

혐기성 소화에 미치는 온도와 슬러지의 농도별 고분자 활엽수 리그닌의 영향

윤성일 · 서동일* · 이성택 · 김은숙

한국과학기술원 생물과학과
*충남대학교 환경공학과

(2000년 5월 16일 접수, 2000년 10월 20일 채택)

Effects of High Molecular Hardwood Lignin on Anaerobic Digestion at Different Temperatures and Sludge Concentrations

Cheng-Ri Yin · Dong-Il Seo* · Sung-Taik Lee · Yin-Shu Jin

Department of Biological Science, Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Department of Environmental Engineering, Chungnam National University*

ABSTRACT

Lignin is a major component of wastewater generated in the chemical processing of wood. Because it is recalcitrant, it inhibits biological treatment of wastewater of pulp manufacturing, especially high concentration of lignin may inhibit the anaerobic digestion. The objective of this study was to evaluate the toxicity of high molecular hardwood lignin(lignosulfonate, MW \geq 20,000) on aceticlastic methanogens in the batch reactors at different temperatures with different sludge concentrations, using anaerobic serum bottles. The hardwood lignin was found to inhibit anaerobic conversion of acetate to methane and carbon dioxide, shown with a long lag-phase before methanogenesis started. The methanogens assumed not to be able to acclimate to the lignin were found to be acclimated slowly in the batch experiments, finally reaching non-toxic levels in which methane production could start. The hardwood lignin was found not to be bacteriocidal but bacteriostatic to aceticlastic methanogens.

Hardwood lignin(lignosulfonate) at 1.3, 2.6, and 3.9%(w/w) inhibited the acetate-utilizing methanogens of anaerobic digester sludge by 14.5, 17.8, 21.1 days(in non-inhibitory condition it took 10 days) to produce the same amount of methane. The inhibitory effect of lignin was examined at temperature ranges of 30°C to 50°C. When 2.6% of lignin was contained in wastewater, methane production was highest at 30°C during initial 8 days. At 40°C, methane production rapidly increased after 12 days of

digestion, the value became higher than that at 30°C after 14 days. However, the methane production was completely inhibited during whole digestion period at 50°C.

High ratio of lignin concentration to initial anaerobic sludge concentration gave tolerance to the inhibition. In this experiment, high molecular hardwood lignin was not degraded and decolorized.

Key Words : Anaerobic Digestion, Temperature, Sludge Concentration, Hardwood Lignin

요 약 문

리그닌은 펄프나 제지공장에서 나무의 화학적 처리를 하는 과정에서 생성되는 주요한 부산물이다. 이런 리그닌은 난분해성 물질로서 제지폐수의 생물학적 처리에 어려움을 초래하며, 특히 함량이 높을 경우 혐기성 소화에서 억제(inhibition) 물질로 작용하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 회분실험을 통하여 혐기성 소화에서 온도와 혐기성 소화 슬러지의 양에 따른 고분자 활엽수 리그닌(lignosulfonate, MW \geq 20,000)의 영향을 관찰하였다. 고분자 활엽수 리그닌은 혐기성 소화 초기에는 메탄생성에 강한 억제작용을 하였으나 일정한 시간이 지난 후에는 이런 억제작용은 사라지고 메탄생성이 정상적으로 이루어졌다. 즉, 고분자 활엽수 리그닌은 aceticlastic methanogen에 대해 bacteriocidal 작용보다는 bacteriostatic 물질로서 작용하였다.

리그닌이 첨가되지 않은 대조군의 경우에는 메탄생성이 10일간 이루어지는데 반하여 1.3%, 2.6%와 3.9%의 리그닌이 첨가된 경우에는 같은 양의 메탄을 생성하는데 각각 14.5일, 17.8일과 21.1일이 소요되었다. 2.6%의 리그닌을 첨가한 경우 초기 8일간은 30°C 조건에서의 메탄생성속도가 가장 컸으나 12일째부터 40°C에서의 메탄생성속도가 급속히 증가하여 14일 후에는 총 메탄생성량이 30°C를 초과하였다. 그러나 50°C에서는 줄곧 메탄생성이 거의 이루어지지 않았다. 즉, aceticlastic methanogen에 대한 리그닌의 억제작용은 중온(mesophilic)보다 고온(thermophilic)에서 더 컸다.

리그닌에 의한 이런 억제작용은 또 리그닌의 양(L)과 초기 혐기성 소화슬러지의 농도(AnS)의 비와 중요한 관계가 있었다. L/AnS의 비가 작으면 작용수준 이런 억제작용은 감소되는 것으로 나타났다. 그리고 본 실험에서 고분자 활엽수 리그닌의 분해와 탈색은 이루어지지 않았다.

주제어 : 혐기성 소화, 온도, 슬러지 농도, 활엽수 리그닌

1. 서 론

목재는 인간이 문명을 이루고 발전하면서 그 용도가 폭넓어져 쓰임새에 따라 많이 변형, 발전되어 왔다. 특히 나무의 섬유질이 종이제조에 다량 사용되면서 종이의 주성분인 셀룰로오스를 순도 높게 추출할 수 있는 제조공정이 발전되어 왔다. 리그닌(lignosulfonate)은 펄프나 제지공장에서 화학적 처리를 통하여 나무로부터 리그닌을 용해시켜 제거하고 섬유질을 얻는 과정에서 발생하는 주요한 부산물이

다. 이런 과정에서 용해되어 나오는 리그닌은 화학적 조성, 분자량 분포와 물리적 특성이 천연 리그닌과는 현저한 차이가 있다.¹⁾ 공급되는 원료와 이용되는 프로세스가 다양함으로 인하여 펄프나 제지폐수 내의 리그닌의 특성은 매우 다양하다.²⁾

리그닌은 guaiacyl-, syringyl-, 그리고 *p*-hydroxyphenyl propane 단위체들이 복잡하게 결합된 천연 고분자 물질이다. 그들은 분자량이 매우 크고, 화학적으로 복잡하며 규칙적인 가수분해가 어려운 방향족 화합물 단체간의 결합으로 이루어졌기

에 생물학적으로 분해가 매우 어렵다.^{3,4)} 협기성 환경에서 리그닌의 생물학적 분해는 다만 저분자량, 즉 분자량(MW)이 600 이하의 모노머(monomer)와 올리고머(oligomer)에만 국한되어 있고 고분자량 리그닌의 협기성 분해는 이루어지지 않는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾

폐수중의 리그닌은 생물학적 폐수처리 시스템에서 난분해성 유기물질의 주요한 원인이다. 특히, 협기성 소화에서 리그닌의 함량이 너무 높을 경우 억제작용을 하는 것으로 알려져 있다. 리그닌의 함량이 15% 이상이면 협기성 소화가 크게 억제 받는다는 사실은 Pfeffer와 Khan⁸⁾에 의해 보고되었다. 또한, 이런 원리에 의해 도시고형폐물(MSWOF)에는 나무의 함량이 12%를 초과하지 않으므로 협기성 소화가 효과적으로 이루어진다고 알려져 있다.⁹⁾

때문에, 협기성 소화에서 리그닌이 미치는 영향을 밝히는 것은 리그닌을 함유한 폐수나 폐기물의 처리에 중요한 의의가 있다. 리그닌을 구성하는 전구물질은 *p*-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol 및 sinapyl alcohol이 있으며, 리그닌 내에 존재하고 있는 이들 전구물질의 비율은 식종의 종류, 수령 및 조직에 따라 다양하다. 일반적으로 침엽수 리그닌은 coniferyl alcohol이 주성분이며(약 80%), 활엽수 리그닌은 coniferyl alcohol과 sinapyl alcohol이 동일한 비율로 구성되어 있다. 비록 펄프폐수내의 리그닌(mixture)이 methanogen에 대한 독성에 관해서는 연구가 이루어졌지만²⁾ 활엽수나 침엽수 리그닌이 각각 협기성 소화에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 보고된 바 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 활엽수와 침엽수 리그닌의 구조상 다른 점¹⁰⁾과 고분자 리그닌이 협기적으로 분해되지 않는다는 점을 감안하여 활엽수로부터 고분자 활엽수 리그닌 샘플을 제조하여 협기성 소화에서 온도와 협기성 소화 슬러지의 농도에 따른 활엽수 리그닌의 영향을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 활엽수 리그닌 샘플의 제조

15 L의 rotary 교반반응기(0.5 rpm/min)에 제

지공장에서 사용중인 잘게 자른 활엽수 나무 조각을 채우고 sulfite pulping liquor(2~5% free SO₂)를 나무 조각이 충분히 잠길 정도로 넣고 밀봉하였다. 반응기를 자동으로 돌리면서 천천히 가열하여 처음 1.5시간 내에 온도를 105℃까지 올린다. 다시 가열을 조절하면서 그 다음 1.5시간 내에는 온도를 146℃까지 올리고 이 온도에서 약 20분간 유지하였다(이때의 최고압력 = 8.0 kg/cm³). 이 과정에서 나무 속에 존재하던 불용성 리그닌은 용해성 ligno-sulfonate를 생성하면서 액체 속으로 용해되어 나오게 된다. 반응이 끝난 후 내용물을 꺼내서 여과하고 물로 2~3차 씻었다.

여과액과 세척액은 혼합한 후 ultrafiltration(DDS-RO-Division, DK-4900 Nakskov, denmark)하여 분자량이 20,000 이상의 고분자 리그닌을 분리하였다. 이렇게 분리한 고분자 리그닌 용액은 건조를 위해 농축기에 넣고 고형물의 농도가 30% 될 때까지 농축시키고 그 다음 분무건조기(china model QP-1)로 완전히 건조하여 분말형태의 고분자 활엽수 리그닌 샘플(lignosulfonate, MW ≥ 20,000, sulfo-degree = 2.934 mmol/g)을 얻었다.

2.2. 협기성 소화 Batch 실험

협기성 소화 실험에서는 모두 125 mL 혈청병을 사용하였다. 리그닌이 협기성 소화에서 aceticlastic methanogen의 활성에 미치는 영향은 acetic acid를 포함한 배지에 일정한 양의 리그닌을 첨가하고 리그닌을 첨가하지 않은 혈청병을 대조군(reference)으로 정하여 각 혈청병에서 생성되는 메탄가스의 생성량을 대조군과 비교하는 방법으로 관찰하였다. 실험에서 사용한 acetic acid 배지는 1 L의 배지에 2 g acetic acid, 0.2 g yeast extract, 0.1 g NH₄Cl, 27 mg KH₂PO₄, 25 mg MgSO₄ · 7H₂O, 11.3 mg CaCl₂, 2.8 mg FeSO₄ · 7H₂O, 5.5 mg MnCl₂ · H₂O, 0.68 mg ZnCl₂, 1.2 mg CoCl₂ · 6H₂O, 1.2 mg NiSO₄ · 4H₂O, 0.025 mg Na₂MoO₄ · 2H₂O와 0.026 mg Na₂SeO₃ · 5H₂O를 첨가하여 제조하였다.

본 실험에서는 70 mL의 acetic acid 배지에 배지의 고분자 활엽수 리그닌을 용해시키고 2 M NaOH 용액으로 pH를 7.0으로 조절하였다. 여기에 배지의

10%(v/v)에 해당되는 혐기성 소화 슬러지(대전하수종말 처리장의 혐기성 소화조에서 채취, 2 g/L의 acetic acid 배지에서 1개월간 enrichment 하였음)를 넣고 혈청병의 상부를 질소가스로 채운 후 고무마개와 aluminium cap으로 밀봉하였다. 리그닌의 첨가량은 배지의 1.3%, 2.6%, 3.9%와 5.2%(w/w)로 하였고 2.6%의 리그닌이 첨가된 경우에 한하여 온도를 각각 30°C, 40°C와 50°C로 유지하였고, 슬러지의 농도도 10%, 20%와 30%(v/v)로 하였다. 밀봉한 혈청병은 shaking incubator(150 rpm)에서 shaking하면서 주기적으로 생성되는 바이오 가스의 생성량과 메탄의 함량을 측정하였다.

2.3. 분석방법

혈청병에서 생성되는 바이오 가스의 생성량은 미리 증류수로 윤활하게 한 10 mL와 30 mL의 유리주사기를 사용하여 측정하였다.¹¹⁾ 메탄가스의 분석에서는 gas chromatography(GC)를 이용하였는데 0.5 mL의 gastight syringe로 혈청병 상부의 가스를 0.2 mL 취하여 분석하였다. 메탄의 분석에 사용한 GC는 Hewlett Packard model 5890 series II 이고, 검출기는 flame ionization detector(FID), 칼럼은 HP-1 모세관 칼럼(30 m×0.53 mm×2.65 μm)을 사용하였다. 칼럼의 head pressure는 4.0 psi, oven, injector와 detector의 온도를 각각 35°C, 100°C와 150°C로 하였다.¹²⁾ Carrier gas로서 헬륨을 사용하였고 흐름속도를 30 mL/min으로 하였다. 메탄의 함량은 100% 메탄의 면적을 표준으로 정하고, 샘플에서의 메탄의 면적을 100% 메탄의 면적으로 나누는 방법으로 계산하였다. 메탄의 양은 위에서 측정된 바이오 가스의 양과 메탄의 함량에 근거하여 계산하였다.¹³⁾

그리고 리그닌의 분해와 탈색 정도는 배양액을 여과하고 여액을 증류수로 20배 희석한 후 spectrophotometer(DU 68 model, USA)를 이용하여 흡광도를 측정하는 방법으로 분석하였다. 리그닌의 분해는 275 nm에서, 탈색은 480 nm에서 측정하였다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

침엽수 리그닌의 농도가 혐기성 소화에 미치는 영향을 검토하기 위해 리그닌의 농도를 1.3%에서 5.2%까지 증가시켰다. 그 결과, 리그닌이 첨가되지 않은 대조군에서는 메탄생성이 급속히 이루어지는 반면에 리그닌이 첨가된 경우에는 리그닌의 억제작용으로 일정한 시간동안 지연되다가 메탄생성이 이루어졌는데 리그닌의 농도가 높으면 높을수록 더 오래 지연되는 것으로 나타났다(Fig. 1). Fig. 1을 보면, 리그닌이 첨가되지 않은 대조군의 경우에는 메탄생성이 10일간 이루어지는데 반하여 1.3%, 2.6%와 3.9%의 리그닌이 첨가된 경우에는 같은 양의 메탄을 생성하는데 각각 14.5일, 17.8일과 21.1일로 지연되었다. 여기서 고분자 활엽수 리그닌은 aceticlastic methanogen에 대해 bacteriocidal 작용보다는 bacteriostatic 물질로서 작용하였다. 이 결과는 Yu와 Welander¹⁵⁾가 aceticlastic methanogen에 대한 kraft bleaching plant effluent의 독성연구에서 얻은 결과와 유사하였다.

Sierra-Alvarez와 Lettinga²⁾는 리그닌의 유도체가 메탄생성균에 대한 억제작용은 분자량과 중요한 관계가 있으며 그 분자량이 10,000 이하일 경우에

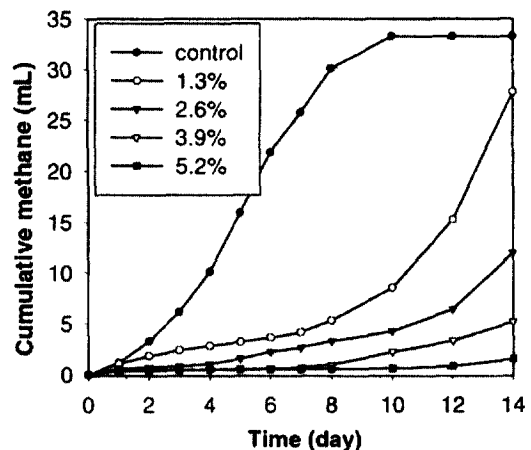


Fig. 1. Cumulative methane production during the inhibitory effect assay of the lignin at 30°C. The hardwood lignin concentrations in the medium were 0%, 1.3%, 2.6%, 3.9% and 5.2%, respectively.

만 억제작용을 한다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 리그닌의 분자량이 20,000 이상일 경우에도 억제작용을 하는 것으로 나타났다. 이것은 아마도 본 연구에서 사용한 활엽수 리그닌 샘플이 sulfo-group 함량과 phenolic hydroxy의 함량이 높기 때문인 것으로 사료된다.¹⁶⁾

리그닌을 첨가하지 않은 경우에는 50℃를 제외하고는 메탄생성이 급속히 이루어지는 것을 볼 수 있다(Fig. 2(a)). Fig 2(a)를 보면, 30℃와 40℃에서의 메탄생성속도는 초기에는 비슷하다가 5일째부터 40℃에서의 메탄생성속도가 30℃에 비해 상대적으로 떨어지는 것으로 나타났으며 50℃의 조건에서는 초기 7일간은 메탄생성이 심하게 억제를 받다가 그 후부터는 30℃와 40℃에 비해 상대적으로 메탄생성이 급속히 이루어져 12일째에는 총 메탄생성량이 3개의 서로 다른 온도에서 거의 비슷한 수준으로 되었다. 그러나 리그닌이 첨가된 경우에는 실험을 시작하여 8일전까지는 30℃ 조건에서의 메탄생성속도가 가장 컸으나 12일째부터 40℃에서의 메탄생성속도가 급속히 증가하여 14일 후에는 총 메탄생성량이 30℃를 초과하였다. 그리고 50℃에서는 줄곧 메탄생성이 완전히 억제받은 것으로 나타났다. 이런 현상은 혐기성 소화슬러지내의 aceticlastic methanogen이 중온(mesophilic)보다 고온(thermophilic)에서 활엽수 리그닌의 억제를 더 심하게 받는다는 것을 보여준다. 그 이유는 아직까지 명확하지 않으나 고온성 균과 중온성 균의 세포막 구조로 설명할 수 있다. 일반적으로 고온성 균의 세포막을 구성하고 있는 지질은 많은 포화고급지방산(saturated long-chain fatty acids, SLCFA)으로 이루어진 반면에 중온성 균은 많은 불포화지방산(unsaturated long-chain fatty acids, ULCFA)으로 구성되었다. 여기서 고급지방산의 포화정도(SLCFA/ULCFA)는 세포막 유동성에 영향을 주는 가장 중요한 요소이다.¹⁷⁾ 이러한 구조적인 특징에서 오는 유동성 차이로 aceticlastic methanogen이 독성물질에 대해 고온에서 더 심하게 반응한다는 것은 Hwa와 Lettingga¹⁸⁾에 의해 보고된 바 있다. 지금까지 혐기성 소화에서 리그닌의 억제작용 메커니즘은 확실히 밝혀지지 않은 실정이다. 그러나 상술한 결과는 리그닌을 함유한 펄프나 제지폐수를 처리함에 있어

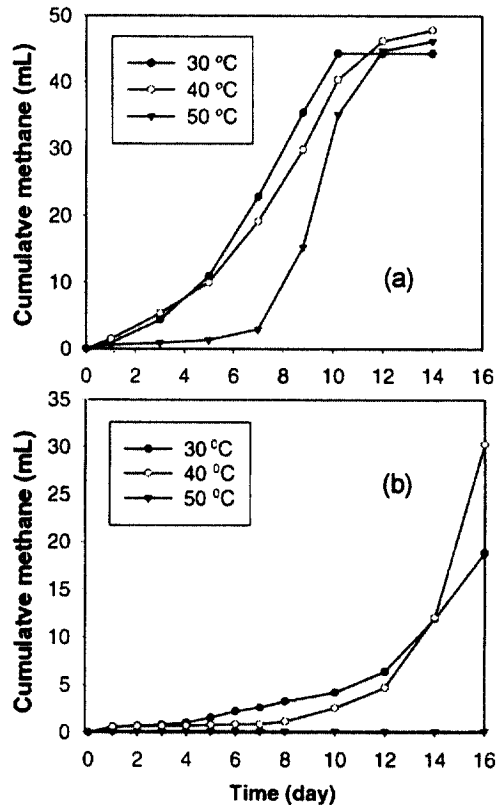


Fig. 2. Effects of temperature on the acetate-utilizing methanogenesis without lignin (a) and with 2.6% hardwood lignin (b).

고온보다 중온 혐기성 소화가 더 효과적임을 말해주고 있다.

그리고 혐기성 소화에서 슬러지의 농도에 따른 고분자 활엽수 리그닌의 영향을 분석하기 위하여 리그닌을 첨가하지 않았을 경우와 2.6%의 리그닌을 첨가하였을 경우에 모두 슬러지의 농도를 각각 10%, 20%와 30%로 변화시켰다. 리그닌을 첨가하지 않았을 경우와 리그닌을 첨가하였을 경우에 모두 슬러지의 농도가 높으면 높을수록 메탄생성속도가 큰 것으로 나타났다. 리그닌을 첨가하지 않았을 경우, 슬러지의 농도가 20%일 때와 10%일 때의 메탄생성속도의 차이는 30%일 때와 20%일 때의 메탄생성속도의 차이보다 상대적으로 큰 것으로 나타났다(Fig. 3).

리그닌이 첨가된 경우에는 리그닌의 억제작용에 의해 메탄생성속도가 크게 감소되었는데 이런 억제

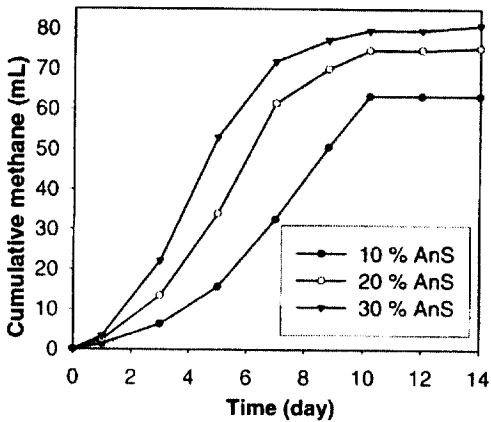


Fig. 3. Effects of anaerobic sludge concentrations in the methanation of acetate without lignin. (AnS: anaerobic digester sludge)

작용은 초기 13일간 심하게 이루어지다가 그 후부터는 이런 억제작용이 점차 사라지고 정상적으로 메탄생성이 이루어졌으며 15일 후부터는 초기 슬러지의 농도가 20%와 30%일 경우의 메탄생성속도가 비슷한 것으로 나타났다(Fig. 4). 특히, 이런 억제작용은 리그닌의 양(L)과 초기 혐기성 소화 슬러지의 농도(AnS)의 비와 중요한 관계가 있었다. L/AnS의 비가 작으면 작을수록 이런 억제작용은 감소되었다.

리그닌을 첨가한 경우, 억제(inhibition)를 받을 때의 슬러지 농도에 따른 메탄생성속도의 차이는 리그닌을 첨가하지 않은 경우보다 훨씬 큰 것으로 나타났다. Fig. 3과 4를 보면 슬러지 농도에 따른 메탄생성속도는 리그닌을 첨가한 경우의 6일째와 첨가하지 않은 경우의 7일째에 비교적 큰 차이를 나타내었다. Fig. 3에서 6일째의 메탄생성속도가 각각 0.15, 0.57, 0.95 mL/일로서 Fig. 4에서 7일째의 메탄생성속도 32.66, 61.47, 71.84 mL/일에 비해 슬러지 농도에 따른 차이가 상대적으로 큰 것을 볼 수 있다. 이 결과는 혐기성 소화에서 슬러지의 농도가 높으면 높을수록, 즉 L/AnS의 비가 작으면 작을수록 고분자 활엽수 리그닌의 억제를 적게 받는다는 것을 보여준다. 이처럼 혐기성 소화에서 슬러지의 농도가 높으면 독성이나 억제작용을 적게 받는다는 결과는 chlorinated aliphatic hydrocarbons,¹⁹⁾ chloroform,²⁰⁾ cyanide²¹⁾와 nitrophenol²²⁾의 연구

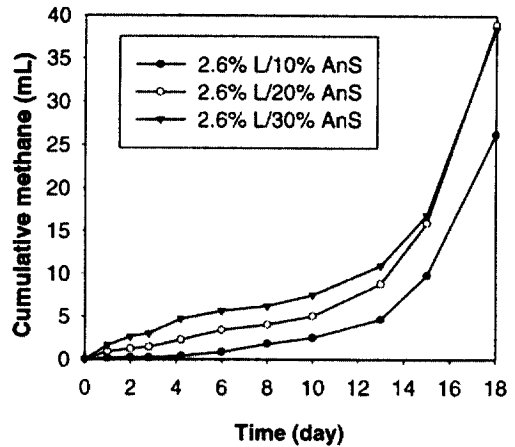


Fig. 4. Effects of anaerobic sludge concentrations on the inhibition of anaerobic digestion by hardwood lignin at 30°C. The lignin concentration in the medium was 2.6%. (L: lignin, AnS: anaerobic digester sludge)

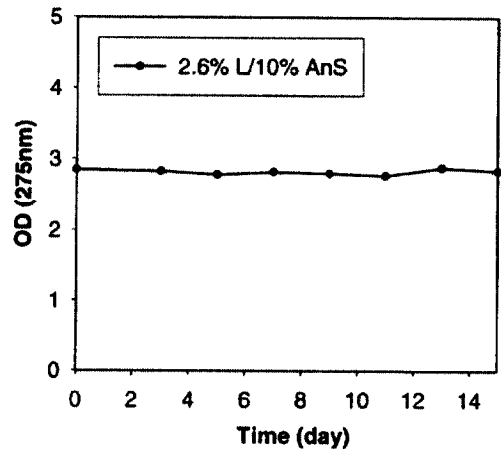


Fig. 5. Degradation of high molecular hardwood lignin in the anaerobic digestion, at 30°C. The lignin concentration in the medium was 2.6%. (L: lignin, AnS: anaerobic sludge)

에서도 보고된 바 있다.

본 실험에서는 또 2.6%의 리그닌을 첨가하였을 경우의 리그닌의 분해여부를 파악하기 위해 275 nm에서의 흡광도를 주기적으로 측정하였다. 분석 결과, 리그닌의 분해는 전혀 일어나지 않는 것으로 나타났다(Fig. 5). Fig. 5에서 볼 수 있듯이 2.6%의 리그닌이 첨가된 경우 상층액을 20배 희석한 용

액의 흡광도 값은 약 2.85정도로 감소되지 않았다. 이 결과는 고분자 리그닌이 혐기적으로 분해되지 않는다는 Hackett 등²³⁾과 Zeikus 등⁴⁾의 연구결과와 일치하였다. 그 외에 혐기성 소화과정에서 고분자 활엽수 리그닌의 탈색여부를 알아보기 위해 Morii 등¹⁴⁾의 방법에 따라 480 nm에서 흡광도도 주기적으로 측정하였는데 흡광도는 감소되지 않고 적잖은 경우에는 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이 점에 대해서는 분석방법을 포함하여 좀 더 상세한 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 혐기성 소화에서 온도와 혐기성 소화 슬러지의 농도에 따른 고분자 활엽수 리그닌 (lignosulfonate, MW ≥ 20,000)의 소화억제 정도를 분석하고 또 이 과정에서 리그닌의 분해와 탈색여부 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 리그닌이 첨가되지 않은 대조군의 경우에는 메탄생성이 10일간 이루어지는데 반하여 1.3%, 2.6%와 3.9%의 리그닌이 첨가된 경우에는 같은 양의 메탄을 생성하는데 각각 14.5일, 17.8일과 21.1일이 소요되었다.
- 2) 50℃의 조건에서, 리그닌을 첨가하지 않은 경우에는 초기 7일간은 크게 억제를 받다가 그 후부터는 메탄생성이 급속히 이루어져 12일째에는 총 메탄생성량이 30℃, 40℃에서와 거의 비슷한 수준으로 되었다. 그러나 2.6%의 리그닌을 첨가한 경우에는 메탄생성이 완전히 억제되었다. 이 결과는 혐기성 소화에서 acetilastic methanogens이 중온보다 고온에서 고분자 활엽수 리그닌의 억제를 더 크게 받는다는 것을 보여준다.
- 3) 30℃와 40℃에서, 리그닌이 첨가되지 않은 경우에는 메탄생성이 급속히 이루어졌지만 리그닌이 첨가된 경우에는 리그닌에 의해 메탄생성이 크게 억제를 받다가 12일 후부터 메탄생성이 정상적으로 이루어졌다.
- 4) 혐기성 소화에서 슬러지의 농도가 높으면 높

을수록 리그닌의 억제작용이 감소되었는데 특히 이런 억제작용은 리그닌의 양(L)과 초기 혐기성 소화 슬러지의 농도(AnS)의 비와 반비례되는 되는 것으로 나타났다.

- 5) 본 실험에서 고분자 활엽수 리그닌의 분해와 탈색은 이루어지지 않았다.

참 고 문 헌

1. Glasser, W. G. and Kelley, S. S., "Lignin," *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F. and Kroschwitz, J. I. (Eds.), Vol. 8. John Wiley, New York, pp. 795~852(1987).
2. Sierra-Alvarez, R. and Lettinga, G., "The methanogenic toxicity of wastewater lignins and lignin related compounds," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **50**, 443~455(1991).
3. Kirk, T. K. and Farrell, R. L., "Enzymatic 'combustion': The microbial degradation of lignin," *Ann. Rev. Microbiol.*, **41**, 465~505(1987).
4. Zeikus, J. G., Wellstein, A. L., and Kirk, T. K., "Molecular basis for the biodegradative recalcitrance of lignin in anaerobic environments," *FEMS Microbiol. Lett.*, **15**, 193~197(1982).
5. Kern, H. W. and Kirk, T. K., "Influence of molecular size and ligninase pretreatment on degradation of lignin by *Xanthomonas* sp. strain 99," *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 2242~2246(1987).
6. Vicuna, R., Gonzalez, B., Mozuch, M. D., and Kirk, T. K., "Metabolism of lignin model compounds of the arylglycerol- β -aryl ether type by *Pseudomonas acidovorans* D₃," *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 2605~2609(1987).
7. Jokela, J., Pellinen, J., Salkinoja-Salonen, M., and Brunow, G., "Biodegradation of

- two tetrameric lignin model compounds by a mixed bacterial culture," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **23**, 38~46(1985).
8. Pfeffer, J. T. and Khan, K. A., "Microbial production of methane from municipal refuse," *Biotechnol. Bioeng.*, **18**, 1179~1191(1976).
 9. Ghosh, S., Henry, M. B., and Christopher, R. W., "Hemicellulose conversion by anaerobic digestion," *Biomass.*, **6**, 257~269 (1985).
 10. Eriksson, K. E. L., "Biotechnology in the Pulp and Paper Industry," *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Scheper, T. (Ed.), Vol. 57. Berlin, pp. 127~158(1997).
 11. Healy, J. B. and Young, L. Y., "Anaerobic biodegradation of eleven aromatic compounds to methane," *Appl. Environ. Microbiol.*, **38**, 84~89(1979).
 12. Ciulla, R., Krishnan, S. T., and Roberts, M. F., "Internalization of by *Methanococcus thermolithotrophicus*," *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**, 421~429(1995).
 13. 오세은, UASB에 의한 고농도 황산염을 함유한 산업폐수의 처리특성, 한국과학기술원 박사학위논문, pp. 46~47(1995).
 14. Morii, H., Nakamiya, K., and Kinoshita, S., "Isolation of lignin-decolorizing bacterium," *J. Ferment. Bioeng.*, **80**, 296~299 (1995).
 15. Yu, P. J. and Welander, T., "Toxicity of kraft bleaching plant effluent to acetlastic methanogens," *J. Ferment. Bioeng.*, **82**, 286~290(1996).
 16. Borja, R., Martin, A., Maestro, R., Luque, M., and Duran, M. M., "Improvement of the kinetics of anaerobic digestion of molasses by the removal of phenolic compounds," *Biotechnol. Lett.*, **15**, 311~316 (1993).
 17. Russell, N. L. and Fukunaga, N., "A comparison of thermal adaptation of membrane lipids in psychrophilic and thermophilic bacteria," *FEMS Microbiol. Rev.*, **75**, 171~182(1990).
 18. Hwa, C. S. and Lettinga, G., "Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges," *Enzyme Microb. Technol.*, **21**, 297~301(1997).
 19. Rodriguez, N. and Sanz, J. L., "Response of an anaerobic granular sludge to chlorinated aliphatic hydrocarbons in different conditions," *J. Ferment. Bioeng.*, **86**, 226~232(1998).
 20. Yang, J. and Speece, R. E., "The effects of chloroform toxicity on methane fermentation," *Water Res.*, **20**, 1273~1279 (1986a).
 21. Yang, J. and Speece, R. E., "The response, acclimation and remedial treatment of enriched methanogenic culture to cyanide," *Toxic. Assess. Int. Q.*, **1**, 431~454 (1986b).
 22. Uberoi, V. and Bhattacharya, S. K., "Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems," *Water Environ. Res.*, **69**, 146~156(1997).
 23. Hackett, W. F., Connors, W. J. and Kirk, T. K., "Microbial decomposition of synthetic ¹⁴C-labeled lignins in nature: Lignin biodegradation in a variety of natural materials," *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**, 43~51(1977).