

버섯 폐배지의 수열전처리 과정 중 중간산물 생성이 바이오가스 수율에 미치는 영향

이종근^a, 김대기^{b†}

Byproducts formation during hydrothermal pretreatment of spent mushroom substrate
and effects onto biogas production efficiency

Jongkeun Lee^a, Daegi Kim^{b†}

(Received: Dec. 27, 2022 / Revised: Dec. 31, 2022 / Accepted: Jan. 2, 2023)

ABSTRACT: In this study, spent mushroom substrate (SMS), which consists of lignocellulosic material, was pretreated by hydrothermal method; the changes of biodegradability and methane production yield of pretreated SMS were determined according to formation of lignocellulosic biomass degrading byproducts formation during thermal pretreatment. Based on the results, all hydrothermal pretreatment temperatures showed improved solubilization performance for biomass, and the optimum pretreatment effect was observed at an pretreatment temperature of 150°C with the highest methane production yield. However, the induced formation of furan derivatives (i.e., 5-hydroxymethylfurfural and furfural) as byproducts during hydrolysis of hemicellulose and cellulose at severe condition lowered biodegradability and methane yield when the hydrothermal pretreatment temperature was higher than 180°C. Thus, this study revealed that hydrothermal pretreatment could promote anaerobic digestion efficiency of lignocellulosic biomass and is of great importance for preventing byproducts formation through pretreatment condition control.

Keywords: Anaerobic digestion, Biogas, Byproducts formation, Hydrothermal pretreatment

초 록: 본 연구에서는 버섯 폐배지의 혐기성소화 효율 향상을 위해 수열전처리를 실시하고, 리그노셀룰로오스계 물질의 고온 가수분해 과정에서 생성될 수 있는 중간산물이 기질의 생분해도와 바이오가스 전환 효율에 미치는 영향을 함께 판단하였다. 수열전처리 온도의 범위를 150, 180, 210°C로 설정하였으며, 모든 수열전처리 온도에서 기질의 가용화율이 향상되는 결과를 확인할 수 있었다. 추가적으로, 150°C로 버섯 폐배지를 전처리한 경우에는 혐기성소화 효율에 영향을 미칠 수 있는 C/N 비가 개선되는 효과를 함께 확인하였다. 다만 전처리 온도가 180, 210°C인 경우에는 오히려 150°C로 전처리를 수행한 경우에 비해 메탄 생성량이 저하되는 경향을 보였는데, 이는 리그노셀룰로오스 물질의 중간분해 산물인 푸란유도체의 형성으로 인해 메탄생성균이 영향을 받은 것으로 판단된다. 결국, 수열전처리를 통해 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 가용화율 향상을 통한 메탄 생성 향상을 기대할 수 있으나, 혐기성소화 효율을 저해할 수 있는 중간산물이 생성되지 않는 적정 전처리 온도의 확인과 적용이 중요할 것으로 판단된다.

주제어: 혐기성소화, 바이오가스, 중간산물, 수열전처리

^a 창원대학교 스마트그린공학부 환경에너지공학전공 조교수(Assistant professor, Department of Environmental and Energy Engineering, Changwon National University)

^b 대구대학교 환경기술공학과 조교수(Assistant professor, Department of Environmental and Technology Engineering, Daegu University)

† Corresponding author(e-mail: daegi.kim81@daegu.ac.kr)

1. 서론

버섯을 재배하는 동안 버섯이 생육하기 위한 영양분을 제공하고 남은 배지인 버섯 폐배지는, 원료 배합비 그리고 버섯 재배 방식에 따라 다양한 특성을 갖는다. 특히 재배하고자 하는 버섯의 종류에 따라 원료 물질 및 배합비에 대한 차이가 존재하며, 이에 따라 다양한 성상의 버섯 폐배지가 발생한다¹⁾. 버섯 배지의 원료로 주로 사용되는 톱밥, 콘코브, 면실피, 비트펄프 등 리그노셀룰로오스계 물질이 버섯 폐배지의 주요 성분이며, 버섯 1 kg을 생산하는데 5 kg 가량의 비율로 발생 된다^{2,3)}. 버섯 폐배지를 그대로 자연계에 방치하는 경우 환경오염 유발에 대한 우려로 인해 일반적으로는 폐기물로 간주하고 처리하며, 최근에는 적절한 방법을 통해 버섯 폐배지를 재활용하기 위한 다양한 연구가 시도되고 있다⁴⁾. 예를 들면, 지렁이 생육 배지나 원예농업 분야에서 퇴비로 재활용하며, 일부 리그노셀룰로오스 함량이 높은 밀짚, 벼짖, 그리고 사탕수수 등을 주원료로 생산된 버섯 폐배지의 경우 사료화 과정을 거쳐 반추동물의 사료로 활용하는 연구가 보고된 바 있다⁵⁾. 나아가 버섯 폐배지에 포함된 목질분해효소, 미생물의 2차 대사물질 등을 추출하여 산업용 효소, 항생제, 유기산의 생산 원료로 활용하기도 한다^{6,7)}. 또한 토양 개량과 수질오염물질 제거를 위한 목적으로 버섯 폐배지를 활용하는 상당한 연구들이 함께 수행되어 왔다. 최근에는 버섯과 버섯 추출물의 건강 증진 효과로 인한 버섯 소비량 증가, 자동화 설비 기반의 대규모 재배를 통한 버섯 생산량 증대, 그리고 비닐 하우스 재배를 통한 연중 안정적인 버섯의 재배와 수확 등으로부터 상시 대량으로 발생하는 버섯 폐배지를 보다 고부가가치화할 수 있는 재활용 방안의 개발이 관심을 받고 있다⁸⁾.

앞서 언급한 버섯 폐배지를 다른 물질로 전환하거나 유용한 물질을 추출하는 방식을 통해 재활용하는 방법 이외에도, 재생에너지 생산을 위한 공급원료로서의 가치에도 많은 관심이 집중되고 있다⁹⁾. 특히, 버섯 폐배지를 구성하고 있는 다량의 탄소 기반 유기물은 건조와 성형 과정을 거쳐 연소 시 열 회수 시스템 내에서 가스와 열 형태의 에너지로 전

환되어 전기를 발생할 수 있다¹⁰⁾. 또한 고온 및 고압 조건에서 탄화할 경우, 버섯 폐배지에 포함된 탄소 성분이 고정탄소 형태로 전환된 char로 전환됨으로써 단순 건조 후 연소할 때 보다 에너지밀도가 향상된 고품연료로서의 활용 가치를 지닐 수 있다^{11,12)}. 다만 버섯 폐배지의 탄화를 위한 에너지 투입은 해당 공정의 한계로 지적되며, 에너지 투입과 회수의 효율성에 대한 평가가 반드시 수반되어야 한다. 반면, 생물반응공정을 기반으로 하는 혐기성소화는 적은 에너지 투입을 통해 버섯 폐배지를 처리하고 최종 처분되어야 하는 폐기물의 양을 감소시킬 수 있으며, 바이오가스 생산을 통해 에너지를 생산할 수 있는 장점이 있다¹³⁾. 그럼에도 불구하고 혐기성소화를 통한 버섯 폐배지의 처리와 바이오가스 생산 시 버섯 배지의 원료로부터 기인하는 리그노셀룰로오스계 물질의 낮은 생분해도는 공정의 효율에 대한 제한요소로 작용할 수 있어 이를 극복하기 위한 노력이 필요하다¹⁴⁾.

바이오매스를 이용한 혐기성소화를 수행하는데 있어 바이오매스의 생분해도를 높임으로써 바이오가스로 전환되는 효율을 높일 수 있는 다양한 전처리 기술이 소개되고 있다¹⁵⁾. 산 또는 알칼리 물질의 화학적 반응을 통한 바이오매스 전처리는 가수분해 촉진을 통해 혐기성소화 공정 내 바이오매스 분해율을 향상할 수 있으나, 전처리 이후 바이오매스에 포함된 산/알칼리 약품의 세척에 세심한 주의가 필요하다. 바이오매스에 포함된 화학 약품이 혐기성소화 공정으로 함께 투입될 경우 공정의 pH 안정성에 영향을 줄 수 있으며, 반응조 내부의 부식 등 다양한 문제를 야기할 수 있다¹⁶⁾. 바이오매스를 물리적으로 파쇄함으로써 기질 표면적을 향상하거나, 가수분해 촉진 효소를 이용하는 생물학적 전처리 방법 등은 일반적으로 화학적 전처리 방법에 비해 낮은 전처리 효율과 느린 반응속도가 문제로 지적된다. 열 전처리 방법은 고온의 조건에서 바이오매스 구조체 중 생분해도가 낮은 리그노셀룰로오스계 물질이 생물학적 분해가능한 물질로 분해됨으로써 혐기성소화 공정 중 미생물이 직접 반응하고 이용할 수 있는 기질의 표면적을 증가시키고, 바이오매스가 최종산물인 바이오가스로 전환되는 효율을 향상할 수

있다¹³⁾. 하지만 고온의 전처리 조건을 형성하기 위한 에너지 투입은 열 전처리 방법의 단점으로 지적되며, 버섯 폐배지와 같이 리그노셀룰로오스계 물질의 함량이 높은 기질 전처리 시 중간산물로서 퓨란 유도체와 같은 미생물 활동에 대한 잠재적인 방해 물질이 생성되어 후속 혐기성소화 공정에 영향을 줄 우려가 있다는 연구 결과가 발표된 바 있다¹⁷⁾. 따라서 에너지 효율적인 관점에서 바이오매스의 충분한 전처리 효과를 확보함과 동시에 중간산물 형성으로 인한 혐기성소화 공정 효율 저하를 최소화할 수 있는 열 전처리 조건에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 버섯 폐배지를 수열전처리 방법으로 가수분해하고, 전처리 과정에서 생성되는 버섯 폐배지 분해 중간산물을 전처리 온도 조건에 따라 정량하였다. 중간산물 정량 결과와 전처리된 버섯 폐배지의 잠재메탄발생량 (biochemical methane potential test) 을 비교 평가함으로써 리그노셀룰로오스계 물질이 열화학적으로 분해되는 과정에서 중간산물 형성을 억제하고 바이오가스 생산 수율을 향상할 수 있는 전처리 공정 설계 조건을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 버섯 폐배지 및 BMP test 식종슬러지

본 연구에 사용된 버섯 폐배지는 경상남도 하동군에 위치한 새송이버섯 재배 농장에서 채취하였다. 주요 구성성분은 콘코브 (20%), 땅콩피 (15%), 소맥피 (15%), 옥수수피 (15%), 옥수수줄기 펠릿 (10%), 대두박 (10%), 옥수수분말 (10%), 그리고 기타의 순서로 이루어졌다 (모두 중량비). 버섯 폐배지는 버섯을 재배하는 과정에서 지속적으로 투입된 수분으로 인해 71.3% (중량비)의 비교적 높은 수분함량을 나타냈다. 원소함량 분석 결과, 탄소, 산소, 질소 함량은 각각 41.0, 43.1, 2.7%로 확인되었으며, 혐기성소화 기질 특성에 영향을 미치는 C/N 비는 15.4로 계산되었다. 버섯 폐배지의 리그닌, 셀룰로오스, 그리고 헤미셀룰로오스 함량은 각각 11, 56, 33% (건조중량 상대비)로 확인되었다. BMP test의 식종원은 하수처리장에서 발생하는 소화슬러지를 사용하였으

며, 슬러지 채취 이후 0.5 mm 눈금을 갖는 체를 이용하여 모래 등 불순물을 제거하였으며, 실험에 사용하기까지 4°C로 유지되는 냉장고에 보관하였다.

2.2. 수열 전처리

준비된 버섯 폐배지를 전처리하기에 앞서 불순물이 제거될 수 있도록 증류수를 이용하여 대략적인 세척을 시행하고, 70°C에서 하루 동안 건조하여 수분을 제거하고 함량이 되도록 하였다. 건조된 버섯 폐배지는 대략적 파쇄 (약 10.0 mm 사이즈)를 통해 수열전처리 공정에서 시료 취급이 용이하도록 하였다.

비교적 낮은 온도에서 바이오매스의 가수분해를 촉진할 수 있는 것으로 알려진 수열반응을 이용하여 버섯 폐배지의 전처리를 수행하였다. 실험실 규모의 수열반응기 (volume=1 L) 내부를 300 mg의 버섯 폐배지와 300 mL의 증류수로 채우고, 헤드스페이스는 약 400 mL이 되도록 하였다. 버섯 폐배지와 증류수가 채워진 반응기 내부는 질소가스를 충분히 퍼징함으로써 수열전처리 반응을 위한 혐기상태를 조성해주었다. 수열전처리 반응은 150, 180, 210°C의 온도로 아임계수 (subcritical water)가 존재하는 조건에서 30 분 동안 지속하였으며, 전처리 온도에 따른 가수분해 촉진 효과, 중간산물의 생성, 그리고 잠재메탄가스 발생량 등의 변화를 평가하였다. 반응기에 부착된 기계적 교반장치를 통해 반응 중 버섯 폐배지와 증류수가 충분히 혼합될 수 있도록 하였다 (교반속도=200 rpm).

2.3. 잠재메탄발생량 측정 (BMP test)

Owen et al. (1979)에 의해 최초로 제안된 방법을 참고 및 수정하여 BMP test를 실시하고¹⁸⁾, 버섯 폐배지 자체의 잠재메탄발생량과 전처리 방법에 따른 잠재메탄발생량 변화 수준을 평가하였다. 실험에는 250 mL의 부피를 갖는 실험병 (serum bottle)을 사용하였으며, 내부에는 식종슬러지와 영양배지를 각각 10, 90 mL 주입하여 유효부피 100 mL이 되도록 하였다. 영양배지는 Shelton and Tiedje (1984)에 의해 제안된 방법에 따라 제조하였으며¹⁹⁾, 혐기성 미생물의 성장과 활성이 충분히 이루어질 수 있는 조건을 형성해주었다. 각 실험병에는 전처리 되지 않은 버

섯 폐배지 또는 수열반응을 통해 전처리 된 버섯 폐배지를 유기물부하량 1 g VS/L 가 되도록 주입하였다. 각 조건 별로 동일한 샘플을 3개씩 준비하여 반복 실험함으로써 실험의 오차를 줄이고자 하였다. 식중슬러지, 영양배지, 그리고 (전처리 된 또는 전처리 되지 않은) 버섯 폐배지를 모두 주입한 이후 질소가스로 실험병 내부를 약 5 분 동안 퍼징하여 혐기상태가 되도록 하였다. 퍼징을 마친 실험병 입구는 고무 마개와 알루미늄 마개로 밀봉하였다. 모든 실험병은 35±1°C 의 항온이 유지되는 항온배양기에서 150 rpm으로 교반하며 총 41 일 동안 반응이 진행되도록 하였다.

2.4. 시험분석 방법

버섯 폐배지, 식중슬러지, 그리고 소화액의 분석은 각각 ASTM (American Society for Testing and Materials) standard test methods E871-82, E872-82, and E1755-01에 의해 수행하였다²⁰⁻²². 수열전처리 과정에서 버섯 폐배지에 포함된 리그노셀룰로오스계 물질로부터 전환된 푸란유도체를 정량하고 혐기성소화 효율에 미치는 영향을 예측하기 위해, 버섯 폐배지의 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 함량 (neutral detergent fiber, NDF; acid detergent fiber, ADF; and acid digestible lignin, ADL)을 분석하였다. 해당 분석은 AOAC (Association of Official Analytical Chemists) official methods 973.18과 2002.04에 제시된 방법에 따라 수행되었다²³. ADL 중량분석법을 통해 lignin 함량을 확인하였으며, hemicellulose 및 cellulose 함량은 각각 NDF와 ADF, ADF와 ADL의 차이로부터 계산하였다.

BMP test 기간 중 버섯 폐배지로부터 생산되는 바이오가스의 양은 실험병 상부에 설치된 t자형 밸브를 가스유량계에 연결하고 유량계 눈금을 통해 관찰하였다. 생성된 바이오가스의 조성 (i.e., CH₄, CO₂, 그리고 N₂)은 가스크로마토그래피 (ACME 6100, Younglin, Republic of Korea)에 부착된 열전도검출기 (TCD)를 이용하여 측정하였다. 바이오가스 조성 분석 시 헬륨을 운반기체로 사용하였으며, 검출기, 주입구, 그리고 오븐의 온도는 각각 120, 120, and 35°C 로 설정하였다. 측정된 바이오가스와 메탄의 양은 표준조건 (273 K, 101.325 kPa)으로 변환하였다. 수열전처리 후 고형물을 분리한 액상 시료로부터 리그노셀룰로오스계 물질이 고온에서 분해되는 과정에서 생성 및 혐기성미생물의 활성화에 영향을 미칠 수 있는 중간산물 (i.e., 5-hydroxymethylfurfural, furfural)의 정량을 수행하였다. 중간산물의 정량에는 굴절률 검출기 (RID)가 부착된 액체크로마토그래피 (Waters 2695 Separations module, Waters, USA)을 이용하였으며, 0.01 N 황산이 액체 이동상으로 사용되었다. 모든 분석은 3회씩 반복하여 실시하고, 반복된 실험으로부터 확인된 결과의 평균을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열전처리에 따른 버섯 폐배지의 물리화학적 특성 변화

Table 1에 버섯 폐배지의 수열전처리에 따른 물리화학적 특성 변화를 나타냈다.

수열전처리 과정 중 다량으로 첨가된 수분으로

Table 1. Characteristics of Raw and Hydrothermally Pretreated Spent Mushroom Substrate

	Proximate analysis			Elemental analysis						Structural analysis			SCOD/TCOD
	Wet ^{a)}	TS ^{a)}	VS ^{b)}	C ^{b)}	H ^{b)}	O ^{b)}	N ^{b)}	S ^{b)}	C/N	Lignin ^{c)}	Cellulose ^{c)}	Hemi-cellulose ^{c)}	
raw	71.8	28.2	87.5	41.0	5.33	43.1	2.66	0.20	15.4	11	56	33	0.42
150°C	84.8	15.2	89.6	39.0	5.12	45.5	2.28	0.22	17.1	11	59	30	0.56
180°C	85.0	15.0	89.0	39.7	4.81	43.9	2.95	0.24	13.5	12	64	24	0.60
210°C	85.3	14.7	87.6	44.7	4.70	37.8	3.13	0.27	14.3	14	69	17	0.61

^{a)} 습윤중량 기준 백분율, ^{b)} 건조중량 기준 백분율, ^{c)} 건조중량 기준 상대백분율

인해 전처리를 실시한 버섯 폐배지의 수분함량이 높게 나타난 결과가 관찰된 반면, 처리 온도에 따른 물리화학적 특성의 유의미한 변화는 관찰되지 않았다. 다만, 전처리 여부에 따라 원소 조성이 변화하며 C/N 비가 함께 변화하는 결과가 관찰되었다. 일반적으로 혐기성소화를 통해 바이오매스를 바이오가스로 전환하기 위해 적절한 C/N 비의 범위는 20-25 수준으로 알려져 있으며, 저온 (150°C)에서 버섯 폐배지를 전처리할 경우 C/N 비 상승으로 인한 바이오가스 생산에 대해 긍정적인 효과를 기대할 수 있을 것으로 예상된다. 버섯 폐배지의 가용화율 (SCOD/TCOD) 측면을 살펴보면, 전처리를 수행하지 않은 경우에 비해 눈에 띄는 가용화율 향상을 확인할 수 있었다. 이는 수열전처리 과정 중 반응에 참여하는 고온의 열수와 고형물이 반응하는 과정에서 고형물의 부풀어 오름으로 인한 형상학적 변화를 통한 표면적 증가와 더불어 유효한 고형물 성분이 더 많이 가용화된 상태로 존재할 수 있었기 때문으로 판단된다²⁴⁾. 이러한 열적 전처리를 통한 바이오매스의 가용화율 향상에 관한 결과는 많은 선행 연구들로부터 보고된 바 있으며, Zhang et al., (2018)과 Phuttaro et al., (2019)는 각각 자신들의 연구에서 본 연구에서 수행된 수열전처리와 유사한 조건으로 바이오매스를 고온의 열수와 반응시켜 전처리하고 리그노셀룰로오

스케 물질 조성 변화에 대해 소개하였다^{25,26)}. 결국, 수열전처리는 버섯 폐배지의 C/N 비와 가용화율을 향상함으로써 보다 개선된 바이오가스 생산에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 수열전처리에 따른 메탄발생량 변화

Fig. 1의 a)와 b)에는 각각 수열전처리 수행여부에 따라 버섯 폐배지가 혐기성소화 되는 과정에서 메탄으로 전환되는 경향과 이론적메탄발생량 대비 잠재 메탄발생량을 비교하여 나타냈다. 먼저 Fig. 1 a)에 제시된 BMP test를 실시한 전체 기간 중 버섯 폐배지가 메탄으로 전환되는 경향을 살펴보면, 비교적 저온인 150°C로 수열전처리를 수행한 경우 가장 높은 150 mL/g VS 수준의 최종메탄발생량을 보인 것을 알 수 있다. 그리고 180°C로 수열전처리를 한 경우 전처리를 하지 않은 경우에 비해 조금 높은 최종메탄발생량을 보였지만 그 차이가 크지 않았고, 오히려 가장 높은 온도인 210°C로 수열전처리를 한 경우에는 최종 메탄발생량이 감소한 결과를 보였다. 또한 바이오매스가 이론적으로 메탄으로 전환될 수 있는 잠재량을 평가할 수 있는 이론적메탄잠재량 대비 최종메탄발생량을 비교한 결과를 살펴보면 (Fig. 2 b), 150-180°C의 수열전처리 조건에 비해 210°C의 수열전처리 조건에서 급격하게 그 비율이 감소한 것을 확인할 수 있

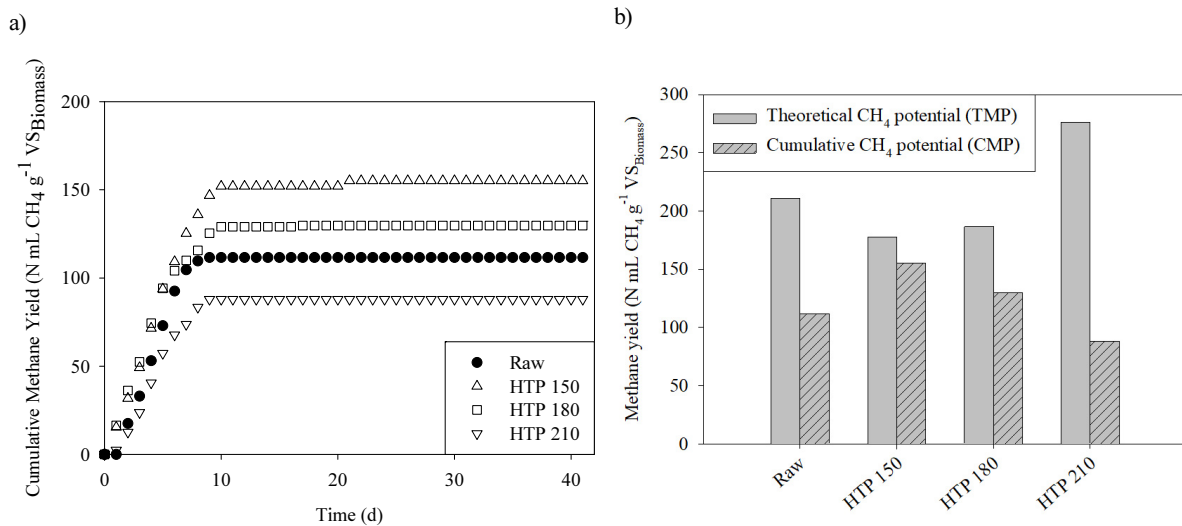


Fig. 1. Methane yield changes according to hydrothermal pretreatment: a) cumulative methane production and b) comparison between theoretical and cumulative methane potential.

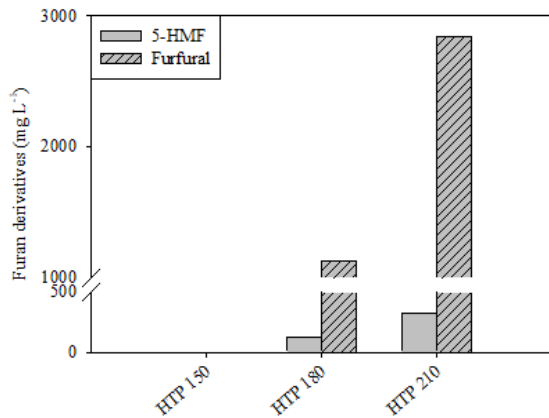


Fig. 2. Furan derivative concentrations at different pretreatment temperature.

다. 앞선 절에서 버섯 폐배지의 전처리에 따른 가용화율 향상과는 상반되는 결과로서, 일정 수준의 전처리 조건에서까지는 가용화율 향상에 따른 메탄발생량 증가 효과를 기대할 수 있지만 이후의 온도 범위에서는 오히려 혐기성소화 미생물의 활동이 저해를 받았음을 예측할 수 있으며, 이는 다음 절의 리그노셀룰로오스계 물질이 고온에서 분해되는 과정 중 생성되는 중간 부산물의 영향으로 설명될 수 있다.

3.3. 수열전처리에 따른 리그노셀룰로오스계 물질 분해 중간산물 형성

Fig. 2에 버섯 폐배지의 수열전처리 온도에 따른 리그노셀룰로오스계 물질 분해 중간산물의 농도를 나타냈다. 리그노셀룰로오스계 물질이 고온에서 가수분해되는 과정에서 생성되는 당 성분의 부산물인 5-HMF와 furfural과 같은 퓨란유도체는 혐기성소화 공정 중 메탄생성균의 활동에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 수열전처리를 수행한 150-210°C의 온도 범위 중 150°C에서는 퓨란유도체가 검출되지 않았다 (검출한계 미만). 반면, 180°C에서 5-HMF와 furfural 농도는 126, 1,124 mg/L로 검출되었으며, 210°C에서는 퓨란유도체 농도가 각각 325, 2,846 mg/L로서 급격한 증가를 나타냈다. 이는 200°C 부근에서 리그노셀룰로오스계 물질을 함유하는 바이오매스를 열화학적으로 전

처리한 선행연구들에서 보고하고 있는 퓨란유도체의 생성과 유사한 경향을 보이며^{27,28)}, BMP test 중 메탄 생성 효율에 저해를 미친 것으로 판단된다. 앞선 절에서 확인된 바와 같이 수열전처리를 수행함에 따라 가용화율이 향상되었음에도 불구하고, 전처리 온도가 증가할수록 오히려 BMP test의 최종메탄 발생량이 감소할 수 밖에 없었던 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 버섯 폐배지의 고부가가치화된 재활용 방법으로서, 수열전처리가 결합된 혐기성소화를 통한 메탄 생산 가능성을 평가하였다. 특히, 버섯 폐배지의 원료 특성으로 인해 혐기성소화 공정 효율의 제한인자로 작용할 수 있는 기질의 생분해성을 향상하기 위해 고온으로 바이오매스를 가수분해하는 전처리 방법을 적용하였을 때 중간산물의 생성을 피할 수 있는 적절한 온도 범위를 제시하고자 하였다. 버섯 폐배지의 수열전처리 시 C/N 비 및 가용화율 개선을 통해 메탄 생산 효율 증대 가능성이 존재하지만, 180°C 이상의 고온에서는 퓨란유도체와 같은 중간산물이 형성되고 오히려 최종메탄발생량이 감소하는 결과를 확인하였다. 결국, 수열전처리와 같은 고온의 조건에서 리그노셀룰로오스계 물질을 가수분해할 경우 가수분해 촉진을 통해 바이오매스 자체의 가용화율을 향상할 수는 있지만, 이 과정에서 생성되는 중간산물이 미생물의 활동을 저해하여 최종산물 생성 수율에 영향을 미칠 수 있음을 동시에 확인할 수 있었다. 따라서 전처리하고자 하는 바이오매스의 리그노셀룰로오스계 물질 함량을 고려하여 혐기성소화 미생물의 활동에 영향을 줄 수 있는 중간산물이 생성되지 않는 적정 전처리 온도를 찾아 공정을 설계하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2021~2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

This research was supported by Changwon National University in 2021~2022.

References

- Williams, B. C., McMullan, J. T. and McCahey, S., "An initial assessment of spent mushroom compost as a potential energy feed-stock", *Bioresour Technol*, 79, pp. 227~230. (2001).
- Semple, K. T., Watts, N. U. and Fermor, T. R., "Factors affecting the mineralization of [U-14C] benzene in spent mushroom substrate", *FEMS Microbiol Lett*, 164, pp. 317~321. (1998).
- Kang, D.-S., Min, K.-J., Kwak, A.-M., Lee, S.-Y. and Kang, H.-W., "Defense response and suppression of Phytophthora blight disease of pepper by water extract from spent mushroom substrate of *Lentinula edodes*", *Plant Pathol J*, 33, p. 264. (2017).
- Ehaliotis, C., Zervakis, G. I. and Karavitis, P., "Residues and by-products of olive-oil mills for root-zone heating and plant nutrition in organic vegetable production", *Sci Hortic*, 106, pp. 293~308. (2005).
- Kakkar, V. and Dhanda, S., "Comparative evaluation of wheat and paddy straws for mushroom production and feeding residual straws to ruminants", *Bioresour Technol*, 66, pp. 175~177. (1998).
- Subramaniyam, R. and Vimala, R., "Solid state and submerged fermentation for the production of bioactive substances: a comparative study", *Int J Sci Nat*, 3, pp. 480~486. (2012).
- Phan, C.-W. and Sabaratnam, V., "Potential uses of spent mushroom substrate and its associated lignocellulosic enzymes", *Appl Microbiol Biot*, 96, pp. 863~873. (2012).
- Lee, J., Ryu, D. Y., Jang, K. H., Lee, J. W. and Kim, D., "Influence of different pretreatment methods and conditions on the anaerobic digestion efficiency of spent mushroom substrate", *Sustainability*, 14(23), p. 15854. (2022).
- Leong, Y. K., Varjani, S., Lee, D.-J. and Chang, J.-S., "Valorization of spent mushroom substrate for low-carbon biofuel production: Recent advances and developments", *Bioresour Technol*, 363, p. 128012. (2022).
- Atallah, E., Zeaiter, J., Ahmad, M. N., Leahy, J. J. and Kwapinski, W., "Hydrothermal carbonization of spent mushroom compost waste compared against torrefaction and pyrolysis", *Fuel Process Technol*, 216, p. 106795. (2021).
- Lee, J., Lee, K., Sohn, D., Kim, Y. M. and Park, K. Y., "Hydrothermal carbonization of lipid extracted algae for hydrochar production and feasibility of using hydrochar as a solid fuel", *Energy*, 153, pp. 913~920. (2018).
- Kim, D., Park, S. and Park, K. Y., "Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization", *Energy*, 141, pp. 598~602. (2017).
- Lee, J. and Park, K. Y., "Impact of hydrothermal pretreatment on anaerobic digestion efficiency for lignocellulosic biomass: Influence of pretreatment temperature on the formation of biomass-degrading byproducts", *Chemosphere*, 256, p. 127116. (2020).
- Sawatdeenarunat, C., Surendra, K., Takara, D., Oechsner, H. and Khanal, S. K., "Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities", *Bioresour Technol*, 178, pp. 178~186. (2015).
- Atelge, M., Atabani, A., Banu, J. R., Krisa, D., Kaya, M., Eskicioglu, C., Kumar, G., Lee, C., Yildiz, Y. and Unalan, S., "A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery", *Fuel*, 270, p. 117494. (2020).
- Varjani, S., Sivashanmugam, P., Tyagi, V. K. and Gunasekaran, M., "Breakthrough in hydrolysis of waste biomass by physi-co-chemical pretreatment processes for efficient anaerobic digestion", *Chemosphere*, 294, p. 133617. (2022).
- Ghasimi, D. S., Aboudi, K., de Kreuk, M., Zandvoort,

- M. H. and van Lier, J. B., "Impact of lignocellulosic-waste intermediates on hydrolysis and methanogenesis under thermophilic and mesophilic conditions", *Chem Eng J*, 295, pp. 181~191. (2016).
18. Owen, W., Stuckey, D., Healy, J., Young, L. and McCarty, P., "Bioassay for monitoring biochemical methane potential and an-aerobic toxicity", *Water Res*, 13, pp. 485~492. (1979).
19. Shelton, D. R. and Tiedje, J. M., "General method for determining anaerobic biodegradation potential", *Appl Environ Microb*, 47, pp. 850~857. (1984).
20. ASTM, "Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels", E871-82. (2006).
21. ASTM, "Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels", E872-82. (2006).
22. ASTM, "Standard test method for determination of ash in biomass", E1755-01. (2007).
23. AOAC, "Official Methods of Analysis of AOAC International, eighteenth ed", (2005).
24. Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K. and Wang, L. B., "A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion", *Int J Environ Res Public Health*, 15, p. 2224. (2018).
25. Zhang, H., Li, J., Huang, G., Yang, Z. and Han, L., "Understanding the synergistic effect and the main factors influencing the enzymatic hydrolyzability of corn stover at low enzyme loading by hydrothermal and/or ultrafine grinding pretreatment", *Bioresour Technol*, 264, pp. 327~334. (2018).
26. Phuttaro, C., Sawatdeenarunat, C., Surendra, K., Boonsawang, P., Chairapat, S. and Khanal, S. K., "Anaerobic digestion of hydrothermally-pretreated lignocellulosic biomass: Influence of pretreatment temperatures, inhibitors and soluble organics on methane yield", *Bioresour Technol*, 284, pp. 128~138. (2019).
27. Ahmed, B., Aboudi, K., Tyagi, V. K., Álvarez-Gallego, C. J., Fernández-Güelfo, L. A., Romero-García, L. I. and Kazmi, A., "Improvement of anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by hydrothermal pretreatment", *Appl Sci-Basel*, 9, p. 3853. (2019).
28. Song, X., Wachemo, A. C., Zhang, L., Bai, T., Li, X., Zuo, X. and Yuan, H., "Effect of hydrothermal pretreatment severity on the pretreatment characteristics and anaerobic digestion performance of corn stover", *Bioresour Technol*, 289, p. 121646. (2019).