죽초액을 사용한 음식물퇴비내 암모니아 가스 제거

Ammonia Removal in Food Waste Compost Using Bamboo Smoke Distillate

권기운 · 안중화[†]

Gi-Woon Kwoon · Johng-Hwa Ahn[†]

강원대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

(2012년 11월 19일 접수, 2014년 6월 23일 수정, 2014년 6월 27일 채택)

Abstract : The objective of this study was to find optimum amount of bamboo smoke distillate (BSD) and reaction time (RT) for ammonia removal in food waste compost (FWC). BSD amount (30 to 90 mL BSD/600 g FWC) and RT (1 to 3 h) significantly affected the ammonia removal in FWC. Within the design boundaries, the optimum conditions for maximum ammonia removal (8.47 ppm NH₃/600 g FWC) were 74 mL BSD/600 g FWC (0.123 mL BSD/g FWC) and 3 h RT. The BSD was effective on ammonia removal in FWC, rather than vinegar ($p < 0.05$). Our results proved a good potential of BSD to serve as an alternative deodorant for FWC.

Key Words : Ammonia, Bamboo Smoke Distillate, Central Composit Design, Food Waste Compost, Response Surface Methodology

요약 : 본 연구에서는 음식물퇴비에서 발생하는 악취물질 중 암모니아 가스를 탈취제를 사용하여 제거하는 실험을 진행하였다. 이를 위해 탈취제로 죽초액(bamboo smoke distillate, BSD)을 사용하여 첨가량과 반응시간에 따른 변화를 반응표면분석법을 통해 최적점을 도출하였다. 그 결과 본 연구에서 사용한 분석 범위내에서는 음식물퇴비(food waste compost, FWC) 600 g 당 죽초액 74 mL (0.123 mL BSD/g FWC)를 첨가하고 3시간 반응하였을 때 제거량(8.47 ppm NH₃/600 g FWC)이 가장 높았다. 탈취제로 식초를 사용하였을 때의 암모니아 제거량보다 죽초액을 사용하였을 때 암모니아 제거량이 높았다($p < 0.05$).

주제어 : 반응표면분석법, 암모니아가스, 음식물퇴비, 죽초액, 중심합성계획법

1. 서론

우리나라 2010년 기준 전국 음식물류폐기물 하루 발생량은 13,428톤으로 전체 하루 발생되는 폐기물 49,159톤의 27%에 해당한다.¹⁾ 음식물류폐기물 발생량 중 97%는 퇴비화, 사료화 등으로 재활용하고 있다. 음식물류폐기물의 높은 재활용률을 보이는 이유는 분리수거용기의 보급과 종량제 실시로 인하여 발생량을 줄이고 재활용하기 좋은 상태로 수거할 수 있기 때문이다. 음식물류폐기물이 증가하는 원인에 대해서 한식 자체의 푸짐한 상차림 음식문화 특성과 음식물을 소중히 여기는 의식 감소, 외식 비중이 늘면서 가정 내 음식이 변질되는 경우가 많기 때문이다.²⁾

2004년 악취방지법을 제정하면서 엄격한 악취 배출 허용기준에 따른 규제를 시행하고 있지만 우리나라 국민들의 삶의 질에 대한 요구가 확산됨에 따라 악취로 인한 민원이 2005년 4,302건, 2006년 4,797건, 2007년 4,864건, 2008년 5,904건으로 급증하고 있다.³⁾ 악취란 “황화수소, 아민류, 메르캅탄류 그밖에 자극성 있는 기체상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로, 여러 가지 성분이 혼합된 상태로 존재하면서 사람의 후각을 자극하여 사람의 쾌적한 정서생활과 나아가 건강에 피해를 주는 나쁜 냄새를 말한다. 이러한 악취는 발생물질의 종류와 배출원이 다양하고, 여러 물질이 복합적으로 작용하며, 생활한

경과 사람의 심리상태에 따라서 오염도에 대한 인식이 달라지는 특성이 있어 다른 대기오염물질과는 달리 발생원을 효과적으로 관리하고 저감대책을 수립하는 데에 어려움이 있다.⁴⁾ 악취물질 중에서도 암모니아는 무색의 자극성이 매우 크고 부식성이 있는 알칼리 기체로 1 ppm 정도에서 감지하여 다른 악취물질보다 감지하는 농도가 높다. 또한 그 배출원이 화학공장 등의 산업시설 뿐만 아니라 양돈, 양계장 등에서도 배출되어 우리 주위에서 쉽게 감지할 수 있는 물질이다.⁵⁾

악취 방지시설을 저감원리별로 분류를 하면 흡수법, 흡착법, 산화법, 생물학적탈취법, 소취제 분무법 등이 있다. 초기 시설비 및 유지관리비 등의 운영비가 많이 소요되므로 추가적인 기계적 시설에 의한 악취제거가 아닌 탈취제를 이용하여 퇴비사용에 악취문제를 개선할 수 있다. 아세트산을 함유한 물질을 탈취제로 사용할 수 있는데, 대표적인 물질 중 하나로 식물성 천연물인 죽초액을 꼽을 수 있다.

죽초액(bamboo smoke distillate, BSD)이란 대나무를 숯가마에 넣고 공기를 차단한 상태에서 800-1,000℃ 가열하여 탄화시키는 과정에서 발생하는 연기와 수증기를 냉각, 응축시켜 얻어지는 액체를 빗이 차단되는 밀폐용기에 담아 6개월 혹은 1년 정도 정치하여 상층부의 경유질과 하층부의 타르 및 이물질을 제거하고 중간층부분의 적갈색의 액체를 말한다.⁶⁾ 죽초액의 화학적 특성을 가장 잘 나타내는 지표는

[†] Corresponding author E-mail: johngghwa@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6357 Fax: 033-259-5550

pH이다. 이는 죽초액(또는 목초액) 이음 자체가 혼합물 중에 아세트산이 3-7% 정도 함유되어 있기 때문에 불려어진 것이다.⁷⁾ 죽초액과 동일한 아세트산이 주성분인 참나무 목초액(pH 3-4)을 사용한 식품부패균 및 식중독균에 대한 항균효과가 실험적으로 확인되어 항균제 및 주방기구 세척제로 활용이 가능하다는 실험결과도 있다.⁸⁾ 이와 같이 아세트산이 악취물질을 제거하는 원리는 죽초액의 주성분인 아세트산(CH_3COOH)은 수용액 중에서 아세트산이온(CH_3COO^-)과 수소이온(H^+)으로 해리한다. 또한, 악취 물질 중 암모니아(NH_3) 가스는 수용액 중에 가수분해하여 암모늄이온(NH_4^+)과 수산이온(OH^-)으로 해리한다. 악취 물질 중 암모니아(NH_3) 가스는 죽초액 수용액 중의 아세트산 이온과 산염기 반응에 의해 아세트산암모늄염($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)이 되면서 악취가 제거된다. 다른 악취 물질인 황화수소(H_2S)와 메틸메르캅탄(CH_3SH) 가스도 아세트산 이온과의 산 염기 반응에 의해 고착된 비휘발성 염이 되면서 악취가 제거된다(식 (1)~(3)).⁹⁾

문헌에 따르면 음식물자원화 시설 중 발효시설에서 17개의 지정악취물질을 분석한 결과 악취물질들이 배출허용 기준을 초과하였다. 그중에서도 암모니아 농도는 16.5 ppm으로 측정되었고, 건조시설에서는 18.5 ppm으로 검출되었으며 이는 분석한 악취물질 중 배출허용 기준치를 가장 많이 초과하였다.¹⁰⁾ 따라서 본 실험에서는 악취물질 중 가장 많이 발생하는 암모니아의 제거량을 최대화하기 위한 음식물퇴비(food waste compost, FWC) 당 죽초액 양과 반응시간을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 실험재료

음식물퇴비는 원주시 음식물자원화공공처리시설에서 생산된 퇴비를 사용하였다. 원주시 음식물자원화공공처리시설은 호기성퇴비화 시설로 처리량은 25톤/일, 생산량은 3.2톤/일이다.¹¹⁾ 음식물퇴비 성상은 이전 논문¹²⁾에 제시하였다. 탈취제로는 악취물질에 노출되어 있는 사용자의 건강에 미칠 영향을 고려하여 화학적 탈취제가 아닌 천연자원으로 만들어 인체에 무해한 식물성탈취제를 선택하였다. 그 중에서도 암모니아계 악취의 탈취율이 가장 높은 탈취제인 목초액¹³⁾과 성분이 유사한 죽초액(첨단환경(주))을 사용하였다. 식초는 죽초액과 탈취성 비교를 위해 (주)오투기에서 생산하는 양조식초를 사용하였다.

2.2. 반응조 설계

실험용기로는 10 L의 밀폐용 직육면체 플라스틱용기(292 mm × 207 mm × 177 mm)를 이용하였다. 사전실험을 통해 음식물퇴비에서 발생하는 가스의 양이 적어(암모니아 측정법에 나와 있는 가스채취량인 20 L보다 적음) 외부공기를 함께 흡입하여 악취물질을 뽑아내기 위해 한쪽 면 상단에는 구멍(내경: 0.5 cm; 135 mm 높이 정중앙에 위치)을 뚫어 가스를 뽑아 낼 수 있게 호스를 연결하였다. 다른 쪽 면에는 하단에 구멍(내경: 0.5 cm; 20 mm 높이 정중앙에 위치)을 뚫어 가스 흡입 시 외부 공기가 반응조로 들어 올 수 있게 설계하였다.

2.3. 실험계획법

실험에서 사용한 실험계획법은 2차 모형의 추정을 위한 연구에 일반적으로 사용되는 최적화 알고리즘인 반응표면분석법(response surface methodology)의 중심합성계획법(central composite design)을 적용하였다. 중심합성계획법은 실험계획의 바람직한 특성인 직교 블록화 및 회전성의 구현이 용이하며 2차 모형의 계수 항들을 효율적인 추정이 가능하다.¹⁴⁾ 중심합성계획법은 식 (4)를 이용하였다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1, j \leq i}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

사전 실험을 통해 죽초액 첨가량 30-90 mL, 반응시간 1-3시간의 범위에서 2인자(죽초액 첨가량, 반응시간) 설계를 하였다.

2.4. 암모니아가스 측정

암모니아가스 분석법은 대기공정시험방법에 의한 암모니아 가스 분석 시험법(인도페놀법)을 사용하였다. 음식물퇴비 600 g을 반응기에 넣은 후 죽초액을 뿌리고 외부와 차단하였다. 일정 시간(1-3시간)이 지난 후 호스를 펌프와 연결시켜 기체 20 L 뽑아 흡수액인 붕산(0.5 W/V%) 250 mL에 녹인다. 흡수액 10 mL를 분취하여 페놀-니트로푸르시드나트륨(Phenol-Sodium Nitroprusside) 용액 5 mL 넣은 후 흔들어 섞은 뒤 차아염소산나트륨(Sodium Hypochlorite) 용액 5 mL를 넣은 후 밀봉하여 흔든다. 상온에서 1시간 방치 후 640 nm 흡광도로 측정한다. 식 (5)를 이용하여 흡광도 값을 농도로 환산하였다. 암모니아가스 농도 변화량은 죽초액 살포 전·후의 농도차를 이용하여 계산하였다.

$$C = \frac{0.001 \times \frac{A}{A_s} \times 250}{V_s} \times 1000 (\text{ppm}) \quad (5)$$

여기서, A_s : 표준액의 흡광도

A : 분석용 시료용액의 흡광도

V_s : 표준상태 건조가스량(L)

$$V_s = V \times \frac{273}{273 + t_m} \times \frac{P_a + P_m}{760}$$

여기서, V : 건식 가스미터로 측정한 흡입가스량(20 L)

t_m : 건식 가스미터의 온도(실내온도)

P_a : 대기압(770 mmHg)

P_m : 건식 가스미터의 게이지압(3 mmHg)

3. 결과 및 고찰

총 9개의 실험점과 실험 자체의 순수오차를 보정하기 위해 중앙점(60 mL BSD/600 g FWC, 2 h)에서 3회 반복하여 총 11개의 실험을 진행하였다. 음식물퇴비 600 g에 죽초액 90 mL를 첨가했을 때 가장 높은 암모니아 제거량(약 98%)을 보였다. 첨가되는 죽초액의 변화에 상관없이 죽초액을 첨가한 후 시간이 지날수록 암모니아 제거되는 양은 점차 늘어나는 경향을 보였다(Table 1). 죽초액을 사용한 탈취는 첨가하는 양만 늘려주면 되기 때문에 암모니아가스 농도에 관계없이 효과적으로 처리할 수 있다.

음식물퇴비 600 g 당 암모니아가스 농도 변화량을 종속 변수로 반응표면분석을 수행하였으며 실험점에서의 암모니아가스 농도 변화량에 대한 1차 선형모델의 적합성을 분석하였다(Table 1). 그 결과 적합성결여(lack of fit)의 p-value가 0.001 ($p < 0.05$)로 적합하지 않은 모델로 분석되어 2차 모델로 분석하였다. 분석결과 적합성결여의 p-value가 0.081 ($p > 0.05$)로 적합한 모델로 분석되었고 결정계수(R^2)가 99.8%로 신뢰성이 높은 모델로 나타났다. 1차항인 죽초액(X_1)과 반응시간(X_2), 2차항인 X_1^2 및 교차항인 X_1X_2 의 p-value는 각각 0.000, 0.004, 0.000 및 0.004로서 유의성이 인정되지만 X_2^2 의 p-value가 0.151 ($p > 0.05$)로 모델에서의 상관관계가 떨어지는 것으로 분석되어 시간에 대한 제공 항과 암모니아 제거량의 상호작용이 유의하지 않음을 확인할 수 있었다. 이에 상관관계가 적은($p > 0.05$) 시간에 대한 제공항을 소거하여 최적의

추정모델을 선정하였다.¹⁵⁾ 2차 모델에서 상관관계가 가장 떨어지는 시간에 대한 제공항을 제거 후 모델을 분석한 결과 적합성결여의 p-value가 0.068 ($p > 0.05$)로 적합한 모델로 분석되었다. 여기서 적합성결여는 변수 X 와 Y 사이의 함수 관계를 단순회귀모형으로 표현하는 것이 적절한지를 검정하는 것이다. 그 수치는 0과 1 사이의 값을 가지며, 95% 신뢰 구간에서 p-value가 0.05보다 크면 모형이 적절하다는 의미를 나타낸다.¹⁶⁾ 결정계수(R^2)는 99.6%로 신뢰성이 높은 모델로 나타났으며 죽초액 양에 대한 변수인 X_1 과 시간에 대한 변수인 X_2 의 p-value가 0.05보다 작으므로 두 변수가 모델에서의 상관관계가 있는 것으로 분석되었다. 분석 결과로 얻은 계수를 이용해 식 (6)과 같은 회귀 모형식을 도출하였다.

$$Y = 7.8 + 2.2X_1 + 2.8 \times 10^{-1}X_2 - 2.0X_1^2 - 3.4 \times 10^{-1}X_1X_2 \quad (6)$$

여기서, Y : 암모니아 농도 변화량(ppm NH_3 /600 g FWC)

X_1 : 죽초액 첨가량(mL)

X_2 : 반응시간(h)

X_1^2 : 죽초액 첨가량에 대한 제곱항(mL^2)

X_1X_2 : 죽초액 첨가량과 반응시간에 대한 교차항($\text{mL} \times \text{h}$)

죽초액과 시간에 대한 모델의 적절성을 진단하기 위하여 정규확률 그래프와 잔차 그래프를 나타내었다(Fig. 1). 잔차

Table 1. Experimental design and observed ammonia removal

Trial	Condition		NH_3 removal (ppm NH_3 /600 g FWC)
	Bamboo smoke distillate (mL)	Reaction time (h)	
1	30	1	2.80
2	90	1	7.94
3	30	3	4.20
4	90	3	7.97
5*	60	2	7.83±0.05
6	30	2	3.75
7	90	2	7.70
8	60	1	7.54
9	60	3	7.79

*Central point was replicated three times (average value ± standard deviation)

(a) Residual plot

(b) Normal probability plot

Fig. 1. Residual (a) and normal probability (b) plots of the model (Eq. (6)) for ammonia removal in food waste compost.

그래프는 퍼짐이 증가하거나 또는 감소한다면, 등분산 만족하지 않는다고 판정한다. 잔차 그래프(Fig. 1(a))를 살펴보면 수평밴드 내에서 위 아래에 고르게 분포되어 있어 불편성을 만족하며 x축을 따라서 비슷하므로 등분산성도 만족한다고 볼 수 있다. 정규확률 그래프(Fig. 1(b))도 보면 잔차들이 대체로 직선으로 나타나므로 근사적으로 정규분포를 따르는 것으로 나타났다.¹⁷⁾

본 실험에서 분석한 실험범위 내에서 반응표면분석에 의한 등고선도(Fig. 2)의 간격이 y축보다 x축에 조밀한 것을 확인할 수 있으며, 이는 죽초액의 양에 따른 암모니아 제거량의 변화가 반응시간 보다 민감하다는 것을 보여 준다.¹⁸⁾ 암모니아 제거량을 종속변수로 한 모델링 결과 죽초액의 최적 첨가량은 74 mL BSD/600 g FWC (0.123 mL BSD/g FWC), 반응시간은 3시간으로 나타났으며 이 때 8.47 ppm NH₃/600 g FWC의 암모니아 제거량을 기대할 수 있다.

반응표면분석을 통해 도출한 죽초액의 최적 첨가량(74 mL BSD/600 g FWC)과 동일한 양조식초를 첨가하여 암모니아 제거를 비교해 보았다(Table 2). 비교 결과 식초보다는 죽초액의 암모니아 제거량이 높았다($p < 0.05$). 이와 같이 식초보다는 죽초액의 암모니아 제거량이 높은 이유 중 하나는 죽초액(pH = 2.14)의 아세트산의 함유율이 43%로⁹⁾ 식초(pH = 2.27)의 함유율인 4.29%보다 높기¹⁹⁾ 때문으로 추정된다.

Fig. 2. Two- and three-dimensional contour plots of the model for ammonia removal in food waste compost with respect to bamboo smoke distillate and reaction time.

Table 2. Comparison of bamboo smoke distillate and vinegar for ammonia removal in food waste compost

	pH	NH ₃ removal (ppm NH ₃ /600 g FWC)
Bamboo smoke distillate	2.14±0.01	6.55±0.05
Vinegar	2.27±0.01	6.44±0.02

4. 결론

분석한 실험범위 내에서 죽초액 첨가량 74 mL BSD/600 g FWC (0.123 mL BSD/g FWC), 반응시간 3시간일 때 암모니아 가스 제거량이 가장 높았다. 죽초액의 양에 따른 암모니아 제거량의 변화가 반응시간보다 민감하였다. 식초보다는 죽초액 첨가 시 암모니아 제거량이 높았다. 따라서 음식물퇴비에 죽초액 첨가는 암모니아 제거에 효과적임을 알 수 있다.

사 사

2013년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(과제번호-H20131432)

KSEE

Reference

1. Ministry of Environment, Current status of waste generation and treatment in 2010, Korea(2011).
2. Ministry of Culture, Sports and Tourism, Results of public opinion survey of food waste reduction, Korea(2009).
3. Jeon, H. S., "A study on odor control utilizing wet chemical scrubbing, adsorption and ozone oxidation," Master thesis, University of Seoul(2010).
4. Ministry of Environment, A handbook of odor management, Korea(2007).
5. Lee, J. H., Min, B. H., Moon, D. M. and Kim, J. S., "Determination of ammonia gas by ion chromatography," In Proceedings of the 31st meeting of Korean Society for Atmospheric Environment, pp. 352~353(2000).
6. Lee, B. S., Lee, B. D. and Eun, J. B., "Antimicrobial activity and oxidative stability of bamboo smoke distillate on soybean oil during storage," *J. Kor. Food Sci. Technol.*, **38** (6), 816~822(2006).
7. Lee, B. S. and Eun, J. B., "Physicochemical characteristics of bamboo smoke distillates processed by mechanical steel kiln and traditional earth kiln," *J. Kor. Food Sci. Nutr.*, **31** (2), 251~256(2002).
8. Seo, K. E., Ha, K. J., Bae, Y. E., Jang, J. K. and Sim, K. H., "Antimicrobial activities of Oak Smoke Flavoring," *Kor. J. Postharvest Sci. Technol.*, **7**(3), 337~341(2000).
9. Park, H. K., "Study on reduction of odor from food waste

- treatment facilities,” Master thesis, Kangwon National University(2008).
10. Yu, H. M., Yoon, G. D., Dong, J. I. and Lee, W. C., “A study on the characteristics of odor emission from the food waste recycling facilities,” in Proceedings of the 47th meeting of Korean Society for Atmospheric Environment, pp. 328~329(2008).
11. Ministry of Environment, Current status of food waste treatment plant in 2011, Korea(2012).
12. Jo, E. Y., Choi, J. Y., Choi, J. W. and Ahn, J. H., “Influence of food waste compost on the yield and mineral content of *Ganoderma lucidum*, *Lentinula edodes*, and *Pholiota adiposa* fruiting bodies,” *Mycobiology*, **41**(4), 210~213(2013).
13. Kim, Y. H., “Chemical destruction of NH₃ odor by natural extracts,” Korea Science and Engineering Foundation(2004).
14. Kõrbahti, B. K., “Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, **145**(1-2), 277~286(2007).
15. Yoon, H. C., Lim, P. and Lim, J. K., “Study on optimization of heating element gap in resistance welding using thermoplastic resin,” In Proceedings of the meeting of The Korean Welding and Joining Society, pp. 26~28(2007).
16. Hwang, G. H., A study on optimization of the process parameters for improvement of the wafer uniformity in chemical mechanical planarization, Master thesis, Yonsei University (2007).
17. Lee, S. H., Problem solving and data analysis using Minitab, Eretec, pp. 181~185(2008).
18. Kim, S. H. and Ra, J. B., “Optimization of bleaching conditions for stain removal in Japanese hackberry (*Celtis sinensis* Persoon) using response surface methodology,” *Kor. Soc. Wood Sci. Technol.*, **38**(3), 191~198(2010).
19. Ministry of Food and Drug Safety, Notification of food standards, Korea(2013).