

중간직접전자전달 전도체로서 Magnetite(Fe_3O_4)가 음폐수의 메탄생산에 미치는 영향

이준형^{a,b}, 김태봉^c, 김창현^d, 윤영만^{e,ff}

Effects of Magnetite(Fe_3O_4) as Electrical Conductor of Direct Interspecies Electron Transfer on Methane Yield of Food Wastewater

Jun-Hyeong Lee^{a,b}, Tae-Bong Kim^c, Chang-Hyun Kim^d, Young-Man Yoon^{e,ff}

(Received: Dec. 4, 2022 / Revised: Dec. 26, 2022 / Accepted: Dec. 27, 2022)

ABSTRACT: Methane production by anaerobic digestion occurs through interspecies electron transfer (DIET), a synthetic metabolism between acetic and methanate bacteria through hydrolysis and acid production steps. In this study, to improve methane yield, the effect of addition of magnetite (Fe_3O_4), a conductor promoting DIET on methane production in food wastewater was investigated, and the effect on methane yield was assessed by methane potential (B_u) and maximum methane production rate [$R_m(t_0)$] by the operation of batch type anaerobic reactor adding Fe_3O_4 . The B_u and $R_m(t_0)$ of food wastewater without Fe_3O_4 were $0.496 \text{ Nm}^3/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ and 38.24 mL/day , respectively. The t_0 which reached to R_m appeared at 21.06 days during the operation of the anaerobic reactor. The B_u of food wastewater with Fe_3O_4 was 0.502, 0.498, 0.512, 0.510, 0.518, 0.523, 0.524, 0.540, and $0.549 \text{ Nm}^3/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ in the treatment of 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 70, and $100 \text{ mM-Fe}_3\text{O}_4$, respectively, and the B_u significantly increased to 36.95% with the addition of magnetite in the addition of $15 \text{ mM-Fe}_3\text{O}_4$. And, the addition of Fe_3O_4 shortened the duration to reach R_m from 21.06 days to the maximum of 14.67 days by the addition of Fe_3O_4 . Therefore, the methane yield and production rate of food wastewater significantly improved with the addition of Fe_3O_4 .

Keywords: Magnetite, Food wastewater, Direct interspecies electron transfer, Maximum methane production rate, Anaerobic digestion

초 록: 혐기소화에 의한 메탄생산은 유기물이 가수분해, 산생성 단계를 거쳐 아세트산생성균과 메탄생성균 간의 영양공생 (syntrophy)에 의해 일어난다. 본 연구에서는 중간 영양공생 기작인 중간직접전자전달 (DIET, Direct Interspecies Electron Transfer) 과정을 촉진시키기 위하여 전도체인 마그네타이트 (Fe_3O_4) 첨가가 음폐수의 메탄생산에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 이를 위해, 본 연구에서는 회분식 혐기반응기를 이용하여 마그네타이트 투입량에

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

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

^c 환경대학교 식물생명환경전공 석사과정생(Master Degree student, Department of Plant Life & Environmental Science, Hankyong National University)

^d 환경대학교 동물생명융합학부 교수(Professor, School of Animal Life Convergence Science, Hankyong National University)

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

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

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

따른 음폐수의 메탄퍼텐셜 (B_0)과 최대메탄생산속도 [$R_m(t_0)$]를 분석하였다. 마그네타이트 무처리구의 메탄퍼텐셜은 $0.496 \text{ Nm}^3/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ 이었으며, 21.06일에 38.24 mL/day 의 최대메탄생산속도를 보였다. 마그네타이트 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 70, 100mM 처리구의 메탄퍼텐셜은 각각 0.502, 0.498, 0.512, 0.510, 0.518, 0.523, 0.524, 0.540, 0.549 $\text{Nm}^3/\text{kg-VS}_{\text{added}}$ 이었으며, 마그네타이트 투입량 증가에 따라 유의성 있는 메탄퍼텐셜의 증가 경향을 보였다. 최대메탄생산속도는 무처리구와 비교하여 마그네타이트 처리구에서 증가하였으며 15mM 처리구에서 36.95%까지 증가하였다. 또한, 마그네타이트 투입농도가 증가함에 따라 최대메탄생산속도에 도달하는 시간(t_0)은 무처리 21.06일에서 마그네타이트 100mM 처리 14.67일로 크게 단축되었다. 따라서, 마그네타이트 투입에 따른 음폐수의 메탄퍼텐셜과 최대메탄생산속도가 크게 향상되었다.

주제어: 마그네타이트, 음폐수, 중간직접전자전달, 최대메탄발생속도, 혐기소화

1. 서론

2020년 기준 국내에서 발생한 음식물류 폐기물은 생활폐기물에서 4,670,000톤/년, 사업장 비배출 시설 폐기물에서 490,000톤/년 발생하였다¹⁾. 음식물류 폐기물 처리시설은 총 394개소로 건·습식 사료화, 퇴비화, 바이오가스화, 기타(감량화, 탈수, 파쇄 등) 방식으로 재활용 처리되고 있다. 일반적으로 음식물류 폐기물을 사료화, 퇴비화 과정에서 고액분리에 의해 음폐수가 발생하며, 바이오가스화 등으로 처리된다²⁾. 바이오가스화 처리기술은 적은 에너지 소모와 유용한 가스로의 전환, 고농도 유기화합물을 분해할 수 있는 능력 그리고 잉여 슬러지 감소 등의 장점이 있다. 또한, 다른 생물학적 처리나 물리·화학적 처리 기술과 비교하면 환경오염방지 측면과 재생에너지 생산 측면에서 바람직한 폐기물 처리 기술이다³⁾.

가축분뇨, 음폐수, 하수 슬러지 등 유기성 폐자원을 이용하여 바이오가스를 생산하는 혐기소화는 유기물이 혐기조건에서 가수분해, 산생성, 아세트산생성, 메탄생성 단계를 거쳐 바이오가스로 생물학적으로 분해되어 전환되는 과정으로 각각의 단계에서는 혐기미생물이 관여한다. 가수분해, 산생성, 아세트산생성, 메탄생성 단계별로 전환되는 속도의 균형이 중요하다. 이러한 혐기소화 과정을 중간전자전달 (IET, Indirect Interspecies Electron Transfer)이라 하며, 혐기미생물 간의 공생영양 (syntrophy; cross feeding)이 존재한다. 혐기미생물 반응은 혐기소화조의 pH, 온도, 유기물 부하 등 조건 변화에 민감하다. 혐기소화조 내 조건 변화는 유기물의 분해속도에 영향을 주며,

중간전자전달에 문제가 발생할 경우 유기산 축적으로 인한 pH의 저하로 바이오가스 전환효율에 영향을 미친다^{4,6)}. 최근에는 유기물 부하가 높은 물질에 대해 중간전자전달을 촉진시켜 혐기소화 효율을 증진하는 중간전자전달, 전자운반체가 필요 없는 중간직접전자전달 (DIET, Direct Interspecies Electron Transfer)이 가능하다는 연구결과가 보고되었다^{7,8)}.

중간직접전자전달을 촉진하는 전도성 물질은 철계 물질과 (magnetite, hematite, goethite, ferrihydrite etc.), 탄소계 물질 (GAC, biochar, carbon cloth, graphite, etc.) 등이 있다. 혐기소화조에 전도성 물질 투입은 유기산 분해 미생물과 메탄 생성 미생물 간의 전자전달을 활성화시켜 유기물의 분해속도 향상과 유기산 축적 방지를 통해 효과적인 혐기소화에 기여하는 결과가 보고되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 철계 전도성 물질에 해당하는 마그네타이트는 전도도가 높은 물질로 알려져 있어 혐기소화조에 투입할 경우 영양공생을 하는 미생물간의 중간직접전자전달 효율이 향상되는 것으로 보고되고 있다¹²⁻¹⁴⁾. 전도성 물질을 투입한 혐기소화 연구에서는 음폐수, 가축분뇨, 하수 슬러지 등 원료와 전도성 물질의 종류, 투입 농도에 따라 혐기소화 효율이 상이하며, 일정량 이상의 농도에서는 가수분해, 산생성, 아세트산 생성단계의 과도한 가속화로 인해 메탄생성이 억제되기도 하는 보고도 있다¹⁵⁻¹⁸⁾. 이러한 중간직접전자전달에 의한 혐기소화 영향은 주로 메탄수율 평가를 중심으로 이루어졌다. 그러나, 중간직접전자전달의 대사 기작은 유기물의 혐기소화에서 메탄의 수율을 향상시키기도 하지만, 메탄의 생성 속도를 향상시켜 전체적인 반응시간을 단축하는 효과도 기대된다.

따라서, 본연구에서는 음폐수를 기질로 공시하였으며, 마그네타이트를 투입하여 메탄퍼텐셜을 측정하여 메탄생산 수율을 평가함과 동시에, 최대메탄생산속도, 최대메탄생산속도에 도달하는 기간을 분석하는 등 반응속도의 분석을 통해 DIET 전도성 물질로서 마그네타이트가 음폐수의 혐기소화 분해 초기에 미치는 메탄수율과 반응속도 영향을 동시에 분석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시시료

본 연구에서 이용한 음폐수는 부산 소재 A 산업 단지의 음식물류 폐기물 처리시설에서 채취하였으며, 채취한 음폐수의 이화학적 성상은 Table 1과 같다. 본 연구에서 사용한 음폐수는 SCOD_{Cr}/COD_{Cr}의 비율이 92.13%로 산출되어 대부분의 유기물 형태가 용해성 유기물로 존재하는 것으로 나타났다.

2.2. Biochemical methane potential (BMP) 시험

본 연구에서 사용한 접종액은 경기도 이천에 위치한 양돈슬러리와 음폐수를 7:3 (w/w)비율로 유입·처리하고 있는 20 m³/day 규모의 중온 (38°C) 혐

기소화조에서 채취하였다. 채취한 접종액은 중온 (38°C) 조건의 혐기반응기에서 2주간 배양하여 접종액 내 잔여 유기물과 가스를 제거한 후 BMP 시험에 사용하였으며, 접종액의 이화학적 성상은 Table 2와 같다. BMP 시험에 사용한 회분식 반응기는 160mL serum bottle을 이용하였으며, 반응기에 접종액 75mL를 분주한 상태에서 음폐수를 투입하였다. 음폐수의 투입량은 음폐수와 접종액의 휘발성 고형물의 비율 (S/I Ratio)이 0.5가 되도록 하였다. 이때, 들어간 BMP 시험의 초기 기질의 농도는 0.921 g-VS/L이었으며 pH는 7.65이었다. DIET 전도체로서 자철석 (Magnetite; Fe₃O₄) 분말 (직경 5 μm 이하, Samchun, CAS NO: 1317-61-9)의 투입농도는 유효용적을 기준으로 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 70, 100mM (1.16, 2.32, 3.47, 4.63, 5.79, 6.95, 9.26, 16.21, 23.16 g/L)투입하였다. 마그네타이트를 첨가하지 않은 무처리구를 설정하였으며, 접종액 자체의 발생 바이오가스를 보정하기 위해 바탕시험을 운영하였다. 바탕시험, 무처리구 그리고 마그네타이트 처리구는 3반복으로 진행하였다. 회분식 반응기는 head space를 N₂가스로 충전한 후, 혐기성 상태를 유지하기 위해 blue butyl rubber septum stopper과 aluminum crimp seal로 완전 밀폐 시켜 38°C의 혐기반응기에서 1일 1회 교반을 시켰으며 30일 동안 혐기소화를 진행하였다.

바이오가스 발생량 측정은 수주차식 가스량 측정

Table 1. Chemical Composition of Food Waste Leachate

Parameters	pH	TS ¹	VS ²	TKN ³	NH ₄ ⁺ -N ⁴	COD _{Cr} ⁵	SCOD _{Cr} ⁶	TVFA ⁷ as acetate
	-				mg/L			
Substrate	4.52	53,200	39,767	2,401	409	92,033	84,793	9,870

¹ Total solid, ² Volatile solid, ³ Total kjeldahl nitrogen, ⁴ Ammonium nitrogen, ⁵ Chemical oxygen demand, ⁶ Soluble chemical oxygen demand, ⁷ Total volatile fatty acids.

Table 2. Chemical Composition of Inoculum

Parameters	pH	TS ¹	VS ²	TKN ³	NH ₄ ⁺ -N ⁴	COD _{Cr} ⁵	SCOD _{Cr} ⁶	Alkalinity as CaCO ₃	TVFA ⁷ as acetate
	-								
Inoculum	7.93	45,333	24,567	5,018	3,763	29,727	9,727	29,208	407

¹ Total solid, ² Volatile solid, ³ Total kjeldahl nitrogen, ⁴ Ammonium nitrogen, ⁵ Chemical oxygen demand, ⁶ Soluble chemical oxygen demand, ⁷ Total volatile fatty acids.

기를 사용하였으며 발생 바이오가스는 (Eq. 1)과 같이 온도와 수분을 보정하여 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 건조 가스 부피로 환산하여 누적 메탄생산곡선을 구하였다. (Eq. 1)에서 $V_{dry\ gas}$ 는 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 건조 가스의 부피, T 는 반응기의 운전 온도, $V_{wet\ gas\ at\ T^\circ C}$ 는 반응기 운전온도 (38°C)에서의 습윤 가스의 부피, P 는 가스의 부피측정 당시의 대기압, P_1 는 $T^\circ C$ 에서의 포화수증기압 (mmHg)이며, 본 연구에서는 P 를 760 mmHg로 간주하고 P_1 는 38°C에서의 포화수증기압으로 계산하였다¹⁹⁾.

$$V_{dry\ gas} = V_{wet\ gas\ at\ T^\circ C} \times \frac{273}{(273 + T)} \times \frac{(P - P_1)}{760} \quad (\text{Eq. 1})$$

2.3. 실험 분석 방법

바이오가스의 가스성분분석은 TCD (Thermal conductivity detector)가 장착된 Gas chromatography (Clarus 680, PerkinElmer, USA)를 이용하였다. 컬럼은 HayesepQ packed column (3mm × 3m, 80 ~ 100 mesh size)을 이용하였으며, 고순도 아르곤 (Ar) 가스를 이동상으로 사용하여 flow 30 mL/min의 운전 상태에서 주입부 (Injector) 온도 150°C, 컬럼부 (Column oven) 90°C, 검출부 (Detector) 150°C에서 분석하였다²⁰⁾. 총 고형물 (Total solid, TS), 휘발성 고형물 (Volatile solid, VS), 화학적 산소 요구량 (Chemical oxygen demand, COD_G), 용해성 화학적 산소 요구량 (Soluble chemical oxygen demand, SCOD_G), 총 질달 질소 (Total kjeldahl nitrogen, TKN), 암모니아성 질소 (Ammonium nitrogen, NH₄⁺-N), 알칼리도 (Alkalinity), 휘발성 지방산 (Total volatile fatty acids, TVFAs) 등은 표준분석법에 따라 수행하였다²⁰⁾.

2.4. 반응속도 분석

본 연구에서 회분식 혐기반응기의 반응속도 (Reaction kinetics)는 시간에 따른 누적메탄생산곡선 [P(t)]으로부터 분석하였다. 누적메탄생산곡선 [P(t)]은 시간 (t)에 따른 누적메탄생산량 (P) 간의 함수를 나타낸다. 이때, P(t) 함수의 1차 미분식 [P'(t)]는 반응시간 (t)에서의 메탄생산속도 [R(t)]를 나타낸다. 또한, P(t) 함수의 2차 미분식 [P''(t)]은 메탄생산가속도를 의미

하며, P''(t)가 '0'이 되는 지점에서의 시간(t_0)은 최대 메탄생산속도에 도달하는 시간 (day)을 나타낸다. 이때 P'(t₀)를 최대메탄생산속도 [R_m(t₀)]로 정의하였다.

2.5. 통계처리

본 실험 결과에 대한 통계분석은 SAS[®] program package (SAS ver. 9.4, SAS institute Inc, North Carolina, USA)의 GLM (general linear model) procedure를 이용하여 분석하였으며, Duncan's multiple range test를 통하여 처리 간 평균의 유의차(p<0.05)를 검정하였다²²⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. Biochemical methane potential test

BMP 시험 결과 누적메탄생산량과 메탄퍼텐셜을 분석한 결과는 Table 3, Fig. 1과 같다. 무처리, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 70, 100mM에서 각각 457, 462, 459, 472, 470, 477, 482, 483, 498, 506mL이었으며, 누적메탄생산량을 투입 VS를 기준으로 산출한 메탄퍼텐셜 (B_{u-VS})은 각각 0.496, 0.502, 0.499, 0.512, 0.510, 0.518, 0.523, 0.525, 0.541, 0.550 Nm³/kg-VS_{added}로 산출되었다. 또한, 투입 COD를 기준으로 산출한 메탄퍼텐셜 (B_{u-COD})은 각각 0.215, 0.217, 0.215, 0.221, 0.220, 0.224, 0.226, 0.227, 0.234, 0.238 Nm³/kg-COD_{added}로 산출되어 무처리와 비교하였을 때, 모든 마그네타이트 처리농도에서 메탄퍼텐셜이 증가하였다 (p<0.05). 음폐수의 이론적 메탄퍼텐셜(B_{th}, Theoretical methane potential)은 0.350 Nm³/kg-COD_{added}로 메탄퍼텐셜을 이론적 메탄퍼텐셜로 나눈 유기물 분해율은 무처리, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 70, 100mM에서 각각 61.29, 61.92, 61.55, 63.24, 62.98, 63.90, 64.55, 64.76, 66.74, 67.91%로 산출되었다. 혐기소화가 활발하게 이루어진 분해 초기에 메탄퍼텐셜은 마그네타이트 처리농도와 비례해 농도가 높아질수록 증가하여 100mM에서 가장 높은 메탄퍼텐셜을 보였다.

Propionate를 기질로 이용하여 마그네타이트 투입하였을 때 메탄생산량과 전환속도를 비교한 Jing 등 (2017)은 무처리, 10, 100, 1,000 mg/L에서 메탄생산량은 각각 38.6, 41.6, 40.7, 42.7mL 발생하였으며, 최

Table 3. Methane Yield by Concentration according to the Addition of Magnetite

Parameters	Control	Magnetite concentration									SEM ³	
		5	10	15	20	25	30	40	70	100		
B _u ¹												
Nm ³ /kg-VS _{added}	0.496 ^e	0.502 ^{de}	0.499 ^e	0.512 ^{cde}	0.510 ^{cde}	0.518 ^{cd}	0.523 ^{bc}	0.525 ^{bc}	0.541 ^{ab}	0.550 ^a	0.006	
Nm ³ /kg-COD _{added}	0.215 ^e	0.217 ^{de}	0.215 ^e	0.221 ^{cde}	0.220 ^{cde}	0.224 ^{cd}	0.226 ^{bc}	0.227 ^{bc}	0.234 ^{ab}	0.238 ^a	0.003	
VSr ²	%	61.29	61.92	61.55	63.24	62.98	63.90	64.55	64.76	66.74	67.91	-

¹ Biochemical methane potential, ² Ratio of degradation (B_{u-COD}/B_{th}), ³ SEM: Standard error mean, ^{abc}Mean with different letter differ significantly between treatment (p<0.05).

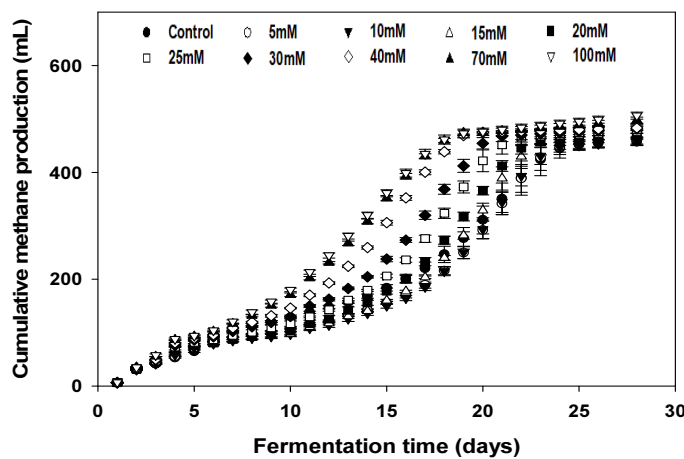


Fig. 1. Cumulative methane production by concentration according to the addition of magnetite.

대메탄발생속도는 3.0, 4.1, 4.3, 4.1 mL/day로 무처리 대비 약 35 ~ 44% 증가한 것으로 나타나 10 mg/L의 농도에서 최대메탄발생속도를 촉진하기에 충분하다고 보고하였다²³). 음폐수는 Jing 등의 연구에서 이용한 propionate와 비교하여 상대적으로 복잡한 구조를 가지고 있는 원료이다. Propionate와 음폐수에 마그네타이트를 투입하였을 때 메탄생산량과 최대메탄생산속도의 증가효과를 보인 것이 유사한 특징이었다. 그러나, propionate가 10 mg/L 이상의 마그네타이트 투입 농도에서는 최대메탄생산속도의 증가효과가 미미한 것과 달리 본 연구에서 설정한 마그네타이트 처리구에서는 유의미한 최대메탄생산속도 증가효과가 발생하였다. Akturk and Demier (2020)은 음폐수의 메탄퍼텐셜이 293.0 mL/g-VS로 산출되었고 전도성 물질로 바이오차를 2.0, 5.0 g/L 투입하였을 때 메탄퍼텐셜이 8.3, 33.2% 증가하였으나 마그네타이트를 2.0, 5.0 g/L를 투입시켰을 때, 33.6, 9.7% 감소하였다고 보고하였다²⁴). Akturk and Demier의

연구에서 마그네타이트 처리구의 음폐수 메탄퍼텐셜이 무처리구에 비해 감소한 것을 보았을 때 전도성 물질의 효율은 원료의 구조와 발생특성에 따라 차이를 보이는 것으로 나타났다. Kato 등 (2012)은 마그네타이트, 헤마타이트 (Fe₂O₃), 페리하이드라이트 [Fe₃O₇(OH) · 4H₂O]의 투입농도를 20mM로 하고 acetate와 ethanol을 기질로 하였을 때 마그네타이트와 헤마타이트는 무처리구에 비해 최대메탄생산속도, 메탄생산량이 증가하였지만, 페리하이드라이트에서는 변화가 없거나 억제되는 것으로 보고하였다¹²). Zhou 등 (2014)은 토양 슬러리를 철계 전도성 물질인 페리하이드라이트, 헤마타이트, 마그네타이트를 25mM 농도로 투입하였을 때 분해시작 29일에서 메탄생산량은 무처리 82.8 μmol과 비교하여 각각 -19.2, +172.9, +276.1 μmol 발생량의 차이를 보고하였다²⁵). Zhou 등의 연구결과는 같은 철계 전도성 물질이라도 구성에 따라 메탄생산량 효율의 차이가 있는 것을 의미한다. Straub 등 (2001)은 혐기소화액

Table 4. Comparison of Maximum Methane Production Rate by Concentration according to the Addition of Magnetite

Parameters	Control	Magnetite concentration									p-value ³
		5	10	15	20	25	30	40	70	100	
mM											
$R_m(t_0)^1$ mL/day	38.24 ^d	48.10 ^{ab}	49.59 ^a	52.36 ^a	48.02 ^{abc}	49.06 ^{ab}	47.97 ^{ab}	48.09 ^{abc}	42.88 ^{bcd}	41.46 ^{cd}	<0.05
t_0^2 day	21.06	21.25	21.13	20.49	19.72	18.68	17.82	16.13	15.06	14.67	-

¹ Maximum methane production rate, ² Date of reaching maximum methane production rate, ³ abcMean with different letter differ significantly between treatment (p<0.05).

분석결과에서 페리하이드라이트의 배양액은 10mM의 철 이온이 축적된 반면 마그네타이트와 헤마타이트의 배양액에서는 2mM 미만의 철 이온이 축적되었으며, 페리하이드라이트의 높은 산화환원 전위와 전자 공여체 (acetate, H₂)의 산화를 위한 철의 해리성 환원은 메탄생성을 억제 시킨다는 결과가 보고된 바 있다²⁶⁾.

3.2. 마그네타이트 첨가에 따른 농도별 최대메탄생산속도 비교

BMP 시험 결과 누적메탄생산곡선을 1차 미분식과 2차 미분식을 이용하여 최대메탄생산속도와 최대메탄생산속도에 도달하는 시간을 분석한 결과는 Table 4, Fig. 2-6과 같다. 무처리구의 최대메탄생산

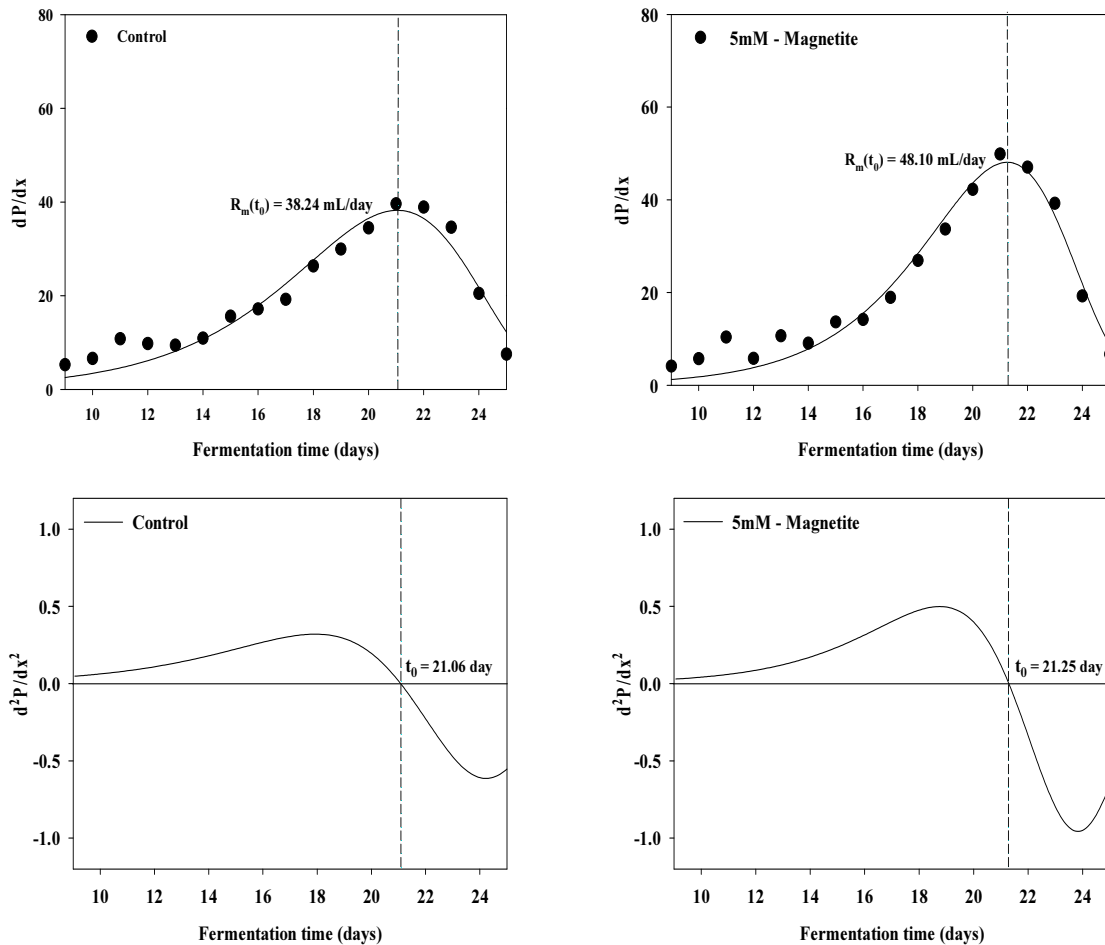


Fig. 2. Maximum methane production rate by 1st and 2nd derivative (control, 5mM – magnetite).

속도는 38.24 mL/day이었으며, 최대메탄생산속도에 도달하는 기간은 21.06day이었다. 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 70, 100mM의 처리구에서 최대메탄생산속도는 각각 48.10^{ab}, 49.50^a, 52.36^a, 48.02^{abc}, 49.06^{ab}, 47.97^{ab}, 48.09^{abc}, 42.88^{bcd}, 41.46^{cd} mL/day이었다 (p<0.05). 최대메탄생산속도에 도달하는 기간은 21.25, 21.13, 20.49, 19.72, 18.68, 17.82, 16.13, 15.06, 14.67day로 나타났다. 연구결과를 통해 마그네타이트 투입농도별 메탄퍼텐셜 증가효과를 기준으로 최대메탄생산속도 증가효과와 최대메탄생산속도에 도달하는 기간의 단축효과를 비교한 결과는 Fig. 7, 8과 같다. 상대적으로 저농도에서 최대메탄생산속도 증가효과가 높게 나타났으며, 투입 농도가 증가할수록 메탄퍼텐셜의 증가효과, 최대메탄생산속도에 도달하는 기간의 단축효과가 함께 나타났다.

Yin 등 (2017)은 마그네타이트를 10 g/L로 투입하고 유기탄소원을 기질로 이용하였을 때 무처리구 대비 지체성장기 20% 단축, 최대메탄생산속도 6.2% 증가, COD제거율 23.8% 증가한 것으로 보고하였다²⁷⁾. Wang 등 (2018)은 고농도의 하수슬러지에 마그네타이트 무처리, 10, 50, 100 mg/g-TS 투입하였을 때, 누적메탄생산량은 분해시작 20일에 무처리를 제외한 농도에서 큰 차이를 보이지 않았으며, 10 mg/g-TS에서는 무처리 대비 최대메탄생산속도가 증가하였다. 50 mg/g-TS 이상에서는 최대메탄생산속도 증가효과와 최대메탄생산속도에 도달하는 기간 단축효과가 나타난다고 보고하였다¹¹⁾. 본 연구와 Wang 등의 연구결과를 비교하였을 때, 두 연구에서 설정한 마그네타이트 투입농도 중 저농도에 해당하는 범위에서 무처리 대비 최대메탄생산속도의 증가효과가 나타

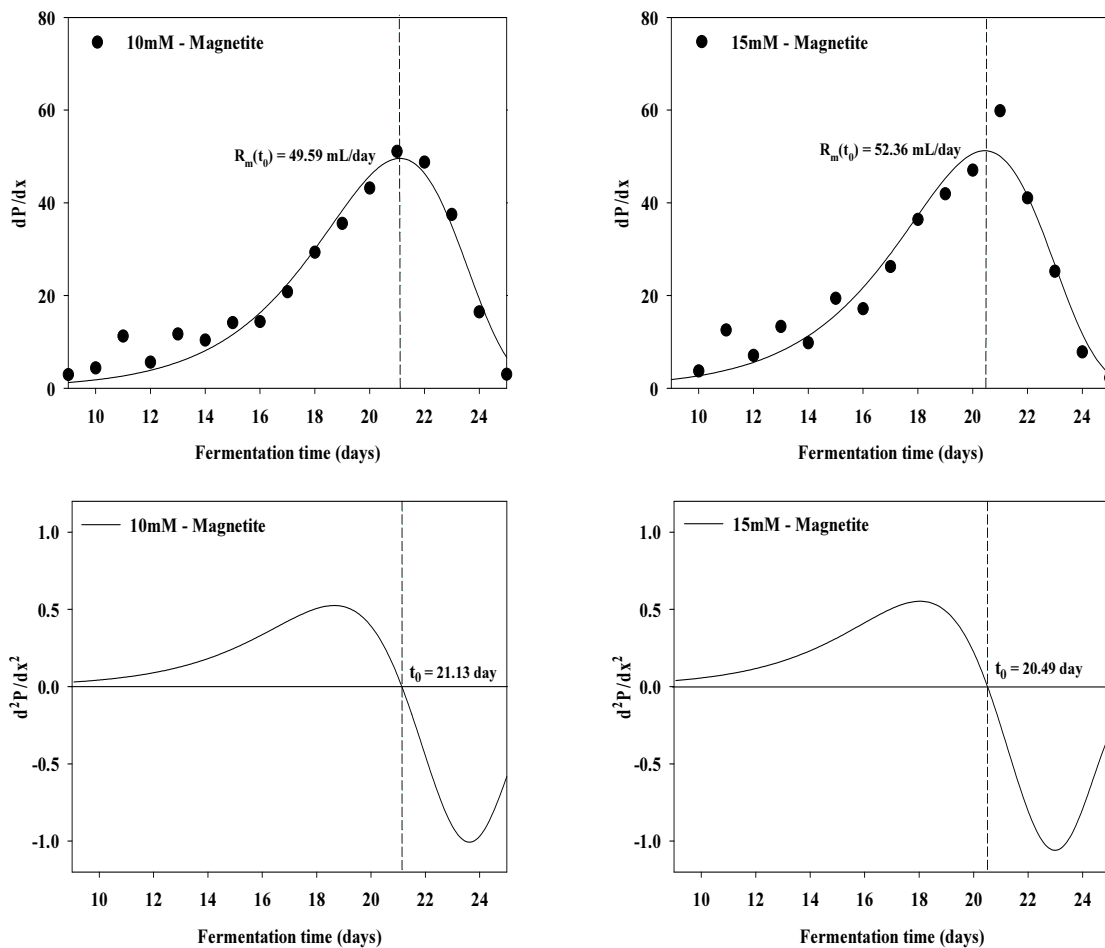


Fig. 3. Maximum methane production rate by 1st and 2nd derivative (10, 15mM - magnetite).

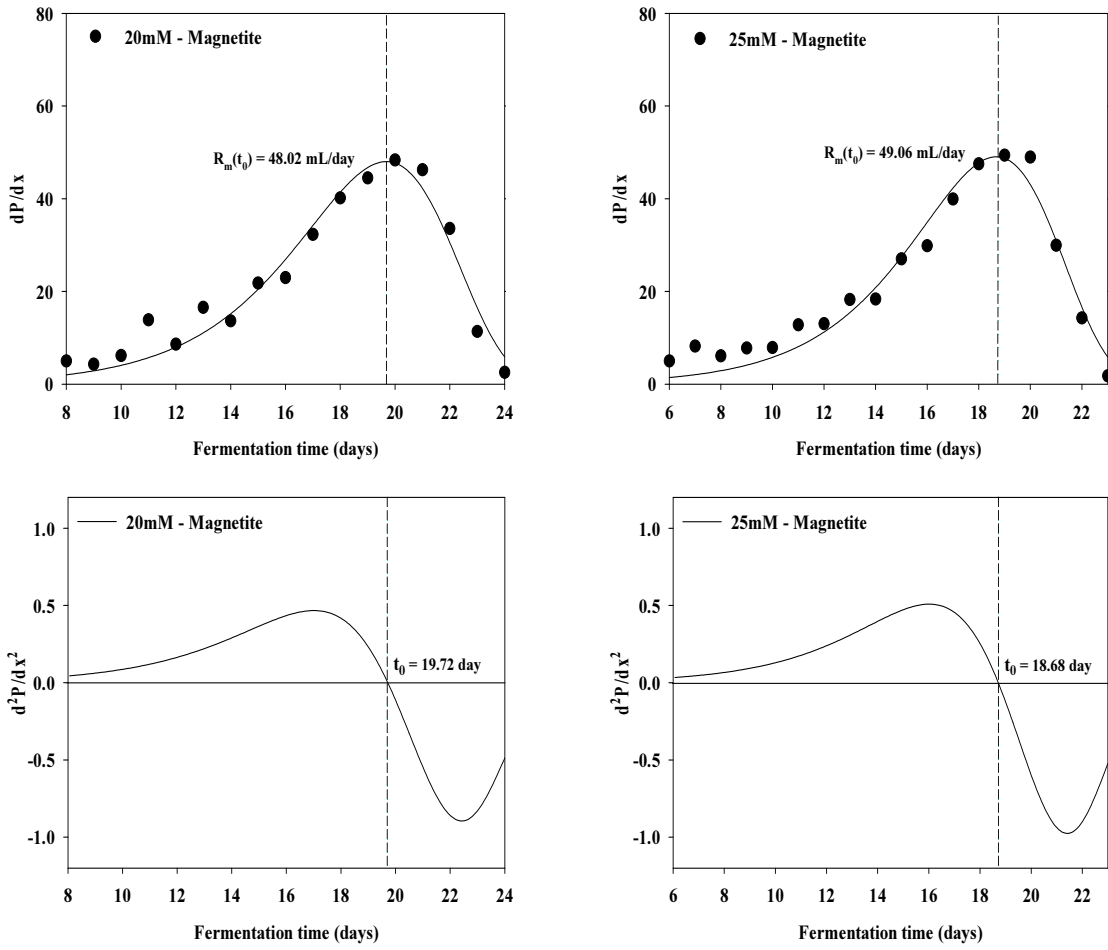


Fig. 4. Maximum methane production rate by 1st and 2nd derivative (20, 25mM – magnetite).

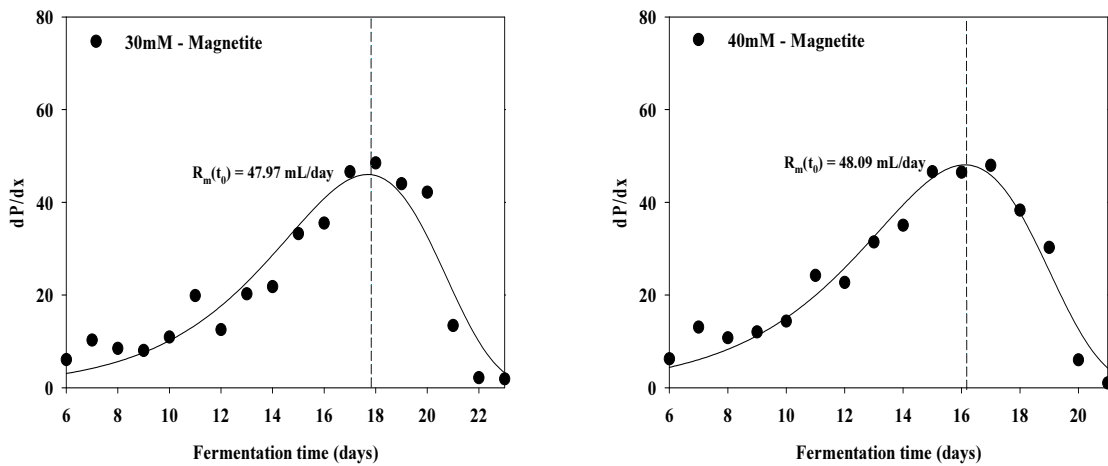


Fig. 5. Maximum methane production rate by 1st and 2nd derivative (30, 40mM – magnetite).

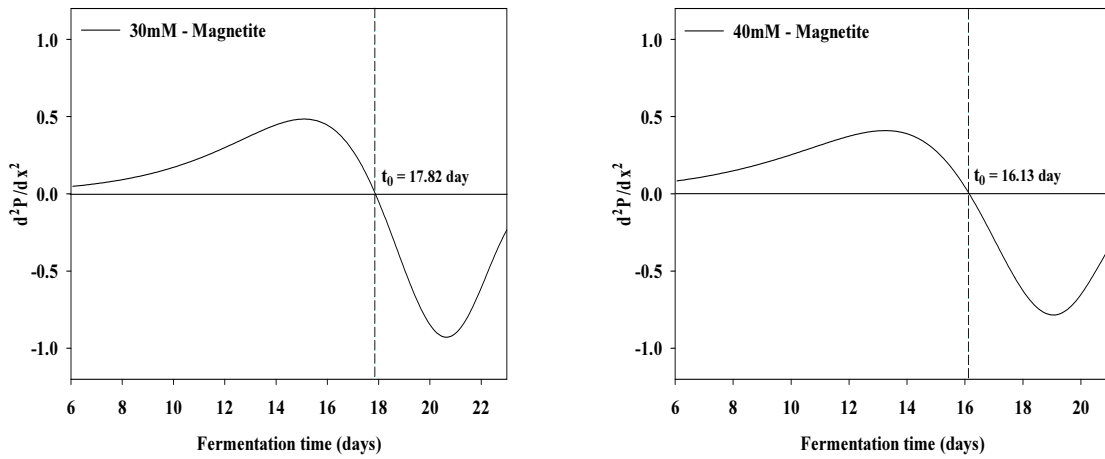


Fig. 5. Continued.

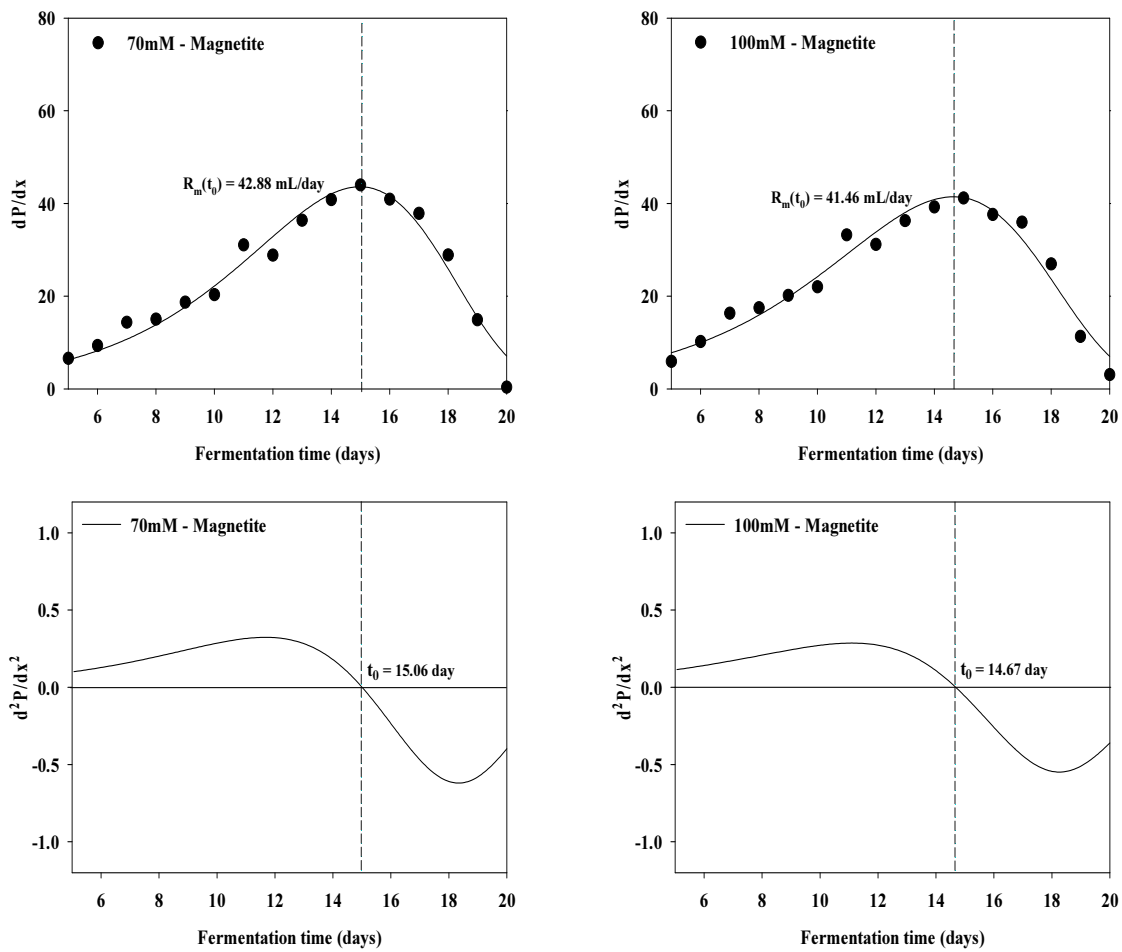


Fig. 6. Maximum methane production rate by 1st and 2nd derivative (70, 100mM – magnetite).

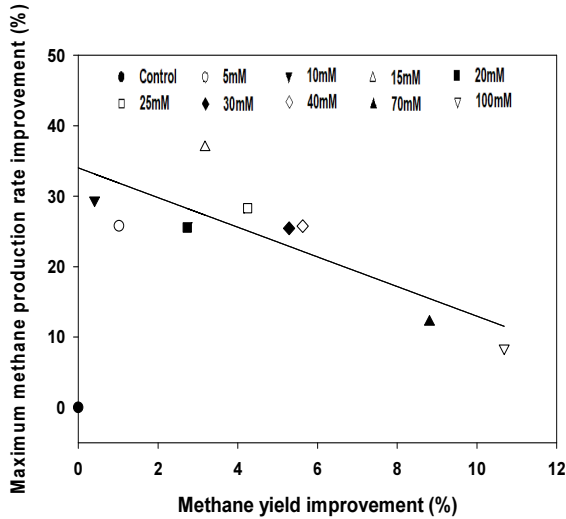


Fig. 7. Methane yield improvement and maximum methane production rate improvement by concentration according to the addition of magnetite.

났으며, 고농도에 해당하는 범위에서는 최대메탄생 산속도의 증가와 함께 최대메탄생산속도에 도달하는 기간 단축효과가 동시에 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 음폐수의 혐기소화에서 DIET 전 도성 물질로서 마그네타이트가 혐기소화에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 마그네타이트의 투입농도를 무처리, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 70, 100mM로 투입하고, BMP 시험을 통해 메탄퍼텐셜을 평가하였다. 또한, 누적메탄생산곡선을 1차, 2차 미분하여 최대메탄발생속도 증가효과와 최대메탄생산속도에 도달하는 기간의 단축효과를 분석하였다. 마그네타이트 투입에 의한 중간직접전자전달 촉진으로 모든 처리구에서 메탄퍼텐셜 증가효과가 나타났으며, 15mM 이하 처리구에서는 최대메탄생산속도의 증가효과가 나타났다. 특히, 20mM 이상에서는 최대메탄생산속도 증가효과와 함께 최대메탄생산속도에 도달하는 기간의 단축효과를 동시에 기대할 수 있었다. 본 연구를 포함한 전도성 물질의 혐기소화 효율을 분석한 다양한 연구결과를 통해 음폐수의 혐기소화에 적절한 농도의 마그네타이트를 투입할 경우

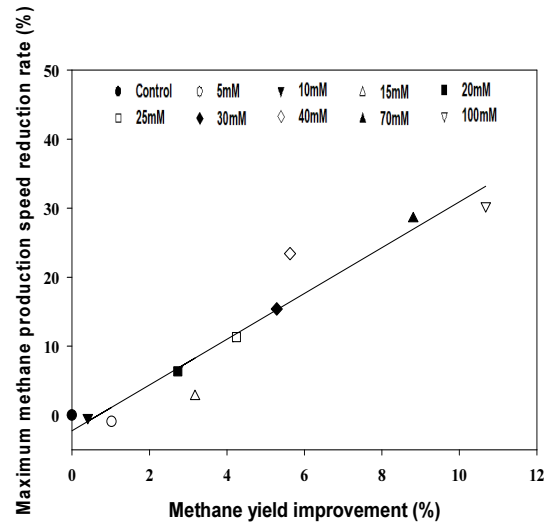


Fig. 8. Methane yield improvement and maximum methane production speed reduction rate by concentration according to the addition of magnetite.

혐기소화 효율 향상에 기여할 것으로 예상된다. 그러나, 혐기소화 효율 향상을 나타내는 농도가 연구마다 상이한점을 고려할 때, 원료의 특성을 반영할 수 있는 추가연구가 필요할 것이다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국에너지기술평가원 에너지기술개발사업의 지원에 의한 연구임(과제번호: 2021202090056A)

References

1. ME[Ministry of Environment], "National waste generation and treatment status[2020]". (2021).
2. ME[Ministry of Environment]. "Status of installation and operation of food waste treatment facilities in 2020". (2021).
3. KEITI[Korea Environmental Industry and Technology Institute]. "Trends in land treatment of food wastewater". (2016).

4. Li, L., Xu, Y., Dai, X. and Dai, L., "Principles and advancements in improving anaerobic digestion of organic waste via direct interspecies electron transfer", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148, p. 111367. (2021).
5. Akindele, A. A. and Sartaj, M., "The toxicity effects of ammonia on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste". *Waste management*, 71, pp. 757~766. (2018).
6. Müller, N., Worm, P., Schink, B., Stams, A. J. and Plugge, C. M., "Syntrophic butyrate and propionate oxidation processes: from genomes to reaction mechanisms", *Environmental microbiology reports*, 2(4), pp. 489~499. (2010).
7. Morita, M., Malvankar, N. S., Franks, A. E., Summers, Z. M., Giloteaux, L., Rotaru, A. E., Rotaru, C. and Lovley, D. R., "Potential for direct interspecies electron transfer in methanogenic wastewater digester aggregates", *MBio*, 2(4), p. e00159-11. (2011).
8. Rotaru, A.-E., Shrestha, P. M., Liu, F., Markovaite, B., Chen, S., Nevin, K. P. and Lovley, D. R., "Direct interspecies electron transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri*", *Applied and environmental microbiology*, 80(15), pp. 4599~4605. (2014).
9. Baek, G., Kim, J., Kim, J. and Lee, C., "Role and potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion", *Energies*, 11(1), p. 107. (2018).
10. Tan, J., Wang, J., Xue, J., Liu, S.-Y., Peng, S.-C., Ma, D., Chen, T.-H. and Yue, Z., "Methane production and microbial community analysis in the goethite facilitated anaerobic reactors using algal biomass", *Fuel*, 145, pp. 196~201. (2015).
11. Wang, T., Zhang, D., Dai, L., Dong, B. and Dai, X., "Magnetite triggering enhanced direct interspecies electron transfer: a scavenger for the blockage of electron transfer in anaerobic digestion of high-solids sewage sludge", *Environmental science & technology*, 52(12), pp. 7160~7169. (2018).
12. Kato, S., Hashimoto, K. and Watanabe, K., "Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals", *Environmental microbiology*, 14(7), pp. 1646~1654. (2012).
13. Zhao, Z., Zhang, Y., Woodard, T., Nevin, K. and Lovley, D., "Enhancing syntrophic metabolism in up-flow anaerobic sludge blanket reactors with conductive carbon materials", *Bioresource technology*, 191, pp. 140~145. (2015).
14. Zhuang, L., Tang, J., Wang, Y., Hu, M. and Zhou, S., "Conductive iron oxide minerals accelerate syntrophic cooperation in methanogenic benzoate degradation", *Journal of hazardous materials*, 293, pp. 37~45. (2015).
15. Aguilar-Moreno, G. S., Navarro-Cerón, E., Velázquez-Hernández, A., Hernández-Eugenio, G., Aguilar-Méndez, M. Á. and Espinosa-Solares, T., "Enhancing methane yield of chicken litter in anaerobic digestion using magnetite nanoparticles", *Renewable Energy*, 147, pp. 204~213. (2020).
16. Altamirano-Corona, M. F., Anaya-Reza, O. and Durán-Moreno, A., "Biostimulation of food waste anaerobic digestion supplemented with granular activated carbon, biochar and magnetite: A comparative analysis", *Biomass and Bioenergy*, 149, p. 106105. (2021).
17. Li, D., Song, L., Fang, H., Li, P., Teng, Y., Li, Y.-Y., Liu, R. and Niu, Q., "Accelerated bio-methane production rate in thermophilic digestion of cardboard with appropriate biochar: dose-response kinetic assays, hybrid synergistic mechanism, and microbial networks analysis", *Bioresource technology*, 290, p. 121782. (2019).
18. Yan, W., Zhang, L., Wijaya, S. M. and Zhou, Y., "Unveiling the role of activated carbon on hydrolysis process in anaerobic digestion", *Bioresource technology*, 296, p. 122366. (2020).
19. Oh, S.-Y. and Yoon, Y.-M., "Energy recovery efficiency of poultry slaughterhouse sludge cake by hydrothermal carbonization", *Energies*, 10(11), p. 1876. (2017).

20. Sørensen, A. H., Winther-Nielsen, M. and Ahring, B. K., "Kinetics of lactate, acetate and propionate in unadapted and lactate-adapted thermophilic, anaerobic sewage sludge: the influence of sludge adaptation for start-up of thermophilic UASB-reactors", *Applied microbiology and biotechnology*, 34(6), pp. 823~827. (1991).
21. Rice, E., Baird, R., Eaton, A. and Clesceri, L., APHA (American Public Health Association): Standard method for the examination of water and wastewater, Washington DC (US): AWWA (American Water Works Association) and WEF (Water Environment Federation), (2012).
22. Duncan, D. B., "Multiple range and multiple F tests", *Biometrics*, 11(1), (1955).
23. Jing, Y., Wan, J., Angelidaki, I., Zhang, S. and Luo, G., "iTRAQ quantitative proteomic analysis reveals the pathways for methanation of propionate facilitated by magnetite", *Water research*, 108, pp. 212~221. (2017).
24. Akturk, A. S. and Demirer, G. N., "Improved food waste stabilization and valorization by anaerobic digestion through supplementation of conductive materials and trace elements", *Sustainability*, 12(12), p. 5222. (2020).
25. Zhou, S., Xu, J., Yang, G. and Zhuang, L., "Methanogenesis affected by the co-occurrence of iron (III) oxides and humic substances", *FEMS Microbiology Ecology*, 88(1), pp. 107~120. (2014).
26. Straub, K. L., Benz, M. and Schink, B., "Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH", *FEMS microbiology ecology*, 34(3), pp. 181~186. (2001).
27. Yin, Q., Miao, J., Li, B. and Wu, G., "Enhancing electron transfer by ferrous oxide during the anaerobic treatment of synthetic wastewater with mixed organic carbon", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, pp. 104~110. (2017).