

ORIGINAL ARTICLE

열적-알칼리성 전처리 유무에 따른 폴리하이드록시부티레이트의 고온 혐기성 소화 영향 연구

이지현 · 이준엽*

국립부경대학교 지구환경시스템과학부(환경공학전공)

Thermophilic Anaerobic Digestion of Polyhydroxybutyrate with and without Thermo-alkaline Pretreatment

Jihyeon Lee, Joonyeob Lee*

Division of Earth Environmental System Science (Major of Environmental Engineering), Pukyong National University, Busan 48513, Korea

Abstract

The study investigated the effect of thermo-alkaline pretreatment on the solubilization of polyhydroxybutyrate (PHB) and its potential to enhance of thermophilic anaerobic digestion, focusing on biochemical methane potential (BMP) and methane production rate, using two different particle sizes of PHB (1500 μm and 400 μm). Thermo-alkaline pretreatment tests were conducted at 90 °C for 24 hours with varying NaOH dosages from 0-80% (w/w). BMP tests with untreated PHB exhibited methane production ranging from 150.4~225.4 mL CH₄/g COD and 21.5~24.2 mL CH₄/g VSS/d, indicating higher methane production for smaller particle sizes of PHB, 400 μm . Thermo-alkaline pretreatment tests achieved a 95.3% PHB solubilization efficiency when 400 μm PHB particles were treated with 80% NaOH dosage at 90 °C for 24 hours. BMP tests with pretreated PHB showed substantial improvement in thermophilic anaerobic digestion, with an increase of up to 112% in BMP and up to 168% in methane production rate. The results suggest that a combined pretreatment process, including physical (400 μm PHB particles) and thermo-alkaline (90 °C, 40-80% NaOH dosage, and 24 hours reaction time), is required for high-rate thermophilic anaerobic digestion of PHB with enhanced methane production.

Key words : Biodegradable plastic, Polyhydroxybutyrate, Combined pretreatment, Anaerobic digestion, Methane production

1. 서론

플라스틱은 다른 소재 대비 가볍고, 형태 변형 및 유지가 용이하며, 높은 물 저항성, 낮은 독성 및 낮은 가격 등의 장점으로 다양한 산업 및 농업 분야에서 활용되고

있는 고분자 화합물이다(Ali et al., 2021). 플라스틱의 전세계 생산량은 1950년 기준 1.5 million metric tons(Mt)에서 2022년 기준 400.3 Mt으로 급속도로 증가한 것으로 보고된다(Geyer et al, 2020; Plastic Europe, 2021). 이와 함께 플라스틱 폐기물의 발생량

Received 26 December, 2023; Revised 26 January, 2024;

Accepted 6 February, 2024

*Corresponding author : Joonyeob Lee, Division of Earth Environmental System Science(Major of Environmental Engineering), Pukyong National University, Busan 48513, Korea
Phone : +82-51-629-6525
E-mail : Leejy@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

도 함께 증가하여, 2018년 기준 전세계 플라스틱 폐기물 발생량은 343 Mt에 다다른 것으로 보고되고 있다(Ncube et al., 2021). 국내의 경우 2021년 플라스틱 폐기물 발생량이 연간 약 1,191만 톤으로 보고되었으며, 이는 2011년 대비 약 2.3배 증가한 수치이다(MoE, 2022). 특히 가정에서 발생하는 생활계 플라스틱 폐기물의 발생량은 2021년 4.68 Mt으로 집계되며, 코로나 19 팬데믹 전인 2019년 대비 16%나 증가한 것으로 확인되었다(MoE, 2022). 생활계 플라스틱 폐기물의 33%는 단순한 소각 공정을 통해, 13%는 매립을 통해 처리되고 있는 것으로 추정되고 있다. 매립과 소각은 토양, 지하수, 해양 및 대기 오염을 유발하여 생태계 및 인류 건강에 위협을 초래할 수 있으며, 자원 및 에너지 회수가 제한적인 처리 방법으로 고려되므로 지속가능한 플라스틱 폐기물 처리 대안의 필요성이 날이 증대되고 있다(Cazaudehore et al., 2023).

생분해성 플라스틱은 미생물의 성장 및 활성 반응에 의해 분해가 가능한 플라스틱을 의미하며, 일반적으로 다양한 특정 산업 표준 규정(예, ASTM D6400, ASTM D6868, ISO 17088, EN 13432)에 따라 적정 조건(예, 호기성, 또는 혐기성, 중온성 또는 고온성, 등)에서 적정 기간(예, 60~180일)내에 생분해되는 플라스틱으로 정의될 수 있다(Atiweh et al., 2021; McGlade et al., 2021). 생분해 용의성의 이점과 함께 생분해성 플라스틱은 기존의 비생분해성 플라스틱의 대안으로 각광받으며, 생분해성 플라스틱 생산량은 2017년 기준 0.88 Mt에서 2022년 기준 1.142 Mt으로 급격히 증가하고 있는 실정이다(PlasticEurope, 2021). 폴리하이드록시부티레이트(PHB)는 대표적인 생분해성 플라스틱 중 하나로 바이오매스의 미생물 발효를 통해 제조가 가능한 장점이 있다. 또한 일회용 식기류, 봉투 및 포장재 등으로 활용되는 대표적인 비생분해성 플라스틱인 폴리프로필렌(PP)과 물성이 유사하여 그 대안으로 활용 잠재성이 높아 PHB 관련 시장은 지속적으로 증대될 것으로 기대되며, 그와 함께 급증하는 PHB 폐기물의 적정 처리 기술 확립이 필요할 것으로 평가된다(Markl et al., 2018).

혐기성 소화 반응을 통해 PHB는 완전한 생분해가 가능하며, 그와 동시에 에너지원으로 사용 가능한 바이오가스로 전환될 수 있어 혐기성 소화는 PHB 폐기물 처리의 지속가능한 처리 기술로 주목 받고 있다(Benn and Zitomer, 2018; Garcia-Depraect et al., 2023). 혐

기성 소화 반응은 가수분해, 산성생성, 아세트생성, 메탄생성 등 네 단계로 구성되며 혐기성 미생물의 성장 및 활성 반응을 통해 유기 고분자 물질을 메탄과 이산화탄소 형태의 바이오가스로 변환하는 반응이다. PHB와 같은 생분해성 플라스틱의 혐기성 소화는 폴리머 형태를 용해하여 용해성 단량체로 분해하는 가수분해 단계가 속도 제한 단계로 보고되고 있다(Mu et al., 2021). 따라서, PHB의 혐기성 소화 속도를 획기적으로 개선하기 위해서는 PHB의 가용화를 위한 전처리 기술의 적용이 필수적이며, 이를 위해서는 물리적, 화학적, 그리고 열적 전처리를 활용한 전처리 조건과 복합 전처리 기술에 대한 연구가 필요하다(Yasin et al., 2022). 산성 전처리 대비 알칼리성 전처리가 PHB 가용화에 더 효과적인 방법으로 보고되고 있으며, 열적 전처리를 함께 가해줄 경우 짧은 반응시간 내 더욱 개선된 가용화율을 달성할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Benn and Zitomer, 2018). 또한 폴리머의 입자 크기에 따른 유효 표면적은 혐기성 생분해 및 전처리를 통한 가용화율에 영향을 미칠 수 있는 주요 인자로 보고되고 있어 PHB 폐기물의 입자 크기를 고려한 열적-알칼리성 복합 전처리 기술 연구에 대한 기초 연구가 필요하다(Cazaudehore et al., 2022). 뿐만 아니라 35~40°C의 온도에서 운영되는 중온 혐기성 소화 반응 대비 55~60°C에서 운영되는 고온 혐기성 소화 반응은 약 20도 가량 높은 온도에서의 고온성 미생물의 빠른 활성 반응에 기반하여 보다 빠른 생분해성 플라스틱 바이오가스화 속도를 달성할 수 있는 잠재성 높은 혐기성 소화 공정 기술로 평가되나 관련 연구는 제한적으로 보고되고 있다(Cazaudehore et al., 2023). 따라서 본 연구에서는 PHB의 물리적 파쇄 전처리에 따른 입자 크기와 열적-알칼리성 복합 전처리 조건에 따른 PHB 가용화율을 평가하고, 이를 회분식 혐기성 소화 테스트인 생화학적 메탄잠재량 테스트(Biochemical Methane Potential test, BMP test)를 통해 전처리 유무에 따른 PHB의 고온 혐기성 소화를 통한 메탄생산량 개선 수준을 실험적으로 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. PHB 전처리

본 연구에서 사용된 PHB는 약 지름 5,000 μm 의 PHB 그레놀(Goodfellow)을 구입하였으며 블렌더를

Table 1. Experimental design

Name	Particle size of PHB (mm)	Thermo-alkaline pretreatment	
		NaOH dosage (% w/w)	Other conditions
C_1500	1500	Untreated	Untreated
C_400	400	Untreated	Untreated
1500_0	1500	0	Incubated in 91°C for 24h
400_0	400	0	Incubated in 91°C for 24h
1500_40	1500	40	Incubated in 91°C for 24h
400_40	400	40	Incubated in 91°C for 24h
1500_80	1500	80	Incubated in 91°C for 24h
400_80	400	80	Incubated in 91°C for 24h

활용하여 물리적으로 파쇄하였다. 파쇄된 PHB 시료를 2,000 μm , 1,000 μm , 600 μm , 200 μm 체를 이용하여 입자 크기별로 시료를 확보하였다. 2,000 μm 체를 통과하였으나 1,000 μm 체를 통과하지 못한 PHB 시료를 평균 입자크기인 1,500 μm 로 산정하였고, 600 μm 체를 통과하였으나 200 μm 체를 통과하지 못한 PHB 시료를 평균 입자크기인 400 μm 로 산정하여 실험에 사용하였다. 1.5 mL의 에펜도르프 튜브(Axygen)에 앞서 준비된 PHB 시료와 목표 NaOH 투입량을 맞추어 준 초순수 및 3N NaOH 혼합 용액을 0.1 g : 1 mL 비율로 투입해 준 후, Heating block 기반 인큐베이터(Labtron)를 활용하여 90°C에서 24시간 동안 반응시켜주었다. 전처리 반응 온도는 생분해성 플라스틱 열적-알칼리성 전처리 문헌에서 높은 가용화율을 달성할 수 있는 온도 조건으로 보고된 90°C를 적용하여 실험을 진행하였다(Benn and Zitomer, 2018). NaOH 투입량은 생분해성 플라스틱의 전처리 문헌에서 자주 사용되는 기준인 w/w(g PHB/g NaOH in %)을 기준으로 하여 0% (0 M), 40% (1 M), 80% (2 M)을 적용해주었다(García-Depraect et al., 2023).

2.2. 생화학적 메탄잠재량 테스트

본 연구의 생화학적 메탄잠재량 테스트(BMP test)는 회분식 고온 혐기성 소화 실험으로 문헌에 따라 수행하였다(Angelidaki et al., 2009). BMP test에는 부산광역시 남부 하수처리장의 혐기성 소화조 슬러지에서 유래된 고온 PHB 혐기성 소화에 순응된 접종원을 사용하였다. BMP test를 위한 혐기성 배지는 문헌을 참조하여 제조 후 사용하였다(Angelidaki et al., 2009; Le and

Lee, 2022). 120 mL의 유리병(Lklab)에 적정량의 대상 PHB 시료, 혐기성 배지, 접종원 및 초순수를 투입해 주어 80 mL의 유효체적으로 맞추어 주었다(Table 1). 투입 PHB와 접종원의 농도가 2.15 g chemical oxygen demand (COD)/L, 1 g Volatile Suspended Solids (VSS)/L가 되도록 하였으며, 혼합액의 pH는 3N HCl 또는 3N NaOH를 투입하여 pH 7로 조절해주었다. 유리병은 부틸 고무 마개와 알루미늄 씬을 사용하여 밀봉해주었으며, 질소-이산화탄소 혼합가스($\text{N}_2:\text{CO}_2=80:20$)를 주입해 주어 잔류 산소를 제거해주었다. 그 후 고온 혐기성 소화 조건에서의 BMP test를 위해 유리병을 인큐베이터에서 55°C 조건으로 30일간 배양해주었으며, 각 실험 조건은 2 반복 실험으로 수행해주었다.

2.3. 분석 방법

BMP test의 바이오가스 발생량은 유리 주사기를 사용하여 측정하였으며, 가스크로마토그래피(Agilent)를 활용하여 바이오가스 내 메탄 함량을 분석하였다. pH, COD, total suspended solids (TSS) 및 VSS는 미국 Standard Methods를 참고하여 분석하였다(APHA-AWWA-WEF, 2005).

PHB의 가용화율은 대상 전처리 전과 전처리 이후의 시료 TSS값을 측정하여 그 변화를 아래 수식에 기반하여 계산하였다(Le and Lee, 2022).

Solubilization efficiency

$$= \left(1 - \frac{TSS_2}{TSS_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

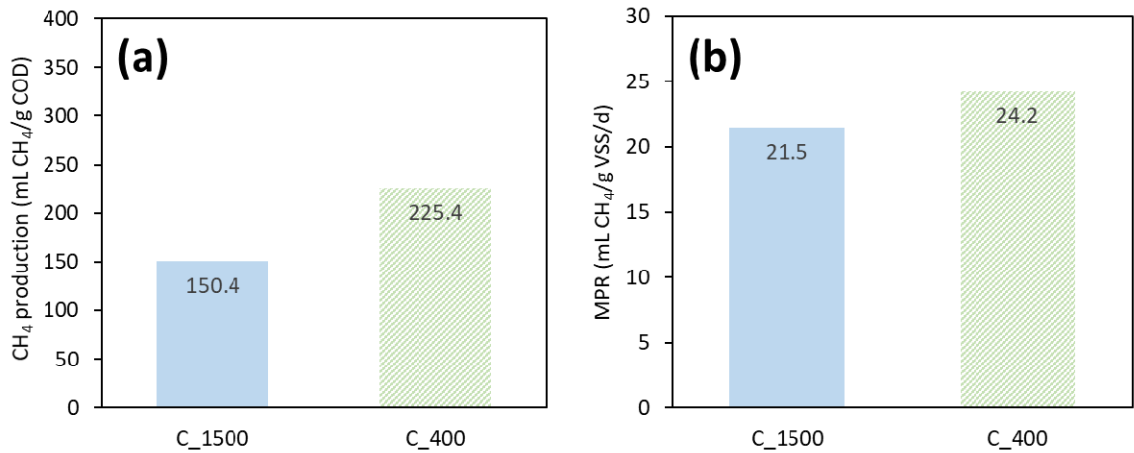


Fig. 1. (a) Methane production, (b) maximal methane production rate in 30 days of anaerobic digestion of polyhydroxybutyrate with particle size of 1500 μm and 400 μm .

여기서, TSS_1 은 전처리 전 대상 PHB 시료의 TSS, TSS_2 은 전처리 후 대상 PHB 시료의 TSS를 의미한다.

BMP test의 메탄생산속도는 반응시간에 따른 누적 메탄생산량 결과를 modified Gompertz model에 대입하여 계산하였다(Le and Lee, 2022).

$$M_{CH_4}(t) = P_{CH_4} \times \exp\left(-\exp\left(\frac{MPR \times e}{P_{CH_4}} \times (\lambda - t) + 1\right)\right) \quad (1)$$

여기서, $M_{CH_4}(t)$ 는 반응 시간에 따른 메탄생산량, P_{CH_4} 는 최종 메탄 수율, MPR 은 메탄생산속도, λ 는 메탄생성반응 지연시간, t 는 BMP test 배양시간을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1500 μm , 400 μm 입자 크기인 PHB 시료의 생화학적 메탄잠재량 테스트

본 연구에서는 대표적인 생분해성 플라스틱 중 하나인 PHB의 생화학적 메탄잠재량을 고온 혐기성 소화 기반 BMP test를 통해 실험적으로 조사하였다(Fig. 1). 생분해성 플라스틱의 입자 크기는 생분해성 플라스틱의 생분해 반응의 주요 영향 인자로 고려된다. 이는 입

자 크기에 따라 유효 면적의 차이로 인해 미생물 및 효소와의 반응 면적이 달라지고, 이로 인해 생물학적 분해 속도 및 효율로 귀결되기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 물리적 전처리를 통해 두 수준의 PHB의 입자(1500 μm , 400 μm)를 준비하여 입자 크기에 따른 30일간의 고온 혐기성 소화 기반 생화학적 메탄잠재량(M_{CH_4} (30d))과 메탄생산속도(MPR)를 실험적으로 조사하였다(Table 1).

BMP test 결과, C_1500 조건의 경우 30일간의 고온 혐기성 소화 반응을 통해 150.4 mL CH₄/g COD의 메탄잠재량을 달성한 반면 C_400 조건은 49.9% 높은 수준인 225.4 mL CH₄/g COD의 메탄잠재량을 달성하였다(Fig. 1a). 또한 최대 메탄생산속도에서도 입자크기가 작은 C_400 조건이 24.2 mL CH₄/g VSS/d로 확인되어 C_1500 조건의 21.5 mL CH₄/g VSS/d 보다 12.6% 높은 수준으로 확인되었다(Fig. 1b). 이는 기존 문헌에서 보고된 열적-알칼리성 가용화 전처리를 가지 않은 PHB 시료의 37°C 중온 혐기성 소화 반응에서 확인된 메탄생산속도인 3.6 mL CH₄/g VSS/d 보다 6.0~6.7배 빠른 결과로 열적-알칼리성 가용화 전처리를 하지 않은 PHB의 혐기성 소화 반응 시, 고온 혐기성 소화가 중온 혐기성 소화 보다 더 빠른 생분해 및 메탄생산이 가능할 것으로 추정된다(Le and Lee, 2022). 또한, PHB의 입자 크기는 고온 혐기성 소화 반응(예, 메탄잠재량, 최대 메탄생산속도)에 유의미한 차이를 유발하

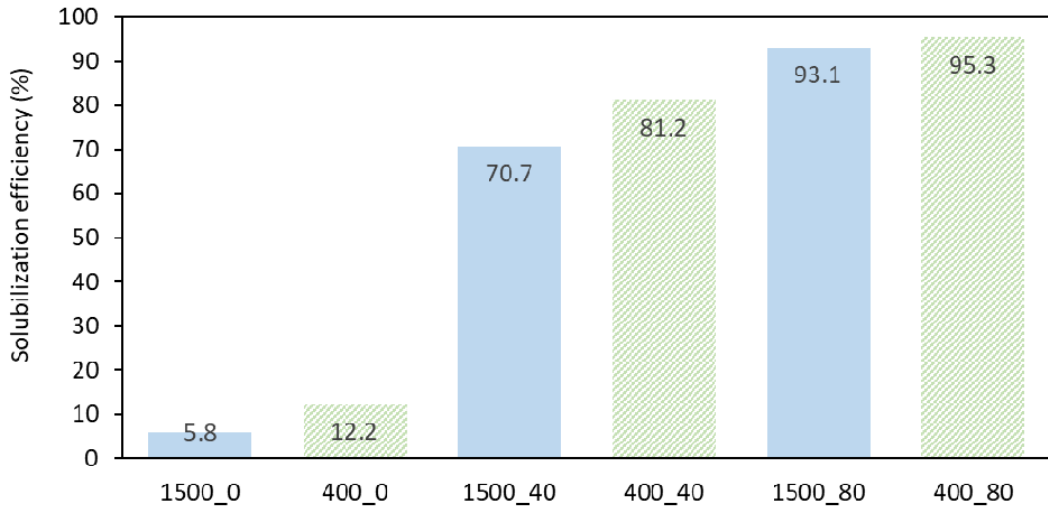


Fig. 2. Solubilization efficiency of polyhydroxybutyrate with two different particle size of 1500 mm and 400 mm by the thermo-alkaline pretreatment with different dosages of sodium hydroxide (% w/w).

며, 1500 μm 대비 작은 입자크기인 400 μm 에서 혐기성 소화 반응이 상대적으로 개선된 것을 확인하였다.

한편, C_1500과 C_400 조건의 실험적 메탄잠재량의 경우 이론적 메탄잠재량의 각각 약 38%, 57% 수준으로 확인되며, 일반적인 혐기성 소화 미생물의 수율이 약 5% 수준임을 감안할 때, C_1500 조건에서는 약 60%, C_400 조건에서는 약 40% 가량의 PHB가 본 30 일간의 고온 혐기성 소화를 통해 분해되지 않은 것으로 추정된다(Gavala et al., 2003). 이는 해당 물리적 분쇄 전처리가 PHB의 혐기성 소화 전체 반응의 율속 단계로 보고되는 폴리머의 가수분해 반응을 입자크기 감소에 따른 반응 유효면적 증가로 반응 속도를 개선시키는 효과가 있는 것을 의미하나, PHB의 생화학적 메탄잠재량을 극대화하기 위해서는 추가적인 전처리의 적용이 필요함을 시사한다. 따라서 본 연구에서는 열적-알칼리성 전처리를 추가적으로 적용하여 PHB의 가용화와 이에 따른 고온 혐기성 소화 반응을 통한 생화학적 메탄잠재량에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

3.2. 열적-알칼리성 전처리의 NaOH 투입량 및 PHB 입자크기에 따른 PHB 시료의 가용화율 평가 실험

본 연구에서는 PHB의 물리적 파쇄 전처리에 따른 입자 크기(1500 μm , 400 μm)와 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 열적-알칼리성 복합 전처리 시 알칼리 용액인 NaOH의 투입량 조건(0,

40, 80%)에 따른 PHB 가용화율을 실험적으로 평가하였다(Fig. 2). NaOH가 투입되지 않은 0%의 조건인 1500_0, 400_0에서도 각각 5.8%, 12.2%의 가용화율을 달성하였으며, 이는 알칼리성 전처리 없이 높은 온도인 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 단독 열적 전처리를 통해 PHB가 5~12% 정도 가용화될 수 있음을 의미한다.

NaOH 농도가 40%일 때 PHB 입자크기 1500 μm 에서 70.7%, 400 μm 에서 81.2%의 PHB 가용화율을 달성하였으며, NaOH 농도가 80%일 때 PHB 입자크기 1500 μm 에서 93.1%, 400 μm 에서 95.3%의 PHB 가용화율을 달성하였다(Fig. 2). 이 결과는 90 $^{\circ}\text{C}$ 기반 열적 전처리에 알칼리성 물질인 NaOH를 40%만 첨가해도 NaOH가 첨가되지 않은 0%의 조건인 1500_0, 400_0와 비교 시 65~69%의 추가적인 가용화율을, NaOH를 80%를 첨가할 경우 83~87%의 추가적인 가용화율 달성할 수 있는 것을 실험적으로 확인하였다. 이를 통해 해당 열적-알칼리성 전처리가 PHB 가용화에 효과적인 전처리 방법임을 확인할 수 있었으며, 특히 90 $^{\circ}\text{C}$, 80%의 NaOH 조건에서 24시간의 열적-알칼리성 전처리 반응을 통해 PHB의 95%의 가용화를 달성할 수 있음을 실험적으로 확인하였다. 또한, 모든 조건에서 PHB 입자크기 400 μm 가 1500 μm 보다 1.43 ± 0.60 배 높은 가용화율을 달성하였다(Fig. 2). 따라서 PHB의 가용화를 위한 90 $^{\circ}\text{C}$ 기반 열적-알칼리성 전처리에는 NaOH 농도와

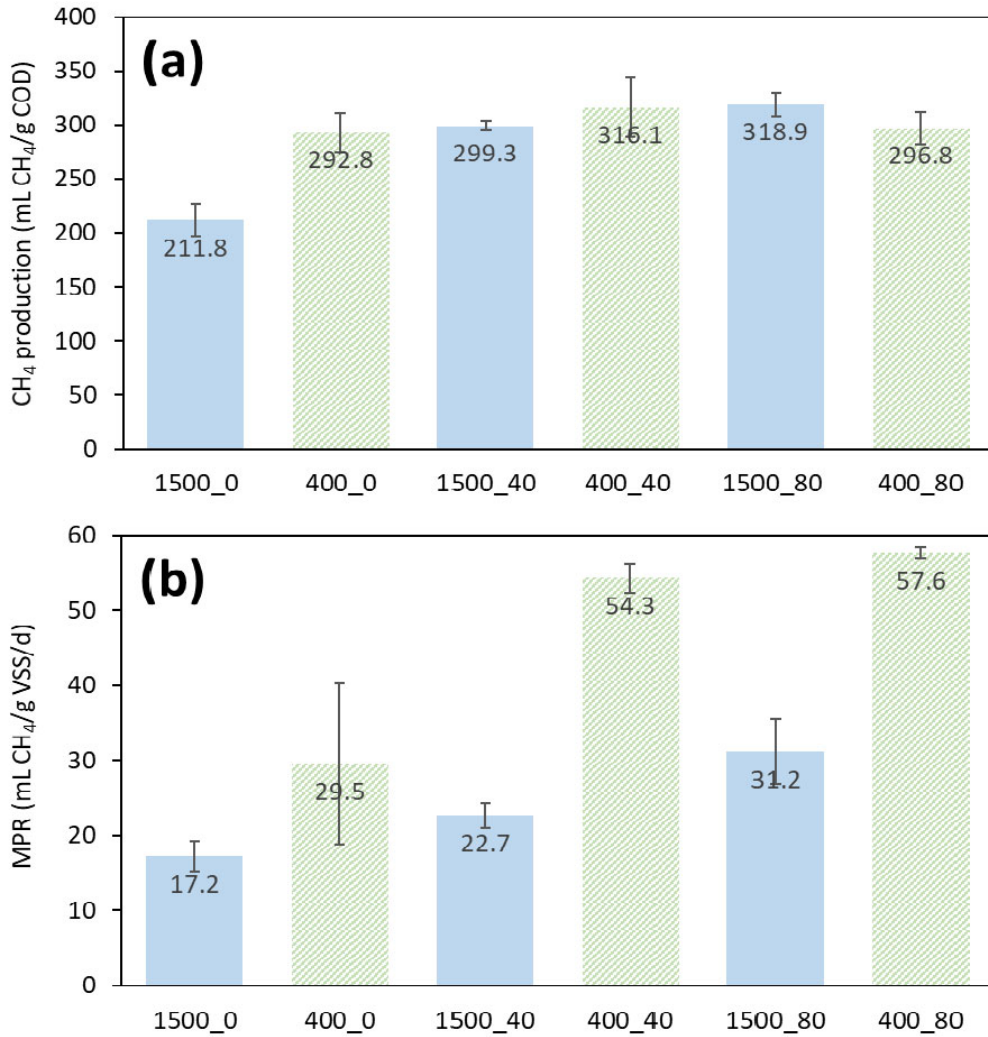


Fig. 3. (a) Methane production, (b) maximal methane production rate in 30 days of anaerobic digestion of the pretreated polyhydroxybutyrate samples.

PHB 입자사이즈가 모두 유의미한 영향 인자임이 판별 되었으며, PHB 가용화율을 극대화하기 위해서는 높은 NaOH 농도, 작은 PHB 입자사이즈 조건에서의 전처리가 필요함을 확인하였다.

3.3. 열적-알칼리성 전처리된 1500 μ m, 400 μ m 입자 크기인 PHB 시료의 생화학적 메탄잠재량 테스트

본 연구에서는 앞선 조건에서 수행된 90°C 기반 열

적-알칼리성 전처리를 거친 1500 μ m, 400 μ m 입자 크기인 PHB 시료에 대해 온 혐기성 소화 기반 BMP test를 수행하여 전처리에 따른 PHB의 생화학적 메탄 잠재량 개선 영향을 실험적으로 조사하였다(Fig. 3). 기존 비전처리 PHB 시료의 생화학적 메탄잠재량과 비교 시 해당 열적-알칼리성 전처리를 거친 시료의 생화학적 메탄잠재량은 모든 조건에서 30~112% 개선된 값(다시 말해, 211.8~318.9 mL CH₄/g COD: 이론적 메탄생산량의 53~80%)을 나타낸 것으로 확인되었으며, 이를

통해 열적-알칼리성 전처리를 통한 가용화가 PHB의 고온 혐기성 소화 기반 생화학적 메탄 잠재량을 유의미하게 개선시킬 수 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 3a). 메탄생산속도 또한 해당 열적-알칼리성 전처리를 통해 비전처리 대조군 대비 최대 168% 개선되는 경향을 확인할 수 있었다. 특히, PHB 시료의 입자크기가 400 μm 일 때, 1500 μm 대비 72~139% 가량 메탄생산속도가 높은 것으로 확인되었으며, 400_80 조건에서 가장 높은 값인 57.6 mL $\text{CH}_4/\text{g VSS/d}$ 을, 400_40에서 두번째로 높은 값인 54.3 mL $\text{CH}_4/\text{g VSS/d}$ 을 달성하는 것으로 확인되었다(Fig. 3b). 이 결과는 기존 문헌에서 보고되고 있는 58°C 조건에서 PHB 처리 고온 혐기성 소화 시 최대 메탄생산속도인 36.7~38.7 mL $\text{CH}_4/\text{g VS/d}$ 보다 49~57% 빠른 속도로, 본 연구의 물리적(400 μm), 열적-알칼리성 복합 전처리(90°C, 40~80% NaOH 투입, 24시간 반응)는 PHB 고온 혐기성 소화 속도를 획기적으로 개선시킬 수 있을 것으로 평가된다.

한편, NaOH가 적용되지 않은 90°C 단독 열적 전처리 조건에서 전처리된 PHB 시료(1500_0, 400_0)의 가용화율은 5~12% 수준에 불과하였으나, 비전처리 조건인 C_1500, C_400 대비 해당 전처리가 적용된 1500_0, 400_0의 생화학적 메탄잠재량은 각각 41%, 30% 수준의 높은 개선효과(이론적 메탄잠재량 기준, 17~18% 생화학적 메탄잠재량 증가)가 확인되었다(Fig. 3). 기존 문헌에 따르면, 주사전자현미경을 활용하여 플라스틱 표면의 변화를 관측한 결과, 고온성 전처리가 생분해성 플라스틱 표면에 크랙과 다공성을 유발할 수 있는 것으로 확인되었으며, 이는 미생물 효소의 접촉 및 확산을 촉진하여 플라스틱 생분해 반응을 촉진시킬 수 있는 것으로 제시된 바 있다(Rahmani et al., 2022). 본 연구결과(다시 말해, 90°C 열적 전처리 시, 가용화율보다 높은 생화학적 메탄잠재량 개선효과)와 문헌의 정보를 함께 고려해 보면, 90°C의 열적 전처리를 통해 가용화된 용액 뿐만 아니라 가용화되지 않은 PHB 입자들도 고온 전처리에 의해 영향을 받아 고온성 혐기성 미생물에 의해 생분해되기 용이한 형태로 변환되어 고온 혐기성 소화를 통해 추가적으로 메탄으로 전환될 수 있었을 것으로 추정된다.

한편, 열적-알칼리성 복합 전처리 조건(1500_40, 400_40, 1500_80, 400_80)에서는 90°C 단독 열적 전처리 조건(1500_0, 400_0) 대비 가용화율이 약 65~83% 개선된 70~95% 수준의 매우 높은 PHB 가용

화를 달성하였으나, 메탄생산량의 개선 효과는 그보다 낮은 1~51% 수준으로 확인되었다. 이는 앞서 언급한 것처럼, 단독 열적 전처리 조건이 가용화되지 않은 PHB 입자들도 고온 혐기성 소화를 통한 분해를 용이하게 만들었기 때문으로 평가된다. 반면, 열적-알칼리성 복합 전처리 조건에서의 메탄생산속도는 90°C 단독 열적 전처리 조건 대비 32~95% 수준으로 높게 개선되었으며(특히, 상대적으로 작은 입자 크기인 400 μm 시료 조건에서 더 높은 개선수준 확인), 가용화율과 메탄생산속도가 양의 상관관계($r = 0.9973$, $p < 0.05$)를 띠는 결과를 미루어 볼 때, 열적-알칼리성 복합 전처리를 통해 가용화된 PHB 시료의 경우 고온 혐기성 소화 반응속도가 획기적으로 개선됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 물리적 분쇄와 열적-알칼리성 복합 전처리 시, 30 일간의 고온 혐기성 소화 반응 보다 더 짧은 기간의 혐기성 소화 반응에도 높은 수준의 바이오가스 생산을 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

400_40 조건에서 전처리된 PHB 시료의 생화학적 메탄잠재량은 316.1 mL $\text{CH}_4/\text{g COD}$ 으로 본 실험의 최대 값인 1500_80 조건에서 전처리된 PHB 시료의 생화학적 메탄잠재량인 318.9 mL $\text{CH}_4/\text{g COD}$ (1500_80 조건)의 약 99% 수준에 달하는 것으로 확인되었다(Fig. 3). 본 결과는 열적-알칼리성 전처리에 투입되는 NaOH의 투입량 증가에 따른 메탄생성량 개선 효과는 적정 수준의 물리적 분쇄 전처리를 통해 대체 될 수 있음을 의미한다. 본 연구결과를 통해 PHB 폐기물의 고온 고온 혐기성 소화를 통한 바이오가스 생산을 위해서는 400 μm PHB 입자크기, 90°C, 40~80% NaOH 투입, 24시간 반응 조건의 물리적, 열적-알칼리성 복합 전처리가 필요할 것으로 평가된다. 다만 추후 본 결과를 PHB 바이오가스화 연속식 공정에 적용하기 위해서는, PHB 폐기물 바이오가스화를 위한 연속식 전처리 공정 및 혐기성 소화 공정 연구를 통해 물리적, 열적-알칼리성 복합 전처리의 효율을 연속식 공정에서 검증이 필요하며, 각 전처리 공정의 운영비 등(예, PHB 물리적 분쇄 비용, NaOH 투입 비용 등)의 비교 평가를 통해 적정 물리적, 열적-알칼리성 복합 전처리를 위한 최적 운영 조건 도출이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 물리적 전처리에 따른 PHB의 입자크

기, 열적-알칼리성 전처리의 NaOH 투입량에 따른 전처리 시 PHB의 가용화율과 고온 혐기성 소화 반응을 통한 생화학적 메탄잠재량의 개선 영향을 실험적으로 평가하였다. 핵심 실험 결과는 다음과 같다.

- (1) 물리적 분쇄처리에 따른 PHB의 입자 크기가 고온 혐기성 소화 반응 효율에 미치는 영향을 BMP test를 통해 조사하였다. 1500 μm 와 400 μm 입자크기의 PHB를 30일간의 회분식 고온 혐기성 소화 시, 각각 150.4 mL CH_4/g COD와 225.4 mL CH_4/g COD의 생화학적 메탄잠재량과 21.5 mL CH_4/g VSS/d와 24.2 mL CH_4/g VSS/d의 최대 메탄생산속도가 관측되었다. 작은 입자 크기인 400 μm 의 경우 1500 μm 입자 크기 대비 약 50% 높은 생화학적 메탄잠재량과 12.6% 높은 메탄생산속도가 확인되어, 물리적 분쇄처리가 고온 PHB 혐기성 소화 반응에 유의미한 개선효과가 있음을 실험적으로 검증하였다.
- (2) 물리적, 열적-알칼리성 복합 전처리에 따른 PHB의 가용화율을 평가하였다. 물리적(1500 μm , 400 μm), 열적-알칼리성(90 $^{\circ}\text{C}$, 0~80% NaOH 투입, 24시간 반응) 복합 전처리를 통해 최대 95.3%의 PHB 가용화율을 달성하였으며, 가용화율은 본 실험 범위 내에서 PHB 입자크기가 작고, NaOH 투입량이 많을수록 증가하는 것으로 관측되었다.
- (3) 해당 열적-알칼리성 전처리가 고온 혐기성 소화 반응 효율 개선에 미치는 영향을 BMP test를 통해 조사하였다. 해당 열적-알칼리성 전처리를 통해 생화학적 메탄잠재량이 대조군 대비 30~112% 개선됨을 확인하였으며, 최대 318.9 mL CH_4/g COD의 생화학적 메탄잠재량이 관측되었다. 메탄생산속도는 대조군 대비 최대 168% 개선되며, 400 μm , NaOH 80% 투입(400_80) 조건에서 가장 높은 값인 57.6 mL CH_4/g VSS/d가 관측되었다. PHB 폐기물의 고온 혐기성 소화를 통한 바이오가스 생산을 위해서는 400 μm PHB 입자크기, 90 $^{\circ}\text{C}$, 40~80% NaOH 투입, 24시간 반응 조건의 물리적, 열적-알칼리성 복합 전처리가 필요할 것으로 평가된다.

본 연구의 결과는 PHB 폐기물의 고온 혐기성 소화처리 및 바이오가스 전환 공정 기술 개발을 위한 기초자료로 활용 가능할 것으로 평가된다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2022년)에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

- Ali, S. S., Elsamahy, T., Koutra, E., Kornaros, M., El-Sheekh, M., Abdelkarim, E. A., Sun, J., 2021, Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal, *Science of The Total Environment*, 771, 144719.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J. B., 2009, Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays, *Water. Sci. Technol.*, 59(5), 927-34.
- APHA-AWWA-WEF, 2005, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Atiweh, G., Mikhael, A., Parrish, C. C., Banoub, J., Le, T. A. T., 2021, Environmental impact of bioplastic use: A review, *Heliyon*, 7(9).
- Benn, N., Zitomer, D., 2018, Pretreatment and anaerobic co-digestion of selected PHB and PLA bioplastics, *Frontiers in Environmental Science*, 5, 93.
- Cazaudehore, G., Guyoneaud, R., Vasmarra, C., Greuet, P., Gastaldi, E., Marchetti, R., Leonardi, F., Turon, R., Monlau, F., 2022, Impact of mechanical and thermo-chemical pretreatments to enhance anaerobic digestion of poly (lactic acid), *Chemosphere*, 297, 133986.
- Cazaudehore, G., Monlau, F., Gassie, C., Lallement, A., Guyoneaud, R., 2023, Active microbial communities during biodegradation of biodegradable plastics by mesophilic and thermophilic anaerobic digestion, *Journal of Hazardous Materials*, 443, 130208.
- García-Depraect, O., Lebrero, R., Rodríguez-Vega, S., Bordel, S., Santos-Beneit, F., Martínez-Mendoza, L. J., Aragao-Borner, R., Borner, T., Muñoz, R., 2022, Biodegradation of bioplastics under aerobic and anaerobic aqueous conditions: Kinetics, carbon fate and particle size effect, *Bioresource Technology*, 344, 126265.
- Gavala, H. N., Angelidaki, I., Ahring, B. K., 2003, Kinetics and modeling of anaerobic digestion process, *Biomethanation I*, 57-93.
- Le, T. N. T., Lee, J., 2022, Improving anaerobic digestion

- of polyhydroxybutyrate by Thermal- Alkaline pretreatment, *J. Environ. Sci. Int.*, 31(7), 609-616.
- Markl, E., Grünbichler, H., Lackner, M., 2018, PHB-bio based and biodegradable replacement for PP: a review, *Nov. Tech. Nutr. Food. Sci.*, 2(4), 206-209.
- McGlade, J., Samy Fahim, I., Green, D., Landrigan, P., Andrady, A., Costa, M., Geyer, R., Gomes, R., Hwai, A. T. S., Jambeck, J., Li, D., Rochman, C., Ryan, P., Thiel, M., Thompson, R., Townsend, K., Turra, A., 2021, From pollution to solution: a global assessment of marine litter and plastic pollution, United Nations Environment Programme.
- MoE (Ministry of Environment), 2022, Present Status of The National Waste Generation and Treatment, 2021, Korea.
- Mu, L., Zhang, L., Ma, J., Zhu, K., Chen, C., Li, A., 2021, Enhanced biomethanization of waste polylactic acid plastic by mild hydrothermal pretreatment: Taguchi orthogonal optimization and kinetics modeling, *Waste Management*, 126, 585-596.
- Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., Beas, I. N., 2021, An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries, *Recycling*, 6(1), 12.
- PlasticsEurope, 2021, *Plastics—the Facts 2021*. An analysis of european plastics production, demand and waste data, *Plast. Eur.*
- Rahmani, A. M., Gahlot, P., Moustakas, K., Kazmi, A. A., Ojha, C. S. P., Tyagi, V. K., 2022, Pretreatment methods to enhance solubilization and anaerobic biodegradability of lignocellulosic biomass (wheat straw): Progress and challenges, *Fuel*, 319, 123726.
- Yasin, N. M., Akkermans, S., Van Impe, J. F. M., 2022, Enhancing the biodegradation of (bio) plastic through pretreatments: A critical review, *Waste Management*, 150, 1-12.
-
- Graduate student. Ji-Hyeon Lee
Division of Earth Environmental System Science (Major of Environmental Engineering), Pukyong National University
stu05278@naver.com
 - Professor. Joon-Yeob Lee
Division of Earth Environmental System Science (Major of Environmental Engineering), Pukyong National University
Leejy@pknu.ac.kr