

음식물쓰레기의 혐기성 소화 시 중금속에 따른 수소생산량의 변화 Variations of Hydrogen Production in the Presence of Heavy Metals During Anaerobic Fermentation of Food Waste

이플잎 · 이태진[†]
Pul-eip Lee · Tae-jin Lee[†]

서울과학기술대학교 에너지환경공학과

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science & Technology

(Received January 23, 2017; Revised February 15, 2017; Accepted February 22, 2017)

Abstract : In this study, variations of hydrogen production were investigated with food waste fermentation in the presence of heavy metals. Hydrogen production was 79.48 mL/g COD with fermentation of food waste. In the presence of 1 mg/L of zinc, the hydrogen production was decreased about 60%. When the copper is present, the production of hydrogen is severely inhibited, while the coexistence of copper with zinc relaxes the inhibition of copper and restores hydrogen production. Butyric acid or acetic acid was observed as the main species during hydrogen production. *Klebsiella* sp., *Clostridium* sp., and *Dysgonomonas* sp. were mainly appeared in the samples not containing heavy metals. However, *Enterococcus* sp. extremely influenced the hydrogen production activities of samples containing zinc or copper.

Key Words : Food Waste, Fermentation, Hydrogen Production, Heavy Metals

요약 : 본 연구에서는 음식물 쓰레기 혐기성 발효를 통한 수소생산에서 중금속이 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 음식물 쓰레기의 혐기성발효에 따른 수소생산량은 79.48 mL/g COD이었다. 1 mg/L의 아연이 함유되었을 때 약 60%의 수소생산량의 저해가 나타나는 것으로 나타났으며 구리가 아연보다 수소생산을 심각하게 저해하였다. 구리가 독립적으로 있을 때 수소생산량이 심각하게 저해되는 것에 반하여 아연과 공존함으로써 구리의 저해작용이 완화되어 수소생산량이 회복되었다. 수소생성과정 동안 butyric acid 또는 acetic acid가 주종으로 관찰되었으며 중금속이 함유되지 않은 시료에서는 *Klebsiella* sp., *Clostridium* sp., 그리고 *Dysgonomonas* sp.과 같은 균집이 출현하였으나 아연이나 구리가 함유되었을 경우 *Enterococcus* 종이 시료의 수소생산 활동에 큰 영향을 준 것으로 판단되었다.

주제어 : 음식물쓰레기, 혐기성 발효, 수소생산, 중금속

1. 서론

에너지원으로 사용되는 화석연료는 한정적 자원일 뿐 아니라 많은 오염물질을 배출하는 주요오염원으로 인식되고 있다. 현재 국내 화석 연료 의존률은 80%를 상회하고 있으며, 이는 일본의 73%, 미국 64%, 프랑스 53%보다 훨씬 높으며, 해외 에너지 의존도가 97%로 경제협력개발기구(OECD) 회원국 중 최상위권이다.¹⁾ 이러한 화석연료의 의존도를 줄이기 위한 대책으로 대체에너지 개발에 대한 연구를 가속화하고 있으며, 현재 개발되고 있는 대체에너지 산업 중 많이 이용되고 있는 기술은 태양열에너지를 이용한 전기회수, 풍력발전 등이 있는데 이들은 국내 환경여건 및 비용적인 측면에서 큰 효과를 보기에 어려운 실정에 있다. 쉽게 접근할 수 있는 대체에너지 생산 방법으로는 바이오매스를 이용한 에너지 생산으로 음식물쓰레기를 이용한 혐기성소화는 적절한 반응조건만 확보할 수 있다면 메탄이나 수소의 안정적인 생산이 가능하다. 수소생산은 가볍고 보편적인 에너지이므로 고갈이나 분쟁의 위험이 없으며, 탄소 원자가 들어 있지 않아 생태계를 교란시킬 오염물질을 생산하지 않는다.²⁾ 이

와 같은 이점으로 수소는 화석연료를 대체할 친 환경적인 에너지 자원으로 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다.

수소생산 방식 중 하나인 화석연료의 열분해와 물의 전기분해는 고가의 제조비와 생산되는 수소에너지를 초과한 화석 에너지를 투입해야 한다는 한계가 있다.³⁾ 이에 현재에는 주로 광합성 미생물을 이용한 물 분해와 유기물 분해에 의한 수소생산에 집중되어 연구가 진행되어 왔지만 빛 에너지를 계속 공급해 주어야 하고 반응속도가 느리며 에너지 효율이 낮은 단점들이 크게 개선되지 못하고 있어 최근에는 혐기성 발효미생물을 이용한 수소생산 기술이 주목받고 있다.

혐기성 발효를 이용한 수소 생산 방법의 가장 큰 장점은 유기성 폐자원에서 쉽게 얻을 수 있는 탄수화물이나 단백질 등과 같은 유기물을 분해하여 수소를 얻을 수 있고, 수소 생산 속도가 광합성 미생물을 이용한 수소생산 방법에 비하여 상당히 빠르며, 시간에 제한되지 않고 운전이 24시간 가능하고 공간이 많이 소요되지 않아 증축이 용이한 것으로 평가받고 있다.^{4,5)}

혐기 발효에 의한 수소생산을 효율적으로 수행하기 위해서는 환경요인을 최적화하는 것이 필요하며, 그 주요요인

[†] Corresponding author E-mail: leetj@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6614 Fax: 02-971-5776

으로 pH, 온도, 체류시간, 기질 농도, 중금속, 염분도, 질소 농도, 미생물의 군집 등이 있다. 또한 혐기성 소화에 이용되는 유기성 폐수로는 음식물쓰레기, 하수슬러지, 축산폐수 등이 대표적이며, 음식물쓰레기의 경우 발생량의 94.7%가 재활용되고 있고, 이 중 80.8%가 사료화, 퇴비화 방법에 의해 자원화 되었으며, 에너지로의 재활용량은 11%로 나타나고 있다.

음식물 쓰레기의 전체 재활용량의 81%를 차지하고 있는 사료화와 퇴비화는 자원화 시설의 기준강화, 생산 제품의 안정성 및 수요처 확보 제한 등의 문제로 수용한계에 있으며, 대부분 처리비용 및 에너지비용이 많이 소요되는 호기성 퇴비화 시설이 대부분 차지하고 있다. 이에 따라, 음식물 쓰레기의 효과적인 감량화 뿐만 아니라 자원화를 위한 대안으로 혐기성 소화(anaerobic digestion)에 대한 관심이 고조되고 있다. 하지만 음식물쓰레기의 성상에 따라 유기물의 수소가스와 같은 에너지 전환에 어려움을 겪고 있으며, 음식물쓰레기 내 중금속은 그 종류에 따라 또는 농도가 높을수록 수소생산에 저해를 준다고 알려져 있다.⁶⁻⁹⁾

따라서 본 연구에서는 대표적인 고농도 유기성 폐기물인 음식물 쓰레기를 기질로 하여 혐기성 발효공정을 이용하여 수소를 생산하였다. 특히, 수소 생산 시 아연과 구리와 같은 중금속이 음식물 쓰레기 내에 존재하였을 때 수소생산에 미치는 영향을 규명하여 타 연구에서 활용할 수 있는 기본적 자료를 확보하고자 하였다. 또한 중금속이 단독적으로 존재하였을 때 수소생산에 미치는 영향뿐만 아니라 복합적으로 중금속이 존재하였을 때 수소생산량에 미치는 영향과 미생물의 군집변화를 비교하여 살펴보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 장치 및 운전방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 회분식 반응기로 음식물쓰레

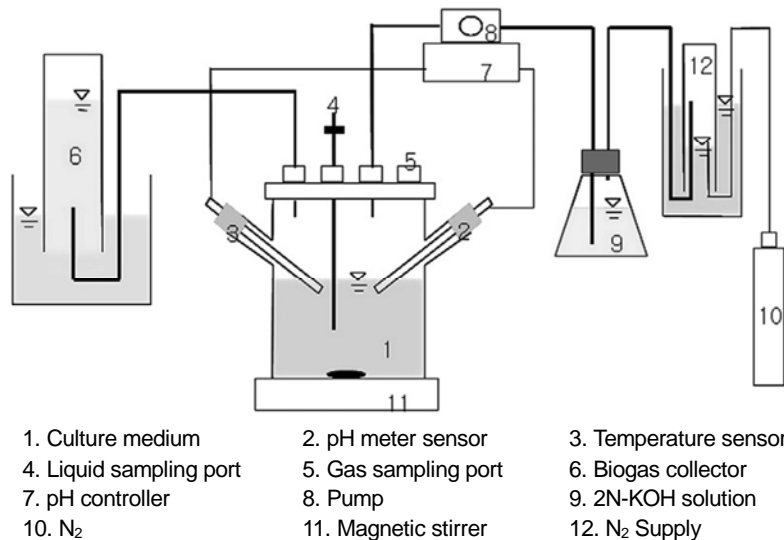


Fig. 1. Schematic diagram of the batch reactor for fermentative hydrogen production.

Table. 1 Component of the culture medium

Components	Concentration (mg/L)
NH ₄ HCO ₃	3,000
KH ₂ PO ₄	1,500
MgSO ₄ · 7H ₂ O	150
NaCl	15
NaMoO ₄ · 2H ₂ O	15
CaCl ₂ · 2H ₂ O	15
MnSO ₄ · 7H ₂ O	19.6
FeCl ₂	6.5

기를 첨가시킨 후 N₂ 가스로 purging 시켜 혐기성 상태로 만든 후 가스의 유출입이 없도록 완전 밀폐 시켰다. 균주로는 U하수처리장 활성 슬러지조의 반송 슬러지를 Table 1의 성분으로 구성된 배지로 계대 배양시킨 배양액을 실험 전 3일간 배양시켜 균의 활성화를 도모한 후 주입하였다.^{10,11,13)} 실험은 30 ± 3°C의 온도 조건에서 수행되었으며 미생물의 배양기간 동안 반응기 내 pH는 5.5로 일정하게 유지하게 위해 3N-KOH용액을 온도 센서가 연결된 pH 자동조절장치에 의해 일정하게 유지하였다. 반응조의 유효 용적은 1.5 L이며 배양액을 완전혼합하기 위한 교반속도는 200 rpm으로 유지 하였다. 이 때 주입된 초기 배양액은 반응기 유효용적의 1% (v/v)이었으며, 접종된 반응기 내 초기 생체량은 약 10 mg VSS/L이었다.

2.2. 음식물 쓰레기의 성분 조성

Table 2는 본 실험에서 사용된 S대학교 구내식당에 배출되는 음식물쓰레기로 성분 조성으로는 총 유기물 중 57.37%가 생물학적 분해가 용이한 물질이었다. 가정용 믹서기로 잘게 부서진 음식물쓰레기는 실험목적에 따라 COD의 농도를 조절한 후 반응기에 적정량 주입되었다.

Table 2. Compositions of food waste

Item	Concentration (mg/L)
TCODcr	308,500 ± 6,500
SCODcr	177,000 ± 11,000
T-N	66,835 ± 5,015
T-P	2,645 ± 0,015
SS	25555,56 ± 1,111,12

2.3. 분석방법

반응기의 총 가스는 2% (v/v) H₂SO₄을 담은 포화식염수에 포집하며 그 중 수소함량은 head space 가스를 gas-tight syringe로 100 μL를 채취하여 열전도도 검출기를 장착한 가스 크로마토그래피(GOW-MAC series 350)를 이용하여 측정하였다. 누적수소생산량 곡선은 식 (1)을 이용하여 일정시간마다 측정된 수소함량과 발생된 총 가스량으로부터 계산되었다.¹²⁾

$$V_{H,i} = V_{H,i-1} + C_{H,i}(V_{G,i} - V_{G,i-1}) + V_H(C_{H,i} - C_{H,i-1}) \quad (1)$$

여기서, V_{H,i}와 V_{H,i-1}은 시간간격에 따른 누적 수소생산량의 현재 생산량(i)과 이전 생산량(i-1)이며, V_{G,i}와 V_{G,i-1}은 현재 총 가스량과 이전 총 가스량을 나타낸다. C_{H,i}와 C_{H,i-1}은 반응기의 head space에서 측정된 현재의 수소 함량(%)과 이전의 수소함량(%)이며, V_H와 V_S는 반응기의 head space부피(500 mL)와 이전의 누적된 배양액 sampling양을 나타낸다. 회분식으로 구성된 반응조에서 발효 미생물에 의해 생성된 수소생산 곡선을 분석하여 최대 수소생산율을 산정하기 위해 다음 식 (2)과 같은 수정된 Gompertz방정식을 이용하였다.

$$M = P \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{R \cdot e}{P}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (2)$$

여기서, M은 누적가스 생성량(cumulative gas production), λ는 지연시간(lag phase time), P는 가스 생성량(gas production potential), R은 최대 가스 생성율(maximum gas production rate) 그리고 e는 exp (1)을 나타낸다. 누적가스 생성량은 식 (2)를 이용하여 해석하였으며, 각 λ, P, R의 값은 SIGMA PLOT 2002 (SPSS Science, UK) software 중 곡선 분석을 이용하여 산출하였다.

발효과정 중 생성된 유기산은 상등액 20 μL를 SUPEL-CO GEL C-610H (300 mm × 7.8 mm ID)칼럼을 장착한 HPLC로 분석하였다. 배양액 내에 잔존하는 탄수화물을 정량하기 위하여 페놀-황산법으로 발색시킨 후 UV-Visible spectrophotometer (UV1601, SHIMADZU)로 측정하였다. 초기 및 최종 CODcr과 균체량 측정을 위한 건조 중량 분석은 Standard Methods법에 의하여 측정하였다. 균체량(volatiled solids)의 측정은 600 nm에서 흡수된 광량을 기준에 건조중량으로 검량된 곡선에 대입하여 환산 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음식물쓰레기 내 아연농도에 따른 수소생산효율

음식물 쓰레기는 충분히 분쇄한 후 그 여액을 반응기에 주입하였으며 초기 COD의 농도를 약 10,000 mg/L로 유지하였다. 아연의 농도에 따른 수소생산량의 변화를 알아보기 위해 아연의 농도를 0, 0.5, 1 mg/L로 각각 변화를 주어 실험을 수행하였으며, 이때 발생하는 수소생산량을 Fig. 2에 도식하였다. 수소생산은 아연이 첨가되지 않았을 때 1192.13 mg/L로 가장 높은 것으로 나타났으며, 아연의 농도가 높아질수록 수소생산 효율이 낮아지는 것으로 보아 음식물쓰레기 내 아연은 수소생산을 저해하는 것으로 나타났다.

Fig. 2의 아연 농도에 따른 수소가스 발생량(Ph)과 최대 수소 생성률(Rh)은 수정 Gompertz방정식을 이용하여 분석하였으며, 각 농도에 따른 수소 생산 분석 결과를 Table 3에 요약하였으며 r-Square 값은 0.97 이상인, p-value는 0.0037 이하로 99.6% 신뢰구간에서 통계적으로 중요한 의미를 가진다는 것을 확인하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 음식물쓰레기에 중금속인 아연을 첨가하였을 때, 아연의 농도가 높아질수록 수소생산 효율에 저해를 일으키는 것으로 나타났다. 이는 1 ppm 이하의 농도에서는 수소의 생산이 촉진되고 1 ppm 이상에서 아연은 수소생산에 저해를 준다

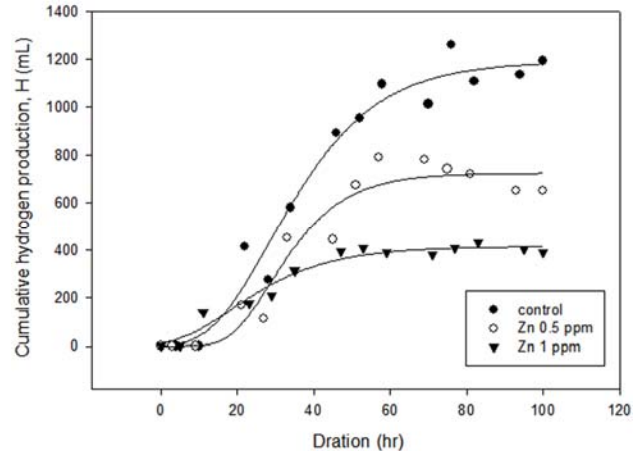


Fig. 2. Hydrogen gas production curve with microbial digestion of the different Zinc concentration in food waste, Regression of experimental data was performed by Sigma Plot of SPSS science Inc, using the modified Gompertz equation.

Table 3. Calculated parameter values from nonlinear regression of modified Gompertz equation for gas production with different heavy metal concentration in food waste

Zinc concentration (mg/L)	Production potential		Production rate		r ²
	P _H (mL)	p-value	R _H (mL/hr)	p-value	
control	1192.13	<0.0001	28.56	<0.0001	0.98
0.5	726.29	<0.0001	17.99	0.0037	0.97
1	416.32	<0.0001	26.52	<0.0001	0.98

고 보고된 기존의 연구와¹³⁾ 상이한 결과로 본 실험에서는 농도구간에 상관없이 아연의 존재는 수소생산에 저해되는 양상을 나타내었다. 따라서 실험 환경(조건)에 따라 아연이 수소생산이 미치는 영향은 다르게 나타날 수 있으며, 본 실험에서는 음식물 쓰레기의 발효과정에서 아연의 존재는 1 mg/L 이하에서도 수소생산이 저해될 수 있음을 관찰할 수 있었다.

3.2. 아연농도에 따른 전체 가스량과 수소생산량의 상관관계

아연농도에 따른 총 가스량은 Fig. 3에 나타내었으며, 수소생산량과의 상관관계를 알아보기 위해 최대 가스 생산량을 기준으로 아연농도에 따른 총 가스량과 수소생산량을 Fig. 4에 나타내었다.

아연의 농도가 증가할수록 총 가스 발생량은 증가하는 것으로 나타났으며, 그에 반하여 수소생산량은 점점 감소하

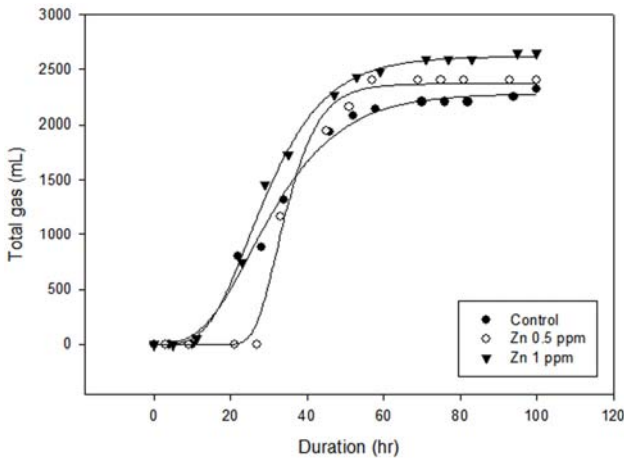


Fig. 3. Total gas production curves with anaerobic digestion of food waste in the presence of different zinc concentration.

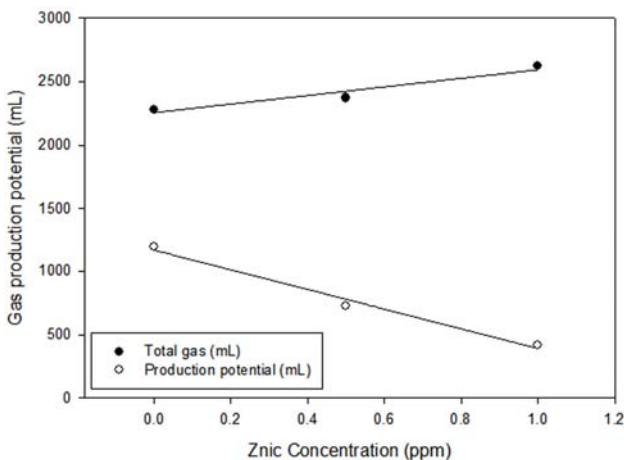


Fig. 4. Total gas and gas production potential with anaerobic digestion of food waste in the presence of zinc. Linear regression of experimental data was performed by Sigma Plot of SPSS science Inc.

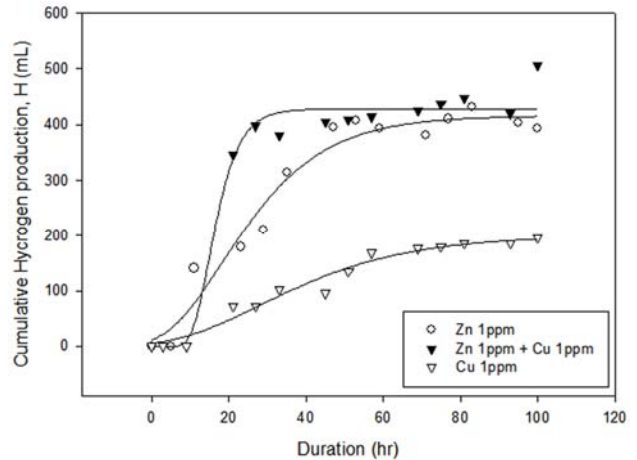


Fig. 5. Hydrogen gas production curves with anaerobic digestion of food waste in the Zinc and Copper concentration. Regression of experimental data was performed by Sigma Plot of SPSS science Inc, using the modified Gompertz equation.

는 것으로 나타났다. 아연농도가 높아질수록 수소생산량은 저하되고 이산화탄소와 같은 수소이외에 가스의 생성이 많이 발생한 것으로 관찰되었으며 가스 중 메탄은 검출되지 않았다. 이러한 결과는 음식물쓰레기 발효 중 아연은 수소생성에 관여하는 미생물을 저해하지만 유기물을 산화하는 미생물에게는 영향이 미치지 않는 것으로 판단되었다. 이를 확인하고자 미생물 균집분석을 통하여 중금속의 존재 유무에 따른 미생물 균집의 변화양상을 살펴보았다.

3.3. 혐기성 소화 시 복합 중금속(아연과 구리)에 따른 수소생산 효율

아연 이외에 구리를 반응조 내에 혼합 주입하여 복합적으로 중금속이 존재할 때 수소생산량의 변화를 살펴보고자 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 아연이 단독으로 존재하였을 때 반응조에서 발생된 최대수소생산량은 412.12 mL이었으며, 구리가 단독적으로 아연과 같은 농도로 존재하였을 때 발생된 최대수소생산량은 200.84 mL로 구리가 아연보다 생물학적 수소생성에 더 많은 저해작용을 하는 것으로 나타났다. 한편, 아연과 구리가 혼합적으로 존재하는 반응조에서 발생된 최대수소생산량은 428.44 mL로 아연이 단독적으로 존재하였을 때 발생한 수소생산량을 약간 상회하는 수소가 생산된 것으로 분석되었다. 이는 아연과 구리가 음식물쓰레기에 같이 존재함으로써 혐기성 발효과정에서 구리의 수소생성 저해작용을 완화하는 길항작용이 적용되어¹²⁾ 수소생성효율을 높였을 것이라고 예상된다.

3.4. 발효산물 분포 특성 및 물질 수지

발효를 통한 수소 생성에 관여하는 세균은 생화학 반응을 거쳐 수소뿐 아니라 각종 유기산을 발생시킨다. 본 실험에서 나타난 수소생산과정에서 생산되는 유기산은 Table 4와 같은 분포 특성을 나타내었다. 각 조건에서 물질수지에

Table 4. COD balance with different heavy metal concentration (unit : %)

Heavy metals	Zn & Cu (1 mg/L each)	Zn (1 mg/L)	Cu (1 mg/L)
initial COD	100	100	100
lactic acid	2,74	0	1,08
formic acid	0,02	0,05	0,07
VFAS acetic acid	0,35	2,92	0,92
propionic acid	0,76	1,3	0,39
butyric acid	1,29	1,55	0,94
biomass	15,49	13,02	9,23
remain of sucrose	27,88	13,69	4,62
others	44,74	62,29	80,03
H ₂	2,96	2,3	0,76
recovery rate	96,22	97,1	98,04

Others : SCOD - (VFA + soluble carbohydrate)

따른 회수율은 약 96~98%로 나타났다. 중금속이 함유된 각각의 조건에서 lactic acid, formic acid, 그리고 propionic acid의 생성이 모두 관찰되었으며, 기존의 연구에서 lactic acid이나 propionic acid의 생성은 낮은 수소생산을 유발한다고 보고된 바와 같이¹³⁾ 본 실험에서도 수소생성이 저해되는 경우 나타나는 유기산이었다. 아연이 함유된 경우 검출된 butyric acid 또는 acetic acid의 경우 수소생산이 원활하게 진행될 때 검출되는 유기산으로 본 실험에서 분석된 유기산의 형태는 기존의 연구논문에서 보고된 경우와 유사한 패턴을 보여주었다.

3.5. DGGE의 band pattern 및 sequencing 분석

Fig. 6은 시료에서 추출한 DNA를 PCR을 통해 증폭시킨 후, 16S rDNA의 V3 region의 DGGE 수행을 통해 얻은 결과로 선명도가 다른 Band가 다양하게 나타났다. 수소생산량이 가장 높게 나타났던 중금속이 함유되지 않은 음식물쓰레기 시료에서 Band 7, 9, 10, 13, 14번이 가장 선명하게 나타났다. 또한 Band 5, 6번의 경우 아연이 첨가되었을 때 나타났으며, Band 11, 12의 경우 구리가 첨가되었을 때 나타나는 것으로 나타났다.

DGGE Band의 미생물 군집을 파악하기 위하여 14개의 Band를 NCBI BLAST를 이용하여 sequence 분석하여 Table 5에 정리하였다. 미생물 군집분석 결과 수소생산량이 많을 때 나타났던 미생물 군집(Band 7, 9, 10, 13, 14)은 *Klebsiella pneumoniae*, *Clostridium beijerinckii* strain CNC, *Clostridium sp. NHT34*, *Dysgonomonas sp. WJDL-Y1*, *Clostridium pasteurianum* strain GL11로 수소생산에 잘 알려져 있는 미생물 군집이었으며, 수소생산이 낮았을 때 나타난 미생물 군집(Band 4, 6, 8, 11)은 *Lactococcus sp. strain 4-A5*, *Bordetella sp. BAB-4401*, *Pseudomonas sp. MB65* 그리고 *Escherichia coli* 로 이러한 군집은 수소생산과 관련성이 적은 미생물로 판단되었다. 음식물쓰레기 발효 시료에서 선명하게 나타난

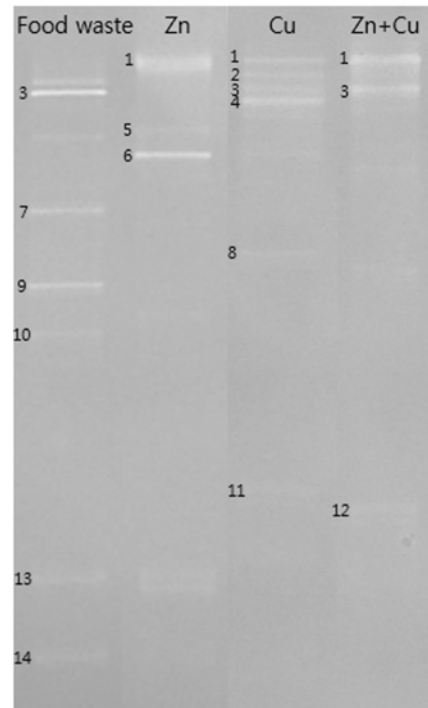


Fig. 6. DGGE profiles of fermentative products of food waste in the presence of heavy metals. (Heavy metal concentrations are composed of Zn 1 mg/L, Cu 1 mg/L, Zn 1 mg/L and Cu 1 mg/L).

Table 5. Affiliation of denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) fragments determined by their 16S rDNA sequence

Band name	Gen band search result		Assession No.	Similarity	Taxonomic description (Class)
	Phylogenetically closet relative				
1	<i>Enterococcus casseliflavus</i> strain 91		KJ742561.1	96%	Firmicute
2	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> strain KD		KX926495.1	100%	γ -proteobacteria
3	<i>Pediococcus</i> sp. UN32		LT604461.1	93%	Bacteria
4	<i>Lactococcus</i> sp. strain 4-A5		KU759064.1	100%	Firmicute
5	<i>Staphylococcus</i> sp. SENDO1		EF123232.1	85%	Firmicutes
6	<i>Escherichia coli</i> strain 1-2-10		JF919879.1	93%	Bacteria
7	<i>Klebsiella pneumoniae</i>		FM207545.1	90%	γ -proteobacteria
8	<i>Bordetella</i> sp. BAB-4401		KP751929.1	99%	β -proteobacteria
9	<i>Clostridium beijerinckii</i> strain CNC		KX984117.1	93%	Firmicute
10	<i>Clostridium</i> sp. NHT34		JF312674.1	95%	Firmicute
11	<i>Pseudomonas</i> sp. MB65		HM597240.1	99%	γ -proteobacteria
12	<i>Clostridium</i> sp. MA11		KC508492.1	85%	Firmicute
13	<i>Dysgonomonas</i> sp. WJDL-Y1		KF176996.1	88%	Bacteria
14	<i>Clostridium pasteurianum</i> strain GL11		KX378861.1	85%	Firmicute

미생물 군집(Band 7, 9, 10, 13, 14)이 아연이나 구리와 같은 중금속이 함유된 시료에서는 거의 발견되지 않은 것으로 보아 중금속이 수소생산에 관여하는 미생물의 활성을 저해한 것으로 사료된다. 아연이나 구리가 함유된 시료에서 선명하게 나타나는 *Enterococcus casseliflavus strain 91*로 규명된 Band 1의 경우 비록 중금속이 함유되지 않은 음식물쓰레기 발효시료에서 자주 출현하는 미생물은 아니지만 수소를 생산할 수 있는 미생물로 알려져 있다. 생물학적 수소생산에 *Enterococcus casseliflavus*의 기여도는 Wang 등²²⁾의 실험결과에서 보고된 바 있으나 중금속이 있을 때 특히 발현하는 미생물이라는 것이 본 실험에서 관찰되었었다. 구리가 단독으로 포함되어있을 때는 Band 1의 활성도가 상대적으로 낮게 관찰되었으나 구리와 아연이 같이 있을 때 Band 1의 활성도가 다시 회복되는 것으로 보아 중금속이 있을 때 수소생산에 관여하는 주요한 미생물 중이 *Enterococcus casseliflavus*임이라는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 아연과 구리와 같은 중금속이 음식물쓰레기에 단독적으로 또는 복합적으로 포함되었을 때 혐기성 발효과정에서 수소생산에 미치는 영향을 살펴보았으며, 본 실험을 통해 나타난 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 음식물쓰레기를 기질로 이용한 수소생산실험에서 최대 수소생산량은 79.48 mL/g COD으로 확인되었으며 1 mg/L의 아연이 함유되었을 때 중금속이 포함되지 않은 음식물쓰레기의 총 수소 생산량 대비 약 60%의 수소생산량의 저해가 나타나는 것으로 나타났다. 같은 농도의 구리가 단독적으로 포함될 때 수소생산량은 더욱 저해되어 아연보다 구리가 심각하게 생물학적 수소생산에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

2) 아연의 경우 농도가 증가함에 따라 저해작용은 점차적으로 증가하여 수소생산량은 줄어들었으나 총 가스 발생량은 증가하였다. 또한 아연과 구리가 복합적으로 있는 시료에서 발생된 최대수소생산량은 428.44 mL로 나타났는데, 이는 구리가 독립적으로 있을 때 수소생산량이 심각하게 저해되는 것에 반하여 아연과 공존함으로써 구리의 저해작용을 차단하여 수소생산량을 회복하는 것으로 확인하였다.

3) 혐기성발효과정에서 다양한 유기산의 생성을 관찰할 수 있었으며, 수소생성이 활발한 경우 butyric acid 또는 acetic acid가 주종으로 관찰되었으며 비교적 적은 양의 수소생성이 있을 때 lactic acid, formic acid, 그리고 propionic acid가 관찰되었다.

4) 음식물쓰레기에서 선명하게 나타난 미생물 군집(Band 7, 9, 10, 13, 14)의 경우 중금속이 함유된 시료에서는 거의 발견되지 않아 음식물 쓰레기에 중금속이 함유되었을 경우

수소생산에 관여하는 미생물의 활성을 심각하게 저해하는 것으로 판단되어지며, 아연이나 구리가 함유되었을 경우 *Enterococcus casseliflavus strain 91*이 중금속이 함유된 시료의 수소생산 활동에 큰 영향을 준 것으로 사료된다.

본 실험을 통하여 음식물쓰레기 내 중금속의 종류 및 농도가 수소생산에 미치는 영향이 다양함을 알 수 있었으며, 특히 중금속이 복합적으로 존재할 때 나타나는 양상이 단독적으로 있을 때 보여지는 양상과 상이할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 효율적인 수소 생산을 위해서는 음식물쓰레기의 전처리를 통해 중금속의 제거가 필요하며, 혼합된 중금속의 복합적인 영향에 대해서도 심도있는 후속 연구가 필요할 것으로 판단하였다.

Acknowledgement

이 논문은 환경부의 폐자원에너지화 전문인력양성사업으로 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Byeon, J. R., "Korea energy guide," *Korea Energy Agency*, p. 18(2015).
2. Rifkin, J., "The hydrogen economy: the worldwide energy web and the redistribution of the power on earth," *Penguin Putnam, New Work, NY US*, pp. 15~17(2002).
3. Wang, M., Wang, Z., Gong, X. and Guo, Z., "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review," *Renew. and Sust. Energy Rev.*, **29**, 573~588(2014).
4. Mizuno, O., Ohara, T., Shinya, M. and Noike, T., "Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora," *Water Sci. Technol.*, **42**(3), 345~350(2000).
5. Lay, J. J., Lee, Y. J. and Noike, T., "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste," *Water Res.*, **33**(11), 2579~2586(1999).
6. Kumar, A. M., "Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**(6), 1382~1398(2013).
7. Karen, T., Anna, P. and Armen, T., "Optimizing strategy for *Escherichia coli* growth and hydrogen production during glycerol fermentation in batch culture: Effects of some heavy metal ions and their mixtures," *Appl. Energy*, **177**, 335~340(2016).
8. Chen, J. L., Ortiz, R., Steele, T. W. J. and Stuckey, D. C., "Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review," *Bio-technol. Adv.*, **32**(8), 1523~1534(2014).
9. Yang, G.-F., Ni, W.-M., Wu, K., Wang, H., Yang, B.-E.,

- Jia, X.-Y. and Jin, R.-C., "The effect of Cu(II) stress on the activity, performance and recovery on the Anaerobic Ammonium-Oxidizing (Anammox) process," *Chem. Eng. J.*, **226**, 39~45(2013).
10. Logan, B. E., Oh, S. E., Kim, I. S. and Ginkel, S. V., "Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(11), 2530~2535 (2002).
 11. Fang, H. H. P. and Liu, H., "Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture," *Bioresour. Technol.*, **82**(1), 87~93(2002).
 12. Bae, J. H., Yoo, M. S., Ryu, D. S., Lee, J. K. and Kim, C. K., "Waste Recycling - Biogas Production and Utilization," 1st, donghwapub, gyeonggi, pp. 30~45(2010).
 13. Cho, Y. N. and Lee, T. J., "Variations of hydrogen production and microbial community with heavy metals during fermentative hydrogen production," *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**(2), 340~345(2011).
 14. Lee, S. M., Park, J. L. and Ann., J. S., "Alcohol production from organic wastes by anaerobic digestion," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, 145~148, **3**(2), 49~64(1987)
 15. Chen, C. C. and Lin, C. Y., "Using sucrose as a substrate in an anaerobic hydrogen-producing reactor," *Adv. Environ. Res.*, **7**(3), 695~699(2003).
 16. Mannix, S. P., Shin, H., Masaru, H., Rumiko, S., Chie, Y., Koichiro, H., Masaharu, I. and Yasuo, I. "Denaturing gradient gel electrophoresis analyses of microbial community from field-scale composter," *J. Biosci. Bioeng.*, **91**(2), 159~165 (2001).
 17. Chen, Y., Cheng, J. J. and Creamer, K. S., "Inhibition of anaerobic digestion process: a review," *Bioresour. Technol.*, **99**(10), 4044~4064(2008).
 18. Kim, D.-H., Kim, S.-H. and Shin, H.-S., "Sodium inhibition of fermentative hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(8), 3295~3304(2009).
 19. Yenigun, O. and Demirel, B., "Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review," *Proc. Biochem.*, **48**(5-6), 901~911(2013).
 20. Zhang, C., Su, H., Baeyens, J. and Tan, T., "Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production," *Renew. and Sust. Energy Rev.*, **38**, 383~392(2014).
 21. Wonga, Y. M., Wub, T. Y. and Juana, J. C., "A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation," *Renew. and Sust. Energy Rev.*, **34**, 471~482 (2014).
 22. Wang, A., Gao, L., Ren, N., Xu, J. and Liu, C. "Bio-hydrogen production from cellulose by sequential co-culture of cellulosic hydrogen bacteria of *Enterococcus gallinarum* G1 and *Ethanoigenens harbinense* B49," *Biotechnol. Lett.*, **31**(9), 1321~1326(2009).