해조류의 혐기소화를 위한 메탄생산퍼텐셜 분석

이준형^a, 김태봉^b, 신국식^c, 윤영만th

Biochemical Methane Potential Analysis for Anaerobic Digestion of Marine Algae

Jun-Hyeong Leea, Tae-Bong Kimb, Kook-Sik Shinc, Young-Man Yoondt

(Received: Nov. 18, 2020 / Revised: Nov. 25, 2020 / Accepted: Dec. 4, 2020)

ABSTRACT: Marine algae(Macro algae) are easily bio-degradable, and by-products are available as feed and fertilizer. The biomass of marine algae has higher CO₂ absorption capacity than the wood system, and is highly valuable in use due to its fast growth speed and wide cultivation area without special cost for raw material production. In 2018, Marine algae production was 1,722,486ton, such as *Saccharina japonica*, *Undaria pinnatifida* and *Porphyra tenera*, the large amounts of by-products have been generated in the food processing facilities for commercialization. In this study, *Saccharina japonica*, *Undaria pinnatifida* were collected in the south coast region and *Porphyra tenera* was collected in the west coast region. The theoretical methane potential and biochemical methane potential(BMP) were analyzed, and Modified Gompertz model and Parallel first order kinetics model were adopted for the interpretation of the cumulative methane production curves. The theoretical methane potential of *Saccharina japonica*, *Undaria pinnatifida* and *Porphyra tenera* were 0.393, 0.373 and 0.435 Nm³/kg-VS, respectively. BMP obtained by the Modified gompertz model 0.226, 0.227, and 0.241 Nm³/kg-VS for *Saccharina japonica*, *Undaria pinnatifida* and *Porphyra tenera*, respectively. And BMP obtained by the Parallel first order kinetics model were 0.220, 0.243, and 0.240 Nm³/kg-VS for *Saccharina japonica*, *Undaria pinnatifida* and *Porphyra tenera*, respectively.

Keywords: Anaerobic digestion, Biochemical methane potential, Marine algae

초록: 해조류는 분해에 어려움이 없고 부산물 역시 사료와 비료 등으로 이용이 가능해 에너지로의 전환율이 높으며 성장과정에서의 탄소 흡수능력과 원료 생산에 특별한 비용이 들지 않고 빠른 생장속도와 넓은 재배 면적으로 이용가치가 높은 바이오매스로 볼 수 있다. 우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸여 있어 해조류 양식 발달 되어 왔으며, 2018년 기준 해조류 생산량은 총 1,722,486ton이며 이중 96% 이상을 차지하는 다시마(Saccharina japonica), 김 (Porphyra tenera), 미역(Undaria pinnatifida)은 제품화 되는 과정에서 많은 양이 부산물로 발생하고 있다. 본 연구에서는 해조류 부산물의 혐기소화를 위하여 다시마, 미역, 김의 이화학적 성상을 분석하였으며, 이론적 메탄퍼텐셜과 생물화학적 메탄퍼텐셜(BMP)을 분석하여 혐기적 메탄생산 수율을 파악하였다. 다시마, 미역, 김의 이론적 메탄퍼텐셜은

a 국립 한경대학교 응용자원환경학부 석사과정(Graduate student, School of Applied science in Natureal Resources & Environment, Hankyong National University)

b (주)케이이씨시스템 연구원(Researcher, KECsystem CO., Ltd.)

c 국립 한경대학교 바이오가스연구센터 연구교수(Research Professor, Biogas Research Center, Hankyong National University)

d 국립 한경대학교 응용자원환경학부 조교수(Assistant Professor, School of Applied science in Natural Resources & Environment, Hankyong National University)

[†] Corresponding author(e-mail: yyman@hknu.ac.kr)

0.393, 0.373, 0.435 Nm³/kg-VS로 나타났으며, 회분식 혐기반응기를 이용한 생물화학적 메탄생산퍼텐셜을 Modified gompertz model로 분석한 결과 0.226, 0.227, 0.241 Nm³/kg-VS로 산출되었으며, Parallel first order kinetics model로 분석한 결과 0.220, 0.243, 0.240 Nm³/kg-VS로 산출되었다.

주제어: 혐기소화, BMP, 해조류

1. 서 론

신재생에너지는 태양광, 풍력, 바이오에너지 등 재생 가능한 에너지원으로 구성되어 지속적인 연구, 개발로 지속가능한 에너지 시스템을 구축할 수 있 고 이산화탄소 발생량이 적다는 장점이 있다. 우리 나라는 전체 이용 에너지의 90% 이상을 수입에 의 존하고 있다¹⁾. 이에 한정된 화석연료를 대체할 수 있는 대안으로 신재생 에너지가 떠오르고 있다. 신 재생에너지의 원료인 바이오매스는 자연에서 에너 지로 이용 가능한 모든 유기체를 의미하며 재생, 재 활용이 가능하다. 이런 바이오매스를 이용하여 에너 지로 전환하는 공정중의 한 방법인 바이오가스 공 정은 혐기성조건에서 고분자의 유기물이 가수분해, 산 생성, 아세트산, 메탄생성의 단계를 거치면서 혐 기 미생물에 의해 최종적으로 메탄가스를 생산하는 생물학적 전환 공정이다. 바이오가스 공정은 혐기소 화 과정에서 유기물이 분해되며, 생성물인 메탄가스 는 직접연소와 열분해에 비해 외부에너지가 필요 없으며, 보관과 이동이 용이해 친환경 에너지로 주 목받고 있다2).

바이오매스는 대표적으로 농작물, 목재류, 해조류가 이용되는데, 농작물의 경우, 생산 공정이 단순하다는 장점이 있지만, 연간 수확 횟수가 적고 재배환경에 비용이 들며, 식량과 연계된다는 단점이 있다. 목재류의 경우 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌과 같은 섬유소가 다량 포함되어 있다. 섬유소는 난분해성 유기물로써 복잡한 구조를 가지고 있기 때문에 혐기 미생물이 분해하는데 어려움이 있어 반응 시간을 지체시켜 바이오가스 생산을 저해하는 것으로 알려져 있다³⁾. 또한, 생산 공정이 복잡할 뿐아니라, 장기적으로 산림의 파괴와 원료의 확보에문제가 있다. 반면 해조류는 분해에 어려움이 없고

부산물 역시 사료와 비료 등으로 이용 가능해 에너지로의 전환율이 높으며 성장과정에서의 탄소 흡수 능력과 원료 생산에 특별한 비용이 들지 않고 빠른 생장속도와 넓은 재배 면적으로 이용가치가 높은 바이오매스로 볼 수 있다. 삼면이 바다로 둘러싸여 있는 우리나라는 해조류 양식 발달 되어 왔으며, 2018년 기준 해조류 생산량은 총 1,722,486ton이며, 96% 이상을 차지하는 다시마(Saccharina japonica), 김(Porphyra tenera), 미역(Undaria pinnatifida)은 제품화 되는 과정에서 많은 양이 부산물로 발생하고 있다. 그러나 바이오 에너지화에 유용한 자원임에도 양식과정에서 발생하는 부산물의 대부분 그대로 폐기되어 해양생태계에 영향을 주며, 이를 이용한 해조류의 바이오가스화에 대한 연구도 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 국내 해조류 양식의 대부분을 차지하는 다시마, 미역과 김을 이론적 메탄퍼 텐셜과 BMP분석법을 통하여 생물화학적 메탄생산 퍼텐셜을 분석하였다⁴⁾. 분석모델은 Modified gompertz model과 Parallel first order kinetics model을 이용하여 반응속도를 해석하여 혐기소화 중 차이를 보이는 유기물의 분해속도를 바탕으로 전개식을 활용하여 유기물의 분포를 추정하였다. 또한 이를 뒷받침 하기 위해 Xu(2019) 등 이 제시한바 있는 바이오매스 내의 섬유소 함량을 분석하여 메탄생산속도와 비교 분석하여 결과를 해석하고자 하였다⁵⁾.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시시료

본 연구에서 사용된 접종액은 한경대학교 바이오 가스 연구센터(경기도 이천 소재)에서 운영하는 혐 기소화조에서 돈분과 음폐수가 7:3의 비율로 섞인 혐기 소화액을 채취한 후 2mm 체를 통과시킨 후, 38℃에서 혐기배양 시켜 이분해성의 유기물과 잔여 가스를 제거 한 후 실험에 이용하였다. 기질인 김은 서해안에서 양식된 품종을 사용하였고 다시마와 미역은 남해안에서 양식 후 염장처리 된 것을 사용하였다.

2.2. 이론적 메탄퍼텐셜 분석(Theoretical methane potential; B_{th})

이론적 메탄퍼텐셜은 원소분석 결과를 바탕으로 Boyle(1976)의 유기물 분해 반응식 (Eq. 1)을 이용하여 산출하였다⁶⁾. 완성된 유기물 분해 반응식을 바탕으로 이론적 메탄퍼텐셜 식(Eq. 2)을 이용하여 이론적 메탄퍼텐셜을 산출하였다.

$$\begin{split} C_a H_b O_c N_d S_e + (a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2}) H_2 O \rightarrow \\ (\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}) C H_4 + (\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4}) C O_2 + dN H_3 + e H_2 S \end{split}$$
 (Eq. 1)

$$B_{th}(Nm^3/kg-VS_{added})=22.4\times[\frac{(4a-b+2c+3d+2e)/8}{12a+b+16c+14d+32e}]$$
 (Eq. 2)

2.3 생물화학적 메탄생산퍼텐셜 시험 (Biochemical methane potential test; BMP test)

실험에 접종액(Inoculum, I)인 혐기소화액은 38℃에서 중온 혐기배양을 시켜 휘발성 고형물(Volatile Solid, VS)과 암모니아를 포함한 잔여가스를 제거하였고, 기질(Substrate, S)인 다시마, 김, 미역은 분쇄하여 이용하였다. 투입 기질과 접종액의 휘발성 고형물 함량의 비율 (S/I ratio)이 0.5가 되도록 조절하여 3회 반복으로 160ml Serum bottle에서 회분식으로 진행하였으며, 접종액을 100ml 분주한 상태에서 기질과 접종액의 휘발성 고형물의 비율을 0.5로 맞추어 구해진 기질의 양을 넣었고, 접종액 자체에서 발생하는 메탄과 이산화탄소의 양을 보정하기 위해 접종액만 분주한 Serum bottle를 바탕시험으로 진행했다. 혐기성 상태를 유지하기 위해 고무마개로 밀폐시켜 38℃의 배양기에서 90일간 배양하면서 가스

발생량이 많은 초기 20일 동안 1일 1회 수기로 교반 하면서 동일한 시간에 가스발생량과 가스농도를 측 정하였고, 이후 측정주기를 늘려갔다.

회분식 혐기반응기의 바이오가스 발생량 측정은 수주차식 가스량 측정기를 사용하였으며 발생 된 바이오가스는 (Eq. 3)와 같이 수분과 온도를 보정하여 표준상태(0°C, 1기압)에서의 건조상태 가스 부피로 환산하여 누적 메탄생산곡선을 산출하였다. V_{dry} 교등는 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 건조 가스의 부피, T는 반응기의 운전온도, $V_{wet\ gas\ at\ TC}$ 는 반응기 운전온도 (38°C)에서의 습윤 가스의 부피, P는 가스의 부피측정 당시의 대기압, P_T 는 T°C에서의 포화수증기압(mmHg)이며, 본 연구에서는 P를 760 mmHg로 간주하고 P_T 는 38°C에서의 포화수증기압으로 계산하였다").

$$V_{dry~gas} = V_{wet~gas~at~T~^{\circ}C} \times \frac{273}{(273+T)} \times \frac{(P-P_T)}{760}$$
 (Eq. 3)

2.4. 분석 모델(Analytical model)

생물화학적 메탄생산퍼텐셜 산출을 위한 분석모 델로 Modified gompertz model과 Parallel first order kinetics model을 이용하여 SigmaPlot으로 해석하였다⁸⁾.

2.4.1. 회분식 반응기를 통한 해조류의 유기물 분해 반응속도(Modified gompertz model)

Modified gompertz model (Eq. 4)에서 M은 누적 메 탄생산량 (mL), t는 혐기배양기간 (days), P는 최종메 탄생산량 (mL), e는 exp(1), R_m 은 최대메탄생산속도 (mL/day), λ 는 지체성장시간 (lag growth phase time; days)을 나타낸다.

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

2.4.2. 회분식 반응기를 통한 해조류의 유기물 분해 반응속도(Parallel first order kinetics model)

Parallel first order kinetics model (Eq. 14) 모델로 유기물의 분해특성을 분석하였으며,^{9,10,11)} 이 모델은 서로 다른 반응속도를 가지는 두 가지 종류의 유기물에 대하여 각각 1차 반응식을 조합하여 해석하는 반응속도식이다⁷⁾. 여기서 B_t 는 시간 t에서의 메탄생산량 (mL), B_u 는 최종메탄생산량 (Ultimate methane production, mL), f_e 는 병렬 1차 반응 분배계수 (g/g), k_1 과 k_2 는 병렬 1차 반응속도 상수 (Kinetic constant) 이다. (Eq. 15)에서의 상수 k_1 , k_2 , f_e 는 을 이용하여 BMP test에서 얻은 누적메탄생산곡선에 최적화하여 구하였다.

상이한 유기물의 분해 속도로 유기물의 구성을 유추하기 위해 혐기소화 과정에서 분해되는 기질 (Substrate) 중의 유기물(VS_T)을 (Eq. 5)와 같이 혐기소 화과정에서 메탄으로 전환되는 생분해성(Biodegradable) 유기물(VS_B)과 메탄으로 전환되지 않는 난분해성 (Non-biodegradable) 유기물(VS_B)로 정의하였으며, 또 생분해성 유기물(VS_B)은 (Eq. 6)와 같이 혐기소 화과정에서 초기에 쉽게 분해되는 이분해성(Easily biodegradable) 유기물(VS_E)과 분해저항성이 있어 혐기소화 후기에 천천히 분해되는 분해저항성(Persistent) 유기물(VS_B)로 구분하여 정의하였다".

$$VS_T = VS_B + VS_{NB}$$
 (Eq. 5)

 VS_T : 총 휘발성고형물 (VS; volatile solid)의 함량 (g) VS_R : 분해성 (Biodegradable) VS의 함량 (g)

$$VS_{N\!B}=~VS_T imes rac{B_u}{B_{T\!h}}$$
 : 난분해성(Non-biodegradable)

VS의 함량 (g)

 B_u : 최종 메탄생산퍼텐셜 (Nm³-CH4/kg-VSadded) B_{Tb} : 이론적 메탄퍼텐셜 (Nm³-CH4/kg-VSadded)

$$VS_{R} = VS_{e} + VS_{p} = f_{e} \times VS_{R} + (1 - f_{e}) VS_{R}$$
 (Eq. 6)

 VS_e : 이분해성 (Easily biodegradable) VS의 함량 (g) VS_p : 분해저항성 (Persistent) VS의 함량 (g) f_e : 이분해성 (Easily biodegradable) 유기물 계수

$$(\frac{VS_e}{VS_B}, g/g)$$

이때, 이분해성 유기물 계수를 이용하면 이분해 성 유기물과 분해저항성 유기물은 각각 (Eq. 7)과 (Eq. 8) 같이 표현할 수 있다.

$$VS_e = f \times VS_B$$
 (Eq. 7)

$$VS_p = (1-f) \times VS_B$$
 (Eq. 8)

여기서 1차 반응속도식 (First order kinetics)을 이용하여 이분해성 유기물과 분해저항성 유기물의 분해속도를 표현하면 (Eq. 9)과 (Eq. 10)와 같으며, 총유기물(VS_T)의 분해반응속도는 (Eq. 11)과 같이 이분해성 유기물과 분해저항성 유기물의 병렬 1차 반응속도식 (Parallel first order kinetics)으로 표현할 수있다. 여기서 (Eq. 7)과 (Eq. 8)을 (Eq. 11)에 대입하면, (Eq. 12)와 같다 7).

$$\frac{-d[VS_e]}{dt} = k_1[VS_e] \to \operatorname{Ln}\left(\frac{[VS_e]_0}{[VS_e]_t}\right)$$

$$= k_1 t \to [VS_e]_t = [VS_e]_0 e^{-k_1 t}$$
(Eq. 9)

 k_1 : VS_e 의 혐기적 분해 1차 반응속도상수 (First order kinetic constant)

t : 시간 (day)

 $[VS_e]_0$ 과 $[VS_e]_t$: 초기반응시간 (0)과 t시간에서의 반응물의 양(g)

$$\frac{-d[VS_p]}{dt} = k_2[VS_p] \to \operatorname{Ln}\left(\frac{[VS_p]_0}{[VS_p]_t}\right)$$

$$= k_2t \to [VS_p]_t = [VS_p]_0e^{-k_2t}$$
(Eq. 10)

 k_2 : VS_p 의 혐기적 분해 1차 반응속도상수 (First order kinetic constant)

t: 시간 (day)

 $[\mathit{VS}_p]_0$ 과 $[\mathit{VS}_p]_t$: 초기반응시간(0)과 t시간에서의 반응물의 양(g)

$$[VS_B]_t = [VS_e]_0 e^{-k_1 t} + [VS_p]_0 e^{-k_2 t}$$
 (Eq. 11)

Table 1. Chemical Composition of Substrate

Parameters	TS ¹⁾	VS ²⁾	VS ²⁾ FS ³⁾		NH ₄ ⁺ -N ⁵⁾
			mg/kg		
Saccharina japonica	251,580	59,761	191,818	1,783	50
Undaria pinnatifida	375,177	151,252	223,925	6,863	65
Porphyra tenera	170,036	157,967	12,069	6,174	17

¹⁾ Total solid.

$$[VS_B]_t = [VS_B]_0 \{ f_e e^{-k_1 t} + (1 - f_e) e^{-k_2 t} \}$$
 (Eq. 12)

시간 t에서의 분해유기물의 양은 (Eq. 13)와 같이 표현할 수 있으며, $t\to\infty$ 일 때, $[VS_B]_t\to 0$, $B\to B_u$ 가 되고, (Eq. 14)을 도출할 수 있다. 여기서 (Eq. 13)와 (Eq. 14)을 (Eq. 11)에 대입하여 풀면 (Eq. 15)와 같이 이분해성 유기물 계수 (f_e) 와 최종메탄생산량 (B_u) 으로 표현되는 병렬 1차 반응속도식을 구할 수 있으며, 누적메탄생산곡선의 수학적 분석을 통해 이분해성 유기물 (VS_e) 과 분해저항성 유기물 (VS_p) 의합량을 구할 수 있다 7 .

$$[VS_B]_0 - [VS_B]_t = B_P \cdot B_t$$
 (Eq. 13)

 B_P : 메탄생산상수 (Methane yield constant, g/mL) B_r : 시간 t에서의 메탄생산량 (mL)

$$[VS_B]_0 = B_P \cdot B_{\text{max}} \tag{Eq. 14}$$

 $B_{\rm max}$: 최대메탄생산량(ultimate methane production, mL)

$$B_t = B_{\rm max} \Big\{ 1 - f_e e^{-k_1 t} - (1 - f_e) e^{-k_2 t} \Big\} \eqno(Eq. 15)$$

2.5. 시험분석(Analysis)

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 이

용하였으며, 고순도 아르곤 (Ar) 가스를 이동상으로 사용하여 flow 30 mL/min의 운전 상태에서 주입부 (Injector) 온도 150°C, 컬럼부 (Column oven) 90°C, 검출부 (Detector) 150°C 에서 분석하였다¹²⁾. 시료의 원소분석은 원소분석기 (EA2000, Thermo Finnigan, CA)를 사용하였다. 산성세제 불용성 섬유 (Acid Detergent Fiber, ADF), 중성세제 불용성 검유 (Neutral Detergent Fiber, NDF), 산성세제 불용성 리그닌(Acid Detergent lignin, ADL)의 함량은 Van(1991)에 따라 분석하였다¹³⁾. 총 고형물(Total Solid, TS), 휘발성 고형물(Volatile Solid, VS), 화학적 산소 요구량 (Chemical Oxygen Demand, COD), 총 킬달 질소(Total Kjeldahl Nitrogen, TKN), 암모니아성 질소 (Ammonium Nitrogen, NH4⁺-N), 알칼리도(Alkalinity), 등은 표준분석법에 따라 3회 반복으로 수행하였다¹⁴⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접종액과 기질의 성상특성

다시마, 미역, 김의 메탄생산퍼텐셜을 측정하기 위해 기질인 다시마, 미역, 김의 화학적 성상과 38℃에서 혐기배양 시켜 이분해성 유기물과 잔여가스를 제거 한 접종액을 분석하여 Table 1, 2에 각각 나타냈다. 다시마, 미역, 김의 총 고형물은 251,580, 375,177, 170,036 mg/kg로 이 중 유기물에 해당하는 휘발성 고형물은 59,761, 151,252, 157,967 mg/kg으로 나타났다. 다시마와 미역에서 잔류성 고형물(Fixed Solid, FS)이 높은 값이 나온 것은 염장과정으로 인해 염분 등의 무기물 성분이 영향을 미친것으로 판단되었다.

²⁾ Volatile solid.

³⁾ Fixed solid.

⁴⁾ Total kjeldahl nitrogen.

⁵⁾ Ammonium nitrogen.

Table 2. Chemical Composition of Inoculum

Parameters	рН	TS ¹⁾	VS ²⁾	CODcr3)	TKN ⁴⁾	NH ₄ +-N ⁵⁾	Alkalinity (as CaCO ₃)
					mg/L		
Inoculum	8.09	23,533	11,850	32,717	11,688	6,124	22,463

¹⁾ Total solid.

Table 3. NDF and ADF Content of Substrate

Parameters	NDF ¹⁾	ADF ²⁾	ADL ³⁾	Hemicellulose	Cellulose
			%		
Saccharina japonica	11.28	11.06	0.71	0.22	10.35
Undaria pinnatifida	28.60	15.08	2.12	13.52	12.95
Porphyra tenera	40.09	7.55	0.73	32.54	6.82

¹⁾ Neutral detergent fibe.

접종액을 2주간 38℃에서 혐기배양 시킨 후 분석결과 pH 8.09, 총 고형물 23,533 mg/L, 휘발성 고형물 11,850 mg/L, 화학적 산소요구량 32,717 mg/L, 총 킬달 질소 11,688 mg/L 중 암모니아성 질소가 6,124 mg/L으로 나타났다. McCarty(1964)는 pH가 7.4~7.6 이상이고, 암모니아성 질소의 농도가 1,500 ~ 3,000 mg/L에서 독성을 일으키며, 3,000 mg/L를 초과하면 pH에 관계없이 독성이 나타낸다 하였다¹⁵⁾. 또한 Velsen(1979)는 5,000 mg/L만큼 높을 때에서 긴 순응기간이 요구되지만 메탄생성 박테리아는 새로운 환경에 순응한다고 하였다¹⁶⁾. 본 연구에서는 초기 NH₄⁺-N 농도가 혐기소화에 독성을 미치는 범위이지만 접종액이 긴 순응 기간을 거친 뒤이므로 BMP test 기간 동안 독성을 나타내지 않았다고 판단되었다.

3.2. 섬유소 성상특성

다시마, 미역, 김의 중성세제 불용성 섬유(NDF)와 산성세제 불용성 섬유(ADF)의 함량은 Table 3와 같 다. 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌의 함량을 나타내는 NDF는 각각 11.28, 28.60, 40.09%였으며, NDF에서 헤미셀룰로오스를 제외한 ADF의 함량은 11.06, 15.08, 7.55%이었다. ADF에서 셀룰로오스를 제외한 ADL은 리그닌으로 함량은 0.71, 2.12, 0.73% 로 산출되었다. 혐기소화에 영향을 주는 것으로 알려져 있는 헤미셀룰로오스와 리그닌의 함량은 선행연구자의 분석함량에 비추어볼 때 김을 제외한 미역과 다시마는 현저히 낮은 수치를 보였다⁵⁾.

3.3. 이론적 메탄퍼텐셜

다시마, 미역, 김을 구성하는 원소분석결과는 Table 4와 같다. 다시마와 미역의 Ash 함량이 높게 나타난 이유는 역시 Table 1의 FS함량과 같은 이유로 염장으로 인한 염분의 성분이 높게 측정된 것으로 판단된다. 원소분석 결과를 바탕으로 (Eq. 1)의 유기물분해 반응식을 이용하여 (Eq. 2)의 이론적 메탄퍼텐셜을 산출한 결과 다시마, 미역, 김의 이론적 메탄퍼텐셜은 각각 0.393, 0.373, 0.435 Nm³/kg-VSadded이다.

3.4. 생물화학적 메탄생산퍼텐셜 및 유기물 분해 반응속도 해석

본 연구에서는 해조류 양식의 대부분을 차지하는 다시마, 미역, 김의 원소분석결과를 바탕으로 구한 이론적 메탄퍼텐셜에 실제 실험으로 통하여 얻은 생물화학적 메탄생산퍼텐셜의 유기물 분해특성을

²⁾ Volatile solid.

³⁾ Chemical oxygen demand.

⁴⁾ Total kjeldahl nitrogen.

⁵⁾ Ammonium nitrogen.

²⁾ Acid detergent fiber.

³⁾ Acid detergent lignin.

Parameters –			D4h 1)				
	С	Н	0	N	S	Ash	Bth ¹⁾
	%						Nm ³ /kg-VSadded
Saccharina japonica	9.35	1.19	9.63	0.73	N/A	79.1	0.393
Undaria pinnatifida	17.93	2.36	19.43	1.69	N/A	58.59	0.373
Porphyra tenera	40.07	5.76	34.06	4.09	N/A	13.62	0.435

Table 4. Elemental Composition and Theoretical Methane Potential of Marine Algae

¹⁾ Theoretical methane potential.

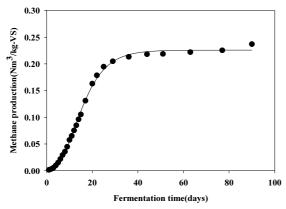


Fig. 1. Methane production curve of *Saccharina japonica* with Modified gompertz model.

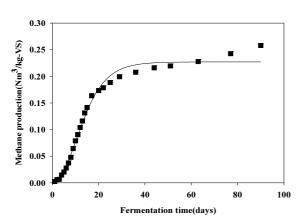


Fig. 2. Methane production curve of *Undaria pinnatifida* with Modified gompertz model.

알아보기 위하여 Modified gompertz model과 Parallel first order kinetics model을 적용했다. Modified gompertz model은 실험을 통하여 얻은 누적 메탄생산곡선으로 최대메탄생산량(P), 최대메탄생산속도(R_m), 지체 성장기(λ)라는 3개의 매개변수를 추정하여 최대메탄생산량을 도출하는 모델로 지체성장기(lag growth

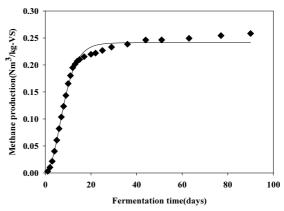


Fig. 3. Methane production curve of *Porphyra tenera* with Modified gompertz model.

phase), 대수증식기(exponential growth phase), 정체성 장기(stationary growth phase)를 거치는 혐기미생물 이 회분식 혐기반응기에서의 성장특성과 바이오가 스 생산 특성을 잘 설명하는 장점이 있다. Modified gompertz model을 이용한 분석결과는 Table 4와 같 으며 다시마, 미역, 김은 각각 Fig. 1, 2, 3에 해당한다. 다시마, 미역, 김의 누적 메탄생산량(P)은 각각 134, 135, 142mL, 일 최대 메탄생산량(R_m)은 7.39, 6.83, 4.06 mL/day, 혐기미생물이 기질을 분해하는데 적응 하는 시간인 지체성장기(λ)은 5.49, 3.73, 2.27day이 었다. 이때, 생물화학적 메탄생산퍼텐셜은 0.226, 0.227, 0.241 Nm³/kg-VS으로 생물화학적 메탄생산퍼텐셜에 이론적 메탄퍼텐셜 값을 나눈 혐기적 유기물 분해 율(VS_r)은 71.71, 60.82, 55.49%로 산출되었다. Parallel first order kinetics model은 최대메탄생산량(Bmax), 이 분해성 유기물계수(fe), 1차 반응속도 상수(k), 생분 해성 유기물(VSB), 난분해성 유기물 (VSNB)의 함량 으로 구성되어 있으며, 생분해성 유기물은 이분해성 유기물(VSe), 분해저항성 유기물 (VSp)로 구분 할 수

Parameters	B _u ¹⁾	VS _r ²⁾	P ³⁾	$R_m^{4)}$	λ 5)
	Nm ³ /kg-VS	%	ml	ml/day	day
Saccharina japonica	0.226	57.51	134	7.39	5.49
Undaria pinnatifida	0.227	60.82	135	6.83	3.73
Pornlava tanara	0.241	55.40	142	4.06	2 27

Table 5. Ultimate Methane Yield and Modified Gompertz Model Parameters

⁵⁾ Lag growth phase time.

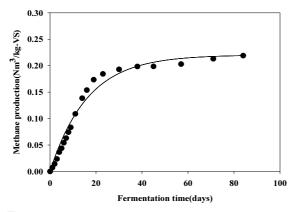


Fig. 4. Methane production curve of *Saccharina japonica* with Parallel first order kinetics model.

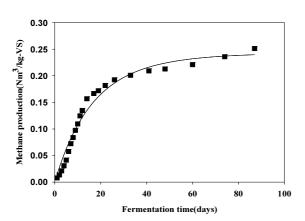


Fig. 5. Methane production curve of *Undaria pinnatifida* with Parallel first order kinetics model.

있다. Parallel first order kinetics model을 이용한 분석에서는 긴 지체성장기를 갖는 기질의 경우 미생물의 반응속도 및 성장특성의 해석에 어려움이 있어 Table 5에서 산출된 지체성장기 기간과 이때 발

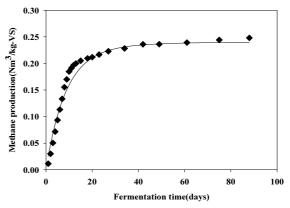


Fig. 6. Methane production curve of *Porphyra tenera* with Parallel first order kinetics model.

생한 바이오가스 발생량은 혐기미생물이 기질에 적응하는 기간이라고 판단하여 제외하고 분석하였다. 분석결과는 Table 6와 같으며, 다시마, 미역, 김은 각각 Fig. 4, 5, 6에 해당한다. 최대 메탄생산량(B_{max})은 130, 145, 142mL, 병렬1차 반응 계수(f_c)은 0.57, 0.58, 0.90이다. 이분해성 유기물(VS_c)함량은 32.08, 38.03, 49.95%, 분해저항성 유기물(VS_p)함량은 23.99, 27.10, 5.33%이며 전체 함량에서 이분해성 유기물함량과 분해저항성 유기물함량을 제외한 값을 분해되지 않은 난분해성 유기물(VS_{NB})으로 계산하였다. 이때, 생물화학적 메탄생산퍼텐셜은 0.220, 0.243, 0.240 Nm³/kg-VS으로 생물화학적 메탄생산퍼텐셜에 이론적 메탄퍼텐셜이 값을 나눈 혐기적 유기물 분해율(VS_r)은 56.07, 65.13, 55.29%로 산출되었다.

생물화학적 메탄생산퍼텐셜이 이론적 메탄퍼텐 셜에 비해 낮게 산출되는 이유는 이론적 메탄퍼텐 셜은 기질을 혐기소화 하였을 때 포함되어 있는 유

¹⁾ Ultimate methane potential.

²⁾ Ratio of degradation(B_u/B_{th}).

³⁾ Maximum methane production.

⁴⁾ Maximum methane production rate.

Table 6. Ultimate Methane Yield and Parallel First Order Kinetics Model Parameters

Davamatava	Bu ¹⁾ VS _r ²⁾	B _{max} ³⁾	f _e ⁴⁾	k ₁ ⁵⁾	ı. 6)	VS _B ⁷⁾		VS _{NB} ¹⁰⁾	
Parameters	Bu ′	Bu' VS _{r'}	D _{max} ′	l _e ′	K ₁ ′	k ₂ ⁶⁾	VS _e ⁸⁾	VS _p ⁹⁾	V S _{NB}
Nr	n3/kg-VS	%	ml					%	
Saccharina japonica	0.220	56.07	130	0.57	0.06	0.06	32.08	23.99	49.93
Undaria pinnatifida	0.243	65.13	145	0.58	0.07	0.04	38.03	27.10	34.87
Porphyra tenera	0.240	55.29	142	0.90	0.12	0.04	49.95	5.33	44.71

¹⁾ Ultimate methane potential.

기물이 모두 분해되어 메탄가스로 전환 된다고 가정하여 산출하는 값이다. 그러나 혐기소화 과정에서 혐기미생물이 균체를 증식하는데 약 5~10%를 이용하며,²⁾ Parallel first order kinetics model에서 산출한 난분해성 유기물은 혐기미생물이 분해하는데 어렵기 때문에 이론적 메탄퍼텐셜과 생물화학적 메탄생산퍼텐셜은 차이를 보일 수 있다.

주로 식물성 바이오매스에서 기인하는 리그노셀 룰로오스의 기질의 분해특성은 다양한 성분함량, 셀 룰로오스 결정도, 리그닌의 함량에 따라 다를 수 있 다고 알려져 있으며,17) 메탄생산량은 헤미셀룰로오 스의 함량은 양의 상관관계를 셀룰로오스와 리그닌 은 음의 상관관계에 기여 한다고 알려져 있다¹⁸⁾. 이 것에 착안하여 리그노셀룰로오스의 함량과 반응속 도에 따른 유기물의 구성과의 관계를 추정하고자 하였다. 그러나 본 연구에서 난분해성 유기물 및 분 해저항성을 갖는 유기물과의 리그닌의 함량의 연관 성을 찾아보고자 하였으나 각각 기질의 생물화학적 메탄생산퍼텐셜은 큰 차이를 보이지 않았다. 그 이 유로 본 연구에서 기질로 사용하였던 각각의 공시 시료의 리그닌 함량은 일반적인 식물성 바이오매스 의 리그닌 함량의 평균은 10~12% 인 반면⁵⁾ 본연구 의 다시마, 미역, 김의 리그닌 함량은 각각 0.71, 2.12, 0.73%로 현저히 낮은 수치를 보여 리그닌과 난분해 성 유기물의 함량과의 관계를 추정하기에 어려움이 있었다. 그리고 헤미셀룰로오스 함량 또한 김을 제

외하면 다시마, 미역이 각각 0.22, 13.52%로 낮아 메 탄생산속도의 연관성을 입증하기엔 어려움이 있었다. 본 연구의 공시시료의 헤미셀룰로오스 리그닌 함량이 상대적으로 낮은 이유는 다시마, 미역의 경우 회분에서 보인 79.1, 59.6% 수치에서 보여주는 것과 같이 연구의 특성상 가공공장의 폐기물을 원료로 선정하여 가공공장의 염장에 의해 무기염 함량이 너무 높아 더 큰 변수로 작용하였다고 판단되었다. 따라서, 향후 연구에서는 거대조류의 가공을 거치지 아니한 순수 바이오매스에 대한 시험과 메 탄생산 발생일의 리그노셀룰로오스의 분석을 병행하여 시험분석을 진행한다면, 더 나은 결과를 보일 것으로 판단된다.

4. 결 론

우리나라의 해조류 양식에서 가장 큰 비중을 차지하는 다시마, 미역, 김에 대해 BMP test를 통해 혐기소화 특성을 분석하였다. 다시마, 미역, 김을 원소분석 한 결과 이론적 메탄퍼텐셜은 각각 0.393, 0.373, 0.435 Nm³/kg-VS으로 나타났다. 실험결과 바탕으로 Modified gompertz model로 분석한 결과 생물화학적 메탄생산퍼텐셜은 다시마, 미역, 김이 각각 0.226, 0.227, 0.241 Nm³/kg-VS으로 나타났으며, Parallel first order kinetics model으로 분석한 결과 생

²⁾ Ratio of degradation(B_u/B_{th}).

³⁾ Maximum methane production.

⁴⁾ Distribution coefficient of the parallel first order kinetics.

^{5,6)} Kinetic constant.

⁷⁾ Biodegradable volatile solid.

⁸⁾ Easily biodegradable volatile solid.

⁹⁾ Persistent volatile solid.

¹⁰⁾ Non-biodegradable volatile solid.

물화학적 메탄생산퍼텐셜은 다시마, 미역, 김이 각 각 0.220, 0.243, 0.240 Nm³/kg-VS으로 분석모델의 특성에 따라 약간의 차이를 보였다.

거대억세의 메탄생산퍼텐셜을 분석한 Yoo(2017)¹⁹⁾ 의 연구와 옥수수 줄기 껍질, 줄기 속, 잎에 혐기소화에 관한 연구를 진행한 Xu(2019)⁵⁾와 비교하면 본연구의 기질로 이용된 해조류의 ADF 함량을 분석한 Table 3을 참고하였을 때, 본연구의 기질로 이용된 해조류에서는 혐기소화의 저해물질인 ADF가 큰영향을 미치지 않았다고 판단되었다.

다시마와 미역의 경우 고형물이 가수분해되어 기질이 이용하는데 적응하는 시간인 지체성장기와 생분해성 유기물이 분해되는 기간이 김에 비해 긴 편으로 김은 지체성장기가 짧고, 분해시작 20일 이전에 대부분의 생분해성 유기물이 분해되어 메탄가스로 전환되는 경향을 보인다. 따라서 해조류를 기질로 이용해 바이오가스화를 통한 효율적인 에너지를얻기 위해서는 투입기질별로 적절한 체류시간에 대한 연구와 난분해성 물질을 분해시켜 가용화 시킬수 있는 전처리 방법에 대한 최적화 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구사업(과제번호 20UGCP-B157945-01)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Cho, Y. S., Yearbook of Energy statistics., Korea Energy Economics Institute, pp. 4~5. (2018).
- Shin, K. S., Kim, C. H., Lee, S. E. and Yoon, Y. M., "Biochemical Methane Potential of Agricultural Byproduct in Greenhouse Vegetable Crops", Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 44(6), pp. 1252~1257. (2011).

- Yoshida, M., Liu, Y., Uchida, S., Kawarada, K., Ukagami, Y., Ichinose, H., Kaneko, S. and Fukuda, K., "Effects of cellulose crystallinity hemicellulose and lignin on the enzymatic hydrolysis of Miscanthus sinensis to monosaccharides", Biosci. Biotechnol. Biochem, 72(3), pp. 805~810. (2008).
- VDI 4630. Fermentation of organic materials, characterisation of the substrate, sampling, collection of material daa, fermentation test. VDI-Handbuch Energietechnik. (2006).
- 5. Xu, H., Xu., Li, Y., Hua, D. L., Mu, H., Zhao, Y. X. and Chen, G., "Methane production from the anaerobic digestion of substrates from corn stover: Differences between the stem bark, stem pith, and leaves", Science of the Total Environment, 694, pp. 1~7. (2019).
- Boyle, W. C., "Energy recovery from sanitary landfills a review. in: Microbial Energy Conversion (Eds. H. G. Schlegel and J. Barnea)", Pergamon Press Oxford UK, pp. 119~138. (1976).
- Oh, S. Y and Yoon, Y. M., "Assessment of methane potential in hydro-thermal carbonization reaction of organic sludge using parallel first order kinetics", Korean Journal of Environmental Agriculture, 35, pp. 128~136. (2016).
- Lay, J. J., Li, Y. Y. and Noike, T., "Mathematical model for methane production from landfill bioreactor",
 J. Environ. Eng, 124(8), pp. 730~736. (1998).
- Rao, M. S., Singh, S. P., Singh, A. K. and Sodha M. S., "Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: Assessment of ultimate bioenergy production of municipal garbage", Applied Energy 66, pp. 75~87. (2000).
- Luna-delRisco, M., Normak, A. and Orupõld, K., "Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia", Agronomy Research 9(1-2), pp. 331~342. (2011).
- Shin, K. S., "Factor analysis of methane production potential from crop and livestock biomass", Ph.D. Thesis, Hankyong National University, Anseong,

- Korea. (2013).
- 12. Sorensen, A. H., Winther-Nielsen, M. and Ahring, B. K., "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 UASBreactors", Applied microbiology and biotechnology, 34(6), pp. 823~827. (1991).
- Van Soest, P. J. and Robertson, J. B., Analysis of forage and fibrous foods, Cornell University. (1985).
- Rongoei, P. J. K. and Outa, N, O., APHA (American Public Health Association), Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed. (1998).
- 15. McCarty, P. L., "Anaerobic waste treatment fundamentals Part Three: Toxic materials and their control", Public Works, 95, pp. 91~94. (1964).

- Van, V., "Adaption of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentration", Water research, 13(10), pp. 995~999. (1979).
- 17. Jean H, E. A., Thomas, L., Zeina, H., Dominique, S., Nicolas, L., Richard, G. M. and Jean-Louis, L., "Anaerobic digestion of grape pomace: Biochemical characterization of the fractions and methane production in batch and continuous digesters", Waste Management, 50, pp. 275~282. (2016).
- 18. My, C., Anders, L. and Femando, M. S., "The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review", Waste Management, 32(9), pp. 1634~1650. (2012).
- 19. Yoo, J. S., Kim, C. H. and Yoon, Y. M., "Biochemical Methane Potential Analysis for Anaerobic Digestion of Giant Miscanthus (*Miscanthus sacchariflorus*)", Korean Journal of Environmental Agriculture, 36(1), pp. 1~7. (2017).