

Research Article



CrossMark

Open Access

농업부산물과 우분의 병합 소화를 통한 메탄 생산

김재경¹, 허정민¹, 조흠², 홍진경³, 조은혜^{1*}

¹전남대학교 농생명화학과, ²서울대학교 건설환경공학부, ³연세대학교 환경에너지공학과

Methane Production from the Co-digestion of Cattle Manure and Agricultural Residues

Jae Gyeong Kim¹, Jeong Min Heo¹, Xin Zhao², Jin-Kyung Hong³ and Eun Hea Jho^{1*} (¹Department of Agricultural and Biological Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea, ²Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Korea, ³Department of Environmental and Energy Engineering, Yonsei University, Wonju 26493, Korea)

Received: 10 December 2023/ Revised: 18 December 2023/ Accepted: 21 December 2023

Copyright © 2023 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Jae Gyeong Kim
<https://orcid.org/0000-0002-7289-7908>

Jeong Min Heo
<https://orcid.org/0000-0001-7025-7184>

Xin Zhao
<https://orcid.org/0000-0002-9580-5092>

Jin-Kyung Hong
<https://orcid.org/0000-0003-3195-8759>

Eun Hea Jho
<https://orcid.org/0000-0003-0098-7338>

Abstract

Large amounts of organic wastes generated in agricultural environments such as crop residues and livestock manure adversely affect the environment. Anaerobic digestion can reduce the amount of organic wastes and convert them into energy at the same time. Efforts are being made to further increase the energy conversion efficiency by using co-anaerobic digestion using two or more substrates. Tomatoes, rice straw, cattle manure, and cattle feces (CF) were used as substrates for anaerobic digestion. Each substrate was subjected to anaerobic digestion and the cumulative biochemical methane production potential was measured, and the biodegradability was calculated. Based on the methane production, CF and tomato were further used for co-anaerobic digestion at different mixing

ratios. Among the CF:tomato ratios of 1:1, 1:2, and 2:1, 1:2 produced the most methane and the synergy index was greater 1 indicating that the co-digestion of CF and tomato improved the methane production. Overall, the results showed that the methane production from cattle manure can be improved using tomato residues.

Key words: Cattle manure, Co-digestion, Methane production, Tomato, Rice straw

서론

인구 증가로 늘어난 식량 수요 증가는 토지 이용 변화 및 농업 활동 증가로 인한 다양한 폐기물 발생과 온실가스 배출과 같은 환경 문제를 야기하고 있다[1]. 농업 환경에서 발생하는 유기성 폐기물에는 작물을 수확하고 남은 잔여물(잎, 씨앗, 꼬투리, 줄기, 짚, 껍질, 잡초)과 축사에서 발생하는 가축들의 배설물(각종 배설물 및 세척수, 폐사료), 농공업 폐기물(사탕수

* Corresponding author: Eun Hea Jho
Phone: +82-62-530-2134; Fax: +82-62-530-2139;
E-mail: ejho001@jnu.ac.kr

수, 당밀, 오렌지 껍질), 버려지는 식물체의 섬유질(사과, 식료, 파인애플, 토마토) 등이 있다[2]. 이러한 유기성 폐기물을 처리하는 과정에서 환경오염이 발생하기도 하는데 작물 잔여물의 경우 주로 소각의 형태로 온실가스를 발생시키거나 대기 오염 물질을 방출하기도 한다[3]. 또한, 우분과 같은 가축 분뇨는 높은 질소 및 인 함량으로 인한 수질오염, 병원균 및 항생제 내성균의 확산, 악취를 유발하는 암모니아, 메탄 및 아산화질소 등의 가스 배출 등 여러 환경 문제를 가질 수 있다[4].

농업 환경에서 발생하는 다양한 유기성 폐기물을 처리하는 방법 중 탄소 중립 실현을 위해 혐기성 소화를 통한 바이오가스 생산 및 재생에너지로의 활용에 대한 관심이 증가하고 있다[5,6]. 혐기성 소화를 통해 발생하는 바이오가스는 대부분 메탄(40-75%)과 이산화탄소(15-60%)로 이루어져 있으며, 적은 양의 수소, 질소, 황화수소, 산소, 물 및 에탄, 프로판과 같은 탄화수소 물질로 이루어져 있다[7]. 바이오가스는 폐기물을 이용하여 얻을 수 있는 재생에너지라는 점, 폐기물을 사용하기 때문에 부적절한 처리로 인한 환경 매체의 오염을 줄일 수 있다는 점, 화석연료에 비해 일산화탄소와 이산화탄소를 적게 배출하여 환경에 미치는 영향이 더 적다는 점 등 많은 장점을 가지고 있다[8].

농업 환경에서 발생하는 유기성 폐기물을 이용하여 바이오가스를 생산하기 위해 연구가 이루어지고 있다. 예를 들어, 벧짚으로부터 123.5-282.1 mL/g-VS의 바이오가스를 생산하여 76.3-136.3 mL/g-VS의 메탄을 얻었고[9], 토마토 부산물로부터 214.8 mL/g-VS의 바이오가스를 생산하여 124.4 mL/g-VS의 메탄을 얻었다[10]. 또한, 우분을 이용하여 157 mL/g-VS의 메탄을 얻었다고 보고한 바 있다[11]. 이뿐 아니라, 다양한 유기성 폐기물의 혐기성 소화를 통한 메탄 생성을 향상시키기 위해 많은 연구가 수행되고 있다. 농업부산물의 경우 섬유질이 많아 생분해도(biodegradability)가 낮은 편이기 때문에 이를 향상시키기 위해 다양한 전처리 방법을 적용하기도 하였다. 물리/기계적, 화학적, 열적 및 생물학적 전처리를 통해 미생물의 기질로 사용하는 농업부산물의 분해를 가속화시켜 혐기성 소화의 효율을 증가시킬 수 있다[12]. 예를 들어, 우분이 함유하고 있는 섬유질을 분리하여 수산화나트륨을 첨가한 후 열로 전처리를 하여 우분의 분해 효율을 높이고 더 많은 메탄을 생산할 수 있도록 한 사례가 있다[13].

가축 분뇨의 경우 메탄 생성 효율을 증가시키기 위해서 전처리뿐 아니라 다른 유기성 폐기물과의 병합 소화를 이용하기도 한다[14]. 병합 소화는 한 가지의 유기성 폐기물이 아닌 두 가지 이상의 유기성 폐기물을 사용하여 혐기성 소화 과정을 거치는 것을 말한다. 우분을 다른 유기성 폐기물과 함께 소화하면 소화조 내 탄소/질소 비(C/N 비)를 조절하고 소화액의 완충 용량(buffering capacity)을 늘리며 저해 영향을 가지는 물질을 희석시킬 수 있다[15]. 예를 들어, 우분과 부레옥잠을 2:1, 1:1, 1:2(w/w)로 혼합하여 병합 소화했을 때 우분만 단일 소화한 경우에 비해 일일 최대 메탄 생산량은 각각 14, 82, 25%만큼 증가하였고, 누적 메탄 생산량은 각각 76, 174, 98%만큼 증가하였다[16]. 또한, 건중량 기준, 우분:고구마 비를 8:2,

7:3, 6:4, 5:5로 하여 병합 소화 시, 단일 소화한 우분보다 일일 메탄 생산량이 각각 45.4, 90.9, 136.4, 190.9%만큼 증가하였다[17]. 그리고 식·동물성 오일로 바이오디젤을 생산하는 과정 중 발생하는 부산물인 글리세린(glycerine phase)을 우분에 10% 첨가했을 때 우분의 단독 소화에 비해서 3.1배 더 많은 가스가 생성되고 메탄 함량도 10% 늘어났다[18]. 하지만 우분과 병합 소화되는 기질의 종류 또는 우분과의 혼합비에 따라 메탄 생성 효율의 증가가 보이지 않거나 오히려 감소할 수 있다[19].

병합 혐기성 소화는 복수의 기질이 섞이면서 단일 혐기성 소화에 비해서 더 복잡하고, 다양한 매개변수들의 영향을 받게 되므로 소화과정 중 발생하는 다양한 요인에 대한 실험과 연구가 필요하다. 농업 환경 중에는 다양한 가축으로부터 발생하는 분뇨뿐 아니라 다양한 작물로부터 발생하는 농업부산물이 있기 때문에 어떤 기질을 어떤 비율로 혼합하느냐에 따라 바이오가스 생산 효율이 크게 달라질 수 있다. 따라서 바이오가스 생산 효율을 높이기 위해서는 기질로 사용하는 다양한 공급원료의 종류와 이들의 최적 혼합 비율에 대한 보다 더 많은 연구가 진행되어야 한다[20]. 하지만 기존 연구는 단일 기질을 이용한 단독 소화에 대한 연구가 대부분이고, 다양한 기질에 대한 병합 소화 연구는 단일 소화 연구에 비해 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 우분을 이용한 메탄 생성 효율 향상을 위해 농업부산물 중 벧짚과 토마토 부산물을 이용하여 병합 소화 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

혐기성 소화의 기질

본 연구에서는 혐기성 소화의 기질로 국내 농업 환경에서 흔히 발생하는 농업부산물 중 토마토 수확 후 남은 토마토 부산물(줄기, 잎, 뿌리)과 벧짚을 사용하였고, 가축 분뇨 중에서는 우분을 사용하였다. 토마토 부산물과 벧짚은 100°C에서 무게 변화가 없을 때까지 1-3일 정도 건조 후 갈아서 가루 형태로 준비하였다. 우분은 경기도 A시 인근 목장 내 퇴비장과 우방에서 채취하여 사용 전까지 냉동 보관하였고, 각각 우분퇴비와 우분으로 명명하였다. 퇴비장의 경우 깔짚으로 톱밥을 사용하고 먹지 않고 남은 사료를 일부 섞기도 한다. 혐기성 소화를 위한 슬러지는 S 하수처리장에 위치한 혐기성 소화조에서 채취하였다. 혐기성 소화에 사용한 기질의 이론적 메탄 발생량을 산출하기 위해 원소분석(Flash2000, Thermo Fisher Scientific, Germany)을 수행하였다. 또한, 토마토 부산물, 벧짚, 우분 및 하수슬러지의 총 고형물(total solid; TS), 휘발성 고형물(volatil solid; VS), 수분함량 등을 표준시험법에 따라 분석하였다[21]. 본 연구에서 사용한 기질과 혐기성 슬러지의 성분 분석 결과는 Table 1과 같다.

메탄 생성 잠재량 실험을 위한 시료 준비

각 기질별 메탄 생성 잠재량을 확인하기 위해 메탄 생성 잠재량(Biochemical methane potential; BMP) 실험을 회분식

Table 1. Elemental composition of substrates used in this study

Samples	Moisture	Volatile solid	C	H	O	N	S	Ash	C/N
	weight % (wet basis)								
Inoculum	97.85±0.01	1.50±0.02	-	-	-	-	-	-	-
Tomato	28.15±0.78	62.38±0.45	39.30	5.41	30.22	1.88	0.24	22.94	20.87
Rice straw	19.03±1.89	69.69±1.15	31.50	5.19	35.96	0.85	0.00	26.48	37.06
Cattle manure	68.31±0.57	27.50±0.57	39.40	5.16	27.56	2.72	0.78	24.38	14.48
Cattle feces	66.92±0.34	28.00±0.29	38.61	5.01	26.77	1.83	0.22	27.56	21.13

The moisture and volatile solid values indicate the average of triplicate samples and standard deviation. The elemental weights are single values. Inoculum: anaerobic sludge, Tomato: tomato waste, Rice straw: rice straw, Cow manure: cattle manure, Cow feces: cattle feces.

으로 수행하였다. 회분 방식은 바이오가스 생산이 다른 방식에 비해 낫다는 단점이 있지만, 가장 간단한 방식이라는 점과 교반 및 펌핑 작업이 필요하지 않아서 낮은 운영 비용이 든다는 장점이 있다[22]. 먼저, 단일 기질에 관한 메탄 생성 추이를 알아보기 위해 1) 무처리군, 즉 기질을 주입하지 않은 시료, 2) 토마토 부산물을 주입한 시료, 3) 볏짚을 주입한 시료, 4) 우분 퇴비를 주입한 시료 및 5) 우분을 주입한 시료를 준비하여 실험을 진행하였다. 또한, 병합 소화를 통한 메탄 생성 향상 여부를 알아보기 위해 1) 무처리군, 2) 우분만 주입한 시료, 3) 토마토 부산물만 주입한 시료, 4) 우분과 토마토 부산물을 1:1로 혼합한 시료(VS 기준), 5) 우분과 토마토 부산물을 1:2로 혼합한 시료(VS 기준) 및 6) 우분과 토마토 부산물을 2:1로 혼합한 시료(VS 기준)를 준비하여 실험을 진행하였다. 각 실험 모두 기질을 주입하지 않은 무처리군의 메탄 생성량을 바탕으로 사용하여 기질의 소화에 의해 발생한 메탄 생성량을 비교하였다. 모든 시료는 세 번 반복으로 준비하였다.

혐기성 소화 실험 방법

단일 소화 및 병합 소화를 위해 준비한 시료를 이용해 기존 방법을 따라 BMP 실험을 수행하였다[23,24]. 세럼병(160 mL)에 혐기성 미생물 영양배지(90 mL)와 혐기성 슬러지(10 mL)를 넣은 후 기질 대비 슬러지의 VS 중량비를 1:1로 하여 각 기질을 주입한 시료를 준비하였다. 미생물 영양배지의 조성은 Table 2와 같다. 혐기 조건 형성을 위해 질소 가스로 세럼병을 퍼징한 후 셉타와 알루미늄 캡으로 밀봉하였다. 준비한 시료는 중온 소화를 위해 항온배양기에서 35°C 환경에서 150 rpm으로 교반하였고, 2-3일마다 가스 발생량을 측정하였다. 발생한 가스 내 메탄 농도는 GC-TCD (GC 6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. BMP 실험은 기질에서의 누적 메탄 발생이 5% 이하로 증가할 시 실험을 종료하였다.

이론적 메탄 가스 발생량 산정

각 기질의 원소(탄소, 질소, 수소, 산소) 분석 결과를 이용하여 이론적 메탄 발생량을 산정하였다. 이론적 메탄 발생량 계산은 혐기성 분해를 통해 기질이 메탄, 이산화탄소 및 암모니아로 분해되는 것을 전제로 하는 양론식(식 1)을 이용하여

Table 2. Chemical composition of the medium for the anaerobic microorganisms

Component	Concentration (mg/L)
KH ₂ PO ₄	270
K ₂ HPO ₄	350
NH ₄ Cl	530
CaCl ₂ ·H ₂ O	75
MgCl ₂ ·6H ₂ O	100
FeCl ₂ ·4H ₂ O	20
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.50
H ₃ BO ₃	0.05
ZnCl ₂	0.05
CuCl ₂	0.03
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.01
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.50
NiSeO ₃	0.05
Na ₂ SeO ₃	0.05

수행하였다[24]. 계산한 이론적 메탄가스 발생량과 실험을 통해 측정된 최대 메탄 발생량을 이용해 생분해도(biodegradability)를 산출하였다(식 2).

$$C_d H_b O_c N_d + \frac{(4a - b - 2c + 3d)}{4} H_2 O \rightarrow \left(\frac{4a + b - 2c - 3d}{8}\right) CH_4 + \left(\frac{4a - b + 2c + 3d}{8}\right) CO_2 + d NH_3 \quad (1)$$

여기에서 a, b, c, d는 각각 탄소, 수소, 산소, 질소의 몰 비율을 의미한다.

$$Biodegradability(\%) = \frac{Cumulative\ Methane\ Yield}{Theoretical\ Methane\ Yield} \times 100 \quad (2)$$

메탄 발생 동역학 해석

BMP 실험을 통해 측정된 메탄가스 농도를 modified Gompertz model(식 3)에 적용하여 메탄 발생의 동역학적 특성을 확인하였다.

$$M(t) = M_{max} \times \exp - \exp \left[\frac{R_{max} \times e}{M_{max}} \times (\lambda - t) + 1 \right] \quad (3)$$

여기서 $M(t)$ 는 시간 t 에 따른 누적 메탄 발생량($\text{mL-CH}_4/\text{g-VS}$), M_{max} 는 최대 잠재 메탄 발생량($\text{mL-CH}_4/\text{g-VS}$), R_{max} 는 최대 메탄 발생속도($\text{mL-CH}_4/(\text{g-VS} \cdot \text{day})$), λ 는 지체성장 시간(day), 그리고 t 는 배양기간(day)이다.

결과 및 고찰

단일 기질의 메탄 발생 잠재량 및 동역학 분석

약 35일 동안 진행된 BMP 실험에서 각 기질의 누적 메탄 발생량은 Fig. 1과 같다. 누적 메탄 발생량은 토마토가 가장 높았고, 다음으로 볏짚, 우분, 우분퇴비 순으로 나타났다(Fig. 1). 기질로 사용한 토마토, 볏짚, 우분퇴비 및 우분의 최대 메탄 발생량은 각각 259.06 ± 29.94 , 193.43 ± 38.45 , 51.92 ± 4.55 , 및 $71.50 \pm 5.60 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$ 이었다(Table 3). 농업부산물 중에서는 토마토의 실제 메탄 발생량과 이론적 메탄 발생 잠재력 모두 볏짚보다 높았다(Table 3). 기존 연구에서도 토마토의 메탄 발생량($330 \pm 10 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$)이 볏짚의 메탄 발생량($165.2 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$)보다 높았다[25,26]. 우분의 실제 메탄 발생량은 우분퇴비보다 높았지만, 이론적 메탄 발생 잠재량은 우분퇴비가 $399.48 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$ 와 우분이 $396.05 \text{ mL-CH}_4/\text{g-VS}$ 로 비슷한 수준이었다(Table 3).

식 3을 이용해 도출한 최대 잠재 메탄 발생량을 Table 3에 제시하였다. 각 기질을 이용한 메탄 발생량은 수정된 Gompertz 모델식으로 잘 설명할 수 있었다($R^2=0.97-0.99$)(Table 3). 토마토의 최대 잠재 메탄 발생량은 볏짚의 약 1.3배 정도였고, 우분퇴비와 우분의 경우, 우분의 최대 잠재 메탄 발생량은 우분퇴비의 약 1.3배 정도였다(Table 3). 실제 메탄 발생량도 볏짚보다 토마토가, 우분퇴비보다 우분이 높았다(Table 3).

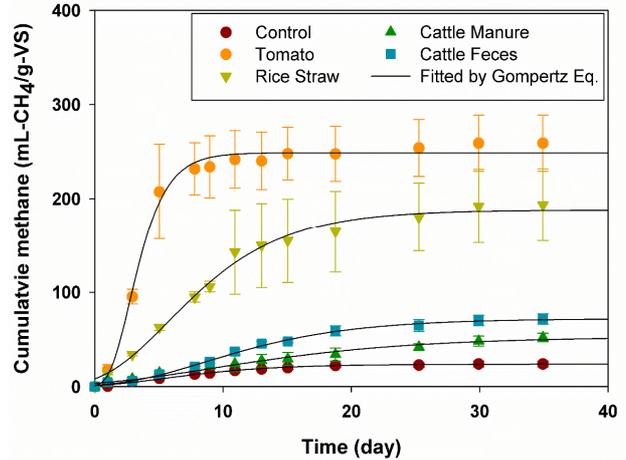


Fig. 1. Cumulative methane production during the biochemical methane potential (BMP) test using single substrate. The lines indicate the data fitted to the modified Gompertz model. The error bars indicate the average of triplicate samples and standard deviation. Control: anaerobic digestion without any substrate, Tomato: anaerobic digestion with tomato waste as a substrate, Rice Straw: anaerobic digestion with rice straw as a substrate, Cattle Manure: anaerobic digestion with cattle manure as a substrate, Cattle Feces: anaerobic digestion with cattle feces as a substrate.

일반적으로 혐기성 소화가 일어나는 동안 미생물은 질소보다 25-30배 빠르게 탄소를 활용하기 때문에[27], 미생물이 쉽게 기질을 분해할 수 있는 이상적인 C/N 비는 보통 20-30이다[28,29]. 혐기 소화의 경우, 불완전 소화를 방지하기 위해 적절한 C/N 비는 10-30 사이이고, 최적은 12-16 사이이다[30]. 본 연구에서 사용한 토마토, 볏짚, 우분퇴비, 우분의 C/N 비는 각각 20.87, 37.06, 14.48, 21.13이었고(Table 1), 볏짚을 제외하고는 10-30 사이 정도로 혐기 소화에 적절한 C/N 비를 가지고 있었다. 기존 연구에서의 토마토의 C/N 비는 15.8-

Table 3. Observed and predicted methane potential, biodegradability, and estimated kinetic parameters of each substrate used in this study

Samples	Observed CH ₄ potential (mL/g-VS)	Theoretical CH ₄ potential (mL/g-VS)	Biodegradability (% v/v)	Modified Gompertz model			
				R _{max} (mL/g-VS/day)	λ (day)	M _{max} (mL/g-VS)	R ²
Control	24.04±3.15a	-	-	1.79±0.16a	0.54±0.16ab	23.66±2.80a	0.99
Tomato	259.06±29.94b	401.31	64.55	78.39±55.11b	1.37±0.72bc	248.49±29.07b	0.99
Rice straw	193.43±38.45c	308.39	62.72	14.12±4.89a	0.71±1.12ab	188.09±39.10c	0.99
Cattle manure	51.92±4.55ad	399.48	13.00	2.12±0.62a	3.40±4.28×10 ⁻¹⁰ a	54.61±6.53ad	0.97
Cattle feces	71.50±5.60d	396.05	18.05	4.15±0.42a	2.27±0.72c	71.97±8.64d	0.99

The values indicate the average of triplicate samples and standard deviation. For the theoretical CH₄ potential and the biodegradability, only single value is available since the elemental analysis was done with single samples. Control: anaerobic digestion without any substrate, Tomato: anaerobic digestion with tomato waste as a substrate, Rice straw: anaerobic digestion with rice straw as a substrate, Cattle manure: anaerobic digestion with cattle manure as a substrate, Cattle feces: anaerobic digestion with cattle feces as a substrate. The one way analysis of variance (ANOVA) with the Duncan test as a post-hoc test was used to compare the samples. The different alphabets indicate that differences are statistically significant at the confidence level of 95% ($p < 0.05$).

21.1로 본 실험에서 사용한 토마토와 비슷한 값을 가졌다[31-33]. 볏짚의 C/N 비는 토마토에 비해 높았지만, 기존 연구에서 보고한 볏짚의 C/N 비(46.4-58.6) 범위보다는 낮은 편이었다[34-36]. 토마토의 생분해도(64.55%)와 볏짚의 생분해도(62.72%)는 비슷한 수준이었기 때문에, 볏짚보다 높은 토마토의 메탄 생성량은 C/N 비로 일부 설명할 수 있다(Table 2). 우분의 경우 기존 연구에서 보고된 C/N 비는 15-24로 본 실험에 사용된 우분과 비슷한 범위였다[35,38]. 혐기 소화에 사용된 기질의 C/N 비를 비교해 보면, 우분퇴비가 최적 비의 범위인 12-16 사이의 C/N 비를 가지고 있지만, 실제 메탄 발생량은 다른 기질에 비해 낮았다(Table 2, Fig. 1). 우분의 실제 메탄 발생량이 우분퇴비보다 높은 것은 우분퇴비보다 높은 우분의 생분해도로 일부 설명할 수 있다(Table 3). 우분의 생분해도(18.05%)가 우분퇴비의 생분해도(13.00%)보다 높았다(Table 3). 마찬가지로 볏짚의 실제 메탄 발생량이 우분보다 높은 것도 볏짚의 높은 생분해도(62.72%)로 설명할 수 있다(Table 3). 실제 메탄 생성 결과를 바탕으로 토마토와 우분을 선정하여 병합 소화 실험을 수행하였다.

혼합 기질의 메탄 발생 잠재량 및 동역학 분석

토마토와 우분을 각각 단일 소화하고, 혼합시켜 병합 소화하여 30일 동안 발생한 누적 메탄량은 Fig. 2와 같다. 토마토를 단독 소화했을 때 가장 많은 메탄이 발생했고, 우분을 단독 소화했을 때 가장 적은 메탄이 발생했다(Fig. 2). 우분과 토마토를 혼합하였을 때는 혼합비 1:2에서 가장 많은 메탄이 발생하였고, 그 뒤를 1:1과 2:1이 따랐다(Fig. 2). 하지만 단일 기질 또는 혼합 기질의 이론적 메탄 발생량은 비슷한 수준이었다(396.05-401.31 mL/g-VS) (Table 4). 우분과 토마토의 혼합 시료에 대해서는 토마토 함량이 늘어남에 따라 메탄 발생량이 증가하였다(Fig. 2, Table 4).

혼합 기질을 이용한 시너지 효과를 평가하기 위해 시너지

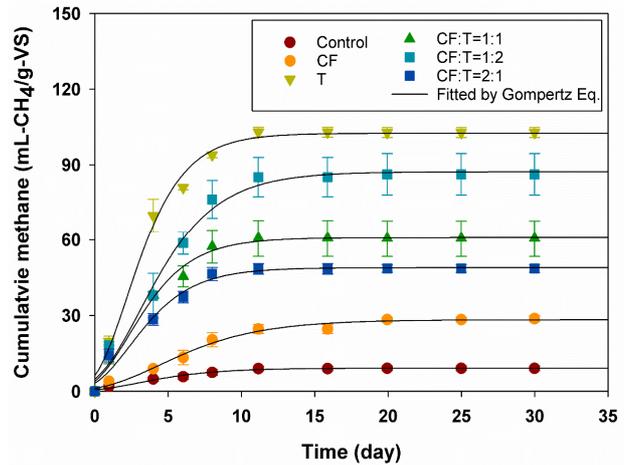


Fig. 2. Cumulative methane production during the biochemical methane potential (BMP) test using mixed substrates at different ratios based on the volatile solid (VS). The lines indicate the data fitted to the modified Gompertz model. The error bars indicate the average of triplicate samples and standard deviation. Control: anaerobic digestion without any substrate, CF: anaerobic digestion with cattle feces as a substrate, T: anaerobic digestion with tomato waste as a substrate, CF:T=1:1, 1:2, and 2:1: anaerobic co-digestion of cattle feces and tomato waste at the ratios of 1:1, 1:2, and 2:1 on the VS basis.

인덱스(synergy index)를 계산하였다. 시너지 인덱스는 일반적으로 이론적 메탄 발생량을 이용해 계산하지만, 본 연구에서는 기질의 특성을 반영하기 위해 생분해도를 이용해 시너지 인덱스를 계산하였다[24]. 우분과 토마토를 1:1, 1:2 및 2:1로 혼합하였을 때 시너지 인덱스는 각각 0.92, 1.11 및 0.91이었다(Table 4). 시너지 인덱스는 1.00을 초과하면 시너지 효과가 있는 것으로 보고, 그렇지 않으면 시너지 효과가 없다고 할 수 있다[39]. 따라서 토마토를 우분과 혼합하였을 때 우분의 단일

Table 4. Observed and predicted methane potential, biodegradability, and estimated kinetic parameters of each anaerobic digestion case

Samples	Observed CH ₄ potential (mL/g-VS)	Theoretical CH ₄ potential (mL/g-VS)	Biodegradability (% v/v)	Synergy index	Modified Gompertz model			
					R _{max} (mL/g-VS/day)	λ (day)	M _{max} (mL/g-VS)	R ²
Control	9.09±0.91a	-	-	-	1.14±0.23a	0.01±0.02a	9.15±0.85a	0.98
CF	28.73±1.24b	396.05	7.25	-	2.75±0.66a	0.61±0.26b	28.37±1.72b	0.99
T	102.82±1.94c	401.31	25.62	-	17.70±1.86b	0.08±0.10a	102.48±1.30c	0.99
CF:T=1:1	60.54±7.18d	398.68	15.19	0.92	9.64±0.29c	0.02±0.03a	60.80±7.45d	0.99
CF:T=1:2	86.24±8.23e	399.56	21.58	1.11	11.75±1.01d	0.44±0.62ab	87.03±8.05e	0.98
CF:T=2:1	48.59±1.54f	397.8	12.21	0.91	7.58±0.74e	1.52±1.22×10 ⁻¹¹ a	48.86±2.57f	0.98

The values indicate the average of triplicate samples and standard deviation. For the theoretical CH₄ potential and the biodegradability, only single value is available since the elemental analysis was done with single samples. Control: anaerobic digestion without any substrate, CF: anaerobic digestion with cattle feces as a substrate, T: anaerobic digestion with tomato waste as a substrate, CF:T=1:1, 1:2, and 2:1: anaerobic co-digestion of cattle feces and tomato waste at the ratios of 1:1, 1:2, and 2:1 on the VS basis. The one way analysis of variance (ANOVA) with the Duncan test as a post-hoc test was used to compare the samples. The different alphabets indicate that differences are statistically significant at the confidence level of 95% (p<0.05).

소화 때보다는 메탄 발생량이 증가하였으나, 우분:토마토 비가 1:2일 때를 제외하고는 시너지 효과가 보이지 않았다(Table 4).

식 3을 적용한 결과는 Table 4에 제시하였다. 토마토의 최대 메탄 발생속도가 17.70±1.86 mL/g-VS/day로 가장 높게 나타났고, 우분은 2.75±0.66 mL/g-VS/day로 가장 낮았다(Table 4). 혼합 기질의 최대 메탄 발생속도는 토마토의 혼합 비율이 증가함에 따라 상승하는 경향을 보였다. 지체성장시간의 경우, 우분 단독 소화에 비해 토마토가 포함된 혼합 기질에서 더 짧게 나타났다. 이는 토마토가 우분의 혐기성 소화 과정에서 지체성장시간을 감소시키는 역할을 한다는 것을 시사한다. 병합 소화에서 지체성장시간은 토마토의 비율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이나, 시너지 효과, 최대 메탄 발생속도 및 실제 최대 메탄 생산량을 통해, 우분과 토마토의 최적 혼합 비율은 1:2임을 확인할 수 있었다.

요약

본 연구에서는 볏짚과 토마토와 같은 농업부산물인 우분의 혐기성 소화를 통한 메탄 생성에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 기질을 단독 소화한 것과 혼합 소화한 것을 비교하였다. 우분의 경우 토마토와 병합 소화했을 때 우분 단독 소화 시보다 메탄 생성량이 증가하였고, 혼합 기질 내 토마토 함량이 중요한 역할을 하였다. 본 연구를 통해 농업부산물을 활용한 분뇨의 바이오가스화 향상 가능성을 확인하였다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by "Regional Innovation Strategy (RIS)" through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-002). This article was also supported by the NRF (NRF-2021R1A2C4001746).

References

- Laborde D, Mamun A, Martin W, Piñeiro V, Vos R (2021) Agricultural subsidies and global greenhouse gas emissions. *Nature Communications*, 12, 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22703-1>.
- Koul B, Yakoob M, Shah MP (2022) Agricultural waste management strategies for environmental sustainability. *Environmental Research*, 206, 112285. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112285>.
- Shyamsundar P, Springer NP, Tallis H, Polasky S, Jat ML, Sidhu HS, Krishnapriya PP, Skiba N, Ginn W, Ahuja V et al. (2019) Fields on fire: Alternatives to crop residue burning in India. *Science*, 365, 536-538. <https://doi.org/10.1126/science.aaw4085>.
- Obi F, Ugwuishiwu B, Nwakaire J (2016) Agricultural waste concept, generation, utilization and management. *Nigerian Journal of Technology*, 35, 957-964. <https://doi.org/10.4314/njt.v35i4.34>.
- Wang F, Harindintwali JD, Yuan Z, Wang M, Wang F, Li S, Yin Z, Huang L, Fu Y, Li L et al. (2021) Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality. *The Innovation*, 2, 100180. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100180>.
- Subbarao PMV, D'Silva TC, Adlak K, Kumar S, Chandra R, Vijay VK (2023) Anaerobic digestion as a sustainable technology for efficiently utilizing biomass in the context of carbon neutrality and circular economy. *Environmental Research*, 234, 116286. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116286>.
- Bharathiraja B, Sudharsana T, Jayamuthunagai J, Praveenkumar R, Chozhavendhan S, Iyyappan J (2018) Biogas production - A review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 570-582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.093>.
- Obaideen K, Abdelkareem MA, Wilberforce T, Elsaid K, Sayed ET, Maghrabie HM, Olabi AG (2022) Biogas role in achievement of the sustainable development goals: Evaluation, challenges, and guidelines. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 131, 104207. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104207>.
- Li L, Li D, Sun Y, Ma L, Yuan Z, Kong X (2010) Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 7261-7266. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.074>.
- Li P, Li W, Sun M, Xu X, Zhang B, Sun Y (2019) Evaluation of biochemical methane potential and kinetics on the anaerobic digestion of vegetable crop residues. *Energies*, 12, 26. <https://doi.org/10.3390/en12010026>.
- Li Y, Achinas S, Zhao J, Geurkink B, Krooneman J, Euverink GJW (2020) Co-digestion of cow and sheep manure: Performance evaluation and relative microbial activity. *Renewable Energy*, 153, 553-563. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.041>.
- Nguyen VK, Chaudhary DK, Dahal RH, Trinh NH, Kim J, Chang SW, Hong Y, La DD, Nguyen XC, Ngo HH et al. (2021) Review on pretreatment techniques

- to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel*, 285, 119105.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119105>.
13. Khan MU, Ahring BK (2021) Improving the biogas yield of manure: Effect of pretreatment on anaerobic digestion of the recalcitrant fraction of manure. *Bioresource technology*, 321, 124427.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124427>.
 14. Deepanraj B, Sivasubramanian V, Jayaraj S (2014) Biogas generation through anaerobic digestion process-An overview. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 18, 80-94.
 15. Nadan MK, Baroutian S (2023) Prospective of pretreatment and anaerobic digestion of dairy cow manure in Fiji. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 98, 1584-1597.
<https://doi.org/10.1002/jctb.7388>.
 16. Ali SS, Elsamahy T, Abdelfattah A, Mustafa AM, Khalil MA, Mastropetros SG, Kornaros M, Sun J, Azab M (2022) Exploring the potential of anaerobic co-digestion of water hyacinth and cattle dung for enhanced biomethanation and techno-economic feasibility. *Fuel*, 329, 125397.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125397>.
 17. Montoro SB, Lucas J, Santos DFL, Costa MSSM (2019) Anaerobic co-digestion of sweet potato and dairy cattle manure: A technical and economic evaluation for energy and biofertilizer production. *Journal of Cleaner Production*, 226, 1082-1091.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.148>.
 18. Bułkowska K, Mikucka W, Pokój T (2022) Enhancement of biogas production from cattle manure using glycerine phase as a co-substrate in anaerobic digestion. *Fuel*, 317, 123456.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123456>.
 19. Li Y, Zhao J, Krooneman J, Euverink GJW (2021) Strategies to boost anaerobic digestion performance of cow manure: Laboratory achievements and their full-scale application potential. *Science of The Total Environment*, 755, 142940.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142940>.
 20. Kunatsa T, Xia X (2022) A review on anaerobic digestion with focus on the role of biomass co-digestion, modelling and optimisation on biogas production and enhancement. *Bioresource Technology*, 344, 126311.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126311>.
 21. American Public Health Association (APHA) (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA: Washington DC, USA.
 22. Banerjee S, Prasad N, Selvaraju S (2022) Reactor design for biogas production-A short review. *Journal of Energy and Power Technology*, 4, 1-22.
<https://doi.org/10.21926/jept.2201004>.
 23. Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, Borzacconi L, Campos J, Guwy A, Kalyuzhnyi S, Jenicke P, Van Lier J (2009) Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59, 927-934.
<https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>.
 24. Park SY, Jang JA, Zhao X, Hong JK, Jho EH (2022) Effect of rice straw on methane production potential of cow manure. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 41, 71-81.
<https://doi.org/10.5338/KJEA.2022.41.2.10>.
 25. Calabrò PS, Greco R, Evangelou A, Komilis D (2015) Anaerobic digestion of tomato processing waste: Effect of alkaline pretreatment. *Journal of Environmental Management*, 163, 49-52.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.061>.
 26. Amin FR, Khalid H, Li W, Chen C, Liu G (2021) Enhanced methane production and energy potential from rice straw by employing microaerobic pretreatment via anaerobic digestion. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126434.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126434>.
 27. Sreekrishnan TR, Kohli S, Rana V (2004) Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - A review. *Bioresource Technology*, 95, 1-10.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.010>.
 28. Puyuelo B, Ponsá S, Gea T, Sánchez A (2011) Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. *Chemosphere*, 85, 653-659.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.014>.
 29. Li Y, Park SY, Zhu J (2011) Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 821-826. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.042>.
 30. Weiland P (2010) Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 849-860.
<https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>.
 31. Li Y, Li Y, Zhang D, Li G, Lu J, Li S (2016) Solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover for biogas production. *Bioresource Technology*, 217, 50-55.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.111>.

32. Pinela SR, Rodrigues RP, Quina MJ (2019) Management of tomato waste: Biomethane production and nutrient recovery. In *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities III: Selected Papers from the 5th International Conference Wastes 2019*, p. 87, CRC Press, Lisbon, Portugal.
33. Szilágyi Á, Bodor A, Tolvai N, Kovács KL, Bodai L, Wirth R, Bagi Z, Szepesi Á, Markó V, Kakuk B et al. (2021) A comparative analysis of biogas production from tomato bio-waste in mesophilic batch and continuous anaerobic digestion systems. *PLoS One*, 16, e0248654. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0248654>.
34. Xiao B, Tang X, Zhang W, Zhang K, Yang T, Han Y, Liu J (2022) Effects of rice straw ratio on mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of swine manure and rice straw mixture. *Energy*, 239, 122021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122021>.
35. Li D, Liu S, Mi L, Li Z, Yuan Y, Yan Z, Liu X (2015) Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure. *Bioresource Technology*, 189, 319-326. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.033>.
36. Gu Y, Chen X, Liu Z, Zhou X, Zhang Y (2014) Effect of inoculum sources on the anaerobic digestion of rice straw. *Bioresource Technology*, 158, 149-155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.011>.
38. Ashekuzzaman SM, Poulsen TG (2011) Optimizing feed composition for improved methane yield during anaerobic digestion of cow manure based waste mixtures. *Bioresource Technology*, 102, 2213-2218. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.118>.
39. Kim J, Baek G, Kim J, Lee C (2019) Energy production from different organic wastes by anaerobic co-digestion: Maximizing methane yield versus maximizing synergistic effect. *Renewable energy*, 136, 683-690. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.046>.