

## 양돈분뇨의 열전처리에서 기질과 접종액의 비율이 메탄생산 퍼텐셜에 미치는 영향

김승환 · 김 호<sup>1</sup> · 오승용 · 김창현 · 윤영만\*

국립한경대학교 바이오가스 연구센터, <sup>1</sup>고등기술연구원

### Effect of Substrate to Inoculum Ratio on Biochemical Methane Potential in the Thermal Pretreatment of Piggery Sludge

Seung-Hwan Kim, Ho Kim<sup>1</sup>, Seong-Yong Oh, Chang-Hyun Kim, and Young-Man Yoon\*

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

*<sup>1</sup>Institute for Advanced Engineering, Yongin, 449-863, Republic of Korea*

This study was carried out to investigate the effect of substrate to inoculum ratio on ultimate methane potential ( $B_u$ ) from piggery wastes. BMP (Biochemical methane potential) assays were executed for the three samples that have different organic characteristics (Filtrate of pig slurry, LF; Thermal hydrolysate of piggery sludge cake, TH; Mixture of LF and TH at the ratio of 4 to 1, Mix), and  $B_u$  values obtained from BMP assays were compared with the theoretical methane potential ( $B_{th}$ ) of each samples. While  $B_u$  values ( $0.27, 0.44,$  and  $0.46 \text{ Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} \text{-VS}_{\text{added}}$ ) of TH sample that was pretreated with thermal hydrolysis were below the  $B_{th}$  at all S/I ratios ( $0.1, 0.3,$  and  $0.5$ ), and  $B_u$  values of LF ( $0.64$  and  $0.53 \text{ Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} \text{-VS}_{\text{added}}$  for the S/I ratios of  $0.1$  and  $0.3$ , respectively) at the lower S/I ratios of  $0.1$  and  $0.3$  exceeded the  $B_{th}$  values ( $0.418 \text{ Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} \text{-VS}_{\text{added}}$ ). And also biodegradability ( $B_u/B_{th}$ ) of LF sample were obtained as  $152.07\%$ ,  $122.67\%$ , and  $95.71\%$  at the S/I ratios of  $0.1, 0.3,$  and  $0.5$ , respectively, and unreasonable  $B_u/B_{th}$  values were presented at lower S/I ratios of  $0.1$  and  $0.3$ .  $B_u$  and  $B_u/B_{th}$  of Mix sample showed a similar tendency with those of LF sample. Therefore, TH sample by thermal hydrolysis pretreatment showed lower anaerobic biodegradability than those of other samples (LF and Mix) and ultimate methane potentials of LF and Mix samples were overestimated in the lower S/I ratio of  $0.1$  and  $0.3$ .

**Key words:** Biochemical methane potential, S/I ratio, Pig slurry, Anaerobic digestion, Biogas

## 서 언

혐기소화 기술은 가축분뇨 등 다양한 유기성의 농축산 바이오매스로부터 신재생에너지인 바이오가스를 생산하는 생물학적 에너지 전환 기술로서 이미 세계적으로 널리 상용화된 기술체계이다 (Yoon et al., 2009). 특히 혐기소화 기술은 다른 물리화학적 전환기술 (합성가스, 합성오일 생산 기술)과 달리 혐기 미생물의 미생물화학 반응을 이용한다는 측면에서 매우 경제적인 에너지 생산기술로 평가받고 있다 (MIKE, 2008).

농축산 바이오매스의 혐기소화는 다양한 혐기미생물군의 협업 메커니즘에 의해 진행되며 일반적으로 입자상의 유기

물은 가수분해 (Hydrolysis) 단계, 산생성 (Acidogenesis) 단계, 초산생성 (Acetogenesis) 단계를 거쳐 메탄생산에 주요 기질 (Substrate)인 초산 (Acetic acid)과 수소 ( $H_2$ )로 전환된다. 이러한 기질은 메탄생산 (Methanogenesis) 단계를 거치면서 최종적으로 메탄이 생산된다 (Lawrence and McCarty, 1967). 혐기소화를 통한 메탄의 생산 수율 (yield)은 원료로 사용되는 각종 농산 바이오매스의 기질 성상에 따라 결정된다 (Angelidaki and Ahring, 1992). 일반적으로 단백질의 함량이 높은 원료는 혐기소화가 진행되는 과정에서 단백질이 분해되면서 암모니아성 질소 ( $NH_4^+ - N$ )의 발생이 증가하며, 이때 발생하는 암모니아성 질소는 메탄생성균 (Methanogen)을 저해할 수 있다. 또한 지질 (Lipid)을 다량으로 함유하는 원료의 경우에는 지질이 분해되는 과정에서 발생한 고급지방산 (Long chain fatty acid)과 휘발성 지방산 (Volatile fatty acid)들에 의해 혐기소화 효율 저해가 나타난다 (Salminen et al., 2003; Luste et al., 2009; Palatsi et al., 2010). 그러

접수 : 2012. 7. 13 수리 : 2012. 8. 9

\*연락처 : Phone: +82316705665

E-mail: yyman@hknu.ac.kr

므로 혐기소화에서 농축산 바이오매스로부터 회수되는 메탄의 수율은 일차적으로 조성분의 함량과 같은 기질 특성에 의해 결정된다는 점에서 각각의 원료들이 가지는 메탄생산퍼텐셜 (Biochemical methane potential; BMP)의 측정은 매우 중요하다.

메탄생산퍼텐셜은 표준상태 (0°C, 1 atm)에서 휘발성고형물 (Volatile solid) 또는 휘발성부유고형물 (Volatile suspended solid)의 함량을 기준으로 하는 단위 유기물당 메탄 (CH<sub>4</sub>) 생산량으로 나타낸다. 이러한 메탄생산퍼텐셜의 측정을 위해 국외에서는 Owen and Chynoweth (1993), Angelidaki and Sanders (2004), Hansen et al. (2004) 등에 의해 시험분석방법이 제안된 바 있으며, 국내에서는 Shin et al. (2011) 등이 기존 메탄생산퍼텐셜 측정방법들을 검토하고 메탄생산퍼텐셜의 측정 방법을 고찰하면서 국내외 보고된 농산 바이오매스의 메탄생산퍼텐셜을 보고한 바 있다. 그 밖에 Kim et al. (2010)은 유기성 슬러지의 회분식 혐기소화에서 얻어진 누적메탄생산곡선에 대한 수치해석방법을 보고하였다. 그러나 국내에서는 메탄생산퍼텐셜의 측정에 있어 기질의 특성이나 기질과 접종액의 비율 등이 회분식 혐기소화 반응에 미치는 영향 연구 등은 보고된 바가 없으며, Fernandez et al. (2001), Neves et al. (2004), Raposo et al. (2008) 등이 기질특성, 기질과 접종액의 비율이 메탄생산퍼텐셜에 미치는 영향 등 혐기소화시 혐기미생물 반응 특성에 관한 연구를 진행한 바 있다. 그러나 국외의 몇몇 연구자들이 기질 특성 및 조건이 각종 바이오매스의 메탄퍼텐셜에 미치는 영향을 분석보고하고 있다 하더라도 메탄생산퍼텐셜이 기질에 따라 특이적이고, 또 연구자마다 수행하는 기질, 접종액의 특성, 준비 방법에 따라 차이를 보일 수 있다는 점에서 바이오매스 종류별 지속적인 연구와

메탄생산퍼텐셜 측정의 적정조건 확립이 요구되고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 메탄생산퍼텐셜 (BMP) 측정에 있어서 기질 (S)과 접종액 (I)의 비율 (S/I)이 최종메탄생산퍼텐셜 (B<sub>0</sub>)과 혐기적 유기물 분해율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 국내 혐기소화시설의 주요 기질로 이용되는 양돈슬러리를 대상으로 서로 다른 S/I비율에서 회분식 혐기소화조를 이용한 BMP시험을 실시하였다. 또한 양돈슬러리는 고액분리하여 고상과 액상으로 구분하고 고상은 열가수분해 전처리를 통해 유기물이 가용화 된 열가수분해액을 추가로 공시하여 기질을 구성하는 유기물의 가용화 정도에 따른 S/I 비율별 최종메탄생산퍼텐셜 (B<sub>0</sub>)과 혐기적 유기물 분해율을 조사하고자 하였다.

### 재료 및 방법

**공시재료** 본 연구에서 공시한 양돈분뇨는 경기도 용인시에 위치하는 축산농가로부터 슬러리상으로 채취하였으며, 채취한 양돈슬러리는 고액분리시켜 고상 (Solid fraction)과 액상 (Liquid fraction, LF)으로 분리하여 액상을 시험에 공시하였으며, 고상은 열가수분해 반응기를 이용하여 220°C에서 1시간 반응시켜 유기물을 가용화한 후 얻어진 열가수분해액 (TH)을 시험에 공시하였다. 또한 열가수분해액 (TH)과 돈분슬러리의 액상 (LF)을 1:4의 비율로 혼합하여 시험에 공시하였다 (Table 1). 양돈분뇨 슬러리를 고액분리하여 얻은 액상 (LF)과 고상을 열가수분해하여 얻은 열가수분해액 (TH), 그리고 TH와 LF를 1:4의 비율로 혼합한 혼합액 (Mix) 시료의 이화학적 특성은 Table 2에 나타내었다. 이들 시료의 TS 함량은 38,033~39,486 mg kg<sup>-1</sup>의

**Table 1. Description of sample tested in this study.**

Sample	Description
TH	Thermal hydrolysate of piggery solid waste
LF	Piggery liquid waste
Mix	Mixture of TH and LF (TH:LF = 1:4 in volume ratio)

**Table 2. Chemical characteristics of piggery wastes tested.**

Sample	pH	TS	VS	COD <sub>cr</sub>		T-N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Alkalinity
				mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>			
TH	6.90	38,033	32,980	61,800	8,179	4,369	8,833	
	(0.01) <sup>†</sup>	(672)	(580)	(721)	(19)	(128)	(262)	
LF	7.37	39,486	24,500	41,533	4,301	2,730	6,704	
	(0.06)	(221)	(330)	(493)	(110)	(129)	(131)	
Mix	7.57	39,196	26,141	45,586	5,076	3,057	7,130	
	(0.06)	(263)	(367)	(463)	(86)	(125)	(128)	

<sup>†</sup>Value in parenthesis means standard deviation.

범위에 있었으며, VS 함량은 TH가 32,980 mg kg<sup>-1</sup>으로 TS 함량 대비 86.7%를 차지하고, LF와 Mix는 각각 24,500와 26,141 mg kg<sup>-1</sup>로 TS 함량 대비 62.0% 와 66.7%를 차지하였다. TH의 TN과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 함량은 8,179, 4,369 mg kg<sup>-1</sup>로 공시한 시료 중 가장 높게 나타났으며, 알칼리도도 8,833 mg kg<sup>-1</sup>로 높게 나타났다.

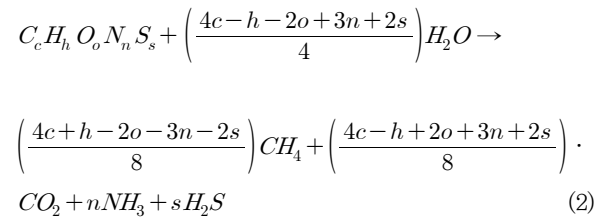
**메탄 생산 퍼텐셜 (BMP) 시험** 공시한 시료의 메탄 생산퍼텐셜 분석은 회분식 혐기반응기를 이용하여 38°C에서 104일간 배양하였다 (Hansen et al., 2004). 반응기질 (Substrate, S)은 공시시료를 균질화하고, 접종액 (Inoculum, I)은 가축분뇨와 음식물 통합혐기소화 시설 (안성 일죽)의 혐기소화조에서 소화액을 채취한 후 8일간 38°C에서 혐기 배양시키고, 잔여가스를 제거한 후 시험에 공시하였다 (Table 3). 기질과 접종액의 비율 (S/I)은 Table 4와 같이 휘발성 고형물 (Volatile solid, VS) 함량을 기준으로 S/I가 각각 0.1, 0.3, 0.5가 되도록 조정하였으며, 메탄 생산 퍼텐셜의 측정을 위한 회분식 혐기반응기는 160 mL serum bottle을 이용하였다. 회분식 혐기반응기의 상층부는 N<sub>2</sub> 가스를 충전하여 혐기적 상태에서 완전 밀폐시켜 중온 (38°C)에서 배양하였으며, 배양기간 중 주기적으로 바이오가스 생산량과 바이오가스 성상을 측정하였다. 시료별 혐기소화특성을 파악하기 위하여 BMP 시험에서 배양기간 중 누적메탄생산곡선을 구하였으며, 누적메탄생산곡선은 식 (1)과 같이 Modified Gompertz model (Lay et al., 1998)을 이용하여 최적화하고 메탄생산 곡선 인자들을 해석하였다.

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

식 (1)에서 M은 누적 메탄생산량 (Cumulative methane production, mL), t는 혐기배양기간 (days), P는 메탄생산 퍼텐셜 (Methane production potential, mL), e는 exp(1), R<sub>m</sub>은 최대메탄생산속도 (Maximum specific methane production rate, mL day<sup>-1</sup>), λ는 지체성장시간 (Lag growth phase time; days)을 나타낸다.

### 이론적 메탄퍼텐셜 (Theoretical methane potential, B<sub>th</sub>)

이론적 메탄퍼텐셜은 공시시료의 원소분석결과를 기초로 Boyle (1976)의 유기물의 혐기적 분해반응식 (식 (2))을 이용하여 화학양론적으로 계산하였다. 식 (3)에 의해 산출되는 B<sub>th</sub>는 0°C, 1 atm의 표준상태에서 VS 함량을 기준으로 단위유기물당 메탄가스의 양 (Nm<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub>)으로 표시하였다.



$$B_{th} = 22.4 \times \frac{\left( \frac{4c + h - 2o - 3n - 2s}{8} \right)}{12c + h + 16o + 14n + 32s} \quad (3)$$

Table 3. Chemical characteristics of inoculum.

pH	TS	VS	COD <sub>Cr</sub>	T-N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Alkalinity
	----- mg L <sup>-1</sup> -----					mg L <sup>-1</sup> as CaCO <sub>3</sub>
8.8 (0.01) <sup>†</sup>	15,060 (60)	7,950 (15)	11,150 (25)	3,953 (22)	2,936 (11)	14,943 (9)

<sup>†</sup>Value in parenthesis means standard deviation

Table 4. Experimental conditions used for BMP assay by different S/I ratios.

Parameters	S/I ratios		
	0.1	0.3	0.5
Inoculum			
Volume (mL)	80	80	80
Volatile soild (mg L <sup>-1</sup> )	7.950	7.950	7.950
Substrates			
Input amount (g)			
TF	1.928	5.785	9.642
LF	2.596	7.788	12.980
Mix	2.433	7.299	12.165
Volatile solid (mg L <sup>-1</sup> )	0.795	2.385	3.975

**분석방법** 메탄 생산 퍼텐셜 측정을 위한 회분식 혐기 반응기의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스측정기를 이용하였다 (Williams, 1996; Beuvinck, 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) 150°C, 컬럼부 (column) 90°C, 검출부 (detector) 200°C의 조건에서 Ar 가스를 이동상으로 하여 유속 30 mL min<sup>-1</sup>에서 분석하였다 (Sorensen et al., 1991). 이론적 메탄 퍼텐셜의 산출을 위한 전원소 함량 (C, H, O, N, S)은 원소분석기 (EA1108, Thermo Finnigan, USA)를 이용하여 분석하였다. 바이오매스의 화학적 성분분석은 Standard methods (APHA, 1998)에 따라 수소이온농도 (pH), 총고형물 (TS), 휘발성 고형물 (VS), 화학적산소요구량 (COD), 총질소 (TN), 암모니아성 질소 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), 알칼리도 (Alkalinity)를 분석하였다.

### 결과 및 고찰

**이론적 메탄퍼텐셜** 전원소분석을 통하여 얻어진 시료의 구성원소 C, H, O, N, S의 함량을 Boyle (1976)의 혐기적 메탄생산 반응식 (식 (2))을 이용하여 계산한 이론적 메탄퍼텐셜은 Table 5에 나타내었으며, TH, LF, Mix 시료의 이론

적 메탄퍼텐셜은 각각 0.535, 0.418, 0.487 Nm<sup>3</sup> Kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub> 이었다.

**메탄 생산 퍼텐셜** 양돈분뇨 슬러리를 고액분리하여 얻은 액상 (LF)과 고상을 열가수분해하여 얻은 열가수분해액 (TH), 그리고 TH와 LF를 1:4의 비율로 혼합한 혼합액 (Mix) 시료의 S/I 비율별 혐기적 유기물 생분해도와 메탄생산퍼텐셜을 분석하기 위한 BMP시험 결과는 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3과 같다. 열가수분해 산물인 TH 시료의 누적메탄생산 곡선 (Fig. 1)을 LF (Fig. 2)와 비교하여 초기 30일 동안 메탄생산량이 완만히 증가하는 경향을 보였으며, 50일 이후부터 최종 메탄생산량의 80% 수준을 넘어서는 것으로 나타났다. TH 시료의 최종메탄생산퍼텐셜 (Ultimate methane potential, B<sub>th</sub>)은 전체 S/I 비율에서 이론적 메탄생산퍼텐셜 0.535 Nm<sup>3</sup> Kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub> 아래에서 나타났으며 S/I 비율이 증가함에 따라 최종 메탄생산퍼텐셜도 함께 증가하였다. 그러나 양돈분뇨 슬러리의 액상인 LF와 TH와 LF의 혼합액인 Mix 시료는 30일의 배양기간 안에 최종 메탄생산량의 80% 수준에 도달하였으며, TH 시료와 반대로 S/I비율이 증가함에 따라 최종메탄생산퍼텐셜이 감소하는 것으로 나타났다. 특히, LF와 Mix 시료는 낮은 S/I비율 (0.1, 0.3)에서 이론적 메탄생산퍼텐셜을 초과하였으며, 0.5의 S/I비율에서만 최종 메탄생산퍼텐셜이 이론적 메탄생산퍼텐셜 안에 들어오는 것으로 나타났다.

Table 5. Elemental composition and theoretical methane potential of piggery wastes tested.

Sample	Elemental composition					B <sub>th</sub> <sup>†</sup>
	C	H	O	N	S	
	----- % -----					Nm <sup>3</sup> Kg <sup>-1</sup> -VS <sub>added</sub>
TH	47.8	5.8	25.4	8.2	0.5	0.535
LF	38.6	4.9	34.5	4.9	0.4	0.418
Mix	37.8	4.4	22.7	7.0	0.7	0.487

<sup>†</sup>Theoretical methane potential

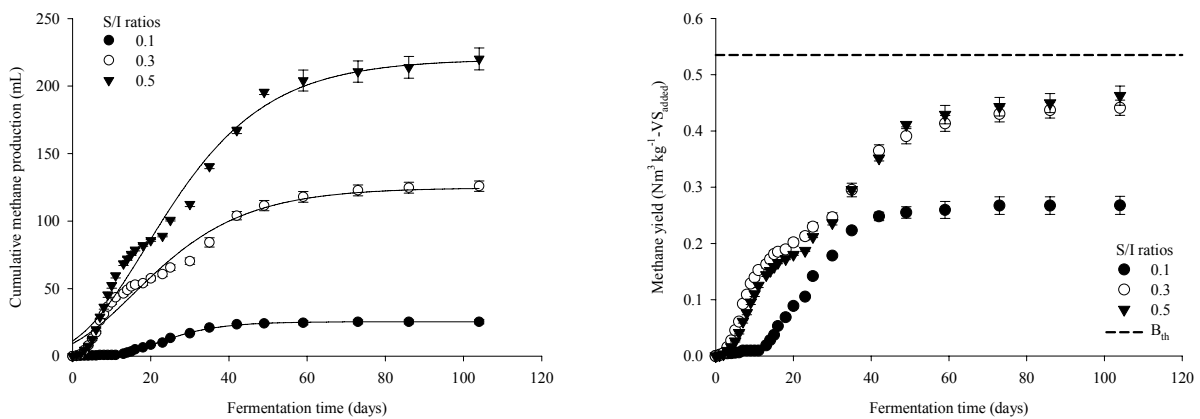


Fig. 1. Cumulative methane production and yield of TH sample during batch anaerobic digestion at different S/I ratios (Vertical bars indicate standard deviations).

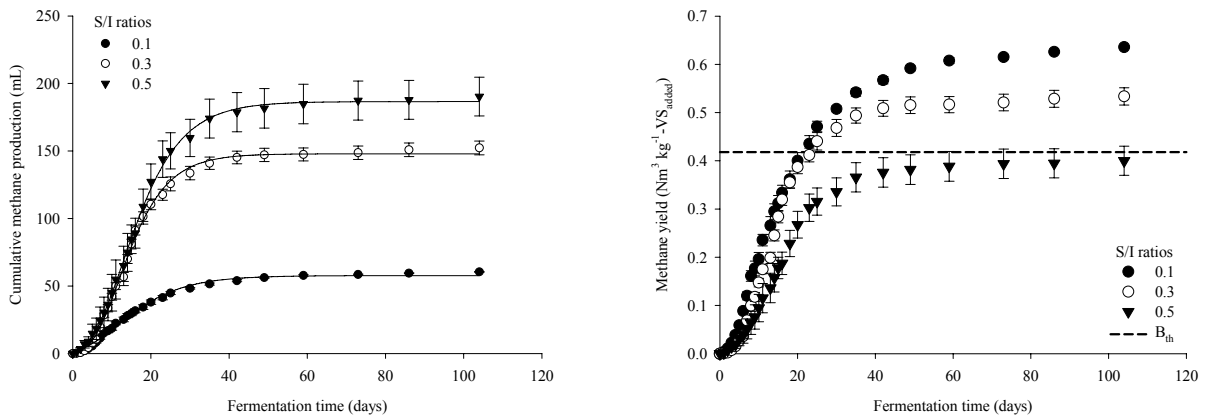


Fig. 2. Cumulative methane production and yield of LF sample during batch anaerobic digestion at different S/I ratios (Vertical bars indicate standard deviations).

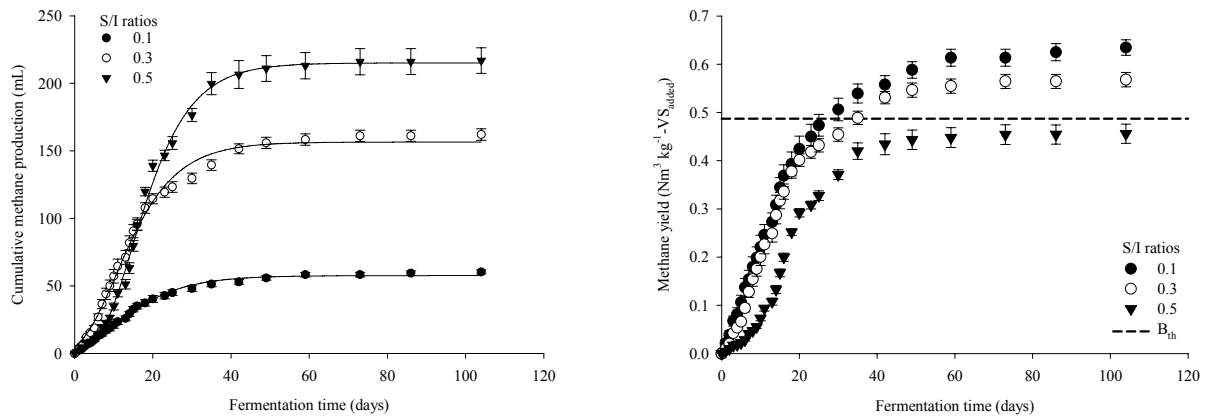


Fig. 3. Cumulative methane production and yield of Mix sample during batch anaerobic digestion at different S/I ratios (Vertical bars indicate standard deviations).

Table 6은 Gompertz model (Lay et al., 1998)을 이용하여 BMP 시험으로 얻은 누적메탄생산곡선을 해석한 결과이다. TH시료의 경우 메탄 생산량 (P)은 S/I비율이 0.1에서 0.5로 증가함에 따라 22.44 mL에서 219.98 mL로 증가하였으며, 최대메탄생산속도 ( $R_m$ )는  $0.90 \text{ mL day}^{-1}$ 에서  $4.71 \text{ mL day}^{-1}$ 로 증가하였다. 특히 TH시료의 S/I비율 0.1에서 11.93 day의 긴 지체성장시간 ( $\lambda$ )이 보였다. LF와 Mix 시료의 경우에는 S/I 비율 0.1에서  $R_m$ 이 2.31, 2.21  $\text{mL day}^{-1}$ 로 나타났으며, S/I비율 0.5에서는  $R_m$ 이 8.48, 9.62  $\text{mL day}^{-1}$ 로 TH 시료와 비교하여 상대적으로 빠른 최대메탄생산속도를 나타내었다.

TH, LF, Mix 시료의 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )과 혐기적 유기물 생분해율은 Table 7과 같다. 최종메탄생산퍼텐셜은 Fig. 1과 Fig. 2와 Fig. 3의 나타난 경향성과 유사하게 나타났으며, TH 시료의 최종메탄생산퍼텐셜은 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 0.27, 0.44, 0.46  $\text{Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} \text{ VS}_{\text{added}}$ 로 나타났으며, 이론적메탄생산퍼텐셜 ( $B_{th}$ ) 대비 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )의 비율 ( $B_u/B_{th}$ )로 나타난 혐기적 생분해도는 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 50.04, 82.46, 86.47%이었

다. LF 시료의 경우 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 최종메탄생산퍼텐셜은 각각 0.64, 0.53, 0.40  $\text{Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} \text{ VS}_{\text{added}}$ 이었으며, 혐기적 유기물 분해율은 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 152.07, 122.67, 95.71%로 나타났다. Mix 시료의 경우 최종메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율에서 LF 시료와 유사한 경향을 보였으며, S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 최종메탄생산퍼텐셜은 각각 0.63, 0.57, 0.46  $\text{Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} \text{ VS}_{\text{added}}$ 이었으며, 혐기적 유기물 분해율은 130.28, 116.64, 93.61%로 나타났다. LF와 Mix 시료에서 나타난 낮은 S/I 비율 (0.1과 0.3)에서 최종메탄생산퍼텐셜이 이론적 메탄생산퍼텐셜을 초과하고, 혐기적 유기물 분해율이 100%를 초과하는 것은 이론적으로 불가능한 결과이다. 이러한 결과는 BMP시험에서 S/I비율에 따라 상이한 최종메탄생산퍼텐셜이 나타나며, 낮은 S/I 비율에서 최종메탄생산퍼텐셜이 과대평가될 수 있음을 보여준다.

본 연구의 BMP 시험 결과에서 열가수분해 산물인 TH 시료의 경우 LF와 Mix 시료와 비교하여 낮은 혐기적 유기물 분해율 (S/I 0.1에서 50.04%, S/I 0.3에서 82.46%, S/I 0.5에서 86.47%)을 보였다, 그리고 S/I 비율의 증가에 따른 최

**Table 6. Parameters obtained by model optimization from cumulative methane production of piggery wastes in different S/I ratio.**

Sample	Parameter	Unit	S/I ratio <sup>‡</sup>		
			0.1	0.3	0.5
TH	P <sup>‡</sup>	mL	22.44 (1.28) <sup>‡</sup>	124.71 (4.00)	219.98 (9.33)
	R <sub>m</sub> <sup>§</sup>	mL day <sup>-1</sup>	0.90 (0.01)	2.82 (0.10)	4.71 (0.05)
	λ <sup>¶</sup>	days	11.93 (0.32)	-	1.58 (0.41)
LF	P	mL	57.77 (0.55)	147.92 (4.87)	186.39 (14.99)
	R <sub>m</sub>	mL day <sup>-1</sup>	2.31 (0.14)	7.96 (0.31)	8.48 (0.19)
	λ	days	2.41 (0.26)	5.00 (0.11)	4.92 (1.44)
Mix	P	mL	57.67 (1.55)	156.53 (3.62)	215.13 (10.09)
	R <sub>m</sub>	mL day <sup>-1</sup>	2.21 (0.19)	6.72 (0.27)	9.62 (0.29)
	λ	days	1.11 (0.10)	1.94 (0.25)	6.54 (0.41)

Substrate to inoculum ratio, <sup>‡</sup>Methane production potential, <sup>§</sup>Maximum specific methane production rate, <sup>¶</sup>Lag phase time, <sup>‡</sup> Value in parenthesis means standard deviation.

**Table 7. Methane yield and biodegradability of piggery wastes by different S/I ratios in the batch anaerobic digestion.**

Sample	Parameter	Unit	S/I ratio <sup>‡</sup>		
			0.1	0.3	0.5
TH	B <sub>u</sub> <sup>‡</sup>	Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> -VS <sub>added</sub>	0.27 (0.02) <sup>¶</sup>	0.44 (0.01)	0.46 (0.02)
	MP <sup>§</sup>	Nm <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup> -Substrate	8.76 (0.53)	14.43 (0.44)	15.13 (0.56)
	B <sub>u</sub> /B <sub>th</sub>	%	50.04 (3.03)	82.46 (2.52)	86.47 (3.19)
LF	B <sub>u</sub>	Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> -VS <sub>added</sub>	0.64 (0.01)	0.53 (0.02)	0.40 (0.03)
	MP	Nm <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup> -Substrate	15.57 (0.07)	13.07 (0.44)	9.80 (0.74)
	B <sub>u</sub> /B <sub>th</sub>	%	152.07 (0.73)	122.67 (4.27)	95.71 (7.20)
Mix	B <sub>u</sub>	Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> -VS <sub>added</sub>	0.63 (0.02)	0.57 (0.02)	0.46 (0.02)
	MP	Nm <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup> -Substrate	16.59 (0.42)	14.85 (0.39)	11.92 (0.52)
	B <sub>u</sub> /B <sub>th</sub>	%	130.28 (3.27)	116.64 (3.06)	93.61 (4.09)

<sup>‡</sup>Substrate to inoculum ratio, <sup>‡</sup>Ultimate methane potential, <sup>§</sup>Methane production, <sup>¶</sup>Value in parenthesis means standard deviation.

중메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율의 경향성 또한 LF와 Mix 시료는 감소하는 반면, TH 시료는 증가하는 반대의 경향성을 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 TH 시료는 LF와 Mix 시료와 비교하여 혐기소화시 메탄생산 효율이 낮은 것으로 평가되었다. 이것은 TH 시료의 화학적 특성은 LF 시료나 Mix 시료와 비교하여 큰 차이를 보이지 않으나 (Table 4), 열가수분해 과정에서 생성되는 가용성 유기물이 본 연구에서 접종한 혐기 미생물이 이용하기에는 조금 이질적인 특성을 지니거나 혐기미생물의 저해작용을 나타내는 것으로 생각된다. Martins et al. (2001) and Bougrier et al. (2008)는 본 연구와 유사한 열가수분해 산물의 혐기소화 연구에서 160°C 이상의 고온, 고압의 열가수분해 반응에서는 탄수화물이 아미노산과 반응하여 혐기적 생분해성이 낮은 멜라노이드 (melanoidin)과 같은 난분해성의 유기물이 생성되는 갈변반응 (maillard reaction 또는 browning reaction)이 일어난다고 보고한 바 있으며, Mottet et al. (2009)는 하수슬러지의 열가수분해 전처리 연구에서 165°C

에서 반응시킨 열가수분해액은 혐기적 유기물 분해율이 56%로 증가하였으나 220°C에서 반응시킨 열가수분해액은 41%로 혐기적 유기물 분해율이 감소하는 결과를 보고하기도 하였다. 본 연구에서는 열가수분해에 따른 유기물의 가용화가 S/I 비율에 따른 최종메탄생산퍼텐셜의 증가를 나타낼 것으로 기대하고 실험을 진행하였으나 220°C에서 반응한 돈분슬러지의 열가수분해액은 오히려 낮은 유기물 분해율을 보이면서 열전처리를 하지 않은 LF 시료와 LF시료와의 혼합물인 Mix 시료는 기대와는 상반되는 결과를 보였다.

TH 시료와는 달리 열전처리를 하지 않은 LF 시료와 LF 시료가 혼합된 Mix 시료의 경우는 낮은 S/I 비율 (0.1과 0.3)에서 이론적 메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율을 초과하는 결과를 보였다. Chynoweth et al. (1993)는 초본류 (Herbaceous)와 목본류, 하수슬러지의 열가수분해 연구에서 0.5~1.0의 S/I비율에서 가장 적절한 최종메탄생산퍼텐셜을 얻었고, Hashimoto (1989)는 0.03~10.91 사이의

20개의 서로 다른 S/I 비율에서 밀짚을 BMP 시험한 결과 4.0보다 높은 S/I 비율에서 최종메탄생산퍼텐셜이 점점 감소하는 결과를 보고한 바 있다. 이외에도 Raposo et al., (2008)는 해바라기 기름 찌꺼기를 대상으로 S/I 별 최종메탄생산퍼텐셜을 분석한 결과 S/I 비율이 0.33에서 2.0으로 증가할 때, 최종메탄생산퍼텐셜은  $0.227 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} - \text{VS}_{\text{added}}$ 에서  $0.107 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} - \text{VS}_{\text{added}}$ 로 감소하는 결과를 보고하고 있으며, Liu et al. (2009)는 음식물쓰레기의 혐기소화 연구에서 다양한 S/I 비율 (1.6, 3.1, 4.0, 5.0)을 실험한 결과 혐기적 유기물 분해율이 S/I 비율 1.6에서 93.6%, S/I 비율 5.0에서 54.3%로 나타났다. 다른 연구자들의 유사한 연구에서 S/I 비율에 따라 측정되는 최종메탄생산퍼텐셜은 차이를 보일 수 있으며, S/I 비율의 증가에 따라 측정되는 최종메탄생산퍼텐셜 수치와 혐기적 유기물 분해율은 본 연구결과와 유사하게 감소하는 것으로 나타나고 있었다. 그러나 낮은 S/I 비율 (0.1, 0.3)에서 이론적 메탄생산퍼텐셜을 초과하는 현상은 아직 보고된 바가 없다. 이는 과거 연구자들이 BMP 시험을 통해 얻은 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )을 이론적 메탄생산퍼텐셜 ( $B_{th}$ )과 비교한 결과를 보이고 있지 않아 기존 연구결과에서 명확히 낮은 S/I 비율에서 최종메탄생산퍼텐셜이 과대 측정 여부는 확인할 수 없었다.

본 연구에서 나타난 낮은 S/I비율에서 최종메탄생산퍼텐셜의 과대한 평가 결과는 매우 흥미로운 의미를 지닌다. BMP 시험에 있어서 접종액만을 처리한 바탕시험구를 두어 접종액에서 유래할 수 있는 메탄생산량을 보정해주고 있다. 그러나 본 연구결과는 바탕시험의 접종액에서 유래하는 메탄발생량이 시험구의 접종액에서 유래하는 메탄발생량보다 더 많을 수 있다는 것을 보여주고 있으며, 이러한 이유로 접종액에서 유래하는 메탄발생에 의한 실험 오차를 줄이기 위해서는 S/I 비율을 0.5 이상으로 하는 것이 바람직함을 보여준다. 이후 연구에서는 BMP 시험결과가 바이오가스 생산 시설의 중요한 설계인자로 활용된다는 점에서 향후 다양한 농산 바이오매스의 BMP시험에 있어서 좀 더 의미가 있는 BMP 결과를 얻기 위해서는 적정 S/I비율에서의 BMP시험이 요구되며, 연구자들 간의 시험결과의 비교와 활용을 위해서는 S/I 비율을 고려하는 BMP시험 방법의 표준화가 요구된다.

## 요 약

BMP 시험을 통한 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )의 측정은 바이오매스로부터 전환할 수 있는 바이오에너지 양을 추산하고 혐기소화조를 설계하는데 중요한 인자이다. 본 연구에서는  $B_u$ 의 측정에 있어 기질과 접종액의 비율 (S/I ratio)이 미치는 영향을 분석하기 위하여 기질의 유기물 특성이 다른 양돈 슬러리의 탈수여액 (LF), 양돈슬러지 탈수케이크의 열

가수분해액 (TH), 탈수여액과 열가수분해액의 혼합액 (Mix)을 이용하여 BMP 시험을 실시하였으며, 각각의 시료의 이론적 메탄생산퍼텐셜 ( $B_{th}$ )과 혐기적 유기물 분해율을 구하여 비교하였다. TH 시료의  $B_u$ 는 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 0.27, 0.44, 0.46  $\text{Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} - \text{VS}_{\text{added}}$ 로 나타났으며, 이론적메탄생산퍼텐셜 ( $B_{th}$ ) 대비 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )의 비율 ( $B_u/B_{th}$ )로 나타난 혐기적 유기물 분해율은 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 50.04, 82.46, 86.47%이었으며, LF 시료의 경우 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서  $B_u$ 는 각각 0.64, 0.53, 0.40  $\text{Nm}^3 \text{ Kg}^{-1} - \text{VS}_{\text{added}}$ 이었으며, 혐기적 유기물 분해율은 각각 152.07, 122.67, 95.71%로 나타났다. Mix 시료의 경우 최종 메탄생산 퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율에서 LF 시료와 유사한 경향을 보였다. 본 연구에서는 양돈슬러리의 BMP시험에서 S/I비율에 따라 상이한 최종 메탄생산 퍼텐셜이 나타나며, 낮은 S/I 비율에서 최종 메탄생산 퍼텐셜이 과대평가되었다.

## 사 사

본 연구는 농림수산식품부 첨단생산기술개발사업 (과제 번호 : 109178-3)에 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, and B.K. Ahring. 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biot.* 37:808-812.
- APHA (American Public Health Association). 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.
- 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.
- Bougrier, C., J.P. Delgenès, and H. Carrère. 2008. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilization, physical properties and anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 139:236-244.
- 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.
- Chynoweth, D.P., C.E. Turick, J.M. Owens, D.E. Jer, and M.W. Peck. 1993. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass Bioenerg.* 5:95-111.
- Fernandez, B., P. Porrier, and R. Chamy. 2001. Effect of

- inoculum substrate ratio on the start up of solid waste anaerobic digesters. *Water Sci. Technol.* 44(4):103-108.
- 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.
- Hashimoto, A.G. 1989. Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and production rate from straw. *Biol. Waste.* 28:247-255.
- 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
- Lawrence, A.W, and P.L. McCarty. 1967. Kinetics of methane fermentation in anaerobic waste treatment. Department of Civil Engineering, Stanford University, PaloAlto, California.
- 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.
- Liu, C., B. Xiao., A. Dauta., G. Peng., S. Liu, and Z. Hu. 2009. Effect of low power ultrasonic radiation on anaerobic biodegradability of sewage sludge. *Bioresour Technol.* 100(24):6217-6222.
- Luste, S., S. Luostarinen, and M. Sillanpaa. 2009. Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat- processing industry. *J. Hazard. Mater.* 164:247-255.
- Martins, S.I.F.S., W.M.F. Jongen, and M.A.J.S. Boekel. 2001. A review of maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends food Sci. Technol.* 11:364-373.
- MKE. 2008. The 3<sup>rd</sup> basic plan for the use and development of new-renewable energy (2009-2030) (in Korean).
- Mottet, A., J.P. Steyer., S. Déléris., F. Vedrinne., J. Chauzy, and H. Carrère. 2009. Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge. *Biochem. Eng. J.* 46:169-175.
- Neves, L., R. Oliveira, and M.M. Alves. 2004. Influence of inoculums activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* 39(12):2019-2024.
- Owens, J.M, and D.P. Chynoweth. 1993. Biochemical methane potential of municipal solid-waste (MSW) components. *Water Sci. Technol.* 27(2):1-14.
- Palatsi, J., J. Illa., F.X. Prenafeta-Boldú., M. Laurení., B. Fernandez., I. Angelidaki, and X. Flotats. 2010. Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresour Technol.* 101(7):2243-2251.
- Raposo, F., R. Borja., B. Rincon, and A.M. Jimenez. 2008. Assessment of process control parameters in the biochemical methane potential of sunflower oil cake. *Biomass Bioenerg.* 32:1235-1244.
- Salminen, E., J. Einola, and J. Rintala. 2003. The methane production of poultry slaughtering residues and effects of pre-treatments on the methane production of poultry feather. *Environ. Technol.* 24:1079-1086.
- 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. *Micro biol. biotechnol.* 34:823-827.
- Williams, A., M. Amat-Marco, and M.D. Collins. 1996. Pylogenetic 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.
- Yoon, Y.M., C.H. Kim., Y.J. Kim, and H.T. Pack. 2009. The economical evaluation of biogas production facility of pig waste. *Korean J. Agricul. Manage. Policy* 36(1):137-157.