

버섯 폐배지의 생화학적 메탄퍼텐셜 분석

김창규^{a,b}, 이준형^{a,b}, 윤영만^{c,d†}

Biochemical Methane Potential Analysis of Mushroom Waste Medium

Chang-Gyu Kim^{a,b}, Jun-Hyeong Lee^{a,b}, Young-Man Yoon^{c,d†}

(Received: Dec. 01, 2021 / Revised: Dec. 21, 2021 / Accepted: Dec. 22, 2021)

ABSTRACT: Mushroom waste medium refers to the waste biomass generated after mushroom cultivating. And, the burden of treatment on mushroom farmhouse is increasing due to the absence of appropriate treatment method and increase of treatment costs of the mushroom waste medium. In this study, in order to assess the energy value of mushroom waste medium by an anaerobic digestion, methane potential and anaerobic organic matter decomposition characteristics were investigated. The theoretical methane potential(B_{th}) of mushroom medium(MM) was $0.481 \text{ Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$, and the B_{th} of mushroom waste medium(MWM) was $0.451 \text{ Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$. The biochemical methane potential($B_{u\text{-exp}}$) of MWM was increased by 18% from 0.155 for MM to $0.183 \text{ Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ for MWM. In the reaction kinetics analysis by the Modified Gompertz model, the maximum methane production rate(R_m) was increased from 4.59 for MM to 7.21 mL/day for MWM and the lag growth phase time(λ) was decreased from 2.78 for MM to 1.96 days for MWM. In the reaction kinetics analysis by the parallel first order kinetics model, the easily degradable organic matter(VS_e) content was increased by 5.89% and the persistently degradable organic matter(VS_p) content was 2.03% in MWM, and the non-degradable organic matter(VS_{NB}) content was decreased by 7.85%. Therefore, it was evaluated that the anaerobic digestion efficiency of MWM was increased. The anaerobic digestion efficiency of MWM was assessed to be more improved than that of MM.

Keywords: Modified Gompertz model, Parallel first order kinetics model, Biochemical methane potential, Anaerobic digestion, Mushroom waste medium

초록: 버섯 폐배지는 버섯의 수확 후 발생하는 폐기물계 바이오매스로서 적정처리 방법의 부재와 위탁처리 비용의 상승으로 버섯재배 농가의 처리 부담을 증가시키고 있다. 본 연구에서는 버섯 폐배지의 적정처리를 위한 방법으로 혐기소화를 통한 바이오에너지화 방안을 검토하기 위하여 버섯재배 사용 전 배지(Mushroom medium; MM)와 사용 후 폐배지(Mushroom waste medium; MWM)의 메탄퍼텐셜을 분석하고 혐기소화 과정에서의 유기물의 분해특성을 파악하고자 하였다. 버섯재배 전과 후, MM과 MWM의 이론적 메탄퍼텐셜(B_{th})은 0.481, 0.451 $\text{Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ 으로 MWM에서 6.2% 낮았으나, 생화학적 메탄퍼텐셜은 0.155, 0.183 $\text{Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ 으로 MWM에서 18% 증가하였다. Modified Gompertz model에 의한 반응속도 분석에서 MM과 MWM의 최대메탄생산량(R_m)은 각각 4.59, 7.21 mL/day이었으며, 지체성장기시간(λ)는 각각 2.78, 1.96 day으로 MWM에서 혐기소화 속도가 증가하였다. Parallel first order kinetics model에 의한 반응속도 분석에서 MM과 비교하여 MWM에서 이분해성 유기물(VS_e) 함량이 5.89%, 분해저항성 유기물(VS_p)

^a 환경대학교 바이오가스연구센터 연구원(Researcher, Biogas Research Center, Hankyong National University)

^b 환경대학교 식물생명환경과학과 박사과정생(Ph.D. Candidate, Department of Plant Life & Environmental Science, Hankyong National University)

^c 환경대학교 바이오가스연구센터 센터장(Head of Biogas Research Center, Biogas Research Center, Hankyong National University)

^d 환경대학교 식물생명환경과학과 교수(Professor, Department of Plant Life & Environmental Science, Hankyong National University)

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

함량이 2.03% 높았으며, 난분해성 유기물(VS_{NB}) 함량은 7.85%가 낮았다. 따라서, 버섯재배 사용 전 배지보다 폐배지의 혐기소화 특성이 더 우수하였다.

주제어: Modified Gompertz model, Parallel first order kinetics model, 바이오가스, 생화학적 메탄퍼텐셜, 버섯 폐배지

1. 서론

국내 버섯생산량은 2019년 기준 152,853 톤/년으로 느타리버섯(31.62%), 팽이버섯(20.82%), 양송이버섯(14.34%), 기타 버섯(33.18%)로 보고되고 있으며, 2019년 단위면적당 생산량은 2010년과 비교하여 약 1.4배 정도 증가하여 버섯재배는 점차 집약적인 생산 체계로 전환되고 있다.¹⁾ 버섯 폐배지는 버섯의 생산 과정에서 버섯 수확 후 발생하는 사용 후 배지를 말하며, 배지원료, 배합비, 재배방식에 따라 다양한 성상으로 배출된다. 일반적으로 버섯 1kg을 생산하는데 발생하는 버섯 폐배지는 약 5kg 수준으로 보고되고 있으며, 국내 버섯 폐배지의 발생량은 약 764,265 톤/년으로 추정된다.^{2,3)} 버섯 재배에 사용되는 배지의 주원료는 가축 사료의 원료인 콘 코브(Corn cob), 미강, 밀기울, 면 실피, 비트펄프 등이 사용되고 있으며, 버섯 재배과정에서 배지영양원의 약 15~25% 정도만이 버섯에 이용되고 약 75~85%는 폐배지로 배출되는 특성이 있다.

버섯 폐배지는 높은 유기물 함량과 사료가치로 인하여 퇴비나 가축 사료의 원료로 활용한 연구가 진행되고 있으며, 분쇄, 건조 등의 과정을 거쳐 버섯 폐배지의 영양학적 손실을 최소화하여 가축의 사료로 이용하는 방안이 연구된 바 있다.²⁾ 그러나, 버섯 폐배지는 원물의 수분함량이 약 60% 이상으로 발생하고 있어 퇴비 제조과정에서 수분조절제로 사용이 제한적이고, 쉽게 변질되는 특성으로 가축 사료로 이용하기에는 장기간 보관이나 장거리 이송에 어려움이 있는 상황이다. 따라서, 버섯 폐배지는 재활용 등 적정처리의 어려움으로 환경으로 유출되는 경우 악취 발생, 비점오염원 유출 등의 지속적인 환경문제를 야기할 수 있으며, 소각, 매립 등의 처분을 위해서는 많은 비용이 발생하는 문제가 있어 버섯 폐배지의 적정처리 방안의 마련이 시급한 실정이다.

버섯 배지는 기본적으로 가축의 사료 물질을 주원료로 제조하고 있으며, 버섯의 재배과정에서 영양분 일부분이 흡수 이용되고 대부분의 유기물질이 폐배지로 배출되는 특성이 있어 혐기소화의 잠재적인 원료로 활용이 가능하다. 국외에서는 버섯 폐배지를 퇴비, 사료, 에너지 자원으로 사용하는 방법을 비교 분석하고, 버섯 폐배지의 자원 가치를 평가한 바 있으며,⁴⁾ Bisaria 등⁵⁾과 Lin 등⁶⁾은 가축분뇨와 버섯 폐배지의 병합소화를 통해 바이오가스 생산 수율을 향상시킨 연구결과를 보고하였다. 또한, Xiaosha Luo 등⁷⁾은 가축분뇨와 버섯 폐배지의 병합소화를 통해 가축분뇨 단독의 혐기소화보다 약 6~61%의 높은 바이오가스 생산 수율을 보고한 바 있다. 그러나, 국내 버섯 폐배지에 관한 연구는 대가축의 반추위에서의 소화효율 연구,⁸⁾ 사료원으로서의 가치평가 연구,⁹⁾ 퇴비화시 수분조절제 효과 연구¹⁰⁾ 등 가축 사료화 및 퇴비화 연구가 주를 이루고 있으며, 버섯 폐배지의 혐기소화에 대한 연구 사례는 전무한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 바이오가스 생산을 위한 혐기소화의 원료로서 버섯 폐배지의 에너지 가치를 분석하고자 하였으며, 이를 위해 버섯재배 사용 전(버섯 배지)과 후(버섯 폐배지)의 버섯 배지의 이화학적 특성 변화를 분석하였으며, 생화학적 메탄퍼텐셜(BMP) 분석을 통해 버섯 폐배지의 메탄생산 잠재량을 평가하였다. 또한, 버섯 폐배지의 혐기적 유기물 분해 특성을 파악하기 위하여 Parallel first order kinetics model과 Modified Gompertz model을 이용하여 혐기적 유기물 분해 반응속도를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시시료

본 연구에 사용한 버섯 폐배지(Mushroom waste medium;

MWM)는 경기도 여주에 위치한 만가닥버섯(*Hypsizygus marmoreus*) 재배 농가에서 3 반복으로 채취하였으며, 버섯재배 과정에서의 이화학적 특성 변화를 파악하기 위하여 버섯재배 사용 전 배지(Mushroom medium, MM)를 함께 3 반복으로 채취하였다. 만가닥버섯 재배 농가에서는 버섯 배지를 원물의 중량비를 기준으로 톱밥 30%, 콘코브 25%, 미강 23%, 대두피 22%로 배합하여 제조하였다.

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

이론적 메탄퍼텐셜 분석을 위한 유기물 분해 반응식은 Boyle(1976)의 유기물 분해 반응식(Eq. 1)을 이용하여 화학양론식을 완성하였으며, 이론적 메탄퍼텐셜은 식(Eq. 2)을 이용하여 산출하였다.¹¹⁾

$$C_aH_bO_cN_dS_e + (a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2})H_2O \rightarrow (\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4})CH_4 + (\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4})CO_2 + dNH_3 + eH_2S$$

(Eq. 1)

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

(Eq. 2)

2.3. 생화학적 메탄퍼텐셜 시험 (Biochemical methane potential test; BMP test)

생화학적 메탄퍼텐셜 분석을 위한 접종액은 환경대학교 바이오가스 연구시설(경기도 이천 소재)에서 운영하는 혐기성 소화조에서 채취하였으며, 채취한 혐기소화액은 2mm 체(Sieve)를 통과시킨 후, 38°C에

서 혐기배양시켜 이분해성의 유기물과 잔여가스를 제거 한 후에 실험에 이용하였다. 실험에 사용된 접종액(Inoculum; I)의 이화학적 성상은 다음 Table 1과 같다.

생화학적 메탄퍼텐셜 분석을 위한 회분식 혐기반응기는 160 mL Serum bottle을 이용하여 3반복으로 준비하였으며, 각각의 회분식 혐기 반응기에 접종액을 각각 80 mL 분주하였고, 기질은 기질(Substrate; S)과 접종액(Inoculum; I)의 휘발성 고형물 함량 비율(S/I ratio)이 0.5가 되도록 조절하여 반응기에 투입하였다. 또한, 접종액에서 발생하는 메탄과 이산화탄소의 양을 보정하기 위하여 80 mL의 접종액만을 분주한 회분식 혐기반응기를 바탕시험으로 준비하였다. 각각의 혐기반응기는 3반복으로 준비하였으며, 혐기성 상태를 유지하도록 반응기에 질소(N₂) 기체를 주입하여 고무마개로 밀폐시켰으며, 38°C의 배양기에 약 130일간 배양하였다. 초기 가스 발생량이 많은 15여일 동안은 1일 1회 주기로 흔들어 교반하였으며, 각각의 혐기반응기는 동일한 배양시간에 가스 발생량과 가스농도를 측정하였다. 이후, 배양기간이 경과함에 따라 바이오가스 발생량을 고려하여 측정주기를 연장하였다. 회분식 혐기반응기의 바이오가스 발생량은 수주차식 가스량 측정기를 사용하였으며, 발생 습가스는 Eq. 3과 같이 수분과 온도를 보정하여 표준상태(0°C, 1기압)에서의 건조 가스의 부피로 환산하여 누적 메탄생산곡선을 산출하였다.¹²⁾

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

(Eq. 3)

2.4. 반응속도 분석 모델

생화학적 메탄퍼텐셜 시험을 통해 얻은 누적 메탄생산곡선은 Modified Gompertz model과 Parallel first

Table 1. Chemical Characteristics of Inoculum

	pH	TS ¹⁾	VS ²⁾	COD _{Cr} ³⁾	TKN ⁴⁾	NH ₄ ⁺ -N ⁵⁾	TVFAs ⁶⁾	Alkalinity
	-	mg/L						mg-CaCO ₃ /L
Inoculum	8.77 (0.01)	65,287 (2,219)	32,607 (2,150)	49,500 (350)	8,775 (247)	6,004 (227)	1,822 (60)	38,013 (2,316)

1) Total solid, 2) Volatile solid, 3) Chemical oxygen demand, 4) Total kjeldahl nitrogen, 5) Ammonium nitrogen, 6) Total volatile fatty acids.

order kinetics model을 이용하여 반응속도를 분석하였다. Modified Gompertz model은 실험을 통하여 얻은 누적 메탄생산곡선으로 최대메탄생산량(P), 최대 메탄생산속도(R_m), 지체성장기(λ)라는 3개의 매개변수를 추정하여 최대메탄생산량을 도출하는 모델로 지체성장기(lag growth phase), 대수증식기(exponential growth phase), 정체성장기(stationary growth phase)를 거치는 혐기미생물이 회분식 혐기반응기에서의 성장 특성과 바이오가스 생산 특성을 잘 설명하는 장점이 있다. 반면 Parallel first order kinetics model은 상이한 유기물의 분해속도로 혐기소화 과정에서 유기물 구성을 각각 생분해성(Biodegradable), 이분해성(Easily biodegradable), 분해저항성(Persistent), 난분해성(Non-biodegradable)으로 추정할 수 있다. Parallel first order kinetics model을 이용한 분석에서는 긴 지체성장기를 갖는 기질의 경우 미생물의 반응속도 및 성장특성의 해석에 어려움이 있다. 반응속도분석을 위한 분석모델의 매개변수는 SigmaPlot(SigmaPlot 12.5, Systat Software Inc. Newyork, USA)으로 해석하였다.¹³⁾

2.4.1. Modified Gompertz model

Modified Gompertz model은 Eq. 4와 같으며, M은 누적 메탄생산량 (mL), t는 혐기배양기간 (days), P는 최종메탄생산량 (mL), e는 exp(1), R_m은 최대메탄생산속도 (mL/day), λ는 지체성장시간 (Lag growth phase time; days)을 나타낸다.

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

2.4.2. Parallel first order kinetics model

Parallel first order kinetics model은 (Eq. 5)과 같으며,¹⁴⁻¹⁶⁾ B_t는 시간 t에서의 메탄생산량 (mL), B_u는 최종메탄 퍼텐셜(Ultimate methane production, Nm³-CH₄/kg-VS_{added}), f_e는 병렬 1차 반응 분배계수 (g/g), k₁과 k₂는 각각 병렬 1차 반응속도 상수 (Kinetic constant)이다. (Eq. 5)에서의 상수 k₁, k₂, f_e는 을 이용하여 BMP 시험에서 얻은 누적 메탄생산곡선에 최적화하여 구하였다. 상이한 유기물의 분해 속도로 유기물의 구성을 유추하기 위해 혐기소화 과정에서 분해되는 기질

(Substrate) 중의 총 유기물(VS_T)을 (Eq. 6)와 같이 혐기소화 과정에서 메탄으로 전환되는 생분해성(Biodegradable) 유기물(VS_B)과 (Eq. 7)와 같이 메탄으로 전환되지 않는 난분해성(Non-biodegradable) 유기물(VS_{NB})로 정의하였으며, 생분해성 유기물(VS_B)은 (Eq. 8)와 같이 혐기소화과정에서 초기에 쉽게 분해되는 이분해성(Easily biodegradable) 유기물(VS_e)과 분해저항성이 있어 혐기소화 후기에 천천히 분해되는 분해저항성(Persistently biodegradable) 유기물(VS_p)로 정의하였다.¹²⁾

$$B_t = B_{\max} \left\{ 1 - f_e e^{-k_1 t} - (1 - f_e) e^{-k_2 t} \right\} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$VS_T = VS_B + VS_{NB} \quad (\text{Eq. 6})$$

VS_T : 총 휘발성고형물(VS; volatile solid)의 함량 (g)

VS_B : 분해성(Biodegradable) VS의 함량 (g)

$$VS_{NB} = VS_T \times \left(1 - \frac{B_u}{B_{th}} \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

VS_{NB} : 난분해성(Non-biodegradable) VS의 함량 (g)

B_u : 최종메탄퍼텐셜(Nm³-CH₄/kg-VS_{added})

B_{th} : 이론적메탄퍼텐셜(Nm³-CH₄/kg-VS_{added})

$$VS_B = VS_e + VS_p = f_e \times VS_B + (1 - f_e) VS_B \quad (\text{Eq. 8})$$

VS_e : 이분해성(Easily biodegradable) VS의 함량 (g)

VS_p : 분해저항성(Persistent) VS의 함량 (g)

f_e : 이분해성(Easily biodegradable) 유기물 계수

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

2.4.3. 통계분석

버섯 재배 전후 배지의 누적 메탄생산곡선은 각각 Modified Gompertz model과 Parallel first order kinetics model를 이용하여 최적화하였으며, 두 수학적 모델에 의한 최적화도는 평균제곱근편차(RMSD; Root mean square deviation)식을 분석하여 비교하였다.

$$R.M.S.D = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n [B(t) - B'(t)]^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

2.5. 시험분석 (Analysis)

바이오가스의 가스성분분석은 TCD(Thermal conductivity detector)가 장착된 Gas chromatography(Clarus 680, Perkin Elmer, Massachusetts, USA)를 이용하였다. 컬럼은 HatesepQ packed column(3 mm x 3 m, 80~100 mesh size)을 이용하여, 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°C에서 분석하였다.¹⁷⁾ 시료의 원소분석은 원소분석기(EA2000, Thermo Finnigan, California, USA)를 사용하였다. 총 고형물(Total Solid, TS), 휘발성 고형물(Volatile Solid, VS), 화학적 산소 요구량(Chemical Oxygen Demand, COD), 총 질소(Total Kjeldahl Nitrogen, TKN), 암모니아성 질소(Ammonium Nitrogen, NH₄⁺-N), 알칼리도(Alkalinity)등은 표준분석법에 따라 3회 반복으로 수행하였다.¹⁸⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 버섯 재배 전후 이화학적 특성 및 이론적 메탄퍼텐셜

본 연구에 공시한 버섯 배지는 톱밥:콘코브:미강:대두파(30:25:23:22)의 혼합비로 제조되었으며, 버섯 재배 사용 전(버섯 배지; MM)과 후(버섯 폐배지; MWM)의 이화학적 특성과 이론적 메탄퍼텐셜은 Table 2와 같다. 버섯 배지와 버섯 폐배지의 pH는 각각 8.89, 8.79, 총고형물(TS) 함량은 317,241, 372,020 mg/kg, 휘발성 고형물(VS) 함량은 292,401, 331,066 mg/kg, 총질소(TKN) 함량은 1,024, 1,696 mg/kg으로 나타났다.

버섯 배지와 버섯 폐배지의 VS/TS 비율은 각각 92.2%와 89.0%로 나타났으며, 재배과정에서 휘발성 고형물(VS)의 분해가 일부 일어나는 것으로 나타났다. 원소 분석 결과를 바탕으로 (Eq. 1)의 유기물분해 반응식을 이용하여 (Eq. 2)의 이론적 메탄퍼텐셜을 산출한 결과 버섯 배지와 버섯 폐배지는 각각 0.481, 0.451 Nm³-CH₄/kg-VS_{added}으로 산출되었다.

3.2. 생화학적 메탄퍼텐셜 및 유기물 분해 반응 속도 해석

본 연구에서는 버섯 배지와 폐배지의 생화학적 메탄퍼텐셜 시험을 진행하였으며, Modified Gompertz model과 Parallel first order kinetics model을 적용하여 반응속도를 분석하였다. 생화학적 메탄퍼텐셜 시험을 통해 얻은 누적 메탄생산 곡선으로부터 구한 최종메탄퍼텐셜은 Table 3과 같다. 버섯 배지와 폐배지의 생화학적 메탄퍼텐셜은 각각 0.155, 0.183 Nm³-CH₄/kg-VS_{added}로 나타나, 버섯 폐배지의 생화학적 메탄퍼텐셜이 약 18% 증가하는 것으로 나타났다. 이론적 메탄퍼텐셜(B_{th}) 대비 생화학적 메탄퍼텐셜(B₀)의 비율로 구한 혐기적 유기물 분해율(VS_r)은 버섯 배지와 폐배지에서 각각 32.22, 40.57%로 산출되었다.

Modified Gompertz model에 의한 반응속도 분석에서 버섯 배지와 폐배지의 누적 메탄생산량(P)은 각각 176.4, 214.6 mL, 일 최대 메탄생산량(R_m)은 4.59, 7.21 mL/day, 지체성장기시간(λ)은 2.78, 1.96 day이었다. 이때, 생화학적 메탄퍼텐셜은 0.143, 0.173 Nm³-CH₄/kg-VS_{added}으로 추정되었다(Table 3). Parallel first order kinetics model에 의한 반응속도 분석모델은 최대메탄생산량(B_{max}), 이분해성 유기물계수(f_c), 1차 반응속

Table 2. Chemical Characteristics of Substrate

Sample	pH	TS ¹⁾	VS ²⁾	TKN ³⁾	VS/TS	C	H	O	N	S	Ash	B _{th} ⁴⁾
	-	mg/kg (w/w, in dry weight)			%(w/w)	----- % (w/w) -----						Nm ³ -CH ₄ /kg-VS _{added}
MM ⁵⁾	8.89 (0.01)	317,241 (2,546)	292,401 (2,739)	1,024 (54)	92.2	44.84	5.75	37.75	1.94	0.00	2.48	0.481
MWM ⁶⁾	8.79 (0.01)	372,020 (800)	331,066 (1,562)	1,696 (35)	89.0	42.07	5.21	36.19	2.66	1.00	4.10	0.451

1) Total solid, 2) Volatile solid, 3) Total kjeldahl nitrogen, 4) Theoretical Methane Potential 5) Mushroom medium, 6) Mushroom waste medium.

도 상수(k), 생분해성 유기물(VS_B), 난분해성 유기물(VS_{NB})의 매개변수로 이루어져 있으며, 매개변수를 이용하여 이분해성유기물(VS_e), 분해저항성 유기물(VS_p), 난분해성 유기물(VS_{NB})를 구하였다. Parallel first order kinetics model에 의한 반응속도 분석에서 버섯 배지와 폐배지의 이분해성 유기물계수(f_e)는 각각 0.536, 0.577이었으며, 이분해성 유기물(VS_e) 함량은 각각 17.61%, 23.50%, 분해저항성 유기물(VS_p) 함량은 각각 15.22%, 17.25%, 난분해성 유기물(VS_{NB}) 함량은 각각 67.17%, 59.25%로 추정되었다(Table 4). 따라서, 버섯 배지와 비교하여 폐배지에서 이분해성 유기물(VS_e) 함량은 약 5.89%, 분해저항성 유기물(VS_p) 함량도 약 2.03% 증가하는 것으로 나타났으며, 난분해성 유기물(VS_{NB}) 함량은 약 7.85% 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 버섯재배 과정에서 휘발성 고형물의 분해와 함께 일어나는 미생물의 활성 증대로 인하여 당초 버섯 배지 내에 존재하던 난분해성 유기물이 분해가 용이한 형태의 유기물로 전환되는 것으로 추정된다. Shirkavand 등 (2016)은 백색 부후균(White rot fungi)의 리그노셀룰로오스계 물질의 분해 작용¹⁹⁾을 보고한 바 있으며, Shim 등(2015)은 방선균(Actinomyces)에 의한 키틴 분해작용²⁰⁾ 등을 보고한 바 있어 버섯 배지에서 난분해성의 유기물들의 가용화가 일어나는 것으로 판단되었다. 이러한

결과는 Parallel first order kinetics model에 의한 반응속도 분석모델에 의한 버섯재배 사용 전과 후에 생화학적 메탄퍼텐셜이 0.158에서 0.184 Nm³-CH₄/kg-VS_{added}로 증가한 결과와 일치한다. Fig. 1은 누적 메탄생산 생산량과 Modified Gompertz model을 이용하여 최적화한 누적 메탄생산 곡선을 보였으며, 평균제곱근편차(RMSD)는 버섯 배지와 폐배지에서 각각 0.006, 0.030으로 나타났으며, Fig. 2는 누적 메탄생산 생산량과 Parallel first order kinetics model을 이용하여 최적화한 누적 메탄생산 곡선을 보였으며, 평균제곱근편차(RMSD)는 버섯 배지와 버섯 폐배지에서 각각 0.007, 0.009으로 나타났다. 따라서, 버섯 폐배지의 메탄생산 반응속도 분석에서는 Parallel first order kinetics model의 적용이 최종 메탄퍼텐셜의 예측과 반응특성의 분석에 유용한 것으로 나타났다. 일반적으로 버섯 폐배지는 톱밥 등의 분해 저항성을 가지는 유기물을 다량으로 포함하고 있어, 혐기소화 과정에서 지속적인 메탄생산이 진행되는 특성이 있다. 따라서, 두 개의 1차 반응속도함수로 이루어진 Parallel first order kinetics model이 반응시간 후기에서 지속적인 메탄생산을 보이는 버섯 폐배지의 혐기소화 특성을 더욱 잘 해석하는 것으로 판단된다.

Table 3. Ultimate Methane Potential and Modified Gompertz Model Parameters

Sample	B _{u-exp} ¹⁾ Nm ³ -CH ₄ /kg-VS _{added}	Modified Gompertz model				RMSD ⁶⁾ (-)
		B _{u-Gompertz} ²⁾ Nm ³ -CH ₄ /kg-VS _{added}	P ³⁾ mL	R _m ⁴⁾ mL/Day	λ ⁵⁾ day	
MM	0.155	0.143	176.4	4.59	2.78	0.006
MWM	0.183	0.173	214.6	7.21	1.96	0.030

1) Ultimate methane potential obtained by cumulative methane yield, 2) Ultimate methane potential obtained by the modified Gompertz model, 3) Maximum methane production, 4) Maximum methane production rate, 5) Lag growth phase time, 6) Root mean square deviation.

Table 4. Ultimate Methane Potential and Parallel First Order Kinetics Model Parameters

Sample	B _{u-exp} ¹⁾ Nm ³ -CH ₄ /kg-VS _{added}	Parallel first order kinetics model							RMSD ⁹⁾ (-)
		B _{u-parallel} ²⁾ Nm ³ -CH ₄ /kg-VS _{added}	f _e ³⁾	k ₁ ⁴⁾	k ₂ ⁵⁾	VS _e ⁶⁾ %	VS _p ⁷⁾ %	VS _{NB} ⁸⁾ %	
MM	0.155	0.158	0.536	0.027	0.026	17.61	15.22	67.17	0.007
MWM	0.183	0.184	0.577	0.040	0.032	23.50	17.25	59.25	0.009

1) Ultimate methane potential obtained by cumulative methane yield, 2) Ultimate methane potential obtained by the parallel first order kinetics model, 3) Distribution coefficient obtained by the parallel first order kinetics, 4, 5) Reaction rate constants, 6) Easily biodegradable volatile solid, 7) Persistently biodegradable volatile solid, 8) Non-biodegradable volatile solid, 9) Root mean square deviation.

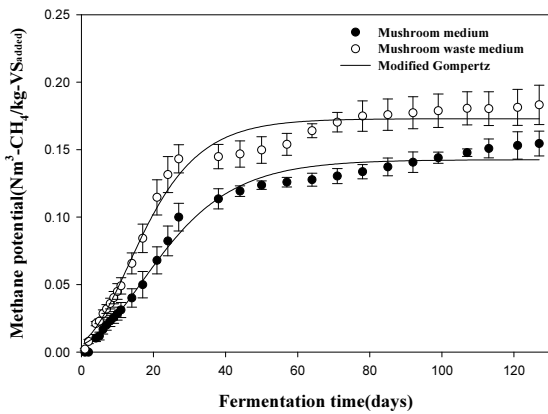


Fig. 1. Methane potential curves of mushroom medium and mushroom waste medium optimized by the modified Gompertz model.

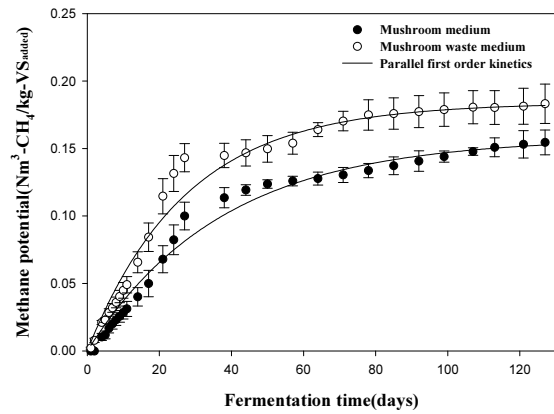


Fig. 2. Methane potential curves of mushroom medium and mushroom waste medium optimized by the parallel first order kinetics model.

3.3. 버섯 폐배지의 에너지 잠재량 분석

국내 버섯생산량은 2019년 기준 152,853 톤/년으로 일반적으로 버섯 1kg을 생산하는데 발생하는 버섯 폐배지는 약 5kg 수준으로 보고되고 있으며, 국내 버섯 폐배지의 발생량은 약 764,265 톤/년으로 추정된다. 버섯 폐배지의 발생량에 유기물 함량(37.2%)을 고려하는 경우, 연간 버섯 폐배지에서 기인하는 유기물 양은 약 284,306 톤/년으로 추정되었다. 또한, 생화학적 메탄퍼텐셜($0.184 \text{ Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$)을 고려하여 추산한 버섯 폐배지에서 회수할 수 있는 메탄생산 잠재량은 $52,028 \text{ 천Nm}^3/\text{년}$ 이었다. 메탄의 저위발열량 ($8,560 \text{ kcal/Nm}^3$)을 고려하는 경우, 버섯 폐배지에서 기인하는 바이오가스 에너지 잠재량은 $450,043,100 \text{ Mcal/년}$ 으로 경유(저위발열량 $8,700 \text{ kcal/L}$) 약 $57,729 \text{ 천L/년}$ 를 대체할 수 있는 것으로 추산되었다.

4. 결론

본 연구는 바이오가스 생산을 위한 원료 물질로서 버섯 폐배지의 에너지 잠재량을 평가하고자 하였다. 버섯재배 과정에서 유기물의 분해와 수분의 증발로 인하여 버섯 폐배지의 총고형물(TS)와 휘발성 고형물(VS) 함량은 증가하였으나, 총고형물(TS) 함량에서 휘발성 고형물(VS)이 차지하는 비율(VS/TS)은 버

섯 배지 92.2%에서 폐배지 89.0%로 나타나 버섯재배 과정에서 휘발성 고형물(VS)이 분해가 일어나는 것으로 나타났다. 또한, 버섯 배지와 폐배지의 이론적 메탄퍼텐셜(B_m)은 각각 $0.481, 0.451 \text{ Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ 으로 폐배지에서 6.2% 감소하였다. 따라서, 이론적 측면에서는 버섯 배지의 메탄생산 잠재량이 높은 것으로 평가되었다. 그러나, 버섯재배 과정에서 휘발성 고형물(VS) 함량의 감소에도 불구하고, 버섯 배지와 폐배지의 생화학적 메탄퍼텐셜은 $0.155, 0.183 \text{ Nm}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ 으로 폐배지에서 18.0% 증가하였다. Modified Gompertz model에 의한 혐기소화에서의 유기물 분해 반응속도 분석에서 버섯재배 사용 전 최대메탄생산량 (R_m)은 4.59 mL/day 에서 버섯재배 사용 후 7.21 mL/day 으로 증가하였으며, 지체성장기시간(λ)도 버섯 배지에서 2.78 day, 폐배지에서 1.96 day으로 감소하여 버섯 폐배지의 혐기소화 효율이 우수한 것으로 평가되었다. Parallel first order kinetics model에 의한 반응속도 분석에서 버섯 배지와 비교하여 폐배지에서 이분해성 유기물(VS_c) 함량 약 5.89%, 분해저항성 유기물(VS_p) 함량 약 2.03%가 증가하였으며, 난분해성 유기물(VS_{NB}) 함량은 폐배지에서 7.85% 감소하였다. 따라서 버섯 배지보다는 폐배지의 혐기소화 효율이 우수한 것으로 평가되었다. 이러한 연구결과를 바탕으로 연간 버섯 폐배지에서 회수 이용할 수 있는 바이오가스 에너지 잠재량은 $450,043,100 \text{ Mcal/년}$ 으로 경유

(저위발열량 8,700 kcal/L) 약 57,729 천L/년를 대체할 수 있는 것으로 추산되었다.

사 사

본 연구는 농림축산식품부 2025 축산현안대응 산업화기술개발사업(과제번호: 321093-2)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Main statistics of the Ministry of Agriculture, “Food and Rural Affairs”. (2020).
2. Williams, B. C., McMullan, J. T. and Mccahey, S., “An initial assessment of spent mushroom compost as a potential energy feedstock”, *Bioresource Technology*, 79, 227~230. (2001).
3. Kim, Y. I., Bae, J. S., Huh, J. W. and Kwak, S. W., “Monitoring of feed-nutritional components, toxic heavy metals and pesticide residues in mushroom substrates according to bottle type and vinyl bag type cultivation”, *Journal of Animal Science and Technology*, 49(1), pp. 67~78. (2007).
4. Chang, S. T., “Microbial biotechnology-Integrated studies on utilization of solid organic wastes”, *Resources and Conservation*, 13, pp. 75~82. (1987).
5. Bisara, R., Madan, M. and Vasudewan, P., “Utilization of agro-residues as animal feed through bioconversion”, *Bioresource Technology*, 59, pp. 5~8. (1997).
6. Lin, Y., Ge, X. and Li, Y., “Solid-state anaerobic co-digestion of spent mushroom substrate with yard trimmings and wheat straw for biogas production”, *Bioresource Technology*, 169, pp. 468~474. (2014).
7. Luo, X., Yuan, X., Wang, S., Sun, F., Hou, Z., Hu, Q., Zhai, L., Cui, Z. and Zou, Y., “Methane production and characteristics of the microbial community in the co-digestion of spent mushroom substrate with dairy manure”, *Bioresource Technology*, 250, pp. 611~620. (2018).
8. Lee, S. M., Kim, Y. I. and Kwak, W. S., “Effect of by-product mixing silage feeding on the eating and ruminating behavior of Hanwoo steer”, *Journal of The Korean Society of Grassland Science*, 30(2), pp. 159~168. (2010).
9. Kim, Y. I., Seok, J. S. and Kwak, W. S., “Evaluation of microbially ensiled spent mushroom (*Pleurotus osteratus*) substrates (Bed-type cultivation) as a roughage for ruminants”, *Journal of Animal Science and Technology*, 52(2), pp. 117~124. (2010).
10. Bae, D. H., Effects “Chemical compositions and digestibilities of the bulking agents as a moisture control and fermentation methods food waste”, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 8(4), pp. 100~110. (2000).
11. Boyle, W. C., “Energy recovery from sanitary landfills a review”, In H. G. Schlegel and J. Barnea (Eds.), *Microbial Energy Conversion*, Pergamon Press Oxford UK, pp. 119~138. (1976).
12. Oh, S. Y. and Yoon, Y. M., “Assesment 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).
13. 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).
14. 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).
15. Luna-delRisco, M., Normak, A. and Orupöld, K., “Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia”, *Agronomy Research*, 9(1-2), pp. 331~342. (2011).
16. Shin, K. S., “Factor analysis of methane production potential from crop and livestock biomass”, Ph.D. Thesis, Hankyong National University, Anseong,

- Korea. (2013).
17. 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 UASB reactors", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 34(6), pp. 823~827. (1991).
 18. Rongoei, P. J. K. and Outa, N. O., *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th ed., APHA (American Public Health Association). (1998).
 19. Shirkavand, E., Baroutian, S., Gapes, D. J. and Young, B. R., "Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment - A review", *Renewable and Sustainable Energy Review*, 54, pp. 217~234. (2016).
 20. Shim, C. K., Kim, M. J., Jee, H. J., Park, J. H., Hong, S. J., Han, E. J. and Kim, S. C., "Estimation of the chitinolytic and antifungal activity of streptomyces sp. CA-23 and AA-65 isolates isolated from waste mushroom media", *The Korean Journal of Pesticide Science*, 19(4), pp. 402~410. (2015).