

미세조류의 전처리에 따른 메탄발효 특성

강 창 민

초당대학교 환경공학과

(1999년 12월 10일 접수, 2000년 2월 25일 채택)

The Pretreatment Effects on Methane Fermentation of Microalgal Biomass

Chang-min Kang

Dept. of Environmental Engineering, Chodang University

ABSTRACT

This study was conducted to identify the characteristics of methane fermentation and lysis effects of pre-treated microalgae. Chemical compositions of microalgae showed that the VS(volatile solid) was 86.1% of TS(total solid), and the protein was 63.5% of VS. These values were higher than those of activated sludge. The cell lysis test of raw microalgae biomass was conducted by many physicochemical methods, presenting that the degree of cell lysis was affected by following order: ultrasonic(100min.), alkali(pH 13), ultrasonic(10min.), thermal(120℃), thermal(50℃), and acidic(pH 3) treatment. Methane fermentation with many pre-treated samples was performed, showing that the concentration of acetic acid was the highest, followed by propionic acid, butyric acid and valeric acid among all VFA(volatile fatty acid). In methane production, ultrasonic samples were only more effective than untreated one in total gas and methane productivity, but other samples were less effective. Especially, the alkalic sample had an inhibition effect on methanogens.

Key Words : Pretreatment, Cell Lysis, VFA, Methane Productivity

요약문

미세조류의 전처리에 따른 용해효과와 메탄발효과정의 분해특성을 살폈다. 조류의 화학적 특성은 VS가 TS의 86.1%를 차지하고 단백질이 VS의 63.5%를 차지했다. 또 C : N : P는 26.4 : 4.9 : 1이었다. 용존성물질을 기준한 각 처리방법별 용해(lysis)효과는 처리시간 및 처리온도가 커질수록 증가했고 무처리에 비해 초음파(100분) 7.7배, 초음파(10분) 4.5배, 열처리(120℃) 3.5배, 열처리(50℃) 2.9배, 알칼리처리(pH 13) 6.1배 및 산처리(pH 3) 2.6배로 초음파처리가 가장 효과적이었다. VFA중 초산의 농도는 전처리 조류가 무처리에 비해 전반적으로 높게 나타나 전처리가 유기산 생성에 효과적이었고 생성농도는 초음파, 산·알칼리, 열처리 순으로 높았다. 프로피온산은 초음파, 산처리, 열처리순으로 높게 나타났다. Vial test 결과, 전처리 시료의 메탄합량은 시간경과와 더불어 증가하는 경향을 나타내었으나, 알칼리처리 시료의 경우 저해현상을 나타내었다. 25일째의 총가스 및 메탄생성량은 초음파(100분), 무처리, 열처리(120℃), 열처리(50℃), 산처리(pH 3), 초음파(10분) 및 알칼리 처리(pH 13) 순으로 높게 나타났다.

주제어 : 전처리, 용균, 휘발성지방산, 메탄생성

1. 서론

메탄발효법은 하수슬러지 및 고농도 유기성 폐수 처리에 오랫동안 적용되어 왔고, 최근 폐 바이오매스의 유효이용 및 바이오가스 생산을 위한 효과적인 방법으로써 그 중요성이 다시 인식되고 있으나 처리시간이 길고 유기물 분해율이 낮다는 점 등이 단점으로 지적되고 있다. 한편 이러한 문제점 해결을 위해 분해율 향상, 소화가스 생성량 증대 및 처리일수 단축 등이 강하게 요구되어 왔다. 일반적인 메탄발효의 원리는 반응조 내에 존재하는 다양한 미생물군에 의해 고분자유기물 → 저분자화 및 유기산 생성 → 메탄생성이라는 연속반응으로 표현된다. 각 단계에서 활동하는 미생물의 반응속도는 기질특성에 좌우된다. 과거 메탄소화의 율속단계는 메탄생성 단계로 인식되어 메탄생성균의 기능향상에 관한 많은 연구가 실시되어 왔다.

그러나 최근의 2상 소화법에 관한 기초적 연구에서 메탄발효의 반응속도는 처리대상물질에 따라 각각 다르다는 것이 판명되었다.¹⁾ 용존성물질과는 달리 잉여슬러지와 같은 고형물은 고분자물질의 저분자화 및 세포내 물질의 용출이 반응속도를 제어한다는 것으로 보고되고 있다. 한편 조류의 메탄분해 특성에 관한 연구는 소수에 불과한 실정이다.

Golueke 등²⁾은 미세조류 *Scenedesmus sp.*와 *Chlorella sp.*의 혼합액을 이용한 메탄발효 실험에서 조류의 분해율이 하수슬러지보다 낮다고 보고하고 있다. Samson 등³⁾은 남조류 *Spirulina maxima*의 메탄발효 실험에서 유기물 제거율 및 가스생성율이 낮다고 보고하고 있으며, 矢木⁴⁾ 등의 남조류 *Mycrosis sp.*과 Kang 등⁵⁾의 녹조류 *Chlorella vulgaris*의 분해실험에서도 조류의 분해율 및 가스 전환율이 하수슬러지보다 낮음을 보고했다. 이상의 결과로부터 미세조류는 셀룰로스계의 견고한 세포벽으로 둘러 싸여있어 용균(cell lysis)과정이 분해율 및 가스전환율을 저해한다고 생각된다. 특히 조류의 용해에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 가수분해반응에서 기질의 분해촉진에 대한 검토가 필요하고 이때 분해의 고율화 및 소화일수의 단축을 위한 전처리가 필요하다. 활성슬러지의 경우, 열처리법^{6,7)}, 알칼리열처리법⁸⁾, 초음파처리법⁹⁾ 및 milling처리법¹²⁾으로 기질내의 생분해성 유기물을 용해시킨 결과, 분해율 향상 및 가스생성속도 증가에 좋은 성과가 있었다는 것이 보고되고 있다.

본 연구의 목적은 메탄발효공정에서 조류의 분해율 및 가스생성속도 증가를 위해 조류의 전처리를 실시하여 각 방법별 용해효과(lysis effects)를 검토하고, 나아가 회분실험에 의한 발효 특성을 비교 검토하는 것이다.

2. 실험방법

2.1. 기질 및 식중세균

기질인 미세조류는 냉장실에 저온으로 보관하여 조류생체의 변화를 억제시켰고, 실험에 앞서 10배로 희석하여 사용했다. 또한 한번 제공받은 조류는 가급적 1주일 이내에 사용하도록 했다. 조류 희석액의 농도는 13000~15000mgCOD_{cr}/ℓ였다. 식중세균은 S시 하수처리장의 중온소화조에서 채취한 소화세균에 조류생체를 3ℓ 크기의 아크릴제 반응조에 반연속적으로 투입하여 35℃에서 1년 이상 적응된 것을 식중세균으로 이용했다.

2.2. 전처리

2.2.1. 열처리

처리시간을 30분으로 고정하고 처리온도를 중온 50℃와 고온 120℃로 하여 실시했다. 50℃ 처리는 항온수조에서, 120℃ 처리는 autoclave에서 각각 실시했다. 이때 증발에 따른 용적변화를 방지하기 위하여 100ml의 조류 희석액을 120ml의 유리병에 넣고 고무마개를 덮은 후, 알루미늄 캡으로 밀봉한 다음 가온하였다. 열처리시간은 유리병이 각각의 실험온도에 도달한 후부터 30분간으로 했다.

2.2.2. 산·알칼리처리

상온(15~20℃)에서 알칼리처리는 NaOH를 사용하여 pH 13.2로 조정했고, 산처리는 HCl을 사용하여 pH 3.0으로 조정했다.

2.2.3. 초음파처리

초음파처리 장치(출력 20W)를 사용하여 처리시간을 각각 10분과 100분으로 했다. 이때 처리에 따른 온도상승을 억제시키기 위해 조류 농축액(100 ml)을 담은 비이커를 얼음속에 정치시켜 처리온도를 상온(15~20℃)으로 유지하면서 초음파처리를 하였다.

2.3. 분석방법

수질항목의 분석은 혼합액과 용해성분에 대해 실시했다. 혼합액은 교반기로 충분히 교반한 후 시료로 사용했고 용해성분은 15000rpm, 20min의 조건에서 냉각 원심분리한 후, 그 상등액을 채취하여 시료로 이용했다. pH, SS, VSS 및 NH₄-N는 하수시험법, 탄수화물은 페놀유산법, 단백질은 Lowry법, 지질은 Bligh-Dyer변법, COD_{cr}은 Standard Methods, 총유기탄소(TOC)는 TOC-5000분석기(Shimadzu Co., Japan)로 측정했다. 조류의 구성성분중 C, H, N, O는 자동원소분석기(Automatic Elemental Analyzer, EA1110, CE Instruments, Italy)를 이용하여 측정했다. 휘발성지방산(VFA)측정은 발효혼합액을 1ml씩 채취한 후, 그 상등액에 0.1N HCl을 첨가하여(체적비로 상등액 : 염산용액 = 1 : 1로 조제) pH 2.0 이하가 되도록 조절하여 FID-GC(Shimadzu Co., Japan)를 사용하여 측정했다. Column의 설정조건은 담체: diasolid ZF-1, 80~100mesh와 액상: DEGA10%+인산1%(Chromato Co, Japan), Carrier Gas: He, Detector Temp.: 140℃, Column Temp.: 160℃이다. 가스생성량은 유리제 주사기를 사용하여 측정했고, 다시 표준상태(0℃, 1기압)가스량으로 환산했다. 가스조성은 N₂, CH₄, CO₂에 대해 가스크로마토그래피(TCD, Shimadzu GC-8A, Japan)로 분석했다. 이때 설정조건은 Column충진제가 activated carbon, Carrier Gas가 He, Detector Temp.는 140℃이다.

2.4. 회분실험

Fig. 1에 나타난 항온수조(35±1℃)에 120ml의 유리병을 설치하여 진탕배양했다.

회분실험에서는 시료 및 식중세균이 공기과 접촉하는 것을 방지하기 위하여 유리병속을 혼합가스(N₂(65%)+CO₂(35%))로 치환시키면서 전처리 조류 40ml씩을 주입한 후, 식중세균 40ml씩을 주입했다. 또 기상부에 대해 약 10초간 추가로 치환시킨 후, 신속히 고무마개를 닫고 다시 알루미늄제 뚜껑으로 밀봉했다. 실험중 시간경과에 따라 가스생성량, 가스조성 및 VFA에 대해 측정했다. 회분실험

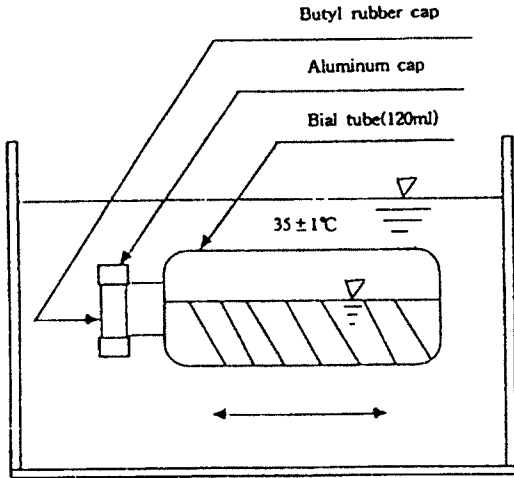


Fig. 1. Apparatus of vial test.

에서 각 유리병내의 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 산처리 및 알칼리처리 시료는 pH를 NaOH 및 HCl로써 중화시킨 후, 회분실험에 사용했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조류의 화학조성

Table 2는 조류 현탁액의 화학성분을 3회 이상 분석하여 그 평균치를 나타낸 것이다.

Table 1. Conditions of batch culture

No.	Conditions	Substrate + Seed(mL)	Input pH	No.	Conditions	Substrate + Seed(mL)	Input pH
0	Seed	0+80	6.7	4	Thermal, 50°C	40+40	7.4
1	Untreated	40+40	7.3	5	Thermal, 120°C	40+40	7.4
2	Ultrasonic, 10min	40+40	7.6	6	NaOH, pH 13	40+40	7.3
3	Ultrasonic, 100min	40+40	7.5	7	HCl, pH 3	40+40	7.2

Table 2. Chemical composition of microalgal suspension

Items	Conc. (mg/ℓ)	Items	Conc. (mg/ℓ)
COD _{cr}	139860	NH ₄ -N	0
TOC	54590	Carbohydrate	20676
T-N	11450	Protein	58020
TS	106200	Lipid	14740
VS	91390	C, O, N, H, P(%)	51.5, 28.3, 9.5, 7.5, 2.0

휘발성고형물(VS)은 총고형물(TS)의 약 86%를 차지하고, 그 중 단백질은 VS의 63.5%를 차지했다. 이것은 잉여활성오니¹³⁾의 휘발성고형물 81.7% 및 단백질 53.4%보다 높은 수치를 나타내 조류가 잉여활성오니보다 생분해성 유기성분의 비율이 높다는 것을 알 수 있다. 또 구성성분원소는 탄소: 51.5%, 산소: 28.3%, 질소: 9.47%, 수소: 7.48% 및 인산: 1.95% 순으로 높았다. 조류의 C/N비는 5.4로 遠藤 등¹⁰⁾에 의한 매탄발효의 산생성단계 최적 C/N비 5에 가깝고 또 혐기성세균의 분자식 C₅H₉NO₃와 유사했다. 한편 조류의 C : N : P는 26.4 : 4.87 : 1로 활성오니법의 적정 C : N : P인 37.5 : 5 : 1(BOD : N : P = 100 : 5 : 1에 상당)보다 낮은 수치였다.

3.2. 전처리효과

Table 3은 조류를 각 전처리 조건에서 냉각원심 분리(15000rpm, 20min)한 후, 상등액의 용존물질 농도를 나타낸 것이다. Hang 등⁶⁾은 열처리 및 산·알칼리처리가 화학적 용균작용으로, 清水 등⁹⁾은 초음파처리가 물리적인 세포벽 파괴작용(cell destruction)으로 각각 세포체내물질(단백질, 탄수화물, 지방, 핵산 등)을 용출시켜 전체적인 용존성물질(soluble material) 함량을 증가시키며, 동시에 혐기성세균의 기질이용을 용이하게 한다고 보고하고 있다.

Table 3. Concentrations of soluble material by each solubilization method

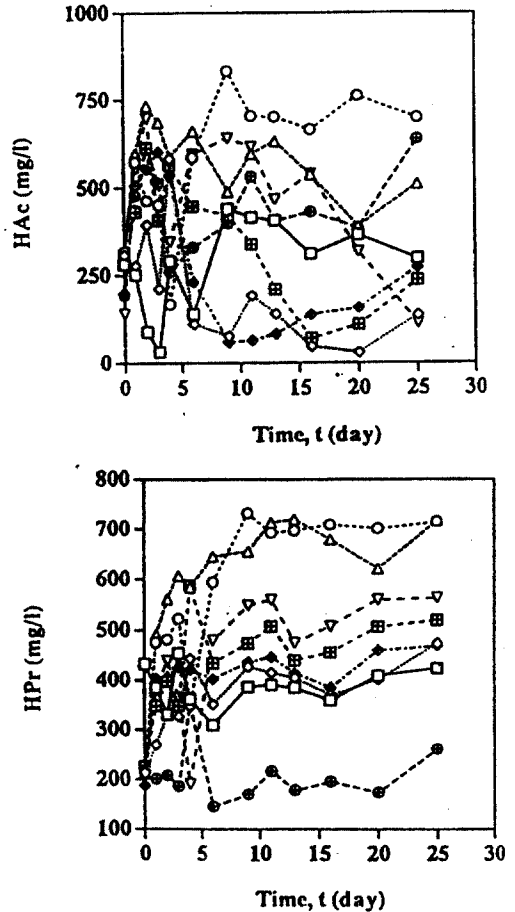
Conditions	Conc.(mg COD/ℓ)	Conditions	Conc.(mg COD/ℓ)
Seed	1096	Thermal, 50℃	2755
Untreated	960	Thermal, 120℃	3377
Ultrasonic, 10min	4360	Alkali, pH 13	5850
Ultrasonic, 100min	7362	Acid, pH 3	2519

식중세균 현탁액에서 용존 고형물은 1096mg/ℓ, 무처리 조류현탁액의 경우 960mg/ℓ를 나타내었다. 초음파처리는 처리시간 10분과 100분에서 각각 4360mg/ℓ과 7362mg/ℓ의 높은 용존고형물 농도를 나타내었고 무처리에 비해 10분처리가 4.5배, 100분처리가 7.7배 높은 용해 효과를 나타내었다. 열처리는 50℃와 120℃에서 각각 2755 mg/ℓ와 3377mg/ℓ의 농도를 나타내어 증온보다 고온에서 용해 효과가 높았고 무처리에 비해 각각 120℃에서 3.5배, 50℃에서 2.9배 높은 용해 효과를 나타내었다. Stuckey and McCarty⁷⁾는 하수슬러지의 경우, 열처리가 용균에 효과적이었고, 온도가 높을수록 효과가 증가한다는 것을 보고하고 있다. 알칼리(pH 13.2) 및 산처리(pH 3.0)는 각각 5850mg/ℓ와 2519mg/ℓ의 농도를 나타내었고 무처리에 비해 알칼리처리가 6.1배, 산처리가 2.6배의 용해 효과가 있었다. Samson 등¹¹⁾는 남조류 *Spirulina maxima*의 용해실험(50~150℃)에서 알칼리처리(pH 13)가 산처리(pH 3)에 비해 1.2~1.5배 효과가 높다고 보고하였다. 이상 주어진 실험조건에서 처리방법별 용해율은 초음파(100분), 알칼리(pH 13.2), 초음파(10분), 열처리(120℃), 열처리(50℃), 산처리(pH 3)의 순으로 높았다.

3.3. 유기산생성효과

메탄발효과정에서의 일반적 물질수지식에 의하면 복합유기물중 20%가 산생성세균에 의해 직접 초산으로 변환되고 다시 52%가 고분자 유기산을 거쳐 초산으로 변환되어, 결국 전체발생 메탄량의 약 72%가 초산을 기질로 하여 생성된다고 알려져 있다.

Fig. 2에 나타낸 초산(acetic acid)의 경우, 전처리 조건에 따라 생성된 초산의 농도는 30mg/ℓ~880mg/ℓ까지의 넓은 범위로 검출되었다. 전처리



Symbols are : 田, thermal(50℃); □, seed; ○, ultrasonic(10min); ▽, acid(pH 3); △, ultrasonic(100min); ⊕, alkali (pH 13.2); ◇, untreated; ⊞, thermal(120℃)

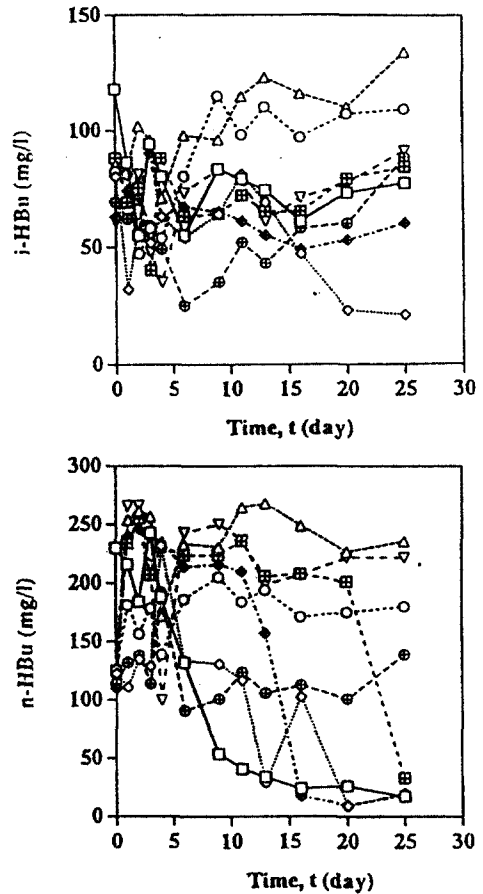
Fig. 2. The change of acetic acid and propionic acid with time.

조류가 무처리 조류에 비해 전체적으로 초산의 농도가 높게 검출되어 전처리가 조류의 용해에 효과적임을 알 수 있었다. 또한 초산의 농도는 초음파처리,

산·알칼리처리, 열처리의 순서로 높았다. 무처리의 경우, 100mg/l 이하의 농도를 나타내어 초산 생성율이 가장 낮음을 알 수 있었다. 초음파처리(10분)에서 초산의 농도는 4일째에 약 150mg/l 까지 저하했으나 8일째부터 급격히 상승하여 750~800 mg/l 를 나타내었다. 100분 처리에서는 초기 약 700mg/l 의 농도를 나타내었으나 14일째 이후 급격히 감소하여 400mg/l 까지 감소했다. 열처리의 경우, 초기에 최고농도를 나타낸 후 급격히 감소하다 다시 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 120℃ 처리에서는 8일째에 최저농도인 50mg/l 를 나타내었고 이후 서서히 증가해 25일째는 250mg/l 까지 증가했다. 50℃ 처리에서는 16일째에 최저농도인 50mg/l 를 나타내었고 다시 점진적으로 증가하여 25일째는 250mg/l 를 나타내었다. 열처리는 최저농도 이후 다시 서서히 증가하는 경향을 나타내어 초기 초산의 1차 소비후 지속적인 가용화가 진행되어 초산이 지속적으로 생성됨을 알 수 있었다. 산처리 는 초기에 높은 초산 생성효과를 나타내어 680~720mg/l 수준을 유지했으나 15일 이후 급속히 감소하여 150mg/l 까지 떨어진 반면, 알칼리처리는 4일째에 250mg/l 까지 감소하다 다시 증가하여 약 500mg/l 수준을 유지했다. 지속적인 초산생성량으로 볼 때 알칼리처리가 산처리보다 효과적임을 알 수 있었다.

프로피온산의 농도는 초음파처리에서 시간에 따라 급속히 증가하여, 9일부터 700mg/l 수준을 유지했다. 반면, 처리시간에 따른 농도의 차이는 거의 없었다. 열처리는 5일째부터 400~500mg/l 의 농도범위를 유지했고, 50℃ 처리가 120℃ 처리보다 다소 높은 농도를 지속적으로 유지했다. 산처리는 5일째부터 450~550mg/l 의 농도범위를 유지한 반면, 알칼리처리는 가장 낮은 농도인 150mg/l 를 줄 곳 유지하여 초산의 경우와는 다른 경향을 나타내었다. 무처리는 약 400mg/l 의 농도대를 유지했다. 용해효과의 크기는 초음파처리, 산처리, 열처리, 무처리, 알칼리처리 순이었다. 이상의 결과를 총괄적으로 나타내면 전처리방법에 따라 농도의 차이는 명확히 존재하나 8일 이후에서는 처리조건에 관계없이 각 시료의 농도가 일정한 수치를 유지했다.

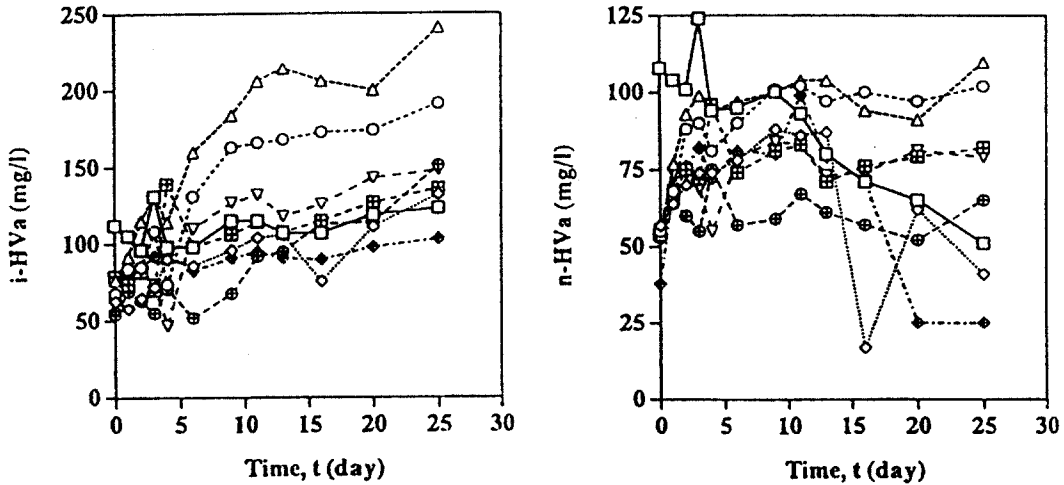
Fig. 3은 낙산(*i*- 및 *n*-Butyric acid)의 농도변화를 나타내었다. 종오니는 *i*형이 2일째에 90mg/l 까



Symbols are : \boxplus , thermal(50℃); \square , seed; \circ , ultrasonic(10min); ∇ , acid(pH 3) Δ , ultrasonic (100min); \oplus , alkali (pH 13.2); \diamond , untreated; \odot , thermal(120℃)

Fig. 3. The change of *i*-type and *n*-type butyric acid with time.

지 농도가 상승해 계속 60~80mg/l 을 유지했다. *n*형은 4일째의 245mg/l 에서 급격히 감소하여 15~20mg/l 를 유지했다. 무처리는 *i*형이 초기 60~80mg/l 를 유지했으나 10일째부터 빠르게 감소하여 20mg/l 를 유지했다. *n*형은 4일 이후 지속적으로 감소하여 20일째부터 약 5mg/l 이하가 되었다. 초음파처리는 *i*형에서 처리시간에 관계없이 같은 경향을 나타내었으나 농도는 100분 처리가 10분 처리보다 약 10mg/l 높은 값을 나타냈고, 전처리 방법 중 가장 높은 농도를 나타내었다. *n*형은 100분 쪽이 10분보다 효과적임을 알 수 있었다. 열처리의 경우,



Symbols are : 田, thermal(50°C); □, seed; ○, ultrasonic(10min); ▽, acid(pH 3); △, ultrasonic(100min); ⊕, alkali(pH 13.2); ◇, untreated; ⊕, thermal(120°C)

Fig. 4. The change of *i*-type and *n*-type valeric acid with time.

*i*형과 *n*형 모두에서 50°C가 120°C보다 10~20 mg/l 높은 농도를 유지했다. 알칼리처리는 *i*형이 초기에 70mg/l에서 6일째에 25mg/l까지 감소했으나 그후 지속적으로 증가하여 25일째 다시 80 mg/l까지 증가했다. *n*형은 100~130mg/l의 농도를 지속적으로 유지했다. 산처리는 *i*형이 저하후 상승하여 25일째 80mg/l의 농도를 나타냈고 *n*형은 230~260mg/l의 농도를 유지했다.

Fig. 4는 길초산(*i*- 및 *n*-Valeric acid)의 농도변화를 나타내고 있다. 종오니는 *i*형이 시중 95~110 mg/l의 농도를 유지했다. *n*형은 10일째까지 100~110mg/l의 농도를 유지했으나 이후 감소하여 25일째 약 50mg/l까지 저하했다. 무처리는 *i*형이 초기 50mg/l에서 완만하게 증가하여 25일째에 110mg/l를 유지했다. *n*형은 서서히 증가하여 10일째 87mg/l를 유지했으나 지속적으로 감소하여 25일째 38mg/l였다. 초음파처리에서는 *i*형의 100분처리가 200~245mg/l 범위를 나타내었다. 10분 처리는 8일째까지 급속히 증가하여 160~175mg/l를 나타내었다. 전체적으로는 동일한 경향을 나타내었으나 농도는 100분 처리가 10분 처리보다 20~30mg/l 정도 높았다. *n*형은 100분 처리와 10분 처리 모두 100±5mg/l의 일정한 농도를 유지하여

처리시간에 따른 차이를 구분하기 어려웠다. 열처리는 *i*형이 50°C에서 80~120mg/l의 농도범위를 유지했고 120°C에서는 50°C처리보다 20~30mg/l 낮은 농도를 유지했다. *n*형의 경우 처리온도 50°C에서는 75±10mg/l의 농도를 유지했고, 120°C에서는 10일째까지 50°C처리보다 5~10mg/l 정도 높은 값을 나타냈으나 그후 급격히 저하하여 25mg/l까지 감소했다. 알칼리처리는 *i*형이 실험 초기부터 6일째까지 50mg/l를 유지했으나 그후 지속적으로 상승하여 25일째 150mg/l까지 증가했다. *n*형은 초기부터 50~60mg/l의 농도를 지속적으로 유지했다. 산처리에서 *i*형은 초기부터 완만하게 증가하는 경향을 나타내었고 100~130mg/l의 농도범위를 나타내었다. *n*형은 열처리 50°C와 거의 일치하는 경향을 나타내었고 농도도 75±10mg/l의 범위를 나타내었다.

한편 清水 등⁹⁾의 잉여슬러지 회분실험에서 유기성 휘발산 발생량은 초음파처리가 무처리보다 초산기준으로 6배 높게 나타났고, 또 초음파에서는 초산, 프로피온산, 낙산, 길초산까지 검출되었으나 무처리는 초산, 프로피온산만 검출되었다고 보고하고 있다.

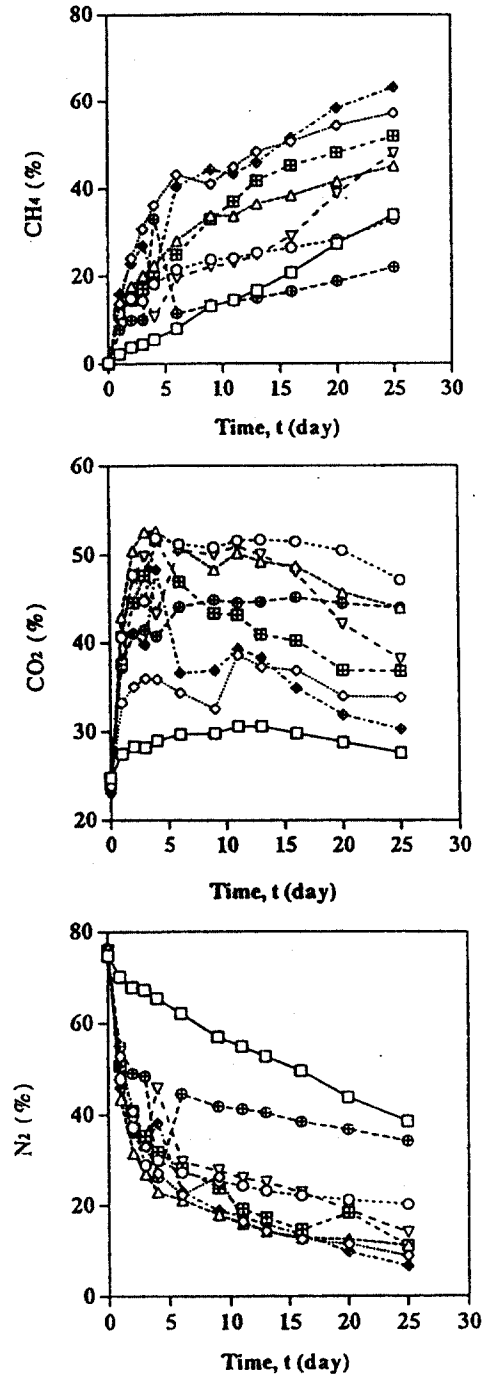
3.4. 가스발생효과

3.4.1. 가스조성변화

Fig. 5는 시간변화에 따른 CH₄, CO₂ 및 N₂ 농도 변화를 나타낸다. CH₄의 경우, 모든 시료는 시간경과와 더불어 서서히 메탄함량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 메탄생성균이 주어진 환경에 적응하면서 산생성균에 의해 생성된 유기산을 이용하여 점진적으로 활발한 대사를 하고 있다는 것을 나타낸다. 특히 열처리, 무처리 및 초음파처리 시료가 다른 전처리 시료에 비하여 메탄 가스의 증가속도가 빨라 메탄세균에 유리함을 알 수 있었다. 알칼리처리는 4일째까지 급속히 메탄함량이 증가했으나 이후 6일째까지 급격히 감소하였다가 다시 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 반면, 산처리에서는 초기에 증가속도가 느리나 15일 이후 빠르게 증가하여 알칼리처리와 대조되는 양상을 나타내었다. 메탄함량이 50%를 넘어서는 시점은 열처리(120℃)와 무처리가 약 15일, 열처리(50℃)가 약 20일, 초음파(10분) 처리 및 산처리가 25일이었다. Oswald²⁾와 Samson³⁾은 미세조류를 이용한 연구에서 각각 메탄함량이 50~70%라고 보고하여 본 실험과 유사한 경향을 나타내었다. 반면 종오니, 초음파(10분) 및 알칼리처리는 25일에서 각각 35%, 34% 및 20%의 메탄함량을 나타내었다. CO₂는 모든 시료에서 초기 2~3일까지는 증가하는 경향을 나타내었으나, 그후 약 12일째까지 일정 농도를 유지하다가 다시 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. N₂는 vial의 내부를 무산소 상태로 만들기 위해 N₂로 치환시켰기 때문에 초기농도는 약 76%였다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 전처리 조건에 관계없이 전체적으로 감소하는 추세를 나타내었다. 종오니의 N₂의 감소율이 가장 느려 25일째에 약 43%를 나타내었다. 25일째를 기준한 N₂함량은 알칼리처리 35%, 산처리 15%, 초음파처리(10분) 20%, 무처리 12%, 초음파처리(100분) 12%, 열처리(50℃) 9% 및 열처리(120℃) 7%를 나타내었다.

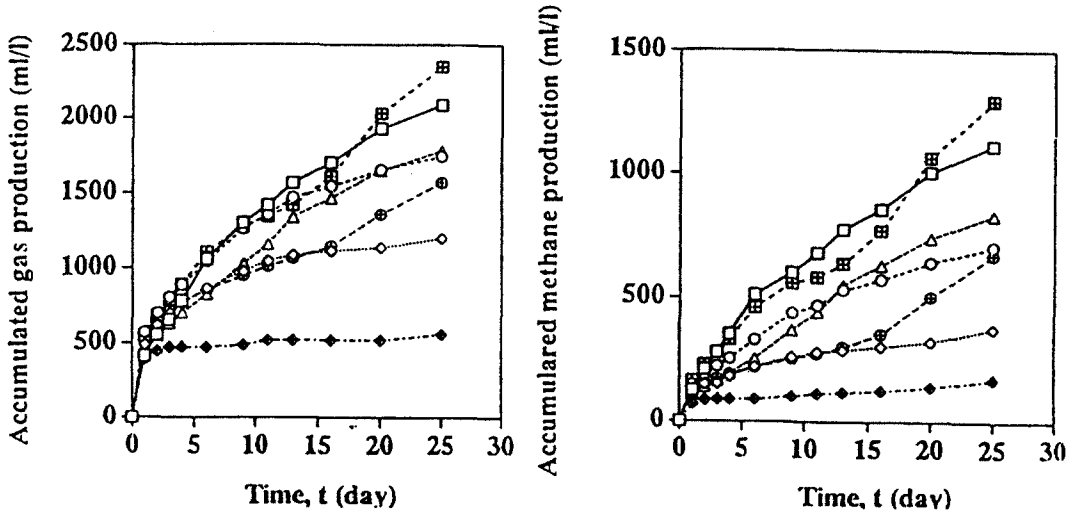
3.4.2. 총가스 및 메탄발생량

Fig. 6은 시간경과에 따른 누적 총가스 발생량 및



Symbols are : \boxplus , thermal(50℃); \square , seed; \circ , ultrasonic(10min); ∇ , acid(pH 3); \triangle , ultrasonic(100min); \oplus , alkali (pH 13.2); \diamond , untreated; \diamond , thermal(120℃)

Fig. 5. The variations of CH₄, CO₂ and N₂ in vial test.



Symbols are : 田, ultrasonic(100min); □, untreated; ○, thermal(120°C); △, thermal(50°C); ⊕, acid(pH 3); ◇, ultrasonic (10min); ⊕, alkali(pH 13.2)

Fig. 6. The accumulated volume of total gas and CH₄ in vial test.

누적 총메탄 발생량을 나타내고 있다. 양쪽 모두 발생경향이 일치하고 있음을 알 수 있고 처리시료별 가스 및 메탄생성량에 차이는 있으나 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 총가스 발생량곡선은 25일째를 기준하여 초음파(100분)가 가장 높고 다음으로 무처리, 열처리(120°C), 열처리(50°C), 산처리, 초음파(10분) 및 알칼리처리 순으로 높게 나타났다. 초음파(100분), 무처리 및 열처리(120°C)는 지속적인 상승곡선을 그리며 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 세 가지 처리방법 모두 10일째까지는 동일한 발생량을 나타내었으나 이후 발생속도에 조금씩의 변화를 나타내어 25일째에 각각 2300ml/l, 2100ml/l 및 1750ml/l를 나타내었다. 반면 滿水 등⁹⁾의 잉여슬러지 회분실험에서 가스발생량은 초음파 처리가 무처리보다 높고, 또 최초 용존성물질의 농도에 비례하여 증가한다고 보고하고 있어 미세조류의 경우와 다소 상이한 결과를 나타내었다. 열처리(50°C) 또한 지속적으로 상승하는 경향을 나타내었다. 나흘째부터 14일까지 생성속도가 둔화되는 경향을 보이나, 그후 다시 정상적 생성속도를 나타내어, 25일째에는 1750ml/l를 나타내었다. 李¹³⁾는 잉여활성슬러지의 혐기적 회분실험(20일 기준)에서 150°C 처리가 80°C 처리보다 가스발생량이 약 1.3

배 높다고 보고한 반면, 본 실험(20일 기준)에서는 처리온도에 상관없이 거의 동일한 발생량을 나타내었다. 산처리 및 초음파(10분)는 약 10일째까지는 가스생성량이 지속적으로 증가하는 추세를 나타내었다. 그러나 초음파(10분)는 이후 발생량이 거의 정지상태를 나타내었고, 그 때의 가스생성량은 1200ml/l인 반면, 산처리는 16일까지 변화가 없이 1100ml/l이었으나 다시 상승하는 경향을 나타내어 25일째에 1500ml/l까지 증가했다. 알칼리처리는 1일째 이후 가스의 발생은 보이지 않고 총가스량은 450ml/l에 머물러, 심각한 저해가 발생하고 있음을 알 수 있었다. 이는 Leduy¹¹⁾의 남조류 *Spirulina*의 혐기분해 및 McCarty 등⁷⁾의 하수슬러지 혐기소화 연구 결과와 일치한다. 메탄발생량의 경우도 총가스곡선과 동일한 경향이 나타났다. 25일째의 각 전처리 시료의 메탄발생량은 각각 초음파(100분) 1330ml/l, 무처리 1120ml/l, 열처리(120°C) 700ml/l, 열처리(50°C) 780ml/l, 산처리 680ml/l, 초음파(10분) 320ml/l 및 알칼리처리 160ml/l 순으로 높게 나타났다. 본 실험의 결과 무처리 시료가 초음파(100분)에 이어 높은 가스 및 메탄생성량을 나타내고 있다. 반면, 하수슬러지⁷⁾의 경우, 전처리 시료가 무처리 시료에 비해 분

해울 및 메탄생성율이 전반적으로 증가했다고 보고 하여 조류와는 다른 경향을 나타내었다. 이처럼 무처리 조류의 메탄발생량이 높게 나타난 것은 실험에 사용된 종오니가 무처리 조류에 순용된 반면 전처리 조류에 충분히 순용되지 않았거나 혹은 전처리에 의해 초기에 존재하지 않았던 저해성 물질이 생성되었을 가능성도 예상된다. 따라서, 향후 전처리로 생성된 용존물질의 성분규명 및 종오니의 적용 실험, 나아가 연속실험에 의한 검토가 요구된다.

4. 결 론

조류의 메탄발효에서 주어진 실험범위 내에서 시료의 전처리가 처리효율에 미치는 효과를 검토한 결과는 아래와 같다.

- 1) 전처리에 따른 용해효과는 처리시간 및 처리온도가 커질수록 증가했다.
- 2) 조류의 전처리효과는 용존물질을 기준으로 초음파(100분)가 가장 높고 다음으로 알칼리(pH 13), 초음파(10분), 열처리(120℃), 열처리(50℃), 산처리(pH 3)이다.
- 3) 초산의 농도는 전처리조류가 무처리조류에 비해 전체적으로 높게 검출되어 전처리가 조류의 용해에 효과적이며, 생성된 초산의 농도는 초음파처리, 산 및 알칼리처리, 열처리의 순서로 높았다. 프로피온산의 경우, 초음파처리, 산처리(pH 3), 열처리의 순서로 높았다.
- 4) 각 전처리 시료의 CH₄생성량은 시간에 따라 증가하는 경향을 나타내어 메탄발효에 적용 가능하다. 한편 알칼리처리(pH 13)는 메탄균에 저해를 나타내었다.
- 5) 총가스 및 메탄 발생량은 발생경향이 일치하고 시간과 함께 지속적으로 증가했다. 25일째를 기준한 총가스 및 메탄 발생량은 초음파처리(100분)가 가장 높았고 뒤를 이어 무처리, 열처리(120℃), 열처리(50℃), 산처리(pH 3), 초음파(10분) 및 알칼리처리(pH 13) 순으로 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Noike, T., Endo, G., Chang, J., Yaguchi, and Matsumoto, J., "Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion," *Biotechnology & Bioengineering*, **27**, 1482~1489(1985).
2. Golueke, C. G. and W. J. Oswald, "Biological conversion of light energy to the chemical energy of methane," *Applied Microbiology*, **7**, 219~227(1959).
3. Samson, R. and Leduy A., "Biogas production from anaerobic digestion of *Spirulina maxima* algal biomass," *Biotechnology & Bioengineering*, **24**, 1919~1924(1982).
4. 矢木修身, "アオコの嫌氣的分解," 日本國立環境研究所報, **92**, 71~88(1986).
5. Chang-min Kang and Myeong-rak Choi, "Degradation characteristics of microalgae in methane fermentation," *Korean J. of Applied Microbiology & Biotechnology*, **24**, 597~603(1996).
6. Hang, R. T., LeBrun, T. J., and Tortorici, L. D., "Thermal pretreatment of sludge-a field demonstration," *J. WPCF*, **55**, 23~24(1983).
7. Stuckey, D. C. and McCarty, P. L., "The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge," *Water Research*, **18**, 1343~1353(1984).
8. 山内 徹, "下水餘剩汚泥の前處理の研究," 第18回衛生工學研究討論會講演集, pp. 176~181(1982).
9. 清水達雄, 工藤憲三, 那須義和, "嫌氣性消化プロセスにおける前處理法としての餘剩汚泥の超音波處理," *用水と廢水*, **34**, 25~30(1992).
10. 遠藤銀朗, 野池達也, 松本順一郎, "嫌氣性消化の酸生成相においてセルロースとグルコースの分解," 日本土木學會論文集, **320**, 67~76(1982).

11. Samson R. and Leduy A., "Influence of mechanic and thermochemical pretreatment on anaerobic digestion of *spirulina maxima* algal biomass." *Biotechnology Letters*, **25**, 671~676(1983).
12. 建設省綜合技術project, "Biotechnology活用新排水處理system開發報告書-下水道編," 建設省, p. 309, 日本(1991).
13. 李玉友, 嫌氣性消化における下水汚泥の分解機構に関する研究, 東北大學博士學位論文, 日本(1989).