



ORIGINAL PAPER

원저

음식물 쓰레기와 하수 슬러지의 생물학적 수소 발효에 미치는 VS 농도와 혼합비의 영향

김상현, 한선기, 신항식

한국과학기술원 건설 및 환경공학과
(2003년 11월 1일 접수, 2003년 12월 8일 채택)

Effects of VS concentration and mixing ratio on hydrogen fermentation of food waste and sewage sludge

Sang-Hyoun Kim, Sun-Kee Han, Hang-Sik Shin*

Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

Hydrogen fermentation of food waste and sewage sludge was performed in serum bottles under various volatile solids(VS) concentrations(0.5-5.0%) and mixing ratios of two substrates(0:100-100:0, VS basis). Full quadratic equations, optimal conditions, and 90% acceptable conditions for hydrogen production potential and rate were obtained using cumulative methane production data and response surface methodology. The specific hydrogen production potential of food waste was higher than that of sewage sludge. However, hydrogen production potential increased as sewage sludge composition increased up to 13-19% at all the VS concentrations. The maximum specific hydrogen production potential of 122.9 mL/g carbohydrate_{added}-COD was found at the waste composition of 87:13(food waste:sewage sludge) and the VS concentration of 3.0%. The relationship between carbohydrate concentration, protein concentration, and hydrogen production potential indicated that enriched protein by adding sewage sludge might enhance hydrogen production potential. The maximum specific hydrogen production rate was 111.2 mL H₂/g VSS/h. Food waste and sewage sludge were, therefore, considered as a suitable main substrate and a useful auxiliary substrate, respectively, for hydrogen production.

Key Words : Food waste, hydrogen, mixing ratio, protein, sewage sludge, VS concentration

초 록

다양한 VS 농도(0.5-5.0%) 및 혼합비(0:100-100:0, VS 기준)의 음식물 쓰레기와 하수 슬러지를 이용하여 수소 발효 회분식 실험을 수행하였다. 누적 수소 발생곡선을 통해 수소 생성 잠재량과 수소 생성 속도를 구하였으며 표면분석법을 이용하여 각각에 대한 최적 조건과 90% 용인 조건을 제시하였다. 수행된 모든 VS 농도

에서 음식물 쓰레기의 수소 생성 잠재량은 하수 슬러지보다 높았다. 그러나 하수 슬러지를 13~19% 혼합하였을 경우에 수소 생성 잠재량이 증가하는 현상이 발견되었다. 이는 하수 슬러지의 첨가로 인해 수소 생성 미생물의 생장에 필요한 단백질이 충분히 공급되어 발생하는 현상으로 사료된다. 최대 비 수소생성 잠재량은 122.9 mL/g carbohydrate_{added}-COD로 혼합비 87:13(음식물 쓰레기: 하수 슬러지), VS 3%에서 관찰되었다. 최대 수소 생성 속도의 경우 VS와 음식물쓰레기 비율이 높을수록 높은 값을 나타내었으며 최대값은 111.2 mL H₂/g VSS/h였다. 이로 미루어 볼 때, 음식물쓰레기와 하수슬러지는 수소 생성에 있어 각각 주 기질과 보조 기질로 활용되기에 적합한 것으로 판단된다.

핵심용어 : 단백질, 수소, 음식물쓰레기, 하수 슬러지, 혼합비, VS 농도

1. 서론

현재 인류의 삶을 지탱하고 있는 화석연료는 한정된 양과 오염물질 배출(이산화탄소, 일산화탄소, 탄화수소, 황산화물, 질산화물, 미세먼지 등)으로 인해 가까운 장래에 재생가능하고 오염발생이 없는 에너지원으로 대체되어야 할 운명에 있다. 현재 가장 유력하게 거론되고 있는 대체에너지원은 수소이다.¹⁾ 수소는 우주 전체에 무한정으로 존재하고, 연소 과정에서 오염물질을 전혀 배출하지 않으며 높은 에너지효율(122 kJ/g)을 가지고 있다. 또한, 연료전지를 통해 전기로 직접 전환이 가능하여 현재의 에너지 시스템을 대체하기에 가장 적절하다.²⁾ 그러나 기존의 주요 수소 생성 방법인물 전기분해나 탄화수소 열분해 등은 생성되는 수소보다 더 많은 양의 화석연료를 소모하는 문제가 있어, 생물학적 방법을 이용한 수소 생성에 대한 관심이 증대되고 있는 상황이다. 생물학적 수소 생성 방법에는 크게 두 가지가 있는데, 그 중 혐기성 발효 공정이 광합성 공정에 비해 공학적으로 타당성이 높은 것으로 보고 되고 있다.³⁾ 또한 이 경우 다양한 유기성폐기물을 기질로 사용할 수 있어, 기존의 혐기성처리 공정을 이용, 개선할 수 있는 가능성이 존재한다.⁴⁾ 혐기성 수소 생성 미생물 중 대표적인 것은 *Clostridium* sp.로 주로 탄수화물로부터 수소를 생성한다. 순수 배양한 *Clostridium* sp.가 포도당 등의 용해성 기질을 분해할 때, 수소 생성 효율은 0.7~2.1 mole H₂/mole hexose_{consumed}이며, 이 때의 주요 부산물은n-butyrate인 것으로 보고되고 있다.^{5, 6)} 한편, 실폐수 또는 폐기물을 기질로 사용했을

때에는 혐기성 발효 과정에서 최대 10~70 mL H₂/g VS의 수소 생성이 가능한 것으로 알려져 있다.^{7, 8, 9, 10)}

^{11, 12)} 그러나, 수소 생성이 합수율, 탄수화물 함량, 기질/영양소 비율 등의 폐기물 특성에 크게 좌우될 것이 분명함에도 이에 대한 체계적인 연구 결과는 보고된 바가 없는 상황이다.

음식물 쓰레기와 하수 슬러지는 국내의 대표적인 유기성 폐기물이다. 2001년 현재 음식물 쓰레기의 일일 발생량은 11,237 톤으로 전체 생활 폐기물의 23.2%를 차지하며, 부패성으로 인해 수집, 운반, 처분 과정에서 다양한 문제를 유발한다.¹³⁾ 반면, 높은 탄수화물 비율과 가수분해가능성으로 인해 수소 생성에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.¹⁴⁾ 하수 슬러지의 경우 소화 및 탈수 과정을 거친 후 슬러지 케이크로 폐기되는데 그 양은 일일 5,569 톤에 이른다. 현재 이의 적절한 처리 방안을 마련하지 못해 72%가 해양 투기되고 있으나 이 또한 런던 협약에 의해 금지될 것으로 예상되고 있다.¹⁵⁾ 따라서 기존의 혐기성 소화조 효율을 향상시켜 슬러지 케이크의 발생량을 줄이고 재활용성을 높이는 노력이 절실히 요구되며, 이에 따라 상분리 공정과 높은 유기물 농도를 가진 다른 유기성폐기물과의 혼합 소화의 적용이 활발히 시도되고 있다.^{16, 17)} 만약, 산생성 과정에서 수소 생성이 진행될 수 있다면, 하수 슬러지 역시 수소 생성을 위한 좋은 기질로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 음식물 쓰레기와 하수 슬러지를 사용한 수소 생성 가능성을 타진해 보았다. 다양한 VS 농도와 혼합비에서의 실험이 수행되었으며

그 결과를 표면 분석법에 적용하여 최적 조건을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

식종균은 하수처리장 내의 소화조에서 채취하였으며 pH, 알칼리도, VSS는 각각 7.6, 2.83 g CaCO₃/L, 5.5g/L이었다. 수소이용균을 사멸시키고 수소생성균의 발아를 촉진시키기 위해 90°C에서 10분간 열처리한 후 사용하였다.¹⁸⁾ 음식물 쓰레기는 학생식당에서 채취하여 혐기성 조건에서 분쇄하였으며 하수 슬러지는 하수처리장 농축조에서 채취하였다. 두 기질 모두 2.00mm 채로 거른 후 사용하였다. [Table 1]에 기질의 성상을 나타내었다.

실험은 총 31개의 각기 다른 VS 농도 및 혼합비에 대하여 415 mL Wheaton 병에서 회분식으로 진행되었다. VS 농도는 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0%였으며 음식물 쓰레기:하수 슬러지 혼합비는 VS 기준으로 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 이었다. 다만, 하수 슬러지 농도의 한계로 인해 VS 3.0%에서의 혼합비 20:80, 0:100, VS 5.0%에서의 혼합비 40:60, 20:80, 0:100은 시도되지 못했다. 각각의 병에 식종균 20mL와 적정량의 음식물쓰레기 및 하수슬러지를 주입한 후 KH₂PO₄ 200mg, MgCl₂ · 4H₂O 14mg, Na₂MoO₄ · 4H₂O 2mg, CaCl₂ · 2H₂O 2mg, MnCl₂ · 6H₂O 2.5mg,

FeCl₂ · 4H₂O 10mg을 첨가하였다. 그 후 탄수화물/알칼리도를 1.0±0.1로 조절하기 위한 적정량의 NaHCO₃를 주입하고 총 부피가 200mL가 되도록 증류수를 첨가하였다. 1 M HCl 또는 1 M KOH로 pH를 6.0으로 조절하고 질소 가스로 1분간 공기층을 채운후 고무 격막이 있는 뚜껑으로 밀봉하고 35°C, 100rpm에서 진탕배양을 시작하였다. 반응 도중 발생 가스량은 20-200mL 범위의 유리 주사기로 측정하였다. 이와 동시에 일회용 주사기를 사용하여 상등액을 채취하여 액체 분석에 이용하고, pH를 측정하여 5.0-6.0을 벗어날 경우 1 M HCl과 1 M KOH를 사용하여 반응조 내의 pH를 재조정하였다.

기체의 조성은 thermal conductivity detector를 장착한 gas chromatography(Gow Mac series 580, USA)를 이용하여 측정하였다. 이 때 column은 N₂, CH₄, CO₂ 분석에는 6ft×1/8inch stainless steel column with porapak Q(80/100 mesh), H₂ 분석에는 6ft×1/8inch stainless steel column with molecular sieve 5A를 각각 사용하였으며 운반기체로는 헬륨을 사용하였다. 유기산과 알코올은 시료를 0.45µm membrane filter로 거른 후 high performance liquid chromatography를 사용하여 측정하였다.¹⁴⁾ 탄수화물은 UV 파장 480, 484, 490nm에서 페놀-황산 방법으로 측정하였으며,⁶⁾ 단백질은 유기질소 함량으로부터 계산되었다(9.375g COD/g organic nitrogen).¹⁹⁾ Chemical

[Table 1] Characteristics of Substrates

Parameter	Unit	Food waste	Sewage sludge
Total solids	%	15.9	5.0
Volatile solids	%	15.2	2.5
Total COD	g/L	158.4	31.9
Soluble COD	g/L	50.3	0.14
Total carbohydrate	g COD/L	84.9	5.0
Total protein	g COD/L	37.7	18.4
Total Kjeldahl nitrogen	g N/L	4.4	2.3
pH		4.6	7.5
Alkalinity	g CaCO ₃ /L	0.4	4.7

oxygen demand(COD), suspended solids(SS), volatile suspended solids(VSS), total Kjeldahl nitrogen(TKN), 암모니아, pH는 Standard methods에 따라 측정하였다.²⁰⁾

누적 수소 생성 곡선은 modified Gompertz 식 (1)을 통해 해석되었다.^{21, 22, 23)}

$$H = P \times \exp\left[-\exp\left(\frac{R_m}{P}(\lambda - t)e + 1\right)\right] \quad (1)$$

여기서, H는 누적 수소 발생량(mL), P는 최대 수

소 발생량(mL), R_m은 수소 생성 속도(mL/day), λ는 지체 시간(days), e는 exponential 1.

발효 공정과 같은 생물학적 영역에서는 진행되는 현상에 대한 기본 이해가 부족하여 알맞은 기계식을 유도하기가 힘든 경우가 많다. 이러한 경우에는 오히려 실험식과 통계적인 방법을 결합한 표면분석법을 이용하는 것이 유리하다.²⁴⁾ 본 연구에서는 VS 농도와 혼합비가 수소 생성에 미치는 영향을 (2)와 같은 2변수, 2차식으로 분석하였다.²⁵⁾

[Table 2] Kinetic Parameters on Hydrogen Production calculated from Equation (1)

VS (%)	Food waste (% VS basis)	P (mL H ₂)	R _m (mL/day)	λ (days)	R ²
5.0	100	339.7	596.6	0.23	0.993
5.0	80	308.0	367.0	0.23	0.993
5.0	60	146.3	139.9	0.09	0.994
3.0	100	355.1	504.2	0.28	0.999
3.0	80	347.2	419.8	0.26	0.993
3.0	60	212.5	290.4	0.15	0.999
3.0	40	48.6	78.9	0.12	0.999
2.0	100	208.9	359.0	0.78	0.992
2.0	80	186.5	369.6	0.49	0.993
2.0	60	120.0	248.2	0.34	0.999
2.0	40	38.4	71.3	0.12	0.999
2.0	20	8.8	29.0	0.16	0.999
2.0	0	-	-	-	-
1.5	100	119.5	79.2	0.24	0.988
1.5	80	105.7	150.5	0.35	0.999
1.5	60	55.2	110.9	0.25	0.994
1.5	40	28.8	29.0	0.23	0.990
1.5	20	4.7	7.9	0.24	0.992
1.5	0	-	-	-	-
1.0	100	74.4	81.8	0.44	0.998
1.0	80	69.4	84.5	0.36	0.999
1.0	60	47.4	71.3	0.37	0.994
1.0	40	17.6	44.9	0.14	0.992
1.0	20	1.9	2.6	0.27	0.986
1.0	0	-	-	-	-
0.5	100	35.9	73.9	0.28	0.999
0.5	80	18.2	21.1	0.00	0.984
0.5	60	3.4	7.9	0.05	0.993
0.5	40	-	-	-	-
0.5	20	-	-	-	-
0.5	0	-	-	-	-

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (2)$$

여기서 Y는 추정값, x_1 과 x_2 는 독립 변수, β_1 과 β_2 은 선형 계수, β_{11} 과 β_{22} 는 이차항 계수, β_{12} 는 상호작용 계수.

식 (1)과 (2)의 모든 매개 변수는 Newtonian algorithm을 통해 구했다. 100번의 반복계산을 통해 실측값과 추정값 사이의 sum of the square errors(SSE)를 최소화하였으며, 추정값은 SSE, correlation coefficient(R2), standard errors (SE), 95% confidence limits, t-values, F-test를 통해 검증되었다.

3. 결과 및 고찰

(Table 2)에서 볼 수 있듯이 누적 수소 발생 곡선은 식 (1)을 통해 성공적으로 모사되었다. 모든 경우에 있어 R^2 가 0.984 보다 컸으며 t-value 또한 항상 $t_{0.025, 5} = 2.571$ (표 값) 이상이었다.²⁵⁾

각 조건에서의 비 수소 생성 잠재량(mL H₂/g carbohydrate_{added}-COD)는 각각의 P를 주입된 탄수화물량으로 나누어 계산하였다. 이렇게 구해진 값을 표면 분석법에 적용하여 음식물 쓰레기 함량(x_1)과 VS 농도(x_2)이 비 수소 생성 잠재량에 미치는 영향을 식 (3)과 같음을 도출하였다.

(Specific H₂ production potential)

$$= -39.793 + 2.069x_1 + 48.431x_2 - 0.011x_1^2 - 8.103x_2^2 - 0.015x_1x_2 \quad (3)$$

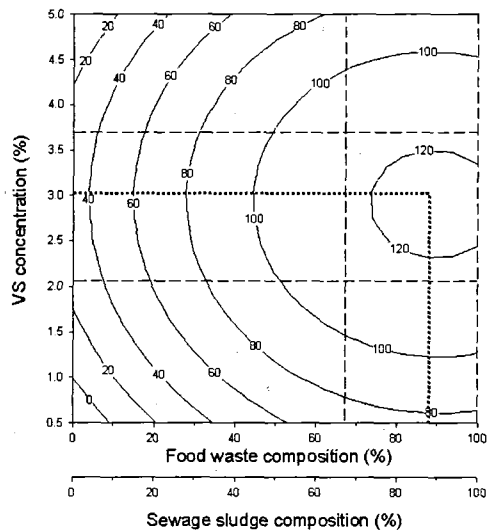
(R²=0.898, F=31.52)

계산된 F값은 $F_{0.05, 5, 25} = 2.60$ (표 값)보다 커서 도출된 상관관계가 타당성이 있음을 뒷받침하였다. (Fig. 1)은 실험된 모든 VS 농도에서 음식물 쓰레기만을 사용하였을 때의 비 수소 생성 잠재량이 하수 슬러지만을 사용했을 때 보다 크다는 것을 보여준다. 각각의 최대 비 수소 생성 잠재량은 121.6, 32.6 mL H₂/g carbohydrate_{added}-COD였다. 하수 슬러지의 낮은 수소 생성 잠재량을 보이는 이유

는 높은 난분해성물질의 함량과 수소 이용균(메탄생성균)의 존재 때문인 것으로 사료된다.¹¹⁾

그러나, 모든 VS 조건에서 하수 슬러지를 13-19% 주입한 경우 음식물 쓰레기만 사용했을 때에 비해 비 수소 생성 잠재량이 향상되었다. 이에 따라, 최대 비 수소 생성 잠재량(122.9 mL H₂/g carbohydrate_{added}-COD)은 혼합비 87:13, VS 3.0%에서 구현될 수 있음을 알 수 있었다. 이 조건에서의 단위 VS 당 수소 발생량은 60.1 mL/g VS로 기존에 보고된 결과들과 비교했을 때 상당히 우수한 값이다.^{7, 8, 9, 10, 11, 12)} 90% 용인 조건은 혼합비 68:32에서 100:0, 그리고 VS 2.1-3.8%였다. 수소 발효가 경제적 타당성을 얻기 위해서는 최소 1% TS의 기질 농도에서 효과적인 전환이 가능해야 하다고 보고되고 있다.¹⁵⁾ 본 연구에서 구해진 최적 및 용인 VS 농도는 음식물 쓰레기와 하수 슬러지가 수소 발효를 위한 주기질과 보조기질로서 적합할 것이라는 사실을 뒷받침 해준다.

적절한 농도의 무기염류(주로 인과 철)가 수소 생성을 향상시킨다는 사실이 보고된 바 있지만,¹⁶⁾ 본



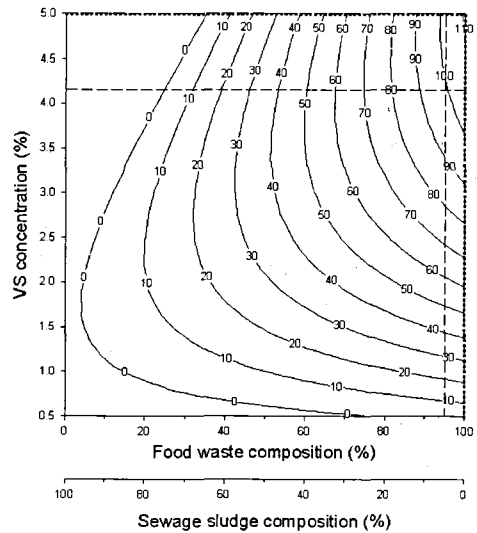
(Fig. 1) Contour lines of specific hydrogen production potential (mL H₂/g carbohydrate_{added}-COD) versus waste composition and VS concentration dotted lines (···) and dashed lines (—) indicate the optimum conditions and the accepted conditions, respectively.

경우에는 무기 염류들이 충분히 공급되었으므로 이것으로는 하수 슬러지 주입을 통한 수소 향상 효과를 설명할 수 없다.^{6, 22)} 질소의 경우에도 외부에서 주입되지는 않았지만, 탄수화물 대 질소의 비율이 언제나 19.3 g carbohydrate-COD/g TKN-N보다 낮아 이 역시 원인이 되기 힘들다.^{5, 27, 28)} 가장 타당한 것으로 보이는 설명은 단백질의 공급이다. 펩톤이나 yeast extract 같은 단백질을 주입하였을 때 암모니아나 요소 같은 무기 질소를 공급했을 때보다 수소 생성이 향상된다는 것은 많은 연구자들에 의해 보고된 바 있는 사실이다.^{29, 30, 31)} 본 실험에서 음식물 쓰레기에는 탄수화물이 풍부한 반면 (0.56 g carbohydrate-COD/g VS and 0.25 g protein-COD/g VS), 하수 슬러지에는 단백질이 풍부했다 (0.20 g carbohydrate-COD/g VS and 0.73 g protein-COD/g VS). 하수 슬러지의 분율을 0.00에서 0.19로 높였을 때 탄수화물 대 단백질의 비는 2.24에서 1.87(g carbohydrate-COD/g protein-COD)로 감소하였다.

비 수소 생성 속도(mL H₂/g VSS/h)는 R_m을 식 종균의 양으로 나누어 구하였다. 표면 분석법의 적용 결과는 식 (4)와 같다.

$$\begin{aligned}
 & \text{(Specific H}_2 \text{ production rate)} \\
 & = -14.950 + 0.089x_1 + 16.060x_2 \\
 & \quad + 0.001x_1^2 - 4.980x_2^2 - 0.354x_1x_2 \quad (4) \\
 & (R^2=0.890, F=38.85)
 \end{aligned}$$

이 경우에도 계산된 F값은 F_{0.05, 5, 25} = 2.60 (표값)보다 컸다. 비 수소 생성 속도는 VS 농도와 음식물 쓰레기 분율이 증가함에 따라 높아짐을 (Fig. 2)에서 확인할 수 있다. 수소 생성 속도가 수소 생성 잠재량에 비해 생물학 저해를 적게 받는다는 것은 다른 연구자들에 의해서도 보고된 바가 있다.^{8, 21)} 최대 비 수소 생성 속도는 111.2 mL H₂/g VSS/h로 현재까지 보고된 비 수소 생성 발생 속도가 대부분 17-43 mL H₂/g VSS/h 임을 고려했을 때, 상당히 높은 수치인 것을 알 수 있다.^{8, 9, 29)} 90% 용인 조건은 음식물 쓰레기 95% 이상, VS 4.1%였다.



[Fig. 2] Contour lines of constant specific hydrogen production rate (mL H₂/g VSS/h) versus waste composition and VS concentration dotted lines (···) and dashed lines (—) indicate the optimum conditions and the accepted conditions, respectively.

4. 결론

음식물 쓰레기와 하수 슬러지를 이용한 수소 발효의 타당성을 검토하기 위해 31개의 회분식 실험이 수행되었다. 표면분석법은 비 수소 생성 잠재량과 비 수소 생성 속도에 미치는 VS 농도(0.5-5.0%)와 혼합비(100:0-0:100, VS 기준)의 영향을 효과적으로 정량화할 수 있었다. 음식물 쓰레기와 하수슬러지는 각각 수소발효의 주요 기질과 보조재로 적합한 것으로 판단된다. 도출된 주요 결과는 다음과 같다.

- 1) 음식물 쓰레기는 하수 슬러지에 비해 높은 수소 생성 잠재량을 가지고 있었다. 이들로부터 얻을 수 있는 최대 수소발생량은 각각 121.6, 32.6 mL H₂/g carbohydrate-added-COD이었다.
- 2) VS 기준으로 13-19%의 하수 슬러지를 음식물 쓰레기에 주입할 경우 수소 생성 잠재량이 상승하는 현상이 실험에 사용된 모든 VS 조건에서 발견되었다. 최대 비수소 생성 잠재량은 혼합비 87:13(음식물 쓰레기:하수 슬러지), VS 3.0%에서 122.9 mL

H₂/g carbohydrateadded-COD인 것으로 계산되었다.

3) 비 수소 생성 속도는 음식물 쓰레기 분율과 VS가 증가함에 따라 증가하였으며, 최대값은 111.2 mL H₂/g VSS/h이었다.

사사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업(No. M1-0203-00-0063)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Momirlan, M. and Veziroğlu, T., "Recent directions of world hydrogen production", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 3, pp. 219-231 (1999).
- Rifkin, J., *The hydrogen economy: the creation of the worldwide energy web and the redistribution of the power on earth*. New Work, NY, US: Penguin Putnam, pp. 15-17(2002).
- Hallenbeck, P. C. and Benemann, J. R., "Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes", *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, pp. 1185-1193(2002).
- Lay, J.-J., "Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen", *Biotech. Bioeng.*, 68(3), pp. 269-278(2000).
- Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L. and Noike, T., "Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging", *Bioresource Technol.*, 73, pp. 59-65(2000).
- Fang, H. H. P. and Liu, H., "Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture", *Bioresource Technol.*, 82, pp. 87-93(2002).
- Ueno, Y., Otauka, S. and Morimoto, M., "Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture", *J. Ferment. Bioeng.*, 82, pp. 94-207(1996).
- Lay J.-J., Lee, Y. J. and Noike, T., "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste", *Wat. Res.*, 33(11), pp. 2579-2586(1999).
- Noike, T. and Mizuno, O., "Hydrogen fermentation of organic municipal wastes", *Wat. Sci. Tech.*, 42(12), pp. 155-162(2000).
- Noike, T., Takabatake, H., Mizuno, O. and Ohba, M., "Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria", *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, pp. 1367-1371(2002).
- Wang, C. C., Chang, C.W., Chu, C. P., Lee, D. J., Chang, B.-V., Liao, C. S. and Tay, J. H., "Using filtrate of waste biosolids to effectively produce bio-hydrogen by anaerobic fermentation", *Wat. Res.*, 37, pp. 2789-2793(2003).
- Wang, C. C., Chang, C. W., Chu C. P., Lee D. J., Chang, B.-V. and Liao, C. S., "Producing hydrogen from wastewater sludge by *Clostridium bifermentans*", *J. Biotechnol.*, 102, pp. 83-92(2003).
- 환경부, 2001 폐기물 발생 및 처리 현황(2002).
- Han, S.-K. and Shin, H.-S., "Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste", *Int. J. Hydrogen Energy* (accepted)
- 김대수, "폐기물 해양배출규제 계획 및 전망", *유기성폐자원학회지* 11(1), pp. 18-21(2003).

16. Lafitte-Trouquē, S. and Forster, C. F., "Dual anaerobic co-digestion of sewage sludge and confectionery waste", *Bioresource Technol.*, 71, pp. 77-82(2000).
17. Schafer, P. L. and Farrell, J. B., "Advanced anaerobic digestion systems", *Wat. Env. Tech.*, 12(11), pp. 26-32(2000).
18. Hawkes, F. R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L., Hussy, I., "Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization", *Int. J. hydrogen energy*, 27, pp. 1339-1347(2002).
19. Miron Y., Zeeman G., Van Lier, J. B., Lettinga G., "The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems", *Wat. Res.*, 34(5), pp. 1705-1713(2000).
20. APHA AWWA WEF. Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington, D.C., USA: APHA,1998.
21. Lay, J.-J., "Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose", *Biotechnol. Bioeng.*, 74(4), pp. 280-287(2001).
22. Lee, Y. J., Miyahara, T. and Noike, T., "Effect of iron concentration on hydrogen fermentation", *Bioresource Technol.*, 80, pp. 227-231(2001).
23. Chen, C.-C., Lin, C.-Y. and Lin, M.-C., "Acid-base enrichment enhances anaerobic hydrogen production process", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 58, pp. 224-228(2002).
24. Yang, K., Yu, Y. and Hwang, S., "Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation", *Wat. Res.*, 37, pp. 2467-2477(2003).
25. Devore, J. L., Probability and statistics for engineering and the sciences, 4th ed., Pacific Grove, CA, USA: Brooks/Cole publishing company, pp. 550-554(1995).
26. Okamoto, M., Miyahara, T., Minuno, O. and Noike, T., "Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solids wastes", *Wat. Sci. Tech.*, 41(3), pp. 25-32(2000).
27. Van Ginkel, S., Sung, S. and Lay, J.-J., "Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration", *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 4726-4730(2001).
28. Lin, C. Y. and Lay, C. H., "Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora", *Int. J. Hydrogen Energy*(in press)
29. Taguchi, F., Yamada, K., Hasegawa, K., Taki-Saito, T. and Hara, K., "Continuous hydrogen production by *Clostridium* sp. Strain No. 2 from cellulose hydrolysate in an aqueous two-phase system", *J. Ferment. Bioeng.*, 82(1), pp. 80-83(1996).
30. Ueno, Y., Haruta, S., Ishii, M. and Igarashi, Y., "Microbial community in anaerobic hydrogen-producing microflora enriched from sludge compost", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 57, pp. 555-562(2001).
31. Mitchell, W. J., Biology and physiology. In: Bahl, H. and Pürre, P., *Clostridia: Biotechnology and medical applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, pp. 53-68(2001). ☒