

## 미세조류의 Methane 발효특성

강창민 · 최명락\*

일본 국립환경연구소 수환경개선 국제공동연구팀, <sup>1</sup>여수수산대학교 생물공학과

**Degradation Characteristics of Microalgae in Methane Fermentation. Chang-Min Kang and Myeong-Rak Choi<sup>1</sup>\***. *International Water Environment Renovation Research Team, National Institute for Environmental Studies, Tsukuba-Shi, Ibaraki 305, Japan, <sup>1</sup>Department of Biological Engineering, Yosu National Fisheries University, Yosu-Shi, Chunnam 550-749, Korea* – This study was carried out to examine degradation characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* in methane fermentation. We measured COD and VS reduction, gas and methane productivity, VFA (volatile fatty acid), respectively. Then we calculated material balance and hydrolysis rates in soluble and solid material. The substrate concentration was controlled from 14 gCOD<sub>cr</sub>/l to 64 gCOD<sub>cr</sub>/l in batch cultures, and HRT (hydraulic retention time) controlled from 2 days to 30 days in continuous experiments. The results were as follows. In batch culture, accumulated gas productivity increased with the increase of the substrate concentration. The SS and VSS was removed all about 30% increase of substrate concentration and the most of the degradable material removed during the first 10 days. The curve of gas and methane production rate straightly increased until substrate concentration is 26 gCOD<sub>cr</sub>/l. In continuous culture experiments, the removal rates at HRT 10days were 20% for total COD and TOC, respectively. At longer HRT, there was no increase in the removal efficiency. At HRT 15 days, the removal rates were 30% for SS and VSS, respectively. Soluble organic materials were rapidly degraded, and so there was no accumulated. Soluble COD concentration was not increase regardless of HRT-increasing. That meant the hydrolysis was one of the rate-limiting stage of methane fermentation. The first-order rate constants of hydrolysis were 0.23~0.28 day<sup>-1</sup> for VSS, and 0.07~0.08 day<sup>-1</sup> for COD.

근년, 지구규모의 환경문제가 부각되어, 지구온난화의 원인물질인 이산화탄소의 제거 및 화석연료에 대한 대체에너지의 개발에 관한 연구가 요구되고 있다. 그러나, 이 분야에 대한 연구는 아직 부족하고, 기존의 처리기술도 부가에너지의 요구가 크다는 점 등에서 많은 문제점을 가지고 있다. 특히 미세조류를 이용한 CO<sub>2</sub> 고정법은, 화학처리에 비해 부가에너지의 요구가 적은 반면 태양에너지를 효율적으로 이용하는 점 등에서 주목되고 있다.

한편 최근 조류의 광합성능을 이용하여 배기가스 중의 CO<sub>2</sub> 고정을 위한 고속 조류배양조의 개발연구가 이루어져, 가까운 장래에 조류의 대량생산이 예상되고, 그때 생성된 조류의 효과적 이용이 요구되고 있다(1).

종래, 메탄발효처리는 잉여슬러지의 감량화의 목적으로 적용되어 왔지만, 최근 에너지 가격상승과 함께, 대체에너지생산, 폐자원 및 미이용자원의 유효이용, 유기오염물질의 환경확산방지의 관점에서 상기 문제해결의 한 방법으로서 주목되고 있다(2).

조류를 메탄발효에 의해 처리할 경우, 화석연료를 사용함으로써 야기되는 지구온난화 문제의 해결(CO<sub>2</sub> 고정) 및 대체에너지(CH<sub>4</sub>) 이용 면에서 크나큰 이점이 있다고 생각된다(3). 본 실험에서 양호한 결과가 얻어

진다면, 부영양화호에서 회수한 조류에도 적용이 가능하며, 동시에 발효후의 생성슬러지는 토양, 녹지 등에 유기비료질로서 이용 가능하다고 생각된다. 반면 조류의 메탄발효에 대한 연구는 C.G. Golueke, et al.(3), R. Samson et al.(4), D.M. Eisenberg et al.(5), S. Ghosh et al.(6)등에 의해 이루어졌으나, 그 상세한 분해특성에 관한 연구는 적은 실정이다. 따라서, 조류의 메탄발효 실험을 행할 때, 혐기적 분해특성, 분해속도 및 물질수지를 검토하는 것은 중요하다.

본 논문은 미세조류 *Chlorella vulgaris*의 메탄발효에 의한 에너지 회수를 목적으로 회분 및 연속실험을 행하여, 분해율, 물질수지 및 동력학적 해석을 하였다.

### 재료 및 방법

#### 기질 및 식중세균

본 연구에 사용한 조류는 *Chlorella vulgaris*로, 농축된 조류현탁액을 냉장보존하여, 실험시 10배 희석하여 사용했다. 희석후의 시료농도는 약 16000~18000 mg COD<sub>cr</sub>/m<sup>3</sup>였다.

식중에 이용한 혐기성세균은 S시 하수처리장의 중온소화조에서 채취한 소화슬러지에, 상기의 조류를 반연속적으로 투입하여, 35°C의 조건에서 적용배양을 시작하여, 실험에는 1년 이상 경과된 것을 사용했다.

\*Corresponding author.

Key words: Methane fermentation, microalgae, removal rate, hydrolysis rate

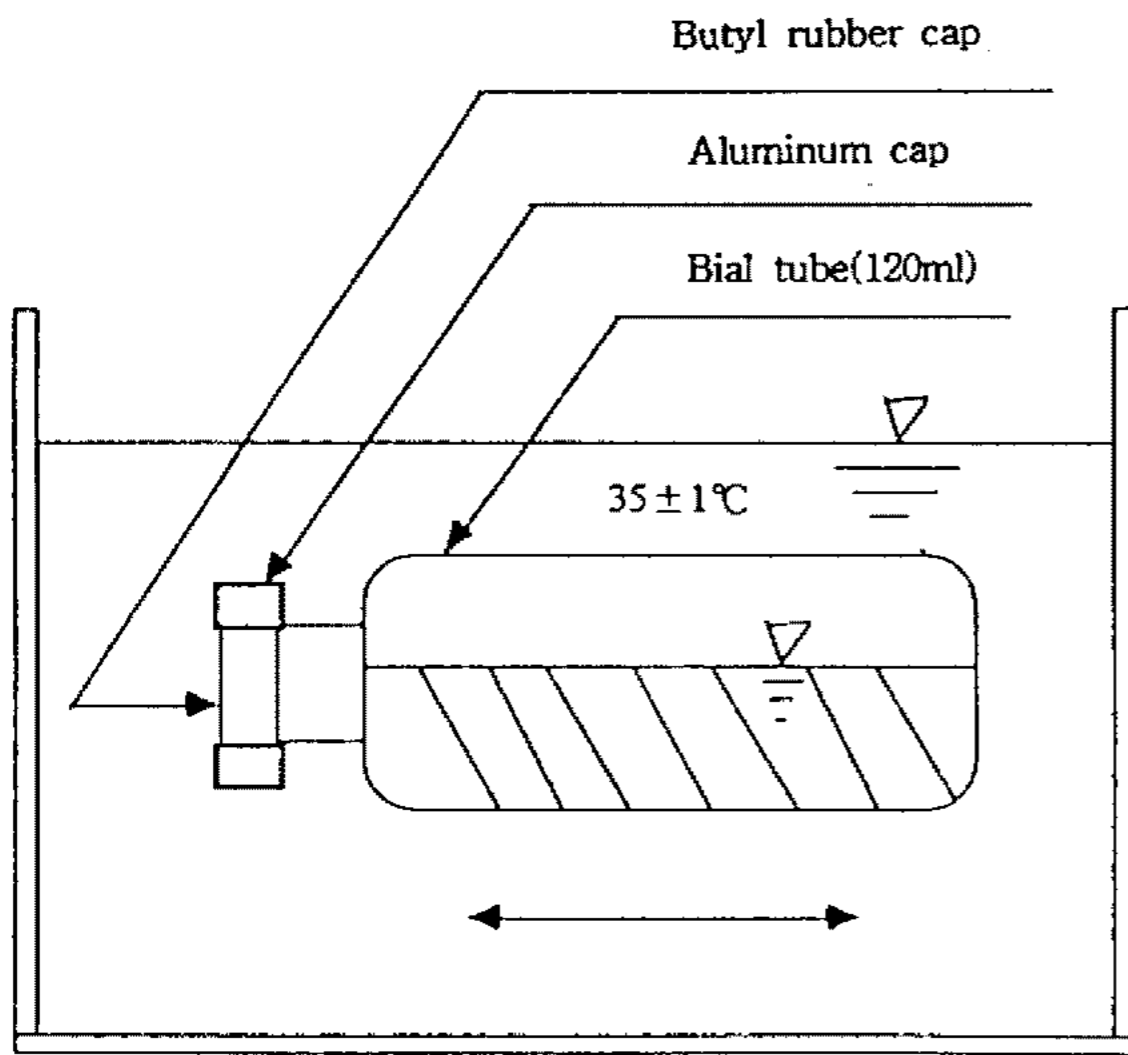


Fig. 1. Apparatus of bial test.

### 회분실험

실험장치는 Fig. 1에 나타낸 용적 120 ml의 bial병을 8개 준비하여, No.0에 대하여서는 종슬러지 80 ml만을 주입하고, 나머지 bial병에는 각각 종슬러지 40 ml와 조류액 40 ml을 주입했다. 종슬러지의 농도는 43.7 gVSS/l였다. bial병속을 먼저  $N_2(65\%) + CO_2(35\%)$ 의 혼합가스로, 2분간 치환한 후, 조류액 40 ml와 종슬러지 40 ml를 넣고, 다시 혼합가스로 2분간 치환한 후, butyl 고무뚜껑을 닫고 알루미늄 cap으로 밀봉했다. 밀봉이 끝난 bial병은 35°C의 진탕항온수조 속에 넣어, 경일 변화에 따른 가스생성량, 가스조성 및 VFA(Volatile Fatty Acid) 농도에 대해 측정했다. 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

### 연속실험

본 반응조는 실용적 1.5 l(전체용적 2.5 l)의 혐기적 미생물소화조로, 연속적인 기질의 투입과 배출이 가능한 chemostat형으로, 온도를 35 ± 1°C로 조정했다. 또 기질의 변질을 방지하기 위해, 냉각장치에 의해 기질탱크의 온도를 4 ± 1°C로 조정했다. 반응조는 3계열 준비하였고, 각각의 조작조건은 Table 2에 나타내었다. 체류시간은 2일, 3일, 5일, 10일, 15일, 30일로 설정했다. 각 반응조가 정상상태인 것을 확인하기 위해 가스생성량, 가스조성, VFA 농도 및 COD를 1주일에 2회 이상 측정하여, 그 편차가 ±5% 이내일 때를 정상상태로 판단하고, 그때의 3~5회의 실험데이터를 평균하여 각 실험조건에서의 대표치로서 채택했다.

### 분석방법

수질항목의 측정치는 혼합액과 용해성 성분에 대하여 측정했다. 용해성 성분은 15,000 rpm에서 20분간 냉각 원심분리하여, 그 상등액에 대해 분석한 결과치이다. pH, SS 및 VSS는 하수시험법(7), 탄수화물은 페놀황

Table 1. Conditions of batch test

	Substrate conc. (gCOD <sub>cr</sub> /l)	COD <sub>cr</sub> Loading rate (gCOD <sub>cr</sub> /gVSS)
No.0	0	0
No.1	1.4	32.04
No.2	6.4	146.45
No.3	12.7	290.62
No.4	25.7	588.10
No.5	38.4	878.72
No.6	51.2	1171.62
No.7	64.0	1464.53

Table 2. Conditions of continuous experiment

HRT (Days)	Flow rate (l/days)	Reactor Volume (L)
2	0.70	1.5
3	0.50	1.5
5	0.30	1.5
10	0.15	1.5
15	0.10	1.5
30	0.05	1.5

HRT=Hydraulic Retention Time

산법(8), 단백질은 Lowry법(9), COD<sub>cr</sub>은 Standard Methods(10), TOC(총유기탄소)는 TOC-5000(島律製), 휘발성지방산(VFA)은 FID(Flame Ionization Detector)식 가스크로마토그래피법에 의해 각각 측정했다. 가스생성량은 표준상태(0°C, 1기압)에서의 가스량으로 환산했다. 가스조성( $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ )의 분석은 TCD(Thermal Conductivity Detector)식 가스크로마토그래피(島律 GC-8A형)를 이용했다. 설정조건은 Column: 활성탄, Carrier gas: Helium, 검출기 온도: 140°C이다. VFA의 측정에 대해서는 우선 상등액에 0.1N의 염산용액을 첨가하여 pH 2.0 이하가 되도록(상등액 1: 염산용액 1) 조절한 후 FID식 가스크로마토그래피로 측정했다. 칼럼 충전제는 담체 Diasolid ZF-1(80~100 mesh), 액상 DEGA 10%+인산 1%(일본 크로마토공업제)이고, 설정조건은 칼럼온도 160°C, 검출기 온도 180°C, Carrier gas: Helium이다.

## 결과 및 고찰

### 조류의 성상

Table 3은 조류 현탁액의 화학성분을 분석한 결과치이다. 휘발성고형물(VS)은 총고형물(TS)의 약87%를 차지하고, 그중 단백질은 VS의 62.8%를 차지했다. 이것은 잉여활성오니의 휘발성고형물 81.7% 및 단백질 53.4%보다 높은 수치를 나타내, 조류가 잉여활성오니보다 유기성분의 비율이 높았다. 조류의 C/N비는 5.4이고,

Table 3. Chemical composition of microalgae suspension

Analysis item	Concentration (mg/l)
COD <sub>cr</sub>	139860
Total nitrogen	11450
Total solid	106200
Volatile solid	91390
Voatile fatty acid	233
TOC	54590

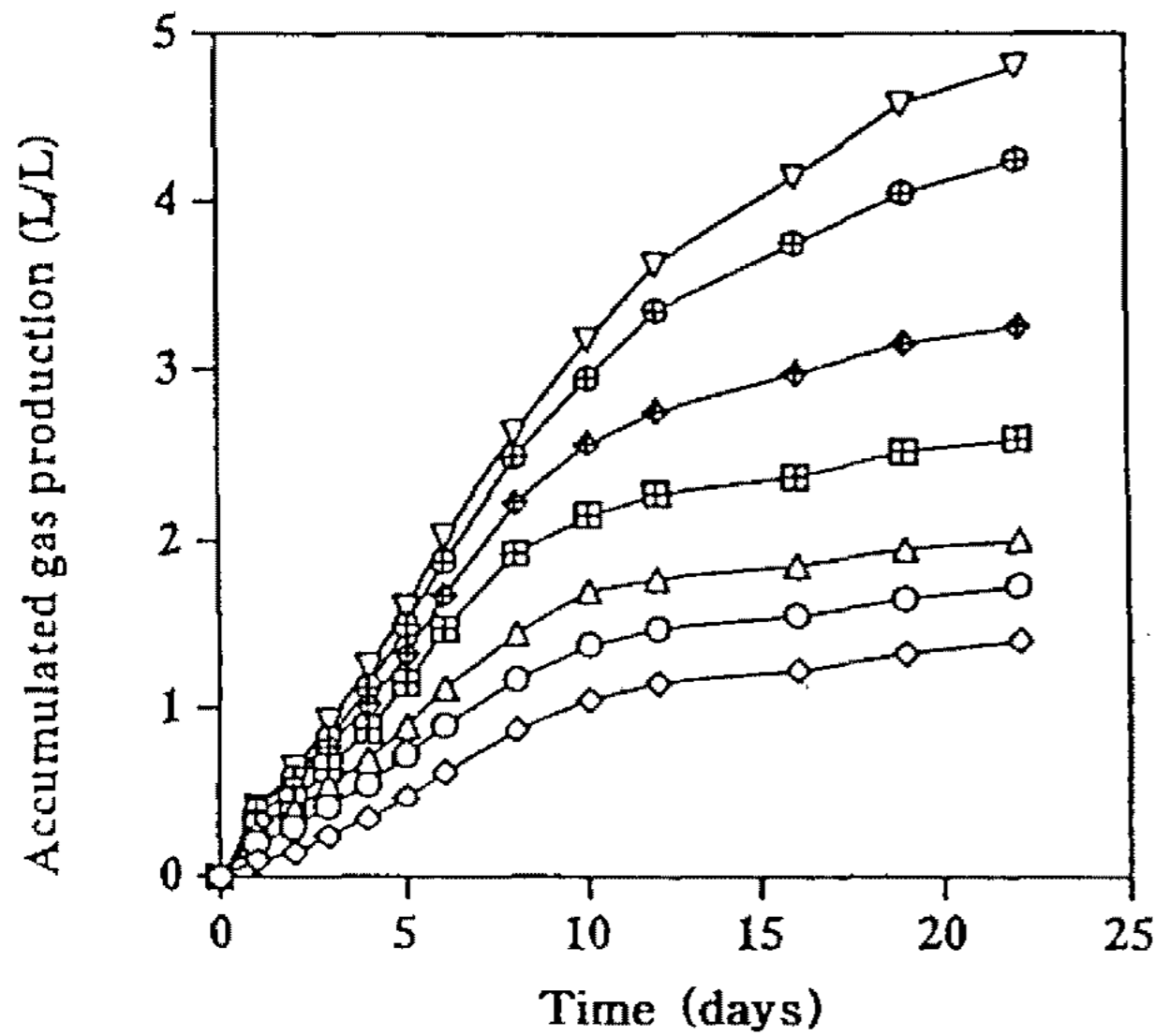


Fig. 2. Accumulated gas production by the change of substrate conc.

Symbols are: ◇, 1400 mg/l; ○, 6400 mg/l; △, 13000 mg/l; □, 26000 mg/l; ◆, 38000 mg/l; ●, 51000 mg/l; ▽, 64000 mg/l

C : N : P는 26.4 : 4.87 : 1로, 활성오니법의 적정 C : N : P인 37.5 : 5 : 1(BOD : N : P=100 : 5 : 1에 상당) 보다 낮은 수치였다(11).

회분실험

Fig. 2는 각 기질농도에서 누적가스 생성량을 나타내고 있다. 누적가스 생성량은 경과일수와 함께 서서히 증가했고, 또 기질농도가 높을수록 가스생성량은 증가했다. 가스발생의 경향은 전농도범위에 있어, 최초의 10일만에 빠르게 그 후 서서히 증가해, 조류성분 중 분해되기 쉬운 부분이 최초의 10일만에 분해되고, 이후에 상대적으로 분해되기 어려운 부분이 분해된다고 생각된다.

가스 생성속도는 Fig. 3와 같다. 기질농도 38000 mg/l까지는 농도의 증가와 함께, 가스 생성속도는 직선적으로 증가했으나, 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. 이상의 결과로부터, 조류의 메탄발효시 기질농도는 38000 mg COD/l 이내가 효과적이라고 생각된다.

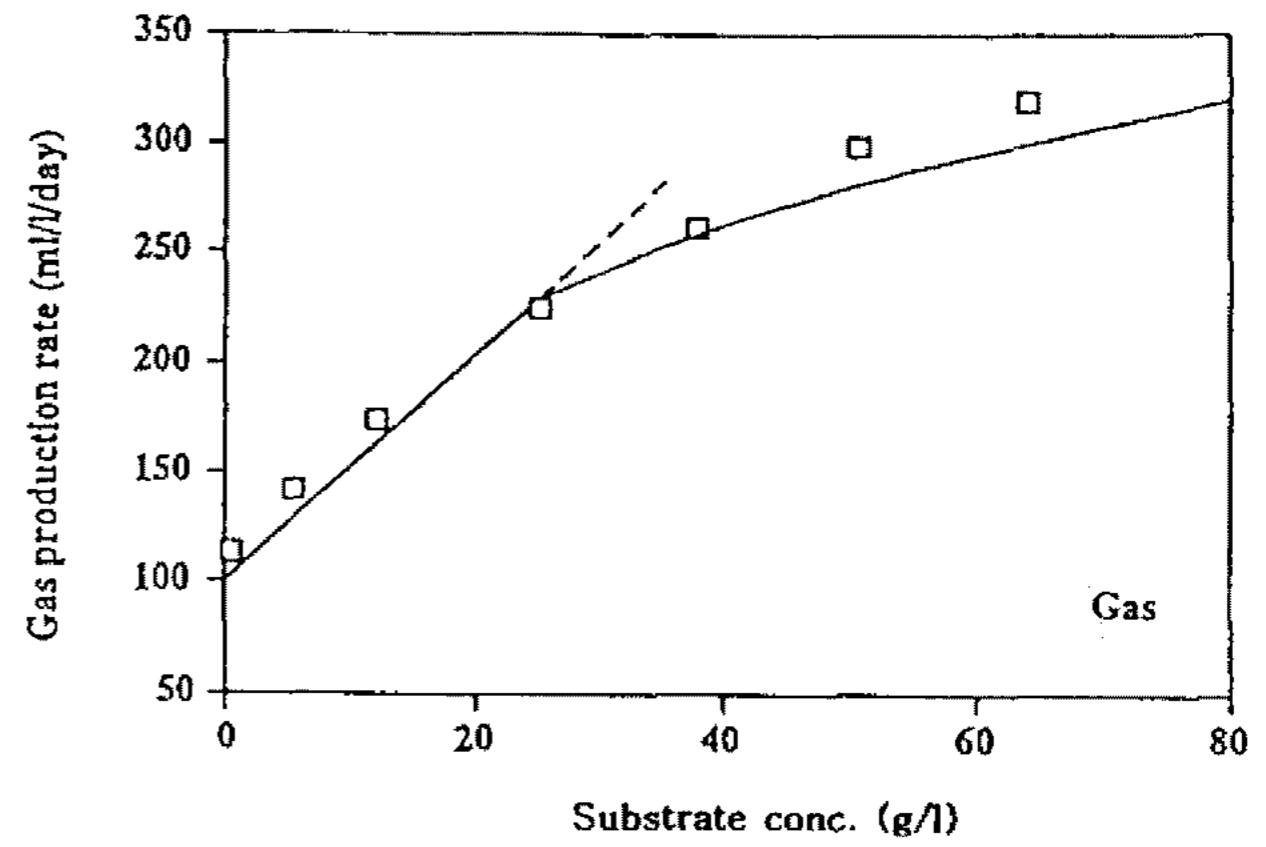


Fig. 3. Gas production rate by the change of substrate concentration (ml·l<sup>-1</sup>·day<sup>-1</sup>).

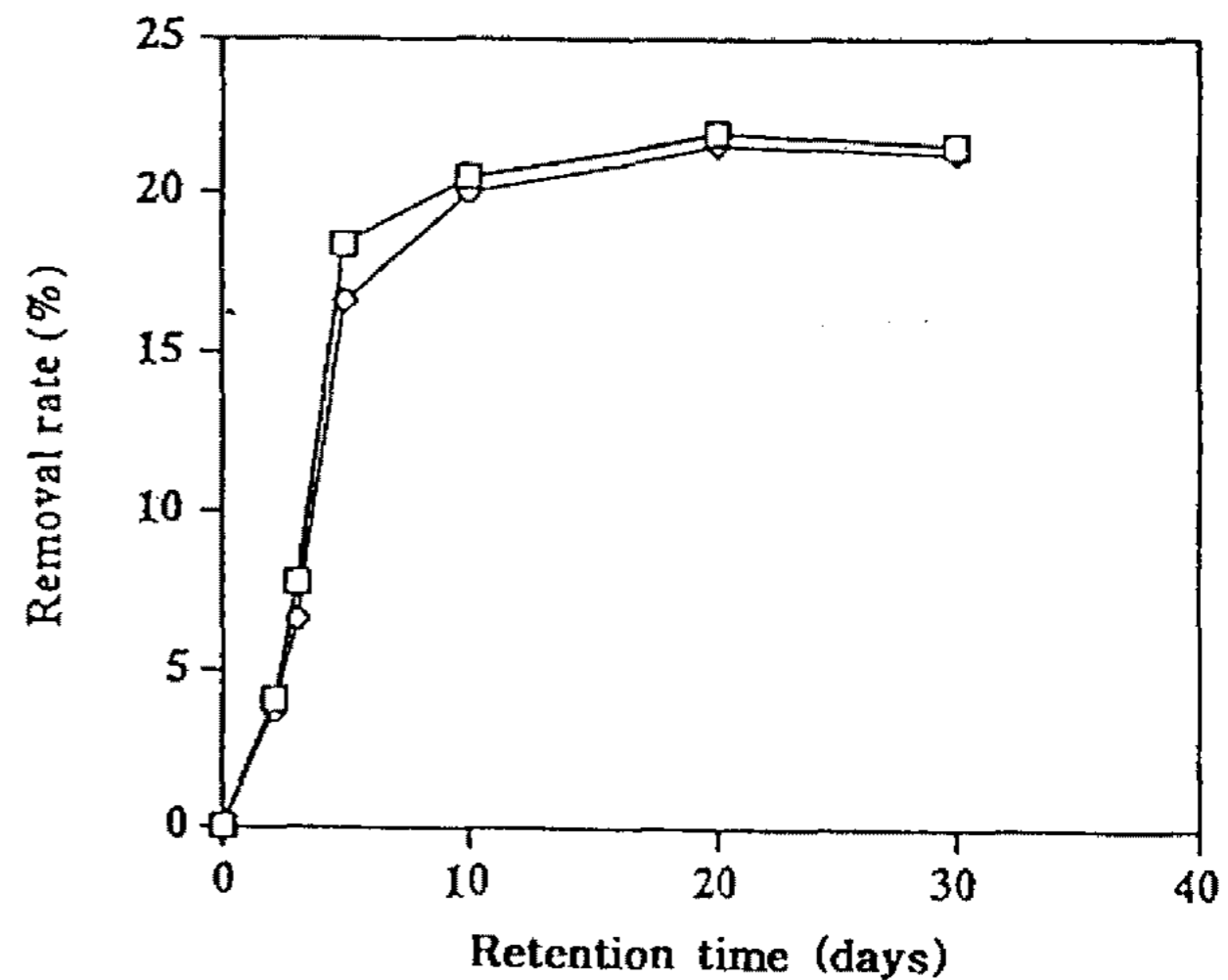


Fig. 4. COD and TOC removal rate by changes of HRT. Symbols are: □, COD; ◆, TOC

연속실험에서 물질 분해 거동

Fig. 4는 각 체류시간에 있어 COD 및 TOC의 제거율을 나타낸다. COD 및 TOC의 제거율은 체류시간의 증가와 함께 증대했다. 체류시간의 증가에 따라 제거율도 직선적으로 증대하여, 체류시간 10일의 경우 약 20%의 제거율을 나타내었고, 그후 체류시간을 30일까지 증가시켜도, 제거율에는 크게 영향을 미치지 않았다. COD를 기준으로 한 경우, 조류의 제거율은 체류시간 3일과 5일에서, 각각 8%와 18%를 나타내었다. 이것은 이 등(12)에 의한 동일 체류시간에 있어서의 잉여활성오니의 제거율인 25%와 30%보다 낮은 제거율이었다.

또, SS 및 VSS를 기준한 경우 초기 약 10일만에 제거율은 직선적으로 증가해, 3일 및 5일의 체류시간에서 각각 18% 및 26%의 제거율을 나타내었다. 그러나, 더 이상 체류시간을 증가시켜도, 제거율은 크게 증가하지 않고, 최종적으로 약 30%에서 평형을 이루었다. 이것은 동일 체류시간에서 잉여활성오니의 제거율 25% 및 30%보다 낮은 분해율을 나타내었다(12). 이상의 결과는 조류가 잉여활성오니보다 메탄발효가 어렵다는

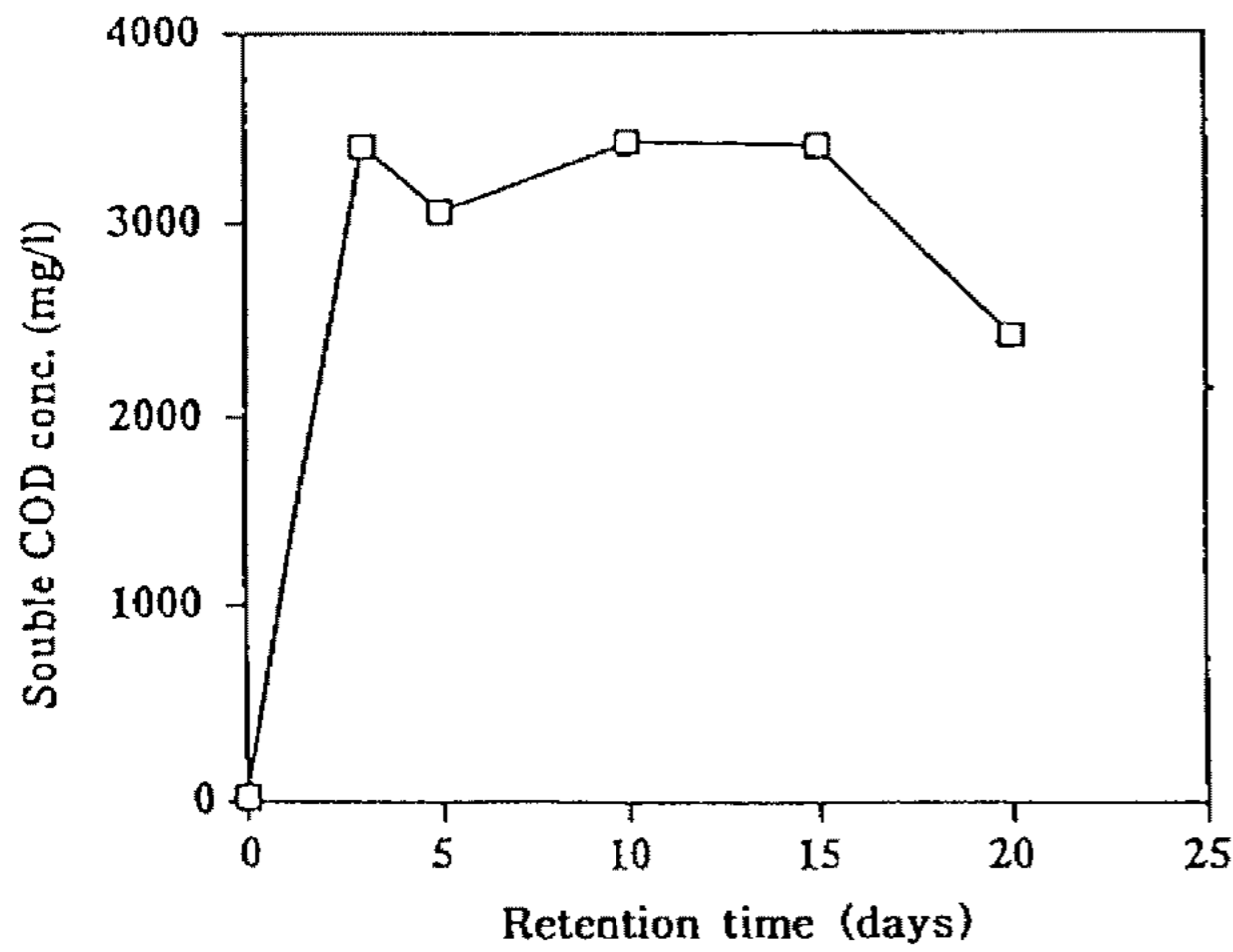


Fig. 5. Changes of soluble COD conc. in each HRT.

Table 4. Concentrations of produced VFA and gases in each HRT

HRT(days)	0	2	3	5	10	15	30
Acetic acid	221	635	649	693	467	277	150
Propionic acid	13	178	301	271	239	358	370
i-Butylic acid	ND	33	83	68	54	43	33
n-Butylic acid	ND	163	198	139	102	27	30
i-Valeric acid	ND	42	110	75	85	115	110
n-Valeric acid	ND	80	114	72	66	54	42
Total VFA	234	1131	1455	1323	1013	874	735
N <sub>2</sub>	ND	10	6	6	10	4	10
CH <sub>4</sub>	ND	51	53	54	56	64	64
CO <sub>2</sub>	ND	40	41	40	34	31	27

ND=Not detected

것을 의미한다.

Fig. 5는 체류시간에 따른 용해성 COD의 농도변화를 나타내고 있다. 용해성 COD의 농도는 체류시간에 관계없이 거의 일정치를 나타내어, 가수분해가 반응을 가속한다는 것을 나타낸다. 이것은 遠藤(13) 및 嚴(14)에 의한 셀룰로스 및 분뇨의 혐기성 분해 실험에서 가수분해단계가 전체반응의 가속단계인 것을 보고하고 있어, 조류가 동일한 기질상의 특질을 가지고 있음을 알 수 있었다.

Table 4은 체류시간에 따른 휘발성지방산의 농도 및 소화가스의 조성을 나타내고 있다. 휘발성지방산의 경우, 그 농도는 acetic acid > propionic acid > butylic acid > valeric acid의 순서로 높고, 체류시간 3일에서 최대농도인 1455 mg/l을 나타내었다. Acetic acid과 butylic acid의 경우, 체류시간 3일까지 증가하고, 그후 점점 감소해가는 경향을 보였으나, propionic acid의 경우 체류시간 증가와 함께 조금씩 증가해 가는 경향을 보였다. 그러나 valeric acid의 경우 체류시간에 관계없이 거의 일정한 농도를 나타내었다. 메탄생성세균에 영향을 미치는 총휘발성유기산(초산 기준)의 농도는

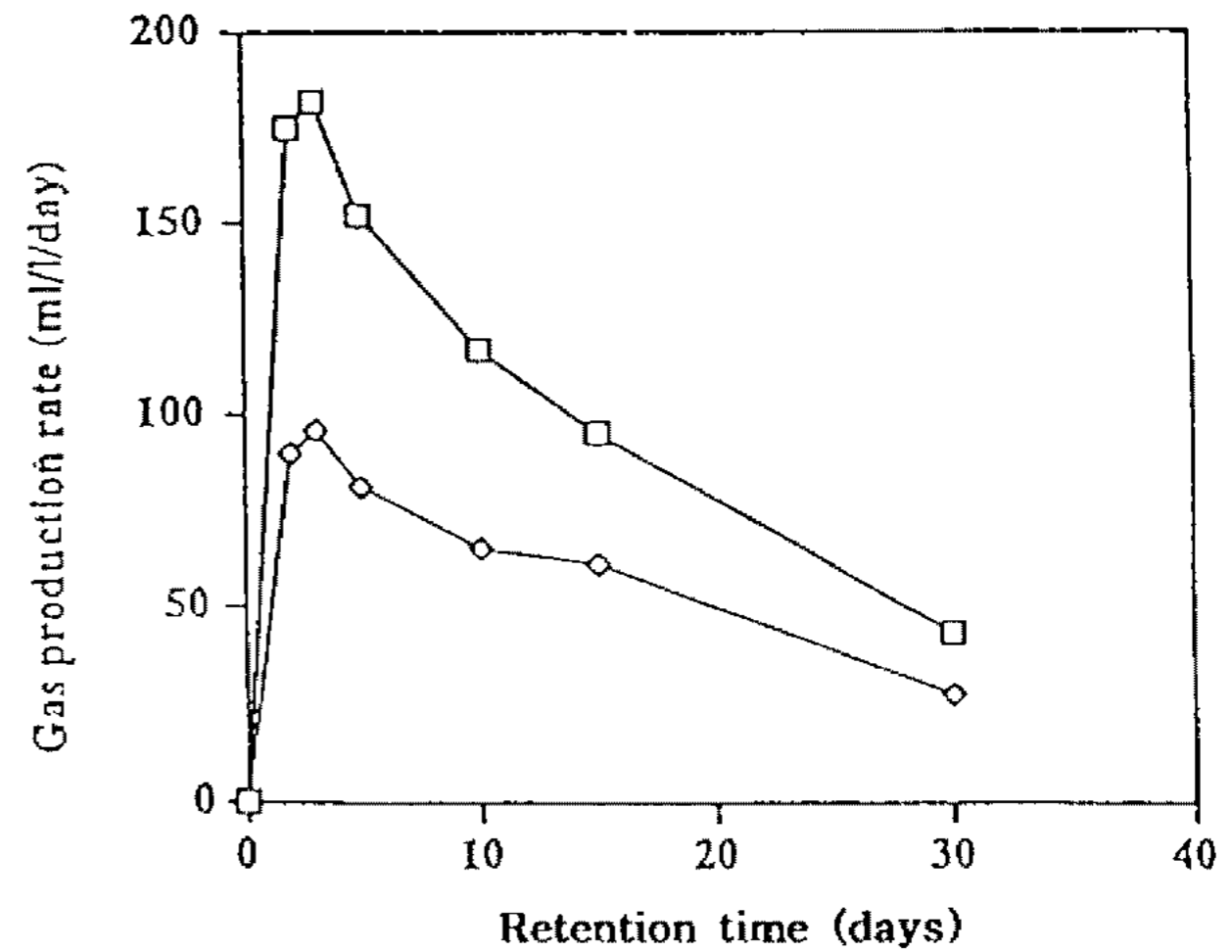


Fig. 6. Gas and methane production rate in each HRT. Symbols are: □, Gas; ◇, Methane

2000 mg/l 이상인 것이 보고되고 있어(15), 본 실험의 경우 휘발산에 의한 저해는 없다고 생각되어진다.

Fig. 6은 체류시간 변화에 따른 가스 및 메탄생성속도를 나타내고 있다. 가스 및 메탄생성속도는 체류시간 3일까지는 증가했으나, 그후 부하율의 감소와 함께 감소하는 경향을 나타내었다. 본 실험의 경우 체류시간 3일에서의 가스 및 메탄생성속도는 각각 0.18 day<sup>-1</sup>와 0.10 day<sup>-1</sup>을 나타내었다. 또, 기질농도 11.3 gVS/l, 체류시간 10일에서 가스 및 메탄생성량은 0.1 l/gVS과 0.06 l/gVS을 나타내었다. 한편 남조 *Spirulina maxima*의 경우(4), 기질농도 40.0 gVS/l, 체류시간 20일에서 가스 및 메탄생성량은 0.2 l/gVS 및 0.2 l/gVS인 것을 보고하고 있다.

### 연속실험에 있어서의 물질수지

메탄발효에서 물질분해과정의 전체를 파악하기 위해, COD 물질수지를 계산했다. 조류의 혐기성 분해 과정은 조류의 가용화, 용해성 유기물의 휘발성 지방산으로 전환, 그리고 메탄생성으로 이어지는 다단계의 축차반응으로 진행된다.

SVS(Soluble Volatile Solids)와 VFA는 용해성 유기물인 것을 고려하여, 유기물의 존재 형태를 고형물, 용해성 물질 및 메탄가스의 3종류로 나누어, 물질수지를 산출하여, 그 계산 결과를 Table 5에 나타내었다. 체류시간의 증가와 함께 입자상 고형물의 비율은 감소해, 체류시간 2일의 79%로 부터 15일의 61%로 줄어들었으나, 용해성 물질 및 휘발산의 경우 체류시간의 증가에 관계없이 16.6%에서 18.5%를 나타내, 거의 일정한 수치를 나타내었다. 한편 Table 4에서 짧은 체류시간에서도 소화가스 중의 메탄함유율이 50%를 넘어서고 있어, 메탄생성반응이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

이상의 결과로 부터 조류는 가수분해가 어려우나, 상대적으로 짧은 체류시간에서도 메탄생성세균의 증식은 가능하다는 것을 알 수 있다. 가수분해단계에 의해

Table 5. COD material balance in each HRT

HRT (days)	Particle material	Soluble materials			Methane	Recovery rate(%)
		SVS	VFA	Others		
0	95.1	0.5	1.4	3.0	0	100
2	78.8	1.6	8.4	7.9	3.0	99.7
3	73.2	1.7	11.4	5.4	4.8	96.5
5	66.2	1.7	9.9	5.0	7.2	90.2
10	61.8	2.3	7.9	8.3	10.9	92.2
15	60.6	1.7	7.1	9.6	14.2	93.2
30	62.3	1.6	6.2	5.3	13.5	88.9

SVS (Soluble Volatile Solids)= Soluble protein+soluble carbohydrate

Others= Soluble COD-SVS-VFA (Volatile Fatty Acids)

제한된 산생성속도는 메탄생성세균의 대사속도를 따르지 못해, 결과적으로 가수분해 생성물은 축적되지 못하고, 빠르게 메탄가스로 전환되어진다. 상기의 고찰에 의해 가수분해단계는 조류의 메탄발효의 율속단계이고, 프로세스 전체의 반응동력학을 해명하기 위해 가수분해속도의 해석이 필요하다.

가수분해 동력학에 관한 해석

메탄발효공정에서 어느 물질의 가수분해속도는 온도, pH 등의 환경조건과 그 물질의 농도 및 존재형태(예, 고형물의 크기, 형상등)에 의존한다. 환경조건이 일정한 경우, 가수분해속도를 외견상 잔존하는 분해가능성 고형물농도에 대해 1차반응으로 가정하면 식(1)으로 표현 가능하다.

$$R_h = \frac{-dS}{dt} = K_h(S - S_n) \tag{1}$$

- 여기에서  $R_h$  : 가수분해속도(mg/l·day)
- $t$  : 시간(day)
- $K_h$  : 1차가수분해속도정수(day)
- $S$  : 고형유기물농도(mg/l)
- $S_n$  : 난분해고형유기물농도(mg/l)

(1)식을 이용하여 연속흐름 완전혼합반응조(chemostat type reactor)의 물질수지를 계산하면, 다음 식(2)가 얻어진다.

$$QS_i - QS_e - VK_h(S_e - S_n) = 0 \tag{2}$$

$$(S_i - S_e)Q/V = K_h(S_e - S_n)$$

$$(S_i - S_e)/\theta = K_h S_e - K_h S_n$$

- 여기에서  $Q$  : 유입속도(l/day)
- $V$  : 반응조용적(l)
- $S_i$  : 유입고형유기물농도(mg/l)
- $S_e$  : 유출고형물농도(mg/l)

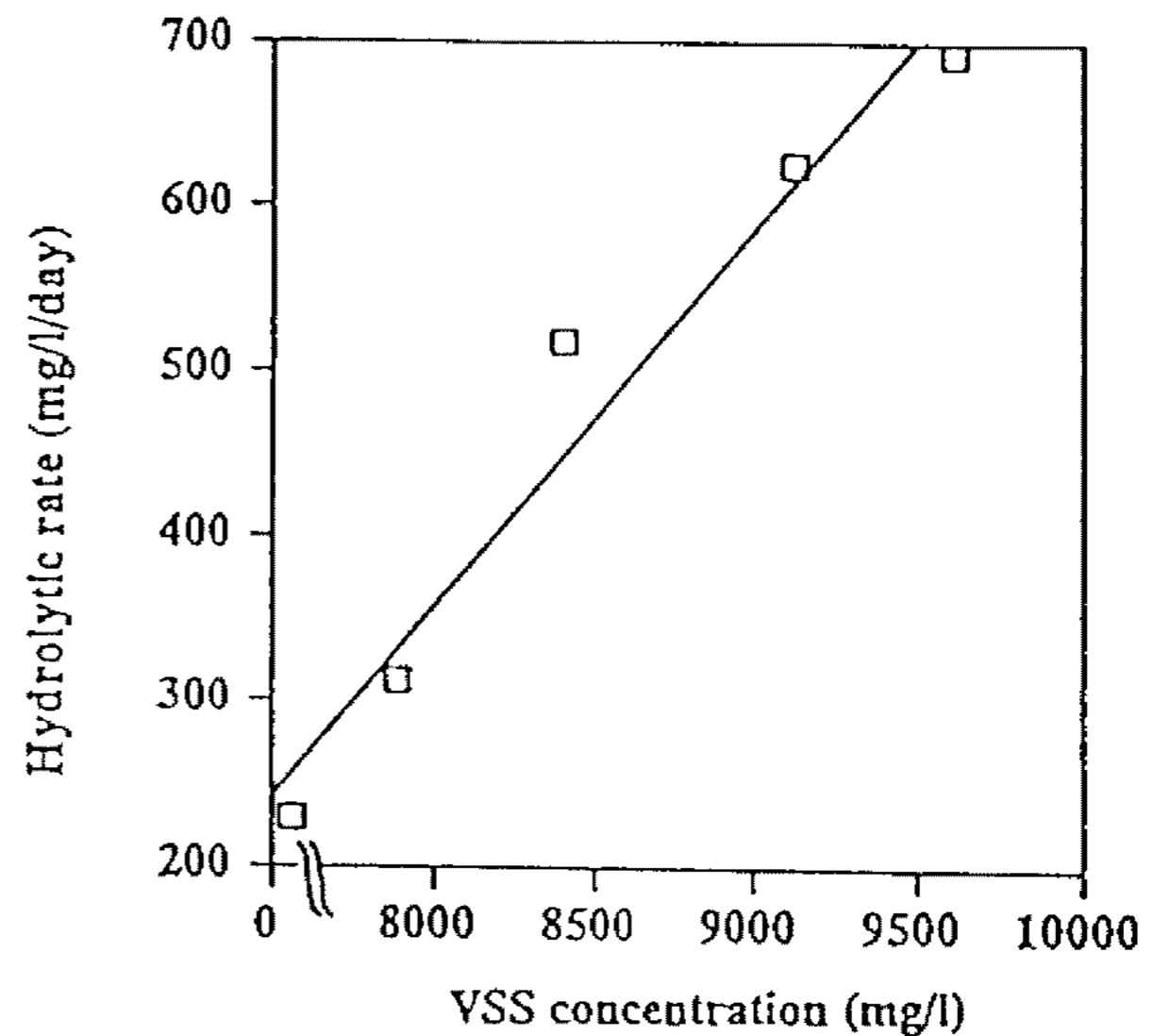


Fig. 7. Hydrolytic rate constant conclusion of VSS (ml·l<sup>-1</sup>·day<sup>-1</sup>).

$$\theta = \frac{V}{Q} : \text{수리학적체류시간(day)}$$

식(2)에서  $K_h S_n$ 은 정수이기 때문에 가수분해속도  $\{(S_i - S_e)/\theta\}$  및 유출 고형물농도  $S_e$ 에 관하여  $\{(S_i - S_e)/\theta\}$  vs.  $S_e$ 의 plot가 얻어진다. 식 (2)에 의해 각 고형유기물의 테이타를 해석하면, 각각 난분해성 유기물의 함유물  $(S_e/S_i) \cdot 100\%$  및 가수분해 속도정수  $K_h$ 를 구할 수 있어, 각 기질의 분해특성이 표현 가능하다. Fig. 7에 체류시간 변화에 따른 VSS의  $\{(S_i - S_e)/\theta\}$  vs.  $S_e$ 의 plot를 나타내었다. Plot에 대해 회귀곡선의 기울기 및 절편으로부터  $K_h$ ,  $(S_e/S_i) \cdot 100\%$  및 상관 계수(r)가 구해졌다. 얻어진 상관계수는 0.93~0.98의 높은 상관성을 나타내, 식(1)의 적용이 가능하다는 것을 나타내었다. 잉여활성오니의 경우 연속실험에 의해 구해진 가수분해속도정수는 VSS를 기준한 경우  $K_h : 0.44 \sim 0.89 \text{ day}^{-1}$ , 난분해성 물질 비율  $(S_e/S_i) \cdot 100\% : 51.2 \sim 74.6\%$ 인 것을, 또 COD를 기준한 경우  $K_h : 0.32 \sim 0.65 \text{ day}^{-1}$ , 난분해성 물질 비율  $(S_e/S_i) \cdot 100\% : 48.3 \sim 71.3\%$ 인 것을 보고하고 있다(10). 본 실험의 경우, 가수분해속도정수는 VSS를 기준한 경우  $K_h : 0.23 \sim 0.28/\text{day}$ , 난분해성 물질 비율  $(S_e/S_i) \cdot 100\% : 56.7 \sim 59.4\%$ 가 구해졌고, 또 COD를 기준한 경우  $K_h : 0.07 \sim 0.08/\text{day}$ , 난분해성 물질 비율  $(S_e/S_i) \cdot 100\% : 72.2 \sim 84.2\%$ 로서, 잉여활성오니보다 낮은 가수분해속도정수 및 높은 난분해성 물질 비가 구해져, 조류의 경우가 보다 가수분해가 어렵다는 것이 밝혀졌다.

위에서 얻어진 결과로부터, 조류는 상대적으로 분뇨, 하수오니 보다 분해가 어려운 것이 밝혀져, 앞으로 조류 유기물의 가용화에 관한 연구가 필요하다고 생각되어진다.

이상의 결과로부터, 조류는 활성슬러지, 고분자 유기 고형물질 등과 같이, 그 용출(가용화) 및 가수분해에

의한 저분자화가 반응의 저해요인이 된다는 것이 밝혀졌다. 혐기성세균에 의한 가수분해 과정은 다음과 같이 설명된다. 처리물질(조류, 잉여활성슬러지)가 호기적 상황에서 혐기적 상황으로 옮겨질 때, ① 고분자 생물중합체의 일부가 가수분해에 의해 저분자화되고, 동시에 다른 細胞内 저분자물질과 함께 細胞外로 방출된다. ② 세포벽의 가용화와 세포막 파괴(용균작용, Lysis)에 의해 고분자 생물중합체가 세포벽 밖으로 용출된다. 이렇게 용출된 고분자 중합체-단백질, 지질, 탄수화물 및 핵산 등-는 혐기성세균에 의해 생성된 細胞外 효소에 의해 가용화 된다. 그러나 혐기성세균 자체의 능력-즉 세포벽막 파괴력 및 細胞外酵素의 분비-이 부족한 경우, 가용화 및 가수분해과정이 저해되어 소화일수의 장기화, 생물분해력의 저하 및 메탄생산성 저하를 초래하게 된다. 본 실험의 경우, 혐기성세균에 의한 綠藻類 *Chlorella*屬의 생물분해율이 낮은 이유는 조류의 체내구성물질이 두꺼운 세포벽에 둘러 싸여있고, 세포벽의 구성물질이 난분해성의 셀룰로스로 되어 있으며, 세포벽의 구조가 그물(網)상의 多重구조로 되어 있기 때문이라고 생각된다(16).

한편, 이러한 문제점의 해결- 즉, 소화효율의 향상 및 메탄생산속도의 증가-를 위해, 각 처리대상물질로부터 생물분해가능한 유기물의 가용화 촉진을 위한 효과적 전처리(열화학적 및 기계적 처리)가 요구된다.

메탄발효공정의 경우, 처리물질(주로 도시하수슬러지)의 생물분해성 증가 및 탈수성 향상을 위해 열처리, 산·알칼리처리 및 초음파처리 등이 실시되어 왔다. Haug, R.T., et al.(17) 및 Stuckey, D.C., et al.(18)에 의한 잉여슬러지의 열처리 실험 결과, 처리온도의 증가에 따라 가용화율도 증가하며, 그 생물분해성 및 처리일수에서 대조계(무처리)보다 효과적임이 입증되었다. 또 Gossett, J.M., et al.(19)은 온도(150~250°C) 및 pH를 변화시켜, 셀룰로스 및 리그닌 등의 난분해성물질의 가용화율을 검토한 결과, 온도가 높을수록 용해성물질이 증가했고, 또 열처리와 산·알칼리처리를 함께 할 경우, 보다 높은 효과를 나타내었다. 한편 산·알칼리처리의 경우, 알칼리처리가 산처리에 비해 생물분해에 유리했다. 반면 강산(pH 3 이하)과 강염기(pH 10 이상)의 경우 가용화 효과는 크나, 혐기성세균에 저해를 가져왔다.

한편 T. Shimizu et al.(20, 21)은 초음파처리(처리시간 60분)에 의한 가용화 실험에서, 단백질을 기준하여, 각각 활성슬러지 60%~70%, 그람음성세균(*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) 70%~80% 및 그람양성세균(*Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus*) 50%의 가용화율을 보고하여, 초음파처리가 효과적이며, 회분실험을 통한 메탄발효실험에서, 초음파처리계가 대조계(무처리)에 비해, VFA 증가 및 메탄생산량의 증가를 가져와 초음파처리의 유효성을 입증했다. 위에 열거한 가용화율의

차이는 그람음성균의 세포벽은 단백질과 지질의 약한 상호작용에 의해 형성되어 있는 세포질막과 외막 및 얇은 펩티드글루칸층으로 되어 있는 반면, 그람양성균의 세포벽은 공유결합에 의해 구성된, 즉 구조적으로 강한 자루모양의 그물구조를 가진 多重層의 두꺼운 펩티드글루칸층을 주성분으로 하고 있다. 따라서, 그람양성균이 초음파 등의 기계적충격에 강하기 때문에, 그람음성균에 비하여, 세포내성분의 용출이 곤란했다고 생각된다. 또, 잉여활성오니의 경우, 多種의 그람양성균과 그람음성균으로 구성되어 있어, 양자의 중간치의 결과를 나타내었다고 생각되어 진다. 조류의 경우, 두꺼운 망사형의 셀룰로스층을 주성분으로 하는 세포벽 구조로 되어 있어, 가용화가 더 어려우리라 생각된다.

이상에 열거한 전처리 실험의 결과, 메탄발효공정에서 재료의 가수분해단계가 전체반응속도를 제어하는 경우, 전처리에 의한 재료의 가용화가 혐기적 분해율 향상 및 메탄생산속도의 증가에 효과적임을 알 수 있었다. 조류도 잉여활성오니처럼 가수분해단계가 전체반응을 제어하고 있고, 세포벽에 둘러 싸인 유기체라는 점에서 유사성을 나타내어, 세포벽 파괴에 의한 가용화율의 증가가 반응을 향상을 위한 효과적 전처리법의 하나라 생각되며, 차후 상기 전처리법의 적용에 의한 검토가 요구된다.

## 요 약

미세조류 *Chlorella vulgaris*를 기질로 하여 메탄발효에 의한 회분실험 및 연속실험을 실시한 결과, 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

회분실험에서 조류의 분해는 경과 일수 10일을 기준하여 2단계로 구분 가능하고, 조류의 성분 중에서 분해되기 쉬운 부분은 최초의 10일만에 거의 분해되었다. 30일간의 회분실험에 있어, 기질농도 1400~36000 mg/l까지는 경시변화와 함께 가스 생성 속도가 직선적으로 증가하여, 적정 기질농도는 이 범위였다. 연속실험에 있어서는 중간대사물질인 용해성 유기물이 빠르게 소비되어, 반응조내에 축적되지 않았다. 즉 고품 유기물의 가수분해속도가 공정 전체를 제어했다. 생성되는 휘발성 유기산의 농도의 크기는 acetic acid > propionic acid > n-butylic acid > i-valeric acid > n-valeric acid > i-butylic acid의 순서였다. 조류의 분해가능성 유기물의 가수분해속도는 외견상 1차반응식으로 표현 가능하다. 또 가수분해속도정수는 VSS를 기준하여  $K_h$ : 0.23~0.28 day<sup>-1</sup>, 난분해성 물질 비율( $S_e/S_i$ )·100%: 56.7~59.4%가 구해졌고, COD를 기준한 경우  $K_h$ : 0.07~0.08 day<sup>-1</sup>, 난분해성 물질 비율 ( $S_e/S_i$ )·100%: 72.2~84.2%가 구해졌다. 한편, 조류의 가용화를 위해 열처리, 알칼리처리 및 초음파처리에 의한 검토가 요구된다.

## 참고문헌

1. 高迅正基 編. 1981. 藻類培養による炭酸固定~地球を救うバイオテクノロジー. Pp. 62-81. オ-ム社, 東京.
2. 鈴木周一. 1984. バイオマスエネルギー-變換. Pp. 99-127. 講談社, 東京.
3. Golueke, C.G. and W.J. Oswald. 1959. Biological conversion of light energy to the chemical energy of methane. *Appl. Microbiol.* **7**: 219-227.
4. Samson, R. and A. LeDuy. 1982. Biogas production from anaerobic digestion of *Spirulina maxima* algal biomass. *Biotechnol. Bioeng.* **24**: 1919-1924.
5. Eisenberg, D.M., W.J. Oswald, J.R. Benemann, R.F. Goebel, and T.T. Tibuizi. 1980. Methane fermentation of microalgae/1st international conference of anaerobic digestion. Pp. 99-111. Applied Science Publishers Ltd., London.
6. Ghosh, S., D.L. Klass, and D.P. Chynoweth. 1981. Bioconversion of *Macrocystis pyrifera* to methane. *J. Chem. Tech. and Biotech.* **31**: 791-807.
7. 日本下水協會. 1985. 下水試験方法. Pp. 105-107. 日本下水道協會. 東京.
8. 福井作藏. 1990. 還元糖の定量法. Pp. 50-52. 學藝出版センター. 東京.
9. Lowry, O.H., N.J. Rosebrough, A.L. Farr, and R.J. Randall. 1951. Protein measurement with folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* **193**: 265-275.
10. APHA. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. Part 5220C. 18th ed. American Public Health Association.
11. 강창민, 김병태. 1996. Methane 발효에 의한 미세조류의 분해특징 및 미생물학적 거동. 한국폐기물학회지 **13**: 138-144.
12. 李玉友. 1989. 嫌氣性消化において下水汚泥の分解機構に関する研究. 東北大學 博士學位論文.
13. 遠藤銀朗, 野池達也, 松本順一郎. 1982. 嫌氣性消化の酸生成相においてセルロースとグルコースの分解. 土木學會論文集 **320**: 67-76.
14. 巖泰丰, 佐藤和明, 野池達也, 松本順一郎. 1986. 糞尿の嫌氣性消化において酸生成細菌に及ぶpHの影響. 水質汚濁研究 **9**: 30-37.
15. 環境技術研究會. 1981. 微生物による環境制御・管理技術マニユアル-環境微生物と下廢水・廢棄物處理・有效利用技術の基礎と應用-. Pp. 374-375. 理工新社. 大阪.
16. 微生物學ハンドブック編纂委員會 編. 1986. 圖解微生物學ハンドブック. Pp. 149-152. 丸善(株). 東京.
17. Haug, R.T., T.J. LeBrun, and L.D. Tortorici. 1983. Thermal pretreatment of sludge-a field demonstration. *JWPCF.* **55**: 23-25.
18. Stuckey, D.C. and P.L. MacCarty. 1984. The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. *Water Research.* **18**: 1343-1353.
19. Gossett, J.M. and P.M. McCarty. 1978. Heat treatment of refuse for increasing anaerobic biodegradability. *AICHE Symposium Series.* **72**: 64-71.
20. 清水達雄, 工藤憲三, 那須義和. 1992. 嫌氣性消化プロセスにおける前處理としての餘剩汚泥の超音波處理. 用水と廢水 **34**: 25-30.
21. Shimazu, T., K. Kudo and Y. Nasu. 1993. Anaerobic waste activated sludge digestion~a bioconversion mechanism and kinetic model. *Biotechnol. Bioeng.* **41**: 1082-1091.

(Received 1 August 1996)