

The Determination of Anaerobic Biodegradability Rates Livestock Byproducts Using Double First-Order Kinetic Model

Kook-Sik Shin, Young-man Yoon¹, Ha-Il Jung, Byung-Geun Hyun, Hyun-Joon Cho, and Yeon-Kyu Sonn*

National Academy of Agricultural Science, RDA, Wanju 565-851, Republic of Korea

¹Biogas Research Center, Hankyong National University, Anseong, 456-749, Republic of Korea

(Received: January 26 2015, Revised: October 25 2015, Accepted: October 25 2015)

This study investigated methane productions and a degradation rate of organic matters by German standard method, VDI4630 test. In this study, 4 livestock byproducts from livestock farm were selected for the investigation. The objective of this study was to estimate a distribution of organic matters by using the double first-order kinetics model in order to calculate the rate of biodegradable organic matters which degrade rapidly in the initial stage and the persistently biodegradable organic matters which degrade slowly later. As a result, all the byproducts applied in this study showed rapid decomposition in the initial stage. Then the decomposition rate began to slow down for a certain period and the rate became 5 times slower than the initial decomposition rate. This trend of decomposition rate changes is typical conditions of organic matter decompositions. The easily degradable factors (k_1) ranged between 0.145 ~ 0.257 day⁻¹ and persistent degradable factors (k_2) were 0.027 ~ 0.080 day⁻¹. Among these results, greater organic matter decomposition rates from VDI4630 had greater k_1 values (0.257, 0.211 day⁻¹) and smaller k_2 values (0.027, 0.030 day⁻¹) for dairy wastewater and forage byproduct, respectively.

Key words: Biochemical methane potential, Anaerobic biodegradability, Double first-order kinetic, Organic compost

The factor of the rapid decomposition rate in the initial stage (k_1) and the 10 times slower rate in the later part (k_2) were calculated.

Byproducts	VDI4630 [†]	f_e [‡]	k_1 [§]	k_2 [¶]	R^2
	%	g g ⁻¹	----- day ⁻¹	-----	-
Cattle rumen content	29.0	0.51	0.145	0.080	0.9820
Poultry sludge cake	81.4	0.78	0.162	0.033	0.9597
Forage byproduct	72.7	0.86	0.211	0.030	0.9601
Dairy wastewater	40.0	0.86	0.257	0.027	0.9745

[†]Biodegradability by VDI4603method, [‡]Easily degradable VS ratio, [§]Easily biodegradable reaction kinetic constant,

[¶]Persistently biodegradable reaction kinetic constant.

*Corresponding author : Phone: +82632382425, Fax: +82632383822, E-mail: sonnyk@korea.kr

[§]Acknowledgement : This work was carried out with the support of "Cooperative Research Program for Agriculture Science & Technology Development (Project No. PJ008620)" Rural Development Administration, Republic of Korea.

Introduction

최근 화석연료의 고갈과 기후변화에 대응한 CO₂의 감축 노력으로 인하여 각종 폐기물계 바이오매스 자원에 대한 관심이 높아지고 있는 추세이다 (Shin et al., 2011). 유기성 폐기물계 바이오매스는 현재 음식물 쓰레기, 하수슬러지 및 가축분뇨 등이 전국 각지에 산재하여 유기성 폐기물의 해양 투기 금지에 따른 육상처리가 시급한 실정이다. 이러한 폐기물계 바이오매스는 방치할 경우 악취, 유해세균 및 온실가스의 대기유입 등 환경에 악영향을 초래할 소지가 있어 퇴비화 및 액비화 등의 다양한 방법으로 처리되고 있으나, 이런 방법은 단지 처리 개념에서 접근하는 것으로 최근들어 바이오매스 자원을 에너지로 전환할 필요성이 제기되고 있는 실정이다 (Yoon et al., 2011).

최근 바이오매스를 에너지로 전환하는 기술 중 유기성 폐기물을 혐기소화를 통하여 바이오가스로 생산하는 기술은 이미 세계적으로 널리 보급 되었다. 바이오가스 생산을 위한 혐기성 소화기술은 유기성 바이오매스의 시료가 갖고 있는 특성에 따라 결정되며, 그 유기물의 시료가 반응조 내에서 일정기간 동안 분해되는 정도 즉 최종 생분해도 (Ultimate Biodegradability)에 따라 메탄생산효율이 결정되게 된다 (Kang and Tritt, 1991).

이런 메탄생산량 측정을 위하여 Owen et al. (1979)에 의해 고안된 시험 방법으로 회분식 (Batch) 혐기 반응기를 이용하여 투입 기질에 대한 메탄가스의 생산수율을 산출하는 시험법을 주로 사용한다. 그러나 메탄생산퍼텐셜의 측정은 사용된 장비의 다양성 이외에도 혐기미생물 접종액, 배지의 양분균형, pH 및 혐기반응기 안의 여유 공간 (Head space) 등의 메탄 생산퍼텐셜의 분석 환경 차이에 따라 달라져 연구자 간에 유기물 분해율 및 메탄생산퍼텐셜의 연구결과를 직접 비교하기 어렵다 (Angelidaki et al., 2009; Shelton and Tiedje, 1984). 따라서 해외에서는 유기물의 메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율 측정을 위한 표준분석법을 확립하여 운영하고 있다. 또한, 현재까지 회분식 반응조의 최종생분해도 측정을 위해 Serum Bottle Test, BMP (Biochemical Methane Potential) Test 법, Cartesian Plot 법 등이 사용되어 왔으나, 이 방법들은 유기물의 최종 분해도만을 파악하는데 그치고 있다. 유기물은 분해될 때 초기에 매우 급격한 속도로 분해되다가 일정시간이 지나면 완만한 2차 곡선의 형태를 보통 띠게 되며, 이는 일반적 미생물 대수증식 곡선과 일치한다. 이로 비추어볼 때 유기물의 일반

적인 구성은 이분해성유기물, 분해저항성유기물, 난분해성유기물로 구성되어 있음을 추측할 수 있다. 그러나 이러한 유기물의 다중분해 속도에 대한 평가는 Kang and Tritt (1991)의 Graphical statistic analysis 방법 외에는 국내에서 연구결과를 찾아보기가 힘들어, 유기물의 분해를 추정하는 여러 가지 다양한 모델의 연구를 위해 kinetics 모델을 제시하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 축산분야에서 발생하는 4종의 폐기물 바이오매스를 선정하고, Shin et al. (2011)이 소개한 바 있는 독일의 표준화 방법 중 하나인 VDI4630 (2006) 법을 이용하여 메탄생산량을 구하여 유기물 분해율을 산출하였다. 그리고 분해된 유기물과 분해가 불가하였던 유기물의 비율을 구한 뒤 반응속도식의 하나인 Double first order kinetics 모델을 통하여 농산 바이오매스의 이분해성 유기물, 분해저항성 유기물의 분포를 예측하는데 그 목적을 두었다.

Materials and Methods

시험재료 본 연구에서는 사용된 시험재료는 주로 농협 축산 경제사업장을 대상으로 하여, 도축과정 폐기물은 불가식부위와 2차적으로 활용하기 어려운 폐수 슬러지류를 기준으로 4종의 시험재료를 선정하였다. 반추위잔재물 (Cattle rumen content)은 2010년 5월 전북 김제에 위치한 육가공 공장인 김제 육가공 공장 (목우촌)에서 시료를 채취하였으며, 도계슬러지 (Poultry sludge cake)는 김제 소재 도계장에서 시료를 채취하였다. 그 외 사료부산물 (Forage byproduct) 과 유가공폐수 (Dairy wastewater)는 2010년 6월에 채취하여 본 시험에 사용하였다.

메탄생산퍼텐셜 시험 (Biochemical methane potential assay; BMP assay) 메탄생산퍼텐셜 시험에 사용한 접종액 (Inoculum; I)은 경기도 안성에 위치하는 한경대학교 바이오가스 상용화 연구시설에서 발생하는 혐기 소화액을 채취하였으며 그 성상은 Table 1과 같았다. 채취한 혐기소화액은 2 mm 체를 통과시킨 후, 38°C 항온 배양기에서 배양하여 소화액 중의 이분해성의 유기물과 잔여가스를 충분히 제거하여 접종액으로 사용하였다. 투입기질 (Substrate; S)은 기질의 휘발성 고형물 함량과 접종액의 휘발성 고형물 함량의 비율 (S/I ratio)이 0.5가 되도록 조절하여 3반복으로 혐기반응기를 준비하였다. 메탄생산퍼텐셜의 측정을 위한 회분식 혐기반응기는 160 mL serum bottle을 이용하였

Table 1. Chemical properties characteristics of inoculum.

Division	pH	TS	VS	TKN	NH ₄ ⁺ -N	Alkalinity
----- g L ⁻¹ -----						
Inoculum	8.4	17.0 ±0.5	10.6 ±0.4	5.1 ±0.2	3.4 ±0.1	6.9 ±0.2

고, 상층부는 N₂ 가스를 충전하여 공기가 없는 상태에서 완전 밀폐시켜 중온 (38°C)에서 50일간 배양하였다. 또한 접종액에서 발생하는 메탄가스를 보정하기 위하여 접종액을 투입한 3반복의 혐기 반응기를 시료와 동일한 조건에서 운영하였다.

회분식 혐기반응기의 바이오가스 발생량 측정은 50일간 15회에 걸쳐 3반복으로 시료를 채취한 뒤 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스량 측정기를 사용하였으며 (Williams, 1996; Beuvinck, 1992), 바이오가스의 가스성분분석은 TCD (Thermal conductivity detector)가 장착된 Gas chromatography (Clarus 680, PerkinElmer, USA)를 이용하였다. 컬럼은 HayesepQ packed column (3 mm × 3 m, 80~100 mesh size)을 이용하였으며, 고순도의 아르곤 (Ar) 가스를 이동상으로 사용하여 flow 30 mL min⁻¹의 운전 상태에서 주입부 (Injector) 온도 150°C, 컬럼부 (Column oven) 90°C, 검출부 (Detector) 150°C에서 분석하였다 (Sorensen et al., 1991). 총고형물 (Total solid; TS), 휘발성 고형물 (Volatile solid; VS), 암모니아태 질소 (NH₄⁺-N), 총질소 (Total nitrogen; TN) 등은 Standard methods (APHA, 1998)에 따라 3반복으로 분석하였다. 통계분석은 SAS (ver. 9.2) 프로그램을 사용하여 Duncan multiple range test를 통하여 5% 수준으로 유의성을 판단하였다.

메탄생산퍼텐셜 시험을 통한 시험기질의 최대 메탄생산퍼텐셜 (Ultimate methane potential; B₀)은 Modified Gompertz model (Eq. 1)을 이용하여 산출하였다. Modified Gompertz model에서 M 은 누적 메탄 생성량 (mL), P 는 최대 메탄 생성량 (mL), R_m 은 메탄 생성 속도 (mL day⁻¹), λ 는 지체성장시간 (lag phase time, days), t 는 혐기배양시간 (day), e 는 exp (1)을 의미한다.

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

메탄생산퍼텐셜 시험에서는 누적 메탄생산 곡선을 이용하여 배양기간별 메탄생산특성을 파악할 수 있으며, 혐기소화 원료별로 지체성장시간, 혐기미생물 반응속도 등이 달라지는 경우 혐기발효의 특성도 변화하게 된다. 따라서 이러한 다양한 혐기발효 특성을 일반화 하여 최대 메탄생산량을 추정하는 다양한 함수식이 적용되어왔으며, 그중 Modified Gompertz model과 Exponential model이 일반적인 최대메탄생산량 추정 모델이다. 그러나 Exponential model은 혐기 미생물의 대수증식기의 성장 특성 해석에는 유리하지만, 긴 지체성장기를 가지는 미생물의 성장특성 및 반응속도의 해석에는 어려움이 있다. 그에 비해 Gompertz model은 지체성장기 (Lag growth phase), 대수증식기 (Exponential growth phase), 정체성장기 (Stationary growth phase)를

거치는 혐기미생물의 성장곡선을 잘 해석하는 특징이 있어, 본 연구에서는 Modified Gompertz 모델로 해석 하였다 (Kim et al., 2010).

혐기적 유기물 분해율 (Anaerobic biodegradability)

본 연구에서는 유기물의 혐기적 분해율을 산출하기 위해 독일의 VDI4630에 의하여 분해율을 산출하였다. VDI4630 (2006)은 독일에서 사용하는 혐기적 유기물 분해율을 계산하는 방법으로 미국의 ASTM (2008)과 함께 널리 쓰이고 있는 방법 중 하나이다.

반응속도에 따른 유기물의 구성 추정 (Double first order kinetics)

메탄생산퍼텐셜 (BMP) 측정법은 회분식 혐기반응기를 이용하여 정성적으로 혐기소화 과정에서 나타나는 유입 원료의 혐기 미생물에 대한 독성 및 저해 정도를 파악하거나, 정량적으로 유기물의 최종 메탄생산퍼텐셜 (Ultimate methane potential, B₀)을 결정하기 위하여 고안한 방법이다.

메탄생산퍼텐셜 측정은 유기물의 혐기적 미생물 분해반응에 근거를 두고 있으므로, 유기물의 혐기소화에 미치는 다양한 영향인자들 또는 유기물의 구성요소에 따라서 측정된 메탄생산퍼텐셜의 정확도와 정밀도가 영향을 받으며, 분해속도 또한 달라지게 된다. 따라서, 본 연구에서는 반응속도에 따른 유기물 구성을 추정하기 위하여, 앞서 BMP시험을 통하여 얻어진 분해율을 토대로 난분해성 성분 (VS_{NB})을 구한 뒤, 분해가능한 유기물 (VS_B)중 분해저항성 유기물 (VS_p)과 이분해성유기물 (VS_e)을 산출하고자 다음과 같이 분해식을 전개하여 본 연구에 이용하였다.

바이오매스 중 총 휘발성 고형물 (VS_T)은 혐기소화 중 분해되는 분해성분 (VS_B)과 난분해성 성분 (VS_{NB})으로 구성 된다 (Eq. 2).

$$VS_T = VS_B + VS_{NB} \quad (\text{Eq. 2})$$

여기서, VS_T는 총 휘발성 고형물 (total volatile solid)의 함량 (g), VS_B는 분해성 (Biodegradable) VS의 함량 (g), VS_{NB}는 난분해성 (Non-biodegradable) VS의 함량 (g)이다.

한편 분해성분은 이분해성 (Easily degradable, VS_e)과 쉽게 분해되지 않는 분해저항성분(Persistent, VS_p)으로 구분하였다 (Eq. 3). 그리고 VS_e는 VS_B 중 일정 부분 (f_e)을 차지하고 (Eq. 4) VS_p는 VS_B 중 VS_e가 차지하는 부분(f_e)을 제외한 부분을 차지한다 (Eq. 5). 따라서, VS_B는 Eq. 6과 같이 나타낼 수 있다.

$$VS_B = VS_e + VS_p \quad (\text{Eq. 3})$$

$$VS_e = f_e \times VS_B \quad (\text{Eq. 4})$$

$$VS_p = (1 - f_e) VS_B \quad (\text{Eq. 5})$$

$$VS_B = f_e \times VS_{B+} + (1 - f_e) VS_B \quad (\text{Eq. 6})$$

여기서, VS_e 는 이분해성 (Easily degradable) VS의 함량 (g), VS_p 는 분해 저항성 (Persistent) VS의 함량 (g), f_e 는 이분해성 (Easily degradable) VS의 비율 (% $g\ g^{-1}$)이다.

한편 VS_e 와 VS_p 의 1차 반응속도는 Eq. 7과 8로 나타낼 수 있다.

$$\frac{-d[VS_e]}{dt} = k_1[VS_e] \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\frac{-d[VS_p]}{dt} = k_2[VS_p] \quad (\text{Eq. 8})$$

여기서 k_1 , k_2 는 각각 VS_e 와 VS_p 의 혐기적 분해반응 속도상수 (Rate constant), t 는 시간 (day), $[VS_e]_0$ 와 $[VS_e]_t$ 는 초기반응시간 (0)과 t 시간에서의 반응물의 양 (g)이다.

Eq. 7과 8을 적분하여 Eq. 3에 대입하면 Eq. 9과 같다.

$$\begin{aligned} [VS_B]_t &= [VS_e]_0 e^{-k_1 t} + [VS_p]_0 e^{-k_2 t} \\ &= [VS_B]_0 \{f_e e^{-k_1 t} + (1 - f_e) e^{-k_2 t}\} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 9})$$

총메탄생산량 (B_t)은 반응초기시간 (t_0)과 반응시간 (t) 사이에 생성된 메탄양으로 이는 초기 ($[VS_B]_0$)와 반응시간 (t)에서 분해성 VS의 함량 (VS_B)인 $[VS_B]_t$ 간의 차이로 이는 메탄생산상수 (B_p)와 메탄생산량 (B_t)의 곱으로 정의할 수 있다 (Eq. 10).

$$[VS_B]_0 - [VS_B]_t = B_p \cdot B_t \quad (\text{Eq. 10})$$

여기서, B_p 는 메탄생산상수 (Methane yield constant), B_t 는 시간 t 에서의 메탄생산량 (mL)이다.

한편 $t \rightarrow \infty$ 일 때, $[VS_B]_t \rightarrow 0$, $B \rightarrow B_u$ 가 되어 Eq. 11와 같이 나타낼 수 있다.

$$B_u = [VS_B]_0 / B_p \quad (\text{Eq. 11})$$

여기서, B_u 는 최종메탄생산량 (Ultimate methane production, mL)이다. 이와 같이 얻어진 Eq. 10와 11을 Eq. 9에 대입하면 시간 t 에서의 메탄생산량은 최종메탄생산량에 VS_e 와 VS_p 의 분획비율과 각각의 혐기적 분해반응상수의 곱한 값으로 회분식 혐기소화과정 중 발생하는 메탄생산량을 추정할 수 있다 (Eq. 12). 이 결과로부터 축산부산물의 유기물 분해특성의 분석이 가능하다.

$$B_t = B_u \{1 - f_e e^{-k_1 t} - (1 - f_e) e^{-k_2 t}\} \quad (\text{Eq. 12})$$

여기서 B_t 는 시간 t 에서의 메탄생산량 (mL), B_u 는 최종 메탄생산량 (Ultimate methane production, mL), f_e 는 이분해성 (Easily degradable) VS의 비율 (% $g\ g^{-1}$), k_1 은 VS_e 의 혐기적 분해반응 속도상수 (Kinetic constant) 및 k_2 는 VS_p 의 혐기적 분해반응 속도상수 이다.

Results and Discussion

공시재료의 이화학성 본 연구의 공시재료의 이화학성은 Table 2과 같다. 소의 도축과정에서 발생하는 반추위잔재물은 총고형물 (TS) 함량이 $267.2\ g\ kg^{-1}$, 휘발성고형물 함량 (VS)이 $233.1\ g\ kg^{-1}$ 로 상대적으로 높았고, 사료부산물은 TS 함량과 VS함량이 각각 832.7 및 $771.3\ g\ kg^{-1}$ 으로 가장 높게 나타났다. 4종의 축산 부산물은 총 고형물 함량이 $11.1 \sim 83.2\%$ 의 범위를 보이는 고상 (Soild) 또는 슬러리상 (Slurry)으로 발생하였으며, 이들 부산물을 직접 혐기소화 하고자 하는 경우는 고상 또는 건식 혐기소화조를 채택해야 하는 특성이 있었다. 한편 미량원소 중 반추위 잔재물과 사료부산물의 아연 (Zn) 함량이 각각 40.3 , $85.8\ mg\ kg^{-1}$ 으로 비정상적으로 높은 값을 보였는데 이는 가축의 아연결핍을 방지하기 위한 산화아연의 사료첨가물에 의한 영향인 것으로 판단되었다.

Table 2. Chemical properties characteristics of livestock byproducts.

Byproducts	TS [†]	VS [‡]	TN	NH ₄ ⁺ -N	K	Ca	Mg	Na	Fe	Co	Ni	Mo	Cu	Zn
	g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹								
Cattle rumen content	267.2	233.1	7.2	0.9	0.9	3.4	0.4	1.7	0.3	0.3	3.7	1.4	8.4	40.3
Poultry sludge cake	178.2	141.8	79.5	3.9	0.1	0.7	0	0	0.1	0	1.8	0	3.4	9.4
Forage byproduct	832.7	771.3	8.2	0.4	2.4	0.3	0.7	0.2	1.0	128.2	6.7	0	15.8	85.8
Dairy wastewater	115.2	91.4	49.7	1.74	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0.9	0	0.5	1.7

[†]Total solid, [‡]Volatile solid.

메탄생산퍼텐셜 (Ultimate methane potential; B_u)

공시재료의 메탄생산퍼텐셜은 Gompertz 모델을 사용하였으며 식은 재료 및 방법의 Eq. 1에 따라 계산하였고 그 결과는 Table 3와 같았으며, 시간경과에 따른 누적메탄생산량은 Fig. 1과 같았다. 도계슬러지가 $0.520 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}\text{-VS}_{\text{added}}$ 으로 가장 높은 결과를 보였으며, 사료부산물인 $0.397 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}\text{-VS}_{\text{added}}$, 유가공 폐수가 $0.236 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}\text{-VS}_{\text{added}}$, 반추위산재물이 $0.220 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}\text{-VS}_{\text{added}}$ 순이었다. 반추위산재물의 경우 메탄생산량이 가장 낮았으나 일당 메탄생산 속도는 18.0 mL day^{-1} 로 가장 높았다. 그 외 지체성장시간은 4 가지 공시재료 모두 0~0.3일 사이로 거의 없거나 매우 낮은 결과 값을 보였다. 사료부산물의 경우 화학성상을 보면

TS와 VS 함량이 높아 가장 메탄생산이 활발할 것으로 예측이 되었으나, TS와 VS 함량이 상대적으로 낮았던 도계슬러지가 메탄생산퍼텐셜이 더 높은 결과를 보였다. 이는 사료부산물이 상대적으로 적은 질소량으로 인한 C/N비율이 맞지 않아 나타난 결과인 것으로 보여지며, 일반적으로 혐기소화의 적정 C/N비는 12~16인 알려져 있다. 한편으로 혐기소화의 중금속의 영향을 들 수 있으며, 다양한 효소의 sulphydryl group과 반응하여 효소의 작용을 불활성시킴으로서 미생물 성장저해 또는 직접적으로 미생물을 사멸화시키는 것으로 알려져 있는 중금속류 (Ni, Cu, Co, Zn)의 함량이 (Mosey and Hughes, 1975) 높은 데서 기인한 것으로 판단된다.

Table 3. Parameters of methane production curve estimated by the modified Gompertz equation in the livestock byproducts.

Byproducts	B_u^{\dagger} $\text{Nm}^3 \text{ kg}^{-1}\text{-VS}_{\text{added}}$	P^{\ddagger} mL	R_m^{\S} mL day^{-1}	λ^{\P} day
Cattle rumen content	0.220	49.1	3.8	0
Poultry sludge cake	0.520	116.1	12.4	0.3
Forage byproduct	0.397	84.7	12.5	0.3
Dairy wastewater	0.236	50.0	8.2	0.1

[†]Ultimated methane potential, [‡]Methane production, [§]Specific methane production rate, [¶]Lag phase time.

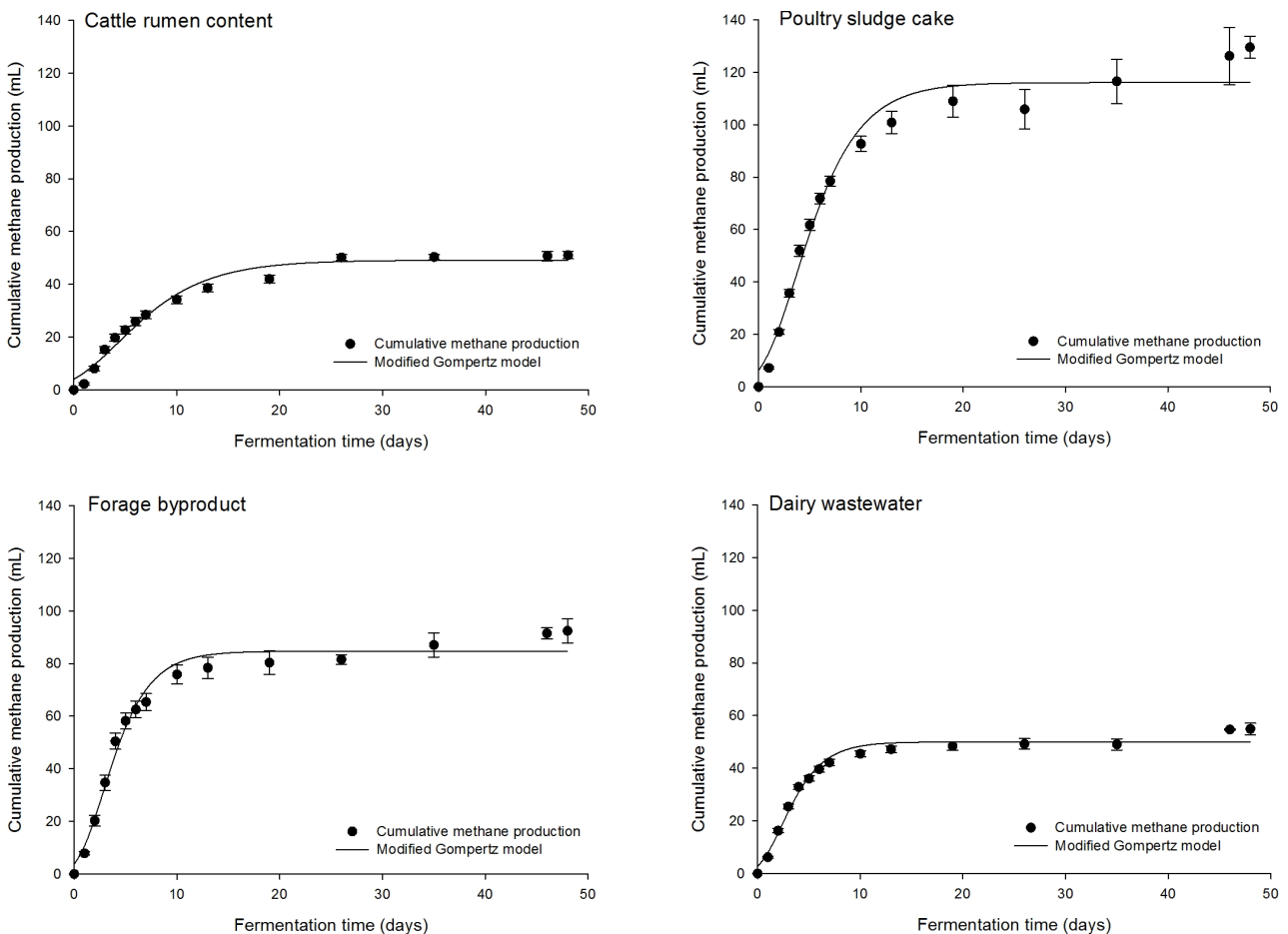


Fig. 1. Cumulative methane productions of livestock waste biomass.

반응속도론에 따른 유기물의 구성 추정 (Double first order kinetics)

본 연구에서 유기물 분해율은 실험실 혐기 소화 시험방법인 BMP 시험을 통하여 투입 유기물이 분해되는 비율로 산출하였다. 따라서 산출한 분해율에 포함되지 않은 나머지는 난분해성 유기물 (Non-biodegradable)로 정의할 수 있고, 분해율은 분해성 유기물로 (Biodegradable)로 정의할 수 있다. 메탄생산의 누적곡선의 특징을 보자면 초기에는 급격히 가스가 발생하다가 어느 정도 시간이 지나 완만한 곡선의 형태를 띠게 된다. 이것은 분해성 유기물 중에서도 초반에 쉽게 분해될 수 있는 유기물 (Easily degradable)과 분해저항성 (persistent degradable)을 갖는 유기물이 혼재 되어 있음을 알 수가 있다. 따라서 이분해성 유기물과 분해저항성유기물의 분포를 파악하고자 Double first order kinetic model을 적용하여 이분해성유기물 (f_e), 이분해성유기물의 반응속도상수 (k_1), 분해저항성유기물 반응속도상수 (k_2)를 각각 구하여 Table 4에 나타내었다.

공시재료의 BMP Test를 통해 독일의 VDI4630에 근거한 유기물 분해율 (Anaerobic biodegradability; AB)을 보면 도계슬러지가 81.4%로 가장 높았고, 사료부산물이 72.7%, 유기공폐수가 40%, 반추위잔재물이 29.0%의 결과를 보여주었다. 이중 반추위잔재물의 분해율이 현저히 낮았는데, 흡수되기 쉬운 물질이 소화 기관에서 다량 흡수되고 흡수가 어려운 셀룰로오스계, 리그닌계 등 부산물의 비중이 높은 잔재물의 특성인 것으로 판단되었다. 선행 연구에서도 대부분의 식물성 유기물은 식물 세포벽의 구성성분인 리그닌

(Lignin), 헤미셀룰로오스 (Hemicellulose)등 섬유소의 난분해성 작용에 의하여, 혐기성 소화균이 유기물을 분해하여 최종적으로 메탄과 이산화탄소를 생성하기까지 매우 긴 시간을 요구한다고 보고된 바 있다 (Li and Noike, 1992).

공시재료에 대한 BMP 시험결과와 앞서 도출한 분해율을 Double first order kinetics 으로 혐기분해속도 상수 (k) 값을 구한결과, 본 연구에서 사용한 바이오매스 모두 초반에 비교적 빠른 속도로 분해되었다가 분해 속도가 떨어지기 시작하는 구간을 거쳐 분해속도가 초기에 비해 5배 이상 감소하는 구간으로 이어지는 전형적인 양상을 보였으며 Kang and Shin (2005)의 결과와도 유사 하였다. 따라서 초기의 빠른 속도의 분해상수 (k_1)와 분해 후기의 분해속도가 매우 느려지는 분해상수 (k_2)를 각각 구하여 나타낸 결과, 반추위잔재물은 0.145, 0.080 day⁻¹, 도계슬러지는 0.162, 0.033 day⁻¹, 사료부산물은 0.211, 0.030 day⁻¹, 유기공폐수는 0.257, 0.027 day⁻¹의 결과를 보여주었다. 이 중 반추위잔재물의 경우 k_2 상수가 다른 재료에 비해 높은 값을 보이는데, 이것은 반추위잔재물의 성상 특성이 다른 재료와는 다르게 셀룰로오스계 부산물인 것이 원인으로 풀이된다.

공시재료에 대하여 기질 내 유기물 중 k_1 의 속도로 비교적 빠르게 분해가 진행되는 비율과 k_2 의 느린 속도로 분해되는 비율을 산정하여 유기물의 구성을 추정된 결과는 Table 5와 같다. 일반적으로 셀룰로오스계 물질은 조섬유 함량이 높아 난분해성 유기물과 분해저항성 유기물이 비중을 클 것으로 예측되었는데, 본 연구결과 역시 성상이 다른

Table 4. Parameters of methane production curve estimated by the double first order kinetics model on livestock byproducts.

Byproducts	VDI4630 [†]	f_e [‡]	k_1 [§]	k_2 [¶]	R ²
	%	g g ⁻¹	day ⁻¹		
Cattle rumen content	29.0	0.51	0.145	0.080	0.9820
Poultry sludge cake	81.4	0.78	0.162	0.033	0.9597
Forage byproduct	72.7	0.86	0.211	0.030	0.9601
Dairy wastewater	40.0	0.86	0.257	0.027	0.9745

[†]Biodegradability by VDI4603method, [‡]Easily degradable VS ratio, [§]Easily biodegradable reaction kinetic constant, [¶]Persistently biodegradable reaction kinetic constant.

Table 5. Composition of organic matter based on the biodegradability by livestock byproducts .

Byproducts	VS _T [†]	VS _B [‡]		VS _{NB} [§]
		VS _e [§]	VS _p [¶]	
----- % -----				
Cattle rumen content	100	14.9c	14.1a	71.0a
Poultry sludge cake	100	63.2a	18.2a	18.6b
Forage byproduct	100	62.7a	10.0b	27.3b
Dairy wastewater	100	34.2b	5.8b	60.0a

[†]Total volatile solid, [‡]Biodegradable VS, [§]Easily degradable VS, [¶]Persistently degradable VS, [§]Non-biodegradable VS, Letters mean Duncan multiple range test 5%

재료와 달리 반추위잔재물은 난분해성 및 분해저항성 유기물의 비율이 85.1%로 매우 높은 값을 보였다. 이분해성 유기물은 도계슬러지와 사료부산물의 난분해성 및 분해저항성 유기물 비율은 각각 63.2%, 62.7%로 높았다. Table 4에서의 VDI4630 분해율이 높을수록 이분해성유기물의 함량이 높아지는 결과를 얻을 수 있었다.

따라서 본 연구결과를 종합적으로 살펴보면 유기물의 분해율은 TS와 VS가 높다고 해서 반드시 메탄생산량이 높아지는 것은 아니며, 유기물의 분해율이 높으면 이분해성 유기물의 비율은 상대적으로 증가하고, 상대적으로 조섬유 함량이 높은 셀룰로오스계 유기물의 난분해성 및 분해저항성 유기물 분포가 높다는 것을 알 수 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 kinetic 모델을 적용한 유기물 분해속도 연구사례가 많지 않아, 향후 더 활발한 연구가 진행되어 유기물의 구성분포를 예측할 수 있는 여러 모델들의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

References

- Angelidaki, I., M. Alves, D. Bolzonella, L. Borzacconi, J.L. Campos, A.J. Guwt, S. Kalyuzhnyi, P. Jenicek, and J.B. vanLier. 2009. Defining the biomethane potential(BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.* 59(5):927-934.
- APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.
- ASTM. 2008. E2170-01 Standard test method for determining the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA.
- Kang, H., K.S. Shin, and B. Richards. 2005. Determination of ultimate biodegradability and multiple decay rate coefficients in anaerobic batch degradation of organic wastes. *Environ. Eng. Res.* 27(5):555-601.
- Kang, H., and W.P. Tritt. 1991. Ultimate biodegradability and decay rates of cow paunch manure under anaerobic conditions. *Bioresour. Technol.* 36:161-165.
- 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.
- Li, Y.Y., and T. Noike. 1992. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment. *Water Sci. Technol.* 26:857-866.
- Mosey F.E., and D.A. Hughes. 1975. The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestion. *J. Water Pollution Control.* vol(1):18-39.
- Owen, W.F., D.C. Stuckey, J.B. Healy, L.Y. Young, and P.L. MaCarty. 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.* 12:485-492.
- Shelton, D.R., and J.M. Tiedje. 1984. General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Appl. Environ. Microbiol.* 47:850-857.
- Shin, K.S., C.H. Kim, S.E. Lee, and Y.M. Yoon. 2011. Biochemical Methane Potential of Agricultural Waste Biomass. *Korean 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, fementation test. *VDI-Handbuch Energietechnik.*
- Yoon, Y.M., H.C. Kim, J.S. Yoo, S.H. Kim, S.G. Hong, and C.H. Kim. 2011. The performance of anaerobic co-digester of swine slurry and food waste. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(1):104-111.