

이단 병합 소화조에서 발생하는 악취유발 화합물에 관한 연구

김현욱 · 이인규 · 권순국¹

서울시립대학교 환경공학부, ¹서울대학교 농업생명과학대학 조경·지역시스템공학부

Study on Odorants from Two-Phase Anaerobic Digestion System

Hyunook Kim, Ingyu Lee, and Soonkuk Kwon¹

Dept. of Environmental Engineering, ¹Dept. of Landscape and Rural System Engineering

Received February 28, 2010/Accepted March 20, 2010

In this study, odorous gases from acid-generating reactor and methane-generating reactor of a bench-scale two-phase anaerobic co-digester system for food waste and swine slurry were analyzed, and contribution of each gas to overall odor sensation was evaluated by calculating the odor index. For the feed, sulfur compounds including dimethyldisulfide and propyl mercaptan were found major contributors. On the other hand, indol, skatol, and cresol were found major odor-causing compounds for digested material. Since these three compounds have extremely low odor thresholds, the overall odor index for the effluent of the digesting system was higher than that of the influent, indicating digested material could be more odorous.

Key words: odor, anaerobic digestion, food waste, swine slurry

1. 서 론

혐기성 소화기술은 산생성 박테리아와 메탄생성 박테리아를 이용하여, 유기물을 수소나 메탄 등의 가스 에너지로 전환하는 기술로, 주로 유기성 폐기물의 처리에 적용되고 있다. 전통적으로 혐기성 소화조는 성장속도와 환경 및 영양요구조건이 상이한 산생성 박테리아와 메탄생성 박테리아가 한 반응조에 공존하는 단상 혐기소화조의 형태로 운전되었으나, 현재 이 두 미생물의 상이한 요구조건을 맞추어주기 위해 이단 혐기소화로 발전되어 운전되고 있다.¹⁾ 이렇게 혐기소화기술은 이단 소화 등의 운전전략을 통하여 가스 생산을 극대화하는 방향으로 발전되고 있지만, 처리과정에서 발생하는 악취로 인하여 여전히 혐오시설로 인식되고 있어 보급에 어려움을 겪고 있다. 특히 가축분뇨나 인분 등을 소화하는 경우 소화 잔유물에서 발생하는 악취가 원료보다 심할 수 있다. 이는 분뇨에 다량 함유된 indole 계와 phenol 계 화합물 포함 단백질의 분해에서 기인하는 것

으로 추측되고 있다. 따라서 본 연구에서는 음식물 쓰레기와 돈분뇨를 병합 소화한 이단 소화조에서 생성되는 아민(TMA: trimethylamine), 황화계열(DMS: dimethylsulfide, DMDS: dimethyldisulfide, CS₂: carbon disulfide, EM: ethylmercaptan, PM: propylmercaptan, BM: butyl mercaptan), indole 및 phenol 계열의 악취물질의 농도를 조사하여 원료(음식물 쓰레기와 돈분뇨)의 악취특성이 혐기소화공정을 거쳐 어떻게 변하는지 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 반응조 구성

각각 유효용적 8 L와 22 L인 산발효조, 메탄 발효조를 Fig. 1과 같이 구성하였다. 각 반응조는 음식물 폐기물과 가축분뇨를 25:75의 비율로 혐기소화하고 있는 경기도 인근의 위생처리 사업소의 산발효조와 메탄 발효조에서 채취한 슬러지로 접종되었다. 시스템에 투입

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail:

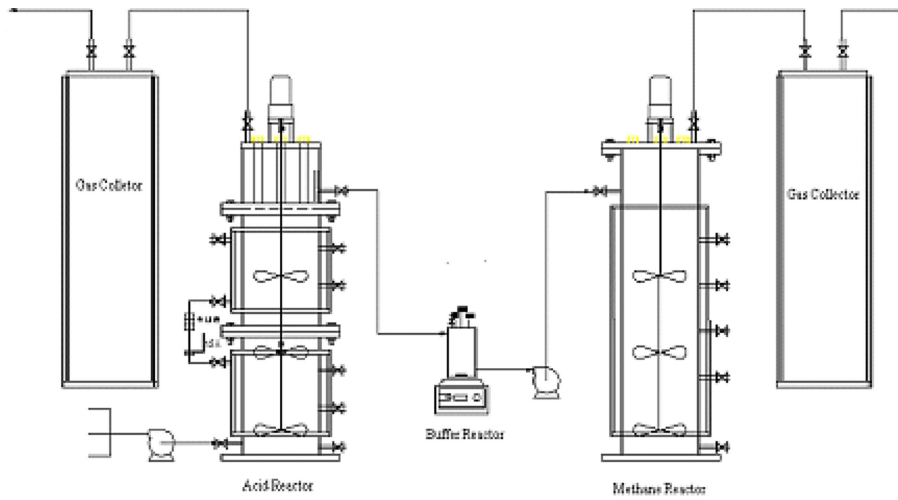


Fig. 1. Scheme of two-phase anaerobic digestion.

된 feed stock은 위생처리 사업소에서 사용되는 원료를 사용하였다. 두 발효조는 water jacket을 설치하여 35°C를 유지하였고 각각 3일, 9일의 HRT(Hydraulic Retention Time)로 운전하였다.

2.2. 가스성분분석

반응조에서 생성되는 악취성분의 분석은 고상미세추출법(SPME)을 이용한 악취성분 추출과 이의 GC/MS를 이용한 정량을 시행하였다. 악취성가스 추출에 사용된 SPME fiber는 85 μm PA(Polyacrylate), 75 μm CAR/PDMS로서 Supelco(Bellefonte, PA, USA)사에서 구매하였다. 모든 fiber들은 사용 전에 GC injector port에서 condition되었다.

혐기소화과정에서 발생하는 가스 화합물 중에서 다

음의 악취성 화합물들을 정량하였다: TMA, DMS, DMDS, CS₂, EM, PM, BM, p-cresol, indole, skatole. 분석은 포집된 가스에서 Headspace Solid-phase Micro-extraction(HS-SPME)을 이용한 추출을 시행하고, 가스 크로마토그래피(SIM(Selected ion monitoring); G1800A GCD, Hewlett-packard, Palo Alto, CA, USA)를 이용해 정량하였다.

GC 조건은 다음과 같다. 60m-DB-1 column(J & W Scientific, Folsom, CA, USA) 0.25-mm i.d.: 1.0-μm film thickness; injection port, 270°C; 30-min desorption time; initial temperature, 35°C for 5 min; 3.0°C/min to 70°C; hold for 2 min; 4.0°C/min to 200°C; hold for 4 min; 10°C/min to 250°C; hold for 1 min; splitless injection mode. 본 연구에 사용된

Table 1. Physical and chemical properties, mass ions for quantification using GC/MSD, and odor thresholds of target compounds

Compound analyzed	Mass ions(m/e) ^a	Odor thresholds (ppmv) ²⁾
Trimethylamine	58(100%), 59(70%)	0.0024
Dimethylsulfide	62(100%), 47(95%)	0.0022
Dimethyldisulfide	94(100%), 45(60%), 76(60%)	0.0123
Carbondisulfide	76(100%), 44(20%)	0.0955
Ethylmercaptan	62(100%), 47(70%)	0.00105
Propylmercaptan	76(100%), 43(60%)	0.00126
Butylmercaptan	56(100%), 90(99%)	0.00141
Indole	117(100%), 90(40%)	0.0000316
Skatole	130(100%), 132(62%)	0.000562
p-Cresol	107(100%), 108(60%)	0.00186

^{*}Vapor pressure at 25°C

^aMass ions for quantification using GC/MSD

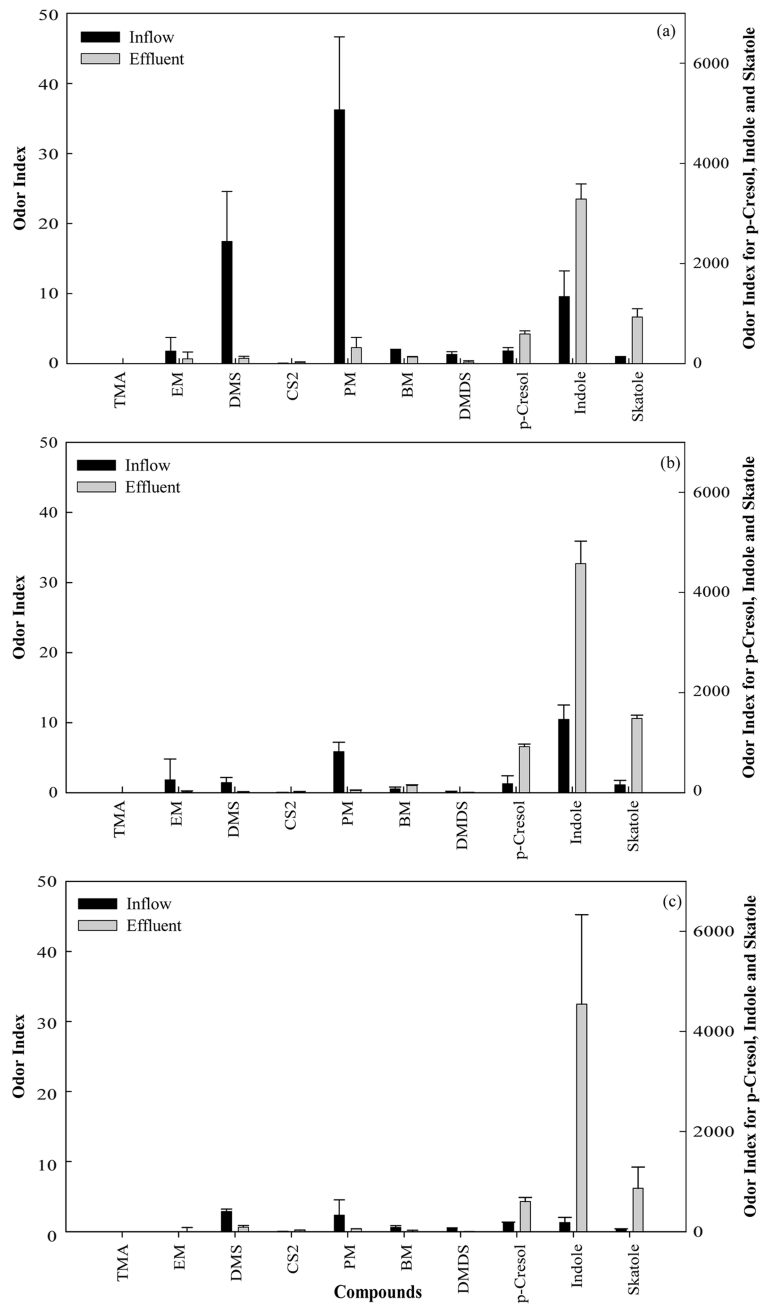


Fig. 2. Odor index of each compounds: (a) 14 April; (b) 24 April; (c) 1 May.

GC는 SPME 사용에 적합한 Merlin microseal septum 을 사용하였다. GC/MSD에서 측정된 mass ions들은 Table 1에 제시되었다.

가스 포집은 다음의 과정으로 시행하였다. 이상 혐기 소화조의 유입수와 유출수를 채취하여 120 mL vial에 시료를 30 ml 주입하고, polytetrafluoroethylene(PTEF)

septum으로 닫아 밀봉한 후, SPME fiber를 25°C에서 30분간 노출시켜 분석 화합물들을 흡착시킨 후, 즉시 GC 분석을 실시하였다.

2.3. Odor index의 산정

각 반응조의 발생 가스 중에 함유된 악취물질들의 농

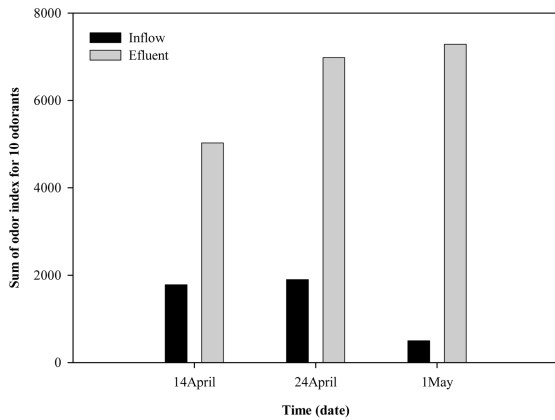


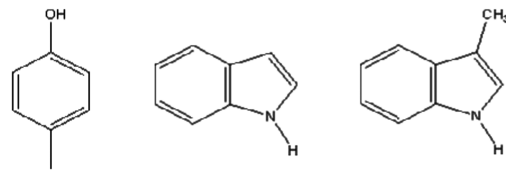
Fig. 3. Overall odor index of inflow and effluent from anaerobic digestion system.

도를 산정한 이후에는 물질의 농도를 각각의 취기한계로 나누어 각 물질의 odor index를 산정하였다. 이는 같은 농도의 악취성 가스라 할지라도, 취기한계가 낮은 물질의 악취 기여도가 높기 때문이다. 혐기소화 공정에 대한 유입물과 유출물의 전체적인 악취 특성은 각 물질의 odor index의 산술합을 계산하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

혐기소화조 운전기간 동안 분석된 악취화합물 중 TMA는 유입수와 유출수 모두에서 검출되지 않았다. TMA의 pK_a 는 9.81로 보통 슬러지를 석회로 안정화하여 pH가 10이상일 때 악취가 문제가 되는 것으로 알려져 있다.³⁾ 따라서 TMA가 검출되지 않은 이유가 존재하지 않기 때문인지, pH가 pK_a 보다 낮아서 인가를 확인하기 위하여 pH를 높였을 때 TMA에 의한 악취가 증가하는가에 대한 추가 실험을 수행할 필요가 있다.

황화합물의 경우, CS_2 를 제외하고 대부분의 환원성 황화합물의 농도는 유입에 비해서 유출에서 상당 수준 감소하는 것으로 관찰되었다. 하지만, indole 및 skatole, p-cresol의 경우 농도는 감소하지 않고, 오히려 증가되는 것으로 관측되었다. 앞에서 언급한 바와 같이 모든 악취유발물질에 대한 인간의 취기한계는 다르기 때문에 분석된 농도만으로 악취에 대한 기여도를 나타낼 수는 없다. 특히 페놀 및 인돌계열 악취화합물의 경우 취기한계가 극도로 낮기 때문에 악취특성 면에서 볼 때, 이들 indole류나 p-cresol은 아주 중요하다; p-cresol, indole, skatole의 취기 한계는 각각 0.00186, 0.0000316, 0.000562 ppmv로 보고되고 있다.⁵⁾ 따라서 본 연구에



(a) p-cresol (b) indole (c) skatole
Fig. 4. Chemical structure of aromatic ring compounds.

서는 각각의 개별 악취 화합물들이 취기 한계를 기반으로 각 화합물들의 대상 시료의 전체 악취에 대한 기여도를 odor index(농도/취기한계)로 나타내어 비교하였다.

Fig. 2는 이단 병합소화조 유입수와 유출수의 TMA, 황계열 화합물, indole, skatole, p-cresol의 odor index 값을 나타낸 것이다. 혐기소화조 운전기간 동안 TMA와 6종의 황계열 악취유발물질의 odor index 값은 모두 감소하였으나 p-cresol과 indole, skatole의 odor index 값은 다른 화합물들과 그 경향을 같이하지 않았다. 유입수 농도 대비 p-cresol의 경우 최대 410%, indole은 2400%, skatole은 2200%증가하였다. 또한 odor index 값을 모두 합한 결과를 보면 혐기소화공정을 거친 후 악취의 세기는 최소 2배에서 최대 10배 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 3).

Macfarland et al.에 따르면 indole과 phenol계열의 화합물은 아미노산이 발효되는 과정에서 발생한다고 한다.⁴⁾ 특히, p-cresol은 tyrosine의 발효산물이며, indole과 skatole(3-methyl indole)은 tryptophan의 발효산물로 알려져 있다. 이들 화합물들은 모두 aromatic구조를 갖는 화합물들로서, 혐기 반응으로 분해되기 어려운 화합물들이다(Fig. 4). 따라서, 혐기소화 과정 중에 기질 중 포함된 단백질 성분이 분해되면서, 이들 화합물들이 축적된 것으로 사료된다.

4. 결 론

이상 혐기소화조에서의 아민, 황화계열, 인돌 및 페놀계열의 악취성 화합물이 어떻게 변화하는지 평가하였다. 현재까지 조사 분석된 기존 연구결과들에 따르면 혐기성 소화에 의해 악취세기가 감소하는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾ 실제로, 본 연구결과에 의하면 TMA는 낮은 pH로 인해 검출되지 않았고, 황계열 악취성 화합물의 농도 역시 유입에 비해서 유출에서 상당히 감소하는 것으로 관찰되었다. 하지만, 취기한계가 극도로 낮은

indole, skatole, p-cresol 화합물 농도는 크게 증가하여 전체적인 odor index가 2배~10배 증가한 것으로 나타났다. 혐기소화 공정을 이용하여 유기물을 처리할 경우, 생산품 및 부지에서 악취 문제가 발생할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서, 악취유발물질(특히, indole, skatole, and cresol)에 대한 제어 시스템 구축이 필요한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 농업특정연구사업(2005-2007)의 지원으로 진행되었기에 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. S. Ghosh, D. P. Chynoweth, P. B. Tarman, US Patent No: 4,696,746, **1987**, USA.
2. S. S. Schiffman, J. L. Bennett, and J. H. Raymer, *Agricultural and Forest Meteorology*, **2001**, 108, 213-240.
3. R. Subramarian, J. T. Novak, S. Murthy, D. Glin-demann, J. North, Investigating the role of process conditions in wastewater sludge odor generation. WEFTEC 2005 Annual Conference, **2005**, Washington, DC.
4. J. Macfarlane, and G. T. Macfarlane, *Human Colonic Bacteria* G. R. Gibson and G. T. Macfarlane(Eds.), **1995**, 75-100, CRC Press, New York, USA.
5. R. H. Zhang, J. Tao, and P. N. Dugba, *Transactions of the ASAE*, **2000**, 43(6).
6. P. Wright, *Overview of Anaerobic Digestion Systems for Dairy Farms, Proceedings from Dairy Manure Systems: Equipment and Technology*, **2001**.
7. L. T. Angenent, S. Sung, and L. Raskin, *Water Research*, **2002**, 36(18).

1. S. Ghosh, D. P. Chynoweth, P. B. Tarman, US Patent No: