된 반응조에서 메탄발생의 지체현상과 최종 메탄발생량의 감소현상은 control에 비하여 뚜렷하게 나타났으며, 나트륨이온의 농도 증가에 따라 이와 같은 저해효과는 점차 증가하였다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 사용된 회분식 실험이 미생물 또는 여타 환경인자에 의한 반응의 제한요소들을 최소화시킬 수 있는 조건에서 수행되었음을 나타내고 있으며, 나트륨이온이 주입된 반응조에서 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 나트륨이온의 영향이 우선적으로 고려될 수 있었음을 의미한다.<sup>3)</sup> 회분식 저해실험의 초기에 메탄발생의 지체현상으로 나타난 메탄생성반응에 대한 나트륨이온의 저해효과는 혐기성 반응조에서 나트륨이온의 농도가 갑자기 변화했

을 때 미생물의 세포막에서는 순간적인 삼투압의 변화 등이 초래하게 되고 이것은 세포내부물질의 유출현상을 유발시키므로 결국 미생물의 정상적인 성장이나 활성에 변화를 가져오기 때문인 것으로 추측된다.<sup>3,17)</sup> 그러나, 나트륨이온의 혐기성반응에 대한 저해효과는 가역적이며, 미생물의 종의 분포에는 영향을 미치지 않는 것으로 보고되고 있다.<sup>3,18,19)</sup> 회분식실험의 초기에 보이는 저해특성은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 나트륨이온의 농도에 따라 서로 다른 회복특성을 보였으며, 이와 같은 결과는 주방폐기물의 혐기성분해반응에서 기질특이성을 가지는 미생물들이 나트륨이온에 대해서 보이는 서로 다른 저해 특성들의 조합된 결과로서 평가된다.

2~10g Na<sup>+</sup>/L의 나트륨이온 농도에서 초기 저해효과의 빠른 회복특성은 acetoclastic methanogens를 제외한 혐기성미생물들의 높은 순응특성을 나타낸다.<sup>3)</sup> 10g Na<sup>+</sup>/L 이상의 나트륨농도에서 blank에서 발생한 메탄발생량을 보정한 순메탄발생량이 반응조 운전초기에 음의 값을 보는 것은 혐기성 미생물의 활성이 나트륨이온에 의해 심각하게 저해되고, 순응이 지체되었음을 나타낸다.<sup>3,20)</sup> Shin & Song(1994)은 15g Na<sup>+</sup>/L 이상에서 초산을 분해하여 메탄을 생성시키는 acetoclastic methanogens 및 가수분해 반응에 관여하는 미생물의 순응이 우선적으로 지체현상을 보고하였다.<sup>3)</sup> 그러나, 나트륨이온의 농도가 20g Na<sup>+</sup>/L인 반응조에서도 메탄이 발생하고 있는 것으로 보아 일부메탄균의 경우 이와 같이 높은 나트륨농도에서도 여전히 활성이 유지될 수 있음을 알 수 있다. Capone 등(1983)은 해저침적물 등에서 발견되는 일부 메탄균의 경우 14g Na<sup>+</sup>/L의 나트륨농도에서 높은 활성을 유지하는 것으로 보고한 바 있다.<sup>7)</sup>

정량적 해석: 회분식반응조에서 배양초기 메

탄발생율이 증가하는 동안에 나트륨이온에 미생물이 순응되어 가는 과정으로 보고 미생물의 순응특성에 의해서 반응이 제한되는 초기순응기로 해석하였으며, 메탄발생율이 최대인 지점부터는 순응된 미생물이 나트륨이온에 의한 피해를 받으면서 주방폐기물의 정상적인 혐기성분해 반응이 일어나는 영역으로 평가하였다. 이와 같이 혐기성반응의 최종산물인 메탄가스의 발생으로부터 평가하는 회분식반응조에서의 동력학적 해석방법은 유기성 도시쓰레기의 혐기성 생분해도를 평가한 여러 문헌에서 보고되고 있으며, 그 타당성이 입증되고 있다.<sup>12,14,21)</sup> 이러한 이론적 배경하에 얻어진 누적메탄발생량의 식인 식(3)에 실측결과를 비선형회귀분석(nonlinear regression)함으로써 최대메탄발생율 및 초기지체시간을 얻을 수 있었다. 실측결과를 해석하여 최대메탄발생율과 반응속도상수를 구하는 방법이 있어서 반응속도상수는 시간에 따른 누적메탄발생량에 대단히 민감하기 때문에 Mata-Alvarez (1992)는 Lineweaver-Burk 선형회귀분석법의 위험성을 지적하고 있다.<sup>21)</sup>

혐기성미생물의 저해 및 순응효과를 정량화하기 위한 방법으로서는 저해물질이 주입되지 않은 control에 비교한 대상시료의 메탄발생율 또는 총메탄발생량을 비교하거나, 대상저해물질을 함유한 시료에서 발생하는 메탄발생량이 control의 메탄발생량의 특정 값에 도달하는데 필요한 시간을 비교하는 방법이 문헌에 보고되고 있다.<sup>22,23)</sup> 본 연구에서 누적메탄발생량곡선을 동력학적으로 해석할 때 메탄발생율이 최대인 점을 기준으로 해석하는 방법은 회분식 저해실험에서 초기지체기( $t_d$ )까지 운전기간은 주어진 환경에 대하여 미생물이 반응의 제한인자로 작용하며, 최대메탄발생율은 주어진 환경조건에서 대상기질의 혐기성분해 특성이 반응의 제한인자로 작용한다는 가정에 근거를 두고 저해물질이 주입

되지 않은 control에 대한 대상시료에서의 초기지체시간의 비 및 최대메탄발생율의 비를 각각 식(4) 및 식(5)와 같이 상대적 순응시간(RAT, Relative Acclimation Time) 그리고 상대적 메탄화율(RMR, Relative Methanation Rate)로 정의하여 나트륨이온에 대한 혐기성미생물의 순응 및 저해효과를 정량화하였다. Parer 등(1992)은 연속회분식 혐기성 독성실험을 통한 제지표백패수의 저해효과 시험에서 이론적 메탄발생량의 75%가 발생하는데 걸리는 반응시간을 순응시간(acclimation time)으로하여 저해물질의 농도에 따라 순응시간이 직선으로 나타낼 수 있다고 보고한 바 있다.<sup>22)</sup> 그러나, 상관계수( $r$ ) 0.54로서 신뢰도가 낮았으며, 이러한 이유는 순응시간을 정의한 반응시점의 부적절성 때문인 것으로 여겨진다. 본 연구에서 메탄발생율이 최대인 점을 기준으로한 상대적순응기(RAT)는 나트륨이온의 농도증가에 따라 지수적으로 급속히 증가하는 현상을 보였다. Pearson 등(1980)은 연속회분식 실험을 이용한 저해물질의 저해효과연구에서 control에 대한 상대적인 가스화율 값이 저해물질의 농도에 따라 S자 곡선으로 감소한다고 보고하였다.<sup>23)</sup> 본 연구에서 나트륨이온의 농도에 따라 평가한 상대적메탄화율은 선형회귀분석에 의하여 상관계수( $r$ ) 0.993에서  $RMR=1.03-0.05 \times [Conc., gNa^+/L]$ 으로 표현되는 직선형태로 나타낼 수 있는 것으로 보아 상대적메탄화율에 대한 나트륨이온의 저해효과는 Pearson 등(1980)이 보고한 S자곡선의 특수한 형태로 여겨진다. 상대적메탄화율로서 평가한 메탄화율이 50% 감소하는  $IC_{50}$ (RMR : 0.5)은 약 10.6g  $Na^+/L$ 였으며, 이 나트륨이온 농도에 대한 혐기성미생물의 순응시간은 약 11일로 평가되었다. 나트륨이온에 의해 혐기성균의 활성이 50% 저해를 받는 농도는 약 8g  $Na^+/L$ 에서 24g  $Na^+/L$ 까지 반응조의 형태 또

는 운전조건에 따라 크게 다른 값들을 보고하고 있다.<sup>4)</sup>

4. 2 저해모델(Kinetic models for sodium Inhibition)

유기물의 혐기성 분해 반응에서 저해물질의 영향을 평가하기 위한 방법으로는 저해상수( $K_i$ )를 이용하는 Haldane 함수 형태의 여러가지 전통적인 모델들이 이용되고 있으나, Han & Levenspiel(1988) 및 Kim 등 (1994)은 Monod 식 형태의 미생물성장속도식에서 저해효과를 일반화된 비선형함수 형태의  $k^*$  및  $K_s^*$ 와 같은 저해영향인자를 이용하여 반속도상수( $K_s$ ) 및 최대기질이용율( $k$ )의 함수로 나타냈으며, 저해효과를 효과적으로 표현할 수 있는 것으로 보고하였다.<sup>15,16)</sup> 본 연구에서는 회분식반응조에서 진행되는 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 동력학을 1차반응식으로 나타냈기 때문에 최대메탄발생율이 최대기질이용율과 비례한다는 가정과 최종메탄발생율은 최종메탄발생량과 1차반응속도상수의 곱으로 나타낼 수 있다는 Shin & Song(1994)의 연구결과로부터 최대메탄발생율, 1차반응속도상수 및 최종메탄발생량에 대하여 가시적으로 나타나는 나트륨이온의 저해효과를 Han & Levenspiel(1988)이 제시한 식과 유사한 형태의 일반화된 비선형모델식(generalized non-linear expression)을 이용하여 나타낼 수 있었다.<sup>11,15)</sup> 일반화된 비선형모델식을 이용한 저해모델은 모든 형태의 저해효과를 설명하는데 이용될 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 이 모델의 가장 큰 장점은 혐기성반응의 모든 활성이 중지되는 저해물질의 농도 값이 저해계수( $I^*$ )의 형태로 예측이 가능하다는 점이다.<sup>15)</sup> 본 연구에서 본 모델을 나트륨농도에 따른 최대메탄발생율, 1차반응속도상수 및 최종메탄발생량에 최적화시켜 구한 저해상수( $I^*$ )는 각각 20.2, 20.6

및 20.1로서 주방폐기물의 혐기성분해 반응의 활성이 모두 멈추는 나트륨이온의 농도 값이 약 20~21g  $Na^+/L$  사이로 평가되었다. Rinze- ma(1988) 등이 기존의 연구결과들을 정리하여 보고한 결과에 의하면 나트륨이온에 의해 혐기성균의 활성이 100% 저해를 받는 농도는 약 8g  $Na^+/L$  이상에서 대상폐기물의 특성, 반응조의 형태 또는 운전조건에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup>

본 연구에서 사용한 일반화된 비선형모델식에 의해서 표현되는 저해효과는 Fig.6에서 보는 바와 같이 저해지수계수( $n, m$  또는  $p$ )에 의해서 결정되는 지수곡선의 형태로 나타난다. 이 그림에서 보면 저해지수계수 값이 0 및 1일 때를 기준으로 저해효과를 5가지 형태로 구분할 수 있다. 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 나트륨이온의 저해효과를 평가한 결과는 Table 2에서 보는 바와 같다.

최대메탄발생율의 경우는 저해지수계수인  $n$

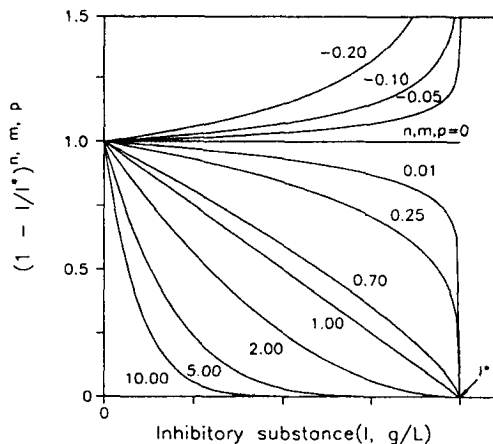


Fig. 6. Inhibitory characteristics of generalized non-linear inhibition model ( $n, m, p$ ; ①  $< 0$  : stimulation, ② 0 : no inhibition, ③  $< 1$  and  $> 0$  : slight inhibition, ④ 1 : linear inhibition, ⑤  $> 1$  : severe inhibition)

의 값이 0.82로서 최대메탄발생율이 나트륨이온의 농도에 따라 선형에 가까운 형태로 감소하는 결과를 얻을 수 있었으나, 1차반응속도상수에 대하여 평가한 저해지수계수(m)은 0.58로서 높은 나트륨이온 농도에서 더욱더 큰 저해효과를 보이는 지수곡선의 형태로 나타낼 수 있었다. 최종메탄발생량은 신 등(1994)이 보고한 바와 같이 최대메탄발생율을 1차반응속도상수로 나눈 값으로 나타낼 수 있으므로 저해지수계수 값(p)은 Fig.5에서 보는 바와 같이 두 저해지수계수의 차(n-m)에 의해 이론적으로는 0.24로 계산된다.<sup>11,12)</sup> 그러나, 모델에 의한 최적화 결과는 0.28로서 이론적인 값과 약간의 차이를 보였으나, 큰 무리없이 받아들일 수 있는 결과로 평가되었다.

Kim 등(1994)에 의하면 유기물의 혐기성미생물에 대한 동력학을 Monod식의 형태로 나타냈을 때 비기질이용속도상수(k)와 반속도상수(K<sub>s</sub>)에 대한 저해효과를 저해영향인자의 특성에 따라 경쟁적(competitive, k\* = 1.0, K<sub>s</sub>\* > 1.0), 무경쟁적(non-competitive, k\* < 1, K<sub>s</sub>\* = 1.0), 비경쟁적(uncompetitive, k\* < 1.0, K<sub>s</sub>\* < 1.0) 그리고 혼합저해(mixed, k\* < 1.0, K<sub>s</sub>\* > 1.0) 등의 4가지 형태로 구분하고 있다.<sup>16)</sup> 그러나 본 연구에서는 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 동력학을 1차반응으로 나타냈기 때문에 나트륨이온의 저해 형태를 나타내기 위해서는 Monod식과 1차반응식의 상관관계에 대한 이해가 필요하다. 회분식반응조에서 최대기질이용율은 최대메탄발생율에 비례하며, 반속도상수 값이 미생물이 이용가능한 기질의 농도보다 훨씬 크다고 가정함으로써 아래 식(9)에서와 같이 Monod 식과 1차반응식의 등식은 근사적으로 성립하게 되므로 반속도상수(K<sub>s</sub>)는 식(10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$- \frac{dS}{dt} = \frac{k_0XS}{K_s+S} = kS \dots\dots\dots (9)$$

$$K_s = \frac{k_0X}{k} \dots\dots\dots (10)$$

따라서, 1차반응식으로부터 구한 저해영향인자 k\* 및 K<sub>s</sub>\*는 식(11)과 식(12)와 같이 나타낼 수 있다.

$$k^* = \left(\frac{dB}{dt}\right)_m / \left(\frac{dB}{dt}\right)_{mo} = \left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^n \dots\dots\dots (11)$$

$$K_s^* = \left(\frac{k_0X}{k}\right) / \left(\frac{k_0X}{k}\right) = \left(\frac{k_0}{k}\right) \times \left(\left(\frac{dB}{dt}\right)_m / \left(\frac{dB}{dt}\right)_{mo}\right) = k^* \left(\frac{k_0}{k}\right) = \left(1 - \frac{I}{I^*}\right)^{n-m} \dots\dots\dots (12)$$

따라서, 1차반응으로 해석한 혐기성분해 반응에 대한 저해모델의 형태는 최대메탄발생율 및 최종메탄발생량에 대한 저해영향인자식의 저해지수계수 n 및 n-m(or p)에 의해 결정됨을 알 수 있다. 본 연구에서 평가한 n 및 n-m은 각각 0.82와 0.24 로 해석되었으므로 나트륨이온의 저해영향인자는 k\* < 1.0 그리고 K<sub>s</sub>\* < 1.0 평가된다. 따라서, 주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 나트륨이온의 저해효과는 중간생성물이 저해물질에 의해 변성되는 형태로 설명되는 비경쟁저해모델(uncompetitive inhibition m-

odel)에 의해서 가장 잘 평가되어질 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 3 설계 및 운전상의 활용가능성(Design implication)

우리나라에서 발생되는 주방폐기물은 함수율이 90~95%로 높기 때문에 혐기성처리 공정의 선정시에 별도의 수분공급을 최소화시킬 수 있는 건발효공법이 우선적으로 고려된다. 수집방법에 따라 큰 차이를 보이기 마련이지만 일반적으로 주방폐기물은 약 2~3g Na<sup>+</sup>/L의 나트륨을 함유하고 있는 것으로 평가되고 있으며, 건발효처리공정이 연속적으로 장기간 운전될 경우 나트륨이온은 반응조내에 고농도로 연속적으로 축적되어 공정의 효율에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 상대적순응시간(RAT)으로 평가한 혐기성미생물의 나트륨이온에 대한 순응 특성은 순응되지 않은 식종균을 이용한 메탄발효공정의 초기운전시 주방폐기물에 함유된 나트륨이온에 의해 초기운전기간이 길어질 수 있음을 의미한다. 정상운전되고 있는 건발효공정에서 나트륨이온이 발효공정내에 축적됨에 따라 최대메탄발생율과 1차반응속도상수에 대한 저해 특성은 메탄발효속도가 우선적으로 저하될 수 있음을 나타내고 있으나, 최종메탄발생량에 대한 영향은 나트륨이온이 고농도로 축적될 때에는 상대적으로 작을 것으로 평가된다. 나트륨이온에 의한 저해효과는 가역적이며,<sup>18)</sup> 혐기성미생물의 종의 분포에는 영향이 없는 것으로 보고되고 있다.<sup>19)</sup> 따라서, 주방폐기물에 대한 메탄발효공정의 초기 운전시에는 주방폐기물 시료의 전처리 또는 수집방법의 변경 등을 통하여 나트륨이온의 농도를 상대적으로 낮추는 방법이 추천될 수 있다. 나트륨이온이 고농도로 축적될 수 있는 연속운전 메탄발효조에서 나트륨이온의 회석을 위해서는 발효잔류물의 주기적인 추출 또는 발효조 내

용물의 일부대체 등의 방법이 사용될 수 있을 것으로 사료되며, 본 연구에서 제시한 저해모델은 발효잔류물의 추출 또는 발효조 내용물의 대체 주기 및 양을 결정하는데 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

- 1) 환경처, 전국일반폐기물 처리실적('91) 및 계획('92), (1992).
- 2) Kayhanian, M., "Anaerobic Compositing for MSW", Biocycle, 82-83, May (1993).
- 3) 신항식, 송영채, 백병천, "주방폐기물의 혐기성분해 반응에 대한 나트륨이온의 저해 특성", 한국폐기물학회지(in press) (1994).
- 4) Rinzema, A., J. V. Lier and G. Lettinga, "Sodium Inhibition of Acetclastic Methanogens in Granular Sludge from a UASB Reactor", Enzyme Microb. Technol., Vol. 10, 24-32(1988).
- 5) Kugelman, I. J. and K. K. Chin, "Toxicity, Synergism, and Antignism in Anaerobic Waste Treatment Processes in Anaerobic Biological Treatment Processes(Edited by Poland F. G.), Am. Soc. Chem. Engrs, Adv. Chem., 105, 53-90(1971).
- 6) Lin, C. Y., "Effect of Heavy Metals on Volatile Fatty Acid Degradation in Anaerobic Digestion", Wat. Res., Vol. 26, No. 2, 177-183(1992).
- 7) Capone, D.G., D. D. Reese and R. P. Kiene, R. P., "Effects of Metals on Methanogenesis, Sulfate Reduc-

- tion, Carbon Dioxide Evolution, and Microbial Biomass in Anoxic Salt Marsh Sediments”, *Appl. Envir. Microbiol.*, Vol. 45, 1586-1591(1983).
- 8) McCarty, P. L. and R. E. McKinney, “Salt Toxicity in Anaerobic Digestion”, *J. WPCF*, Vol. 33, No. 4, 399-415(1961).
  - 9) Barnes, D. and P. A. Fitzgerald, *Anaerobic Wastewater Treatment Processes in Environmental Biotechnology*, (1987)
  - 10) Ghosh, S. and Klass, D. L., Two-phase anaerobic digestion. *Process Biochemistry*, 15-24, April, (1978).
  - 11) Shin, H. S. and Song, Y. C., “A model for Evaluation of Anaerobic Degradation Characteristics: Focusing on Kinetics, Rate-limiting Step”, *Environ. Technol.*, (in press) (1994).
  - 12) 신헌식, 송영채, 배병욱, “유기성폐기물의 혐기성분해 특성(I) : 메탄전환율, kinetic, 기질입자 크기에 대한 영향”, *대한환경공학회*(in press) (1994).
  - 13) Shelton, D. and J. M. Tiedje, “General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential”, *Appl. Envir. Microbiol.*, Vol. 47, 850-857 (1984).
  - 14) Liabres-Luengo, P. and J. Mata-Alvarez, “Kinetic Study of the Anaerobic Digestion of Straw-Pig Manure Mixtures”, *Biomass*, Vol. 14, 129-142 (1987).
  - 15) Han, K. and O. Levenspiel, “Extended Monod Kinetics for Substrate, Product, and Cell Inhibition”, *Biotech. Bioeng.*, Vol. 32, 430-437(1988).
  - 16) Kim, I. S., J. C. Young and H. H. Tabak, “Kinetics of Acetogenesis and Methanogenesis in Anaerobic Reactions Under Toxic Conditions”, *WER*, Vol. 66, No. 2, 119-132(1994).
  - 17) Gaudy, A. and Gaudy, E., Response to Change in the Environment. in : *Microbiology for Environmental Scientists and Engineers*, International Student ed., McGraw-Hill, Inc., pp. 618-663(1980).
  - 18) De Baere, L. A., Devocht, M., Van Assche, P. and Verstraete, W., “ ”, *Wat. Res.* 18(5), 543-548(1984).
  - 19) Field, J., Sierra-Alvarez, R. and Lettinga, G.(1991). in: *International Course on Anaerobic Wastewater Treatment*, Wageningen Agricultural University, June 26-August.
  - 20) Battersby, N. G. and V. Wilson, “Survey of the Anaerobic Biodegradation Potential of Organic Chemical in Digesting Sludge”, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 55, No. 2, 433-439 (1989).
  - 21) Turik, C. E., Peck, M. W., Chynoweth, D. P. and Jerger, D. E., Methane Fermentation of Woody Biomass. *Bioresource Technology*, 37, 141-147, (1991).
  - 22) Parker, W. J., E.R. Hall, G.J. and L.-A. Cornacchio, “Inhibitory Effects of Kraft Bleachery Effluents on Methanogenic Consortia”, *Wat. Res.*,

Vol. 26, No. 7, 955-961(1992).  
23) Pearson, F., C. Shiun-Chung and M.  
Gautier, "Toxic Inhibition of Anaero-

bic Biodegradation", J. WPCF, Vol.  
52, No. 3, 472-482(1980).