

농산 바이오매스의 메탄 생산 퍼텐셜

신국식 · 김창현¹ · 이상은 · 윤영만^{1*}

환경대학교 기후변화연구센터, ¹환경대학교 바이오가스연구센터

Biochemical Methane Potential of Agricultural Waste Biomass

Kook-Sik Shin, Chang-Hyun Kim¹, Sang-Eun Lee, and Young-Man Yoon^{1*}

Climate Change Research Center, Hankyong National University, Anseong, 456-749, Republic of Korea

¹Biogas Research Center, Hankyong National University, Anseong 456-749, Republic of Korea

Recently, anaerobic methane production of agricultural waste biomass has received increasing attention. Until now domestic BMP (Biochemical methane potential) studies concerned with agricultural waste biomass have concentrated on the several waste biomass such as livestock manure, food waste, and sewage sludge from WWTP (Waste water treatment plant). Especially, the lack of standardization study of BMP assay method has caused the confused comprehension and interpretation in the comparison of BMP results from various researchers. Germany and USA had established the standard methods, VDI 4630 and ASTM E2170-01, for the analysis of BMP and anaerobic organic degradation, respectively. In this review, BMP was defined in the aspect of organic material represented as COD (Chemical oxygen demand) and VS (Volatile solid), and the influence of several parameters on the methane potential of the feedstock was presented. In the investigation of domestic BMP case studies, BMP results of 18 biomass species generating from agriculture and agro-industry were presented. And BMP results of crop species reported from foreign case studies were presented according to the classification system of crops such as food crop, vegetables, oil seed and specialty crop, orchards, and fodder and energy crop. This review emphasizes the urgent need for characterizing the innumerable kind of biomass by their capability on methane production.

Key words: Agricultural byproduct, Biomass, BMP, Anaerobic digestion

서 언

바이오매스는 광합성 반응을 통해 태양 에너지가 화학 에너지로 저장되어 형성되는 식물의 생체량을 말하며, 이 광합성 1차 산물을 섭취·분해하는 생태계내 소비자와 분해자의 생체량도 근본적으로 태양 에너지에서 기원한다는 점에서 바이오매스에 포함된다. 특히 농산업은 작물재배, 가축사양, 가공 및 유통 과정에서 다양한 농산 부산물을 발생시키며, 이러한 농산 부산물은 모두 태양 에너지에서 기원하는 바이오매스이다.

근래 기후변화와 화석연료의 고갈로 인해 전 세계적으로 다양한 신·재생 에너지원의 개발에 노력하고 있으며, 그중 온실가스인 이산화탄소를 증가시키지 않으면서 화석 연료를 직접 대체할 수 있는 바이오에너지는 향후 가장 실용적 가치가 높은 재생에너지원으로 평가받고 있다. 우

리나라의 경우 제3차 신재생에너지 기술개발 및 이용·보급 기본계획 (MKE, 2008)을 보면 2030년까지 전체 에너지 중 신·재생에너지의 비중을 11%까지 확대하는 목표를 수립하고 있으며, 이 목표 달성을 위해 신·재생에너지 중 2008년 기준 8.1%에 불과한 바이오에너지 비중을 2030년까지 31.4%로 확대하는 계획을 수립하고 있어, 향후 국가 에너지 확보 계획에서도 바이오에너지가 핵심적인 위치를 차지하고 있는 상황이다.

바이오에너지는 바이오매스를 이용하는 재생에너지이다. 바이오매스는 용도별로 자원식물계 바이오매스, 미이용계 바이오매스, 폐기물계 바이오매스로 분류할 수 있다. 자원식물계 바이오매스는 유채, 대두 등 유지식물로부터 바이오디젤을 생산하거나 식물의 전분 또는 셀룰로오스로부터 바이오에탄올을 생산할 수 있는 바이오매스 자원이며, 미이용계 바이오매스는 짚, 왕겨와 같이 직접연소, 사료, 퇴비의 원료 등으로 사용이 가능하나 아직 이용사례가 미흡한 바이오매스 자원이다. 폐기물계 바이오매스는 그 대로 방치하는 경우 환경에 악영향을 초래할 소지가 있어 별도의 처리가 요구되는 바이오매스 자원이다. 따라

접수 : 2011. 9. 2 수리 : 2011. 10. 10

*연락처 : Phone: +82316705335

E-mail: yyman@hknu.ac.kr

서 농산 부산물은 미이용계 또는 폐기물계 바이오매스로 분류할 수 있다. 이들을 에너지로 전환하는 기술로는 가스화(Gasification), 열분해(Pyrolysis), 단순연소(Combustion)에 의한 열화학적 변환 기술과 혐기성 소화(Anaerobic digestion)에 의한 생물학적 전환 기술이 있으며(Hong, 2008), 이중 혐기소화에 의한 바이오가스 생산 기술은 가장 실행 가능한 기술로 평가되고 있다.

바이오가스 생산 기술은 산소가 없는 극도의 환원상태에서 혐기성 미생물이 가수분해(Hydrolysis), 산생성(Acidogenesis), 초산생성(Acetogenesis), 메탄생성(Methanogenesis)의 단계를 거쳐 유기물로부터 메탄가스를 생산하는 생물학적 전환 기술(Kim and Yoon, 2007)로서, 생태계에서는 습지, 논과 같이 유기물이 풍부하고 환원상태가 조성되는 곳에서 자연적으로 일어나는 반응이다. 바이오가스 생산 공정은 이러한 혐기미생물학적 반응을 온도, pH, 유기물 부하 등을 제어하여 공정화한 것으로 이미 유럽, 미국 등지에서는 널리 보급되어 있는 공정 기술 체계이다.

우리나라에서는 농산부산물을 원료로 하여 10여기의 바이오가스 플랜트가 가동 중에 있으며(ME, 2009), 현재까지 이용되는 농산 바이오매스는 주로 양돈 슬러리와 음식물 쓰레기에 국한하고 있다. 양돈 슬러리와 음식물 쓰레기는 도시와 농촌에서 처리에 가장 어려움을 겪고 있는 폐기물계 바이오매스로서, 혐기소화 공정이 유기물의 분해와 바이오가스 생산을 동시에 달성할 수 있다는 매력 때문에 이 원료들에 대하여 우선적으로 진행되고 있는 상황이다. 우리나라 대부분의 전업 양돈농가의 경우 양돈 분뇨, 세척수를 모두 혼합시키는 슬러리 돈사를 채택하고 있다. 따라서 발생 슬러리의 수분함량이 95~98%로 높고 상대적으로 메탄생성의 기질이 되는 유기물 함량이 낮으며, 계절별(하절기, 동절기)로 물 사용량 변동에 따라 슬러리 중 유기물 부하량의 변동폭이 커서 혐기소화 공정을 안정적이고 경제적으로 운전하는데 어려움이 있다. 한편 음식물 쓰레기는 유기물 함량이 총고형물 함량이 14~18%로 매우 높으나, 현행의 비료관리법상 최종 혐기 소화액의 액비 처리가 불가하여 별도의 정화처리공정이 요구되고 있는 상황이다. 이에 Yoon et al. (2011)은 양돈 슬러리와 음식물쓰레기의 통합소화를 통해 양돈 슬러리가 지니는 미생물 안정성과 음식물 쓰레기가 지니는 높은 유기물 함량의 장점을 이용하는 통합 혐기소화 방안을 제시하기도 하였다. 특히 최근 농촌진흥청(2010)에서는 비료공정규격 중 가축분뇨발효액에 대하여 혐기성 소화시설을 거치는 경우 농립부산물류 및 음식물 쓰레기를 30%이내에서 사용할 수 있도록 신규 고시하고 있어, 가축분뇨와 음식물 쓰레기의 통합 혐기소화는 최종 소화액을 액비로 이용 가능하다는 점에서 농산 부산물의 효율적인 에너지 이용 방안이기도 하다. 그러나 우리나라의 경우 가축분뇨를 제외하고는 농업분야

에서 발생하는 농산 부산물의 혐기소화 특성에 관한 분석 연구가 매우 미흡한 실정이다.

각종 농산부산물의 혐기소화특성은 메탄 생산 퍼텐셜(BMP, Biochemical methane potential) 분석으로 나타낼 수 있다. 메탄 생산 퍼텐셜의 분석은 혐기소화 공정의 유입설계에서 원료의 종류 및 특성별로 바이오가스 및 메탄 생산 효율을 평가하고 혐기소화 과정에서 나타날 수 있는 다양한 독성 및 저해 효과를 검토하는 중요한 정보를 제공한다. 따라서 외국에서는 지난 30년간 많은 연구자들에 의해 다양한 유기성 부산물 및 폐기물에 대한 메탄 생산 퍼텐셜 연구가 진행되어 왔다(Angelidaki, 2009). 그러나 이러한 많은 연구결과에도 불구하고 유기물 분해율과 메탄생산 퍼텐셜의 연구결과를 연구자 간에 직접 비교하는데는 많은 어려움이 있으며, 이는 사용된 장비의 다양성 이외에도 혐기미생물 접종액(Raposo et al., 2006), 배지의 양분균형(Shelton and Tiedje, 1984), pH, 혐기반응기 안의 여유 공간(Head space) 등 메탄 생산 퍼텐셜 분석 환경의 차이에서 기인한다.

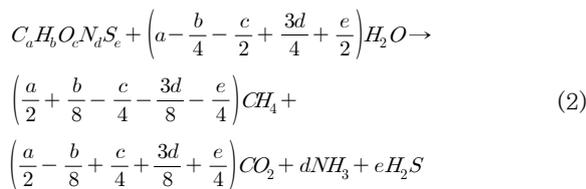
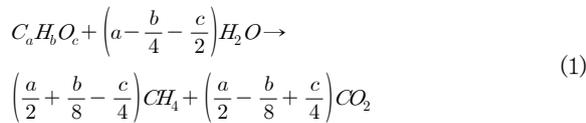
따라서 독일의 경우 유기물의 메탄 생산 퍼텐셜과 혐기 분해를 측정을 위한 표준 분석법인 VDI 4603 (2006)을 확립하여 운영하고 있으며, 미국의 경우 유기물의 혐기 분해율을 측정하는 ASTM E2170-01 (2008)을 확립하여 다양한 유기물의 혐기적 메탄 생산 퍼텐셜과 혐기 분해율의 분석을 표준화 하고 있다.

국내에서는 매우 제한적이긴 하나 1980년대 초반에 식물박류(Lim and Park, 1982a), 강피류(Lim and Park, 1983), 식품가공 슬러지(Lim, 1980; Lim and Park, 1982b) 등의 농산부산물의 메탄 생산 퍼텐셜이 보고된 바 있으며, 환경적인 처리의 중요성으로 인하여 가축분뇨, 하수 슬러지, 음식물쓰레기 등에 대한 메탄 생산 연구가 주를 이루고 있다. 특히 메탄 생산 퍼텐셜과 유기물 분해율의 측정 방법은 현재까지 표준화가 이루어지지 않아 다양한 연구자들에 의한 실험결과와의 직접 비교가 불가한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 국내 메탄 생산 퍼텐셜 표준화를 위하여 국외 표준 분석법을 독일(VDI 4603, 2006)과 미국(ASTM E2170-01, 2008)의 사례를 중심으로 살펴보고, 메탄 생산 퍼텐셜의 정의, 분석방법, 영향인자, 기술적인 계산 방법을 정리하였다. 또한 국내·외 농산 바이오매스의 메탄 생산 퍼텐셜 측정 현황을 살펴보고자 국내는 1980년대에 실시되었던 볏짚 등 18종의 농산 바이오매스와 식품산업부산물 등의 연구 자료를 조사·검토하고, 국외는 최근 30년간 43종의 농산 바이오매스에 대하여 216건의 메탄 생산 퍼텐셜을 조사하여 국내 연구결과와 비교하였다.

본 론

이론적 메탄 퍼텐셜 (Theoretical methane potential, B_{th})
 이론적 메탄 퍼텐셜은 유입원료 중의 유기물 전량이 혐기적 미생물 화학 반응을 통해 메탄으로 전환되는 것으로 가정하여 구한 잠재적인 메탄 생산 능력이다. 이론적 메탄 퍼텐셜은 혐기소화조로 유입되는 유기물의 원소분석 결과를 기초로 유기물의 분해 반응식을 이용하여 화학양론적으로 계산할 수 있으며, Buswell and Müller (1952)의 유기물 분해 반응식 (식 1)과 Boyle (1976)의 확장된 유기물 분해 반응식 (식 2)을 이용하여 이론적 메탄 퍼텐셜을 계산할 수 있다.



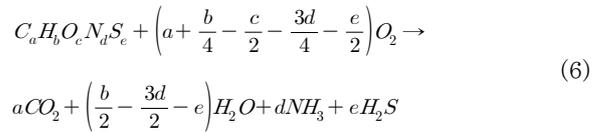
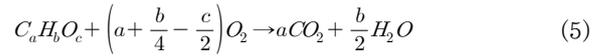
여기서 a, b, c, d 및 e는 각각 유기물을 조성하고 있는 C, H, O, N 및 S의 상대적 숫자이다.

이론적 메탄 퍼텐셜의 계산은 유기물의 표시방법에 따라 휘발성 고형물 (Volatile solid, VS) 또는 화학적 산소 요구량 (Chemical oxygen demand, COD)을 가지고 각각 산출할 수 있으며, 휘발성 고형물을 기초로 하는 경우 각각 식 (3), 식 (4)을 이용하여 회화법으로 측정하는 휘발성 고형물 (kg)당 표준상태 (0°C, 1기압)에서 550°C에서의 메탄가스량 (Nm³)으로 계산한다.

$$B_{th} (Nm^3 kg^{-1} VS_{added}) = 22.4 \times \left[\frac{\left(\frac{4a+b-2c}{8}\right)}{12a+b+16c} \right] \quad (3)$$

$$B_{th} (Nm^3 kg^{-1} VS_{added}) = 22.4 \times \left[\frac{\left(\frac{4a+b-2c-3d-2e}{8}\right)}{12a+b+16c+14d+32e} \right] \quad (4)$$

한편 화학적 산소 요구량을 기초로 하는 경우, 각각 식 (5) 및 (6)과 같이 Buswell and Müller (1952)과 Boyle (1976)의 유기물 분해반응식을 기초로 변환한 유기물의 산화 분해 반응식을 이용하여 식 (7)과 (8)을 이용하여 계산할 수 있다. 식 (7)과 (8)에 의한 단위 화학적 산소 요구량 대비 메탄 생산량은 유기물 전량이 메탄으로 전환되는 경우 0.35 Nm³ kg⁻¹ COD_{added} 이다.



$$B_{th} (Nm^3 kg^{-1} COD_{added}) = 22.4 \times \left[\frac{\left(\frac{4a+b-2c}{8}\right)}{\left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) \times 32} \right] = 0.35 \quad (7)$$

$$B_{th} (Nm^3 kg^{-1} COD_{added}) = 22.4 \times \left[\frac{\left(\frac{4a+b-2c}{8}\right)}{\left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} - \frac{3d}{4} - \frac{e}{2}\right) \times 32} \right] = 0.35 \quad (8)$$

이론적인 메탄 퍼텐셜은 앞에서 서술한 바와 같이 모든 유기물이 메탄가스로 전환된다는 가정 하에 이론적으로 산출되는 값으로서 해당 원료를 혐기소화 하는 경우 최종적으로 얻을 수 있는 최대 메탄 퍼텐셜을 의미한다. 그러나 실제 실험에서는 유입 유기물의 5~10%가 혐기소화 미생물 반응 중 혐기 미생물 균체 증식에 이용된다 (VDI 4603, 2006). 따라서 실제 혐기소화 과정에서 생산할 수 있는 최대 메탄 퍼텐셜은 이론적 메탄 퍼텐셜에 비하여 7~10% 낮으며, 유기물의 분해율을 계산 하는 경우 균체의 바이오매스 생산량을 고려하여 계산하여야 한다.

메탄 생산 퍼텐셜 (BMP, Biochemical methane potential)

메탄 생산 퍼텐셜 (BMP) 측정법은 회분식 (Batch) 혐기 반응을 이용하여 혐기소화 과정에서 나타나는 유입 원료의 혐기 미생물적 독성 및 저해 정도를 정성적으로 파악하거나 정량적으로 유기물의 최종 메탄 퍼텐셜 (Ultimate methane potential, Bu)을 결정하기 위하여 고안한 방법이다. Hungate (1969)에 의해 혐기성 미생물의 배양법이 개발된 이후, Owen et al. (1979)에 의해 회분식 반응기 내의 가스발생량을 누적 메탄 발생량으로 나타내어 투입 기질에 대한 메탄 수율을 계산함으로써 유기물의 분해도를 측정하는 메탄 생산 퍼텐셜 분석법이 고안하였다. 이후 Shelton and Tiedje (1984)는 기존의 메탄 생산 퍼텐셜 분석법에서 이산화탄소의 용해로 인해 바이오가스 발생량을 정확하게 정량하기에는 한계가 있다는 점을 지적하였으며, Chynoweth et al. (1993)과 Angelidaki and Sanders (2004)는 유기물의 안정된 혐기소화를 위해 균일한 배지 (Medium)를 이용하는 메탄 생산 퍼텐셜 분석법을 제시하였다.

메탄 생산 퍼텐셜 측정은 유기물의 혐기적 미생물 분해

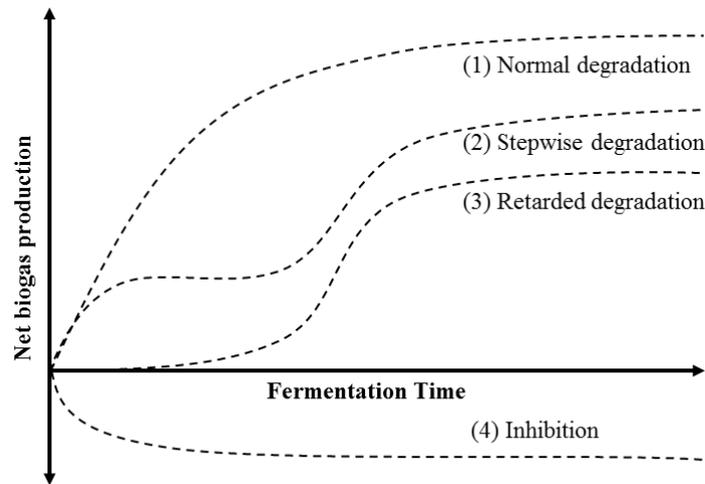


Fig. 1. Typical shapes of biochemical methane producing curve (VDI 4630, 2006).

반응에 근거를 두고 있으므로, 그 정확도와 정밀도는 유기물의 혐기소화에 미치는 다양한 영향인자들에 의해 영향을 받는다. 유기물의 혐기적 분해 과정은 매우 복잡하고, 원료의 물리화학적 특성, 반응기 안의 혐기 미생물 군집 분포, 혐기미생물의 생화학적 반응, 혐기소화 반응조건등과 밀접하게 연관되어 있다. 특히 혐기소화 과정은 거대 유기물(탄수화물, 지방, 단백질)로부터 메탄가스가 생성되기까지 가수분해 단계 (Hydrolysis), 산생성 단계 (Acidogenesis), 초산생성 단계 (Acetogenesis), 메탄생성 단계 (Methanogenesis)를 차례로 거치고, 각각의 혐기소화 단계마다 서로 다른 기능의 미생물이 관여하고 있어, 메탄 생산 퍼텐셜의 측정 과정은 반응기내의 미생물의 성장, 군집, 상호 반응의 안전성 등에 의해 큰 영향을 받는다. 그러므로 메탄 생산 퍼텐셜 측정을 위한 반응기를 준비하는데 있어 혐기미생물 접종액, 배지의 양분균형, pH, 혐기반응기 안의 여유 공간 (Head space) 등 반응기 환경의 차이에 따라 유기물 분해율과 메탄생산 퍼텐셜이 차이를 보일 수 있다. 따라서 최근 Angelidaki et al. (2009)는 기존의 연구결과를 조사하여 메탄생산 퍼텐셜에 영향을 주는 인자들 중 기질 (원료)의 특성과 입자크기, 접종액의 준비 방법, 접종액의 미생물 활성도, 혐기배지를 정의하였으며, 측정과정에서 바탕실험 (Blank)과 대조실험 (Control)의 준비, 반복수, 교반방법 등 혐기 반응기의 준비 방법을 제시하였다.

메탄 생산 퍼텐셜 분석으로부터 얻을 수 있는 정량적인 분석방법은 아래 BMP 자료 분석에서 기술하고자 하며, 메탄 생산 퍼텐셜 분석으로부터 파악할 수 있는 정성적인 혐기소화 특성은 Fig. 1 (VDI 4630, 2006)과 같이 누적 메탄생산량 곡선 또는 누적 바이오가스 생산량 곡선의 형태로부터 파악할 수 있다. Fig. 1의 순바이오가스 생산량 (Net biogas production)은 총바이오가스 생산량과 접종 슬러리에서 발생하는 바이오가스 발생량의 차이로 나타낸다. 일

반적인 이분해성 유기물은 빠르게 바이오가스로 전환되므로 배양 초기에 누적 바이오가스 생산 곡선이 급격한 증가를 나타내면서 유형 (1)의 곡선 형태를 보인다. 반면에 혐기적 분해과정에 어려움이 있는 난분해성 유기물 (예, 리그닌)을 포함하는 원료의 경우 배양 초기 바이오가스 생산이 미미하고 배양 기간이 경과하면서 점차적으로 바이오가스 생산이 증가하는 유형 (3)과 같은 지연된 누적 바이오가스 생산 곡선을 나타낸다. 유형 (3)과 같은 곡선의 형태는 배양 초기 약한 저해 (Inhibition) 작용이 있는 경우나 접종액내 중 혐기미생물의 활성이 매우 낮아 미생물 성장 단계 중 지체성장기 (Lag growth phase)가 장기화 되는 경우에도 나타난다. 한편 유기물의 분해가 두 단계로 나뉘어 진행되는 경우 유형 (2)와 같은 계단식 누적 바이오가스 생산 곡선을 보인다. 이는 원료 중 유기물의 분해 특성이 상이한 그룹이 존재하는 경우이거나 이상 (Two phase)의 분해반응이 진행되는 경우이다. 유형 (4)는 바탕실험 (접종 슬러리)보다 바이오가스 생산이 낮은 경우로서 강한 독성 (Toxicity)이나 저해 (Inhibition) 작용이 일어나는 경우에 나타난다. 그러나 실험을 통해서 얻는 누적 바이오가스 생산 곡선은 종종 다양한 유형의 곡선형태가 중첩되는 사례도 많다.

BMP 자료의 정량 분석 BMP 측정과정은 혐기미생물의 미생물 화학적 반응을 통한 유기물의 분해과정을 정량화하는 것으로 온도, 접종액의 양, 접종액 중의 혐기미생물의 활성, 배지 조건 등은 혐기 미생물의 활성에 영향을 줄 수 있다. 또한, 바이오가스는 메탄 (CH_4), 이산화탄소 (CO_2), 수소 (H_2), 황화수소 (H_2S), 암모니아 (NH_3), 휘발성 지방산 (VFAs, Volatile fatty acids), 수증기 (H_2O), 기타 악취물질 (예, CH_3SH , $(CH_3)_2S$ 등)의 혼합기체로서 원료의 특성과 미생물 반응 특성에 따라 구성성분의 비율

차이를 나타낸다. 따라서 BMP 시험 분석은 시료마다 동일한 조건에서 수행하며, 물리화학적 이론을 기초로 바이오가스 중의 메탄과 이산화탄소의 함량을 보정하여 산출한다. 메탄 생산 퍼텐셜을 얻기 위해서는 생산 바이오가스 중 메탄의 생산량을 정량적으로 계산하여 산출하며, 유기물의 분해율을 얻기 위해서는 유기물 (C)의 주요 분해산물인 메탄과 이산화탄소를 동시에 계산하여 투입유기물의 양에 대한 메탄과 이산화탄소 생산량의 비율로 산출한다. 이산화탄소의 경우 상대적으로 용해성이 큰 기체로서 회분식반응기 안의 혐기 소화액 중에 다량으로 용해되어 탄산 (CO₃²⁻) 또는 중탄산 (HCO₃⁻) 이온 형태로 존재한다. 따라서 바이오가스 중의 메탄과 이산화탄소만을 가지고 유기물의 분해율을 계산하는 경우 오차를 유발할 수 있다. 유기물의 혐기적 분해율 분석을 목적으로 하는 ASTM (2008)에서는 소화액의 알칼리도 (Alkalinity)를 측정하여 탄산 (CO₃²⁻) 또는 중탄산(HCO₃⁻) 이온을 유기물에 포함시키고 있으나, VDI 4630 (2006)에서는 유기물의 분해율의 계산에서 탄산 (CO₃²⁻) 또는 중탄산 (HCO₃⁻) 이온을 배제하는 특성이 있다. VDI 4630 (2006)이 유기물 분해율에서는 오차를 유발할 수 있으나 다양한 영향인자에 대한 보정방법과 유기물 분해율의 산출방법을 소개하고 있어 본 논문에서는 VDI 4630 (2006)의 보정식들을 소개하였다.

바이오가스 중 수분함량의 보정 바이오가스 중에 포화상태로 존재하는 수분은 반응기 또는 가스 포집백의 온도에 따라 포화수증기압이 변화한다. 따라서 생산된 바이오가스의 양 (Nm³)을 정량적으로 산출하기 위하여 해당 온도에서의 포화수증기압을 이용하여 수증기의 양을 보정하고 기체의 온도, 압력, 부피 간의 물리화학적 법칙에 따라 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 건조 바이오가스 (Nm³)를 계산 (식 9)한다.

$$V_{Biogas} (Nm^3) = V_{Biogas\ at\ T^{\circ}C} (m^3) \times \frac{273}{(273 + T)} \times \frac{(760 - P)}{760} \quad (9)$$

V_{Biogas} : 0°C, 1 기압에서의 바이오가스의 부피 (Nm³)

$V_{Biogas\ at\ T^{\circ}C}$: T °C에서의 바이오가스의 부피 (m³)

T : 온도 (°C)

P : T °C에서의 물의 수증기압 (mmHg)

반응기 빈 공간 (Head space) 보정 유기물의 BMP 측정과정에서 배양기간중 바이오가스는 지속적으로 발생하고, 혐기 미생물의 반응특성에 따라 메탄의 농도도 계속 변화한다. 특히 혐기소화의 초기과정에서는 혐기미생물이 안정화하는 과정에서 지체성장기 (Lag growth phase)를 가지게

되며, 이어서 지수성장기 (Exponential growth phase)로 전환되는데, 이 과정에서 바이오가스 중 메탄의 농도는 급격히 증가하게 된다. 따라서 회분식 반응기안의 빈 공간에는 외부로 배출되지 않는 바이오가스가 잔류하고, 이러한 잔류 바이오가스는 다음 측정 시 바이오가스 중 메탄 농도에 영향을 준다. 따라서 측정간에 잔류 바이오가스의 양과 메탄농도를 지속적으로 보정 (식 10)해 주어야 한다.

$$C_{headspace - corr} = C_{t_2} + (C_{t_2} - C_{t_1}) \frac{V_{headspace}}{V_{biogas}} \quad (10)$$

$C_{headspace - corr}$: 바이오가스 중 구성성분의 교정농도 (% v v⁻¹)

C : 바이오가스 중 구성성분의 농도 (% v v⁻¹)

$V_{headspace}$: 반응기 상부 빈공간의 부피 (mL)

V_{biogas} : 바이오가스 생산량 (mL)

t : 측정 시간 (t₂>t₁)

CH₄와 CO₂ 농도 보정 유기물은 유기물중의 탄소, 질소, 산소, 수소, 황 등이 분해되면서 생산되는 메탄, 이산화탄소, 암모니아, 황화수소를 생산하는데, 일반적으로 바이오가스의 주요 구성성분은 메탄과 이산화탄소이다. 따라서 전체 바이오가스 중 암모니아와 황화수소를 배제하고 메탄과 이산화탄소가 주성분이 되도록 (식 11)하는 과정이다. 일반적으로 식물성 농산 바이오매스는 바이오가스 중 메탄과 이산화탄소를 주요 구성성분으로 하나, 동물성 농산 바이오매스는 메탄, 이산화탄소 이외에 암모니아를 다량 발생시킨다. 따라서 단백질을 다량으로 함유하는 동물성의 농산 바이오매스는 별도로 질소에 대한 보정이 요구되나 아직까지 암모니아의 발생량을 보정한 연구사례는 없는 실정이다.

$$C_{CH_4, CO_2 - corr} = C_{CH_4(CO_2)} \times \frac{100}{C_{CH_4} + C_{CO_2}} \quad (11)$$

$C_{CH_4, CO_2 - corr}$: 바이오가스 중 구성성분의 교정농도 (% v v⁻¹)

$C_{CH_4(CO_2)}$: 바이오가스 중 메탄 또는 이산화탄소의 측정 농도 (% v v⁻¹)

C_{CH_4} : 바이오가스 중 메탄의 측정 농도 (% v v⁻¹)

C_{CO_2} : 바이오가스 중 이산화탄소의 측정 농도 (% v v⁻¹)

접종액에 의한 가스발생량 보정 BMP측정을 위한 기질의 배양과정에서 투입되는 접종액은 혐기미생물 이외에도 잔류 유기물을 포함하고 있으며, 이들 잔류 유기물은 BMP배양 과정에서 바이오가스로 전환된다. 접종액으로부터 기인하는 바이오가스는 기질에서 기인하지 않음으로 이를 식 (12)와 같이 보정하여 준다.

$$V_{CH_4-seedingsludge} = \frac{\sum V_{CH_4-seedingsludge} \times m_{seedingsludge}}{m_{Control}} \quad (12)$$

$V_{CH_4-seedingsludge}$: 혼합 시료 중 접종액으로부터의 메탄가스 생산량 (NmL)

$\sum V_{CH_4-seedingsludge}$: 접종액 (Control)의 누적 메탄가스 생산량 (NmL)

$m_{seedingsludge}$: 혼합시료 중 접종액에서 기인하는 휘발성고형물량 (g)

$m_{Control}$: 접종액 (Control)의 휘발성고형물량 (g)

회분 (Ash) 함량 보정 원료중 총고형물은 바이오가스로 전환되는 탄소, 수소, 산소, 질소, 황 이외에 회분을 포함하고 있다. 회분은 광물질로서 가축분뇨의 경우 10~20% (w/w)의 회분을 포함한다. 회분의 경우 바이오가스로 전환되지 않는 부분으로 유기물 분해율을 계산하는데 제외시키며, 회분의 보정은 식 (13)과 같다.

$$V_{sfpp} = \frac{\sum V_n \times 10^4}{m \times w_T \times w_{IL}} \quad (13)$$

V_{sfpp} : 기질의 단위 메탄생산량 ($Nm^3 kg^{-1} VS_{added}$)

$\sum V_n$: 기질의 순메탄생산량 (Nm^3)

m : 기질의 질량 (kg)

w_T : 기질의 총고형물량 (% , $w w^{-1}$)

w_{IL} : 기질의 휘발성고형물량 (% , $w w^{-1}$)

유기물 분해율의 계산 유기물의 혐기 분해율은 유기물 표현 방식에 따라 화학적 산소요구량 (COD) 또는 휘발성 고형물량 (VS)를 기준으로 계산한다. ASTM (2008)의 경우 유기물 분해율을 계산하는데 총유기탄소 함량 (Total organic carbon)을 기준으로 산출하는 것을 특징으로 하고 있다. 그러나 농산 바이오매스는 약 15~20%의 고형물을 가지는 고상 또는 슬러리상의 물질이므로 바이오가스화를 위한 실용적 측면에서는 VS를 기준으로 하는 것이 더 편리하다. 식 (14)는 COD를 기준으로 하는 유기물 분해율 계산식이다. 여기서 $0.32 Nm^3 kg^{-1} COD_{removed}$ 는 혐기소화 과정에서 혐기미생물의 바이오매스로 전환되는 유기물 양을 약 10% 고려한 것이다. 식 (15)는 VS를 기준으로 산출하는 유기물 분해율 계산식이다. 이 경우에서도 0.93은 혐기소화 과정에서 혐기미생물의 바이오매스로 전환되는 유기물 양을 약 7% 고려한 것이다. VS 기준의 유기물 분해율의 계산은 농산부산물과 같은 비균질한 물질의 경우 유리한 측면이 있으며, 앞서 서술한 바와 같이 소화액중의 탄산 (CO_3^{2-}) 또는 중탄산 (HCO_3^-) 이온의 양을 고려하지 않음으로써 정확도의 한계가 존재한다. 이는 ASTM (2008)에서 제시하는 소화액의 알칼리도 측정을 통한 별도의 보

정이 가능할 수 있다.

$$COD_{removed} (\%) = \frac{V_{dry biogas} \times C_{CH_4}}{0.32 \times M_{substrate} \times COD_{substrate}} \times 100 (\%) \quad (14)$$

$COD_{removed}$: 기질의 COD 분해율 (% 일⁻¹)

$V_{dry biogas}$: 바이오가스 생산량 ($Nm^3 일^{-1}$)

C_{CH_4} : 메탄 농도 (% , $v v^{-1}$)

$M_{substrate}$: 기질의 질량 (kg 일⁻¹)

$COD_{substrate}$: 기질의 COD 농도 ($g g^{-1}$)

0.32 : $Nm^3 kg^{-1} COD_{removed}$

$$TS_{removed} (\%) = \frac{V_{dry biogas} \times m_{CH_4 + CO_2}}{M_{substrate} \times (VS_{added} + VFAs_{substrate}) \times 0.93} \times 100 (\%) \quad (15)$$

$TS_{removed}$: TS 분해율 (% 일⁻¹)

$V_{dry biogas}$: 바이오가스 생산량 ($Nm^3 일^{-1}$)

$m_{CH_4 + CO_2}$: 바이오가스 중 메탄과 이산화탄소의 질량분율 ($kg Nm^{-3}$)

$M_{substrate}$: 기질의 질량 (kg 일⁻¹)

VS_{added} : 기질의 VS 농도 ($g g^{-1}$)

$VFAs_{substrate}$: 기질의 휘발성 지방산의 농도 ($g g^{-1}$)

0.93 : VS 중 바이오가스 전환율 (바이오매스 전환율 7%)

국내 농산 부산물의 메탄 생산 퍼텐셜

국내 메탄 생산 퍼텐셜 연구는 폐기물의 처리측면에서 음식물, 가축분뇨, 하수 슬러지를 중심으로 연구가 보고 되고 있으며 (Cho et al., 1994; Lee, 2007; Park et al., 2001), Jeong et al. (2009)은 하수슬러지의 회분식 혐기소화에서 감귤과 사과 껍질의 혼합에 의한 메탄 생산 퍼텐셜의 증진효과를 보고한 바 있다. 그러나 이들 연구결과는 유기성 폐기물의 처리를 목적으로 하거나 일부 농산 바이오매스를 혼합하여 유기성 폐기물의 처리효율을 향상시키는 것을 특징으로 하고 있다. 따라서 국내 농산 바이오매스의 메탄 생산 퍼텐셜에 관한 연구는 매우 미흡한 상황으로 1980년부터 1983년까지 수행된 국립농업과학원의 농산 부산물과 식품산업 슬러지에 관한 연구보고가 주를 이루고 있다. 농산 부산물중 작물잔사는 벃짚 ($0.286 m^3 kg^{-1} VS_{added}$), 보릿짚 ($0.273 m^3 kg^{-1} VS_{added}$), 옥수수줄기 ($0.261 m^3 kg^{-1} VS_{added}$), 감자줄기 ($0.276 m^3 kg^{-1} VS_{added}$), 칩줄기 ($0.273 m^3 kg^{-1} VS_{added}$)에 대한 메탄 생산 퍼텐셜 연구가 보고된 바 있으며, 작물잔사 이외에 보다 실용적인 측면에서 우분 등과의 혼합원료에 대한 메탄 생산량을 비교·분석하고 있다. 벃짚+우분 (80:20)의 경우 $0.400 m^3 kg^{-1} VS_{added}$, 보릿짚+우분 (80:20)은 $0.353 m^3 kg^{-1} VS_{added}$ 으로 기타 처리구와 비교하여 높은 메탄 생산 퍼텐셜을 보고하였다 (Lim, 1980; Lim and Park 1983).

Table 1. The agricultural biomass BMP results of domestic precedent case studies.

Crops	Materials	VS	CH ₄ yield	VSr	Note [‡]
		%	m ³ kg ⁻¹ VS _{added}	%	
Others	Leather sludge [§]	1.28	0.483	42	
	Beer sludge [§]	0.9	0.254	26.8	
	Coffee sludge [§]	0.86	0.245	54.5	
	Pulp sludge [§]	0.28	0.625	55.6	
	MSG [‡] sludge [§]	8.05	0.084	12.6	
	Soy sauce sludge [‡]	17.6	0.067	20.4	
Brans	Rice brans [‡]	76.5	0.212	7.8	Human feces(1:1)
	Rice brans [‡]	58.1	0.209	19.1	Pig manure(1:1)
	Rice brans [‡]	82.1	0.204	4.8	Urea(1:1)
	Rice brans [¶]	93.8	0.128	20.2	
Oilseeds & Specialty Crops [‡]	Rape stem	70.7	0.344	17.8	Human feces(1:1)
	Rape stem	67.5	0.388	21.8	Pig manure(1:1)
	Rape stem	74.2	0.331	18.3	Urea(1:1)
Plant meals [‡]	Soybean meal	5.5	0.376	54.2	
	Corn meal	7.4	0.077	35.4	
	Pulp meal	4.7	0.281	63.6	
	Amino acid meal	4.2	0.054	39.6	
	Sweet potato meal	2.9	0.256	43.0	
Grains [¶]	Rice straw	80.9	0.286	36.5	
	Barley straw	85.4	0.273	37.6	
	Corn stalk	88.8	0.261	38	
	Potato stem	58.9	0.276	45.3	
	kudzu vine	84.3	0.273	34.3	
	Rice straw+Ox manure	76.2	0.400	55.1	(80:20)
	Rice straw+kudzu vine	78	0.319	45.6	(50:50)
	Rice straw+Potato stem	71	0.302	40.4	(50:50)
	Rice straw+Corn stalk	89	0.348	48.9	(50:50)
	Rice straw+Barley straw+Ox manure	76.8	0.326	38.3	(40:40:20)
	Rice straw+Rice brans+Ox manure	80.4	0.247	43.3	(40:40:20)
	Barley straw+Ox manure	78.1	0.353	45.3	(80:20)
	Barley straw+kudzu vine	83.4	0.299	49.5	(50:50)
	Barley straw+Potato stem	67.5	0.289	49.4	(50:50)
	Barley straw+Corn stalk	90.9	0.334	49.5	(50:50)
Barley straw+Rice brans+Ox manure	85.2	0.269	47.1	(40:40:20)	

[‡]Lim, J.H. 1980.

[§]Lim, J.H. and Y.D. Park. 1982a.

[§]Lim, J.H. and Y.D. Park. 1982b.

[¶]Lim, J.H. and Y.D. Park. 1983.

[‡]Mixing ratio.

[‡]Artificial flavor enhancer, MSG (Monosodium Glutamate).

따라서 농산부산물 혐기소화를 위해서는 각종 농산 부산물과 가축분뇨를 적절히 혼합하여 이용하는 것이 메탄 생산 효율을 향상시키는 것으로 보고한 바 있다. 식품가공과정에서 발생하는 박류, 강피류, 찌끼류 등에 대한 메탄 생

산 퍼텐셜은 C/N을 조정하는 질소원의 종류에 따른 연구결과들이 있다 (Lim, 1980; Lim and Park 1983). 왕겨의 경우 인분 및 돈분과의 혼합에 따른 메탄 생산 퍼텐셜이 보고되었는데, 왕겨와 인분의 비율을 1:1로 한 처리구에서

Table 2. The foreign precedent case studies concerned with BMP of agricultural biomass.

Crops (Number [†])		Feedstock (Number [†])	Assay Temp. (°C)
Food Crops (37)	Miscellaneous Grains (14)	Pearl millet (3), Sorghum (9), Millet straw (1), Oats crop (1),	35-39
	Rice (5)	Rice (5)	37
	Barley (15)	Rye (5), Wheat (10)	35-40
	Pulses (1)	Green-pea (1)	32
	Potatoes (2)	Potato (2)	35-55
Vegetables (92)	Fruit-bearing (16)	Banana (13), Strawberry (1), Tomato (2)	32-55
	Leafy and Stem (18)	Cauliflower (9), White cabbage (3), Asparagus (2), Cabbage (2), Salad (1), Spinach (1)	32-55
	Root (51)	Carrot (6), Radish (2), Sugar beet (43)	35-55
	Spice & Culinary (7)	Mustard (3), Coriander plant (4)	35
Oilseeds & Specialty Crop (2)		Rape (2)	35
Orchards (13)		Apple (3), Apple cake (1), Apple waste (1), Grape vine (2), Lemon (1), Orange (1), Pomegranate (4)	32-55
Other Crops (72)	Fodder Crops (43)	Comfrey (2), Corn (17), Marrow kale (2), Nettle (2), Paragrass 1P (1), Red clover (2), Reed canary grass (10), Turf grass (2), Bermuda grass (5)	35-37
	Energy crop (29)	Energycane (23), Sweet Sorghum (6)	35-40

[†]Concerned case study number.

0.212 m³ kg⁻¹ VS_{added}로 가장 높은 메탄 생산량을 보였으며, 왕겨와 돈분 1:1에서는 0.209 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 왕겨와 요소 1:1에서는 0.204 m³ kg⁻¹ VS_{added}의 메탄생산량이 보고되었다. 또, 국내의 대표적 유지 작물인 유채줄기는 인분, 돈분, 요소와의 혼합에 따른 메탄생산량이 돈분혼합 (0.388 m³ kg⁻¹ VS_{added}) > 인분혼합 (0.344 m³ kg⁻¹ VS_{added}) > 요소혼합 (0.331 m³ kg⁻¹ VS_{added})의 순으로 나타났다. 기타 대두박 등 4종의 박류에서는 메탄 생산량이 대두박 > 펄프박 > 고구마박 > 옥수수박 > 아미노산박의 순으로 나타났으며, 각각의 메탄 생산량은 0.376, 0.281, 0.256, 0.077, 0.054 m³ kg⁻¹ VS_{added}이었다. 식품산업에서 발생하는 각종 슬러지류의 메탄 생산량은 제지슬러지 > 피혁슬러지 > 맥주슬러지 > 커피슬러지 > 미원슬러지 > 간장슬러지 순으로 나타났으며, 각 원료별 메탄 가스 생산량은 0.625, 0.483, 0.254, 0.245, 0.084, 0.067 m³ kg⁻¹ VS_{added}이었다 (Lim and Park 1982a). 특히, 미원슬러지의 경우 상대적으로 매우 높은 VS비율에도 불구하고 분해율 (VS_r)이 12.5%로서 상대적으로 매우 낮아 메탄가스의 발생량이 적게 나타난 것으로 보고된 바 있다.

국외 농산 부산물의 메탄 생산 퍼텐셜 국외 농산 바이오매스의 메탄 생산 퍼텐셜 연구는 2011년 현재 약 7,000기의 바이오가스 플랜트를 보급 가동하고 있는 독일에서 가장 활발히 연구되어 왔다. 독일의 경우 바이오에너지 작물로 옥수수를 재배·분쇄하여 혐기소화조에 직접 투입하고 있으며, 옥수수 이외에도 다양한 사료작물과 작물 잔사에 관한 연구 결과를 보고 (Gunaseelan, 1997)한 바 있

다. 독일에서 농산 바이오매스에 관한 연구가 식품산업 슬러지, 가축분뇨, 음식물쓰레기 등 유기성 폐기물에 국한하지 않고 다양한 작물 및 작물잔사에 걸쳐 진행된 것은 높은 매전단가를 보장하는 독일 신재생에너지 육성 정책에 힘입어 농산 바이오매스의 바이오가스화를 폐기물 처리 목적보다 바이오가스 생산을 통한 수익증대 목적으로 주안점을 두고 있다. 특히 바이오가스 생산을 극대화하기 위하여 생육 단계 및 저장방법별 (Rincón et al., 2010), 부숙정도 (Bauer et al., 2010), 물리·화학적 전처리 (Jagadabhi et al., 2008), 효소첨가 (Romano et al., 2009), 파쇄정도 (Buffiere et al., 2006) 등에 따라 다양한 메탄생산 퍼텐셜을 보고하고 있는 것이 특징이다. 본 논문에서는 Table 2와 같이 농산 바이오매스를 곡류 (Food crop), 채소류 (Vegetables), 특용작물 (Oilseeds & Specialty Crops), 과수 (Orchards), 기타작물 (Other Crops)로 분류하여 정리하였으며, 사료작물인 사탕수수, 사탕무, 옥수수 등은 에너지 작물 (Energy Crop)로 새롭게 분류하여 정리하였다.

Table 3은 각종 농산 바이오매스의 메탄 생산 퍼텐셜을 나타낸다. 기장의 한 종류인 Pearl millet은 메탄 생산 퍼텐셜이 높은 (35°C) 혐기소화에서 0.257과 0.304 m³ kg⁻¹ VS_{added}으로 보고 (Chynoweth et al., 1993)되었으며, 수수 (Sorghum)는 분쇄 입자의 크기가 8.0 mm에서 0.420 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 0.8 mm에서 0.311 m³ kg⁻¹ VS_{added}로 보고 (Chynoweth et al., 1993; Jewell et al., 1993; Chynoweth et al., 2001)되었다. 벼의 경우 파쇄 정도에 따른 메탄 생산 퍼텐셜을 Sharma et al. (1989)등이 보고한 바 있으며, 파쇄 입자의 크기가 6 mm

Table 3. The agricultural biomass BMP results of foreign precedent case studies.

Crops	Feeds	Particle Size	Temp.	CH ₄ yield	VS _r [†]	Reference	
			°C	m ³ kg ⁻¹ VS _{added}	%		
	Pearl millet	0.8 mm	35	0.304 (0.017)		Chynoweth et al., 1993	
		0.8 mm	35	0.257 (0.022)			
Miscellaneous Grains	Sorghum	chopped and hammer milled after silage	35	0.26-0.39		Chynoweth et al., 1993	
		Size of exclusion 1.6 mm	35	0.360	82		Chynoweth et al., 2001
		Size of exclusion 8.0 mm	35	0.410		Jewell et al., 1993	
		Size of exclusion 0.8 mm	35	0.420			
			35	0.311 (0.011)			
	Millet straw	3 × 3 mm	35	0.360	93.6		
	Oats crop	20 mm	35-39	0.295	66	Gunaseelan, 1997	
Food Crops	Rice	0.088 mm	37	0.365	55.6	Sharma, 1989	
		0.40 mm	37	0.367	56		
		1.0 mm	37	0.358	54.6		
		6.0 mm	37	0.347	52.9		
		30 × 5 mm	37	0.241	36.8		
	Rye	cutting length 10-15 mm	35	0.283-0.492		Gunaseelan, 1997	
	Barley	Wheat	0.088 mm	40	0.384-0.418	78.0	Badger et al., 1979 Sharma et al., 1989 Pouech et al., 1998
			0.40 mm	37	0.249	38.7	
			0.40 mm	37	0.248	38.5	
			1.0 mm	37	0.241	37.4	
6.0 mm			37	0.227	35.2		
30 × 5 mm			37	0.162	25		
	20 mm	35-39	0.255	79			
	0.5 mm	35-39	0.327	91			
Pulses	Green-pea		32	0.310	75	Gunaseelan, 1997	
Potatoes	Potato	blender 2 mm mesh	35	0.267 (0.017)		Buffiere et al., 2005	
		blended with water slurry	55	0.427 (0.000)		Gunaseelan, 2004	
Fruit-bearing	Banana	-	55	0.289 (0.016)		Buffiere et al., 2006 Gunaseelan, 2004 Sharma et al., 1989	
		0.088 mm	37	0.408	51		
		0.40 mm	37	0.409	51.2		
		1.0 mm	37	0.396	49.6		
		6.0 mm	37	0.374	46.8		
		30 × 10 mm	37	0.271	34		
		blended 2 mm mesh	35	0.274-0.396			
	Strawberry	-	32	0.261	50	Gunaseelan, 1997	
Tomato	blended 2 mm mesh	35	0.211-0.384		Gunaseelan, 2004		
Vegetables	Cauliflower	0.088 mm	37	0.423 (0.001)	57.8	Gunaseelan, 2004 Sharma et al., 1989 Zubr, 1986	
		0.4 mm	37	0.423 (0.001)	57.8		
		1.0 mm	37	0.423 (0.001)	57.3		
		6.0 mm	37	0.407 (0.002)	55.5		
		150 × 100 mm	37	0.358 (0.002)	48.9		
		blended 2 mm mesh	35	0.190-0.331			
		Roughly cut	35	0.341-352	94.60		
	Leafy and Stem	White cabbage	Roughly cut	35	0.343-382	93.4	Zubr, 1986
		Asparagus	Hammer milled (12 mm screen)	32	0.219	40	Lane, 1984
				36	0.460	89.70	Gunaseelan, 1997
	Cabbage	blended 2 mm mesh	35	0.291-0.390		Gunaseelan, 2004	
	Salad	blended with water slurry	55	0.294 (0.03)		Buffiere et al., 2006	
	Spinach	-	32	0.316	70	Gunaseelan, 1997	

Continued

Crops	Feeds	Particle Size	Temp. °C	CH ₄ yield m ³ kg ⁻¹ VS _{added}	VS _r [†] %	Reference	
Root	Carrot	blended 2 mm mesh	35	0.241-0.309			
		Scissors 1 cm approx.	35	0.320	74.8		
		Grinded 1 mm and sieved through 0.2 mm mesh	35	0.333	69	Buffiere et al., 2006 Gunaseelan, 2004	
		blended with water slurry	55	0.388 (0.035)			
		Chopped to 2 mm with a domestic garden shredded	42	0.368			
	Radish	blender 2 mm mesh	35	0.293-0.304		Gunaseelan, 2004	
		chopper 3-5 cm	35	0.250-0.510			
		chopper	36	0.400-0.450		Gunaseelan, 2004	
		Hammer milled (12 mm screen)	36	0.445 (per Kg TS)	95.2	Lane, 1984 Lehtomäki et al., 2004	
		Roughly cut	35	0.360-0.381	89.9-92.9	Lehtomäki et al., 2005	
		chopper	35	0.110-0.340		Lehtomäki et al., 2008	
		1 cm approx.	35	0.340		Zubr, 1986	
-	35	0.360					
Spice & Culinary	Mustard	Roughly cut	35	0.300-0.326	88.5-89.7	Zubr, 1986	
	Coriander plant	blended 2 mm mesh	35	0.283-0.325		Gunaseelan, 2004	
Oilseeds & Specialty Crops	Rape	Roughly cut	35	0.330-0.334	88.10	Zubr, 1986	
Orchards	Apple	-	32	0.281-0.317	60	Lehtomäki et al., 2005	
	Apple cake	Hammer milled (12 mm screen)	36	0.454	93.4	Lane, 1984	
	Apple waste	Hammer milled (12 mm screen)	36	0.437	88.1	Lane, 1984	
	Grape vine	blended 2 mm mesh	35	0.283 (0.017)		Gunaseelan, 2004	
	Lemon	blended 2 mm mesh	35	0.473 (0.011)		Gunaseelan, 2004	
	Orange	-	55	0.297 (0.026)		Buffiere et al., 2006	
	Pomegranate	blended 2 mm mesh	35	0.312-0.420		Gunaseelan, 2004	
	Comfrey	-	35	0.323-0.334	87.7-90.8	Zubr, 1986	
Other Crops	Fodder Crops	Field chopped and hammer milled after silage	40	0.397	82.7		
		1 mm	35	0.350		Jewell et al., 1993	
		4 mm	35	0.335		Perez et al., 2005	
		10 mm	35	0.319		Pouech et al., 1989	
		-	35	0.391-0.597		Lane, 1984 Tong et al., 1990	
		Hammer milled (12 mm screen)	36	0.465	95.7		
		0.76 mm	35	0.360 (0.003)	84(4)		
		Marrow kale	1 cm approx	35	0.310-0.320		Lehtomäki et al., 2005
		Nettle	1 cm approx	35	0.210-0.420		Lehtomäki et al., 2005
		Paragrass	0.8 mm	35	0.242 (0.015)		Chynoweth et al., 1993
	Red clover	1 cm approx	35	0.280-0.300		Lehtomäki et al., 2005	

Continued

Crops	Feeds	Particle Size	Temp. °C	CH ₄ yield m ³ kg ⁻¹ VS _{added}	VS _r [†] %	Reference
	Reed canary grass	1 cm approx	35	0.340-0.430		
		1-2 cm	35	0.180-0.350		Lehtomäki et al., 2005
		1-2 cm	35	0.180		Paavola et al., 2006
		1-2 cm	35	0.330		
	Turf grass	0.8 mm	35	0.247-0.332		Chynoweth et al., 1993
		0.088 mm	37	0.226 (0.004)	30	
		0.4 mm	37	0.228 (0.002)	30.2	
	Bermuda grass	1.0 mm	37	0.214 (0.005)	28.4	Gunaseelan, 1997
		6.0 mm	37	0.205 (0.003)	27.1	
		30.0 mm	37	0.137 (0.003)	18.2	
		ball milled	35	0.298-0.320		
		0.8 mm	35	0.240-0.299		
	Energy cane	0.726 cm	35	0.276		Chynoweth et al., 1993
		0.0726 cm	35	0.228		Gunaseelan, 1997
		8.0 mm	35	0.290		
	Sweet Sorghum	-	40	0.352	73.1	Gunaseelan, 2004
		blended 2 mm mesh	35	0.228-0.538		Pouech et al., 1989

[†]Anaerobic degradation ratio of organic material represented volatile solid.

이하에서는 메탄 생산 퍼텐셜이 0.347~0.365 m³ kg⁻¹ VS_{added}로 큰 편차는 보이지 않았다. 밀의 경우 Badger et al. (1979), Sharma et al. (1989), Pouech et al. (1998) 등이 메탄 생산 퍼텐셜을 분석하여 파쇄 입자의 크기가 6 mm 이하에서는 0.227~0.249 m³ kg⁻¹ VS_{added}로 큰 편차를 보이지 않는 것으로 보고하고 있다. 기타 식량작물 (Food crop) 중 두류와 서류에 대한 시험결과도 보고되고 있는데, 완두콩은 0.310 m³ kg⁻¹ VS_{added}의 메탄 생산 퍼텐셜을 가지고 있는 것으로 보고 (Gunaseelan, 1997)된 바 있으며, 감자는 중온 (35°C)과 고온 (55°C)에서의 혐기소화에서 각각 0.267과 0.427 m³ kg⁻¹ VS_{added}을 보여 고온에서의 메탄생산 퍼텐셜이 약 60% 향상되는 것으로 보고 하였다 (Buffiere et al., 2006).

채소류는 전반적으로 곡류보다 메탄 생산 퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율이 높은 것으로 나타났으며, 바바나는 Sharma et al. (1989), Buffiere et al. (2006), Gunaseelan (2004)에 의해 0.274~0.409 m³ kg⁻¹ VS_{added}의 결과가 보고되었으며, 딸기 0.261 m³ kg⁻¹ VS_{added} (Gunaseelan, 1997), 토마토 0.211~0.384 m³ kg⁻¹ VS_{added} (Gunaseelan, 2004) 등도 보고되고 있다. 엽채류는 꽃양배추 0.190~0.423 m³ kg⁻¹ VS_{added} (Gunaseelan, 1997; Sharma et al., 1989; Zubr, 1986), 배추 0.343~382 m³ kg⁻¹ VS_{added} (Zubr, 1986), 아스파라거스 0.219 (Lane, 1984), 0.460 (Gunaseelan, 1997) m³ kg⁻¹

VS_{added}으로 보고된 바 있다. 근채류도 여러 학자에 의해 연구가 진행되었으며, 가장 많이 연구된 작물은 당근 (Buffiere et al., 2006; Gunaseelan, 2004)과 사탕무 (Gunaseelan, 2004; Lane, 1984; Lehtomäki et al., 2004; 2005; 2008; Zubr, 1986)였다.

과수는 사과슬러지, 사과케익, 포도껍질, 레몬, 오렌지, 석류에 대한 메탄 생산 퍼텐셜 연구가 보고 (Buffiere et al., 2006; Gunaseelan, 1997; Gunaseelan, 2004; Lane, 1984)되었다. 사과는 0.281~0.317 m³ kg⁻¹ VS_{added}을 보인 반면 사과 슬러지 케익은 0.454 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 사과 슬러지는 0.437 m³ kg⁻¹ VS_{added}로 사과와 비교하여 사과 슬러지 케익과 사과 슬러지에서 메탄 생산 퍼텐셜이 높았다. 포도껍질은 0.283 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 레몬 0.473 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 오렌지 0.297 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 석류 0.312~0.420 m³ kg⁻¹ VS_{added}의 메탄 생산 퍼텐셜이 보고되었다.

사료작물과 에너지작물의 경우, 옥수수 0.319~0.597 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 컴프리 (Comfrey) 0.323~0.334 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 메로우케일 (Marrow kale) 0.310~0.320 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 썩기풀 (Nettle) 0.210~0.420 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 파라그라스 (Paragrass) 0.242 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 레드클로버 0.280~0.300 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 카나리그라스 (Reed canary grass) 0.180~0.430 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 터프그라스 (Turf grass) 0.247~0.332 m³ kg⁻¹ VS_{added}, 버뮤다그라스 (Bermuda grass)

0.137~0.228 m³ kg⁻¹ VS_{added}로 각각의 메탄 생산 퍼텐셜이 보고 (Chynoweth et al., 1993; Gunaseelan, 1997; Jewell et al., 1993; Lane, 1984; Lehtomaki et al., 2008; Perez et al., 2005; Pouech et al., 1989; Zubr, 1986)된 바 있다. 에너지 작물인 사탕수수는 Chynoweth et al. (1993)과 Gunaseelan (1997)이 분쇄 입자 크기별 메탄 생산 퍼텐셜 연구에서 0.228~0.320 m³ kg⁻¹ VS_{added}의 결과를 보고하고 있으며, 단수수는 0.228~0.538 m³ kg⁻¹ VS_{added}의 결과를 보였다 (Gunaseelan, 2004; Pouech et al., 1998).

요 약

최근 농산 바이오매스를 이용한 혐기적 메탄생산은 가장 실질적인 바이오 에너지 생산 방법으로 주목받고 있다. 그러나 국내의 경우 폐기물 처리 측면에서 가축분뇨, 음식물쓰레기, 하수슬러지에 대한 혐기소화 연구가 주를 이루고 있으며, 농업생산과정에서 발생하는 각종 농산 바이오매스에 대한 혐기소화 연구는 매우 미흡한 실정이다. 특히 국내에서 농산 바이오매스의 혐기적 메탄 생산 퍼텐셜은 측정 방법이 표준화되어 있지 않아 다양한 연구자들의 연구결과를 비교·활용하는데 어려움이 있어 왔다. 외국의 경우 독일은 VDI 4630, 미국은 ASTM E2170-01을 혐기적 메탄 생산 퍼텐셜 및 유기물 분해율 분석의 표준분석 방법으로 활용하고 있다. 따라서 독일과 미국의 메탄생산 퍼텐셜 분석법을 비교 검토하여 메탄 생산 퍼텐셜을 정의하고, 분석방법, 영향인자, 기술적인 계산 방법등을 고찰하였다. 한편 국내의 농산 바이오매스의 메탄 생산 퍼텐셜 측정 현황을 살펴보고자, 국내의 경우에는 1980년대에 실시되었던 볏짚 등의 18종의 농산 바이오매스와 식품산업부산물 등의 연구 자료를 조사하였으며, 국외는 43개 농산 바이오매스에 대하여 곡류, 채소류, 특용작물, 과수, 기타 작물로 분류하고, 사료작물인 사탕수수, 사탕무, 옥수수 등은 에너지 작물로 분류하여 216건의 메탄 생산 퍼텐셜에 대한 연구자료를 조사하였다.

사 사

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업 (과제번호: PJ0074 42022011)의 지원에 의해 이루어진 것임.

인 용 문 헌

Angelidaki, I. and W. Sanders. 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3(2):117.

- Angelidaki, I., M. Alves, D. Bolzonella, L. Borzacconi, J. L. Campos, A. J. Guwy, S. Kalyuzhnyi, P. Jenicek, and J. B. van Lier. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology.* Vol. 59(5):927-934.
- ASTM. 2008. E2170-01 Standard test method for determining the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA.
- Badger, D.M., M.J. Bogue, and D.J. Stewart. 1979. Biogas production from crops and organic wastes. 1. Results of batch digestions. *New Zealand J. Sci.* 22:11-20
- Bauer, A., C. Leonhartsberger, P. Bösch, B. Amon, A. Friedl, and T. Amon. 2010. Analysis of methane yields from energy crops and agricultural by-products and estimation of energy potential from sustainable crop rotation systems in EU-27. *Clean Techn Environ Policy* 12:153-161.
- Boyle, W.C. 1976. Energy recovery from sanitary landfills - a review. In: Schlegel, H.G. and S. Barnea. (Hrsg.): *Microbial Energy Conversion*: Oxford, Pergamon Press.
- Buffiere, P., D. Loisel, N. Bernet, and J-P. Delgenes. 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science & Technology.* Vol. 53, No. 8:233-241.
- Buswell, A.M. and H.F. Müller. 1952. Mechanism of methane fermentation. *Ind. Eng. Chem.* 44:550-552.
- Cho, J.K., J.P. Lee, J.S. Lee, S.C. Park, and H.N. Chang. 1994. A study on the solid state anaerobic digestion of food waste. *J. Korean Solid Wastes Engineering Society.* Vol. 11. No. 4, 556-568.
- Chynoweth D.P., J.M. Owen, and R. Legrand. 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable Energy.* 22:1-8.
- Chynoweth, D.P., C.E. Turick, J.M. Owens, D.E. Jerger, and M.W. Peck. 1993. Biochemical methane potential of biomass waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy.* Vol. 5. Issue 1:95-111.
- Gunaseelan, V.N. 1997. Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass and Bioenergy.* Vol. 13. No. 1/2, 83-114.
- Gunaseelan, V.N. 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy.* 26:389-399.
- Hong, S.K. 2007. Biomass utilization strategies. *Rural and Environmental Engineering Journal.* 95:15-32 (in Korean).
- Hungate, R.E. 1969. A roll tube method for cultivation of strict anaerobes. Norris, J.R., and D.W. Ribbons. *Method in microbiology.* Vol. 38:117-132.
- Jagadabhi, P.S., A. Lehtomäki, and J. Rintala. 2008. Co-digestion of grass silage and cow manure in a CSTR by re-circulation of alkali treated solid of the digestate.

- Environmental Technology. Vol. 29. Issue 10:1085-1093.
- Jeong, T.Y., J.H. Lee, H.K. Chung, H.J. Cha, and S.S. Choi. 2009. Methane production using peel-type fruit wastes and sludge in batch anaerobic digestion process. J. Korean Ind. Eng. Chem. Vol. 20. No. 5, 542-546.
- Jewell, W.J., R.J. Cummings, and B.K. Richards. 1993. Methane fermentation of energy crops: Maximum conversion kinetics and in situ biogas purification. Biomass and Bioenergy. Vol. 5. Issue 3-4: 261-278.
- Kim, C.H. and Y.M. Yoon. 2007. The research trend concerned with energy conversion of livestock waste using biogas production facility. Rural and Environmental Engineering Journal. 95:105-117 (in Korean).
- Lane, A.G. 1984. Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste. Biomass. Vol. 5. Issue 4: 245-259.
- Lee, C.Y. 2007. Characteristic of methane production from piggery manure using anaerobic digestion. J. of Korea. Vol. 15. No. 3, 113-120.
- Lehtomäki, A., K. Chistensson, and L. Bjornsson. 2004. Pilot Scale two-stage anaerobic digestion of energy crops. Proceedings Anaerobic Digestion Conference: 1763-1766.
- Lehtomäki, A., O.M. Ronkainen, and J.A. Rintala. 2005. Developing storage methods for optimised methane production from energy crops in northern conditions. ADSW 2005 Conference Proceedings Vol. 1, 101-108
- Lehtomäki, A., T.A. Viinikainen, and J.A. Rintala. 2008. Screening boreal energy crops and crop residues for methane biofuel production. Biomass and Bioenergy. 32:541-550.
- Lim, J.H. 1980. Material test for the methane production of industrial wastes. RDA. Report of National Academy of Agricultural Science. Nongyeon-Nongyeol-2: 596-602 (in Korean).
- Lim, J.H. and Y.D. Park. 1982a. The investigation of methane production by agricultural byproducts. RDA. Report of National Academy of Agricultural Science. Nongyeon-Nonghwa-14: 205-211 (in Korean).
- Lim, J.H. and Y.D. Park. 1982b. The investigation of methane production by industrial wastes. RDA. Report of National Academy of Agricultural Science. Nongyeon-Nonghwa-14: 212-219 (in Korean).
- Lim, J.H. and Y.D. Park. 1983. The investigation of methane production by agricultural byproducts. RDA. Report of National Academy of Agricultural Science. Nongyeon-Nonghwa-15:102-113 (in Korean).
- ME. 2009. The fact of biogas plant using organic waste (in Korean).
- MKE. 2008. the 3rd basic plan for the use and development of new-renewable energy (2009-2030). (in Korean).
- Owen, W.P., D.C. Stuckey, J.B. Healy, L.Y. Young, and P.L. McCarty. 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Water Res. Vol. 13:485-492.
- Paavola, T., A. Lehtomäki, M. Seppälä, and J. Rintala. 2006. Methane production from reed canary grass. Jyväskylä University of Applied science.
- Park, N.B., S.H. Jeong, and H.M. Lee. 2001. Food waste and sewage sludge mixture treatment using anaerobic batch reactor. J. Korean Soil Wastes Engineering Society. Vol. 18. No 4, 381-388.
- Perez, L., C. Kirchmayr, R. Neureiter, and M. Braun. 2005. Effect of physical and chemical pretreatments on methane yield from maize silage and grains. ADSW 2005 Conference Proceedings Vol 2.
- Pouech, P., H. Fruteau, and H. Bewa. 1998. Agricultural crops for biogas production on anaerobic digestion plants. Biomass for energy and industry: 163-165.
- Raposo, F., C.J. Banks, I. Siegert, S. Heaven, and R. Borja. 2006. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize batch tests. Process Biochemistry 41:1444-1450.
- RDA. 2010. RDA Notification No. 2010-33; Specification and standard of fertilizer manufacturing (in Korean).
- Rincón, B., C. J. Banks, and S. Heaven. 2010. Biochemical methane potential of winter wheat (*Triticum aestivum* L.): Influence of growth stage and storage practice. Bioresource Technology. 101:8179-8184.
- Romano, R.T., R. Zhang, S. Teter, and J.A. McGarvey. 2009. The effect of enzyme addition on anaerobic digestion of *Jose Tall* Wheat Grass. Bioresource Technology 100: 4564-4571.
- Sharma, S.K., I.M. Mishra, M.P. Sharma, and J.S. Saini. 1989. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. Biomass. Vol. 17. Issue 4: 251-263.
- Shelton, D.R. and J.M. Tiedje. 1984. General method for determining anaerobic biodegradation potential. Appl. & Environ. Microbiol. Vol. 47, 850-857.
- Tong, X., L.H. Smith, and P.L. McCarty. 1990. Methane fermentation of selected lignocellulosic material. Biomass. Vol. 21. Issue 4: 239-255.
- VDI 4630. 2006. Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrates, sampling, collection of material data, fermentation tests. VDI-Handbuch Energietechnik.
- Yoon, Y.M., C.H. Kim, J.S. Yoo, and S.W. Kim. 2011. The performance of anaerobic co-digester of swine slurry and food waste. Korean J. Soil Sci. Fert. 44(1):104-111.
- Zubr, J. 1986. Methanogenic fermentation of fresh and ensiled plant materials. Biomass. Vol. 11. Issue 3: 159-171.