

고상 가축 분뇨 자원화를 위한 데이터베이스 구성에 따른 분뇨 특성, 분석방법 및 바이오가스 평가 방법에 대한 고찰

최용준 · 이상락*

건국대학교 동물생명과학대학 동물자원과학과

Review of Database Configuration of Manure Characteristics, Analysis Methods, Bio-methane Potential Test for High Solid Manure Recycling

Yong-Jun Choi, Sang-Rak Lee*

Dept. of Animal Science and Technology, Konkuk University, Seoul, 143-701, Korea

ABSTRACT

The livestock manure recycling have been performed worldwide because of its environmental and economic benefits. However, domestic standard protocol was nothing for high solid manure. Therefore, This paper was conducted to review database configuration of manure characteristics, analysis methods, bio-methane potential test for high solid manure recycling. In American society of agricultural engineers standard, manure characteristics indicated about sort of thirty types. This is important information to determine for manure recycling method. Furthermore, in order to determine exact manure characteristics recommended that synchronized chemical analysis method among studies. Bio-methane potential tests are widely performed in studies about estimation of organic substrates methane production. Although various methods and parameters were used, was no standard protocol and guideline in domestic. Bio-methane potential test methods and parameters were reviewed through various researches. Consequently, this paper is expected that assist to additional studies and manure characteristic database.

(Key words : High solid manure, Manure characteristics, Bio-methane potential test, Review)

서 론

전 세계적으로 가축분뇨에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 환경보호와 경제적 이익을 가져다준다. 국내에서도 FTA 체결, 가축분뇨 해양투기금지 및 양분총량제 실시

로 인해 가축분뇨 자원화에 대한 관심이 높아지고 있다. 국내 가축분뇨는 한해에 47,235 톤이 발생하고 있으며 (Jeong et al., 2014), 한 육우 및 젖소분이 약 46%로 가장 많고, 돈분 38%, 계분 15% 순의 발생량을 보인다 (Ministry for food agriculture forestry and

*Corresponding author : Sang-Rak Lee, Department of Animal Science and Technology, Konkuk University, Seoul, 143-701, Korea. Tel: +82-2-450-3696, E-mail: Leesr@konkuk.ac.kr

2015년 3월 4일 투고, 2015년 3월 15일 심사완료, 2015년 3월 21일 게재확정

fisheries in Korea, 2013). 국내 가축분뇨 자원화 연구는 퇴·액비화, 바이오 가스화 및 에너지화 등 다양하게 수행되고 있으나, 실제 적용은 퇴·액비화가 88.7%, 정화 처리 9.1% 등으로 퇴·액비 자원화 비율이 높은 비중을 차지하고 있다(Ministry for food agriculture forestry and fisheries in Korea, 2013). 국내 가축분뇨의 자원화 비율은 높은 수치를 보이지만, 이미 2005년 전국 시군별 양분 총량이 대부분 지역에서 질소 76~100% 초과 인산 100% 이상 초과를 나타냈다(Korea rural economic institute, 2005). 이러한 이유로, 국내 가축분뇨 자원화를 대부분 퇴·액비화로 해결하기에는 한계를 나타내고 있다.

국내 발생 바이오매스 중 가축분뇨의 비중은 약 12% 정도를 차지하며(Korea energy management corporation, 2014), 대부분이 유기성 폐기물로 구성되어 있다. 전 세계적으로 유기성 바이오매스는 바이오가스 생산 및 고체연료화에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중 바이오가스 전환 효율은 돈분이 우분에 비하여 높으며, 이는 반추위 발효를 통해 단위동물 대비 영양 소화율이 높기 때문이다(Weiland, 2001). 돈분은 우분에 비하여 바이오가스화가 쉽게 가능하며, 많은 연구가 진행되어 있다. 우분대비 높은 효율의 돈분 바이오가스화 기술의 경우도 최소 30% 가량의 잔유물이 남는다. 하지만, 유기물의 에너지화 기술은 유기물중의 탄소 및 수소를 에너지로 전환하는 기술로 남은 잔여물에는 질소와 인이 그대로 배출되는 특성을 가진다. 이러한 이유로 가축분뇨 자원화 효율성을 극대화하기 위해서 혐기소화, 연료화 및 퇴·액비화를 통합하여 처리하는 연구가 필요하며, 돈분 이외의 가축분뇨에 대한 연구가 추가적으로 필요할 것으로 보인다.

국내 한우 및 젖소 우사의 형태는 대부분이 깔짚 우사의 형태를 띄고 있다. 우사형태와 보관의 차이로 인하여 수분함량이 70~80

% 정도로 형성되며, 이는 세척수가 포함된 돈분뇨 슬러지에 비해 낮은 수치이다(Møller et al., 2004). 그리고, 조사료를 섭취하는 반추동물의 특성상 분내에 섬유소의 함량이 높고 입자의 균일도가 낮다는 특징을 갖는다. 이러한 이유로 돈분에 비하여 처리 방법이 어렵고 혐기소화가 힘들다는 이유로 국·내외적으로 우분에 대한 연구가 부족한 실정이다. 전 세계적으로 우분의 혐기소화 이용성을 올리기 위해 Co-digestion을 통한 혐기소화율 개선연구가 많이 진행되고 있으며(Umetsu et al., 2006; M Macias-Corral et al., 2008; El-Mashad and Zhang, 2010), 특이점으로 독일의 경우 혐기소화를 통한 바이오가스 생산을 위해서 곡물을 직접 투입하고 있다. 그 외에도 우분의 혐기소화 원료 가능성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

소화가 힘든 섬유성 물질의 함량이 높다는 특징 이외에 국내 고상가축분뇨는 우사의 특성상 톱밥이 함유량이 높다는 특징이 있다. 톱밥의 함유는 섬유성 물질과 마찬가지로 혐기소화에 좋지 않은 영향을 미치지만 고체연료화에서는 높은 발열량을 갖는 특징이 있다(Korea energy management corporation, 2014). 이러한 고체연료화 기술 중 수열탄화는 다른 기술대비 경제성이 높고 탄소효율이 가장 우수한 것으로 알려지면서 관심도가 증가하고 있다(Hu et al., 2010). 그러나, 국내 수열탄화에 대한 연구는 아직까지 부족한 상황이며, 추가적인 연구가 필요하다.

위와 같은 사례를 종합하여 볼 때 국내에서 발생하는 가축 분뇨에 대한 각 연구별, 특성별 고상가축분뇨 원료 평가와 데이터베이스화가 필요할 것으로 여겨진다. 따라서, 본 연구는 국외에서 발생하는 고상가축분뇨의 특성 조사, 분뇨 분석방법 및 바이오가스 잠재성 평가 방법을 고찰하여 국내 고상가축분뇨 자원화 데이터베이스 제작에 기여하고자 수행 되었다.

가축분뇨 특성, 이화학적 성분분석 방법

1. 가축분뇨 특성

미국 내의 국가기관 및 각 대학에서 운영하는 여러 기관에서 발행하는 책자에는 분뇨의 성분 및 가축분뇨의 특성을 조사하여 제 공하고 있다(Table 1). 이와 함께 장기간의

조사를 통하여 각 축종별 분뇨의 특정도 제 공하고 있다(Not indicated). 그중에 ASAE (American society of agricultural engineers) standard 책자에는 가장 많은 종류의 가축분뇨 특성을 나타내었다. 미국 내 기관간의 분뇨 특성을 비교해보면 공통적으로 나타낸 수치는 N, P, K이며, 이는 퇴·액비화에서 가장 필요한 요소이다. 그리고, NCACM(North

Table 1. Manure characteristics of various organization articles in Unite states.

Parameter	Unit	Articles [†]			
		ASAE	MWPS	USDA	NCACM
Total manure	kg	*†	**	*	**
Moisture	%	**	**	*	*
Urine	kg/m ³	*	**	**	**
Density	kg	*	**	**	*
Total solids	kg	*	*	*	**
Volatile solids	kg	*	*	*	**
Biochemical oxygen demand, 5 day	kg	*	**	*	**
Chemical oxygen demand	kg	*	**	**	**
pH	kg	*	**	**	**
Total Kjeldahl nitrogen	kg	*	*	*	*
Ammonia nitrogen	kg	*	*	**	**
Total phosphorus	kg	*	*	*	*
Orthophosphorus	kg	*	**	**	**
Potassium	kg	*	*	*	*
Calcium	kg	*	**	**	**
Magnesium	kg	*	**	**	**
Sulfur	kg	*	**	**	**
Sodium	kg	*	**	**	**
Chloride	kg	*	**	**	**
Iron	g	*	**	**	**
Manganese	g	*	**	**	**
Boron	g	*	**	**	**
Molybdenum	g	*	**	**	**
Zinc	g	*	**	**	**
Copper	g	*	**	**	**
Cadmium	g	*	**	**	**
Nicel	g	*	**	**	**
Lead	g	*	**	**	**
Total coliform bacteria	colony	*	**	**	**
Fecal coliform bacteria	colony	*	**	**	**
Fecal steptococcus bacteria	colony	*	**	**	**

[†] ASAE, American society and agricultural engineers; MWPS, Midwest plan service; USDA, United states department of agriculture; NCACM, North carolina agricultural chemicals manual.

* * indicated ; ** not indicated.

carolina agricultural chemicals manual)을 제외하고는 총 고형분량 및 휘발성 고형분량을 표기하였다. 제시된 분뇨 특성 고려할 때, 바이오가스 또는 에너지화 보다는 퇴·액비화를 기준으로 특성을 제시한 것으로 사료된다. 가장 많은 분뇨 성분을 제시한 ASAE의 경우 여러 분야에 활용할 수 있도록 다양한 특성을 나타낸 것으로 사료된다. 게다가, 1997년과 2005년 출간된 ASAE standard를 비교해보면, 2005년에 새롭게 NRC(National research council) 사양표준을 기반으로 계산한 각 동물 소화율 수치를 이용한 분뇨 성분 발생량 추정식을 제공하였다. 이러한 광범위한 추정 모델은 미국 내 발생한 분뇨 특성을 예측하여 빠른 정책반영과 바이오매스를 통한 에너지화 효율 등의 예측에 활용도가 클 것으로 사료된다. 그러나 ASAE standard에 나타난 분뇨의 특성들은 각 자원화 방법별 특징을 모두 반영하기에는 다소 부족하다고 사료된다. 게다가, NRC 사양표준의 소화율을 이용한 추정식은 실제 분석된 분뇨의 특성과 차이를 보일 수 있을 것으로 사료되며, 자원화에 이용 전까지 계절 및 주변 환경에 따른 분뇨의 특성 변화를 반영하지 못한다는 단점이 있을 것으로 사료된다. 현재 국내에는 가축분뇨의 자원화를 위한 분뇨 특성에 대한 가이드라인이 마련되어 있지 않기 때문에 이러한 가이드라인을 참고하여 정교한 국내 데이터베이스를 만들어야 할 것으로 사료된다.

2. 이화학적 성분분석 방법

가축 분뇨 데이터베이스 작성을 위한 분석 성분은 AOAC 및 AHPA를 바탕으로 선정하였으며, 각 자원화 과정별 중요도를 고려하여 선정하였고, 분석에 사용되는 공인 분석법은 AOAC 및 AHPA에서 사용되는 분석 방법을 정리하였다(Table 2). ASAE standard 내

의 고형분은 총 고형분(Total solids) 및 휘발성고형분(Volatile solids) 값만 나타내었으나, 각 자원화 과정별 마다 중요한 지표가 다른 부분을 고려하여 총 고형분, 휘발성고형분, 강열잔류고형물(Fixed solids), 총 부유성고형물(Total volatile solids), 휘발성부유물(Volatile suspended solids), 강열잔류부유물(Fixed dissolved solids), 총 용존고형물(Total dissolved solids) 및 휘발성용존고형물(Volatile dissolved solids) 값을 모두 나타내는 것이 유리할 것으로 사료된다. C, H, O의 값은 열량을 나타내는 지표로 탄화 및 수열탄화 같은 고형연료화 측면에서 중요한 성분으로 인식되어 추가하였다. 그리고 cellulose, hemicellulose, 및 lignin 성분은 고상가축분뇨 자원화가 우분을 기반으로 진행되고, 우분에는 섬유소의 함량이 각 연구의 공정에 영향을 미치기 때문에 제시 성분으로 선정하였다. 보수력의 경우 국내의 대부분의 농장 형태가 깔짚 우사의 형태이며, 발생된 분뇨를 1차적으로 퇴비사에 저장하는 형태라는 점과 수분의 함량이 혐기소화에 영향을 주는 중요한 요인이기 때문에 포함하였다. 그 외의 분석 요인은 ASAE 및 기존의 연구를 바탕으로 선정하였다. 각 분석 방법에 사용된 공인 분석법은 비료, 물, 사료 및 AHPA 성분 분석에 사용되는 분석 방법이지만 분뇨의 성분을 분석하는 방법으로 많이 사용되어지는 분석법이다. 그러나 각 공인 분석방법 분류에 분뇨가 포함되어있지 않기 때문에 분뇨의 특성을 고려한 분석방법이나 분석법 비교를 통한 분뇨성분 분석 매뉴얼이 필요하다고 사료된다. 그 예로, 휘발성고형물의 경우 105℃에서 건조하는 방법이 주로 사용되지만 실제로 105℃에서 건조 하게 되면 가축분뇨 내의 휘발성고형분이 저평가되기 때문에 90℃ 건조를 선호하는 경우도 있다.

Table 2. Each manure recycling process of major manure characteristics classification.

Factors	Official method [†]			
	AOAC			APHA
	Water	Animal feed	Fertilizer	
Total solids				
Moisture				
Volatile solids				
Fixed solids				
Total suspended solids	**‡	934.01	950.01	2540 Solids
Volatile suspended solids		930.15		
Fixed suspended solids				
Total dissolved solids				
Volatile dissolved solids				
Fixed dissolved solids				
BOD	973.44	**	**	5210
COD	973.46	**	**	5220
pH	**	**	**	**
Total Kjeldahl nitrogen	973.48	968.06 990.03 976.06	993.13 955.04 970.02 978.02	4500-N
Ammonia nitrogen	**	**	892.01	
Total phosphorus	973.55	964.06	993.31	4500-P
Orthophosphorus			958.01	
Potassium	**	**	935.02 955.06 971.01	3500-K
Carbon	973.47	**	**	5310
Total organic carbon				
Hydrogen	**	**	**	**
Oxygen	973.45	**	**	**
Sulfur		976.29	980.02	**
Cellulose		2002.04		**
Hemicellulose	**	973.18	**	**
Lignin				**
Water holding capacity	**	**	**	**
Volatile fatty acids	**	**	**	**
Other minerals	*§	*	*	*

[†] AOAC, Association of Official Agricultural Chemists; APHA, American public health association.

[‡] Not existed.

[§] Various value.

바이오메탄 잠재성 평가

바이오메탄 잠재성 평가(Biochemical methane potential, BMP)는 고상혐기소화 원료의 잠재

적인 바이오가스 생산량을 알 수 있는 지표로서 분뇨 특성분석 및 바이오 가스 전환을 예측에 있어서 중요한 역할을 한다(Espósito et al., 2012). 바이오메탄 잠재성 평가는 다양

한 방법이 존재하며, 아직까지 공인된 표준 평가방법이 존재하지는 않는다. 이는 혐기소화에 필요한 다양한 조건과 미생물의 발효에 의해서 평가되는 값이기 때문에 사료된다. 바이오메탄 잠재성 평가의 파라미터는 기질, 기질의 입자도, 접종원, 접종원 활성화도, medium, blank 및 대조구, 교반 강도 등이 있으며 메탄 발생량에 영향을 주는 요인이다. 이러한 다양한 각 요인들을 기존연구를 통하여 정리해 보았다.

1. 기질

기질의 특성은 Table 2에 나타낸 바와 같이 다양하다. 그 중 총 고형분, 휘발성고형분, 화학적 산소 요구량, 질소, 인산, 칼륨, cellulose, hemicellulose, lignin, 총 유기탄소, C/N비 등이 바이오가스 잠재성 평가 지표로 많이 사용되어 진다. 바이오가스 잠재성 평가에서 사용되는 기질은 크게 액상과 고형분으로 분류할 수 있는데, 고형분 형태의 기질은 입자의 균일성이 낮고 이러한 기질을 COD 값을 결정하기 힘들다(Raposo et al. 2008). 고상가축분뇨는 입자의 균일성이 낮기 때문에 정확한 평가를 위하여 샘플의 균일성을 높여 기질을 평가해야 할 것으로 사료된다. 고상가축분뇨의 바이오가스 잠재성 평가 주요 지표로 cellulose, hemicellulose 및 lignin이 포함되는데, 이는 반추동물에서 이용되는 사료 성분의 특성상 섬유소의 함량이 높아 발생하는 고상가축분뇨에도 이러한 특성이 그대로 반영되기 때문이다. 그 중 lignin의 함량이 높으면 바이오가스 생산에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Buffiere et al., 2006).

산도가 높아 부패하기 쉬운 기질은 일반적으로 건조하여 사용하는 경우가 많은데, 건조 과정에서 휘발성고형분 손실을 줄이기 위하여 90℃에서 건조하는 것을 추천한다

(Angelidaki et al., 2009). 기질의 특성을 고려한 분석법을 통한 정확한 데이터베이스가 객관적인 바이오메탄 잠재성 평가에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다.

2. 기질의 입자도

기질의 입자도는 바이오가스 생산에 있어서 매우 중요한 파라미터이며, 바이오 가스 잠재성 및 기질 특성 평가의 균일성을 높여주는 역할을 한다. 그러므로 기질의 입자도에 대한 운동성 및 입자성(kinetic study) 평가가 바이오 가스 잠재성 평가 파라미터의 결정보다 선행되어야 한다(Sanders, 2001). 그러나, 일부 연구에서는 기질입자도의 균일화가 바이오메탄 잠재성 평가에서 큰 차이를 보이지 않았다는 결과가 보고되었고(Perez-Lopez et al., 2005), 단지 단일 기질이 아닌 혼합기질의 경우 기질 입자도의 균일화가 BMP 테스트의 가스 생산에 긍정적인 영향을 미쳤다는 연구 결과가 보고되어 있다(Pabon pereira et al., 2009). 기존 연구를 종합해 볼 때 고상가축분뇨의 기질입자도의 평균화가 바이오가스 생산에 긍정적인 영향을 줄 것으로 사료된다. 하지만, 수분이 함유되어 있는 기질의 균일화 방법과 입자도 평가가 어렵기 때문에 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3. 접종원

접종원은 신선한 것이 좋으며, 다양한 종류의 소화조에서 이용할 수 있도록 폭넓은 적응성이 있어야 한다(Angelidaki et al., 2009). 그러기 위해서는 단일 균주만을 사용하기보다 여러 가지 접종원을 혼합하여 적응시켜 사용하는 것이 유리할 것으로 사료된다. 예를 들어, 돈분 슬러지 유래 접종체와 하수 슬러지 유래 접종원을 혼합 적응시키면 더

광범위한 적용이 가능할 것으로 사료된다. 그뿐 아니라 섬유성 기질이 높은 고상가축분뇨의 혐기소화 능력을 올리기 위해 고상가축분뇨 유래균을 이용한 접종원 제작 또한 고려해볼 필요성이 있다.

바이오메탄 잠재성 평가시 접종원 접종 후 유기산 생성균이 2~3일 가량 성장한 후 메탄 생성균이 메탄을 생산하기 시작하는데, 메탄 생산 이전까지 생산된 가스를 제거해 주어야 정확하고 안정된 측정이 가능하며, ASTM E 2170(2008)의 방법에 따르면 소화조 내 기질을 제거하더라도 소화조를 세척하지 않는 것을 추천한다고 나타나 있다.

현재 국, 내외 연구 바이오가스 잠재성 평가 연구논문을 기초하여 살펴보면 다양한 유래의 접종원을 사용하고 있는 것으로 나타났으나, 이러한 접종원에 대한 비교 연구가 부족한 것으로 보이며 효율적인 접종원을 만드는 방법에 대한 연구도 필요할 것으로 사료된다.

4. 접종원의 활성화

이전까지 연구를 살펴보면, 접종원의 활성화도 평가에 대한 연구는 적은 것으로 사료된다. Angelidaki et al.(2009)에 따르면 접종원의 활성화도 및 품질은 아세트산과 cellulose 값을 이용하여 가능하며, 액상 및 입자성 슬러지의 최소 활성도를 각각 아세트산 0.1 g CH₄-COD/g VSS · d과 아세트산 0.3 g CH₄-COD/g VSS · d으로 보고하였다. 게다가, 접종원의 여러가지 특성을 고려한 활성화도 평가에 대한 방법을 제시하였다(Fig. 1).

이러한 연구 결과를 통해서 각각 전혀 다른 조건으로 사용되던 접종원의 균일화된 기준을 만들 수 있을 것으로 사료된다. 그러나, 각각 다른 종류의 접종원 특성에 따른 활성화도를 적용하는 방법은 제시하고 있으나 접종원의 종합적인 평가를 하는 구체적인 방법은

Table 1 | Suggested model substrates for determination of activities of different trophic groups in a biogas reactor

Population	Initial substrate concentration proposed
Hydrolytic	1 g amorphous cellulose/L
Acidogenic	1 g glucose/L
Proteolytic	1 g casein/L
Acetogenic	0.5 g propionic/L; 0.5 g n-butyric/L
Acetoclastic	1 g acetic acid /L
Hydrogenotrophic	overpressure of 1 atm of a mixture of H ₂ /CO ₂ (80/20)

Fig. 1. Suggested model to measure inoculum activity by I. Angelidaki et al. (2009).

제시되어 있지 않기 때문에 접종원 활성을 종합적으로 평가할 수 있는 모델에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 아울러, 이러한 모델을 바탕으로 균일한 접종원을 이용하여 추가적인 연구를 진행한다면 객관적인 바이오메탄 잠재성 평가 수치를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

5. 기질과 접종원 비율의 상관관계

기질과 접종원의 비율(Substrate/inoculum ratio)은 혐기소화 과정에서 소화조의 크기, 분뇨 처리량 및 처리속도 등의 계획을 설정할 수 있는 중요한 요소이다 (Fernández et al., 2001). 기질과 접종원의 비율은 다양한 비율로 사용되고 있으며, 다양한 비율로 실험이 진행된 이유는 각 접종원의 활성화도에 대한 객관적인 지표가 부족하며, 접종원 활성화도에 차이가 있기 때문으로 사료된다. Neves et al. (2004)의 연구에 따르면 혐기소화 연구에서 기질 / 접종체 비율이 결과에 영향을 미치는 가장 중요한 요인이라고 보고했다. 그러나, Alzate et al.(2012) 연구에서 기질과 접종원의 비율보다 기질의 종류가 더 큰 영향을 미치며, 암모니아성 질소값에 기질농도와 기질 / 접종원 비율이 미치는 영향이 독립적이라고 보고하였다. 결과적으로 단순 기질 / 접종원 비율로만 바이오 메탄잠재성을 예측하기 보

다는 기질의 종류에 따른 비율에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

기질과 접종원 간의 비율에 대한 연구는 다양하게 진행 되었는데, 그 중 Angelidaki and sanders(2004)의 연구에서 접종원의 부피는 기질의 농도 × 기질의 부피 × 첫 가수분해 일 / 기질의 VSS × 기질의 메탄 생성 활성도(g CH₄-COD/g VSS · d)으로 계산할 수 있다고 보고 하였다. 이러한 연구는 기질과 접종원 간의 비율을 결정할 수 있는 중요한 연구로 사료되지만, 액상상태의 기질과 접종원간의 비율에 대해서만 한정적으로 연구되어 고상 기질에 대한 연구가 부족하고 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

6. Medium

일반적으로 미네랄이 풍부한 가축분뇨 및 혼합 원료에서 medium의 유무는 크게 중요하지 않지만, 에너지 사료와 같은 단일 원료 바이오 메탄 잠재성 평가의 경우 미네랄 부족이 혐기소화 과정을 저해할 수 있다. Angelidaki and sanders(2004)의 연구에서 바이오메탄 잠재성 평가에서 사용하는 medium에 대해 자세히 나타나 있는데, 일반적으로 반

추위액 소화실험에서 사용되는 McDougall 버퍼용액과 비교하여 큰 차이를 보였다(Fig. 2). 이러한 medium의 차이는 이미 확고한 환경을 이루고 있는 반추위 환경에 비하여 바이오가스 생산에 사용되는 접종원은 반추위액과 비교하여 영양성 부족하기 때문에 사료된다. 혐기소화를 위한 적절한 버퍼의 사용은 실제 혼합혐기 소화과정에서 보다, 단일 원료를 통한 바이오메탄 잠재성을 평가 하는데 기여할 것으로 사료된다.

7. 음성대조구, 양성대조구 및 교반

대부분의 실험실 수준의 소화 실험을 진행할 때에는 음성대조구(blank or negative control)를 설정하고 실험을 진행하며, 음성대조구는 접촉체 자체가 갖는 효과를 제거하여 기질 갖는 정확한 효과를 평가하기 위하여 반드시 설정해야 한다. 그러나 음성대조구와 별개로 바이오메탄 잠재성 평가시 대조구를 설정할 때 표준물질을 이용한 양성대조구(Positive control)를 고려하지 않고 진행하는 경우가 있다. 실험실 수준의 소화 과정에서 양성 대조구는 기존에 검증된 물질을 이용하여 실험의 방향성을 검증하는 요소로서 중요한 의미

Table 2 | Basic Anaerobic Medium (Angelidaki & Sanders 2004)

Description of Anaerobic Basic Medium

The basic medium is prepared from the following stock solutions (chemicals given below are concentrations in g/l in distilled water).

NH₄Cl, 100; NaCl, 10; MgCl₂ 6H₂O, 10; CaCl₂ 2H₂O, 5

K₂HPO₄ 3H₂O, 200

resazurin 0.5

trace-metal and selenite solution: FeCl₂ 4H₂O, 2; H₃BO₃, 0.05; ZnCl₂, 0.05; CuCl₂ 2H₂O, 0.038; MnCl₂ 4H₂O, 0.05; (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 4H₂O, 0.05; AlCl₃, 0.05; CoCl₂ 6H₂O, 0.05; NiCl₂ 6H₂O, 0.092; ethylenediaminetetraacetate, 0.5; concentrated HCl, 1 ml; Na₂SeO₃ 5H₂O, 0.1

vitamin mixture (components are given in mg/l): Biotin, 2; folic acid, 2; pyridoxine acid, 10; riboflavin, 5; thiamine hydrochloride, 5; cyanocobalamin, 0.1; nicotinic acid, 5; P-aminobenzoic acid, 5; lipoic acid, 5; DL-pantothenic acid.

To 975 ml of distilled water, the following stock solutions should be added (A), 10 ml; (B), 2 ml; (C), 1 ml; (D), 1 ml and (E), 1 ml. The mixture is gassed with 80% N₂ - 20% CO₂ mixture to maintain a neutral pH. Cysteine hydrochloride, 0.5 g and NaHCO₃, 2.6 g dissolved in 10 ml distilled water are added and the medium is dispensed to serum vials and autoclaved if necessary. Before inoculation the vials are reduced with Na₂S 9H₂O to a final concentration of 0.025%.

It is important that stock solutions are added to water, and not the contrary, to prevent precipitations phenomena.

Fig. 2. Description of anaerobic basic medium by Angelidaki and sanders (2004).

Table 3. Compare of advantages and disadvantages among the methane collection type.

Methane collection method	Volume measurement	Accuracy	Analysis speed	Price	Reference
Manometric method	Air, Pressure	High	High	High	Concannon et al., 1988
Volumetric method	Piston, volume	Low	High	Low	Hamzawi et al., 1998
	Liquid, volume	Midium	Low	Low	ISO/DIS 14853
	Eudiometer, volume	High	High	High	Valcke et al., 1983

를 갖는다. 혐기소화에서 양성 대조구는 기존에 많이 연구되었던 물질을 사용하는 것이 좋으며, Wall et al. (2013)의 연구에서는 곡물, 농업부산물에서는 셀룰로오스를 사용하였다. 그 외에도 고기, 물고기 등의 동물성 부산물을 이용한 혐기소화 실험에서는 젤라틴을 양성 대조구로 사용한 경우도 있다. 이와 같은 양성 대조구 설정은 바이오메탄 잠재성 평가에서 메탄의 발생량을 통해 실험의 정량적 정확성을 평가할 수 있을 것으로 사료된다.

교반은 미생물, 기질, 효소간에 접촉을 늘려 소화효율을 도와주는 역할을 한다. 다양한 바이오메탄 잠재성 평가에서 교반의 강도는 정형화 되어있지 않고 다양한 방법을 가진다. 교반은 바이오메탄 발생과정과 운동성 평가에서 중요한 요소가 될 수 있기 때문에 (Baststone et al. 2009), 다양한 교반의 방법과 운동성평가, 소화조 크기, 소화물의 용적, 교반의 횟수 등의 여러 조건을 종합적으로 평가하여 실제 혐기소화시 적용해야하는 교반의 최소량 및 적정수준에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

8. 실험 설계 방법

바이오메탄 잠재성 평가는 각 실험단위 (each batch)마다 적어도 3반복 이상 진행되어야 하며, 실험에 사용된 기질은 균일성이 높아야 한다. 각 실험에 사용된 테스트 소화조의 사이즈는 100 ml, 1000 ml 등으로 다양하게 나타났으며, 가스 포집 방법 또한 피스

톤을 이용한 부피 측정법(Hamzawi et al., 1998), 액체를 이용한 부피측정법(ISO/DIS 14853), 압력계를 이용한 압력측정법(Concannon et al., 1988) 등이 사용되고 있다(Table 4). 각각의 방법이 장단점이 있지만, 가스를 이용한 부피측정법은 보통 피스톤을 이용한 측정이 가장 보편적이며, 빠르게 많은 양의 소화조를 처리할 수 있는 장점이 있는 반면에 정확성은 상대적으로 낮은편에 속한다. 반대로 액체를 이용한 부피측정법은 정확한 대신 많은 양을 처리하기에는 문제점이 많다. 기압을 이용한 기압식은 가스의 발생량을 측정하는 부분은 정확하지만 가스의 성분분석을 위해서 따로 포집을 해주어야 하는 특징을 가진다. 게다가, 분석 장비를 이용해야 하기 때문에 많은 양의 소화조를 처리하기에 어려움이 많고 가격이 높은 단점도 있다. 각 방법에 장단점이 있으므로 실험의 조건을 다각도로 생각하여 정하는 것이 옳을 것으로 사료된다.

일반적으로 메탄농도의 측정은 가스크로마토그래피의 방법을 사용하며, flame ionization (FID)과 thermal conductivity(TCD) 검출방법이 많이 이용되고 있다. 가스크로마토그래피 측정법은 정확한 측정 방법으로 인식되어 있고, 측정의 정확도를 위해서는 정확한 샘플 채취량과 잘 알려진 표준가스를 사용하는 것이 좋을 것으로 사료된다. 표준 가스로 8:2 비율의 N₂/CO₂가 많이 사용되고 있으며, 각 실험별로 비율은 조금씩 다르게 나타나 있다 (Wang et al., 1994; Bhattad et al., 2012). 메탄 가스의 농도 분석은 분석 장비에서 발생하는

오류보다 샘플 채취에서 발생하는 오류의 값이 더 크게 영향을 미치므로 정확한 샘플 채취 방법을 통한 정확한 분석이 필요할 것으로 사료된다.

9. 데이터 표기 및 정리법

바이오메탄 잠재성 평가의 결과는 각 논문별로 완벽히 동일하지는 않지만 거의 유사한 형태의 표기방법을 갖는다. 하지만, 이러한 실험 결과들은 각각 다른 조건과 분석방법에 다른 영향을 받기 때문에 논문에 명시되어있는 단위당 메탄의 발생량을 객관적으로 평가할 수 있는 기준이 필요할 것으로 사료된다. 정확한 메탄 발생 잠재력을 평가하기 위해서는 실험에 사용된 다양한 조건과 분석방법을 정확히 명시하여 이를 바탕으로 객관적인 지표 연구도 필요할 것으로 사료된다.

결 론

국내 축산업의 성장에 따라 가축분뇨의 발생량은 매년 증가하고 있으며, 이에 따른 가축분뇨의 자원화는 필수적이다. 가축 분뇨의 데이터베이스를 위한 국내 분뇨의 특성 평가, 분석방법 및 바이오가스 생산 잠재성 평가 기준이 마련되어 있지 않다. 국외의 평가 기준 및 분석방법, 바이오가스 잠재성평가 방법을 비교하여 바이오메스의 자원화 기준을 마련하고 향후 연구에 도움이 되고자 본 연구가 수행 되었다.

사 사

본 논문은 농림축산식품부 농생명산업기술 개발사업 “공동자원화시설 기반 에너지화 통합관리 및 확산 모델 개발” 연구의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

인 용 문 헌

1. Alzate, M., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S., 2012. Biochemical methane potential of microalgae: influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment. *Bioresour. Technol.* 123:488-494.
2. Angelidaki, I., Alves, M.M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J.L., Guwy, A.J., Van Lier, J.B., 2009. Defining the biomethane potential(BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.* 2009:59:5 927-934.
3. Angelidaki, I., Sanders, W., 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Bio-Technol.* 3(2), 117-129.
4. APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
5. AOAC, 1990. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA.
6. ASTM International. Annual book of ASTM standards: Waste Management, vol. 04.11, 2011.
7. Batstone, D., Tait, S., Starrenburg, D., 2009. Estimation of hydrolysis parameters in full scale anerobic digesters. *Biotechnol. Bioeng.* 102: 1513-1520.
8. Bhattad, U.H., Cherukuri, K., Maki, J.S., Zitomer, D.H., 2012. A Novel Approach of Preserved, Dried Methanogenic Biomass for Bioaugmentation and Standard Laboratory Applications. *Proceedings of the Water*

- Environment Federation 2012: 5392-5402.
9. Buffiere, P., Loisel, D., Bernet, N., Delgenes, N., 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Sci. Technol.* 53:233-241.
 10. Concannon, F., Quinn, M., O'Flaherty, S., Colleran, E., 1989. Automated measurements of the specific methanogenic activity of anaerobic digestion biomass. *Biochem. Soc. Trans.* 17:425.
 11. Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F., 2012. Bio-methane potential tests to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of complex organic substrates. *The Open Environ. Eng. J.* 5:1-8.
 12. El-Mashad, H.M., Zhang, R., 2010. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresour. Technol.* 101:4021-4028.
 13. Fernandez, B., Porrier, P., Chamy, R., 2001. Effect of inoculum-substrate ratio on the start-up of solid waste anaerobic digesters. *Water Sci. Technol.* 44:103-108.
 14. Hamzawi, N., Kennedy, K., McLean, D., 1998. Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 38:127-132.
 15. Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.H., Antonietti, M., Titirici, M.M., 2010. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv. Mater.* 22(7), 813-828.
 16. Korea energy management corporation, K. e. m. 2014. New and renewable energy statistics 2013(2014 edition). Yongin, Korea.
 17. MAFRA, 2013. Long-term manure recycling measurement. Ministry of agriculture, food and rural affairs in Korea, Sejong, Korea.
 18. Jeong, K.H., Kim, J.K., Khan, M.A., Han, D.W., Kwag, J.H., 2014. A Study on the Characteristics of Livestock Manure Treatment Facility in Korea. *J of Korea Organic Resour. Recycl. Assoc.* 22:28-44.
 19. Macias-Corral, M., Samani, Z., Hanson, A., Smith, G., Funk, P., Yu, H., & Longworth, J., 2008. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure. *Bioresour. Technol.* 99(17), 8288-8293.
 20. Møller, H.B., Sommer, S.G., Ahring, B. K. 2004. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass Bioenerg.* 26:485-495.
 21. Neves, L., Oliveira, R., Alves, M.M., 2004. Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste / inoculum ratios. *Process Biochem.* 39(12), 2019-2024.
 22. Pabon-Pereira, C.P., Castanares, G., van Lier, J.B., 2009. Optimizing an OxiTop protocol for screening plant material suitable for anaerobic digestion. submitted to *Bioresour. Technol.*
 23. Perez Lopez, C., Kirchmayr, R., Neureiter, M., Braun, R., 2005. Effect of physical and chemical pre-treatments on methane yield from maize silage and grains. In proceedings of the International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste pp. 204-208.
 24. Raposo, F., Banks, C.J., Siegert, I., Heaven, S., Borja, R., 2006. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochem.* 41(6), 1444-1450.
 25. Sanders, W.T.M., 2001. Anaerobic hydrolysis

- during digestion of complex substrates. Wageningen Universiteit.
26. Umetsu, K., Yamazaki, S., Kishimoto, T., Takahashi, J., Shibata, Y., Zhang, C., Komiyama, M., 2006. Anaerobic co-igestion of dairy manure and sugar beets. In International Congress Series, Vol. 1293, pp. 307-310. Elsevier.
27. Wall, D.M., O'Kiely, P., Murphy, J.D., 2013. The potential for biomethane from grass and slurry to satisfy renewable energy targets. *Bioresour. technol.* 149, 425-431.
28. Wang, Y.S., Byrd, C.S., Barlaz, M.A., 1994. Anaerobic biodegradability of cellulose and hemicellulose in excavated refuse samples using a biochemical methane potential assay. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 13(3), 147-153.
29. Weiland, P., 2006. State of the art in the dry fermentation-Recent Developments. *Gülzower dicsusstions*, 24, 22-38.