Research Paper

Assessment of Bioenergy Potential of Slaughterhouse By-products through Anaerobic Digestion

Dae Wook Kim¹ · Sung Il Yu¹ · Il Ho Bae¹ · Chaeyoung Rhee¹ · Myoung Eun Lee^{1,2} · Juhee Shin¹ · Seung Gu Shin^{1,*}

¹Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology

²Department of Environmental Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology

(Received September 20, 2019; Revised November 17, 2019; Accepted November 25, 2019)

Objectives : This study was conducted to assess the bioenergy potential of pig slaughterhouse by-products (heart, liver, lung and large intestine).

Methods : First, the four pig organ samples from the slaughterhouse were assessed by (1) basic characterization (such as total solids), (2) organic components characterization (total carbohydrate, crude protein and crude lipid) and (3) elemental analysis (both macro- and micro-elements). From these, the mass balance and the theoretical methane yield of the samples were derived, and potentially deficient micro-elements were identified. Next, biochemical methane potential test was performed to determine the experimental methane yield. Finally, two models (exponential and modified Gompertz) were assessed to fit the methane production profiles.

Results and Discussion : All slaughterhouse by-product samples showed high volatile solids/total solids ratios and chemical oxygen demand levels. Between protein, lipid and carbohydrate, the 'red organs' (heart, liver and lung) had the protein as the most abundant component (followed by lipid), whereas the 'white organ' (large intestine) had the lipid as the most abundant (followed by protein). Potential weakness of the mono-digestion of the by-products would be the lower C/N ratio of the 'red organs' and the lower level of Co of the 'white organ'; thus, anaerobic co-digestion with another substrate might be more feasible. The potential methane yield of the samples were 299-592 mL/g VS. The biodegradability was estimated as around 80% for the heart, lung and large intestine, but only 62.7% for the liver. The modified Gompertz model successfully described the experimental methane production profiles, estimating < 5 d lag period and 10-15 d technical digestion time.

Conclusions : The pig slaughterhouse by-products can be feasible substrates for anaerobic digestion. Especially, the large intestine might be a plausible substrate because of its high organic content, C/N ratio and biodegradability. The results of this study can be used as basic information for the development of anaerobic digestion processes using slaughterhouse by-products.

Key Words : *Organic Content, Elemental Analysis, Methane Yield, Biochemical Methane Potential Test, Co-digestion*

* Corresponding author E-mail: sgshin@gntech.ac.kr Tel: 055-751-3887 Fax: 055-751-3889

연구논문

도축부산물의 혐기소화를 통한 바이오에너지 잠재량 평가

김대욱¹ · 유성일¹ · 배일호¹ · 이채영¹ · 이명은^{1,2} · 신주희¹ · 신승구^{1,*}

¹경남과학기술대학교 에너지공학과

²경남과학기술대학교 환경공학과

목적: 본 연구에서는 에너지화 활용도가 극히 낮은 유기성 폐기물인 도축부산물의 혐기소화 특성 파악을 위해 양돈 내장류 4종(염통, 간, 허파, 대창)의 부위별 성장 조사와 메탄 수율 평가를 수행하였다.

방법: 4종의 양돈 도축폐기물 시료의 기초 성장(총고형물 등) 분석, 유기물 함량(전당, 조단백, 조지방) 분석, 원소 분석(조대 원소 및 미량원소)을 수행하였다. 이를 통해 시료의 물질수지를 파악하고 이론적 메탄 수율을 계산하였으며 미량원소의 결핍 가능성을 평가했다. BMP (biochemical methane potential) 테스트를 통해 실험적 메탄 수율을 산출하였다. 끝으로 BMP 테스트 결과 해석을 위해 exponential 및 modified Gompertz 추세모델을 비교·평가하였다.

결과 및 토의: 양돈 도축폐기물은 높은 유기물 비(VS/TS)와 COD 농도를 나타내 고농도 유기성 폐기물로 평가되었다. 적내장류(염통, 간, 허파)는 조단백, 조지방, 전당 순의 유기물 조성을 나타냈으나 백내장류인 대창은 조지방의 함량이 가장 높았다. 양돈 도축폐기물은 혐기소화 기질로 적합한 것으로 판단되나 적내장류의 낮은 C/N 비 및 대창의 미량원소 Co의 부족 등 저해 요소가 있으므로 병합소화로 활용하는 것이 더욱 안정적일 것으로 보인다. BMP 테스트를 통한 바이오에너지 잠재량 평가 결과 시료들은 299-592 mL/g VS의 잠재적 메탄 생산과 80% 이상의 높은 생분해도가 예상되나, 예외적으로 간 시료는 생분해도가 낮게(62.7%) 산출되었다. 회분식 메탄 생산은 modified Gompertz 모델에 의해 성공적으로 모사되었고, 5일 이내의 성장지체기(λ)와 10-15일 사이의 T_{80} (technical digestion time)이 도출되었다.

결론: 도축부산물이 혐기소화 기질로서 활용 가능하다고 판단되었다. 이 중 특히 백내장인 대창이 유기물 함량, C/N 비, 생분해도 등 다양한 측면에서 기질 활용 가능성이 긍정적으로 평가되었다. 본 연구의 결과는 도축부산물 혐기소화에 있어 기초자료로 활용 가능하며, 향후 연속공정 연구 및 경제성 평가 등 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

주제어: 유기물 함량, 원소 분석, 메탄 수율, BMP 테스트, 병합소화

1. 서론

한국인 1인당 연간 육류 소비량은 아시아 최대 수준인 53.9 kg (2018년 기준)에 달하며 앞으로도 증가 추세로 전망되고 있다.¹⁾ 따라서 국내에서는 증가하는 육류 수요에 발맞춰 도축 산업이 지속적으로 발전할 것으로 예측된다. 도축 과정에서는 상품으로 소비되는 육류 외에도 각종 내장과 뼈, 혈액 등 부산물이 대량으로 발생한다. 육류 도축 부산물은 2016년 연간 57만 톤 발생했으며, 육류 소비 증가 추세에 따라 해마다 그 발생량이 증가할 것으로 예상된다.²⁾ 도축부산물 중 내장류는 유기성 폐기물로서 2005년 유기성 폐기물 직매립 금지 및 2012년 해양배출 금지 조치

이후 전량 육상처리에 의존하고 있다. 가령 양돈(돼지) 도축부산물 중 내장류는 식용으로 사용되거나 식용 목적으로 수출되는 경우도 있으나, 지역 및 시기에 따라 수요 변동이 크고 대창의 경우 과도한 세척 비용이 소요되어 안정적인 처리 방안이 요구된다. 국내에서는 2018년 기준 소 86만7천 마리, 돼지 1737만 마리, 닭 10억 마리가 도축되었으며³⁾, 발생 원단위⁴⁾에 따라 추정된 부산물량(정육 부위를 제외한 뼈, 내장, 혈액, 가죽, 털 등 질량)은 소 35만5천 톤, 돼지 95만5천 톤, 닭 130만6천 톤으로 예상된다. 이 중 뼈, 가죽, 털 등을 제외한 상당량은 액비 및 퇴비화를 통해 처리하고 있으나 시장성이 낮고 처리 효율이 불분명한 경우가 많으며 에너지원으로 활용 중인 경우는 극히 드문 실정이다.

유기성 폐기물의 에너지화 방법으로 혐기소화를 통한 바이오가스화가 적용되고 있다. 혐기소화는 혐기성(anaerobic) 미생물의 생화학적 대사 작용에 의해 유기물을 바이오가스로 전환하는 방법이며, 생산된 바이오가스는 순도 60% 내외의 메탄을 포함하고 있어 정제 과정을 거친 후 에너지원으로 활용 가능하다. 따라서 도축부산물 중 유기성 부분을 바이오가스 자원으로 활용하기 위해 국내외적으로 다양한 기초연구가 수행되었으며, 대상 물질의 혐기소화 가능성 분석⁵⁾, 산업계 유기성 폐기물 전반의 바이오가스 생산 효율에 관한 연구⁶⁾, 유기성 폐자원별 메탄생산퍼센셜 측정 연구⁷⁾ 등의 사례가 있다. 그러나 전술된 도축부산물의 소비 및 처리 특성으로 인하여 지역 및 시기에 따라 발생하는 유기성 폐기물의 조성이 상이할 수 있다. 따라서 혐기소화를 통한 도축부산물의 바이오에너지화 전략을 수립하기 위해서는 도축부산물 유기성 부분(내장류) 각 부위별 성상 특성과 같은 기초 자료가 필요하다. 도축부산물의 혐기소화 연구⁸⁾, 축산 및 농업폐기물의 동시 혐기소화공정 적용성 평가 연구⁹⁾ 등의 사례에서도 도축부산물을 다루고 있으나, 내장 부위별 바이오에너지 잠재량에 대한 자료는 부족하다. 이에 본 연구는 도축부산물의 기초 성상, 유기물 성상 및 메탄 수율 등 혐기소화 전략 수립에 필요한 정보를 제공하고자 하는 목적으로 수행되었다. 본 연구에서는 도축부산물 총 발생량의 약 40%를 차지하는 양돈 도축부산물을 대상으로 하였고, 양돈 도축부산물 중 대표적인 내장 종류에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 양돈 도축부산물을 실험 대상으로 하였다. 실험에 이용된 시료는 돼지의 적내장류(염통(heart), 간(liver), 허파(lung)) 3가지와 백내장류(대창(large intestine)) 1가지를 사용하였다. 총 4개의 시료를 J시 도축장에서 채취하여 즉시 냉장보관하였고, 약 24시간 내에 실험실로 옮겨져 가정용 믹서기를 이용해 파쇄 후(입자 크기 0.85 mm 전후) 실험에 사용하였다.

2.2. 분석방법

각 시료의 기초 성상 파악을 위해 pH, 총고형물함량(total solids, TS), 휘발성고형물함량(volatile solids, VS), 화학적산소요구량(chemical oxygen demand, COD), 용해성 화학적산소요구량(soluble COD, SCOD)을 측정하였다. pH 측정은 1.2 μm 여지를 통과한 용해성 시료에 대해 Mettler Toledo사의 실험실용 pH미터(S220)를 이용하였고, 이외의 기초 분석은 미국공중보건학회의 표준시험법을 따랐다(COD의 경우 크롬(Cr)법 이용). 시료의 유기물 항목으로 전당, 조단백, 조지

방 함량을 측정하였다. 전당은 페놀-황산 반응에 의한 발색법¹⁰⁾을, 조지방은 메탄올과 클로로포름을 이용한 추출법¹¹⁾을 이용해 분석하였고, 조단백은 유기질소 함량에 전환계수(6.25)를 곱하여 계산하였다. 시료의 조대 원소(C, H, O, N, S, P) 및 미량원소 비율을 확인하기 위해 원소분석(Flash 2000, Thermo Fisher)과 중금속 분석(Optima 5300DV, Perkin Elmer)을 수행하였다. 바이오가스 시료의 메탄과 이산화탄소 함량은 Shimadzu사의 가스크로마토그래프(GC-2030)를 이용해 측정하였다. 가스크로마토그래프는 TCD (Thermal conductivity detector)와 CP7429 컬럼을 장착하였고 주입구 40℃, 컬럼부 40℃, 검출부 80℃의 항온을 유지하였으며 헬륨가스를 이동상으로 하여 100:1의 분리(split) 조건을 이용하였다.

2.3. 에너지 잠재량 평가

도축부산물 시료에 대한 이론적 에너지 잠재량과 실험적 에너지 잠재량을 각각 산출하였다. 이론적 에너지 잠재량은 다음의 과정을 통해 잠재적인 메탄 생산량을 기준으로 구하였다. 먼저, 각 시료들의 원소분석을 통해 조대 원소들(C, H, O, N, S)의 질량비를 산출하였다. 이를 각 시료의 화학당량(a, b, c, d, e)으로 전환하여 Bolye (1976)¹²⁾의 혐기성 유기물 분해반응식 (1)에 적용하였다.

$$C_aH_bO_cN_dS_e + (a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2})H_2O \rightarrow (\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4})CH_4 + (\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4})CO_2 + dNH_3 + eH_2S \quad (1)$$

식 (1)의 반응에서 유기물($C_aH_bO_cN_dS_e$)의 단위 질량당 생산 가능한 메탄의 최대량은 화학양론에 따라 아래 식 (2)를 따르게 된다.¹³⁾ 여기에서 B_{th} 는 이론적 메탄 수율(theoretical methane yield)을 나타내며, 표준조건(standard temperature and pressure, 1기압 및 0℃) 기준이다.

$$B_{th} (l CH_4 / g VS_{added}) = 22.4 \times \left[\frac{\left(\frac{4a + b - 2c - 3d - 2e}{8} \right)}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \right] \quad (2)$$

실험적 에너지 잠재량은 2.4장에 후술된 BMP (biochemical methane potential) 테스트를 통해 실험적 메탄 수율(B_{ex}) 형태로 산출하였다.

2.4. BMP 테스트

BMP 테스트는 양돈 도축부산물 시료인 염통, 간, 허파, 대창에 대하여 Angelidaki 등⁵⁾의 실험법을 응용하여 수행하였다. BMP 테스트는 114 mL 부피의 serum bottle을 반응기로 사용하여 수행하였고, 반응액에는 반응기질(S; substrate), 접종액(I; inoculum), 영양배지, 물이 혼합되었다(Fig. 1). 접종액은 하수슬러지와 음식물류폐기물을 병합소화하는 올산

Table 1. Composition of the anaerobic medium for the BMP test.

Chemical	Concentration (mg/L)	Chemical	Concentration (mg/L)
NH ₄ Cl	100	EDTA	0.5
NaCl	10	Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	0.1
MgCl ₂ ·6H ₂ O	40	NaWO ₄ ·2H ₂ O	0.04
CaCl ₂ ·2H ₂ O	25	Biotin	0.02
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	200	Folic acid	0.02
FeCl ₂ ·4H ₂ O	2.0	Pyridoxine acid	0.1
H ₃ BO ₃	0.05	Riboflavin	0.05
ZnCl ₂	0.1	Thiamine hydrochloride	0.05
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.13	Cyanocobalamine	0.001
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.1	Nicotinic acid	0.05
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.19	p-Aminobenzoic acid	0.05
AlCl ₃	0.05	Lipoic acid	0.05
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.19	DL-Pantothenic acid	0.05
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	Concentrated HCl	1.0 mL

용연하수종말처리장 혐기성 슬러지를 채취하여 안정화시킨 후 사용하였고, 이 시료의 VS 농도는 17.2 g/L였다. 최종 반응액의 유기물 함량비(I/S ratio)는 VS 기준 염통, 간, 허파는 1.0, 대창은 0.5 범위가 되도록 조절하였다. 영양배지는 Angelidaki 등⁵⁾의 실험법을 일부 변형하여 Table 1과 같은 최종 농도가 되도록 제조하였다. 반응기 상층부는 N₂ 가스를 충전하여 혐기성 상태로 밀폐시키고 37°C 배양기에서 약 30일간 회분식 배양하였다.¹⁴⁾ 바이오가스 생산량은 휴대용 디지털 압력계를 이용해 측정된 압력 변화를 이상기체 상태방정식을 이용해 계산하였고, 바이오가스 함량은 가스 크로마토그래프를 이용해 주기적으로 측정하였다. 실험군에 투입된 반응기질은 믹서기를 통하여 분쇄 후 0.85 mm 입径의 체를 이용하여 거름작업 후 일정한 크기의 기질을 투입하였다. 실험군 외에도 반응기질이 투입되지 않은 대조군을 동시에 준비하여 비교하였으며 모든 실험은 5반복(대조군은 4반복) 실시하였다.

2.5. 메탄 생산 추세모델 평가

BMP 테스트의 회분식 메탄 생산 추세를 설명하기 위해 두 종류의 추세모델을 평가하였다. 식 (3)으로 표현되는 exponential model과 식 (4)로 표현되는 modified Gompertz model을 적용하였다.¹⁵⁾

$$B = B_0(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

$$B = B_0 \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \times e}{B_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (4)$$

양 모델의 공통 인자로서 B 는 메탄 수율(mL/g VS), t 는 배양기간(d), B_0 는 잠재적 메탄 수율(mL/g VS)을 나타낸다.

Exponential model에서 k 는 1차 반응속도 상수를 나타내며, modified Gompertz model에서 e 는 자연 상수, R_m 은 최대 메탄 생산율(mL/g VS/d), λ 는 생장지체기(lag period; d)를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양돈 도축부산물의 기초 및 유기물 성상 특성

4종의 양돈 도축부산물에 대한 기초 성상 및 유기물 성상 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 기초 성상으로는 pH, TS, VS, COD, SCOD를 측정하였으며 유기물 성상으로는 전당, 조단백, 조지방 함량을 측정하였다. pH는 6.32-7.00 사이로 측정되어 대부분 시료가 중성에서 약산성 범위에 속하는 것을 알 수 있었다. TS 함량은 염통, 간, 허파, 대창에서 9.19, 21.27, 21.56, 22.13%로 측정되었고, 이에 따른 함수율은 78.9-90.8% 범위로 나타났다. VS 함량은 건조중량 기준 92.5-98.5%로서 시료 중 대부분의 고형분이 유기성 성분임을 알 수 있었다. 4개 시료 중 대창의 VS 함량이 98.5%로서 가장 높았는데, 이는 대창 시료 중 무기물의 함량(1.5%)이 다른 시료(6.3-7.5%)보다 크게 낮음을 의미한다. 시료의 총 유기물량을 나타내는 지표 중 하나인 COD의 경우 간(340.7 g/L), 대창(325.4 g/L), 허파(272.0 g/L), 염통(141.7 g/L)의 순서로 높게 측정되었다. COD 중 용해성 성분의 비율을 나타내는 SCOD의 경우 시료간 그 값이 상이했으며, COD에 대한 비율(SCOD/COD)은 대창(41.8%), 간(20.3%), 염통(19.8%)의 순서였다.

시료의 유기물 함량은 배내장류인 대창을 제외한 적내장류 3개 시료(염통, 간, 허파)에서 조단백(61.4-81.3%), 조지방(15.3-32.4%), 전당(1.5-5.4%)의 순서로 높게 나타났다.

Table 2. Basic and organic characteristics of the slaughterhouse by-products.

Organ	pH	TS (wet%)	VS (dry%)	COD ¹ (g/L)	SCOD ¹ (g/L)	Total carbo- hydrate (dry%)	Crude protein (dry%)	Crude lipid (dry%)
Heart	6.32	9.19	92.5	141.7	28.0	1.5	81.3	15.3
Liver	6.85	21.27	93.7	340.7	69.3	5.4	61.4	32.4
Lung ²	-	21.56	93.1	272.0	-	2.9	75.7	16.9
Large intestine	7.00	22.13	98.5	325.4	136.0	0.9	17.9	40.9

¹Based on the chromium method.

²The soluble fraction of the lung sample was not prepared successfully, thus no pH or SCOD data was obtained.

Table 3. Elemental compositions of the slaughterhouse by-products.

Organ	Macro element (dry%)						C/N ratio (%)	Trace element ¹ (mg/kg TS)		
	C	H	O	N	S	P		Ni	Co	Fe
Heart	51.5	7.5	19.2	13.0	1.2	0.8	4.0	6.3 [580]	0.17 [15.3]	241 [22100]
Liver	51.0	8.1	23.8	9.8	1.1	1.1	5.2	6.0 [1280]	0.07 [15.5]	411 [87400]
Lung	52.9	7.8	19.3	12.1	1.0	1.0	4.4	21.5 [4640]	0.44 [94.9]	513 [110500]
Large intestine	70.7	11.1	13.4	2.9	0.5	0.2	24.7	0.4 [80]	0.004 [0.9]	45 [9900]

¹Numbers in brackets are concentrations (μg/L) converted from compositions (mg/kg TS) considering the TS value of each sample.

이중 조단백의 함량이 절대적으로 높았으며, 전당의 함량은 전반적으로 낮았으나 글리코겐(glycogen)이 축적되는 간의 경우 타 시료보다 월등히 높은 전당 함량을 보였다.¹⁶⁾ 한편 대창의 경우 조지방, 조단백, 전당 순서로 유기물 함량이 결정되었다. 양돈 도축부산물의 이러한 유기물 경향은 양계(닭) 도축부산물의 기존 보고와 유사성이 있다. Okanović 등¹⁷⁾은 양계 도축부산물 부위에 따라 조단백 함량이 35-85%로 도출되었고 내장류(offals)의 경우 40-45% 수준의 조지방 함량을 보고하였다. 한편 Seong 등¹⁸⁾은 양계 도축부산물의 조단백 함량을 60-85%, 조지방 함량을 4-20%로 보고하였다. 본 연구에서 조사된 3종의 유기물 항목의 함량 합계는 적내장류인 염통(98.2%), 간(99.2%), 허파(95.5%)에서는 95% 이상을 나타냈으나, 반면 백내장류인 대창에서는 59.7%의 비교적 낮은 값을 나타냈다. 이는 대창의 유기물 중 상당 비율이 조사된 유기물 항목에서 누락되는 성분이거나 혹은 본 연구에서 이용한 실험 방법으로 검출이 어려운 것으로 판단된다.

3.2. 양돈 도축부산물의 원소분석 결과

4종의 양돈 도축부산물에 대한 원소분석 결과를 Table 3에 나타내었다. C, H, O, N, S, P 등 조대 원소가 건조중량의 93.2-98.8%를 차지하는 것으로 파악되었다. 적내장류인 염통, 간, 허파의 조대 원소 비율을 서로 비슷하였으나, 백내장류인 대창은 C (70.7%), H (11.1%)의 함량이 높고 나

머지 4개 원소(O, N, S, P)의 함량은 적내장류보다 낮았다. 이에 따라 C/N 비가 적내장류는 4.0-5.2 범위임에 비해 대창은 24.7로서 현저히 다른 값이 도출되었다. 통상적으로 혐기소화 미생물의 최적 C/N 비는 20-25로 간주되고 있으며¹⁹⁾, 대창 외의 시료는 이 기준을 충족하지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 염통, 간, 허파 등 적내장류의 양돈 도축부산물을 단독 혐기소화할 경우 과량의 질소가 이용되지 못하거나 조단백 유래 암모니아의 축적으로 혐기소화 저해를 초래할 수 있으므로 C/N 비가 높은 다른 원물과의 병합소화가 바람직하다. 한편 대창의 경우 비록 적정 C/N 비가 도출되었으나, 원농도가 TS 22.13%로 매우 높고 조지방의 함량이 높으므로(Table 2) 단독 혐기소화보다는 병합소화, 또는 조지방의 추출 등 렌더링(rendering) 공정을 함께 적용하는 것이 적절하다고 판단된다.

미량원소(micro element)는 혐기소화 공정에서 요구되는 절대 농도는 낮지만 전자전달, 세포 성장 등 다양한 생화학 작용에 중요한 역할을 한다. 혐기소화 원물에 미량원소가 부족한 경우 이러한 생화학 반응이 원활하게 이루어지지 않아 공정 효율 저해를 일으키며, 이 경우 별도의 미량원소 투입이 필요할 수 있다.²⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 전자전달에 중요한 역할을 하는 미량원소 3종(Ni, Co, Fe)의 농도를 양돈 도축부산물 각 시료별로 측정하였다(Table 3). Speece¹⁹⁾에 따르면 혐기소화 공정에서 메탄생성균의 미량원소 요구치는 Ni의 경우 65-80 μg/L, Co의 경우 10-120 μg/L,

Table 4. Methane yield and the estimated model parameters.

Organ	Methane yield		Exponential model			Modified Gompertz model			
	B_{th} (mL/ g VS)	B_0 (mL/ g VS) ¹	B_0 (mL/ g VS) ¹	k (d ⁻¹)	T_{80} (d) ²	B_0 (mL/ g VS) ¹	λ (d)	R_m (mL/ g VS/d)	T_{80} (d) ²
Heart	470	388	469	0.077	9.1	400	0.9	30	11.1
Liver	477	299	390	0.065	10.7	316	1.7	24	11.8
Lung	489	401	463	0.089	7.9	407	0.8	34	10.0
Large intestine	735	592	1495	0.021	33.9	629	4.5	45	14.9

¹The methane yield of the blank was subtracted.²Technical digestion time or the time required to produce 80% of the potential production.

Fe의 경우 700-2800 µg/L로 알려져 있다. 본 연구에서 조사한 양돈 도축부산물은 Ni (80-4640 µg/L), Fe (9900-110500 µg/L) 2개 원소에 대해서는 이 필요치를 충족시키는 것으로 평가된다. 반면 Co의 경우 적내장류(염통, 간, 허파)에서 15.3-94.9 µg/L로서 문헌 요구치의 최소-최대 범위 내에 들어가며 백내장류인 대창에서는 0.9 µg/L로서 요구치에 미치지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 양돈 도축부산물의 안정적인 혐기소화를 위해서는 미량원소 중 Co의 공급이 필요할 수 있으며, 또는 Co를 충분히 포함하고 있는 다른 원물과의 병합소화를 통해 이러한 문제점이 해결 가능할 것으로 보인다.

본 연구에서 도출된 도축부산물 성상은 기존 문헌에서 제시된 성상과 유사한 특성을 나타낸 것으로 판단된다. Hejnfelt 등⁸⁾은 양돈 도축부산물(untreated mix. pork waste)의 성상조사를 통해 TS 26.9% (wet), VS 23.2% (wet) 또는 86.2% (dry), 탄수화물(carbohydrates) 2.4% (VS), 단백질(proteins) 74.0% (VS), 지방(lipids) 23.6% (VS)으로 제시하였고, 이 수치는 본 연구에서 간, 허파의 성상값과 유사하다(Table 3). Kim 등⁷⁾의 연구에서도 양돈 내장류(intestinal content)의 원소조성이 C 53.2%, H 7.1%, O 20.8%, N 6.4%, S 0.3% 등으로 제시되어 본 연구에서 도출된 염통, 간, 허파의 원소조성과 유사한 것으로 나타났다(Table 4).

3.3. 양돈 도축부산물의 바이오에너지 잠재량 평가

4종의 양돈 도축부산물에 대한 바이오에너지 잠재량 평가 실험 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2는 염통, 간, 허파, 대창에 대한 시간별 메탄 수율이 나타나 있으며, 모든 회분식 BMP 테스트 실험은 29일까지 진행되었다. 이 실험결과는 각 실험조건별 메탄 수율에서 대조군(blank)의 결과를 빼준 값이다. 반응 종료 시점까지 생산된 총 바이오가스 양 대비 메탄의 비율은 각각 58.3%(염통), 59.0%(간), 61.4%(허파), 70.1%(대창)이었다.

Fig. 2에서 실험적으로 도출된 에너지 잠재량(B_0)은 염통 388 mL/g VS, 간 299 mL/g VS, 허파 401 mL/g VS, 대창 592 mL/g VS로 나타났으며, 이 값들은 대조군의 에너지

Fig. 1. Biochemical methane potential test using slaughterhouse by-products. **Fig. 2.** Methane production profiles of the biochemical methane potential test using slaughterhouse by-products.

잠재량인 15 mL/g VS를 뺀 수치이다(Table 4). 4개의 시료 중 가장 높은 에너지 잠재량을 나타낸 것은 대창이었으며, 이것은 대창이 다른 시료보다 높은 VS/TS 비율(98.5%)과 조지방 함량(40.9%)을 나타낸 것과 관련되었을 것으로 해석된다(Table 2). 그러나 간 시료는 두 번째로 높은 VS/TS 비율(93.7%)과 조지방 함량(32.4%)을 지녔지만 에너지 잠재량이 가장 낮았으므로, 이러한 경향성이 일반적으로 적용되지는 않았다.

원소분석(C, H, O, N, S) 결과를 이용한 이론적 에너지 잠재량(B_{th}) 계산 결과는 Table 4에 함께 표시되었다. C, H의 비율이 높은 대창의 경우 735 mL/g VS의 가장 높은 이론적 메탄 수율 값을 나타냈고, 나머지 3개의 시료는 서로

Fig. 3. Estimation of the methane yield data using (a) exponential and (b) modified Gompertz model. The denoted R^2 values are adjusted R^2 values.

유사한 수준(470-489 mL/g VS)의 값을 보였다. 실험적 에너지 잠재량을 이론적 에너지 잠재량으로 나눈 비율(B_0/B_{th})은 혐기소화 시료의 생분해도(biodegradability)의 척도로 이용된다.⁹⁾ 본 연구에서 시료별 생분해도는 각각 82.6%(염통), 62.7%(간), 82.0%(허파), 80.5%(대창)로 산출되었다. 간 시료는 62.7%의 생분해도를 나타냄으로써 약 80%의 생분해도를 나타낸 타 시료 3종과 큰 차이를 보였는데, 이는 간에 포함된 유기물 중 혐기성 조건에서 난분해성인 성분이 많기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구에서 도출된 도축부산물 에너지 잠재량을 전술된 돼지 도축두수(1737만 마리, 2018년) 및 평균 내장 부산물 발생량 9 kg/두⁴⁾를 적용하면 연간 15만6천 톤의 내장 부산물 발생이 예측된다. 본 연구결과를 적용할 경우 양돈 내장류 단독소화 시 메탄 잠재량은 연간 9300백만 m³, 에너지 단위로 8만 TOE로 환산된다. 국내 대표적 유기성 폐기물인 음식물류폐기물, 하수슬러지, 가축분뇨의 에너지 미활용분의 혐기소화에 따른 연간 에너지 잠재량이 82만(단독소화)-96만(병합소화) TOE로 평가됨²¹⁾에 따라, 도축 내장류는 이 수치의 8-10% 범위에서 추가적인 에너지 잠재량을 제공할 수 있을 것으로 보인다. 도축부산물은 높은 유기물 및 질소 농도를 포함하므로 다른 유기성 폐기물과 병합소화를 추진하는 것이 공정 운영 및 시설비 측면에서 일반적으로 유리하겠으나, 단독소화 또는 병합소화 적용 여부는 각 유기성 폐기물의 발생량, 입지, 수송거리, 인허가 등 다양한 요소를 고려하여 개별적으로 판단할 필요가 있다.

3.4. 메탄 생산 추세모델 비교·평가

BMP 테스트를 통한 회분식 메탄 생산 실험 결과를 모사할 수 있는 추세모델을 평가하였다. 시료별 평균 메탄 생산 추세를 exponential 모델(식 (3))과 modified Gompertz 모델(식 (4))로 비교·평가하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 각 모델별 최적 매개변수들을 Table 4에 표시하였다.

Exponential 모델의 경우 성장지체기를 가정하지 않고 반

응시작 즉시(0일) 가장 높은 반응속도를 보이며 시간이 흐름에 따라 반응속도가 점차 둔화되는 경향을 모사한다. 한편 modified Gompertz 모델의 경우 일정한 성장지체기(λ) 이후 반응속도가 급격히 증가하여 최고 반응속도(R_m)를 나타낸 후 반응속도가 점차 둔화되는 경향을 모사한다는 차이가 있다. 모델의 적합도 판단을 위해 수정된 결정계수(adjusted R^2)를 이용하였으며, 후술되는 R^2 는 수정된 결정계수를 의미한다. 양 모델 모두 R^2 0.90 이상으로 계산되어 모델 적합도가 비교적 높았으나, modified Gompertz 모델의 R^2 가 모든 시료에서 더 높았다(0.96-0.98). 또한 modified Gompertz 모델을 통해 산출된 메탄 수율(B_0) 매개변수가 실측 메탄 수율(B_0)과 단지 1-6%의 편차가 있었음에 비해, exponential 모델에서는 그 편차가 16-153%로 큰 차이가 있었다(Table 4). 따라서 양 모델 중 modified Gompertz 모델이 BMP 테스트 결과를 더 정확히 모사하는 것으로 판단된다. 이 결과는 modified Gompertz 모델이 슬러지²²⁾ 또는 음폐수²³⁾ 기질의 회분식 혐기소화 반응을 적절히 모사하였던 문헌과 일치한다.

Modified Gompertz 모델의 추세에 따르면 적내장류(염통, 간, 허파)는 0.8-1.7일, 백내장류인 대창은 4.5일의 성장지체기(λ)를 나타냈다. 대창의 조지방 함량이 다른 시료보다 높았던(40.9%) 것이 대창의 성장지체기가 다른 시료보다 길었던 원인 중 하나로 추측할 수 있다(Table 2). 조지방은 혐기성 조건에서 리파아제(lipase), β 산화 등에 의해 분해되는데 접종액에 관련 미생물이 충분히 존재하지 않거나 관련 대사가 활성화되지 않았을 경우 성장지체기를 나타낼 수 있다. 조지방 함량이 두 번째로 높았던(32.4%) 간 시료가 두 번째로 긴(1.7일) 성장지체기를 보였던 것도 같은 이유로 설명할 수 있다. 또한 양돈 시설에서 이용하는 항생제가 축적되어 미생물 공정의 저해물질로 작용했을 수 있다고 판단된다. Cho 등²⁴⁾은 축산물에 사용되는 항생제가 축산폐수의 생물학적 처리에 미치는 영향을 연구하여 유기물 제거 및 질산화에 저해작용을 나타냈다고 밝혔다. 간 시료는

독성 물질의 해독과 관련된 부위로서 잔류 항생제의 영향을 가장 많이 받을 수 있는 부위로 예상되지만, 도축부산물 부위별 잔류 항생제 측정 후속연구를 통해 이 관계가 명확히 밝혀질 수 있을 것으로 기대한다. 한편, 최종 메탄 수율의 80%를 생산하는데 걸리는 시간을 표현하는 T_{80} 의 경우 10.0-14.9일로 산출되었다(Table 4). 따라서 양돈 도축부산물의 혐기소화 시 10-15일 정도의 체류시간을 확보할 경우 최종 메탄 수율의 약 80%를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.²⁵⁾ 단, 이것은 적정 I/S 비가 적용되고 충분한 영양배지가 공급된 회분식 혐기소화에서 도출된 값이므로 연속식 실공정을 설계할 때는 실험적인 확인이 추가로 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 에너지화 활용도가 극히 낮은 유기성 폐기물인 도축부산물의 혐기소화 특성 파악을 위해 내장류 부위별(적내장류-염통, 간, 허파; 백내장류-대창) 성상 조사와 메탄 수율 평가를 수행하였다. 연구에 사용된 양돈 도축부산물에는 TS 9.19-22.13%의 고농도 유기성 폐기물로서 VS 함량(건조중량의 92.5-98.5%) COD (141.7-340.7 g/L) 등 높은 유기물 함량을 나타냈다. 적내장류는 조단백, 조지방, 전당 순의 유기물 조성을 나타냈으나 대창은 조지방의 함량이 가장 높았다. 양돈 도축폐기물은 혐기소화 기질로 적합한 것으로 판단되나 적내장류의 낮은 C/N 비 및 대창의 미량원소 Co의 부족 등 저해 요소가 있으므로 병합소화로 활용하는 것이 더욱 안정적인 것으로 보인다. BMP 테스트를 통한 바이오에너지 잠재량 평가 결과 시료들은 299-592 mL/g VS의 잠재적 메탄 생산과 80% 이상의 높은 생분해도가 예상되나, 예외적으로 간 시료는 생분해도가 낮게 (62.7%) 산출되었다. 회분식 메탄 생산은 modified Gompertz 모델에 의해 성공적으로 모사되었고, 5일 이내의 생장지체기(λ)와 10-15일 사이의 T_{80} 이 도출되었다. 본 연구를 통해 혐기소화 공정에 도축부산물이 단독 또는 병합 기질로서 활용이 가능하며, 이 중 특히 백내장인 대창이 유기물 함량, C/N 비, 생분해도 등 다양한 측면에서 기질 활용 가능성이 긍정적으로 평가되었다. 본 연구의 결과는 도축부산물 혐기소화에 있어 기초자료로 활용 가능하며, 향후 연속공정 연구 및 경제성 평가 등 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행되었습니다(No. 20183010092790).

References

1. H. P. Moon, J. H. Seok, S. H. Lee, J. H. Yoon, K. H. Kim, Changes in agriculture and food trade after Korea-U.S. free trade agreement in action for seven years, Korea Rural Economic Institute, Naju, Korea, pp. 1-13(2019).
2. Animal and Plant Quarantine Agency, Statistics for animal slaughtering, Animal and Plant Quarantine Agency, Gimcheon, Korea, pp. 1-2(2019).
3. Korea Meat Trade Association Homepage, <http://kmta.or.kr>, November(2019).
4. G. Oh, S. Park, W. Kim, K. Kim, A study on reduction and recycling of animal and plant residues generated by the food manufacturing industry, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea, pp. 50-54(2016).
5. I. Angelidaki, W. Sanders, Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants, Rev. Environ. Sci. Biotechnol., 3, 117-129(2004).
6. H. Lee, H. Jin, D. Shin, Study on bio-gas production efficiency from industrial organic waste, J. Korean Soc. Water Wastewater, 26(5), 629-636(2012).
7. S. H. Kim, H. C. Kim, C. H. Kim, Y. M. Yoon, The measurement of biochemical methane potential in the several organic waste resources, J. Korean Soil. Sci. Fert., 43(3), 356-362(2010).
8. A. Hejnfelt, I. Angelidaki, Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products, Biomass Bioenerg., 33(8), 1046-1054(2009).
9. S. W. Chang, The evaluation study for co-digestion of livestock and agricultural wastes, J. Korea Soc. Waste Manag., 35(1), 1-8(2018).
10. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, F. Smith, Colorimetric determination of sugars and related substances, Anal. Chem., 28, 350-356(1956).
11. E. G. Bligh, W. J. Dyer, A rapid method of total lipid extraction and purification, Can. J. Biochem. Physiol., 37, 911-917(1959).
12. W. C. Boyle, Energy recovery from sanitary landfills-a review, in Proceedings of a seminar sponsored by UN Institute for Training and Research (UNITAR) and the Ministry for Research and Technology of the Federal Republic of Germany, Göttingen, Germany, pp. 119-138(1976).
13. F. Raposo, C. J. Banks, I. Sievert, S. Heaven, R. Borja, Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests, Process Biochem., 41, 1444-1450(2006).
14. T. L. Hansen, J. E. Schmidt, I. Angelidaki, E. Marca, J. I. C. Jansen, H. Mosbæk, T. H. Christensen, Method for determination of methane potentials of solid organic waste, Waste Manage., 24, 393-400(2004).
15. M. Y. Lee, C. W. Suh, H. S. Jeong, S. H. Lee, H. S. Shin, A study model and estimation of ammonia inhibition on anaerobic methane fermentation, Proceedings of the Annual Meeting of Korean Society of Environmental Engineers, KSEE, Jeonju, pp. 86-90(2004).
16. B. Deng, M. A. Sullivan, C. Chen, J. Li, P. O. Powell, Z. Hu, R. G. Gilbert, Molecular structure of human-liver

- glycogen, PLoS ONE, 11, e0150540(2016).
17. Đ. Okanović, M. Ristić, Š. Kormanjoš, S. Filipović, B. Živković, Chemical characteristics of poultry slaughterhouse byproducts, *Biotech. Anim. Husbandry*, 25, 143-152(2009).
 18. P. N. Seong, S. H. Cho, K. M. Park, G. H. Kang, B. Y. Park, S. S. Moon, H. V. Ba, Characterization of chicken by-products by mean of proximate and nutritional compositions, *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 35, 179-188(2015).
 19. R. E. Speece, *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*, Archae Press, Nashville, TN, USA, pp. 94-95 (1995).
 20. C. J. Banks, Y. Zhang, Y. Jiang, S. Heaven, Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations, *Bioresour. Technol.*, 104, 127-135(2012).
 21. S. Hwang, S. G. Shin, G. Han, J. Shin, J. Lee, M. Yim, Facilitation of waste-to-energy projects by co-treatment of organic wastes, Korea Environment Corporation, Incheon, Korea, pp. 119-122(2017).
 22. S. Zhi, Q. Li, F. Yang, Z. Yang, K. Zhang, How methane yield, crucial parameters and microbial communities respond to the stimulating effect of antibiotics during high solid anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.*, 283, 286-296(2019).
 23. S. K. Behera, J. M. Park, K. H. Kim, H.-S. Park, Methane production from food waste leachate in laboratory-scale simulated landfill, *Waste Manage.*, 30, 1502-1508(2010).
 24. M. K. Cho, T. T. Hung, D. H. Kim, Y. H. Jia, S. J. Oh, D. H. Ahn, A study on the effect of antibiotics usage to the efficiency of biological piggery wastewater treatment, *J. KORRA*, 15(1), 123-133(2007).
 25. S. Xie, P. G. Lawlor, J. P. Frost, Z. Hu, X. Zhan, Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage, *Bioresour. Technol.*, 102, 5728-5733(2011).