

회분식 혐기소화에 의한 혐기적 유기물 분해율의 보정 방법

김승환 · 오승용 · 김창현 · 윤영만*

한경대학교 바이오가스연구센터

Correction Method of Anaerobic Organic Biodegradability by Batch Anaerobic Digestion

Seung-Hwan Kim, Seung-Yong Oh, Chang-Hyun Kim, and Young-Man Yoon*

Biogas Research Center, Hankyong National University, Anseong 456-749, Republic of Korea

This research was carried out to develop the correction method of VDI4630 method improving accuracy, and investigated the effects of carbonate ion (CO_3^{2-}) and reactant water (H_2O) on anaerobic organic biodegradability in VDI4630 method. Pig blood, pig intestine residue, pig digestive tract content, and cattle rumen content were experimented as waste biomasses. Chemical formulas of pig blood, pig intestine residue, pig digestive tract content, and cattle rumen content were $\text{C}_{3.78}\text{H}_{8.39}\text{O}_{1.46}\text{N}_1\text{S}_{0.01}$, $\text{C}_{9.69}\text{H}_{15.42}\text{O}_{2.85}\text{N}_1\text{S}_{0.03}$, $\text{C}_{25.17}\text{H}_{43.32}\text{O}_{15.04}\text{N}_1$, $\text{C}_{27.23}\text{H}_{42.38}\text{O}_{15.93}\text{N}_1\text{S}_{0.11}$, respectively. And amount of reactant moisture for the anaerobic degradation of organic materials were 0.336, 0.485, 0.227, 0.266 mol, respectively. In pig blood, pig intestine residue, pig digestive tract content, and cattle rumen content, anaerobic organic biodegradability presented as B_u/B_{th} were 82.3, 81.5, 70.8, and 66.1%, and anaerobic organic biodegradability (AB) by VDI4630 method were 72.2, 87.8, 74.2, 62.0%, and that were significantly different with anaerobic organic biodegradability presented as B_u/B_{th} . The effects of carbonate ion and reactant water on anaerobic organic biodegradability were not significant, but Accuracy of anaerobic organic degradability was expected to able to be improved by the correction method of VDI4630 considering the carbonate ion at digestate and the reactant water quantified.

Key words: Biodegradability, Anaerobic reactor, BMP(Biochemical methane production), Biomass

서 언

메탄생산퍼텐셜 (BMP, Biochemical methane potential) 측정법은 가축분뇨, 남은 음식물, 작물재배잔사 등의 각종 유기성 부산물이 혐기적으로 분해되는 과정에서 발생하는 메탄 (CH_4)의 생산량과 유기물의 혐기적 분해율을 측정하기 위해 개발된 방법이다 (VDI4630, 2006). 메탄생산퍼텐셜 측정법에 의해 얻어진 유기물의 메탄생산량과 혐기적 유기물 분해율은 혐기소화 공정의 설계, 성능, 경제성 평가의 중요한 지표로서 활용된다. 메탄생산퍼텐셜의 측정은 Owen et al. (1979)이 메탄생산퍼텐셜 측정 사례를 보고한 이래, Owens and Chynoweth (1993), Angelidaki and Senders (2004), Hansen et al. (2004) 등이 유기성 폐기물에서의 메탄생산 퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율에 관한 다양한 측정 및 해석 방법을 보고하고 있으며, 국내에서는 Kim et al. (2010), Shin et al. (2011) 등이 각종 농축산 부산물의 메탄

생산 퍼텐셜을 보고하고 있으나 그 측정 방법은 주로 국외 선행연구 사례 (Owens and Chynoweth, 1993; Hansen et al., 2004)에 근거하고 있다.

메탄생산 퍼텐셜의 측정은 회분식 혐기반응기를 이용하여 시험대상 유기물 (기질)에 혐기미생물 (접종액)을 접종하고, 일정한 온도조건(중온 35°C , 고온 55°C 인근)에서 혐기 배양하는 미생물 반응에 기초하고 있어, 시험에 사용되는 접종액의 종류, 기질과 접종액의 비율, 배양온도에 따라 다양한 결과를 나타낸다. 이로 인하여 여러 연구자에 의해 얻어진 메탄생산퍼텐셜을 비교 검토하는 데는 많은 어려움이 있다 (Angelidaki et al., 2009). 따라서, 정확한 메탄생산 퍼텐셜과 혐기적 유기물의 분해율을 측정하기 위해 미국에서는 ASTM E2170-01 (2008)의 표준 분석법을 운영하고 있으며, 독일에서는 VDI4630 (2006)에 기초하는 표준 분석법을 마련하고 있다. 그러나 우리나라의 경우 아직까지 메탄 생산퍼텐셜 및 혐기적 유기물 분해율 측정에 관한 표준분석법이 구비되어 있지 않은 상황이다.

미국의 ASTM E2170-01은 유기물의 혐기적 분해율을 측정하는 표준분석법으로 혐기소화 과정에서 발생하는 바

접수 : 2012. 11. 8 수리 : 2012. 12. 4

*연락처 : Phone: +82316705665

E-mail: yyman@hknu.ac.kr

이오가스의 주성분을 메탄과 이산화탄소 (CO₂)로 가정하고 반응기에서 발생하는 바이오가스의 압력을 측정하여 이상 기체상태방정식을 통해 발생가스 중의 탄소 (C) 함량을 산출하는 것을 특징으로 하고 있다. 또한 혐기소화 과정에서 이산화탄소가 소화액에 용해 탄산이온 (CO₃²⁻)이 기질의 혐기분해 과정에서 기인한다는 점에서 소화액 중의 탄산이온의 농도를 측정하여 원료 (기질)의 혐기적 분해율을 보정한다. 독일의 VDI4630도 혐기소화에서 발생하는 바이오가스의 주성분을 메탄과 이산화탄소로 가정하고는 있으나 유기물의 혐기적 분해과정에서 발생하는 바이오가스량 (mL)과 바이오가스 중 메탄, 이산화탄소의 농도 (%)를 측정하여, 온도, 압력, 바이오가스 중의 수분함량, 혐기반응기 상부의 여유공간 (Head space) 등을 보정하여 메탄생산퍼텐셜 및 유기물의 혐기적 분해율을 산출하는 것을 특징으로 하고 있다.

ASTM E2170-01과 VDI4630은 혐기소화과정에서 발생하는 메탄과 이산화탄소가 기질의 유기물에서만 기인하는 것으로 가정한다. 그러나, 유기물의 혐기소화에는 일정량의 수분이 반응물로 참여하고 있어 유기물의 혐기 분해율을 산출하는 경우 분해율이 과대평가될 소지가 있으며, 특히 탄화수소함량이 많은 지방성분의 경우 반응물로 수분의 참여량이 많아 혐기적 분해율이 더 과대하게 평가될 우려가 지적되고 있다 (VDI4630, 2006). 또한 VDI4630은 혐기소화과정에서 발생하여 소화액에 녹아 있는 탄산이온의 분해율 영향을 무시하고 있는 상황이다 (Shin et al., 2011).

따라서, 본 연구는 유기성 바이오매스의 혐기소화를 평가에 주로 이용되는 VDI4630법에 대하여 소화액에 녹아 있는 탄산이온과 혐기소화 미생물 반응에 참여하는 수분이 유기물의 혐기적 분해율에 미치는 영향을 분석하였으며, 이를 위해 탄산이온과 수분반응물에 의한 유기물의 혐기적 분해율 산출 보정식을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료 본 연구에서는 폐기물계 바이오매스의 혐기적 유기물 분해율의 산출 방법별 비교·분석을 위하여 축산 부문에서 발생하는 동물성 바이오매스인 돼지 혈액 (Pig blood), 돼지 내장잔재물 (Pig intestine residue)과 식물성 바이오매스인 돼지 장내잔재물 (Pig digestive tract content), 소 반추위잔재물 (Cattle rumen content)을 도축 가공장(전

북 김제)에서 수집하여 시험에 공시하였다.

이론적 메탄퍼텐셜 (Theoretical methane potential, B_{th}) 이론적 메탄퍼텐셜은 유입원료 중의 유기물 전량이 혐기적 미생물 화학 반응을 통해 메탄으로 전환되는 것으로 가정하여 구한 이론적인 메탄생산량이다. 이론적 메탄퍼텐셜은 바이오매스의 전원소 분석 결과로부터 Boyle (1976)의 유기물 분해 반응식 (1)을 이용하여 화학양론적으로 산출한다 (식 (2)). 산출한 이론적 메탄퍼텐셜 (B_{th}, L g⁻¹-VS_{added})은 휘발성 고형물 (Volatile solid) 함량을 기준으로 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 이론적인 메탄생산량으로 표현된다.

$$C_a H_b O_c N_d S_e + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2} \right) H_2O \rightarrow \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4} \right) CH_4 + \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4} \right) CO_2 + dNH_3 + eH_2S$$

$$B_{th} (L g^{-1} - VS_{added}) = 22.4 \times \left[\frac{\left(\frac{4a + b - 2c - 3d - 2e}{8} \right)}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \right]$$

메탄생산퍼텐셜 (BMP; Biochemical methane potential)

시험 메탄생산퍼텐셜은 회분식 혐기반응기를 이용하여 38°C에서 76일간 배양하였다 (Hansen et al., 2004). 반응기질 (S; Substrate)은 공시시료를 분쇄·균질화하고, 접종액 (I; Inoculum)은 가축분뇨와 음식물 통합혐기소화 시설 (안성 일죽)의 혐기소화조에서 소화액을 채취한 후 8일간 38°C에서 혐기 배양시키고, 잔여가스를 제거한 후 시험에 공시하였다. 기질 (S)과 접종액 (I)은 VS 기준으로 함량비 (S/I)가 0.5가 되도록 조정하여 4반복으로 혐기 반응기를 준비하였다. 메탄 생산 퍼텐셜의 측정을 위한 회분식 혐기반응기는 160 mL serum bottle을 이용하였고, 상층부는 N₂ 가스를 충전하여 공기가 없는 상태에서 완전 밀폐시키고 중온 (38°C)에서 배양하였다. 배양기간 중 주기적으로 바이오가스 생산량과 바이오가스 성상을 측정하였으며, 1일 1회 흔들어서 반응기를 교반하였다. 접종액의 화학적 성상은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical characteristics of inoculum.

	pH	TS	VS	TKN	NH ₄ ⁺ -N	Alkalinity
	-	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹ as CaCO ₃
Inoculum	8.4	17.0 (0.477) [†]	10.6 (0.399)	5.1 (0.246)	3.4 (0.033)	6.9 (0.208)

[†]Values in parentheses are standard deviations.

BMP 시험을 통한 실험적 메탄생산퍼텐셜 ($B_i, L g^{-1}-VS_{added}$)을 분석하기 위하여 회분식 혐기배양 기간 중 메탄 발생량을 측정하고 VDI4630 (2006)의 근거하여 누적 메탄생산곡선을 구하였다. BMP시험에서 측정간에 생산된 메탄 생산량은 식 (3)과 같이 온도와 압력의 보정을 통해 표준상태 ($0^{\circ}C$, 1 기압), 건조가스 (Dry gas)의 부피로 나타내었으며, 이를 이용하여 누적 메탄생산곡선을 구하였다. 식 (3)에서 V_{CH_4} 은 $0^{\circ}C$, 1 기압에서의 메탄가스의 부피 (L), $V_{CH_4 at T^{\circ}C}$ 은 $T^{\circ}C$ 에서의 메탄가스의 부피 (L), T 는 메탄가스 부피측정 당시의 가스온도 ($^{\circ}C$), P 는 메탄가스 부피측정 당시의 기압 (mmHg), P_w 는 $T^{\circ}C$ 에서의 수분의 포화수증기압 (mmHg)이다. 본 연구에서는 P 를 760 mmHg로 간주하여 계산하였다.

$$V_{biogas}(L) = V_{biogas at T^{\circ}C}(L) \times \frac{273}{(273 + T)} \times \frac{(P - P_w)}{760} \quad (3)$$

누적 메탄생산곡선은 Modified Gompertz model (식 4)을 이용하여 SigmaPlot(ver. 9.0)으로 해석하였으며 (Lay et al., 1998), Modified Gompertz model에서 M 은 누적 메탄생산량 (mL), t 는 혐기배양기간 (days), P 는 메탄생산퍼텐셜 (mL), e 는 $\exp(1)$, R_m 은 최대메탄생산속도 ($mL day^{-1}$), λ 는 지체성장시간 (lag growth phase time; days)을 나타낸다.

$$M = P \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m \times e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (4)$$

혐기적 유기물 분해율 (AB, Anaerobic biodegradability) 본 연구에서는 유기물의 혐기적 유기물 분해율을 산출하기 위해 네 가지 식 (5)–(8)의 분해율 산출 방식을 비교하였다. 식 (5)는 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 실험적 메탄생산퍼텐셜의 비율로 유기물의 혐기적 분해율을 나타내는 방법으로 메탄생산퍼텐셜 시험의 결과를 직접 이용하여 유기물의 분해율을 계산할 수 있는 장점이 있다 (Rapaso et al., 2011). $B_{i,u}$ 는 i 번째 날에 메탄생산퍼텐셜 ($L g^{-1}-VS_{added}$), B_{th} 는 이론적 메탄생산퍼텐셜 ($L g^{-1}-VS_{added}$)이다.

$$AB_{i, CH_4} = \frac{B_{i,u}}{B_{th}} \times 100 \quad (5)$$

$$AB_{i, VS-VDI4630} = \frac{V_{i, biogas} \times C_{i, CH_4 + CO_2}}{m_{substrate} \times (VS_{substrate} + VFA_{substrate}) \times 0.93} \times 100 \quad (6)$$

식 (6)은 VDI4630 (2006)에 의한 유기물 분해율 산출식으

로서 $AB_{i, VS-VDI4630}$ 는 i 번째 날의 휘발성 고형물 (VS)의 분해율 (%), $V_{i, biogas}$ 는 i 번째 날에 건조 바이오가스의 생산량 (mL), $C_{i, CH_4 + CO_2}$ 는 i 번째 날에 바이오가스 중 메탄과 이산화탄소의 질량분율 ($g mL^{-1}$), $m_{substrate}$ 는 기질의 질량 (g), $VS_{substrate}$ 는 기질의 VS 농도 ($g g^{-1}$), $VFA_{substrate}$ 는 기질의 휘발성 지방산 (VFA)의 농도 ($g g^{-1}$), 0.93은 VS 중 바이오가스 전환율 (바이오매스 전환율 7% 제외)로 나타낸다. VDI4630의 분해율 산출식에서 $C_{i, CH_4 + CO_2}$ 산출을 위한 메탄과 이산화탄소의 농도는 식 (7)을 이용하여 보정하여 사용한다. 이는 유기물 (VS)에서 기인하는 바이오가스의 주성분이 메탄과 이산화탄소라고 가정하여 바이오가스 전량을 메탄과 이산화탄소로 보정하여 주는 식이다.

$$C_{i, CH_4(CO_2)-corr} = C_{i, CH_4(CO_2)} \times \frac{100}{C_{i, CH_4} + C_{i, CO_2}} \quad (7)$$

여기서 $C_{i, CH_4(CO_2)-corr}$ 는 바이오가스 중 구성성분의 보정농도 (% v/v), $C_{i, CH_4(CO_2)}$ 는 i 번째 날에 바이오가스 중 메탄 또는 이산화탄소의 측정 농도 (% v/v), C_{i, CH_4} 는 i 번째 날에 바이오가스 중 메탄의 측정 농도 (% v/v), C_{i, CO_2} 는 i 번째 날에 바이오가스 중 이산화탄소의 측정 농도 (% v/v)이다.

$$AB_{i, VS-VDI4630-I} = \frac{V_{i, biogas} \times C_{i, CH_4 + CO_2} + C_{i, CO_2 - alkalinity}}{m_{substrate} \times (VS_{substrate} + VFA_{substrate}) \times 0.93} \times 100 \quad (8)$$

$$AB_{i, VS-VDI4630-II} = \frac{V_{i, biogas} \times C_{i, CH_4 + CO_2} + C_{i, CO_2 - alkalinity} - C_{i, H_2O - reactant}}{m_{substrate} \times (VS_{substrate} + VFA_{substrate}) \times 0.93} \times 100 \quad (9)$$

VDI4630을 기초로 하여 혐기소화 후 소화액에 녹아 있는 탄산 이온 (CO_3^{2-})과 혐기적 유기물 분해과정에 참여하는 반응수분 (H_2O)이 혐기적 유기물 분해율에 미치는 영향을 보정한 유기물의 분해율 산출식은 식 (8)과 식 (9)에 나타내었다. 식 (8)에서 소화액중에 남아있는 알칼리도 (Alkalinity)의 보정은 (식10)에 의해 산출하였으며, $C_{i, CO_2 - alkalinity}$ 는 알칼리도에서 기인하는 CO_2 의 양 (g), $Al_{digestate}$ 는 BMP시험 후 혐기소화액 중의 알칼리도 ($g kg^{-1}$ as $CaCO_3$), $Al_{inoculum}$ 는 접종액 (Inoculum)을 통해 투입된 알칼리도 ($g kg^{-1}$ as $CaCO_3$), M_{CO_2} 는 CO_2 의 분자량 ($g mol^{-1}$), M_{CaCO_3} 는 $CaCO_3$ 의 분자량 ($g mol^{-1}$)이다.

$$C_{i, CO_2-alkalinity} = (Al_{digestate} - Al_{inoculum}) \times \left(\frac{M_{CO_2}}{M_{CaCO_3}} \right) \quad (10)$$

식 (9)에서 유기물 분해과정에 참여하는 반응 수분 (H₂O) 양은 식 (11)과 식 (12)에 따라 산출하였다. 식 (11)에서 C_{i, H₂O-reactant}는 유기물의 혐기적 분해 반응에 참여하는 수분 (H₂O)의 양 (g), R_{H₂O-th}는 식 (1)을 이용하여 산출한 i번째 날까지 유기물의 혐기분해반응에 참여하는 이론적 수분 반응물의 양 (g), ∑_{i=1}ⁿ V_{i, CH₄}는 i번째 날까지 누적 메탄생산량 (mL), V_{total, CH₄}는 배양기간 중 총 누적메탄생산량 (mL)이다.

$$C_{i, H_2O-reactant} = R_{H_2O-th} \times \frac{\sum_{i=1}^n V_{i, CH_4}}{V_{total, CH_4}} \quad (11)$$

$$R_{H_2O-th} = M_{H_2O} \times \left[\frac{\left(\frac{4a - b - 2c + 3d + 2e}{4} \right)}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \right] \quad (12)$$

분석 메탄생산퍼텐셜 측정을 위한 회분식 혐기반응기

의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주 차식 가스측정기를 이용하였다 (Williams, 1996; Beuvink, 1992). 메탄농도 분석은 TCD (thermal conductivity detector) 와 HayesepQ packed column (직경 3 mm, 길이 3 m, 80~100 mesh size)을 장착한 Gas chromatography (GC2010, shimadzu, Japan)를 이용하였으며, 주입구 (injector) 15 0°C, 컬럼부 (column) 90°C, 검출부 (detector) 200°C의 조건에서 Ar 가스를 이동상으로 하여 유속 30 mL min⁻¹에서 분석하였다 (Sorensen et al., 1991). 이론적 메탄 퍼텐셜의 산출을 위한 전원소 항목 (C, H, O, N, S)은 원소분석기 (EA1108, Thermo Finnigan, CA)를 이용하여 분석하였다. 바이오매스의 화학적 성분분석은 Standard methods (APHA, 1998)에 따라 분석하였으며, 바이오매스의 조성분 분석은 각각의 건조시료를 Wiley Mill로 분쇄하여 20 mesh 표준체를 통과시켜 분석시료로 사용하였으며, 조지방 (Ether extract, EE), 조섬유 (Crude fiber, CF), 조단백질(Crude protein, CP)은 AOAC (1990)에 따라 분석하였다.

통계분석 유기물의 혐기적 분해율은 처리간 4반복의 자료를 수집하여 SAS package (SAS, 1999)를 이용하여 분산분석을 실시하였으며, 평균간 차이는 Duncan의 다중검정법에 의해 95% 유의수준으로 분석하였다.

Table 2. Chemical composition of waste biomasses.

Parameters		Unit	Pig blood	Pig intestine residue	Pig digestive tract content	Cattle rumen content
Crude compounds	Fat [†]	% (w/w)	1.1 (0.1) [‡]	15.3 (0.2)	4.0 (0.1)	3.3 (0.4)
	Fiber	% (w/w)	0.4 (0.1)	2.8 (0.1)	6.6 (1.0)	44.2 (2.6)
	Protein	% (w/w)	93.0 (0.2)	40.1 (3.6)	15.1 (1.0)	13.0 (0.1)
Elemental composition	C	% (w/w)	48.3	53.2	36.7	46.7
	H	% (w/w)	9.0	7.1	5.3	6.1
	O	% (w/w)	24.8	20.8	29.2	36.4
	N	% (w/w)	14.9	6.4	1.7	2.0
	S	% (w/w)	0.4	0.4	N.D. [§]	0.5
TS	g kg ⁻¹	180.0 (0.3) [†]	297.5 (17.1)	297.4 (11.4)	267.2(1.5)	
VS	g kg ⁻¹	170.2 (0.3)	256.4 (8.3)	253.6 (21.4)	233.1(1.9)	
TN	g kg ⁻¹	148.8 (0.3)	64.2 (5.7)	24.1 (1.5)	7.2(3.6)	
NH ₄ ⁺ -N	g kg ⁻¹	13.9 (0.1)	4.1 (0.8)	0.5 (0.3)	0.9(0.9)	
K	g kg ⁻¹	0.118	0.368	0.195	0.906	
Ca	g kg ⁻¹	1.221	1.482	2.018	3.413	
Mg	g kg ⁻¹	224.8	138.3	371.4	0.428	
Na	g kg ⁻¹	0.094	0.238	0.155	1.669	
Fe	g kg ⁻¹	0.368	0.336	0.608	0.324	
Co	mg kg ⁻¹	0.1	0.1	N.D	0.3	
Ni	mg kg ⁻¹	1.6	3.0	2.7	3.7	
Mo	mg kg ⁻¹	N.D	N.D	N.D	1.4	
Cu	mg kg ⁻¹	14.6	5.1	24.0	8.4	
Zn	mg kg ⁻¹	13.0	14.9	21.4	40.3	

[†]Ether extract, [‡]Values in parentheses are standard deviations, [§]Not detected.

Table 3. Chemical formular and theoretical potential of anaerobic reaction components.

Samples	Chemical formula	Theoretical reactant			Theoretical production		
		H ₂ O			CH ₄ (B _{th})		CO ₂
		g g ⁻¹ -VS _{added}			L g ⁻¹ -VS _{added}		L g ⁻¹ -VS _{added}
Pig blood	C _{3.78} H _{8.39} O _{1.46} N ₁ S _{0.01}	0.336			0.539		0.386
Pig intestine residue	C _{9.69} H _{15.42} O _{2.85} N ₁ S _{0.03}	0.485			0.663		0.466
Pig digestive tract content	C _{25.17} H _{43.32} O _{15.04} N ₁	0.227			0.517		0.422
Cattle rumen content	C _{27.23} H _{42.38} O _{15.93} N ₁ S _{0.11}	0.266			0.509		0.441

Table 4. Parameters of methane production curve estimated by the modified Gompertz equation.

Parameters	B _u [†]	P [‡]	R _m [§]	λ [¶]
	L g ⁻¹ -VS _{added}	mL	mL day ⁻¹	day
Pig blood	0.443	184.5	26.4	0.4
Pig intestine residues	0.541	234.2	10.5	2.8
Pig digestive tract contents	0.366	149.2	19.5	-
Cattle rumen content	0.336	140.1	8.2	-

[†]Ultimate methane potential, [‡]Methane production potential, [§]Maximum specific methane production rate, [¶]Lag phase time.

결과 및 고찰

공시재료 공시시료의 이화학적 특성은 Table 2와 같다. 돼지 혈액은 조지방, 조섬유, 조단백이 함량이 1.1, 0.4, 93.0%로 대부분이 단백질로 구성되어 있으며, 돼지 내장잔재물은 조지방, 조섬유, 조단백의 함량이 15.3, 2.8, 40.1%로 동물성 원료의 특성을 가진다. 돼지 장내잔재물은 주로 급여 사료(옥수수 등)의 미소화물로서 조지방, 조섬유, 조단백이 각각 4.0, 6.6, 15.1%로 전분질 함량이 높은 특성을 보이며, 소 반추위잔재물은 반추위에 남아 있는 급여 사료(벼짚 등)의 미소화물로서 조지방, 조섬유, 조단백이 각각 3.3, 44.2, 13.0%를 차지하는 섬유질계 원료의 특성을 보인다.

이론적 유기물 혐기분해 반응 공시시료의 원소분석 결과로부터 계산한 돼지 혈액, 돼지 내장잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물의 화학조성식은 각각 C_{3.78}H_{8.39}O_{1.46}N₁S_{0.01}, C_{9.69}H_{15.42}O_{2.85}N₁S_{0.03}, C_{25.17}H_{43.32}O_{15.04}N₁, C_{27.23}H_{42.38}O_{15.93}N₁S_{0.11}으로 나타났다. 각각의 원료의 화학조성식을 기초로 Boyle (1976)의 식 (1)을 이용하여 반응물인 유기물 (C_aH_bO_cN_dS_e)과 수분 (H₂O), 생성물인 메탄 (CH₄), 이산화탄소 (CO₂), 암모니아 (NH₃), 황화수소 (H₂S)의 몰수를 계산할 수 있으며, 돼지 혈액의 경우 이론적으로 1 mol의 유기물이 분해되는데, 0.336 mol의 수분이 반응에 참여하는 것으로 나타났으며, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위 잔재물의 각각 1 mol이 분해되는데, 수분 0.485, 0.227, 0.266 mol의 수분이 반응에 참여하는 것으로 나타났다. 반응에 참여하는 수분의 양은 상대적으로 지방 함량이 많은 돼지 내장잔재물에서 0.485 mol로 높게 나타났으며, 전분

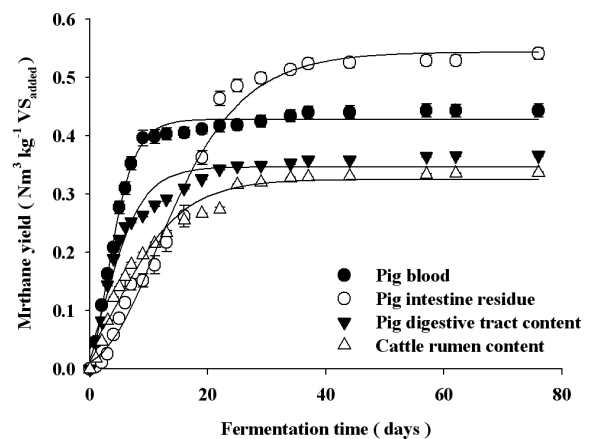


Fig. 1. Biochemical methane potential of waste biomasses (Vertical bars means standard errs).

질을 주성분으로 하고 있는 돼지 장내잔재물의 경우 반응에 참여하는 수분이 0.227 mol로 낮게 나타났다. 이론적인 메탄생산퍼텐셜 (B_{th})은 지방의 함량이 많은 돼지 내장잔재물에서 0.663 L g⁻¹-VS_{added}으로 가장 높았으며, 섬유질 함량이 많은 소 반추위잔재물에서 0.509 L g⁻¹-VS_{added}으로 가장 낮았다.

메탄생산퍼텐셜 (BMP) 공시시료의 혐기적 메탄생산 퍼텐셜 (B₀)과 메탄생산 특성은 Table 4와 같으며, BMP시험 중 메탄생산퍼텐셜의 변화는 Fig. 1에 나타내었다. 메탄생산퍼텐셜 (B₀)은 돼지 혈액 0.443 L g⁻¹-VS_{added}, 돼지 내장 잔재물 0.541 L g⁻¹-VS_{added}, 돼지 장내잔재물 0.366 L g⁻¹-VS_{added}, 소 반추위잔재물 0.336 L g⁻¹-VS_{added}으로 나타나 지방의 함량이 많은 돼지 내장잔재물에서 높았으며, 조

섬유 함량이 많은 소 반추위잔재물에서 낮았다. 또한 각각의 시료의 메탄생산 속도 (R_m)는 돼지 혈액에서 26.4 mL day^{-1} 로 가장 빠르고, 소 반추위잔재물이 8.2 mL day^{-1} 로 낮은 속도를 보였다. 특히 지방 함량이 많은 돼지 내장잔재물의 경우 다른 시료와 비교하여 가장 긴 2.8 일의 지체성장시간 (Lag phase time)을 보였으나, 배양기간이 경과하면서 메탄생산퍼텐셜은 급격히 증가하였다.

바이오가스 발생 특성 Fig. 2는 시험에 공시한 돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물에서의 바이오가스 발생 특성을 보인다. 바이오가스는 유기물의 혐기적 분해 반응의 산물로서 혐기적 유기물의 분해율을 산출하는 기본 자료가 된다. 바이오가스의 성분은 주로 메탄과 이산화탄소가 차지하지만, 유기물 기질 중의 질소 (N), 황 (S) 성분은 혐기소화 과정에서 암모니아 (NH_3), 황화수소 (H_2S)로 전환된다. 바이오가스 중에는 이외에도 혐기소화과정에서 발생하는 다양한 중간생성물 (Intermediate)이 가스화되며, 수소 (H_2), 각종 유기산 및 휘발성 지방산 등이 포함되어 있고, 밀폐된 반응기 안에서 혐기소화가 진행됨에 따라 반응기 내부의 수증기압은 항상 포화상태로 존재한다. 따라서 바이오가스를 정량적으로 분석하기 위해서는

(식3)에 의해 포화수증기를 제거한 건조 가스의 양을 기준으로 한다. 본 연구에서 측정된 바이오가스는 돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물에서 각각 255.0, 309.8, 243.5, 211.3 mL 로 나타났으며, 바이오가스의 주성분인 메탄과 이산화탄소가 전체 건조 바이오가스의 92.7, 95.9, 90.7, 94.7%를 차지하였다.

VDI4630은 유기물의 혐기적 분해율을 산출하는 데 있어 메탄과 이산화탄소를 바이오가스의 주성분으로 가정하고 (식7)에 따라 다양한 미량의 가스를 포함하는 바이오가스를 메탄과 이산화탄소로만 이루어진 바이오가스의 형태로 보정한다. 이러한 바이오가스 구성 성분의 보정과정은 메탄 ($\text{MW } 16.04 \text{ g mol}^{-1}$), 이산화탄소 ($\text{MW } 44.01 \text{ g mol}^{-1}$)의 분자량이 바이오가스의 약 5~10%를 차지하는 기타 바이오가스 구성성분인 암모니아 ($\text{MW } 17.01 \text{ g mol}^{-1}$), 황화수소 ($\text{MW } 34.08 \text{ g mol}^{-1}$), 수소 ($\text{MW } 2.02 \text{ g mol}^{-1}$)의 분자량과는 차이가 있어, 다소 오차를 유발할 가능성은 있다. 특히 단백질 함량이 많은 기질의 경우 상대적으로 암모니아의 발생량이 많아 이로 인한 오차 발생 가능성이 클 것으로 예상된다.

혐기소화 유기물 분해율 공시시료의 혐기소화 후 혐

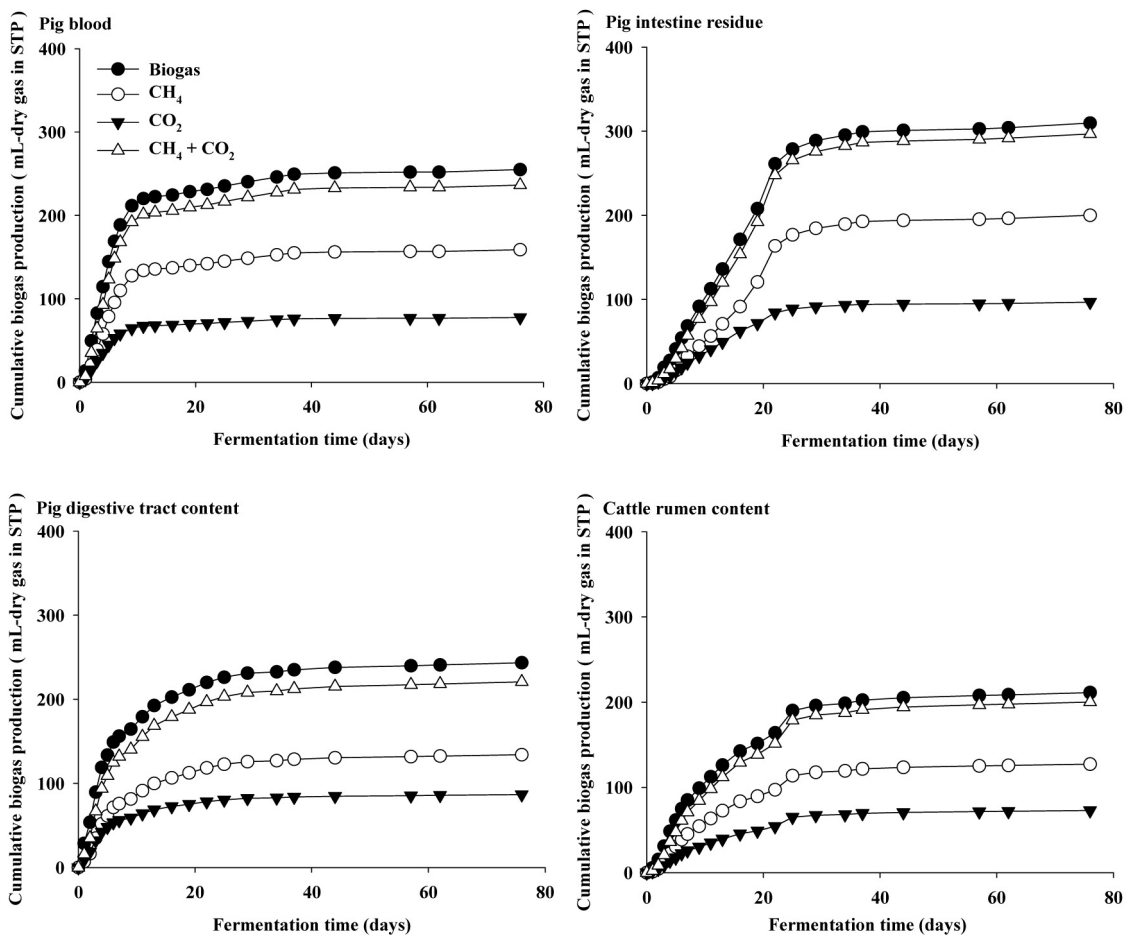


Fig. 2. Cumulative gas production curve in each biogas components.

Table 5. Chemical characteristics of anaerobic digestates after BMP assay.

Parameters	pH	TS	VS	TKN	NH ₄ ⁺ -N	Alkalinity
	-	----- g L ⁻¹ -----				g L ⁻¹ as CaCO ₃
Pig blood	8.55	16.9	11.1	5.5 (0.110) [†]	4.6 (0.168)	9.0(0.129)
Pig intestine residue	8.47	15.1	10.0	5.3 (0.129)	4.2 (0.030)	8.3(0.504)
Pig digestive tract content	8.32	14.6	9.2	5.5 (0.190)	4.0 (0.019)	8.2(0.073)
Cattle rumen content	8.30	11.9	7.6	5.1 (0.133)	4.2 (0.178)	7.7(0.115)

[†]Values in parentheses are standard deviations.

Table 6. Anaerobic biodegradability estimated by different analytical methods.

Samples	Anaerobic biodegradability			
	B _u /B _{th}	AB [†]	AB-I [‡]	AB-II [§]
	----- % -----			
Pig blood	82.3a [¶]	72.2b	72.4b	72.5b
Pig intestine residues	81.5b	87.8a	88.1a	88.5a
Pig digestive tract contents	70.8b	74.2a	74.5a	74.5a
Cattle rumen content	66.1a	62.0b	62.1b	62.3b

[†]AB_{i, VS-VDI4630} : Biodegradability by VDI4603 method, [‡]AB_{i, VS-VDI4630-I} : Biodegradability by VDI4603 method corrected with alkalinity content, [§]AB_{i, VS-VDI4630-II} : Biodegradability by VDI4603 method corrected with alkalinity and reactant water content, [¶]Means in the same row with different superscripts differ significantly ($p < 0.05$).

기소화액의 화학적 성상 특성은 Table 5와 같다. BMP시�험을 위한 반응기는 점종액과 기질의 혼합물로서 BMP 시험의 혐기소화액의 화학적 특성은 점종액의 화학적 특성에 희석되는 특징을 보였으며, 돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물의 알칼리도는 9.0, 8.3, 8.2, 7.7 g L⁻¹ as CaCO₃로 나타났다.

돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물에서의 혐기적 유기물 분해율에서 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 실험적 메탄생산퍼텐셜 (B_u/B_{th})의 비율로 산출한 유기물 분해율은 각각 82.3, 81.5, 70.8, 66.1%로 나타났다. 그러나 VDI4630에 근거한 유기물 분해율 (AB)은 각각 72.2, 87.8, 74.2, 62.0%를 보여 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 실험적 메탄생산퍼텐셜 (B_u/B_{th})의 비율로 산출하는 유기물 분해율과는 전체 시험구에서 통계적으로 유의성 있는 차이를 보였다. 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 실험적 메탄생산퍼텐셜 (B_u/B_{th})의 비율은 바이오가스 중의 메탄생산효율을 유기물의 분해율로 간주하는 방법으로 실질적인 유기물의 분해산물이 다양한 구성성분을 포함하는 바이오가스는 점에서 오차를 유발한 가능성이 크다. 특히, Table 3의 결과에서 보이는 바와 같이 유기물의 메탄생산량과 이산화탄소 생산량은 기질의 원소구성특성에 영향을 받는다. 따라서 기질의 화학적 특성에 따라 메탄과 이산화탄소 생산비중은 차이를 보일 수 있으므로 메탄생산율을 유기물의 혐기적 분해율로 간주하는 것은 유기물간의 상대적인 분해율 비교만 가능할 것으로 판단되며, 유기물에서 기인하는 바이오가

스의 양을 기초로 유기물의 분해율을 산출하는 VDI4630법의 정확도가 더 높을 것으로 기대된다.

VDI4630법에 소화액 중의 알칼리도를 보정한 유기물 분해율 (AB-I)은 돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물에서 각각 72.4, 88.1, 74.5, 62.1%를 보였으며, 알칼리도와 수분 반응물을 동시에 보정한 유기물 분해율 (AB-II)에서는 각각 72.5, 88.5, 74.5, 62.3%를 보여 본 연구에서 시험한 각각의 시료에서의 유기물 분해율 AB, AB-I, AB-II 간의 평균은 통계적으로 유의성 있는 차이를 보이지 않았다. 그러나 본 연구에서 제시하는 (식9)에 의한 알칼리도, 수분 반응물의 보정식은 유기물의 혐기적 분해율의 측정에서 좀 더 높은 정확도를 보일 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

본 연구는 유기성 바이오매스의 혐기소화율 평가에 주로 이용되는 VDI4630법에 대하여 소화액에 녹아 있는 탄산이온 (CO₃²⁻)과 혐기소화 미생물 반응에 참여하는 수분 (H₂O)이 유기물의 혐기적 분해율에 미치는 영향을 분석하였으며, 이를 위해 탄산이온과 수분반응물에 의한 유기물의 혐기적 분해율 산출 보정식을 개발 하고자하였다. 돼지 혈액, 돼지 내장잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물의 화학조성식은 각각 C_{3.78}H_{8.39}O_{1.46}N₁S_{0.01}, C_{9.69}H_{15.42}O_{2.85}N₁S_{0.03}, C_{25.17}H_{43.32}O_{15.04}N₁, C_{27.23}H_{42.38}O_{15.93}N₁S_{0.11}으로 나타났으며,

돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위 잔재물에서 이론적으로 1 mol의 유기물이 분해되는데, 0.336, 0.485, 0.227, 0.266 mol의 수분이 참여하였다. 혐기적 유기물 분해율에서 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 실험적 메탄생산퍼텐셜 (B_u/B_{th})의 비율로 산출한 유기물 분해율은 돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내잔재물, 소 반추위잔재물에서 각각 82.3, 81.5, 70.8, 66.1%이었으며, VDI4630에 근거한 유기물 분해율 (AB)은 각각 72.2, 87.8, 74.2, 62.0%를 보여 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 실험적 메탄생산퍼텐셜 (B_u/B_{th})의 비율로 산출하는 유기물 분해율과는 전체 시험구에서 통계적으로 유의성 있는 차이를 보였다. VDI4630법에 소화액 중의 알칼리도를 보정한 유기물 분해율 (AB-I)은 돼지 혈액, 돼지 내장 잔재물, 돼지 장내 잔재물, 소 반추위잔재물에서 각각 72.4, 88.1, 74.5, 62.1%를 보였으며, 알칼리도와 수분 반응물을 동시에 보정한 유기물 분해율 (AB-II)에서는 각각 72.5, 88.5, 74.5, 62.3%를 보여 본 연구에서 시험한 각각의 시료에서의 유기물 분해율 AB, AB-I, AB-II 간의 평균은 통계적으로 유의성 있는 차이를 보이지 않았다. 그러나 알칼리도, 수분 반응물의 보정식은 유기물의 혐기적 분해율의 측정에서 좀 더 높은 정확도를 보일 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업 (과제번호: PJ00744 2022012)의 지원에 의해 이루어진 것임.

인 용 문 헌

Angelidaki, I. and W. Sanders. 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of acropollutants. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3(2):117.

Angelidaki, I., M. Alves, D. Bolzonella, L. Borzacconi, J.L. Campos, A.J. Guwy, S. Kalyuzhnyi, P. Jenicek, and J.B. van Lier. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crop: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.* 59(5):927-934.

AOAC. 1990. Official methods of analysis, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., USA. 15th Edition: 807-928.

APHA (American Public Health Association). 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.

ASTM International, ASTM E2170-01. 2008. Standard test method for determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions. *Weat*

Conshohocken, PA : ASTM international.

Beuvink, J.M., S.F. Spoelstra, and R.J. Hogendrop. 1992. An automated method of measuring the time course of gas production of feedstuffs incubated with buffered rumen fluid. *Neth. J. Agri. Sci.* 40:401-407.

Boyle, W.C. 1976. Energy recovery from sanitary landfills—a review. In: Schlegel, H.G., and J. Barnea (Eds.), *Microbial Energy Conversion*. Pergamon Press Oxford, 119-138.

Hansen, T.L., J.E. Schmidt, I. Angelidaki, E. Marca, J.C. Jansen, H. Mosbæk, and T.H. Christensen. 2004. Measurement of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage.* 24(4):393-400.

Kim, S.H., H.C. Kim, C.H. Kim, and Y.M. Yoon. 2010. The measurement of biochemical methane potential in the several organic waste resources. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(3):356-362.

Lay, J.J., Y.Y. Li, and T. Noike. 1998. Development of bacterial population and Methanogenic activity in a laboratory-scale landfill bioreactor. *Water Res.* 32:3673-3679.

Owen, W.F., D.C. Stuckey, J.B. Jr. Healy, L.Y. Young, and P.L. McCarty. 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.* 13:485-492.

Owens, J.M. and D.P. Chynoweth. 1993. Biochemical methane potential of municipal solid-waste (MSW) components. *Water Sci. Technol.* 27(2):1-14.

Raposo, F., V. Fernández-Cegri, M.A. DelaRubia, R. Borja, F. Béline, C. Cavinato, G. Demirer, B. Fernández, M. Fdz-Polanco, J.C. Frigon, R. Ganesh, P. Kaparaju, J. Koubova, R. Méndez, G. Menin, A. Peene, P. Scherer, M. Torrijos, H. Uellendahl, I. Wierinck, and V.de Wilde. 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86(8):1088-1098.

Shin, K.S., C.H. Kim, S.E. Lee, and Y.M. Yoon. 2011. Biochemical methane potential of agricultural waste biomass. *Korea J. Soil Sci. Fert.* 44(5):903-915.

Sorensen, A.H., M. Winther-Nielsen, and B.K. Ahring. 1991. Kinetics of lactate, acetate and propionate in unadapted and lactate-adapted thermophilic, anaerobic sewage sludge: the influence of sludge adaptation for start-up of thermophilic UASB-reactors. *Microbiol. biotechnol.* 34:823-827.

VDI 4630. 2006. Fermentation of organic materials, characterisation of the substrates, sampling, collection of material data, fermentation test. *VDI-Handbuch Energietechnik.*

Williams, A., M. Amat-Marco, and M.D. Collins. 1996. Phylogenetic analysis of *Butyrivibrio* strains reveals three distinct groups of species within the *Clostridium* subphylum of gram-positive bacteria. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 46:195-199.